

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE EDİLMİŞ SEPIYOLİT ÜZERİNE
PB(II), CU(II) VE CD(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU**

HİLAL MEŞECİKLİ CANSEV

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. YASEMEN KALPAKLI**

İSTANBUL, 2014

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE EDİLMİŞ SEPIYOLİT ÜZERİNE
PB(II), CU(II) VE CD(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU**

HİLAL MEŞECİKLİ CANSEV

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. YASEMEN KALPAKLI**

İSTANBUL, 2014

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca gerek bilgi, emek ve tecrübesiyle gerekse sabır ve hoşgörüsüyle beni yönlendiren tez danışmanım ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarında benden yardımlarını esirgemeyen, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. İnci SALT'a, teşekkür ederim.

Ayrıca bu tezin tamamlanmasında maddi ve manevi destekleri ile iyi ve kötü günlerimde daima yanımda olan sevgili eşime ve aileme en derin sevgilerimi sunarım.

Eylül, 2014

Hilal MEŞECİKLİ CANSEV

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Bulgular.....	4
BÖLÜM 2	
AĞIR METALLER.....	5
2.1 Ağır Metallerin Tanımı.....	5
2.2 Ağır Metallerin Çevresel Etkileri.....	5
2.3 Endüstriyel Nitelikli Atık Su Üreten Sanayiler.....	10
2.4 Çalışılan Ağır Metaller Hakkında Bilgi.....	12
2.4.1 Bakır.....	12
2.4.2 Kadmiyum.....	17
2.4.2 Kurşun.....	19
BÖLÜM 3	
KİLLER.....	22
3.1 Kil Minerallerinin Oluşumu ve Sınıflandırılması.....	22
3.1.1 Amorf Yapıdaki Kil Mineralleri.....	24

3.1.2	Kristal Yapıdaki Kil Mineralleri.....	24
3.2	Sepiyolit.....	25
3.2.1	Genel Bilgi.....	25
3.2.2	Sepiyolitın Özellikleri.....	28
3.2.3	Dünyada sepiyolit rezervleri.....	36
3.2.4	Türkiye’de sepiyolit rezervleri.....	37
3.2.5	Sepiyolitın insan sağlığı üzerine etkileri.....	37
3.2.6	Sepiyolitın kullanım alanları.....	39

BÖLÜM 4

YÜZEY AKTİF MADDELER.....	41
4.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	43
4.1.1 Anyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	43
4.1.2 Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	44
4.1.3 Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler	45
4.1.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	46
4.1.5 Doğal Yüzey Aktif Maddeler	46
4.2 Yüzey Aktif Maddelerin Fonksiyonel Özellikleri.....	47
4.2.1 Misel Oluşumu.....	47
4.2.2 Emülsiyon Oluşturma.....	49
4.2.3 Köpük Oluşturma.....	49
4.2.4 Islatma ve Temizleme.....	50
4.3 Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları.....	51

BÖLÜM 5

KİLLERİN MODİFİKASYONU.....	53
5.1 Hekzadesiltrimetil Amonyum Bromür (HDTMA-Br).....	55
5.2 Sepiyolitın Modifikasyonu.....	56
5.3 Literatürde Sepiyolitın Modifikasyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	57

BÖLÜM 6

AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN ARITIM YÖNTEMLERİ.....	60
6.1 Adsorpsiyon.....	61
6.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler.....	63
6.3 Adsorpsiyon Türleri.....	65
6.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	65
6.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	66
6.3.3 İyonik Adsorpsiyon.....	68
6.3.4 Biyolojik Adsorpsiyon.....	68
6.4 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	68
6.5 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	70
6.5.1 Langmuir İzoterm Modeli.....	71
6.5.2 Freundlich İzoterm Modeli.....	72
6.6 Adsorpsiyon Kinetiği.....	73
6.7 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler.....	75

6.8	Literatürde Ağır Metal Giderimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar	76
BÖLÜM 7		

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		79
7.1	Organosepiyolit Sentezi.....	79
7.1.1	Kullanılan Cihazlar.....	79
7.1.2	Deneysel Olarak Organosepiyolitlerin Hazırlanışı.....	80
7.2	Adsorpsiyon ve Kinetik Çalışmalar.....	80
7.2.1	Kullanılan Cihazlar.....	80
7.2.2	Deneysel Olarak Organosepiyolitlerin Üretimi.....	82
7.3	Numunelerin Karakterizasyonu.....	83
7.3.1	XRF Analizi.....	83
7.3.2	XRD Analizi.....	83
7.3.3	FT-IR Analizi.....	83
7.3.4	Partikül Boyutu Dağılımı.....	83
7.3.5	TOC (Toplam Organik Karbon) Analizi.....	83
7.3.6	Yüzey Alanı (BET) Analizi.....	84
7.3.7	TG/DTA Analizi.....	84

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....		85
8.1	Saf Sepiyolit Karakterizasyonu.....	85
8.1.1	XRF Analizi.....	85
8.1.2	XRD Analizi	85
8.1.3	FT-IR Analizi.....	86
8.1.4	Partikül Boyutu Dağılımı.....	88
8.1.5	Yüzey Alanı (BET) Analizi.....	88
8.1.6	DSC Analizi.....	88
8.2	Organosepiyolitlerin Karakterizasyonu.....	90
8.2.1	XRD Analizi.....	90
8.2.2	TOC Analizi.....	92
8.2.3	Yüzey Alanı (BET) Analizi.....	93
8.2.4	Partikül Boyutu Analizi.....	94
8.2.5	FT-IR Analizi.....	95
8.2.6	TG/DTA Analizi.....	95
8.3	Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları.....	99
8.3.1	pH Değişiminin Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	99
8.3.2	Temas Süresinin Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	101
8.3.3	Adsorban Miktarının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi	101
8.3.4	Başlangıç Konsantrasyonunun Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	102
8.3.5	pH Değişiminin Pb(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	105
8.3.6	Temas Süresinin Pb(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	106
8.3.7	Adsorban Miktarının Pb(II) Adsorpsiyonuna Etkisi	106
8.3.8	Başlangıç Konsantrasyonunun Pb(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	107
8.3.9	pH Değişiminin Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	109
8.3.10	Temas Süresinin Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	110
8.3.11	Adsorban Miktarının Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi	111
8.3.12	Başlangıç Konsantrasyonunun Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	111

8.4	DeneySEL Sonuçların Adsorpsiyon İzotermlerine Uygulanması.....	112
8.5	Adsorpsiyon Kinetiği alışmaları.....	114
BÖLÜM 9		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		125
KAYNAKLAR.....		129
ÖZGEÇMİŞ.....		137

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
C ₀	Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu
C _e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal konsantrasyonu
Cd	Kadmiyum
Cu	Bakır
K _F	Freundlich adsorpsiyon sabiti
K _L	Langmuir adsorpsiyon sabiti
k ₁	Birinci dereceden hız sabiti
k ₂	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
M	Molar
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
Pb	Kurşun
q _e	Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
q _m	Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi
q _t	Farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarı
R _L	Dağılma sabiti
T	Sıcaklık

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BTEA	Benziltrietyl Amonyum
BTMA	Benziltrimetil Amonyum
CTAB	Setiltrimetil Amonyum Bromür
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
EPA	Environmental Protection Agency
EU	European Union
FT-IR	Fourier Transform Infra Red
HDTMA-Br	Hekzadesiltrimetil Amonyum Bromür
KDK	Kasyon Değişim Kapasitesi
KMK	Kritik Misel Konsantrasyonu
MTA	Maden Tetkik Arama Enstitüsü
SEM	Scanning Electron Spectroscopy
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TEM	Transmission Electron Spectroscopy
TG	Termo Gravimetrik Analiz
T:O:T	Tetrahedral silika-Oktahedral alümina-Tetrahedral silika
TOC	Toplam Organik Karbon
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
XRD	X-Ray Diffraction
YAM	Yüzey Aktif Madde

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları.....	12
Şekil 2.2 İşlenmemiş bakır.....	13
Şekil 2.3 Galen (PbS) minerali	19
Şekil 3.1 (a) Tetrahedron yapıtaşı, (b) Oktahedron yapıtaşı.....	24
Şekil 3.2 Sepiyolit kristal yapısı	26
Şekil 3.3 Sepiyolit fiber ve kristal yapısının ayrıntılı gösterimi	27
Şekil 4.1 Yüzey aktif madde molekülünün yapısı	41
Şekil 4.2 Yüzey aktif madde moleküllerinin suda yapılanması	42
Şekil 4.3 YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerdeki değişim.....	43
Şekil 4.4 Anyonik yüzey aktif madde molekül yapısı	44
Şekil 4.5 Katyonik yüzey aktif madde molekül yapısı	44
Şekil 4.6 Kuarter amonyum tuzlarının yapısı.....	45
Şekil 4.7 Noniyonik yüzey aktif madde molekül yapısı	45
Şekil 4.8 Amfoterik yüzey aktif madde molekül yapısı	46
Şekil 4.9 Bazı doğal yüzey aktif maddelerin molekül yapısı	46
Şekil 4.10 YAM konsantrasyonuna bağlı olarak iletkenlik ve yüzey geriliminin değişimi ve grafiklerden kritik misel konsantrasyon tayini	47
Şekil 4.11 Polar ve apolar çözücülerde misel yapıları	48
Şekil 4.12 Farklı şekillerdeki misel yapıları	48
Şekil 4.13 Yüzey aktif madde çözeltisinde köpük oluşumu.....	50
Şekil 4.14 Yüzey aktif madde çözeltisinde ıslatma olayının temas açısı ile gösterimi	51
Şekil 4.15 Yüzey aktif maddelerin fonksiyonel özelliklerine göre bazı önemli uygulama alanları	52
Şekil 5.1 Kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin tepkimesinin şematik gösterimi	54
Şekil 5.2 (a) Kuarter amonyum tuzlarının genel gösterimi(b) HTAB molekülünün Kuarterner molekül yapısı.....	55
Şekil 5.3 Hegzadesiltrimetil amonyum bromürün kimyasal yapısı	56
Şekil 5.4 Modifiye sepiyolit hazırlanmasına ilişkin akım şeması	57
Şekil 6.1 Tek tabakalı adsorpsiyon ve çoklu tabakalı adsorpsiyon.....	60
Şekil 6.2 Adsorplanan ve adsorplayıcı katı	61
Şekil 6.3 Fiziksel adsorpsiyon	66
Şekil 6.4 Kimyasal adsorpsiyon.....	66
Şekil 6.5 Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi	69

Şekil 6.6	Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer şekli	72
Şekil 6.7	Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineer şekli.....	73
Şekil 6.8	Lagergen denkleminin çizgisel şekli	74
Şekil 6.9	Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli	75
Şekil 7.1	Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	81
Şekil 7.2	Çalkalayıcı.....	81
Şekil 7.3	Kinetik çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.....	82
Şekil 8.1	Sepiyolit XRD dağılım grafiği.....	86
Şekil 8.2	Sepiyolit FT-IR grafiği.....	87
Şekil 8.3	Saf sepiyolit TG/DTG/DTA grafiği.....	88
Şekil 8.4	Saf sepiyolit ve organosepiyolit XRD grafiği.....	91
Şekil 8.5	Saf sepiyolit ve organosepiyolit örneklerinin FTIR grafiği.....	95
Şekil 8.6	Saf sepiyolit ve organosepiyolit örneklerinin DTG eğrileri.....	97
Şekil 8.7	Sepiyolit ve organosepiyolitlerin DTA eğrileri	99
Şekil 8.8	pH değişiminin Cu(II) adsorbsiyonuna etkisi.....	100
Şekil 8.9	Cu(II) iyonunun sulu çözeltilerinin pH'a bağlı tür dağılım diyagramı.....	100
Şekil 8.10	Temas süresinin Cu(II) adsorbsiyonuna etkisi.....	101
Şekil 8.11	Organosepiyolit miktarının değişiminin Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi....	102
Şekil 8.12	1.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi.....	104
Şekil 8.13	2.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi.....	104
Şekil 8.14	3.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi.....	104
Şekil 8.15	pH değişiminin Pb(II) adsorbsiyonuna etkisi	105
Şekil 8.16	Pb(II) metalinin sulu çözeltilerinin pH'a bağlı tür dağılım diyagramı.....	105
Şekil 8.17	Temas süresinin Pb(II) adsorbsiyonuna etkisi.....	106
Şekil 8.18	Organosepiyolit miktarının değişiminin Pb(II) adsorbsiyonuna etkisi	107
Şekil 8.19	1.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb(II) adsorbsiyonuna etkisi.....	109
Şekil 8.20	2.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb(II) adsorbsiyonuna etkisi.....	109
Şekil 8.21	pH değişiminin Cd(II) adsorbsiyonuna etkisi.....	110
Şekil 8.22	Temas süresinin Cd(II) adsorbsiyonuna etkisi.....	110
Şekil 8.23	Organosepiyolit miktarının değişiminin Cd(II) adsorbsiyonuna etkisi	111
Şekil 8.24	Başlangıç konsantrasyonunun Cd (II) adsorbsiyonuna etkisi.....	112
Şekil 8.25	10 ppm Cu(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	115
Şekil 8.26	10 ppm Cu(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	115
Şekil 8.27	50 ppm Cu(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	116
Şekil 8.28	50 ppm Cu(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	116
Şekil 8.29	80 ppm Cu(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	117
Şekil 8.30	80 ppm Cu(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	117
Şekil 8.31	125 ppm Cu(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	118
Şekil 8.32	125 ppm Cu(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	118
Şekil 8.33	10 ppm Cd(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	121
Şekil 8.34	10 ppm Cd(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	121
Şekil 8.35	20 ppm Cd(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	122
Şekil 8.36	20 ppm Cd(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	122
Şekil 8.37	30 ppm Cd(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	123
Şekil 8.38	30 ppm Cd(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	123
Şekil 9.1	Cu(II) için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri.....	128
Şekil 9.2	Cd(II) için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri.....	128

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Atıksularında ağır metal bulunduran çeşitli endüstriler 6
Çizelge 2.2	Doğal sulardaki bazı önemli eser metallerin, kaynakları ve etkileri 7
Çizelge 2.3	İçme ve kullanma sularında bulunan minerallerin ve toksik maddelerin miktarları.....9
Çizelge 2.4	Suların genel sınıflandırılması ve kalite parametreleri..... 10
Çizelge 2.5	Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 14
Çizelge 2.6	Kadmiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 17
Çizelge 2.7	Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 20
Çizelge 3.1	Kristal yapıdaki kil minerallerinin sınıflandırılması 23
Çizelge 3.2	Bazı lületaşı, sedimanter sepiyolitlerin kimyasal bileşimi..... 28
Çizelge 3.3	Sanayi sepiyolitinin fiziksel özellikleri 30
Çizelge 3.4	Sepiyolit değişik adsorbanlarla belirlenmiş yüzey alanı değerler..... 32
Çizelge 3.5	Sepiyolite ait bazı katyon değişim kapasitesi değerleri.....34
Çizelge 3.6	Tipik kil minerallerinin pH=7'deki KDK değerleri.....34
Çizelge 3.7	Sepiyolit kullanım alanları40
Çizelge 5.1	Hegzadesiltrimetil amonyum bromürün fiziksel özellikleri56
Çizelge 6.1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar67
Çizelge 6.2	Gözenek çeşitlerine göre adsorpsiyon izoterm şekilleri69
Çizelge 6.3	R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri 72
Çizelge 8.1	Sepiyolit cevherinin (%) kimyasal bileşimi 85
Çizelge 8.2	Saf sepiyolit d değerleri..... 86
Çizelge 8.3	Saf sepiyolit partikül boyutu dağılımı..... 88
Çizelge 8.4	Sepiyolit için termoanalitik verileri..... 89
Çizelge 8.5	Saf sepiyolit ve organosepiyolitlere ait $d_{(001)}$ değerleri.....92
Çizelge 8.6	Organosepiyolitlerde %KDK oranları..... 93
Çizelge 8.7	Saf sepiyolit ve organosepiyolitlerin yüzey alanları..... 94
Çizelge 8.8	Saf sepiyolit ve organosepiyolitlerin partikül boyutu dağılımları..... 94
Çizelge 8.9	Sepiyolit ve organosepiyolitlerin termoanalitik verileri.....98
Çizelge 8.10	Endüstriyel proses atıksularındaki bakır konsantrasyonları 103
Çizelge 8.11	Endüstriyel proses atıksularındaki kurşun konsantrasyonları 108
Çizelge 8.12	Organosepiyolit ile Cu(II) adsorpsiyonunun izoterm sabitleri 112
Çizelge 8.13	Organosepiyolit ile Pb(II) adsorpsiyonunun izoterm sabitleri 113
Çizelge 8.14	Organosepiyolit ile Cd(II) adsorpsiyonunun izoterm sabitleri 113
Çizelge 8.15	Cu(II) için hesaplanan 1. ve 2. dereceden kinetik sabitleri 119

Çizelge 8.16	Cu(II) için hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri.....	119
Çizelge 8.17	Cd(II) için hesaplanan 1. ve 2. dereceden kinetik sabitleri	124
Çizelge 8.18	Cd(II) için hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri.....	124

MODİFİYE EDİLMİŞ SEPIYOLİT ÜZERİNE KURŞUN(II), BAKIR(II) VE KADMİYUM(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU

Hilal MEŞECİKLİ CANSEV

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Günümüzde birçok endüstride üretim prosesleri ve diğer yardımcı proseslerde sıklıkla kullanılan ağır metaller, yerüstü ve yer altı sularına karışımları ve canlılar üzerinde oluşturdıkları potansiyel riskler nedeniyle son yıllarda önemli bir konu haline gelmiştir. Ağır metaller, çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu yüksek toksisiteleri nedeniyle özellikle atıksulardaki ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır. Kirlilik kaynaklarından oluşan atıksuların ağır metal içeriklerinin, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, organosepiyolit kullanılarak, atıksularda bulunabilen ve tehdit oluşturan bakır, kurşun ve kadmiyum ağır metallerinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Bu sebeple seçilen oranlar doğrultusunda yüzey aktif madde ile modifiye edilerek organosepiyolitler hazırlanmıştır. Elde edilen adsorbanlar, XRD analizi, FT-IR spektroskopisi ölçümleri, TOC analizi, partikül boyutu dağılımı, yüzey alanı ölçümleri ve TG/DTA analizi ile karakterize edilmiştir.

Organosepiyolitler kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının giderimi kesikli sistemde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkileri

incelenmiştir. Denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, farklı konsantrasyonlar için elde edilen kinetik veriler ile kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Organosepiyolit, yüzey aktif madde, adsorpsiyon, ağır metal giderimi, kinetik

ABSTRACT

ADSORPTION OF LEAD (II), COPPER (II) AND CADMIUM(II) ON MODIFIED SEPIOLITE

Hilal MEŞECİKLİ CANSEV

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Yasemen KALPAKLI

Nowadays, heavy metals are commonly used for production process and other secondary process in many industries, because of leaking in surface and underground water and creating potential risk on the living organisms have become an important issue in recent years. Heavy metals display toxic effect as well very low concentration and they have accumulation potential. Removal of heavy metals in contaminant water because of their higher toxicities has an importance for environment. It is necessary to purify and reduce the concentration of heavy metal in contaminant water to allow rates using the miscellaneous standards before setting free to the environment.

In this study, copper, lead and cadmium metals which are presented in contaminant water and created threat was removed with adsorption that using organosepiolite. Therefore, organosepiolites were prepared that modified by surfactant in rates chosen. The characterization of obtained adsorbents was carried out XRD analysis, FT-IR spectroscopy measurements, TOC analysis, particle size distribution, surface area measurements and TG/DTA analysis.

Removal of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions with organosepiolites was occurred in a batch system at room temperature. Effects of factors such as pH, contact time, amount of adsorbent and initial concentration on adsorption were investigated. Suitability of equilibrium adsorption data with Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models was researched and kinetic parameters were calculated with kinetic data at different concentrations.

Key words: Organosepiolite, surfactant, adsorption, removal of heavy metal, kinetic

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Su kirliliğinin başlıca nedenleri arasında endüstriyel atıkların arıtılmadan alıcı sulara verilmesi, tarımda kullanılan verim arttırıcı doğal ve yapay maddelerin sularla taşınması gelmektedir. Diğer tarandıan canlılığın kaynağı sayılabilecek toprağın yapısına katılan ve doğal olmayan maddeler toprak kirliliğine neden olur. Kirletici maddeler topraktan bitkilere geçerek besin zinciriyle insanlara ulaşır. Son 30 yılda sanayinin gelişmesi birçok problemi beraberinde getirmektedir. Gıda, tekstil, kağıt ve selüloz, petrol, kömür madenleri, sentetik/kauçuk, metal sanayi gibi çeşitli sanayi kuruluşlarının çevreye bırakmış olduğu atık maddeler önemli problemler yaratmaktadır. Bu toksik organik atıkların metaller ile birleşerek veya başka bileşiklere dönüşerek daha toksik hale geçmeleri canlı yaşamı için sorunlar yaratmaktadır.

Ağır metallerin, ekolojik sistemde doğal çevrimden ziyade daha çok insanların neden olduğu etkiler sonucu çevreye yayınımları söz konusudur. Çimento, cam ve demir çelik sanayileri, termik santraller, çöp ve atık çamur yakma tesisleri gibi endüstrilerin katı atıkları ile metal kaplama, gübre endüstrisi, madencilik ve tekstil endüstrilerinin atık suları ile çevreye karışan ağır metal kirliliğinin çevreye yayınımlı meydana gelen kazalar nedeniyle de önemli miktarlara ulaşmaktadır.

Atık sulardan ağır metal giderimi amacıyla kullanılan yöntemler; çöktürme, iyon değişimi, membran, elektroliz ve adsorpsiyon ve ileri oksidasyon yöntemleridir. Çeşitli adsorbanlarla metal iyonlarının adsorpsiyonu bu tür atıkların sulu ortamdan uzaklaştırılmasında son zamanlarda giderek artan oranlarda uygulanmaktadır. Bu çalışmada, sulu ortamdan katı yüzeyine adsorpsiyon yöntemi seçilmiştir.

Bu çalışmada ağır metal iyon gideriminde oldukça düşük maliyetle elde edilen silikat türü bir adsorban olan sepiyolit kullanılmıştır. Endüstriyel proseslerde hem ayırma hem de arıtma amaçlı kullanılan adsorpsiyon prosesinde kullanılan katının kolay bulunabilirliği ve ucuz olması tercih sebebidir [1].

Sepiyolit, çok eski tarihlerden beri bilinen, uzun zincirli yapısı ile magnezyum hidrosilikattan oluşan doğal bir kil mineralidir. Endüstrinin çok değişik dallarında kullanılan sepiyolit; yüksek yüzey alanı, lifli yapısı, porozitesi, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duyarlı süspansiyonlar oluşturması gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerden dolayı sayısız kullanım alanına sahiptir.

Kil minerallerinin büyük çoğunluğu ayrışma ürünüdür. Sepiyolit de serpantinlerin ayrışmasıyla ortaya çıkan ikincil bir mineraldir ve oluşması için bir takım özel şartlar gerekmektedir. Genellikle beyaz ve krem renklidir. Sarı ve kahverengi tonlarından esmer tonlara kadar değişim gösterir. Türkiye'nin çeşitli yörelerinde çeşitli safsızlıklar içeren çok sayıda sepiyolit yatağı bulunduğu halde, safa yakın olan beyaz renkli sepiyolit yalnızca Eskişehir civarında bulunmaktadır.

Sepiyolitin tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve doğada iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Buna göre uzun lif demetleri şeklinde α – sepiyolit ve tabakalı bir yapı gösteren β – sepiyolit adı altında iki farklı sepiyolit tipi tanımlanmıştır. Günümüzde lületaşı olarak bilinen α – sepiyolit amorf kompakt haldedir ve görünüşü denizköpüğünü andırmaktadır. Sanayi sepiyoliti olarak da adlandırılan β – sepiyolit ise küçük, yassı ve yuvarlak partiküller halinde oluşmaktadır. Bu iki tip sepiyolit, oluşumları, bileşimleri, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle birbirinden farklıdır. Lületaşı suda yüzdüğü halde, sanayi sepiyoliti kolayca dağılmaktadır. Ayrıca lületaşı, esas element ve fiziksel özellikleri bakımından da farklılıklar göstermektedir.

Yüksek yüzey alanı ve içyapıyı teşkil eden mikro gözenek ve zeolitik kanallar; sepiyolitin adsorpsiyon ve/veya absorpsiyona dayalı uygulamalarında önemli rol oynar. Sepiyolit ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buharı emme kapasitesine sahiptir. Başlangıçta absorpsiyon hızı, silika jel veya aktif alüminaya göre daha düşük olmasına karşın hegzan, benzen ve metil alkol gibi organik sıvıları çok daha yüksek kapasitede absorbe edebilir [2].

Genel formülü, $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8(H_2O)$ olan sepiyolit, sahip olduğu düşük özgül ağırlığı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, kimyasal bileşimi ve düşük ısı iletkenliği gibi özellikleri nedeniyle bir adsorban olarak başlıca kullanıldığı alanlar; ahır hayvanlarının atıklarının emilip kokunun önlenmesinde, tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak, atık su arıtma sistemlerinde, deterjan ve temizlik maddelerinde, ilaç ve kauçuk sanayisinde, tarım, hayvancılık ve besicilik sektöründe, endüstriyel atık suların arıtılmasında, atık baca gazlarının ve çevrenin temizlenmesinde kullanılmaktadır [1], [3].

Hayatın temeli olan su, kontrolsüz gelişen endüstri ile ciddi boyutta kirlilik sorunuyla karşı karşıyadır. Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, biyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesiyle gözlenen insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının tümünü ifade etmektedir. Kaynaklardan su ortamlarına bırakılan kirleticiler, su döngüsü içinde oluştukları yerden çok uzak noktalara ve canlı bünyesine taşınırlar.

Sanayi faaliyetlerinin neden olduğu su kirliliği nedenlerinin başında gelen ağır metallerin yeraltı ve yer üstü sularına karışması sonucunda meydana gelen su kirliliği dünya genelinde ve ülkemizde insan ve hayvan sağlığını tehdit eden önemli sorunlardandır. Bu nedenle endüstride ve içme suyu olarak kullanılacak suların ağır metal kirliliğini dünyaca kabul edilen limite indirmek için sepiyolit fiziksel ve kimyasal özelliklerinin modifiye edilerek iyileştirilmesi son yıllarda araştırmacılar tarafından çalışma konusu olmaya başlamıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, düşük maliyetle elde edilen silikat türü adsorban olan sepiyolit, bir yüzey aktif madde olan hegzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA-Br) ile modifiye edilerek organosepiyolitler hazırlanmıştır. Elde edilen numunelerdeki yapısal değişiklikler karakterize edilerek adsorpsiyon çalışmaları için optimum organosepiyolit numunesi belirlenmiştir. Sulu çözeltilerdeki bakır uzaklaştırılmasında kesikli çalışma metodu uygulanmıştır. Seçilen numune, deneysel çalışmalarda atık sulardan bakır, kadmiyum ve kurşunun giderilmesi amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır. Üretilen organosepiyolit adsorbanının optimum deney koşullarının belirlenmesi ve kesikli çalışma yönteminin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları için ilgili izoterm modelleri

incelenerek, uygun olan izoterm modelinin istatistiksel yöntemlerle belirlenmesi, izoterm modeli önerilmesi ve adsorpsiyon kinetiği çalışmalarını kapsayacaktır.

1.3 Bulgular

Bu çalışmada, fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha da iyileştirmek için sepiyolit modifiye edilmiş ve oluşan adsorbanın atıksulardan bakır gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneylerde, HDTMA-Br yüzey aktif maddesi yüzeye adsorbe edilerek, organosepiyolit üretilmiştir. XRD, FT-IR, partikül boyutu dağılımı, TOC, yüzey alanı ve TG/DTA analizleri ile karakterize edilerek adsorpsiyon çalışmaları için optimum organosepiyolit numunesi belirlenmiştir. Oluşan organosepiyolit, atıksulardan bakır, kadmiyum ve kurşun gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda, adsorbanın bu iki metali adsorpladığı atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir. Modifiye edilmiş sepiyolit incelendiğinde, saf sepiyolite göre katyon değişim kapasitesinin düşük konsantrasyonlarla çalışıldığında yaklaşık 4 kat arttığı ve konsantrasyon yükseldikçe de en az 1.5 kat arttığı gözlenmiştir. Bu da sepiyolit mineralindeki değişebilen katyon sayısına yani sepiyolit katyon değiştirme kapasitesine bağlı olduğunun bir kanıtıdır. Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin, adsorpsiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek adsorpsiyon sabitleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

AĞIR METALLER

2.1 Ağır Metallerin Tanımı

Ağır metaller, elementler tablosunda, bakır ile cıva arasında yer alan, özgül ağırlıkları da 4 g/cm^3 'den büyük olan elementleri kapsamaktadır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar.

Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler. Ağır metal zehirlenmesi oluşabilmektedir.

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir [3].

2.2 Ağır Metallerin Çevresel Etkileri

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımlı söz konusu olduğu

görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayılımı önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3 kat) daha fazladır [4].

Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2.1’de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık sularının içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar [5].

Çizelge 2.1 Atıksularında ağır metal bulunduran çeşitli endüstriler [6]

Endüstri	Cr	Cd	Cu	Pb	Ni	Sn	Zn	Fe
Kağıt Endüstrisi	+	-	+	+	+	-	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	-	+	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	-	+	+	-
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	-	+	+
Demir – Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi	+	+	+	+	+	+	+	+
Otomotiv	+	+	+	+	+	+	+	+
Cam	+	-	+	-	-	+	+	+
Metal	+	-	+	+	+	-	+	+
Tekstil	+	-	-	-	-	-	-	-
Çimento	+	-	-	-	-	-	+	-
Deri	+	-	-	-	-	-	-	-
Plastik Madde	-	-	-	-	-	-	+	-

Çevrenin ağır metallerle kontamine olması sonucu kirliliğin, yeraltı suları hareketleriyle toprak tabakasında adsorpsiyonu ve serbest kalması metalin türüne, değerliğine, içinde bulunduğu ortamın asitliğine ve adsorbanın türü ile yüzey özelliklerine bağlıdır. Çeşitli

adsorbanlarla ağır metallerin tutulması çevresel riski azaltmak açısından oldukça önemlidir.

Çeşitli endüstrilerin faaliyetleri sonucu oluşan atık suların içinde düşük veya yüksek konsantrasyonlarda metaller bulunabilir. Sulardaki konsantrasyonları ppm (mg/L) veya daha düşük, örneğin ppb ($\mu\text{g/L}$), düzeyinde olan elementler eser elementler olarak bilinir. Çoğu kirleticinin çevresel konsantrasyonu bu düzeydedir. Eser miktarda bile zararlı olan bu metaller arasında en önemli grubu ağır metal dediğimiz kadmiyum, kurşun, bakır, krom, çinko, mangan, cıva gibi elementler oluşturur. Ağır metallerin çoğu canlı organizmalar için gerekli olup çok düşük miktarlardadırlar. Ağır metaller doğal sularda düşük konsantrasyonlarda bulunur; bunlar demir, kobalt, magnezyum, molibden gibi yaşam için gerekli olanlarla birlikte biyolojik faaliyetlere katılmayan kurşun, kadmiyum, cıva gibi toksik maddeleri içerir. Ayrıca bakır ve kurşun bitkilerde hücre duvarından madde taşınımını engeller [7].

Çizelge 2.2 Doğal sulardaki bazı önemli eser metallerin, kaynakları ve etkileri [7]

<u>Element</u>	<u>Kaynağı</u>	<u>Etkileri</u>
As	Madencilik, pestisidler, kimyasal atıklar	Toksik, olası kanserojen
Cd	Sınai, madencilik, metal işleme, pil	Toksik
Cr	Metal kaplama, dericilik	Cr(VI) olası kanserojen
Pb	Sınai, madencilik, yakıtlar	Toksik
Cu	Metal kaplama, sınai atık, madencilik	Belirli konsantrasyonların üstünde alg ve bitkilere toksik
Fe	Asidik madencilik suları, suyun demir kaynaklarıyla teması	Düşük konsantrasyonlarda yaşam için gerekli, pas
Hg	Sınai atıklar, madencilik, kömür	Akut ve kronik toksiklik
Zn	Sınai atıklar, metal kaplama	Yaşam için gerekli, yüksek konsantrasyonlarda fitotoksik

Ağır metallerden kurşun, kadmiyum ve bakır çeşitli endüstriyel operasyonlar sonucunda doğal su ortamlarına girerler. Bu metaller insan sağlığı açısından çok tehlikelidirler. Şiddetli zehirlenmelere ve ölümcül hastalıklara yol açarlar. Örneğin bakır kaplama ve pigment endüstrisinden gelen atıklarla her yıl su ortamına büyük miktarlarda boşaltılırlar. Uzun etkileşimi sonucu insanlarda böbrek hastalıklarına, hipertansiyona ve prostat kanseri gibi hastalıklara yol açar.

Doğal su ortamlarında çok düşük konsantrasyonlarda bulunan kurşun sulara akümülatör, lastik, boya, lehim, elektronik iletkenlerin üretimi gibi endüstrilerden geçer ve kemik dokusunda birikerek kurşun zehirlenmelerine yol açar. Akut zehirlenme vakalarında böbrek, üreme organları, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemini etkiler. Çocuklarsa zihinsel geriliğe yol açar. Kurşun borularla döşenmiş içme suyu tesislerinde suya geçen kurşun problem yaratabilir.

Doğal sularda bulunmayan bakır endüstride oksit, karbonat ve sülfid bileşikleri şeklinde kullanılır ve su ortamına geçer. Endüstriyel ürünlerin üretiminde ağır metallerin yoğun bir biçimde kullanılması nedeniyle, insanların ağır metallere maruz kalma oranı son 50 yılda çok ciddi bir şekilde artmıştır. Cıvalı amalgam dolgular, boyalar ve musluk suyundaki kurşun, işlenmiş gıdalar, kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri ve diş macunlarındaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an ağır metallerle iç içe yaşamaktadır. Günümüzün endüstriyel toplumunda bu durumdan kaçış imkânı ne yazık ki, yok gibi görünmektedir.

Ağır metallere maruz kalma konusu bazı iş kollarında çalışan insanlar için çok ciddi bir tehlikedir. Bu tehlikeye maruz kalan bazı çalışanlar, doktorlar, ilaç sanayi, diş ürünleri ve laboratuvar çalışanları, kuaförler, boyacılar, metal sanayi, kozmetik ve pil üretiminde çalışanlar ve fotoğrafçılardır. İçme suyu standartları, insanlara sürekli belli kalitede su temini amacına yönelik olarak çıkarılmaktadır. Bunun için çeşitli ülkeler, içme, kullanma, sulama, su ürünleri yetiştiriciliği gibi farklı faydalı su kullanımları için toksik metallere farklı kısıtlamalar getirmiştir. Ayrıca yine bu faydalı kullanımlar için EU, EPA, TSE gibi ulusal ve uluslararası birçok kurum bir takım standartlar oluşturmuştur [8].

Ülkemiz için kabul edilen içme suyu standardı, Türk Standartları Enstitüsü tarafından çıkarılmaktadır. İlk olarak Nisan 1965’de çıkarılan Türk Standartlar Enstitüsünün (TSE) hazırlamış olduğu ve 2005 yılında revize edilen TS 266 “Sular-İnsani Tüketim amaçlı

Sular” olarak bilinen kriterde içme sularına ait kimyasal özellikler için müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir [9]. Aynı zamanda 17.02.2005 tarihinde İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik Resmi Gazete’de de yayınlanmıştır [10].

Çizelge 2.3 İçme ve kullanma sularında bulunan minerallerin ve toksik maddelerin miktarları [11],[12]

Mineral ya da organik madde adı	İzin verilen uygun miktar (mg/L)	İzin verilen en yüksek miktar (mg/L)
Kalsiyum	75	200
Klorür	200	600
Florür	1	1.5
Bakır	0.05	1.5
Demir	0.1	1.0
Çinko	5	15
Civa	-	0.001
Arsenik	-	0.05
Kadmiyum	-	0.01
Siyanit	-	0.05
Kurşun	-	0.1
Selenyum	-	0.01
Nitratlar	20	45
Madensel yağlar	0.01	0.30
Deterjanlar	0.2	1
Fenollü bileşikler	0.001	0.002

Çizelge 2.3’de görüleceği gibi akut ve kronik toksisitesi günümüzde tespit edilen ağır metallerin ancak çok düşük konsantrasyon değerlerine müsaade edilebildiği görülmüştür. Bunun için çeşitli ülkeler atıksu deşarjları, değerlendirilecek arıtma çamurları ile sulamada kullanılan atıksulardaki ağır metaller için farklı kısıtlar getirmiştir. Ülkemizde ise geçerli olan Su Kirliliği Yönetmeliği’nde (SKKY) içme suyu

ve atık sulara çeşitli standartlar getirilmiştir [8]. Çizelge 2.4’de SKKY ile suların genel sınıflandırılması yapılmış ve kalite parametreleri belirlenmiştir.

Çizelge 2.4 Suların genel sınıflandırılması ve kalite parametreleri [13]

Metal	1.Sınıf (µg/l)	2.Sınıf (µg/l)	3.Sınıf (µg/l)	4.Sınıf (µg/l)
Cd	3	5	10	>10
Cr(toplam)	20	50	200	>200
Mn	100	500	3000	>3000
Ba	1000	2000	2000	>2000
Co	10	20	200	>200
Zn	200	500	2000	>2000
Ni	20	50	200	>200
Se	10	10	20	>20
B	1000	1000	1000	>1000
Pb	10	20	50	>50
Cu	20	50	200	>200
As	20	50	100	>100
Fe	300	1000	5000	>5000

2.3 Endüstriyel Nitelikli Atık Su Üreten Sanayiler

Birçok endüstri dalı su kullanmaksızın çalışmamaktadır. Endüstride, yıkama, buharlaştırma, kurutma, enerji tüketimi ve soğutmada bol miktarda su kullanılmaktadır. Bu sular kullanıldıkları endüstriye göre, çok çeşitli maddeler içerirler. Bunlar; organik maddeler, asitler, alkaliler, ağır metallerdir. Endüstriyel sular akarsulara veya denizlere bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmalıdır. Ayrıca, zehirli maddeler inhibitörlerden temizlenmelidirler. Aksi halde ya suyun oksijenini tüketerek ya da zehirlenme yoluyla akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokarlar [3].

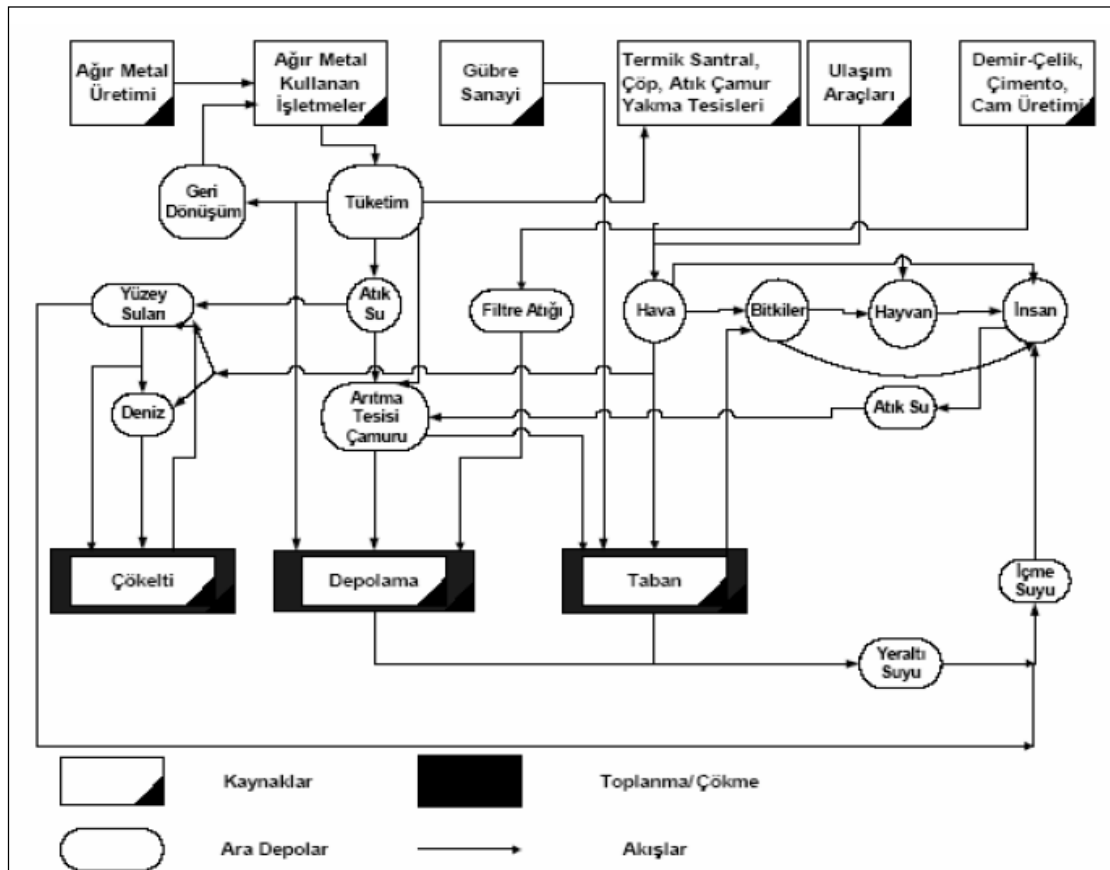
Endüstriyel nitelikli atık su üreten sektörler şunlardır:

- Gıda sanayi sektörü,
- İçki sanayi sektörü,
- Maden sanayi sektörü,
- Cam sanayi sektörü,
- Kömür hazırlama, işletme ve enerji üretimi sektörü,

- Tekstil sanayi sektörü,
- Petrol sanayi sektörü,
- Deri ve deri mamulleri sanayi,
- Kimya sanayi sektörü,
- Metal sanayi sektörü,
- Ağaç mamulleri ve mobilya sanayi sektörü,
- Seri makine imalatı, elektrik makineleri ve teçhizatı, yemek parça sanayi
- Karışık endüstriler
- Endüstriyel nitelikli atık su üreten diğer tesisler
- Selüloz, kağıt, karton sanayi sektörüdür.

Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar hava veya sularda rastlanılan konsantrasyonlardan çok daha yüksek oranda ağır metal konsantrasyon değerlerine ulaşılsa dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal birikme sınırına ulaşılır.

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 2.1’ de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımları şematik olarak verilmiştir.



Günümüzde en fazla aranan maden bakır olup, rezervleri ABD, Avustralya, Kanada, Şili, Çin, Endonezya, Kazakistan, Meksika, Peru ve Türkiye’de bulunur. Türkiye’de bakır madenciliği M.Ö. 2000 yıllarında Ergani’deki yatakların Asurlular tarafından işletilmesiyle başlamıştır. Ergani’den sonra Murgul bakır işleme bölgesi olarak ikinci sırada yer alır. Türkiye’de bakır rezervleri 2.2 milyon ton civarında iken bu rakam dünya genelinde 341 milyondur. Türkiye’nin önemli bakır rezervleri Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri’nde bulunmaktadır. Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre bilinen önemli bakır yataklarıdır. Türkiye’de bilinen rezervlerin büyük kısmı kamu kuruluşu, bir kısmı kamu-özel ortaklığı geri kalanları özel kuruluşların ruhsatı altındadır [14].

Türkiye’nin en eski ve en önemli bakır madenleri olan Ergani ve Murgul bakır yataklarının tükenmesi sonucu, Çayeli ve Küre Bakır İşletmeleri en önemli faal işletmeler haline gelmişlerdir. Siirt-Madenköy yatağının işletmeye alınmasına yönelik çalışmalar ile Doğu Karadeniz bölgesinde yeni bakır yataklarının bulunması, bakır madenciliğimiz ile ilgili en kayda değer gelişmeleri oluşturmaktadır. Türkiye’de halihazırda faal durumda olan bakır izabe tesisi, daha önce Karadeniz Bakır İşletmesi’ne ait olan ancak, 2004 yılında özelleştirilen, Samsun’daki tesistir. Dolayısıyla, bakır konsantre ithalatının tamamı bu tesis tarafından yapılmaktadır. Türkiye’deki diğer faal bakır madeni işletmeleri olan Küre Bakır İşletmesi ve Etibank-yabancı sermaye ortaklığı olarak hayata geçmiş ancak bir süre önce kamu hisselerinin satışı sonucu tümüyle yabancı sermayeli kuruluş niteliği kazanmış olan Çayeli Bakır İşletmesidir. Çayeli Bakır İşletmesi Türkiye’deki en önemli yabancı sermayeli bakır işletmesi özelliğini taşımaktadır [15].



Şekil 2.2 İşlenmemiş bakır

Çizelge 2.5 Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri [16]

Parametre	Veri
Simgesi	Cu
Atom Numarası	29
Atom Ağırlığı	63.57 g/mol
Yoğunluğu	8.93 gr/cm ³
Görünüşü	Metalik kahverengi
Ergime noktası	1083 °C
Kaynama noktası	2300 °C
Ergime ısısı	13.26 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	300.4 kJ/mol
Isı kapasitesi	24.440 J/(mol.K)
Elektrik iletkenliği	0.593 (μ.ohm ⁻¹)

Çizelge 2.5’de kimyasal ve fiziksel özellikleri verilen bakır değeri (+1) ile (+2) arasında değişen kırmızı-turuncu renkte 1B geçiş grubu elementidir. Bakır yumuşak, dövülgen ve çekilgen bir metaldir. Billur örgüsündeki elektronların hareketliliği, bu metalin çok iyi bir ısı ve elektrik iletkeni sağlar. Vakumda kolayca buharlaştığından, kızılötesi ışınları yansıtan aynaların yapımında çok işe yarar. Bakır, her oranda altınla, katı çözeltiler oluşturur ve altınla birlikte, yalnızca altından yapılmış bir maddeden daha dayanıklı alaşımlar yapmakta kullanılır. Bakırın iki önemli alaşım ailesinin önemli uygulama alanları vardır. Kalayla alaşımı sonucu oluşan bronzlar; sert, kırılgen, kolayca eriyen ve birçok mekanik kullanımı olan maddelerdir. Özellikle çeliğin üstünde hareket ettirildiğinde sürtünme katsayısı düşük olduğundan, çelik millerin üstünde dönen mil yataklarının yapımında kullanılır [17].

Bakır endüstriyel öneme sahip pek çok mineralin önemli bir bileşenidir. Kırmızımsı bir metal olan bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur.

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya’nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması,

3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması

Bakır, çeşitli alanlarda kullanılan bir materyal olduğu için bu elementin oluşturduğu kirliliğin pek çok kaynağı mevcuttur. Bu elementin proseslerde veya herhangi bir üretim tesisinde kullanılması, insanların kullandığı yiyecek, içecek ve su ürünlerini kirletebilir. Bu da, bakırın düşük konsantrasyonlarının dahi sudaki organizmalar ve insan hayatı için zehirlilik etkisi oluşturduğunun kanıtıdır [18], [19].

Bakırın başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Bilgisayarlar: Bakır bilgisayarlar için vazgeçilmezlerdendir.
- Elektrik devreleri,
- Madeni paralarda,
- İnşaat malzemelerinde,
- Plastik endüstrisi,
- Yem sanayi,
- Kaplama sektöründe,
- Sağlık: Bazı bakır izotopları tıp alanında ilaç yapımında kullanılmaktadır.

Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır.

Bundan başka bakır, gemi tekneleri kaplanması, matbaacılıkta baskı plakaları yapımında, su borusu, sıcak su serpantin boruları, termosifon, LPG gaz boruları, ev eşyaları ve süs eşyaları yapımında çok kullanılır. Bakırın özellikle pirinç olmak üzere diğer metallerle yaptığı birçok alaşımları vardır. Pirinç, bakır ile çinko metallerinin yaptığı bir alaşımdır. Tunç veya bronz adı verilen bakır-kalay alaşımı çok önemlidir. Hafif alaşım olarak adlandırılan bakır-alüminyum alaşımı sarı renkli olup kuyumculukta ziynet eşyası ve para yapımında kullanılır.

Bakır sülfat, tarımsal ilaçları, bağ hastalıklarında, bakır kaplamacılıkta, flotasyonda aktivatör, boya imalinde, antiseptik olarak kullanılır. Bakır oksit boya bileşiminde bulunur. Suni elyaf, seramik ve katalizör olarak kullanılır. Tıpta bakır sülfat, kusturucu olarak kullanılır. Sıkıştırıcı ve yakıcı etkisinden dolayı da barsak parazitlerinin yol açtığı hastalıkların tedavisinde, suyun saflaştırılmasında, alglerin uzaklaştırılması için de kullanılır. Bakır(II) klorür kimya sanayide katalizör olarak, sabun ve yağlar için

yoğunlaştırıcı olarak kullanılır. Bakır kromat pigmenttir. Amonyak içerisindeki bakır hidroksit çözeltisi selüloz için bir çözücüdür.

Bakır madeninin çıkarıldığı yerlerden geçen sulara ve bakırın işlendiği fabrikaların yakından geçen sulara bakır miktarı yüksek olabilir. Sulara bakır karışma riski bulunan diğer bir durum da, işlenmiş bakırlı bileşiklerin atıldığı/gömüldüğü topraklardır. Yağmur suları bu bakır atıklarını taşıyarak yeraltı sularına ve içme suyu sağlanan göl ve ırmaklara ulaşabilmektedir. Bakır suya dayanıklı olarak bilinmekle birlikte her çeşit su az bir miktar, asidik özellikte olan sular ise bakırı çok iyi çözerler.

En çok bakır atık üreten endüstri kolları; bakır madenini işleyen ve eriten fabrikalar, demir-dışı madenlerin eritildiği endüstriler, plastik endüstrisi, patlama ocakları, çelik endüstrisi, kümes hayvanları kesimi yapılan yerler, bakır madeni çıkartılması, organik kimya endüstrisi, yem sanayi, inorganik kimya endüstrisidir. Göz taşı (bakır vitriolü) olarak adlandırılan ve bağ hastalıklarını önlemek amacıyla bağlara atılan mavi renkli hidrate bakır (II) sülfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vücuda fazla miktarda geçerse akut zehirlenmelerine sebep olabilir. Bakır fabrikalarından çevreye geçer, içeceklerde en çok 0.3 mg/L olmalıdır. Vücuda aşırı alınıncaya karaciğer hasarı yapar [3].

Bakır insan vücudu için önemli bir madde olmasına karşın vücuttaki miktarının artması, karaciğer ve böbreklere hasar verir, mide ve bağırsaklarda rahatsızlıklara sebep olur ve de anemiye neden olmaktadır [20].

Bakır kullanım açısından dünyada demir dışı metaller içerisinde ilk sıralardadır. Bakır madenleri, bakır ve pirinç kaplama endüstrisi, kağıt, petrol ve boya endüstrileri atıksuları Cu(II) kirliliği içeren ana kaynaklardır. Metal temizleme, kaplama, banyo ve çalkalama atıksulan 120 ppm'e kadar Cu(II) içerebilir. Bakır işleme sanayi atık sularındaki Cu(II) kirliliği ise 400 ppm düzeyine kadar çıkar. Çeşitli standartlara göre sulama ve içme sularında bakırın izin verilen maksimum konsantrasyonu 0.2-1.0 ppm arasında değişmektedir. Çok küçük miktarları sağlığa zararlı olmadığı halde belirli bir sınırın ötesinde toksiktir. Vücutta biriken bakır aneminin yanısıra karaciğer tahribatına neden olur [21].

70 kg'lık yetişkin bir insanın vücudunda yaklaşık 80 mg bakır vardır. Bunun üçte biri kaslarda geri kalanı ise doku ve sıvılarda bulunur. Bakırın (+2) oksidasyon basamağında birçok proteinle kompleksi vardır. Yetmezlik durumunda kansızlık, beslenme bozukluğu, Menke sendromu (saçlarda kırıklık, pigmentasyon bozukluğu ve

osteoporoz) görülür. Toksisitesinde ise; Wilson sirozu (karaciğer; beyin, böbrek, korneada bakır birikmesi, hepatit, nörolojik bozukluklara) neden olur. Kanda fazla miktarda bulunan bakır ruhsal sorunlar, hafıza zayıflığı, konsantrasyon bozukluğu, iştahsızlık, sara, eklem adale ağrıları, yaşlılık sorunları, kekemelik, çocuklarda hiperaktivite, kadınlarda adet öncesi sendrom, doğum sonrası psikoza, bas ağrıları ve huzursuzluğa sebep olmaktadır. Bakır tuzlarının fazla miktarda ağız yoluyla alınması (özellikle bakır sülfatın) akut zehirlenmelerine sebep olur ve ölüme kadar gider. Belirtileri; kusma, hipertansiyon, melena, koma ve sarılıktır. Ayrıca bakır içeren diyaliz araçlarının kullanımı sonucu ortaya çıkan bakır zehirlenmeleri hemolitik önemi olan rahatsızlığa sebep olur [3].

2.4.2 Kadmiyum

En önemli endüstriyel ve çevresel kirleticilerden biri olan ve canlılar üzerindeki çeşitli toksik etkileri bilinen kadmiyum, esansiyel olmayan, ağır metallerden biridir. Doğada (0) ve (+2) değerlikli olmak üzere iki yükseltgenme basamağında bulunabilmesine karşın metalik hali oldukça nadir görülür. Sulu çözeltileri renksizdir [22].

Çizelge 2.6 Kadmiyum fiziksel ve kimyasal özellikleri [23]

Parametre	Veri
Simgesi	Cd
Atom Numarası	48
Atom Ağırlığı	112.40 g/mol
Yoğunluğu	8.65 g/cm ³
Görünüşü	Metalik gri
Ergime noktası	320 °C
Kaynama noktası	765 °C
Ergime ısısı	13.81 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	340 kJ/mol
Isı kapasitesi	25.10 J/(mol.K)

Kadmiyum doğada sarı renkli kadmiyum sülfür (CdS) şeklinde, çinko filizi ile birlikte bulunur. Metalik kadmiyum korozyona dayanıklı olduğundan geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Alaşım, kaplama, cila, boya gibi maddelerin yapımında sıklıkla kullanılır.

Kadmiyum insan için mutlak gerekli bir element değildir. Toprakta, bitkilerde ve insan besinlerinde bulunur ve çevreye maden işletmeleri, pil, boya ve plastik sanayinden, taşıt araçlarından, demir ürünleri ve kaplama sanayinden çevreye yayılır. Ayrıca mineral gübrelerden, pestisitlerden arıtma ve çamurlarından da kaynaklanabilir. Standartlarında belirtilen miktarlar aşılsa, yüksek kan basınçlarına ve böbrek bozukluklarına sebep olur [24].

İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları, sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı sırasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller ile olur. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı, Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alan da boya endüstrisidir. Bunlardan başka stabilizatör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayiinde, televizyon tüpleri ve floresan lamba imalatında, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanılır. Kadmiyum vücutta %20'lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0.01 mg/m^3 havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler. İlerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0.05 mg/kg kadmiyum alınımları mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0.005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır. Kadmiyum atom yarıçapının kalsiyuma yakın olması nedeniyle, bağırsaklarda kalsiyum olarak emilip kana karışır ve ağır metal olduğu için vücuttan atılamaz. Kemiklerde kalsiyum yerine birikir. Bu nedenle kadmiyumun fazlası vücut için tehlike oluşturmaktadır. Karın ağrısı, akciğerin iltihaplanması, kemik zayıflaması, DNA hasarı, üreme bozuklukları, kalp hastalıkları ve damar sertliği gibi hastalıklara neden olmaktadır [25].

Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmelerde öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıya beraber kusma 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek yeni bir yükleme söz konusu değil ise 1 hafta içinde kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki

özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük moleküllü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alımı (60-480 µg/g böbrek) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açar ve etki kuşlar da dahil olmak üzere tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülür. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesi de önemli etkileridir [22].

2.4.3 Kurşun

Ağır metallerden olan kurşun, özel bir tadı ve kokusu olmayan mavimsi gri renkli bir metaldir. Doğada bileşikleri halindedir. Kurşun yer kabuğunun yaklaşık %3-10'unu oluşturur. En önemli mineralleri galen (PbS), serüsit (PbCO₃) ve angelsit (PbSO₄)'dir. Doğada alüminyum ile kurşun minerali dundasit (Pb₂Al₄(CO₃)₄(OH)₈.3H₂O) minerali olarak bulunur [20]. Şekil 2.3' de kurşun mineralleri arasında en çok bulunan galen (PbS) minerali gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Galen (PbS) minerali [15]

Kurşun, korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekil verilebilen, yüksek özgül ağırlığı ile değişik alaşımları olarak kullanılabilen özelliklere sahiptir. Açık havada bırakılan parlak kurşun metali çok kısa sürede kararır, fakat bu kararın kurşun metalinin korozyondan etkilendiği anlamına gelmez. Bilakis dış yüzeydeki bu kararın ileri düzeydeki korozyonu önlemiş olur. Bakırla mukayese edilirse, kurşun kötü bir ısı ve elektrik iletkenidir. Ses ve radyasyon geçirgenliği oldukça azdır. Üzerinde çok az ince bir koruyucu tabaka meydana geldiğinden, dış tesirlere dayanıklıdır. Eğer bu tabaka sülfat, karbonat ve fosfat gibi çözünmez kurşun tuzu ise korozyona mukavemeti iyidir. Eğer bu tür örtü kazınarak ortadan kaldırılırsa yenisi ortaya çıkar [5].

Kurşun, endüstride çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Petrol endüstrisi, akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde, kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında, muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak, kabloların kaplanması, paket mührü kurşunu, ambalaj maddesi imalatında, matbaa harfleri imalat ve kalıp yapımında, aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, x ışınlarından korunma için, lehim olarak, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu endüstrilerden doğan atıksular istenmeyen derişimlerde kurşun içermektedir [17]. Çizelge 2.7’de kurşuna ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.7 Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri [20]

Parametre	Veri
Simgesi	Pb
Atom Numarası	82
Atom Ağırlığı	207.21 g/mol
Yoğunluğu	11.34 gr/cm ³
Görünüü	Mavimsi beyaz
Ergime noktası	327 °C
Kaynama noktası	1740 °C
Ergime ısısı	4.77 kJ/mol
Buharlaşıma ısısı	179.5 kJ/mol
Isı kapasitesi	26.650 J/(mol.K)
Elektrik iletkenliği	0.046 (μ.ohm ⁻¹)

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararlı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır 0.1 mg/m³) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayılımı azalmakla beraber birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayılımı devam etmektedir [5].

Kurşun vücuttaki hemen hemen tüm organ ve dokuları etkilemektedir. En duyarlı sistem, özellikle de çocuklar için, merkezi sinir sistemidir. Kurşun ayrıca böbreklerde ve bağışıklık sisteminde de hasara neden olur. Bu olumsuz etkiler kurşunun solunum ya da sindirim yoluyla alınmış olmasına göre değişiklik göstermez. Özellikle çok küçük ve doğmamış çocuklar üzerinde çok tehlikeli etkileri vardır. Yetişkinlerde ise bellekte

zayıflama, yorgunluk, uykusuzluk, asabiyet, beyinsel bozukluklar, eklem ve baş ağrısı, baş dönmesi, mide ve bağırsak semptomları gibi hastalıklara neden olmaktadır [22].

BÖLÜM 3

KİLLER

3.1 Kil Minerallerinin Oluşumu ve Sınıflandırılması

Kil ıslandığı zaman çeşitli şekiller alabilen, geçirimsiz, yumuşak, yağlı bir topraktır. Yeryüzünde ve yerkabuğunun az veya daha derin yerlerinde tabakalar halinde ve mineral yataklarında dağılmış kütleler halinde bulunur. Göl ve okyanus dibinde, çöllerin altında ve nehir deltalarında rastlanır. Kil, taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri safhada parçalanmalarıyla küçük boyutlu taneciklerin birikmesiyle oluşan çok ince taneli bir kayadır. Kilin esas maddesi sulu alüminyum silikat, türüne göre Mg ve Fe gibi diğer elementleri de içerirler. İnce taneler 2-5 mikron olduğundan gözle veya normal mikroskopla incelenmeleri hemen hemen mümkün değildir. Parçalanmaya maruz kalmış ana maddelere ve birikme esnasındaki kimyasal şartlara bağlı olarak, farklı kil mineralleri meydana gelir. Kil mineralleri değişik gruplara ayrılırlar ve öyle incelenirler. Ama ne kadar sınıflandırılırsalar da, içerdikleri elemanlar ve dokuları itibarıyla birbirlerine çok benzerler. Ayrılmaları için elektron mikroskopta X ışınlarıyla veya farklılaştırıcı sıcaklık yöntemleriyle incelenmeleri gerekir [26].

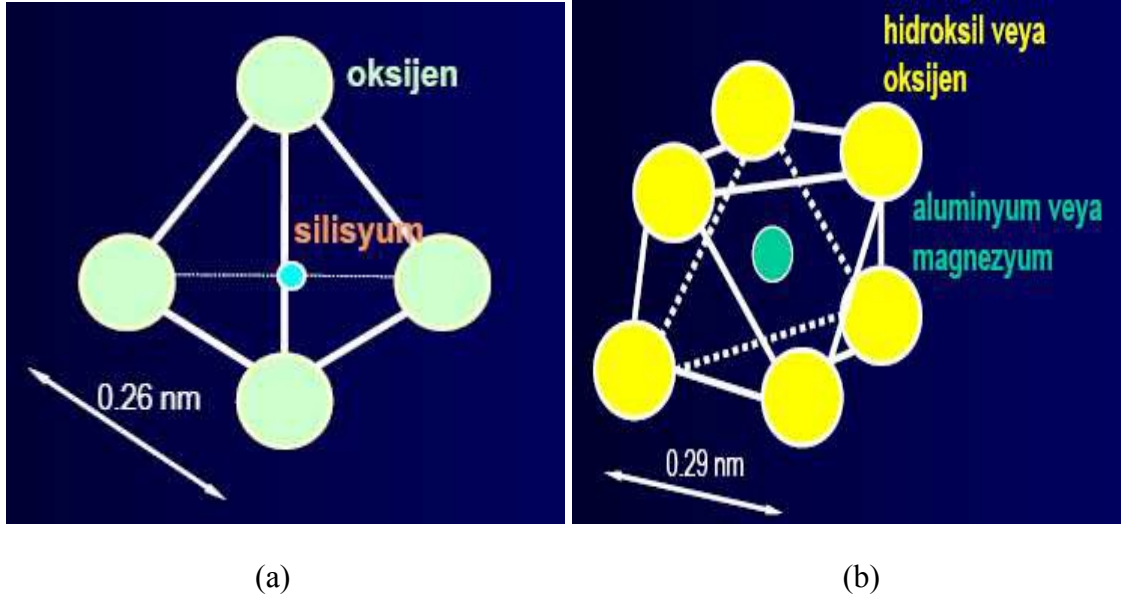
Kendiliğinden 2 μm 'nin altındaki partiküllere dağılabilen kil mineralleri; hidratlaşmış alüminyum, magnezyum ve demir silikatlardır. Killer içinde kaolinit, simektit, illit, klorit, paligorskit ve sepiolit gibi kil mineralleri yanında zeolit, feldispat, karbonat, silika polimorfları gibi çok sayıda kil dışı mineral az ya da çok ölçüde bulunabilmektedir. Kil minerallerinin türü yanında çokluğu ve kil dışı minerallerin azlığı killerin ekonomik değerini yükseltmektedir. Doğada saf bir kil mineraline ender olarak rastlanmaktadır. Mineral içerikleri ve minerallerinin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında

olabilmektedir. Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf yapıda olanlar (allofan grubu), kristal yapıda olanlar (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı olanlar (klorit grubu) ve zincir yapılı olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar. Kristal yapılı olanlar; iki, üç, dört katmanlı ve zincir yapılı olmak üzere dört grupta toplanmaktadır. Kil minerallerinin genel sınıflandırılması ise Çizelge 3.1’de verilmektedir [27].

Çizelge 3.1 Kristal yapıdaki kil minerallerinin sınıflandırılması [27]

Yapı	Grup	Cins
2 tabakalı olanlar	Kaolinit grubu	Kaolinit
	a) Eş boyutlu olanlar	Dikit
	b) Bir yönde uzamış olanlar	Halloysit
3 tabakalı olanlar	Smektit grubu	Montmorillonit
	İllit grubu	Bedielit
	Vermikülit grubu	İllit
		Vermikülit
Karışık tabakalı olanlar	Klorit grubu	Klorit
Zincir yapıda olanlar	Sepiyolit grubu	Sepiyolit
		Atapulgit
		Paligorskit

Kil minerallerinin tetrahedron (düzgün dört yüzlü) ve oktahedron (düzgün sekiz yüzlü) olmak üzere farklı iki yapıtaşından oluşur. Killerin yapıtaşları Şekil 3.1’de şematik olarak verilmiştir. Tetrahedronlarda, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise dört adet oksijen atomu bulunacak şekilde atom grupları bir araya gelmiştir. Tetrahedronların tabanları aynı düzlemde kalmak koşuluyla köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden oluşan yapıya tetrahedron katmanı (T) ya da silika katmanı denir. Oktahedronlarda, merkezinde alüminyum atomu, köşelerinde ise altı adet oksijen atomu/hidroksil bulunur. Bu oktahedronların birer yüzeyleri aynı düzlemde kalmak koşuluyla köşelerinden oksijen köprüleri ile birleşmesinden oluşan yapıya oktahedron katmanı (O), gipsit katmanı ya da alümina katmanı adı verilir. Tetrahedron ve oktahedron katmanlarının oluşumu Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir [27].



Şekil 3.1 (a) Tetrahedron yapıtaşı, (b) Oktahedron yapıtaşı [27]

3.1.1. Amorf Yapıdaki Kil Mineralleri

Amorf yapıda olan kil minerallerine örnek olarak kimyasal bileşimi $x\text{Al}_2\text{O}_3y\text{SiO}_2z\text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilen allofan grubu verilebilir. Allofanın bileşimindeki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0.5-1.8 arasındadır ve bu oranla ters orantılı olarak yapısındaki gibsit miktarı artmaktadır. Saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karıştığında ise rengi; mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir [28].

3.1.2 Kristal Yapıdaki Kil Mineralleri

Kristal yapıda olan kil mineralleri; iki tabakalı, üç tabakalı, karışık tabakalı ve zincir yapıda olanlar şeklinde sınıflandırılmıştır. Çizelge 3.1’de kristal yapıdaki kil minerallerinin, yapı, grup ve cins olarak sınıflandırılması verilmiştir.

İki Tabakalı Olanlar: En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinitir. Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı tabakanın bileşimi ile meydana gelmektedir. Kaolinitin yapısal formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ şeklinde olup kuramsal bileşimi %46.54 SiO_2 , %39.50 Al_2O_3 ve %13.96 H_2O şeklindedir. Kaolinit kristal yapısına çok az sübstitüye grup kabul etmekte ve bu da alüminyumun yerine çok az miktarda demir veya titanın geçmesiyle olmaktadır [28].

Üç Tabakalı Olanlar: Üç tabakalı kil mineralleri kendi aralarında genişleyen ve genişlemeyen kristal yapılı olmak üzere ikiye ayrılır:

- **Genişleyen kristal yapılı olanlar:** En çok bilinenleri montmorillonit ve bentonit mineralleridir.
- **Genişlemeyen kristal yapılı olanlar:** Bu gruptaki killerin en yaygın olanı, mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir [28].

Karışık Tabakalı Olanlar: Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli, demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için birçok klorit türü oluşmuştur. Kloritin yapısı, trioktahedral mika tabakalarının brunit yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır. Kloritin formülü $[(Mg_{10}Al_2)(SiAl_2)O_{20}(OH)_{16}]$, dioktahedral, 2:1 (T:O:T) + brunit] şeklindedir [28].

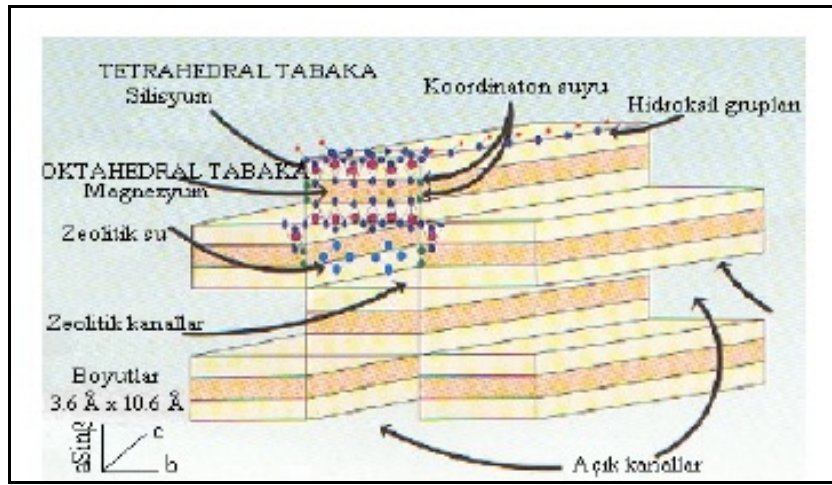
Zincir Yapıda Olanlar: Zincir yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir. Formülü $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4.8H_2O$ şeklinde olan sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşmuş olup (2:1), bu liflerin istiflenmesi sonucu lifsi bir yapı kazanmıştır. Serpantinlerin ayrışması sonucu oluşan ikincil bir mineral olan sepiyolit oluşması için uygun pH değeri 8-8.5 dolaylarındadır. Sepiyolit son derece yüksek bir sorpsiyon gücüne sahip olup, kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilmektedir. 300 °C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin bozunmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Sepiyolit genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup, tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır [28].

3.2 Sepiyolit

3.2.1 Genel Bilgi

Sepiyolit fillosilikat grubuna dahil bir kil mineralidir. Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak T_2O_5 (T=Si, Al, Be...) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süreksiz oktahedral tabakalardan oluşurlar. Bu mineralin kristal yapısı, 2:1 fillosilikat yapısına ait zincirlerin birbirine

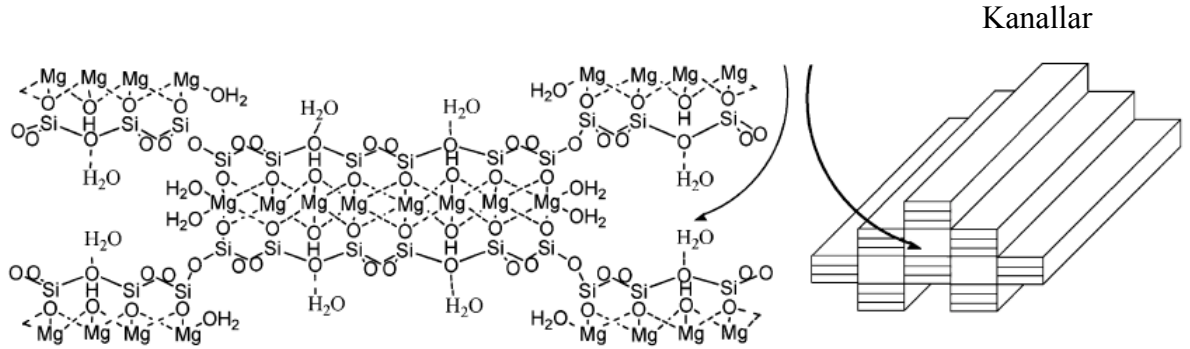
bağlanmasından meydana gelmektedir. Her bir zincir, diğerine ters olarak sıralanır ve SiO_4 tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile tutturulur. Zincir şeklindeki yapı, X-eksenine paralel uzanmaktadır ve Y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet bağlı piroksen-tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre, 2:1 tabaka yapısı X-ekseni boyunca sürekli, Y-ekseni boyunca kesiklidir. Basit olarak sepiyolit sulu magnezyum silikat bileşimli kil mineralidir. Kimyasal formülü ise, süstitüsyonlan olmaksızın ideal ve teorik olarak, Nagy-Bradley'e göre şu şekildedir: $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_9)\text{O}_{30}(\text{OH}_6)(\text{OH}_2)4.6\text{H}_2\text{O}$ [28], [29].



Şekil 3.2 Sepiyolitin kristal yapısı [32]

Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış olup Yunanca "mürekkep balığı" anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Tabiatta sepiyolit oluşumları, kabaca iki farklı tipte gerçekleşmektedir. Bunlardan birinci tip sepiyolit oluşumu, ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarında bulunan lületaşı (meerschaum) başka bir deyişle α – sepiyolitidir. Bir diğer önemli sepiyolit oluşumu ise, "sanayi sepiyoliti" veya "tabakalı sepiyolit" olarak da adlandırılan β - sepiyolitlerdir. Bunlara daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihaliççık-Yunusemre yörelerinde rastlanmaktadır. Ayrıca Eskişehir-Mihaliççık-Koyunağılı yörelerinde volkanosedimanter kökenli malzemelerin, yeraltı ve yerüstü sularının da etkisiyle diagenetik süreçle içerisinde değişimi sonucu oluşmuş sepiyolit, özellikle Na-sepiyolit yataklanmaları da önemli bir yer tutmaktadır. Bunlardan başka ekonomik yataklanmalar oluşturmamasına rağmen, dünyada ve ülkemizde tanımlanmış pek çok farklı oluşum şekillerine sahip sepiyolit türleri mevcuttur. Bunlardan bazıları; Fe-sepiyolit, ksilotil, Ni-sepiyolit, Mn-

sepiyolit ve Al-sepiyolittir. Şekil 3.3’de sepiyolitın kristal ve fiber yapısı ayrıntılı olarak gösterilmiştir [30].



Şekil 3.3 Sepiyolitın fiber ve kristal yapısının ayrıntılı gösterimi [30]

Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarında ortaya çıkan fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolitın yapısı, ısı muamelelere karşı hassastır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kaybedilmektedir. Mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilmektedir. Ayrıca asit muameleleri, sepiyolitın yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilmektedir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin absorptif, koloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir. Çizelge 3.2’de Türkiye’de bulunan bazı tipik lületaşı, sedimanter sepiyolit cevherlerinin kimyasal bileşimleri verilmiştir [16].

Çizelge 3.2 Bazı lületaşı, sedimanter sepiyolitlerin kimyasal bileşimi [16]

	Lületaşı	Lületaşı	Sedimanter	Sedimanter	Hidrotermal
	(1)	(2)	Sepiyolit	Sepiyolit	Sepiyolit
	(3)	(4)	(5)		
	Eskişehir- Sepetçi	Konya- Yunak	Eskişehir- Sivrihisar	Vallecas sepiyoliti-İspanya	Bolu-Kırıbsıcık
SiO₂	52.90	53.02	55.97	60.60	57.00
MgO	25.89	23.13	22.81	22.45	10.10
Al₂O₃	0.27	0.19	1.56	1.73	8.50
Na₂O	—	0.02	0.12	0.16	3.70
K₂O	—	0.02	0.27	0.58	1.20
Fe₂O₃	0.36	0.51	0.77	0.62	2.50
MnO	—	—	0.02	—	0.20
TiO₂	—	—	0.12	—	0.30
CaO	0.01	0.06	0.57	0.40	2.00
A.Z.	20.55	21.63	17.75	13.22	13.35

Sepiyolit levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmakta ve çok özel şartlarda yataklanma göstermektedir. Dokusal özellikleri, kristal yapısındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanı ile absorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağlı nitelikli fizikokimyasal özellikleriyle sepiyolit, tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna gelmiştir [16].

3.2.2 Sepiyolitın Özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunmaktadır ve buna eşlik eden mineraller de; genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik mineralleridir. Bunların dışında kil dışı

karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca, çoğunlukla organik maddeler de bu tipteki sepiyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10'u aşmaz. Masif yapılı sepiyolit kilinde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi, sepiyolit mineralinden meydana gelmektedir. Genellikle organik madde içermeyen bu yapıda, sepiyolit içeriği %90'dan fazladır [31].

Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir; yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunmaktadır. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanmaktadır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer almaktadır [31].

Fiziksel Özellikler: Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan β -sepiyolit (tabakalı sepiyolit) 0.2 μm ile 25 μm arasında değişmektedir. Genişliği 100-300 Å ve kalınlığı 50-100 Å arasında değişebilmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin Çin ve Ampandrandavva (Madagaskar) sepiyolitlerinin lif uzunluğu bir kaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Vallecas (İspanya) sepiyolitinin lif boyutları ise 8000x250x40 Å'dur. Monoklinik veya psödorombal sistemde kristalleşen sepiyolit Mohs sertliği 2-2.5 ve ortalama kırılma indeksi 1.50 olup, negative biaksiyal optik işaret verir. Sepiyolit nemli olduğunda tırnakla çizilebilir. Ayrıca kuruma sıcaklığı 40 °C'dir. Erime sıcaklığı ise 1400-1500 °C arasında değişir. Sanayi sepiyolitinin sahip olduğu fiziksel özellikler Çizelge 3.3'de verilmiştir [29].

Çizelge 3.3 Sanayi sepiyolitinin fiziksel özellikleri [33]

Yapı	Lifsi, toprağımsı
Görünüm	Kaygan
Renk	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe açık sarı
<u>Lif Boyutları</u>	
Uzunluk	100 Å – 3 ile 5µm
Genişlik	100-300 Å
Kalınlık	50-100 Å
<u>Gözenek Boyutları</u>	
Mikropor çapı	15 Å
Mezopor çapı	15-45 Å
Yoğunluk	2-2.5 g/cm ³
Sertlik(Mohs)	2-2.5
Kırılma İndeksi	1.50
Kuruma Sıcaklığı	40°C
Erime Sıcaklığı	1400-1500° C

Kimyasal Özellikler: Kimyasal özellikler, kil mineralinin mikro yapısını ve jeoteknik özelliklerini etkilemektedir. Bu özelliklerin bilinmesi kil mineralinin değişik çevre şartlarındaki davranışlarının tahmininde önemli rol oynar ve teknolojik uygulamalara baz teşkil eder [29].

Sorptif Özellikler: Kil minerallerinin kimyasal bileşimleri ve içyapıları göz önünde bulundurularak yapılan sınıflandırmaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kimyasal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi vardır [33].

Bunlar;

1. Tetrahedral silika tabakalardaki oksijen atomları; Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.
2. Yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri; bunlar absorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilmektedirler (her Mg^{+2} iyonu için iki H_2O molekölü).
3. Lif eksenleri boyunca uzanan Si-OH grupları; Tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan kaynaklanan artık yük bir proton veya hidroksil iyonu ile birleşerek nötr hale geçer. Bu lif eksenini boyunca 5 Å aralıklarla dizilirler ve bu dizilimlerin sıklığı kristalin doğal yapısından ve liflerin boyutlarından etkilenir. Bu Si-OH grupları, sepiyolitinin dış yüzeylerinde adsoplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturabilir [33].

Yüzey Alanı: Sepiyolitinin yüksek yüzey alanı ve içyapıyı oluşturan zeolitik kanallar, sepiyolitinin adsorpsiyon ve absorpsiyona dayalı uygulamalarında önemi rol oynamaktadır. Sepiyolitte ortalama mikropor çapı 15 Å, mezoporların ise 30 ile 90 Å arasındadır. Teorik olarak sepiyolit için 400 m²/g dış yüzey ve 500 m²/g iç yüzey alanı saptanmıştır. Ancak yüzey alanı hesaplamalarında kristal içi kanallara gönderilen gaz moleküllerinin çap, şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka ayarlanmalıdır. Örneğin, setilpiridinyum bromür kullanılarak elde edilen yüzey alanı 60 m²/g iken, aynı örnekte en yaygın metod olan ve nitrojen adsorpsiyonuna dayanan BET metodu ile yapılan ölçümde 276 m²/g değeri elde edilebilmektedir. Değişik absorbanlar ile belirlenen sepiyolit yüzey alanı değeri Çizelge 3.4’ tedir [33].

Çizelge 3.4 Sepiyolitın değişik adsorbanlarla belirlenmiş yüzey alanı değerleri [33]

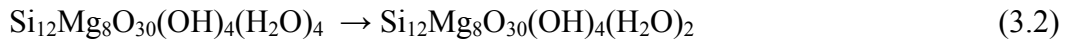
Yüzey Alanı(m ² /g)	Adsorban(gaz veya sıvı)
60	Setilpiridinyum bromür
275	Piridin
276	BET
330	Hekzan
470	Etilen glikol

Termal Özellikleri: Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile simultane olarak belirlenebilen bu değişimlerin, farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak söz konusu bölgelerdeki faz değişimlerine ait kimyasal formüller aşağıda verilmiştir [37].

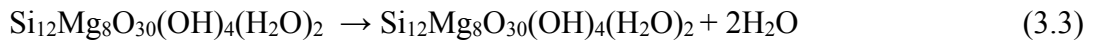
- 20-200 C (higroskopik ve zeolitik su kaybı)



- 200-400 C (kristal suyun yarısının kaybı)



- 400-500 C (kristal suyun diğer yarısının kaybı)



- 550-875 C (dehidroksilasyon)



Sepiyolitın doğal yapısı içerisinde bulunan zeolitik su ve diğer molekülleri barındırabilecek kanallar sayesinde oldukça yüksek adsoplama yeteneğine sahiptir. Kendi ağırlığının 2-2.5 katına kadar su tutabilmektedir.

Sepiyolit yapısında bulunabilen dört tip su molekülünün açıklaması şu şekildedir.

