

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAGNETİK NANOPARTİKÜLLER İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN KROM GİDERİLMESİ**

Kim. Müh. Aslıhan Ayşe GÜRBÜZ

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER
Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yrd. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK**

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTIMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. NANO BOYUTLU DEMİR-ESASLI MALZEMELER	2
2.1 Nano Boyutlu Demir-Esaslı Malzemelerin Eldesi	2
2.1.1 Fiziksel elde yöntemleri	3
2.1.1.1 İnert gaz yoğunlaşması	3
2.1.1.2 Şiddetli plastik şekil değişimi (severe plastic deformation – SPD)	3
2.1.1.3 Yüksek enerjili bilyeyle öğütme	3
2.1.1.4 Ses ötesi atışla dövme (ultrasound shot peening – USSP)	3
2.1.2 Kimyasal elde yöntemleri	4
2.1.2.1 Ters misel (ya da mikroemülsiyon)	4
2.1.2.2 Kontrollü kimyasal çöktürme	4
2.1.2.3 Kimyasal buhar yoğunlaşması (chemical vapor condensation – CVC)	5
2.1.2.4 Elektronik darbeyle çöktürme (pulse electrodeposition - PED)	5
2.1.2.5 Sıvı alev püskürtme (liquid flame spray – LFS)	5
2.1.2.6 Sıvı fazda indirgeme	5
2.1.2.7 Gaz fazda indirgeme	6
2.2 Nano Boyutlu Demir-Esaslı Malzemelerin Özellikleri	7
2.2.1 Çekirdek-kabuk yapısı	7
2.2.2 Özgül yüzey alanı	12
2.2.3 Nano boyutta demirin magnetik özellikleri	13
2.3 Nano Boyutlu Demir-Esaslı Malzemelerin Çevre Sorunlarında Uygulanışı	14
2.3.1 Klorlu organik bileşenlerin bozunması	16
2.3.1.1 Nano boyutta sıfır-değerli demirin uygulanması	16
2.3.1.2 İki metalli nano boyutta demir taneciklerinin uygulanması	17
2.3.1.3 Nano boyutta demir oksit taneciklerinin uygulanması	20
2.3.2 Metalik iyonun giderimi	22
2.3.2.1 Arsenik giderimi	22
2.3.2.2 Krom ve kurşun giderimi	23

2.3.3	İnorganik kirleticilerin giderimi	23
2.3.3.1	Selenyumun giderimi.....	23
2.3.3.2	Nitrat giderimi	24
2.3.3.3	Karbon monoksit giderimi.....	25
3.	KROM	27
3.1	Kromun Kimyası	27
3.2	Kromun Çevreye ve Canlılara Etkileri	29
3.3	Krom Kaynakları	30
4.	KROM GİDERME KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	33
4.1	Aktif Karbonlar	36
4.1.1	Ticari aktif karbonlar	36
4.1.2	Sentetik aktif karbonlar	40
4.2	Ucuz Adsorbanlar	43
4.2.1	Tarımsal yan ürünler ve tohumlar	43
4.2.2	Zeolitler	50
4.2.3	Nanoteknoloji	50
4.2.4	Karbon çelik	52
4.2.5	Lignit, turba, korlar ve kömürler	52
4.2.6	Hidroksit/hidrotalsit.....	54
4.2.7	Kil mineralleri ve oksitleri.....	55
4.2.7.1	Boksit.....	55
4.2.7.2	Aluminyum oksit	55
4.2.8	Alginat-götit boncukları.....	55
4.2.9	Jeller.....	56
4.2.10	Endüstriyel atıklar/yan ürünler	59
4.2.10.1	Kömür uçucu külü	59
4.2.10.2	Atık çamurlar	60
4.2.10.3	Kırmızı balçık	61
4.2.10.4	Kavurma fırını cürufu	61
4.2.10.5	Lignin.....	62
4.2.11	Biyosorbanlar.....	62
4.2.11.1	Algler	64
4.2.11.2	Fungiler.....	67
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	69
5.1	Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeleri	69
5.2	Magnetik Nano Taneciklerin Üretimi.....	69
5.3	Nano Tanecik Bulamacının Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizi.....	72
5.3.1	Bulamaç derişiminin belirlenmesi	72
5.3.2	Bulamacı yüzey yükünün pH titrasyonu ile belirlenmesi.....	72
5.3.3	Zeta potansiyeli analizi	73
5.3.3.1	Zeta potansiyelinin tanımı	73
5.3.3.2	Analizin uygulanışı	75
5.3.4	XRD analizi	75
5.3.5	Bulamacı elementel analizi (XRF analizi).....	76
5.3.6	FT-IR analizi.....	76
5.3.7	Yüzey alanı (BET) analizi	76
5.3.8	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleme	77

5.4	Adsorpsiyon Deneyleri	77
5.4.1	Adsorpsiyon	77
5.4.2	Adsorpsiyon izotermi	79
5.4.2.1	Langmuir izotermi	79
5.4.2.2	Freundlich izotermi	80
5.4.3	Krom(VI) sorpsiyon deneylerinin yürütülmesi	80
5.4.4	Krom analizi	81
5.4.4.1	Cr(VI) analizi	81
5.4.4.2	Toplam krom analizi	81
5.4.5	Adsorpsiyon sonrası zeta potansiyeli ölçümü	81
5.4.6	Sorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	81
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	82
6.1	Bulamacı Derişiminin Belirlenmesi	82
6.2	Bulamacı Yüzey Yükünün pH Titasyonu ile Belirlenmesi	82
6.3	Zeta Potansiyeli	83
6.4	XRD Analizi	84
6.5	Bulamacı Elementel Analizi (XRF Analizi)	85
6.6	FT-IR analizi	85
6.7	Yüzey Alanı (BET) Analizi	86
6.8	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile Görüntüleme	86
6.9	Cr(VI) Sorpsiyon Sonuçları	88
6.9.1	Cr(VI) iyonunun pH 2'deki sorpsiyonu	88
6.9.2	Cr(VI) iyonunun pH 4'deki sorpsiyonu	91
6.9.3	Cr(VI) iyonunun pH 6'daki sorpsiyonu	94
6.9.4	Cr(VI) iyonunun pH 8'deki sorpsiyonu	97
6.9.5	Cr(VI) sorpsiyonuna pH'ın etkisi	99
6.10	Adsorpsiyon İzotermi	100
6.11	Sorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	101
6.11.1	Cr(VI) giderim mekanizması	103
6.11.2	Zeta potansiyelinin adsorpsiyonla değişimi	104
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	107
	KAYNAKLAR	108
	ÖZGEÇMİŞ	113

SİMGE LİSTESİ

$1/n$	Adsorpsiyonun şiddetini gösteren Freundlich sabiti
b	Serbest adsorpsiyon enerjisiyle ilgili Langmuir sabiti
C_e	Cr(VI)'nın çözültideki denge derişimi (mg/L)
Fe^{BH}	Borohidrit indirgeme ile elde edilen nano demir taneciği
Fe^{H2}	Gaz fazda indirgeme ile elde edilen nano demir taneciği
K_F	Adsorbanın göreceli adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabiti (mg/g)
Q^0	Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/L)
q_e	Birim ağırlıkta adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarı (mg/g)

KISALTMA LİSTESİ

BET	Brunauer-Emmet-Teller
FT-IR	Fourier Transform InfraRed
İEN	İzoelektrik Nokta
LAB	Lewis Asit-Baz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
SYN	Sıfır Yük Noktası
TEM	Transmission Electron Microscopy
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	X-ışını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
XRF	X-ışını Floresansı (X-Ray Fluorescence)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Fe ^{H2} 'nin TEM görüntüleri. (A) Elde edilen numunenin düşük çözünürlükteki görüntüsü. (B) Düzensiz şekildeki metal taneciğin yüksek çözünürlükteki görüntüsü. (C) Metal taneciğin etrafındaki oksit kabuğun yüksek çözünürlükteki görüntüsü. (D) Aniden kurutulan numunenin düşük çözünürlükte görüntüsü (Nurmi vd., 2005).	8
Şekil 2.2	Fe ^{BH} 'ın TEM görüntüleri. (A) Elde edilen numunenin düşük çözünürlükteki görüntüsü. (B) Metal taneciğin yüksek çözünürlükteki görüntüsü. (C) Metal taneciğin koyu zemindeki görüntüsü; tanecikteki küçük metal kristalitler açıkça görülüyor. (D) Aniden kurutulan numunenin düşük çözünürlükte görüntüsü. (E) Aniden kurutulan numunenin yüksek çözünürlükteki görüntüsü; tanecikler arasında yayılmış olan kaplama tabakası görülüyor (Nurmi vd., 2005).	9
Şekil 2.3	(a) Nano tanecik zincirinin hologramı; (b) (a)'daki hologramdan elde edilmiş faz-hatları haritası (modulo 2p=6) (Signoretta vd., 2003).	10
Şekil 2.4	Fe nano taneciğin FESEM görüntüsü: (a) bölünemeyen nano tanecikler ve (b) kümelenen tanecikler (Signoretta vd., 2003).	10
Şekil 2.5	Demir nano tanecik zincirinin magnetik faz haritası (Signoretta vd., 2003)	13
Şekil 3.1	Kromun Eh-pH diyagramı (Mohan ve Pittman, 2006).	28
Şekil 3.2	Cr(VI)'nın türlerinin dağılım diyagramı [1].	28
Şekil 3.3	CrO ₄ ²⁻ 'nin yapısı [2].	29
Şekil 3.4	Kromun endüstriyel kullanımı (Kimbrough vd., 1999)	32
Şekil 4.1	pH'a karşı sudaki Cr(III) türleri (Mohan ve Pittman, 2006)	38
Şekil 4.2	Karboksilli poliakrilamid aşılınmış talaşın ve bunun demir (III) kompleksinin üretimi (Mohan ve Pittman, 2006)	47
Şekil 4.3	Turbanın çelatlanmış yapısı (Mohan ve Pittman, 2006)	53
Şekil 4.4	TT jelinde Cr(VI)-katehol çiftinin şematik yapıları: (a) HCrO ₄ ⁻ ve katehol arasındaki esterifikasyon (b) Katehol anyonuyla CrO ₂ ²⁺ arasındaki birleşme (Nakajima ve Baba, 2004)	57
Şekil 4.5	Cr(VI)'nın tanen jeli taneciğiyle giderim mekanizması (Nakano vd., 2001).	58
Şekil 4.6	Ölü fungal biyokütleyle Cr(VI) giderim mekanizması (Park vd., 2005)	68
Şekil 5.1	1M FeCl ₂ .4H ₂ O ve 2M FeCl ₃ .6H ₂ O çözeltileri	70
Şekil 5.2	Deney Düzeneği	70

Şekil 5.3	1M Fe(II) ve 2M Fe(III) Çözeltileri Karışımı	71
Şekil 5.4	Siyah Çökelti Oluşumu	71
Şekil 5.5	Çökeltinin Magnetik Özelliği	72
Şekil 5.6	Zeta potansiyelinin şematik gösterimi [4]	74
Şekil 5.7	İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği [4]	75
Şekil 6.1	Bulamacın pH titrasyonu eğrisi	82
Şekil 6.2	Bulamacın zeta potansiyeli eğrisi	83
Şekil 6.3	Bulamacın XRD analizi	84
Şekil 6.4	Bulamacın XRF analizi	85
Şekil 6.5	Nano tanecik numunesinin FT-IR grafiği	86
Şekil 6.6	Fe ₃ O ₄ 'ün 35 kat büyütülmüş resmi	87
Şekil 6.7	Fe ₃ O ₄ 'ün 750 kat büyütülmüş resmi	87
Şekil 6.8	Fe ₃ O ₄ 'ün 3500 kat büyütülmüş resmi	88
Şekil 6.10	pH 2'de giderilen Cr(VI) miktarı (%)	89
Şekil 6.11	pH 2'deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Langmuir izotermi	90
Şekil 6.12	pH 2'deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	90
Şekil 6.13	pH 4'de giderilen Cr(VI) miktarı (ppm)	92
Şekil 6.14	pH 4'de giderilen Cr(VI) miktarı (%)	92
Şekil 6.15	pH 4'deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Langmuir izotermi	93
Şekil 6.16	pH 4'deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	93
Şekil 6.19	pH 6'daki Cr(VI) sorpsiyonu ve Langmuir izotermi	96
Şekil 6.20	pH 6'daki Cr(VI) sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	96
Şekil 6.21	pH 8'de giderilen Cr(VI) miktarı (ppm)	97
Şekil 6.22	pH 8'de giderilen Cr(VI) miktarı (%)	98
Şekil 6.23	pH 8'deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Langmuir izotermi	99
Şekil 6.24	pH 8'deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Freundlich izotermi	99
Şekil 6.26	pH 2'de krom giderim kinetiği	102
Şekil 6.27	pH 6'da krom giderim kinetiği	103
Şekil 6.28	Cr(VI)'nın LAB ile giderim mekanizması	104
Şekil 6.30	Adsorpsiyon sonrası "q-zeta potansiyeli" eğrisi	106

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Farklı araştırmacılar tarafından elde edilen fiziksel özelliklerin özeti (Li vd., 2006)	11
Çizelge 2.2 Şekil ve yüzey özelliklerin özeti (Li vd., 2006)	12
Çizelge 2.3 Nano boyutta demir tanecikleriyle giderilebilen yaygın çevre kirleticileri (Li vd., 2006)	15
Çizelge 2.4 Klorlu metanlardan mikro ve nano boyutta sıfır-değerli demir ve nano boyutta Fe-Pd ile klor gideriminin kıyaslanması (Li vd., 2006).....	18
Çizelge 2.5 Klorlu organik bileşenlerin bozunmasında nano demir uygulamalarının özeti (Li vd., 2006)	21
Çizelge 3.1 Atık sularında ağır metaller içeren başlıca endüstriler (Mohan ve Pittman, 2006)	31
Çizelge 4.1 Çözelti ıslahında ticari aktif karbon, sentetik iyon değiştirici reçineler ve polisakkarit esaslı adsorbanların üstün ve zayıf yanları (Mohan ve Pittman, 2006)	34
Çizelge 4.2 Maghemit nano taneciklerinde pH 2,5'da adsorpsiyondan sonraki ve desorpsiyondan sonraki krom derişimleri (Hu vd., 2005)	51
Çizelge 6.1 pH 2'de Cr(VI) ve toplam krom değerleri	91
Çizelge 6.2 pH 4'de Cr(VI) ve toplam krom değerleri	94
Çizelge 6.3 Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri.....	101
Çizelge 6.4 Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri	101

ÖNSÖZ

Akademik hayata adım atmamı sağlayan, deney ve tez aşamasında gerek sabır ve hoşgörüsüyle gerekse tecrübe ve bilgisiyle bana rehberlik eden değerli hocam Prof. Dr. Ülker BEKER'e en içten saygı ve sevgilerimle şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen Dilek DURANOĞLU GÜLBAYIR'a ve güler yüzü ile daima içimizi açan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Bana bu çalışma ortamını sağlayan TÜBİTAK-BİDEB'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Beni hayata getirip her anımda yanımda olan canım annem ve babama; bana daima destek olan kardeşlerime de şükranlarımı sunarım.

Değerli oda arkadaşlarıma ve tüm YTÜ Kimya Mühendisliği öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamızın Ülkemize hayırlı olması dileğiyle...

ÖZET

Demir-esaslı nano malzemeler, çevresel uygulamalarda, kirlenmiş toprak ve yeraltı suyunun temizlenmesinde dikkat çekecek derecede etkindir. Bu çalışmada kimyasal birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak nano boyutta magnetit üretilmiş ve üretilen malzeme XRD, XRF, FT-IR, SEM, zeta potansiyeli, pH titrasyonu ve BET yüzey alanı ölçümleri ile tanımlanmıştır.

Elde edilen adsorbanın Cr(VI) giderim mekanizması farklı pH'larda kesikli ve kinetik çalışmalarla incelenmiş, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Nano tanecikler, magnetit, krom giderimi, adsorpsiyon, zeta potansiyeli

ABSTRACT

In environmental applications, nano-based iron materials are turning out to be remarkably effective tools for cleaning up contaminated soil and groundwater. In this work nanoscale magnetite particles were produced by chemical coprecipitation method. Received particles were physically and chemically characterised by XRD, XRF, FT-IR, SEM, zeta potential, pH titration and BET surface area analysis.

Chromium(VI) removal by received adsorbent and removal kinetics were investigated in agitated batch reactor and the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were developed.

Keywords: Nano particles, magnetite, chromium removal, adsorption, zeta potential

1. GİRİŞ

Özellikle son yıllarda etkisini gösteren küresel ısınma nedeniyle dünyadaki su kaynakları ciddi ölçüde azalmakta ve bu durum insanlık için büyük tehlike arz etmektedir. Dolayısıyla suyun etkin kullanımı, arıtımı ve geri kazanımı acilen çözüme kavuşturulması gereken bir mesele haline gelmiştir. Bu sebeple özellikle endüstriyel atık suların arıtılarak tekrar kullanılabilir hale getirilmesi yüksek derecede önem arz etmektedir.

Endüstriyel atık sular tüm canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan kurşun, bakır, nikel, civa, arsenik, demir ve krom gibi ağır metaller içerirler. Ağır metallerin zehirleyici özellikleri ekosistemdeki tüm canlıları tehdit etmektedir. Bu elementleri eser miktarda da olsa içeren sular çeşitli faaliyetlerle besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Su ve atık sudan krom gidermek için çeşitli arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debi ve özelliklerine ve işletmede istenen suyun niteliğine bağlıdır. Başlıca ağır metal giderme yöntemleri kimyasal çöktürme, ters osmos, elektrodiyaliz, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Kimyasal çöktürme, geleneksel olarak en çok kullanılan yöntemdir. Kimyasal çöktürme, ekonomik ve pratik bir yöntem olmasına rağmen, atık çamur hacmini artırması ve metallerin ekonomik olarak geri kazanımını zorlaştırması nedenleriyle fazla tercih edilmez. Bu nedenle atık sulardaki ağır metal iyonlarının ekonomik olarak giderimi ve geri kazanımında iyon değiştirme yöntemi yaygınlaşmıştır.

Krom bileşenleri elektrikle kaplamada, metal cilalamada, magnetik şeritlerde, renk veren maddelerde, deri tabaklamada, tahta korumada, kimyasal üretimde, pirinçte, elektrikli ve elektronik cihazlarda, katalizde... v.s. yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom (VI)'nın en sık rapor edilen insan sağlığına etkisi, deri ülseri ve alerjik hassasiyet (egzama gibi) şeklinde ortaya çıkan deri tahribatıdır. Krom, genel olarak, nikelden sonra deri alerjisine en fazla neden olan ikinci alerjen olarak kabul edilir.

Bu çalışmanın amacı nano boyutta demir oksit üreterek sudan krom gideriminde kullanmaktır. Ülkemizin de yer aldığı "nano teknoloji" çağında bir basamak teşkil ederek bundan sonra yapılacak çalışmalara da öncülük etmesi hedeflenmiştir.

2. NANO BOYUTLU DEMİR-ESASLI MALZEMELER

Nano boyutlu metal malzemeler, nano boyutta tanecik büyüklüğüne ve yapısına sahip metallerdir. Genelde tanecik büyüklüğü 1–100 nm arasındadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu malzemelerin özelliklerinin çoğunlukla tanecik boyutuna bağlı olduğunu göstermiştir (Klabunde vd., 1996). Dahası, nano malzemelerin yapısı, fiziksel ve kimyasal özelliklerde önemli değişimlere sebep olmaktadır. Örneğin, magnetik malzemelerdeki zorlayıcı kuvvet değiştirilebilir, yüzeyin tepkimeye girme kabiliyeti ve katalitik yeteneği artırılabilir ve mekanik dayanıklılık beş veya daha fazla kat artırılabilir (Li vd., 2006). Yapısal unsurlar arasında, nano taneciğin yüzey etkileri oldukça önemli bir yere sahiptir. Örneğin, nano boyutlara getirilen kristalitlerin yüzey kimyası, mikro boyutlu taneciklerden farklılık gösterir. Ayrıca bunlar benzersiz bir tepkime kimyasına sahiptirler. Bunun yanı sıra, geniş özgül yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle nano tanecikler, makro boyutta yüzeyler gibi düşünülebilir. Bu da onların hacim özelliklerini etkiler. 3 nm civarındaki bazı küresel nano taneciklerin, atom ya da iyonlarının yaklaşık %50'si yüzeydedir. Bu sayede, yüzey özellikleri, hacim özelliklerini etkileyebilir ve yakın-stokiyometrik tepkimeler oluşabilir (Klabunde vd., 1996). Çoğunlukla malzemelerin yüzeylerinde bozulmalar meydana gelir. Bu nedenle, yüzey yapısının optimizasyonu, nano taneciğin tüm davranışını etkin bir şekilde geliştirebilir.

Demir-esaslı nano malzemeler, çevresel uygulamalarda, kirlenmiş toprak ve yeraltı suyunun temizlenmesinde dikkat çekecek derecede etkindir. Küçük boyutları nedeniyle, tepkimeye yatkınlıkları, geleneksel demir tozlarından çok daha fazladır. Ayrıca sulu çamur içinde askıda tutulabilir ve kirlenmiş bölgeye doğrudan, kolayca pompalanabilir. Saf demirin bilinen hiçbir zehirli özelliği yoktur; zaten dünyada en bol bulunan metallere biridir. Saf demir havaya maruz kaldığında, tuğla kırmızısı renge sahip olan demir okside yükseltgenir. Metalik demir, organik kirliliklerin (trikloroetan (TCA), trikloroeten (TCE), tetrakloreten (PCE) veya karbon tetraklorür... v.s.) varlığında yükseltgenirse, bu organik bileşenler, daha az zehirli olan basit karbon bileşiklerine parçalanırlar. Dahası, demir yükseltgenirken, kurşun, nikel ve civa gibi ağır metalleri indirger; toprakta sabit kalan ve çözünmeyen bir yapıya dönüştürür.

2.1 Nano Boyutlu Demir-Esaslı Malzemelerin Eldesi

Elde edilen nano boyutlu taneciğin boyut ve şeklini belirleyen unsur, uygulanan yöntemdir. Son zamanlarda geliştirilen farklı elde yöntemleri iki ana gruba ayrılabilir:

1. Fiziksel elde yöntemleri

2. Kimyasal elde yöntemleri

2.1.1 Fiziksel elde yöntemleri

2.1.1.1 İnerit gaz yoğunlaşması

İnerit gaz yoğunlaşması (Inert Gas Condensation – IGC) pek çok araştırmacı tarafından kabul görmüştür. İGY yöntemiyle ilk kez nano boyutlu demir malzeme üreten Gleiter'dir. Sanchez-Lopez vd. İGY yöntemiyle, başarılı bir şekilde, ortalama çapları 17 nm olan nano boyutlu demir tanecikler üretmiştir. Nakayama vd. İGY yönteminin yanı sıra, birlikte buharlaşma (coevaporation), yerinde yükseltgenme (in situ oxidation) ve yerinde sıkıştırma (in situ compaction) yöntemlerini kullanarak ortalama boyutu 8-28 nm arasında olan tanecikler elde etmiştir.

2.1.1.2 Şiddetli plastik şekil değişimi (severe plastic deformation – SPD)

Şiddetli plastik şekil değişimi (ŞPD) çalışmalarını Bridgman 1952'de başlatmıştır. ŞPD yöntemleri, yüksek basınç altında ve nispeten düşük sıcaklıklarda önemli şekil değişimi sağlar. Bu gibi şartlar, mikro veya nano yapıda, önemli incelmelere sebep olabilir. Yüksek-açılı tane sınırlarına sahip üstün-ince-taneli yapı elde edilebilir.

2.1.1.3 Yüksek enerjili bilyeyle öğütme

Yüksek - enerjili bilyeyle öğütme yönteminde, geleneksel mekanik öğütme tekniği kullanılarak işlenmemiş metal parçaları, mikro veya nano boyutta taneciklere parçalanır. Bilye ve taneciğin sürekli çarpışması, parçaların boyutunu sadece birkaç nanometre kadar küçültür. Bunun yanı sıra, şekil değişimine, çatlak oluşumuna ve taneciklerin birbirleriyle kaynamasına neden olabilir. Avustralya'nın İleri Toz Teknoloji Şirketi (Advanced Powder Technology Pty. Ltd.) bilyeli öğütme yöntemiyle, geniş bir yelpazede nano toz ürün elde etmeyi başarmıştır. Del Bianco vd. bilyeli öğütme yöntemiyle 10 nm boyutunda demir tanecikleri elde edebilmiştir. Malow vd. bilyeli öğütme yöntemiyle, 800 K tavlama sıcaklığında, izotermal olarak elde ettiği 15–24 nm arasındaki nano kristal demir taneciklerini, yaklaşık olarak tam yoğunlukta bulunan numunelere sıkıştırmıştır.

2.1.1.4 Ses ötesi atışla dövme (ultrasound shot peening – USSP)

Ses ötesi atışla dövme yöntemi (SÖAD) Tao vd. tarafından geliştirilmiştir. Tao, yüksek frekanslı (20 kHz) ses ötesi bir cihaz ve numune olarak da endüstriyel saflıkta demir levha

kullanmıştır. Bu yöntemde, numune yüzeyine rasgele noktalara, yüksek hızla mekanik yükler gönderilir; böylece çıkıntılar meydana gelir. İşlem devam ettikçe bu çıkıntılar birleşir ya da yeniden düzenlenir; tanelerin konumları da değişir. Yük yoğunluğuna ve germe hızına bağlı olarak böyle bir inceltme işlemi ile üstün incelikte tanecikler elde edilebilir. Tao'nun TEM (transmission electron microscopy) sonuçları göstermiştir ki başlangıçta işlenmemiş olan ve yüzey tabakasında bulunan taneler, ortalama 10 nm'ye kadar incelmıştır. TEM sonuçlarına göre taneler çoğunlukla tekdüze yapıdadır (Li vd., 2006).

2.1.2 Kimyasal elde yöntemleri

2.1.2.1 Ters misel (ya da mikroemülsiyon)

Ters misel yöntemi, dar bir boyut dağılımı gösteren ve tekdüze biçime sahip nano tanecik eldesi için mükemmel bir yöntemdir. Carpenter, demir(2) sülfatı (FeSO_4) sodyum borohidritle indirgemek için setiltrimetil amonyum bromür, oktan, n-bütanol ve sulu kimyasallardan oluşan bir ters misel sistemi kullanmıştır. Nano demir tanecikleri ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır; böylece paslanmaktan korunmuştur. Sonuçta elde edilen nano tanecikler 1 nm altın tabakasıyla birlikte 7 nm'lik bir çapa sahiptir (Carpenter, 2001). Li vd. (2003) benzer bir sistem kullanmış ve çapı 10 nm'den az olan, neredeyse küresel demir tanecikler elde etmiştir. Wiggins vd. ters misel yöntemini kullanarak Fe–Au üzerine yaptıkları çalışmalar sonucu, 3 nm Au çekirdek üzerine, 1 nm Fe tabaka ve 2 nm Au kaplamaya sahip nano tanecikler elde etmişlerdir (Li vd., 2006). Song vd. (2004) nano boyutta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elde etmek için sodyum dodesil benzen sülfonat, stiren, benzen, amonyum peroksidisülfat, etanol, demir(2) sülfat ve hidroklorik asitten oluşan bir sistem kullanmıştır. Elde edilen tanecikler ortalama 10 nm çapa sahiptir ve tekdüze boyut dağılımı gösterirler.

2.1.2.2 Kontrollü kimyasal çöktürme

Kontrollü kimyasal çöktürmeyi sağlamak amacıyla uygun pH aralığında uygun bir çöktürücü ilave edilir. Eldeki aşırı ince başlatıcı (precursor) olgunlaştırılır, süzülür, yıkanır, kurutulur ve ayrıştırılır; böylece nano boyutta tanecikler elde edilir. Yaygın olarak kullanılan çöktürücüler NaHCO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaOH ve amonyaktır (Li vd., 2006). Liu vd. (2004) kontrollü kimyasal çöktürme yöntemiyle ortalama boyutu 5 nm'den küçük olan demir oksit tanecikleri elde etmiştir. Jiang vd. (2004) nano boyutta Fe_3O_4 tanecikleri elde ederken, ferrit çözeltisinin pH'ını ayarlamak için NH_4OH baz çözeltisine üre ilave etmiştir. Ferrit çözeltisinde çözülen üre miktarı değiştirilerek, elde edilen Fe_3O_4 taneciklerinin ortalama çapı 8–50 nm arasında

ayarlanabilir. Kim vd. (2001), iyonik olmayan yüzey aktif maddeyle kaplı Fe_3O_4 tanecikleri elde etmiştir; bu taneciklerin ortalama boyutu 2-6 nm'dir.

2.1.2.3 Kimyasal buhar yoğunlaşması (chemical vapor condensation – CVC)

Farklı türde malzemeler üretmek amacıyla “kimyasal buhar yoğunlaşması” yöntemi (KBY) geliştirilmiştir. Piyasada pek çok başlatıcının (precursor) bulunması da bunu kolaylaştırmıştır (Wang vd., 2003). Choi vd. (2001) bu yöntemle, akışkan helyum atmosferinde magnetik Fe nano tanecikleri elde etmiştir. Başlatıcı ve temel olarak da demir karbonil ($Fe(CO)_5$) kullanmışlardır. Elde ettikleri küresel nano tanecikler, ortalama 5-13 nm boyutlarındadır ve tekdüze bir dağılım gösterir.

2.1.2.4 Elektronik darbeyle çöktürme (pulse electrodeposition - PED)

Son zamanlarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki elektronik darbeyle çöktürme (EDÇ) yöntemiyle de nano boyutlu demir esaslı malzemeler üretilebilir. Natter vd. (2000) nano-Fe üretmek için Fe bir anotla etkisiz (inert) bir Ti katot kullanmıştır. Elektrolit (sitrat banyosu) 50 g/L $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, 20 g/L sitrik asit trisodyum tuzu, 10 g/L sitrik asit ve 40 g/L borik asit içermektedir. Banyo sıcaklığı 303 K'dir. Tane boyutunu kontrol altında tutmak için küçük genişlikte darbelerle elektrik akımı uygulanmıştır. Sonuçta elde edilen nano boyutta demir taneciklerinin ortalama boyutu 19 nm'dir ve bu tanecikler ısı açısından 550 K'e kadar kararlıdır.

2.1.2.5 Sıvı alev püskürtme (liquid flame spray – LFS)

Sıvı alev püskürtme (SAP) yönteminin üstünlüklerinden bir tanesi de neredeyse bütün sıvı halde beslenebilen elementlerin, nano tanecik eldesinde kullanılabilmesidir. Makela vd. (2004) bu yöntemle, nano boyutta Fe, Pd ve Ag elde ettiklerini bildirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar göstermiştir ki bu üç metalin ortalama tanecik boyutu 10-50 nm arasındadır (örneğin, nano-demirin tanecik boyutu 40 nm'dir). Taneciklerin boyut dağılımının standart sapması 1,35-1,5 arasındadır.

2.1.2.6 Sıvı fazda indirgeme

Sıvı fazda indirgeme yönteminin (borohidrit indirgeme de denir) temel ilkesi, metalik iyon çözeltilisine güçlü bir indirgen ilave ederek metali indirgemek ve nano boyutta metal tanecik elde etmektir. Glavee vd. (1995) bu yöntemle nano boyutta demir tanecikler elde etmiştir. Bu

çalışmada, bu yöntemle elde edilen nano-demir tanecikler “Fe^{BH}” simgesiyle gösterilmiştir. Sıvı fazda indirgeme yöntemiyle demir nano taneciklerin eldesi, kolaylığı ve verimliliği nedeniyle en çok araştırılan yöntemdir. Ayrıca çevresel uygulamalarda da en sık kullanılan yöntemlerden biridir. En yaygın kullanılan indirgen NaBH₄'dir. Demir(3) klorür (FeCl₃.6H₂O) ve demir(2) sülfatın (FeSO₄.7H₂O) sıvı fazdaki demir çözeltileri olarak kullanımına ilişkin başarılı çalışmalar yapılmıştır. Nurmi vd. ve Liu vd. bu yöntemle elde edilen nano demir taneciklerinin yapısını incelemiştir. Her iki yazar da tanecik boyutuyla ilgili aynı sonuca varmıştır. Ancak Nurmi'nin hesapladığı özgül yüzey alanı, Liu'nunkinden ve daha önce yayınlanmış olandan daha düşüktür (Li vd., 2006). Bu yöntemle nano demir taneciği eldesini araştıran pek çok araştırmacı, tanecik boyutu ve özgül yüzey alanıyla ilgili benzer sonuçlara ulaşmıştır. Zhang (2003), kendi yöntemleriyle ürettikleri nano taneciklerin ortalama boyutunun 60,2 nm olduğunu bildirmiştir. Pek çok taneciğin (>%80) çapı 100 nm'den daha küçüktür; taneciklerin %30'unun ise çapı 50 nm'den de küçüktür. Bu taneciklerin ortalama özgül yüzey alanı yaklaşık 35 m²/g' dir. Choe vd.(2000)'nin elde ettikleri taneciklerin büyüklüğü 1-100 nm arasındadır ve özgül yüzey alanı 31,4 m²/g' dir. Kanel vd.(2005)'nin elde ettikleri nano tanecikler 10–100 nm arasında olup 24,4-37,2 m²/g özgül yüzey alanına sahiptir.

Ponder vd. (2000,2001) borohidrit indirgemeye, reçine veya silika jelle desteklenmiş sıfır-değerli (zero-valent) demir nano tanecikleri elde etmiştir. Bu malzemelerin (“ferregals”) ağır metal kirliliklerini gidermede etkin olduğu ispatlanmıştır. Elde edilen reçine destekli taneciklerin ortalama boyutu 10-30 nm arasındadır; özgül yüzey alanı ise 24,4±1,5 m²/g' dir. Borohidrit indirgemeye elde edilen desteksiz nano demirin ve reçine destekli türün özgül yüzey alanları toplamı, reçine destekli ferregalin özgül yüzey alanını verir. Buna karşın silika jel destekli ferregalin özgül yüzey alanı bir derece daha büyüktür. Ponder vd. (2001), nano demir taneciklerinin boyutunun küçültülmesinin ve bunların bir destek üzerinde dağıtılmasının özgül yüzey alanını artırdığını belirtmiştir. Bunun yanı sıra, demir atomlarının yüzey/hacim oranı da artmakta, böylece hem tepkime hızı, hem de tepkimeye girebilecek demir atomlarının kesri artmaktadır.

2.1.2.7 Gaz fazda indirgeme

Geleneksel demir nano taneciklerden RNIP (Toda Kogyo Corp., Schaumburg, IL), gaz fazda indirgeme yöntemiyle üretilmiştir ve çevresel uygulamalarda geniş ölçüde kullanılmaktadır. RNIP (Nurmi vd. (2005) tarafından Fe^{H2} olarak gösterilmiştir, bu çalışmada da aynı simge

kullanılmıştır.) götit (goethite) ve hematit taneciklerinin H_2 ile yüksek sıcaklıkta ($350^\circ C - 600^\circ C$) indirgenmesiyle üretilmiştir. Demir tanecikleri gaz fazda su içinde soğutulur. Sudaki taneciklerin yüzeylerinde pas tabakası oluşur. Bu demir nano tanecikler kurutulduktan sonra, organik halojen bileşenlerin ve/veya ağır metallerin indirgenmesinde kullanılabilir. RNIP iki fazlı bir malzeme olarak bilinir; Fe_3O_4 ve $\alpha-Fe^0$ içermektedir. Elde edilen taneciklerin ortalama boyutu 50-300 nm, özgül yüzey alanı ise $7-55 m^2/g$ arasındadır. Fe içeriği genelde (ağırlıkça) %65'den az değildir (Li vd., 2006).

2.2 Nano Boyutlu Demir-Esaslı Malzemelerin Özellikleri

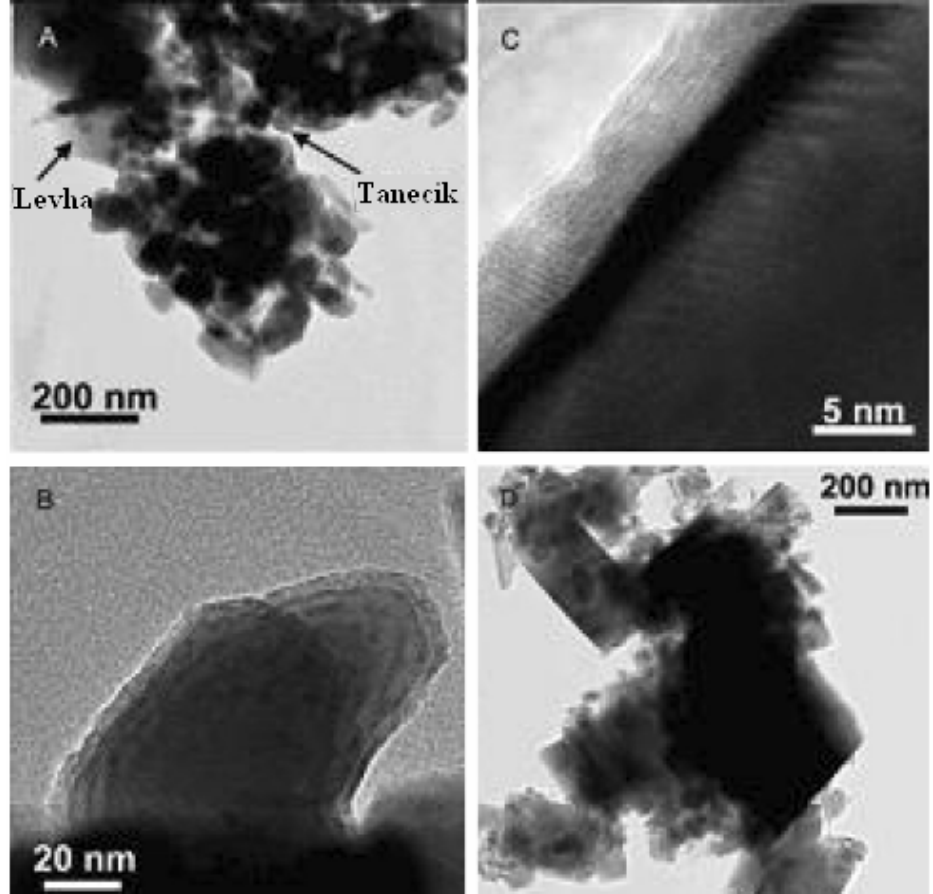
2.2.1 Çekirdek-kabuk yapısı

Demir nano taneciğin kabuk yapısı, çevresel uygulamalarda önemli rol oynamaktadır (Liu vd., 2005). Çekirdek-kabuk yapısındaki nano taneciklerin, tepkimeye girmesini sağlayan etkenin Fe^0 çekirdeğin yükseltgenmesi olduğu kabul edilir (Liu vd., 2005; Nurmi vd., 2005). Aşırı ince boyutu ve yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle, sıfır-değerli demir nano tanecikleri havada kolayca paslanırlar. Paslanma büyük ölçüde tanecik büyüklüğüne bağlı olduğundan, aşırı ince tanecik kullanan pek çok araştırmacı, demir nano tanecikleri paslanmaktan korumak için tanecikleri, oksitten oluşan pasif bir tabaka veya sabit bir soy metal kabukla kaplamaktadır. Geleneksel olarak elde edilen demir nano taneciklerin (Fe^{H2}) yüzeyinde de Fe^0 'ın suyla kontrollü teması sonucu oluşmuş bir oksit tabakası vardır. Demir oksit kullanan diğer araştırmacılar, tanecik özelliklerini geliştirmek için sabit soy metal, metal oksit, organik malzeme veya polimer kullanmışlardır (Li vd., 2006).

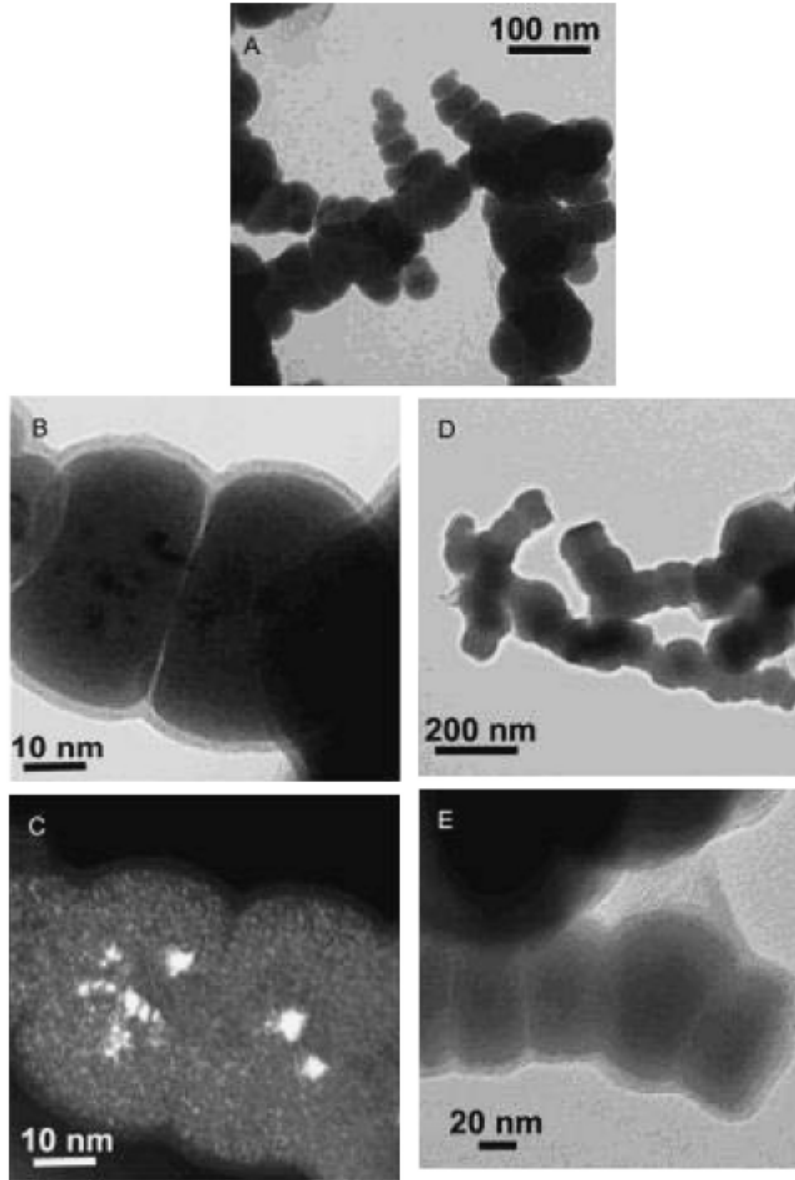
Fe^{H2} ve Fe^{BH} (borohidrit indirgeme ile elde edilir) çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan iki tip demir nano taneciktir. Nurmi vd. (2005) bu taneciklerin yapısını incelemiştir. Fe^{H2} 'nin x-ışını kırınım verileri göstermiştir ki $\alpha-Fe^0$ ve Fe_3O_4 olmak üzere iki faz söz konusudur; metalin okside oranı ise %70'e %30'dur. Bu değer, üreticilerinkiyle ve Liu vd. (2005)'nin analizleriyle örtüşmektedir. Ortalama billur (kristal) boyutu Fe^0 için ~30 nm, Fe_3O_4 için ise ~60 nm'dir. Diğer yandan, Fe^{BH} 'daki Fe^0 'ın ortalama billur boyutu 1,5 nm'den küçüktür. Ayrıca Fe^{BH} 'ın başlangıçtaki Fe^0 içeriği çok daha fazladır (%97±8) (Liu vd., 2005).

