

**FTALHİDRAZİT-İMMOBİLİZE-BENTONİT
KULLANILARAK AĞIR METALLERİN
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Seval TURHAN
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ocak-2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Seval TURHAN'ın "**Ftalhidrazit-İmmobilize-Bentonit Kullanılarak Ağır Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi**" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 28/12/2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN
Üye	: Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN
Üye	: Yard. Doç. Dr. MERYEM SAKIZCI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FTALHİDRAZİT-İMMOBİLİZE-BENTONİT KULLANILARAK AĞIR METALLERİN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Seval TURHAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Adnan ÖZCAN
2009, 91 sayfa

Bu çalışmada, organik bir bileşik olan ftalhidrazit, doğal bentonite immobilize edilmiş ve immobilizasyonun gerçekleşip-gerçekleşmediği FTIR spektroskopik ve termal analiz yöntemleri kullanılarak test edilmiştir. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyon değerine ulaşabilmek için pH çalışmaları 1-5,5 aralığında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için deneysel verilere Lagergren-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece, Elovich kinetik ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Kinetik modellerin validasyonu kantitatif olarak normalleştirilmiş standart sapma değerleri ($\% q$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon olayını anlayabilmek için izoterm çalışmaları da yapılmıştır. Ayrıca ftalhidrazit-immobilize-bentonitin, Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonları için tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi için desorpsiyon çalışmaları da yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, Pb^{+2} iyonları için doğal bentonitin; Cu^{+2} iyonları için ise ftalhidrazit-immobilize-bentonitin daha iyi adsorban olduğu kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Ağır metaller, Bentonit, İzoterm, Kinetik, Ftalhidrazit-immobilize-bentonit.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****THE INVESTIGATION OF HEAVY METALS ADSORPTION BY USING
PHTHALHYDRAZIDE-IMMOBILIZED-BENTONITE****Seval TURHAN****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Adnan ÖZCAN
2009, 91 pages**

In this study, phthalhydrazide, which was an organic compound, was immobilized onto natural bentonite. The immobilization of phthalhydrazide was tested by using FTIR spectroscopic and thermal analysis techniques. pH experiments were carried out between 1 and 5.5 in order to determine the maximum adsorption capacities of natural bentonite and phthalhydrazide-immobilized-bentonite for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions. To determine the adsorption kinetics Lagergren-first-order, pseudo-second-order, Elovich kinetics and intraparticle diffusion models were applied to the experimental data. The pseudo-second-order kinetic model was able to provide the best description for the adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions onto natural bentonite and phthalhydrazide-immobilized-bentonite. The validity of the pseudo-second-order kinetic model in this study was quantitatively performed by using normalized standard deviation ($\Delta q\%$). The isotherm studies were also done to understand the adsorption phenomenon. Beside, to determine the reusability of phthalhydrazide-immobilized-bentonite for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions, desorption studies were performed. The obtained results indicate that natural bentonite was a more suitable adsorbent than phthalhydrazide-immobilized-bentonite for Pb^{2+} ions, whereas phthalhydrazide-immobilized-bentonite was a respectable adsorbent for Cu^{2+} ions.

Keywords: Adsorption, Heavy metals, Bentonite, Isotherm, Kinetics, Phthalhydrazide-immobilized-bentonite

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamda bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak her konuda yardımlarını esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm ve fikirlerinden yararlandığım Doç. Dr. Safa ÖZCAN'a,

Çalışmalarım süresince Bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Rıdvan SAY'a,

Bu zamana kadar emeği geçen tüm değerli hocalarıma,

Tez çalışmam süresince kendi teziyle uğraştığı halde birde benimle uğraşan, ihtiyaç duyduğum her konuda yanımda olan sevgili arkadaşım Burcu ERDEM'e,

Laboratuvar çalışmalarım süresince iyi-kötü her anı paylaştığım arkadaşım Gözde SÜRMEİ'ye,

Hayata atılırken çizmeye çalıştığım yolda, hep doğruyu gösterdiği ve hep destek olduğu için sevgili amcam, Yaşar TURHAN ve eşi Asiye TURHAN'a,

Lise yıllarımdan bugüne kadar hayatımın her anında yanımda olan sevgili arkadaşlarım Firdevs Şenev DEMİR ve eşi Kazım DEMİR'e,

Çalışmalarım sırasında her zaman yanımda oldukları için Araş. Grv. Sultan Funda EKTİ DAL, Şule KÖKTEN ve Araş. Grv. Özer GÖK başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma ve aileme çok teşekkür ederim.

Sevgi ve Saygılarımla

Seval TURHAN

Aralık 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. AĞIR METALLER	3
2.1. Ağır Metallerin Sınır Değerleri	3
2.2. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması	4
2.3. Ağır Metalleri Uzaklaştırma Yöntemleri	5
2.3.1. Kimyasal çöktürme	5
2.3.2. İyon değişimi	6
2.3.3. Ultrafiltrasyon	6
2.3.4. Ters osmoz	6
2.3.5. Elektrodializ	6
2.3.6. Biyosorpsiyon	6
2.3.7. Adsorpsiyon	7
2.4. Bakır	7
2.4.1. Bakırın kullanım alanları, çevre ve sağlık üzerine etkileri	7
2.5. Kurşun	8
2.5.1. Kurşunun kullanım alanları, çevre ve sağlık üzerine etkileri	8

3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI	10
3.1. Adsorpsiyon Kuramı	10
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	11
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	12
3.1.3. Değişim (exchange) adsorpsiyonu	12
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	12
3.3. Adsorpsiyon Mekanizmaları	15
3.3.1. İyon değişim mekanizması	15
3.3.2. Kompleks oluşum mekanizması	15
3.3.3. Yüzeyde adsorpsiyon mekanizması	15
3.3.4. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)	16
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği	16
3.4.1. Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	17
3.4.2. Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	18
3.4.3. Elovich kinetik modeli	18
3.4.4. Partikül içi difüzyon modeli	19
3.4.5. Kinetik modellerin validasyonu	19
3.5. Adsorpsiyon İzotermi	19
3.5.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	20
3.5.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	21
3.5.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi	22
3.5.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi	23
3.6. Adsorpsiyonun Uygulamaları	24
3.7. Adsorbanların Sınıflandırılması	25
3.7.1. Yaygın adsorbanlar	26
3.7.2. Sentetik adsorbanlar	28
3.7.3. Modifiye edilmiş adsorbanlar	28
3.8. Mineral Kökenli Adsorbanlar	31
3.8.1. Killer	32
3.8.1.1. Kil tabakalarının düzenlenmesi	32
3.8.1.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması	34

3.8.1.3. Bentonit	35
4. DENEYSEL BÖLÜM	39
4.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
4.2.1. Ftalhidrazit	39
4.1.1.1. Ftalhidrazitin özellikleri	39
4.3. Deneyleerde Kullanılan Adsorbanlar	40
4.4. Kullanılan Adsorbanların Hazırlanması	41
4.5. Standart Çözeltilerin Hazırlanması	41
4.6. Adsorpsiyon Deneyleerinin Yapılışı	42
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
5.1. Kullanılan Adsorbanların Karakterizasyonu	44
5.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	49
5.2.1. Cu ⁺² iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi	49
5.2.2. Pb ⁺² iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi	50
5.3. Kinetik Çalışmalar	51
5.3.1. Cu ⁺² iyonlarının adsorpsiyon kinetiği	51
5.3.1.1. Cu ⁺² iyonları adsorpsiyonu için Lagergren- birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	54
5.3.1.2. Cu ⁺² iyonları adsorpsiyonu için yalancı-ikinci- dereceden adsorpsiyon kinetiği	57
5.3.1.3. Cu ⁺² iyonları adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli	61
5.3.1.4. Cu ⁺² iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli	63
5.3.2. Pb ⁺² iyonlarının adsorpsiyon kinetiği	66
5.3.2.1. Pb ⁺² iyonları adsorpsiyonu için Lagergren-birinci- dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	69
5.3.2.2. Pb ⁺² iyonları adsorpsiyonu için yalancı-ikinci- dereceden adsorpsiyon kinetiği	72

5.3.2.3. Pb ⁺² iyonları adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli	76
5.3.2.4. Pb ⁺² iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli	78
5.4. Cu ⁺² ve Pb ⁺² İyonları Adsorpsiyonu için İzoterm Çalışmaları	81
5.5. Desorpsiyon Çalışmaları	83
5.5.1. Cu ⁺² iyonları için desorpsiyon çalışmaları	83
5.5.2. Pb ⁺² iyonları için desorpsiyon çalışmaları	84
KAYNAKLAR	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Adsorpsiyon olayı	10
3.2. BET izotermde tabakaların gösterimi	22
3.3. $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-4}$ tetrahedral tabakası: (a) yukarıdan görünümü, (b) yandan görünümü, (c) silika-oksijen tetrahedralinde bağlanmaların gösterimi: (O) Oksijen atomu, (•) Silisyum atomu	33
3.4. Oktahedral tabaka: (a) yukarıdan görünümü { gibbsit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ }, (b) yukarıdan görünümü { burisit $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ }, (c) yandan görünümü	34
3.5. Bentonitin yapısı	36
4.1. Ftalhidrazidin tautomerik dengedeki formları: Keto-keto (2,3-dihidroftalazin-1,4-dion), keto-enol (4-hidroksi-[2H]-ftalazin-on) ve enol-enol (ftalazin-1,4-diol)	40
4.2. Ftalhidrazitin keto-enol tautomerinin olası hidrojen bağlarının gösterimi	40
5.1. Doğal bentonitin FTIR spektrumu	45
5.2. Ftalhidrazit-immobilize-bentonitin FTIR spektrumu	46
5.3. Doğal bentonitin TG ve DTG eğrileri	48
5.4. Ftalhidrazitin TG ve DTG eğrileri	48
5.5. Ftalhidrazit-immobilize-bentonitin TG ve DTG eğrileri	49
5.6. Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorpsiyonunun pH ile değişimi	50
5.7. Pb^{+2} iyonlarının doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorpsiyonunun pH ile değişimi	51
5.8. Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	52
5.9. Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	52
5.10. Farklı derişimlerde Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	53

5.11. Farklı derişimlerde Cu^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	53
5.12. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	55
5.13. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	55
5.14. Farklı derişimlerdeki Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	56
5.15. Farklı derişimlerdeki Cu^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	56
5.16. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	58
5.17. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	58
5.18. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	59
5.19. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	59
5.20. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	61
5.21. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	61
5.22. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	62
5.23. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	62
5.24. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	64
5.25. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	64
5.26. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	65

5.27. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	65
5.28. Farklı sıcaklıklarda Pb^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	67
5.29. Farklı sıcaklıklarda Pb^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	67
5.30. Farklı derişimlerde Pb^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	68
5.31. Farklı derişimlerde Pb^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	69
5.32. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	70
5.33. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	70
5.34. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	71
5.35. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	71
5.36. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	73
5.37. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	73
5.38. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	74
5.39. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	74
5.40. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	76
5.41. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	76
5.42. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	77

5.43. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	77
5.44. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	79
5.45. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	79
5.46. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	80
5.47. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon	80
5.48. Ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyon izotermleri	82
5.49. Ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyon izotermleri	82
5.50. Cu^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında ftalhidrazit-immobilize-bentonitin tekrar kullanılabilirliği	83
5.51. Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında ftalhidrazit-immobilize-bentonitin tekrar kullanılabilirliği	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Deşarj limit değerleri	3
2.2. Ülkemiz için kıta içi yüzeysel suların kalitelerine göre yapılan sınıflamada bazı ağır metallerin parametreleri ve değerleri	4
2.3. Çeşitli endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan ağır metal türleri	5
3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	11
3.2. Adsorpsiyonun uygun olup olmadığını anlamak için R_L değerleri	21
3.3. Adsorbanların sınıflandırılması	26
3.4. Mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması	32
3.5. Kil minerallerinin sınıflandırılması	34
4.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	39
5.1. Bentonitin kimyasal bileşimi	44
5.2. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri	57
5.3. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri	60
5.4. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için Elovich kinetik verileri	63
5.5. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan partikül içi difüzyon verileri	66
5.6. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri	72
5.7. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri	75
5.8. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için Elovich kinetik verileri	78
5.9. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri	81

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
μ	Mikron
BET	Brunauer-Emmett-Teller
D-R	Dubinin-Radushkevich
KDK	Kasyon Değişim Kapasitesi (mek/100 g)
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
C_e	Çözünmüş maddenin denge derişimi (mg L^{-1})
K_L	Langmuir adsorpsiyon sabiti (L mg^{-1})
q_m	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg g^{-1})
R_L	Ayırma faktörü
β	Adsorplananın 1 molü başına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit
ε	Polanyi potansiyeli
t	Süre (dk)
k_1	Lagergren-birinci-dereceden hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
q_e	Dengede adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
q_t	Herhangi bir zamandaki adsorplanmış olan madde miktarı (mg g^{-1})
q_2	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
k_p	Partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$)
α	başlangıç adsorpsiyon hızı ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$)
β	Yüzey alanının büyüklüğü ve aktivasyon enerjisi ile ilişkilendirilmiş parametre (g mg^{-1})
$\% \Delta q$	Normalleştirilmiş standart sapma
q_{den}	Deneysel olarak elde edilen adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
q_{hes}	Kinetik modelden hesaplanan adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
K_F	Freundlich sabiti ($\text{g}^{-1} \text{dm}^{-3}$)
n	Freundlich sabiti (birimsiz)

C	Çözünmüş maddenin denge derişimi
P/P_0	Bağıl denge basıncı
P_0	Doygun buhar basıncı
C/C_0	Bağıl denge derişimi
C_0	Doygun çözeltinin derişimi

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Kirliliğe neden olan ağır metal iyonlarının ekolojik çevreye zarar vermeyecek şekilde giderilmesi ve çevreye yeniden kazandırılması amacıyla sayısız bilimsel araştırma ve inceleme yapılmakta ve bu amaçla çok sayıda değişik analitik yöntem araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran filtrasyonu, adsorpsiyon, elektroliz ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanı adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon yönteminde çok çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanlarda aranan en önemli özellikler; yüksek seçicilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek ömre sahip olma, ucuz, bulunmasının kolay olması vb.'dir. Literatürde oldukça fazla sayıda test edilmiş adsorban vardır. Bu adsorbanlar arasında; aktif karbon [1], metal oksitler, killer [2-5], iyon değiştirici reçineler [6], bitkisel ve hayvansal kökenli atıklar [7] ve çeşitli destek maddeleri üzerine tutturulmuş şelat yapıcı maddeler [8,9] sayılabilir. Çevresel kirlilikleri gidermek amacıyla test edilen birçok adsorbanın kullanılabilirliğinin belirlenmesi ve/veya varolan adsorpsiyon kapasitesinin artırılması konusunda literatürde yapılmış ve yapılmakta olan çok sayıda araştırma bulunmaktadır [1-9].

Son yıllarda araştırmacılar atıksuların adsorpsiyonuna dayalı arıtma işlemlerinde ekonomik ve sağlığa zararsız olan adsorban kullanımı ile ilgili araştırmalar yapmaktadırlar. Ağır metaller, organik pigmentler ve radyoaktif elementler gibi bazı kimyasalların adsorpsiyonunda killer adsorban olarak çalışılan materyallerden biridir. Bu adsorbanın; ucuz olması, bol miktarda doğada bulunabilmesi, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanılabilmesi gibi özellikleri bunların adsorpsiyon işlemlerinde kullanımını cazip hale getirmektedir.

Bu çalışmada, adsorban olarak doğal bir kil türü olan bentonit kullanılmıştır. Ftalhidrazitin doğal bentonite immobilizasyonundan elde edilen fthalhidrazit-immobilize-bentonitin Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının giderilmesindeki adsorpsiyon yeteneği araştırılmış ve elde edilen sonuçlar doğal bentonit için bulunan değerler ile karşılaştırılmıştır. Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit ve fthalhidrazit-immobilize-bentonit ile gideriminden elde edilen değerler ile izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalara ek olarak Pb^{+2} ve Cu^{+2}

iyonlarının giderilmesinde ftalhidrazit-immobilize-bentonitin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için desorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, kullanılan doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonitin Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır. İmmobilizasyon sonucu elde edilen ftalhidrazit-immobilize-bentonitin, özellikle Cu^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorplama yeteneğini önemli derecede arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu artış, ftalhidrazitin doğal bentonite immobilizasyonu sonucu elde edilen ftalhidrazit-immobilize-bentonitin yüzeyinde metal yakalama özelliğine sahip azot ve oksijen atomu bulundurmasından kaynaklanmaktadır, çünkü azot atomu içeren şelat yapıcı ligandlar, ligand üzerindeki elektronlar ile koordine kovalent bağ türü etkileşimlerle geçiş metal iyonlarını bağlama özelliğine sahiptir.

2. AĞIR METALLER

Fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g cm^{-3} 'den daha yüksek olan metaller "**ağır metal**" olarak tanımlanır. Atomik kütlesi 63,5 ile 200,6 arasında değişen elementlerdir. Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Kimyasal anlamda çok kolay bozulmaz ve yok olmazlar. İnsan yapısına eser miktarlarda; besin zinciri, içme suyu ve hava yolu ile girebilirler. Zehir etkisi gösteren metaller, suda düşük derişimlerde bulunmaları durumunda bile, insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara ve ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarları bile toksik etki yapabilen metaller arasında en önemli grubu; Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Se, Ni, V ve Zn elementleri oluşturmaktadır. Bu elementlerin toksik etkileri olabileceği gibi, canlı organizmada birikmeye eğilimli olduklarından, canlı yaşamı için de oldukça tehlikeli olabilirler.

2.1. Ağır Metallerin Sınır Değerleri

Ağır metallerin belli bir limit değerden fazla olması durumunda bazı zararlı etkileri olacağı açıktır. Dünyada pek çok ülkede ağır metaller için oldukça farklı deşarj limit değerleri bulunmaktadır. Bunlarla ilgili veriler Çizelge 2.1'de özetlenmektedir [10].

Çizelge 2.1. Deşarj limit değerleri

Ağır metal	EPA (mg L^{-1})	EPD Hong Kong (mg L^{-1})	PCD Tayland (mg L^{-1})
Cr(VI)	0,05	0,05-2	0,25
Cr(III)	0,1	–	0,75
Zn(II)	1	0,6-5	5
Cu(II)	0,25	0,05-4	2
Cd(II)	0,01	0,001-0,2	0,03
Ni(II)	0,2	0,1-4	1
Pb(II)	0,015	–	–

Ülkemiz için geçerli olan "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği"nde, kıta içi su kaynakları ile atıksuların organik, inorganik, fiziksel ve kimyasal parametrelerinin sınır değerleri belirtilmiştir [11] (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Ülkemiz için kıta içi yüzeysel suların kalitelerine göre yapılan sınıflamada bazı ağır metallerin parametreleri ve değerleri

Su kalite parametreleri	Su kalite sınıfları			
	I Yüksek kaliteli su	II Az kirlenmiş su	III Kirlenmiş su	IV Çok kirlenmiş su
Civa ($\mu\text{gHg L}^{-1}$)	0,1	0,5	2	>2
Kadmiyum ($\mu\text{gCd L}^{-1}$)	3	5	10	>10
Kurşun ($\mu\text{gPb L}^{-1}$)	10	20	50	>50
Bakır ($\mu\text{gCu L}^{-1}$)	20	50	200	>200
Nikel ($\mu\text{gNi L}^{-1}$)	20	50	200	>200
Çinko ($\mu\text{gZn L}^{-1}$)	200	500	2000	>2000

2.2. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması

Ağır metaller çok çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmektedirler. Bu kaynaklar içerisinde ilk sırayı insanoğlunun yaptığı gündelik faaliyetler almaktadır. Madencilik işlemleri, sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren katı yakıtların çok miktarda tüketilmesi, egsoz emisyonları, endüstriyel ve evsel atıklar ağır metal kirliliğinin ciddi boyutlara ulaşmasının temel nedenleri olarak sıralanabilirler. Kirlenme sonucu toprakta yer alan ağır metaller asit yağmurlarının toprağa ulaşması sonucu çözünerek ırmak, göl ve yeraltı sularına karışmaktadır.

Ağır metallerin çevreye yayılmasında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler arasında; çimento üretimi, demir-çelik endüstri, termik santraller, cam endüstrisi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri sayılabilir [12]. Genel olarak endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan ağır metal türleri Çizelge 2.3'de özetlenmektedir.

Çizelge 2.3. Çeşitli endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan ağır metal türleri

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-çelik	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

2.3. Ağır Metalleri Uzaklaştırma Yöntemleri

Endüstride çeşitli alanlarda kullanılan ağır metaller, atıksular şeklinde kirletici emisyonlarla çevreye yayılmakta ve çevrede birikmektedir. Havada, suda ve toprakta sürekli bir çevrim halinde bulunan ve toksik etkileri olan ağır metaller canlılar için yaşamsal tehlike oluşturmaktadırlar. Bu nedenle endüstriyel atıksuların, topraktan ve içme sularından mutlaka uzaklaştırılmaları gerekmektedir [1-3,13,14]. Genel olarak, ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılmasında değişik kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanmaktadır. Kullanılan her yöntem, sağladığı avantajların yanında dezavantajlarını da beraberinde getirir. En çok bilinen atıksu giderim yöntemleri; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrodializ, biyosorpsiyon ve adsorpsiyondur.

2.3.1. Kimyasal çöktürme

Bazı ağır metallerin çöktürülmesi, alüminyum ve demir tuzları gibi koagülantların eklenmesiyle yapılır [15]. Atıksularda yüksek derişimlerdeki ağır metallerin giderilmesinde kimyasal çöktürme yöntemi uygunken, düşük derişimlerdeki ağır metallerin giderilmesinde kimyasal çöktürme yöntemi uygun olmayabilir, çünkü kimyasal çöktürme işleminde kimyasalların maliyeti ve oluşan çamurun giderimi önemli birer dezavantajdır.

2.3.2. İyon değişimi

İyon değişimi; çözünmeyen bir değişirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükteki farklı iyonlar ile yer değişirmesine dayanan bir işlemdir [15].

2.3.3. Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon; çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı ve basınç sürüklemeli membran işlemleridir [15]. Membran filtrasyonu, ağır metal gideriminde kullanılan ileri düzey bir arıtım yöntemidir. Diğer yöntemlere göre sistemin en önemli üstünlükleri; sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır.

2.3.4. Ters osmoz

Ters osmoz, çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak süzen bir işlemdir [15]. Ters osmoz, membranlarının çoğu iyonik türler için %90'ın üzerinde verime sahiptir. Ancak yüksek osmotik basınç farklılığı ve yüksek maliyeti ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır [15].

2.3.5. Elektrodializ

Elektrodializ; yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanılarak çözeltinin iyonik bileşiklerinin ayrılmasına dayanan bir işlemdir [15].

2.3.6. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, biyolojik türleri oluşturan bileşikler ve metal türleri arasında meydana gelen kimyasal etkileşimler sonucu gerçekleşmektedir. Ölü bakteriler, mayalar, mantarlar ve aktif çamur atıksuların arıtılmasında biyolojik kökenli adsorban (biosorbent) olarak kullanılabilir. Atıksularda bulunan kimyasal maddelerin cinsi ve mikrobiyal kütleinin spesifik kimyası, biyosorpsiyonu doğrudan etkilemekte ve avantajlı hale getirebilmektedir.

2.3.7. Adsorpsiyon

Yukarıdaki değinilen tüm yöntemlere alternatif olarak daha avantajlı olan ve yaygın olarak kullanılan yöntem adsorpsiyondur. Adsorpsiyona dayalı yöntemlerin en önemli avantajı, büyük hacimli çözeltilerden eser miktardaki kirletici elementleri ayırabilme yeteneğidir. Ayrıca evsel ve endüstriyel atıksuların iyileştirilmesi, suların içilebilir hale getirilmesi, içme sularından tat, renk ve koku verici maddelerin ve istenmeyen organik safsızlıkların uzaklaştırılması gibi işlemlerin yanında endüstriyel atıksulardan bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında da adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır [1-3].

En çok bilinen ağır metallere ikisi olan bakır ve kurşunu biraz daha detaylı olarak inceleyelim.

2.4. Bakır

Bakır; yoğunluğu $8,94 \text{ g cm}^{-3}$ olan kırmızı veya turuncu renkli bir ağır metaldir. Cu sembolü ile gösterilir. Atom numarası 29 ve kütle numarası 63,5'dir. Metalik parlaklığa sahiptir. Korozyona karşı dayanıklı ve kolayca şekillendirilebilen bir metaldir. Özellikle birinci sıra geçiş metalleri Cu^{+2} ligandı ile en güçlü kompleksleri oluşturduğu için, bunlar sularındaki organik maddelerle kompleks yapmış halde bulunmaya çok yatkındır. Bakır(II), sucul ekosistemlerde yaşamı destekleyen bir metal olmasına karşın, daha yüksek derişimlerde ve özellikle organik kompleksleri halinde toksik etkiler gösterebilmektedir [16].

2.4.1. Bakırın kullanım alanları, çevre ve sağlık üzerine etkileri

Bakır saf halde örgüsündeki elektronların hareketliliği nedeniyle çok iyi bir ısı ve elektrik iletkeni olduğundan, elektrik santralleri ve elektrik devrelerinin üretilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çekilebilme ve dövülebilme özelliğinin bulunmasından dolayı süs eşyası ve sanat eserlerinin yapımında, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli olması gibi özelliklere sahip olması nedeniyle borular, vanalar ve basınçlı sistemlerde bakır kullanımı oldukça yaygındır [17,18]. Vakumda kolayca buharlaştığından, kızılötesi ışınları yansıtan aynaların yapımında bakır çok sık kullanılmaktadır. Bakır, altınla her oranda

karışarak katı çözeltiler oluşturur ve altınla birlikte, yalnızca altından yapılmış bir maddeden daha dayanıklı alaşımlar meydana getirir. Kalayla alaşımı sonucu oluşan bronzlar; sert, kırılğan, kolayca eriyen ve birçok mekanik kullanımı olan maddelerdir. Özellikle çeliğin üstünde hareket ettirildiğinde sürtünme katsayısı düşük olduğundan, çelik millerin üstünde dönen mil yataklarının yapımında bakırdan yararlanılmaktadır.

Bakır ve bileşikleri, böcek zehri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılmaktadır. Hastanelerde kapı kolları ve insan elinin sıkça temas ettiği bölgelerde bakır alaşımlardan üretilen malzemeler kullanılmakta ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenmektedir.

Bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yükseltgenme ve indirgenme sürecinin vazgeçilmez bir parçasıdır. Ancak bakırın vücutta aşırı derecede birikmesi mide ve bağırsak ağrılarına, karaciğer rahatsızlıklarına ve anemiye neden olmaktadır [19,20]. Yine aşırı bakır, gözlerde bozukluklara, deride tahrişe, iltihaplanma ve kaşıntılara yol açmaktadır. Ayrıca, yapılan bir araştırmada bakır içeren sprey kokusunun etkisinde kalan kişilerde akciğer kanseri görülme riskinin fazla olduğu ortaya çıkmıştır.

2.5. Kurşun

Yoğunluğu $11,29 \text{ g cm}^{-3}$ olan kurşun metali, gümüşü beyaz veya mavimsi-gri renkte olup, yumuşaktır. Pb sembolü ile gösterilir. Blei, Plumbum, Lead olarak adlandırılır. Atom numarası 82 ve kütle numarası 207,19'dur. Metalik parlaklığa sahiptir. Korozyona karşı dayanıklı ve kolayca şekillendirilebilen bir metaldir. Kurşun +2 ve +4 değerliklidir, ancak en çok karşılaşılan ve duyarlı olan formu +2 değerlikli olanıdır.