- i. Higroskopik su (kaba nem): Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülüdür.
- ii. Zeolitik su: Kanal içlerinde veya yüzeyde hidrojen bağları ile bağlanmış adsorpsiyon suyudur. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları ile birlikte değişen miktarlarda zeolitik su bulunur.
- iii. Kristal suyu (bağlı su): Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür.
- iv. Hidroksil suyu (bünye suyu): Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında, magnezyum koordinasyonunda, yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülleri. Yapı formülünde $(\text{OH})_2$ olarak gösterilen su molekülleri ise, şeritin kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar [29].

Killer ve kil minerallerinin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eşmolar kütle sayısı katyon değiştirme kapasitesi (KDK) olarak tanımlanmaktadır. Sepiyolit katyon değişim kapasitesi (KDK)'nin belirlenmesi ile ilgili olarak yapılan bazı çalışmalarda farklı katyonlar ve özellikle ağır metallerin giderimi araştırılmış ve sepiyolit yüksek kapasitede katyon giderdiği belirlenmiştir. Sepiyolit katyon değişim kapasitesi Si^{+4} in üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yükün kompanse edilmesi ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Katyon değişim kapasitesi 100 g mineralin adsorpladığı katyonun mili ekivalent olarak ifade edilmesidir. Metal iyonları sepiyolit yapısına farklı şekillerde tutunabilirler. Bu tutunma sepiyolit içinde bulunan kanallarda veya yüzey üzerinde zayıf bağlarla olabileceği gibi, kanalların köşelerinde oktahedral olarak yerleşmeler de gözlemlenmektedir [26].

Çizelge 3.5'te farklı araştırmacıların belirlediği sepiyolite ait katyon değişim kapasiteleri verilmiştir. Çizelge 3.6'da ise sepiyolit ve diğer kil minerallerinin nötr ortamda belirlenen KDK değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.5 Sepiyolite ait bazı katyon değişim kapasitesi değerleri [26]

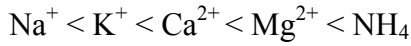
Araştırmacı	KDK (meq / 100 g)
Grim (1968)	3-1
Weaver ve Poland (1973)	20-45
Otsuka (1973)	31.6
Galan (1979)	26
Caillere (1982)	20-30

Çizelge 3.6 Tipik kil minerallerinin pH=7'deki KDK değerleri [26]

Kil Mineralleri	Katyon Değişim Kapasitesi Sınırları (meq /100 mg)
Montmorillot	80-150
Sepiyolit-Atapulgit	20-30
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Halosyt.2H ₂ O	5-10
Halosyt.4H ₂ O	10-40
Illit	10-40
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

Killerin fiziksel özelliklerinin genellikle değişebilen katyonlara bağlı olması nedeniyle katyon değiştirme kapasitesi, kil minerallerinin endüstriyel kullanımları ile ilgili en önemli parametrelerden biridir. Kil mineralleri, tabakaları arasına giren birtakım inorganik ya da organik anyon ve katyonları adsorplama ve değişebilir konumda tutma özeliğine sahiptir. Bu iyonlar sulu çözeltideki iyonlarla muamale edilerek değiştirilebilir. İyon değişimi katyon ve anyon değişimi olmak üzere iki grupta incelenebilmektedir. Kil minerallerinin tabakaları arasında bulunan Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi katyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı değişebilen katyonlar olarak adlandırılır. Kil minerallerinin değişebilen katyonlarının miktarı, negatif yük miktarının yanında iç ve dış yüzey alanlarının

genişliğine, ortamın şartlarına, iyon değiştiricilerin cinsine, değerlik ve tutunma güçleri gibi faktörlere bağlıdır. Değişebilen katyon olarak Na^+ içeren bir kil CaCl_2 çözeltisi ile karıştırıldığında çözeltideki her bir Ca^{2+} iyonu, 2Na^+ iyonunun yerini alır ve bu işleme katyon değiştirme denir. Katyon değiştirmede katyon değeri önemli bir faktör olup büyük değerlikli katyonların yer değiştirme gücü daha yüksektir. Örneğin Ca^{2+} iyonu kolayca Na^+ iyonunun yerine geçebilirken, Na^+ iyonu aynı ölçüde kolayca Ca^{2+} iyonunun yerine geçemez. Katyon cinsine göre iyon değişim hızları aşağıda verilmektedir [27].



Her ne kadar böyle bir sıralama yapılmış olsa da deney koşullarına ve kilin cinsine bağlı olarak da sıralama değişebilir. Killerin katyon değiştirme kapasiteleri ve hızları, iyon değiştirme ortamının koşullarına (sıcaklık, basınç, konsantrasyon vb.), kilin cinsine ve tane boyutuna bağlıdır. İyonun değeri arttıkça yer değiştirme gücü de artmaktadır. Atomlar aynı değerde olduklarında ise iyon çapı büyüdükçe yer değiştirme kolaylaşmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile de KDK'de artış gözlenir. Sıcaklık artışı ise genel olarak KDK'ni düşürür. KDK'nde temas süresi uzun tutulmamalıdır. Süre arttıkça desorpsiyon olayı gözlenir. Katyon değiştirme kapasitesi, kildeki negatif yükü nötralleştiren değişebilen katyonların bir ölçüsü olarak da tanımlanabilir. Kil minerallerinde katyon değişiminin nedenleri aşağıdaki şekilde üç başlık altında sıralanabilir.

1. Silika ve alümina tabakalarının kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilen katyonlarla dengelenebilen doymamış yükler oluşturur. Tane boyu küçüldükçe kırık bağ sayısı artmakta ve buna bağlı olarak katyon değiştirme kapasitesi de artmaktadır. Kaolinit kilinde kırık bağlar katyon değişimi için en önemli etken olurken, montmorillonit kilinde ise bu etken %20 oranında olmakta, %80 ise örgü içi yer değiştirmelerden kaynaklanmaktadır.
2. Düşük değeri iyonların ve tetrahedron tabakalarındaki Si^{4+} ün Al^{3+} ile ve oktahedron tabakalarındaki Al^{3+} ün Mg^{2+} ile yer değiştirmesi sonucu örgü içinde dengelenmemiş yükler oluşur ve bu yüklerin çoğu adsorplanan katyonlar ile dengelenir.
3. Açıkta kalan korumasız hidroksillerin hidrojeni değişebilen katyonlarla yer değiştirebilir [27].

3.2.3 Dünyada Sepiyolit Rezervleri

Lületaşı

Dünyada lületaşı tipi sepiyolit yatakları, ülkemiz dışında başlıca Somali, Tanzanya, Kenya ve Meksika'da bulunmaktadır. Somali'de, iyi kaliteli, düşük yoğunluklu ve yüksek poroziteli lületaşı ile birlikte sedimanter sepiyolit oluşumları da mevcuttur. Bunların toplam rezervlerinin, 2 milyon tonu görünür olmak üzere 50-100 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Tanzanya lületaşı hakkında ayrıntılı bilgi bulunmamakla beraber, çeşitli kalitelere beyaz, açık yeşil ve açık kahverengi renklerde olduğu bilinmektedir. Kenya'daki lületaşı oluşumları, Sinya Yatakları olarak bilinen ve Tanzanya'da da devam eden, Amboseli Gölsel Havzası içinde tatlı su kaynakları ile ilişkili litolojik birimde yer almaktadır. Sinya Yatakları, hem balmumu görünümüne sahip bir sepiyolit türü ve hem de lületaşı içermektedir. Lületaşı yatakları büyük ölçüde Sinya Domu'nun kenar kısımlarında sınırlanmış olup bu domun alansal yayılımı 760 x 215 m²'dir. Burada Sinya Yatakları, 1.5-5 m kalınlıkta, çoğunlukla dom veya tepelikler şeklinde kalış breşinden oluşmakta, bunun üzerine yoğun şekilde kıvrılmış 1-3 metrelik balmumu görünüşlü sepiyolit tabakası gelmektedir. Lületaşı ise, çoğunlukla kalış breşi içerisinde düzensiz cepler ve damarcıklar şeklinde bulunmaktadır. Yer yer dolomit blok ve nodülleri arasındaki boşlukları doldurmakta, yer yer de balmumu tipi sepiyolit çatlaklarında ufak mercekler ve damarcıklar teşkil etmektedir. Miktar olarak dolomit ve balmumu tipi sepiyolite göre son derece az olmakla birlikte bir metreküp ana kayada 7.3 kg lületaşı bulunduğu belirtilmektedir. Ayrıca yerel olarak, muhtemelen sepiyolit bir alterasyon ürünü olan kerolit, dolomit ile sepiyolit oluşumları arasında yer almaktadır. Meksika'daki nodüllü veya bloklu yapıdaki iki yatak ticari olarak işletilmeye elverişlidir. Bunlar dışında, Madagaskar, Fas, İran, Hindistan, Fransa, Yugoslavya, Yunanistan, İspanya, Avusturya ve ABD gibi ülkelerde de sepiyolit bulunduğu bilinmektedir [26].

Sedimanter Sepiyolit

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin büyük bir kısmı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA)'nın değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya'dan sonra dünyanın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye'de olduğu ve 3 ayrı kalitede sedimanter kökenli sepiyolit varlığı tespit edilmiştir [34].

İspanya dışında Çin Halk Cumhuriyeti'nde bazı ekonomik sepiyolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bunlar, olivin bazaltların çatlakları içinde agat ve kalsit ile birlikte gelişmiş lifsi sepiyolit oluşumları; alt Permien yaşlı denizel sepiyolit yataklarıdır. Ayrıca Jiangxi Eyaletindeki yatakların alt Permien serileri içindeki kireçtaşlarında ince damarlar şeklinde bulunduğu belirtilmektedir. Bu sepiyolit oluşumları son derece uzun lifli olup asbesti andırmaktadır. Rezervleri konusunda bilgi yoktur, ancak bir miktar üretim yapılarak Japonya'ya gönderildiği bilinmektedir [26].

3.2.4 Türkiye'de Sepiyolit Rezervleri

Günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibarıyla α -sepiyolitten ayrılır. Bu tip sepiyolit türüne, daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Yunussemre, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta yörelerinde rastlanmaktadır. Ülkemizde özellikle Eskişehir yöresine has bir sepiyolit türü olan ve Konya-Yunak civarında da bulunan lületaşı, α -sepiyolit kullanımıyla ilişkin bir adlandırma şeklidir. Diğer bir ifadeyle, pratik ve ticari anlamda işlenmeye elverişli, yumru biçimli α -sepiyolit türüne lületaşı adı verilmektedir. Lületaşı suda yüzdüğü halde, sanayi sepiyoliti kolayca dağılır; lületaşı ile esas element ve fiziksel özellikleri bakımından da farklılık gösterir. Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilebilen sepiyolit oluşumları, Eskişehir yöresinde yoğunlaşmaktadır. Lületaşı tipi sepiyolit yatakları, Eskişehir-Margı, Sarısu, Sepetçi, Gökçeoğlu, Başören, Türkmentokat ve Nemli yörelerinde 200 yıldan beri işletilmektedir. Türkiye'de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler; Eskişehir-Mihalıççık-Kilik mevkiindeki laflinit ile Ankara-Bey pazarı-Karasar ve Uşakgöl Yaylası mevkiindeki Al-Fe sepiyolit oluşumlarıdır [26].

3.2.5 Sepiyolit'in İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi sepiyolit, iğnemsiz veya lifsi yapıda bir kil minerali olup çok geniş endüstriyel kullanım alanlarına sahip bulunmaktadır. Halen dünya sepiyolit üretiminin büyük bir kısmı İspanya'da gerçekleştirilmekte olup, daha az miktarda Türkiye ve ABD'de de üretim yapılmaktadır. Madrid yakınlarındaki Vallecás-Vicalvaro sepiyolit yatakları TOLSA tarafından işletilmekte olup söz konusu sepiyolit oluşumları Tajo havzası içindeki gölsel ortamlarda Miyosen zamanında kimyasal çökelim yoluyla oluşmuşlardır. Lifsi materyallerin insan sağlığı yönünden olumsuz

etkileri ve özellikle de kanserojen etkisi göz önünde tutularak Tolsa tarafından sepiyolit konusunda epidemiyolojik çalışmalar, deney hayvanları üzerinde testler ve in-vitro testleri yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda, sepiyolit kanserojen etkisinin oluşum şekli ile yakından ilişkili olduğu, sedimanter oluşumlu sepiyolitlerin genel olarak kanserojen olmadığı, buna karşılık hidrotermal kökenli oluşumların kanserojen etki yarattığı saptanmıştır. Japon Çalışma Bakanlığı-Endüstriyel Hijyen Milli Enstitüsünden Kohyama ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, İspanya ve Türkiye'den sedimanter sepiyolit örnekleri ile Çin'den sedimanter olmayan sepiyolit örnekleri üzerinde biyolojik aktivitelerine yönelik bulgular elde edilmiştir. Çin sepiyoliti, diğerlerine göre daha yüksek kristallik derecesine sahip olup kristaller çok daha uzundur. In-vitro çalışmaları, İspanyol ve Türk sepiyolitlerinin düşük sitotoksik ve genotoksik etkisine rağmen Çin sepiyolitinin bu etkilerinin çok kuvvetli olduğunu ortaya koymuştur. In-vivo çalışmalarında, Çin sepiyoliti ve Türk sepiyoliti denenmiş olup, Çin sepiyoliti farelerin plevral boşluklarında malin mezotelyomlar oluşturmuştur. Öte yandan Türk sepiyoliti, zayıf fibrojenik etki göstermekte ve mezotelyoma oluşumuna neden olmamaktadır [37].

Sepiyolitlerin ve diğer lifsi materyallerin kanserojen etkisi, lif boyu ve çapı ile ilintilidir. Özellikle lif boyu uzadıkça kanserojen etki artmaktadır. Mineralojik açıdan, sedimanter sepiyolitler, genellikle 2-10 m arasında lif boyuna sahip olmasına karşılık, hidrotermal ve diğer oluşumlu sepiyolitler, 20 m 'a kadar çıkabilen liflerden teşekkül etmektedir. Sedimanter sepiyolitler, Türkiye, İspanya, ABD'de ekonomik yataklar sunmakta, diğer oluşum türlerine ise Finlandiya, Çin, Japonya, Kore ve Güney Afrika'da rastlanmaktadır. Sedimanter sepiyolitlerin oluşumu sırasında sedimanter ortamda çok daha yüksek sayıda kristal çekirdeği teşekkül ettiğinden, agregasyon daha kolay gerçekleşmekte ve sonuçta daha düzlemsel partiküller meydana gelmektedir. Bunlar, daha düşük kristalinite ve kristal efektleri göstermektedir. Türk sepiyolitinin, yüksek kalitesi ve lif boylanm kısa olması dolayısıyla kanserojen etkisinin olmaması nedeniyle, emsallerine nazaran daha avantajlı olduğu belirtilmiştir [29].

Sonuç olarak, sedimanter kökenli sepiyolitlerin kanserojen etkisi olmamasına karşın, diğer oluşum türlerine sahip uzun lifli sepiyolitler kanserojen etkilidir. MTA Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen Sepiyolit Projesi kapsamında yapılan SEM ve TEM çalışmalarında Türk sepiyolitlerinin (Eskişehir-Sivrihisar ve Ankara-Polatlı yöreleri,

Türktaciri, Kurtşeyh, Oğlakçı sepiyolit oluşumları) lif boyu 2-5 m arasında bulunmaktadır. Dolayısıyla kanserojen olmadıkları belirtilebilir [37].

3.2.6 Sepiyolitın Kullanım Alanları

Gelişmekte olan teknolojiye paralel olarak, atık suların saflaştırılması ve bazı değerli kimyasalların killerle geri kazanımı önemli bir konu haline gelmiştir [2].

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fizikokimyasal aktivitesi gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir [34].

Sepiyolit mineralinin teknolojik uygulamaları, onun sahip olduğu üç temel özelliğe dayanmaktadır. Bunlar;

- Sorptif özelliğine dayalı sorptif amaçlı uygulamalar,
- Katalitik özelliğine dayalı katalitik amaçlı uygulamalar,
- Reolojik özelliğine dayalı reolojik amaçlı uygulamalardır [33].

Yumrulu sepiyolitler genellikle pipo, sigara ağızlığı, kolye, bilezik, küpe, süs ve takı eşyaları, tespih, biblo gibi eşyaların yapımında, katmansı sepiyolitler ise, leke çıkarma işlerinde, katalizör imalinde, otomobil sanayisinde yakıt temizleme işlerinde, füze ve diğer uzay araçlarının başlık ve iç kaplamalarının yalıtılmasında, petrol arama sondajlarında, kağıt ve porselen sanayinde, hafif yapı ve evcil hayvanların altına yaygı malzemesi olarak kullanılır [26].

Sepiyolitın yüksek adsorpsiyon özelliğinden dolayı bir adsorbent olarak kullanılır. Ahırlarda ve evcil hayvanların atıklarının emilmesinde, koku giderici olarak zeminlerde (pet-litter), geniş yüzey alanı sayesinde atıksu arıtma sistemlerinde, kozmetikte kıvam arttırıcı olarak, ilaç sektöründe dolgu malzemesi olarak, karbonsuz kopya kağıtlarının yapımında sepiyolitteki Si atomlarının yerini almasıyla oluşan Lewis-asit merkezleri sayesinde film yıkayıcı olarak kullanılır. Yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip özelliği sayesinde deterjan ve temizlik malzemelerinde kullanımı ile sert suların yumuşatılması işlemlerinde sepiyolitın kullanım alanı yaygındır. Asfalt kaplamalarında kullanılan asbest, sağlığa zararlı olduğundan onun yerine kalınlaştırıcı özelliği olan sepiyolit tercih edilir [1-26].

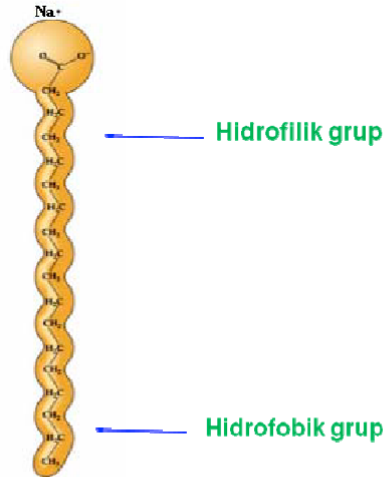
Yüzey aktif maddelerle yüzeyi hidrofobik hale getirilen ve bu sayede madeni yağlarda iyi bir dağılma özelliği gösteren sepiyolitten yüksek viskoziteli gres yağı elde edilebilir. Sepiyolit elektrolit varlığına karşı minimum hassasiyet gösterdiğinden, tuzlu ortamlarda, diğer killere (bentonit vs.) göre daha duyarlıdır ve bu özelliğiyle, petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurlarında tercih edilen bir kil mineralidir [36].

Çizelge 3.7 Sepiyolit kullanım alanları [35]

<u>Sorptif Uygulamalar</u>	• Hayvan altlığı (per-litter) • Renk giderici madde • Sigara filtrelerinde • İlaç sanayinde • Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı • Deterjan ve temizlik maddeleri
<u>Reolojik Uygulamalar</u>	• Boyalarda • Kozmetiklerde • Tarımda • Besicilikte • Kauçuk sanayinde • Asfalt kaplamalarda
<u>Katalitik Uygulamalar</u>	• Katalizör taşıyıcı olarak
<u>Diğer Uygulamalar</u>	• Seramik üretiminde • Fren balatalarında asbest yerine • Biyoreaktörlerde

YÜZEY AKTİF MADDELER

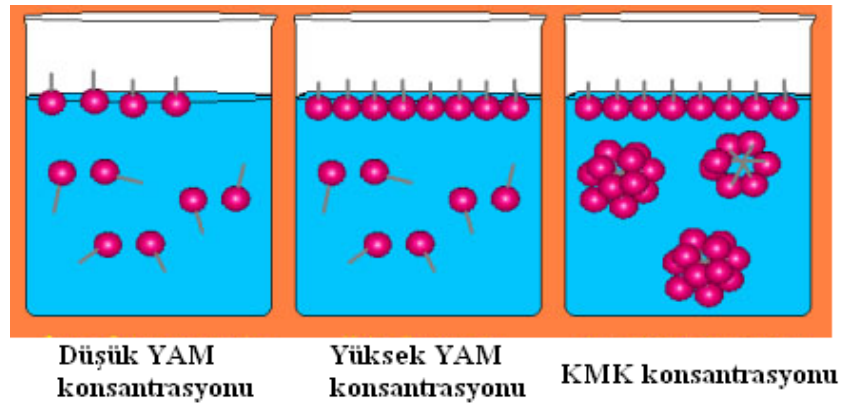
Suda veya sulu bir çözeltide çözüldüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiklerdir. Yüzey aktif maddeler aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkiler. Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan “surface active agent” sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan “surfactant” kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılır. Su içerisinde kendi kendine organize olabilen yüzey aktif maddelerin en önemli karakteristik özelliği uzun hidrokarbon zincirlerine ve polar gruplarına sahip olmalıdır. Uzun hidrokarbon zinciri molekülün suyu sevmeyen (hidrofobik) kısmını teşkil eder ve yüzey aktif özelliği sağlar, polar grup ise molekülün suyu seven (hidrofilik) kısmını oluşturur ve suda çözünmeyi sağlar [39].



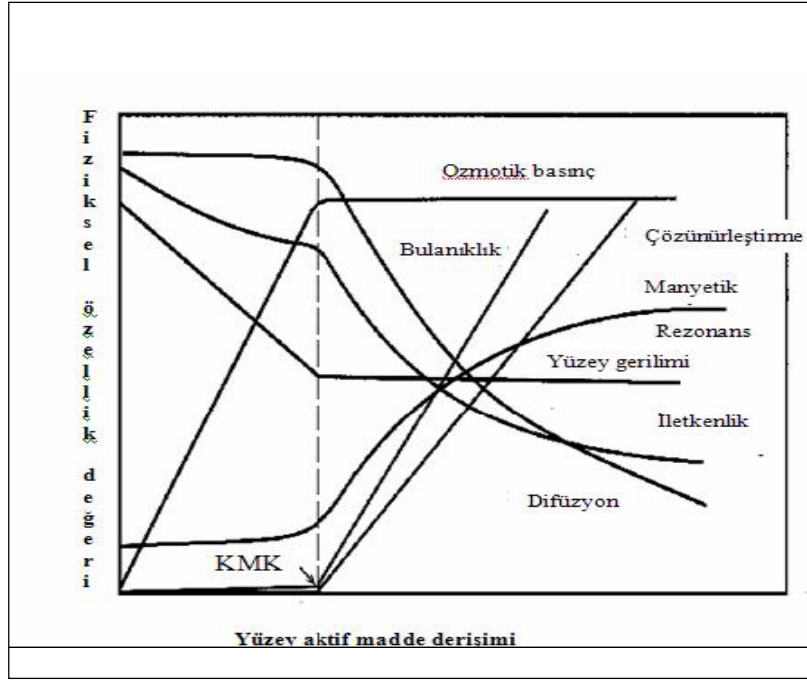
Şekil 4.1 Yüzey aktif madde molekülünün yapısı [39]

Yüzey aktif maddelerin çözücü içindeki konsantrasyonları belirli bir miktar aştığında, molekül veya iyon gruplarından veya agregatlarından oluşan miselleri oluştururlar. Misellerin moleküllerden oluşmasının tersinir bir reaksiyon olduğu kabul edilmiştir. Çözeltinin koloidal özellikler taşıması misellerin büyüklüğü ile ilgilidir. Yüzey aktif maddenin iyonize olduğu durumda misel özel bir yüke sahiptir ve çözelti iyi bir iletkenidir. İyonize olan yüzey aktif maddeler koloidal elektrolit olarak kullanılabilir. Belirli bir miktar suya yüzey aktif madde eklemeye başlandığında suyun yüzey gerilimi bir noktaya dek azalmaya devam eder ve o noktada azalma durur. Bu durma noktasında yüzey aktif madde molekülleri yüzeyi tam doldururlar. Yüzey geriliminin bu noktada minimum olduğu görülür. Yüzey aktif madde moleküllerinin konsantrasyonu artıp tüm yüzeyi kapladıktan sonra, bu fazla moleküller suda yer alırlar fakat düşük çözünürlüktedirler. Bir araya gelmeye ve daha büyük partiküller oluşturmaya başlarlar ki buna misel denir. Misel oluşumu; yüzey aktif madde çözeltilerinin yüzey gerilimi, tuzluluk, osmotik basınç, elektriksel iletkenlik değerleriyle alakalıdır. Agregasyonun olduğu konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu adını alır (KMK). Yüzey aktif maddenin çözünürlüğü azaldıkça KMK düşer. Suda ve diğer polar çözücülerde, yüzey aktif maddeler çözeltinin serbest enerjisini düşürmek için birleşirler. Bu süreç sulu fazla yüzey aktif maddenin hidrofobik fazını ayıran bir ara yüzey oluşumunu içerir.

Yüzey aktif maddeler suya ilave edildiğinde başlangıçta hidrofob kısım suyun dışında olacak şekilde yerleşirler. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça ise miseller oluşmaya başlar. Ancak misellerin oluşumundan sonra yani kritik misel konsantrasyonuna ulaştıktan sonra bu maddeler etkisini göstermeye başlar [40].



Şekil 4.2 Yüzey aktif madde moleküllerinin suda yapılanması [39]



Şekil 4.3 YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerdeki değişimi [41]

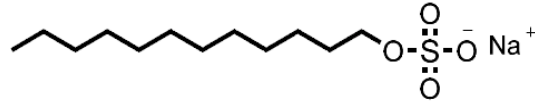
KMK (Kritik misel konsantrasyonu), yüzey aktif maddenin birçok fiziksel özelliğın derişime karşı kırılma noktalarında görülebilen bir değerdir. YAM moleküllerinin başlıca fiziksel özellikleri; yüzey gerilimi, yüzey viskozitesi, bulanıklık, difüzyon, iletkenlik, osmotik basınç, çözünürlük ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen değişikliklerdir [41].

4.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler genellikle suyu seven hidrofilik grubun özelliğine göre sınıflandırılırlar.

4.1.1 Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Suda çözündüklerinde hidrofilik grup negatif yük taşır. Karboksilatlar, sulfonatlar, sulfatlar ve fosfatlar örnek olarak verilebilir. Köpürme ve temizleme yetenekleri yüksek olduğu için çoğunlukla çamaşır ve bulaşık makinesi deterjanlarında ve şampuanlarda kullanılırlar [39].

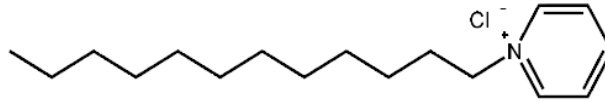


Sodyum dodesilsülfat

Şekil 4.4 Anyonik yüzey aktif madde molekül yapısı [39]

4.1.2 Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Suda çözüldüklerinde hidrofilik grup pozitif yük taşır. Aminler ve kuaterner amonyum tuzları örnek verilebilir. Yumuşaklığı sağladıkları için kumaş yumuşatıcılarında ve dezenfeksiyon özelliklerinden dolayı ev ve banyo temizlik ürünlerinde kullanılırlar [39].



Dodesilpiridinyum klorür

Şekil 4.5 Katyonik yüzey aktif madde molekül yapısı [39]

Katyonik Y.A.M'ler 4 alt gruba ayrılır:

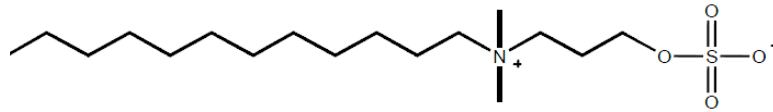
- Oksijen ihtiva etmeyen aminler
- Oksijen ihtiva eden aminler (amid hariç)
- Amid ihtiva eden aminler
- Kuarter tuzları

a) Oksijen ihtiva etmeyen aminler: Uzun zincirli yağ asitlerinden elde edilirler. Genellikle cevher reaktifi, korozyon inhibitörü ve dispersiyon reaktifi olarak kullanılırlar.

b) Oksijen ihtiva eden aminler: Amin oksitler oksijen atomunun büyük oksijen yoğunluğundan dolayı polardırlar, kuvvetli hidrojen bağı yapma eğilimindedirler ve nem alıcıdırlar. Hidrojen peroksitle tersiyer aminlerin oksidasyonu ile elde edilirler. Sıvı bulaşık yıkama formülasyonlarında alkanol amidler için köpük yardımcısı olarak kullanılırlar.

4.1.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Aynı molekül içerisinde anyonik ve katyonik hidrofilik grubu birlikte bulundurlar. Bulundukları ortamın pH'ına göre pozitif, negatif veya yüksüz hal alırlar. Mükemmel dermatolojik özelliklere sahip olduklarından genellikle kişisel bakım ürünlerinde kullanılırlar. Ayrıca yüksek köpürme sağladıklarından elde kullanılan bulaşık deterjanlarında, ev temizlik ürünlerinde, şampuanlarda ve kozmetik ürünlerinde kullanılırlar [39].

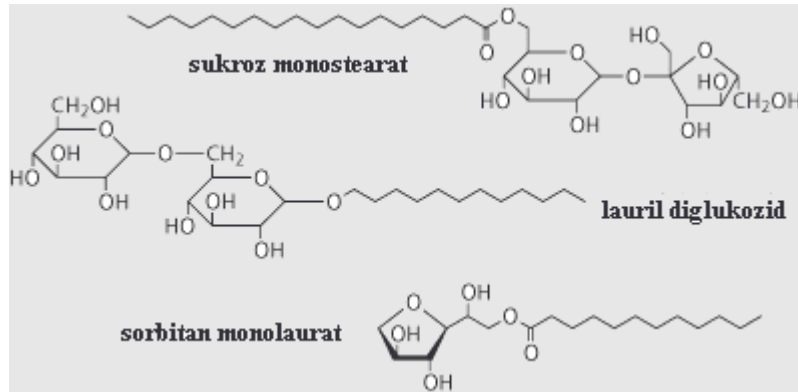


3-(dodesildimetilamnyum)propilsülfat

Şekil 4.8 Amfoterik yüzey aktif madde molekül yapısı [39]

4.1.5 Doğal Yüzey Aktif Maddeler

Glukozidler, şeker esterleri, fosfolipidler ve proteinler bu gruba girmektedir. Doğada kolay parçalanabilirler ve zehir etkileri bulunmamaktadır.

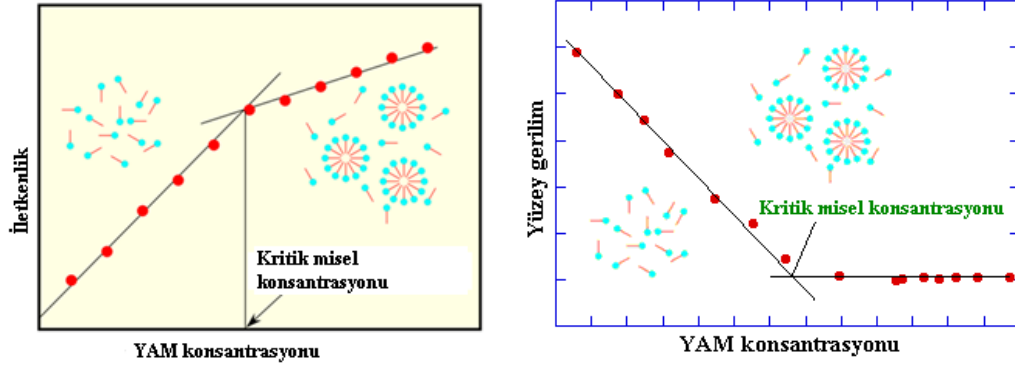


Şekil 4.9 Bazı doğal yüzey aktif maddelerin molekül yapısı [39].

4.2 Yüzey Aktif Maddelerin Fonksiyonel Özellikleri

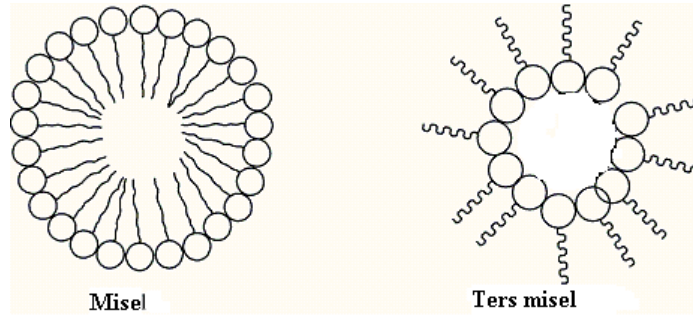
4.2.1 Misel Oluşturma

YAM çözeltileri, hidrofilik-lipofilik gibi zıt özelliklere sahip olduğundan basit bir çözelti gibi davranmaz, konsantrasyona bağlı olarak değişen özellikler içerir. Seyreltik çözeltilerinde YAM normal çözünen gibi davranmaktayken belirli konsantrasyonların üzerinde osmotik basınç, iletkenlik ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri ani bir değişim göstermektedir. Örneğin, konsantrasyon arttıkça YAM yüzeyde tek moleküllü bir tabaka oluşturur ve çözeltinin yüzey gerilimi minimuma düşer. Misellerin oluşumundan sonra yüzey gerilim sabit kalarak değişmez [39].



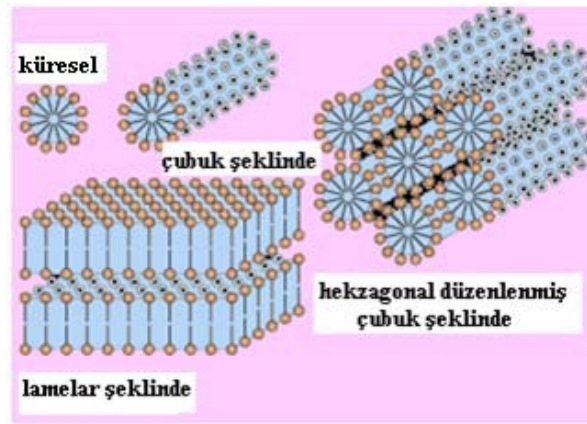
Şekil 4.10 YAM konsantrasyonuna bağlı olarak iletkenlik ve yüzey geriliminin değişimi ve grafiklerden kritik misel konsantrasyon tayini [39]

Miseller belirli bir konsantrasyondan ve sıcaklıktan sonra oluşmaya başlar. Misellerin oluştuğu bu konsantrasyon **kritik misel konsantrasyonu** (KMK) ve sıcaklık da **Krafft sıcaklığı** olarak adlandırılır. Misel oluşumu çok sayıda molekülün çözücünün özelliğine göre hidrofobik ya da hidrofilik gruplarının bir araya gelerek farklı şekilde düzenlenmesiyle gerçekleşir. Sulu çözeltide, hidrofilik gruplar sulu fazla temas halinde iken hidrofobik hidrokarbon zincirleri miselin içine doğru yönelerek YAM iyonlarının misel ya da agregatları oluşur. Çözücü ortamının apolar olduğu durumlarda ise ters (reverse) miseller oluşur. Bu durumda hidrofobik zincirler miselin dışında hidrofilik polar gruplar misel çekirdeğini oluşturmak üzere misel çekirdeğinde yerleşirler [39].



Şekil 4.11 Polar ve apolar çözücülerde misel yapıları [39]

Sulu ortamda büyük-dağınık hidrofilik grup ve uzun-ince hidrofobik grup içeren YAM'ler küresel, büyük hidrofobik grup ve küçük hidrofilik grup içeren YAM'ler ise lamelar ve silindirik misel oluşturma eğilimindedir. Yine konsantrasyon artışı ile de küresel olarak başlayan miseller değişik şekiller almaktadır. Misellerin bulundurduğu YAM molekül sayısı o maddenin “agregasyon sayısı” olarak adlandırılır. Noniyonik YAM'lerin agregasyon sayısı 1000 ve üzeri olabilirken iyonik YAM'lerde yüklü baş gruplar arasındaki elektrostatik itmelerden dolayı daha az sayıda monomer bir araya gelebilmekte ve iyonik YAM'ler için agregasyon sayısı en fazla 100 olmaktadır [41].



Şekil 4.12 Farklı şekillerdeki misel yapıları [39]

Sulu sistemlerdeki misel oluşumu genel olarak endotermik olup YAM molekülü başına yaklaşık olarak 1-2kJ'dur. Moleküllerin bir araya toplanmalarına rağmen entropi değişiminin pozitif olması, entropiye çözücünden de bir katkı olduğunu göstermektedir. Çözücü moleküllerinin, çözünen moleküllerin birikip küme oluşturduktan sonra serbestçe hareket ettiklerini göstermektedir. Çünkü her bir çözünen molekülü düzenli bir çözücü kafesinde bulunmaktadır. Sulu ortamda YAM'lerin KMK hidrofobik alkil zincir uzunluğundaki artışla artmaktadır. Homojen serideki C₁₆ ve C₁₈ üyeleri arasında

KMK'nun değişme hızı azalmaya eğilimlidir ve C₁₈ üyesinde yaklaşık olarak sabit kalmaya eğilimlidir. Bu durum, sulu fazda hidrokarbon zincirlerinin kıvrılmasının bir sonucu olarak düşünölmektedir [39].

4.2.2 Emölsiyon Oluşturma

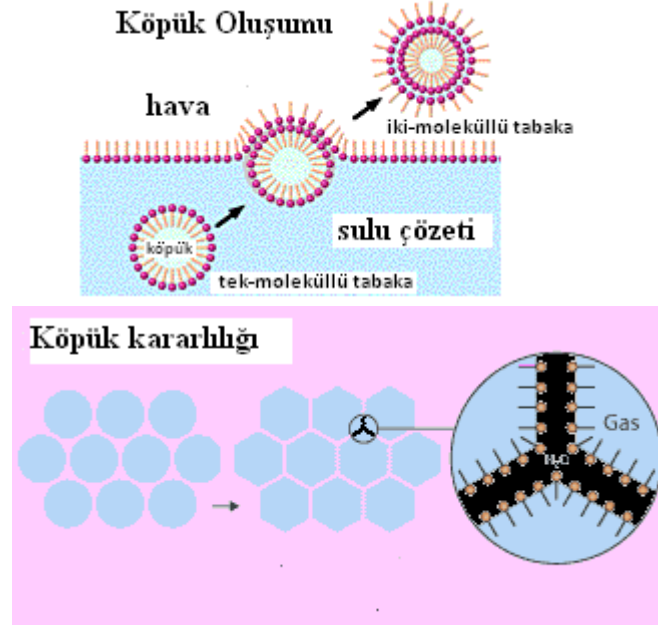
Birbiri içinde çözünmeyen veya az çözünen iki sıvının birbiri içinde ince dağılmasına emölsiyon denir. Biri diğerine göre çok seyreltik iki sıvı emölsiyon oluşturabilir. Derişik ise damlacıklar birbirine değerek büyöyür ve iki sıvı birbirinden ayrılır. İki sıvı karışımına üçöncü bir madde olarak dayanıklılık veren kararlı hale getiren bir Y.A.M ilave edilir ve karışırılırsa iki sıvı birbiri içinde kararlı bir şekilde dağılır. Örneğin; benzen ve su beraberce çalkalanırsa önce bir emölsiyon oluşur, fakat hareketsiz bırakılırsa bir süre sonra benzen ve su fazları ayrılır. Eğer çalkalanırken bir miktar toz veya sıvı sabun ilave edilirse emölsiyon dayanıklı olur [40].

Emölsiyon yapan madde damlacığın çevresini sararak koruyucu bir tabaka oluşturur ve damlacıkların birbirine değmesine engel olur. Emölsiyon meydana getiren maddenin hidrokarbon kısmı yağa, suyu seven kısmı ise suya yönelir. Böylece iki faz arasındaki yüzey gerilimi küçöldüğü için damlacık oluşması kolaylaşır. YAM'ler emölsiyonların kinetik kararlılığını arttırırlar, öyle ki emölsiyonlar bir kere oluştuktan sonra yıllar boyunca değişmez. Emölsiyon edici madde, suda çözünebilen hidrofilik kısmı ve yağda çözünebilen hidrofobik kısmı birlikte bulundurulmalıdır. Yağ-su karışımına emölsiyonlaştırıcı olarak YAM ilave edildiğinde emölsiyonlaştırıcı madde yağ-su arayüzeyinde, hidrofilik baş gruplar suda, hidrofobik kuyruklar yağda kalacak şekilde yerleşir. Ara yüzey gerilimi emölsifiyer tarafından düşürölerek yağ ve suyu ayıran kuvvetler zayıflatılır, böylece iki fazın birbiriyle kolayca karışması sağlanmış olur [41].