Şekil 2.1 ve 2.2'de Fe^{H2} ve Fe^{BH} 'ın TEM görüntüleri bulunmaktadır. TEM verisinden (Şekil 2.1) de görüldüğü gibi Fe^{H2} , levhaların ve küçük düzensiz taneciklerin kümelerinden oluşmuştur. Bu küçük tanecikler neredeyse tek bir billurdan oluşan bir Fe^0 çekirdeğe ve çoklu billur yapıda bulunan oksit kabuğa sahiptir. Fe^{BH} 'ın TEM görüntüsü de benzer özellik

göstermektedir (Şekil 2.2). Bu malzeme 1,5 nm'den küçük boyuttaki billurlardan oluşmuştur. Bu billurlar bir araya gelerek neredeyse tamamen küresel yapıdaki 20-100 nm çapındaki tanecikleri oluşturmuştur. Bu tanecikler de bir arada kümelenerek Şekil 2.2.A'da görülen zincirleri oluşturmuşlardır. Çekirdekler ya çok küçük zerrelerden oluşmuştur ya da biçimsizdir (amorf); kabuklar ise açıkça görüldüğü gibi biçimsizdir.



Şekil 2.1 FeH_2 'nin TEM görüntüleri. (A) Elde edilen numunenin düşük çözünürlükteki görüntüsü. (B) Düzensiz şekildeki metal taneciğin yüksek çözünürlükteki görüntüsü. (C) Metal taneciğin etrafındaki oksit kabuğun yüksek çözünürlükteki görüntüsü. (D) Aniden kurutulan numunenin düşük çözünürlükte görüntüsü (Nurmi vd., 2005).

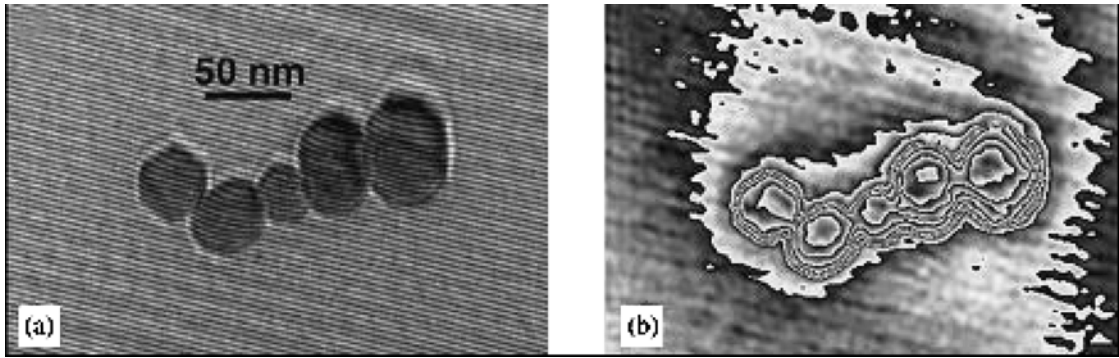


Şekil 2.2 Fe^{BH}'ın TEM görüntüleri. (A) Elde edilen numunenin düşük çözünürlükteki görüntüsü. (B) Metal taneciğin yüksek çözünürlükteki görüntüsü. (C) Metal taneciğin koyu zemindeki görüntüsü; tanecikteki küçük metal kristalitler açıkça görülüyor. (D) Aniden kurutulan numunenin düşük çözünürlükte görüntüsü. (E) Aniden kurutulan numunenin yüksek çözünürlükteki görüntüsü; tanecikler arasında yayılmış olan kaplama tabakası görülüyor (Nurmi vd., 2005).

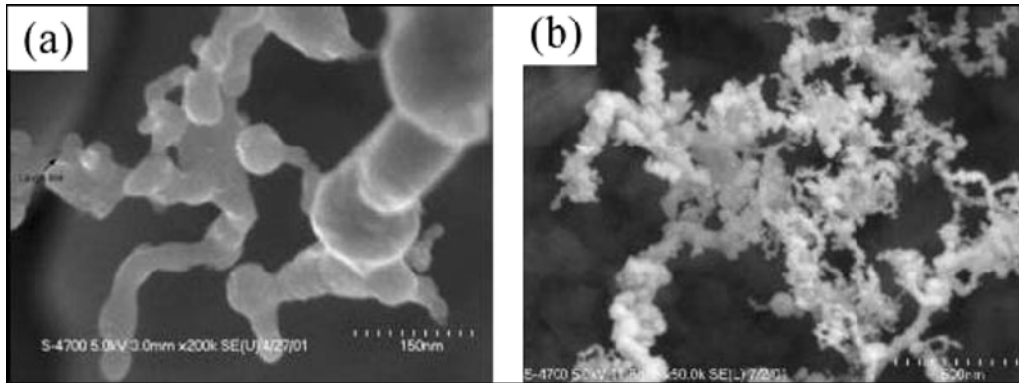
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) verileri göstermiştir ki Fe^{H2}'nin yüzeyinin büyük bir kısmı Fe ve O'dan oluşmuştur; az miktarda S, Na veya Ca gibi başka elementleri de içerir (Nurmi vd., 2005). Fe^{H2} numunelerinde borat ya da borit gözlenmemiştir. Üreten kişi, indirgenen sülfürün reaktivite üzerinde etkili bir rol oynadığını iddia etmektedir (Li vd., 2006). Tersine, Fe^{BH} yüzeyi daha az S ve daha çok B içerir. XPS verilerinden görüldüğü gibi Fe^{BH} yüzeyindeki B, çoğunlukla borat ve az miktarda borittir. İçerdiği bor miktarı tanecik

özelliklerini ve reaktivliği etkileyebilmektedir (Liu vd., 2005).

Signoretti vd.(2003)'nin elde ettiği demir taneciklerin elektron holografisi de benzer sonuçlar göstermiştir. Tanecik çekirdek-kabuk yapısına sahiptir; çeşitli tanecikler (numunede beş tane var) kümelenerek zincir yapısındaki bölünemeyen taneciği oluşturur (Şekil 2.3 ve 2.4). Diğer kaynaklar da hazırlanan nano taneciklerin zincir veya yumak yapısında kümelendiğini göstermiştir (Li vd., 2006). Çevre koşullarından dolayı nano taneciklerin kümelmesi kaçınılmazdır. Kümelmenin sonuçlarından biri özgül yüzey alanındaki büyük değişimdir. Kümelenmiş taneciklerin özgül yüzey alanı, dağılmış taneciklerin ölçülen özgül yüzey alanından oldukça farklıdır. Bu etken, tanecik yüzeyindeki reaktif yüzey alanının ve reaktif bölgelerinin belirlenmesinde özellikle önemlidir. Ayrıca nano-demir taneciklerin kümelmesi, onların toprak gibi gözenekli ortamlardaki akışını engellemektedir. Bunun sonucu olarak da aktarımlarında kirlenen yüzey miktarı azalır.



Şekil 2.3 (a) Nano tanecik zincirinin hologramı; (b) (a)'daki hologramdan elde edilmiş faz-hatları haritası (modulo $2p=6$) (Signoretti vd., 2003).



Şekil 2.4 Fe nano taneciğin FESEM görüntüsü: (a) bölünemeyen nano tanecikler ve (b) kümelenen tanecikler (Signoretti vd., 2003).

Çizelge 2.1'de tanecik boyut ve yapısının özeti verilmiştir.

Çizelge 2.1 Farklı araştırmacılar tarafından elde edilen fiziksel özelliklerin özeti
(Li vd., 2006)

Örnek	TEM Tanecik Boyutu (nm)	Kabuk kalınlığı (nm)	TEM Yapısı	Özellik
Fe ^{H2}	38	~3,4	Düzensiz Fe ⁰ çekirdek + oksit kabuk ^a	Gaz fazda indirgeme; elde edildiği gibi
Fe ^{H2}	44	>3,4	Düzensiz Fe ⁰ çekirdek + oksit kabuk ^a	Gaz fazda indirgeme; ani kurutma
Fe ^{BH}	59	~2,3	<ul style="list-style-type: none"> Küçük kristalitler <1,5 nm Biçimsiz (amorf) kaplamalı 20-100 nm küresel kümeler • 20-100 nm taneciklerden oluşan zincirler	Borohidrit indirgeme; elde edildiği gibi
Fe ^{BH}	67	~3,2	Yukarıdaki gibi.	Borohidrit indirgeme; ani kurutma
Fe/Au	7	1	FE çekirdek + altın kabuk	Ters misel (reverse micelle)
Au/Fe/Au	8	1 Fe, 2 Au	Fe tabaka + Au kaplama	Ters misel
Fe ₂ O ₃	20-40	-	Fe ₂ O ₃ çekirdek + ince polistiren kabuk	Ters misel
Fe ₃ O ₄	2-6	1-2	Fe ₃ O ₄ çekirdek + iyonik olmayan yüzey aktif madde tabakası	Kontrollü kimyasal çöktürme
Fe/Co	12-18	3-4	Fe + Co metalik çekirdek ve oksit tabakası	Kimyasal buhar yoğunlaşması
Fe	11,5	2,7	Fe çekirdek + oksit kabuk ^a	Ters misel
Fe/Gd	20	~5	Fe/Gd + B ₂ O ₃ / H ₃ BO ₃ kabuk	Ark boşaltma (arc discharge)
Fe	10-30	-	Fe çekirdek + oksit kabuk ^a	% 85 Fe ⁰
Fe	200	10-20	Fe çekirdek + karbon tabaka	1-3 dakika tavlama, 300-800 °C
Fe	13 ± 2	2-4	Fe çekirdek + oksit kabuk ^a	İnert gaz yoğunlaşması
Fe	30-50	-	Fe çekirdek + oksit kabuk ^a	Hazırlanđı gibi
Fe	7-21	2-3	α-Fe çekirdek + oksit kabuk ^a	İnert gaz yoğunlaşması

^aDemir üzerinde oluşan oksit tabakasının genellikle γ-Fe₂O₃ ya da Fe₃O₄ olduğu bildirilmiştir.

2.2.2 Özgül yüzey alanı

“Tanecik boyutu”, “çekirdek-kabuk yapısı” ve “bileşim” gibi nano taneciğin kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkileyen bir diğer önemli unsur “ölgül yüzey alanı”dır. Bazı araştırmacıların yaptıkları BET ölçümleri, nano taneciklerin geniş ölgül yüzey alanına sahip olduğunu ispatlamıştır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki nano demir tanecikler, kirleticilerle çok yüksek hızda tepkimeye girebilmektedir. Bu sayede, belirli tür kirleticileri indirgemedede oldukça etkindirler.

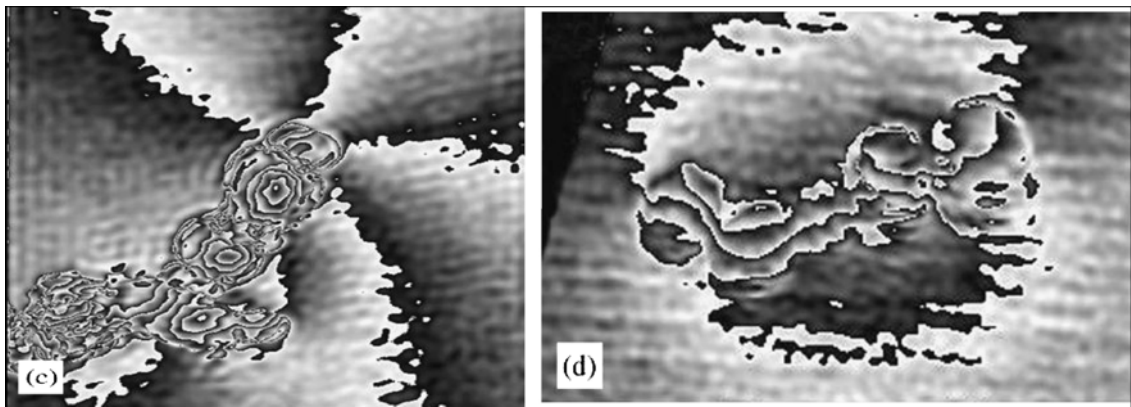
Çizelge 2.2 Şekil ve yüzey özelliklerin özeti (Li vd., 2006)

Örnek	BET ölgül yüzey alanı (m ² /g)	Şekil	Özellik
O Fe	-	Küresel değil	Hazırlandığı gibi
Fe ^{H2}	29	Düzensiz	Elde edildiği gibi
Fe ^{BH}	33,5	Düzensiz	Elde edildiği gibi
Fe	33,5	Küresel değil	Borohidrit indirgeme
Pd/Fe	35 ± 2,7	Neredeyse küresel	Borohidrit indirgeme
Fe	31,4	-	Borohidrit indirgeme
Fe	24,4 (tepkimeye girmemiş)	Biçimsiz (amorf)	Borohidrit indirgeme
Fe	37,2 (paslandırılmış)	-	Borohidrit indirgeme
Fe	24,4 ± 1,5 (ferregal)	Düzensiz	Sert küre modeli ve Fe için 7,87 g/m ³
Fe	21,7 ± 1,5 (desteksiz)	Düzensiz	% 85 Fe ⁰
Fe	33,9	-	-
Fe/Ag	35	Düzensiz	Demir çekirdek + gümüş kabuk
Fe	18	-	% 83 Fe ⁰
Ni/Fe	59	Küresel değil	% 53,1 Fe ⁰ , % 15,6 Ni

Çizelge 2.2'den de görüldüğü gibi nano boyutlu metal taneciklerin özgül yüzey alanları oldukça geniştir. Zhang vd. nano boyutlu metal taneciklerin yüzey alanlarıyla, geleneksel olarak elde edilen mikro boyutlu metal taneciklerinkini kıyaslamış ve nano boyutlularının 1–2 derece daha geniş olduğunu tespit etmiştir (Li vd., 2006). Nano boyutlu demir taneciklerin kirleticilerle tepkimesinin çok hızlı olabilmesinin bir sebebi de artan yüzey alanıyla birlikte, tepkimenin olacağı bölgenin de artmasıdır (Zhang, 2003; Nurmi vd., 2005). Ayrıca, geniş yüzey alanları sayesinde nano boyutlu demir tanecikler, makro boyutta üretilmiş tanecikler gibi düşünülebilir (Klabunde vd., 1996). Reaktif yüzey alanlarının yüksek yoğunluğu ve yüzey bölgelerinin kendi reaktifliği, nano boyutta demir taneciklerinin tepkimeye aşırı yatkın olmalarının olası diğer sebepleridir (Li vd., 2006).

2.2.3 Nano boyutta demirin magnetik özellikleri

Nano demir taneciklerin magnetik özellikleri magnetik kayıta, magnetik akışkanlarda, biyomedikal uygulamalarda ve katalizde önemli rol oynamaktadır (Signoretti vd., 2003). Ancak, çevresel uygulamalarda araştırmacılar bu magnetik özelliklerden kaçınırlar. Çünkü, geniş yüzey alanı ve magnetik dipol-dipol çekimi nedeniyle magnetik nano tanecikler, Şekil 2.5'de görüldüğü gibi, kümelenmeye meyillidir (Liu vd., 2004). Bunun sonucu olarak çok daha uzun zincirler oluşur ve kirlenmiş yüzeylerde nano taneciklerin reaktifliği ve aktarımı düşer. Bu nedenle, magnetik nano taneciklerin dağılması, tepkimedeki etkinliklerinin artırılmasında hayati öneme sahiptir. He ve Zhao (2005) Fe-Pd nano taneciklerini sağlamlaştırmak için çözümlü nişasta kullanmışlardır. Bu nişastalanmış nano tanecikler ayrı taneciklerdir ve çok daha az kümelenme gösterirler. Ayrıca elde ettikleri sonuçlar göstermiştir ki nişastalanmış nano tanecikler tepkimeye oldukça fazla yatkındırlar.



Şekil 2.5 Demir nano tanecik zincirinin magnetik faz haritası (Signoretti vd., 2003)

2.3 Nano Boyutlu Demir-Esaslı Malzemelerin Çevre Sorunlarında Uygulanışı

Daha önceden de bahsedildiği gibi, nano boyutlu demir esaslı malzemeler, geniş özgül yüzey alanına ve daha fazla reaktif yüzey bölgelerine sahip oldukları için mikro taneciklere nazaran çok daha yüksek tepkime hızına sahiptir. Bunun yanı sıra, nano demir tanecikler askıda kalabildikleri için kirlenmiş toprak, çökelti veya sutaşra (aquifer) enjekte edilebilir (Zhang, 2003). Nano demir tanecikler kümelendikleri için onları askıda kararlı halde tutmak zordur. Schrick vd., karbon desteğinin kümelenmeyi önemli derecede engellediğini ve nano demir taneciklerin aktarımını yükselttiğini ispatlamıştır. Pek çok çalışma göstermiştir ki nano demir; yeraltı suyunun, toprağın ve havanın temizlenmesinde, hem deney ortamında, hem de uygulama bölgesinde oldukça etkin bir malzemedir. Ayrıca nano demirin, klorlu organikler, ağır metaller ve inorganikler gibi çeşitli çevresel kirleticilerle oldukça etkin şekilde tepkimeye girdiği belirlenmiştir (Li vd., 2006). Nano demirle indirgenebilen yaygın çevresel kirleticiler Çizelge 2.3’de sıralanmıştır.

Çizelge 2.3 Nano boyutta demir tanecikleriyle giderilebilen yaygın çevre kirleticileri
(Li vd., 2006)

Kimyasal	Nano Tanecik Türü ve İlgili Kaynak
Klorlu metanlar	
Karbon tetraklorür (CCl ₄)	Fe ⁰ , Fe-Pd, Fe ₂ O ₃
Kloroform (CHCl ₃)	Fe ⁰ , Fe-Pd
Diklorometan (CH ₂ Cl ₂)	Fe-Pd
Klorometan (CH ₃ Cl)	Fe-Pd
Tetraklorometan (CCl ₄)	Fe-Pd
Klorlu etenler	
Tetrakloreten (C ₂ Cl ₄)	Fe ⁰ , Fe-Pd
Trikloreten (C ₂ HCl ₃)	Fe ⁰ , Fe-Pd, Fe-Ni
cis-Dikloreten (C ₂ H ₂ Cl ₂)	Fe ⁰ , Fe-Pd
trans-Dikloreten (C ₂ H ₂ Cl ₂)	Fe-Pd
1,1-Dikloreten (C ₂ H ₂ Cl ₂)	Fe ⁰ , Fe-Pd
Vinil klorür (C ₂ H ₃ Cl)	Fe ⁰ , Fe-Pd
Polihalojenli metanlar	Fe ₂ O ₃
Organoklorür Pestisitler	Fe ⁰ , Fe-Pd
Poliklorlu bifenil	Fe ⁰ , Fe-Pd
Ağır metal iyonları	
Arsenik (As(III), As(IV))	Fe ⁰
Kurşun (Pb(II))	Destekli Fe ⁰
Krom (Cr(VI))	Destekli Fe ⁰
İnorganik anyonlar	
Nitrat (NO ⁻³)	Fe ⁰
Karbon monoksit (CO)	Fe ₂ O ₃
Selenat (Se(VI))	Fe ⁰ , Fe-Pd

2.3.1 Klorlu organik bileşenlerin bozunması

2.3.1.1 Nano boyutta sıfır-değerli demirin uygulanması

Nano demir tanecikler neredeyse tüm halojenli hidrokarbonları; hidrokarbon, klorür ve suya indirgeyebilir (Li vd., 2006). Zhang (2003)'ın yaptığı deneyler göstermiştir ki trikloretenin (TCA), trikloretenin (TCE) ve tetrakloretenin (PCE) üretilen nano demirle (Fe^{BH}) indirgenmesi oldukça verimli olmuştur. Tüm bu deneylerin ana ürünü etandır. Nano boyutlu sıfır değerli demirle, 24 saat içinde %99'dan fazla giderim sağlanmıştır. Pilot tesisten elde edilen sonuçlar, laboratuarda elde edilenlere oldukça yakındır. TCE, PCE ve DCE derişimleri 6 hafta içinde yeraltı suyu kalite standartlarına neredeyse ulaşmış veya daha da altına inmiştir.

Li vd. iki tür nano demir tanecik kullanarak TCE'nin bozunmasını incelemiştir. Sonuçlar göstermiştir ki nano demir, TCE'nin bozunmasında oldukça etkin bir malzemedir. TCE'nin tamamen indirgenmesi için gerekli zaman, TCE'nin başlangıç derişimine, nano-demir yüklemesine ve tanecik boyutuna bağlı olarak değişir. Örneğin, TCE'nin başlangıç derişimi düşük olduğunda, küçük tanecik boyutunda ve fazla nano-demir yüklemesinde indirgeme zamanı kısadır (Li vd., 2006). Liu vd. (2005) yüksek TCE'nin indirgenmesinde, yaygın olarak kullanılan iki tür nano demir tanecik kullanmıştır: üretilen Fe^{BH} ve geleneksel olarak elde edilen Fe^{H2} (RNIP). Liu vd. (2005), yüksek TCE derişiminde (sınırlı demir miktarı) ve düşük TCE derişiminde (aşırı demir) çalışmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki yüksek indirgeme hızına ulaşmak için düşük TCE derişimi ve küçük boyutta tanecik kullanılmalıdır. Hesaplamalarına göre, Fe^{H2} her iki durumda da yalancı-birinci-dereceden kinetik göstermiş; Fe^{BH} ise aşırı demir olduğu durumda yalancı-birinci-dereceden kinetik, sınırlı demir olduğu durumda ise sıfırcı-dereceden kinetik göstermiştir. Fe/B 'nin TCE bozunması için modelden türetilen hız sabiti, K_{TCE} , ($1,4 \times 10^{-2} \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), Fe^{H2} 'ninkinden ($3 \times 10^{-3} \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) bir derece, diğer araştırmacılar tarafından elde edilen nano olmayan sıfır-değerli demirinkinden ($4,96 \times 10^{-4} \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1,37}$; $3,9 \pm 3,6 \times 10^{-4} \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-121}$) iki kat daha büyüktür. Fe^{BH} ile TCE dönüşümünde her iki durumda da benzer ürünler elde edilmiştir: %70–80 etan ve %20–30 C_3 - C_6 ürünleri. Fe^{H2} için birincil ürünler sınırlı demir durumu için %84,3 asetilen ve %7,8 eten; aşırı demir durumunda ise %74,5 eten ve %20,9 etandır. Wang ve Zhang (1997)'in koşullarında, elde ettikleri nano boyutlu sıfır değerli demir tanecikleriyle 1,7 saat içinde TCE tamamen klordan arındırılmıştır. Sonuç ürünlerin etan, eten, propan, butan, büten ve pentan da dahil olmak üzere hidrokarbonlar olduğu belirlenmiştir.

Lowry vd. çözülmüş poliklorlu bifenilin (PCB'ler), mikro ve nano boyutta sıfır-değerli demir tanecikleri ile su-metanol çözeltilisinde klor giderimini incelemiştir. Ürün oluşumuna bağlı olan klor gideriminin hız sabiti yalancı-birinci-derecedendir. Geleneksel mikro boyutlu demir tozları ile 180 günden sonra PCB'den klor giderilemez; oysa nano boyutlu sıfır-değerli demirle 45 gün boyunca yapılan deneyler sonucu PCB etkin şekilde klordan arındırılmıştır. Wang ve Zhang (1997) da çevre koşullarında, etanol-su karışımında PCB'lerden nano boyutlu sıfır-değerli demirle klor giderimini incelemiştir. 17 saatlik bir deney sonucu, toplam PCB'nin yaklaşık %25'i indirgenmiştir. Elde edilen nano boyutlu sıfır-değerli demirin, hesaplanan yüzey-alan-normalleştirilmiş hız sabiti $3,0 \times 10^{-3} \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ 'dir ve yalancı-birinci-dereceden tepkime verir.

Lien ve Zhang, klorlu organik su çözeltilisi veya karışımında, tetraklormetan ve triklorometandan klor gideriminde, nano boyutlu sıfır-değerli demir taneciklerinin çoğunlukla sıvı fazda askıda kaldığını, oysa mikro boyutlu sıfır-değerli demirin şişenin dibine çöktüğünü gözlemlemişlerdir. Bu nedenle, klorlu organiklerin askıda bulunan nano boyutlu sıfır-değerli demire aktarımı veya difüzyonu, mikro boyutlu sıfır-değerli demire nazaran çok daha hızlı bir tepkimedir.

2.3.1.2 İki metalli nano boyutta demir taneciklerinin uygulanması

Her ne kadar, nano boyutlu sıfır-değerli demirin klorlu organikleri indirmedeki etkinliği kanıtlanmışsa da doğal yapısı tepkime hızını sınırlayabilmektedir. Daha önceden bahsedildiği gibi nano-demir tanecikleri çekirdek-kabuk yapısına sahiptir; Fe^0 çekirdek ve oksit veya soy metalden oluşan kabuğa sahiptir (Li vd., 2006). Zamanla demirin reaktifliğinin düşmesinin nedeni oluşan yüzey oksit tabakası olabilir (Wang ve Zhang, 1997). Liu vd. (2005) oksijen elektron enerji-kayıp spektroskopisi aracılığıyla oksijen atomlarının tanecik kabuğunda biriktiğini ve demir çekirdeği paslandırdığını gözlemlemiştir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki demir yüzeyini kaplayan Pd, Ni ve Ag gibi soy metaller Fe^0 'a nazaran çok daha yavaş yükseltgendiği için Fe^0 çekirdeğini klorlu organiklerin bozunması için korumuş olurlar. Böylece, nano boyutlu sıfır-değerli demir tanecikleri çok ince bir soy metal tabakası ile kaplanırsa reaktiflik oldukça artar. Zhang vd. ayrıca laboratuvarında üretilen nano-demir taneciklerin, geleneksel olarak elde edilenlerden çok daha reaktif olduğunu bulmuştur. Bunun olası nedeni, havayla teması sonucu daha az yüzey yükseltgenmesi ve/veya kirlenmesi olduğundan dolayı, "daha taze" metal yüzeyi oluşturulmasıdır. Böylece oksit tabakası tepkimedeki önemli rol oynar.

Artan reaktifliğin işleyiş mekanizması her ne kadar tam olarak bilinmiyorsa da bazı araştırmacılar makul açıklamalarda bulunmuşlardır. Nano boyutlu sıfır değerli demir bir soy metale eklendiği zaman iki metalli tanecikte galvanik hücreler oluşur. Demir elektron verici olarak görev yapıp kirleticilerle tepkimeye girerken soy metal (katot) korunur. Ayrıca, Pd gibi soy metaller, katalitik özellikleriyle klor giderimi tepkimelerini ilerletirler. He ve Zhao, Fe taneciği çok az miktarda Pd (Fe'nin ~%0,1'i) ile kaplandığında TCE'nin bozunmasının çok daha arttığını belirlemişlerdir. Zhang vd. Fe ve Pd taneciklerinin fiziksel olarak karıştırılmasının, Fe taneciklerinin tek başına kullanımından daha iyi sonuç vermediğini ve reaktifliğin artırılmasının ancak nano-demir yüzeyinin Pd ile kaplanarak iki metalli tanecik elde edilmesiyle mümkün olduğunu tespit etmişlerdir. Klorlu metanlardan nano boyutta Fe, Fe-Pd ve mikro boyutta Fe ile klor giderimi Çizelge 2.4'de kıyaslanmıştır. Çizelge 2.4'den de görüldüğü gibi nano boyutta Fe-Pd, nanoboyutta Fe'den çok daha etkindir. Zhang vd. Fe-Pd nano taneciklerinin; klorlu etenlerden, klorlu atarlardan, trikloreten (TCE), tetrakloreten (PCE), dikloreten (DCE) ve vinil klorürden (VC) klor gideriminde başarıyla uygulandığını belirtmişlerdir (Li vd., 2006). Ayrıca TCE, TCA ve PCE'ya nano boyutta Fe-PD tanecikleri uygulaması daha büyük ölçeklerde de (field assessment) gerçekleştirilmiştir (Zhang, 2003).

Çizelge 2.4 Klorlu metanlardan mikro ve nano boyutta sıfır-değerli demir ve nano boyutta Fe-Pd ile klor gideriminin kıyaslanması (Li vd., 2006)

	Fe yükü (g/20 mL)	Başlangıç Derişimi (mg/L)		İndirgeme Süresi (saat)		İndirgenen Yüzde (%)		Sonuç Ürünler	
		CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	CHCl ₃
Mikro Fe⁰	20	15,9	-	72	-	>98	-	CHCl ₃ (100 saat sonra tamamen indirgendi),CH ₄ , CH ₂ Cl ₂	-
Nano Fe⁰	0,25	15,86	14,8	20	>80	100	95	CH ₄ (%41), CH ₂ Cl ₂ (%51)	CH ₄ (%38), CH ₂ Cl ₂ (%59)
Fe-Pd	0,25	15,4	14,3	1	1	Tayin sınırının altında	>98	CH ₄ (2 saat sonra %53), CH ₂ Cl ₂ (%23)	CH ₄ (%70), CH ₂ Cl ₂ (%17)

Daha önce “özellikler” bölümünde de bahsedildiği gibi, nano demir taneciklerin kümelenmesi reaktifliği ve gözenekli ortamlardan akışı azaltmaktadır. Bu da giderim etkinliğini düşürmektedir. He ve Zhao, Fe-Pd nano taneciklerinin kümelenmesini önlemek amacıyla dengeleyici olarak suda çözünebilir nişasta kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar göstermiştir ki nişasta ile dengelenmiş Fe-Pd nano tanecikleri tamamen ayrılmıştır ve çok iyi dağılmıştır. Nişastanın varlığı (ağırlıkça %0,2), nano demir taneciklerinin kümelenmesini engellemiş, böylece taneciklerin yüksek yüzey alanı ve tepkimeye yatkınlıkları korunmuştur. TCE'nin ayrıştırılmasında, nişasta uygulanmış Fe-Pd nano tanecikleri, nişasta uygulanmayanlara nazaran çok daha etkin ve tepkimeye yatkındır. TCE'nin başlangıç derişimi 52 mg/L ve Fe miktarı 0,1 g/L olduğu durumda, nişasta ile dengelenmiş Fe-Pd nano tanecikleri, 1 saat içinde TCE'nin ~%98'ini indirgerken, nişasta uygulanmamış tanecikler 2 saat içinde ~%78'ini indirgemmiştir. Özgül yüzey alanına bağlı tepkime hızı $0.67 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ 'dir; yani tepkime yalancı birinci derecedendir. Lien ve Zhang²⁹ TCE'nin başlangıç derişiminin 20 mg/L ve Fe miktarı 5 g/L olduğu durumda, kendi Fe-Pd nano tanecikleri için tepkime hızını $0,018 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ olarak tespit etmişlerdir. Bu iki tepkime hızı arasındaki farktan da görüldüğü gibi, nişasta ile dengelemek sadece özgül yüzey alanını artırmakla kalmayıp aynı zamanda, nano taneciklerin tepkimeye yatkınlığını da büyük ölçüde artırmaktadır.

Pd dışında Ni ve Ag gibi soy metaller de TCE ve klorlu benzenle kirlenmiş suların arıtılmasında kullanılır. Schrick vd. iki metalli Fe-Ni nano boyutlu tanecikleriyle TCE'den klor giderimini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar göstermiştir ki Fe-Ni nano tanecikleri TCE'nin doygun hidrokarbonlara indirgenmesinde oldukça etkindir. İlk aşamada (35 dakika) elde ettikleri baskın ürünler etilen ve bütandır. Çok uzun zaman geçtiğinde (27 saat) ise elde edilen ürünler çoğunlukla bütan, hekzan ve oktandır. 0,1 g Fe-Ni nano tanecikle 23,4 mg/L TCE, 2 saatte tayin sınırının altına kadar indirgenmiştir. Fe-Ni taneciklerinin indirgeme hızı Fe-Pd taneciklerinden bir derece daha az olmasına rağmen; Pd'nin maliyetinin yüzlerce kat daha fazla olması nedeniyle Fe-Ni tanecikleri dikkate değerdir. Pb ile kıyaslandığında Ag'nin de klorlu organiklerin indirgenmesinde kullanımı yüksek maliyet gerektirir. Xu vd. nano boyutta iki metalli Fe-Ag tanecikleri kullanarak klorlu benzenlerden klor giderimini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında 4 gün sonra, 4 mg/L heksaklorbenzen tayin sınırının altına kadar indirgenmiştir. Tetraklorbenzen ve triklorbenzen en çok (%80'den fazla) elde edilen yan üründür. Sadece eser miktardaki kısmı diklorbenzene indirgenmiştir.

İki metalli nano demir tanecikleri klorlu organikleri etkin bir şekilde indirgemektedir. Ancak, bazı araştırmacılar, istenmeyen metallerin yeraltı suyuna ve toprağa karışmasına neden

olmanın çevreyi tehlikeye sokabileceğini düşünmektedirler. Bu konuda daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

2.3.1.3 Nano boyutta demir oksit taneciklerinin uygulanması

Bazı makalelerde nano boyutlu demir oksit taneciklerinin polihalojenli metanların indirgenmesinde uygulanabileceği belirtilmiştir. Önceden bahsedildiği gibi, iki metalli nano demir tanecikler karbontetraklorürü (CT) etkin bir şekilde indirgeyebilmektedir; ancak oluşan yan ürünlerden bazıları (örneğin kloroform (CF) ve diklormetan(DCM)) karbon tetraklorürden çok daha zehirlidir ve kansere neden olabilir. Yapılan bazı çalışmalar göstermiştir ki karışık değerli, yani hem Fe(II) hem de Fe(III) içeren, nano tanecikler, format (HCOO^-) gibi nispeten zararsız karabina (carbine) hidroliz ürünlerinin oluşumunu tetiklemektedir (Li vd., 2006). Mc-Cormick ve Adriaens, nano boyutlu biyogenik magnetik taneciklerin yüzeyinde karbon tetraklorür dönüşümünü incelemiştir. 120 saatlik deneyleri sırasında CT'nin %93'den fazlası indirgenmiştir; önemli bir kısmı ise (~ 38%) tamamen karbon monoksit indirgenmiştir. Ayrıca, buna ek olarak CT'nin %9'u da CH_4 'e dönüşerek, kloru giderilmiştir. Elsner vd.'nin deneyleri de benzer sonuç göstermiştir: pH=7'de toplam CT'nin yaklaşık %20'si CO'e ve %40'ı da HCOO^- 'a indirgenmiştir. Pecher vd.'nin yaptıkları deneylerde farklı polihalojenli metanların (PHM'ler) ana ürünleri trihalometan ve formattır (HCOO^-); ancak HCOO^- miktarı (yaklaşık %74), trihalometandan (yaklaşık %33) çok daha fazladır. Karbon tetraklorürün nispeten zararsız olan ürünlerinin çoğu göstermiştir ki FeII–FeIII tanecikleri, CT ile kirlenmiş yeraltı sularının veya toprağın arıtımında oldukça yararlı olabilir.

Çizelge 2.5'de klorlu organik bileşenlerin bozunmasında nano demir uygulamalarının özeti verilmiştir.

Çizelge 2.5 Klorlu organik bileşenlerin bozunmasında nano demir uygulamalarının özeti (Li vd., 2006)

Nano Demir Türü	Fe yükü (g/L)	Organik Bileşen	Bileşen Derişimi (mg/L)	Giderim Verimi	Sonuç Ürünler	Özellik
Fe ^{BH}	13,75	TCE	4,68	>%99, 24 saatte	C ₂ H ₆	
Fe ^{BH}	1,5	TCE	20	~%100, 54 saatte	C ₂ H ₄	Birinci derece kinetik
			100	~%40, 75 saatte	C ₂ H ₄	
Fe ^{BH}	5	TCE	20	~%100, 1 saatte		Birinci derece kinetik
			100	~%100, 105 saatte		
Fe ^{BH}	1,9	TCE	4,4	~%90, 1,5 saatte	%70-80 C ₂ H ₆ , %20-30 C ₃ -C ₆ ürünleri	Yalancı birinci derece kinetik
	0,36		290	~%80, 2 günde		
Fe ^{H2}	1,9	TCE	4,4	~%85, 4,5 günde	%74,5 C ₂ H ₄ , %20,9 C ₂ H ₆	Yalancı birinci derece kinetik
	0,36		290	~%52, 8 günde	%84,3 C ₂ H ₂ , %7,8 C ₂ H ₄	Sıfıncı derece kinetik
Fe ^{BH}	20	TCE	20	~%100	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₈ , C ₅ H ₁₂	Yalancı birinci derece kinetik
Fe ^{BH}	200	PCB'ler	-	~%50	Bifenil	Su-metanol çözeltisi; yalancı birinci derece kinetik
Fe ^{BH}	50	PCB'ler	5	%25, 17 saatte	Bifenil	Su-etanol çözeltisi; yalancı birinci derece kinetik
Fe-Pd	0,1	TCE	52	%98, 1 saatte	TCE tamamen imha edilir, belirteç olarak klorür	Nişasta ile sağlamlştırılmış
Fe-Pd	0,1	TCE	52	%78, 2 saatte	TCE tamamen imha edilir, belirteç olarak klorür	Nişasta yok
Fe-Pd	5	TCE	20	~%100, 1,5 saatte	~%80 C ₂ H ₆	Nişasta yok
Fe-Ni	0,1	TCE	23,4	~%98, 2 saatte	C ₄ H ₁₀ , C ₆ H ₁₄ , C ₈ H ₁₈	
Fe-Ag	25	HCB	4	~%100, 4 günde	Tetra klor benzen, triklor benzen	Ag yükünün belli sırada artması, klor giderimini yükseltebilir
Fe ₃ O ₄ /γ, Fe ₂ O ₃	nd ^a	CT	Nd	~%93, 2 saatte	%48 CHCl ₃ , %38 CO, %9 CH ₄	CHCl ₃ , CT'nin kendisinden daha zehirlidir
α-Fe ₂ O ₃	25 m ² /L	Dibrom diklor metan	4,85	Yalancı-birinci dereceden hız sabitiyle belirlenmiştir	~%74, ~%33 trihalometan	Yalancı birinci derece kinetik

^aDemir yükünün nicel değeri ilgili makalede verilmemiştir.

2.3.2 Metalik iyonun giderimi

Klorlu organiklerin yanısıra arsenik (As), kurşun (Pb) ve krom (Cr) da çevre ve insan sağlığını önemli derecede tehdit etmektedir. Bu metalik iyonlar, hem doğal işlemler (biyokimyasal tepkime, doğal aşınma, volkanik yayılım), hem de insan faaliyetleri (madencilik, sanayi atığı, kömür yakma, araba egzozu) ile çevreyi kirletmektedir.

2.3.2.1 Arsenik giderimi

Arsenik bilinen bir kanser yapıcıdır. İçme suyunda yüksek miktarda As bulunursa idrar kesesi kanseri, akciğer kanseri ve deri kanserine yol açabilir. Dünya Sağlık Örgütü içme suyundaki en yüksek As derişimini 0,01 mg/L (10 ppb) olarak belirlemiştir. Son zamanlarda As(III) ve As(V) tutulması (adsorpsiyonu) üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki nano demir tanecikler yeraltı suyundan As gideriminde oldukça etkin malzemelerdir (Kanel vd., 2005).

Kanel vd. (2005) nano boyutta sıfır değerli demirin farklı derişimlerinde (0,5; 2,5; 5; 7,5 ve 10 g/L) taneciklerin yüzeyinde As(III) tutulmasını (pH=7'de 1 mg/L) incelemiştir. Sonuçta, 0,5 g/L dışındaki derişimlerde, 7 dakika içinde toplam As'nin %80'ninden fazlası, 60 dakikada ise ~ %99'u tutulmuştur. Kuramsal hesaplama göstermiştir ki As tutulması yalancı birinci dereceden tepkimedir. Yüzey-alan-normalleştirilmiş hız sabiti 0,0057–0,0115 L.m⁻².dak⁻¹ olup mikro boyutta sıfır değerli demirinkinden 1-3 kat daha büyüktür. Nano boyutta sıfır değerli demirde As tutulması Freundlich'le birlikte Langmuir izotermlerine uymaktadır; Freundlich ile hesaplanan en yüksek tutulma, 25°C'de 3,5 (mg As(III)/g nano boyutta sıfır değerli demir)'dir. As tutulması geniş bir pH aralığında etkindir; pH 4–10 arasında %88,6–99,99 giderim sağlanmıştır. Ayrıca, SiO₄²⁻, HCO₃⁻ ve PO₄³⁻ gibi benzer anyonlar varlığında, bu anyonlar As tutulmasını azalttığından çok daha büyük miktarda nano boyutta sıfır değerli demir gerektiği tespit edilmiştir.

Dixit ve Hering As(III) ve As(V)'in seçilen nano boyutta demir oksit üzerinde tutulmasını karşılaştırmışlardır. As(III) ve As(V)'in her ikisi de demir oksitle güçlü şekilde tutulurlar; ancak arseniğin tutulması onun yükseltgenme durumuna, deneysel koşullara ve demir oksidin minerolojisine bağlıdır. pH 4–10 arasında, biçimsiz (amorf) demir oksit ve götit (goethite) üzerinde tutulan As(III) miktarı, her ikisinde de pH'ın artmasıyla birlikte azalmaktadır. Ayrıca, yüksek pH'da az miktarda As(III) soğurulmuştur (absorplanmıştır). As(V) tutulmasının pH'a bağımlılığı ise oldukça farklıdır. Biçimsiz demir oksitle tutulmada en yüksek değer pH 6 ile 9 arasında elde edilmiştir. Götitle tutmada geniş pH aralığı boyunca

yüksek giderim sağlanmıştır; pH'a bağımlılık göstermemiştir. Magnetit kullanıldığında tutulan miktar, tüm pH aralığında (3,5–10,5) yavaş yavaş artmıştır. Dixit ve Hering ayrıca demir oksit taneciklerine kuvvetlice tutulan ve aktif yüzey bölümleri için As ile yarışan fosfatın etkisini de incelemiştir. Sonuçlar göstermiştir ki fosfat varlığında demir oksit taneciklerine tutulan As kesri oldukça azalmıştır. Biçimsiz demir oksitle pH=4'de As(V) tutulması >%95'den yaklaşık %80'e, As(III) ise %75'den tayin edilemeyen değere kadar düşmüştür. Göitle pH=4'de tutulan As miktarı >%90'dır. 100 µM fosfatın varlığında ise tutulan As(V) miktarı %65'e, As(III) ise %15'e düşmüştür.

2.3.2.2 Krom ve kurşun giderimi

Krom ve kurşun da içme suyu için önemli tehlikelerdendir. A.B.D Çevresel Koruma Kurumu'nun (EPA) Cr için belirlediği en yüksek sınır 0,1 ml/L, Pb için ise 0,015 mg/L'dir. Çözünmüş Cr(VI) ve Pb(II)'nin sıfır değerli demir ile indirgenmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ponder vd. (2000, 2001) desteklenmiş sıfır değerli demirin (ferrajellerin) çok daha etkin olduğunu kanıtlamışlardır.

Desteklenmiş nano boyutta sıfır değerli demir, sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Pb(II)'yi hızla giderirken Cr(VI)'yi Cr(III)'e ve Pb(II)'yi Pb(0)'a indirger; sıfır değerli demiri ise götide yükseltger. 0,5 g demirle 50 mM derişimde 100 mL çözelti 8 gün boyunca temas ettirilmiştir. 1,00 g nano boyutlu sıfır değerli demir, 0,12 mM Cr(VI)'yi ve 0,018 mM Pb(II)'yi gidermiştir. 68 gün boyunca süren deneylerde ortalama Cr(VI) giderimi 0,0185 mmol Cr/gün/g Fe olmuştur. Bu değer eşdeğer ağırlıktaki geleneksel mikro boyutta demir taneciklerinininkine kıyasla 7-12 kat daha fazladır. Çözünmüş Cr(VI) ve Pb(II)'nin giderim hızı, hem iyon hem de demir açısından yalancı birinci dereceden tepkime kinetiğine uymaktadır. Cr(VI) ve Pb(II) için görünen hız sabitleri, geleneksel mikroboyutta sıfır değerli demir taneciklerine nazaran >5 kat daha büyüktür. Oysaki geleneksel mikro boyutta demir taneciklerinde daha fazla Fe bulunmaktadır.