2.5.1. Kurşunun kullanım alanları, çevre ve sağlık üzerine etkileri

Kurşun endüstride çok kullanılan metallerin başında gelmektedir. Petrol endüstrisi, akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde, kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında, mermi çekirdeği ve farklı türde silah

ve araç-gereç üretimi için alaşım olarak, kabloların kaplanması, paket mührü kurşunu, ambalaj maddesi üretiminde, matbaa harfleri üretimi ve kalıp yapımında, kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde, 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.

Kurşun kandaki birikim değerine göre çeşitli hastalıklara yol açmaktadır. Örneğin; işitmede azalma, sinir iletim hızında yavaşlama, hareket-dikkat sorunları, böbrek tahribatı gibi ciddi sağlık sorunları görülmekle birlikte, vücutta çok yüksek derişimlerde bulunması ölüme neden olmaktadır [2,21].

3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON MEKANİZMASI

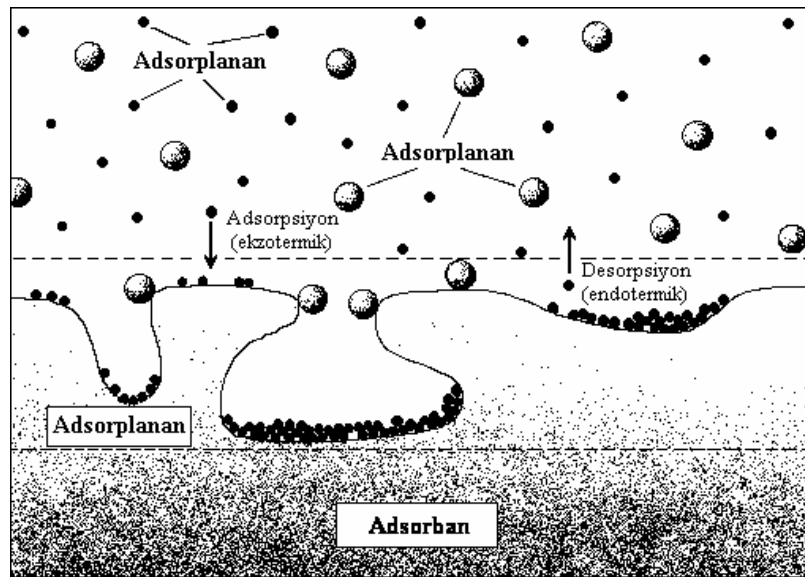
3.1. Adsorpsiyon Kuramı

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmalar ise 1814 yılında Saussure tarafından yapılmış olup, adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür [22].

Gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların, katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına “*adsorpsiyon*” adı verilir. Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir [23].

Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye “*adsorban veya adsorplayıcı*”, adsorbe edilen maddeye “*adsorplanan*”, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına ise “*desorpsiyon*” denir [24]. Adsorpsiyonda, bir sıvı veya katının, sınır yüzeyindeki derişimi değişmektedir.

Genel olarak yukarıda tanımlanan adsorpsiyon olayı Şekil 3.1’de özetlenmektedir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon olayı

Adsorpsiyon işlemi, fazlardan birindeki bir maddenin diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek ayrılması şeklinde gerçekleşmektedir. Bu şekliyle adsorpsiyon, absorpsiyondan ayrılmaktadır. **Absorpsiyon** ise, katının yüzeyinde birikme şeklinde olmayıp, bir maddenin, bir katının gözenekleri içerisine girmesi işlemidir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayının her ikisinin birlikte gerçekleştiği veya birbirinden ayrımının yapılamadığı durumlarda genel bir terim olan **sorpsiyon** terimi kullanılmaktadır [23,24].

Dayandığı kuvvetlerin doğasına bağlı olarak; kimyasal, fiziksel ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç farklı adsorpsiyon türü vardır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon Çizelge 3.1’de karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Özellik	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan-adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek veya çok tabakalı	Tek tabakalı

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorban molekülleri arasında van der Waals kuvvetleri etkindir. İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Adsorbe olan molekül, katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmadığından, adsorplanan molekülleri yüzeyde hareketli durumdadır. Adsorplanan molekülleri adsorbanın yüzeyinde birikerek, gevşek tabakalar oluşturur. Bu tabakaların gevşek olmasından dolayı fiziksel adsorpsiyon

tersiniridir ve desorpsiyon mümkün olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için ortama dışarıdan herhangi bir enerji verilmesine gerek yoktur.

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorplanan arasında elektron alışverişi söz konusudur. Genellikle adsorplanan, yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu tek moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi yok denecek kadar azalır. Sonuçta, adsorban ile adsorplanan, birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlanır. Bu durumda, kimyasal ortam gerektiği gibi değişmedikçe desorpsiyon gerçekleşmez. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışarıdan fazladan enerji vermek gerekir.

3.1.3. Değişim (exchange) adsorpsiyonu

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim kuvvetleri ile gerçekleşir. İyon değişimi de bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi prensibi geçerlidir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Genel anlamda yukarıda değinilen adsorpsiyon türleri bulunmasına karşın, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon türü ile açıklamak oldukça zordur.

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden belli başlı faktörler; *adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın gözenek sayısı, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplananın molekül büyüklüğü, adsorplananın iyon yükü, çözeltinin pH değeri, ortam sıcaklığı, çözelti karışımları, yüzey gerilimi, adsorbanın diğer özellikleri, basınç ve etkileşim süresinin etkisi* şeklinde sıralanabilir. Şimdi de bu faktörleri kısaca inceleyelim.

- **Adsorbanın yüzey alanı:** Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanının büyüklüğü genelde reaksiyonu olumlu yönde etkiler. Adsorbanın yüzey alanının büyük olması, onun adsorplanan ile etkileşiminin daha fazla olmasına yol açar, dolayısıyla yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimi için genellikle toz haline getirilmiş katı adsorbanlar kullanılır.
- **Adsorbanın gözenek sayısı:** Adsorpsiyonda adsorbanın gözenek sayısının fazla olması, adsorplanan moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarını arttırır, dolayısıyla da adsorpsiyon artar.
- **Adsorplananın çözünürlüğü:** Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur, çünkü bu durumda adsorplananı çözeltilerden ayırmak zorlaşır. Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.
- **Adsorplananın molekül büyüklüğü:** Genellikle moleküler büyüklük arttıkça adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü düşer ve bu durumda adsorplanacak madde suya göre, katı yüzeye daha fazla ilgi göstereceğinden katı yüzey üzerine adsorpsiyon eğilimi artar. Bununla birlikte molekül çok büyük olursa adsorpsiyon olayı engellenir, çünkü büyük moleküller adsorbanın gözeneklerinden geçemez ve adsorpsiyon verimi düşer. Ayrıca büyük moleküller çözeltilerde çok yavaş difüze olacağından denge konumuna ulaşmak da oldukça zaman alır.
- **Adsorplananın iyon yükü:** Adsorpsiyon miktarı genelde yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorplanan yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorplananın, adsorban yüzeyine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltilerden adsorpsiyon söz konusu ise bu durumda iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalır.
- **Çözeltinin pH değeri:** Çözelti fazında bulunan adsorplanan, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni,

hidrojen ve hidroksil iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksil iyonları bulunursa, bu iyonlar adsorplanan iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorplanan molekülleri ile daha az kaplanmasına yol açacak, dolayısıyla adsorpsiyon da nötür duruma göre daha az olacaktır.

- **Ortam sıcaklığı:** Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında dışarıya ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Bunun tersine reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyon ise, adsorpsiyonun sıcaklığın artması ile artması beklenir.
- **Çözelti karışımları:** Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma yarışındır [25].
- **Yüzey gerilimi:** Yüzeyi genişletmek için yüzey gerilimine neden olan kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır.
- **Adsorbanın diğer özellikleri:** Adsorplananın hidrofilik (suyu seven) veya hidrofobik (suyu sevmeyen) olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda daha az çözünen (hidrofobik) bir madde, suda çözünebilen (hidrofilik) diğer bir maddeye göre daha çok adsorbe olacaktır. Polar adsorplananlar hidrofilitirler. Polar olmayan adsorplananlar ise genelde hidrofobiktirler.
- **Basınç:** Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltirirse, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir.
- **Etkileşim süresinin etkisi:** Etkileşim süresi, adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gereken zaman dilimi olup, adsorbanla çözeltide bulunan ağır metal iyonlarının etkileşim halinde olduğu zaman dilimini de kapsamaktadır.

3.3. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Metal iyonlarının katı adsorban üzerine adsorpsiyonunun mekanizması tam olarak bilinmemekte ve bu konuda çalışmalar halen devam etmektedir. Adsorpsiyon olayını yorumlamak üzere aşağıda verilen çeşitli mekanizmaları içeren kuramlar ileri sürülmüştür [26]. Bunlar; iyon değişimi, kompleks oluşumu, yüzeyde adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarıdır.

3.3.1. İyon değişim mekanizması

İyon değişiminin etkin olduğu mekanizma, bilimsel araştırmalarda en yaygın kullanılan mekanizma türüdür. Adsorbanların bir çoğunun yapısında varolan polifenolik veya karboksil gruplarından birbirine komşu olan iki hidroksil veya iki karboksil grubunun bulunduğu yüzeye ağır metalin yaklaşması ve iki proton açığa çıkararak iyonik bir bağla bağlanması, iyon değişim mekanizmasının etkin olduğu adsorpsiyona örnek olarak verilebilir.



Bu tür bağlanmalarda proton açığa çıkması nedeniyle çözeltilerin pH değerlerinde az da olsa bir düşüş meydana gelir. Bu düşüş izlenerek mekanizma hakkında bilgi edinilebilir.

3.3.2. Kompleks oluşum mekanizması

Ağır metal iyonlarıyla kompleksleşmeye yatkın komşu karboksilat ve fenolik gibi gruplar, ağır metal iyonlarıyla şelat formunda bir kompleks oluştururlar.

3.3.3. Yüzeyde adsorpsiyon mekanizması

Yüzeyde adsorpsiyon mekanizmasına göre, adsorbanın yüzeyinde bulunan organik maddelerin artmasına paralel olarak adsorpsiyon da artar. Pozitif yüklü

metal iyonları, adsorbanın yüzeyindeki negatif yüklü merkezlere iyon veya elektron değişimi olmaksızın fiziksel kuvvetlerle tutunurlar. İyonların veya elektronların yer değiştirmesi söz konusu değildir.

3.3.4. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) mekanizması genellikle katalitik adsorpsiyonun etkin olduğu olayları açıklamakta kullanılır. Kimyasal adsorpsiyonda metal iyonları, adsorban yüzeyine kuvvetli kimyasal bağlarla (kovalent bağ veya hidrojen bağı) bağlanmakta ve reaksiyon kimyasal olduğu için geri kazanım daha zor koşullar altında olmaktadır. Yapılan araştırmalara göre, ağır metal iyonlarının adsorpsiyon olayının yalnızca tek bir mekanizma ile açıklanamayacağı öngörülmektedir. Mekanizma ve mekanizmanın oluş derecesi, metal iyonları veya moleküllerin kimyasal özellikleri, adsorbanın doğası, kimyasal yapısı ve kullanılan yöntemlerin tümü olayın açıklanmasında kullanılmaktadır.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorpsiyon olayının mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak tasarlanacak süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorban-adsorplanan etkileşim süresi yani alıkonma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorplananın adsorban tarafından adsorplanması işlemi genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir [27].

- **Gaz veya sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbani kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport):** Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) oluşturduğu için çoğunlukla ihmâl edilir.

- **Kütle transferi:** Film tabakasına gelen adsorplanan, buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
- **Intraparticle (moleküller arası) difüzyon:** Sonra adsorplanan, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- **Yüzeğe tutunma:** En son olarak da adsorplananın, maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğunda ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler; sıcaklık etkisi, çözeltinin pH'sı, başlangıç ve adsorplanan derişimi, çalkalama hızı ve çalkalama zamanıdır.

Adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla; Lagergren-birinci-dereceden (Eşitlik 3.1) ve yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitlikleri (Eşitlik 3.2) sıklıkla kullanılmaktadır.

3.4.1. Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki gibi ifade edilebilir [28].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

k_1 : Lagergren birinci dereceden hız sabitidir (dk^{-1}).

Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizildiğinde, eğimi k_1 olan bir doğru elde edilir.

3.4.2. Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki gibi ifade edilir [29,30].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (3.2)$$

Burada;

q_2 : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

k_2 : Yalancı-ikinci-dereceden hız sabitidir ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$).

Eşitlik (3.2)'deki t 'ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi $1/q_2$ ve ordinatı kesim noktası $1/k_2 q_2^2$ olan bir doğru elde edilir.

3.4.3. Elovich kinetik modeli

Elovich denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'ün integrali alındığında ise Eşitlik 3.4'ün doğrusal hali elde edilir.

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (3.4)$$

Burada; α ; başlangıç adsorpsiyon hızı ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$), β ise desorpsiyon sabitidir (g mg^{-1}) [31].

3.4.4. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, basamaklı denge sistemlerindeki hız değişimini açıklar [32]. Genel olarak başlangıç hızı Eşitlik (3.5)'deki gibi gösterilebilir.

$$q_t = f(t^{1/2}) \quad (3.5)$$

Bu eşitlik bir hız sabiti yardımı ile partikül içi difüzyon modeline uyarlandığında ise Eşitlik (3.6) elde edilebilir.

$$q = k_p t^{1/2} + C \quad (3.6)$$

Burada; k_p ; partikül içi difüzyon hız sabitini ifade etmektedir ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$).

3.4.5. Kinetik modellerin validasyonu

Kinetik modellerin validasyonu, kantitatif olarak normalleştirilmiş standart sapma ($\% \Delta q$) değerlerini veren Eşitlik 3.7 kullanılarak değerlendirilebilir [33].

$$\Delta q (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{den} - q_{hes}) / q_{den}]^2}{n - 1}} \quad (3.7)$$

Burada; q_{den} deneysel olarak elde edilen adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}), q_{hes} kinetik modelden hesaplanan adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}) ve n kullanılan veri sayısıdır.

3.5. Adsorpsiyon İzotermleri

Bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme *adsorpsiyon izotermi* denilmektedir [24]. Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve

çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeydeki derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin, katı ve sıvı fazlar arasında belirli bir dağılım vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede, çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, katı adsorbanın birim kütleğinde adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir [34].

Uygulamada en çok karşılaşılan adsorpsiyon izoterm türleri; Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin-Radushkevich (D-R)'dir.

3.5.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, yüzey düzleminde göç etmeyen adsorplanan ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar [35]. Daha açık bir şekilde ifade edilecek olursa, her adsorplayıcı noktanın bir molekül adsorplayacağı ve oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında bir tabaka olacağı kabul edilir. Bunun yanında, Langmuir izoterminde, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygulamakta ve adsorbe olan bir molekül bitişikteki bir başka molekülle herhangi bir etkileşime girmemektedir. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında tutulmanın fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup-olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan derişiminin artışı ile doğrusal olarak artış gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumdan sonra adsorbe edilen adsorplanan miktarı değişmez. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tek düze dağılım gösterir [36].

Langmuir adsorpsiyon izotermi eşitliği aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.8)$$

Burada; q_e : Dengede adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

C_e : Çözünmüş maddenin denge derişimi (mg L^{-1}),

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti ($L \text{ mg}^{-1}$),

q_m : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesidir (mg g^{-1}).

C_e/q_e değerlerinin C_e değerlerine karşı çizilen grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi ve ordinatı kesim noktası sırasıyla $1/q_m$ ve $1/q_m K_L$ 'ye eşittir. Adsorpsiyonun uygunluğunu bulmak için birimsiz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik.3.9) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması uygunluk durumunun sağlandığını gösterir (Çizelge 3.2) [37].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.9)$$

Burada; C_0 : Maddenin çözeltildeki en yüksek başlangıç derişimidir (mg L^{-1}).

Çizelge 3.2. Adsorpsiyonun uygun olup olmadığını anlamak için R_L değerleri

R_L değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun olmayan
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

3.5.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine uyan sistemler, genel olarak ideal adsorpsiyon gösteren sistemlerdir. Ancak çoğu katının yüzeyi homojen olmadığından, desorpsiyon hızı da adsorplanan moleküllerin konumuna bağlı olduğundan ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmeler meydana geldiğinden dolayı çoğu sistem Langmuir modelinden sapmalar gösterir. Freundlich'e göre, bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır ve adsorplanan madde miktarının çözeltildeki derişim ile artmasından dolayı da tek tabaka geçerli değildir [38].

Kimyasal adsorpsiyon verileri çoğunlukla Freundlich adsorpsiyon izotermine uyar. Başlangıçta adsorban tarafından adsorplanan iyon veya molekül miktarı hızla artarken, zamanla adsorban yüzeyinin kaplanması nedeniyle artışta bir yavaşlama gözlenecek ve çözeltideki iyon veya moleküllerin adsorpsiyonunda da bir artış olmayacaktır [38].

Freundlich adsorpsiyon izotermi eşitliği aşağıdaki gibi verilebilir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.10)$$

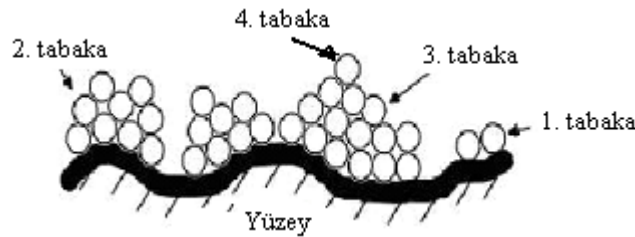
Burada; K_F ($L g^{-1}$) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri ve sırasıyla adsorban kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için Eşitlik 3.10'un logaritması alınır ve böylece doğrusal Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemini elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.11)$$

$\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve ordinatı kestiği nokta ise $\ln K_F$ 'yi verir. "n" değerinin 1'den küçük olması adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu gösterir [38].

3.5.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

1938 yılında geliştirilen Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermine göre, moleküller adsorbanın yüzeyine, birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET izotermi Langmuir izotermine olduğu gibi adsorplanan yüzeyinin tek düze olduğunu kabul eder (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. BET izotermine tabakaların gösterimi

Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ek olarak adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Bununla birlikte adsorplananın yoğunlaşma enerjisi, birinci tabakaya ek yeni tabakaların oluşmasına yol açar.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen adsorpsiyon izotermi, P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (3.12)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikteki P/P_0 değerlerine karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $(c-1)/V_m c$ doğrunun eğimi, ordinatı kesim noktası ise $1/V_m c$ 'dir [22].

3.5.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, Langmuir izoterm modelinden daha genel bir modeldir. Bu izoterm modelinde adsorpsiyonun, homojen yüzeyde veya sabit adsorpsiyon potansiyeliyle gerçekleştiği düşünülmez. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi verebilir. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir [39].

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3.13)$$

Burada;

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarını (mol g^{-1}),

β : Adsorplananın 1 molü başına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabiti,

q_m : Kuramsal olarak doygunluk kapasitesini (mol g^{-1}),

ε : Polanyi potansiyelini gösterir. Bu potansiyel ise aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \Rightarrow \varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (3.14)$$

Burada; R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) gaz sabiti ve T (K) mutlak sıcaklıktır. ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden β ve ordinatı kesim noktasından da q_m (mol g^{-1}) hesaplanır.

β , adsorplananın molekülü başına gerçekleşen adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E (kJ mol^{-1}) ile ilgilidir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E = 1/(2\beta)^{1/2} \quad (3.15)$$

Bu parametre adsorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi veya fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarından hangisinin etkili olduğu hakkında bilgi verir. E değerinin büyüklüğü $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında ise kimyasal-iyon değişimi, 8 kJ mol^{-1} 'den daha küçük ise fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının söz konusu olduğu düşünülür [40].

3.6. Adsorpsiyonun Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonunda, gaz maskeleri yapımında, vakum amaçlı, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde vb. işlemlerde adsorpsiyondan yararlanıldığı gibi, bunun dışında katı-sıvı, sıvı-gaz ve sıvı-sıvı işlemlerinde de adsorpsiyonun çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Bazı çöktürme işlemlerinde de iyon seçiciliği nedeniyle adsorpsiyonun önemi büyüktür. Birçok çözeltilerin renginin giderimi ve suyun arıtılmasının temeli çözeltilerden adsorpsiyondur. Adsorpsiyonun uygulamalarından biri de kromatografik analizlerdir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin adsorban tarafından farklı hızla adsorpsiyonuna dayanır. Aşağıda kısaca adsorpsiyonun çeşitli uygulamaları özetlenmektedir.

- 1) Gaz adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları şöyledir;
 - (a) Gazların kurutulmasında,

- (b) Baca ve egsoz gazları gibi toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılmasında,
 - (c) Bir buharlaştırıcıyı terk eden havadan çözücünün geri kazanımında,
 - (d) Gazların fraksiyonlanarak ayrılmasında gaz adsorpsiyonundan sıklıkla yararlanılmaktadır.
- 2) Sıvı adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları şöyledir;
- (a) Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulmasında,
 - (b) Fermantasyon ürünleri ve katı özütlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler ve tatlandırıcılar) geri kazanılmasında,
 - (c) İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılmasında,
 - (d) Ham şeker şuruplarının renginin giderilmesinde,
 - (e) Kirlilik denetimi için süreç atıklarının saflaştırılmasında,
 - (f) Koku, tat ve renk iyileştirme için su sağlama ön işleminde,
 - (g) İzomerik, aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılmasında sıvı adsorpsiyonundan sıklıkla yararlanılmaktadır [41].

3.7. Adsorbanların Sınıflandırılması

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere ister kristal bir yapıya sahip olsun isterse olmasın tüm katılar az veya çok adsorpsiyon yeteneğine sahiptirler. Adsorpsiyon yeteneği yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajel, metal oksitler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir [24].

İyon ve moleküllerin çeşitli adsorbanlar üzerinde tutunma mekanizmaları çoğunlukla birbirine benzemekle birlikte, adsorbanların doğası ve kimyasal yapıları etkin adsorpsiyon mekanizmasının tipini belirleyen en önemli faktörlerden birisidir. Adsorpsiyon işlemlerinde, kullanılan adsorbanın yeterli seçiciliğe, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek bir ömre sahip olması gibi özellikler içermesi tercih edilmektedir [42].

Adsorpsiyona dayalı yöntemlerde en çok kullanılan adsorbanları; yaygın, sentetik (yapay) ve modifiye edilmiş adsorbanlar olmak üzere üç ana başlık altında incelemek olasıdır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Adsorbanların sınıflandırılması

Adsorbanlar				
Yaygın adsorbanlar			Sentetik adsorbanlar	Modifiye adsorbanlar
İyon değiştirici reçineler	Mineral kökenli adsorbanlar	Bitkisel/hayvansal kökenli adsorbanlar	XAD XAD-2 XAD-4 XAD-7	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Kil ➤ Silikajel ➤ Selüloz ➤ Alümina ➤ demir oksit ➤ çitosan ➤ polistiren vb. modifiye adsorbanlar
Katyon değiştirici	Killer	Aktif karbon haline getirilenler	SSX	
Anyon değiştirici	Zeolitler	Doğrudan kullanılanlar	ISX Chromosorb	
Şelat yapıcı polimerik	Silika ve silikajel		101 Poropak Q	
	Bazı metal oksitler			

3.7.1. Yaygın adsorbanlar

Yaygın adsorbanlar; doğrudan metal yakalayabilme özelliğine sahip adsorbanlar olup, bu grup içerisinde yer alan aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelerin metal iyonlarının çok düşük derişimlerini dahi uzaklaştırabildikleri birçok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur [1-3]. Yaygın adsorbanlar; iyon değiştirici, mineral kökenli ve bitkisel/hayvansal kökenli adsorbanlar olmak üzere üç ana başlık altında incelenebilirler.

İyon değiştirici reçineler: İyon değiştirme yeteneğine sahip olan reçineler kendi aralarında;

- a) Katyon değiştirici reçineler,
- b) Anyon değiştirici reçineler,
- c) Şelat yapıcı polimerik reçineler

şeklinde üçe ayrılır.

Katyon ve anyon değiştirici reçineler endüstriyel ve içme suyu elde etme sistemlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan reçinelerdir ve özellikleri çok iyi bilinmektedir. Şelat yapıcı reçineler ise yapısında birincil, ikincil veya üçüncül

amin, nitro, nitrozo, azo, diazo, nitril ve amid şeklinde azot (N) atomları; fenolik, karbonil, karboksil, hidroksil, eter, fosforil şeklinde oksijen (O) ve tiyol, tiyoeter, tiyokarbamat ve disülfid şeklinde kükürt (S) atomları bulunduran ve bu grupların yardımıyla şelat halkası/halkaları oluşturabilen bir polimerin bulunduğu reçinelerdir. Kompleksleşme ve adsorpsiyonun olabilmesi için, bir polimerde sadece yüzey fonksiyonel gruplarının bulunması yeterli değildir. Aynı zamanda bir polimerin metal iyonu ile şelat yapılabilmesi için sterik engellerin olmaması gerekir. Bu nedenle polimerik yapının içerisine uygun fonksiyonel gruplar eklenerek (modifikasyon) polimere metal iyonları ile şelat halkası oluşturacak özellikler kazandırılır [43].

Mineral kökenli adsorbanlar: Mineral kökenli adsorbanlar doğal ve sentetik olmak üzere iki farklı şekilde elde edilebilirler. Bu tür adsorbanlar arasında; zeolitler, killer, silika, silikajel ve bazı metal oksitler sayılabilir. Alüminyum oksit (Al_2O_3), silisyum dioksit (SiO_2), titanyum oksit (TiO_2), lantanyum oksit (La_2O_3), kalay oksit (SnO_2), zirkonyum oksit (ZrO_2) ve demir oksit (Fe_2O_3) adsorban veya destek maddesi olarak kullanılabilen metal oksitlere örnek olarak verilebilir [43,44]. Mineral kökenli adsorbanlar konuyla ilgili olmaları nedeniyle daha sonra detaylarıyla tartışılacaktır.

Bitkisel/hayvansal kökenli adsorbanlar: Bitkisel kökenli adsorbanlar, aktif karbon haline dönüştürülerek (karbonize edilerek) veya uygun boyuta indirgendikten sonra doğrudan (doğal yapısı korunarak) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmaktadırlar [7,45].

Doğrudan kullanılanlar: Metal yakalama özelliğine sahip fonksiyonel gruplar içeren birçok madde aktiveleme işlemine gerek duyulmaksızın doğal halleriyle adsorban olarak kullanılabilirler. Bitkisel ve hayvansal kökenli olan ve doğrudan kullanılan adsorbanlara örnek olarak; ağaç kabukları, odun talaşı, pirinç kabuğu, şeker pancarı posası, turba, badem kabuğu, şeftali çekirdeği, hindistan cevizi kabuğu, deniz yosunu ve algler, çitosan, çitin, hayvan kemiği, yün, pamuk ve ipek verilebilir [46-50].