4.2.3 Köpük Oluşturma

Köpükler gaz veya sıvı buharlarının sıvılar içinde dağılmasından oluşan sistemlerdir. Saf sıvılar köpürmezler, yüzeye erişir erişmez parçalanırlar. Çözeltilerin ise köpürmesi ile yüzey aktivitesi arasında ilgi vardır. Geçici köpükler yüzey aktivitesini orta derecede düşüren maddelerin çözeltileri ile elde edilmektedir. Kararlı köpükler ise yüzey gerilimini kuvvetli düşüren, yani sabun, deterjan gibi yüzey aktivitesi yüksek maddelerde oluşmaktadır. Köpük oluşturma YAM'lerin karakteristik özelliklerinden

biridir. Saf sıvılar köpürmezler ancak YAM içeren bir çözelti karıştırıldığında YAM, tek moleküllü bir tabaka meydana getirmek üzere oluşan köpüğün üzerine adsorblanır ve çözeltinin dışında YAM'nin iki moleküllü tabakası oluşur. Bir sıvının köpürmesi ile yüzey aktivitesi arasında yakın bir ilişki vardır. Geçici köpükler yüzey gerilimi orta derecede düşüren maddeler, kararlı köpükler ise yüzey gerilimi kuvvetli düşüren maddelerle olmaktadır. İki veya daha fazla YAM'nin birlikte kullanımı köpük oluşumu üzerine daha etkili olmaktadır [41].



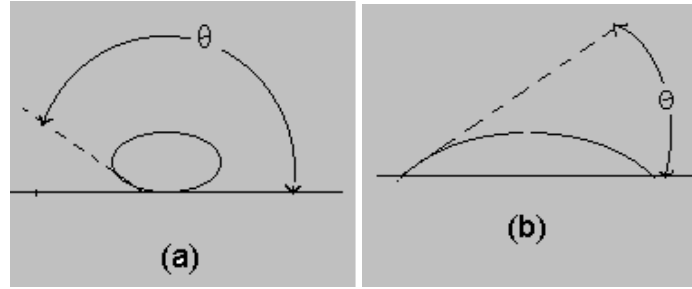
Şekil 4.13 Yüzey aktif madde çözeltisinde köpük oluşumu [39]

4.2.4 Islatma ve Temizleme

Sıvıların yüzey gerilimini düşürerek yüzeylere kolay yayılmasını (ıslatma özelliği) sağlarlar. Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o kadar büyük olur. Diğer bir ifade ile büyük bir temas açısı sıvı katı çekim kuvvetlerinin azlığının, küçük temas açısı ise bu kuvvetlerin büyük olmasının bir göstergesidir. Ayrıca temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü ve temizliğinden başka sıvının saflık derecesine de bağlıdır. Saf ve ıslatma maddesi içeren (yüzey aktif madde) su

damlalarının bir parafin yüzeyindeki durumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Temas açısı 90°C den küçük ise sıvı kabı ıslatır, büyük ise ıslatmaz [41].

Temizleme çözeltisi ile ıslatma sağlanarak, çözeltinin derin noktalara kadar nüfuz etmesi amaçlanır. Temizleme çözeltileri köpüklüdür ve yüzey gerilimini düşürerek kirin uzaklaştırılması işlemini başlatırlar. Temizleme çözeltisi uzun bir zincir olarak düşünülürse; zincir sudan kaçan ve kiri seven iki yarıdan oluşur. Moleküllerin kiri seven kısmı kire yönelirken, suyu seven kısmı molekülleri ve kir parçacığını suyun içerisine taşır. Bu işlemler herhangi bir mekanik karıştırma ile birleştirildiğinde kir uzaklaştırılmış olur. Kirlerin kararlı bir çözelti veya süspansiyon içinde tutulmasının sağlanması gerekir. Bunun sağlanması için, etkin Y.A.M, iyi emülsiyeye olma gücüne ve dağılımın kararlılığının korunması fonksiyonuna sahip olmalıdır [38].

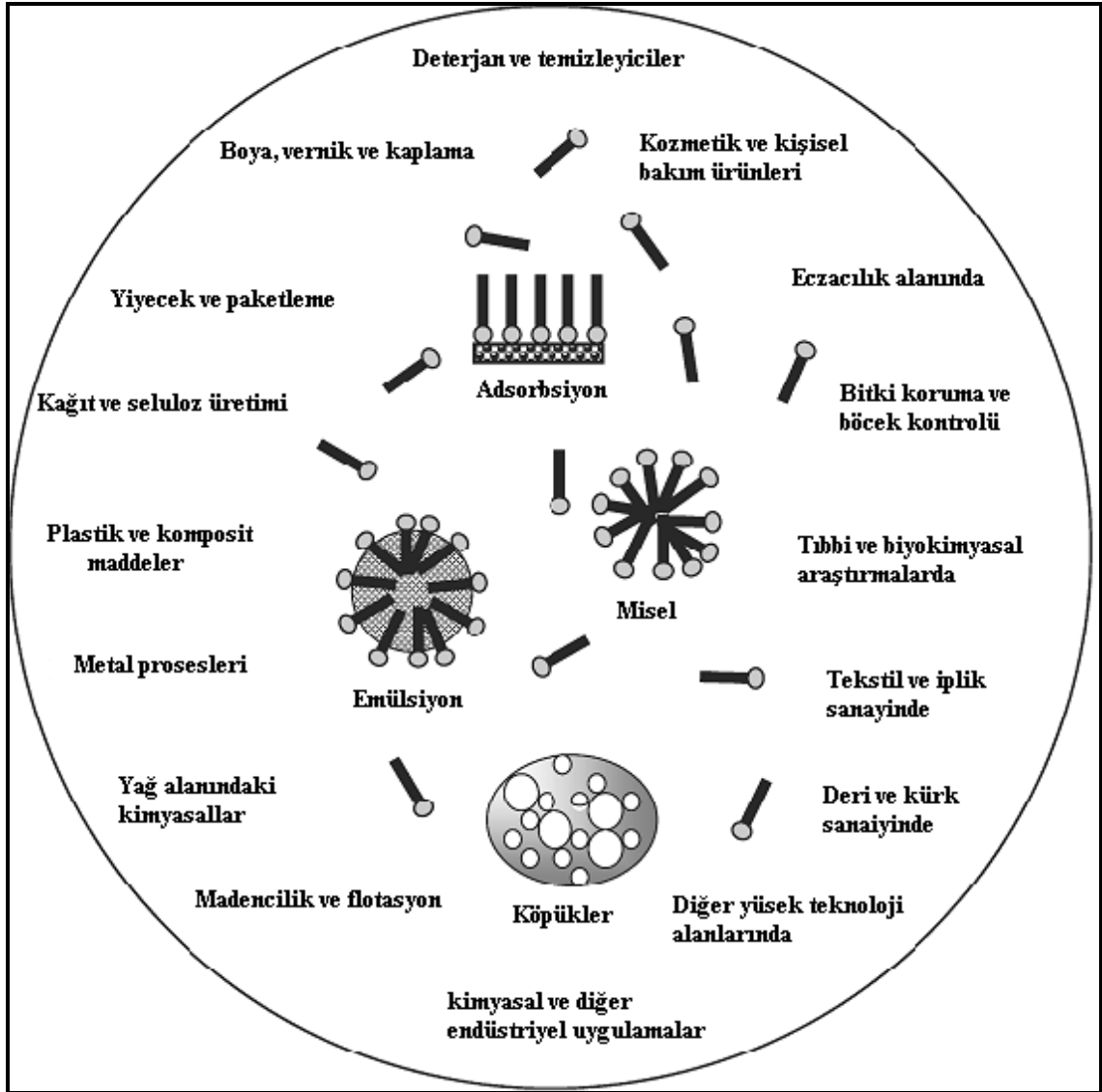


a) Saf su damlasının şekli (b) YAM eklenmiş su damlasının parafin yüzeyindeki şekli
Şekil 4.14 Yüzey aktif madde çözeltilerinde ıslatma olayının temas açısı ile gösterimi

4.3 Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları

Yüzey Aktif Maddeler, endüstri de çok yaygın olarak kullanılan ürünler arasındadır.

- Günlük yaşamda,
- Otomobillerdeki motor yağlarında,
- İlaç yapımı ve biyoteknoloji alanında
- Çamaşır ve ev temizliğindeki deterjanlarda,
- Cevher zenginleştirmeye yönelik olarak,
- Elektronik baskı,
- Manyetik kaydetme ve benzeri birçok alanda kullanılmaktadır [42]



Şekil 4.15 Yüzey aktif maddelerin fonksiyonel özelliklerine göre bazı önemli uygulama alanları [39]

BÖLÜM 5

KİLLERİN MODİFİKASYONU

Modifikasyon, çeşitli yollarla adsorban yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak tanımlanabilir. Yüzey modifikasyonu termal (ısıtım işlemi), hidrotermal ve kimyasal yolla olmak üzere üç grupta incelenebilir. Adsorbent yüzeyinin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler kimyasal modifikasyon olarak adlandırılır.

Kil mineralleri toprakta bol miktarlarda bulunurlar ve yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptirler. Bu yüzden iç ve dış yüzeylerinin içine organik ya da inorganik moleküller girebilir [43].

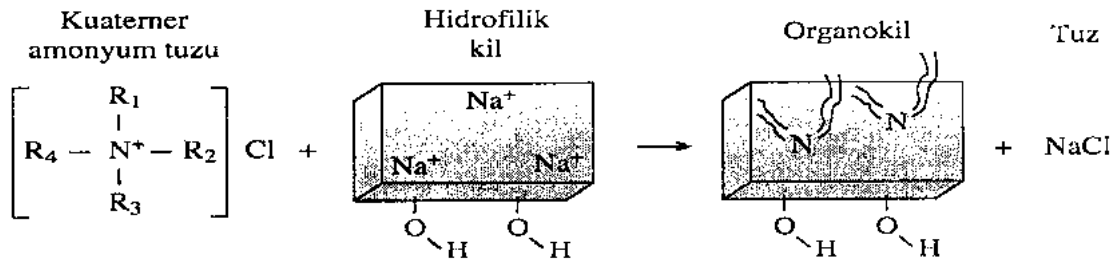
Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorban değildirler. Doğal killerin Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi değişebilen inorganik katyonları suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırır. İnorganik katyonların uzun alkil zincirli organik hidrokarbonlarla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organokilleri oluşturur. Organik katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyum bileşikleridir [44].

Organokiller, polimer-kil nanokompozitleri, yeraltı sularındaki organik kirliliklerin adsorbanları, kaplamalar ve boyalar gibi son zamanlardaki uygulamalarla daha çok dikkat çekmektedir [45].

Kil minerallerin yüzey modifikasyonu, yeni materyal ve yeni uygulamalara olanak sağladığı için dikkat çekici bir özelliğe sahiptir. Değiştirme merkezlerindeki inorganik katyonların hidrasyonu nedeniyle kil mineral yüzeyi hidrofilik olduğundan, doğal killer organik bileşikler için, etkisiz adsorbentlerdir. Killerin organik maddelere olan ilgisini

artırmak için kil minerallerinin organik modifiye edicilerle modifikasyonu sonucu, bunların nanokompozitlerin sentezinde ve organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması gibi organik alanda kullanılmaları önemli bir stratejik aşamadır. Organokil üretme, kil minerallerin organik katyonlarla tepkimelerine dayanır. Teknik olarak bu süreç, çözeltide bulunan kuarterner amonyum katyonları ile kil tabakaları arasında bulunan katyonların iyon değişimidir. Büyük organik katyonlar kil yüzeyine yerleştiğinde, alkil hidrokarbon gruplarından (R) türeyen bir organik faz oluşmaktadır. Bu organik faz iyonik olmayan organik maddeler için bir dağılım ortamı veya çekim merkezi oluşturmaktadır. Bu işlem, mekanizma olarak hekzan ya da oktanol gibi organik çözücüler içinde iyonik olmayan organik bileşiklerin çözünmesine benzemektedir. Ancak burada organik dağılım fazı, kil yüzeyinde sabit bulunmaktadır.

Kil mineralleri ve özellikle smektitler içindeki değişebilen katyonların genellikle 6 ile 18 karbon atomu içeren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuarterner amonyum katyonları ile yer değiştirmesinden organokiller oluşmaktadır. Kil katmanları arasına giren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuarterner amonyum katyonlarının yönelme şekilleri, katyonun büyüklüğüne yani alkil zincir uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Mineralin tabaka yüzeylerindeki değişebilen katyonlara eşdeğer, eksi yük fazlalığına yük yoğunluğu denmektedir [66].

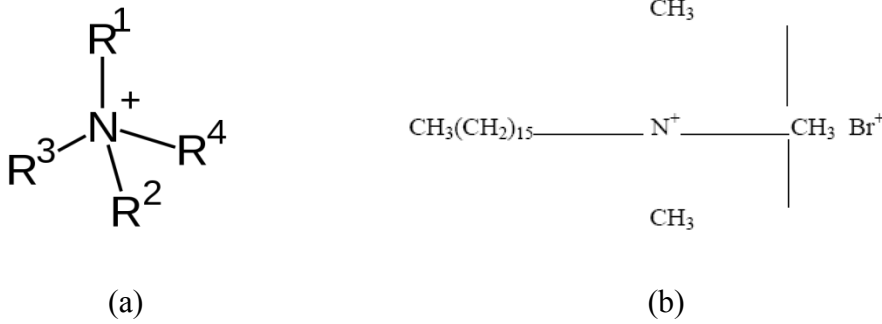


Şekil 5.1 Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin tepkimesinin şematik gösterimi [71]

Alkil amonyum ve kuarterner amonyum katyonları ile hazırlanan organokiller Lewis asiti ya da bazı gibi davranış göstermektedir. Kristal yapıdaki oktet boşlukları Lewis asitliğinin nedenidir [71]. Bu çalışmada kullanılan adsorban madde yani organokil; kuarterner amonyum tuzu olan hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA-Br) ile modifiye edilmiş sepiyolittir.

5.1 Hekzadesiltrimetil Amonyum Bromür (HDTMA-Br)

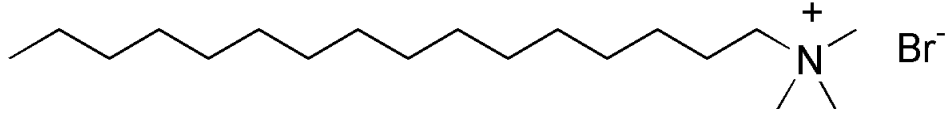
Hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA-Br) bir kuaterner amonyum tuzudur. Kuaterner amonyum tuzları, orijinal amonyum katyonunun dört hidrojenin yerine organik radikallerin geçmesi ile oluşan bileşiklerdir. Merkezde dört radikal grubunun ve bir asit radikalinin bağlandığı azot atomu bulunmaktadır. Organik radikaller alkil, aril, aralkil olabilir ve azot sadece merkezde değil, zincirin içinde de bulunabilir. Aminin, alkilleyici ajanla muamelesiyle elde edilirler [46]. Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA); setiltrimetilamonyumbromür (CTAB), setrimoniumbromür ya da setrimid olarak da adlandırılır.



Şekil 5.2 (a) Kuarterner amonyum tuzlarının genel gösterimi (b) HTAB molekülünün kuarterner molekül yapısı [46]

Setrimonyum bromür topikal bir antiseptik olan setrimidin bir bileşenidir. Setrimonyum (ya da heksadesiltrimetilamonyum) bakteri ve mantarlara karşı etkili bir antiseptiktir. Katyonik bir yüzey aktif maddedir. Birkaç yıldır, altın nanopartiküllerinin sentezinde de kullanılmaktadır (küre, çubuk, bipiramid).

Diğer sürfaktanlar gibi bu da sulu ortamda misel yapısına dönmektedir. 303 K (30 °C) sıcaklıkta kümelenme numarası 75-120 arasında değişen bir misel oluşturur. Ayrıca iyonizasyon derecesi de 0.2-1 arasında derişime bağlı olarak değişir. Benzer bileşikler olan Setrimonyum klorür ve setrimonyum stearat da birçok şampuan ve kozmetik ürününde topikal antiseptikler olarak kullanılmaktadırlar. HDTMA-Br'nin kimyasal yapısı Şekil 5.3'te fiziksel özellikleri ise Çizelge 5.1'de verilmiştir [46].



Şekil 5.3 Hegzadesiltrimetil amonyum bromürün kimyasal yapısı [46]

Çizelge 5.1 Hegzadesiltrimetil amonyum bromürün fiziksel özellikleri [46]

IUPAC adı	Hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide
Molekül formülü	C ₁₉ H ₄₂ BrN
Mol kütlesi	364.45 g/mol
Erime noktası	237-243 °C
Suda çözünürlük	Az çözünür
Görünüm	Beyaz toz

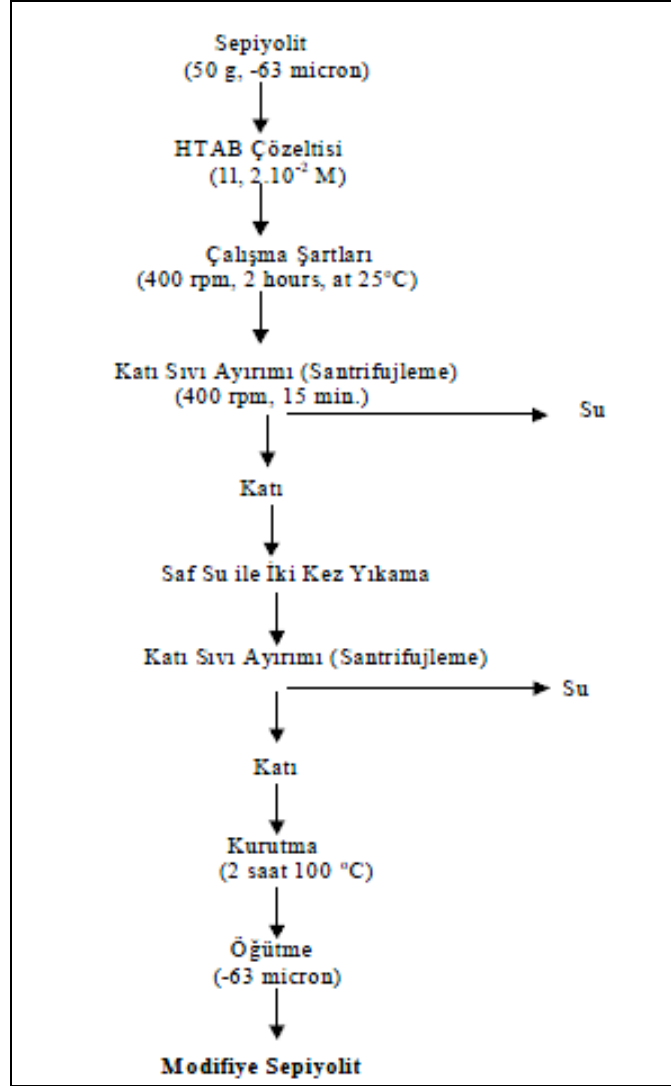
HDTMA-Br:

- Deterjan dezenfektanı
- Saç şekillendiricilerin aktif bileşeni
- Statik elektrik önleyici
- Tekstil ve kağıt ürünlerinde yumuşatıcı
- Antimikrobiyal
- Pigment seyreltici
- Algesit
- Emülgatör
- Tortu önleyici
- Faz geçişi katalizörü olarak kullanılmaktadır [46].

5.2 Sepiyolitın Modifikasyonu

Bu tez çalışmasında, adsorban madde modifiye edilmiş sepiyolittir. Bu nedenle bir katyonik yüzey aktif madde olan HDTMA-Br ile yüzey modifikasyonu yapılarak adsorplama kapasitesi arttırılmış sepiyolit kullanılmıştır.

Bir çalışmada, modifiye sepiyolit ve zeolit ile boyar madde giderimi üzerine çalışmışlardır. Sepiyolit ve zeolitın boyar madde adsorplama kapasitesini arttırmak amacıyla HDTMA kullanmışlardır [46]. Bu yöntemle modifiye edilmiş sepiyolitın hazırlanma adımları Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4 Modifiye sepiyolitın hazırlanmasına ilişkin akım şeması [46]

5.3 Literatürde Sepiyolitın Modifikasyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Modifikasyon, çeşitli yollarla adsorbent yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak tarif edilebilir. Yüzey modifikasyonu termal (ısı işlem), hidrotermal ve kimyasal yolla olmak üzere üç grupta incelenebilir. Adsorbent yüzeyinin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler kimyasal modifikasyon olarak adlandırılır. Yüzey

özelliklerinin belirlenmesi ve değiştirilmesi çok sayıda çalışmanın konusu olmuştur. Killerin organik maddelere olan ilgisini artırmak için kil minerallerinin organik modifiye edicilerle modifikasyonu sonucu, bunların nanokompozitlerin sentezinde ve organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması gibi organik alanda kullanılmaları önemli bir stratejik aşamadır. Organokil üretme, kil minerallerin organik katyonlarla tepkimelerine dayanır. Teknik olarak bu süreç, çözeltide bulunan kuarterner amonyum katyonları ile kil tabakaları arasında bulunan katyonların iyon değişimidir [47]. Birçok araştırmacı tarafından farklı kil mineralleri ve modifiye edilmiş killerde atıksulardan ağır metal uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tekin [34], bir çalışmasında perlit ve sepiyolit in amonyum heptamolibdat ile modifikasyonu sonucu örnekleri değerlendirmiştir. Elektrokinetik özelliklerinin FT-IR incelemelerinden sonra, yüzey OH gruplarının azaldığını ve yüzeyin daha negatif hale geldiğini kanısına varılmıştır.

Lazarević vd. [48], doğal ve asit aktivasyon edilmiş sepiyolit üzerinde Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Sr^{2+} iyon tutturulmasını, Alkan vd [49], bazı organo silanlarla muamele edilmiş sepiyolitlerin FT-IR ve zeta potansiyel ölçümlerini incelemişlerdir. Lemic vd [50], quarter aminlerle sepiyolit in yüzey modifikasyonunun incelenmesi konusunu, Akyüz vd [50], Anadolu'daki montmorillonitin ve sepiyolit in üzerine primidin in adsorpsiyonunu FTIR spektroskopisini kullanarak incelemiş ve adsorplanan primidin moleküllerinin bazılarının zeolitik suyla yer değiştirerek sepiyolit in yapısında bulunan içteki kanallara girdiğini bulmuşlardır.

Marchowich vd. [52], heksadesiltrimetil amonyum (HDTMA), benziltrietyl amonyum (BTEA), benziltrimetil amonyum (BTMA) ile %25, %50 ve %100 CEC oranında doyurulmuş kil üzerinde floridon adsorpsiyon ve desorpsiyonunu incelemiştir. HDTMA ve BTMA kilinin adsorpsiyon kapasitesi birkaç katı artarken BTEA kilin adsorpsiyon kapasitesinde bir iyileştirme yapmamıştır. Desorpsiyon incelemeleri floridonun organokil üzerindeki adsorpsiyonunun tersinmez olduğunu göstermiştir.

Li vd. [53], surfaktan-modifiye paligorskit ve sepiyolit kullanarak sulu çözelti lerden inorganik anyonik giderimini incelemiştir. Sonuçlar, her iki mineral in de katyonik bir yüzey aktif madde olan HDTMA'ya kuvvetli, ilgisi olduğunu kanıtlamıştır. Bu minerallerin HDTMA ile muamelesinden sonra kromat ve nitrat gibi anyonik kontaminasyonlarla etkileşimleri oldukça artmaktadır.

Özcan vd. [54], doğal ve DEDMA-sepiyolit üzerine nitrat adsorpsiyonu çalışmışlardır. Doğal sepiyolit için nitrat adsorpsiyonu kapasitesi %23.22 (375 mmol/kg) iken, yüzeyi modifiye edilmiş sepiyolit için bu değer %27.91 (450 mmol/kg)'dır.

Gürses vd. [55], çalışmalarında katyonik bir yüzey aktif madde olan setiltrimetilamonyum bromürün (CTAB), Erzurum yöresine ait smektit kili üzerine adsorpsiyon mekanizmasını iyonik şiddet, pH, sıcaklık, CTAB denkleştirme konsantrasyonu ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Setiltrimetilamonyum bromitin sıvı solüsyon olarak kil yüzeyine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Yüzey aktif maddelerin katı-sıvı ara yüze adsorpsiyonu bazı nedenlerle güçlkle nüfus ettiği vurgulanarak, bu faktörlerin; katı yüzeyindeki yapı gruplarının doğası, adsorbent olan yüzey aktif maddenin moleküler yapısı, ve sıvı fazın pH'ı, elektrik iletkenlik, katılan kimyasal maddeler ve sıcaklık olduğu belirtilmiştir.

Akyüz ve Akyüz [56], sepiyolit ve çeşitli killer ile nikotinamidin etkileşimini IR ile incelemişler ve nikotinamidin sepiyolit yüzeyine yüzey hidroksil grupları ile hidrojen bağı oluşturarak adsorbe olduklarını bulmuştur.

Sabah vd. [57], asit ve termal olarak aktive edilen sepiyolit yüzeyinde çeşitli yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunu incelemişler ve aktivasyondan sonra sepiyolitın yüzey alanındaki artmaya bağlı olarak sepiyolitın gramı başına adsorplanmış maddelerin miktarlarının arttığını fakat m^2 'si başına azaldığını gözlemlemişlerdir.

Alkan vd. [49], sepiyoliti bazı organosilanlarla modifiye ederek FTIR incelemesi yaparak modifiye edilmiş sepiyolit örneklerinin izoelektrik noktalarının doğal haline göre farklı olduğunu söylemişlerdir.

AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN ARITIM YÖNTEMLERİ

Çözünmüş bir bileşiğin kil tarafından adsorpsiyonu dört adımda gerçekleşir.

- İlk olarak gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorplayıcıyı da içine alan bir film tabakası içine difüze olur.
- İkinci adımda, adsorplananın adsorplayıcı yüzeyinde ince film oluşturması söz konusudur.
- Üçüncü adım ise, adsorplananın karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareketini içerir.
- Adsorplanan, gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir ve bu da son adımı oluşturur [25].

Moleküllerin yüzeye bağlanma olayı adsorpsiyondur; adsorpsiyonu zayıf ve tersinir olarak gerçekleşen bileşiklerin, adsorbat yüzeyinden gaz veya sıvı faza geri dönmesi ise desorpsiyondur [65].



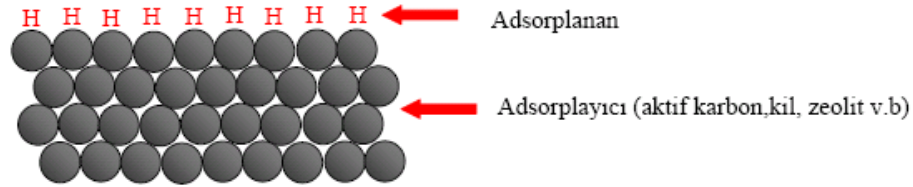
Şekil 6.1 Tek tabakalı adsorpsiyon ve çoklu tabakalı adsorpsiyon [65]

Adsorbat tanecikleri genellikle Şekil 6.1’de görüldüğü gibi gaz veya katı haldeki taneciklerden oluşan ilk tabaka, adsorban ile direk temas etmektedir. Adsorpsiyon devam ettirildiği koşullarda; ilk tabakadaki tanecikler ile etkileşen diğer taneciklerin de

yüzeye tutunması ile farklı sayıda adsorpsiyon tabakaları elde edilebilir. Tek tabaka oluşumunda, tanecikler katı ile direk temas halindedir ve genellikle fiziksel veya kimyasal bağlarla yüzeye tutunurlar. Bir sonraki tabaka, yüzeye zayıf bağlarla bağlı iken ilk tabaka ile güçlü bir etkileşim içerisinde. Adsorbat, adsorban üzerinde birkaç tabakadan oluşan yapılar oluşturuyorsa çoklu tabaka adsorpsiyonu, tüm adsorbat adsorban ile direk temas halindeyse tek tabaka adsorpsiyonu gerçekleşmiş demektir. Hidrofilik ucu ile zeolitlerin (adsorban) değişebilen katyonları arasındaki elektrostatik etkileşimler sonucunda yüzeye tutunan tek tabaka halindeki kuartener amonyum tuzlarının hidrofobik uçları temas ettirilen ortam ile etkileşim halindedir. Ortamda kalan adsorplanmamış kuartener amonyum tuzlarının hidrofobik uçlarının ilk tabakaya tutunması ile de çift tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir [70].

6.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk defa, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından keşfedilmiştir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir [58].



Şekil 6.2 Adsorplanan ve adsorplayıcı katı [58]

Adsorpsiyon bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini arttırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Yüzeye tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutanlara adsorban denir. Adsorpsiyon diğer bir ifadeyle, bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasına oldukça homojen biçimde geçerek bu faza yerleşmesidir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan

bazı katılar; kömürler, killeri, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri şeklinde sıralayabilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler; çapı 2nm'den küçük ise mikro gözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makro gözenek olarak adlandırılırlar.

Adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Çünkü sabit sıcaklık ve sabit basınçta olay kendiliğinden olur. Sıvı ortamda düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. ΔS ve ΔG 'ye aşağıdaki eşitliği uyarınca bağlı olan adsorpsiyon entalpisinde yani adsorpsiyon ısısında eksi işaretli olması gerekmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir [59].

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

Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Sorpsiyon; bir maddenin, katı ve sıvıların dış yüzeyleri tarafından veya mezopor ve porlu maddelerin iç yüzeyleri tarafından tutunması olayıdır ve çözülmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik sorpsiyon tanımlanmaktadır.

Fiziksel Sorpsiyon: Fiziksel sorpsiyonda elektron değişimi gözlenmez; bunun yerine moleküller arası bir etkileşim söz konusudur. Adsorbat, yüzeye zayıf Van der Waals kuvvetleri ile tutunur ve her tabaka için hemen hemen aynı sorpsiyon enerjileri ile çoklu tabaka sorpsiyonu gerçekleşmektedir. Fiziksel sorpsiyon enerjisi çok düşüktür (2-10 kcal/mol) ve bu nedenle ancak 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlı bir sorpsiyon oluşmaktadır.

Kimyasal Sorpsiyon: Kimyasal sorpsiyon yüzeydeki aktif merkezlerle, çözünen moleküller arasında, elektron değişimi ya da paylaşımı yoluyla kimyasal bağ oluşması prensibine dayanmaktadır. Kimyasal sorpsiyon, fiziksel sorpsiyona göre, yüksek

sıcaklıklarda bile, daha güçlü ve daha kararlıdır. Genellikle tek tabaka adsorpsiyonu şeklinde oluşur.

Elektrostatik Sorpsiyon (İyon Değişimi): İyonlar ile adsorbat üzerindeki yüklü fonksiyonel gruplar arasında oluşan elektriksel çekim sonucunda iyon değişimi gerçekleşmektedir. İyon değişimi de elektrostatik sorpsiyon sınıfına dahil edilir [65].

Endüstriyel atık sularında bulunan ağır metal iyonlarının değişik adsorbantlar kullanılarak uzaklaştırılması çok önemli ve güncel bir konudur. Adsorban madde olarak aktive edilmiş karbonun kullanıldığı çalışmalarda, inorganik metal iyonlarının adsorbanma kapasitelerinin pH değişimi ile önemli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Aktive edilmiş karbonun karakteristik asit-baz özelliğinden dolayı spesifik bir pH değerinde adsorplanan madde miktarının aniden arttığı belirlenmiştir. Fakat fabrika atık sularının ağır metallerden arındırılması gibi büyük ölçekli işlemlerde karşılaşılan yüksek proses maliyetlerini düşürmek için, daha ucuz adsorbanların kullanımı üzerinde çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Bu konu üzerinde yapılan çalışmalar sepiyolit, bentonit, montmorillonit gibi kil minerallerinin yüksek adsorpsiyon kapasitelerini ortaya koymuş ve bu bileşiklerin önemini arttırmıştır [60].

6.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorbet maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir.

Adsorbanın Özellikleri

- Parçacık büyüklüğü (Yüzey alanı)
- Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
- Adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri

Adsorbanın Özellikleri

- Sıvı içerisindeki çözünürlüğü
- Moleküler büyüklüğü
- Moleküler yapısı
- Sıvı içindeki derişimi

Ortamın Özellikleri

- Sıcaklık

- pH
- Zaman
- Ortamdaki diğer çözülmüş maddeler [62]

Bu faktörlerden başlıcaları şu şekilde açıklanabilir:

pH Etkisi : Ortam pH'ı birçok sebepten dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemekte ve adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplama kapasiteleri farklı olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak özel pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha ziyade düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir [62].

Sıcaklık : Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir [64].

Yüzey Alanı : Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [64].

Yüzey Gerilimi : Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş, artırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır [66].

Adsorbanın Özellikleri : Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenmekte ve adsorbanın parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı bilinmektedir [61].

Adsorplananın hidrofilik ya da hidrofobik olmasıda adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorplanan hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorplanan ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorplananlar, polimer adsorbatlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler [66].

Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri : Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüze tutunma eğilimi o kadar az olmaktadır. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihi olarak daha çok adsorplanmaktadır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar ortamı tercih etmektedir. Dolayısıyla polar bir çözünen, daha iyi adsorplanmaktadır. Bunun dışında, adsorpsiyon hızı ayrıca çözelti fazındaki adsorplanan madde konsantrasyonu ile de orantılı olmaktadır. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir [62].

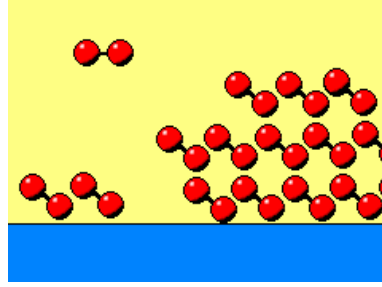
Temas Süresi: Karıştırma adsorbat ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırmaya devam etmekle adsorpsiyon artmaz. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorbatın ve adsorbanın türüne bağlıdır [61]. Adsorbant ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir ve süre ilerledikçe azalır. Adsorpsiyon prosesinde optimum temas süresinin bulunması özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir [67].

6.3 Adsorpsiyon Türleri

6.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin

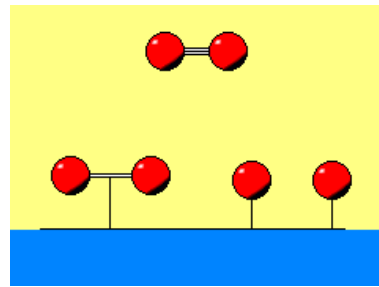
kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır. Moleküller arası Van Der Waals kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayı fiziksel adsorpsiyondur. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur [62].



Şekil 6.3 Fiziksel adsorpsiyon [58]

6.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorbant ile adsorban arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorban üzerine gaz fazından gelen adsorban, bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir [62].



Şekil 6.4 Kimyasal adsorpsiyon [58]

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorban ile adsorbat birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlıdır. Adsorbant yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbant yüzeyinin tamamı bu mono moleküler

tabaka ile kaplandığında, adsorbantın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür [63].

Çizelge 6.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [62]

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Tüm katı maddeler Çözünmüş maddeler	Bazı katı maddeler Çözünmüş maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Bazı kimyasal reaktif gazlar
Etkin kuvvet	Van der Waals	Kimyasal bağ
Sıcaklık	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Desorpsiyon	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arası	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 20 kcal/mol'den fazladır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilir. Adsorbatın basıncındaki artışla adsorplanan miktar azalır. Adsorpsiyon miktarı hem adsorbanın hem adsorbatın fonksiyonudur. Adsorpsiyon prosesi için bir aktivasyon enerjisi olasıdır.

Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir ve kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirler. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar [22].

6.3.3 İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir [58].

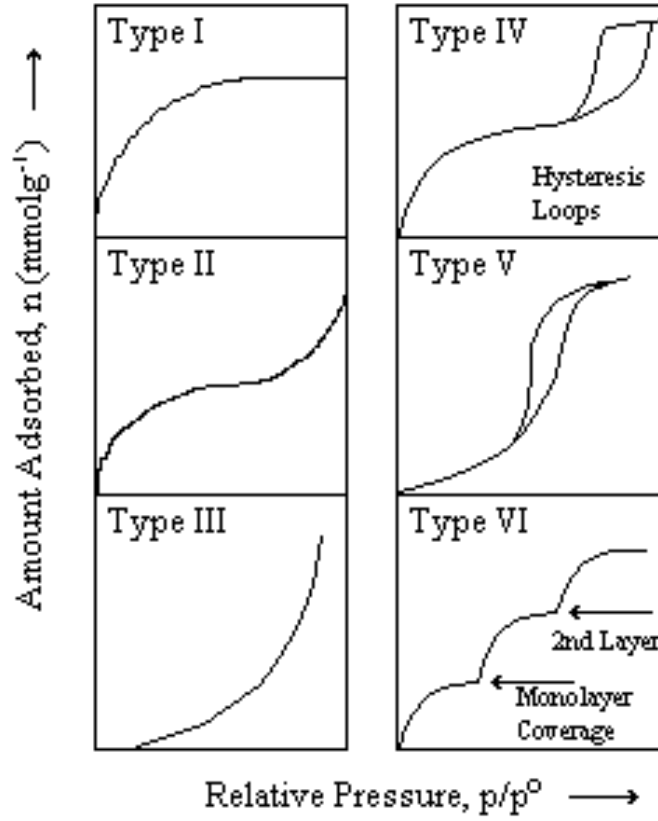
Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur [62].

6.3.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları gibi kirleticilerin uzaklaştırılması için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorban, çözünmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir [62].

6.4 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzemektedir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi denge konumuna erişinceye kadar azalır. Diğer bir deyişle çözeltideki çözünenler, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar, çözeltiden yüzeye adsorpsiyon sürer. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz. Adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir [58].



Şekil 6.5 Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

Çizelge 6.2 Gözenek çeşitlerine göre adsorpsiyon izoterm şekilleri [58]

	Mikro gözenek (<2nm)	Mezo-gözenek (2-50 nm)	Makro- gözenek (>50 nm)
Güçlü etkileşim	Tip I (aktif karbon, zeolit)	Tip IV (jel, zeolit)	Tip II (kil, pigment)
Zayıf etkileşim		Tip V Kömür üzerine suyun ads	Tip III Silika jel üzerine bromun ads

- 1- Tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla orantılı olarak hızla artmaktadır ve doygunluk basıncında sabit değere ulaşmaktadır. Bu izoterm Langmuir denkleminde uymaktadır.

2- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Eğrinin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu temsil etmekte ve sık rastlanılan bir izotermdir.

3- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

4- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görülen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yolları izlemesi; dar ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızdan boşalmasıyla açıklanabilmektedir.

5- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6- Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [23].

6.5 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

DeneySEL verilerden çizilen adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmek için çok sayıda adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayan maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı uygun olmaktadır.

Yaygın uygulanan adsorpsiyon denklemleri;

- Langmuir denklemi
- Brunauer- Emmett- Teller (BET) denklemi
- Freundlich denklemi
- Polonyi Denklemi
- Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) denklemi
- Kiselev denklemi

şeklinde sıralanabilir.

6.5.1 Langmuir İzoterm Modeli

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır [67].

Langmuir izotermi şu kabullere dayalıdır:

- Adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon tersinirdir.
- Adsorplayıcı yüzeyi homojendir ve adsorpsiyon enerjisi sabittir.
- Katı yüzeyine adsorplanan moleküller tek tabaka şeklindedir [66].

Langmuir adsorpsiyon izotermi model denklemi,

$$q_e = [q_m \cdot K_L \cdot C_e] / [1 + K_L \cdot C_e] \quad (6.1)$$

q_e : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g)

q_m : Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L : Entalpi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti

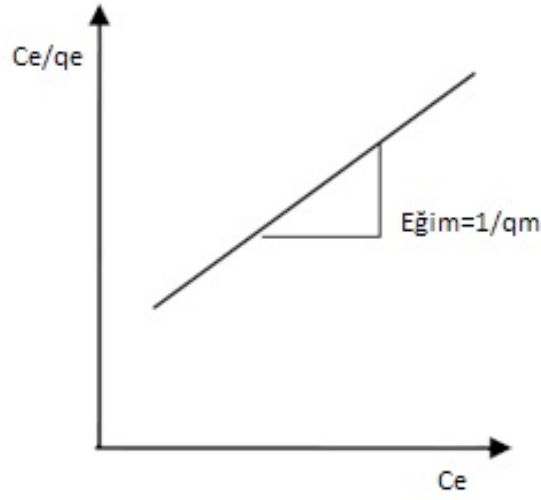
C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

Langmuir eşitliğini lineer formda yazacak olursak;

$$C_e/q_e = [1/q_m \cdot K_L] + [C_e/q_m] \quad (6.2)$$

denklemi elde edilir. Deneysel olarak elde edilmiş C_e değerlerine karşılık C_e/q_e grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir. Elde edilen bu doğrunun eğimi ve eksen kesim noktası Langmuir izoterm sabitlerini verir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder [60].