2.3.3 İnorganik kirleticilerin giderimi

2.3.3.1 Selenyumun giderimi

Sudaki selenyum kirliliği de insan sağlığı açısından zararlıdır. A.B.D. EPA yönetmeliğine göre, üst sınırın üstündeki selenyuma uzun süre maruz kalmak saç ve tırnak kaybının yanı sıra böbrek, karaciğer, sinir ve dolaşım sistemlerinde hasara neden olmaktadır. A.B.D. EPA içme

suyunda en yüksek Se kirlilik seviyesini 0,05 mg/L olarak belirlemiştir (A.B.D. EPA'nın web sayfasından alınmıştır.). Önceki çalışmalar göstermiştir ki sıfır değerli demir kullanımı, selenyumunu, elementel Se'ye indirgeyerek sulu çözeltilerden gidermede oldukça cazip bir yöntemdir (Li vd., 2006). Mondal vd. elde ettikleri nano boyutta Fe ve iki metalli Fe-Ni tanecikleriyle Se giderimini araştırmışlardır. 5 saatlik deneylerinde Fe ve Fe-Ni tanecikleriyle selenatın neredeyse %100'ü giderilmiştir. Fe-Ni tanecikleriyle giderim daha fazladır. 0,1 g/L tanecik derişiminde, Fe tanecikleriyle Se giderimi 155 mg/g, Fe-Ni tanecikleriyle ise 225 mg/g olarak gerçekleşmiştir. pH=7,7'de elde edilen deneysel verilere göre, belirli Se(VI) derişimlerinde Fe ve Fe-Ni taneciklerinin giderim yüzdesi tanecik derişimiyle birlikte artmıştır. Se derişiminin 1 g/L'nin altında olduğu durumlarda özgül giderim artmıştır. İki metalli Fe-Ni taneciklerindeki Ni içeriği de Se giderimini etkilemiştir. 0,5 g/L Fe-Ni taneciği ve 50,04 mg/L başlangıç Se(VI) derişimi için en yüksek selenat indirgenmesi, iki metalli tozdaki Ni içeriği %30-50 arasında olduğunda gerçekleşmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki yüksek pH, Se giderimini kısıtlamaktadır. pH=11'de neredeyse hiç giderim olmazken pH=3,5'da %77,4, pH=7,7'de ise %90 giderim gerçekleşmiştir. Hız kinetiği, düşük Se derişimleri için birinci dereceden, yüksek derişimlerde ise sıfırıncı derecedendir.

2.3.3.2 Nitrat giderimi

Toprağın işlenmesi ve suni gübre kullanımı arttıkça topraktan nehir ve göllere geçen nitrat miktarı da artmaktadır. Nitratla kirlenmiş sular yeni doğmuş bebekler için tehlikelidir, ayrıca mide kanserine de neden olabilir.

Geçmiş yıllarda nitrat giderimi için birkaç yöntem kullanılmıştır; sıfır değerli demir ve nano boyutta sıfır değerli demir, nitrat giderimi için son zamanlarda ortaya çıkan diğer seçeneklerdir (Li vd., 2006). Choe vd. (2000) nano boyutta sıfır değerli demirle nitrat gideriminin kinetiğini incelemiştir. Sonuçta sulu çözeltiden nitratın tamamen giderilmesinin, nano boyutta sıfır değerli demir tozlarıyla temas eden çözeltide çevre şartlarında ve pH kontrolü yapılmadan birkaç dakika sürdüğünü görmüşlerdir. Mikro boyutta sıfır değerli demirle kıyaslandığında, 30 dakika içinde elde edilen sonuç ürün, amonyak değil de N₂ gazıdır. Tepkime nitrat derişimine göre yalancı birinci derecedendir ve hız sabiti uygulanan aralıktaki başlangıç nitrat derişiminden bağımsızdır. Fe miktarına bağlı olarak nitrat giderimi düşük Fe miktarlarında (<50 g/L) birinci dereceden tepkime, yüksek Fe miktarlarında (>50 g/L) ise sıfırıncı dereceden tepkime göstermektedir. Ayrıca, karıştırma hızının (rpm) nitrat giderim hızını etkilediği görülmüştür. Bu da nitrat gideriminin, demirin yüksek kütle aktarım-

sınırlı yüzey tepkimesiyle oksidatif bozunmasına bağlı olduğunu göstermektedir (<40 rpm). Dolayısıyla, nitratin indirgenme kinetiği, büyük ölçüde çözeltideki nitrat ve demir derişimine bağlıdır, ayrıca karıştırma hızı da etkilemektedir.

2.3.3.3 Karbon monoksit giderimi

Nano boyutlu demir oksit, karbon monoksidi indirgemedede çok etkin bir katalizördür. Bunun sebebi, sadece küçük tanecik boyutu ve yüksek yüzey alanı değil, aynı zamanda CO yükseltgenmesindeki çift işlevselliğidir. Demir oksit, oksijen varlığında CO yükseltgenmesi için katalizör görevi yapar. Oksijen eksikliğinde ise kafes yapısındaki oksijeni kaybederek CO'ı doğrudan yükseltger. Sonuç ürünler nispeten zararsız olan karbon ve karbon dioksittir.

Li vd. geleneksel olarak elde edilen aşırı saf demir oksit nano tanecikleriyle CO giderimini incelemişler; CO katalizörü olarak nano boyutlu olan ve olmayan Fe₂O₃'i kıyaslamışlardır. Bunun yanı sıra, yaptıkları deneyde nano boyutta Fe₂O₃'ün CO'ı doğrudan yükseltmesini incelemişlerdir. İlk deneyde %3,44 CO ve %20,6 O₂ içeren gaz karışımı 350 °C'de 1000 mL/dak akış hızıyla beslenmiştir. 50 mg nano Fe₂O₃, CO'in neredeyse tamamını CO₂'e yükseltmiştir. 300 °C için hesaplanan hız sabiti 19 s⁻¹.m⁻²'dir. Ortalama etkinleşme enerjisi (14,5 kcal.mol⁻¹), desteklenmiş metal katalizörlerin geneldeki etkinleşme enerjisinden (<10 kcal.mol⁻¹) yüksektir. Benzer koşullarda nano boyutta olmayan Fe₂O₃ katalizör olarak sadece CO'in %5'ini CO₂'e yükseltmiştir. Ayrıca, nano Fe₂O₃'in başlangıçtaki ışısız (light off) sıcaklığı, nano olmayan Fe₂O₃'inkinden 100 °C'den fazla daha düşüktür. Çıkan CO₂ derişimiyle, beslenen CO derişimi arasındaki doğrusal ilişki göstermiştir ki CO'in katalitik yükseltgenmesi CO'e göre birinci derecedendir. Ayrıca O₂ derişiminin artışı, çıkıştaki CO₂ üretimini çok az etkilemiştir; dolayısıyla O₂'nin tepkime derecesi yaklaşık olarak sıfırdır. O₂ yokluğunda da Fe₂O₃, CO'ı CO₂'e yükseltgeyen bir tepken (reagent) gibi davranır. Bu özellik "yanan sigara" gibi bazı uygulamalarda, yetersiz O₂ olduğunda tüm CO'in yükseltgenmesinde önemlidir. Nano Fe₂O₃'in Co ile O₂ yokluğunda tepkimesi oldukça karmaşıktır. Fe₂O₃ sıralı indirgeyici tepkimelerde FeO, Fe₃O₄ ve Fe'e indirgenebilir. Bütün CO demir oksitle tepkimeye girebileceğinden bu işlem sırasında önemli miktarda CO harcanır. Dahası, üretilen CO₂'den fazla CO tüketilir ki bu da yüzeyde karbon depolandığını gösterir. Tepkime sonucu CO₂ ve karbon birikintileri oluştuğunda karbon, Fe ile tepkimeye girerek Fe₃C ve Fe₃C₇ gibi demir karpitleri (carbide) oluşturabilir, bu da Fe katalizörünün etkinliğini azaltır. Fe tamamen demir karpite dönüştüğünde veya yüzeyi tamamen demir karpitle ya da karbon birikintisiyle kaplandığında CO tepkimesi durur. Katalitik yükseltgeme, doğrudan yükseltgeme ve demir

karpit oluşturarak gerçekleşen oransız tepkimelerle önemli miktarda CO gideren Fe_2O_3 belirli uygulamalarda (araba egzozundan ve yanan sigaradan karbon monoksit giderimi gibi) gelecek vaat etmektedir (Li vd., 2006).

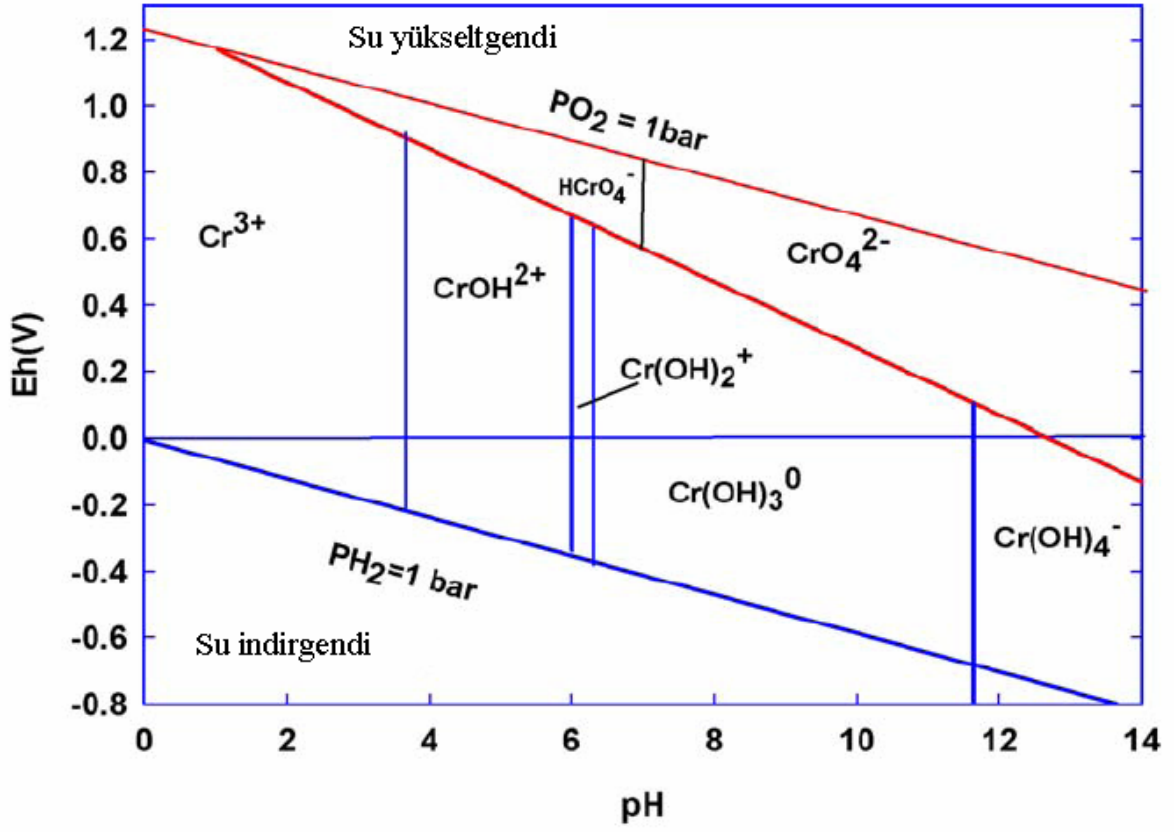
3. KROM

3.1 Kromun Kimyası

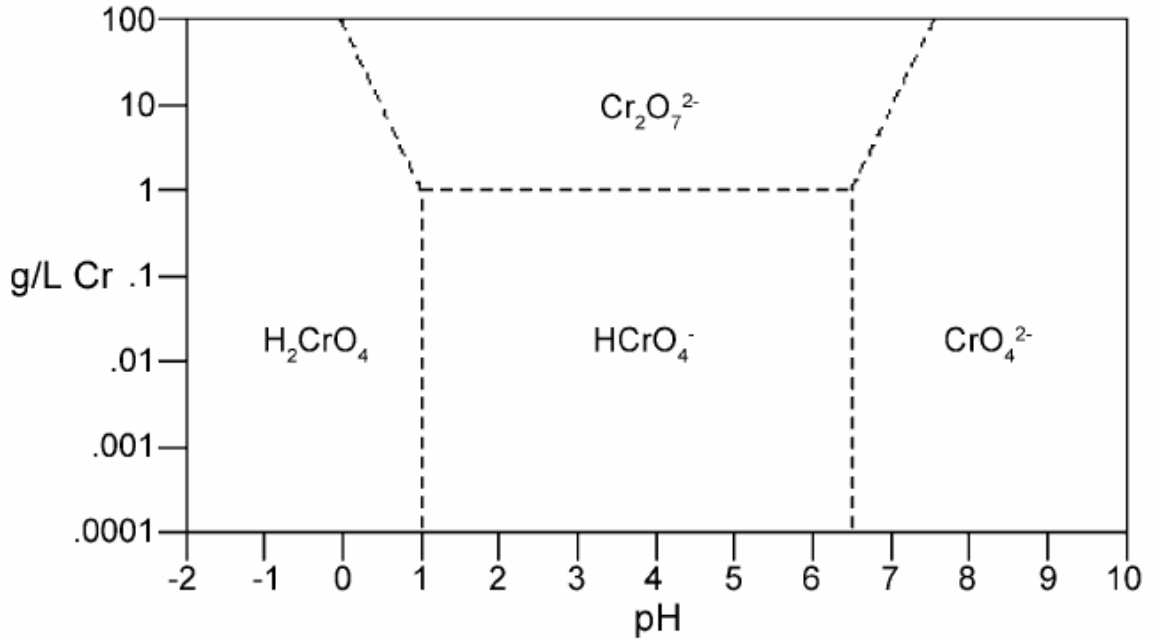
Krom dünyada en çok bulunan (yaklaşık 122 ppm) 21. element ve 6. geçiş metalidir. Başlıca krom cevheri olan demir(3) kromit (FeCr_2O_4), daha çok Güney Afrika (dünya rezervlerinin %96'sı), Rusya ve Filipinler'de bulunur. Daha az yaygın olan kaynaklar arasında krokoyit (PbCrO_4) ve krom ochre (Cr_2O_3) bulunur. Değerli taşlardan olan zümrüt ve yakut, renklerini krom zerrelereinden alırlar.

Krom 2+, 3+ ve 6+ yükseltgenme basamaklarında bulunur; ancak Cr^{2+} kararsızdır ve hidrolizi konusunda çok az bilgi mevcuttur. Cr(III)'ün hidrolizi karmaşıktır. Hidroliz sonucu tek çekirdekli türler (CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$), yüksüz (nötr) türler ($\text{Cr}(\text{OH})_3^0$) ve çok çekirdekli türler ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2$ ve $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$) oluşur. Cr^{6+} 'nın hidrolizi sonucu ise sadece yüksüz ve anyonik türler (baskın olarak CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) oluşur. Düşük pH ve yüksek krom derişimlerinde $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ baskınken 6,5'dan yüksek pH'larda Cr(IV), CrO_4^{2-} şeklinde bulunur. Cr(III) kuvvetli asitlerden sayılır; oksijen ve verici (donör) ligandlarla nispeten dayanıklı kompleksler oluşturur.

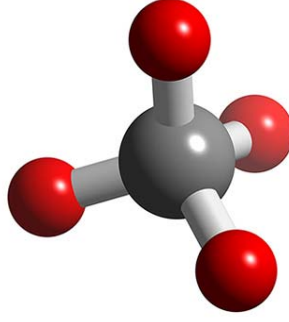
Redoks potansiyeli Eh-pH diyagramı (Şekil 3.1), denge verilerini göstermektedir. Belirli Eh ve pH bölgelerinde bulunan farklı yükseltgenme basamaklarını ve kimyasal yapıları belirtmektedir. İndirgenme koşullarında termodinamik açıdan en kararlı yükseltgenme basamağı Cr(III)'dür (Şekil 3.1). Cr(VI) belirli zaman aralıklarında kararlı kalabilmektedir. pH<3 olduğu durumda Cr(III) baskındır. pH>3,5 iken Cr(III)'ün hidroliziyle krom(III) hidroksit türleri (CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ ve $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$) oluşur. $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ biçimsiz (amorfl) çökelti şeklinde oluşan tek katı türdür (Mohan ve Pittman, 2006). Krom(6), pH'a bağlı olarak kromik asidin (H_2CrO_4) tuzları olan hidrojen kromat iyonu (HCrO_4^-) ve kromat iyonu (CrO_4^{2-}) şeklinde bulunur. H_2CrO_4 pH<1 olduğu durumlarda baskınken; HCrO_4^- , pH 1,0 ile 6,0 arasındayken, CrO_4^{2-} ise pH'ın 6,0'dan yüksek olduğu durumlarda baskındır (Şekil 3.2) [1]. Dikromat iyonu ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), iki tane HCrO_4^- 'dan bir su molekülünün ayrılmasıyla oluşur, krom derişiminin yaklaşık olarak 1 g/L'yi geçtiği durumlarda ortaya çıkar.



Şekil 3.1 Kromun Eh-pH diyagramı (Mohan ve Pittman, 2006)



Şekil 3.2 Cr(VI)'nın türlerinin dağılım diyagramı [1]



Şekil 3.3 CrO_4^{2-} 'nin yapısı [2]

3.2 Kromun Çevreye ve Canlılara Etkileri

Kromun hem yararlı hem de zararlı özellikleri vardır (Mohan ve Pittman, 2006). Kromla temas dört yolla olur: deriden absorpsiyon yoluyla, yemek yoluyla, teneffüs yoluyla ve solumanın ardından yemeye. Krom (VI) ve krom (III) arasındaki farklar şunlardır: krom (VI) çok güçlü bir oksidan olabilirken krom (III) değildir; ayrıca kromat iyonu, krom (III)' ten kat kat fazla hızlarda hücre zarlarından geçebilir (Kimbrough vd., 1999).

Krom(III) memelilerin metabolizması için gerekli olan az rastlanan bir elementtir. İnsüline ek olarak kandaki glikoz seviyesinin düşürülmesinden sorumludur. Ayrıca belirli diyabet vakalarının kontrolünde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, düşük yoğunluklu lipoproteyinin (kötü kolesterol – LDL) derişimini azaltarak kandaki kolesterol seviyesini düşürdüğü bulunmuştur. Cr(III); bira mayası, karaciğer, peynir, tam tahıllı ekmek, tahıl ve brokoli gibi çeşitli gıdalardan temin edilir. Kromun kas gelişimini de desteklediği iddia edilmektedir. Gerçekte, vücut geliştirenler perhizlerinde yaygın olarak krom pikolinat (en çözünür şekli) içeren gıdalar kullanmaktadırlar. Tam tersine, Cr(VI) ise her durumda tehlikelidir.

Krom(VI) bileşikleri, sudaki yüksek çözünürlükleri ve hareketlilikleri nedeniyle Cr(III)'e nazaran çok daha zehirlidir. Diğer yandan krom(III) çevre koşullarında çözünür ve dolayısıyla da hareketli değildir. Krom(VI)'nın topraktaki en çözünebilen, hareketli ve zehirli şekli kromat ve dikromattır. Oksijenli ortamlarda krom(VI) hızla krom(III)'e indirgenir [1]. Çözünmeyen ve özütlenemeyen üç değerli hidroksitler ve oksitler oluşur (Mohan ve Pittman, 2006).

Krom (VI)' nın en sık rapor edilen insan sağlığına etkisi, deri ülseri ve alerjik hassasiyet (egzama gibi) formunda ortaya çıkan deri tahribatıdır. Krom, genel olarak, nikelden sonra deri alerjisine en fazla neden olan ikinci alerjen olarak kabul edilir. Krom (VI) 'nın deri yoluyla kan dolaşımı sistemine absorpsiyonu rapor edilmesine karşın bildirilen sağlık etkileri nadir olduğu için geniş bir şekilde araştırılmamıştır. Krom (VI) kan dolaşımı sistemine absorbe olduktan sonra indirgeme ajanı gibi davranan glutatyon ve askorbat gibi çeşitli antioksidanlar sayesinde hızlı bir şekilde krom (III)' e indirgenirler. Akciğerler yoluyla kan dolaşımına giren krom böbrekler ve karaciğer vasıtasıyla dışarı atılır. Ancak, büyük miktarlardaki krom karaciğer ve böbreklerin tahribine yol açabilir. Ayrıca, krom (VI)' ya uzun süreli maruz kalmanın kronik karaciğer ve böbrek hasarına yol açtığı rapor edilmiştir. Böbrek hasarı hayvan deneylerinde de gözlenmiştir. Krom (VI)' nın sadece suda çözünmeyen tiplerinin ve CaCrO_4 ' tan daha az çözünebilen kromatların kanserojen olduğu rapor edilmiştir. Bu alandaki çalışmalar halen devam etmektedir.

Krom (VI)' nın, çevrede sulu fazda iken birçok organizma için toksik olduğu (ortamdaki krom (III)' ün de krom (VI)' ya dönüşme olasılığı yüzünden riskli olduğu), topraktaki krom (VI)' nın solunabilen küçük partiküllerden ve daha az oranda da olsa deri absorpsiyonundan dolayı ayrıca deri iltihabı ve akciğer kanserine yol açtığı görülmektedir.

3.3 Krom Kaynakları

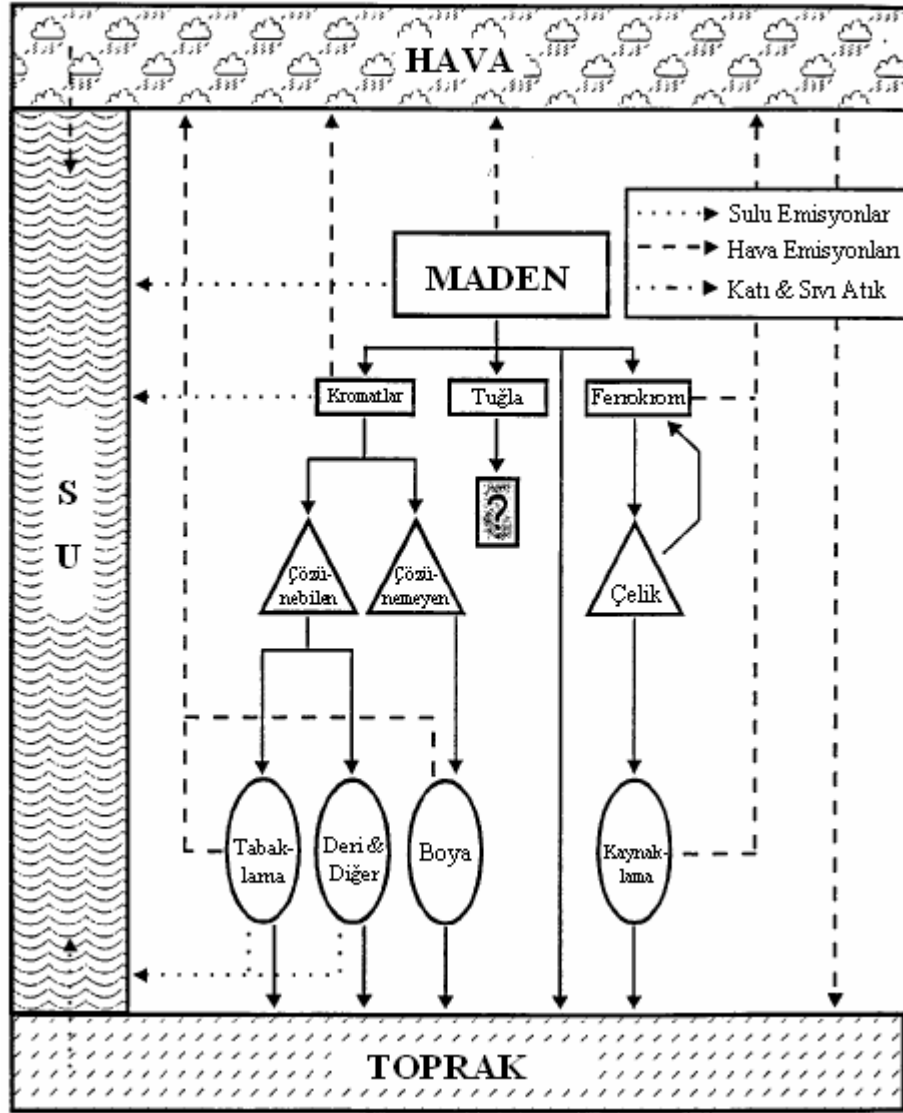
Kromun doğal kaynakları da bulunurken krom (III)' ün hemen hemen hepsinin, krom (VI)' nın ise büyük bir kısmının kaynağı endüstriyel aktivitelerdir. Kromun endüstriyel kullanım akışı kromit olarak (genellikle demir kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)) madenlerden çıkarılışıyla başlar. Kromit cevherlerinin direk kullanımları olsa da, bilhassa ateşe dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmaktadır, krom cevherinin çok büyük bir çoğunluğu yükseltgenmiş ve ya indirgenmiş olarak bulunur (Kimbrough vd., 1999) .

Krom ve diğer ağır metallerce zengin atık su üreten endüstriyel işlemler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Krom bileşenleri elektrikle kaplamada, metal cilalamada, magnetik şeritlerde, renk veren maddelerde, deri tabaklamada, tahta korumada, kimyasal üretimde, pirinçte, elektriksel ve elektronik cihazlarda, katalizde... v.s. yaygın olarak kullanılmaktadır (Çizelge 3.1) (Mohan ve Pittman, 2006).

Çizelge 3.1 Atık sularında ağır metaller içeren başlıca endüstriler
(Mohan ve Pittman, 2006)

Endüstri Kaynağı	Al	Zn	As	Sn	Ag	Sb	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Bi
Otomobil		X		X			X	X		X			X	X	
Petrol arıtımı		X	X					X	X	X			X	X	
Kâğıt hamuru ve kâğıt		X						X	X		X		X	X	
Tekstil								X							
Çelik		X	X			X	X	X		X			X	X	
Organik kimyasallar	X	X	X	X			X	X		X	X		X		
İnorganik kimyasallar	X	X	X				X	X		X	X		X		
Gübre	X	X	X				X	X	X	X	X	X	X	X	
Plastik ve sentetikler										X					
Deri tabaklama ve cilalama								X							
Çelik elektrik santrali		X						X							
Madencilik			X				X		X		X	X	X		
Asit maden ocağı atık suyu	X	X							X	X		X			
Metal kaplama		X					X	X	X						
Cam			X												
Nükleer güç															X
Kömür ve benzin											X		X		X

Kromit cevheri indirgeme ajanı olarak alüminyum, silikon veya karbon kullanan çeşitli metotlar yoluyla indirgenebilmektedir. İndirgenen bu malzemeler krom alaşımları ve krom alum ($\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) üretiminde kullanılmaktadır. Kromun endüstriyel kullanımı Şekil 3.4' de özetlenmiştir (Kimbrough vd., 1999).



Şekil 3.4 Kromun endüstriyel kullanımı (Kimbrough vd., 1999)

4. KROM GİDERME KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Su ve atık sudan krom gidermek için çeşitli arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan yöntemler şunlardır: Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membranla ayırma, ultrafiltrasyon, yüzdürme, elektrikle pıhtılaştırma, çözücüyle özütleme, tortulaştırma, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, toprak akıtma/yıkama, elektro kinetik özütleme, bitkisel ıslah etme, indirgeme, ters ozmoz, diyaliz/elektrodiyaliz, adsorpsiyon/süzme, buharlaştırma, çimentolama, seyreltme, hava ile sıyırma, buharla sıyırma, yumaklaştırma ve çelatlama. Kimyasal çöktürme, geleneksel olarak en çok kullanılan yöntemdir. En sık kullanılan çöktürme işlemleri arasında hidrositle çöktürme, sülfitle çöktürme, karbonatla çöktürme ve fosfatla çöktürme bulunmaktadır. Çöktürmenin mahzuru sulu çamur oluşturmasıdır. Bu da elden çıkarılması gereken bir katı atık teşkil eder. İyon değişimi daha iyi bir seçenek olarak düşünülmektedir. Ancak yüksek işletme maliyeti nedeniyle ekonomik açıdan cazip değildir.

Pek çok ıslah yöntemi, nispeten yüksek krom derişimine (genelde 100 mg/L'den yüksek) sahip olan su/atık sudan krom gideriminde çok daha fazla etkindirler. Çizelge 4.1'de çeşitli arıtma yöntemlerinin üstün ve zayıf yanları özetlenmiştir. Krom gideriminde ilk gelişen yöntem adsorpsiyondur. Biyolojik malzemelerle, mineral oksitlerle, aktif karbonla veya polimer reçinelerle seçici adsorpsiyon büyük yankı uyandırmıştır. Genelde, aktif karbonlar atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan etkin adsorbanlardır.

Çizelge 4.1 Çözelti ıslahında ticari aktif karbon, sentetik iyon değiştirici reçineler ve polisakkarit esaslı adsorbanların üstün ve zayıf yanları (Mohan ve Pittman, 2006)

Adsorban	Üstünlükleri	Zayıf Yanları
Aktif karbon	<ul style="list-style-type: none"> • En etkin adsorban • Çok yüksek yüzey alanı • Gözenekli adsorban • Yüksek kapasite ve yüksek adsorpsiyon hızı • Geniş bir yelpazedeki kirleticileri adsorplamak için harika kapasite • Hızlı kinetik • Yüksek kalitede artılmış atık eldesi 	<ul style="list-style-type: none"> • Pahalı • Kalite yükseldikçe maliyet de artar • Verim kullanılan karbon türüne bağlıdır • Giderim verimini yükseltmek için kompleksleştirici kimyasallar gerekir. • Seçici değildir • Susever maddelerle sorunlar • Dağılmış boya ve tekne boyasında etkin değildir. • Yeniden aktivasyon maliyeti çok yüksektir • Yeniden aktivasyon karbon kaybına neden olur
İyon değiştirici reçine	<ul style="list-style-type: none"> • Çok çeşitli gözenek yapısı ve fizikokimyasal nitelikler • İyi yüzey alanı • Etkin adsorban • Aromatik çözücülere karşı çok iyi seçicilik • Rejenerasyon: Adsorban kaybı yok 	<ul style="list-style-type: none"> • Pahalı • Petrol esaslı hammaddelerden türetilir • Taneciğe duyarlıdır • Verim kullanılan reçine tipine bağlıdır • Tüm boyalar için etkin değildir • pH'a bağımlılık • Sulu kirleticilerle zayıf temas • Suyun ıslatma kabiliyetini artırmak için değişiklik gerektirir

Çizelge 4.1 (Devamı)

Çitosan esaslı malzeme	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük maliyetli doğal polimer • Çevre dostu • Oldukça düşük maliyet • Çok iyi metal ve boya bağlama kapasitesi • Hem seyreltik hem de derişik çözeltilerden zehir gideriminde yüksek verim ve seçicilik; harika difüzyon özellikleri • Yüksek kalitede arıtılmış atık eldesi • Çok yönlü adsorban • Gerektiği zaman kolay rejenerasyon • Çok bol bulunan doğal biyopolimer; pek çok ülkede kolayca bulunabilir • Yenilenebilir kaynak 	<ul style="list-style-type: none"> • Gözeneksiz adsorban • Adsorpsiyon kapasitesi polisakkarit kaynağına ve N-asetilasyon derecesine bağlıdır • Boncuk niteliklerinde çeşitlilik • pH'a bağımlılık • Veriminin artırılması için kimyasal değişiklik gerektirmesi • Temel boyalara karşı düşük ilgi
Nişasta esaslı malzeme	<ul style="list-style-type: none"> • Ekonomik açıdan cazip ve olanaklı olması • Nispeten ucuz kimyasallarla kolayca hazırlanması • Dikkate değer suda şişme kapasitesi • Geniş bir yelpazedeki kirleticileri iyi giderme • Farklı derişimler için önemli seçicilik • Hızlı kinetik • Amfifilik çapraz bağlı adsorban • Çok çeşitli proseslere uygulanabilir olması • Gerektiğinde kolayca rejenere edilmesi 	<ul style="list-style-type: none"> • Düşük yüzey alanı • Sorpsiyon kapasitesini geliştirmek için kimyasal türetme gerektirmesi • Boncuk niteliklerinde çeşitlilik • Adsorpsiyon kolonunda kullanımının sınırlı olması; taneciklerin nitelikleri nedeniyle hidrodinamik sınırlamalar ve kolonda kirlenmenin ortaya çıkması

4.1 Aktif Karbonlar

Aktif karbonlar, ticari aktif karbonlar ve sentetik aktif karbonlar olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

4.1.1 Ticari aktif karbonlar

Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonunda pek çok aktif karbon, elde edildiği halde veya kimyasal işlemlerden geçirildikten sonra kullanılmıştır. Huang ve çalışma arkadaşlarının ve diğer grupların bu konuda önemli katkıları olmuştur. Cr(VI)'nın giderimindeki baskın mekanizma, Cr(VI)'nın Cr(III)'e yüzeyde indirgenmesi ve takiben Cr(III)'ün adsorpsiyonudur.

Laboratuvar yapımı yüksek yüzey alanlı (YZA) aktif karbonlar, sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde, ticari karbonlara nazaran daha yüksek sorpsiyon kapasitelerine sahiptirler. Cr(VI) gideriminde en uygun pH, ~3,0'dür. Cr(VI) adsorpsiyonuna hem mikro gözenekler hem de mezo gözenekler önemli katkılarda bulunurlar; ancak desorpsiyon daha çok mezo boyuttaki gözenekliliğe bağlıdır. Dolayısıyla, yüksek mezo boyuttaki gözenekliliğe sahip karbonlar için rejenerasyon daha kolaydır. Cr(VI) adsorpsiyon mekanizması üzerinde durulmamıştır (Mohan ve Pittman, 2006).

Huang ve Wu [3] göstermiştir ki aktif karbonla (filtratorb 400 (Calgon)) Cr(VI) adsorpsiyonu iki ana arayüz tepkimesiyle gerçekleşmektedir: adsorpsiyon ve indirgenme. Cr(VI) adsorpsiyonu pH 5,0–6,0 arasında zirve noktasına ulaşmıştır. Karbonun tanecik boyutu ve siyanürün varlığı krom giderim miktarını etkilememektedir. Cr(III), Cr(VI)'ya nazaran daha az adsorplanabilir. Özgül kimyasal etkileşimin serbest enerjisi (ΔG^{kim}), Gouy–Chapman–Stern–Grahame modeliyle hesaplanmıştır. Cr(VI) ve CN için ΔG^{kim} sırasıyla, $-5,57.RT$ ve $-5,81.RT$ 'dir. Bu değerler, Cr(VI) ve CN adsorpsiyonunun miktarını etkilemek için yeterince büyüktür. $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$, Cr(VI)'nın yüzeyle etkileşim halinde bulunan başlıca türleridir.

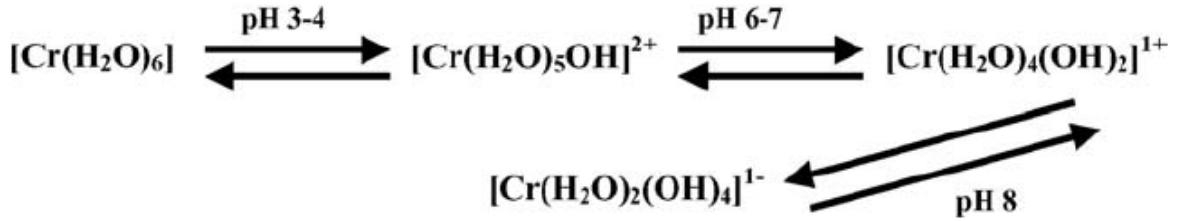
Rivera-Utrilla ve Sanchez-Polo (2003), ozonlaştırılmış aktif karbon dizileri kullanarak [carbon F, carbon F10, carbon F120 (Calgon Carbon Corp.)] oksijenli yüzey gruplarının Cr(III) sorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Oksitlenmiş karbonun adsorpsiyon kapasitesi, özgün karbondan daha büyüktür. Buna sebep olan etken, yüzeyde oluşmuş olan oksijen gruplarının iyonlaşması ve aktif karbon yüzeyi ile metalik katyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırmasıdır. pH 2,0'de neredeyse tüm Cr(III), Cr^{3+} katyonu (heksahidrat) halinde bulunurken; pH 12,0'de $Cr(OH)_4^-$ anyonu halinde bulunur. Adsorpsiyon izotermelerinin elde edildiği pH 6,0'da baskın olan türler şunlardır: $Cr(OH)^{2+}$ (%60,61) ve

$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (%38,24). Pozitif yüzey yük yoğunluğuna sahip basit karbonlarda katyonik Cr(III) türlerinin adsorpsiyonu, $\text{C}\pi$ -katyon etkileşimleriyle açıklanmaktadır. Bu işlemlerde, $\text{C}\pi\text{-H}_3\text{O}^+$ (metalik katyonlarla etkileşimdeki proton) baskın rol oynamaktadır. Karbon örneklerinin pH_{SYN} (sıfır yük noktası) değerlerine göre pH 6,0'daki ortalama yüzey yük yoğunluğu pozitif (carbon F), yaklaşık sıfır (carbon F10) veya negatiftir (carbon F120). Karbonla Cr(III) türleri arasındaki elektrostatik çekim ve adsorpsiyon kapasitesi şu sırayla artmaktadır: $\text{F} < \text{F10} < \text{F120}$.

Park ve Jang (2002) hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ile işlem görmüş aktif karbonlarla Cr(VI) indirgenmesini incelemişlerdir. Yüzeyin pH'ı ve asit-baz değerleri ölçülmüş; FT-IR ve X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizleri yapılmıştır. Gözeneklilik, 77 K'de N_2 adsorpsiyonuyla belirlenmiştir ($\text{N}_2/77\text{K}$). Cr(VI)'nın adsorpsiyonu ve indirgenmesi, hem mikro gözenekli yapıya hem de yüzeyin işlevselliğine bağlıdır. Cr(VI), asitle işlem görmüş aktif karbonlarla çok daha etkin biçimde adsorplanmıştır. Ancak, bazla işlem görmüş aktif karbonlar Cr(VI) adsorpsiyonunda pek verimli olmamıştır. Bunun sebebi özgül yüzey alanındaki azalma olabilir. Fluka karbonları (100–150 μm tanecik boyutu; 1100 m^2/g özgül yüzey alanı), tetrabütülamonyum iyodür (TBAİ) ve sodyum dietil ditiyokarbamatın (SDDK) yüzeyde sabitlenmesi ile değişikliğe uğratılmışlardır. Bu karbonlar bakır, çinko, krom ve siyanür gideriminde kullanılmıştır. TBAİ (417 $\mu\text{mol/g}$) ve SDDC (295 $\mu\text{mol/g}$) adsorplanmıştır. TBAİ ve dietil dithiocarbamate ile işlem görmüş karbonlar, işlem görmemiş karbonlardan daha fazla CN^- , Cu, Zn ve Cr adsorplanmışlardır.

Oksitlenmiş karbonlarda Cr(III) giderimi artarken Cr(VI) giderimi azalmaktadır. Bunun sebebi karbon yüzeyindeki asidik gruplardır. Gazdan arındırılan karbonlarda bu asidik gruplar da giderildiğinden Cr(III) giderimi azalmakta, Cr(VI) giderimi ise artmaktadır. Asidik yüzey grupları Cr(III) adsorpsiyonunu artırmakta, Cr(VI) adsorpsiyonunu ise önlemektedir. Krom iyonları iyonlar sulu çözeltilerde $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ şeklinde bulunurlar. Yapıdaki bu su molekülleri hidroksil iyonlarıyla yer değiştirirler. Değişen molekül sayısı Şekil 4.1'de görüldüğü gibi çözeltinin pH'ına bağlıdır. pH değişimleri, asidik karbon-oksijen yüzey gruplarının miktarındaki değişimden kaynaklanmaktadır. Bu da kromik iyondaki pozitif yük miktarını değiştirmektedir. Oksidasyon sonucu yüzey negatif yükünün değişimi ve çözeltideki Cr(III) iyonlarının pozitif yükündeki değişim Cr(III) adsorpsiyonunu desteklemektedir. Çünkü, karbon yüzeyi ile çözeltide bulunan krom iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvveti artmaktadır. Gaz giderimi, elektrostatik çekim kuvvetini ve dolayısıyla da Cr(III) adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Yüzeydeki tüm oksijen bileşikleri ısı yolla, 950 $^\circ\text{C}$ 'de gaz

giderimiyle uzaklaştırıldığında neredeyse hiç Cr(III) adsorplanmamaktadır.



Şekil 4.1 pH'a karşı sudaki Cr(III) türleri (Mohan ve Pittman, 2006)

Ticari aktif karbonlar HNO_3 ile muamele edilerek yüzeylerinde oksijen grupları oluşturması sağlanmıştır. Sonra oluşan bu bileşiklerden bazılarını elemek için N_2 altında 873 K'e kadar ısıtılmıştır. Adsorpsiyonda kullanılmış olan her üç numune de Cr(III) ve Cr(VI)'yı çok iyi gidermiştir. Leyva-Ramos vd. pH 2,0–6,0 arasında ticari aktif karbonlarda Cr(III) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. $\text{pH} < 2,0$ iken Cr(III) adsorplanmamış ve $\text{pH} > 6,4$ olduğunda ise Cr(III), Cr(OH)_3 şeklinde çökmüştür. En yüksek adsorpsiyon değerine pH 5,0'de ulaşılmıştır. Sıcaklık 25 °C'den 40 °C'ye yükseldiğinde adsorpsiyon kapasitesi de yaklaşık olarak %20 artmıştır. İki adet ticari tanecikli (granular) aktif karbonla (TAK) kesikli ve sürekli akışlı sistemlerde Cr(VI) giderimi araştırılmıştır. pH 4,0'den 7,5'a artarken Cr(VI) giderimi azalmıştır. Deney sisteminden çözünmüş oksijenin (ÇO) giderimi TAK verimini artırmış; ancak TAK'lerin indirgenlerle (demir(II) veya ditiyonit) ön işlenmesi Cr(VI) giderimini artırmamıştır. Kullanılan karbonların rejenerasyonu için önce 0,01 M dibezik potasyum fosfatla dengelenir ve adsorbe olmuş olan Cr(VI) giderilir. Sonra 0,02 N sülfürik asitle yıkanarak çökmüş ve adsorbe olmuş olan Cr(III) giderilir.