Aktif karbon haline getirilebilenler: Yüksek oranda karbon içeriğine sahip olan odunsu maddeler, gözenek yapıları uygun veya yeterli olmaması durumunda

çeşitli aktifleştirme yöntemleri kullanılarak yüzey alanı büyük, yüksek adsorpsiyon kapasiteli ve gözenekli bir yapıya dönüştürülürler. Bu tür maddeler, metal iyonlarını tutmak için çok sayıda oksijenli fonksiyonel grup içeren, tekrarlanabilir bir karbon yüzeyi oluşturmak amacıyla çeşitli aktifleştirme yöntemleri kullanılarak aktifleştirilebilirler. Bunlara örnek olarak; turba, linyit, mangal kömürü ve maden kömürü verilebilir.

3.7.2. Sentetik adsorbanlar

Sentetik adsorbanlar, sentetik olarak özel bir amaca hizmet amacıyla hazırlanan adsorbanlardır. Örnek olarak; XAD (stiren-divinil benzen) reçineleri, poröz polimerler vb. sayılabilir. XAD reçinelerinin XAD-2, XAD-4 ve XAD-7 gibi türleri, sülfürlü adsorbanlar olan ksantatların SSX ve ISX gibi türleri, poröz polimerlerin ise Chromosorb 101, Poropak Q vb. gibi çeşitleri vardır. Bu tür adsorbanlar genellikle gaz veya sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılırlar [51].

3.7.3. Modifiye edilmiş adsorbanlar

Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında doğrudan kullanılan organik ve inorganik adsorbanlar bazı durumlarda yetersizdir ve adsorpsiyon potansiyelleri düşüktür. Böyle durumlarda genellikle katı adsorban yüzeyi modifiye edilerek, adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek adsorbanlar elde edilmektedir.

Kil, silikajel, selüloz, alümina, demir oksit (Fe_2O_3), çitosan, polistiren vb. gibi adsorbanlar modifikasyon işlemlerinde kullanılabilen adsorbanlar arasında en yaygın olanlarıdır. Modifikasyon işlemlerinde en çok azot ve oksijen atomu içeren ligandlar modifiye edici madde olarak tercih edilmektedir, çünkü azot atomu içeren şelat yapıcı maddeler, koordine kovalent bağ türü etkileşimlerle geçiş metal iyonlarını bağlama özelliğine sahiptir. Literatürde bu şekilde sentezi yapılmış şelat yapıcı özellikte modifiye adsorbanlar oldukça yaygındır [2,3,9,43].

Paiva ve arkadaşlarının [52] organo-killerin özelliklerinin, sentezlerinin ve uygulamalarının yer aldığı o zamana kadar yapılmış 69 önemli araştırmayı çalışmalarında özetlemişlerdir. Bu alandaki kaydadeğer çalışmaların birçoğunun

farklı sentez yöntemleri içerdiğini, kuaterner alkilamonyum tuzları içeren uzun alkil zincirli iyonların vb. birçok farklı kimyasal bileşik ile killerin immobilizasyonunun gerçekleştirildiğini ve ayrıca biomoleküllerin enzim olarak çeşitli alanlarda uygulanabilirliğinin de olduğunu belirtmişlerdir.

Özcan ve ark. [3] ise 2,2'-dipiridil-immobilize-bentonit ile Cu^{+2} iyonlarının sulu çözeltiden giderimini araştırmışlardır. Çalışmada; pH, etkileşim süresi ve başlangıç Cu^{+2} iyonları derişimli ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon verilerinden yararlanarak çalışılan tüm sıcaklıklarda adsorpsiyonun, Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu belirtilmiştir. Termodinamik parametrelerden yararlanarak adsorpsiyonun kendiliğinden, endotermik ve kimyasal olduğu gösterilmiştir. Kinetik parametrelerden ise adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğu gözlemlenmiştir. 2,2'-Dipiridil-immobilize-bentonit, Cu^{+2} iyonları giderimi için, yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğinden etkili bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Gök ve ark. [53] 8-hidroksi kinolini, bentonit ile modifiye ederek Cu^{+2} iyonlarını sulu çözeltilerden gidermek için kullanmışlardır. Çalışmada; etkileşim süresi, pH, adsorbanın ve başlangıç Cu^{+2} iyonları derişimi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Termodinamik parametrelerden, adsorpsiyonun fiziksel ve kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. En sonunda da sulu çözeltiden bakır(II) iyonunun etkili şekilde uzaklaştırıldığı belirtilmiştir.

Özcan ve arkadaşlarının [2] çalışmasında, 8-hidroksi kinolin, bentonit ile modifiye edilerek kurşun(II) iyonlarının sulu çözeltiden giderimi araştırılmıştır. Etkileşim süresi, pH, adsorbanın ve başlangıç Pb^{+2} iyonları derişimi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Kinetik parametrelerden yararlanarak adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğunu gözlemlemişlerdir. Termodinamik parametreler ise adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. 8-hidroksi kinolin modifiye edilmiş bentonitin, Pb^{+2} iyonları giderimi için, doğal bentonite göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Yun ve arkadaşları [54] sulu çözeltilerden bakır ve kurşun iyonlarını adsorpsiyon yöntemi ile gidermeyi amaçlamışlardır. Adsorban, 4-metilbenzo-15-taç-5 eter ile modifiye edilmiş bentonittir. Deneysel çalışmalar sonucunda doğal

ve modifiye edilen bentonitin Langmuir izoterm ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğu kanıtlanmıştır. Doğal ve modifiye edilen bentonit için, kurşun, bakıra göre daha fazla adsorplanmıştır.

Eren ve arkadaşlarının [55] yaptıkları çalışmada; sulu çözeltilerden kurşun iyonlarını uzaklaştırmak için doğal bentonit, asit aktive edilmiş bentonit ve mangan oksit ile modifiye edilmiş bentonit kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Pb^{+2} iyonları derişimini, çözelti pH'sını, sıcaklığı, iyonik şiddeti ve inorganik ligand (Cl^-) etkisini araştırmışlardır. Termodinamik parametrelerden ΔG 'nin üç adsorban için de negatif olduğuna, böylece adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği kanısına varmışlardır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi arttığından dolayı, adsorpsiyonun endotermik olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin modifiye edilen bentonit, doğal bentonit ve asit aktive edilmiş bentonit sırasında gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Asit aktive edilen bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasını da asidin, bentonitin doğal yapısını bozmasından kaynaklandığını belirtmişler ve bu bozunmayı IR spektrumlarının desteklediği sonucuna varmışlardır.

Dal Bosco ve ark. [56] kirli sularda yer alan Mn^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerini uzaklaştırmak için ticari ve Brezilya'ya ait doğal kil mineralini kullanmışlar ve adsorpsiyonda etkili olan pH, başlangıç iyon derişimleri ve sıcaklık parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca çalışma, ticari kil ile amonyum piroldin ditiyokarbamatın (APDC), disodyum etilendiamintetra asetik asit dihidrat tuzunun (EDTA) ve dietilentriaminpenta asetik asidin (DTPA) modifikasyonlarını da içermektedir. Elde edilen adsorpsiyon sonuçları birbiri ile karşılaştırılmış ve her iki metalin uzaklaştırılmasında da en yüksek değerin ticari kilin APDC ile modifikasyonu sonucunda elde edildiği bulunmuştur.

Kaşgöz ve arkadaşlarının [57] yaptıkları çalışmada, atıksu içerisindeki Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile adsorban polimerler üretmişler ve elde ettikleri adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini belirlemişlerdir. Yapılan bu çalışma sonucunda üretilen polimerin yaklaşık 3,5 mmol/g metal adsorplama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Polimerden adsorplanan metalin

%95'inden fazlası desorbe edilebilmekte ve polimerin tekrar kullanımı söz konusu olabilmektedir.

Lee ve ark. [58] killerin daha çok inorganik kirlilikleri uzaklaştırmada etkili olduğunu, organo-killerin ise daha çok organik kirlilikleri adsorpladığını belirtmişlerdir. Organo-killerin elde edilmesinde, kil parçacıklarının katyonik yüzey aktif maddeler ile modifiye edildiğine değinmişler ve bu durumda varolan katyonik kısımlar aracılığı ile hem organik hem de inorganik kirlilikleri uzaklaştırabileceklerini düşünmüşlerdir. Organik bir bileşik olan kloro benzen ve inorganik bir iyon olan kurşun iyonları kirliliğini uzaklaştırmak için, sodyum bentoniti katyonik yüzey aktif bileşik olan heksadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile modifiye etmişlerdir. Sonuç olarak, kloro benzenin adsorpsiyonunun bentonit üzerindeki HDTMA kaplanmasının fonksiyonu olarak arttığı, kurşun adsorpsiyonunun ise bentonite eklenen HDTMA miktarından daha çok Pb^{+2} iyonlarının başlangıç derişiminden etkilendiği bulunmuştur.

Zhao ve ark. [59] sulu çözeltiden Cu^{+2} iyonlarını uzaklaştırmak için bentoniti poliakrilamid (PAAm) ile modifiye ederek yeni bir adsorban elde etmişlerdir. Çalışmada; pH, iyonik şiddet, adsorban miktarı, Cu^{+2} derişimi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Bunun sonucunda Cu^{+2} iyonlarının BENT-PAAm üzerine adsorpsiyonunun büyük ölçüde pH, iyonik şiddet ve sıcaklığa bağlı olduğu görülmüştür. pH 2,4'den 7'ye kadar olan aralıkta, adsorpsiyon %9'dan %97'ye artmıştır. Cu^{+2} iyonlarının BENT-PAAm üzerine adsorpsiyonu artan sıcaklıkla artarken, artan iyonik şiddet ile azalmıştır. Termodinamik parametreler ise adsorpsiyonun endotermik ve tersinmez olduğunu göstermişlerdir. Desorpsiyon çalışmaları ise adsorban üzerine adsorplanan Cu^{+2} iyonlarının, katı yüzeyden sıvı yüzeye geçmekte zorlandığına işaret etmiştir. Poliakrilamid ile modifiye edilmiş bentonitin, Cu^{+2} iyonları giderimi için, doğal bentonite göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği sonucuna varılmıştır.

3.8. Mineral Kökenli Adsorbanlar

Mineral kökenli adsorbanlar doğal ve sentetik olarak elde edilen inorganik maddelerdir. Bu grupta yer aldığı bilinen adsorbanlar; killer, zeolitler, silika,

silikajel ve bazı metal oksitleridir. Metal oksitler arasında en yaygın olarak kullanılanları; alüminyum oksit (Al_2O_3) ve silisyum dioksittir (SiO_2). Çizelge 3.4’de mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması gösterilmektedir.

Çizelge 3.4. Mineral kökenli adsorbanların sınıflandırılması

Mineral kökenli adsorbanlar		
Killer	Zeolitler	Metal oksitler
➤ Kaolin	➤ Doğal zeolitler	➤ Al_2O_3 (Alümina)
➤ Montmorillonit	➤ Yapay zeolitler	➤ SiO_2 (Silika)
➤ Talk		➤ TiO_2 (Titanyum oksit)
➤ Smektit		➤ Fe_2O_3 (Hematit)
➤ Vermikülit		➤ La_2O_3 (Lantanyum oksit)
➤ Mika		
➤ İllit		
➤ Klorit		

3.8.1. Killer

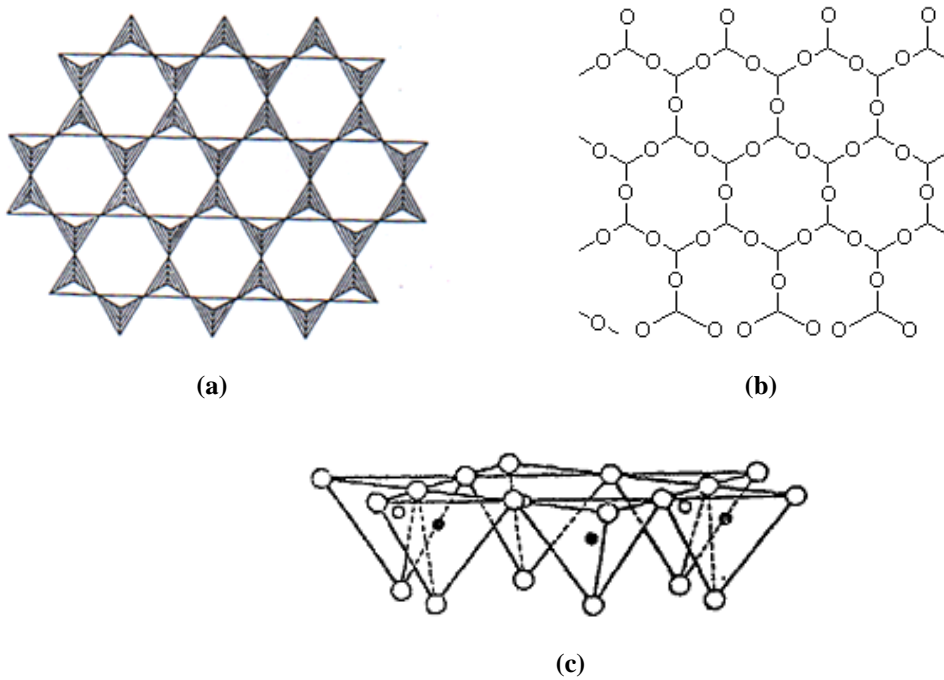
Volkanik kayaçların kimyasal ve mekanik değişimleri sonucunda oluşan killer, toprak sedimentlerinin ve kayaçların koloidal kesrini meydana getirmektedir. Kil mineralleri esas itibariyle, alüminyum ve magnezyum hidroksit silikatları olup, çeşitli kil minerallerinin bir veya birkaçının karışımı halinde bulunurlar.

Killerin adsorpsiyon özellikleri silikat minerallerinin yapısında bulunan negatif yükten kaynaklanır. Yüksek yüzey alanına ($800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) sahip killerin adsorpsiyon kapasitesi de oldukça yüksektir. Örneğin; montmorillonit kili, en küçük kristal yapıya, en büyük yüzey alanına, en yüksek katyon değişim ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

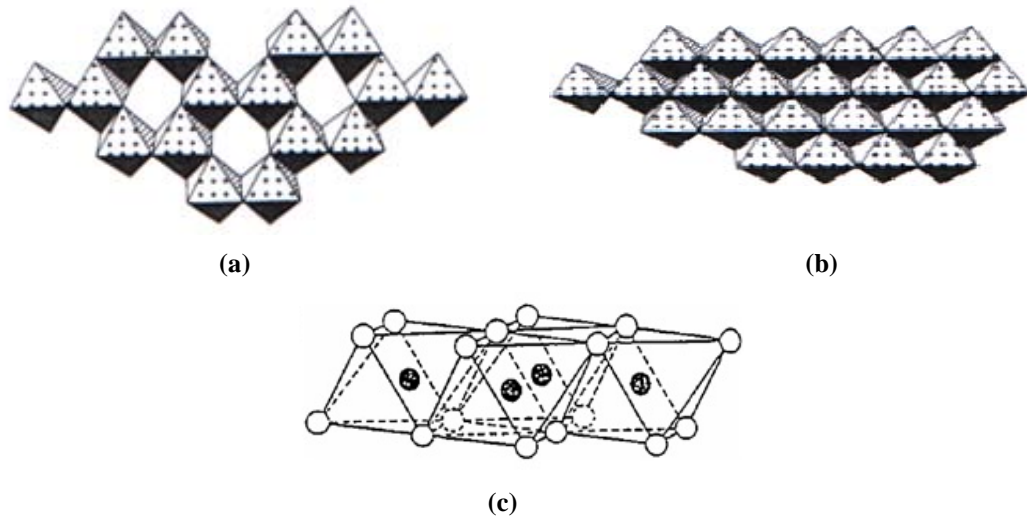
3.8.1.1. Kil tabakalarının düzenlenmesi

Kil mineralleri; tabakalı yapıdaki hidratlaşmış alüminyum ve magnezyum silikatlar ve lifli yapıdaki hidratlaşmış magnezyum silikatlar olmak üzere iki halde bulunabilmektedirler. Tabakalı kil mineralleri “T” ve “O” olarak simgelenen

tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki tip tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka, atom düzlemlerinin birinin diğerinin üzerine yerleşmesi ile oluşur. Oksijen düzleminin üzerine bir silika düzlemi veya bir alüminyum düzlemi ve bunların üzerine de diğer oksijen düzleminin yerleşmesi ile tabakalar devam eder. Silisyum atomu, köşelerdeki dört oksijenden (veya yapının dengelenmesine gerek varsa hidroksilden) eşit uzaklıkta ve tetrahedralin ortasında yer alır. Silika tetrahedralleri, hekzagonal bir kristal kafes oluşturacak biçimde dizilirler. Tekrarlanan tabakaların bileşimi $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ şeklindedir. Hekzagonalı oluşturan tetrahedrallerin tabanları aynı düzlem üzerindedir. Böylece en alta bir oksijen katmanı, onun üzerinde bir silisyum katmanı, onun üzerinde de her bir silisyum atomunun tam üzerinde bir hidroksil katmanı oluşmaktadır. İkinci birim yapı, birbirlerine yakın sıralanmış iki oksijen veya hidroksil tabakasından oluşan ve bu iki tabakanın arasında oktahedral koordinasyonlu bir alüminyum, demir veya magnezyum içeren yapıdır. Tek bir oktahedral yapıda 6 oksijen veya hidroksil grubu bulunmaktadır (Şekil 3.3 ve 3.4) [60].



Şekil 3.3. $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-4}$ tetrahedral tabakası: (a) yukarıdan görünümü, (b) yandan görünümü, (c) silika-oksijen tetrahedralinde bağlanmaların gösterimi: (O) Oksijen atomu, (•) Silisyum atomu [60]



Şekil 3.4. Oktahedral tabaka: (a) yukarıdan görünümü {gibbsit [$\text{Al}(\text{OH})_3$]}, (b) yukarıdan görünümü {burisit [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]}, (c) yandan görünümü [60]

3.8.1.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil mineralleri, amorf (allofon) ve kristal yapıli olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır [61]. Kristal yapıli olanlar; iki, üç, dört katmanlı ve zincir yapıli olmak üzere dört grupta toplanmaktadır. Yapısal özellikleri dikkate alınarak gruplandırılan kil minerallerine ait bir değerlendirme Çizelge 3.5’de verilmektedir [62].

Çizelge 3.5. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Tabaka	Grup	Örnek
Amorf	Allofen	---
İki tabakalı olanlar	Kaolinit grubu	Kaolinit, dikit
	Eş boyutlu olanlar	halloysit
	Bir yönde uzamış olanlar	
Üç tabakalı olanlar	Smektit grubu	Montmorillonit, bentonit
	İllit grubu	Bediellit, illit
	Vermikülit grubu	Vermikülit
Dört tabakalı olanlar	Klorit grubu	Klorit
Zincir yapıda olanlar	Sepiyolit grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

3.8.1.3. Bentonit

Bentonitin önemli bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri, üretim yöntemi, dünya üzerindeki rezervi ve kullanım alanları aşağıda detaylı olarak incelenecektir.

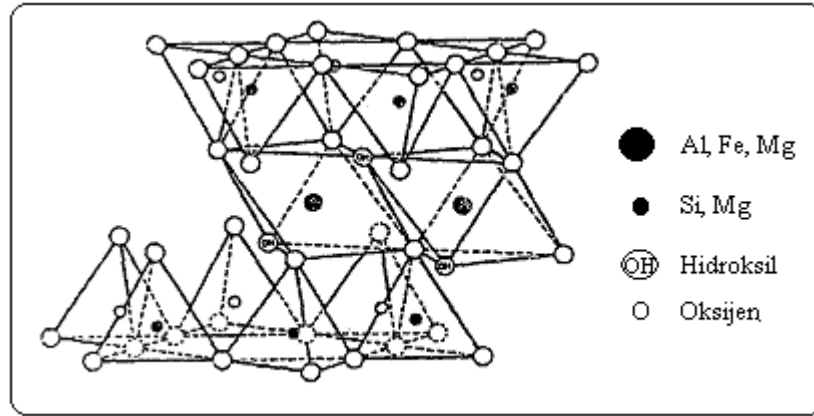
Bentonitin fiziksel ve kimyasal özellikleri: Spesifik özgül kütlesi kuru bazda 1,7-2,8 g cm⁻³ arasında değişen bentonitlerin öğütülmüş bulk (sıkıştırılmış yığın) yoğunlukları 0,8-1,1 g cm⁻³'e kadar inmekte, hafif sarı, bej, yeşilimtrak veya beyaz renkte olabilmektedirler. Bentonitin su içerisine konduğunda şişmesi ve jelleşme göstermesi suyu absorbe etmesinden kaynaklanmaktadır. Bentonitler; şişen bentonit (Na-bentonit), şişmeyen bentonit (Ca-bentonit) ve karışık bentonit olmak üzere kendi aralarında üçe ayrılırlar.

Bentoniti oluşturan montmorillonit, iki tetrahedral tabaka arasında yer alan oktahedral tabakadan meydana gelmektedir. Si-O tetrahedral yapısında oksijen atomları, aralarında bir silisyum atomu bulunan düzgün dörtyüzlünün dört köşesine yerleşmişlerdir. Her tetrahedral dizilişte dört oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral tabaka tarafından paylaşılır. Dördüncü oksijen atomu aşağıya ve yukarıya doğru yönelmiştir. Yapıdaki tetrahedrallerin tabanları aynı yöne yönelmiştir. Tetrahedraller, üstten bakıldığında hegzagonal bir ağ oluşturacak şekilde birbirine bağlanmışlardır. Al-O-OH (gibbsit) oktahedral yapıda, Al merkezde olmak üzere düzgün bir sekizyüzlünün köşelerinde oksijen atomları veya hidroksil grupları vardır. Silika ve alümina tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, birim tabakalar birbirine zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmıştır. Aralarında su molekülü ve yapılarında pozitif yük eksikliğini karşılayan değişebilen katyonlar bulunur. Su ve organik maddeler bu birim tabakalar arasına girerek yapının C-ekseni yönünde genişlemesine neden olur (Şekil 3.5).

Montmorillonit'in kristal yapısına göre smektit grubundaki killerin kuramsal formülü; [Al₄Si₈O₂₀(OH)].nH₂O şeklindedir. Jeolojik zaman içerisinde smektit grubu killerin yapısında bulunan Si ve Al iyonları diğer iyonlarla yer değiştirmiştir. Tetrahedral yapıdaki Si yerine Al ve oktahedral yapıdaki Al yerine

Mg, Fe, Zn veya Li iyonları gelebilir. İyon değişimi yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve pozitif yük eksikliğine neden olmaktadır ki, bu pozitif yük eksikliği birim tabakalar arasına alkali veya toprak alkali iyonların girmesi ile giderilmektedir.

Genelde negatif yüklü olan bentonitik kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötür duruma getirebilmek amacıyla katyon adsorplarlar. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları; H^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , NH_4^+ ve Al^{+3} olup, kilin temel Si-Al yapısının dışında bulunurlar. Zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulurlar ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilirler.



Şekil 3.5. Bentonitin yapısı [63]

Üretim yöntemi: Bentonit yataklarının çok büyük bir bölümü açık işletme yöntemiyle, ancak çok kaliteli bir bentonit yatağı, üzerindeki örtünün kalınlığı nedeniyle kapalı işletme yöntemiyle de işletilebilmektedir. Üretim yönteminde lastik tekerlekli kepçe, skreyper ve paletli kepçeler ile geniş taşıma hacimli kamyon ve vagonlar ilk aşamayı oluşturur. İkinci aşamada kurutma alanına yakın bir yerde kurulmuş kırma, ufalama, öğütme, aktiflendirme ve ambalajlama tesisleri bulunur.

Dünya üzerindeki rezervi ve kullanım alanları: Dünyadaki ülkelerin toplam bentonit üretimleri 1980'li yılların ikinci yarısından sonra iki kat artmış ($1,2 \times 10^7$

ton/yıl), 90'lı yıllarda ise $1,3-1,4 \times 10^7$ ton/yıl düzeyinde seyretmiştir. Bu üretimin yaklaşık $1,0 \times 10^7$ tonu bentonittir.

Büyük boyutta bentonit ticareti en ucuz nakliye aracı olan deniz taşımacılığı olanağına sahip ülkelerde gelişmektedir. Yunanistan ve İtalya örneğinde olduğu gibi, adada üretilip hemen gemilere yüklenebilen bentonit en ucuz biçimde tüm Akdeniz ve Avrupa ülkelerine pazarlanabilmektedir. Wyoming bentonitinin sondaj çamuru için istenen yüksek kaliteyi sürekli sağlayabilmesi, Almanya'da "Tonsil" adı altında üretilen ağartma toprağının sıvı yağları ağartmaktaki performansı bu ülkeleri bentonit ticaretinde öne çıkarmaktadır. Diğer taraftan İngiltere'nin aktiflendirme yöntemi ile geliştirdiği OCMA, döküm ve mühendislik işlerine uygundur. Bunun yanısıra İtalya ve Yunanistan'ın doğal ve aktiflendirilmiş bentonitleri de coğrafik konumları nedeniyle bu piyasada etkin olmalarını kolaylaştırmıştır.

Türkiye'de aktiflendirme yöntemlerine yeterince önem verilmesi durumunda, büyük bentonit potansiyelinin yurt içi ve yurt dışı pazarlarda değerlendirilebilmesi olası olacaktır. Demiryolu ulaşım ağının geliştirilmesi, bu rekabet ortamına girebilmek için kaçınılmazdır. Ülkemizde sondaj bentoniti ve mühendislik bentonitlerine olan gereksinim arttığı için Ca bentonitlerin aktiflendirme teknolojilerinin geliştirilmesi zorunludur. Diğer yandan bentonitin kağıt, kedi kumu, deterjan ve sabun endüstri ile ilaç endüstrisinde tüketiminin artışı, ilgili bentonit işleme yönteminde gelişmeleri kaçınılmaz kılmaktadır. Almanya'da bentonitten cam üretimi konusunda yapılan çalışmalardan olumlu sonuçlar alınmıştır. Önümüzdeki yıllarda bu konu üzerinde de çalışılmalıdır. Türkiye'de yıllık $5,0 \times 10^5$ - $6,0 \times 10^5$ ton düzeyindeki bentonit üretimine karşın, ihracat $1,0 \times 10^5$ ton düzeyindedir. Yurt içi tüketim miktarlarının yaklaşık $4,0 \times 10^5$ ton olduğu tahmin edilmektedir.

Ülkemizde Na-bentoniti yataklarının çoğunluğu Tokat yöresinde bulunmaktadır. Türkiye'de şimdilik sondaj bentoniti rezervleri yeterli görünse de gelecekte yetersiz kalacağı açıktır. Diğer yandan çok yaygın olarak bulunan ve ağartma toprağı özelliği taşıyan Ca bentonitlerinin bir kısmı döküme uygun olup, doğal halde değerlendirilirken, kalsiyumca daha zengin bir kısmı ise soda ile aktiflendirildikten sonra kullanılmaktadır. Böyle yatakların incelenip sistematik

örneklerle hangi bölümlerinin hangi koşullarda aktiflendirilmeye uygun oldukları araştırılmalıdır. Yoğun deneysel çalışmalar sonunda soda ile aktiflendirmeye uygun yeni döküm, sondaj ve mühendislik bentoniti yatakları ekonomiye kazandırılabilir. Doğu Karadeniz Bölgesi'nde bulunan ve deterjan endüstri için Almanya'ya ihraç edilen beyaz bentonitlerimizin çok geniş yayılımı ve rezervi vardır. Bu bentonitlerin beyazlık derecesi ve aşındırma değerinin düşüklüğü kağıt endüstrisi için uygundur. Ancak bu bentonitlerin sondaj için akışkanlık özellikleri incelenmemiştir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddelerin formülleri, sağlandıkları firmalar ve mol kütleleri Çizelge 4.1’de verilmektedir. Kullanılan tüm kimyasal maddeler yeniden saflaştırmaya gerek duyulmadan satın alındıkları şekilde kullanılmışlardır.