Şekil 6.6 Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer sekli [66]

$$R_L = 1/[1+K_L.C_0] \quad (6.3)$$

K_L : Langmuir sabiti (mg/l)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/l)

R_L değerleri ve izoterm tipleri Çizelge 6.3’de verilmiştir:

Çizelge 6.3 R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri [65]

R_L değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

6.5.2 Freundlich İzoterm Modeli

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından türetilen yarı-ampirik eşitlik (6.4) nolu eşitlikte verilmiştir.

$$q_e = K_F.C_e^{1/n} \quad (6.4)$$

eşitliği verilmiştir. Denklemden,

q_e : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

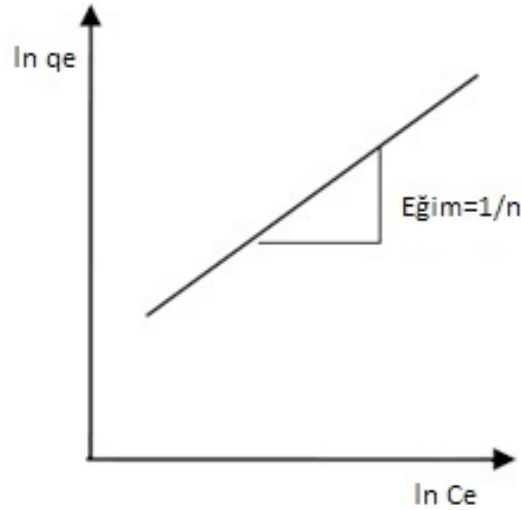
K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (l/gr)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Freundlich izoterminde Eşitlik 3.6'nın her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (6.5)$$

eşitliği elde edilir. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden sırasıyla K ve n sabitleri bulunur [63], [66].



Şekil 6.7 Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineer şekli [66]

6.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, etkin adsorban-adsorplanan temas süresinin bulunmasına imkan vermesinin yanı sıra, adsorpsiyonun hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiğini de açıklar. Adsorpsiyon dört ana basamaktan oluşmaktadır.

- İlk basamakta gaz ya da sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına doğru difüzenir, bu kademe hızlıdır ve hız belirleyici değildir. Fakat adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olması söz konusu ise, bu basamak en yavaş olur ve adsorpsiyon hızı buna göre belirlenir.

- İkinci basamakta, film tabakasına ulaşan adsorplanan, burada bulunan durgun kısımdan ilerleyerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder, bu hareket ise film-kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak isimlendirilmektedir.
- Üçüncü basamakta, adsorplanan adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler bu da gözenek difüzyonu olarak adlandırılır.
- Son basamakta adsorplanan, adsorbanın gözenek yüzeyinde adsorplanır ve bu basamak adsorpsiyon sürecinin en hızlı aşamasıdır [67], [68].

Adsorpsiyon hızını belirlemek için aşağıdaki eşitlikler kullanılır:

- Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (Lagergren eşitliği) aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (6.6)$$

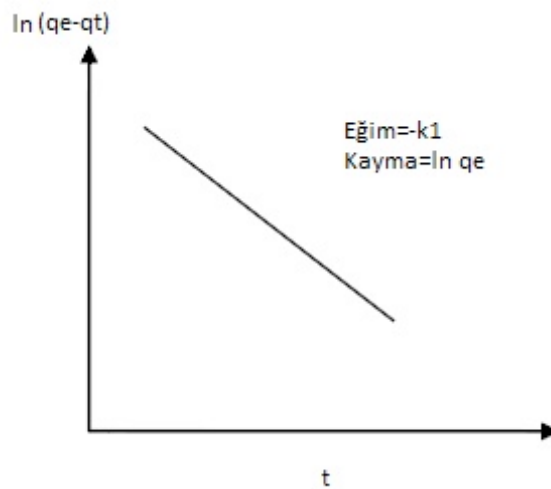
Burada;

q_t : Farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mg/g),

q_e : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

k_1 : Adsorpsiyon için birinci dereceden hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizildiğinde, eğimi k_1 ve ordinatı kesim noktası $\ln q_e$ olan bir doğru elde edilir [67].



Şekil 6.8 Lagergen denkleminin çizgisel şekli [66]

- Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (yani Ho–McKay denklemi)
Eşitlik 1.2’de gösterildiği gibidir.

$$t/q_t = (1/k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (6.7)$$

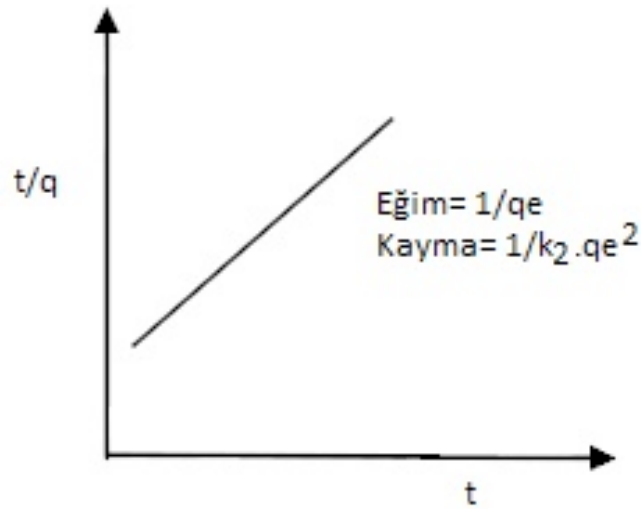
Burada;

q_t : Farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mg/g),

q_e : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)’dir.

Eşitlik 1.2’deki t ’ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi $1/q_e$ ve ordinatı kesim noktası $1/(k_2 \cdot q_e^2)$ olan bir doğru elde edilir [67].



Şekil 6.9 Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli [66]

6.7 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler. Arıtılmadan tesisten çıkan bu gibi maddelerle alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,

- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikler gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon amacı ile kullanılır [69].

Atık su arıtımında, özellikle ağır metal gideriminde tercih edilen adsorbanların düşük maliyetli olması adsorpsiyon işleminin önemini arttırmaktadır. Bu hususta en çok 25 tercih edilen düşük maliyetli adsorbanlar; kitosan, turba oluşumu sağlayan yosunlar, uçucu kül ve zeolitlerdir. Adsorpsiyon prosesleri atık suların arıtımı, baca gazlarının temizlenmesi gibi birçok uygulamada karşımıza çıkmaktadır. Aktif karbon, silika jel ve alumina birim ağırlıkta geniş yüzey alanlarına sahip olmaları dolayısıyla endüstriyel uygulamalarda en çok tercih edilen adsorbanlardandır. Adsorban seçiminde, adsorpsiyon izotermi temeli alınarak aşağıdaki faktörler belirlenmelidir:

- Adsorban kapasitesi,
- Kolay uygulanabilir rejenerasyon yöntemleri,
- Ürün saflığı,
- Düşük maliyet,
- Yüksek miktarlarda bulunabilirlik [65].

6.8 Literatürde Ağır Metal Giderimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Güney ve Yapar [107], çalışmalarında bakır katyonlarının, organokil kullanılarak uzaklaştırılmasını hedefledi. Yapılan çalışmalar; kilin katyonik yüzey aktif maddeyi adsorplamasının incelenmesi, modifikasyon, karakterizasyon ve bakır adsorpsiyonu olarak gruplandırılabilir. Modifikasyonda kullanmak amacıyla çevreye zararlı etkileri çok olmayan, genellikle ağız sağlığı için tercih edilen ve halkalı bir yapıya sahip katyonik bir yüzey aktif madde olan setilpridinyum klorür (CPC) seçildi. Yapılan deneyler sonunda, CPC'nin adsorpsiyon davranışının yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiğine ve SİPS izoterm modeline uygun olduğu saptandı. Kilin katyon değişim kapasitesi (KDK)'nin %25'ine eşdeğer miktarda CPC kullanılarak hazırlanan organokilin bakır katyonunu önemli ölçüde uzaklaştırabildiği bulundu.

Başak [17], yaptığı çalışmada çözelti ortamında bulunan Cu(II), Zn(II), Co(II) iyonlarının orijinal bentonit, Na₂CO₃ ve HNO₃ ile muamele edilmiş olan bentonit üzerindeki adsorpsiyona konsantrasyonun, karıştırma süresinin ve sıcaklığın etkisi incelendi. Orjinal ve yüzeyleri çeşitli yöntemlerle değiştirilmiş olan bentonit örnekleri farklı sıcaklık ve zamanlarda ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Yapılan çalışmalar sonucunda çözeltinin konsantrasyonu ve karıştırma süresi arttıkça adsorpsiyonun arttığı, belli bir noktadan sonra sabit hale geldiği, sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun düştüğü gözlemlendi. Metallerin tutunma miktarları çinko > bakır > kobalt şeklinde gözlemlendi. Killerin adsorpsiyon sırası Na₂CO₃ ile yüzeyi değiştirilmiş bentonit > orjinal bentonit > HNO₃ ile yüzeyi değiştirilmiş bentonit olarak gerçekleşmiştir.

Demirbaş vd. [108], sepiyolitın yüzey modifikasyonunu 3-aminopropiltrietoksisilan ile gerçekleştirmiş ve modifiye sepiyolit üzerine sulu çözeltilerden Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Cd ve Ni gibi çeşitli ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmışlardır. pH, iyonik kuvvet, solüsyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon parametrelerinin değişkenliğini incelemişlerdir. Sonuç olarak, Fe ve Mn iyonlarının, Co, Zn, Cu, Cd ve Ni gibi iyonlardan modifiye sepiyolit üzerine daha fazla adsorbe olduğunu tespit etmişlerdir. Aynı zamanda sıcaklık parametresinin adsorpsiyonda önemli bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır.

Öncü [28], yaptığı çalışmada doğal killer olan bentonit ve sepiyolit önce Na-bentonit ve Na-sepiyolit formuna dönüştürülmüş ve daha sonra da yüzey aktif madde olan HDTMA-Br ile modifiye edilmiştir. Çok halkalı aromatik bileşiklerden ikisi olan naftalin ve fenantrenin modifiye bentonit ve sepiyolit üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Modifikasyondan sonra adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonda pH, etkileşim zamanı ve sıcaklık gibi parametreler test edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon değerleri nötr pH'larda gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Marshall vd. [72], soya fasulyesi kabuklarını sitrik asitle modifiye ederek sulu çözeltisinden Cu⁺² iyonunu ayırmaya çalışmışlardır. Hiç modifiye edilmemiş kabuklarla yapılan adsorpsiyonda tutulan Cu⁺² miktarı, sitrik asitle modifiye edilen kabuklara tutunan Cu⁺² miktarının yaklaşık dörtte biri civarında olduğu bulunmuştur. Adsorban madde miktarı, sıcaklık, konsantrasyon ve pH'ın, adsorpsiyona etkisini araştırmışlardır.

Uzun [65], doğal bir zeolit olan klinoptilolit kristal yapısından faydalanılarak sulardaki toksik kromun giderilmesi sağlanmıştır. Çalışmanın amacı, katyonik yüzey aktif madde özelliği taşıyan 3 farklı primer amin bileşiği ile modifiye edilen kilin atık sulardan krom gideriminde kullanımının geçerliliği araştırılmıştır. Krom gideriminde sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH'sı, temas süresi ve adsorban dozunun etkileri incelenerek uygun koşullar belirlenmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, düşük maliyetle elde edilen silikat türü adsorban olan sepiyolit, bir yüzey aktif madde olan hegzadesiltrimetilamonyumbromür (HDTMA-Br) ile modifiye edilerek organosepiyolitler hazırlanmıştır. Elde edilen organosepiyolit numunelerindeki yapısal değişiklikler XRD, FT-IR, partikül boyutu dağılımı, TOC, yüzey alanı (BET) ve TG/DTA analizleri ile karakterize edilmiştir. Seçilen numune, deneysel çalışmalarda atık sulardan Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi ağır metallerin giderilmesi amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır. Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin sulu çözeltilerden organosepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunun pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklığa etkisi incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda ilgili izoterm modelleri incelenerek uygun izoterm modelinin önerilmesinden sonra adsorpsiyon kinetik çalışmalarıyla reaksiyon derecesi belirlenmiştir.

7.1 Organosepiyolit Sentezi

7.1.1 Kullanılan Cihazlar

- Terazî (AND)
- pH metre (WTW Inolab pH 720)
- Etüv (Binder ED115)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)
- Isıtıcı (IKA)
- Manyetik karıştırıcı (IKA)
- XRD (Bruker AXS)
- Partikül boyutu dağılımı (Malvern Mastersizer 2000)

- Yüzey alanı (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System)
- FT-IR (Perkin Elmer Universal ATR)
- TG/DTA (Exstar6000 TG/DTA 6300 Series)
- DSC
- TOC (A Hach Lange IL 550 TOC-TN)
- Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS- Perkin Elmer ASS 200)

7.1.2 Deneyisel Olarak Organosepiyolitlerin Hazırlanışı

Deneyisel çalışmalarda kullanmak üzere Eczacıbaşı/ESAN firmasından temin edilen Sivrihisar/Eskişehir yöresine ait sepiyolit cevherinin modifikasyonu ile elde edilen organosepiyolit (organosepiyolit) kullanılmıştır. Organosepiyolitler, tanecik boyutu 65 µm ve altında olan sepiyolit örneğinin alkil amonyum tuzu olan HDTMA-Br ile iyon değişim tepkimeleri sonucu elde edilmiştir [73]. Modifikasyonda kullanılan yüzey aktif madde miktarının belirlenmesi için kritik misel konsantrasyonu (KMK) ve sepiyolit kation değişim kapasitesi (KDK) özelliklerini incelenmiştir. HDTMA-Br'nin KMK değeri 0.9 mM [74],[75] kullanılan saf sepiyolitinin KDK değeri ise 21.39 meq/100 g'dır. Süreli yayınlarda tipik sepiyolit kil mineralinin KDK değerinin 20-30 meq/100 g olduğu belirtilmiştir [76]. Bu değerler göz önüne alındığında daha az miktarda yüzey aktif madde sarfiyatı olması sebebiyle deneyisel çalışmalar KMK'ye göre yapılmıştır. Modifiye edilmiş sepiyolit örneklerinin TOC, XRD, TG/DTA, BET yüzey alanı ve partikül boyutu ölçümleri ile numuneler karakterize edilmiştir.

7.2 Adsorpsiyon ve Kinetik Çalışmalar

7.2.1 Kullanılan Cihazlar

- Terazı (AND)
- pH metre (WTW Inolab pH 720)
- Etüv (Binder ED115)
- Isıtıcı (IKA)
- Manyetik karıştırıcı (IKA)
- XRD (Bruker AXS)
- Partikül boyutu dağılımı (Malvern Mastersizer 2000)
- BET Yüzey alanı (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System)

- FT-IR (Perkin Elmer Universal ATR)
- TG/DTA (Exstar6000 TG/DTA 6300 Series)
- AAS (Perkin Elmer 200)

➤ **Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)**

Elementlerin analizlerinde Perkin Elmer marka AAS 200 model alevli AAS cihazı kullanılmıştır (Şekil 7.1). Yakıt olarak hava-asetilen karışımı kullanılır.



Şekil 7.1 Atomik absorpsiyon spektrometresi

➤ **Çalkalayıcı**

Sulu çözeltilerin adsorban olarak kullanılan organosepiyolit ile temas ettirilmesinde Yellow Line marka çalkalayıcı (Şekil 7.2) kullanılmıştır.



Şekil 7.2 Çalkalayıcı

➤ **Hassas Terazi**

AND GR-200 model hassas terazi 0.1 mg hassasiyetinde ölçüm yapmaktadır.

➤ **Etüv**

Binder marka olup TS6073'e uygun bir cihazdır ve 373 K' e kadar ısıtma yapabilmektedir.

➤ **pH-Metre**

Deneydeki bütün pH ölçümleri WTW model pH-metre ile yapılmıştır.

➤ **Kinetik Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar**

Kinetik çalışmalarda da adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan cihazlar kullanılmıştır. Belirlenen sıcaklık değerlerinde çalışabilmek amacıyla çalkalayıcı etüv içerisine yerleştirilmiş (Şekil 7.3); gerekli temas süreleri ve çalkalama hızı ayarlanarak kesikli çalışma yürütülmüştür.



Şekil 7.3 Kinetik çalışmalarda kullanılan deney düzeneği

7.2.2 Deneyisel Olarak Organosepiyolitlerin Üretimi

Sepiyolit örneğinin KMK'ye eşit miktarda HDTMA-Br ile KMK'nın 2 katına eşit miktardaki HDTMA-Br 80 °C sıcaklıktaki 100 ml saf suyun içerisinde çözölmüştür. Kraff sıcaklığı altında YAM çözönlörlöğü miselleşme için yetersizdir. Sıcaklık arttırıldığında, çözönlörlök Krafft sıcaklığında KMK'ye ulaşılınca kadar yavaşça artar [39]. Bu nedenle çalışma sıcaklığı literatür araştırmaları sonucunda 80 °C olarak belirlenmiştir [77]. Daha sonra yine 80 °C sıcaklıktaki 50 ml saf suyun içerisine belli miktarda saf sepiyolit eklenmiş ve 400 rpm hızda 1 saat boyunca karıştırılarak sepiyolit homojen dağılımı sağlanmıştır. Disperse edilmiş sepiyolit üzerine yine 80 °C'de stabil tutulan HDTMA-Br çözeltisi ilave edilir ve aynı sıcaklıkta 1,1.5,2,2.5,3 sa boyunca 1200 rpm hızda bir balık yardımıyla manyetik olarak karıştırılarak

modifikasyon işlemi gerçekleştirilir [78]. İşlem sonunda karışımlar süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek katı ve sıvı faz olarak ayrılmaları sağlanarak ayrılan sıvı kısımlar, toplam organik karbon (TOC) cihazında analize tabi tutularak karışımdaki alkil amonyum tuzlarının yüzde olarak ne kadarının sepiyolit mineralinin katmanları arasına girdiği tespit edilmiştir [73]. Ayrılan katı kısım, Br^+ iyonlarının uzaklaşması için saf su ile iki kez yıkandı [77],[79]. Sonra petri kaplarına alınarak 24 saat süreyle 100 °C sıcaklıktaki etüvde kurutuldu. Kurutma sona erdiğinde numuneler 100 µm boyutlu elekten elenerek organosepiyolitler elde edildi.

7.3 Numunelerin Karakterizasyonu

7.3.1 XRF Analizi

Süperateş Ateşe Mukavim Malz. San. A.Ş firması laboratuvarlarında bulunan Spectro-IQ2 marka XRF ve Breïtlander Autofluxer marka füzyon cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

7.3.2 XRD Analizi

Sentezlenen numunelerin XRD analizleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Bölümü laboratuvarında bulunan Bruker AXS markalı XRD cihazında yapılmıştır.

7.3.3 FT-IR Analizi

Sentezlenen numunelerin FT-IR analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Universal ATR cihazında yapılmıştır.

7.3.4 Partikül Boyutu Dağılımı

Sentezlenen numunelerin partikül boyutu ölçümleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan Malvern Mastersizer 2000 modeli cihazda yapılmıştır.

7.3.5 TOC (Toplam Organik Karbon) Analizi

TOC ölçümleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan A Hach Lange IL 550 TOC-TN model TOC cihazı ile yapılmıştır.

7.3.6 Yüzey Alanı (BET) Analizi

Sentezlenen numunelerin yüzey alanı (BET) analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan Quantachrome marka Autosorb Automated Gas Sorption System modeli kullanılarak yapılmıştır.

7.3.7 TG/DTA Analizi

Exstar6000 TG/DTA 6300 Series cihazı kullanılarak, oda sıcaklığı ile 1050°C aralığında gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

8.1 Saf Sepiyolitın Karakterizasyonu

8.1.1 XRF Analizi

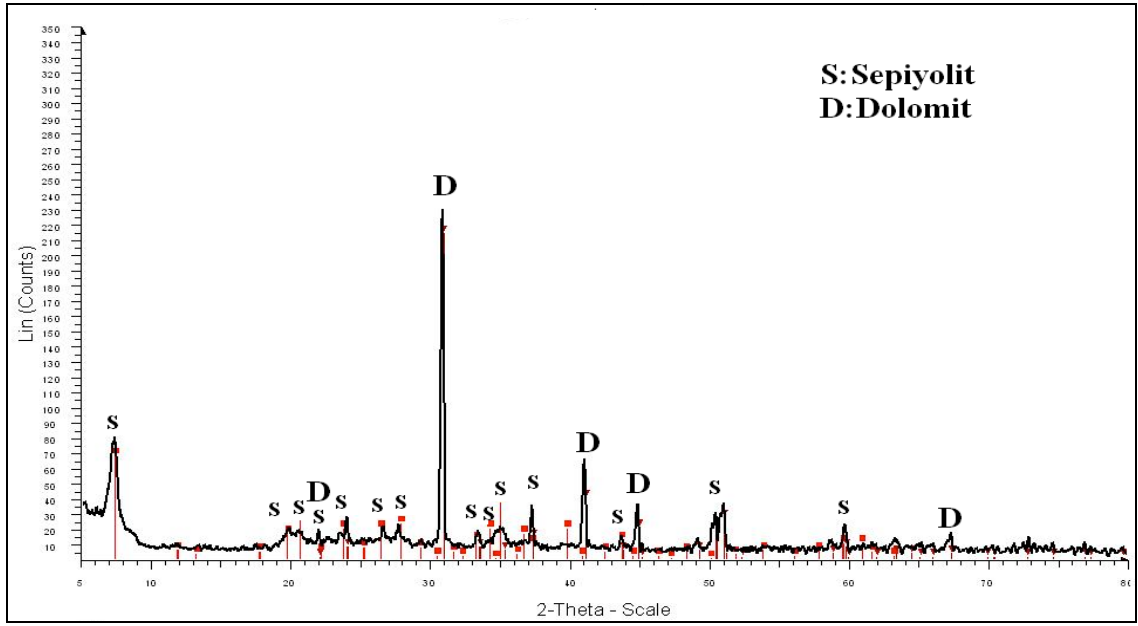
Denemelerde Sivrihisar/Eskişehir yöresine ait kimyasal bileşimi Çizelge 8.1’de verilen sepiyolit adsorban olarak kullanılmıştır.

Çizelge 8.1 Sepiyolit cevherinin (%) kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Kızdırma Kaybı
Sepiyolit	30.70	4.20	1.01	----	18.25	17.95	----	----	27.75

8.1.2 XRD Analizi

Şekil 8.1’de verildiği üzere saf sepiyolitın kimyasal bileşimi XRD analizi ile belirlenmiştir. Sepiyolit cevherinin XRD grafiği incelendiğinde; Sivrihisar/Eskişehir yöresinden çıkarılan sepiyolit cevherinin dolomitik sepiyolit olduğu belirlenmiştir. Bu olgu, FTIR grafiği incelendiğinde oluşan piklerle de desteklenmektedir.



Şekil 8.1 Sepiyolitın XRD dağılım grafiği

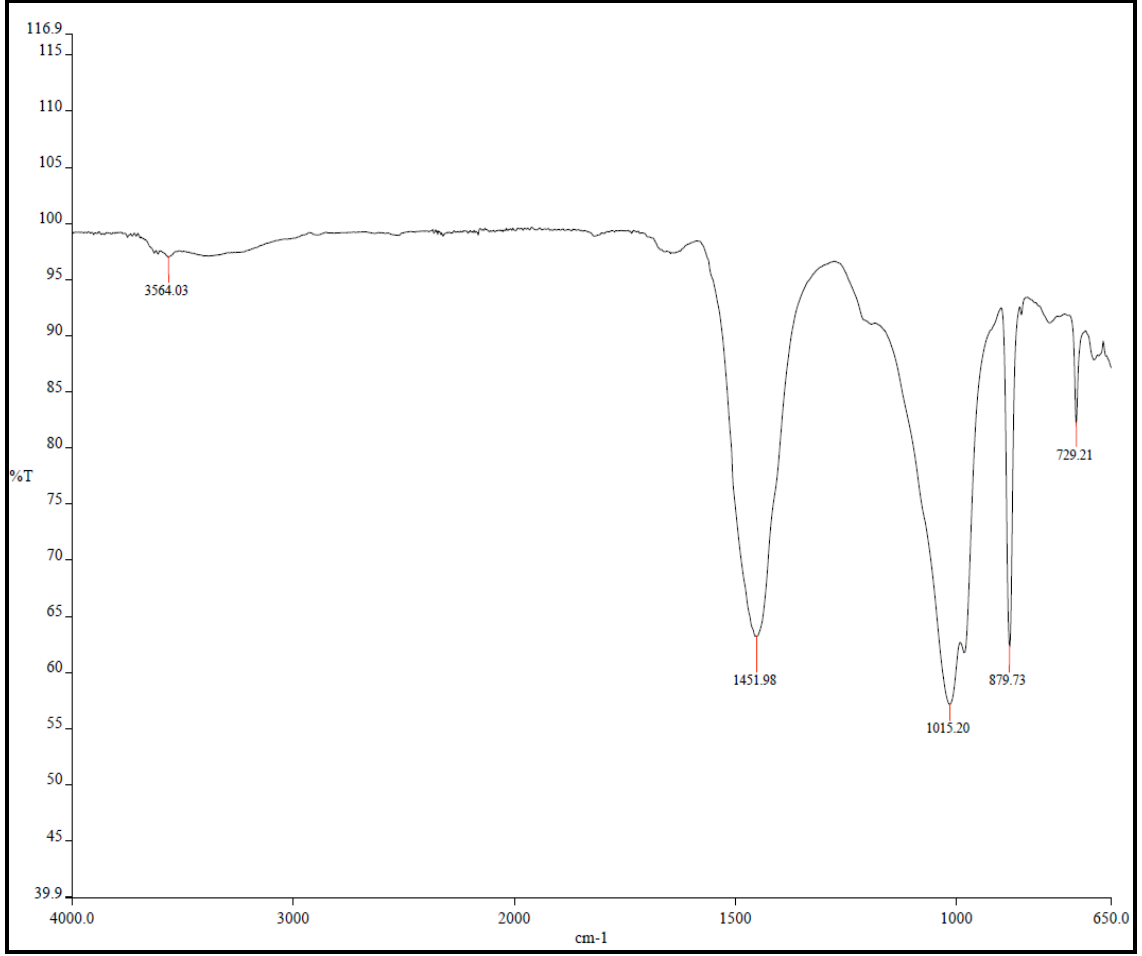
Şekil 8.1’de verilen FTIR grafiği incelendiğinde 1451.98 cm^{-1} ’de gözlenen pik, dolomitik yapı içerisindeki hassas karbonat gruplarını temsil etmektedir [80]. Ayrıca 879.73 cm^{-1} ve 729.21 cm^{-1} dalga boyundaki güçlü piklerde de yaygın karbonat varlığı, dolomitik yapı olduğunu gösterir [81]. Bu pikler dolomitin karakteristik yapısından kaynaklanmaktadır [82],[83].

Çizelge 8.2 Saf sepiyolitın d değerleri

$2\theta (^{\circ})$	d-mesafesi (Å)
7.334	12.04367
19.579	4.53040
20.599	4.30823
22.066	4.02505
23.916	3.71780
26.722	3.33341

8.1.3 FT-IR Analizi

FT-IR analiz yöntemi ile inorganik bileşikler ve mineraller belirli adsorpsiyon bandlarından teşhis edilebildiği gibi, izomorfik yerleşimlerinin durumu, hidratasyon durumu açıklığa kavuşturulabilir [2]. Bu bilgi ışığında, sepiyolitın $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ışık aralığındaki FT-IR spektrumları toplanarak Şekil 8.2’de grafiği verilmiştir.



Şekil 8.2 Sepiyolitin FT-IR grafiği

3564.03 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, kanallardaki zeolitik suyu temsil eder. Doğal sepiyolit ve yüzey aktif madde ile modifiye olan sepiyolitin iç bloklarında bulunan oktahedral Mg iyonlarına bağlı olan hidroksil gruplarının germe titreşimlerine karşılık gelir. 1451.98 cm⁻¹ dalga boyundaki bu band ise hidroksil eğme titreşiminden dolayı gelişen bağ suyunun varlığını yansıtır. 1015.20 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, Si-O koordinasyon bandları tetrahedral tabakanın Si-O-Si gruplarındaki Si-O gerilimini yansıtır [83]. 879.73 cm⁻¹ ve 729.21 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler ise sepiyolitten gelen Si-O titreşimi temsil eder.

8.1.4 Partikül Boyutu Dağılımı

Çizelge 8.3’de saf sepiyolite ait partikül boyutu dağılımı verilmiştir.

Çizelge 8.3 Saf sepiyolitin partikül boyutu dağılımı

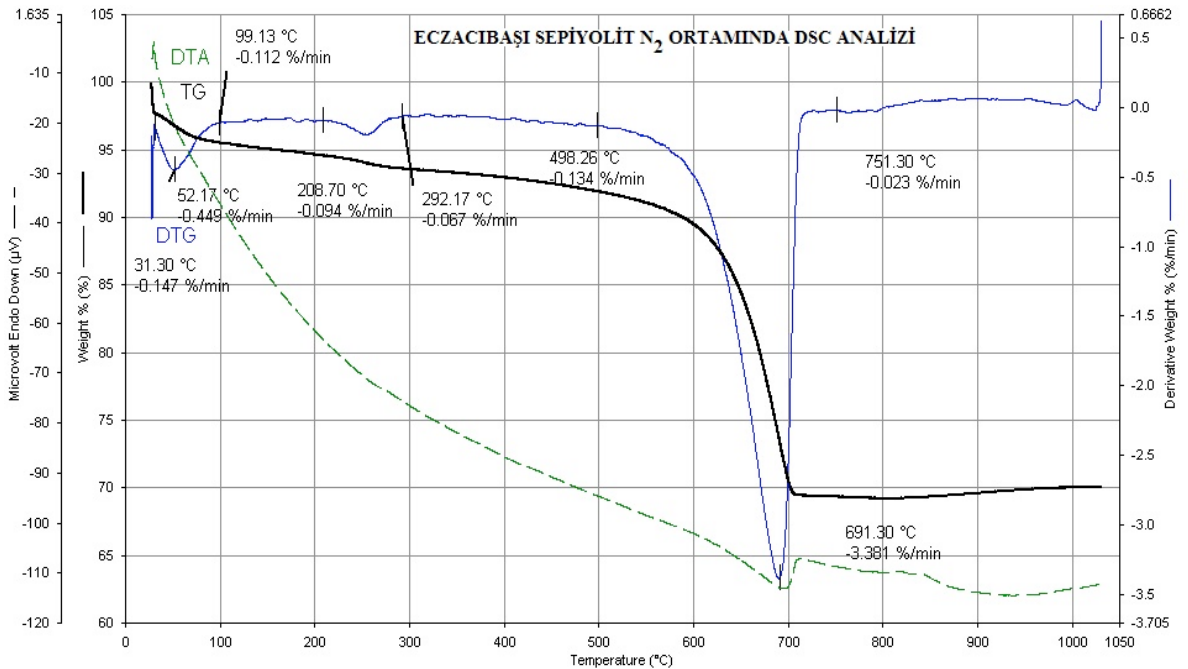
Numune	d (0.1) μm	d (0.5) μm	d (0.9) μm
Saf sepiyolit	1.532	31.732	112.094

8.1.5 Yüzey Alanı (BET) Analizi

Gerçekleştirilen ölçüm sonucunda Sivrihisar/Eskişehir sepiyolitinin yüzey alanı 114.90 m²/g olarak bulunmuştur.

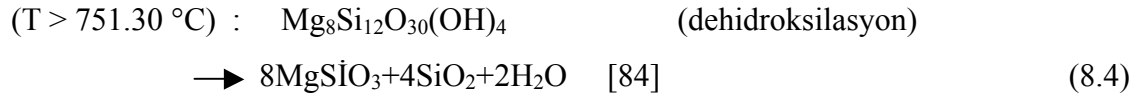
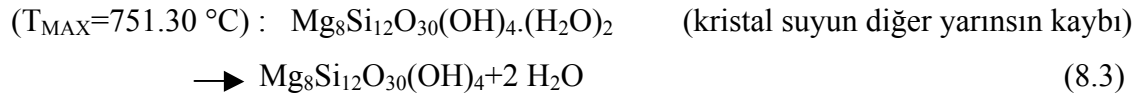
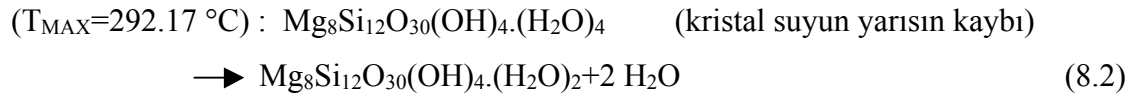
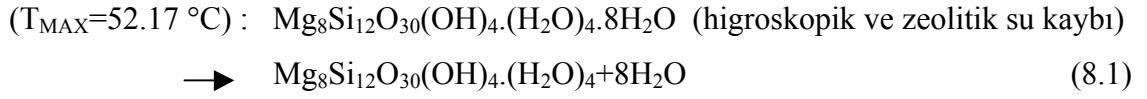
8.1.6 DSC Analizi

TGA eğrileri, sıcaklıkla birlikte meydana gelen toplam bozulma ve oksidasyondan dolayı oluşan ağırlık kaybını açıklar. TGA ile sepiyolit numunelerinin ısıtılma esnasındaki ağırlık kaybını tespit etmek mümkündür [2]. Şekil 8.3’te verilen saf sepiyolitin TG/DTG/DTA grafiği, 25°C ile 1050°C aralığında 10°C/dk hız artışı ile N₂ (azot) ortamında gerçekleştirilerek elde edilmiştir.



Şekil 8.3 Saf sepiyolitin TG/DTG/DTA grafiği

Doğal sepiyolit numunesinde 31.30-99.13°C arası higroskopik ve zeolitik su kaybını gösteren endotermik pik oluşumu gözlenmektedir. 52.17°C'deki bu pikte zeolitik su kaybı ve buna bağlı %0.449 kütle kaybı gözlenmiştir. 208.70-498.26 °C arasında 256.91 °C'de %0.873 kütle kaybı ile zayıf bağlı kristal su kaybı gerçekleşmiştir. 498.26-751.30 °C arası kristal su kaybının diğer yarısı yani 692.59 °C'de %24.204 kütle kaybı ile kuvvetli bağlı su kaybı gözlenmiştir. 751.30 °C'den sonra görülen pikler dehidroksilasyon yani hidroksil su kaybını göstermektedir. Kristal yapıya bağlı OH grupları uzaklaşmaktadır [84]. TGA analiz yöntemleri ile belirlenebilen bu değişimlerin, farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak söz konusu bölgelerdeki faz değişimlerine ait kimyasal formüller aşağıda verilmiştir.



Çizelge 8.4 Sepiyolit için termoanalitik verileri

<i>Bileşim</i>	<i>Sıcaklık aralığı (°C)</i>	<i>Kütle kaybı (%)</i>	<i>Toplam kütle kaybı(%)</i>
<i>Sepiyolit</i>	<i>31.30 - 99.13</i>	<i>0.449</i>	<i>25.526</i>
	<i>208.70 - 498.26</i>	<i>0.873</i>	
	<i>498.26 - 751.30</i>	<i>24.204</i>	

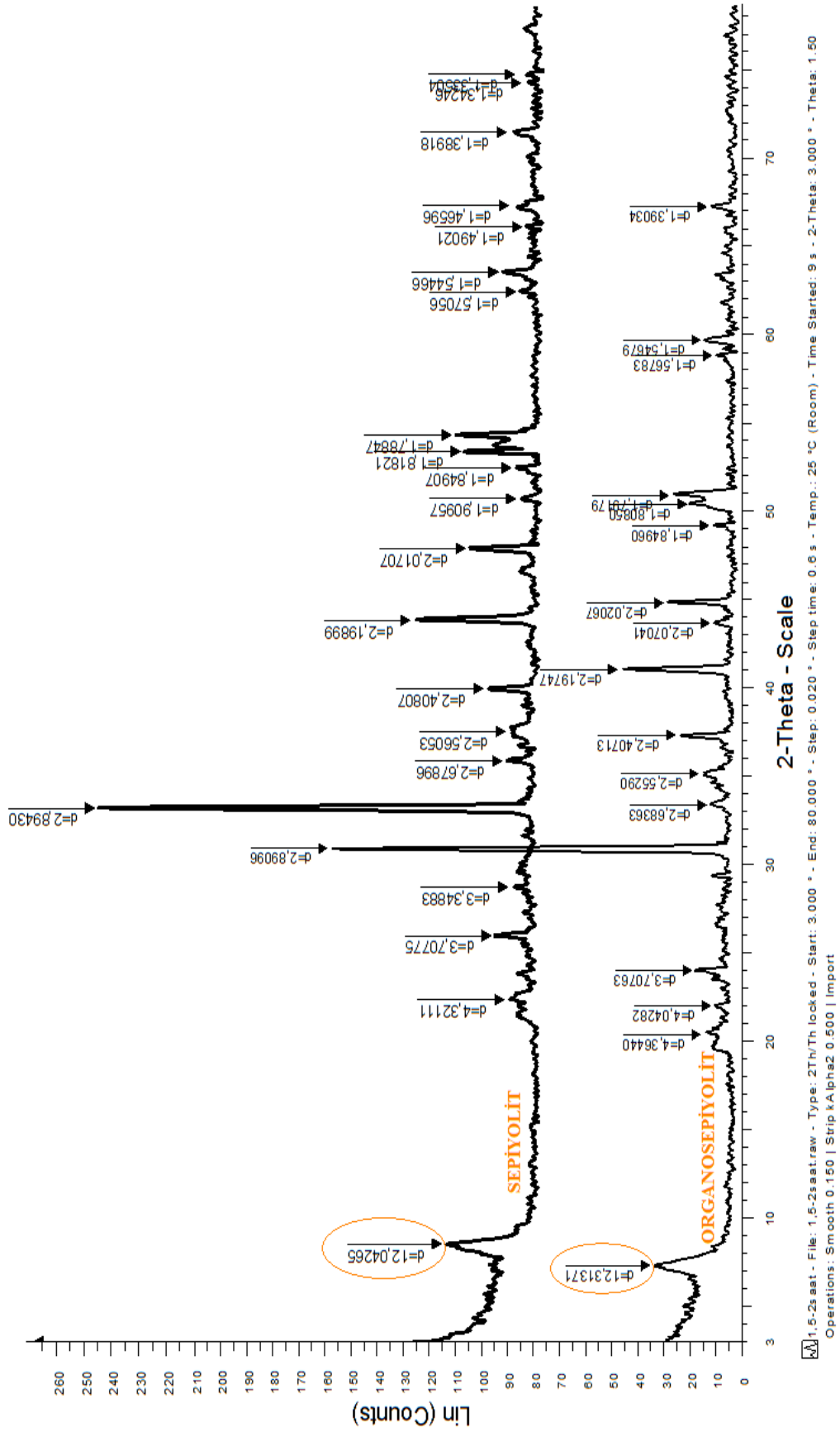
8.2 Organosepiyolitlerin Karakterizasyonu

8.2.1 XRD Analizi

Kil minerallerinin ara tabakalarına giren YAM'ler nedeniyle bazal boşluk genişliği arttığından, bu tür killerin yüzey özelliklerindeki değişimi incelemek için de XRD yöntemi kullanılmaktadır. XRD yöntemiyle sepiyolitın minerolojik kompozisyonunu belirlenir [2].

Dalga boyları çok kısa olan elektromanyetik radyasyonlardan oluşan X-ışınları bir malzeme içine girdiğinde, malzemenin kristal yapısının oluşturduğu düzlemler üzerinden geçerken kırınıma uğrarlar ve yansır. Böylece X-ışını kırınımından hesaplanarak elde edilen bazal boşluk genişliğinden yararlanarak, malzemelerin ara tabaka yapısı hakkında bilgi elde edilmektedir. Burada, YAM'nin konsantrasyonunun artırılmasının, bazal boşluğun genişlemesini ve kil minerallerinde bulunan inorganik katyonlar ile YAM katyonunun değişimini sağladığı gözlenmiştir. Bu değişim XRD spektrumlarındaki piklerden anlaşılır. Pik genişliğinin büyük olması, ara tabaka yüzeyine rastgele adsorplanan katyonik YAM moleküllerin başlangıç aşamasında olduğu veya adsorplanmış dayanıksız misel fazının olabileceği anlamına gelebilir [73].

Sepiyolitın modifikasyondan önceki ve sonraki XRD grafikleri Şekil 8.4'de verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi sepiyolitın modifikasyonu ile sepiyolitın XRD grafiğindeki bazı piklerin şiddetlerinde değişimler gözlenmektedir. Grafik incelendiğinde doğal sepiyolitın yapısında bir takım değişimlerin meydana geldiği söylenebilir. Bu değişim sepiyolit ve YAM arasındaki bir bağ etkileşiminin meydana geldiğinin kanıtı olabilir. Literatürde bunu destekleyen birçok çalışma vardır [88],[89].