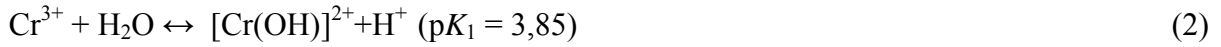
Hindistancevizi kabuğu, tahta ve kömür tozu esaslı aktif karbonlarla sudan Cr(VI) giderimi incelenmiştir. Hindistancevizi kabuğu ve kömür tozu aktif karbonları, H-tipi karbon yüzeyinde protonlanmış hidroksil gruplarına sahipken; tahta esaslı aktif karbon iyonlaşmış hidroksil gruplarına sahiptir (L-tipi karbonlar). Tahta esaslı aktif karbon için en uygun pH, 2,0 iken hindistancevizi kabuğu ve kömür tozu aktif karbonları için en uygun pH ~3,0–4,0 olmuştur (Mohan ve Pittman, 2006). Babel ve Kurniawan (2004) Cr(VI) gideriminde hindistancevizi kabuğu odunkömürünü (HKO) ve ticari hindistancevizi kabuğu aktif karbonunu (TAK) araştırmışlardır. HKO ve TAK'nin yüzeyleri çitosan ve/veya yükseltgen maddelerle (sülfürik asit ve nitrik asit gibi) farklılaştırılmıştır. Yükseltgenen adsorbanların verimi artmıştır. Nitrik asitle yükseltgenen HKO ve TAK'nin Cr adsorplama kapasitesi

(HKO: 10,88 mg/g, TKA: 15,47 mg/g), sülfürik asitle yükseltgenenden (HKO: 4,05 mg/g, TKA: 8,94 mg/g) ve çitosanla kaplanmış HKO'dan (ÇKHKO: 3,65 mg/g) daha fazladır. Krom giderimi sırasında aşağıdaki fizikokimyasal etkileşimlerin gerçekleştiği varsayılmaktadır:



Burada (-COOH) HKO yüzeyinin işlevsel grubunu gösterir ve n tepkime bileşeni katsayısı olup metal iyonunun yükseltgenme basamağına bağlıdır. M^{n+} ve H^+ sırasıyla Cr(III) ve hidrojen iyonlarıdır.

Dolayısıyla, Cr(VI) oksianyonlarının indirgenmesi, asidik çözeltilerde büyük miktarda proton harcanmasıyla gerçekleşir. Bu da Cr(VI) gideriminde H^+ 'nin oynadığı rolü kesinlikle desteklemektedir. Ayrıca Cr(VI)/Cr(III) redoks potansiyelinin çoğunlukla pH'a bağlı olduğu bildirilmiştir. $pH \approx 1,0$ iken $E^0 \approx 1,3V$ ve $pH \approx 5,0$ iken $E^0 \approx 0,68V$ 'dir. Buna göre, yükseltgenin redoks potansiyelini artırmak, yükseltgenmenin yüzeyin çok daha dirençli işlevselerine doğru yayılmasını sağlar. Sentetik atık suyun pH'ı 5,0-6,0 arasındadır; Cr(III) bu pH'da daha çok $[Cr(OH)]^{2+}$ şeklindedir. Cr(III)'ün hidrolizi aşağıdaki gibidir:



Cr(III)'ün HKO'daki karbon yüzeyine adsorpsiyonunu kontrol eden ikinci mekanizma şu şekildedir:



Burada A, HKO'nun asidik yüzeyindeki adsorpsiyon bölgesini gösterir.

Bu iki denklemi birleştirilerek Cr(III)'ün toplam adsorpsiyon tepkimesi elde edilir:



Nötr pH değerlerinde seyreltik çözeltilerden farklılaştırılmış aktif karbonlara Krom(VI) adsorpsiyonu sağlanmıştır. Beklendiği gibi, çalışılan aktif karbonda krom tutulmasının prensibi, Cr(VI)'nın Cr(III)'e yüzeyde indirgenmesi olmuştur. Yükseltgeyici bileşenler, karbondaki Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesini değiştirmiştir. Sudan ticari aktif karbonla Cr(VI) giderimi, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ve adsorpsiyonla gerçekleşmiş, baskın olarak Cr(VI) türleri adsorplanmış, Cr(III) türleri az adsorplanmıştır (Mohan ve Pittman, 2006).

4.1.2 Sentetik aktif karbonlar

Tahtadan elde edilmiş olan aktif karbonlarla (AK) sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi incelenmiştir (Khezami ve Capart, 2005). KOH ile aktive edilmiş karbonla, H₃PO₄ ile aktive edilmiş ticari karbon (Acticarbone CXV) kullanılmıştır. En iyi Cr(VI) giderimi pH 3,0'de gerçekleşmiş ve her iki adsorban için de sıcaklıkla birlikte artmıştır. KOH ile aktifleştirilmiş karbonun Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi Acticarbone'dan daha fazla olmuştur. Uygun adsorpsiyonun düşük pH'da olmuş olmasının nedeni, negatif yüzey yüklerinin hidrojen iyonunun aşırısıyla nötrleşmesindedir. Bu durum hidrojen kromat iyonlarının (HCrO₄⁻) difüzyonunu ve sonrasında adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. HCrO₄⁻, pH 1,0 ile 4,0 arasında baskın olan Cr(VI) anyonudur. Bu iyon karbon yüzeyinde öncelikli olarak adsorplanmıştır. Negatif yükler, gözenek yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe olmuş olan bazik oksijenli fonksiyonellerden kaynaklanmış olabilir. Asidik koşullarda, aktif karbon varlığında Cr(VI) Cr(III)'e indirgenmiş olabilir. Yazarlar baskın mekanizmayı araştırmada yetersiz kalmışlardır.

Bir tarım atığı olan "Terminalia arjuna" cevizlerinden çinko klorürle kimyasal aktivasyon yapılarak çeşitli aktif karbonlar hazırlanmış; sudan Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. En önemli kimyasal aktivasyon etkeni, "aktivasyon edici/başlatıcı" (g/g) oranıdır. 500 °C'de 1 saat karbonizasyondan sonra, kimyasal oran 3 yapılarak yüksek yüzey alanı (1260 m²/g) elde edilmiştir. İzoterm denge verileri hem Langmuir hem de Freundlich modellerine uymaktadır. En yüksek Cr(VI) giderimi pH 1,0'de elde edilmiştir. Yazarlar baskın Cr(VI) adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada yetersiz kalmışlardır.

Sudan Cr(VI) giderimi için "Corylus avellane" türü hindistan cevizi kabuğundan aktif karbon elde edilmiştir. En iyi Cr(VI) adsorpsiyonu pH 1,0–2,0 arasında gerçekleşmiştir. Langmuir modeli kullanılarak hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 1,0'de 170 mg/g'dır. Asidik koşullarda Cr(VI), Cr(III)'e indirgenir. Kızılcık, kayısı çekirdeği (KÇ) ve badem kabuğundan (BK) elde edilen aktif karbonlar sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. En uygun pH 1,0 olmuştur. Çeşitli aktif karbonların sorpsiyon kapasiteleri bildirilmemiştir.

Kağuşuk ağacı talaşı, talaş ve okalipütüs talaşından aktif karbon elde edilmiştir. Talaş karbonları nitelendirilmiş ve Cr(VI) ve Cr(III) gideriminde kullanılmıştır (Mohan ve Pittman, 2006). Karthikeyan vd. (2005) "Hevea brasiliensis" (kağuşuk ağacı) talaşından elde edilen aktif karbondaki Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. En iyi Cr(VI) giderimi pH 2,0'de

gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon denge verilerini tanımlamada Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon asidik pH'larda gerçekleşmiştir. Bu da göstermiştir ki yüzey H^+ iyonu derişimindeki artış, yüzeyle kromat iyonları arasında kuvvetli bir elektrostatik çekim oluşturmaya neden olmuştur. İndirgenen Cr(III) dikkate alınmamıştır. Bishnoi vd., talaş aktif karbonuyla düşük pH'da (2,0) kromun iyi giderilmesinin sebebinin Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi olduğunu belirtmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi verilmemiştir.

Okaliptüs talaşı CO_2 ile aktif karbona dönüştürülmüştür. Bu karbonlar sonra derişik (ağ. %70) HNO_3 ile $80\text{ }^\circ C$ 'de muamele edilmiş ve elde edilen uygun oksitlenmiş karbonlar Cr(III) gideriminde kullanılmıştır. HNO_3 oksidasyonu, oksijenli yüzey gruplarını önemli ölçüde artırarak Cr(III)'ün tutulmasını kolaylaştırmıştır. Sıcaklığa bağlı desorpsiyon yönteminde CO ortaya çıkaran, asidik olmayan diğer fonksiyonel gruplar da Cr(III) giderimine katkıda bulunmuştur. Aktif karbonun oksidasyonu sonucu ortalama mikro gözenek genişliğinde azalma olmasına rağmen, adsorpsiyonun önemli bir kısmı mikro gözeneklerde gerçekleşmiştir.

Casurina equisetifolia yaprakları karbonize edilmiş ve sonra sülfürik asitle (1:1), fosfat tuzuyla (%10) veya çinko klorürle (%25) aktive edilmiştir. Bu aktif karbonları elde etmek için farklı sıcaklıklar uygulanmıştır. Bu karbonlar daha sonra Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. Elde edilen veriler Freundlich modeline uymuştur. Adsorplanan krom önce alkali sonra asitle %65–80 oranında desorbe edilmiştir. Karbon geriçevirimi sorpsiyon veriminde herhangi bir değişiklik olmadan yapılabilmektedir. Pirinç kabuğu esaslı aktif karbonlar hazırlanmış, aktive edici olarak KOH ve NaOH kullanılmıştır. KOH ile hazırlanan gözenekli karbonun yüzey alanı ($3000\text{ m}^2/g$), NaOH kullanılarak hazırlanan karbonunkinden ($2500\text{ m}^2/g$) daha geniştir. Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi düşük pH'da göz önüne alınmamıştır. Ne veriler Langmuir/Freundlich eşitlikleriyle modellenmiş ne de en yüksek sorpsiyon kapasiteleri (tek tabaka) belirlenmiştir. Pirinç kabuğu esaslı aktif karbon (PKAK) ve Calgon F-400 kullanılarak krom giderimi araştırılmıştır. Sadece F-400 ile krom başarılı bir şekilde giderilmiştir.

Deri, zeytin çekirdeği ve badem kabuğundan farklı aktivasyon yöntemleriyle toz ve tanecik yapıda çeşitli aktif karbonlar üretilmiştir. Bu karbonlar Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. Aktif karbonların gözenekli yapısı $N_2/77\text{ K}$ ve metilen mavisi/298 K adsorpsiyonuyla nitelendirilmiştir. pH'ın ve başlangıç Cr(VI) derişiminin artmasıyla birlikte Cr(VI) adsorpsiyonu da artmıştır. $pH < 1,0$ 'de Cr(VI)'nın giderilmesi Cr(III)'e indirgenmesi

vasıtasıyla gerçekleşmiştir. pH düştükçe indirgenme eğilimi de artmıştır. Adsorpsiyon ve indirgenmenin miktarı, aktif karbonların hazırlanma şekline ve gözenekli yapısına bağlıdır. Fiziksel aktivasyon en iyi verimi sağlamaktadır. Atık araba lastiğinin piroliz/aktivasyonu, talaşın piroliziyle üretilen karbonlu adsorbanlarla ve ticari karbonla (F400) Cr(VI) giderimi araştırılmıştır. Piroliz 20 °C/dak ısıtma hızıyla yapılmış, 2 saat içinde piroliz sıcaklığına (900 °C) ulaşılmıştır. Pirolizden sonra elde edilen ürün CO₂ ile 900 °C'de 2 saat aktive edilmiştir. Talaş 650 °C'de, araba lastiği ile aynı koşullarda piroliz edilmiştir. Tüm karbonlar için en yüksek adsorpsiyon pH 2,0'de gerçekleşmiştir; çünkü Cr(VI) pH 1,0 ve 4,0 arasında baskın olan HCrO₄⁻ halinde adsorplanmıştır. Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi göz önüne alınmamıştır. Elde edilen sorpsiyon verileri Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiştir.

Cr(III) gideriminde, doğal organik atıkların karışımından hazırlanan aktif karbonlar ve ticari karbon (Norit) kullanılmıştır. Benzer koşullarda (30 °C'de, sırasıyla 1,09 ve 1,01 mmol/g) karıştırılmış atıktan elde edilen aktif karbonun giderdiği toplam krom, Norit aktif karbonundan daha fazladır. pH 3,7'deki adsorpsiyon mekanizması şu şekilde gerçekleşmiştir: Sudaki krom iyonu hızla iyon değişimi ile tutulmuş, sonra yüzey hidrolizi ve yavaş kimyasal sorpsiyon ve/veya dış-küre kompleksleşmesi oluşmuştur. İlk hidrolitik türler zamanla belki iç-küre kompleksine dönüşmektedirler (Mohan ve Pittman, 2006). İnek gübresi aktif karbonuyla sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi sağlanmıştır (Das vd., 2000). İnek gübresi karbonize edilmiş ve derişik H₂SO₄ ile muamele edilip 120 °C'de 24 saat ısıtılarak aktive edilmiştir. Bu karbon, düşük pH'da (<3,5) yapay sulu çözeltide 5 ppm düzeyinde bulunan Cr(VI)'nın ~%90'ını gidermiştir. Adsorpsiyon mekanizması araştırılmamıştır.

Grafit elektrot arkı ile inert atmosferde üretilen aktif karbon sudan Cr(VI) ve Cr(III) gideriminde kullanılmıştır (Lalvani vd., 1998). Bu karbon Cr(VI) anyonlarını seçici olarak çözeltiden giderirken farklı pH'daki çözeltilerdeki [Cr(III)]'ü hemen hemen hiç tutmamaktadır.

Siyah ambalaj kağıdı çözeltisinden çöktürülerek elde edilen ve H₃PO₄ emdirilen ligninin pirolizi ile yüksek BET yüzey alanına ve iyi gözenekliliğe sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. Bu lignin türevi karbonlar Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. 1 ile 3 arasında H₃PO₄/lignin (ağ./ağ.) emdirme oranı ve 350–600 °C arasında aktivasyon sıcaklığı kullanılmıştır. Yüksek aktivasyon sıcaklıkları ve emdirme oranları gözenek yapısını genişletmekte ve mezo gözenekliliğin artmasını sağlamaktadır. Krom giderimi için aktif karbon hazırlamada en iyi işlem koşulları, emdirme oranı ~2 ve aktivasyon sıcaklığı yaklaşık 425 °C olarak tavsiye edilmiştir.

4.2 Ucuz Adsorbanlar

4.2.1 Tarımsal yan ürünler ve tohumlar

Tarımsal atıklar sudan Cr(III) ve Cr(VI) gideriminde adsorban olarak kullanılmışlardır. Yaygın olarak kullanılan tarımsal yan ürünlerden bazıları şunlardır: Talaş, hindistancevizi lifi özü, saman, kabuklar, yaprak küfü, buğday kepeği, mantar tozu, meyve sakızı tozu, şekerpancarı küspesi, pirinç kepeği, pirinç kabuğu, ağaç kabuğu ve fındık kabuğu.

Cr(VI) gideriminde Tamarindus indica tohumları (TT), ezilmiş hindistancevizi kabuğu (HK), badem kabuğu (BK), yerfıstığı kabuğu (YK) ve ceviz kabuğu (CK) kullanılmıştır. Cr(VI) sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla (TT)>(CK)>(BK)>(YK)>(HK) şeklindedir. TT ile Cr(VI) sorpsiyonu pH'ın artmasıyla artmış, yüksek iyonik şiddette ise biraz azalmıştır. TT ile Cr(VI) giderimi kimyasal sorpsiyonla gerçekleşmiştir. Cr(VI) yüklü TT'den Cr(VI) desorpsiyonu damıtık su ve HCl'den ziyade NaOH ile tam olarak sağlanmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonunun, kromat anyonlarının adsorplanması şeklinde mi yoksa düşük pH'da indirgenen Cr(III)'ün adsorplanması şeklinde mi olduğu bilinmemektedir. Son zamanlarda, krom gideriminde bagas, kömürleşmiş pirinç kabuğu, aktifleşmiş mangal kömürü ve ökaliptus kabuğu (ÖK) denenmiştir. ÖK en yüksek Cr(VI) giderim kapasitesini sağlamıştır. En yüksek Cr(VI) adsorpsiyonu pH 2,0'de gerçekleşmiştir. Atıktaki Cr(VI) derişiminin 250 mg/L olduğu durumda sorpsiyon kapasitesi 45 mg/g olmuştur.

N-(3-kloro-2-hidroksipropil) trimetilamonyum klorürle quaternize edilen soya fasülyesi kabuğunun anyon değiştirme özellikleri kuvvetli alkali ortamda incelenmiştir. Bu farklılaştırmayla kabuklar anyon değiştiriciye dönüştürülmüştür. Farklılaştırılan kabuklar, ham kabuklara nazaran çok daha fazla anyon tutmuştur.

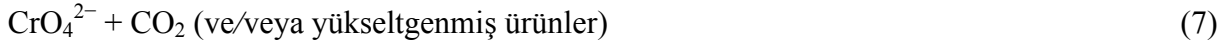
Ham pirinç kepeği sulu çözeltilerden krom ve nikel adsorplamıştır. Kapasiteler Freundlich izotermi kullanılarak hesaplanmıştır. Havuç artığı ile sulu çözeltilerden Cr(III), Cu(II) ve Zn(II) giderilmiştir. Bu lignoselülozik atıklar özgün meyvenin ağırlıkça %12'ye kadarını içermiştir. Metal katyonları karboksilik asit ve fenolik gruplarca bağlanmıştır. Freundlich ve Langmuir modelleri Cr(III), Cu(II) ve Zn(II)'nin sorpsiyon dengesini açıklamıştır. Adsorpsiyon mekanizmasından bahsedilmemiştir.

Şeker pancarı küspesinin demir(III) hidroksit ile yüklenmesiyle elde edilen bir adsorban Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. Şeker pancarı küspesi sabunlaşma, demir(III) klorür emdirme, hidrolizleme ve ısıtma işlemlerine tabi tutulmuştur. Cr(VI) adsorpsiyonu ve

Cr(III)'e indirgenmesi şeker pancarı küspesi esaslı malzemelerle gerçekleşir. Cr(VI) küspeden süzülen organik malzemeyle tepkimeye girerek Cr(III) üretir. Aşağıdaki indirgenme mekanizması öngörülmektedir:

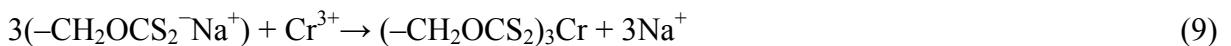


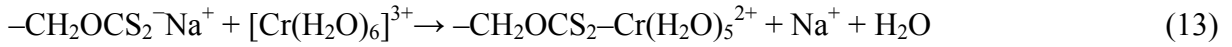
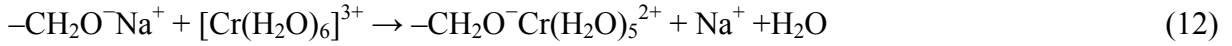
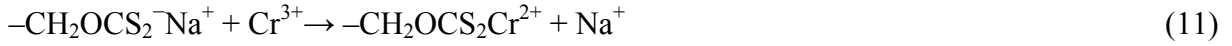
ya da



Sudan Cr(VI) gideriminde talaş, pirinç kabuğu, hindistancevizi lifi özü, mangalkömürü ve vermikülit kullanılmıştır. Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri şöyledir: talaş = hindistancevizi lifi özü > pirinç kabuğu > mangalkömürü ve vermikülit. Kromat anyonları ile indirgenen Cr(III)'ün her ikisi de adsorplanmış ancak Cr(VI) ve Cr(III)'ün miktarları belirlenmeye çalışılmamıştır. Kereste sanayinin atıklarından olan Hindistan gül ağacı talaşı formaldehit ve sülfürik asitle muamele edilip Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılmıştır. En yüksek giderim başlangıç pH'ı 3,0 olduğunda gerçekleşmiştir. Ne sorpsiyon kapasitesi ne de sorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verilmiştir.

Alkali ile işlem görmüş saman (AİS) ve çözünmeyen saman ksantatı (ÇSK) ile ağır metal giderimi araştırılmıştır. %4,1 toplam kükürt içeren, çözünmeyen saman ksantatı ayrıca çeşitli metal iyonlarının eşzamanlı gideriminde kullanılmıştır. Alkali ile işlem görmüş saman ve saman ksantatının potansiyometrik verileri polifonksiyonelliklerini doğrulamıştır. ÇSK'nın nüfuz yansıma IR (DRIFT) spektrumu tipik ksantat piklerini vermiştir. Sulu çözeltilerden AİS ve ÇSK ile Cr³⁺ giderimi Langmuir modeline uymuş, her iki malzeme de kromun %80'den fazlasını gidermiştir. Kromat ve dikromatın gözenek adsorpsiyonu yüzey adsorpsiyonundan daha fazladır. ÇSK üzerine yapılan ayrıntılı spektroskopik (DRIFT ve EPR) ve sodyum salma çalışmaları göstermiştir ki Cr³⁺, alkoksit veya ksantat grubu içeren bir adsorpsiyon-değişim mekanizmasıyla giderilmiştir. Ksantat grupları, sulu Cr³⁺ komplekslerini özdeş olmayan monosülfür çelatlama ile bağlamaktadır. Cr³⁺ ile etkileşimde AİS ve ÇSK'daki bazik gruplar da rol oynamaktadır. İyon değişimi yoluyla Cr³⁺ giderimi aşağıdaki tepkimelere göre gerçekleşmektedir:





Değiştirilen her Cr^{3+} için, 3 eşdeğer Na^+ çözeltiliye geçmektedir (Eşitlik (13)). Değiştirilen her Cr^{3+} için, bir eşdeğer Na^+ açığa çıkmıştır (Eşitlik (14) ve (15)). Ancak, AİS ve ÇSK için değişim oranı yaklaşık 1'dir. Bu da göstermektedir ki değişim Eşitlik (14) ve (15)'e göre gerçekleşmektedir. Eğer Cr^{3+} 'ün sulu çözeltide $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ şeklinde bulunduğu düşünülürse Eşitlik (14) ve (15), Eşitlik (16) ve (17) şeklinde yazılabilir. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $-\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ ya da $-\text{CH}_2\text{OCS}_2^-\text{Na}^+$ 'nın katılmasıyla dikatyonik sulu bir tür halinde değiştirilmiştir (Mohan ve Pittman, 2006).

Polimer-aşılınmış talaş sentezlenmiş ve sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır (Raji vd., 1998). Bilinen adsorban miktarı ve başlangıç derişimi için herhangi bir anda giderilen Cr(VI) yüzdesini belirlemek için deneysel bir bağıntı elde edilmiştir. Diğer iyonların Cr(VI) sorpsiyonuna çok az etkisi olmuştur. Veriler Freundlich modeline uymuştur. Adsorban, 0,2 M NaOH ve 0,5 M NaCl kullanılarak etkin biçimde rejenere edilmiştir. Adsorpsiyondaki değişkenlik, adsorbanın asidik pH'da aynı anda bulunan farklı Cr(VI) türlerine ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) gösterdiği ilgiyle açıklanabilmiştir. pH 8,0'in üzerinde sadece CrO_4^{2-} kararlıdır. pH 3,0–6,0'ya düştüğünde denge, toplam denge tepkimesine göre dikromat yönünde değişir:

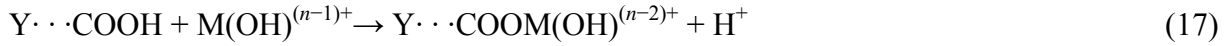
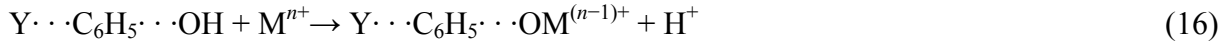


Düşük pH değerlerinde $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ve $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ türleri oluşur. Kısacası, pH'daki azalma sonucu daha polimerize krom oksit türleri oluşur.

Sorpsiyonun en yüksek verimde gerçekleştiği pH'da (pH 3,0) baskın türler HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ olmuştur. Şöyle ki, HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, polimer-aşılınmış talaşta bulunan ikincil $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ grubundaki Cl^- ile çok daha kolay değiştirilmektedir. Çok asidik pH'larda (pH<2,5) $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ve $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ iyonları da oluşmuştur, ancak bu iyonların adsorban yüzeyindeki Cl^- iyonlarıyla değişimi zor olmuştur. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür.

Cr(VI) gideriminde akçaağaç talaşı da kullanılmıştır [101]. pH 3,0-10,0 arasında adsorpsiyon artmıştır. Sorpsiyon, adsorbanın pH_{SYN} 'ına (sıfır yük noktası) göre açıklanmıştır. Talaşın pH_{SYN} 'ı 6,0'dır. Adsorbanın yüzey yükü $\text{pH}<6,0$ olduğunda pozitifdir. $\text{pH}<\text{pH}_{\text{SYN}}$ olduğunda

baskın metal türleri $[M^{n+}$ ve $M(OH)^{(n-1)+}]$ pozitif yüklenir. Bu nedenle, metallerin pH 2,0 ve 6,0 arasında giderimi bir H^+-M^{n+} değişimi işlemidir. Talaşta özel adsorpsiyon olabilecek bölgeler, H^+ iyonu kaynağı olan gruplar ($\cdot\cdot\cdot C_6H_5\cdot\cdot\cdot OH$ ve $\cdot\cdot\cdot COOH$ fonksiyonel grupları) içerirler. Bu bölgelerde protonlar katyonlarla değiştirilebilir:



“Y” yüzeyi simgelemektedir. Adsorpsiyon sadece “ $\cdot\cdot\cdot COOH$ ” ve fenolik “ $-OH$ ” gruplarına bağlı değildir. Başka bölgeler de katılmaktadır. Asidik bir ortamda talaşın amid grupları protonlanır ve net pozitif yüzey yükü oluşturur. Yüzey protonları ayrıca pozitif yüklü türlerle değiştirilir ve metal iyonu bağları oluşur. $pH > pH_{SYN}$ olduğunda adsorpsiyonda küçük bir artış olmuştur. Tutulan türler hâlâ pozitif yüklüken yüzey negatif yüklü hale gelir. Böylece, tutulanla adsorban arasındaki elektrostatik çekim, metal iyonunun adsorpsiyonuna sebep olmaktadır. Düşük pH’larda yüksek derişimdeki protonla M^{2+} iyonları adsorpsiyon bölgeleri için yarış halindedir. Bu da metal iyonunun sorpsiyonunu düşürür. Bununla beraber yüksek pH’larda adsorpsiyonda meydana gelen azalma, çözünür hidroksil komplekslerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde fosfatla işlem görmüş ve görmemiş talaş kullanılmıştır. pH aralığı 2,0’den düşük olduğu durumda ve 8–50 mg/L başlangıç Cr(VI) derişimi için neredeyse Cr(VI)’nın %100’ü giderilebilmiştir. Dahası, sentetik atıklardan ve 50 mg/L Cr(VI) içeren elektrikli kaplama atığından, hem kesikli hem de kolon işlemleriyle Cr(VI)’nın %100 giderimi sağlanabilmiştir. Fosfatla işlenmiş talaşta adsorplanan Cr(VI), 0,01 M sodyum hidroksit kullanılarak %87 oranında geri kazanılmıştır.

Karboksilatlı poliakrilamit aşılınmış talaşın demir(III) kompleksinin sulu çözeltiden Cr(VI) gideriminde oldukça etkin olduğu bulunmuştur. Kağuşuk ağacının (*Hevea brasiliensis*) talaşı poliakrilamitle aşılınmıştır. Yaklaşık 20,0 g kurutulmuş talaş (1); 5,0 g N,N'-metilenbisakrilamit (2) ve peroksidisülfat (2,0 g) içeren 300 mL çözeltiyle muamele edilmiştir. Sonra, 7,5 g akrilamit (3) eklenmiş ve karışım 70 °C’de geri akıtılmıştır. Poliakrilamit aşılınmış talaş (PAT) suyla yıkanmış ve 80 °C’de kurutulmuştur. İstenen karboksilat-fonksiyonelleştirilmiş polimer, PAT’ın önce etilendiaminle $[(en)_2]$ toluende ve sonrasında sukkinik anhidritle 1,4-diokzanda pH 4,0’de geri akıtılması ile üretilmiştir.

göstermiştir ki KST'nin ısı kararlılığı, metal iyonu adsorpsiyonu nedeniyle artmıştır.

Hindistancevizi lifi özünün katı atığında Co(II), Cr(III) ve Ni(II) adsorpsiyonu, hem tek bileşenli hem de çok bileşenli sistemlerde incelenmiştir. En yüksek krom giderimi pH 3,3'de gerçekleşmiştir. Veriler Freundlich'den daha çok Langmuir modeline uymaktadır. Hindistancevizi lifi özünün en yüksek kapasitesi 11,56 mg Cr/g olmuştur. Sulu çözeltilerden kesikli sistemle Cr(VI) gideriminde, zincir sonunda $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ fonksiyonel grubu taşıyan, aminle değiştirilmiş poliakrilamit aşılansız hindistan cevizi lifi özü ($\text{PAH}\ddot{\text{O}}-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$) de incelenmiştir. Hindistancevizi lifi özünün poliakrilamitle aşılansız, adsorbanın ısı kararlılığını ve $\text{PAH}\ddot{\text{O}}-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 'ün ısı bozunmasının görünür aktivasyon enerjisini artırmıştır. Adsorbanın kristal yapısı ve biçimi XRD ve SEM ile incelenmiştir. $\text{PAH}\ddot{\text{O}}-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 'deki kristal bölgelerdeki azalma, aşılansız zincirin gerilim kuvvetinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu da aşılansız zincirin serbest hareketliliğini artırır. En yüksek Cr(VI) adsorpsiyonu (%99,4; 12,43 mg/g); 25,0 mg/L başlangıç Cr(VI) derişiminde, 30 °C'de, pH 3,0'de ve 2,0 g/L adsorban derişiminde gerçekleşmiştir. Cr(VI) sorpsiyon kinetiği, yalnız ikinci dereceden kinetik modeliyle açıklanmıştır. 22,7 mg/L Cr(VI) içeren 50 mL elektrikli kaplama sanayi atıksuyunda nicel giderim pH 3,0'de 125 mg $\text{PAH}\ddot{\text{O}}-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ ile gerçekleştirilmiştir.

Bakteriye bağlanmış veya tecrit edilmiş polisakkaritler ağır metalleri bağlayabilirler. İslaninca şişen "ocimum basilicum" tohumları tarımsal kökenli polisakkaritler için doğal hareketsiz bir kaynak olarak kullanılabilmiştir. Tahumlar sert bir iç çekirdek ve pektinli lifçikli bir dış tabakadan oluşur. Tohumları asit, alkali, periyodatla ön işleme veya suda kaynatma, metal bağlama kapasitesini değiştirir. Mekanik dayanım açısından uygulanan işlemlerden en iyisi tohumların suda kaynatılmasıdır. Bu işlem ayrıca en uygun Cr(VI) giderim kinetiğini sağlamıştır. pH 1,5'deki en yüksek adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermine göre 205 (mg Cr/g kuru tohum) olarak hesaplanmıştır. Sorpsiyon Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} ve Na^+ gibi diğer metal iyonlarının varlığından etkilenmemiştir (Mohan ve Pittman, 2006). Daneshvar v.d. (2002) Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinden sonra Cr(III) adsorpsiyonunun gerçekleştiğini bildirmiştir. Cr(VI)'nın Cr(III)'e etkin şekilde indirgenmesi pH<1,0'de gerçekleşmiştir. Cr(VI) ayrıca soya topağında da pH<1'de adsorplanmıştır.

Sentetik ve gerçek elektrikli kaplama atıksularındaki Cr(VI), Fe ile farklılaştırılmış buharla çürütülmüş buğday samanıyla (Fe-BÇBS) giderilmiştir. pH≤3,0'de Cr(VI) giderimi daha fazla olmuştur. Giderim ~%96 oranında gerçekleşmiştir. Sorpsiyon mekanizmasını açıklamaya yönelik herhangi bir girişimde bulunulmamıştır. Cr(VI) gideriminde yün, zeytin topağı, talaş,

çam iğneleri, badem kabuğu, kaktüs tabakaları ve mangalkömürü kullanılmıştır. pH'ın, temas süresinin, metal derişiminin, adsorban doğasının ve derişiminin, giderim prosesinin seçiciliği ve hassasiyeti üzerindeki etkisi incelenmiştir. Cr(VI), HCrO_4^- halinde adsorplanmıştır. Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenip indirgenmediğini kontrol etmek için herhangi bir ölçüm yapılmamıştır. Ayrıca, Cr(III) $\text{pH} \leq 3,0$ 'de adsorplanmamıştır; çünkü pozitif Cr(III) iyonları, adsorban üzerindeki pozitif yüklü aktif merkezlerce uzaklaştırılmıştır. Bu nedenle, Cr(III) adsorpsiyonu pH 5,0'de gerçekleştirilmiştir. Bu pH'da adsorban matrisi üzerindeki negatif yüklü grupların sayısı artmış ve kolumbik çekimin etkisiyle Cr(III) giderimi de artmıştır. Cr(III) adsorpsiyon kapasiteleri bildirilmemiştir.

Eromosele vd. shea butter (*Butyrospermum parkii*) tohumu kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cr(III) gidermişlerdir. Çalkalamanın ve zıt iyonların, sorpsiyon prosesindeki etkisi incelenmiştir. Sorpsiyon çalkalamayla 2 kat artmış ancak çalkalama hızından etkilenmemiştir. Sulu Cr(III) iyonu çözeltilisine izopropanol eklenmesi Cr(III) adsorpsiyonunu zayıflatmıştır. Tohum kabuklarının karboksimetilasyonu Cr(III) adsorpsiyon kapasitesini %60 kadar düşürmüştür. Sharma ve Forster, Cr(VI) ile kirlenmiş atık suyun kolon sisteminde arıtılmasında, biyosorbent olarak yaprak küfünü denemişlerdir. Sonuçlar, bir aktif karbon kolonunkilerle kıyaslanmıştır. Her iki kolon da pH 2,5'da ve 74 mL/dak akış hızıyla çalıştırılmıştır. Yaprak küfünün Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sadece 26 mg/g iken aktif karbonunki 76 mg/g olmuştur. Yaprak küfü Cr(VI)'yı hemen hemen hiç indirgememiş ve çok az Cr(III) derişimine sahip atık üretmiştir. Diğer yandan, aktif karbon kromun çoğunu indirgemmiştir.

Dupont ve Guillon, buğday kepeğinin endüstriyel işlenmesinden elde edilen lignoselülozik substratı adsorban olarak kullanmışlardır. Hava ile kurutulmuş ve kabaca toz hale getirilmiş buğday kepeği (30 g); nişasta, protein ve şekerlerden arındırılmak için 2 mol/L H_2SO_4 ile asit hidrolizine tabi tutulmuştur (1:1 (ağ./ağ.) kuru madde, 100 °C'de 30 dak). Daha sonra, süzmeden sonraki düşük molekül ağırlığındaki lignin bileşenlerini gidermek amacıyla 0,5 mol/L NaOH ile (5:1 kepek/sodyum hidroksit oranı, 24 saat oda sıcaklığında karıştırma) alkali işleme tabi tutulmuştur. Katı, tüm asidik bölgelerin protonlanması için 0,04 mol/L HNO_3 ile karıştırılmış ve sonra pH yaklaşık nötr değerde sabitlenene kadar deiyonize suyla yıkanmıştır. Adsorpsiyon sırasında Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi için çok miktarda proton tüketilmiştir. Kromun indirgenmesi sırasında lignin parçalarının tesadüfi oksidasyonu gerçekleşmiştir. Bu da hidroksil ve karboksil fonksiyonellerinin oluşmasına yol açmıştır. Böylece, indirgenen krom için gerekli olan iyon değiştirici bölgelerinin sayısı da artmıştır.

Asidik ortamdaki en yüksek krom adsorpsiyon kapasitesi ~35 mg/g olmuştur.

Şişe mantarı tozunda Cr(III) biyosorpsiyonu incelenmiştir. Krom, 4 g/dm katı-sıvı oranı kullanılarak 22 °C'de 2 saat içinde 10 mg/dm'den 1,5 mg/dm'nin de altına düşmüştür. Mantara bağlanmış olan kromun %50'si 0,5 mol/dm H₂SO₄ kullanılarak ayrılmış ve mantar, kapasitesini dört biyosorpsiyon/ayırma çevrimi boyunca korumuştur.

4.2.2 Zeolitler

Zeolitler, alkali ve alkalın toprak katyonlarının sulu aluminosilikatlarıdır. Kristal yapıdadırlar ve sınırsız üç boyutlu yapıları vardır. Zeolitler kirlilik kontrolüne karşı artan ilgi ile ele alınmışlardır. Bilinen 30'dan fazla doğal zeolit vardır. Sadece yedi tanesi (mordenit, klinoptilolit, çabazit, eriyonit, ferrierit, fillipsit ve analkime) yeterli kalite ve saflığı gösterdiğinden kullanılabilir. Kesraoui-Ouki vd. doğal zeolitlerin metal içeren atıkların arıtımında kullanımıyla ilgili bir derleme yayınlamıştır. İyon değişimi ile farklılaştırılan zeolitler, çeşitli metal iyonların adsorpsiyonunda kullanılabilirler. Covarrubias vd. zeolit ve aktif karbonla dolu olan kolonlarda Cr(III) giderimini incelemişlerdir. 13× zeolitte Cr(III) değişimi, kütle aktarımı yaklaşımıyla en uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Zeolitte Cr(III) değişiminde baskın olarak taneciğe nüfuz işlemi rol oynamıştır. En uygun pH 3,5'dur. Kolonların karma bir seri halinde kullanılması (aktif karbon + zeolit) giderimi artırmıştır. Genellikle bu durum, çözülmüş organik maddenin (COD) karbon kolonunda adsorplanmasından ve engelleyici iyonların miktarının azalıp kromun alıkoymasının azalmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.3 Nanoteknoloji

Nanogözenekli malzemeler, gözenek çapı 100 nm'den az olan malzemeler olarak tanımlanırlar. Nanogözenekli malzemeler, nano yapılı malzemelerin bir altkümüsi olup eşsiz yüzey, yapı ve hacim özellikleri nedeniyle; iyon değişimi, ayırma, kataliz, sensör, biyolojik moleküler izolasyon ve saflaştırma gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Oldukça küçük boyutları ve büyük özgül yüzey alanları nedeniyle, son on yılda, nanogözenekli malzemelerin eldesi, nitelendirilmesi, işlevselleştirilmesi, moleküler modellenmesi ve tasarımı üzerine pek çok araştırma yapılmıştır. Nano adsorbanlar ayrıca sulu çözeltilerden krom giderilmesinde de kullanılmışlardır (Mohan ve Pittman, 2006).

Hu vd. (2005) atıksudan Cr(VI) giderimi ve geri kazanımı için, nano tanecik adsorpsiyonu ve magnetik ayırmayı birleştiren bir yöntem geliştirmiştir. Var olan sol-jel yöntemi geliştirilerek

maghemit nano tanecikleri üretilmiştir. Dengeye 15 dakika içinde ulaşılmış ve bu başlangıç Cr derişiminden bağımsız olmuştur. En yüksek adsorpsiyon pH 2,5’da gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uymuşlardır. Yaygın olarak birarada bulunan Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , NO_3^- ve Cl^- gibi iyonların rekabeti önemsenmeyecek derecede az olmuştur. Bu da sudaki Cr(VI)’ya karşı seçiciliğini göstermiştir. Maghemite nano tanecikleri altı adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimi boyunca başarılı şekilde kullanılmıştır. Çözeltideki ve tanecik yüzeyindeki krom içeriği analiz edilerek adsorpsiyon sırasında herhangi bir indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. Çözünmüş Cr(VI) difenilkarbazid yöntemiyle tayin edilmiştir. Ortamdaki Cr(III) derişimi ise toplam kromla Cr(VI)’nın farkından hesaplanmıştır. Sulu çözelti halindeki numune yüksek kapasiteli anyon değiştirici kolonuna enjekte edilmiş ve Cr(VI) burada CrO_4^{2-} halinde tutulmuştur. Sonra bir alkalın sulfat türüyle geri kazanılmıştır. Bu ayırmadan sonra difenilkarbazid renk belirteci ayırma sistemine eklenmiştir ve numune fotometrik detektörden akarak geçmiştir. Bu kimyasal Cr(VI) ile renkli bir kompleks oluşturmuş, oluşan bu kompleks 530 nm’de fotoadsorbansla tespit edilmiştir. Cr(VI) bu şekilde tayin edilirken toplam krom ise ICP ile tayin edilmiştir. Cr(VI) derişimi daima toplam kroma eşit çıkmıştır (Çizelge 4.2). Bu da kromun çözeltideki yükseltgenme basamağının adsorpsiyondan sonra asla değişmediğini göstermiştir. Bu sonuç, baskın mekanizmanın Cr(VI)’nın Cr(III)’e indirgenip sonra adsorpsiyonun gerçekleşmesi olduğunu yalanlamaktadır. Cr-yüklü maghemit tanecikleri, Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra farklı pH’larda XRD, XPS ve Raman spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. XRD göstermiştir ki Cr adsorplanmış tanecikler standart $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile uyumaktadır. Adsorpsiyondan sonra diğer kristal fazlar görülmemiştir. XPS analizi, sırasıyla 579,8 ve 587,2 eV’de merkezlenen ve sadece Cr(VI)’ya ait olan Cr 2p_{3/2} ve Cr 2p_{1/2} piklerini doğrulamıştır. Yani, Cr(III)’e indirgenme gerçekleşmemiştir.

Çizelge 4.2 Maghemit nano taneciklerinde pH 2,5’da adsorpsiyondan sonraki ve desorpsiyondan sonraki krom derişimleri (Hu vd., 2005)

C_0	Adsorpsiyondan sonra		Desorpsiyondan sonra	
	$C_{a,Cr}$	$C_{a,Cr(VI)}$	$C_{dd,Cr}$	$C_{dd,Cr(VI)}$
50	2,8	2,8	34,8	34,1
100	34,3	34,2	53,5	53,0

C_0 başlangıç derişimini göstermektedir; C_d adsorpsiyondan sonraki denge derişimini, C_{dd} ise desorpsiyondan sonraki denge derişimini göstermektedir. Bütün birimler mg/L’dir.

Yüzeyi farklılaştırılmış jacobsite ($MnFe_2O_4$) nano taneciklerinin sentetik atıksulardan Cr(VI) giderimi ve geri kazanılmasındaki etkinliği araştırılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ve takiben yüzey redoks tepkimesi ile on nanometre çaplı farklılaştırılmış $MnFe_2O_4$ nano tanecikleri elde edilmiştir. Farklılaştırılmış $MnFe_2O_4$ nano taneciklerinde Cr(VI) adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süresi 5 dakika olmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir modeline iyi uymuştur. Farklılaştırılmış $MnFe_2O_4$ 'deki en iyi adsorpsiyon 31,5 mg Cr(VI)/g ile pH 2,0'de gerçekleşmiştir. Cr(VI)'nın farklılaştırılmış $MnFe_2O_4$ nano taneciklerindeki adsorpsiyon mekanizması elektrostatik çekimlerin ve iyon değişiminin bir birleşimidir. Bu X-ışını dağılıma ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile belirlenmiştir.

4.2.4 Karbon çelik

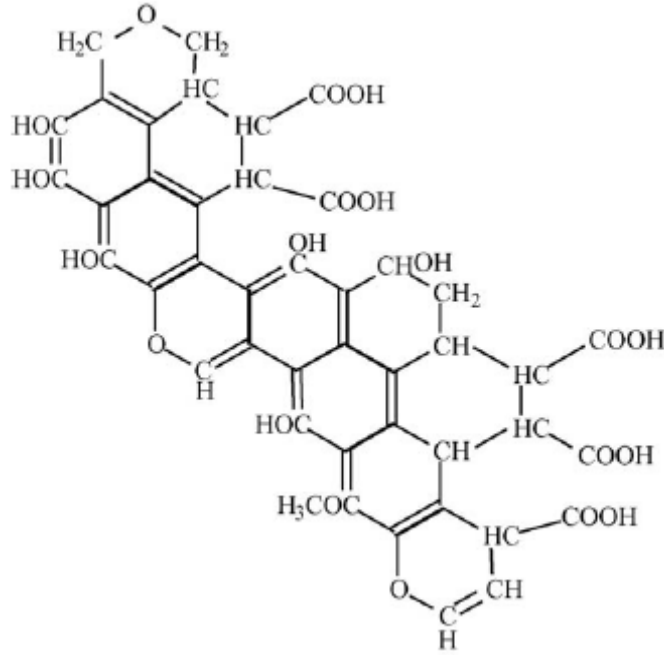
İçme suyundan Cr(VI) gideriminde karbon çelik tozu ile birlikte granül aktif karbon (KÇT-GAK) incelenmiştir. Yazarlar granül aktif karbonun sudan kromat gidermede kullanılamayacağını bildirmişlerdir. Bu çok şaşırtıcıdır; çünkü daha önceden de bahsedildiği gibi aktif karbonun yüksek kromat giderme kapasitesine sahip olduğunu belirten pek çok yayın bulunmaktadır. Karbon çelik yüzeyindeki ferro-krom elektrokimyasal redoks proseslerinden dolayı karbon çelik tozunun adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu farz edilmiştir.