Çizelge 4.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

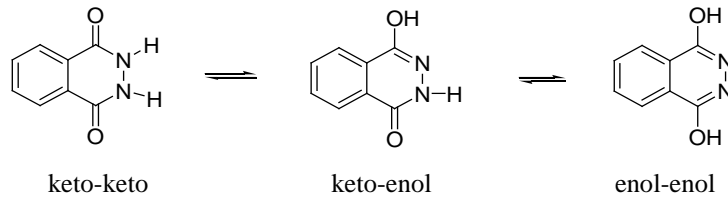
Madde adı	Kimyasal formülü	Firma adı	Mol kütleşi (g mol ⁻¹)
Ftalhidrazit (% 99)	C ₈ H ₆ N ₂ O ₂	Aldrich	162,15
Bakır(II) nitrat trihidrat (%99)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Merck	241,60
Kurşun(II) nitrat (%98)	Pb(NO ₃) ₂	Merck	331,21
Asetik asit (% 100)	C ₂ H ₄ O ₂	Riedel-de Haën	60,05
Susuz sodyum asetat (≥98,5)	NaC ₂ H ₃ O ₂	Riedel-de Haën	82,04
Etanol	C ₂ H ₆ O	Riedel-de Haën	46,07
Aseton	C ₃ H ₆ O	Riedel-de Haën	58,08
Hidroklorik asit (%37)	HCl	Riedel-de Haën	36,50
Sodyum hidroksit	NaOH	Riedel-de Haën	40,00

4.1.1. Ftalhidrazit

Bu çalışmada, ftalhidrazit-immobilize-bentonit, ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Ftalhidrazitin immobilize edici olarak seçilmesinin nedeni ise yapısındaki azot ve oksijen atomlarının ağır metallerle kompleks oluşturabileceğinin düşünülmesidir.

4.1.1.1. Ftalhidrazitin özellikleri

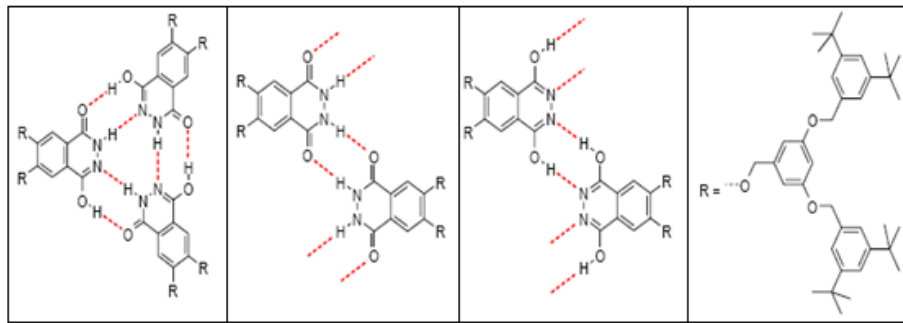
Ftalhidrazitin 60°lik açılarla iki hidrojen atomu içerdiği Suarez ve ark. [64] tarafından incelenmiş ve ftalhidrazitlerin keto-keto, keto-enol, enol-enol olmak üzere üç olası tautomerik form içerdikleri öne sürülmüştür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Fthalhidrazitin tautomerik dengedeki formları: Keto-keto (2,3-dihidroftalazin-1,4-dion), keto-enol (4-hidroksi-[2H]-ftalazin-1-on) ve enol-enol (ftalazin-1,4-diol)

Elvidge ve Redman [65] tarafından etanol veya su gibi polar çözücülerde bu formlardan keto-enol formunun en kararlı olduğu, keto-keto formunun bu forma önemli bir katkıda bulunduğu halde, enol-enol formunun katkısının ise önemsiz olduğu spektroskopik olarak gösterilmiştir. Hofmann ve ark. [66] gaz fazı için ise deneysel hesaplamalar sonucunda kararlılık sıralamasının keto-enol < keto-keto < enol-enol şeklinde olduğunu ortaya koymuşlardır.

Fthalhidrazit üçlü trimer olarak biraraya geldiğinde termodinamik olarak en kararlı keto-enol türleri kendi içerisinde altı tane hidrojen bağlanması, diğer iki tautomerik formun ise sadece ikişer hidrojen bağlanması içerdiği Suarez ve ark. [64] tarafından gösterilmiştir. Kloroform-d ve toluen-d₈ içerisinde kendiliğinden oluşan türler Şekil 4.2'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 4.2. Fthalhidrazitin keto-enol tautomerinde olası hidrojen bağlarının gösterimi

4.2. Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar

Adsorpsiyon çalışmalarında iki farklı adsorban madde kullanılmıştır. Bu adsorbanlardan birisi, Çanakkale yöresinden sağlanan ve doğal bir kil minerali olan bentonittir. Diğer adsorban ise, fthalhidrazit-immobilize-bentonittir.

4.3. Kullanılan Adsorbanların Hazırlanması

Deneysel çalışmalara başlamadan önce doğal bentonit bazı ön işlemlerden geçirilmiştir. İlk olarak içerisinde bulunan kirliliklerin giderilmesi amacıyla deiyonize su ile birkaç kez yıkanmış, yıkama işlemi tamamlandıktan sonra süzülerek ayrılmıştır. Daha sonra bir kapsüle alınarak 120°C'da Binder marka etüvde 2 saat bekletilerek kurutulmuş, öğütülmüş ve 63 µm'lik bir elekten (Fritsch) elenmiştir. Deneyleerde, eleme işlemi sonucu eleğin altına geçen bentonit kullanılmıştır.

Ftalhidrazit-immobilize-bentonit hazırlanmadan önce, doğal bentonite kation değişim kapasitesinin (KDK) belirlenmesi amacıyla Bohem titrasyon yöntemi uygulanmıştır [67]. Bu işlem için 0,1 g bentonit bir erlen içerisinde alınmış ve üzerine 20 mL 0,1 M NaOH çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen karışım 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karışım süzülerek çözeltilde kalan NaOH derişiminin belirlenmesi amacıyla fenolftalein indikatörü varlığında 0,1 M HCl asit çözeltisi ile dönüm noktasına kadar titre edilmiştir. Böylece bentonitin KDK değeri 1,113 mmol g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Ftalhidrazit-immobilize-bentonit hazırlamak için, bentonitten 30 g alınmış, KDK değerinin 1,5 katı kadar ftalhidrazit (C₈H₆N₂O₂) 800 mL deiyonize suda çözülmüş ve bentonitin üzerine eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı ile 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen ftalhidrazit-immobilize-bentonit süzülerek, 65°C'deki etüvde kurutulmuştur. Daha sonra öğütülmüş, 63 µm'lik elekten elenmiş, tekrar kurutulmuş ve ağzı kapaklı bir şişede saklanmıştır.

4.4. Standart Çözeltilerin Hazırlanması

500 mg L⁻¹ olan Cu⁺² veya Pb⁺² iyonları çözeltileri hazırlamak için, Cu(NO₃)₂.3H₂O veya Pb(NO₃)₂ tuzlarından gerekli miktarlarda balonjojeye alınarak deiyonize su ile çözülmüş ve sonra balonjojenin hacmi 1 L'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözeltiler seyreltilerek 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 275 ve 300 mg L⁻¹ derişimlerinde çözeltiler, deneyler sırasında kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

4.5. Adsorpsiyon DeneYlerinin Yapılışı

Adsorpsiyon deneYlerinde öncelikle en yüksek adsorpsiyonun olduğu uygun pH aralığını belirlemek amacıyla, Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonları çözeltileri için doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit kullanılarak, 20°C 'de, $\text{pH}=1-5,5$ aralığında deneYler gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri için PHM 220 Lab (Radiometer Analytical, Lyon, France) model pH metre kullanılmıştır. Bunun için 100 mL'lik erlenmayere 150 mg dm^{-3} metal iyonu çözeltisinden 50 mL, alınarak üzerine 0,05 g adsorban eklenmiştir. İstenilen pH değerini elde etmek için farklı derişimlerdeki HCl veya NaOH veya sodyum asetat tampon çözeltilerinden yeterli miktarlarda eklenerek karışım bir saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışımın kaba süzgeç kağıdından süzülmesiyle elde edilen süzüntüler, uygun oranlarda seyreltilerek, Cu^{+2} iyonları için 324,8 nm ve Pb^{+2} iyonları için ise 283,3 nm dalga boyunda atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) (Aanalyst 800 Model, Perkin Elmer, USA) analiz edilmiştir. Adsorpsiyonunun en yüksek olduğu pH değeri, her iki adsorban ve metal iyon çözeltileri için de $\text{pH}= 5,5$ olarak bulunmuştur.

Kinetik çalışmalar Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonları çözeltileri için bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit kullanılarak farklı sıcaklıklarda (10, 20, 30 ve 40°C) ve farklı derişimlerde (100, 125, 150 ve 175 mg L^{-1}) gerçekleştirilmiştir. DeneYler, 1 L metal iyonları çözeltisine 1 g adsorban eklenerek, $\text{pH}= 5,5$ 'de ve 2-150 dakika zaman aralığında yapılmıştır. Her bir süre sonunda karışım süzgeç kağıdından süzülerek elde edilen süzüntüler, uygun oranlarda seyreltilip, AAS'de analiz edilmiştir.

İzoterm çalışmaları için Cu^{+2} veya Pb^{+2} iyonlarının stok çözeltilerinden 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 275 ve 300 mg L^{-1} 'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 50 mL alınarak, üzerlerine 0,05 g ftalhidrazit-immobilize-bentonit eklenmiş ve $\text{pH} 5,5$ 'da 500 rpm hızındaki manyetik karıştırıcı ile bir saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra karışımlar süzülüp uygun oranda seyreltilerek AAS'de analiz edilmiştir.

Ftalhidrazit-immobilize-bentonitin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla adsorbana adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri uygulanmıştır. Bu amaçla

ilk olarak 50 mL 150 mg L⁻¹'lik metal iyonu çözeltilerinden santrifüj tüpüne alınarak üzerlerine 0,05 g ftalhidrazit-immobilize-bentonit eklenmiş ve pH 5,5'a ayarlanarak 1 saat boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karışım 7000 rpm'de 5 dk süreyle santrifüjlenmiş (Universal 320 Model, Hettich, Germany) ve böylece dekantasyonla adsorbanın ayrılması sağlanmıştır. Desorpsiyon işlemi için ise santrifüj tüpündeki adsorbanın üzerine 50 mL deiyonize su konulmuş ve pH 1,5'a ayarlanarak 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karışımdan adsorbanın ayrılması sağlanmıştır. Her bir adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda adsorban deiyonize su ile yıkanmıştır. Her basamaktaki santrifüj sonrasında ayrılan çözeltiler uygun oranlarda seyreltilerek AAS ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri her bir metal iyonu çözeltileri için 5'er kez tekrarlanmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Kullanılan Adsorbanların Karakterizasyonu

Doğal bentonitin kimyasal bileşimi, enerji ayırmalı X-ışınları spektrometresi (EDX LINK ISIS 300) bağlantılı taramalı elektron mikroskobu (SEM-Cam Scan S4) ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmektedir.

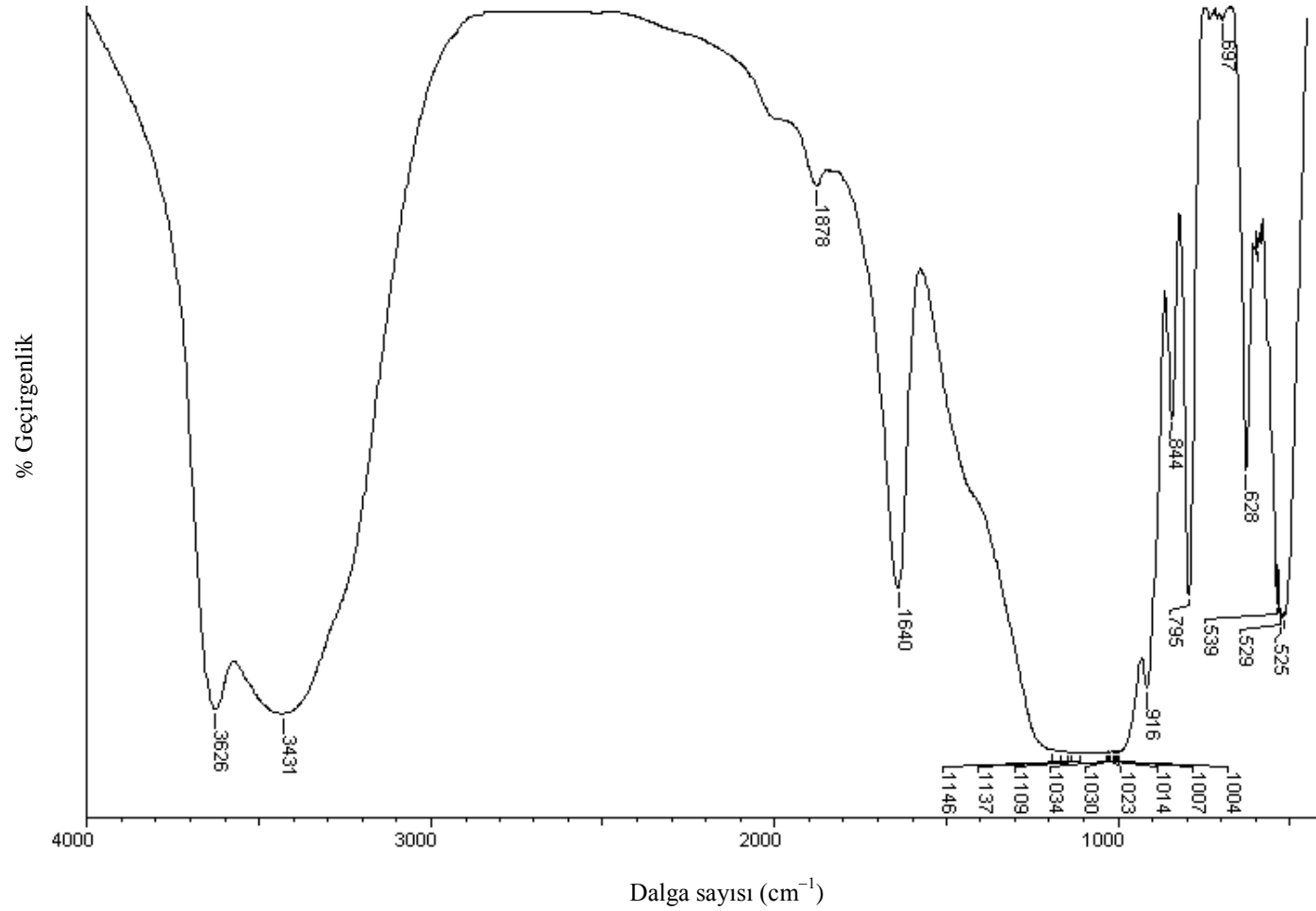
Çizelge 5.1. Bentonitin kimyasal bileşimi

Bileşen	Bileşim (%)
SiO ₂	70,75
Al ₂ O ₃	16,18
K ₂ O	2,12
CaO	1,62
MgO	1,25
Fe ₂ O ₃	0,70
TiO ₂	0,18
Na ₂ O	0,11
Ateş kaybı	6,63

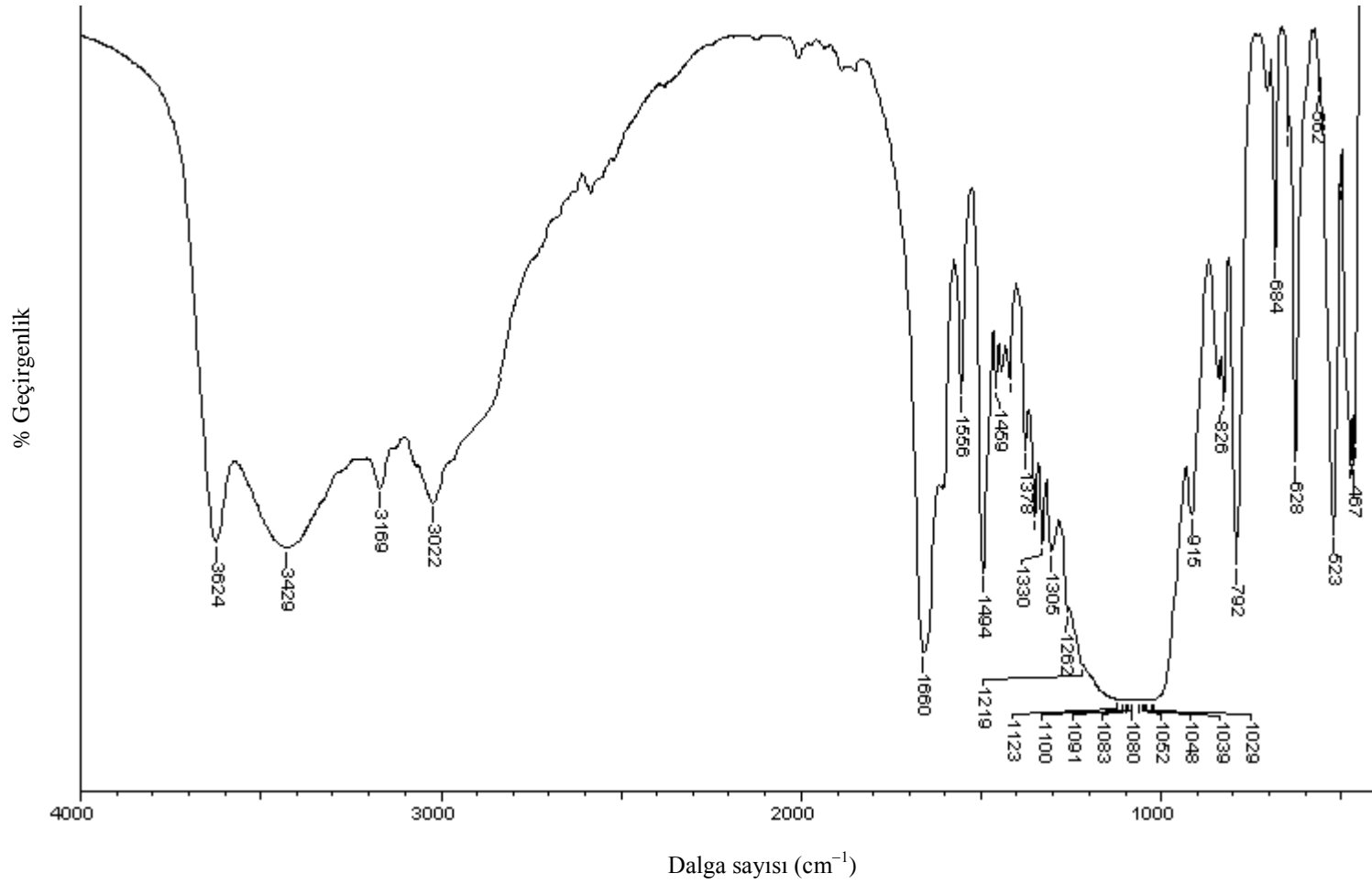
Çizelge 5.1'de verilen bentonitin metal oksit bileşimi incelendiğinde kildeki ana bileşenin silika (SiO₂) ve alümina (Al₂O₃) olduğu ve Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, CaO, MgO ve TiO₂'in de safsızlık olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. XRD (X-ışınları kırınımı) sonuçlarına göre yapıda serbest halde kuvarsın bulunduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon için önemli olan başlıca türlerin SiO₂ veya Al₂O₃ olduğu söylenebilir.

Doğal bentonitin ve ftalhidrazit-immobilize-bentonitin yüzey alanları 77 K'de N₂ gazının adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Quantachrome Nova 2200E cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonitin özgül yüzey alanları sırasıyla 78,23 m² g⁻¹ ve 43,99 m² g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Ftalhidrazit-immobilize-bentonitin FTIR spektrumları, Perkin Elmer (USA), Spektrum 100 Model FTIR spectrometer cihazında alınmıştır. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonitin FTIR spektrumları Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Doğal bentonitin FTIR spektrumu



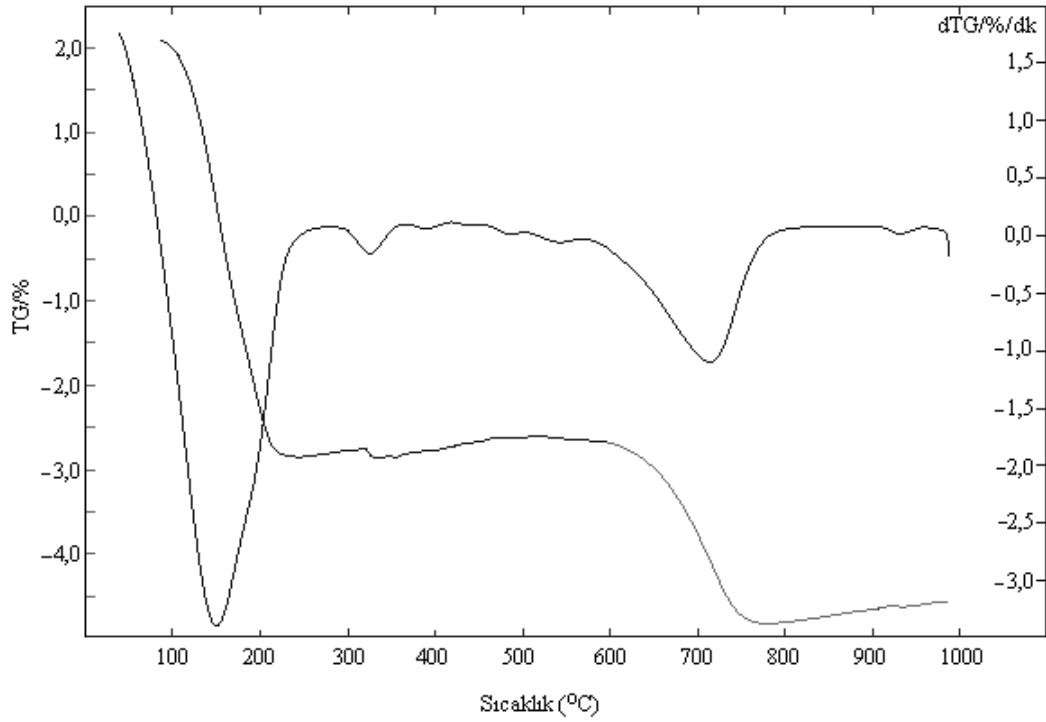
Şekil 5.2. Fthalhidrazit-immobilize-bentonitin FTIR spektrumu

Doğal bentonitin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.1) 3431 ve 3626 cm^{-1} 'de, ftalhidrazit-immobilize-bentonitin spektrumunda (Şekil 5.2) ise 3429 ve 3624 cm^{-1} 'de Si–O yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerinin gerilim titreşim bantları gözlenmiştir. İmmobilizasyon ile bu bantların şiddetinin azalması immobilizasyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

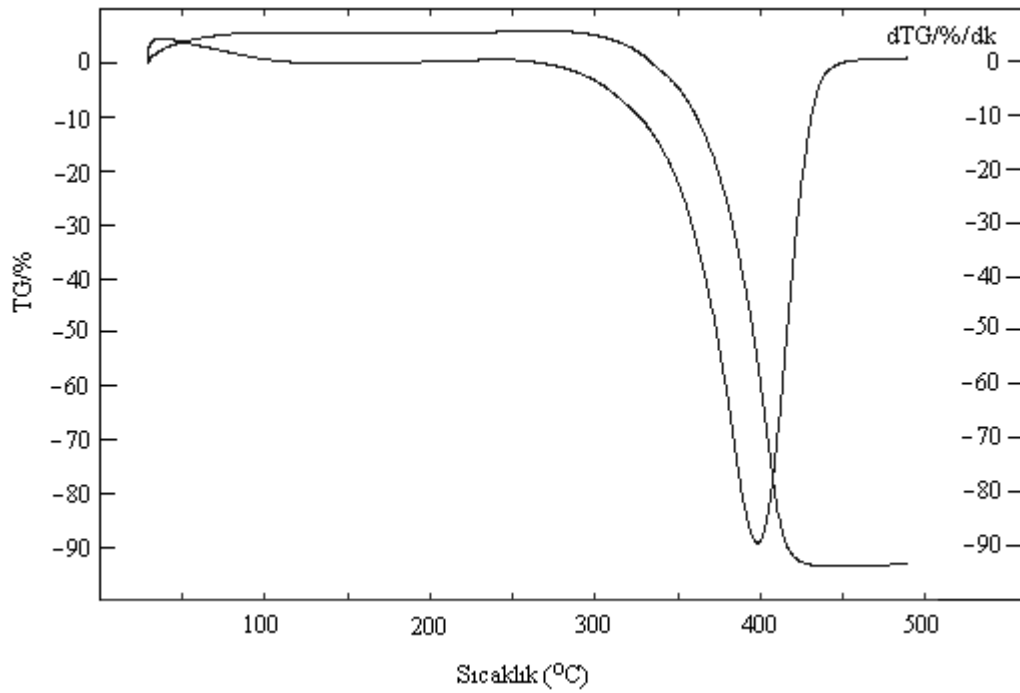
Ftalhidrazit-immobilize-bentonitte 3169 cm^{-1} 'de -N-H bağlarına ait gerilme titreşimi bantı, 3022 cm^{-1} 'deki zayıf bant ise aromatik halkanın C-H gerilme titreşimini göstermektedir. Bu bantlar kilin silika tabakaları arasına organik bileşiğin yerleştiğinin kanıtıdır. -N-H bağlarına ve aromatik halkanın C-H gerilme titreşimine ait bu bantlar ile doğal bentonitte karşılaşılmamıştır. 1640 cm^{-1} 'de doğal bentonitte (Şekil 5.1) gözlenen bant suyun hidroksilinin deformasyon bantı olup, ftalhidrazit-immobilize-bentonitte bu bant immobilizasyondan sonra 1660 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca ftalhidrazit-immobilize-bentonitte 1605 cm^{-1} dolaylarında ftalhidrazitin -C=N gerilme titreşimi gözlenmiş, bu bant ile doğal bentonitte karşılaşılmamıştır.

Doğal bentonitte ve ftalhidrazit-immobilize-bentonitte 1035 cm^{-1} dolaylarında gözlenen oldukça büyük pikler, tetrahedral tabakadaki Si–O–Si gruplarının Si–O gerilim titreşimiyle ilgilidir. Tüm örneklerde 523-525 cm^{-1} ile 467-516 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar sırasıyla oktahedral Si–O–Al ve Si–O–Si bükülme titreşimlerinin varlığını göstermektedir.