Şekil 8.4 Saf sepiyolit ve organosepiyolit XRD grafiği

Çizelge 8.5 Saf sepiyolit ve organosepiyolitlere ait $d_{(001)}$ değerleri

Numune	$d_{001}(A^{\circ})$	
	1KMK	2KMK
<i>Saf sepiyolit</i>	12.04	12.04
<i>1 saat</i>	12.19	12.2
<i>1.5 saat</i>	12.3	12.31
<i>2 saat</i>	12.2	12.3
<i>2.5 saat</i>	12.22	12.24
<i>3 saat</i>	12.18	12.20

Tablodaki değerlere bakıldığında saf sepiyolit bazal boşluğu $12.04 A^{\circ}$ iken adsorpsiyon deneyleri için seçilen numune olan 1.5 saat 2KMK numunesinde $12.31 A^{\circ}$ 'a kadar yükselmiştir. Bu artış, organosepiyolit oluşumu sırasında sepiyolit mineralinin tabakaları arasındaki küçük değişebilir inorganik katyonlar ile yüzey aktif maddenin katyonunun yer değiştirmesi sonucu tabakaların birbirinden ayrılması ile açıklanabilir [73].

8.2.2 TOC Analizi

Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları absorbe ederek bu katyon ve anyonları değişebilen durumda tutarlar, bunlar değişebilen iyonlardır. Kilin değişebilir iyonları tabaka yapısının aralarında ve uçlarında yer alır. Değişebilen katyonlar genellikle Ca^{++} , Mg^{++} , K^{+} , Na^{+} , H^{+} , Al^{+++} , NH_4^{+} ve Li^{+} 'dur. Killerin fiziksel özelliklerinin, genellikle değişebilen katyonlara bağlı olması nedeniyle kullanım alanları açısından killerin katyon değişim özelliği büyük önem taşımaktadır [85]. Yer değiştirebilen katyonların miktarı, kilin katyon değiştirme kapasitesini (KDK) tanımlar; bu katyonların ve Si-O gruplarının varlığı, killerin kuvvetli hidrofob özelliğe sahip olmalarını sağlar [88]. Organosepiyolitler üzerine adsorplanmamış kısım üzerinden yapılan hesaplamalar ile sonuçtaki TOC içerikleri ölçülmüş ve sepiyolit üzerine adsorplanan YAM katyonu %KDK olarak belirlenmiştir [73].

Çizelge 8.6 Organosepiyolitlerde %KDK oranları

	1 KMK					2 KMK				
	1 sa	1.5 sa	2 sa	2.5 sa	3 sa	1 sa	1.5 sa	2 sa	2.5 sa	3 sa
100 ml başlangıç çözeltisi, mg/L	410.30									
100 ml sıvı faz derişimi, mg/L	19.75	18.81	16.61	10.88	7.74	19.18	10.89	10.64	8.15	7.24
50 ml'de sepiyolite adsorplanan alkil amonyum tuzu mg/5 g sepiyolit, mg/L	390.55	391.49	393.69	399.42	402.56	391.12	399.41	399.66	402.15	403.06
% KDK	95.18	95.41	95.95	97.34	98.11	95.32	97.34	97.40	98.01	98.23

8.2.3 Yüzey Alanı (BET) Analizi

Üretilen organosepiyolitlerdeki yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan BET yöntemi YAM katyonlarının sepiyolit tabakaları arasına yerleşmesinin bir ispatı niteliğindedir. Yapılan analizde organosepiyolitlerin yüzey alanlarının orijinal sepiyolit yüzey alanından küçük olduğu görülmüştür. HDTMA⁺ katyonlarının ara katmanlara eklenmesiyle, organosepiyolitlerin partiküller arası porları bu katyonlarla kaplanır ve katmanlar arası boşlukları bloke ederek N₂ moleküllerinin geçişini engellemiş olur. BET yüzey alanlarının azalması modifikasyon prosesinin bir göstergesidir [86],[87]. Bunlara ek olarak; YAM'nin kile adsorplanmasıyla, gözenek kanalları daralmakta ve yüzey alanında önemli azalma meydana gelmiştir [88].

Çizelge 8.7 Saf sepiyolit ve organosepiyolitlerin yüzey alanları

Numune	Yüzey alanı (m ² /g)	
	1 KMK	2 KMK
<i>Saf sepiyolit</i>	114.90	114.90
<i>1 saat</i>	98.585	84.914
<i>1.5 saat</i>	93.582	84.341
<i>2 saat</i>	93.082	82.198
<i>2.5 saat</i>	90.456	79.257
<i>3 saat</i>	86.252	78.238

Çizelge 8.7’de görüldüğü üzere, 2KMK durumundaki yüzey alanlarının 1KMK durumundaki yüzey alanlarından daha küçük olması, sepiyolit iç yüzeylerinin daha çok YAM katyonları ile kaplandığını göstermektedir.

8.2.4 Partikül Boyutu Analizi

Çizelge 8.8’de organosepiyolitlerin saf sepiyolite göre daha iri taneciklere sahip olduğu görülmektedir. İnorganik katyonun yerini alan ve daha güçlü tutunan organik katyon daha fazla sayıda birim tabakanın bir arada tutulmasını sağladığından tanecik boyutu artmıştır. Sepiyolit yüzeyi bu sayede organofilik (hidrofobik) hale gelmiştir [73],[87].

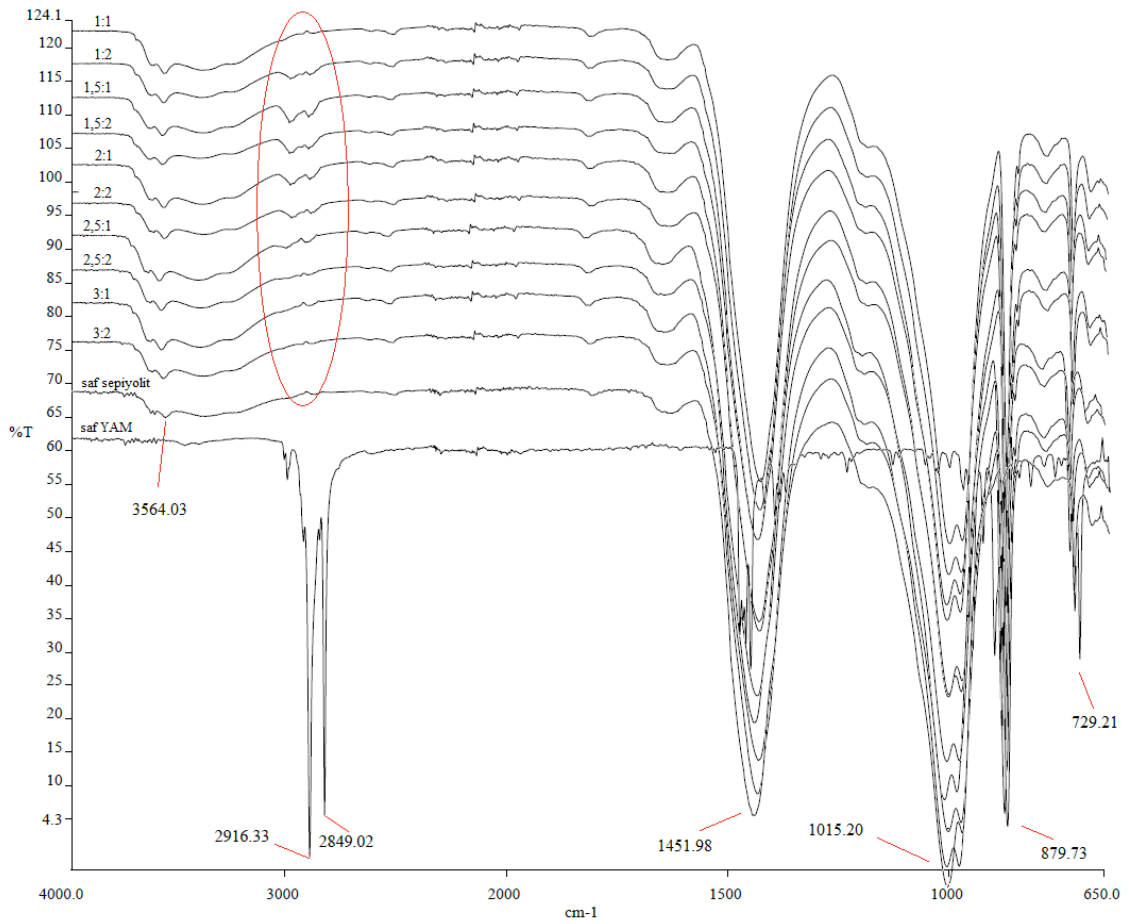
Çizelge 8.8 Saf ve organosepiyolitlerin partikül boyutu dağılımı

	Numune	d (0.1) µm	d (0.5) µm	d (0.9) µm
	Saf sepiyolit	1.532	31.732	112.094
1 KMK Organosepiyolit	1 saat	3.734	38.144	101.772
	1.5 saat	5.339	43.361	103.956
	2 saat	4.229	41.012	101.515
	2.5 saat	3.404	36.526	98.706
	3 saat	3.076	34.145	93.746
2 KMK Organosepiyolit	1 saat	4.391	40.666	103.438
	1.5 saat	5.884	47.361	109.952
	2 saat	4.762	43.184	105.515
	2.5 saat	4.462	39.391	101.468

	3 saat	3.179	37.333	99.611
--	--------	-------	--------	--------

8.2.5 FT-IR Analizi

Yüzey aktif maddedeki metilen gruplarının (νCH_2) simetrik ve asimetrik germe titreşimlerine ait olan 2916.33 ve 2849.02 cm^{-1} 'deki güçlü bantların bir çifti, sadece yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş sepiyolitte gözlenmiştir. Bu gözlenen değişim, yüzey aktif madde moleküllerinin silika tabakaları arasına girdiğini destekler [83],[90],[91],[92].



Şekil 8.5 Saf sepiyolit ve organosepiyolit örneklerinin FTIR grafiği

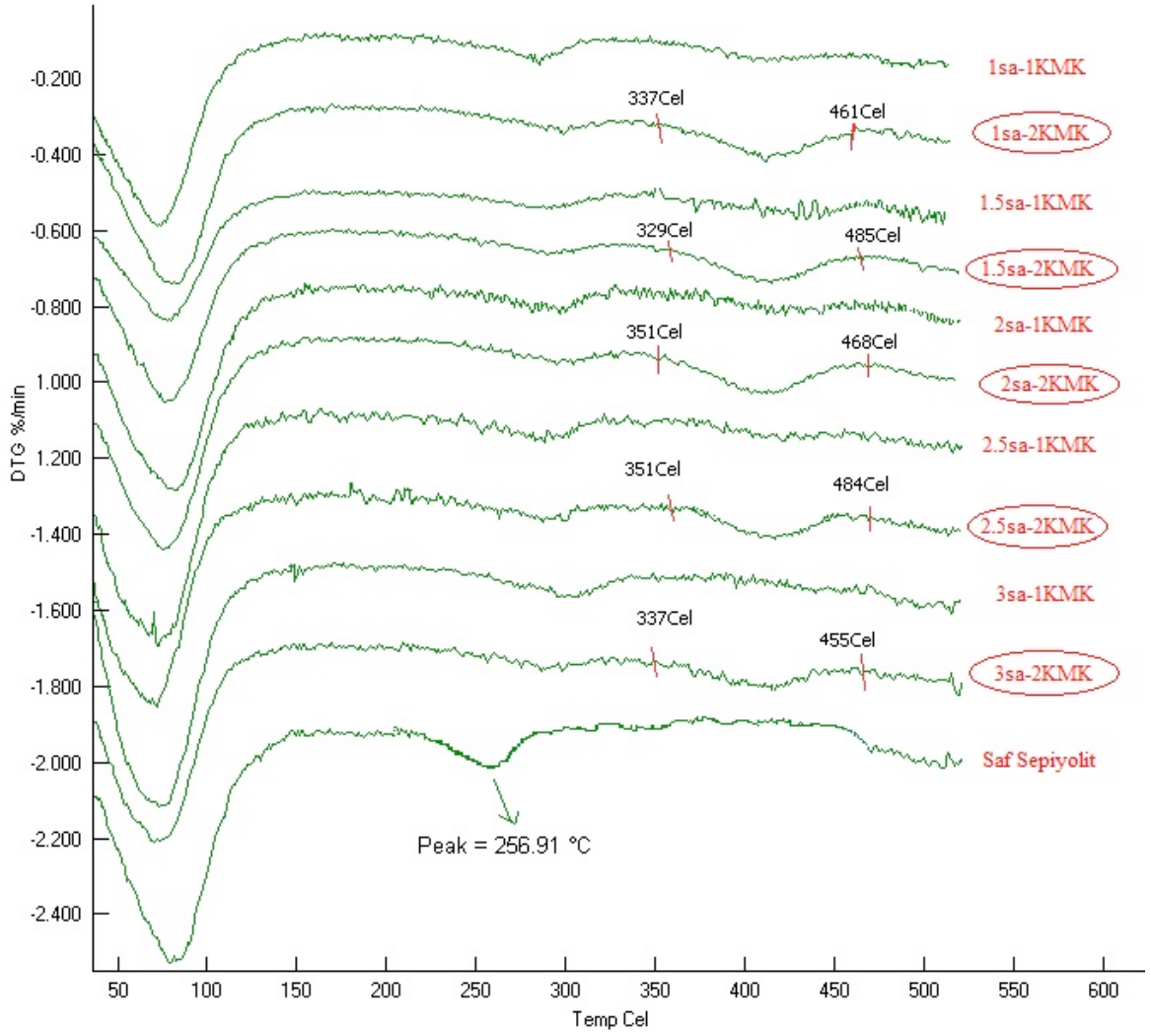
8.2.6 TG/DTA Analizi

Organosepiyolitlerin farklı KMK oranlarıyla modifikasyonu sonucu oluşan DTG pikleri Şekil 8.6'da verilmiştir. Analizleri gerçekleştirilen numunelerin DTG sonuçlarında $0-150^\circ\text{C}$ arasında görülen pik, sepiyolit minerallerinin tabakaları arasındaki suyun

uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [93]. Malzemede partiküller arasında bulunan veya kristallerin dış yüzeyine tutunan suyun açığa çıkması olarak da açıklanabilir [94]. YAM ile kilin modifikasyonundan sonra organosepiyolitlerde DTG piklerinin şiddetinde bir azalma gözlenmiştir. Sepiyolit katmanları arasında bulunan su, HDTMA katyonları ile yer değiştirmiştir [86], [95].

Organosepiyolitlerin ısı analizlerinden elde edilen DTG eğrilerinde, 350°C-450°C arasında görülen pik ise, amonyum tuzunun yapıya girdiğini ve karbonun yandığını göstermektedir. Aynı zamanda araya giren HDTMA katyonlarının bozunduğunun bir kanıtıdır [86],[93]. Şekildeki organosepiyolit örneklerinde, araya eklenen katyonların bozunduğunu gösteren ikinci kademenin (350-500°C), YAM oranı arttıkça daha belirgin hale geldiği gözlemleniyor. Birinci kademenin (~250°C) ise ağırlık kaybı içerisindeki payının azaldığı ve belirginliğini kaybettiği görülüyor. Bu durum kilin yapıya kazandırdığı ısı kararlılığı ortaya koymaktadır [96]. Bu pikteki azalma YAM katyonlarının yüzeyden itibaren yapıya girmeye başladığını ve sepiyolitteki zayıf bağ suyu ile yer değiştirerek sepiyolit dş yüzeyine adsorplandığının kanıtıdır [97].

Miktar attıkça mineral yapısı gevşer ve HDTMA katyonları porlara girerek ara katmanlar arası genişlemeye neden olur [98]. Bu olgu, XRD verileri incelendiğinde oluşan piklerle ve d(001) değerleriyle de desteklenmektedir.



Şekil 8.6 Saf sepiyolit ve organosepiyolit örneklerinin DTG eğrileri

Kritik misel konsantrasyonunun 2 katı oranda YAM kullanılan örneklerde kütle kaybının yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Bu örneklerde araya eklenen amonyum tuzlarının termal bozunması gerçekleşir. Yani, 400-450°C arasında oluşan pikler tabakalar arasındaki HDTMA⁺ katyonlarının bozunmasını gösterir [86]. Bu pikler kil tabakaları arasındaki YAM moleküllerinin kaybı veya yanması olarak da açıklanabilir. YAM molekülleri Van Der Walls kuvvetlerinin etkisiyle adsorbe olan diğer yüzey aktif madde katyonlarının yüzeyine yapışır [99].

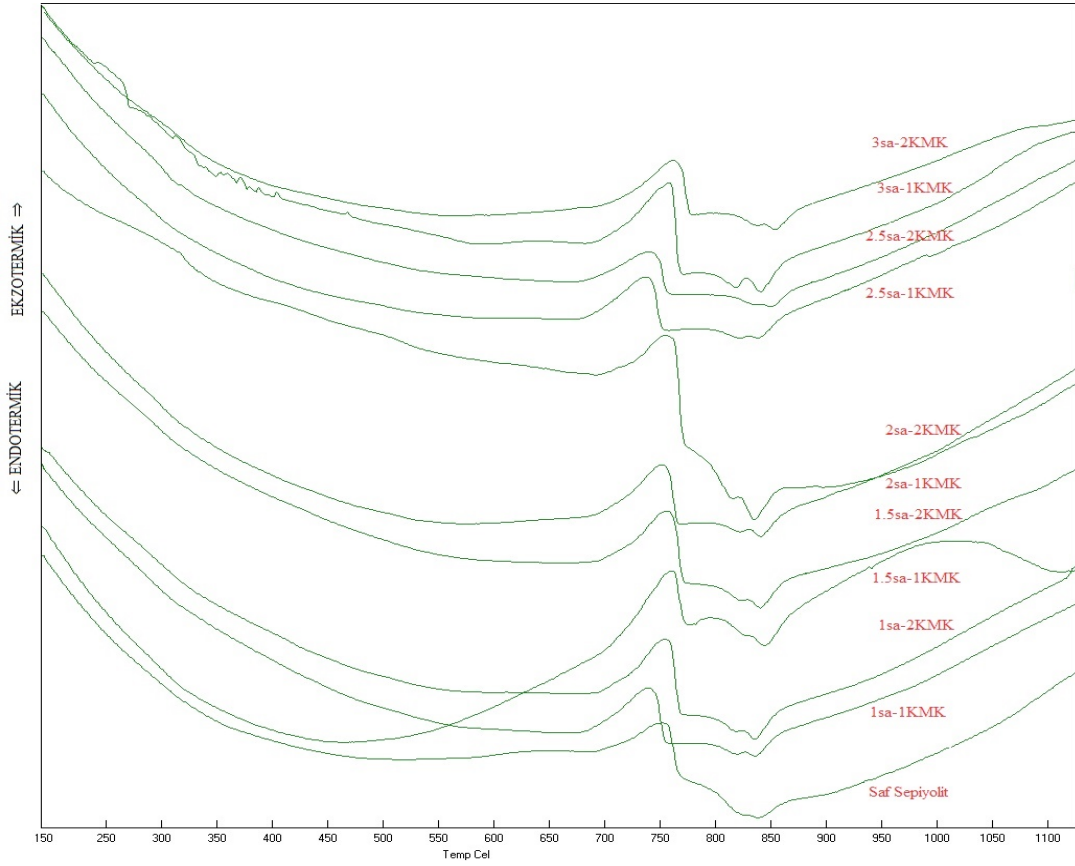
Güçlü elektrostatik etkileşim negatif yüklü yüzey ve pozitif yüklü alkil amonyum katyonunun baş kısmı arasındadır. Kil yüzeyi hidrofilik, katyonun hidrokarbon zinciri hidrofobiktir. Fakat, KMK'nın artırılmasıyla araya eklenen katyon sayısı artmakta ve

yüzey pozitif duruma gelmektedir. Bu da yüzeyin artık hidrofobik olduğu anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, silikat yüzeyi-hidrokarbon zincirinin etkileşimi itici yapıdadır [77].

Çizelge 8.9 Sepiyolit ve organosepiyolitlerin termooanalitik verileri

NUMUNE	1. ADIM		2. ADIM		3. ADIM	
	<i>T (°C)</i>	<i>Kütle kaybı (%)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Kütle kaybı (%)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Kütle kaybı (%)</i>
<i>Saf sepiyolit</i>	26-142	4.6	219-365	0.9	460-779	25
<i>1sa:1 KMK</i>	30-116	3.7	222-355	0.9	522-775	25
<i>1.5sa:1 KMK</i>	29-135	3.7	225-358	1	527-796	24.4
<i>2sa:1 KMK</i>	22-127	4.1	239-356	0.8	520-781	24.3
<i>2.5sa:1 KMK</i>	28-113	4.7	231-326	0.8	523-769	24.5
<i>3sa:1 KMK</i>	33-139	4.3	251-364	1.1	505-798	25.2
<i>1sa:2 KMK</i>	25-132	3.3	337-461	1.6	535-785	24.2
<i>1.5sa:2 KMK</i>	28-129	3.2	329-485	1.9	526-729	24.5
<i>2sa:2 KMK</i>	32-146	3.8	351-468	1.7	537-797	24.1
<i>2.5sa:2 KMK</i>	27-131	4.2	351-484	0.9	484-783	24.9
<i>3sa:2 KMK</i>	24-134	4	337-455	1.5	455-810	25

Organokillerin termal analiz eğrileri üç adımda incelenir. 1.adım kilin dehidrasyonu, 2.adım organik maddenin yanması, 3.adım ise kilin dehidroksilasyonudur [100]. Çizelge 8.9’da görüldüğü üzere, 2KMK durumundaki organosepiyolit örneklerinin 2. adımdaki bozunma sıcaklıkları daha yüksek sıcaklık derecelerine kaymıştır. Bu olgu YAM katyonlarının tabakalar arasına girdiğinin kanıtıdır. Adsorbe olan YAM madde miktarı arttıkça oksidasyon prosesine karşılık gelen DTG pikleri genişler [50]. DTG eğrileri incelendiğinde bu sıcaklıklara denk gelen aralık, saf sepiyolit örneği ile karşılaştırıldığında bir genişleme söz konusudur. DTA yönteminde sıcaklık değişimleri ile numunelerdeki enerji değişimleri gözlenir.



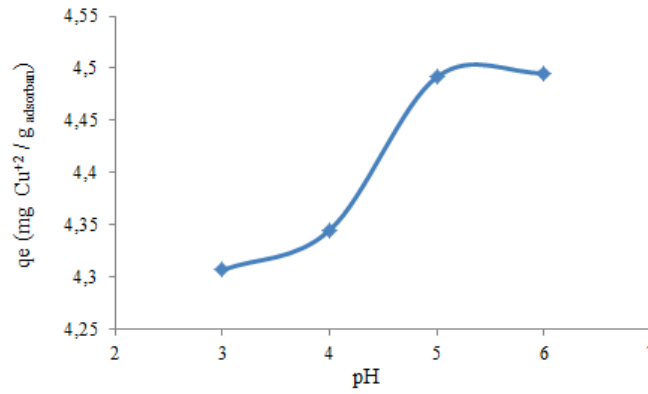
Şekil 8.7 Sepiyolit ve organosepiyolitlerin DTA eğrileri

Bütün sepiyolit numunelerinde, 800-900°C civarında endotermik pik gözlenmektedir. Bu da magnezyum silikat faz değişimini ifade etmektedir. Adı geçen bu faz, bu sepiyolit türünün yeniden kristallenmeye başladığı fazdır [2],[100]. Başka bir kaynakta bu piklerin aynı zamanda dolomite ait karakteristik endotermik pikler olduğu üzerinde durulmuştur [101].

8.3 Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları

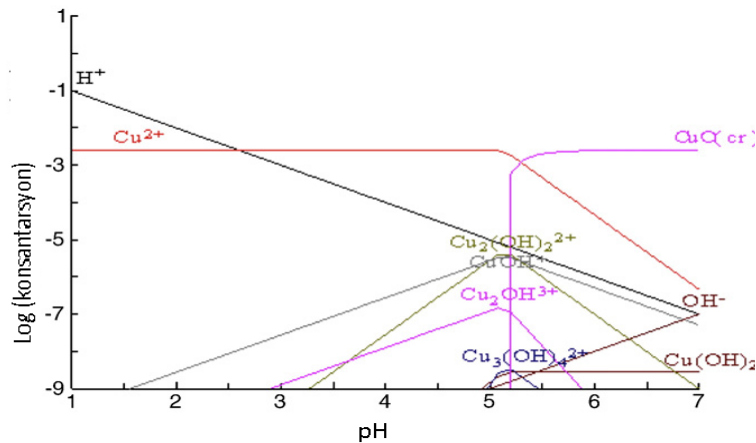
8.3.1 pH Değişiminin Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

pH değişiminin adsorpsiyon miktarına etkisini belirleyebilmek için başlangıç konsantrasyonu olarak 10 ppm Cu(II) seçilip pH 3–6 arasında 0.1 N HCl–0.1 N NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanan örnekler 0.1 gr sepiyolit ile 60 dk temas ettirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerler Şekil 8.8’de gösterilmiştir.



Şekil 8.8 pH değişiminin Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi

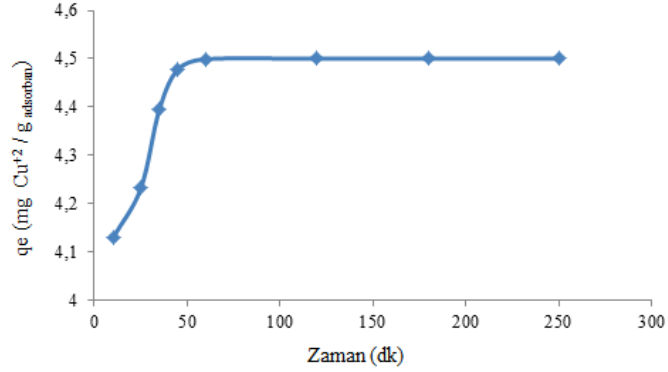
Şekil 8.8'den de görülebileceği üzere pH artışıyla adsorplanan madde miktarının pH=5'e kadar arttığı fakat o noktadan sonra adsorplanan madde miktarının azaldığı görülmüştür. Bunun için değişebilir bakır içeriği pH>5 durumunda genel olarak %1 civarındadır. Bakır çözünürlüğü ve alınabilir duruma geçmesi, pH<5 olduğu durumlarda daha belirgin olarak yükselir[29]. Yapılan literatür incelemesi sonucu da Cu²⁺'nin pH=5.35'den sonra Cu(OH)₂ halinde çöktüğü belirlenmiştir [100]. pH=5 ve 6'da elde edilen yüksek giderimin sebebinin, Cu²⁺'nin Cu(OH)₂ halinde çökerek uzaklaştığı ve giderim verimini arttırması olduğu gözlenmiştir. Optimum çalışma değeri olarak q_e=4.3452 mg Cu²⁺/g adsorban kapasitesiyle pH değeri 4 olarak belirlenmiştir. Bu sonucun literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [32]. Şekil 8.9'da verilen metallere ait teorik çökme eğrileri incelendiğinde Cu²⁺ 'nin yaklaşık pH 5.3'ten itibaren çökmekte olduğu görülmektedir [102].



Şekil 8.9 Cu(II) iyonunun sulu çözeltilerinin pH'a bağlı tür dağılım diyagramı [102]

8.3.2 Temas Süresinin Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

Organosepiyolit miktarı 0.1 gram alınarak başlangıç konsantrasyonu 10 ppm ve pH'ı 4 olan bakır çözeltileriyle temas süresinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon denge zamanının bulunması amacıyla genel çalışma prosedürü temas süresi 10-250 dakika aralığında değiştirilerek uygulanmıştır.

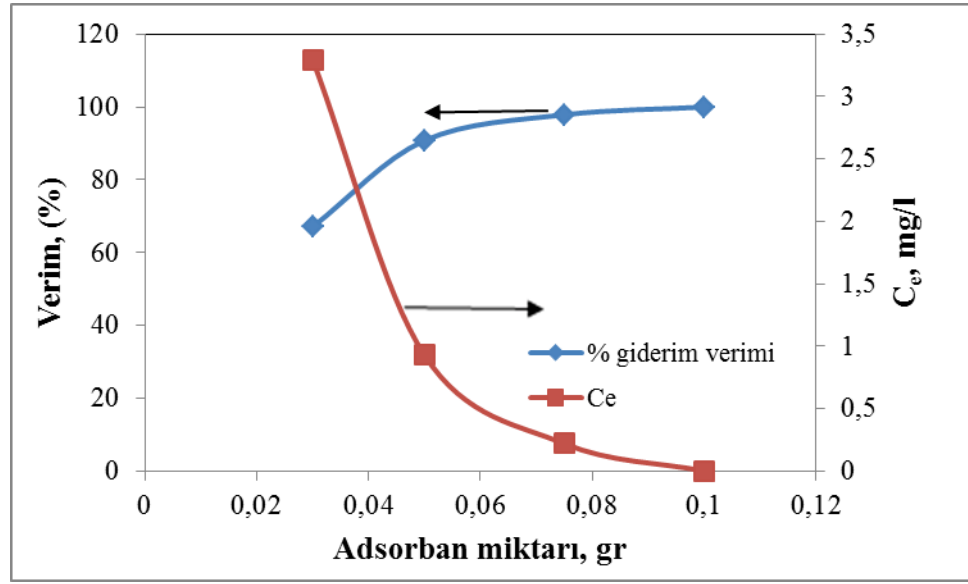


Şekil 8.10 Temas süresinin Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 8.10'de, 60. dakikadan itibaren adsorpsiyon kapasitesinin sabitlendiği gözleniyor. Bu sonuç, reaksiyonun dengeye erişim süresinin 60 dakika olduğunu göstermektedir.

8.3.3 Adsorban Miktarının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

Optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi için organosepiyolit başlangıç miktarı 0.03 gram olmak üzere 0.03-0.1 gram aralığında 4 adet numune miktarı ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 10 ppm Cu(II) konsantrasyonda, pH 4'de değişen miktarlardaki organosepiyolit ile 60 dakika ve 400 rpm hızda temas ettirilen numunelerden elde edilen sonuçlar Şekil 8.11'de gösterilmiştir.



Şekil 8.11 Organosepiyolit miktarı değişiminin Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi

8.3.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

Bakır başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi çalışılırken, Cu(II) konsantrasyonunun atık sulardaki deşarj standartları ve endüstriyel proseslerde atık sulara karışabilecek bakır konsantrasyonları göz önüne alınmıştır. Çizelge 8.10'da verilen endüstriyel proses atık sularındaki bakır konsantrasyonları incelendiğinde başlangıç konsantrasyonu 10-125 ppm değerleri arasında tutulup, 3 farklı aralıkta incelenmesine karar verilmiştir. Bu aralıklar,

- 1.Aralık; 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 45 ppm Cu(II),
- 2.Aralık; 60 ppm, 70 ppm, 80 ppm, 90 ppm ve 100 ppm Cu(II),
- 3.Aralık; 95 ppm, 100 ppm, 110 ppm, 120 ppm ve 125 ppm Cu(II) şeklindedir.

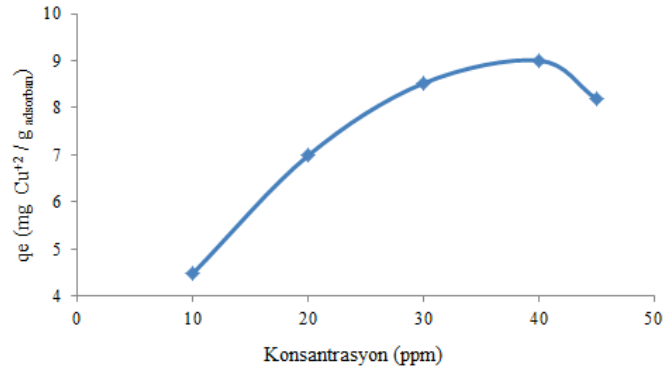
Çizelge 8.10 Endüstriyel proses atıksularındaki bakır konsantrasyonları [24]

Endüstri	Konsantrasyon (mg/l)
Cihaz üretimi	0.06-11
Entegre devre üretimi	0.23
Devre tahtası	16.5-77
Bakır kaplama banyosu durulama	2.2-183
Kaynak teli bakır kaplama	3.6-34
Yüzey durulama	0-150
Otomobil ısıtıcı üretimi	24-33
Metal sonkat	0.5-5
Gümüş kaplama	3-900
Pirinç kaplama	0.2-44
Pirinç işletmeleri durulama	4.4-888
Pirinç ve bakır tel işletmeleri	20-124
Bakır boru işletmeleri	70
Bakır madeni ekstraksiyonu	0.28-0.33
Altın madeni ekstraksiyonu	3.2-20
Asit madeni drenaj	0.12-128
Boya formülasyonu	0.04-0.4
Mürekkep formülasyonu	0.01-6.4
Ahşap koruma	0.05-1.1
Bakır sülfat üretimi	221-433
Petrol rafinerileri	0.1-0.4
Porselen parlatma	0-12
Zamk ve katkı kimyasalları	0-6

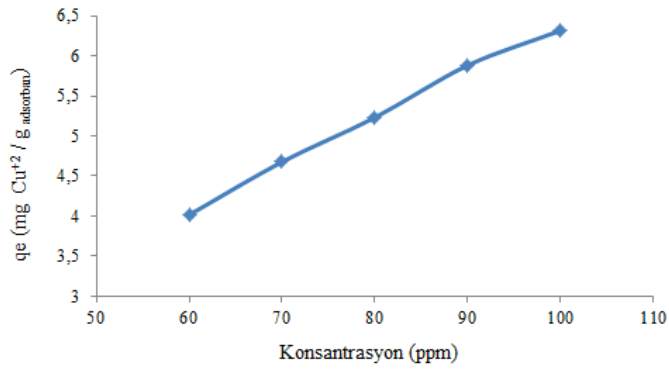
Şekil 8.12, Şekil 8.13 ve Şekil 8.14’te üç farklı aralık için başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi verilmiştir. Bakırın başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi çalışılırken, genel çalışma prosedürü başlangıç konsantrasyonu 10-125 ppm aralığında değiştirilmiş ve adsorpsiyon deneyleri, pH 4’de 60 dakika temas süresi ve 400 rpm karıştırma hızı ile,

- Şekil 8.12’te 1.Aralık için 0.1 gram,
- Şekil 8.13’te 2.Aralık için 0.65 gram,
- Şekil 8.14’te 3.Aralık için 1 gram,

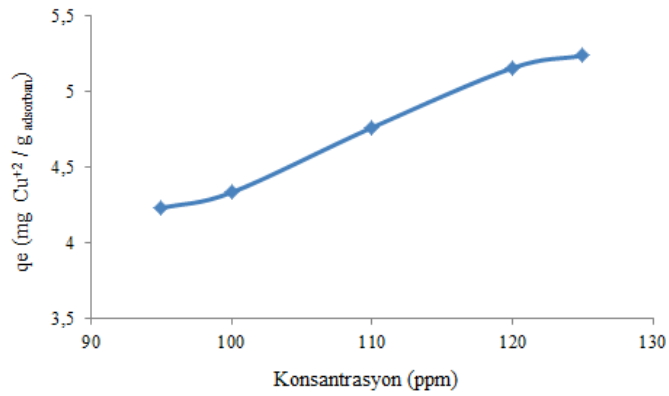
organosepiyolit adsorbanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.12 1. Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 8.13 2. Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi

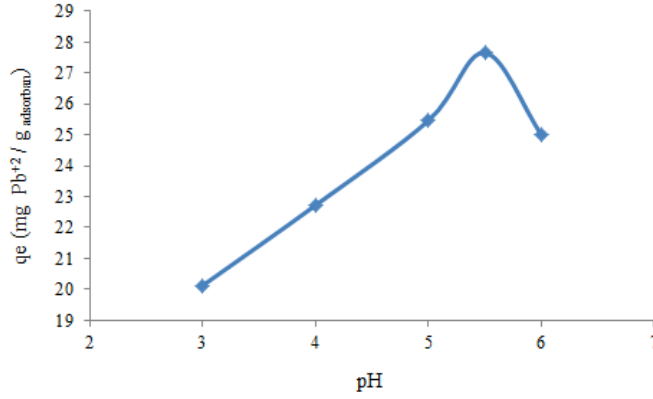


Şekil 8.14 3. Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu(II) adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 8.12, Şekil 8.13 ve Şekil 8.14’de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu arttıkça organosepiyolite adsorplanan Cu(II) kapasitesi artmaktadır.

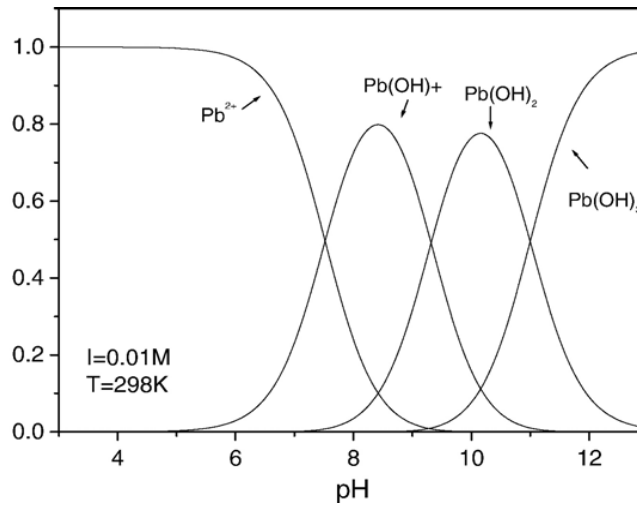
8.3.5 pH Değişiminin Pb(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

pH değişiminin adsorpsiyon miktarına etkisini belirleyebilmek için başlangıç konsantrasyonunu olarak 10 ppm Pb(II) seçilip pH 3-6 arasında 0.1 N HCl-0.1 N NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlanan örnekler 0.015 gram organosepiyolit ile 60 dakika temas ettirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerler Şekil 8.15’de gösterilmiştir.



Şekil 8.15 pH değişiminin Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

Kurşunun organosepiyolit ile adsorpsiyonunda en yüksek uzaklaştırma verimi pH 5.5’de gözlenmiştir. Düşük pH değerlerinde, adsorpsiyon kapasitesi de düşmüştür. Bununla birlikte Şekil 8.16’da kurşuna ait teorik çökeltme eğrileri incelendiğinde Pb(II)’nin pH 6’dan itibaren çökmekte olduğu görülmektedir [110].

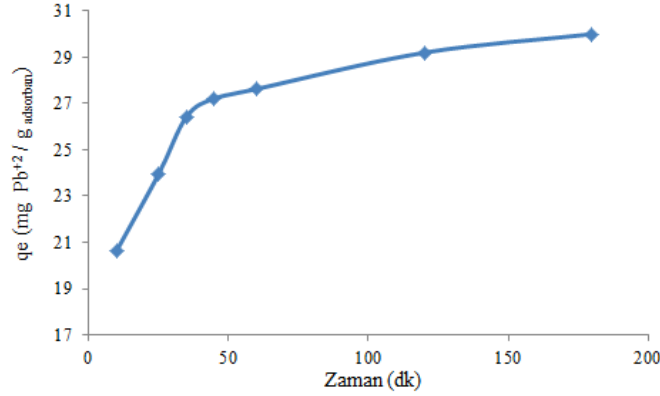


Şekil 8.16 Pb(II) metalinin sulu çözeltilerinin pH’a bağlı tür dağılım diyagramı [110]

Yapılan deneysel çalışmanın sonuçlarına göre, en iyi adsorpsiyonun pH 5-5.5 aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu doğrultuda seçilen optimum pH değeri 21.28 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle pH 5.5 olarak belirlenmiştir. Optimum pH değeri; temas süresi, adsorban miktarı, metal konsantrasyonu gibi diğer faktörlerin etkisinin analizinde kullanılmıştır.

8.3.6 Temas Süresinin Pb(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

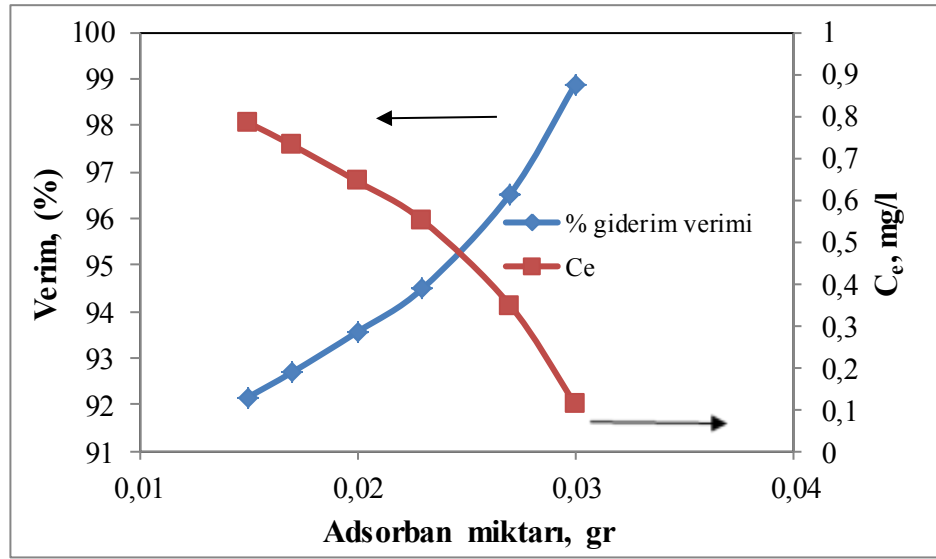
Organosepiyolit miktarı 0.015 gram alınarak başlangıç konsantrasyonu 10 ppm ve pH=5.5 olan kurşun çözeltileriyle temas süresinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon denge zamanının bulunması amacıyla genel çalışma prosedürü temas süresi 10-250 dakika aralığında değiştirilerek uygulanmıştır.



Şekil 8.17 Temas süresinin Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

8.3.7 Adsorban Miktarının Pb(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

Optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi için organosepiyolit başlangıç miktarı 0.015 gram olmak üzere 0.015-0.03 gram aralığında 6 adet numune miktarı ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 10 ppm Pb(II) konsantrasyonda, pH 5.5'te değişen miktarlardaki organosepiyolit ile 60 dakika ve 400 rpm hızda temas ettirilen numunelerden elde edilen sonuçlar Şekil 8.18'de gösterilmiştir.



Şekil 8.18 Organosepiyolit miktarı değişiminin Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

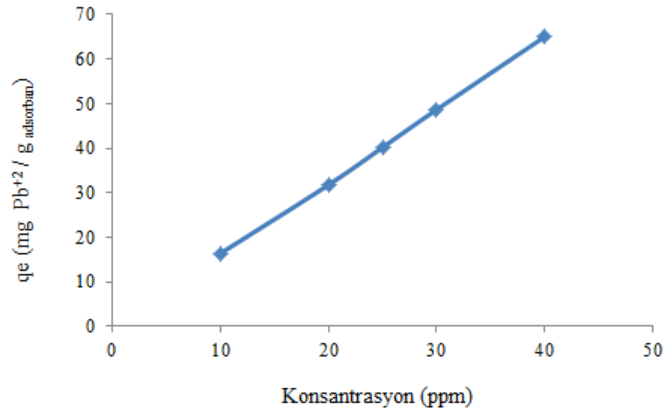
8.3.8 Başlangıç Konsantrasyonunun Pb(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

Kurşun başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi çalışılırken, Pb(II) konsantrasyonu Çizelge 8.11'deki atık sulardaki deşarj standartları ve endüstriyel proseslerde atık sulara karışabilecek kurşun konsantrasyonları göz önüne alınarak belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 10-40 ppm ve 50-70 ppm değerleri arasında tutulup, 2 farklı aralıkta incelenmesine karar verilmiştir. Bu aralıklar,

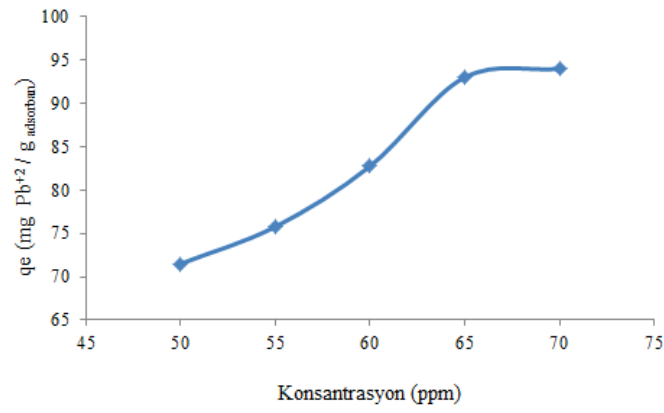
- 1.Aralık; 10 ppm, 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm ve 40 ppm Pb(II),
- 2.Aralık; 50 ppm, 55 ppm, 60 ppm, 65 ppm ve 70 ppm Pb(II) şeklindedir.

Çizelge 8.11 Endüstriyel proses atıksularındaki kurşun konsantrasyonları [84]

Endüstri	Konsantrasyon (mg/l)
Batarya üretimi	0.4-319.4
Partikül kurşun	0.4-66.5
Çözünür kurşun	0.5-25
Kaplama	0-150
Kaplama asit suyu	10
Televizyon tüpü üretimi	380-400
Baskılı devre kart üretimi	1.65
Cam üretimi	0.43-100
Porselen emaye kaplama	2.9
Klor alkali tesisi	1.16
Maden proses suyu	0.018-0.098
Cephane tesisi	6.5
Organik tetraetil kurşun üretimi	126.7-144.8
İnorganik tetraetil kurşun üretimi	66.1-84.9
Lastik hortum üretimi	63
Boya ve mürekkep formülasyonu	1-200
Boya üretimi	1.1-10
Pigment üretimi	0.2-843
Tekstil boyama	8.4
Çelik üretimi	0.47-1.39
Dökümhaneler	7.7-170



Şekil 8.19 1. Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi



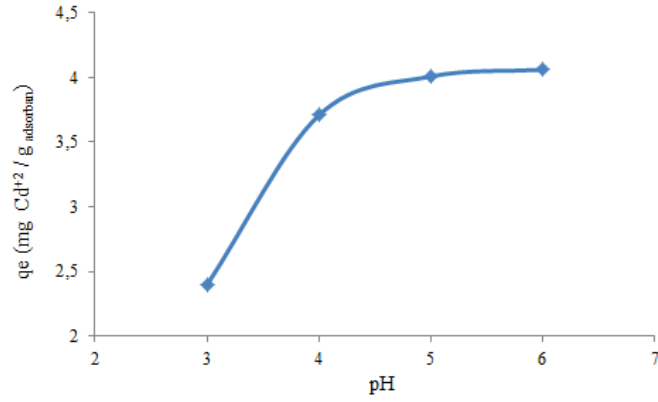
Şekil 8.20 2. Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 8.19 ve Şekil 8.20'de görüldüğü üzere konsantrasyon arttıkça adsorban miktarına bağlı olarak adsorplanan Pb(II) kapasitesi de artmaktadır.

8.3.9 pH Değişiminin Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

pH değişiminin adsorpsiyon verimine etkisini belirleyebilmek için; saf sepiyolit ve Cd(II) ile değişen pH şartlarında gösterdiği özellikler dikkate alınmıştır. Yüksek pH değerlerinde meydana gelen hidrolizden ve düşük pH değerlerinde sepiyolit çözölmeye başlamasından kaçınmak için pH 4-6 arası uygun bir aralıktır [48]. Cd(II) ise pH 5'den sonra hidroksitler halinde çökmeye başlar [111]. Bu özellikler göz önüne alınarak pH 3, 4, 5, 6 değerlerinde, 10 ppm Cd(II) başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan Cd(II) çözeltilerinde ağır metal giderim veriminin pH'a göre değişimi incelenmiştir. Kadmiyum çözeltilerinin pH ayarlamasında 0.1 N HCl ve 0.1 N NaOH

kullanılmıştır. Hazırlanan örnekler 0.05 g organosepiyolit ile 25 dk temas ettirilmiştir. Deneysel çalışma sonucu elde edilen değerler Şekil 8.21’de gösterilmiştir.

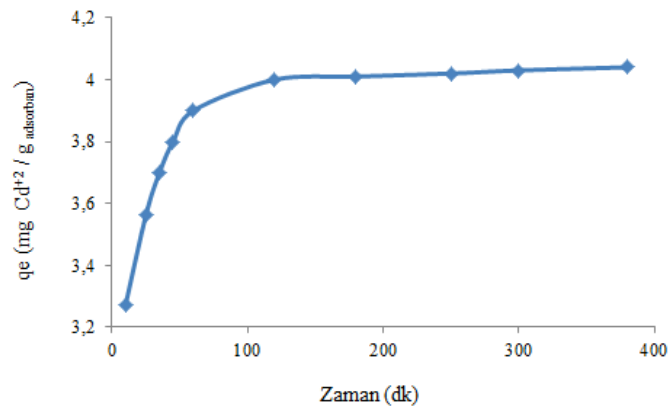


Şekil 8.21 pH değişiminin Cd(II) adsorpsiyonuna etkisi

pH arttıkça adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Fakat pH 5’ten sonra Cd(OH)₂ çökeltisinin oluşmaya başladığı için optimum çalışma değeri olarak pH 5 seçilmiştir.

8.3.10 Temas Süresinin Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

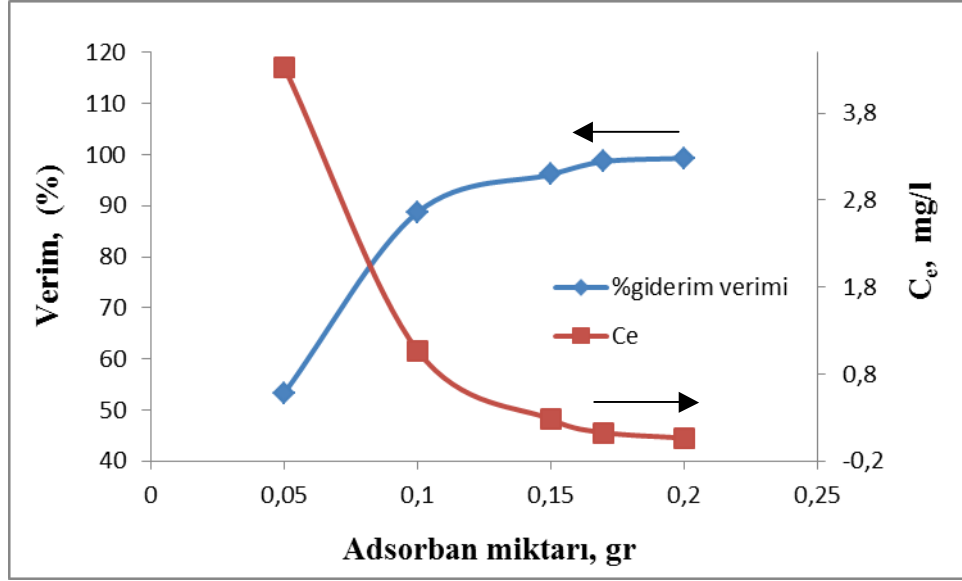
Optimum zamanın belirlenmesi çalışmalarında zaman aralığı oldukça geniş tutularak adsorpsiyon veriminin zamanla değişimi incelenmiştir. 10 dk ile 300 dk arasında belirlenen 8 zamanda yürütülen çalışmalarda gerekli temas süresi belirlenmiştir. Çalışmada başlangıç konsantrasyonu 10 ppm Cd(II), pH 5 ve 0.1 g organosepiyolit kullanılmıştır. Zaman çalışması sonuçları Şekil 8.22 ‘de verilmiştir.



Şekil 8.22 Temas süresinin Cd(II) adsorpsiyonuna etkisi

8.3.11 Adsorban Miktarının Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

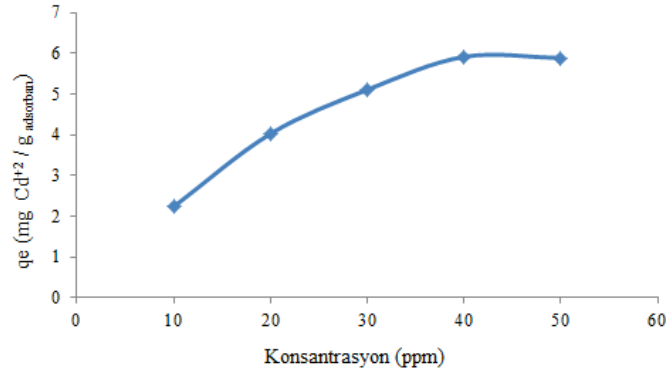
Optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi için organosepiyolit başlangıç miktarı 0.05 gram olmak üzere 0.05-0.02 gram aralığında 5 adet numune miktarı ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 10 ppm Cd(II) konsantrasyonda, pH 5’de değişen miktarlardaki organosepiyolit ile 180 dakika ve 400 rpm hızda temas ettirilen numunelerden elde edilen sonuçlar Şekil 8.23’de gösterilmiştir.



Şekil 8.23 Organosepiyolit miktarı değişiminin Cd(II) adsorpsiyonuna etkisi

8.3.12 Başlangıç Konsantrasyonunun Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

Kadmiyumun başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenirken, çalışma prosedürü olarak başlangıç konsantrasyonu 10-50 ppm aralığında belirlenmiştir. Deney koşulları olarak incelenen tüm parametrelerin optimum değerleri pH 5, 0.2 g organosepiyolit ve 180 dk temas süresi olarak çalışılmıştır.



Şekil 8.24 Başlangıç konsantrasyonunun Cd(II) adsorpsiyonuna etkisi

8.4 Deneysel Sonuçların Adsorpsiyon İzotermlerine Uygulanması

Organosepiyolit adsorbantı ile belirlenen metal iyonlarını içeren ve optimum koşullarda yürütülen adsorpsiyon deneylerine Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri sırasıyla Çizelge 8.12, Çizelge 8.13 ve Çizelge 8.14’de verilmiştir. Çizelgelerde gösterilen K_L , adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti, q_m , adsorbant yüzeyinin tek tabaka kaplanması durumunda birim adsorbant kütlesi başına tutulan adsorbant miktarını, n , adsorpsiyon şiddetini yani adsorpsiyon kütlesi başına derişimin etkisini ve K_F , adsorbantın adsorpsiyon kapasitesini belirtir. Adsorpsiyonun hangi tip izoterm uyuş uymadığı ise, korelasyon katsayısı R^2 değerlerine bakılarak incelenmiştir.

Çizelge 8.12 Organosepiyolit ile Cu(II) adsorpsiyonunun izoterm sabitleri

Konsantrasyon aralığı (ppm Cu(II))	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			
	q_m (mg/g)	K_L (mg/L)	R^2	n	$1/n$	K_F (L/g)	R^2
10-45	8.530	4.369	0.9936	9.746	0.1026	6.271	0.9575
60-100	7.485	0.625	0.9952	3.427	0.2918	3.467	0.9330
95-125	5.540	1.757	0.9888	9.861	0.1014	4.147	0.7136

Çizelge 8.13 Organosepiyolit ile Pb(II) adsorpsiyonunun adsorpsiyon izoterm sabitleri

Konsantrasyon aralığı (ppm Pb(II))	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			
	q_m (mg/g)	K_L (mg/L)	R^2	n	1/n	K_F (L/g)	R^2
10-40	64.10	1.975	0.9916	2.94	0.3395	37.61	0.9797
50-70	47.16	0.5753	0.9984	4	0.2500	30.33	0.9742

Çizelge 8.14 Organosepiyolit ile Cd(II) adsorpsiyonunun adsorpsiyon izoterm sabitleri

Konsantrasyon aralığı (ppm Cd(II))	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			
	q_m (mg/g)	K_L (mg/L)	R^2	n	1/n	K_F (L/g)	R^2
10-50	6.08	1.27	0.998	5.82	0.17	3.53	0.997

Farklı konsantrasyon aralıklarında elde edilen denklemlerin eğim ve kesim noktalarından Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısının 1'e daha yakın olması sebebiyle R^2 değerlerine bakıldığında, üç metalin de organosepiyolit üzerine adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir. Buradan organosepiyolit ile Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gideriminin tek tabakalı adsorpsiyon olduğu sonucu elde edilmiştir. Ayrıca n (adsorpsiyon yoğunluğu) değerinin 1'den büyük olması da fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterir [103].

Maksimum adsorplama kapasitesi bakır için; 10-45 ppm, 60-100 ppm, 95-125 ppm aralıklarında sırasıyla, 9.006 mg/g, 6.313 mg/g ve 5.240 mg/g, kurşun için; 10-40 ppm ve 50-70 ppm aralıklarında sırasıyla, 59.06 mg/g ve 40.128 mg/g, kadmiyum için; 10-50 ppm aralığı için kapasite 5.88 mg/g olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için hesaplanan boyutsuz R_L (dağılma) sabitinin 0-1 arasında değerler alması, elverişlilik durumunun sağlandığını işaret etmektedir [104]. Ayrıca R_L değerlerinin 0-1 aralığında olması, adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden olduğunu göstermektedir [105]. Yapılan çalışmalarda R_L değerleri bakır için; 10-45 ppm, 60-100 ppm ve 95-125 ppm aralıklarında sırasıyla, 0.0223-0.0050, 0.0259-0.0157, 0.0059-0.0045 , kurşun için; 10-40 ppm ve 50-70 ppm aralıklarında

sırasıyla 0.0481-0.0125 ve 0.0335-0.0242, kadmiyum için; 10-50 ppm aralığı için 0.07299-0.0155 olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakılarak, adsorpsiyonun elverişli (uygun) olduğu söylenebilir. Freundlich izoterminde ise K_F Freundlich adsorpsiyon sabitini ve $1/n$ heterojenlik faktörünü ifade etmektedir. K_F değeri arttıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır. $1/n$ değeri 0-1 arasında yer almakta ve yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olmaktadır [100],[106].

8.5 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

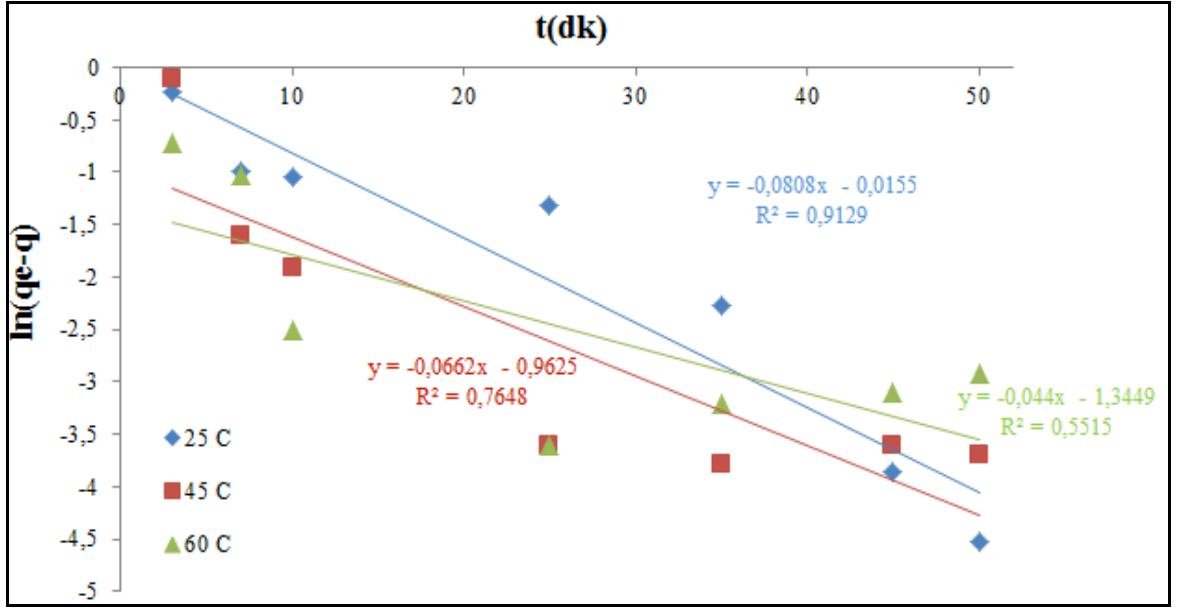
Adsorpsiyon kinetiği, sulu çözelti içindeki çözünmüş maddenin, adsorban madde tarafından tutunma hızını tanımlayan adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır. Bu çalışmada, belirlenen şartlar altında adsorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında yürütülmüştür. Fakat, Cu(II) ve Cd(II) iyonları için adsorpsiyonda sıcaklığın etkisini görebilmek amacıyla farklı sıcaklık değerleri için çalışmalar yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Yapılan literatür araştırmasında saf sepiyolit ile çalışılan Cu(II) adsorpsiyonunda, sıcaklığın 30 °C'den 60 °C'ye çıkarılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin 61.25 mg/g'dan 75.186 mg/g'a yükseldiği görülmüştür [1].

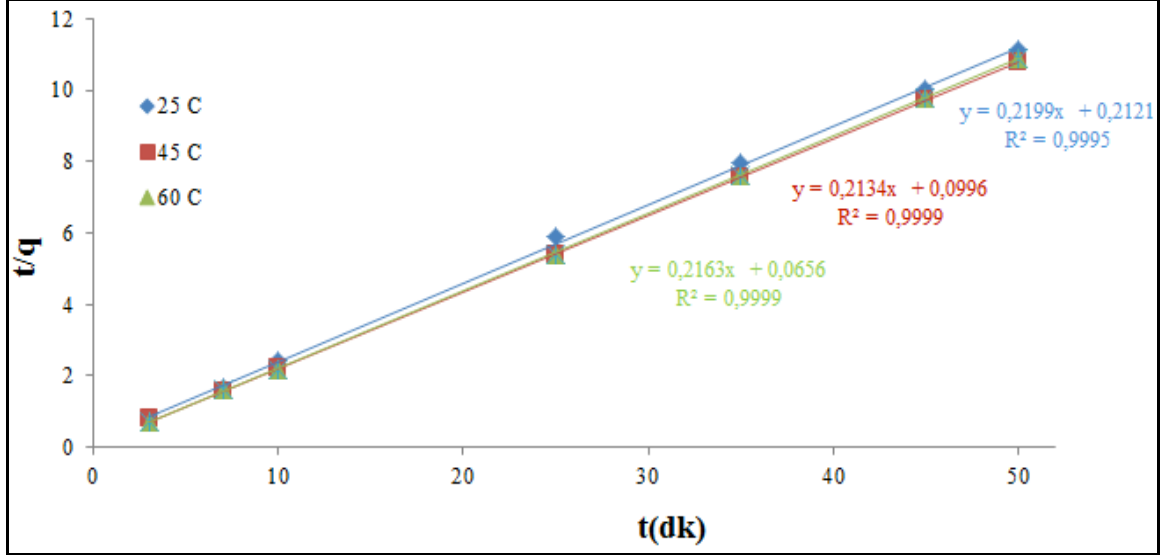
3-aminopropyltriethoxysilane ile modifiye edilmiş bir sepiyolit adsorbanı ile yapılan Cu(II) adsorpsiyonun çalışmasında ise sıcaklığın 25 °C'den 55 °C'ye yükseltilmesiyle adsorplanan Cu(II) metal iyonu miktarı 11.3×10^{-5} mol/g'dan 24.5×10^{-5} mol/g'a çıkmıştır [108]. Modifiye edilmiş sepiyolit ile ağır metal adsorpsiyonu içeren başka bir çalışmada da sıcaklığın artması ile bakır adsorpsiyonunun arttığı deneysel verilere dayanarak belirtilmiştir. Bunun sebebinin sıcaklığın artmasıyla metal iyonlarının hareketliliğindeki artıştan kaynaklanabileceği savunulmuştur [100].

Cu(II) için yapılan deneysel kinetik çalışmalarında, yalancı birinci derece kinetik modeli (Lagergren eşitliği) ve yalancı ikinci derece kinetik modeli eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Bu çalışmada başlangıç konsantrasyon değerleri, 10-50-80-125 ppm olarak alınmıştır. Bu çözeltiler pH 4'e ayarlandıktan sonra denge zamanı olan 60 dk'ya kadar bu dört konsantrasyon değeri için sırasıyla 0.1 g, 0.4 g, 0.65 g ve 1 g organosepiyolit adsorbanı alınarak 400 rpm hızda 25, 45 ve 60 °C sıcaklıkta mekanik karıştırmaya tabi tutulmuştur. Filtrasyon işleminden sonra çözeltide kalan Cu(II) iyonu ASS cihazı ile ölçülerek kinetik çalışma tamamlanmıştır. Şekil 8.25, Şekil 8.26, Şekil

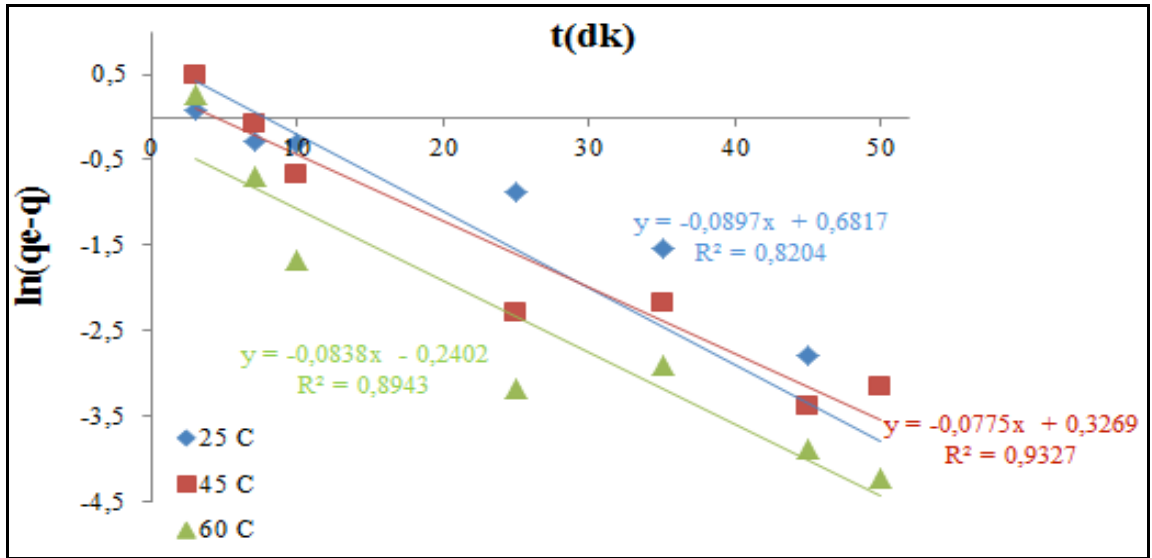
8.27, Şekil 8.28, Şekil 8.29, Şekil 8.30, Şekil 8.31 ve Şekil 8.32’de Cu(II) için farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda incelenen birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği sonuçları verilmiştir.



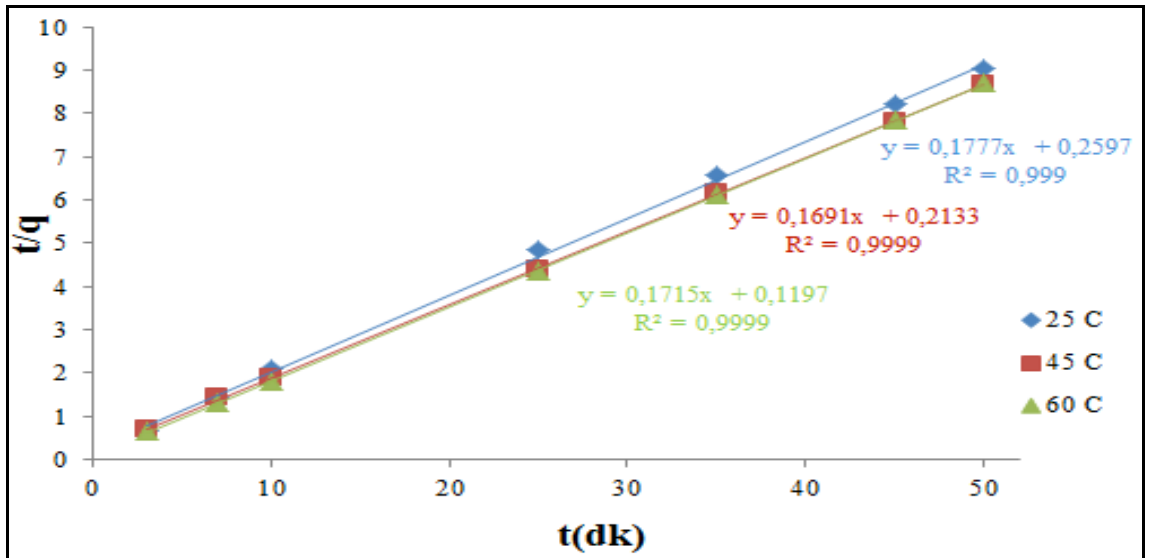
Şekil 8.25 10 ppm Cu(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği



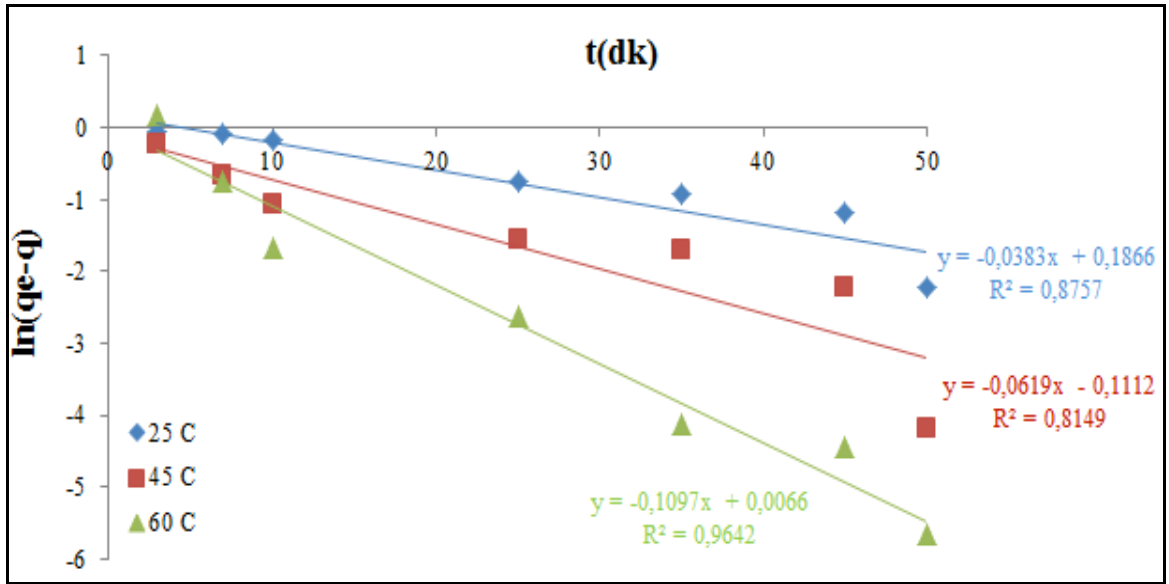
Şekil 8.26 10 ppm Cu(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği



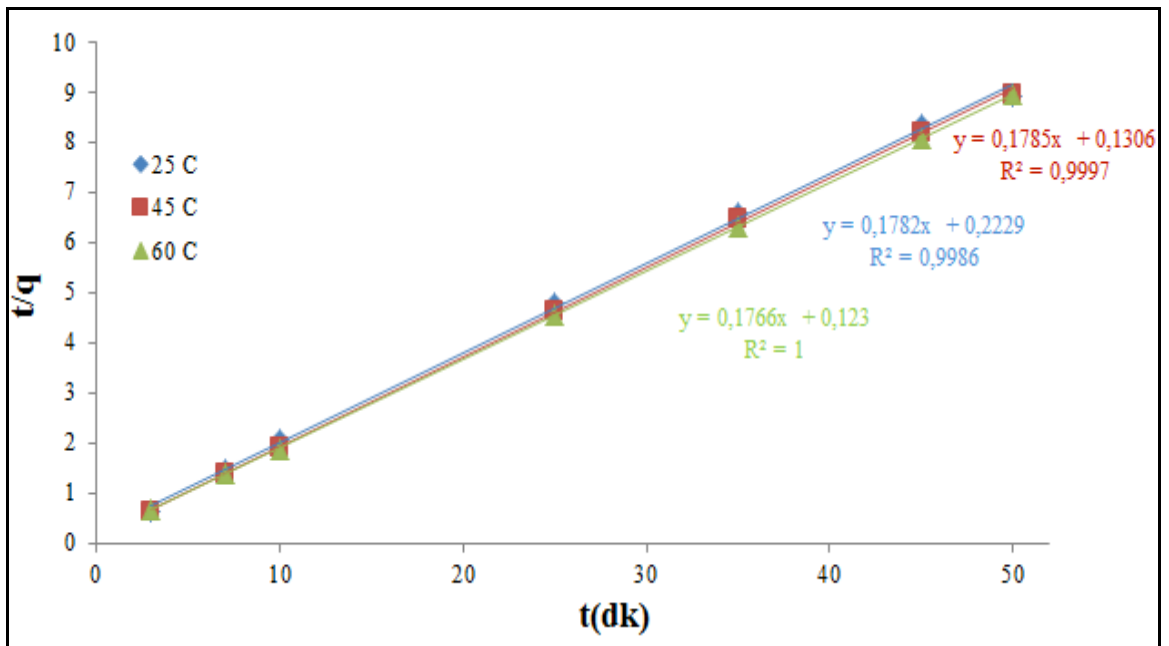
Şekil 8.27 50 ppm Cu(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği



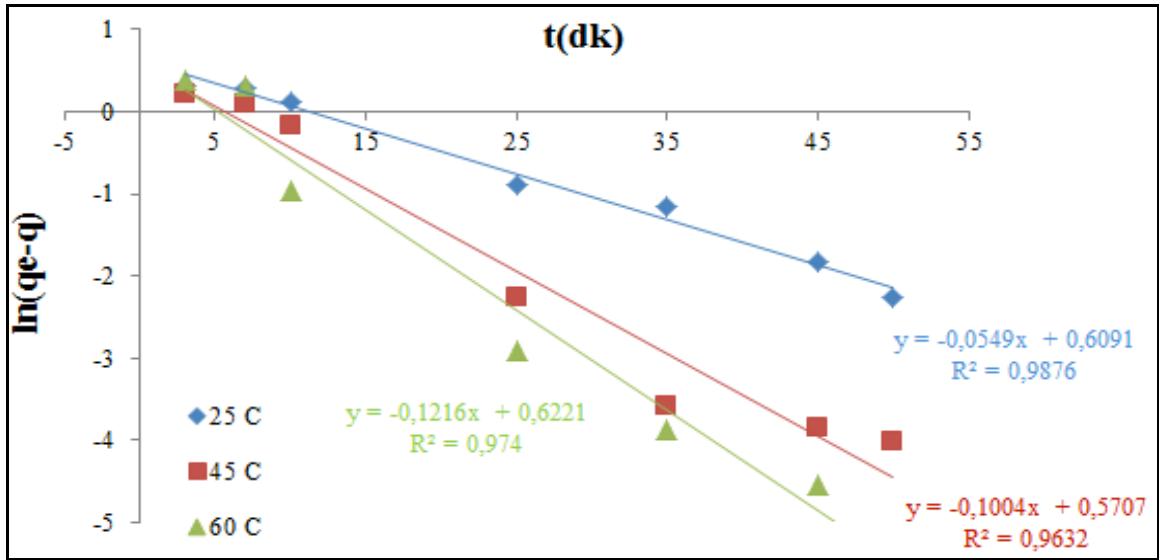
Şekil 8.28 50 ppm Cu(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği



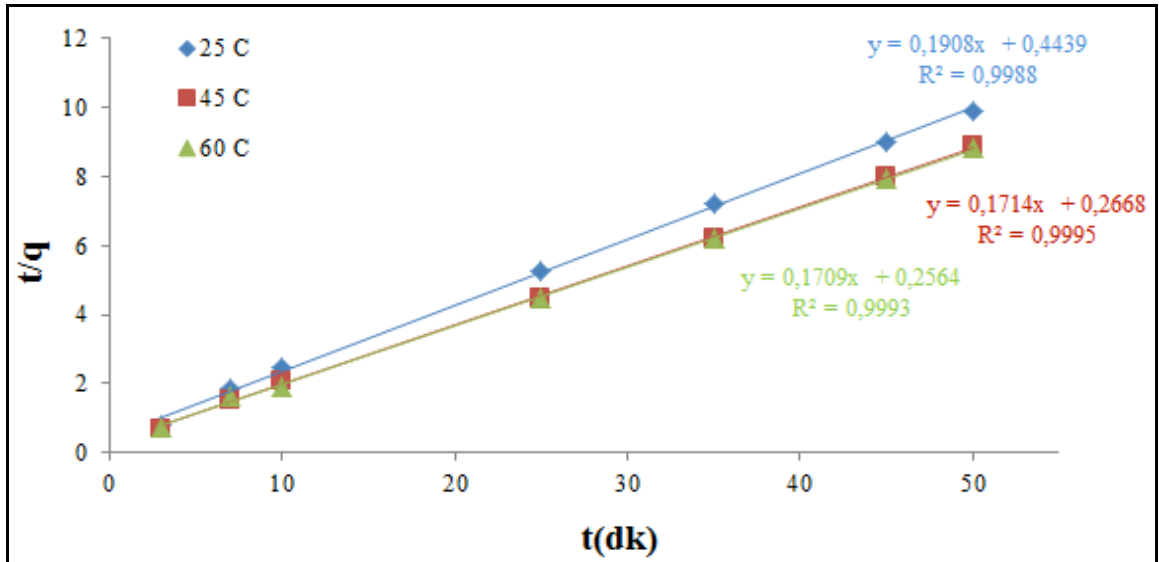
Şekil 8.29 80 ppm Cu(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 8.30 80 ppm Cu(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 8.31 125 ppm Cu(II) için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 8.32 125 ppm Cu(II) için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği

Kinetik çalışmalarda elde edilen veriler ile birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik model denklemleri çıkarılarak hız sabitleri hesaplanmıştır. Birinci dereceden hız sabiti k_1 ve ikinci dereceden hız sabiti k_2 değerleri farklı konsantrasyonlarda, farklı sıcaklık değerleri için hesaplanmıştır.

Çizelge 8.15 Cu(II) için hesaplanan 1. ve 2. dereceden kinetik sabitleri

Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	Sıcaklık (°C)	Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği			İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği		
		k ₁ (g/mg.dk)	q _{e1} (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg.dk)	q _{e2} (mg/g)	R ²
10	25	0.19	0.984	0.9129	0.23	4.550	0.9995
	45	0.15	0.381	0.7648	0.46	4.690	0.9999
	60	0.1	0.260	0.5515	0.72	4.620	0.9999
50	25	0.21	1.977	0.8204	0.12	5.630	0.999
	45	0.18	1.380	0.9327	0.13	5.910	0.9999
	60	0.19	0.786	0.8943	0.25	5.830	0.9999
80	25	0.09	1.205	0.8757	0.14	5.610	0.9986
	45	0.14	0.894	0.8149	0.24	5.600	0.9997
	60	0.25	1.006	0.9642	0.25	5.660	1
125	25	0.126	1.838	0.9876	0.082	5.240	0.9988
	45	0.231	1.769	0.9632	0.1102	5.834	0.9995
	60	0.28	1.862	0.974	0.1139	5.851	0.9993

Çizelge 8.16 Cu(II) için hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri

Konsantrasyon aralığı (ppm Cu(II))	q _e (mg/g) deneysel	Birinci dereceden	İkinci dereceden
		q _e (mg/g) teorik	q _e (mg/g) teorik
10	4.483	0.984	4.550
50	5.611	1.977	5.630
80	5.230	1.205	5.610
125	5.250	1.838	5.240

Regresyon katsayılarından farklı olarak, Cu(II) için farklı konsantrasyon aralıklarında hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde de reaksiyonun, ikinci dereceden kinetik modeliyle daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Cu(II) için yapılan adsorpsiyon kinetik deneyleri sonucu hesaplanan korelasyon katsayıları incelendiğinde deneysel verilerin, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Çünkü yalancı ikinci derece kinetik modelinde R² değeri 1'e daha yakındır. Sıcaklığın artmasıyla sulu çözeltilerden organosepiyolit yüzeyine Cu(II) adsorpsiyonunun arttığı bulunmuştur. Bu sonuç organosepiyolit üzerine Cu(II)

adsorpsiyon prosesinin endotermik bir reaksiyon olduğunu ve bu sebepten dolayı sıcaklık artışı ile adsorpsiyonunu arttığını göstermektedir [1]. İkinci dereceden kinetik modelin k_2 reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde, artan sıcaklıkla beraber k_2 değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun nedeni, başlangıç metal iyonu derişimlerinin artmasıyla sürücü gücün artıp adsorpsiyon hızının da artmasıdır [109].

Yapılan literatür araştırmasında kadmiyum metalinin, farklı bir adsorban Fe_3O_4 nanopartikülleri ile adsorpsiyonunda sıcaklığın $10^\circ C$ 'den $50^\circ C$ 'ye çıkarılmasıyla adsorpsiyon veriminin %71.6'dan %98.7'ye yükseldiği görülmüştür [95]. Başka bir araştırmada; Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu, modifiye edilmiş bentonit üzerine yapılan $15^\circ C$, $25^\circ C$, $35^\circ C$ ve $45^\circ C$ 'deki kinetik çalışmalarda 40 dk'a kadar artış göstermekte ve bu süreden sonra adsorpsiyon dengeye ulaştığı için kaydadeğer herhangi bir artış gözlenmemektedir. Modifiye bentonit üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça artması, adsorpsiyonunun endotermik bir süreçle yürüyebileceğini düşündürmektedir. Ayrıca derişim arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır [112].

Başlangıç konsantrasyonu olarak 10-20-30 ppm stoklar hazırlanmış, pH 5'e ayarlandıktan sonra 45 ml'lik iki set halinde, 25-60-180 ve 300 dakika sürelerde, 0.1 g organosepiyolit ile çalkalama hızı 480 rpm'e ayarlanmış çalkalayıcıda reaksiyona tabi tutulmuştur. Ardından filtrasyon yapılmış ve buradan alınan süzöntülerde kalan Cd(II) konsantrasyonu AAS ile belirlenmiştir.

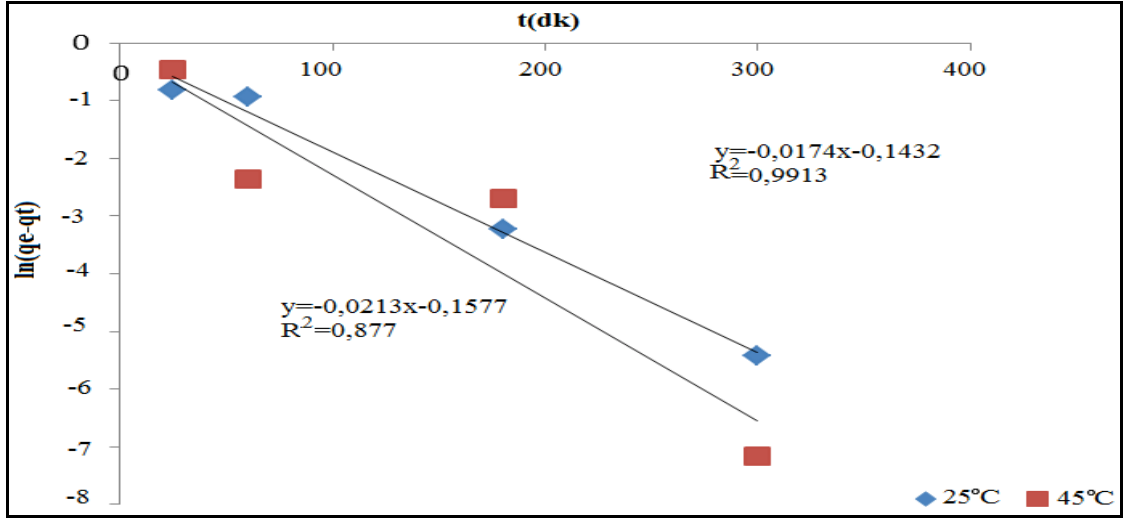
Başlangıç konsantrasyonu olan 10 ppm Cd(II) iyonları için, adsorbe olan Cd(II) miktarı yüzde değer olarak hesaplanarak, $25^\circ C$ ve $45^\circ C$ 'deki değerleri karşılaştırmıştır. Buna göre $25^\circ C$ 'de 300 dk sürede maksimum %90.37 verime ulaşılırken aynı sürede $45^\circ C$ 'de maksimum %98.05 verime ulaşılmıştır.

Başlangıç konsantrasyonu olan 20 ppm Cd(II) için, adsorbe olan Cd(II) miktarı yüzde değer olarak hesaplanmıştır. Buna göre aynı çalışma sürelerinde $25^\circ C$ 'de maksimum %61.01 verime ulaşılırken $45^\circ C$ 'de maksimum %90.70 verime ulaşılmıştır.

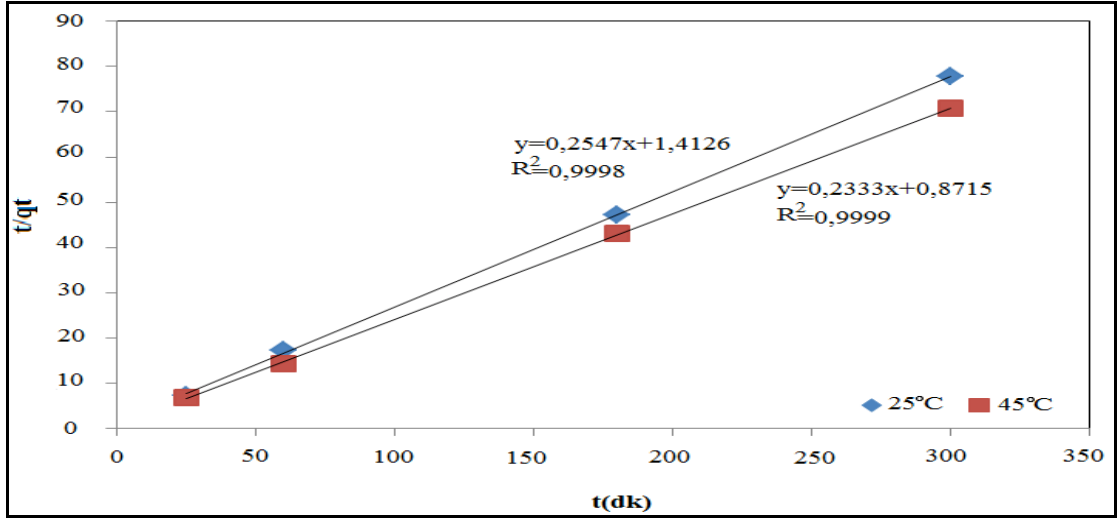
Başlangıç konsantrasyonu olan 30 ppm Cd(II) için ise $25^\circ C$ 'de maksimum %53.05 verime ulaşılırken $45^\circ C$ 'de maksimum %81.67 verime ulaşılmıştır.

Adsorpsiyon kinetiğinin kaçınıcı dereceden olduğunu tespit etmek için hesaplamalar yapılmış ve veriler grafiksel olarak ifade edilmiştir. Kinetik çalışmalarda elde edilen veriler ile birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik model denklemleri çıkarılarak

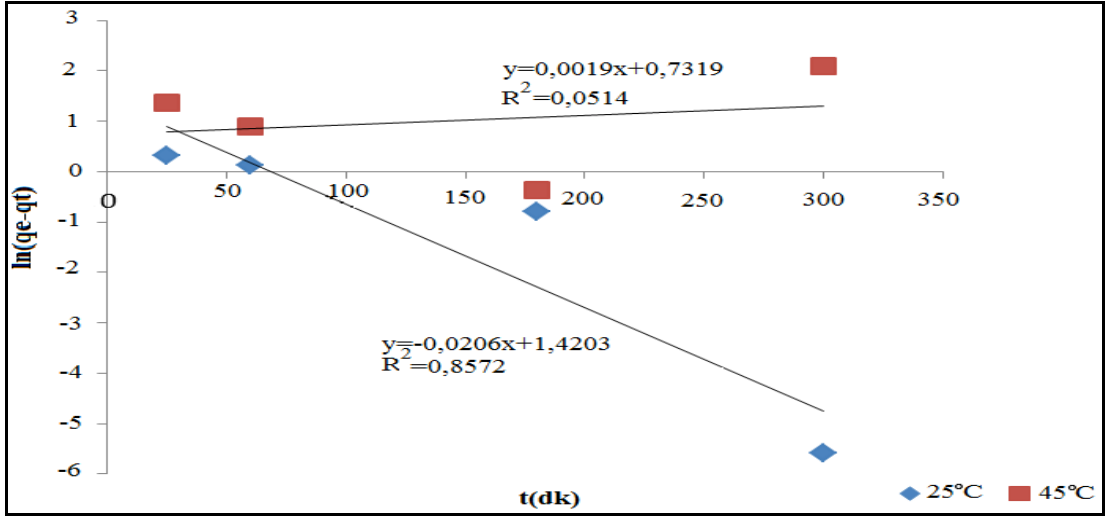
hız sabitleri hesaplanmıştır. Birinci dereceden hız sabiti k_1 ve ikinci dereceden hız sabiti k_2 değerleri farklı konsantrasyonlarda, farklı sıcaklık değerleri için hesaplanmıştır.



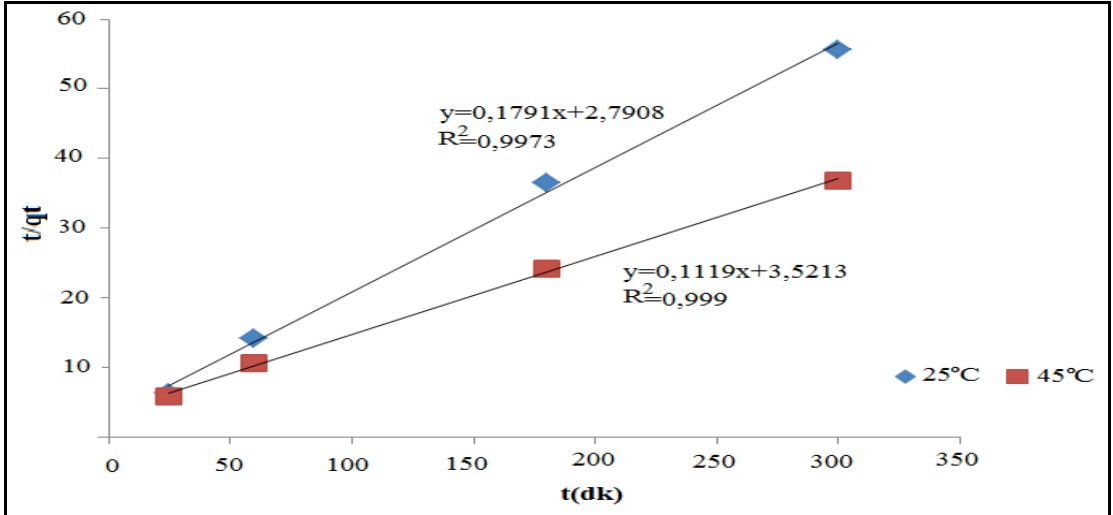
Şekil 8.33 10 ppm başlangıç konsantrasyonu için 1. dereceden adsorpsiyon kinetiği



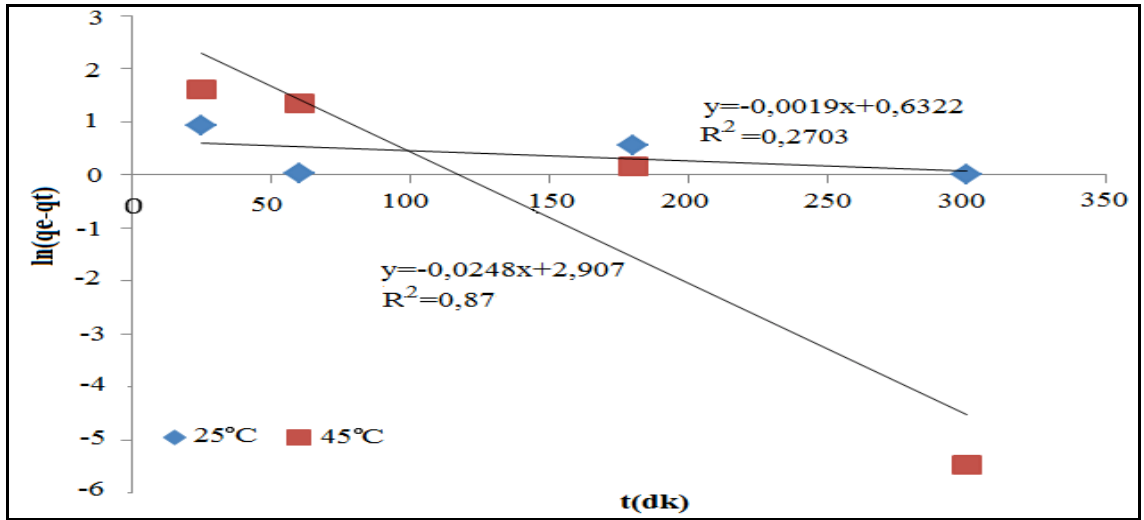
Şekil 8.34 10 ppm başlangıç konsantrasyonu için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği



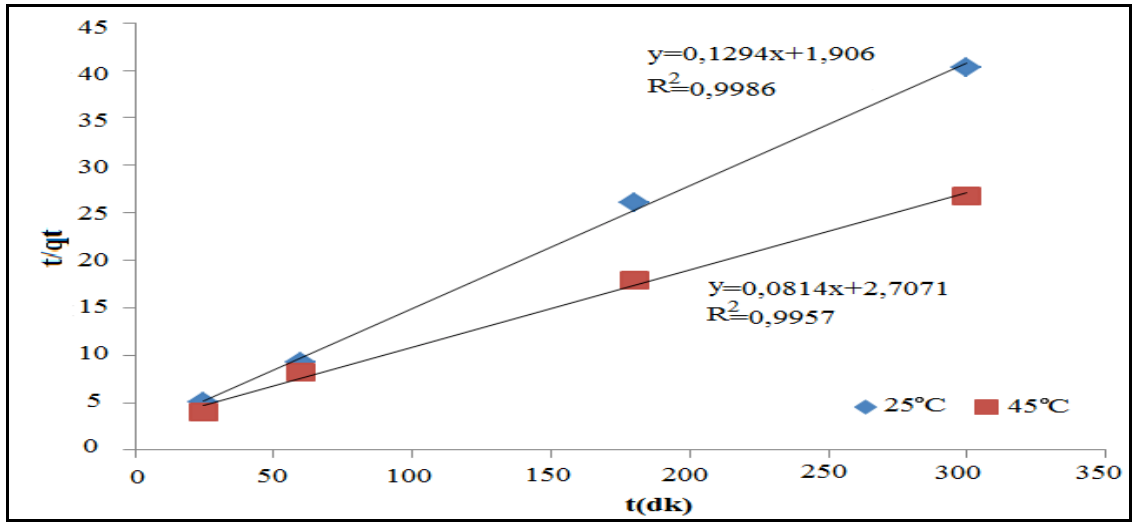
Şekil 8.35 20 ppm başlangıç konsantrasyonu için 1. dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 8.36 20 ppm başlangıç konsantrasyonu için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 8.37 30 ppm başlangıç konsantrasyonu için 1. dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 8.38 30 ppm başlangıç konsantrasyonu için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 8.17 Cd(II) için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden kinetik sabitleri

Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	Sıcaklık (°C)	Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği			İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği		
		k ₁ (g/mg.dk)	q _{e1} (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg.dk)	q _{e2} (mg/g)	R ²
10	25	0.0174	0.87	0.9913	0.0459	3.86	0.9998
	45	0.0213	0.85	0.877	0.0625	4.24	0.9999
20	25	0.0206	4.14	0.8572	0.0036	8.15	0.9973
	45	0.0019	2.08	0.0514	0.0115	5.39	0.999
30	25	0.0019	1.88	0.2703	0.0088	7.45	0.9986
	45	0.0248	18.3	0.87	0.0024	11.22	0.9957

Çizelge 8.17’den görüldüğü gibi 25°C’deki yüksek korelasyon katsayı değerleri (R²) karşılaştırıldığında adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmektedir. Aynı şekilde 45°C için R² değerleri kıyaslandığında da adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 8.18 Cd(II) için hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri

Konsantrasyon aralığı (ppm Cd(II))	q _e (mg/g) deneysel	Birinci dereceden	İkinci dereceden
		q _e (mg/g) teorik	q _e (mg/g) teorik
10	3.930	0.870	3.860
20	8.940	4.140	8.150
30	7.730	1.880	7.450

Cu(II)’de de olduğu gibi R² değerinin yanısıra, Cd(II) için farklı konsantrasyon aralıklarında hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde, reaksiyonun ikinci dereceden kinetik modele daha uyumlu olduğu görülmektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

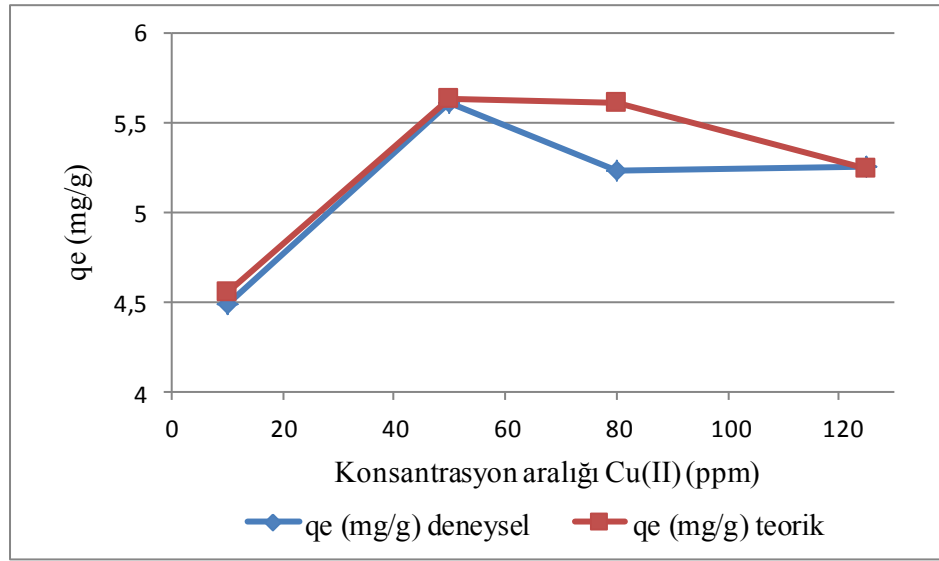
Sonuç olarak bu çalışmada, sulu çözeltilerden ağır bir metal olan Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının organosepiyolit üzerine adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi incelenmiş ve son derece yararlı veriler elde edilmiştir.

- Literatür incelemeleri sonucu seçilen oranlar doğrultusunda, inorganik taşıyıcı olan sepiyolit kili katyonik yüzey aktif madde olan HDTMA-Br ile yüzey modifikasyonu yapılarak adsorplama kapasitesi artırılmış organosepiyolit haline getirilmiştir.
- Üretilen organosepiyolitler, XRD, FT-IR, partikül boyutu dağılımı, BET yüzey alanı ve TG/DTA analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda deneysel olarak üretilen maddenin, yüzey modifikasyonu gerçekleşmiş organosepiyolit olduğu görülmüştür.
- Sepiyolit modifikasyondan önceki ve sonraki hali incelendiğinde, XRD grafiğindeki bazı piklerin şiddetlerinde değişimler gözlenmiştir. Grafik incelendiğinde doğal sepiyolit yapısında bir takım değişimlerin, sepiyolit ve YAM arasındaki bir bağ etkileşiminin meydana geldiğinin kanıtıdır. XRD grafiği değerlendirildiğinde, saf sepiyolit bazal boşluğu 12.04° iken adsorpsiyon deneyleri için seçilen numune olan 1.5 saat 2KMK numunesinde bazal boşluk 12.31° a kadar yükselmiştir.
- Karakterizasyon sonunda YAM katyonlarının yüzeyden itibaren yapıya girmeye başladığı ve sepiyolitteki zayıf bağ suyu ile yer değiştirerek sepiyolit dış yüzeyine adsorplandığı sonucu elde edilmiştir.

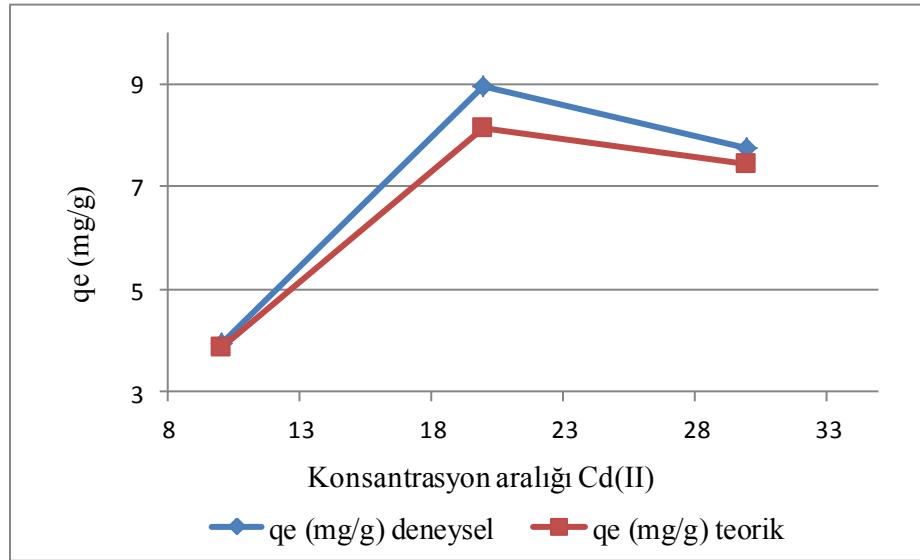
- Organosepiyolitler üzerine adsorplanmamış kısım üzerinden yapılan TOC içerikleri ölçümü sonucunda, yapılan hesaplamalar ile sepiyolit üzerine adsorplanan YAM katyonu %KDK olarak belirlenmiş ve %97.34 olarak bulunmuştur.
- 2KMK durumundaki yüzey alanlarının 1KMK durumundaki yüzey alanlarından daha küçük olması, sepiyolit iç yüzeylerinin daha çok YAM katyonları ile kaplandığını göstermiştir. Saf sepiyolite göre değerlendirme yapıldığında BET yüzey alanlarının azalması modifikasyon prosesinin bir göstergesi olduğunun kanıtıdır.
- Organosepiyolitlerin; partikül boyutları incelendiğinde, YAM'nin ara katmanlara girmesi ve yüzeyi kaplaması sonucunda saf sepiyolite göre daha iri taneciklere sahip olduğu gözlenmiştir.
- FTIR analiziyle de sepiyolit YAM ile modifikasyonu kanıtlanmıştır. 2916.33 cm^{-1} ve 2849.02 cm^{-1} dalga boyundaki titreşimlerin varlığı sadece organosepiyolitlerde vardır. Bu sonuç YAM'nin silika tabakaları arasına girdiğini destekler.
- DTG eğrileri incelendiğinde de YAM'nin yüzeyden itibaren yapıya girmeye başladığı ve sepiyolitteki zayıf bağ suyu ile yer değiştirerek katyonların dış yüzeye adsorplandığı görülmüştür. Bu eğri sonuçlarını diğer tüm karakterizasyon analizleri de desteklemektedir.
- Tüm karakterizasyon çalışması değerlendirildiğinde hem zaman hem maliyet giderleri göz önünde bulundurularak adsorpsiyon deneylerinde çalışmak üzere en uygun adsorban olarak 1.5 saat 2KMK organosepiyoliti seçilmiştir.
- Deneysel olarak üretilen ve karakterizasyon ile tanımlanan organosepiyolit adsorbanı ile atıksulardan Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının giderimi, oda sıcaklığında ve kesikli sistemde çalışılmıştır.
- Her bir metal için pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkileri araştırılmış ve optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir.
- Gerçekleştirilen deneyler sonucunda başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l olan Cu(II) çözeltisi için optimum reaksiyon değerleri; pH 4, temas süresi 60 dakika, adsorban miktarı 0.1 gram, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l olan Pb(II)

çözeltisi için, optimum reaksiyon değerleri; pH 5.5, temas süresi 60 dakika, adsorban miktarı 0.015 gram ve son olarak başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l olan Cd(II) çözeltisi için optimum reaksiyon değerleri; pH 5, temas süresi 180 dakika, adsorban miktarı 0.1 gram olarak bulunmuştur.

- Üç metal için de başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi farklı aralıktaki farklı adsorban miktarlarıyla incelenmiş ve elde edilen sonuçlardan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilip izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı (R^2) değerleri incelendiğinde, Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline daha çok uyduğu görülmüştür. Bu sebeple organosepiyolit adsorbanının metal iyonu gideriminde tek tabakalı adsorpsiyon olduğu sonucu elde edilmiştir. n değerinin 1'den büyük olması da fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterir.
- Adsorplama kapasitesi bakır için; 10-45 ppm aralığında 8.53 mg/g, kurşun için 10-40 ppm arasında 64.10 mg/g olarak ve kadmiyum için 10-50 ppm arasında 6.08 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma sonucunda organosepiyolit için metal seçiciliğinin Pb(II)>Cu(II)>Cd(II) olduğu görülmüştür.
- Modifikasyon sonucu adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.
- Cu(II) ve Cd(II) için yapılan adsorpsiyon kinetik deneyleri sonucu hesaplanan regresyon katsayıları incelendiğinde, her iki metal için de deneysel verilerin, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. İkinci dereceden kinetik modelin k_2 reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde, hem Cu(II) hem Cd(II) için, artan sıcaklıkla beraber k_2 değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.
- Deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde de, reaksiyonun ikinci dereceden kinetik modele daha uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 9.1 ve Şekil 9.2'de de deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 9.1 Cu(II) için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 9.2 Cu(II) için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri

- Bundan sonra yapılacak çalışmalarda sulu çözeltilerin her üç metali de beraber içermesi durumunda organosepiyolit ile ağır metal giderimi konusu incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Türkyılmaz, A., (2005). Sepiyolitin Elektrokinetik Özellikleri ve Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [2] Yılmaz, Y., (2007). Eskişehir Yöresi Sepiyoliti'nin Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [3] Akkuş, B., (2007). Atık Suların Arıtılmasında Uygun Adsorban Seçimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [4] Aksoy, M.S., (2009). Bazı Killer Kullanılarak Atık Sularda Bulunan Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması ve Cevap Yüzeyi Metodu ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [5] Dikmen, U., A., (2008). Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolitin Çinko, Kurşun ve Kadmiyum İçin İyon Değişim Kapasitesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [6] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., (2004). “Metallerin Çevresel Etkileri-I”, Metalurji Dergisi, 137:1-12.
- [7] Güçlü, K., (1999). pH ve Kompleksan Bağımlı Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Modellenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] Argun, M., E., (2007). Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [9] TSE 266, (2005). Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular , TSE, Ankara.
- [10] T.C. Resmi Gazete, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. (25730), 17.02.2005.
- [11] Köksal, S., (2008). Halk Sağlığı Ders Kitabı-Çevre Sağlığı, Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Yayınları, 261: 605-650.
- [12] Sünter, T., A., (2009). İçme ve Kullanma Sularının Arıtılması ve Dezenfeksiyonu, 6.Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi Kongre Kitabı, DAS Yayınları, 425.
- [13] T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (25687), 31.12.2004, 43.

- [14] Arslan, O., (2006). Bakır Sektör Profili, İstanbul Ticaret Odası Kobi ARGE Şubesi, İstanbul.
- [15] DPT, (2006). Dokuzuncu Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No: 2739, Ankara.
- [16] DPT, (2001). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu, Yayın No: 2627, Ankara.
- [17] Başak, İ., (2006), Orijinal ve Yüzeyleri Çeşitli Yöntemlerle Değiştirilmiş Olan Killerin Üzerinde Birkaç Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [18] İleri, R. ve Çakır, G., (2006). Bakır (Cu(II)) iyonlarının sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlap programı ile belirlenmesi, Çev-Kor, 15(59), 8-17
- [19] Nuhoglu, Y., Malkoç, E., Gürses, A. ve Canpolat, N., (2002). "The Removal of Cu(II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*", Bioresource Technology, 85:331-333.
- [20] Fırat, B., (2007). Atık Sulardan Kurşun(II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [21] Temelli, Y., T., (2005). Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] Karacanlı, S., (2011). Haşhaş sapı ile bazı ağır metallerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [23] Alacabey, İ., (2006). Bazı Ağır Metallerin (Kobalt, Krom, Kadmiyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları, Yüksek Lisans tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [24] Artan, O., R., (2007). Ağır Metal İçeren Atık Suların İleri Arıtımında Su Mercimeği (Lemna SP.) Bitkisinin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [25] Kılıç, M., (2009). *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [26] Balkan, R., (2006). Bentonit, Kaolin ve Sepiyolit'in Bazı Organik Molekülleri Absorplamasının Infrared İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [27] Demir, E., (2008). Isıl İşlemin Bir Bentonitin Katyon Değiştirme Kapasitesi, Adsorpsiyonu Gözenekliliği, Yüzey Alanı ve Yüzey Asitliği Gibi Bazı Fizikokimyasal Özelliklerine Etkisi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [28] Öncü, M., E., (2006). Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- [29] Korkmaz, E., (2008). Eskişehir Yöresi Sepiyoliti'nin Zeta Potansiyellerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [30] Chen, H., Zheng, M., Sun, H ve Jia, Q., (2007). "Characterization and properties of sepiolite/ polyurethane nanocomposites", Materials Science and Engineering A:445-446, 725-730.
- [31] Gölcür, N., (2007). Sulu Çözeltilerdeki Demir-Siyanür Kompleksinin Sepiyolit ile Absorplanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [32] Sabah, E. ve Çelik., M.S., (2006). Atık Sulardaki Kirleticilerin Sepiyolit ile uzaklaştırılması, Kil Bilim ve Teknoloji Dergisi, 1(1):55-72.
- [33] Sabah, E. ve Çelik M.S., (1999). Sepiyolit: Özellikleri ve Kullanım Alanları, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- [34] Tekin, G., (2004). Perlit ve Sepiyolit'in Amonyumheptamolibdat ile Modifikasyonu ve Elektrokinetik özellikleri, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6:2.
- [35] Ateş, Y., (2009). Farklı Kil Yüzeylerine Çeşitli Polimerlerin Adsorpsiyonu ve Yüzey Özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [36] Berkan, P., (2010). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [37] Ersever, G., (2009). Sepiyolitten Nem Alıcı (Desikant) Kil Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.
- [38] Baykut, S. ve Biran, M., (1995). Yüzey Aktif Maddelerin Fizikokimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları.
- [39] Batıgöç, Ç., (2010). Yüzey Aktif Maddelerin Etkileşimlerinin ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [40] Çeltikli, O., D., (2013). Anyonik ve Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Toprak Ortamında Parçalanabilirliklerinin Tarla Koşullarında Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- [41] Taner, T., (2006). Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktantlar ile C.I. Reaktif Orange 16 Etkileşimi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [42] Hamutçu, U., (2010). Laboratuarda Geliştirilen Bir Organokilin Mukavemet Özelliklerinin Deneysel Olarak Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [43] Lee, S.Y., Kim, S.J., Chung, S.Y. ve Jeong, C.H. (2004). "Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays", Chemosphere, 55,:781-785.
- [44] Jaynes, W.F. ve Vance, G.F., (1999). "Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene(BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations", Clays and Clay Minerals, 47(3): 358-365.

- [45] Fu, X.A. ve Qutubuddin, S. (2005). "Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites", J. Colloid Interface Science, 283:373-379.
- [46] Armağan, B., Turan, M. ve Çelik, S.M., (2003). Modifiye Sepiyolit ve Zeolitin Tekstil Endüstrisi Atıksularında Adsorbant Olarak Kullanılması: Karşılaştırmalı Değerlendirme, Beşinci Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Ankara.
- [47] Paiva, L.B., Morales, A.R. ve Díaz, F.R.V, (2008). "Organoclays: Properties, preparation and applications," Applied Clay Science, 42: 8-24.
- [48] Lazarevića, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D. ve Petrović, R., (2007). "Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites", Applied Clay Science, 37:47–57.
- [49] Alkan, M., Tekin, G. ve Namli, H., (2005). "FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes", Microporous and Mesoporous Materials, 84:75–83.
- [50] Lemic' J., Tomašević' M., Anović' C., Djurić'ic' M. ve Stanic T., (2005). "Surface modification of sepiolite with quaternary amines", Journal of Colloid and Interface Science, 292:11–19.
- [51] Akyüz, S., Akyüz, T. ve Davies, J. E. D., (1993). "An FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption of benzidine by sepiolite from Eskischir (Turkey)", J. Mol. Struct, 293:279-282.
- [52] Marchowich, D.S., Nir, Y. ve Chen, (2004). "Fluridone adsorption-desorption on organo-clays", Applied Clay Science, 24:167-175.
- [53] Li, Z., Willms, C.A. ve Kniola, K. (2003). "Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite", Clays and Clay Minerals, 51:445-451.
- [54] Özcan, A., Şahin, M., ve Özcan, A.S., (2005). "Adsorption of nitrate onto sepiolite and surfactant –modified sepiolite", Adsorption Science and Technology, 23 (4), 323-333.
- [55] Gürses, A., Karaca, S., Açikyildiz, M., Ejder, Korucu, M., (2009). "Thermodynamics and mechanism of cetyltrimethylammonium adsorption onto clayey soil from aqueous solutions", Chemical Engineering Journal, 147: 194-201.
- [56] Akyuz, S. ve Akyuz, T., (2005). "Study on the interaction of nicotinamide with sepiolite, loughlinite and palygorskite by IR spectroscopy", Journal of Molecular Structure, 74:47–52.
- [57] Sabah, E., Turan, M. ve Çelik, M.S., (2002). "Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites", Water Research, 36:3957– 3964.
- [58] Yıldız, N., (2004). Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenasyonu , Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri.
- [59] Küncek, İ., (2007). Ultrasonik İşlem İle Sepiyolit Mineralinin Sulu Ortamdan Ağır Metal ve Boyarmadde Gideriminde Adsorbent Olarak Kullanımının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [60] Sarıkaya, Y., (1993). Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 6. Baskı, Ankara.

- [61] İmamoğlu, M., (1996). Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu (II) ve Cd (II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [62] Dönmez, R., (2006). Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- [63] Tok, S., (2009). Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] Tarım, E., (2011). Kitosan ile Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [65] Uzun, P., (2013). Yüzey Aktif Maddeler İle Modifiye Edilen Klinoptilolitin Atık Sulardan Hekzavalent Krom Gideriminde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [66] Kanat, E., E., (2013). Yeni Organofilik Montmorillonitlerin Boyarmadde Uzaklaştırılmasında Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [67] Atalay, E. (2011), “Bentonit-Magnetit Kompozitlerinin Kurşun (II) ve Bakır (II) Adsorpsiyonunda Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [68] Bektaş, N., (2009). Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [69] Kabaş, N., G., (2007). Modifiye Edilmiş Pomza ile Ağır Metal Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [70] Yurtseven, B., (2011). Kuartetner Amin Bileşikleri ile Modifiye Edilen Klinoptilolitin Cr(VI) Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [71] Toprakezer, F., (2009). Nanokompozit Sentezinde Kullanılacak Na-Bentonit Kilinin Saflaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [72] Marshall, W. E., Wartelle, L. H., Boler, D. E., Johns, M. M. ve Toles, C. A., (1999). “Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid”, *Bioresource Technology*, 69:263-268.
- [73] Yıldız, N., Gönülşen, R. ve Çalımlı, A., (2006). Tek ve çift katyonlu organobentonitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi*, KİBİTED 1 (2):21-33.
- [74] Li, Z., Yuansheng, D. ve Hanlie, H., (2008). “Transport of micelles of cationic surfactants through clinoptilolite zeolite”, *Microporous and Mesoporous Materials* 116:473–477.
- [75] Li Z. ve Bowman R. S., (1997). “Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite”, *Environmental Science&Technology* 31:2407-2412.
- [76] Sabah E. ve Çelik M. S., (1999). Sepiyolit:Özellikleri ve Kullanım Alanları, 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

- [77] He, H., Frost, R., Bostrom, T., Loc Duong, P., Yang, D., Xi, Y. ve Klopogge J.T., (2006). "Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading", *Applied Clay Science* 31:262-271.
- [78] Xiao, W., Zhan, M. ve Li, Z., (2003). "Organically modifying and modeling analysis of montmorillonites", *Materials and Design* 24:455-462.
- [79] Yang, L., Jiang, L., Zhou, Z., Chen, Y. ve Wang, X., (2002). "The sedimentation capabilities of hexadecyltrimethylammonium-modified montmorillonites", *Chemosphere* 48:461-466.
- [80] Ramasamy, V., Ponnusamy, V. , Sabari, S., Anishia, R., S. ve Gomathi, S.S., (2009). "Effect of grinding on the crystal structure of recently excavated dolomite", *Indian Journal of Pure&Applied Physics*, Vol. 47:586-591.
- [81] Snyder, R. W. ve Painter, P. C., "Characterization of Oil Shale by FTIR Spectroscopy, Department of polymer", Pennsylvania University.
- [82] Ji, J., , Ge, Y., Balsam, W., Damuth, J. ve Chen, J., (2009). "Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308", *Marine Geology*, 258:60-68.
- [83] Özcan, A., Öncü, E. M. ve Özcan, A.S., (2006). "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, B129:244-252.
- [84] Tartaglione, G., Tabuani, D. ve Camino, G., (2008). "Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite", *Microporous and mesoporous Materials* 107:161-168.
- [85] Turan, B., (2009). Bazı organik kirliliklerin Yüzey Aktif Madde Modifiye Edilmiş Killerle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [86] Erdem, B., Özcan, A.S. ve Özcan, A., (2010). "Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran", *Surface and Interface Analysis*, 42:1351-1356.
- [87] Yıldız, N., Köroğlu, F. ve Çalimli, A., (2006). HDTMA-Bentonitinin Sentez ve Karakterizasyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, Vol:19:2.
- [88] Oruçoğlu, E. ve Hacıyakupoğlu, S., (2010). Organo-bentonitler ve karakterizasyonlarında kullanılan yöntemler, *Kibited* 1(4)-G21-G37.
- [89] Doğan, M., Alkan, M., Namlı, H., Demirbaş, Ö., Turan, P., Turhan, Y. ve Türkyılmaz, A., (2007). Modifiye Edilmiş Sepiyolit Örnekleri İle Sulu Çözeltilerden Metal İyonlarının Giderimi, TÜBİTAK Projesi, Proje No:TBAG-2455(104T067).
- [90] Özcan, A. S. ve Özcan A., (2005). "Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, B125:252-259.
- [91] Rožic, D. M., Šipušić, I., Sekovanić, L. , Miljanić, S., C' urković, L. ve Hrenović, J., (2009). "Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations", *Journal of Colloid and Interface Science*, 331:295-301.

- [92] Lee, S., Y. ve Kim, S., J.,(2002). “Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite”, *Applied Clay Science*, 22:55-63.
- [93] Vatansever, A., (2009). Reşadiye Bentonitinden Organofilik Bentonit Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [94] Oruçoğlu, E. ve Hacıyakupoğlu, S., (2010). Organo-bentonitler ve karakterizasyonlarında kullanılan yöntemler, *Kibited* 1(4)-G21-G37.
- [95] Shen, W., He, H., Zhu, J., Yuan, P., Ma, Y. ve Liang, X., (2009). “Preparation and characterization of 3-aminopropyl- triethoxysilane grafted montmorillonite and acid-activated montmorillonite”, *Chinese Science Bulletin*, 54/2:265-271.
- [96] Tekin, V., O., (2007). Eş-Anlı Polimerizasyon ile Kil Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [97] Zidelkheir, B. ve Abdelgoad , M., (2008). “Effect of surfactant agent upon the structure of montmorillonite”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 94/1:181-187.
- [98] Gladysz-Plaska, A., Majdan, M., Pikus, S. ve Sternik, D., (2011). “Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA”, *Chemical Engineering Journal* 179:140-150.
- [99] Zhou, Q., Frost, R. L., He, H. ve Xi, Y., (2007). “Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay-The XRD and TG study”, *Journal of Colloid and Interface Science* 307:50-55.
- [100] Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namlı, H., Turan, P. ve Demirbaş, Ö., (2008). “Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption”, *Desalination* 230:248-268.
- [101] Meyer , K.S. ve Speyer, R.F., (2003). *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.2:261-306.
- [102] Xue, X., Yuan, S., Xing, L., Chen, Z., He, B. ve Chen, Y., (2011). “Porous Co₃O₄ nanoneedle arrays growing directly on copper foils and their ultrafast charging/discharging as lithium-ion battery anodes”, *Chemical Communications*, 47:4718-4720.
- [103] Eren, E., (2008). “Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey”, *Journal of Hazardous Materials*, 159:235-244.
- [104] Balcı, B., (2007). Atıksulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [105] Aşkın, S., (2007). Orijinal ve DTMA Modifiye Eskişehir-Mihalıççık Kili ile Sulu Çözeltilerden Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [106] Ulupınar, E., (2007). Kurşunun Toprakta Adsorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [107] Güney, G. ve Yapar, S., (2010). Bakır İyonlarının Organokil Kullanılarak Uzaklaştırılması, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.

- [108] Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Namlı, H. ve Turan, P., (2007). “Elektrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane”, *Journal of Hazardous Materials*, 149:650-656.
- [109] Uslu, G., (1999). Kadmiyum (II), Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının R. arrhizus’un Üreme Kinetiğine Etkisi ve Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [110] Xu, D., Tan, X., Chen, C.L. ve Wang, X.K., (2008). “Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution to MX-80 Bentonite: Effect of pH, Ionic Strength, Foreign Ions and Temperature, Institute of Plasma Physics”, *Applied Clay Science*, 41:37-46.
- [111] Fonseca, M., Oliveira, M., Arakaki, L., (2006), “Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral”, *Journal of Hazardous Materials*, B137:288–292.
- [112] Sürmeli, G., (2010). Modifiye Edici Organik Bileşikler İmmobilize-Bentonit Kullanılarak Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hilal MEŞECİKLİ CANSEV
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul/1985
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : hilalmesecikli@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009-2014
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004-2009
Lise	Fen Bilimleri	Eyüp Otakçılar Lisesi (YDA)	1999-2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014	Biofarma İlaç San.Tic.A.Ş. (AR-GE)	Araştırmacı
2012	World Medicine İlaç San.Tic.A.Ş. (KKL)	Uzman Yardımcısı