4.2.5 Lignit, turba, korlar ve kömürler

Lignit ve turbanın atıksu arıtımında kullanımına olan ilgi gittikçe artmaktadır. Bunlar aktif karbonların yerine geçebilmektedir. Ayrıca bol bulunurlar, ucuzdurlar ve bölgesel olarak kolaylıkla bulunabilirler. Lignitin özellikleri turba ve bitümlü kömür arasındadır. Kömürleştirme verimiyle birlikte turba ve lignitin birleşmesi de artmaktadır. Lignitin yoğunluğu 1,0-1,35 g/cm³ arasında değişir. Lignitlerin yapısı genelde amorf (biçimsiz) ve liflidir veya odunsudur. Henüz madenden çıkarılmış lignit su dolu gözenek ve kapilerlere sahiptir; dolayısıyla nem değeri yüksektir (%30-70). Gözenek çapları değişir, mikrogözenekler mevcuttur; bu nedenle yüksek gözenekli tipik yüzey alanı 100–200 m²/g arasındadır. Lignitin organik ve inorganik kısımları bulunmaktadır. Karbonlu sürekli bir yapı olan organik gövde dağılmış halde inorganik madde içerir.

Turba, birleşik bir komplekstir; lignin, selüloz, fulvik ve hümik asitleri ve bunların ana bileşenlerini içerir. Katyonları yakalayabilen doğal hümik maddesi olarak kabul edilir. Tüm bu içerikler, iyon değişimi ve metal iyonunun tutulması sırasında kompleksleşmede rol

oynayan alkoller, aldehitler, karboksilik asitler, ketonlar ve fenolik hidroksitler gibi polar fonksiyonel gruplar taşırlar. Turba genelde koyu kahverengidir ve süngersi bir yapıya sahiptir. Kısmi fosilleşmiş bitki maddesidir; bitkinin çürüme hızının birikme hızından büyük olduğu ıslak bölgelerde kısmen anaerobik koşullarda oluşur. Çürüme tamamlanmadan turba oluşur, zaman geçtikçe gelişir. Turbanın bir kısmının genel kimyasal yapısı Şekil 4.3’de görülmektedir.



Şekil 4.3 Turbanın çelatlanmış yapısı (Mohan ve Pittman, 2006)

Turbanın özellikleri, eldesi ve endüstriyel atıksu kirlenmesinin kontrolünde kullanımına dair derlemeler yayınlanmıştır. Viraraghavan ve Ayyaswami, turbanın; karbon, silis ve alümin v.s. ile adsorbsiyon kapasitesi ve maliyet açısından kıyaslanabilir olduğunu bildirmişlerdir. Turbanın maliyeti (0,09 \$/kg), maliyeti 4,40-22,00 \$/kg olan geleneksel iyon değiştirici reçinelerden ve yaklaşık 1,10 \$/kg’a malolan aktif karbonlardan daha azdır. Turba oldukça gözenekli olduğundan büyük miktarda metal adsorplar. Bu da onu diğer adsorbanlarla kıyaslanabilir hale getirir.

İki tür linyitle (Isparta-Yalvaç-Yarıkkaya (YK) ve Kaşıkara (KK)) Cr(III)’ün denge ve kinetik adsorpsiyonu incelenmiştir. Cr(III) iyonları linyitlerdeki karboksilik asit ve fenolik gruplarla kompleks oluşturabilirler. Cr(III) pH<3’de bile fenolik gruplara bağlı kalmaktadır. Sorpsiyon prosesinin genel mekanizması; iyon değişimini, kompleksleşmeyi ve kömür yüzeyine adsorpsiyonu içerir. Yüksek pH değerlerinde yüksek adsorpsiyon olmasının nedeni metal

iyonlarının kömürün fonksiyonel gruplarıyla çelatlanmasıdır. Denge sorpsiyon verileri lineer Langmuir izotermine uymuştur. Dengedeki en yüksek giderim pH 4,5’da KK için 0,05 mmol Cr(III)/g, YK için 0,26 mmol Cr(III)/g olarak gerçekleşmiştir.

Linyitlerin sulu çözeltilerden Cr(VI) giderebilme yeteneği; pH’ın, temas süresinin, adsorban doğasının ve metal çözeltilisinin derişiminin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu tüm linyitler için pH 2,0 ve 3,0 arasında daha yüksek olmuş, en yüksek adsorpsiyon pH 3,0’de gerçekleşmiştir. YK için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 0,92 mmol Cr(VI)/g, KK için ise 0,98 mmol Cr(VI)/g olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.3).

4.2.6 Hidroksit/hidrotalsit

Hidrotalsitler “[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)₂]^{x+}A_{x/n}ⁿ⁻yH₂O” şeklinde yapısal formüle sahiptir; burada M^{II} iki değerli metalleri (Mg, Ni ve Zn gibi), M^{III} ise üç değerli metalleri (Al, Fe ve Cr gibi) simgelemektedir. Aⁿ⁻; NO₃⁻, SO₄²⁻ ve CO₃²⁻ gibi aratabaka anyonlarını göstermektedir ve x genelde 0,17-0,33 arasında değişir. Bu malzemeler pozitif yüklü brusit benzeri oktahedral tabakalardan ve anyonlarla su molekülleri içeren negatif yüklü aratabaka bölgelerinden oluşmaktadır. Büyük aratabaka boşluklarının ve önemli sayıda değiştirilebilir anyonların varlığı nedeniyle hidrotalsitler iyi birer iyon değiştirici ve adsorbanlardır. Krom gideriminde çeşitli hidroksit/hidrotalsit bileşimleri denenmiştir.

Kalsine edilmiş ve edilmemiş Mg–Al, Ni–Al ve Zn–Cr tabakalı çift hidroksitler (TÇH) ile Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir (Mohan ve Pittman, 2006). Kalsine edilmemiş TÇH ile Cr₂O₇²⁻ sorpsiyonu, kalsine edilmiş TÇH’lere nazaran daha yavaş olmuş ve daha az miktarda giderim gerçekleşmiştir. Kalsine edilmemiş TÇH’ler iyon değişimi ile Cr(VI)’yı giderirken kalsine edilmiş TÇH’ler rehidrasyon ile gidermiştir. TÇH’lerdeki iki ve üç değerli metal iyonları adsorpsiyonu etkilemektedir. Yüksek Al³⁺ içeriğine sahip olan kalsine edilmiş Mg–Al TÇH daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterir. Mg–Al TÇH kullanıldığındaki adsorpsiyon, Ni–Al ve Zn–Cr TÇH’lerden daha yüksektir. Cr₂O₇²⁻ çözeltilisinin pH’ının kalsine edilmiş TÇH sorpsiyonu üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. Cr₂O₇²⁻’ın adsorbandan uzaklaştırılması sulu fazdaki iyon türlerine bağlı olmuştur. Salınımı en çok kolaylaştıran CO₃²⁻ olmuştur. Sulu çözeltiden Cr(VI)’nın kalsine edilmiş hidrotalsit (Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O) ile sorpsiyonu da gerçekleştirilmiştir. Hidrotalsitin adsorpsiyon kapasitesi 120 mg Cr/g olarak gerçekleşmiştir (Lazaridis ve Asouhidou, 2003).

4.2.7 Kil mineralleri ve oksitleri

Kil mineralleri ve oksitleri yaygındır, hem karada hem de sulu bölgelerde bol bulunur. Parçalara bölünmüş kil mineralleri ve oksitleri geniş yüzey alanına sahiptir. Kil mineralleri ve oksitleri katyonik, anyonik ve nötr metal türlerini adsorplarlar. Bunlar ayrıca katyonik ve anyonik değişim proseslerinde yer alırlar. Bunların sorpsiyon kapasiteleri, katyon ve anyon değiştirme özellikleri ve bağlama enerjileri çok çeşitlilik gösterir. Kil oksit ve minerallerle sudan Cr(III) ve Cr(VI) giderimi hakkında pek çok çalışma yapılmıştır.

Benhammou vd. sudaki Cr(VI)'nın Fas menşeli stevensite'de adsorplanmasını incelemişlerdir. Stevensitenin adsorpsiyon kapasitesi Fe(II) ile doyurularak ve Na₂S₂O₄ ile indirgenerek artırılmıştır. Adsorpsiyon izotermleri Dubinin–Radushkevich modeliyle ifade edilmiştir. Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi 13,7 mmol/kg'dan (ham stevensite) 48,86 mmol/kg'a (işlem görmüş stevensite) yükselmiştir. Düşük pH'da (2,0-5,0) yüksek Cr(VI) adsorpsiyonu gerçekleşmesinin nedeni Fe-stevensiteden salınan Fe(II) ile Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ve Cr(III)'ün negatif yüklü stevensitede adsorplanmasıdır.

4.2.7.1 Boksit

Boksit bol bulunan bir mineraldir; Bayer prosesiyle alüminyum oksit üretiminde yaygın olarak kullanılır. Erdem vd. Cr(VI) adsorpsiyonunda ısıtılmış boksiti denemişlerdir. En yüksek giderim pH 2,0'de %64,9 değerinde gerçekleşmiştir. pH 2,0'de adsorban yüzeyi yüksek derecede protonlanmıştır; bu da Cr(VI)'nın HCrO₄⁻ halinde adsorplanmasını kolaylaştırmıştır. Yazarlar Cr(VI)'nin indirgenmiş şeklinin ölçümünü yapmamışlardır.

4.2.7.2 Alüminyum oksit

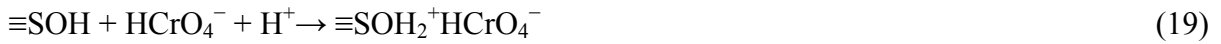
Alüminyum oksitte Cr(III) adsorpsiyonu, adsorbanın asit-baz davranışını ve Cr(III) sorpsiyonunu tanımlamak için yüzey kompleksleşme modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Sorpsiyon çözelti pH'ı arttıkça artmıştır ve sorpsiyon başlangıç krom derişimine bağlı olmuştur. İyonik şiddetin artması silis üzerindeki sorpsiyonu engellemekte, ancak alüminyum oksitteki sorpsiyonu artırmaktadır.

4.2.8 Alginat–götüt boncukları

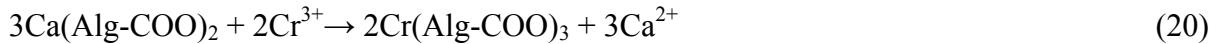
Dağılmış halde sodyum alginatın (%1, ağı./hacim) ve götütün (%2, ağı./hacim) sürekli karıştırılan kalsiyum klorür çözeltisine (0,3 mol/L) eklenmesiyle hazırlanan alginat-götüt boncukları ikili sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Cr(III) gideriminde kullanılmışlardır. Cr(VI)

adsorpsiyonu pH 2,0'de daha iyi olmaktadır. pH değeri 4,0'den 2,0'ye indiğinde sorpsiyon kapasitesi de 20,5 mg Cr/g'dan 27,1 mg Cr/g'a yükselmiştir. Bunun sebebi sıfır yük noktasının (SYN) altındaki pH değerlerinde götitin yüzey yükünün daha pozitif olmasıdır. Cr(VI)'nın aksine, Cr(III) giderimi yüksek pH'larda daha iyidir ve pH'ın artmasıyla birlikte artmaktadır. pH 2,0'den 4,0'e yükseldiğinde Cr(III) sorpsiyon kapasitesi de 8,8 mg Cr/g'dan 30,4 mg Cr/g'a yükselmiştir. Alginat karboksil gruplarının pK_H 'ı 4,6 olduğundan düşük pH'da bu bölgeler nötürdür ($-\text{COO}^-$ değil de $-\text{COOH}$ halinde), böylece krom bunlara kolayca bağlanamaz.

Cr(VI) gideriminin mekanizması aşağıdaki tepkimeyle açıklanmıştır:



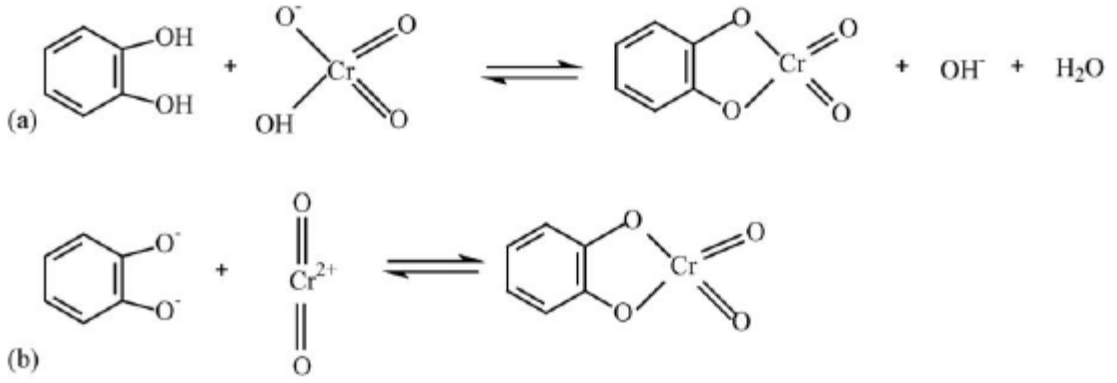
Tekil alginat boncuklarıyla Cr(III) sorpsiyonu iyon değişimiyle gerçekleşmiştir. Ca-alginat boncukları pH 3,0'de kalsiyum iyonlarıyla protonların kısmi yer değiştirmesine maruz kalmıştır. Düşük pH'da ortaya çıkan kalsiyum iyonları G-bloklarının elektronegatif boşluklarında kalmışlardır. Cr(III)'ün giderilmesi için aşağıdaki mekanizmalar önerilmiştir:



Farklı sıcaklık ve pH'lardaki adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır (Mohan ve Pittman, 2006).

4.2.9 Jeller

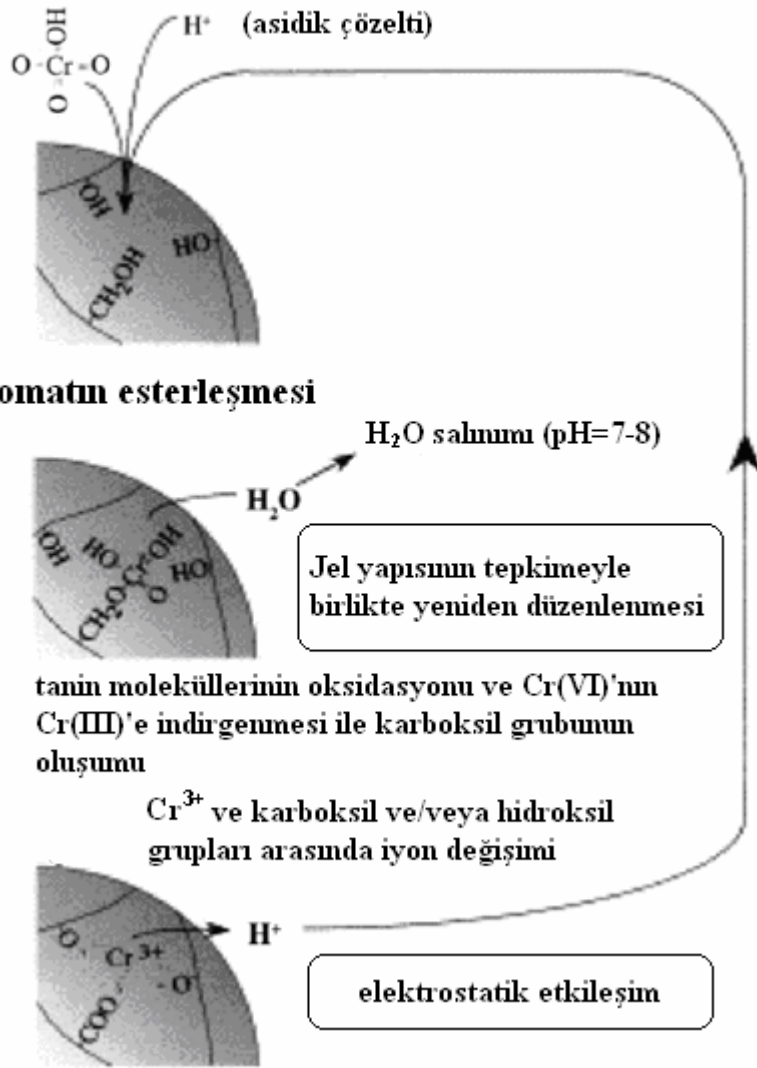
Trabzonhurması tanen (TT) jeliyle Cr(VI) etkin şekilde giderilmiş ancak az miktarda Cr(III) giderilmiştir (Nakajima ve Baba, 2004). En yüksek Cr(VI) adsorpsiyonu pH 3,0'de gerçekleşmiştir. Çözeltiden (pH 1,0 ve 3,0) Cr(VI) adsorplayan jel Cr(III) ESR sinyali vermemiştir; ancak kalan pH 1,0 çözeltisinde bu Cr(III) sinyali gözlenmiştir. Cr(VI), kromat ester oluşumuyla kateholde adsorplanmıştır. Cr(VI) kateholle sert asit olarak CrO_2^{2+} katyonu halinde birleşmiş olmalıdır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 TT jelinde Cr(VI)-katehol çiftinin şematik yapıları: (a) HCrO_4^- ve katehol arasındaki esterifikasyon (b) Katehol anyonuyla CrO_2^{2+} arasındaki birleşme (Nakajima ve Baba, 2004)

Nakano vd. (2001), pek çok polihidroksifenil grubu içeren doğal bir polimerden elde edilen yoğunlaştırılmış tanen jelinde Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemiştir. Cr(VI) sorpsiyon mekanizması (Şekil 4.5) dört aşamadan oluşmaktadır: (1) Kromatın tanen molekülleriyle esterifikasyonu, (2) Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi, (3) tanen oksidasyonu ile karboksil grupların oluşumu ve (4) indirgenen Cr(III)'ün karboksil ve hidroksil gruplarıyla iyon değişimi. Cr(VI) indirgenmesi sırasında büyük miktarda proton tüketimi gerçekleşir; bu da uygun başlangıç pH'ı seçildiğinde asidik Cr(VI) çözeltisinin nötralizasyonunu sağlar. Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi sırasında tanenin oksidasyonu ile oluşan karboksil grubu, indirgenen Cr(III) için iyon değiştirici bölgelerinin artmasına katkıda bulunur. En iyi Cr(VI) giderimi jelin su içeriği %0,77 iken başlangıç pH'ı 2,0 olduğunda 287 (mg Cr/g kuru tanen jeli) değerinde gerçekleşmiştir.

kromat ve protonun polimere hücumu



Şekil 4.5 Cr(VI)'nın tanen jeli taneciğiyle giderim mekanizması (Nakano vd., 2001)

Heitz vd. çapraz bağlı poli(akrilik asit) jellerinde krom adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Krom adsorpsiyonu pH ile birlikte artmıştır. Jelde gerçekleşen iki adsorpsiyon mekanizması pH'la değişir. Düşük pH'larda krom türleri çözünürdür. Adsorpsiyon jelin iyon bağlamasıyla gerçekleşir. Yüksek pH'da çözünmeyen krom hidroksit tanecikleri oluşur ve jel üzerinde yüzey adsorpsiyonu gerçekleşir. Desorpsiyon giderim mekanizmasına ve polimer-krom kompleksinin eskime zamanına bağlıdır. Giderim iyon bağlama ile gerçekleştiğinde sadece kısmi desorpsiyon yapılabilmiştir. Tersine, giderimde jel yüzeyinde tanecik adsorpsiyonu gerçekleşirse desorpsiyon hızlı olur.

4.2.10 Endüstriyel atıklar/yan ürünler

Endüstriyel atıklar/yan ürünlerle Cr(III) ve Cr(VI)'nin adsorpsiyonla giderimi incelenmiştir. Bu adsorbanlardan en önemlileri şunlardır: uçucu kül, blast fırını cürufu, kırmızı balçık, lignin, atık çamur, bitümlü şist, çay fabrikası atığı, zeytin endüstrisi atığı, atık araba lastiği ve atık bulamaç. Krom gideriminde kullanılan endüstriyel yan ürünlerden bazılarında sonraki paragraflarda bahsedilmiştir.

4.2.10.1 Kömür uçucu külü

Güç üretimi için kömür yakılması sırasında yan ürün olarak çok büyük miktarda uçucu kül oluşur. Bu külün elden çıkarılması ise büyük arazi alanı ve su gerektirir. Günümüzde kömür uçucu külünün kullanım alanı inşaat mühendisliğinin kullanımıyla sınırlıdır. Kullanım alanları arasında çimento ve tuğla üretimiyle yol tabanlarında kullanımı yer almaktadır. Dünya çapında atık yönetimi için en önemli meselelerden biri kömür uçucu külünden kaynak eldesidir. Aluminosilikatlar uçucu külde bulunan bileşenler olduğundan bunları adsorban olarak kullanmak için yoğun uğraş verilmiştir (Mohan ve Pittman, 2006).

Bayat (2002) Afşin–Elbistan ve Seyitömer uçucu küllerini kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimini araştırmıştır. En iyi Cr(VI) adsorpsiyonu Afşin–Elbistan uçucu külünde (%25,46) pH 4,0'de, Seyitömer uçucu külünde ise (%30,91) pH 3,0'de gerçekleşmiştir. Uçucu küldeki kireç (kristal haldeki CaO) içeriği, Cr(VI) giderimini önemli ölçüde etkiliyor gibi görünmektedir. Cr(VI)'nin uçucu külde düşük pH'da yüksek adsorpsiyon yapmasının nedeni negatif yüzey yükünün aşırı protonla nötralizasyonu sonucu dikromat iyonunun difüzyonunun ve adsorpsiyonunun kolaylaşmasıdır. Cr(VI)'nin Cr(III)'e indirgenmesinden hiç bahsedilmemiştir. Banarjee vd. de uçucu külle ve emdirilmiş uçucu külle Cr(VI) giderimini incelemiştir. Emdirme işlemi 0,1M Al(NO₃)₃ ya da 0,1M Fe(Cl)₃ ile yapılır. Cr(VI) çeşitli uçucu küllerde şu sırayla adsorplanmıştır: uçucu kül < alüminyum emdirilmiş uçucu kül < demir emdirilmiş uçucu kül. Yüzey kompleksleşme tepkimelerinde yer alan ve en bol olan yüzey grubu hidroksil grubudur. Yüzey hidroksilleri amfoteriktir ve oldukça reaktiftir. Cr(VI)'nin sulu metal oksit yüzeyinde adsorpsiyonu, kompleks oluşumu ve ligand değişimi tepkimeleri temel alınarak açıklanmıştır.

Bellibaşlı adsorpsiyon taslakları aşağıdaki tepkimelerde verilmiştir:



Burada, –SEOH yüzey hidroksil bölgesi ve SE=Si, Al veya Fe’dir.

4.2.10.2 Atık çamurlar

Li vd. şarap üretimi atık çamurunu sudan Cr(III) gideriminde etkin bir adsorban olarak kullanmışlardır. Çamur; taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı X-ışınları (EDX) ve IR spektroskopisi ile nitelendirilmiştir. IR analizi, çitosaninkilere benzer olan, R–COOH, R–OH ve R–NH₂ fonksiyonel gruplarını tespit etmiştir. Hidroksi ve protonlanmamış amin grupları, Cr(III)’ün adsorplanması için kordinasyon ve elektrostatik etkileşim bölgeleri olarak görev yapmışlardır. Cr(III) adsorpsiyon mekanizması için aşağıdaki tepkimeler önerilmektedir:



Selvaraj vd. içki fabrikası çamuruyla Cr(VI) giderimini incelemişlerdir. Langmuir sorpsiyon kapasitesi 5,7 mg/g olmuştur. Asidik koşullarda, adsorbanın protonlanmış yüzeyi (zeta potansiyel pH_{SYN} 5,9) anyonik Cr(VI) türlerini çekmektedir. pH adsorbanın zeta potansiyelini geçecek kadar artınca Cr(VI) türleriyle yüzey arasındaki elektrostatik çekim ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon azalmıştır. Adsorbanın verimliliği ayrıca gerçek krom kaplama atık suyunda da incelenmiştir.

“MowitalB30H“ reçinesinde sabitlenen kurutulmuş aktif çamur, sürekli dolgulu kolonda Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. En uygun pH 1,0 olmuştur. Her bir adsorban için farklı akış hızlarında ve başlangıç Cr(VI) derişimlerinde elde edilen dönüm noktası eğrileri değerlendirilerek atık hacmine karşı toplam adsorplanan miktar, denge miktarı ve toplam Cr(VI) giderim yüzdeleri belirlenmiştir. Hem kurutulmuş aktif çamur hem de granüler aktif karbon için Cr(VI) giderimi, akış hızının artmasıyla düşmekte ve başlangıç Cr(VI) derişiminin artmasıyla artmaktadır. Cr(VI) ve Ni(II)’nin ayrı ayrı ve birlikte kurutulmuş aktif çamurla adsorpsiyonu da incelenmiştir. Tek başına Cr(VI) adsorpsiyonu için en uygun başlangıç pH’ı 1,0 olmuştur.

Cr(VI)’nın denge gideriminde ortak iyon etkisi, Ni(II) iyon derişiminin ve pH değerinin artmasıyla daha da göze çarpar hale gelmiştir. Hem tekli hem de ikili metal iyonu sistemleri için sorpsiyon izotermi geliştirilmiştir. Cr(VI) anyonik formdayken adsorplanmıştır. Düşük pH’da Cr(VI)’nın Cr(III)’e indirgenmesi hesaba katılmamıştır. Kurutulmuş anaerobik aktif çamur, fenol ve Cr(VI)’yı hem ayrı ayrı hem de birlikte adsorplanmıştır. Cr(VI) için optimum

başlangıç adsorpsiyon pH'ı 1,0 olmuştur. Lineer olmayan Langmuir, Freundlich ve Redlich–Peterson adsorpsiyon modelleri uygulanmıştır. Her iki bileşen için de tek bileşenli sorpsiyon denge verileri rekabetçi olmayan Freundlich ve Redlich–Peterson modellerine uymuştur. Değiştirilmiş Freundlich modeli ise çoklu bileşen sorpsiyon verilerini layıkıyla öngörebilmiştir.

4.2.10.3 Kırmızı balçık

Kırmızı balçık, alüminyum oksit üretimi sırasında boksit cevherinin kostik ile özütlenmesi ile oluşan bir atık maddedir. Tipik bir Bayer prosesi fabrikası 1 ton alüminyum oksit başına 1-2 ton kırmızı balçık üretir. Kırmızı balçık tanecikleri; zehirli olması, koloidal yapısı ve büyük miktarda olması nedeniyle ciddi kirlilik tehlikesi arz etmektedir. Geliştirilmiş elden çıkarma teknikleri gerekmektedir. Kırmızı başlıktan yararlanmaya dair pek çok öneri yapılmıştır. Günümüzde inşaat malzemelerinin ve seramiğin üretiminde, yol asfaltında dolgu malzemesi olarak, demir ve çeşitli mineraller için kaynak olarak kullanılmaktadır. Ancak havuzlara büyük hacimde kırmızı balçık boşaltılmaktadır; bunun için de geniş alanda toprak gerekmektedir. Kırmızı balçık krom için yardımcı adsorban olarak incelenmiştir. Diğer metal iyonlarının/yüzey aktif maddelerin varlığı Cr^{6+} giderimini etkilemiştir. Freundlich ve Langmuir modelleri sorpsiyon verilerine uymuştur. Kolon çalışmaları da yapılmıştır. Cr^{6+} geri kazanımı ve harcanan kolonun kimyasal rejenerasyonu da yapılabilmektedir. Kırmızı balçığın en yüksek $Cr(VI)$ giderim kapasitesi 22,67 mg/g olmuştur.

4.2.10.4 Kavurma fırını cürufu

Çelik fabrikaları büyük hacimlerde kavurma fırını cürufu oluştururlar. Bu dolgu malzemesi olarak veya cüruf çimentosunun üretiminde kullanılmaktadır. Son zamanlarda bu çamur etkin ve ekonomik bir temizleyiciye dönüştürülmüş ve sudan krom gideriminde kullanılmıştır.

Çamur $Cr(VI)$ giderimi için etkin bir adsorbana dönüştürülmüştür. Hem kesikli çalışmalar hem de kolon çalışmaları yapılmıştır. Hem sorpsiyon hem de kinetik çalışmaları yapılmış, Langmuir ve Freundlich sabitleriyle adsorpsiyon termodinamiği değerlendirilmiştir. Yatak derinliği servis süresi (YDSS) kolon çalışmalarına uygulanmış ve sabit yatak reaktörünün tasarımı için gerekli olan parametreler değerlendirilmiştir. Eşzamanlı rejenerasyonla metal geri kazanımı da sağlanmıştır (Mohan ve Pittman, 2006). Erdem vd. (2005) $Cr(VI)$ gideriminde ferrokrom çamurunu uygulamışlardır. Ferrokrom çamuruyla temas eden sudaki $Cr(VI)$ derişimi ($Su/FÇ=10$) 50 parti sonra 0,61 mg/L olmuştur. 25 °C'de 60 dak temas süresi

sırasında 10 mg/L Cr(VI) içeren model çözeltilerdeki tüm Cr(VI)'nın indirgenmesi için 10 g/L ferrokrom çamuru ve 3,5 mL/L H₂SO₄ (5M) yeterli olmuştur.

4.2.10.5 Lignin

Lignin, tahtanın ana bileşenlerinden biridir; yumuşak ağacın kütlece %23-33'ünü, sert tahtalı ağacın ise %16-25'ini oluşturmaktadır. Amorf çapraz bağlı bir reçine olup lifli selülozik bileşenlerin toplanmasında ana bağlayıcı olarak görev yapar. Lignin ayrıca selülozik liflerin mikrobik veya mantarsı yok edilmesine karşın kalkan vazifesi görür. Lignin, üç boyutlu, oldukça dallanmış polifenolik bir maddedir. Rastgele bir düzendeki, çeşitli şekilde bağlanmış hidroksi- ve metoksi-ekli fenilpropan birimlerinden oluşur. Lignin, tamamlanmış enzimatik biyosentez prosesiyle fotosentez edilmiş glukozdan elde edilmiştir. Ligninler çok karmaşık doğal polimerlerdir, kesin bir tekil yapıları yoktur. Tipik kimyasal bağlar ve fonksiyonel gruplar görülmektedir. Ligninin fiziksel ve kimyasal özellikleri, selüloz/hemiselüloz vs.'den ayrılması ve parçalanması için kullanılan özütleme veya ayırma yöntemine bağlı olarak değişir.

Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinden toz ve boncuk şeklinde yan ürün olarak elde edilen lignin Cr(III), Cr(VI), Pb(II) ve Zn(II)'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Lignindeki fenoller, -SO₃H grupları gibi oksijen fonksiyonelleri metal katyonu değişim bölgeleridir. Adsorplanan metaller %10 sülfirik asit kullanılarak desorbe edilmiş ve sonra alkali eklenerek çöktürülmüştür. Ligninde Cr(III) ve Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Sorpsiyon herhalde iyonik bölgelerin, hem katyonların hem de anyonların (fenolik ve karboksil), çok miktarda bulunmasından kaynaklanmıştır. Sorpsiyon verilerini Langmuir ve Freundlich izotermeleriyle modelleme konusunda herhangi bir girişimde bulunulmamıştır. Bu nedenle herhangi bir adsorpsiyon kapasitesi bildirilmemiştir. Ali vd. de kağıt endüstrisinde üretilen atık lignini Cr(VI) gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. 7 saat temas süresiyle birlikte en uygun pH 3,0 olmuştur.

4.2.11 Biyosorbanlar

Biyosorpsiyon, yaşayan sistemler aracılığıyla seyreltik sulu çözeltilerden ağır metal zerrecelerini uzaklaştırabilmektedir. Ölü biyokütle de ayrıca kullanılabilir. Alg, fungi ve bakteriler biyokütleden türetilmiş metal sorbanları örneklerindedir. Çeşitli metaller üzerinde yapılan adsorpsiyon çalışmaları ise cesaret verici sonuçlar vermiştir. Gadd ve Brierley bakterisi, fungi ve alglerin zehirli metal iyonlarını nasıl aldıklarını incelemişlerdir. Hücre yapısının

içerisine ağır metal alımını biyomolekül bağlama bölgeleri üzerindeki sorpsiyon takip eder. Bu işlem biyolojik metabolizmadan bağımsızdır ve “biyosorpsiyon” ya da “pasif alım” olarak bilinir. Metal alımı ayrıca hücre zarından hücrenin içine uzanan aktif metabolik koridoru da içerebilmektedir. Bu “aktif alım” olarak bilinir. Aktif ve pasif modların kombinasyonu “biyobirikim” olarak adlandırılır. Ölü hücreler ağır metal gideriminde hem aktif hem de pasif modları kullanırlar. Yaşayan ve ölü fungi hücreleriyle giderim atıksu arıtımı için alternatif metotlar sunabilir.

Ağır metal giderimi için fungal biyosorbanların kullanımı incelenmiştir. Farklı reaktör sistemlerinin içinde bir dizi denge sorpsiyonu, difüzyonu ve sorpsiyon modelleri deneysel fungal biyosorpsiyon verileri arasında bağlantı kurmak amacıyla incelenmiştir. Fungi bir çok endüstriyel fermantasyon prosesinde de kullanılmaktadır. Bundan dolayı bu prosesler krom [Cr(III) ve Cr(VI)] giderimi için ekonomik bir biyosorban kaynağı olarak hizmet edebilirler. Fungi ayrıca sıradan fermantasyon teknikleri ve ucuz büyüme ortamı kullanılarak büyük miktarlarda kolayca çoğaltılabilir. Alg, bakteri, fungi...v.b. yoluyla biyosorpsiyon metal bağlanmasına yardımcı olması için çeşitli kimyasal gruplar önerilmiştir. Bu gruplar arasında; hidroksil, karbonil, karboksil, sülfidril, toeter, sülfonat, amin, imin, amid, imidazol, fosfonat ve fosfodiester grupları vardır.

Sulu çözeltilerden kromun biyosorpsiyonu ölü biyokütleyle pasif bağlanma kullanılarak araştırılmıştır. Krom ve diğer ağır metallerin gideriminde fungi, alg, bakteri ve bitkiler dahil olmak üzere farklı biyosorbanlar kullanılmıştır.

Alg, fungi, bakteri, bitkiler v.b. gibi farklı tiplerdeki biyoküteller yoluyla biyosorpsiyonu ele alan derlemeler mevcuttur. Bu bölüm çeşitli biyosorbanlar üzerinde Cr(VI) ve Cr(III) ‘ün biyosorpsiyonuna ayrılmıştır. Sorpsiyon mekanizmaları tartışılmış ve kapasiteler karşılaştırılmıştır. Basite indirgemek için biyosorbanlar aşağıdaki kategorilere bölünmüştür:

1. Algler
2. Fungiler
3. Bakteriler
4. Bitkiler
5. Odun, otlar, gübre, turba yosunu

4.2.11.1 Algler

Algler klorofil içeren ve oksijenik fotosentez yapan organizmaların geniş ve çeşitli topluluğudur. Algler klorofillerin yapısına, hücre duvarının kimyasına ve kamçılama (flagelasyon) göre sınıflandırılır. Bütün alg türleri klorofil a içerir. Bununla birlikte klorofil a'dan başka fitopigmentlerin varlığı her özel algal bölümün karakteristiğidir. Krom giderimi için kullanılan algler arasında *Spirogyra*, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Dunaliella*, *Chlorella vulgaris*, *Clodophara crispata*, *Sargassum wightii* ve *Ecklonia sp.* vardır.

Gupta vd. telimsi alg *Spirogyra* türü biyokütle ile Cr(VI) biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Denge izotermi elde edilmiş ve maksimum Cr(VI) giderimi pH 2,0'de ~1,47 g metal/kg kuru biyokütle olarak gerçekleşmiştir.

Arıca ve Bayramoğlu yerli, ısı ve asitle muamele edilmiş *Chlamydomonas reinhardtii* üzerinde Cr(VI) biyosorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Maksimum Cr(VI) absorpsiyonu pH 2,0'de elde edilmiştir. Yerli, ısı ve asitle muamele edilmiş algal preparatların biyosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 18,2, 25,6 ve 21,2 mg Cr(VI)/g kuru biyosorbandır. Bütün algal preparatlar 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak rejenere edilebilmiş, adsorpsiyon yeteneği %96'ya kadar geri kazanılmıştır. Bu mikroalgin hücre duvarı, bir kısmı proteinlerle ve diğer bileşiklerle bağlı olan yüksek miktarda polisakkarit içermektedir. Bu biyomakromoleküller; amino, karboksil, tiol, sülfidril ve fosfat grupları gibi fonksiyonel grupları içerirler. pH 1,0-2,0'de hücre duvarı amino gruplarının protonlandırılması, biyosorbanların Cr(VI) iyonu biyosorpsiyon kapasitelerini arttırmıştır. Düşük pH'da Cr(VI) içeren anyonların bağlanmasındaki artış, pozitif yüklü protonlanmış amin gruplarına elektrostatik bağlanma yüzünden olmuştur. Yazarlar Cr(VI) anyonlarının Cr(III)'e indirgenip indirgenmediğinden bahsetmemişlerdir.

İki farklı ırktan canlı *Dunaliella* alglerinde tuzlu çözeltilerde Cr(VI) biyosorpsiyonu; pH, başlangıç metal iyonu ve tuz (NaCl) derişimlerinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Her iki *Dunaliella* ırkının biyosorpsiyon kapasitesi pH 2,0'de artan tuz derişimlerinin varlığı ve yokluğunda elde edilmiştir. Cr(VI) denge giderimi her iki adsorban için de tuz derişimi arttıkça düşmüştür. Freundlich ve Langmuir modellerinin her ikisi de algal canlılar tarafından, tuzun varlığında ve yokluğunda Cr(VI) biyosorpsiyonunu tanımlamada kullanılmıştır.

Dönmez vd. Cr(VI)'yı kuru *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* ve *Synechocystis sp.* algleri üzerinde adsorpsiyonla gidermişlerdir. Her üç alg için de Cr(VI) adsorpsiyonu en uygun pH 2,0'de olmuştur. Freundlich ve Langmuir modellerinin her ikisi de bakır(II),

nikel(II) ve Cr(VI)'nin bütün algal örneklerce kısa süreli biyosorpsiyonunun tanımlanmasına uyumştur. Yazarlar düşük pH'lardaki farklı Cr(VI) formlarını ele alan herhangi bir adsorpsiyon mekanizmasından bahsetmemişlerdir.

Aksu ve Açıkkel, pH 2,0'de, tek kademeli kesikli bir reaktörde ikili metal karışımından demir(III) ve krom(VI)'nin *Chlorella vulgaris* üzerinde rekabete dayanan sorpsiyonunu incelemişlerdir. Sorpsiyon datası rekabetçi, çok bileşenli Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiştir. Bu ifade, tek kademeli kesikli bir reaktörde, belirli ağır metal iyonu kombinasyonları için bir V_0/X_0 oranı sabiti için dengedeki her bir artık ve adsorplanmış metal iyonu derişimini ($C_{eq,i}$ yada $C_{ad,eq,i}$) hesaplamada kullanılmıştır. Deneysel $C_{eq,i}$ ve $C_{ad,eq,i}$ değerleri hesap yoluyla ve grafiksel olarak belirlenmiş değerlerle karşılaştırılmıştır. Aksu ve Açıkkel, Cu(II) ve Cr(VI)'nin sırasıyla optimum pH değerleri olan 2,0 ve 4,0'de *C. vulgaris* tarafından gerçekleşen eşzamanlı biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Sorpsiyon olayı rekabetçi, çok bileşenli Freundlich izotermiyle ifade edilmiştir. Cu(II) ve Cr(VI)'nin ikili metal iyonu karışımlarından eşzamanlı biyosorpsiyonu, her bir tekli metal iyonunun biyosorpsiyonuyla karşılaştırılmıştır. Tekli ve çiftli metal iyonu sistemlerinin her ikisi için adsorpsiyon izotermi pH 2,0 ve 4,0'de geliştirilmiş; tek ve çok bileşenli Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle ifade edilmiştir. Model parametreleri lineer olmayan regresyonla belirlenmiştir.

Nourbakhsh vd. *Clodophara crispata*, *Zoogloea ramigera*, *Rhizopus arrhizus* ve *Saccharomyces cerevisiae*'den oluşana cansız biyokütle üzerinde Cr(VI) biyosorpsiyonunu araştırmışlardır. Tüm 5 mikroorganizma örneği için de optimum başlangıç pH'ı 1,0-2,0'dir. Mikrobiyal biyokütle üzerindeki maksimum metal iyonu adsorpsiyonu hızları 25-35 °C arasında elde edilmiştir.

Aravindhan vd. bol bulunan kahverengi deniz yosunu *Sargassum wightii*'yi krom gideriminde kullanmışlardır. Simule edilmiş bir krom çözeltisi deneyleri standart hale getirmede kullanılmıştır. Deniz yosununun; sülfürik asit, magnezyum klorit ve kalsiyum klorit ile muamelesi yoluyla kimyasal modifikasyonu krom gideriminin artmasını sağlamıştır. Çeşitli miktardaki deniz yosunlarındaki adsorpsiyon ölçümleri Langmuir ve Freundlich izotermiyle ifade edilmiştir. Optimum pH 3,5-3,8 arasında olmuştur. *Sargassum* örnekleri 35 mg krom/g deniz yosunu kadar bir maksimum kapasite göstermiştir. Aynı grup ayrıca, sülfürik asit, kalsiyum klorit ve magnezyum klorit ile ön işlem görmüş kahverengi deniz yosunu (*Turbinaria spp.*) kullanarak tabakhane (tannery) atık suyundan kromun uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Protonlanmış denizyosunu, kalsiyum ve magnezyumla

işleme sokulmuş denizyosunundan daha fazla krom gidermiştir. Optimum krom giderimi pH 3,5’da gerçekleşmiştir. Turbinaria, 1000 ppm’lik bir başlangıç krom derişiminde 31 mg krom/g denizyosunu dolayında bir maksimum giderim göstermiştir. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi modelleriyle Turbinaria spp. ile krom(III)’ün biyosorpsiyonu açıklanmıştır.