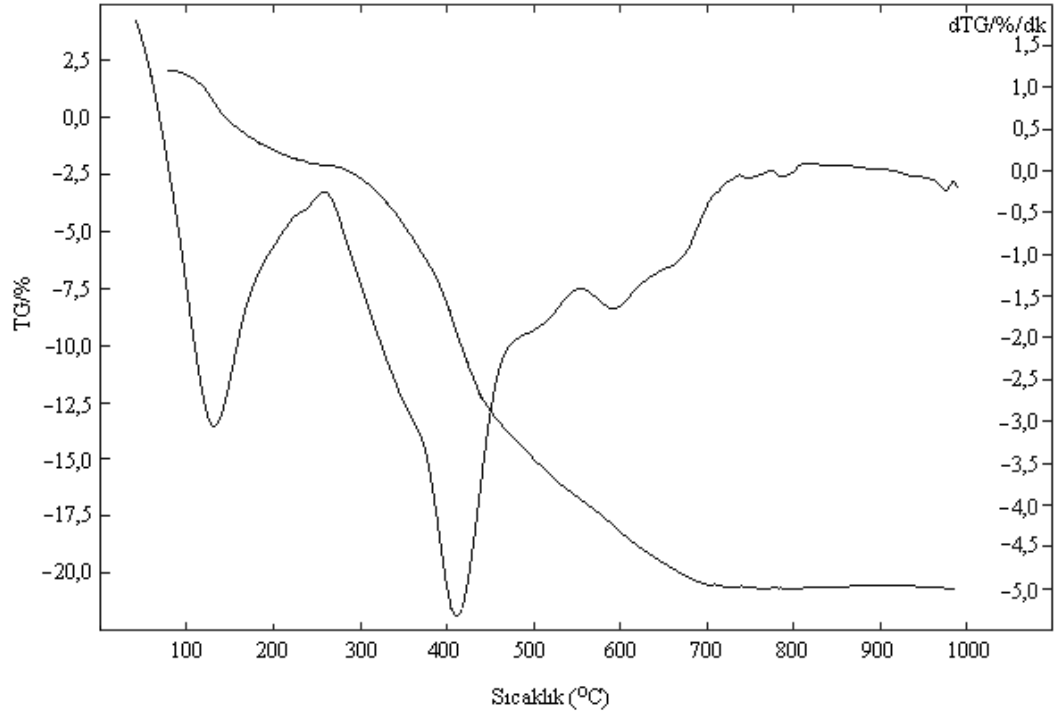
Ftalhidrazitin immobilize olup-olmadığını anlamak amacıyla adsorbanların 30-1000°C sıcaklık aralığında ve immobilize edici maddenin 30-600°C sıcaklık aralığında termal analizleri (Setaram, France) gerçekleştirilmiştir. Doğal bentonit, ftalhidrazit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonitin termal analizi sonucunda elde edilen termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analiz eğrileri sırasıyla Şekil 5.3-5.5'de gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Doğal bentonitin TG ve DTG eğrileri



Şekil 5.4. Fthalhidrazitin TG ve DTG eğrileri



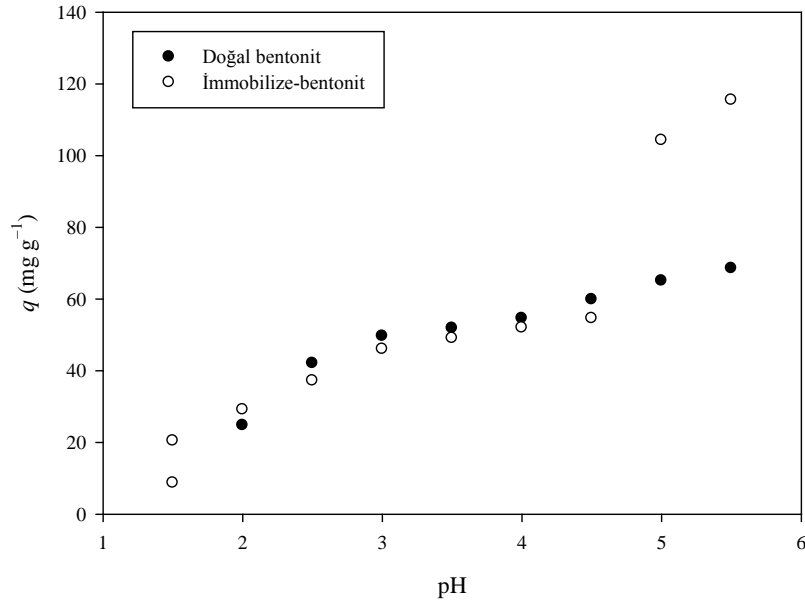
Şekil 5.5. Fthalhidrazit-immobilize-bentonitin TG ve DTG eğrileri

Şekil 5.5 incelendiğinde, fthalhidrazit-immobilize-bentonitin DTG eğrisinde doğal bentonitin DTG eğrisinden farklı olarak 420°C dolaylarında fthalhidrazit bileşiği ile ilgili şiddetli pik gözlenmiştir. Şekil 5.4'e göre bu pikin fthalhidrazite ait karakteristik pik olduğunu kolayca söyleyebiliriz. Bu pike ait madde kaybının %14,7 olduğu belirlenmiştir. Bu durum fthalhidrazitin bentonit yapısına girerek immobilize olduğunun bir diğer kanıtıdır. Aynı zamanda bu sonuç, FTIR spektrumları ile de uyumludur.

5.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

5.2.1. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Doğal bentonit ve fthalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine 150 mg L^{-1} derişimindeki Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun, 20°C sıcaklıkta ve $\text{pH}=1-5,5$ aralığında pH'sına karşı adsorplanan madde miktarlarının değişimi Şekil 5.6'da gösterilmektedir.

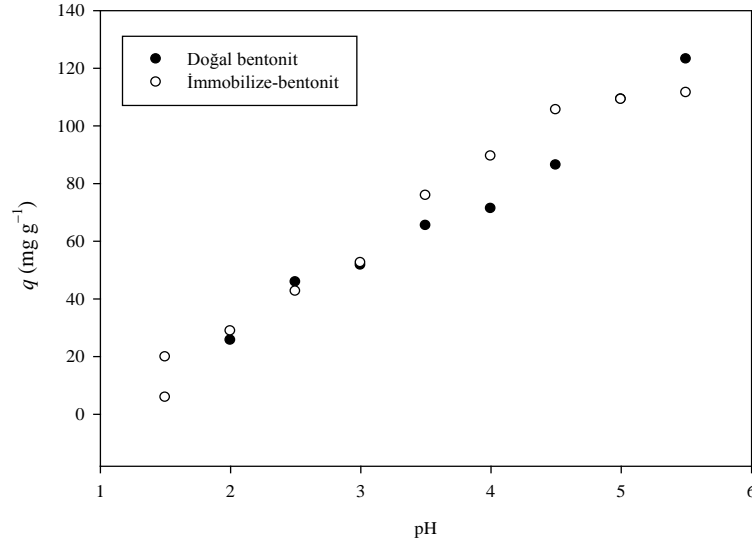


Şekil 5.6. Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Şekil 5.6'dan da görüldüğü gibi doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu pH arttıkça artmaktadır. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu her iki adsorban için karşılaştırıldığında, pH 1-4,5 aralığında adsorpsiyon hemen hemen aynı miktarlarda iken, özellikle pH 5 ve 5,5'de ftalhidrazit-immobilize-bentonitin adsorpsiyonunda doğal bentonite göre daha fazla bir artış gözlenmektedir. Bu durum ftalhidrazit-immobilize-bentonit yapısında bulunan ftalhidrazitin bu pH değerlerinde çözeltideki metal iyonlarıyla etkileşiminin artmasından kaynaklanmaktadır.

5.2.2. Pb^{+2} iyonları için adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine 150 mg L^{-1} derişimindeki Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun, 20°C sıcaklıkta ve pH 1-5,5 aralığında pH'sına karşı adsorplanan madde miktarlarının değişimi Şekil 5.7'de gösterilmektedir.



Şekil 5.7. Pb⁺² iyonlarının doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorpsiyonunun pH ile değişimi

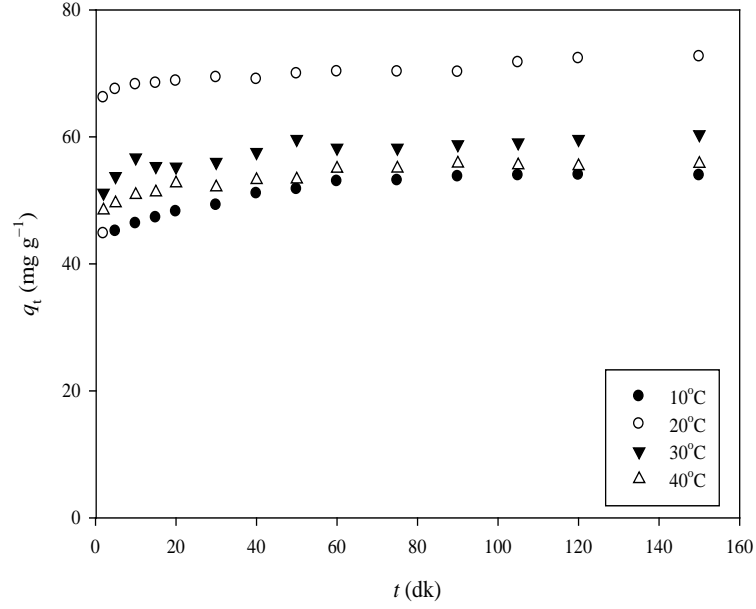
Pb⁺² iyonlarının doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorpsiyonu incelendiğinde (Şekil 5.7), her iki adsorban için de pH arttıkça adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. Bu durum, pH arttıkça adsorban yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunun artmasıyla, pozitif yüklü metal iyonu ile negatif yüklü adsorban arasındaki etkileşimin artmasıyla açıklanabilir. Pb⁺² iyonları adsorpsiyonunda, Cu⁺² iyonları adsorpsiyonundan farklı olarak ftalhidrazit-immobilize-bentonitin pH 5,5'deki adsorpsiyon miktarı doğal bentonitten çok farklı değildir. Bu sonuca göre ftalhidrazit-immobilize-bentonitin Pb⁺² iyonları için seçici olmadığı söylenebilir. Bununla birlikte Pb⁺² iyonu için de en yüksek adsorpsiyona pH 5,5'da ulaşılmıştır.

5.3. Kinetik Çalışmalar

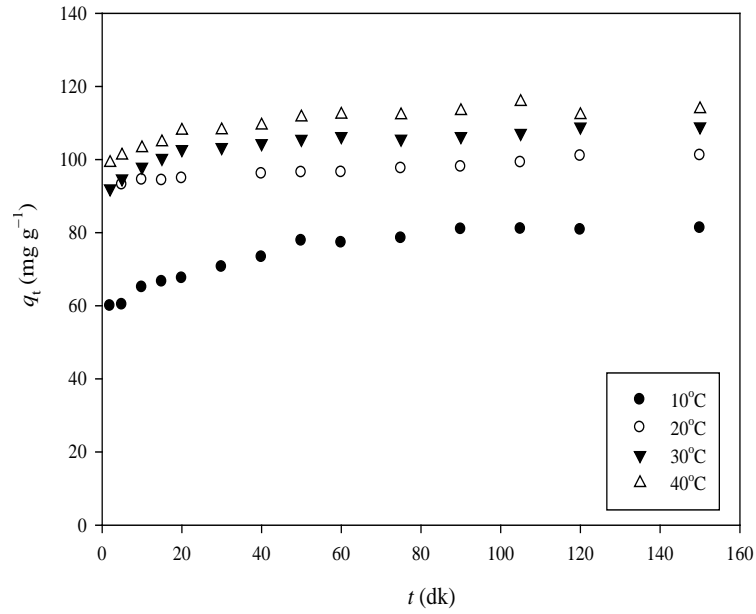
5.3.1. Cu⁺² iyonlarının adsorpsiyon kinetiği

Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine 150 mg L⁻¹ derişimindeki Cu⁺² iyonları çözeltisinin 10, 20, 30 ve 40°C'deki sıcaklıklarda ve farklı zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları sırasıyla Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Ayrıca 20°C sabit sıcaklıkta, 100, 125, 150 ve 175 mg L⁻¹

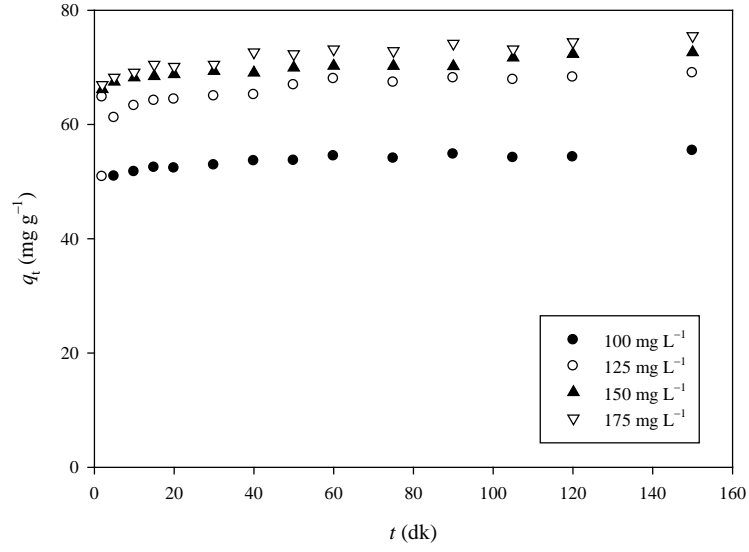
derişimlerindeki Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine farklı zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları sırasıyla Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de sunulmaktadır.



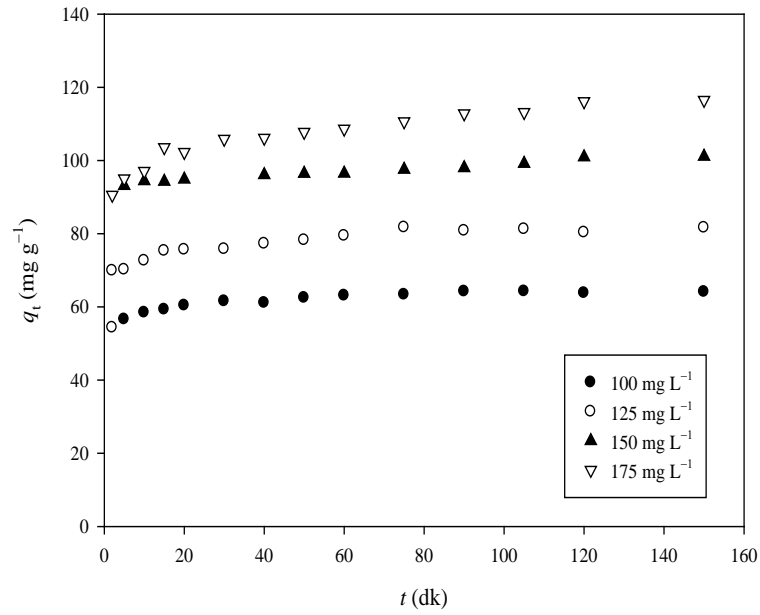
Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 5.9. Farklı sıcaklıklarda Cu^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 5.10. Farklı derişimlerde Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağı değişimi



Şekil 5.11. Farklı derişimlerde Cu^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağı değişimi

Şekil 5.8 incelendiğinde, doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun 10°C hariç, sıcaklık artıka azaldığı görülmektedir. Sıcaklık artışı, doğal bentonit yüzeyinde adsorplanan Cu^{+2} iyonlarının (10°C hariç)

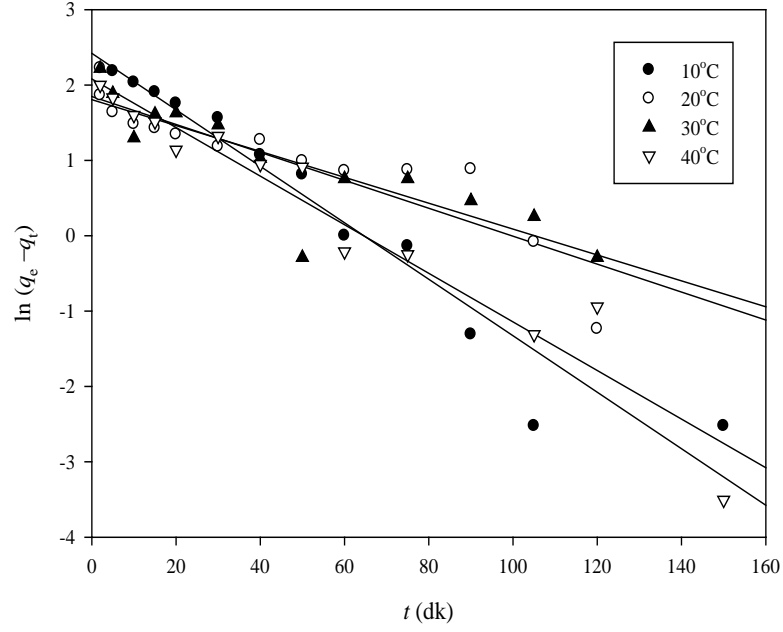
hareketliliklerinin artmasına neden olmaktadır. Bu durumda da yüzeydeki adsorban-metal iyonu etkileşimleri iyice zayıflayarak, iyonların çözeltiye geçme eğilimleri artmaktadır. Bunun doğal bir sonucu olarak da adsorpsiyon azalmaktadır.

Ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun sıcaklık artkça arttığı görülmektedir (Şekil 5.9). Bu durum, sıcaklık artışı ile Cu^{+2} iyonlarının immobilize olmuş yüzeyle etkileşimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Ftalhidrazit-immobilize-bentonitin Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunda doğal bentonitten farklı olarak sıcaklıkla adsorpsiyonun artması, immobilize edilmiş adsorbanın adsorpsiyon sürecinde daha etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun artması bu sürecin endotermik olarak denetlendiğini düşündürmektedir.

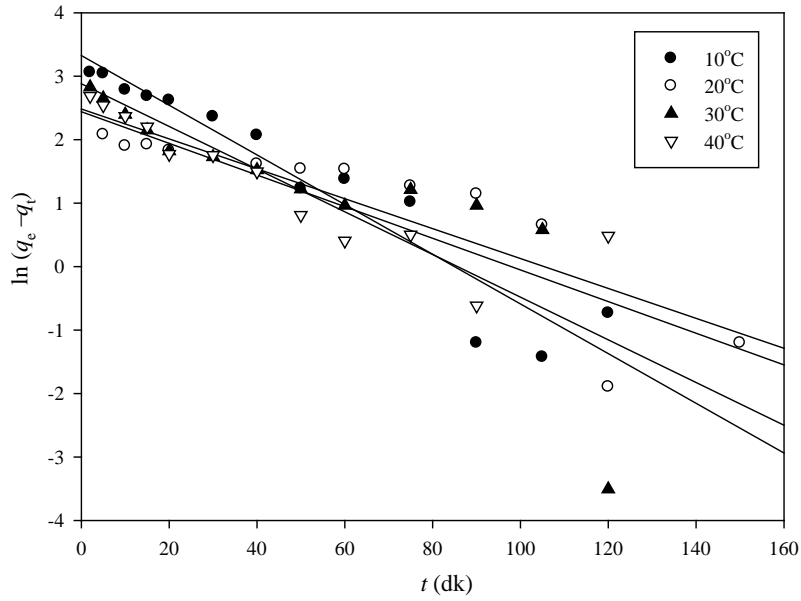
Şekil 5.8-5.11'den de görüldüğü gibi, doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu, her iki adsorban için de 60 dk gibi bir sürede dengeye ulaşmaktadır. Bu denge sürelerinden sonra adsorpsiyonda bir artma gözlenmemektedir. Ayrıca ftalhidrazit-immobilize-bentonit için elde edilen Cu^{+2} iyonları adsorpsiyon miktarlarının, doğal bentonit için elde edilen miktarlardan daha fazla olması, ftalhidrazit immobilizasyonu ile doğal bentonitteki aktif merkezlerin sayısının artmasından kaynaklanmaktadır.

5.3.1.1. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

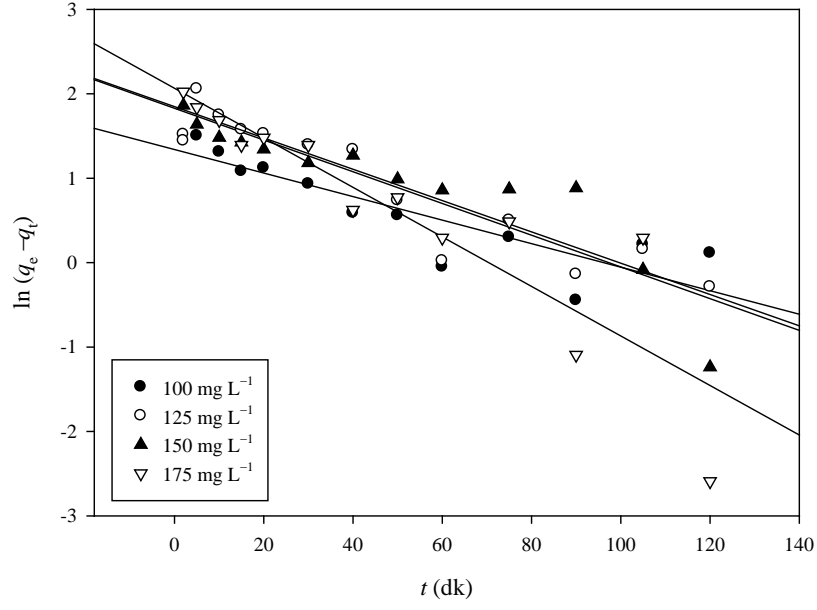
Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilere Lagergren-birinci-dereceden kinetik model uygulanmıştır. Eşitlik 3.1 kullanılarak bulunan değerlere göre çizilen grafikler sırasıyla Şekil 5.12-5.15'de gösterilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından hesaplanan k_1 , q_e ve r_1^2 değerleri Çizelge 5.2'de verilmektedir.



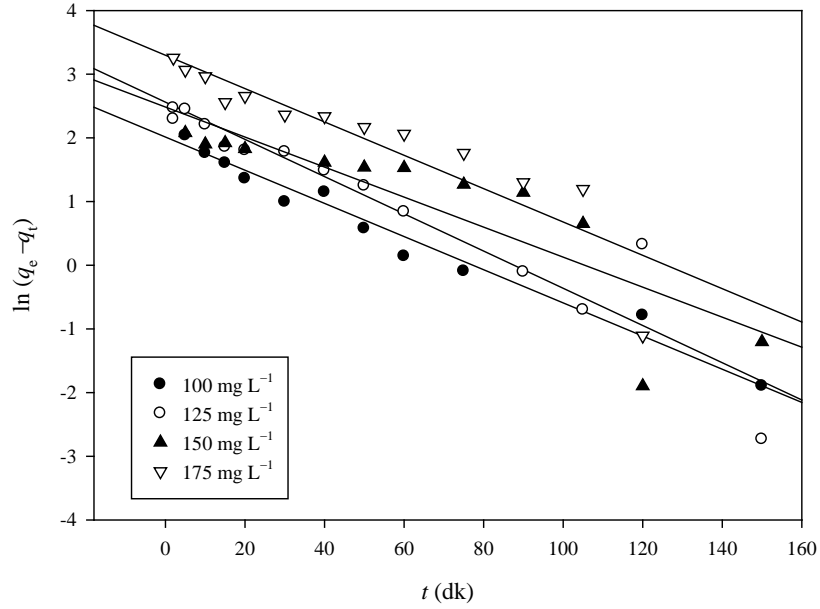
Şekil 5.12. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.13. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.14. Farklı derişimlerdeki Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.15. Farklı derişimlerdeki Cu^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

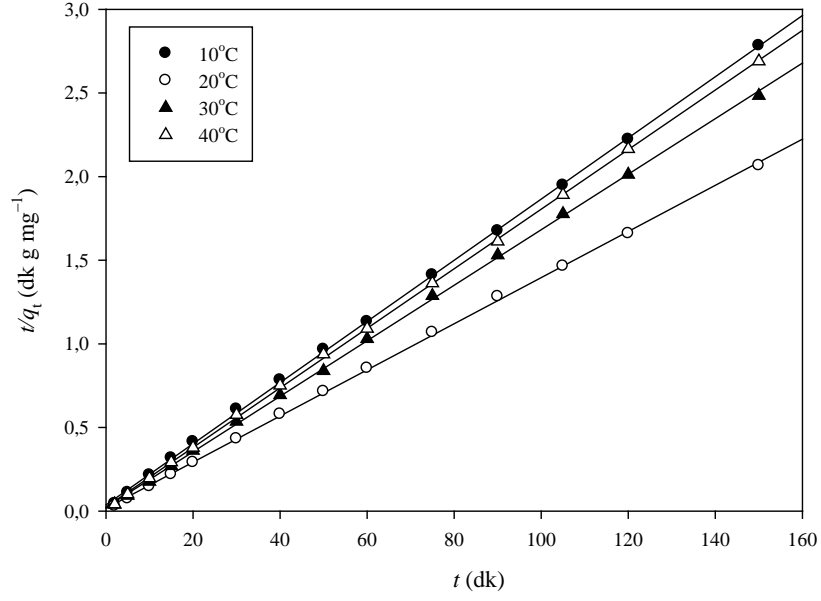
Çizelge 5.2. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Derişim (mg L^{-1})	k_1 (dk^{-1})	q_e (mg g^{-1})	r_1^2
Doğal bentonit	10	150	0,037	11,26	0,947
	20	100	0,014	3,816	0,774
		125	0,019	6,216	0,868
		150	0,018	6,342	0,805
		175	0,029	7,885	0,807
	30	150	0,017	6,086	0,724
	40	150	0,032	7,999	0,940
Ftalhidrazit-immobilize-bentonit	10	150	0,039	27,80	0,916
	20	100	0,026	7,484	0,971
		125	0,029	12,93	0,901
		150	0,023	12,00	0,759
		175	0,026	27,02	0,829
	30	150	0,034	17,85	0,696
	40	150	0,025	11,50	0,798

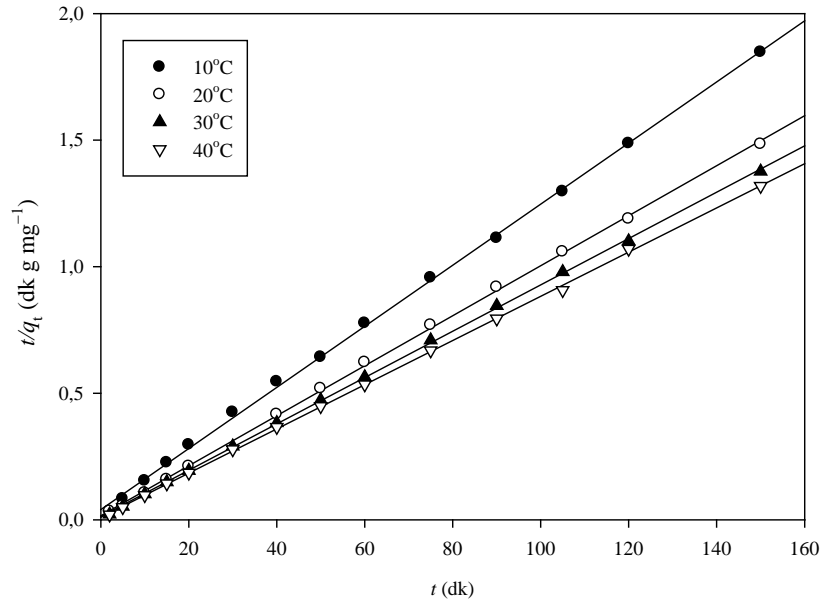
Çizelge 5.2'deki düşük korelasyon katsayısı değerleri, farklı derişim ve sıcaklıklardaki Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik modele uymadığını göstermektedir.