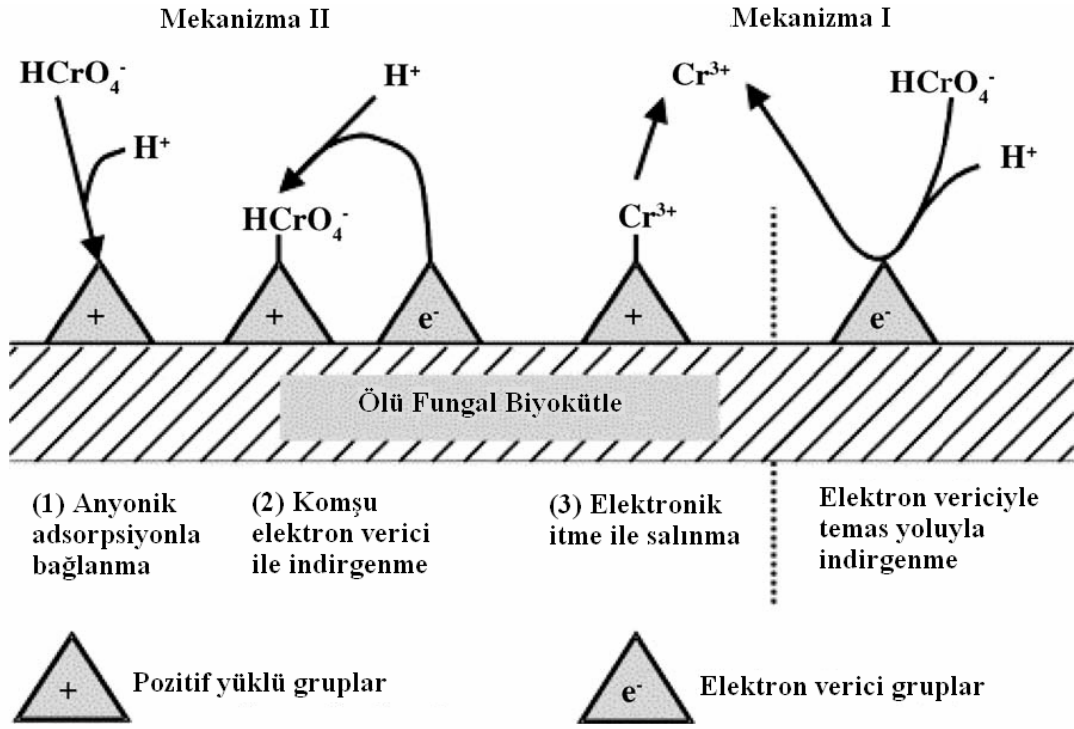
Park vd. protonlanmış kahverengi deniz yosunu, Ecklonia sp.’yi Cr(VI) gideriminde kullanmışlardır. Cr(VI) içeren atıksu bu biyokütleyle temas ettirildiğinde Cr(VI) tamamen Cr(III)’e indirgenmiştir. Elde edilen Cr(III) çözelti içerisinde veya kısmen biyokütleyle bağlı halde bulunmuştur. Cr(VI) giderim verimi pH 1,0-5,0 arasında daima %100 olmuştur. 1,15 mol proton/mol Cr(VI) harcanmıştır. Cr(VI) indirgenme hızı pH’ın düşüşüyle artmıştır. Toplam krom [Cr(VI) ve Cr(III)] giderimi için optimum pH bulunmuştur. Bu pH temas süresiyle artmış ve reaksiyon tamamlandığında yaklaşık olarak pH 4,0’e ulaşılmıştır. Cr(VI) indirgenmesine biyokütle içerisindeki organik bileşiklerin oksidasyonu eşlik etmektedir. Ecklonia sp.’nin sorpsiyon kapasitesi 4,49 mmol Cr(VI)/g olmuştur.

Protonlanmış Ecklonia sp. ayrıca Cr(III) adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Protonlanmış Ecklonia sp.’nin en az 3 tip fonksiyonel grubu vardır. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi, karboksil grubunun pH 1,0-5,0 aralığı içinde krom bağlayıcı alan olduğunu göstermiştir. Cr(III) bu aralıkta çökmemektedir. pK_a değeri ve karboksil gruplarının sayısı sırasıyla, 4,6 ve 2,2 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Bilinen krom hidroliz reaksiyonlarını da katarak krom biyosorpsiyonunu tanımlayan bir model geliştirilmiştir.

Carmona vd. bir 2^3 faktöriyel deneysel tasarım kullanarak ayrı ayrı Cr(III) ve Cr(VI) giderimini incelemiştir. Ele alınan 3 faktör; pH, sıcaklık ve iki farklı düzeyde metal derişimidir: Cr(III), pH (2,0 ve 6,0), sıcaklık (29 ve 55 °C) ve metal derişimi (10 ve 1200 mg/L); Cr(VI), pH (1,0 ve 3,0), sıcaklık (29 ve 55 °C) ve metal derişimi (10 ve 1200 mg/L). Kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar istatistiksel olarak t-testi, varyans analizi, F-testi ve modelin uygunluk eksikliği kullanılarak analiz edilmiş ve metal giderim verimine etki eden en önemli proses parametresi belirlenmiştir. Cr^{3+} alımı üzerindeki en önemli etken metal derişimi ve pH arasındaki etkileşimdir. Cr(VI) alımı için en önemli etken metal derişimidir. Faktöriyel tasarım, test edilen koşullar dahilinde Cr(III) ve Cr(VI) biyosorpsiyon parametrelerinin belirlenebilmesine olanak vermiştir. Derişim ve pH arasındaki etkileşim Cr(III) adsorpsiyonunda en önemli etken olmuştur.

4.2.11.2 Fungiler

Ölü fungal biyokütlerle sudan Cr(VI) biyosorpsiyonu hakkında çoğu yayın Cr(VI)'nın "anyonik adsorpsiyon" yoluyla uzaklaştırıldığını belirtmektedir. Zhao ve Duncan, formaldehitte çapraz bağlanmış *Saccharomyces cerevisiae* ile doldurulmuş bir kolonda "anyon adsorpsiyonuyla birlikte kısmi indirgenme" gözlemişlerdir. Park vd. (2005), bulunan bu sonuçların sulu çözeltideki toplam krom ölçümündeki hatalara ve biyokütleye bağlanmış Cr'un değerliğinin bilinmemesinden kaynaklanan ve denge için yetersiz kalan temas süresine bağlı olarak yanlış tahmin edildiğini ileri sürmüştür. Park Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenliğini ve eğer yeterli deneysel temas süresi verilirse Cr(VI)'nın sulu çözeltiden tamamen uzaklaştırıldığını göstermiştir. İlaveten, desorpsiyon ve XPS çalışmaları biyokütleye bağlı olan kromun çoğunun Cr(III) olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, Cr(VI) gideriminin bir "redoks reaksiyonu" yoluyla gerçekleştiği anlaşılmıştır. Park vd. (2005) ölü *A. niger* fungal biyokütle için yeni bir Cr(VI) giderim mekanizması önermişlerdir. Sulu Cr(VI) Şekil 4.6'daki I ve II mekanizmasıyla uzaklaştırılabilir. Mekanizma I'de sulu Cr(VI) biyokütle ile temas ettirilerek doğrudan Cr(III)'e indirgenir. Mekanizma II ise 3 adımdan oluşmaktadır: (1) Çitin ve çitosanın fungal hücre duvarı bileşenlerinde var olan protonlanmış aminler gibi pozitif yüklü gruplara Cr(VI) bağlanması; (2) Cr(VI)'dan daha düşük indirgenme potansiyeline sahip komşu fonksiyonel gruplar yoluyla Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi; (3) İndirgenmiş olan Cr(III)'ün, pozitif yüklü gruplar ve Cr(III) iyonu arasındaki itme ile sulu çözeltiliye salınımı. Mekanizmaların her ikisinde de protonlar harcandığı için çözelti pH'ı ölü fungal biyokütleye Cr(VI) giderimi sırasında artmaktadır. Bu yüzden, proton ilave etmek Cr(VI) gideriminin hızını ve verimini artırır. Kromla kirlenmiş su/atıksuların çözelti pH'ı bu ihtiyaca uygun olarak genellikle çok asidiktir (Mohan ve Pittman, 2006).



Şekil 4.6 Ölü fungal biyokütleyle Cr(VI) giderim mekanizması (Park vd., 2005)

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Kimyasallar ve Sarf Malzemeleri

Nano taneciklerin üretiminde $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmış; adsorpsiyon deneylerindeki krom çözeltilerinin hazırlanmasında ise $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Merck markalı ve analitik saflıktadır.

Çözeltilerin hazırlanmasında GFL 2001/2 marka su damıtma cihazıyla elde edilen saf su kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan tüm pipet ve balonjojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

5.2 Magnetik Nano Taneciklerin Üretimi

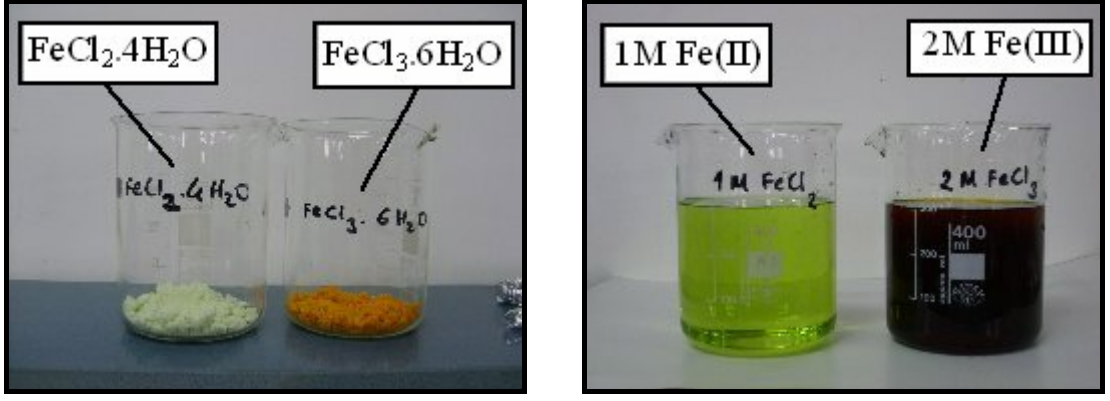
Kimyasal birlikte çöktürme işlemi kolaylığı ve yüksek hacim kabiliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem suda çözülmüş olan Fe^{2+} ve Fe^{3+} 'nın baz eklenerek birlikte çöktürülmesine dayanır. Oluşan tepkime aşağıdaki gibidir:



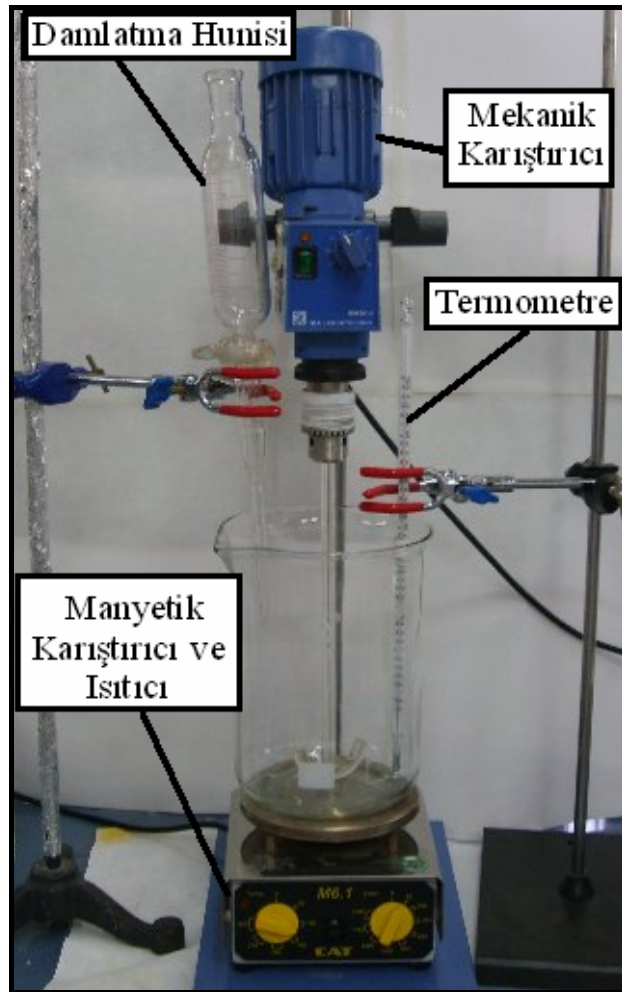
Bu tepkimeye göre, Fe_3O_4 üretebilmek için başlangıçta Fe^{3+} : Fe^{2+} molar oranı 2:1 olmalıdır (Maity ve Agrawal, 2007).

300 mL 2M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle, 300 mL 1M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlanıp 2L'lik beherde karıştırılmıştır. 25°C sıcaklıktaki karışımın pH'ı "WTW InoLab pH 7200" pH metre ile 0,66 olarak ölçülmüştür. Çözelti, 200 devir/dak hızla IKA Labor teknik marka mekanik karıştırıcıda çapa tipi karıştırıcı ile karıştırılmış ve CAT M6.1 markalı ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Çözeltinin sıcaklığı 36°C'ye ulaştığında, üzerine damla damla (~0,25 damla/s hızla) yaklaşık 1 N NaOH eklenmiştir. Bu işlem sırasında çözelti karıştırılmaya ve ısıtılmaya devam etmiştir. Çözeltinin sıcaklığı 52°C'ye ulaştığında ısıtıcı kapatılmıştır. Yaklaşık 3 N NaOH damla damla eklenerek çözelti pH'ı 6,04 olmuştur. Siyah çökelti oluşmuştur.

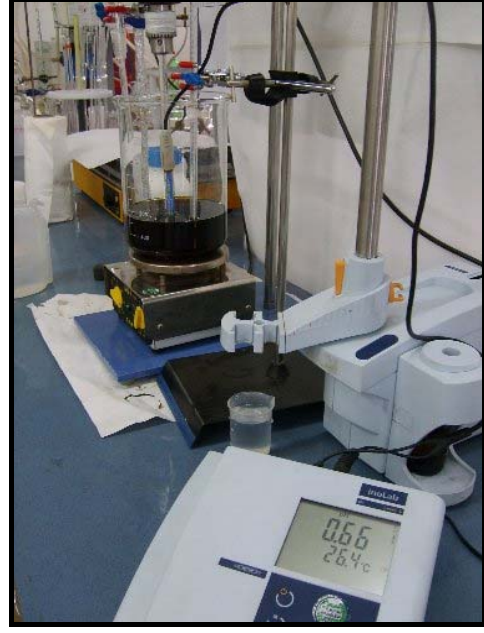
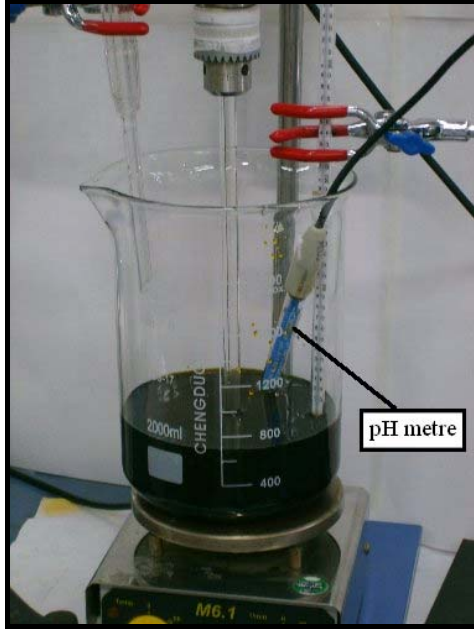
Elde edilen yoğun maddeye "bulamaç" denmektedir. Oluşan siyah çökeltinin mıknatısa doğru hareket ederek magnetik özellik gösterdiği saptanmıştır.



Şekil 5.1 1M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 2M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri



Şekil 5.2 Deney Düzeneği



Şekil 5.3 1M Fe(II) ve 2M Fe(III) Çözeltileri Karışımı



Şekil 5.4 Siyah Çökelti Oluşumu



Şekil 5.5 Çökeltinin Magnetik Özelliği

5.3 Nano Tanecik Bulamacının Fiziksel ve Kimyasal Yapı Analizi

5.3.1 Bulamaç derişiminin belirlenmesi

20 adet 50mL'lik erlen sabit tartıma getirilip erlenlere, iyice çalkalanan bulamaçtan mikro pipetle farklı miktarlarda (50 μ L–2 mL) bulamaç konmuştur. 110°C etüvde yaklaşık bir gün bekleyen erlenler tartılarak katı içerikleri belirlenmiştir.

5.3.2 Bulamacın yüzey yükünün pH titrasyonu ile belirlenmesi

pH titrasyonu eğrileri iyon değiştiricileri karakterize etmek için kusursuz bir yöntemdir. (Helfferich, 1962). Adsorbanların pH titrasyonları Helfferich (1962) bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir. 50 mL'lik erlenlere pH=0,99 ve pH=11,43 arasında pH'larda 15 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Erlenlere ~ 75 mg katı içerecek şekilde Eppendorf Multipette Plus marka mikropipetle 500 μ L bulamaç konulmuş, bu işlem sırasında plastik kaptaki bulunan bulamaç her seferinde iyice çalkalanmıştır. Yamato MK 200D marka orbital çalkalayıcıda 128 devir/dak sabit karıştırma hızında dört gün süreyle çalkalanmıştır. WTW InoLab pH 7200 pH metre ile okunan pH değerine karşı, başlangıçta örneklere eklenen 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH miktarlarının grafiği çizilmiştir.

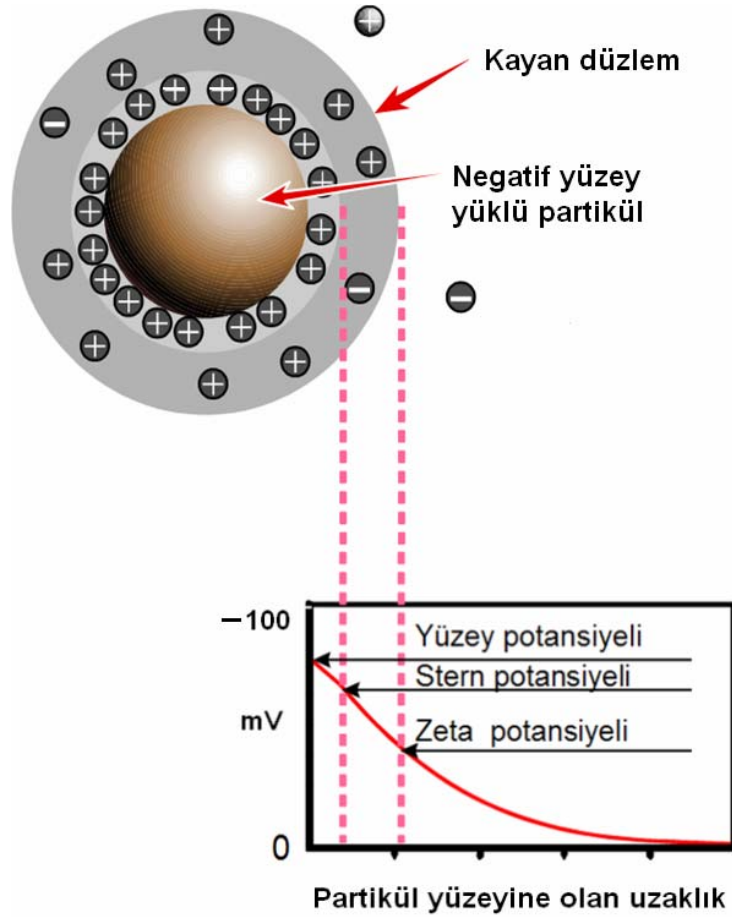
5.3.3 Zeta potansiyeli analizi

5.3.3.1 Zeta potansiyelinin tanımı

Zeta potansiyeli, bir süspansiyondaki parçacıklardan herhangi biri tarafından sergilenen fiziksel bir özelliktir. Süspansiyon ve emülsiyonların formüllerini optimize etmekte kullanılabilir ve uzun süreli kararlılığın tahmininde de yardımcı olur.

Bir partikül yüzeyinde net yükün oluşturulması çevredeki temas bölgesindeki iyonların dağılımını etkiler ve yüzeye yakın olan zıt iyonların (partiküle zıt yükte olan iyonlar) konsantrasyonun artmasına sebep olur Bu nedenle, her partikülün çevresinde bir “elektriksel çiftli katman” mevcuttur.

Her partikülün etrafında iki kısımdan oluşan elektriksel çiftli katman bulunmaktadır. Bu kısımlar; iyonların kuvvetli bir şekilde bağlandığı bir iç katman (Stern katman) ve iyonların daha gevşek olduğu bir dış (difüze) bölgedir. Bu difüze bölge içinde, her partikülün tek bir varlık gibi davrandığı kavramsal bir sınır bulunmaktadır. Bu sınırdaki potansiyel “zeta potansiyeli”dir.(Şekil 5.6)



Şekil 5.6 Zeta potansiyelinin şematik gösterimi [4]

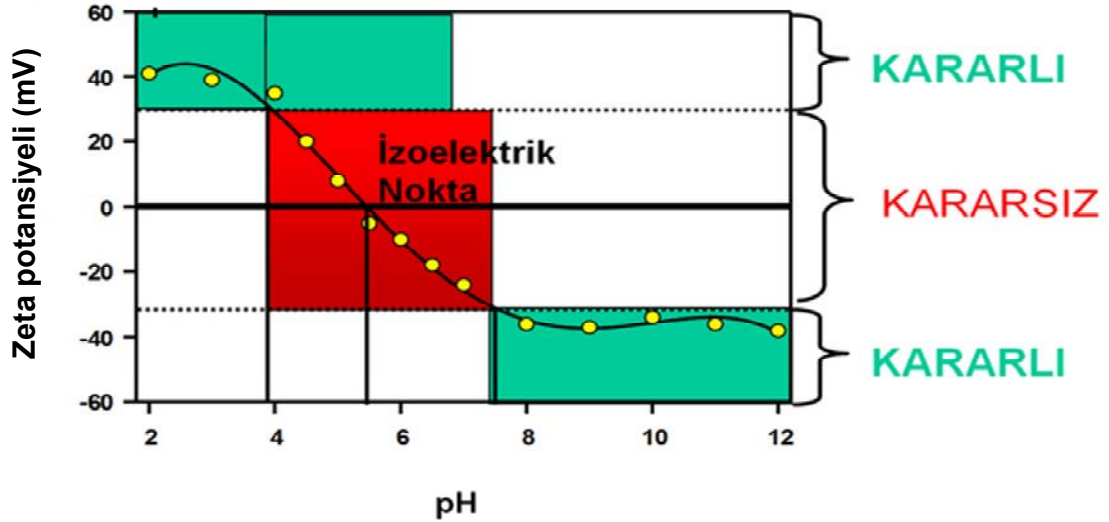
Zeta potansiyelinin büyüklüğü, kolloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Eğer süspansiyondaki tüm parçacıklar büyük bir eksi ya da artı zeta potansiyeline sahip ise, birbirlerini itmeye meyillidirler ve böylece parçacıkların biraraya gelme eğilimleri bulunmayacaktır. Değerin düşürülmesi, parçacıkların biraraya gelmelerini ve floküle olmalarına olanak sağlar. Flokülasyonun en yüksek değeri zeta potansiyeli sıfırken görülür

Bir süspansiyon içinde negatif zeta potansiyeline sahip bir partikül düşünelim. Eğer bu süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse, partiküller daha fazla negatif yüklenme eğilimine gösterirler. Eğer bu süspansiyona asit ilave edilirse, bir süre sonra yükün nötralize olacağı bir noktaya ulaşılabacaktır. Daha fazla asit ilavesi, pozitif yükün oluşmasına sebep olur.

Bu nedenle bir zeta potansiyeline karşı çizilen pH eğrisi düşük pH değerlerinde artı, yüksek pH değerlerinde ise düşük ya da eksi değerde olacaktır. Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olması muhtemeldir. Bu noktaya izoelektrik nokta (İEN) denir ve pratik açıdan çok önemlidir. Bu nokta, normal olarak kolloidal sistemin en az kararlı olduğu

noktadır. (Şekil 5.7)

Kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki genel ayrıma çizgisi genellikle +30 veya -30 mV olarak alınır. Zeta potansiyeli +30 mV değerinden daha yüksek veya -30 mV değerinden daha düşük olan parçacıklar kararlı olarak kabul edilir.[4]



Şekil 5.7 İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği [4]

5.3.3.2 Analizin uygulanışı

Zeta potansiyeli ölçümleri Malvern Zetasizer 3000 HSA marka zeta sizer da gerçekleştirilmiştir. pH titrasyonu için hazırlanan örnekler, pH değerleri okunduktan sonra 24 saat süreyle çökmeye bırakılmış, sonra enjektör yardımıyla zetasizer cihazına enjekte edilmiş ve bir örnek için 3 kez zeta potansiyeli ölçülüp ortalaması alınmıştır. Ölçüm sırasında hücre arasına 5-10 mL saf su ile yıkanmıştır. pH değişimiyle zeta potansiyeli değerlerinin değişimi tespit edilmiştir.

5.3.4 XRD analizi

X-ışını kırınımı kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. Kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir (Skoog vd., 1998).

Üretilen numunelerin nitel yapı analizinde Philips Panalytical X'Pert Pro markalı XRD (X Ray Diffractometer) cihazı kullanılmıştır. Numune 105°C'de bir gün süreyle kurutulmuş ve

havanda ögütülmüştür. 0° - 90° 2θ açısı arasındaki konumlarda analiz edilmiştir. Elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik hale dönüştürülmüş ve değerlendirilmiştir.

5.3.5 Bulamacın elementel analizi (XRF analizi)

X-ışınları floresansı (XRF) atom numarası oksijenden büyük (>8) olan elementlerin kalitatif analizinde en çok kullanılan analitik yöntemlerden biridir. Ayrıca yarı kantitatif ve kantitatif elementel analiz için sıkça kullanılmaktadır (Skoog, 1998).

Üretilen numunelerin XRF (X-Ray Fluorescence) analizi Spectro Midex M marka cihazla yapılmıştır.

5.3.6 FT-IR analizi

Fourier dönüşüm infrared (FT-IR) spektroskopisi yönteminde infrared ışınları moleküllerin titreşim hareketleri tarafından absorplanır. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. (Gündüz, 2002).

Deneysel çalışmalarda üretilen numunelerin analizinde Universal ATR (Attenuated Total Reflection) örnekleme aksesuarı ile birlikte Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometre kullanılmış ve elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik hale dönüştürülmüş; değerlendirmeleri yapılmıştır. Hazırlanan numunenin $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

5.3.7 Yüzey alanı (BET) analizi

Granül veya toz halindeki katıların yüzey alanlarının bulunması adsorpsiyon açısından önem taşıdığı kadar, heterojen katalizör ve diğer bakımdan da önem taşımaktadır. Brunauer, Emmett ve Teller (BET), bu gibi cisimlerin yüzey alanlarının gaz adsorpsiyonu ile bulunabileceğini ortaya koymuşlardır.

Üretilen numunelerinin yüzey alanı tayininde Costech Sorptometer 1042 model yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bu cihazda U şeklinde cam tüp içine konan numune, önce fırında bekletilerek ve cam tüpten He gazı geçirilerek gaz giderimi işlemine tabi tutulmaktadır. Sonra numune dolu cam tüp 77 K 'deki sıvı azot içersine daldırılmakta ve tüpler içersine azot gazı beslenmektedir. Bu sırada numunenin adsorpladığı azot gazı yoğunlaşarak yüzeyde kalmaktadır.

Tüpe giren ve çıkan azot gazı basınç farkından yararlanarak numunelerin yüzey alanları hesaplanmaktadır. Tespit edilen yüzey alanı, genellikle m^2/g şeklinde verilmektedir.

Analiz öncesi 24 saat kurutulup nemi giderilen 0,0789 g bulamaç numunesi önce numune gözenekleri içersinde mevcut tüm gazların giderilmesi için $70^{\circ}C$ 'de 98 dakika süreyle gaz giderme (degasing) işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra numunede çok noktalı yüzey alanı (Multi-point BET surface area) tayini yapılmıştır.

5.3.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleme

Elde edilen bulamaç $105^{\circ}C$ 'de 24 saat kurutulmuş ve JOEL 5410LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 20,0 kV'de görüntülenmiştir.

5.4 Adsorpsiyon Deneyleri

5.4.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Burada birikim gösteren maddeye “adsorbat”, adsorplayan katıya “adsorban” denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür.

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon

çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için rejenerasyon işlemi uygulanır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulumlar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon değişimine bağlı olarak cereyan eden difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

- Film Difüzyonu: Adsorban yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın adsorban yüzeyine difüzyonu.
- Gözenek (Por) Difüzyonu: Adsorbat molekülünün çapına, konsantrasyonuna vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorban yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonu.

Difüzyon olayından başka, adhezyon olayı ile de moleküller katı maddenin yüzeyine gelerek yapışırlar. Böylece moleküllerin adsorpsiyonu temel olarak, film difüzyonu, por difüzyonu ve adhezyon olayları ile üç şekilde gerçekleşir.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması; por sayısı, toplam por alanı ve por çapları dağılımına bağlıdır.

Polar adsorbanlar hidrofilitirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbanlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbanlar, polimer adsorbanlar ve silikalit sayılabilir.

Yüzeyde kompleksleşme ile ifade edilen modelde, çözelti içindeki adsorbatın yüzey üzerindeki atomlara kimyasal olarak bağlanması ve çözeltideki iyonlar ile adsorbanın yüklenmiş yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşim, katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonlarını ifade eder. Partikül yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur (Beyhan, 2003).

5.4.2 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon denge ölçümleri, azami veya en iyi adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde kullanılır. Denge izoterm verileri, bir adsorpsiyon izoterm modeline konulur.

Kesikli deneylerde beslenen çözelti, karışan kaplarda belirli miktar adsorbanla temas ettirilir. Önemli tasarım unsurları, tüm kesikli işlemleri modelleyen, kesikli adsorpsiyon izoterminden hesaplanır. En yaygın kullanılan modeller arasında Freundlich ve Langmuir izotermi vardır. Kesikli adsorpsiyon işlemleri verimsizdir ve aşırı sermaye gerektirir; bu nedenle adsorpsiyon işlemi geleneksel olarak kolonda yapılır.

5.4.2.1 Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi yüzeyi tekdüze olarak tanımlar (Mohan ve Pittman, 2006). Langmuir izoterminde yapılan kabuller şunlardır:

1. Moleküller (iyonlar) belli sayıdaki belirli bölgelerde adsorplanırlar (tek tabakalı kaplama).
2. Her bölge tek adsorbat molekülü (iyonu) alabilir.
3. Tüm bölgeler enerji açısından eşittir (Adsorpsiyon yüzeyleri eşit ilgiye sahiptir.).
4. Bir bölgedeki adsorpsiyon bitişik bölgedeki adsorpsiyonu etkilemez (Sengupta, 1995).

Langmuir eşitliği şöyle yazılabilir:

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{lineer olmayan hali}) \quad (28)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{1}{Q^0} C_e \quad (\text{lineer hali}) \quad (29)$$

Burada, q_e birim ağırlıkta adsorban başına tutulan çözünen miktardır (mg/g); C_e çözünenin çözeltideki denge derişimidir (mg/L); Q^0 tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesidir (mg/L) ve b serbest adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabittir. b , adsorban yarı doygunluğa ulaştığındaki derişimin karşılığıdır.

5.4.2.2 Freundlich izotermi

Freundlich tarafından geliştirilen bu izoterm heterojen yüzeylerdeki dengeyi tanımlar ve tek tabaka kapasitesi varsayımı yapmaz.

Freundlich eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{lineer olmayan hali}) \quad (30)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + (1/n) \log(C_e) \quad (\text{lineer hali}) \quad (31)$$

Burada, q_e birim ağırlıkta aktif karbon başına tutulan çözünen miktardır (mg/g); C_e çözünenin çözeltideki denge derişimidir (mg/L); K_F ise adsorbanın göreceli adsorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabittir (mg/g) ve “ $1/n$ ” sabiti adsorpsiyonun şiddetini gösterir (Mohan ve Pittman, 2006).

5.4.3 Krom(VI) sorpsiyon deneylerinin yürütülmesi

Bu çalışmada Cr(VI) iyonunun, üretilen magnetik nano tanecik bulamacına sorpsiyonu, kesikli çalışan sistemde farklı pH ve adsorban miktarları parametreleri esas alınarak incelenmiştir.

Çalışma pH'ları sırasıyla 2, 4, 6 ve 8 olarak seçilmiştir. Şekil 3.2'de krom(VI)'nın sulu ortamdaki formları incelendiğinde pH 2,4 ve 6 da Cr(VI)'nın HCrO_4^- halindeyken, pH 8'de ise CrO_4^{2-} halinde bulunduğu görülmektedir.

Deneylerde çözelti pH'sını sabit tutabilmek için 24 saatte bir çözeltilerin pH'ları kontrol edilmiş ve 0,1N HCl - 0,1N NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH'ları başlangıç pH'sına ayarlanmıştır. Çözelti pH'ları sabit kalana kadar sorpsiyon deneylerine devam edilmiştir.

Başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu 30 mg Cr(VI)/L olacak şekilde $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kullanılarak hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında 50 mL hazırlanan Cr(VI) çözeltisine farklı miktarlarda bulamaç

ilave edilmiş ve Yamato MK 200D marka orbital çalkalayıcıda 130 rpm sabit karıştırma hızında çalkalanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür. Çalışılan pH'larda dengeye ulaşıldıktan sonra çözeltiler mavi bantlı süzgeç kağıdından süzölmüş, süzme sırasında hunideki koyu kısım alınıp zeta potansiyeli analizinde, süzöntü ise krom analizlerinde kullanılmıştır.

5.4.4 Krom analizi

5.4.4.1 Cr(VI) analizi

Numune çözeltilerinden 100 mL lik balon joje içerisine 5 mL alınarak 10mL 0,2 N H₂SO₄ eklenmiş, sonra saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır.15 dakika beklenildikten sonra Analytic Jena Specord 40 UV spektrofotometre ile 540 nm dalga boyunda absorpsiyon değeri ölçölmüş ve hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak Cr(VI) derişimleri belirlenmiştir. (APHA, 1995).

5.4.4.2 Toplam krom analizi

Toplam krom analizi için 100 mL lik balon joje içerisine 5 mL alınarak 1mL H₂O₂ ve 1 mL HNO₃ eklenmiş, sonra saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır.15 dakika beklenildikten sonra Perkin Elmer Aanalyst 200 markalı atomik absorpsiyon spektrometresinde absorpsiyon değeri ölçölmüş ve hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak toplam krom derişimleri belirlenmiştir. (APHA, 1995).

5.4.5 Adsorpsiyon sonrası zeta potansiyeli ölçümü

pH 2,4,6 ve 8'de krom gideriminde dengeye ulaşılmasından sonra mavi bantlı süzgeç kağıdından süzölen numunelerin hunide kalan koyu kısmı alınarak Malvern Zetasizer 3000 HSA marka zeta sizer ile analiz edilmiştir.

5.4.6 Sorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Sorpsiyon kinetiğini incelemek için kesikli sorpsiyon denemelerinde kromun %99'unu gideren miktardaki bulamacın 10 katı alınarak PE şişedeki 500 mL 30 ppm Cr(VI) çözeltilisine bir anda koyulmuş. Şişe sürekli çalkalanırken farklı zamanlarda alınan numunelerde Cr(VI) analizi yapılmıştır. Kinetik çalışması pH 2 ve 6 olan çözeltilerde yapılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

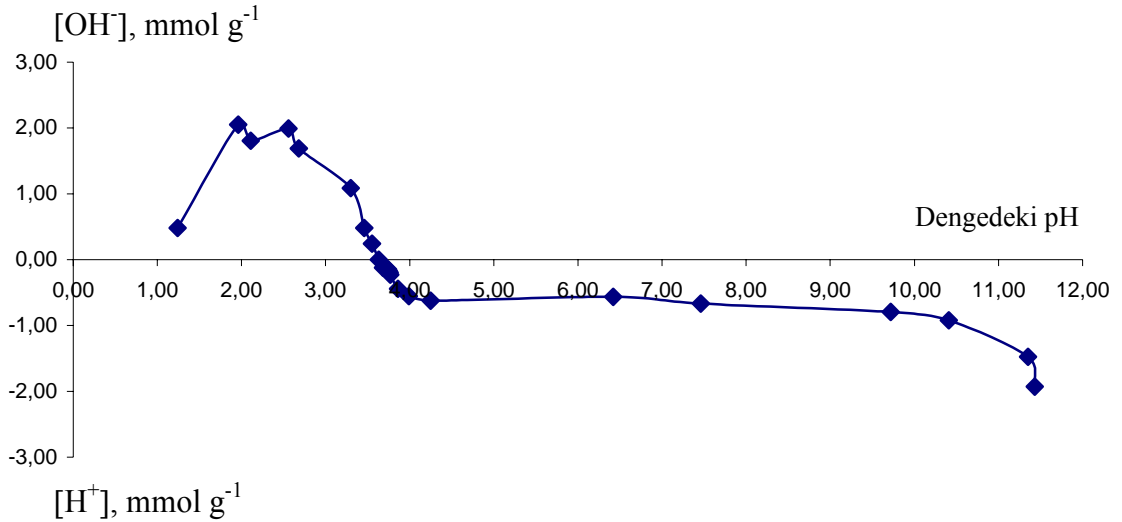
6.1 Bulamaç Derişiminin Belirlenmesi

Bulamacın ortalama katı madde içeriği 0,1685 (g katı/mL bulamaç) olarak bulunmuştur. Sorpsiyon çalışmalarında kullanılacak bulamaç hacmi bu değer kullanılarak belirlenmiştir.

6.2 Bulamacın Yüzey Yükünün pH Titrasyonuyla Belirlenmesi

pH titrasyonu ile sulu çözeltideki kolloidal parçacıkların yüzey yükleri ve iyon değiştirme özellikleri belirleneceğinden adsorbanın karakterizasyonunun belirlenmesinde pH titrasyonu önemli rol oynamaktadır.

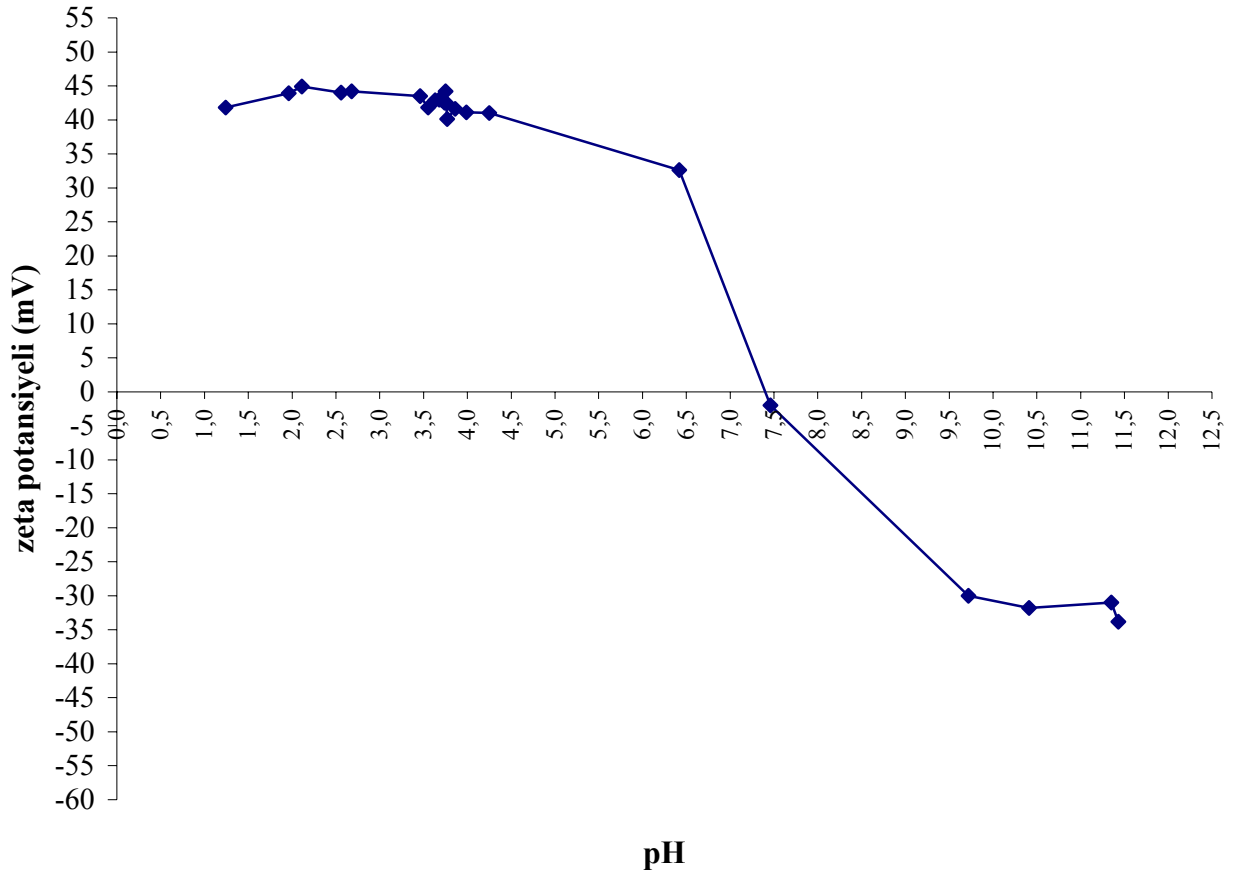
Adsorban yüzeyindeki yükün sıfır olduğu, eğrinin apsisi kestiği noktada (sıfır yük noktası, SYN) nano taneciklerin net yüzey yükü sıfırdır (Chingombe vd., 2005). Nano taneciklerin SYN pH 3,63 olarak ölçülmüştür. (Şekil 6.1) Bu değerden düşük pH'larda adsorban pozitif yüklü, yüksek pH'larda ise negatif yüklüdür. Deneylede kullanılan pH'larda (2,4,6 ve 8) Cr(VI), HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} halinde bulunduğundan, giderimin en iyi yapılacağı değerin adsorban yüzeyinin pozitif olduğu $\text{pH} < 3,63$ 'de gerçekleşmesi beklenir.(Şekil 3.2)



Şekil 6.1 Bulamacın pH titrasyonu eğrisi

6.3 Zeta Potansiyeli

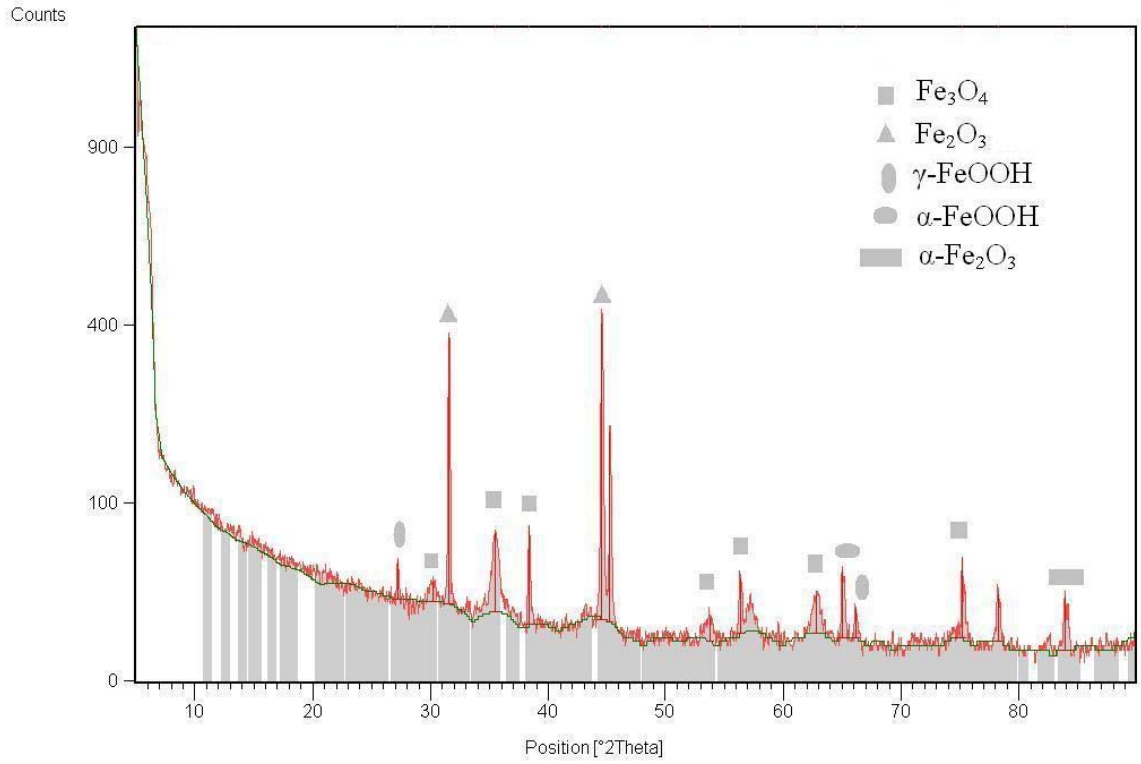
Zeta potansiyeli eğrisinde zeta potansiyelinin sıfır olduğu nokta ‐izoelektrik nokta (İEN)‐ dır (Chingombe vd., 2005). Grafikten İEN'nin 7,45 olduğu görülmektedir (Şekil 6.2). Önceki çalışmalarda İEN için 6-8 arasında değerler elde edilmiştir (Erdemoğlu ve Sarıkaya, 2006; Chang ve Chen, 2005). $\text{pH} < 7,45$ 'de yüzey pozitif yüklüdür ve bu durumda adsorbanlar anyon tutma özelliği kazanır. Bunun tersi durumunda ise yüzey negatif yüklüdür ve adsorban katyon tutma özelliğine sahiptir. Deneylerde kullanılan pH 'larda (2,4,6 ve 8) Cr(VI) , HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} halinde bulunduğundan, giderimin en iyi yapılacağı değerin adsorban yüzeyinin pozitif olduğu $\text{pH} < 7,45$ 'de gerçekteşmesi beklenir.(Şekil 3.2)



Şekil 6.2 Bulamacın zeta potansiyeli eğrisi

6.4 XRD Analizi

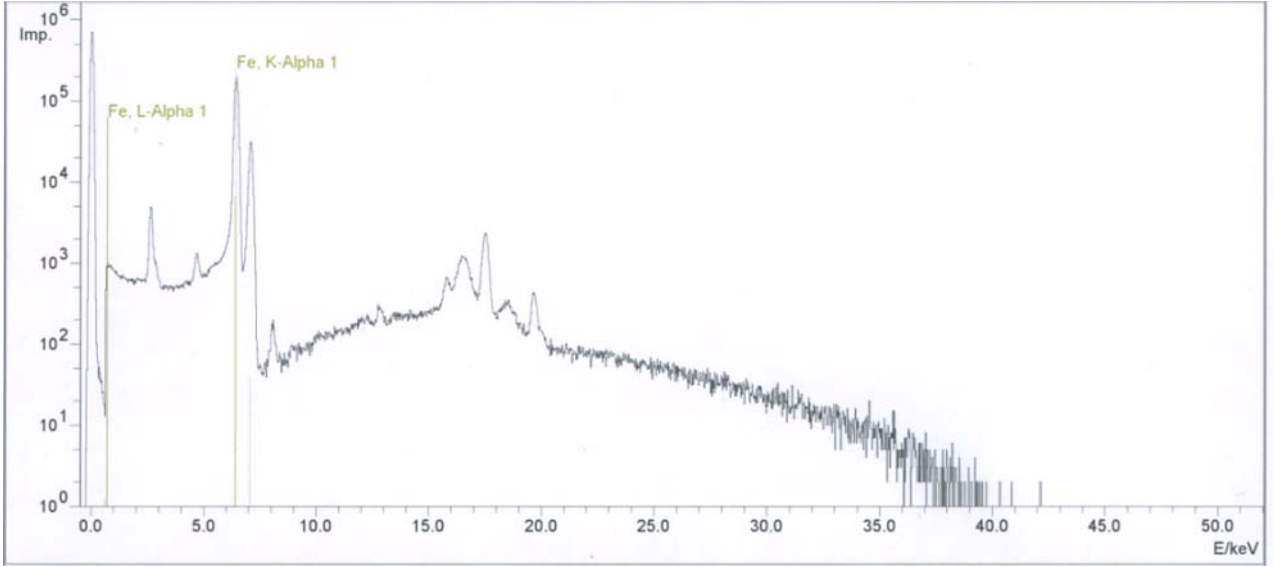
XRD analizine göre üretilen malzemenin içeriğinde; Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bulunmaktadır (Şekil 6.3) (Huang vd., 2005; Sun vd., 2004; Can vd., 2006). Piklerin çoğu asıl üretilmek istenen Fe_3O_4 'e ait bulunduğu bundan sonraki bölümlerde “bulamaç” yerine “ Fe_3O_4 (magnetit)” denilecektir.



Şekil 6.3 Bulamacın XRD analizi

6.5 Bulamacın Elementel Analizi (XRF Analizi)

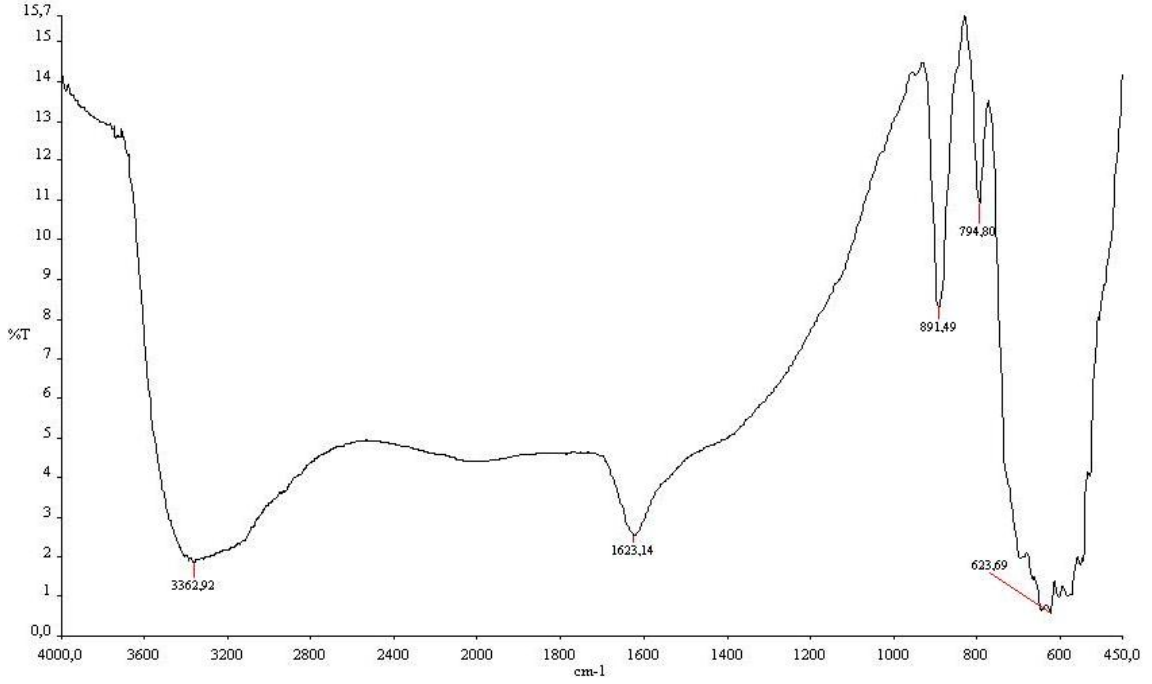
Analiz sonucunda nano taneciğin %26,78 oranında demir içerdiği bulunmuştur.



Şekil 6.4 Bulamacın XRF analizi

6.6 FT-IR analizi

Üretilen nano taneciklerin FT-IR grafiği incelendiğinde (Şekil 3.2) 3362 cm^{-1} deki pikin numunenin tuttuğu suya veya hidrojen bağlı OH gruplarına ait olan O-H gerilim titreşimi olduğu görülür. Yine 1623 cm^{-1} deki pik suya ait olan O-H gerilim titreşiminden kaynaklanmıştır. 623 cm^{-1} deki pik tetrahedral bölgedeki Fe-O gerilim titreşimini göstermektedir (Maity ve Agrawal, 2007). 891 ve 794 cm^{-1} 'deki pikler ise $\alpha\text{-FeOOH}$ 'i göstermektedir (Zic v.d., 2007).



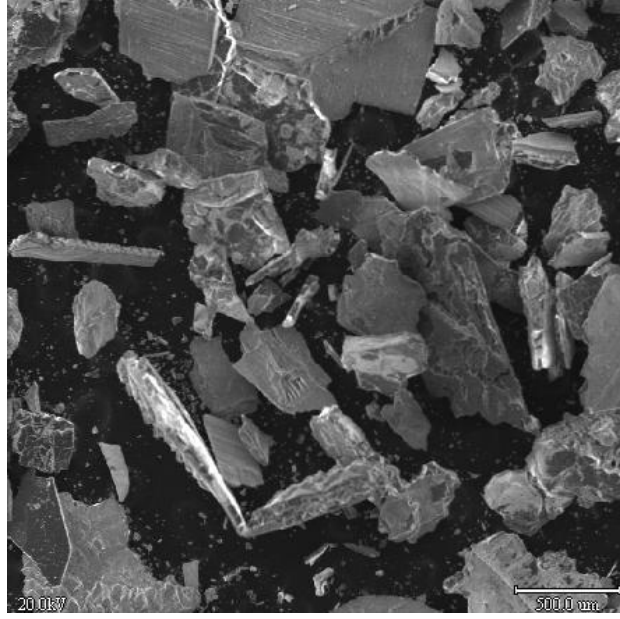
Şekil 6.5 Nano tanecik numunesinin FT-IR grafiği

6.7 Yüzey Alanı (BET) Analizi

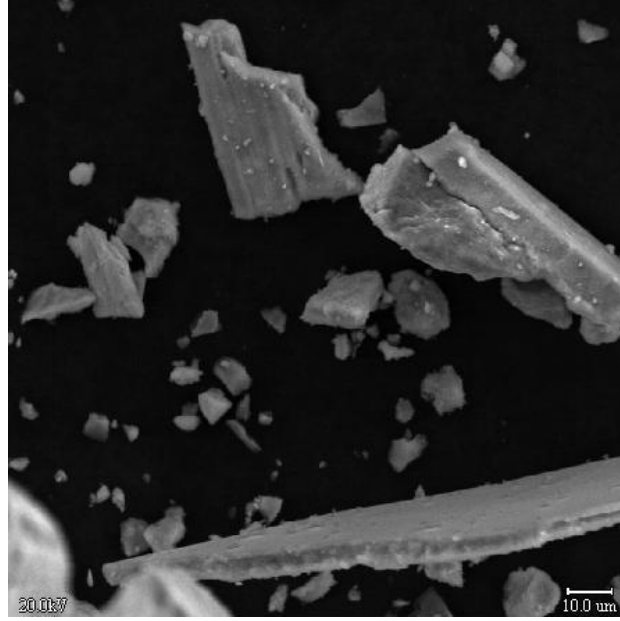
Numunenin BET yüzey alanı $30,20 \text{ m}^2/\text{g}$, Langmuir yüzey alanı ise $41,64 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bu değer daha önce literatürde yapılan ölçümlerle uyuşmaktadır (Çizelge 2.2). Bu değer elde edilen taneciklerin nano boyutta olduğunu ispatlamaktadır. Ayrıca mikrogözenekli yapıya sahip olmadığı tespit edilmiştir.

6.8 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Görüntüleme

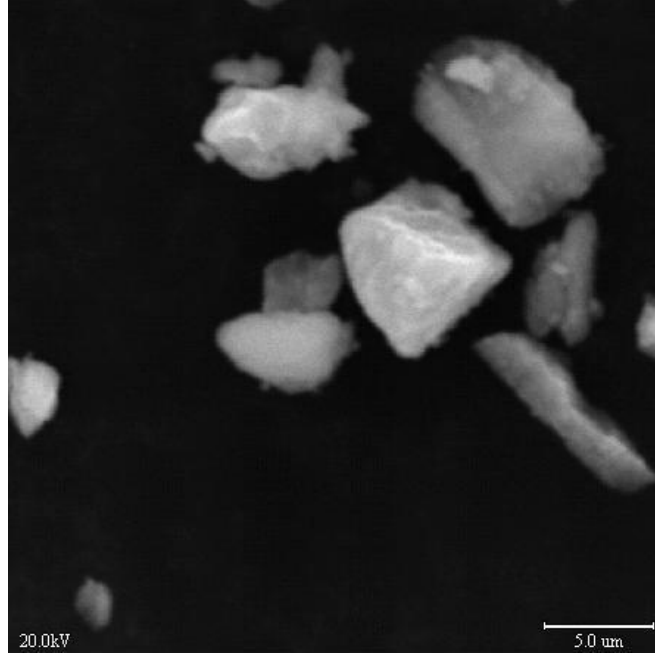
SEM cihazı nano boyuttaki tanecikleri görmeye elverişli olmadığından ancak mikro boyuttaki, kümelenmiş tanecikler görüntülenebilmiştir.



Şekil 6.6 Fe₃O₄'ün 35 kat büyütülmüş resmi



Şekil 6.7 Fe₃O₄'ün 750 kat büyütülmüş resmi



Şekil 6.8 Fe₃O₄'ün 3500 kat büyütülmüş resmi

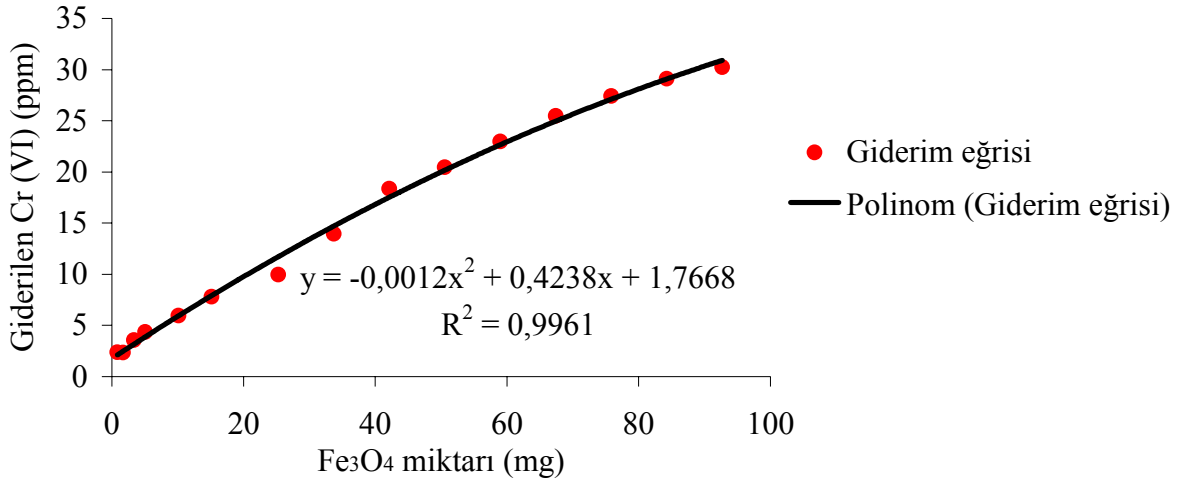
6.9 Cr(VI) Sorpsiyon Sonuçları

Adsorpsiyon ortamının pH'sı, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir (Özer ve Özer, 1998). Bu çalışmada Fe₃O₄'ün farklı pH değerlerinde Cr(VI) tutma kapasitesi incelenmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

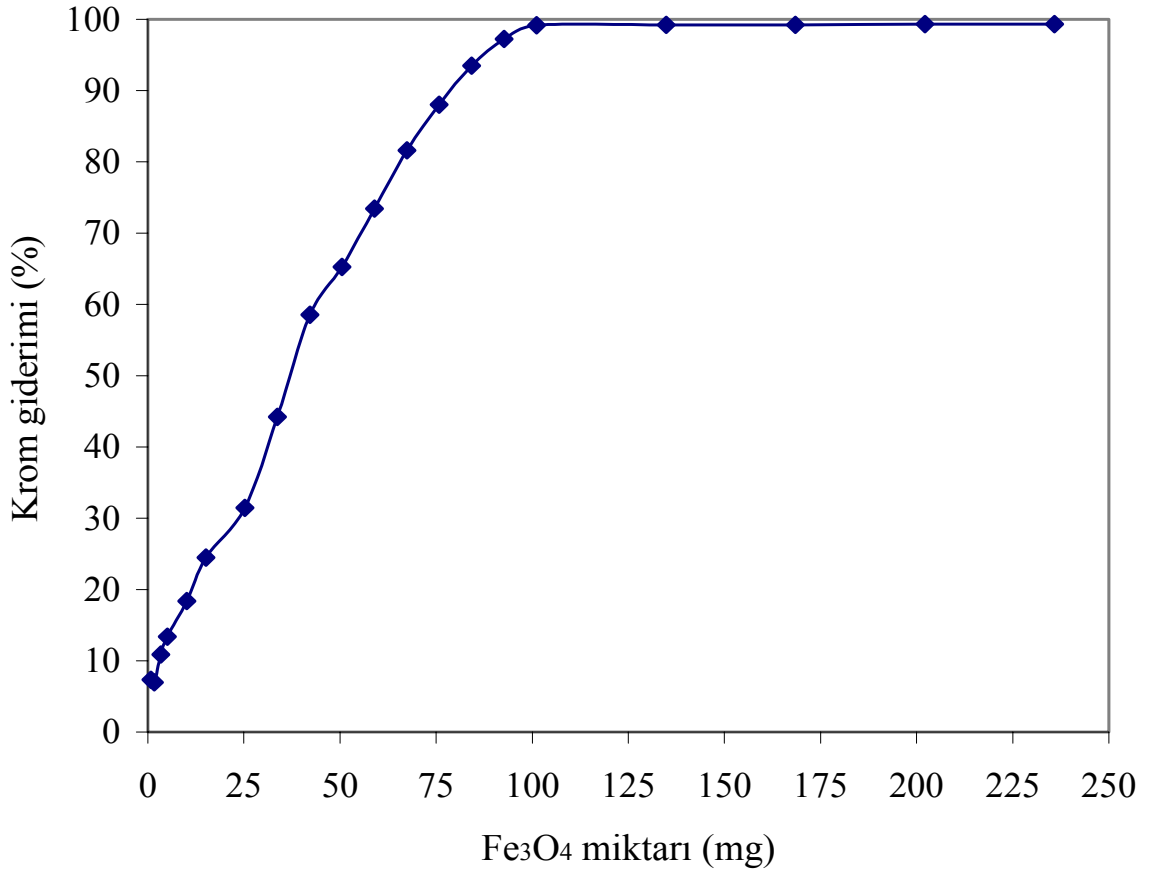
6.9.1 Cr(VI) iyonunun pH 2'deki sorpsiyonu

pH 2'de ortamda bulunan Cr(VI)'nin neredeyse tamamı giderilmiştir. Şekil 6.9'da magnetit miktarı ve giderilen Cr(VI) (ppm) arasındaki ilişki görülmektedir. Görüldüğü gibi eğri, ikinci dereceden bir polinoma neredeyse tamamen uymaktadır. Eğrinin uyduğu polinom grafik üzerinde verilmiştir.

Şakil 6.10'da ise magnetit miktarına karşı giderilen Cr(VI) yüzdesi görülmektedir. Kromun % 99'unu gideren magnetit miktarı pH 2'de 101,10 mg olmuştur.

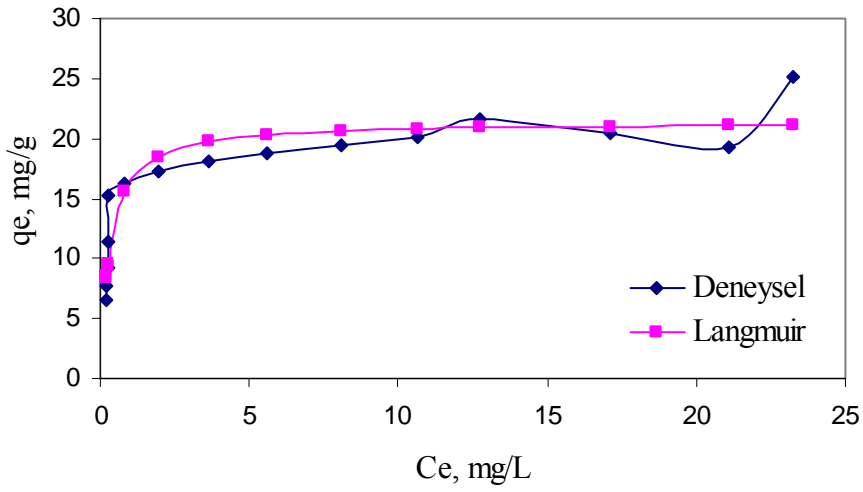


Şekil 6.9 pH 2’de giderilen Cr(VI) miktarı (ppm)

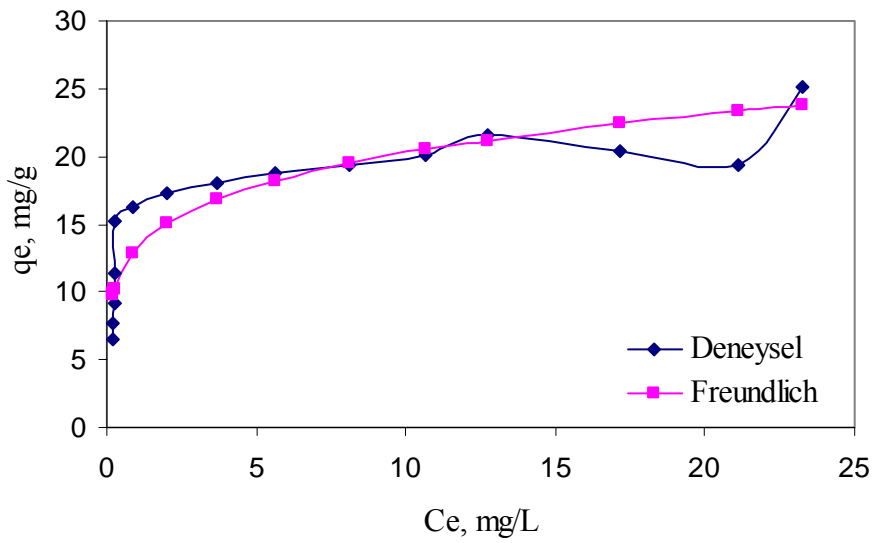


Şekil 6.10 pH 2’de giderilen Cr(VI) miktarı (%)

pH 2’de en yüksek kapasite 25,10 [mg Cr(VI)/g Fe₃O₄] olarak gerçekleşmiştir. Şekil 6.11’de pH 2’deki Cr(VI) sorpsiyon eğrisi ve Langmuir izotermi verilmiştir. Langmuir izotermi için regresyon katsayısı (R^2) 0,79 olmuştur. Şekil 6.12’de ise pH 2’deki Cr(VI) sorpsiyon eğrisi ve Freundlich izotermi görülmektedir. Freundlich izotermi için regresyon katsayısı (R^2) ise 0,76 olmuştur. Regresyon katsayıları kıyaslandığında Cr(VI)’nın pH 2’de sorpsiyon eğrisinin Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmektedir.



Şekil 6.11 pH 2’deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Langmuir izotermi



Şekil 6.12 pH 2’deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Freundlich izotermi

Çizelge 6.1’de çözeltilerde kalan toplam krom miktarları ile krom(VI) miktarları verilmiştir. Görüldüğü gibi pH 2’de çözeltilerde kalan toplam krom miktarı, Cr(VI) miktarına eşittir. Bu durum ortamda Cr(III) olmadığını; dolayısıyla giderim sırasında Cr(VI)’nın Cr(III)’e indirgenmediğini göstermektedir.

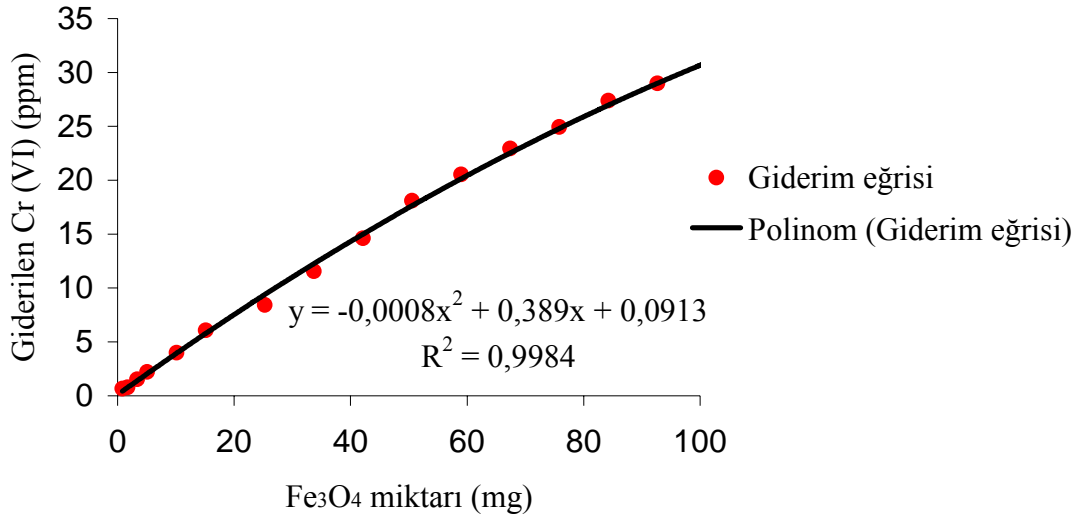
Çizelge 6.1 pH 2’de Cr(VI) ve toplam krom değerleri

Fe₃O₄ Miktarı (mg)	Cr(VI) (mg/L)	Toplam Krom (mg/L)
92,68	0,84	1,64
50,55	10,63	10,19
15,17	23,28	24,69
10,11	25,14	25,98
5,06	26,73	26,81
3,37	27,50	27,60
1,69	28,73	28,98
0,84	28,70	28,80

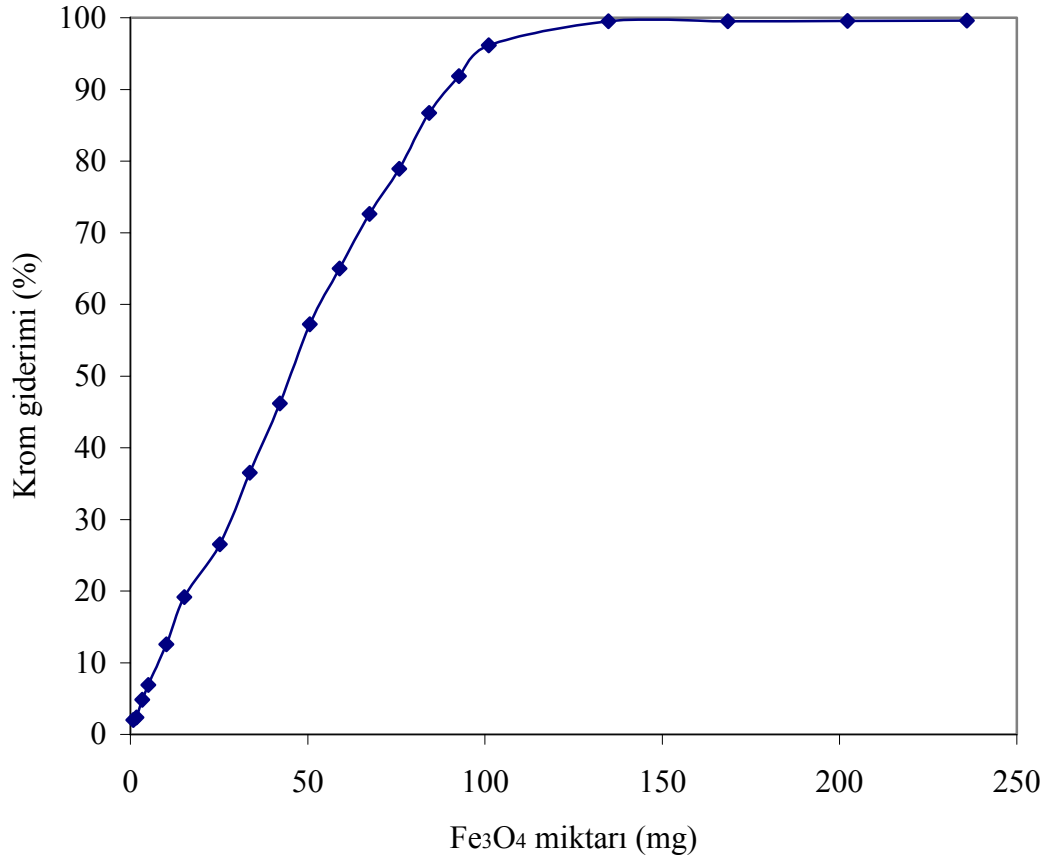
6.9.2 Cr(VI) iyonunun pH 4’deki sorpsiyonu

pH 4’de de ortamda bulunan Cr(VI)’nın neredeyse tamamı giderilmiştir. Şekil 6.13’de magnetit miktarı ve giderilen Cr(VI) (ppm) arasındaki ilişki görülmektedir. Görüldüğü gibi eğri, ikinci dereceden bir polinoma neredeyse tamamen uymaktadır. Eğrinin uyduğu polinom grafik üzerinde verilmiştir.

Şekil 6.14’de ise magnetit miktarına karşı giderilen Cr(VI) yüzdesi görülmektedir. Kromun % 99’unu gideren magnetit miktarı pH 4’de 134,80 mg olmuştur.

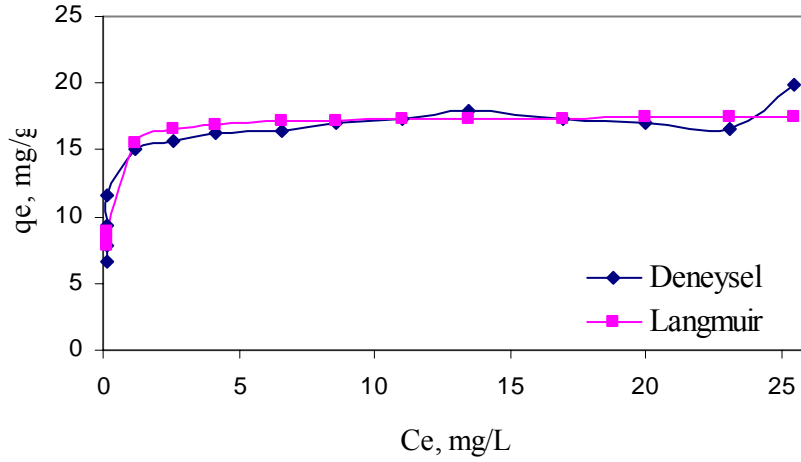


Şekil 6.13 pH 4'de giderilen Cr(VI) miktarı (ppm)

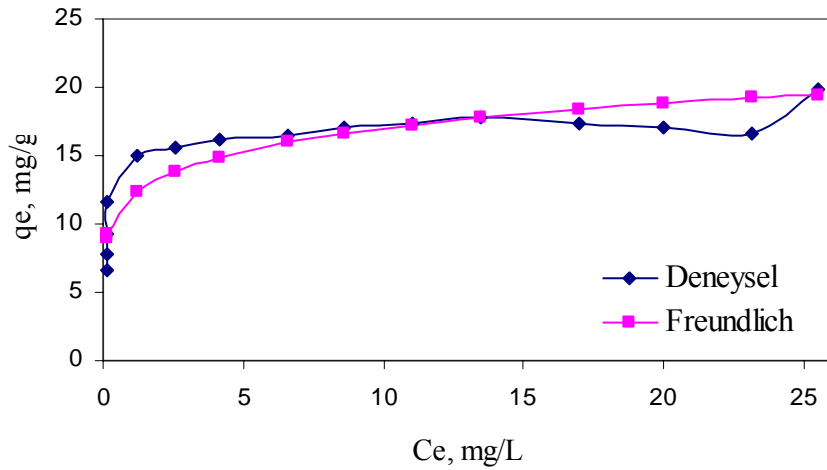


Şekil 6.14 pH 4'de giderilen Cr(VI) miktarı (%)

pH 4’de en yüksek kapasite 19,91 [mg Cr(VI)/g Fe₃O₄] olarak gerçekleşmiştir. Şekil 6.15’de pH 4’deki Cr(VI) sorpsiyon eğrisi ve Langmuir izotermi verilmiştir. Langmuir izotermi için regresyon katsayısı (R^2) 0,89 olmuştur. Şekil 6.16’da ise pH 4’deki Cr(VI) sorpsiyon eğrisi ve Freundlich izotermi görülmektedir. Freundlich izotermi için regresyon katsayısı (R^2) ise 0,83 olmuştur. Regresyon katsayıları kıyaslandığında Cr(VI)’nın pH 4’de sorpsiyon eğrisinin Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmektedir.



Şekil 6.15 pH 4’deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Langmuir izotermi



Şekil 6.16 pH 4’deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Freundlich izotermi

Çizelge 6.2’de çözültide kalan toplam krom miktarları ile krom(VI) miktarları verilmiştir. Görüldüğü gibi pH 4’de çözültide kalan toplam krom miktarı, Cr(VI) miktarına eşittir. Bu durum ortamda Cr(III) olmadığını; dolayısı ile giderim sırasında Cr(VI)’nın Cr(III)’e indirgenmediğini göstermektedir.

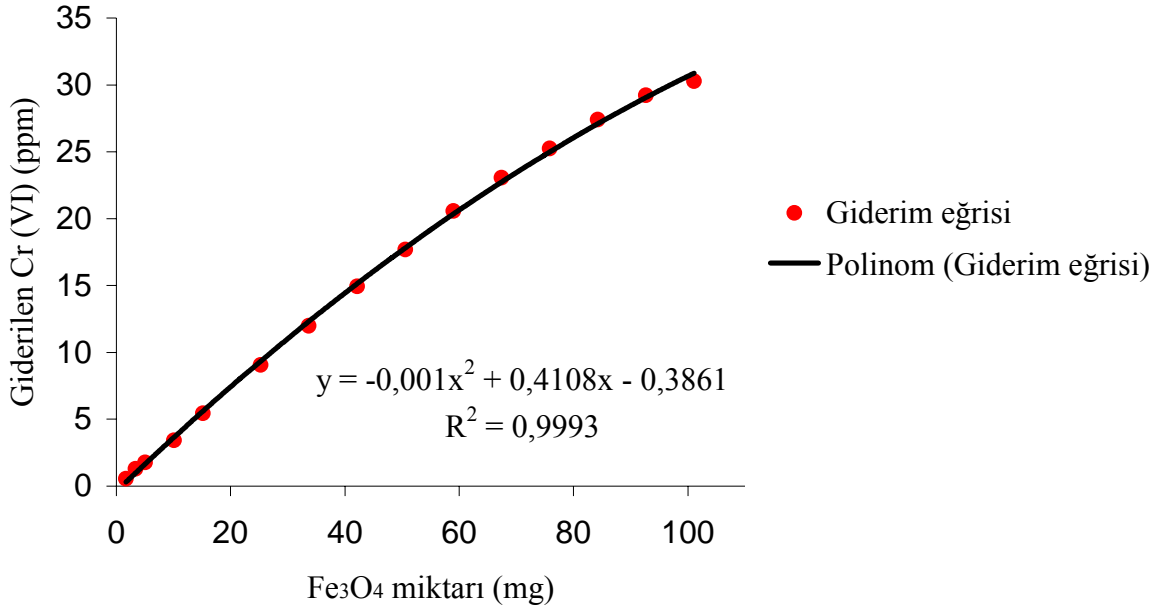
Çizelge 6.2 pH 4’de Cr(VI) ve toplam krom değerleri

Fe₃O₄ Miktarı (mg)	Cr(VI) (mg/L)	Toplam Krom (mg/L)
1400	0,13	0,48
1200	0,14	0,49
550	2,56	2,64
500	4,18	4,16
75,83	6,62	5,64
67,40	8,61	7,96
58,98	11,01	9,48
50,55	13,46	12,11
0,84	30,91	29,70

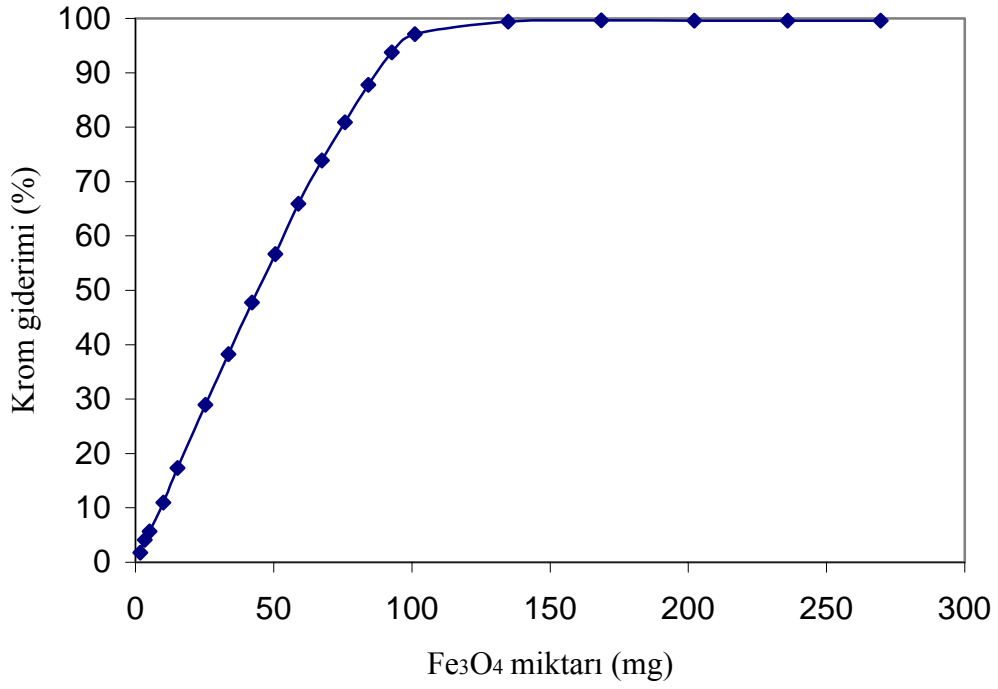
6.9.3 Cr(VI) iyonunun pH 6’daki sorpsiyonu

pH 6’da da ortamda bulunan Cr(VI)’nın neredeyse tamamı giderilmiştir. Şekil 6.17’de magnetit miktarı ve giderilen Cr(VI) (ppm) arasındaki ilişki görülmektedir. Görüldüğü gibi eğri, ikinci dereceden bir polinoma neredeyse tamamen uymaktadır. Eğrinin uyduğu polinom grafik üzerinde verilmiştir.

Şakil 6.18’de ise magnetit miktarına karşı giderilen Cr(VI) yüzdesi görülmektedir. Kromun % 99’unu gideren magnetit miktarı pH 6’da da pH 4’de olduğu gibi 134,80 mg olmuştur.

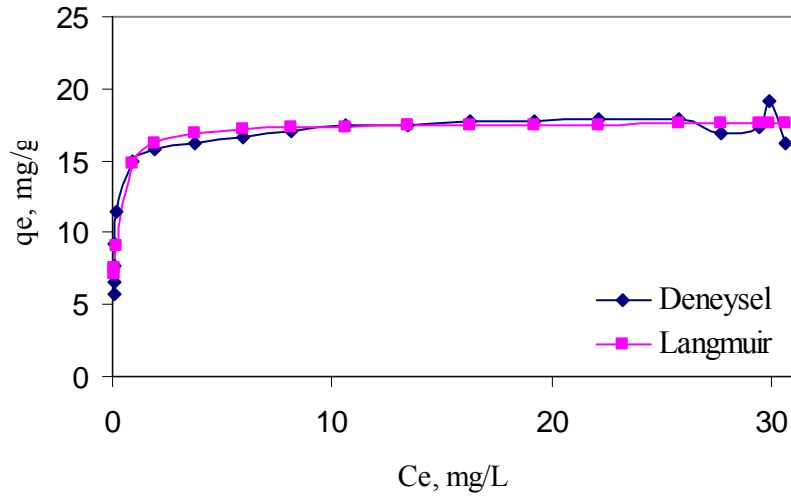


Şekil 6.17 pH 6'da giderilen Cr(VI) miktarı (ppm)

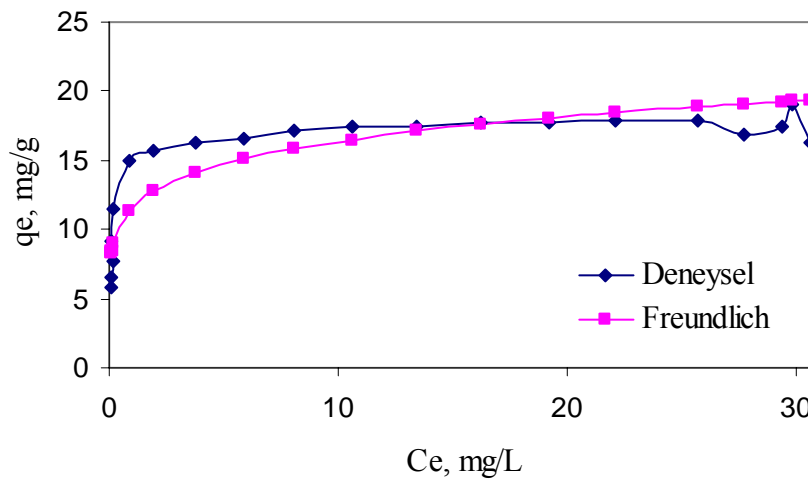


Şekil 6.18 pH 6'da giderilen Cr(VI) miktarı (%)

pH 6'da en yüksek kapasite 19,09 [mg Cr(VI)/g Fe₃O₄] olarak gerçekleşmiştir. Şekil 6.19'da pH 6'daki Cr(VI) sorpsiyon eğrisi ve Langmuir izotermi verilmiştir. Langmuir izotermi için regresyon katsayısı (R^2) 0,86 olmuştur. Şekil 6.20'de ise pH 6'deki Cr(VI) sorpsiyon eğrisi ve Freundlich izotermi görülmektedir. Freundlich izotermi için regresyon katsayısı (R^2) ise 0,80 olmuştur. Regresyon katsayıları kıyaslandığında Cr(VI)'nın pH 6'daki sorpsiyon eğrisinin Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmektedir.