5.3.1.2. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

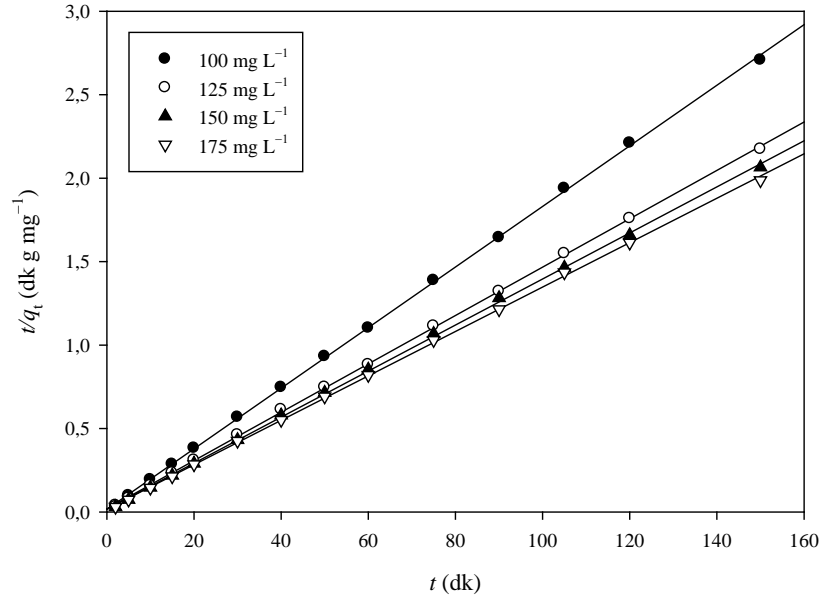
Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden hız ifadesi için hesaplanan deneysel verilere göre çizilen t' 'ye karşı t/q_t grafikleri Şekil 5.16-5.19'da gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanan q_2 , k_2 ve r_2^2 değerleri Çizelge 5.3'de verilmektedir.



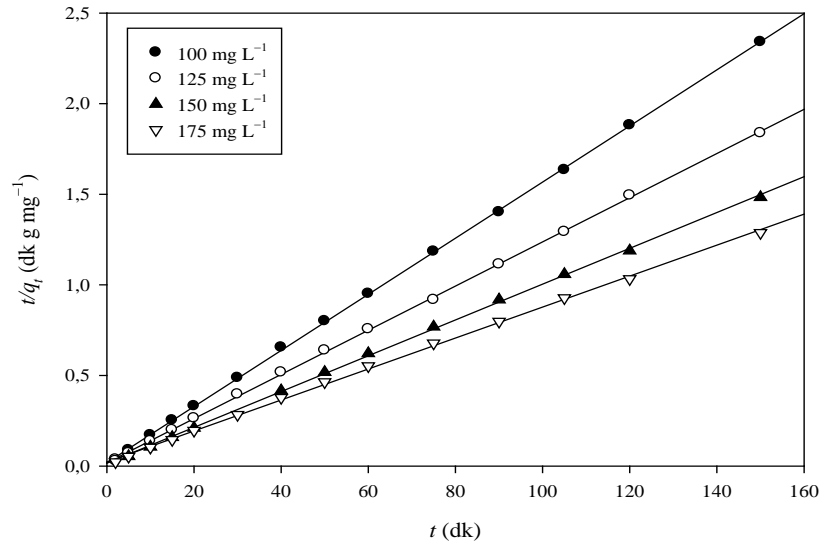
Şekil 5.16. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Cu^{2+} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.17. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{2+} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.18. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.19. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 5.3. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri

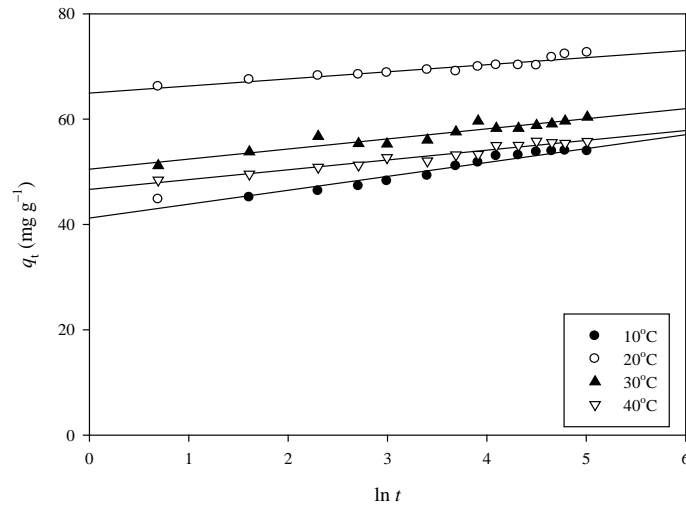
Adsorban	Sıcaklık (°C)	Derişim (mg L^{-1})	k_2 ($\text{L mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)	q_2 (mg g^{-1})	$\% \Delta q$	r_2^2
Doğal bentonit	10	150	0,009	54,68	2,356	0,999
	20	100	0,021	55,10	1,493	0,999
		125	0,012	69,01	1,709	0,999
		150	0,012	72,48	2,098	0,999
		175	0,010	75,16	2,243	0,999
	30	150	0,012	60,24	2,597	0,999
	40	150	0,013	56,13	1,394	0,999
Ftalhidrazit-immobilize-bentonit	10	150	0,004	82,85	4,855	0,999
	20	100	0,013	64,57	1,522	0,999
		125	0,008	82,01	1,944	0,999
		150	0,006	101,22	2,931	0,999
		175	0,003	117,03	4,567	0,999
	30	150	0,007	109,21	2,614	0,999
	40	150	0,008	114,56	1,718	0,999

Çizelge 5.3'deki yüksek korelasyon katsayısı değerleri, farklı derişim ve sıcaklıklardaki Cu^{+2} iyonlarının doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Bu modele göre hesaplanan hız sabiti (k_2) değerleri her iki adsorban için de sıcaklık arttıkça artarken, derişim arttıkça azalmaktadır. Yine bu modelden yararlanarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarları doğal bentonit için (10°C hariç) sıcaklık arttıkça azalırken, ftalhidrazit-immobilize-bentonit için sıcaklıkla azalmaktadır. Bununla birlikte her iki adsorban için de derişim arttıkça q_2 değerlerinin deneysel verilerle uyumlu olması adsorpsiyonun bu modele uyduğunu desteklemektedir.

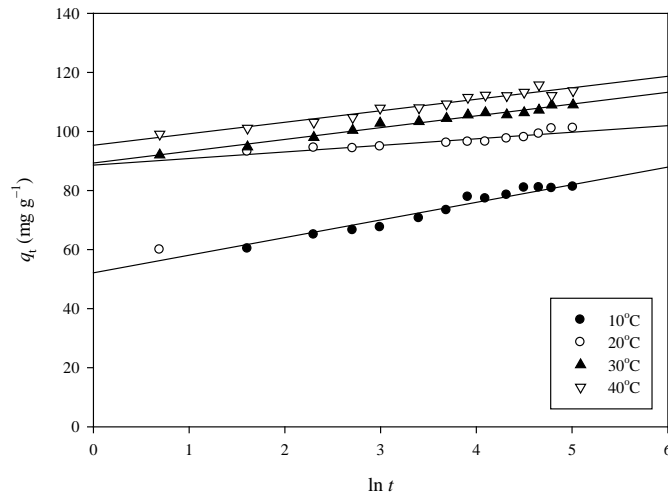
Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin validasyonu için Eşitlik 3.15 kullanılarak hesaplanan normalleştirilmiş standart sapma değerleri Çizelge 5.3'de verilmektedir. $\% \Delta q$ değerleri, farklı derişim ve sıcaklıklardaki Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunda doğal bentonit için 1,394-2,597 aralığında iken, immobilize-bentonit için ise 1,522-4,855 aralığında değişmektedir. Bu sonuçlara göre yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin, doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunda geçerli bir model olduğu söylenebilir.

5.3.1.3. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli

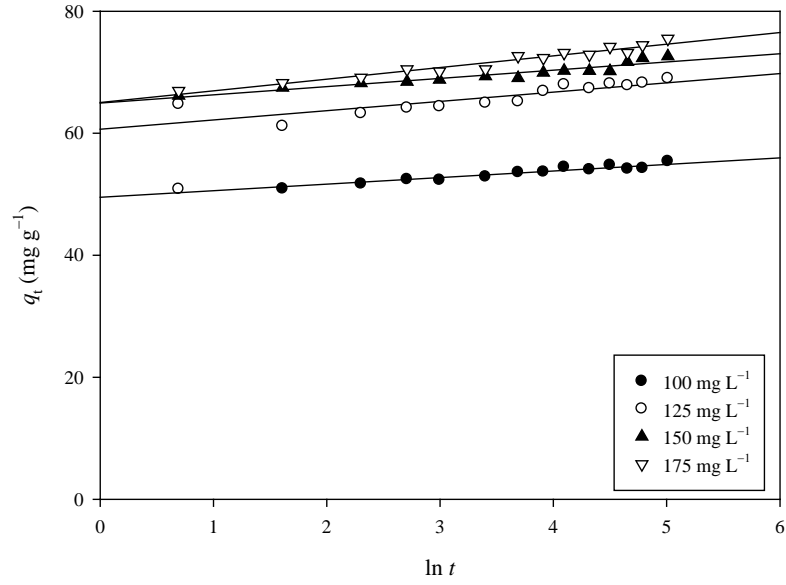
Elovich kinetik modeli için farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun hesaplanan deneysel verilere göre çizilen $\ln t$ 'ye karşı q_t grafikleri sırasıyla Şekil 5.20-5.23'de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.4'e göre hesaplanan α , β ve r_E^2 değerleri ise Çizelge 5.4'de verilmektedir.



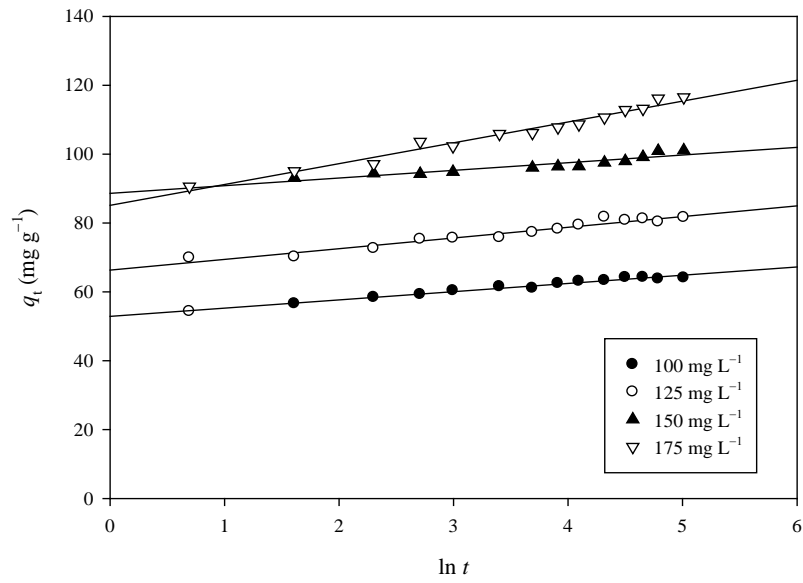
Şekil 5.20. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.21. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.22. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.23. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği

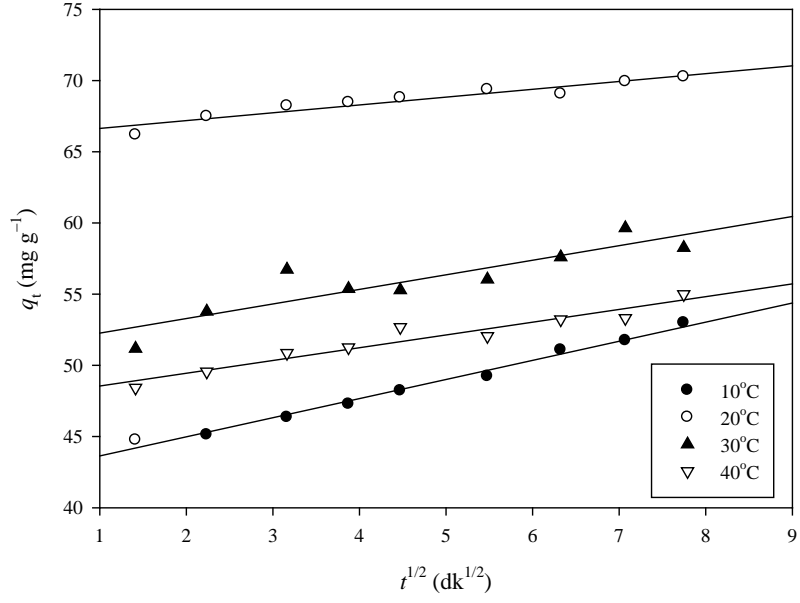
Çizelge 5.4. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için Elovich kinetik verileri

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Derişim (mg L^{-1})	α ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$)	β (g mg^{-1})	r_E^2
Doğal bentonit	10	150	$1,62 \times 10^7$	0,379	0,943
	20	100	$9,49 \times 10^{19}$	0,928	0,932
		125	$3,09 \times 10^{17}$	0,657	0,720
		150	$1,18 \times 10^{21}$	0,742	0,904
		175	$1,16 \times 10^{15}$	0,523	0,947
	30	150	$5,36 \times 10^{11}$	0,522	0,897
	40	150	$1,42 \times 10^{11}$	0,537	0,957
Ftalhidrazit-immobilize-bentonit	10	150	$3,72 \times 10^4$	0,168	0,948
	20	100	$9,72 \times 10^9$	0,418	0,981
		125	$5,72 \times 10^9$	0,322	0,948
		150	$4,49 \times 10^{17}$	0,450	0,864
		175	$7,74 \times 10^6$	0,165	0,974
	30	150	$2,07 \times 10^{10}$	0,250	0,978
	40	150	$1,68 \times 10^{11}$	0,257	0,949

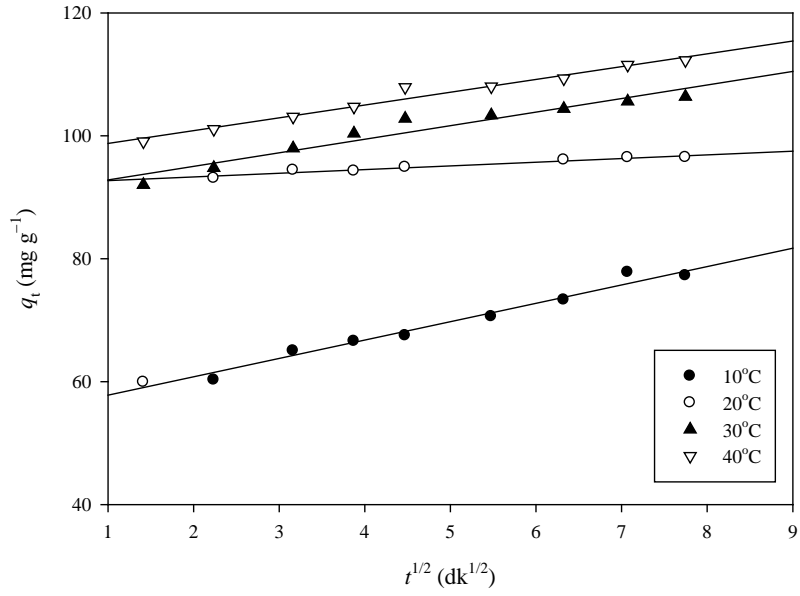
Bu modele göre çizilen grafiklerden elde edilen düşük korelasyon katsayısı değerleri, adsorpsiyon kinetiğinin Elovich kinetik modeline uymadığını göstermektedir.

5.3.1.4. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli

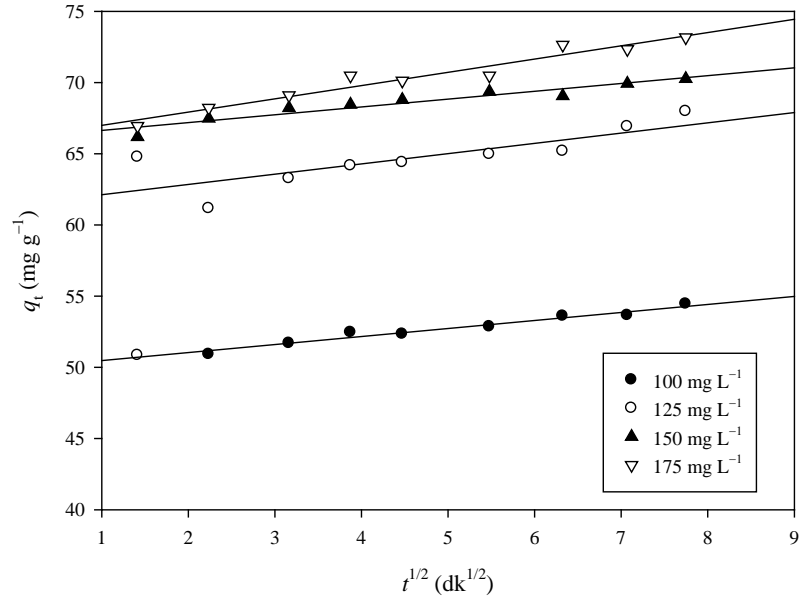
Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun deneysel verilerinden yararlanılarak partikül içi difüzyon modeline göre çizilen $t^{1/2}$, ye karşı q_t grafikleri sırasıyla Şekil 5.24-5.27’de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.6’ya göre hesaplanan k_p , C ve r_p^2 değerleri ise Çizelge 5.5’de verilmektedir.



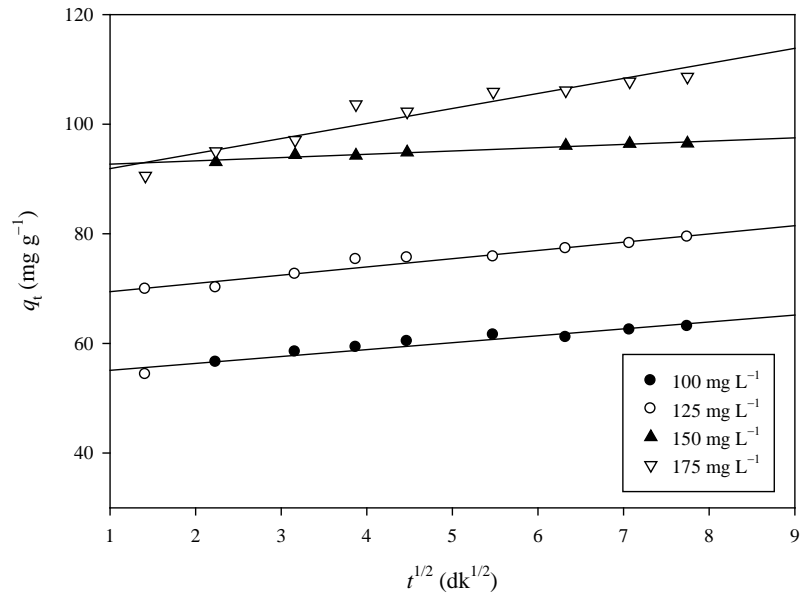
Şekil 5.24. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Cu^{2+} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu



Şekil 5.25. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{2+} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu



Şekil 5.26. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Cu^{2+} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu



Şekil 5.27. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{2+} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu

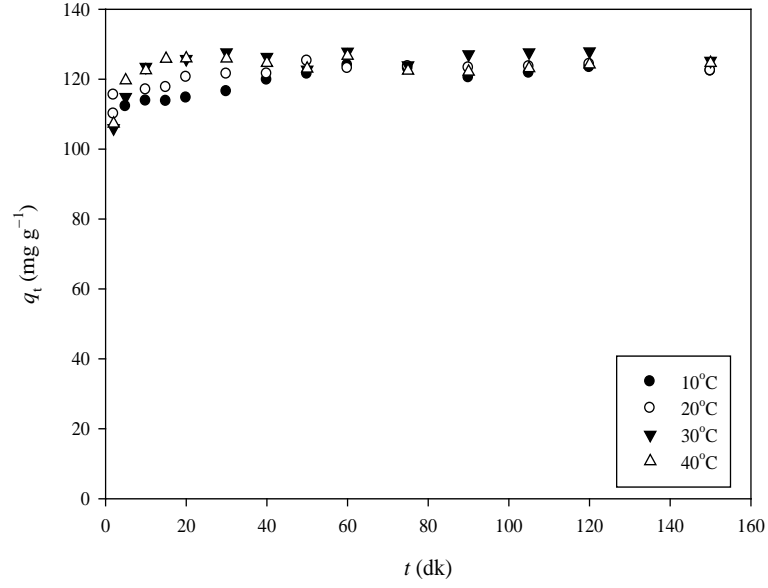
Çizelge 5.5. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan partikül içi difüzyon verileri

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Derişim (mg L^{-1})	k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$)	C (mg g^{-1})	r_p^2
Doğal bentonit	10	150	1,342	42,30	0,989
	20	100	0,563	49,92	0,970
		125	0,721	61,40	0,642
		150	0,550	66,09	0,913
		175	0,931	66,06	0,945
	30	150	1,023	51,24	0,791
	40	150	0,896	47,66	0,929
Ftalhidrazit-immobilize-bentonit	10	150	2,990	54,81	0,978
	20	100	1,261	53,82	0,929
		125	1,505	67,93	0,945
		150	0,601	92,10	0,957
		175	2,742	89,16	0,909
	30	150	2,206	90,62	0,934
	40	150	2,082	96,68	0,973

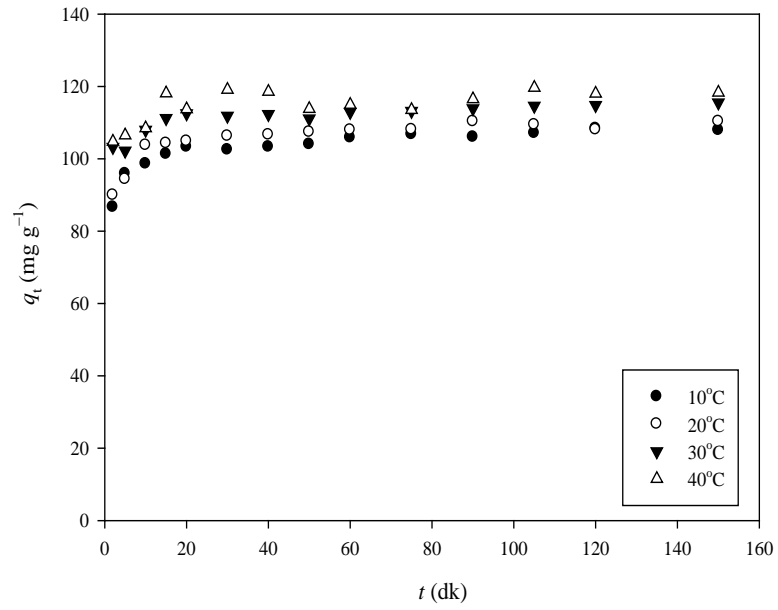
Şekil 5.24-5.27 incelendiğinde partikül içi difüzyon modeli için elde edilen doğruların sıfırdan geçmemesi ve çok yüksek olmayan korelasyon katsayısı değerleri adsorpsiyonun bu modele uymadığını göstermektedir. Bununla birlikte, grafiklerden bir doğru elde edilmesi, adsorpsiyonda dengeye ulaşma sürecinde partikül içi difüzyonun da etkili olabileceğini düşündürmektedir.

5.3.2. Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyon kinetiği

Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine 150 mg L^{-1} sabit derişimdeki Pb^{+2} iyonları çözeltisinin 10, 20, 30 ve 40°C 'deki sıcaklıklarda ve farklı zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları sırasıyla Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'da gösterilmektedir.



Şekil 5.28. Farklı sıcaklıklarda Pb^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



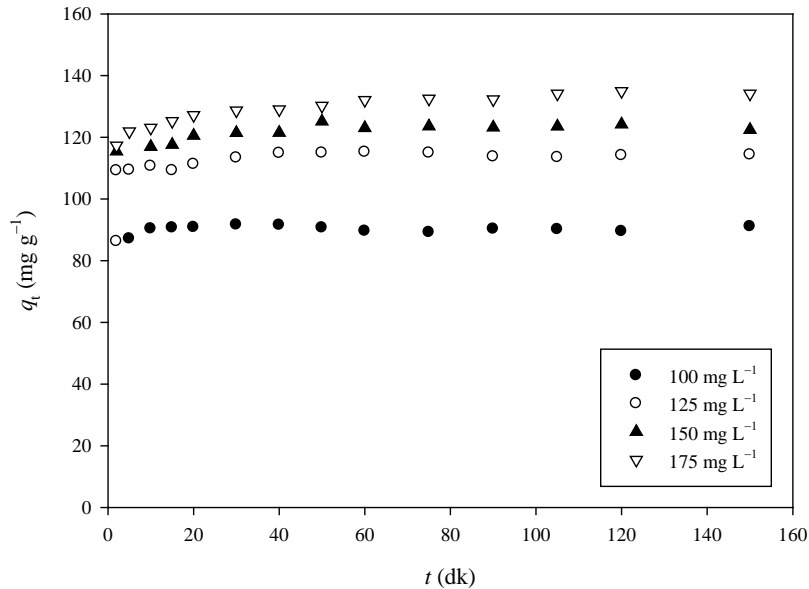
Şekil 5.29. Farklı sıcaklıklarda Pb^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

Şekil 5.28 incelendiğinde, doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklık artışına karşın, adsorplanan madde miktarında belirgin

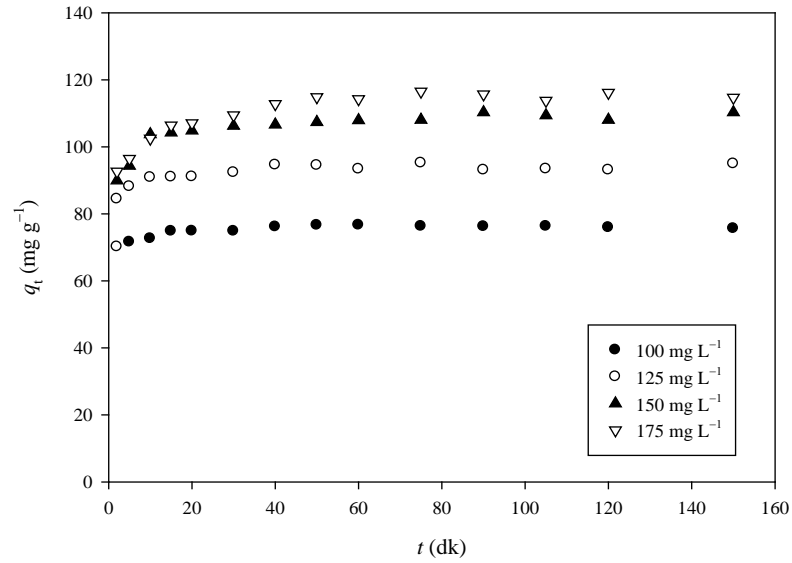
bir artış gözlenmemektedir. Bununla birlikte adsorpsiyondaki bu artış başlangıçta daha belirgin iken, adsorpsiyonun dengeye ulaşmasıyla artışın daha az olduğu görülmektedir. Ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun (Şekil 5.29) doğal bentonite göre sıcaklık artışıyla çok fazla olmasa da arttığı görülmektedir.

Bu sonuçlara göre, doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunda sıcaklığın belirleyici bir faktör olmadığını söyleyebiliriz. Ayrıca ftalhidrazit-immobilize-bentonit için elde edilen adsorplanan madde miktarlarının, doğal bentonit için elde edilenlerden daha düşük olması, ftalhidrazit-immobilize-bentonitin Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda etkili bir adsorban olmadığını göstermektedir. Bunun nedeni ise, ftalhidrazit-immobilize-bentonit yapısında bulunan ftalhidrazitin, Pb^{+2} iyonları ile kararlı bir kompleks oluşturamamasına bağlanabilir.

Sabit sıcaklıkta ($20^{\circ}C$), 100 , 125 , 150 ve 175 $mg L^{-1}$ derişimlerdeki Pb^{+2} iyonlarının, doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine farklı zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları ise sırasıyla Şekil 5.30 ve Şekil 5.31'de gösterilmektedir.



Şekil 5.30. Farklı derişimlerde Pb^{+2} iyonlarının doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 5.31. Farklı derişimlerde Pb^{+2} iyonlarının ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

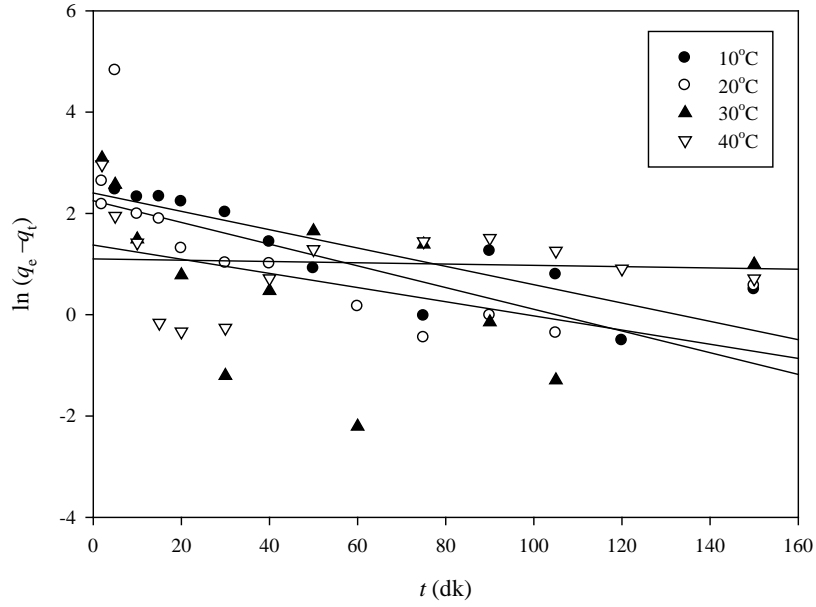
Şekil 5.30 ve Şekil 5.31 incelendiğinde, derişimdeki artışla genel olarak adsorpsiyon miktarının arttığı görülmektedir. Bu durum derişim artışıyla, adsorban ile Pb^{+2} iyonlarının arasındaki etkileşimin yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.28-5.31'e göre doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunda dengeye ulaşma süresi 40 dk ve bu süreyi izleyen diğer sürelerde ise adsorplanan madde miktarları çok fazla değişmemektedir.

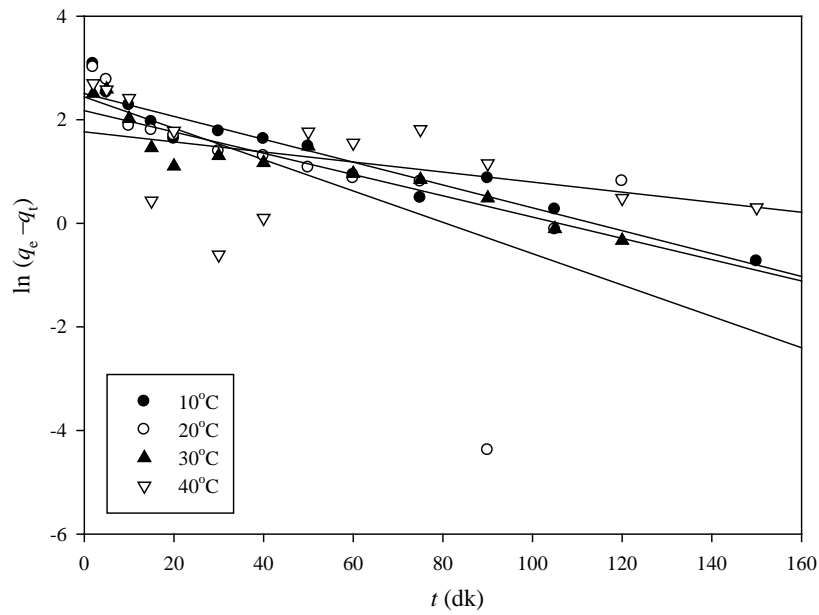
5.3.2.1. Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine, Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilere Lagergren-birinci-dereceden kinetik model uygulanarak çizilen t' 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafikleri Şekil 5.32-5.35'de gösterilmektedir. Elde edilen doğruların

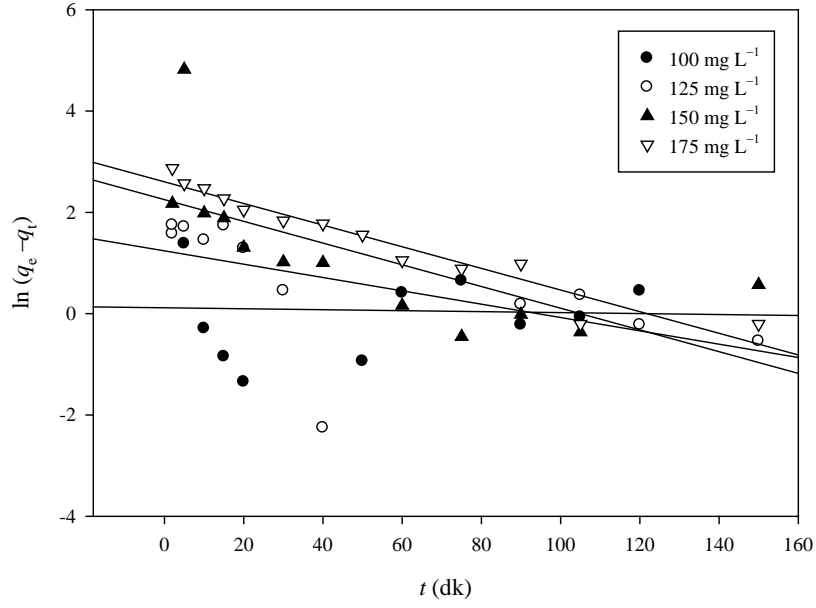
eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.1'e göre bulunan k_1 , q_e ve r_1^2 değerleri Çizelge 5.6'da verilmektedir.



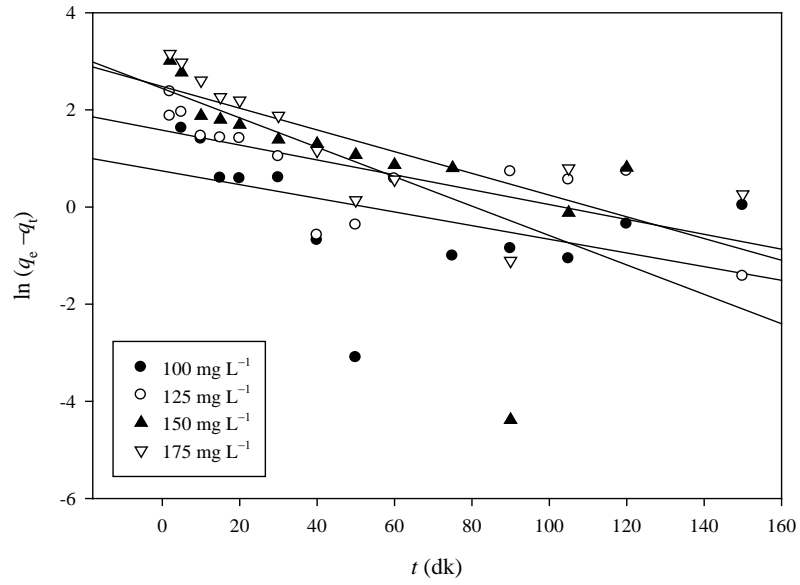
Şekil 5.32. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.33. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.34. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.35. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

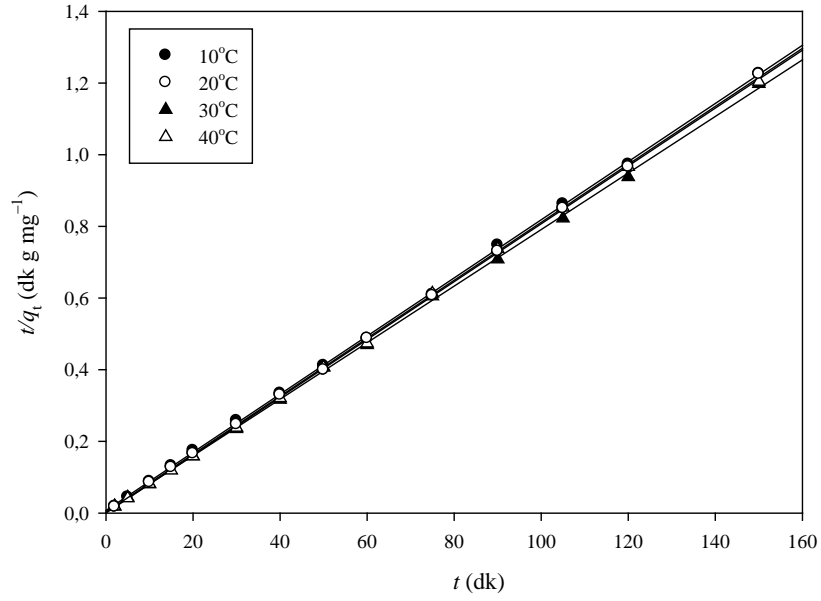
Çizelge 5.6. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Derişim (mg L ⁻¹)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_1^2
Doğal bentonit	10	150	0,018	11,05	0,740
	20	100	0,001	1,122	1,859
		125	0,013	3,453	0,314
		150	0,021	9,488	0,470
		175	0,021	13,50	0,932
	30	150	0,014	3,960	0,157
	40	150	0,001	3,012	0,004
Ftalhidrazit-immobilize-bentonit	10	150	0,022	12,24	0,923
	20	100	0,014	2,103	0,253
		125	0,015	4,856	0,490
		150	0,030	11,48	0,433
		175	0,022	11,96	0,615
	30	150	0,021	8,812	0,858
	40	150	0,010	5,844	0,185

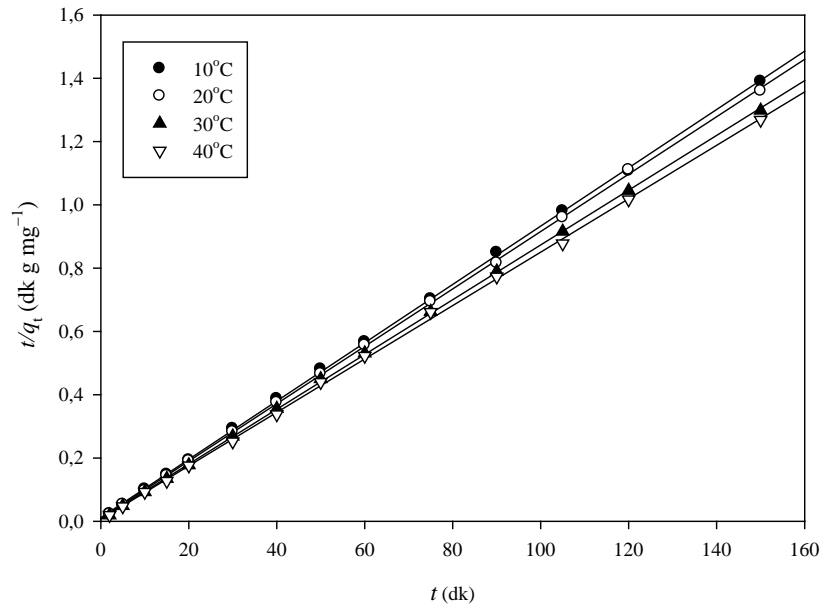
Çizelge 5.6'daki düşük korelasyon katsayısı değerlerine göre, doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik modele uymadığı görülmektedir.

5.3.2.2. Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

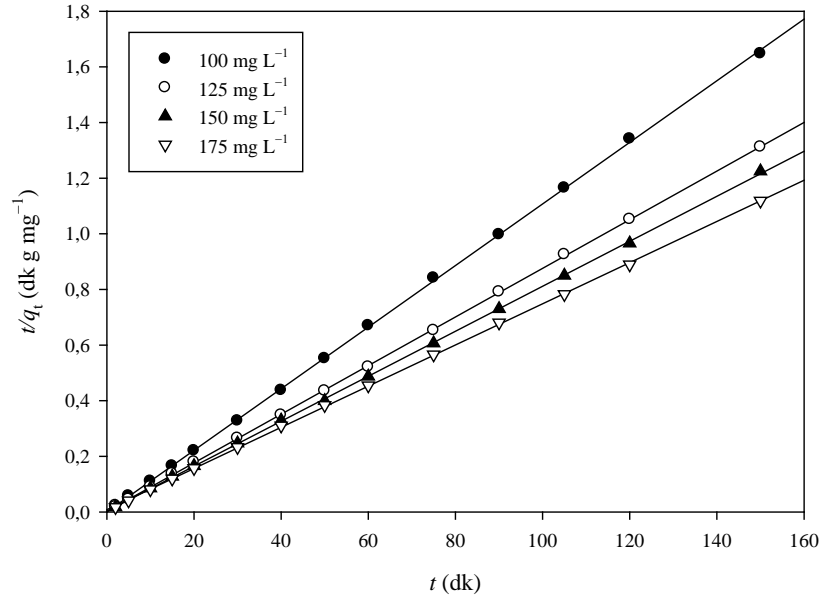
Farklı sıcaklıklar ve derişimlerdeki Pb^{+2} iyonlarının doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorpsiyonuna ait deneysel verilere göre yalancı-ikinci-dereceden hız ifadesi için hesaplanarak çizilen t' 'ye karşı t/q_t grafikleri Şekil 5.36-5.39'da gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanan q_2 , k_2 ve r_2^2 değerleri ise Çizelge 5.7'de verilmektedir.



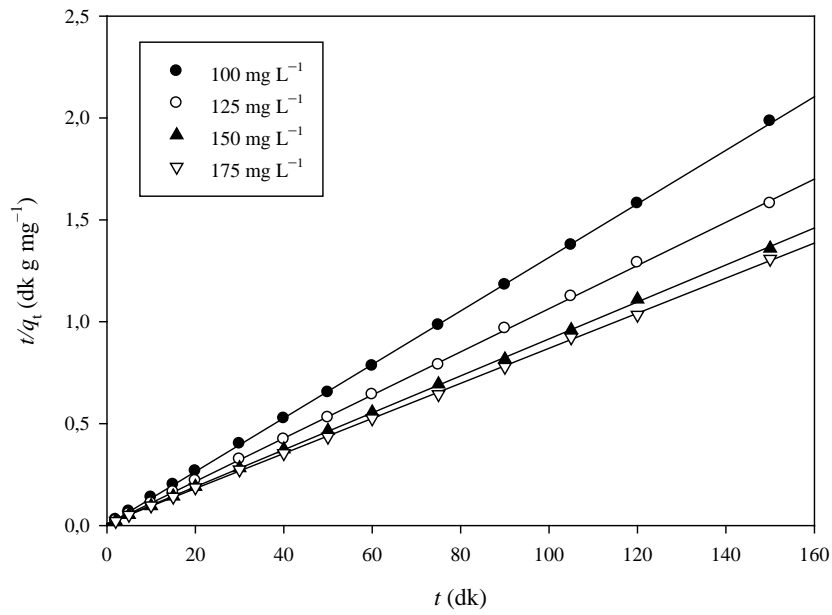
Şekil 5.36. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.37. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.38. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.39. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 5.7. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Derişim (mg L ⁻¹)	k_2 (L mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	% Δq	r^2
Doğal bentonit	10	150	0,009	123,25	1,261	0,999
	20	100	0,268	90,32	0,891	0,999
		125	0,041	114,40	0,952	0,999
		150	0,024	123,65	0,552	0,999
		175	0,006	135,11	1,706	0,999
	30	150	0,028	126,73	1,326	0,999
	40	150	0,373	123,91	1,350	0,999
Ftalhidrazit-immobilize-bentonit	10	150	0,007	108,52	2,453	0,999
	20	100	0,102	76,09	0,506	0,999
		125	0,026	94,35	1,079	0,999
		150	0,009	110,23	1,838	0,999
		175	0,008	116,22	1,035	0,999
	30	150	0,010	115,52	2,180	0,999
	40	150	0,011	118,43	2,200	0,999

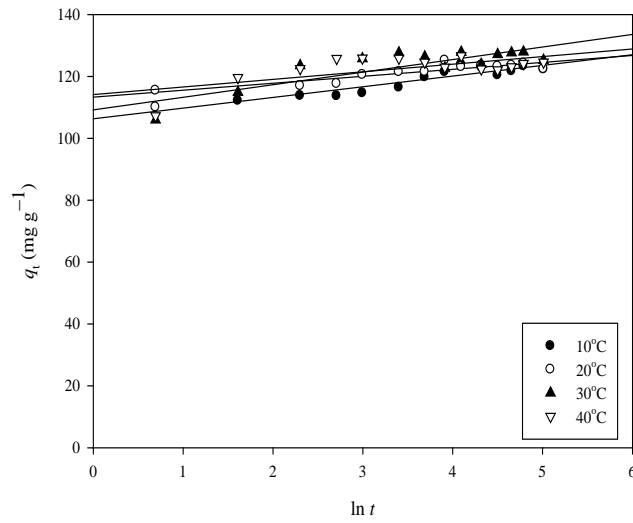
Çizelge 5.7'deki yüksek korelasyon katsayısı değerleri farklı derişim ve sıcaklıklardaki Pb^{+2} iyonlarının doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğunu göstermektedir.

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan hız sabiti (k_2) değerleri her iki adsorban için de sıcaklık arttıkça artarken, derişim arttıkça azalmaktadır. Bu modelden yararlanarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarları (q_2) doğal bentonit (40°C hariç) ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit için sıcaklıkla artmaktadır. Ayrıca her iki adsorban için de derişim arttıkça q_2 değerleri artmaktadır. Bu modele göre hesaplanan q_2 değerlerinin deneysel verilerle uyumlu olması da adsorpsiyonun bu modele uyduğunun kanıtıdır.

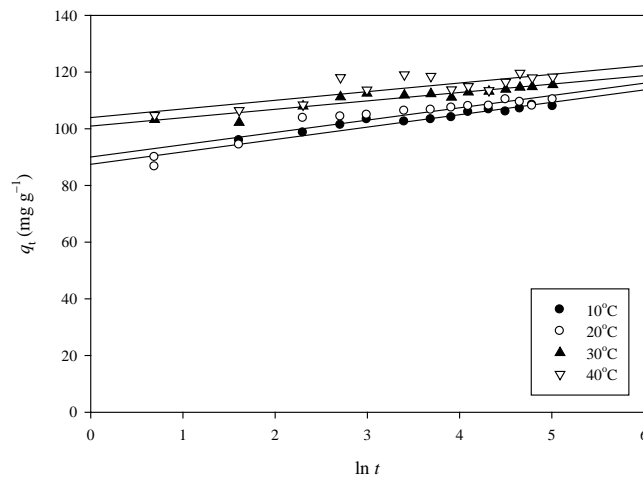
Farklı derişim ve sıcaklıklardaki Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunda yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin validasyonu için hesaplanan % Δq değerleri (Çizelge 5.7), doğal bentonit için 0,552-1,706 aralığında iken, ftalhidrazit-immobilize-bentonit için ise 0,506-2,453 aralığında değişmektedir. Bu sonuçlara göre yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin, her iki adsorban üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunda geçerli bir model olduğu söylenebilir.

5.3.2.3. Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için Elovich kinetik modeli

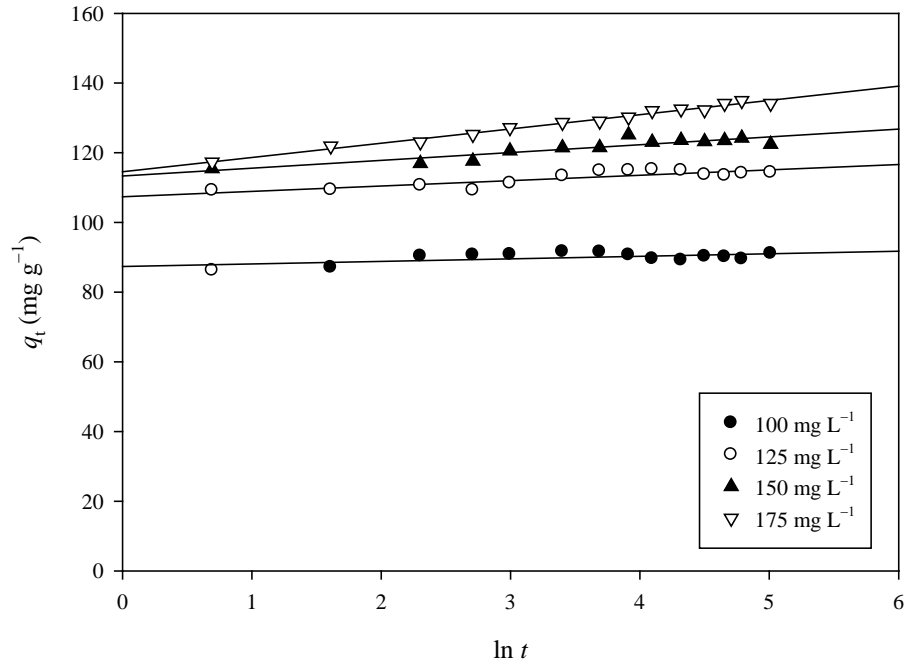
Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli için hesaplanan deneysel verilere göre çizilen $\ln t$ 'ye karşı q_t grafikleri sırasıyla Şekil 5.40-5.43'de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.4'e göre hesaplanan α , β ve r_E^2 değerleri ise Çizelge 5.8'de verilmektedir.



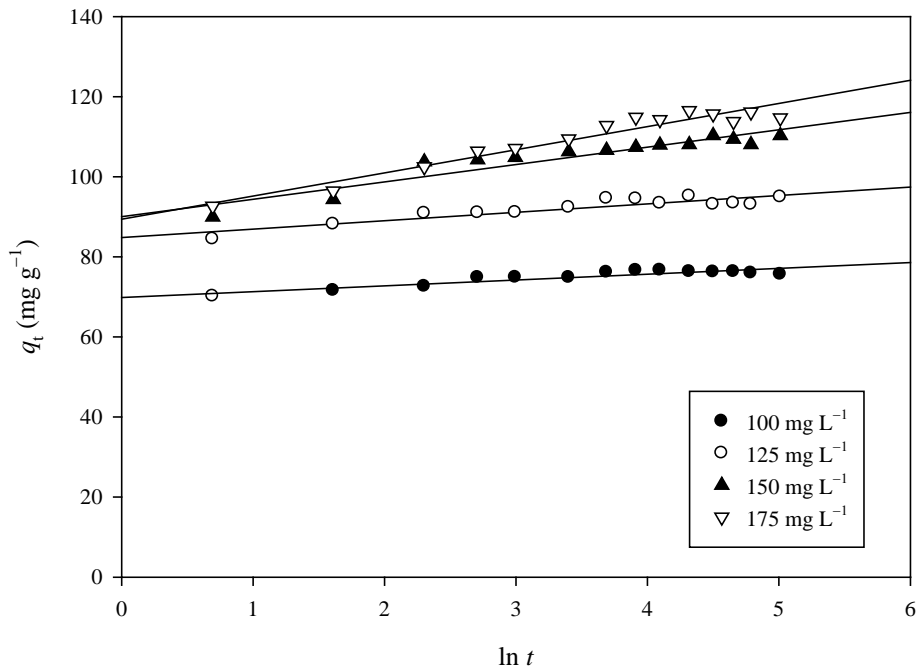
Şekil 5.40. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.41. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.42. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.43. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği

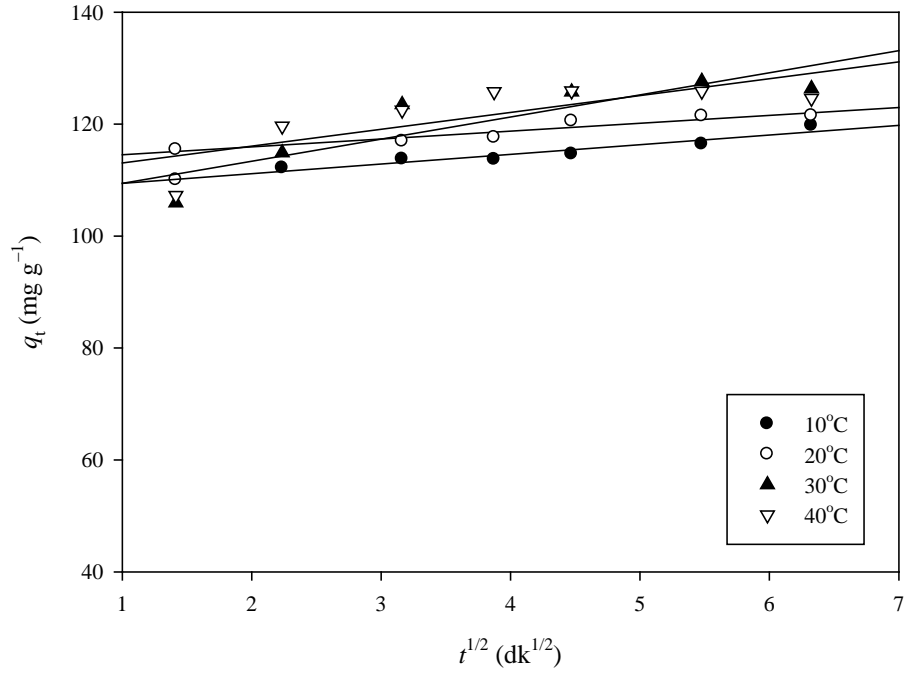
Çizelge 5.8. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için Elovich kinetik verileri

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Derişim (mg L ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	r_E^2
Doğal bentonit	10	150	$8,33 \times 10^{13}$	0,290	0,948
	20	100	$2,92 \times 10^{51}$	1,360	0,363
		125	$2,46 \times 10^{30}$	0,648	0,737
		150	$1,89 \times 10^{22}$	0,446	0,864
		175	$5,91 \times 10^{12}$	0,244	0,986
	30	150	$1,90 \times 10^{12}$	0,246	0,978
	40	150	$3,57 \times 10^{20}$	0,407	0,949
Ftalhidrazit-immobilize-bentonit	10	150	$2,11 \times 10^9$	0,229	0,923
	20	100	$1,08 \times 10^{21}$	0,688	0,838
		125	$7,41 \times 10^{17}$	0,476	0,829
		150	$4,42 \times 10^9$	0,230	0,881
		175	$3,01 \times 10^7$	0,173	0,938
	30	150	$1,74 \times 10^{15}$	0,337	0,869
	40	150	$1,82 \times 10^{15}$	0,327	0,649

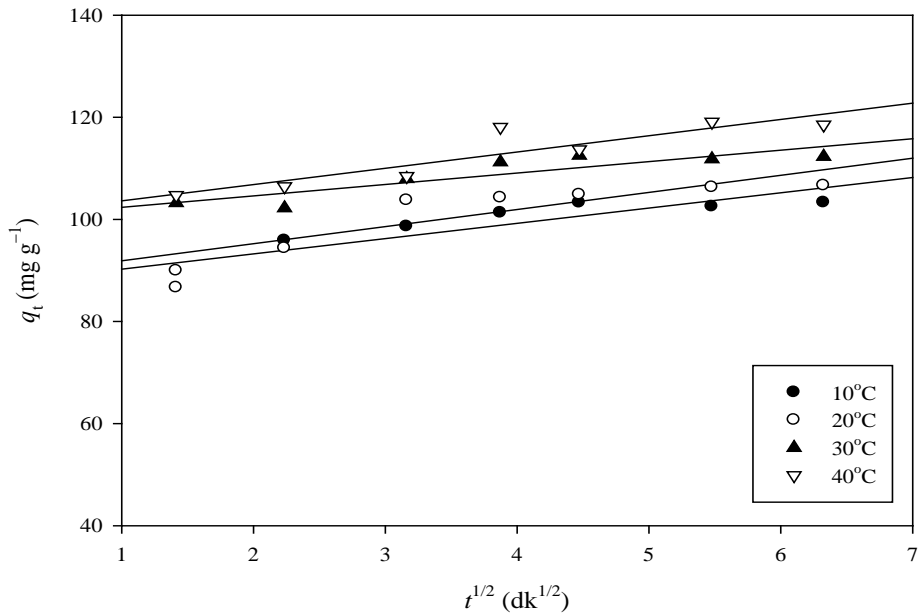
Bu modele göre çizilen grafiklerden elde edilen düşük korelasyon katsayısı değerleri, adsorpsiyon kinetiğinin Elovich kinetik modeline uymadığını göstermektedir.

5.3.2.4. Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeli

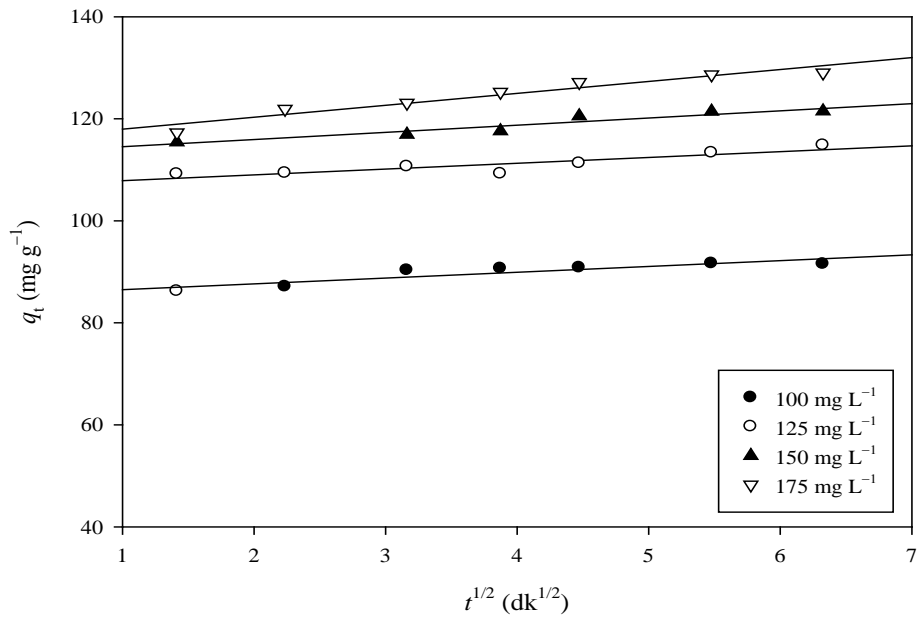
Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun deneysel verilerinden yararlanarak partikül içi difüzyon modeline göre çizilen $t^{1/2}$,ye karşı q_t grafikleri sırasıyla Şekil 5.44-5.47’de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.6’ya göre hesaplanan k_p , C ve r_p^2 değerleri ise Çizelge 5.9’da verilmektedir.



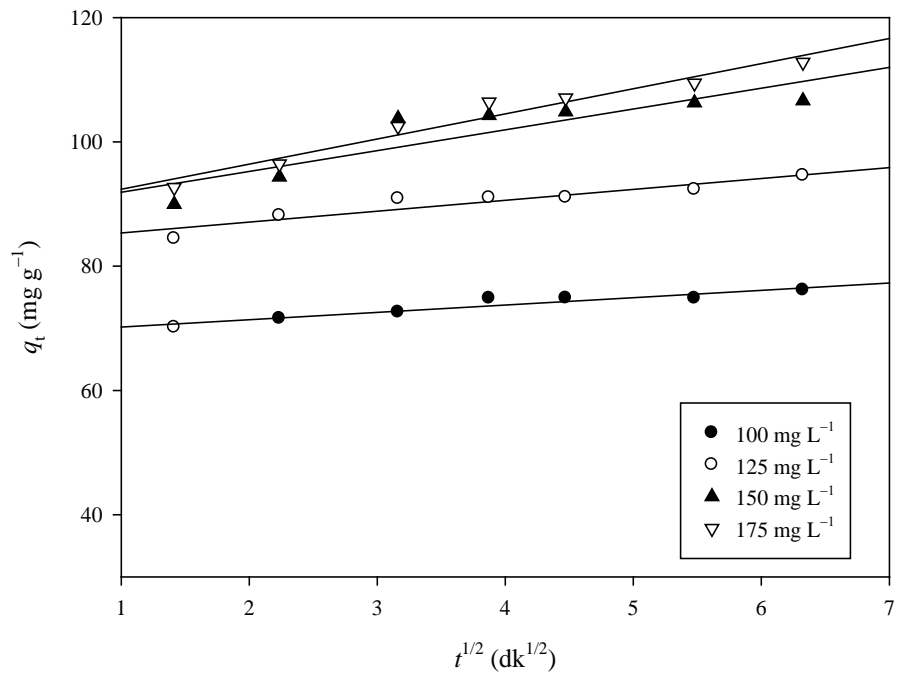
Şekil 5.44. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu



Şekil 5.45. Farklı sıcaklıklarda ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu



Şekil 5.46. Farklı derişimlerde doğal bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu



Şekil 5.47. Farklı derişimlerde ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu

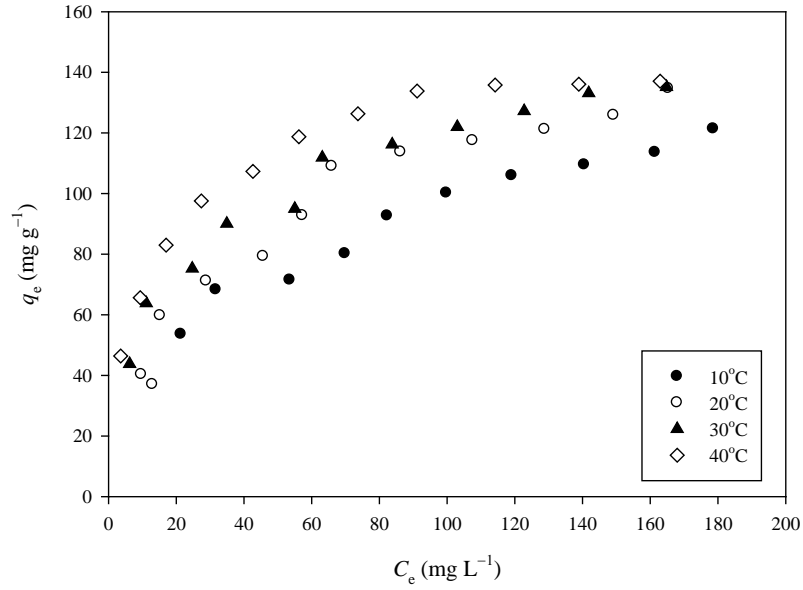
Çizelge 5.9. Doğal bentonit ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri

Adsorban	Sıcaklık (°C)	Derişim (mg L ⁻¹)	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r_p^2
Doğal bentonit	10	150	1,727	107,69	0,937
	20	100	1,137	85,37	0,824
		125	1,137	106,73	0,806
		150	1,408	113,11	0,900
		175	2,334	115,65	0,932
	30	150	3,951	105,48	0,777
	40	150	3,011	110,06	0,600
Ftalhidrazit-immobilize-bentonit	10	150	3,994	87,25	0,753
	20	100	1,179	69,02	0,902
		125	1,755	83,58	0,884
		150	3,345	88,56	0,789
		175	4,045	88,32	0,958
	30	150	2,240	100,13	0,786
	40	150	3,188	100,44	0,821

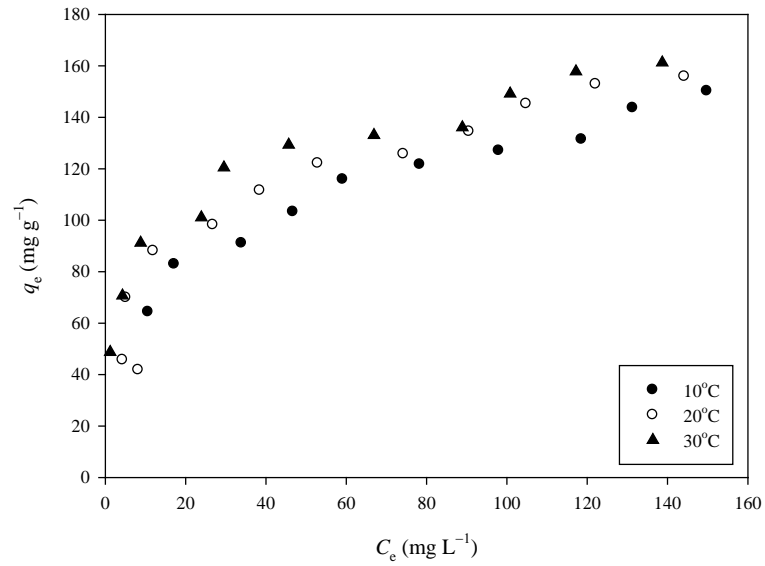
Şekil 5.44-5.47 incelendiğinde, partikül içi difüzyon modeli için elde edilen doğruların sıfırdan geçmemesi ve düşük korelasyon katsayısı değerleri adsorpsiyonun bu modele uymadığını göstermektedir. Bununla birlikte, bu model için çizilen grafiklerden adsorpsiyon dengesine kadar bir doğru elde edilmesi, partikül içi difüzyonun bu süreye kadar etkili olabileceğini düşündürmektedir.

5.4. Cu^{+2} ve Pb^{+2} İyonları Adsorpsiyonu için İzoterm Çalışmaları

Ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine farklı derişimlerdeki (50-300 mg L⁻¹) Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının 60 dakikalık karıştırma süresi sonundaki verilerden yararlanılarak çizilen adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 5.48 ve Şekil 5.49'da gösterilmektedir.



Şekil 5.48. Ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon izotermleri



Şekil 5.49. Ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon izotermleri

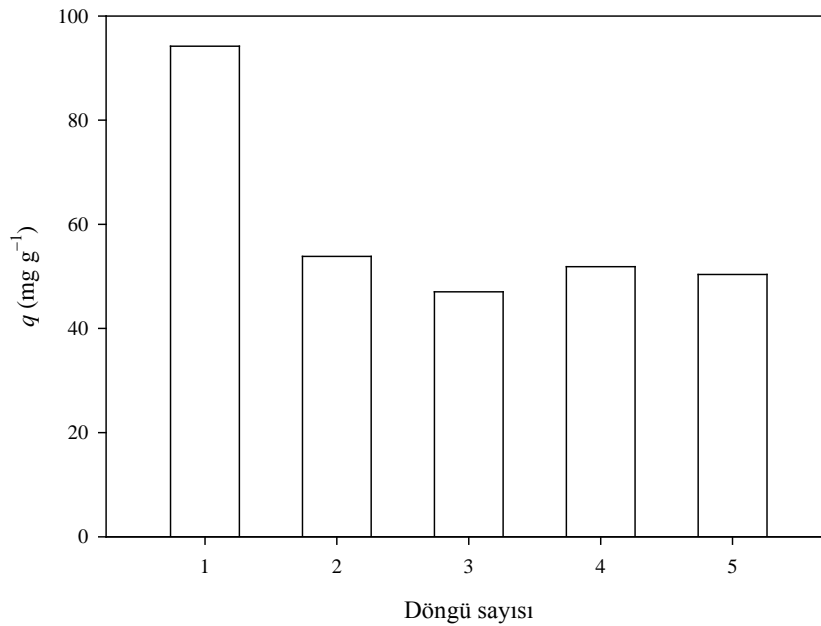
Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının fthalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine adsorpsiyonunun derişimle değişimi incelendiğinde, derişimdeki artışa paralel olarak adsorpsiyon miktarının artması, derişim artışıyla adsorban ile metal iyonlarının arasındaki etkileşimin yoğunlaşmasındandır. Sıcaklığın artmasıyla

adsorpsiyonun artması ise adsorban ile metal iyonları arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmaktadır. Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu için adsorpsiyonun belirli bir derişimden sonra hemen hemen dengeye ulaştığını söyleyebiliriz. Buna karşın Pb^{+2} iyonları adsorpsiyonu için belirli bir derişimde dengeye ulaşmış gibi görünse de, bu derişimden sonra tekrar bir artış gözlenmektedir. Bu da ftalhidrazit-immobilize-bentonit üzerine Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonunun daha kararlı bir şekilde yürümesine ve ftalhidrazit-immobilize-bentonit yapısındaki ftalhidrazit ile Cu^{+2} iyonları arasında oluşan kompleksin kararlılığının, Pb^{+2} iyonlarıyla oluşabilecek komplekse göre daha yüksek olmasına bağlanabilir.

5.5. Desorpsiyon Çalışmaları

5.5.1. Cu^{+2} iyonları için desorpsiyon çalışmaları

Kullanılan adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilmesi, ekonomiklik ve pratiklik açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla ftalhidrazit-immobilize-bentonitin tekrar tekrar kullanılmasının Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla beş kez adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.50’de gösterilmektedir.

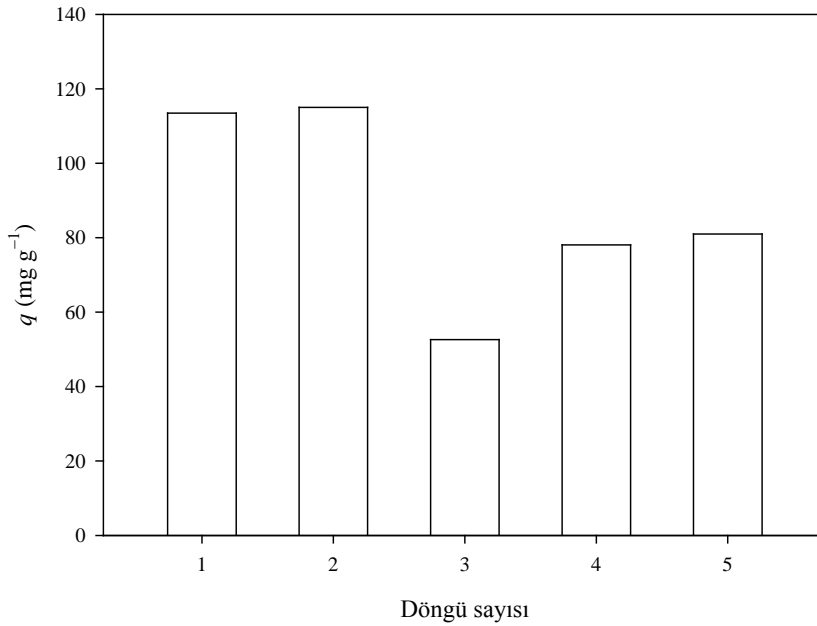


Şekil 5.50. Cu^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında ftalhidrazit-immobilize-bentonitin tekrar kullanılabilirliği

Şekil 5.50 incelendiğinde, ilk adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde miktarında hızlı bir düşüş görülmekte iken, daha sonraki döngüler için elde edilen adsorpsiyon miktarları birbirine yakındır. Bu ölçüm sonuçlarından ftalhidrazit-immobilize-bentonitin, Cu^{+2} iyonlarının giderilmesinde tekrar kullanılabilirliğinin düşük potansiyele sahip olduğunu söyleyebiliriz.

5.5.2. Pb^{+2} iyonları için desorpsiyon çalışmaları

Ftalhidrazit-immobilize-bentonitin Pb^{+2} iyonları için tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri gerçekleştirilmiş ve herbir döngüden elde edilen adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak Şekil 5.51 çizilmiştir.



Şekil 5.51. Pb^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında ftalhidrazit-immobilize-bentonitin tekrar kullanılabilirliği

Şekil 5.51 incelendiğinde, ilk iki döngüden sonra adsorpsiyon değerlerinde hızlı bir düşüş gözlenmektedir. Cu^{+2} iyonlarının giderilmesine göre, Pb^{+2} iyonlarının giderilmesinde ftalhidrazit-immobilize-bentonitin tekrar kullanım açısından iyi bir adsorban olmadığı görülmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada, ftalhidrazit-immobilize-bentonitin üzerine Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyon davranışları incelenmiş ve son derece yararlı veriler elde edilmiştir. Ftalhidrazit-immobilize-bentonite Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu, aynı metallerin doğal bentonit üzerine olan adsorpsiyon davranışları ile karşılaştırılmış ve Cu^{+2} iyonları için ftalhidrazit-immobilize-bentonitin doğal bentonite göre, daha seçici olduğu deneysel verilerden görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A. ve Yürüm, Y., “Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals,” *Separ. Purif. Technol.*, **18**, 177-184, 2000.
- [2] Özcan, A.S., Gök, Ö. ve Özcan, A., “Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite,” *J. Hazard. Mater.*, **161**, 499-509, 2009.
- [3] Özcan, A., Erdem, B., Gök, Ö. ve Özcan, A.S., “Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions,” *J. Hazard. Mater.*, **163**, 418-426, 2009.
- [4] Özcan, A.S., Tetik, Ş. ve Özcan, A., “Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite,” *Separ. Sci. Technol.*, **39**, 301-320, 2004.
- [5] Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S., “Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 form aqueous solutions onto natural sepiolite,” *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **277**, 90-97, 2006.
- [6] Yu, Y., Zhuang Y.Y. ve Wang, Z.H., “Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin,” *J. Colloid Interface Sci.*, **242** (2), 288-293, 2001.
- [7] Kannan, N. ve Sundaram, M.M., “Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study,” *Dyes Pigments*, **51**, 25-40, 2001.
- [8] Vitali, L., Laranjeira M.C.M., Gonçalves, N.S. ve Favere, V.T., “Spray-dried chitosan microspheres containing 8-hydroxyquinoline-5 sulphonic acid as a new adsorbent for Cd(II) and Zn(II) ions,” *Int. J. Biological Macromolecules*, **42**, 152-57, 2008.
- [9] Helder L.V., Tiago P.C., Gonçalves, N.S., Ademir, N., Mauro, C.M., Laranjeira ve Valfredo T.F., “Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption,” *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 572-579, 2008.
- [10] Anonim, *U.S. Enviromental Protection Agency Lead, Copper*, 2009
<http://www.epa.gov/epahome/aboutepa.htm>

- [11] Anonim, *Çevre ve Orman Bakanlığında Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik*, 2008.
<http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2008/02/20080213-13.htm>,
- [12] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. *Metallerin Çevresel Etkileri I*.
<http://www.metalurji.org.tr/source/dergi136/d136-4753.pdf>.
- [13] Wieder, R.K., “Metal cation binding to *Sphagnum peat* and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters,” *Water, Air Soil Pollut.*, **53**, 391-400, 1990.
- [14] Al-Asheh, S., Banat, F. ve Mohai, F., “Sorption of copper and nickel by spent animal bones,” *Chemosphere*, **39** (12), 2087-2096, 1999.
- [15] Tchobanoglous, G., Burton, F.L, *Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and Redused, 3rd*, McGraw-Hill, Inc., Singapure, 756-759, 1991.
- [16] Othmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York, A.B.D., Vol. 5, 1-15, 1979.
- [17] Özaşık-Üçer, A., *Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanik asitin etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2002.
- [18] Çay, S., *Fabrika atığı çayların sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2003.
- [19] Ajmal, M., Rao, R.A.K. ve Khan, M.A., “Adsorption of copper from aqueous solution on *Brassica cumpestris* (mustard oil cake),” *J. Hazard. Mater.*, **122**, 177-183, 2005.
- [20] Larous, S., Meniai, A.-H. ve Lehocine, M.B., “Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust,” *Desalination*, **185**, 483-490, 2005.
- [21] Öztürk, M., *Kurşun Kirliliğinin Sağlık Üzerine Etkileri*, 2009.
<http://www.mozturk.net>
- [22] Yörükoğulları, E., *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:988, Eskişehir, 1997.

- [23] Glasstone, S. ve Lewis, D., *Elements of Physical Chemistry*, 2nd Ed. London. 1960.
- [24] Sarıkaya, Y., *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, 633 s., Ankara, 2007.
- [25] Sawyer, C.N. ve McCarty, P.L., *Chemistry for Environmental Engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519, 1978.
- [26] Mohan, D.ve Chander, S., “Single compenent and multi-compenent adsorption of metal ions by activated carbons,” *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **177**, 183-196, 2001.
- [27] Guibal, E., McCarrick, P. ve Tobin, J.M., “Comparison of the sorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions,” *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 3049-3073, 2003.
- [28] S. Lagergren, *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, **24**, 1-39, 1898.
- [29] Y.S., Ho ve McKay, G., “Sorption of dye from aqueous solution by peat,” *Chem. Eng. J.*, **70**, 115–124, 1998.
- [30] Y.S., Ho ve McKay, G., “Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood,” *J. Environ. Sci. Health Part B: Process Safety Environ. Protect.*, **76**, 183-191, 1998.
- [31] Chien, S.H. ve Clayton, W.R. (1980), “Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils,” *J. Am. Soc. Soil Sci.*, **44**, 265-268.
- [32] Weber, W.J., Jr. ve Morriss, J.C. (1963), “Kinetics of adsorption on carbon from solution,” *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**, 31-39.
- [33] Wu, F.C., Tseng, R.L. ve Juang, R.S., “Kinetic modelling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan,” *Water Res.*, **35**, 613-618, 2001.
- [34] Aksu, A., Sağ, Y., Nourbakhsh, M. ve Kutsal. T., “Atıksulardaki bakır, krom ve kurşun iyonlarının çeşitli mikroorganizmalarla adsorplanarak giderilmesinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi,” *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, **19**, 285-293, 1993.
- [35] Seader J.D. ve Herley E.J., *Separation Process Principles*, John Wiley&Sons, New York, 1998.

- [36] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403, 1918.
- [37] T.W. Weber ve R.K. Chakravorty, "Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers," *J. Am. Inst. Chem. Eng.*, **20**, 228-238, 1974.
- [38] Freundlich, H.M.F., "Over the adsorption in solution," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **57A**, 385-470, 1906.
- [39] M.M. Dubinin ve L.V. Radushkevich, "Equation of the characteristic curve of activated charcoal," *Proc. Acad. Sci. U.S.S.R. Phys. Chem. Sect.*, **55**, 331-333, 1947.
- [40] Helfferich, F., *Ion exchange*, McGraw Hill, New York, USA, 166 p, 1962.
- [41] Sabah, E. ve Çelik, M.S., *Sepiyolit: Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları*, Afyon, 153 s., 1998.
- [42] Qadeer, R. ve Hanif, J., "Adsorption of uranium in the presence of different cations on activated charcoal," *J. Chem. Soc. Pakistan*, **15**, 227-230, 1993.
- [43] Kantipuly, C., Katragadda, S., Chow, A. ve Gesser, H.D., "Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals," *Talanta*, **37**, 491-517, 1990.
- [44] Elliott, H.A. ve Huang, C.P., "The adsorption characteristics of Cu(II) in the presence of chelating agents", *Colloid Interface Sci.*, **70**, 29-45, 1979.
- [45] Randall, J.M., "Various in effectiveness of barks as scavengers for heavy metal ions," *Forest Products J.*, **26**, 46-50, 1977.
- [46] Özer, A., Tanyıldızı, M.S. ve Tümen, F., "Study of cadmium adsorption from aqueous solution on activated carbon from sugar beet pulp", *Environ. Technol.*, **19**, 1119-1125, 1998.
- [47] Bilgin, A. ve Baklaya, N., "Atık sudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı," *Çev. Kor.*, **12**, 1-4, 2003.
- [48] Al-Asheh, S., Banat, F. ve Mohai, F., "Sorption of copper and nickel by spent animal bones," *Chemosphere*, **39**, 2087-2096, 1999.
- [49] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. ve Adrian, D.D., "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals," *Water Res.*, **33** (11), 2469-2479, 1999.

- [50] Bhattacharya A.K. ve Venkobachar, C., Removal of cadmium(II) by low cost adsorbents, *J. Environ. Eng.*, **110**, 110-122, 1984.
- [51] Gökalp, Ö., *Eser elementlerin katı faz ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Semineri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2005.
- [52] Paiva, L.B., Morales, A.R. ve Valenzuela Diaz, F.R., “Organoclays: Properties, preparation and applications,” *Appl. Clay Sci.*, **42**, 8-24, 2008.
- [53] Gök, Ö., Özcan A., Erdem, B. ve Özcan, A.S. (2008), “Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite,” *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **317**, 174-185.
- [54] Yun, L., Xing, S., Xian, Q., Chen, H., Huixian, Z. ve Shixiang, G. (2006), “Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4-methylbenzo-15-crown-5,” *J. Hazard. Mater.*, **137**, 1149-1155.
- [55] Eren, E., Afsin, B. ve Onal, Y. (2009), “Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite,” *J. Hazard. Mater.*, **161**, 677-685.
- [56] Dal Bosco, S.M., Jimenez, R.S., Vignado, C., Fontana, J., Geraldo, B., Figueiredo, F.C.A., Mandelli, D. ve Carvalho, W.A., “Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays,” *Adsorption*, **12**, 133-146, 2006.
- [57] Kaşgöz, H., Şahin, Ü., Temelli, T.Y., Kaşgöz, A. ve Bayat, C., “The hydrogels with acid groups for removal of copper (II) and lead (II) ions,” *Polymer-Plastics Technol. Eng.*, **45**, 117-124, 2006.
- [58] Lee, J.J., Choi, J. ve Park J.W., “Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite,” *Chemosphere*, **49**, 1309-1315, 2002.
- [59] Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y. ve Wang, X., “Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites,” *J. Hazard. Mater.*, **173**, 661-668, 2009.
- [60] Yariv, S. ve Cross H., *Organo-clay complexes and interactions*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 671 p., 2002.
- [61] Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, Mc-Graw Hill Company, New York, 596 p., 1968.

- [62] Yüce E., *Bentonit Envanteri*, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, 1999.
- [63] Esmer K., Yağcı L., Saygın N. ve Güngör N., “FTIR spectroscopic investigation of molecules of some gases being adsorbed by bentonites,” *J. Scientific&Ind. Res.*, **57**, 330-334, 1998.
- [64] Suarez, M., Lehn, J.M., Zimmerman, S.C., Skoulios, A., Heinrich, B., “Supramolecular liquid crystals, self-assembly of a trimeric supramolecular disk and its self-organization into a columnar discotic mesophase,” *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9526-9532, 1998.
- [65] Elvidge, J.A. ve Redman, A.P., “1,4-Dimethoxyphthalazine and the other O- and N-methyl derivatives of phthalhydrazide,” *J. Chem. Soc.*, **343**, 1710-1714, 1960.
- [66] Hofmann, H.J., Cimiraglia, R. Tomasi, J.ve Bonaccorsi, R., “Structure and tautomerism of maleic hydrazide,” *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **73**, 321-326, 1991.
- [67] Baccar, J., Bouzid, M.F. ve Montiel, A., “Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions,” *J. Hazard. Mater.*, **162**, 1522-1529, 2009.