Şekil 6.19 pH 6'daki Cr(VI) sorpsiyonu ve Langmuir izotermi

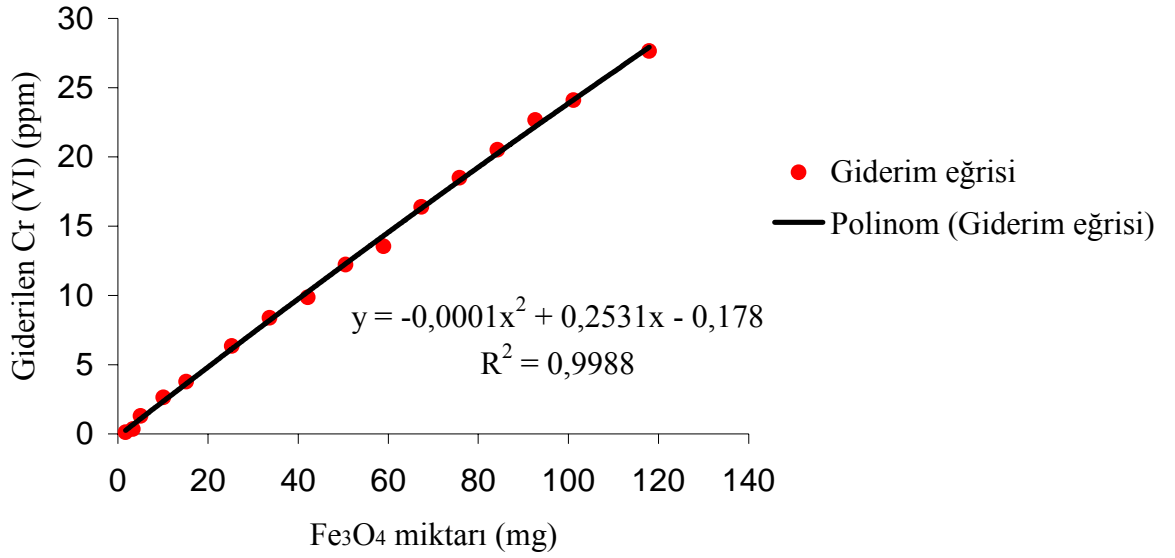


Şekil 6.20 pH 6'daki Cr(VI) sorpsiyonu ve Freundlich izotermi

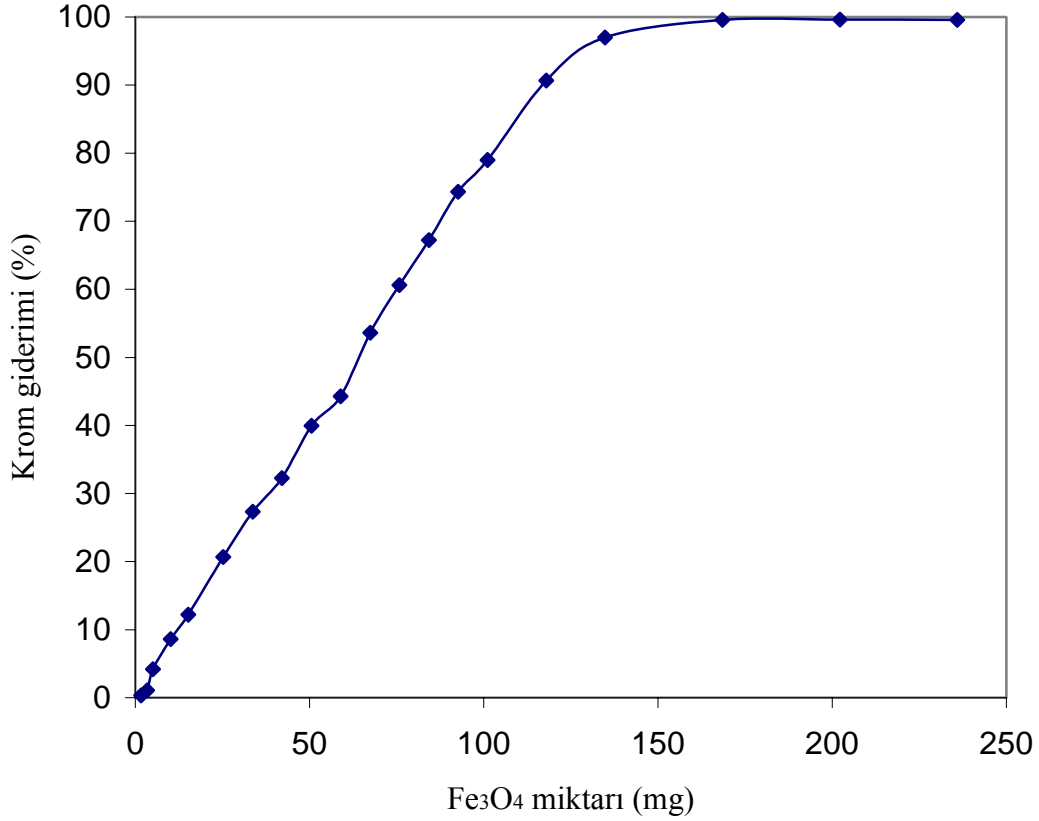
6.9.4 Cr(VI) iyonunun pH 8'deki sorpsiyonu

pH 8'de de ortamda bulunan Cr(VI)'nın neredeyse tamamı giderilmiştir. Şekil 6.21'de magnetit miktarı ve giderilen Cr(VI) (ppm) arasındaki ilişki görülmektedir. Görüldüğü gibi eğri, ikinci dereceden bir polinoma neredeyse tamamen uymaktadır. Eğrinin uyduğu polinom grafik üzerinde verilmiştir.

Şakil 6.22'de ise magnetit miktarına karşı giderilen Cr(VI) yüzdesi görülmektedir. Kromun % 99'unu gideren magnetit miktarı pH 8'de 168,50 mg olmuştur.

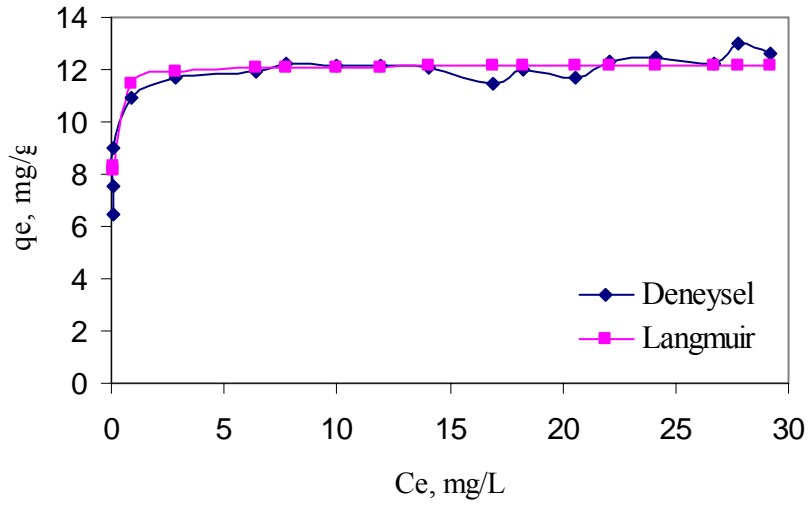


Şekil 6.21 pH 8'de giderilen Cr(VI) miktarı (ppm)

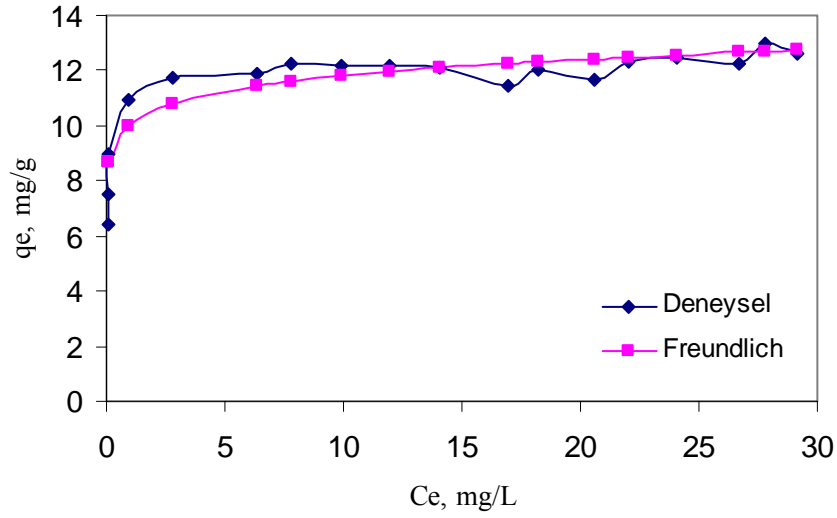


Şekil 6.22 pH 8’de giderilen Cr(VI) miktarı (%)

pH 8’de en yüksek kapasite 12,61 [mg Cr(VI)/g Fe₃O₄] olarak gerçekleşmiştir. Şekil 6.23’de pH 8’deki Cr(VI) sorpsiyon eğrisi ve Langmuir izotermi verilmiştir. Langmuir izotermi için regresyon katsayısı (R^2) 0,90 olmuştur. Şekil 6.24’de ise pH 8’deki Cr(VI) sorpsiyon eğrisi ve Freundlich izotermi görülmektedir. Freundlich izotermi için regresyon katsayısı (R^2) ise 0,82 olmuştur. Regresyon katsayıları kıyaslandığında Cr(VI)’nın pH 8’deki sorpsiyon eğrisinin Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmektedir.



Şekil 6.23 pH 8'deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Langmuir izotermi



Şekil 6.24 pH 8'deki Cr(VI) sorpsiyonu ve Freundlich izotermi

6.9.5 Cr(VI) sorpsiyonuna pH'ın etkisi

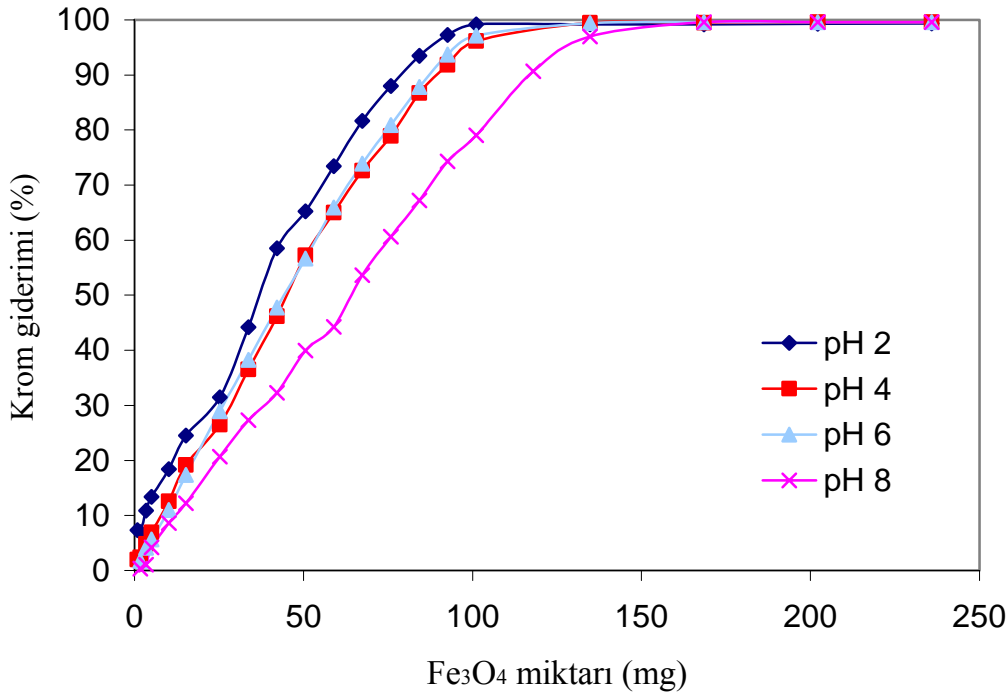
Bu çalışmada Fe_3O_4 'ün farklı pH değerlerinde Cr(VI) tutma kapasitesi incelenmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir. Şekil 6.25'den görüldüğü gibi aynı miktarda magnetit için en iyi giderim pH 2'de gerçekleşmiştir. Tüm pH'larda kromun tamamı giderilebilmiştir. Eğrilerin eğimi göz önüne alındığında pH 4 ve 6 da hemen hemen aynı giderim verimi elde edilmiş; pH 8 de ise

en düşük verimle giderim yapılmıştır. pH titrasyonu sonucundan da beklendiği gibi en iyi krom giderimi, adsorban yüzeyinin pozitif olduğu $\text{pH} < 3,63$ 'de gerçekleşmiştir.

Şekil 6.25'de görüldüğü gibi kromun % 99'unu gideren magnetit miktarı pH 2'de 101,10 mg iken pH 4 ve 6'da 134,80 mg, pH 8'de ise 168,50 mg olmuştur.

Sorpsiyon eğrilerinden de görüldüğü gibi en yüksek Cr(VI) giderim kapasitesi pH 2'de gerçekleşmiştir. En yüksek kapasite pH 2'de 25,10 [mg Cr(VI)/g Fe_3O_4], pH 4'de 19,91 [mg Cr(VI)/g Fe_3O_4], pH 6'da 19,09 [mg Cr(VI)/g Fe_3O_4] ve pH 8'de ise 12,61 [mg Cr(VI)/g Fe_3O_4] olarak elde edilmiştir.

Cr(VI) gideriminin pH 8'de oldukça azalmasının nedeni ortamdaki OH^- iyonlarıyla CrO_4^{2-} 'in adsorpsiyon bölgeleri için yarışmasıdır (Hu vd., 2005).



Şekil 6.25 Farklı pH'larda krom giderimi

6.10 Adsorpsiyon İzotermi

Farklı pH değerlerinde, Cr(VI) iyonlarının magnetite sorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir.

Çizelge 6.3'de Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri görülmektedir.

Çizelge 6.3 Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

pH	Q	b	R ²
2	21,38	3,21	0,79
4	17,56	6,30	0,89
6	17,66	5,69	0,86
8	12,17	16,87	0,90

Çizelge 6.4'de ise Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri görülmektedir.

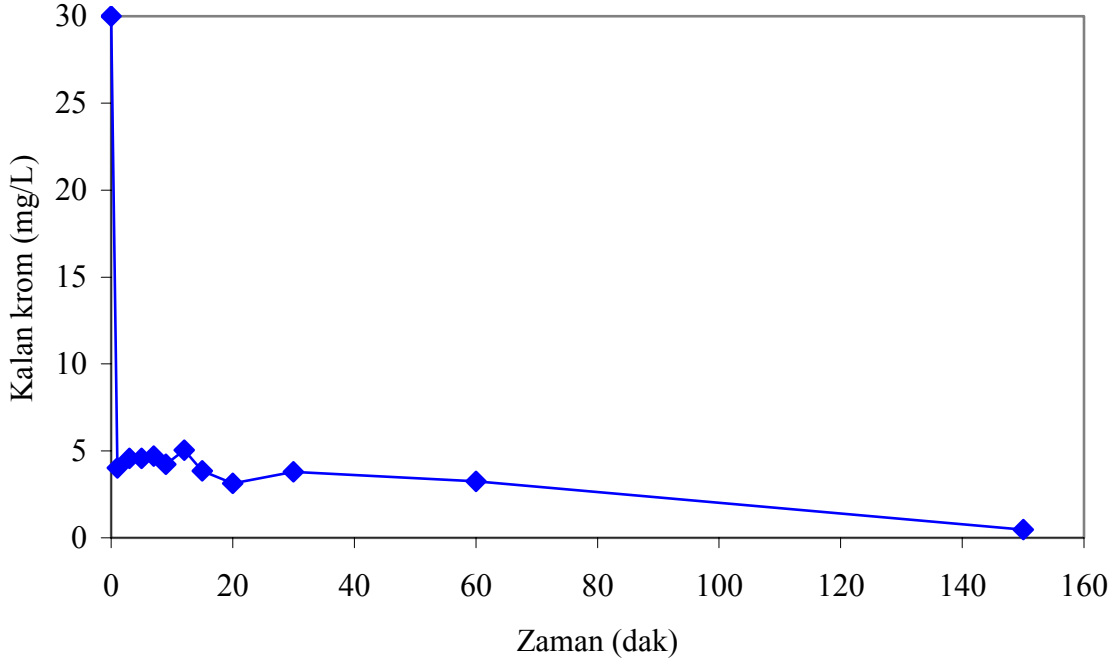
Çizelge 6.4 Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

pH	K	1/n	R ²
2	13,22	0,19	0,76
4	12,07	0,15	0,83
6	11,53	0,15	0,80
8	10,06	0,07	0,82

Grafikler incelendiğinde ve Çizelge 6.3 ve 6.4'deki regrasyon katsayıları (R²) kıyaslandığında nano demir taneciklerle Cr(VI) sorpsiyonunun Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmektedir. Buradan da tek tabakalı adsorpsiyon olduğu sonucu çıkar. Nano taneciklerin gözenekli yapıya sahip olmaması nedeniyle tek tabakalı adsorpsiyon olması beklenen bir durumdur.

6.11 Sorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Şekil 6.26'dan görüldüğü gibi nano magnetitin krom giderimi oldukça hızlıdır. pH 2'de 1. dakikada kromun %86,62'si giderilmiştir. 150. dakikada ise kromun neredeyse tamamı (% 98,43) giderilmiştir.

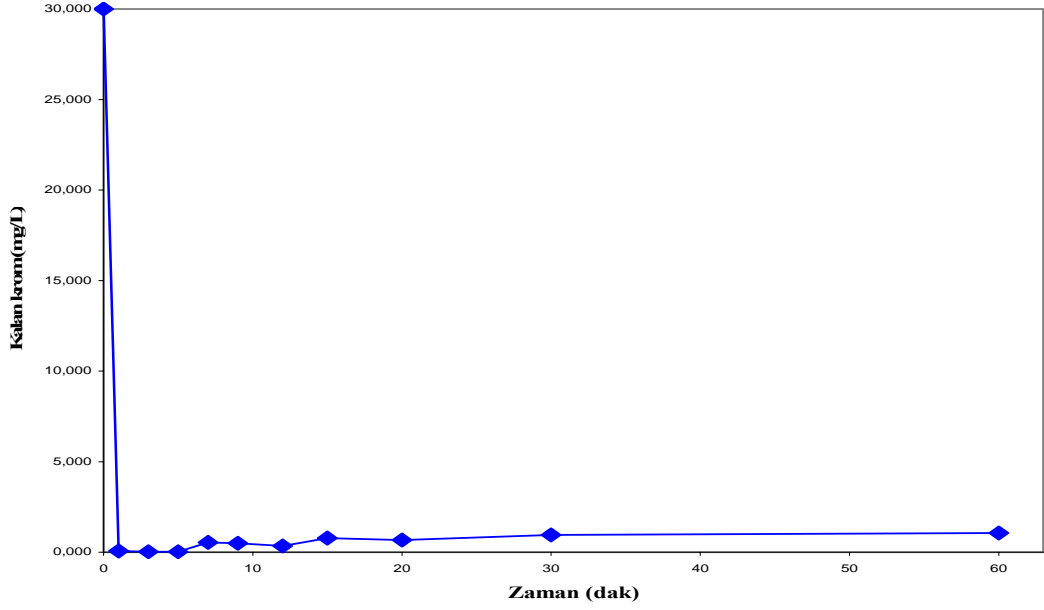


Şekil 6.26 pH 2’de krom giderim kinetiği

Ancak pH 6’nın kinetiği incelendiğinde beklenenin aksine, kromu pH 2’den daha hızlı gidermiştir. Birinci dakikada kromun % 99,80’i giderilmiştir. Krom derişimi zamanla hafif salınım yaparak 60. dakikada giderim % 96,51 olmuştur (Şekil 6.27).

Bunun nedeni pH 6 çözeltisine 8 mL magnetit bulamacı konurken (kesikli sistemde kromun %99’unu gideren 800 μ L’nin 10 katı), pH 2’de 6 mL konulmuş olmasıdır. Sonuçlar göstermiştir ki krom gideriminde magnetit miktarı pH’dan daha etkin rol oynamaktadır.

Cr(VI)’nın hızlı gideriminin nedeni dış yüzey adsorpsiyonuyla giderilmesidir. Bu mikrogözenekli adsorpsiyon prosesinden farklıdır. Neredeyse tüm adsorpsiyon bölgeleri magnetit nanotaneciklerinin dış yüzeyinde olduğundan dolayı, gözenekli adsorbanlara kıyasla Cr(VI)’nin aktif bölgelere ulaşması daha kolaydır. Bu nedenle dengeye hızla ulaşılır (Hu vd., 2005).



Şekil 6.27 pH 6’da krom giderim kinetiği

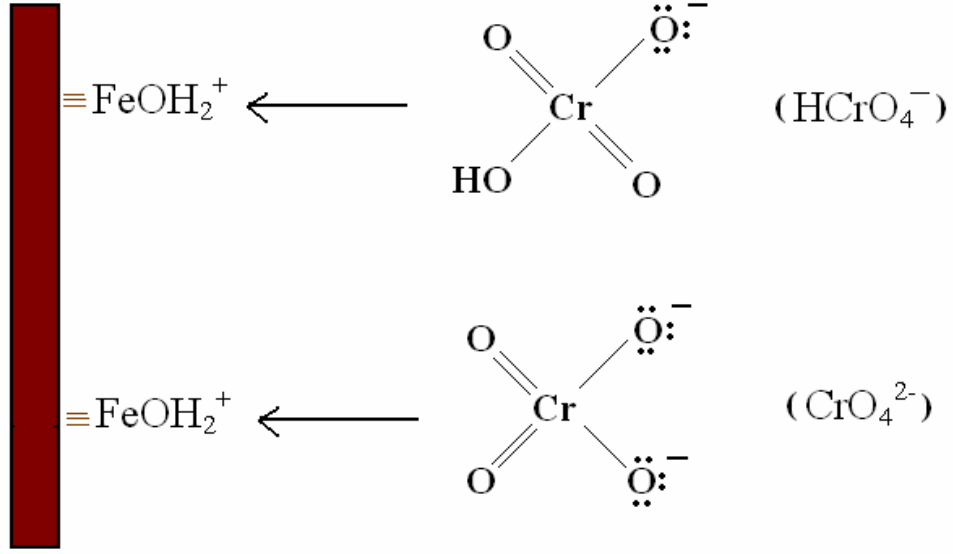
6.11.1 Cr(VI) giderim mekanizması

Tepkimeler genel olarak 4 sınıfa ayrılır:

1. Proton alış verişi
2. Redoks reaksiyonları
3. Yer değişimi (iyon değişimi)
4. Elektron paylaşımı (Lewis asit baz reaksiyonları) [5]

Deneylede kullanılan pH’larda (2,4,6 ve 8) Cr(VI), HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} halinde bulunduğundan iyon değişimi ve proton alışverişi ile giderim söz konusu değildir. Deneyle sonuçlarına göre indirgenme-yükseltgenme tepkimesi de gerçekleşmemiştir. Deneylede oluşan tepkime mekanizması o halde “Lewis asit-baz tepkimesi (LAB)” ile kompleks oluşumdur.

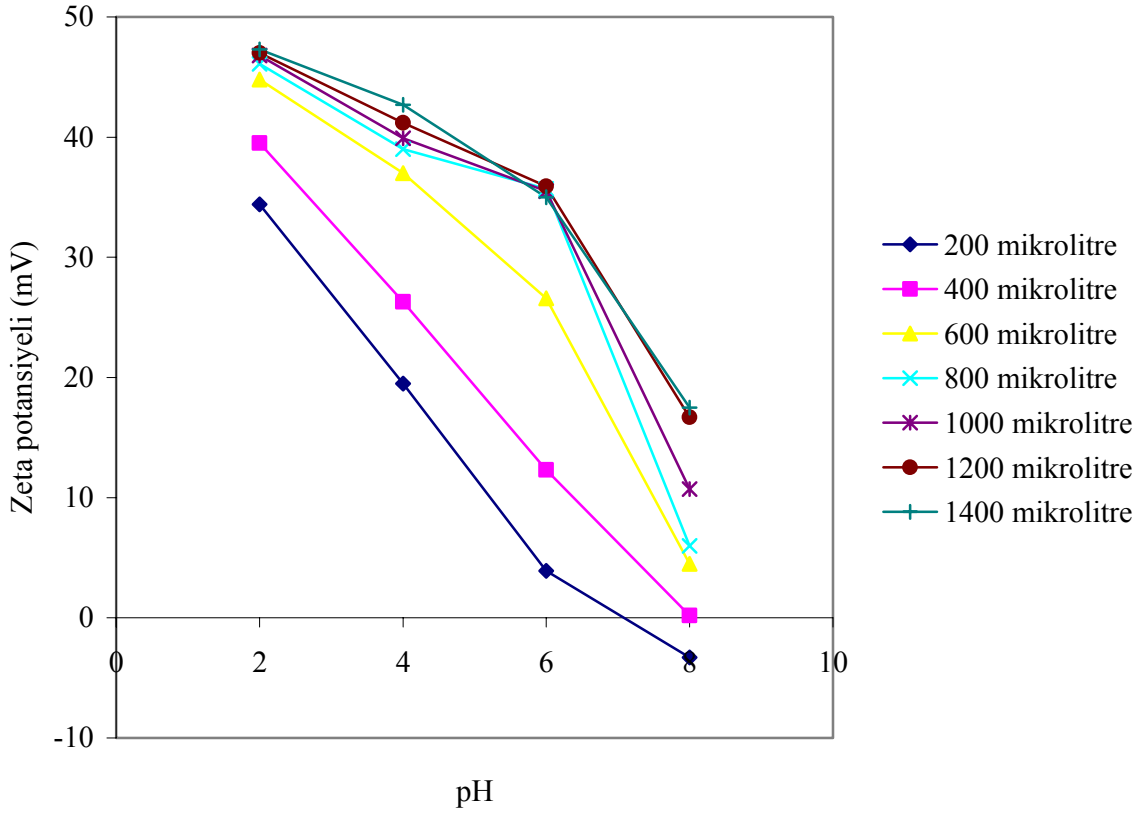
Sulu çözeltilerde Fe_3O_4 yüzeyinde “ $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ” yüzey grupları mevcuttur (Erdemoğlu ve Sarıkaya, 2006; Cumbal, 2004; Fukushi ve Sato, 2005; Hu vd., 2005). Bu gruplar elektron alıcı (Lewis asidi), çözeltildeki Cr(VI) türleri (HCrO_4^- ve CrO_4^{2-}) ise elektron verici (Lewis bazı) görevi görerek kompleks oluşturmaktadırlar. Asidik ortamlarda yüzeydeki “ $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ” fonksiyonellerinin sayısı fazla olacağından en iyi giderim pH 2’de gerçekleşmiştir.



Şekil 6.28 Cr(VI)'nın LAB ile giderim mekanizması

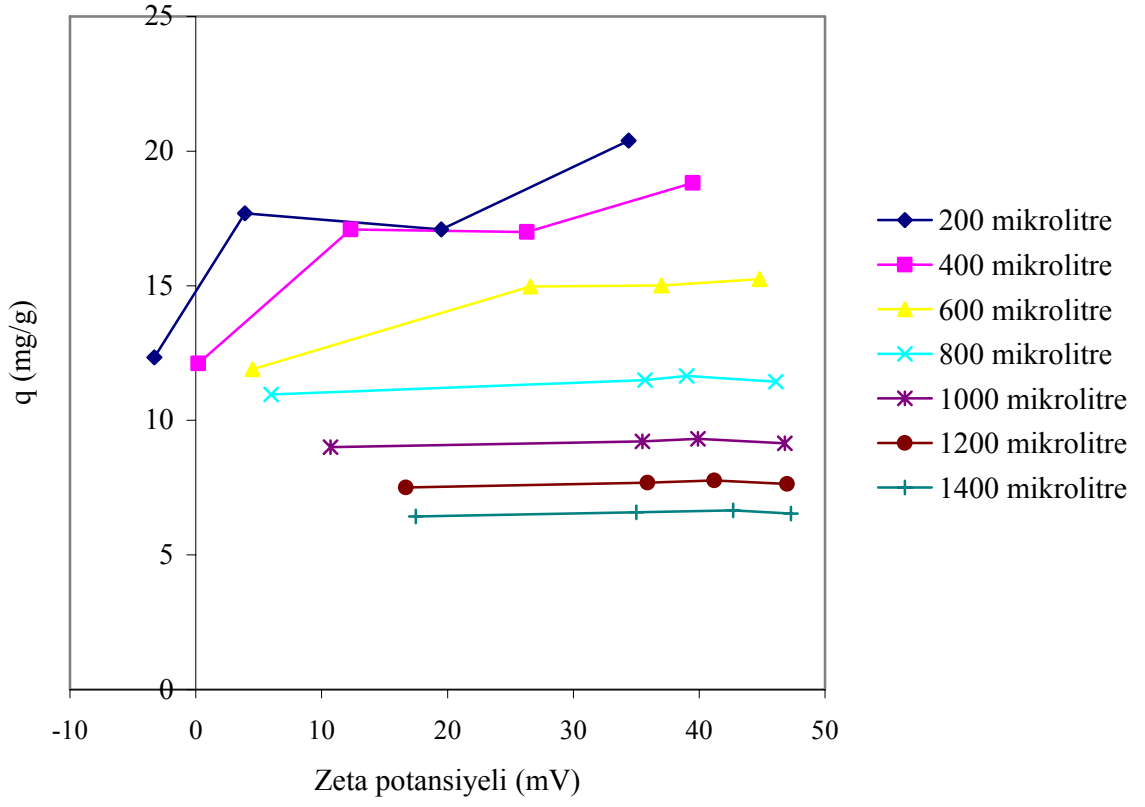
6.11.2 Zeta potansiyelinin adsorpsiyonla değişimi

Şekil 6.29'da adsorpsiyon sonrası zeta potansiyeli değerleri görülmektedir. Zeta potansiyeli yüklü türlerle yüzeyin kaplanması ve pH'nın bir fonksiyonudur (Erdemoğlu ve Sarıkaya, 2006). Görüldüğü gibi düşük pH'da ortamda daha fazla H^+ iyonu bulunduğu için Fe_3O_4 yüzeyindeki " $\equiv\text{FeOH}_2^+$ " yüzey gruplarının sayısı diğer pH'lardakinden daha fazla olmuş ve zeta potansiyeli de dolayısıyla yüksek pozitif değerde olmuştur. Ortama konulana aynı miktarda magnetit için pH'nın artmasıyla birlikte zeta potansiyelinin azaldığını, magnetit miktarı 200 mikrolitre olduğunda ise negatif değere indiğini görüyoruz. Bunun nedeni pH 8'de zaten az sayıda olan " $\equiv\text{FeOH}_2^+$ " yüzey gruplarının LAB ile CrO_4^{2-} ile kompleks oluşturularak nötrlenmesi ve yüzeyde nerdeyse hiç pozitif yük kalmamasıdır.



Şekil 6.29 Krom gideriminden sonraki zeta potansiyelleri

Birim yüzeyde tutulan Cr(VI) yükü (q) göz önüne alındığında ise (Şekil 6.30) magnetit miktarı arttıkça, pH değişse de yüzeydeki yük dağılımının neredeyse aynı olduğunu ancak zeta potansiyelinin değiştiğini görüyoruz. 800 mikrolitre magnetit olduğunda pH 2 ve 8'deki zeta potansiyellerinin oranı yaklaşık 8:1'dir. Magnetitin 1gramı başına düşen Cr(VI) yükünün neredeyse sabit olması da göstermektedir ki ortamdaki H^+ iyonu sayısı zeta potansiyelini, tutulan krom miktarından daha fazla etkilemektedir.



Şekil 6.30 Adsorpsiyon sonrası “q-zeta potansiyeli” eğrisi

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sudan ağır metal gideriminde kullanılan etkin adsorbanlardan biri de magnetittir. Bu çalışmada kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile nano boyutta magnetit üretilmiş; üretilen maddenin XRD, XRF, FT-IR, zeta potansiyeli, pH titrasyonu ve BET yüzey ölçümü analizleri yapılarak malzeme tanımlanmıştır. Malzemenin büyük ölçüde Fe_3O_4 'den oluştuğu ancak diğer bazı demir oksit türlerini de kısmen içerdiği tespit edilmiştir.

Üretilen nano boyuttaki magnetit, yüksek yüzey alanı sayesinde oldukça hızlı bir krom giderim kinetiği göstermiştir. Uygulanan pH'larda kromun neredeyse tamamı giderilebilmiştir.

Adsorpsiyon sonrası numunelerin zeta potansiyelleri ölçülerek magnetit yüzeyinin yük durumu ve tepkime mekanizması aydınlatılmıştır. Tepkime mekanizması incelendiğinde bunun bir Lewis asit-baz tepkimesi olduğu, magnetitin elektron alıcı, krom bileşiğinin ise elektron verici görevi gördüğü anlaşılmıştır.

Elde edilen nano tanecik bulamaç halinde kesikli sistemde kullanılmıştır. Oysa endüstriyel uygulamalarda ekonomik ve pratik olan kolon sistemleri yaygındır. Nano magnetit taneciklerini kolon sisteminde kullanmak için taneciğin taşıyıcı bir zemin (polimer, kum v.s.) üzerine çöktürülerek dayanıklı yapıda etkin adsorbanlar elde edilebilir. Endüstriyel su arıtımında bu konuda çalışmalar yapılmasını önermekteyiz.

Ayrıca magnetitin bir diğer kullanım alanı olan magnetik veri depolamada da bu çalışmadan yararlanılması mümkündür.

KAYNAKLAR

- APHA, (1995), "Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater", 19th Ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Babel, S. ve Kurniawan, T. A., (2004), "Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan", *Chemosphere*, 54:951.
- Bayat, B., (2002), "Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes. II. The Case of Chromium(VI) and Cadmium(II)", *Journal of Hazardous Materials*, 95 (3):275–290.
- Beyhan, M., (2003), "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Can, M. M., Özcan, Ş. ve Fırat, T., (2006), "Magnetic Behaviour of Iron Nanoparticles Passivated by Oxidation", *Phys. Stat. Sol. (c)* 3, No. 5:1271–1278.
- Carpenter, E. E., (2001), "Iron Nanoparticles As Potential Magnetic Carriers", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225:17-20.
- Chang, Y. C., Chen, D. H., (2005), "Preparation and Adsorption Properties of Monodisperse Chitosan-Bound Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Removal of Cu(II) Ions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 283:446–451.
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J., (2005), "Surface Modification and Characterisation of a Coal-Based Activated Carbon", *Carbon*, 43:3132–3143.
- Choe, S., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y. ve Khim, J., (2000), "Kinetics of Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-Valent Iron", *Chemosphere*, 41:1307-1311.
- Choi, C. J., Dong, X. L. ve Kim, B. K., (2001), "Characterization Of Fe And Co Nanoparticles Synthesized By Chemical Vapor Condensation", *Scripta Mater.*, 44:2225–2229.
- Cumbal, L., (2004), "Polymer-Supported Hydrated Fe Oxide (HFO) Nanoparticles: Characterization and Environmental Applications", Doktora Tezi, Lehigh Üniversitesi.
- Daneshvar, N., Salari, D. ve Aber, S., (2002), "Chromium Adsorption and Cr(VI) Reduction to Trivalent Chromium in Aqueous Solutions by Soya Cake", *Journal of Hazardous Materials*, 94 (1):49–61.
- Das, D.D., Mahapatra, R., Pradhan, J., Das, S.N. ve Thakur, R.S., (2000), "Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Activated Cowdung Carbon", *J. Colloid Interface Sci.*, 232 (2) :235–240.
- Erdem, M., Altundogan, H.S., Turan, M.D. ve Tümen, F., (2005), "Hexavalent Chromium Removal by Ferrochromium Slag", *Journal of Hazardous Materials*, B126 :176–182.
- Erdemoğlu, M. ve Sarıkaya, M., (2006), "Effects of Heavy Metals and Oxalate on the Zeta Potential of Magnetite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 300:795–804.
- Fukushi, K. ve Sato, T., (2005), "Using a Surface Complexation Model To Predict the Nature and Stability of Nanoparticles", *Environ. Sci. Technol.*, 39:1250-1256.

Glavee, G. N., Klabunde, K. J., Sorensen, C. M. ve Hadjipanayis, G. C., (1995), "Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders", *Inorg. Chem.*, 34:28-35.

Gündüz, T. Prof. Dr., (2002), "İnstrümental Analiz", Gazi Kitabevi, Ankara.

He, F. ve Zhao, D., (2005), "Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water", *Environ. Sci. Technol.*, 39:3314-3320.

Helfferich, F., (1962), "Ion Exchange", Mc-Graw Hill Book Company, New York, ABD.

Hu, J., Chen, G. ve Lo, I.M.C, (2005), "Removal and Recovery of Cr(VI) from Wastewater by Maghemite Nanoparticles", *Water Research*, 39:4528-4536.

Huang, Z., Tang, F. ve Zhang, L., (2005), "Morphology Control and Texture of Fe₃O₄ Nanoparticle-Coated Polystyrene Microspheres by Ethylene Glycol in Forced Hydrolysis Reaction", *Thin Solid Films*, 471:105– 112.

Jiang, W., Yang, H. C., Yang, S. Y., Horng, H.E., Hung, J. C., Chen, Y. C. ve Hong, C. Y., (2004), "Preparation And Properties Of Superparamagnetic Nanoparticles With Narrow Size Distribution And Biocompatible", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 283:210–214.

Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L. ve Choi, H., (2005), "Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron", *Environ. Sci. Technol.*, 39:1291-1298.

Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., (2005), "Chromium(VI) Adsorption from Aqueous Solution by *Hevea Brasiliensis* Sawdust Activated Carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1–3):192–199.

Khezami, L. ve Capart, R., (2005), "Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies", *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1–3):223–231.

Kim, D. K., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K. V., Kehr, J., Bjelke B. ve M. Muhammed, (2001), "Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles For Bio-Medical Applications", *Scripta Mater.* 44:1713–1717.

Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L. ve Mabuni, C., (1999), "A Critical Assessment of Chromium in the Environment", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1):1–46.

Klabunde, K. J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D. G., Decker, S., Jiang, Y., Lagadic, I., ve Zhang, D., (1996), "Nanocrystals As Stoichiometric Reagents With Unique Surface Chemistry", *J. Phys. Chem.*, 100:12142-12153.

Klabunde, K. J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D. G., Decker, S., Jiang, Y., Lagadic, I. ve Zhang, D., (1996), "Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry", *J. Phys. Chem.*, 100:12142-12153.

Lalvani, S.B., Hübner, A., Weston, A.A. ve Mandich, N., (1998), "Removal of Hexavalent Chromium and Metal Cations by a Selective and Novel Carbon Adsorbent", *Carbon*, 36 (7/8): 1219–1226.

Lazaridis, N.K. ve Asouhidou, D.D., (2003), "Kinetics of Sorptive Removal of

Chromium(VI) from Aqueous Solutions by Calcined Mg–Al–CO₃ Hydrotalcite”, *Water Research*, 37 (12):2875–2882.

Li, F., Vipulanandan, C. ve Mohanty, K. K., (2003), “Microemulsion And Solution Approaches To Nanoparticle Iron Production For Degradation Of Trichloroethylene”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 223:103-112.

Li, L., Fan, M., Brown, R. C., Leeuwen, J. V., Wang, J., Wang, W., Song, Y. ve Zhang, P., (2006), “Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:405–431.

Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R. D., Sholl, D. S. ve Lowry, G. V., (2005), “TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties”, *Environ. Sci. Technol.*, 39:1338-1345.

Liu, Z. L., Wang, H. B., Lu, Q. H., Du, G.H., Peng, L., Du, Y. Q., Zhang, S. M. ve Yao, K. L., (2004), “Synthesis And Characterization Of Ultrafine Well-Dispersed Magnetic Nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 283:258–262.

Maity, D. ve Agrawal, D. C. , (2007), “Synthesis Of Iron Oxide Nanoparticles Under Oxidizing Environment And Their Stabilization In Aqueous And Non-Aqueous Media”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308:46-55.

Makela, J. M., Keskinen, H., Forsblom, T. ve Keskinen, J., (2004), “Generation Of Metal And Metal Oxide Nanoparticles By Liquid Flame Spray Process”, *Journal Of Materials Science*, 39:2783 – 2788.

Mohan, D. ve Pittman Jr., C. U., (2006), “Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water”, *Journal of Hazardous Materials B* 137:762–811.

Nakajima, A. ve Baba, Y., (2004), “Mechanism of Hexavalent Chromium Adsorption by Persimmon Tannin Gel”, *Water Research*, 38 (12):2859– 2864.

Nakano, Y., Takeshita, K. ve Tsutsumi, T., (2001), “Adsorption Mechanism of Hexavalent Chromium by Redox within Condensed-Tannin Gel”, *Water Research*, 35 (2):496–500.

Natter, H., Schmelzer, M., Löffler, M. S., Krill, C. E., Fitch, A. ve Hempelmann, R., (2000), “Grain-Growth Kinetics of Nanocrystalline Iron Studied In Situ by Synchrotron Real-Time X-ray Diffraction”, *J. Phys. Chem. B*, 104:2467-2476.

Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D. W., Penn, R. L. ve Driessen, M. D., (2005), “Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics”, *Environ. Sci. Technol.*, 39:1221-1230.

Özer, A., Özer, D., (1998) “Nikel (II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı Cladophora Crispaya ile Giderilmesi”, *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 22:305-313.

Park, D., Yun, Y.S., Jo, J.H. ve Park, J.M., (2005), “Mechanism of Hexavalent Chromium Removal by Dead Fungal Biomass of *Aspergillus Niger*”, *Water Research*, 39:533.

Park, S. J. ve Jang, Y. S., (2002), “Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI)”, *J. Colloid Interface Sci.*, 249 (2): 458–463.

- Ponder, S. M., Darab, J. G. ve Mallouk, T. E., (2000), "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron", *Environ. Sci. Technol.*, 34:2564-2569.
- Ponder, S. M., Darab, J. G., Bucher, J., Caulder, D., Craig, I., Davis, L., Edelstein, N., Lukens, W., Nitsche, H., Rao, L., Shuh, D. K. ve Mallouk, T. E., (2001), "Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants", *Chem. Mater.*, 13:479-486.
- Raji, C. ve Anirudhan, T.S., (1998), "Batch Cr(VI) Removal by Polyacrylamide Grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics", *Water Research*, 32 (12):3772–3780.
- Rivera-Utrilla, J. ve Sanchez-Polo, M., (2003), "Adsorption of Cr(III) on Ozonised Activate Carbon. Importance of $C\pi$ -cation Interactions", *Water Research*, 37:3335–3340.
- Sengupta, A.K., (1995), "Ion Exchange Technology", Technomic Publishing, Pennsylvania, ABD.
- Signoretto, S., Del Bianco, L., Pasquini, L., Matteucci, G., Beeli, C. ve Bonetti, E., (2003), "Electron Holography of Gas-Phase Condensed Fe Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 262:142–145.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. A. (Çeviren: Kılıç, E., Prof. Dr., Közeoğlu, F., Prof. Dr. ve Yılmaz, H., Doç. Dr.), (1998), "Enstrümental analiz İlkeleri", Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Song, G., Bo, J. ve Guo, R., (2004), "The Characterization And Property Of Polystyrene Compounding Of α -Fe₂O₃ In The Nano-Scale", *Colloid Polym. Sci.*, 282:656–660.
- Sun, Y. K., Ma, M., Zhang, Y. ve Gu, N., (2004), "Synthesis of Nanometer-Size Maghemite Particles From Magnetite", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 245:15–19.
- Wang C. ve Zhang, W., (1997), "Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs", *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No.7.
- Wang, Z. H., Choi, C. J., Kim, B. K., Kim, J. C. ve Zhang, Z. D., (2003), "Microstructure And Magnetic Property Of Fe-Co Nanoparticles Prepared By Chemical Vapor Condensation Process", *Journal of Alloys and Compounds*, 351:319–323.
- Zhang, W., (2003), "Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview", *Journal of Nanoparticle Research*, 5: 323–332.
- Zhang, W., (2003), "Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview", *Journal of Nanoparticle Research*, 5:323–332.
- Zic, M., Ristic, M. ve Music, S., (2007), "⁵⁷Fe Mössbauer, FT-IR and FE SEM Investigation Of The Formation Of Hematite And Goethite At High Ph Values", *Journal of Molecular Structure*, 834–836:141–149.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4428_TN26_16May07_LPN034398-02.pdf
- [2] <http://www.3dchem.com/inorganicmolecule.asp?id=219>
- [3] www.p2pays.org/ref/23/22264.pdf
- [4] <http://www.malvern.co.uk>
- [5] http://wulfenite.fandm.edu/Intro_to_Chem/types_of_reactions.htm

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 25.03.1982

Doğum yeri İstanbul

Lise 1993-1998
1998-2000

Çankaya Anadolu Lisesi-Ankara
Melikgazi Lisesi-Kayseri

Lisans 2000-2005

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak.
Kimya Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurum(lar)

2003-2003
2005-2007

Ülker Gıda San.(Ücretli Staj)
YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi