




**T.C.**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# KIRMIZI ÇAMURUN SİLANLAMA DENEMELERİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI

**Alican DEMİRAĞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Ekim-2014**
**KONYA**
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Alican DEMİRAĞ

Ekim, 2014

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

## KIRMIZI ÇAMURUN SİLANLAMA DENEMELERİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI

**Alican DEMİRAĞ**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU**

**2014, 75 Sayfa**

**Jüri**
**Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU**
**Doç.Dr. Mahmut KUŞ**
**Doç.Dr. Gülşin ARSLAN**

Bu çalışmada, kırmızı çamur yüzeyinin 3-Aminopropil-trietoksisilan (APTES) ve glutaraldehit (GA) ile modifikasyonuyla, adsorpsiyon yöntemiyle sudan ağır metal iyonlarını gideren yeni bir malzemenin hazırlanması amaçlanmıştır. Silanlama işlemi üç farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Silanlanmış kırmızı çamurun karakterizasyonu FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu ve EDX (Enerji Saçılımlı X-Işını Spektroskopisi) ile yapılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında Cu(II) metali model iyon olarak seçilmiştir. Adsorban miktarı, temas süresi, çözelti pH'sı, sıcaklık ve metal iyonunun başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Buna ek olarak, termodimanik parametreler ($\Delta S^0$, $\Delta H^0$ ,$\Delta G^0$) ve Pseudo-birinci derece hız eşitliği ile Pseudo-ikinci derece hız eşitliklerinden adsorpsiyon hız sabitleri ($k_1$, $k_2$) hesaplanmıştır.

***Anahtar Kelimeler*:** Adsorpsiyon, Ağır metal, Kendiliğinden toplanan tekli tabaka, Kırmızı çamur, Silanlama

# ABSTRACT

## MS THESIS

## SİLANATİON TRİALS OF RED MUD AND USE İN HEAVY METAL REMOVAL

**Alican DEMİRAĞ**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY**
**THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE**
**IN CHEMISTRY**

**Advisor: Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU**

**2014, 75 Pages**

**Jury**
**Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU**
**Assoc.Prof.Dr. Mahmut KUŞ**
**Assoc.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN**

In this study, production of a new metarial that removes the heavy metal ions from water by adsorption method was intended with modification of red mud surface with 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES) and glutaraldehyde (GA). Silanization process was carried out using three different techniques. Characterization of silanized red mud was performed with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX).

In sorption studies Cu(II) ion was preferred as a model ion. The effects of adsorbent dosage, contact time, solution pH, temperature and initial metal ion concentration on the adsorption were investigated. The adsorption data was analyzed using the Langmuir and the Freundlich isotherm models. Additionally, thermodynamic parameters ($\Delta S^0$, $\Delta H^0$, $\Delta G^0$) and adsorption rate constants ($k_1$, $k_2$) from Pseudo-first-order kinetic model and Pseudo-second-order kinetic model were calculated.



***Keywords:*** Adsorption, Heavy metals, Red mud, Self Assembled Monolayer, Silanation

# ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca, danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında yardımlarını gördüğüm Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç.Dr. Gülşin ARSLAN'a ve laboratuvarda çalışma ortamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölümü Başkanlığı'na ve Kimya Bölümü elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (BAP) teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca yanımda olduklarını hissettiğim, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve çalışmanın hazırlanması esnasında zor günlerimde yanımda olan arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Alican DEMİRAĞ
KONYA-2014

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **iv**

**ABSTRACT** ..... **v**

**ÖNSÖZ** ..... **vi**

**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**

**SİMGELER VE KISALTMALAR** ..... **ix**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

**2. AĞIR METALLER** ..... **3**

2.1. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması ..... 3
2.2. Ağır Metallerin Etkileri ..... 4
2.3. Ağır Metaller Yönünden Su Kalitesi ..... 6
2.4. Ağır Metalleri Giderme Yöntemleri ..... 8
2.4.1. Membran ayırma teknikleri ..... 8
2.4.2. İyon değiştirme ..... 8
2.4.3. Biyosorpsiyon ..... 9
2.4.4. Kimyasal çöktürme ..... 9
2.4.5. Adsorpsiyon ..... 9

**3. ADSORPSİYON** ..... **10**

3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri ..... 12
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon ..... 12
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon ..... 12
3.2. Adsorpsiyon İzotermleri ..... 13
3.2.1. Langmuir izotermi ..... 13
3.2.2. Freundlich izotermi ..... 15
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği ..... 16
3.3.1. Pseudo-birinci derece hız eşitliği ..... 17
3.3.2. Pseudo-ikinci derece hız eşitliği ..... 17
3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği ..... 17
3.5. Ağır Metal Gideriminde Kullanılan Adsorbanlar ..... 19
3.5.1. Doğal adsorbanlar ..... 20
3.5.2. Yapay adsorbanlar ..... 21
3.5.3. Tarımsal ve endüstriyel atıklar ..... 22

**4. KIRMIZI ÇAMUR** ..... **23**

4.1. Kırmızı Çamurun Bileşimi ve Özellikleri ..... 24

**5. SİLANLAMA İŞLEMLERİYLE YÜZEYDE TEKLİ TABAKA OLUŞUMU** ..... **26**

5.1. Kendiliğinden Toplanma (Self-Assembly) ..... 26
5.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (SAM) ..... 26
5.2.1. Oksit yüzeyleri üzerine organosilikon ..... 27
5.3. Silan Kaplama Ajanları ..... 28

**6. KAYNAK ARAŞTIRMASI ..... 31**

6.1. Literatür Özetleri ..... 31
6.2. Çalışmanın Amacı ..... 38

**7. MATERYAL VE METOT ..... 39**

7.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ..... 39
7.2. Kullanılan Cihazlar ..... 39
7.3. Metot ..... 40
7.4. Adsorban Hazırlama İşlemleri ..... 40
7.4.1. Kırmızı çamurun kullanıma hazır hale getirilmesi ..... 40
7.4.2. Kırmızı çamurun silanlama çalışmaları ..... 40
7.5. Giderim Çalışmaları ..... 42
7.5.1. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi ..... 42
7.5.2. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi ..... 43
7.5.3. Çözelti konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi ..... 43
7.5.4. pH'nın adsorpsiyona etkisi ..... 43
7.5.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ..... 44

**8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA ..... 45**

8.1. Silanlama Çalışmalarının Değerlendirilmesi ..... 45
8.1.1. FT-IR sonuçları ..... 45
8.1.2. SEM-EDX sonuçları ..... 51
8.2. Giderim Çalışmalarının Değerlendirilmesi ..... 57
8.2.1. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi ..... 57
8.2.2. Temas süresinin adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi ..... 59
8.2.3. Konsantrasyonun adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi ..... 60
8.2.4. pH'nın adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi ..... 61
8.2.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi ..... 61
8.3. Adsorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi ..... 62
8.4. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Değerlendirilmesi ..... 64
8.5. Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi ..... 65

**9. SONUÇLAR ..... 67**

**KAYNAKLAR ..... 69**

**ÖZGEÇMİŞ ..... 75**

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

A : Absorbans
*b* : Denge bağlanma sabiti(Langmuir İ)
*C*e : Denge derişimi
$cm^{-1}$ : Dalga sayısı
g : gram
$K_D$ : Dağılma sabiti
$K_F$ : Freundlich izoterm sabiti
kj : kilojoule
$k_1$ : Birinci dereceden hız sabiti
$k_2$ : İkinci dereceden hız sabiti
L : Litre
M : Molar
mg : miligram
mL : mililitre
mmol : milimol
*n* : Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili sabit(Freundlich İ)
R : Gaz sabiti
$R^2$ : Korelasyon katsayısı
T : Mutlak sıcaklık(K)
*q*e : Adsorpsiyon kapasitesi
$Q_0$ : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti
°C : Santigrat derece
$\Delta G^o$ : Serbest enerji değişimi
$\Delta H^o$ : Entalpi değişimi
$\Delta S^o$ : Entropi değişimi

### Kısaltmalar

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
APTES : 3-aminopropil-trietoksisilan
APTMS : 3-aminopropil-trimetoksisilan
EDX : Enerji Saçılımlı X-Işını Spektroskopisi
EPA : Çevresel Kirlilik Ajansı
FT-IR : Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi
GA : Glutaraldehit
ICP-AES : İndiktüf Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskop
TGA : Termal Gravimetrik Analiz
USPHS : Birleşik Devletler Toplum Sağlık Servisi
UV–vis : Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD : X-Işınları Kırınımı Spektroskopisi
WHO : Dünya Sağlık Örgütü

# 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği, kentsel yaşamın ortaya çıkması ile başlamış ve endüstrinin gelişmesi ile artış göstermiştir. Özellikle 20. Yüzyılın ikinci yarısında, nüfus artışındaki hızlanmaya paralel olarak artan çevre kirliliği, hayati kaynakların daha fazla kirlenmesine sebep olmuş ve ekosistemin bozulması çok daha ciddi bir hal almıştır. Ekosistemin bir bölümünü oluşturan ve atık sular için uzaklaştırıcı bölge olarak kullanılan su ortamı, hava ve toprağa oranla daha fazla kirlenmeye maruz kalmıştır. Ekosisteme zarar veren kirleticilere örnek olarak; endüstriyel atıklar, tarımsal gübreler, petrol türevleri, deterjanlar, inorganik tuzlar verilebilir. Ağır metaller de, endüstriyel atıklar ve bazı pestisidler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder hale gelmiştir (Yarsan ve ark., 2000).

Ağır metal ifadesi, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm$^3$ değerinden daha yüksek olan metaller için kullanılmaktadır. Bu grup içerisinde kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa, çinko gibi 60'ın üzerinde toksik etkisi olan metal yer almaktadır. Bu elementler yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunurlar (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Ağır metaller, biyolojik proseslere katılma ölçülerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Yaşamsal olarak ifade edilen ağır metallerin, biyolojik fonksiyonların gerçekleşmesi için organizma yapısında belli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekir. Yaşamsal olmayan ağır metaller ise düşük konsantrasyonlarda bile canlıya zarar verebilmektedir (Filiz, 2007).

Ağır metallerin giderimi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Giderim ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan metotlar arasında kimyasal çöktürme (Visvanathan ve ark., 1989), iyon değişimi (Demirbaş ve ark., 2005; Pehlivan ve Çetin, 2008), membran prosesi (Cassano ve ark., 1997; Çengeloğlu ve ark., 2003), adsorpsiyon (Meena ve ark., 2005; Ünlü ve Ersöz, 2006) gibi yöntemler bulunur. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, son yıllarda giderek daha çok dikkat çekmektedir. Çünkü adsorpsiyon basit, nispeten düşük maliyetli, özellikle orta ve düşük konsantrasyonlar için etkilidir (Prasad ve Saxena, 2004; Tabakçı ve Yılmaz, 2008).

Adsorpsiyon çalışmalarında çok çeşitli özellikte adsorbanlar kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak iyon değiştirici reçineler, mineral kökenli adsorbanlar (zeolit, kil, silika jel ve metal oksitler), bitkisel ve hayvansal adsorbanlar (odun talaşı, kitosan) ve sentetik adsorbanlar verilebilir. Ayrıca giderim çalışmalarında kullanılan bazı organik

ve inorganik adsorbanlar dezavantaj ve yetersizliklerinden dolayı modifiye edilirler. Bunlar da modifiye edilmiş adsorbanlar sınıfına girerler. Modifiye işlemlerinde birçok farklı türde madde kullanılabilmektedir. Bunlar arasında fülvik asit, hümik asit, tanik asit, nitrozo-R tuzu, azot ve oksijen grubu içeren çeşitli ligantlar yer alır (Özkan, 2005).

Buna benzer modifiye etme işlemlerinde kullanılan maddeler, mineral kökenli doğal adsorbanlar ve metal oksitler gibi inorganik yapıların yüzeylerine immobilize edilerek adsorpsiyon yapma yetenekleri arttırılmaya çalışılmıştır. Bunlara demir oksit ($Fe_2O_3$), alümina, silika jel, titanyum dioksit ($TiO_2$) gibi inorganik yapıların immobilizasyonunu örnek olarak verebiliriz.

Bu oksit bileşiklerin yanında endüstriyel proseslerden kaynaklanan fabrika atıkları da adsorban madde olarak kullanılabilirler. Bunlara örnek olarak kırmızı çamur ve uçucu kül verilebilir. Kırmızı çamur, Bayer prosesi ile alümina elde edilmesi işleminde meydana gelir. Boksit mineralinin kostik çözelti ile muamele edilmesiyle, alüminyum hidroksit meydana gelmektedir. Bu işlem sonrasında prosesde çözünmeden kalan kısım kırmızı çamuru oluşturur. Kırmızı çamur $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $SiO_2$ gibi birçok oksit ve hidroksit bileşen ihtiva ettiği için ağır metal gideriminde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı şekilde uçucu kül de termik santrallerde kömürün yanması ile ortaya çıkan ve çeşitli oksit bileşenlerinden oluştuğu için ağır metal gideriminde kullanılan bir atıktır.

Oksit yüzeyleri üzerine organosilan oluşumu, kendiliğinden toplanan tekli tabaka sistemlerinin bir çeşididir. Bu işlem için oksit yüzeylerinin hidroksillenmiş olması gerekir (Hatay, 2006). Birçok silan bileşiği çeşitli oksit yüzeyler üzerine bağlanmıştır. 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) ve 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTMS) gibi silan bileşiklerinin manyetik nanopartikül, silika jel, cam boncuk, uçucu kül, kil gibi yüzeylere oluşturulabileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışmada, kırmızı çamur yüzeyinde kendiliğinden toplanan tekli tabaka oluşturmak maksadıyla silanlama işlemleri yapılmıştır. Yüzeyin 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) bileşiği ile modifiye edilmesi, APTES bileşiğinin aktif grubunun ($-NH_2$) glutaraldehit ile immobilize edilmesine olanak sağlayacaktır. Elde edilen adsorban maddelerin kırmızı çamur ile birlikte ağır metal giderimimde kullanımı amaçlanmıştır.

# 2. AĞIR METALLER

## 2.1. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması

Atık sularda bulunan ağır metaller, organik bileşikler gibi biyolojik olarak bozundurulamazlar. Ağır metallerin çok yaygın kullanımları bu metallerin atık su içerisinde yüksek konsantrasyonlarda bulunmasına yol açar. Özellikle kaplama, madencilik, metal alaşımı endüstrileri atık ve atıksularında ağır metal konsantrasyonu yüksektir (Filiz, 2007). Farklı endüstrilerde kullanılan ve atıksularında bulunan metaller Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler (Filiz, 2007 )

| **Endüstri Adı** | As | Be | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Mo | Ni | Pb | Sb | Se | Sn | Ti | Tl | V | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Metal Alaşımı | ▪ | | ▪ | ▪ | ▪ | ▪ | | | ▪ | | ▪ | ▪ | ▪ | ▪ | | ▪ | | | ▪ |
| Bateri ve Pil Üretimi | | ▪ | | | | | | ▪ | ▪ | | ▪ | ▪ | | ▪ | | | | | ▪ |
| Tarım | ▪ | | | | | | | ▪ | ▪ | | | | | | ▪ | ▪ | | | |
| Seramik ve Cam Üretimi | ▪ | | | ▪ | | | | | | | ▪ | ▪ | | ▪ | | | ▪ | | |
| Kimya, İlaç, Dişçilik | ▪ | | ▪ | | ▪ | ▪ | | ▪ | | ▪ | | ▪ | ▪ | ▪ | ▪ | | | ▪ | ▪ |
| Kaplama | | | ▪ | | ▪ | ▪ | | ▪ | | ▪ | | ▪ | | | ▪ | | | | ▪ |
| Elektronik Cihaz Üretimi | | ▪ | | | | | | ▪ | | | | | ▪ | | | | | | |
| Gübre | ▪ | | ▪ | | ▪ | | | ▪ | ▪ | | ▪ | ▪ | | | | | | | ▪ |
| Fosil Yakıt Yakımı | ▪ | | ▪ | | | | | ▪ | | | | ▪ | ▪ | ▪ | | | | | |
| Madencilik | ▪ | ▪ | ▪ | | ▪ | ▪ | | ▪ | ▪ | | ▪ | ▪ | ▪ | ▪ | | ▪ | ▪ | | ▪ |
| Boya ve Pigment | ▪ | | ▪ | ▪ | ▪ | ▪ | | | | | ▪ | ▪ | ▪ | ▪ | | ▪ | | | ▪ |
| Petrol Rafinasyonu | ▪ | | | ▪ | ▪ | ▪ | | | | | ▪ | ▪ | | | | | | ▪ | ▪ |
| Makine | | | | | | ▪ | ▪ | | | | | ▪ | | | | | | | |
| Plastik Üretimi | | | ▪ | | | | | | | | | ▪ | | | | | | | |
| Kağıt Üretimi | | | | | ▪ | ▪ | | ▪ | | | | ▪ | | | | | | | |
| Tekstil | ▪ | | | | ▪ | ▪ | | | | | | | | | | | | | |

## 2.2. Ağır Metallerin Etkileri

Yaşamsal fonksiyonların gerçekleşmesi için canlı bünyesinde belli konsantrasyonlarda ağır metal bulunması gerekir. Bu metaller canlıdaki biyolojik reaksiyonların gerçekleşmesi için düzenli olarak alınmalıdır. Örneğin, bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Yaşamsal olmayan ağır metaller ise düşük konsantrasyonlarda bile psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilir. Buna en güzel örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civa'dır. Ayrıca bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı canlı organizmanın türüne de bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler için toksik olmasına rağmen, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekmektedir. Bazı sistemlerde bu metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişmektedir. Ağır metaller konsantrasyon sınırını geçtikleri zaman toksik etki gösterirler. Fakat metallerin canlı bünyelerinde etkileri sadece konsantrasyona bağlı değildir. Canlı türü, metal iyonunun yapısı (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı, pH) da metallerin canlı bünyesinde etkilerini değiştirir. Bu nedenle, düzenli olarak tüketilen içme sularının ve yiyeceklerin içerdiği maksimum konsantrasyon değerleri sınırlandırılmıştır ve bu değerlerin yasal kuruluşlar tarafından kontrolü zorunludur (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Bazı ağır metallerin canlılar üzerindeki etkileri şöyledir;

**Bakır ($Cu^{2+}$) :** Canlı metabolizmaları için çok önemli olan bakır, toksik etki gösterebilmektedir. En çok beyin ve karaciğer organları olmak üzere, tüm dokularda görülen bakır konsantrasyonundaki artış, kalıtsal nitelikteki Wilson hastalığında görülür. Dihydropil hidrataz enzimini inhibe etmektedir. Bakır zehirlenmesinin belirtileri arsenik zehirlenmesiyle aynıdır. Bakır, suda yaşayan canlılar için de önemli bir tehlikedir. Yüksek derişimlerdeki bakır, balık ve diğer canlıların karaciğer, böbrek gibi organlarını etkilemekte, sinir sistemlerinde hasara yol açabilmektedir (Gökağaçlı, 2007).

**Kurşun ($Pb^{2+}$) :** Kurşun sindirim ve solumun yolları ile vücuda girer. Organik kurşun bileşikleri deri yolu ile absorbe olabilir. Absorbe olan kurşunun vücuttan atılımı çok yavaştır ve bu yüzden vücutta birikim gösterir. Genç ve orta yaşlarda yumuşak dokularda birikim olurken, yaş ilerledikçe kemiklerde birikim artar (Çabuk, 2001). Bu metalin en belirgin etkileri çocuklarda ve fetüste görülür. Ayrıca yetişkinlerde anemi ve

hemoglobin metabolizmasında bozukluklar oluşabilir (Örnek, 2006). Vücuda giren bu toksinin büyük çoğunluğu idrar, terleme ve safra ile atılır. Kurşunun vücuda girişi devam ederse beyin, böbrek, pankreas, diş, kemik iliği, böbrek ve kalpde birikim gözlenir. Bazı dokularda kurşun proteine bağlanarak hücre içi "inklüzyon" cisimcikleri oluşturur (Çabuk, 2001) .

**Kadmiyum ($Cd^{2+}$) :** Japonya'da 1946 yılında "İtai-İtai" hastalığı olarak belirtilen epidemik olayın kadmiyumdan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Gıdalarla yüksek dozlarda kadmiyum alınması akut toksikasyona yol açar. 16 mg/L kadmiyum içeren suların içilmesi ile abdominal ağrı, bulantı ve kusma gibi belirtiler görülür (Baş ve Demet, 1992).

**Krom ($Cr^{6+}$, $Cr^{3+}$) :** $Cr^{6+}$, $Cr^{3+}$ iyonları biyolojik önem taşır. Kromun plesentadan geçip, fetüste biriktiği ortaya çıkmıştır. Krom akciğer, deri, kas ve yağ dokuda birikebilmektedir. $Cr^{6+}$, deride $Cr^{3+}$'e indirgenebilir. Endüstriyel faaliyetler ile devamlı kroma maruz kalma, akciğer kanseri sıklığını normale göre 14 kat arttırmıştır. Oral yolla alınan krom tuzları bulantı, kusma, mide ülseri, böbrekte hasar ve sinir sistemi rahatsızlıklarına yol açar. $Cr^{6+}$'nın oksidasyon potansiyeli ve canlılardaki biyolojik membranlardan kolay geçebilmesinden dolayı $Cr^{3+}$'den daha zehirlidir. Kromatların toksik etkileri arasında deride yara ve çukurlaşma, solunum yolları tahribatı yer alır (Çabuk, 2001).

**Çinko ($Zn^{2+}$) :** Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallere kıyasla düşük zehirleme etkisi gösterir. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan fazladır. Örneğin; çinko kromatın ($ZnCrO_4$)'ın aşırı zehirli ve kanserojen etkisi, $Zn^{2+}$ yüzünden değil, anyonik $CrO_4^{2-}$ sebebiyledir. Aşırı miktarda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik ve yazmada zorluk çekme gibi belirtiler ortaya çıkar ( Kartal ve ark., 2004).

**Nikel ($Ni^{2+}$) :** Nikel belli bir biyolojik fonksiyona sahip değildir ancak orta seviyede toksik etki yaratabilir. Kalp-damar hastalıklarına sebep olmakla beraber derinin tahriş olmasına sebep olabilir. Ancak nikel ve nikel tuzları ile zehirlenmelere çok az rastlanmaktadır. Nikelin toksik etkileri dermatolojik (alerjik), solunum ve kanserojen etki olarak 3 grupta incelenebilir (Kartal ve ark., 2004).

Ağır metallerin etki gösterdiği sistemler ve bu metallerin zararları Çizelge 2.2'de belirtilmiştir (Filiz, 2007).

**Çizelge 2.2.** Ağır metallerin vücuttaki etkileri

| Ağır Metaller | Sistem/Organ | Ağır Metal Etkisi |
|---|---|---|
| Hg<br>Pb | Merkezi Sinir Sistemi | Beyinde tahribat<br>Nörolojik fonksiyonların azalması |
| Cd | Böbrek | Glomerular tahribat |
| Hg, As | Üreme Sistemleri | Çocuk düşürme |
| Pb<br>Cd<br>As | Kan Dolaşımı | Kan hücresi üretimi azalması<br>Hafif anemi (kan eksikliği)<br>Anemi |
| Cd<br>As<br>Hg<br>Se<br>Zn<br>Cu | Solunum Sistemi | Anfizem<br>Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması<br>Bronjit etkileri<br>Solunum yolları iltihabı<br>Akut zehirlenmeler |
| Hg<br>Cu | Beyin | Deformasyon |
| As | Karaciğer | Siroz |
| Cd | Akciğer | Kanser |
| As | Cilt | Kanser |
| Cd<br>Se<br>Zn | İskelet | Osteomolozi<br>Dişlerde çürüme<br>Adele, eklem ağrıları |
| Cd, As | Kromozom | Kromozomal bozukluk |

## 2.3. Ağır Metaller Yönünden Su Kalitesi

Hızlı sanayileşmeye paralel olarak çevre kirliliği de giderek artar ve kirlilik ekosistemdeki bütün canlıları doğrudan veya dolaylı olarak etkiler. Bu çevre kirliliğinin bir bölümünü havaya, toprağa ve suya karışan ağır metaller oluşturur. Toprak ve havaya oranla sulardaki ağır metal kirliliği daha fazladır.

Metalik kirlenmenin büyük bir kısmı su ortamında toplanır. Su ortamında toplanma, su içinde çözünme ve su dibinde çökme şeklinde olabilir. Toksik metaller, çeşitli yollar ile yeryüzü sularına (deniz, göl, gölet, baraj) geçtiği gibi, topraktan sızarak az da olsa yer altı sularına da karışabilir. Bu yüzden yeraltı suları da toksik metaller içerebilir. İçme suları bu kaynaklardan alındığından dolayı insan sağlığı bu durumdan oldukça etkilenir (Tofan, 2008 ).

Suyun kalitesinin belli bir seviyede tutulması gerektiğinden dolayı hem yurt içinde hem yurt dışında su kaynakları için belli metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği tarafından belirlenen, kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterlerinde mevcut olan metaller ve bunların limit değerleri Çizelge 2.3'de belirtilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterlerinde yer alan metal ve limitleri (Gökağaçlı, 2007 )

| **Metaller** | **Su Kalite Sınıfları** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **I** | **II** | **III** | **IV** |
| Civa (µg Hg/L) | 0,1 | 0,5 | 2 | >2 |
| Kadmiyum (µg Cd/L) | 3 | 5 | 10 | >10 |
| Kurşun (µg Pb/L) | 10 | 20 | 50 | >50 |
| Arsenik (µg As/L) | 20 | 50 | 100 | >100 |
| Bakır (µg Cu/L) | 20 | 50 | 200 | >200 |
| Krom (toplam) (µg Cr/L) | 20 | 50 | 200 | >200 |
| Krom (µg $Cr^{+6}$/L) | Ölçülmeyecek kadar az | 20 | 50 | >50 |
| Kobalt (µg Co/L) | 10 | 20 | 200 | >200 |
| Nikel (µg Ni/L) | 20 | 50 | 200 | >200 |
| Çinko (µg Zn/L) | 200 | 500 | 2000 | >2000 |
| Demir (µg Fe/L) | 300 | 1000 | 5000 | >5000 |
| Mangan (µg Mn/L) | 100 | 500 | 3000 | >3000 |
| Bor (µg B/L) | 1000 | 1000 | 1000 | >1000 |
| Selenyum (µg Se/L) | 10 | 10 | 20 | >20 |
| Baryum (µg Ba/L) | 1000 | 2000 | 2000 | >2000 |
| Alüminyum (µg Al/L) | 0,3 | 0,3 | 1 | >1 |

Yurt dışındaki bazı kuruluşların içme sularındaki metal konsantrasyonlarına getirdiği sınırlamalar Çizelge 2.4'de verilmiştir.

**Çizelge 2.4.** İçme sularında kabul edilebilir maksimum metal konsantrasyonları (Gökağaçlı, 2007)

| | **Maksimum Konsantrasyon (mg/L)** | | |
|---|---|---|---|
| **Metal** | **USPHS** | **WHO** | **EPA** |
| Kadmiyum | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Çinko | 5,0 | 5,00 | - |
| Arsenik | 0,01 | 0,05 | 0,05 |
| Krom | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Bakır | 1,00 | 0,05 | - |
| Kurşun | 0,05 | 0,10 | 0,05 |
| Civa | - | - | 0,002 |
| Selenyum | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Gümüş | 0,05 | - | 0,05 |
| Baryum | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

USPHS: United States Public Health Service (Birleşik Devletler Toplum Sağlık Servisi)
WHO: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
EPA: Environmental Pollution Agency (Çevresel Kirlilik Ajansı)

## 2.4. Ağır Metalleri Giderme Yöntemleri

Metal giderimi çalışmaları için farklı metotlar geliştirilmiştir. Bunlara örnek olarak;

- İyon değiştirme
- Biyosorpsiyon
- Kimyasal çöktürme
- Membran sistemler
- Adsorpsiyon gibi yöntemler verilebilir.

Kullanılan bu yöntemler çeşitli avantaj ve dezavantajlar ihtiva eder. Örneğin yüksek maliyet gerektirebilirler ya da ikincil atık oluşturabilirler. Buna benzer sebeplerden dolayı bu yöntemlerden bazılarının kullanımı çok sınırlıdır.

### 2.4.1. Membran ayırma teknikleri

Bir membranın kesin bir tanımını vermek zor olmakla birlikte, genel bir tanım: iki faz arasındaki seçici bariyer olarak verilebilir. Seçici terimi membran veya membran prosesine has bir terimdir. Ayırmanın mikroskobik seviyede olduğu düşünüldüğünde bunun bir tanım olduğu fark edilecektir (Mulder, 1996; Koçak, 2007). Su veya atıksular için kullanılan membran yöntemleri; Elektrodiyaliz, Mikrofiltrasyon, Ultrafiltrasyon, Nanofiltrasyon ve Ters osmoz'dur.

### 2.4.2. İyon değiştirme

İyonların çözelti ortamından katı bir yüzeye veya katı bir yüzeyden çözelti ortamına geçtiği kimyasal ve fiziksel bir işlemdir. Çözeltideki iyonlar, katı üzerinde elektrostatik kuvvetler ile bağlı benzer özellikteki iyonlar ile yer değiştirir. Bu işlem sulardaki sertliğin giderilmesi için kullanılmaktadır. Bunun yanında, arsenik, krom, flor, nitrat gibi iyonların giderilmesi için de kullanılmaktadır.

Bu yöntemde iyon değiştirici kolonlar sıklıkla kullanılır. Bu kolonlarda kullanılan maddelere örnek olarak sülfolanmış hidrokarbonlar, sentetik reçineler, alüminyum silikatlar verilebilir. İyon değiştirici kolonun, tutulan metaller ve çeşitli materyaller ile kirlenmesi dezavantaj oluşturur (Filiz, 2007).

### 2.4.3. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon metal iyonlarının sulu ortamdan büyokütle yardımı ile uzaklaştırma işlemidir. Bakteri, alg, fungus, yengeç kabukları gibi biyomateryaller yardımıyla metal içeren düşük konsantrasyon ve yüksek hacimli atık suların iyileştirilmesi için uygun maliyetli yöntemdir (Hamutoğlu ve ark., 2012). Bu biyokütleler, iyon değişimi ve kompleksleşme reaksiyonları için karboksilik, fosfat, sülfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel grupları ihtiva ederler. Biyosorpsiyon için kullanılan ürünler arasında; fındık kabukları, çay yaprağı artıkları, pamuk, pirinç, şeker üretiminden kalan tarımsal yan ürünler de bulunur (Chubar ve ark., 2004).

### 2.4.4. Kimyasal çöktürme

Bu yöntemle, metal iyonları suda az çözünen tuzları halinde çöktürülür. Ağır metallerin hidroksit ve sülfürlü bileşiklerinin çözünürlükleri az olduğundan metal iyonlarının bulunduğu ortama bu bileşiklerden verilerek metaller tuz olarak çöktürülürler. Bakır, çinko, nikel, kurşun gibi metaller yaklaşık pH 10-11 aralığında kireç yada kostik yardımı ile atık sulardan ayrılırlar. Kolay gibi görünen bu işlemde meydana gelen tuzların biraz da olsa çözünmesi, fazla miktarda çamur oluşumu gibi problemler meydana gelir (Karadağ, 2008).

### 2.4.5. Adsorpsiyon

Toksik metalleri içeren sularda diğer metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderim verimlerinin düşük olması ve yüksek maliyet gerektirmelerinden dolayı adsorpsiyon çalışmalarına önem verilmiştir. Adsorpsiyon işlemleri düşük maliyetli olmalarının yanında ağır metallerin gideriminde yüksek verim sağlar. Adsorpsiyon prosesi, metal adsorban etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyülüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır (Örnek, 2006). İstenilen özellikte su kütlesi elde etmek amacıyla adsorpsiyon işlemi ara kademelerde uygulanabildiği gibi, biyolojik ve kimyasal arıtmadan sonra da uygulanabilir. Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı–katı adsorpsiyondur. Çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikme veya dağılması adsorplanan ve çözücünün relatif çekim kuvvetine bağlıdır (Filiz, 2007).

## 3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon; gaz, buhar yada sıvı fazında veya herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde toplanması olayına denir (Pekin, 1977). Bir başka değişle bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak da ifade edilebilir. Konsantrasyon artışına pozitif adsorpsiyon, azalışına ise negatif adsorpsiyon (desorpsiyon) denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye adsorplanan, adsorplama işlemini yapan katıya da adsorban denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından meydana gelir (Berkem, 1994).

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutulan, gaz veya sıvı olabilir.

Bir çözeltide bulunan maddelerin adsorban tarafından tutulması işlemi temel olarak dört basamakta gerçekleşmektedir;

1) Gaz ya da sıvı fazda bulunan maddeler, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur.

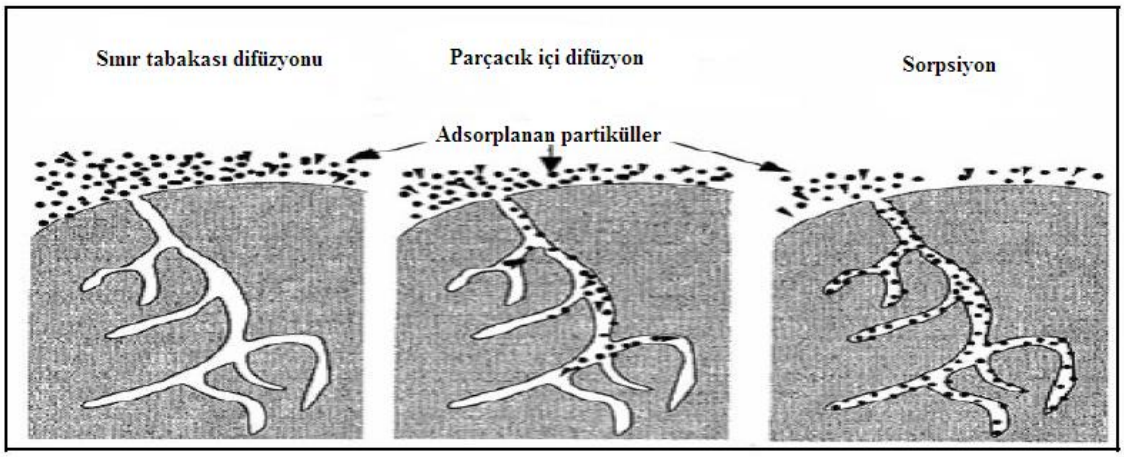
2) Film tabakasına gelen türler buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.

3) Adsorplanacak madde gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4) En son olarak da gözenek yüzeyine tutunma meydana gelir.

Bazı kaynaklara göre 2. ve 3. basamakların çok hızlı gerçekleşmelerinden dolayı her iki basamağı tek basamakta göstermek mümkündür. Buna göre ilk basamak makro taşınım, ikinci ve üçüncü basamaklar mikro taşınım, son basamak ise sorpsiyon ismini almaktadır. Adsorbanın yüzeyinde yer alan merkezlerde, yüzey fonksiyonel gruplarınının elektronlarını adsorplanan moleküller ile paylaşmaları ya da moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Sorpsiyon terimi, çoğunlukla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada gerçekleşmesi ve birbirlerinden zor ayırt

edilebilmeleri dolayısıyla kullanılır (Filiz, 2007). Şekil 3.1'de adsorpsiyon oluşum basamakları gösterilmiştir (Türkyılmaz, 2011).




**Şekil 3.1.** Adsorpsiyon basamakları

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \qquad (3.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genellikle gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50

nm arasında olanlara mezo gözenek, 50 nm den büyük olanlara ise makro gözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı artacaktır. Bir başka değişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü, o katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Sarıkaya, 2000).

## 3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

### 3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda;

- Atom, molekül ya da iyon şeklindeki tutulan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir.
- Tutunan türler katı yüzeyinde bağlı olmayıp hareket halindedirler.
- Adsorpsiyon ısısı -20 kJ/mol civarındadır.
- Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ile çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam yüzeyinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir.
- Fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir ve çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Yani tutulan moleküller yüzeyden ayrılabilir.
- Sıcaklık ile adsorpsiyon hızı azalmaktadır.

### 3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda;

- Tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır.
- Tutunan maddeler adsorban yüzeyine bağlı ve hareketsiz haldedirler.
- Adsorpsiyon ısısı -200 kJ/mol civarındadır.

- Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler ve tersinmezdir.
- Sıcaklık ile adsorpsiyon hızı artar (Sarıkaya, 2000).

### 3.2. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon işleminde denge, tutunacak türlerin çözelti ve adsorban arasında bir dağılım göstermesiyle oluşmaktadır. Oluşan bu denge bir veya daha fazla izoterm ile açıklanabilir. Termodinamik olarak, adsorban tarafından sabit sıcaklıkta tutulan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge derişimi arasındaki bağıntıya "adsorpsiyon izotermi" denir. Adsorpsiyon, tutulan madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge meydana gelene kadar devam eder. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilirken, çözeltiler için derişim, birim çözelti hacminde bulunan kütle birimleri olarak verilir (mg/L, μg/mL vb.) (Özkan, 2005).

Adsorpsiyon çalışmaları için kullanılan farklı izoterm denklemleri vardır. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), BET (Brauner, Emmet, Teller) bunlar örnek olarak verilebilir. Langmuir ve Freundlich izotermleri diğerlerine kıyasla en bilinen ve kullanılan izotermlerdir.

#### 3.2.1. Langmuir izotermi

Bu izoterm, benzer konumlara sahip bir yüzeyde tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğu durum için geçerlidir. Bu modelin varsayımları şöyledir;

- Adsorpsiyon yüzeyde tek tabaka (monomoleküler) halde meydana gelir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir. Belli bir zaman diliminde adsorban yüzeyinde toplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyonun serbest enerjisi sabit olup, adsorplanan yüzeyden bağımsızdır.
- Adsorplanan türler arasında girişim yani birbirleriyle etkileşme yoktur.
- Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır (Berkem, 1986; Reed, 1993).

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi,

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1/ Q_0.b \quad (3.2)$$

olarak verilebilir. Bu deklem,

$$1/q_e = 1/Q_0 + 1/ b.Q_0.C_e \quad (3.3)$$

şeklinde de düzenlenebilir. Burada,

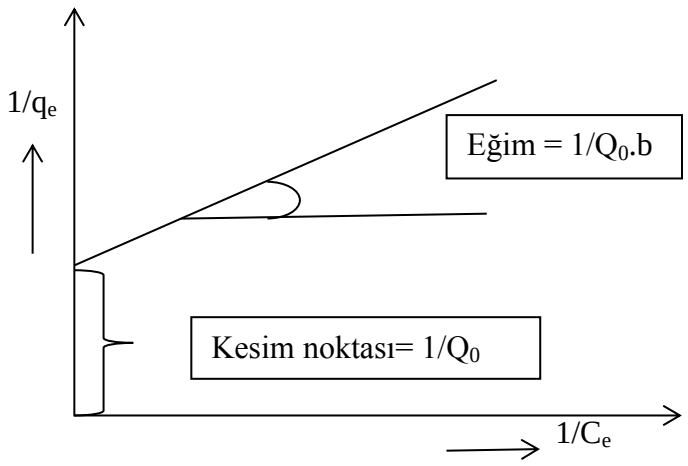
$C_e$ : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

$q_e$ : Denge anında adsorplanmış madde miktarı (mmol/g)

$Q_0$: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Denge bağlanma sabiti (L/mmol)

Bu denkleme göre $1/q_e$'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun kesim noktasından $1/Q_0$ değeri, eğiminde de $1/b.Q_0$ değeri bulunur. Buradan da $Q_0$ ve b değerleri kolaylıkla hesaplanabilir. Langmuir izotermine ait grafik Şekil 3.2'de gösterilmiştir (Berkem, 1986).




**Şekil 3.2.** Langmuir grafiği

Langmuir izotermlerinin başlıca karakteristikleri denge parametresi olarak anılan, birimsiz r sabiti ile verilmektedir. r değerleri adsorpsiyonun etkinliğinin de bir ölçüsüdür.

Bu sabit değer,

$$r = 1/(1 + b.C_0) \quad (3.4)$$

şeklinde tanımlanır.

Burada b (L/mg) Langmuir sabiti, $C_0$ (mg/L) ise en yüksek metal başlangıç konsantrasyonudur. r değerleri adsorpsiyon izoterminin uygun olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir.

r > 1 ise adsorpsiyon izotermi uygun değildir

r =1 olduğunda doğrusallık vardır

0< r < 1 olduğu zaman adsorpsiyon izotermi uygundur

r=0 olduğu durumda ise tersinmezlik durumundan bahsetmek mümkündür (Reed, 1993; Ersöz ve ark., 2010).

### 3.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerjilerinin özel bir durumunu ifade eder. Adsorplanan madde miktarı çözelti konsantrasyonu ile artış gösterir ve zamanla adsorbanın yüzeyinin örtülmesiyle adsorpsiyon yavaşlar. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F.C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

şeklindedir. Bu denklem logaritmik olarak,

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (3.6)$$

şeklinde gösterilir. Burada,

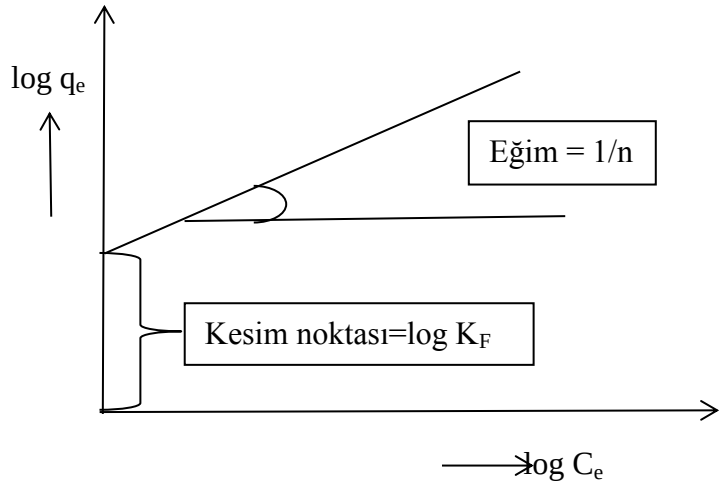
$K_F$: Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabiti (mmol/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili sabit

$q_e$ : Denge anındaki adsorplanmış miktar (mmol/g)

$C_e$ : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

Bu logaritmik ifade log $q_e$'ye karşı log $C_e$ olarak grafiğe geçirildiğinde eğimi 1/n ve kesim noktası log $K_F$ olan bir doğru elde edilir.




**Şekil 3.3.** Freundlich grafiği

$K_F$ değerleri adsorpsiyon bağının kuvvetiyle de ilişkilendirilebilir. n değerleri ise bağ dağılımıyla ilgili bir sabittir.

n < 1 olduğu durumda yüzey yoğunluğuyla bağ enerjisi artar

n = 1 durumunda bütün yüzey konumları birbirine denktir

n > 1 olduğu zaman yüzey yoğunluğuyla bağ enerjileri azalır

n > 1 en genel durumdur. Bu durum, yüzey yoğunluğunda artış meydana gelmesiyle adsorban - adsorplanan arasındaki etkileşimin azalmasının bir sonucudur. Bu azalma adsorplanan türler arasında meydana gelen istenmeyen etkileşimlerle oluşabilir. Freundlich tipi bir adsorpsiyon izotermi adsorban yüzeyinin heterojenliğinin bir göstergesidir. Langmuir tipi bir adsorpsiyon ise yüzeyin homojenliğinin göstergesidir. (Reed, 1993; Ersöz ve ark., 2010).

### 3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir çözeltide adsorpsiyon işlemi dört temel basamakta gerçekleşmektedir (Film tabakası difüzyonu, Sınır tabakası difüzyonu, Parçacık içi difüzyon, Sorpsiyon). Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesiyle adsorban ile adsorplanan türün temas süresi tespit edilir. Ayrıca, kinetiğinin araştırılması, adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılmasına olanak sağlar (Ho ve McKay, 1999; Türkyılmaz, 2011).

Deneysel verilerin kinetik modellere uygunluğu korelasyon değeri ($R^2$) ile belirlenir. Uygun hız eşitliği yardımı ile hız sabitleri hesaplanır. Ayrıca grafikler

yardımı ile hesaplanan teorik qe (denge anında adsorplanan miktar) değerleri deneylerde elde edilen qe değerleri ile karşılaştırılabilir.

### 3.3.1. Pseudo-birinci derece hız eşitliği

Yalancı birinci derece Lagergren eşitliği (Ho ve McKay, 1999),

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

şeklinde verilebilir. Burada,

$k_1$ : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika$^{-1}$)

$q_e$ : Denge anında adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir t zamanındaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

t : zaman (dakika)' dır.

Eğer bu eşitlikte $\log(q_e-q_t)$ değerleri t'ye karşı grafiğe geçirilirse $k_1$ hız sabiti bulunur.

### 3.3.2. Pseudo-ikinci derece hız eşitliği

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği,

$$t/q_t = 1/ k_2 . q_e^2 + t/ q_e \quad (3.8)$$

$k_2$ : yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

t'ye karşı t/qt grafiğinin kesim noktası ve eğiminden $k_2$ ve qe değerleri hesaplanabilir (Ho, 1999)

## 3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Bir adsorpsiyon çalışmasında, serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanabilir (Jain ve Sharma, 2002).

$$\Delta G^o = -RT\ln K_D \quad (3.9)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (3.10)$$

Bu eşitliklerdeki,

$\Delta G^o$ = Serbest enerjideki değişimi, kJ/mol

$\Delta H^o$ = Entalpi değişimi, kJ/mol

$\Delta S^o$ = Entropi değişimi, J/mol.K

T = Mutlak sıcaklık (K)

R = Gaz sabiti = 8.314 x $10^{-3}$ kJ/mol.K

$K_D$ = Dağılma sabitini ($cm^3$/g) ifade eder. Dağılma sabiti,

$$K_D = [(C_0 - C_s) / C_s] \, xV/m \quad (3.11)$$

olarak verilebilir (Kilislioğlu ve Bilgin, 2003).

$C_o$ = Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mol/L)

$C_s$ = Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mol/L)

m = adsorban miktarı (g)

V = Çözelti hacmi ($cm^3$)

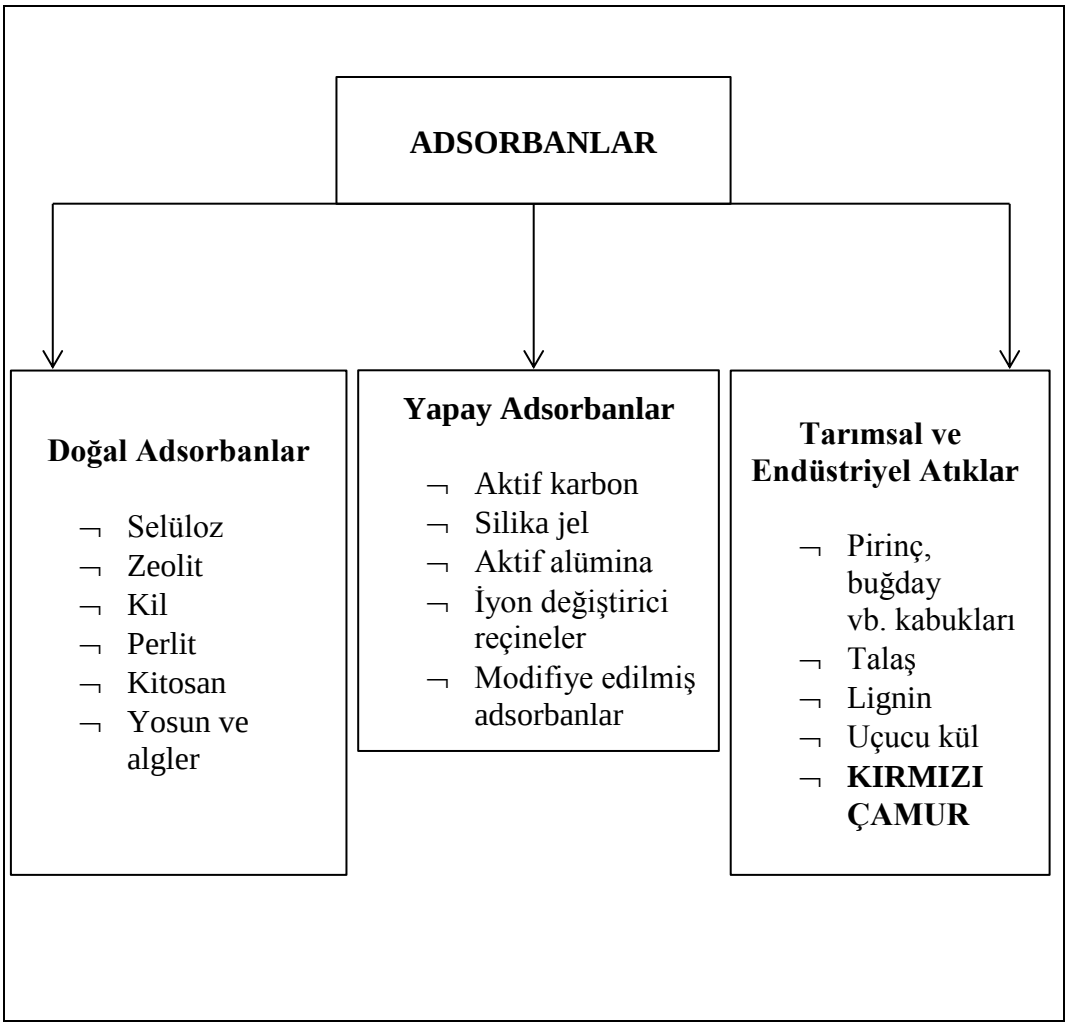
(3.9) ve (3.10) eşitlikleri,

$$\log K_D = \Delta S°/2.303R - \Delta H°/2.303RT \quad (3.12)$$

gibi düzenlenebilir. Bu eşitlik log $K_D$'ye karşı 1/T grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğiminden -ΔH°/2.303R ve kesim noktasından ΔS°/2.303R değerleri bulunur. Van't Hoff eşitliğinin kullanılması ile $\Delta S^o$ $\Delta G^o$, $\Delta H^o$ termodinemik parametreleri hesaplanır. $\Delta H^o$'nın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. $\Delta G^o$'ın negatif değerler alması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğunu gösterir. Fakat, ΔG°'nin negatif değeri sıcaklık artışı ile azalıyorsa, bu olay adsorpsiyonun kendiliğinden olabilirliğinin sıcaklık ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. $\Delta S^o$'nin pozitif değerleri adsorpsiyon prosesi boyunca çözelti/katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorplanan türler ile yer değiştiren adsorplanmış su molekülleri adsorplanmış iyonların kaybettiği geçiş enerjisinden daha fazla geçiş enerjisi kazanmasından dolayı, sistemde düzensizlik egemen olur. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin artışı, adsorban yüzeyinin aktivasyonuna ve gözenek boyutunun artışına bağlanabilir (Jain ve Sharma, 2002; Hatay, 2006).

### 3.5. Ağır Metal Gideriminde Kullanılan Adsorbanlar

Son yıllarda, birçok ağır metalin giderilmesi için reçine, mikroorganizma, pirinç kabuğu, çay atığı, aktif karbon, aktif alümina, kitosan, uçucu kül, zeolit, perlit, kaolin kili gibi çok çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır (Li ve ark., 2011). Ancak verimli bir adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için bazı kriterler göz önünde tutulmalıdır. Öncelikle adsorban maddeler, giderim yapılacak metaller için yüksek seçicilik göstermelidir. Bunun için etkili fonksiyonel gruplara sahip olmalıdır. Bununla beraber, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması, kullanımının kolay olması, ekonomik olması, geri kazanımının gerçekleşebilmesi gibi özellikler adsorban seçimi için önemlidir. Adsorbanları doğal adsorbanlar, sentetik (yapay) adsorbanlar, tarımsal ve endüstriyel atıklardan elde edilen adsorbanlar olarak sınıflandırabiliriz.




**Şekil 3.4.** Adsorbanların sınıflandırılması

### 3.5.1. Doğal adsorbanlar

Aktif karbon, silika jel, aktif alümina, iyon değiştirici reçineler toksik ağır metallerin giderimi için yüksek kapasiteye sahiptirler. Fakat, bu adsorbanlar yüksek maliyetinden dolayı belirli özel çalışmalarla sınırlı ve yaygın değildir (Jai ve ark., 2007). Yüksek maliyet, adsorpsiyon çalışmalarında ucuz ve yüksek metal tutma kabiliyeti olan adsorbanların kullanılmasını önemli hale getirmiştir.

**Kitosan**; Birçok biyosorbent arasında kitin, selülozdan sonra en bol ikinci biyopolimerdir. Kitosan, kabuklu deniz canlılarının yapısında bol miktarda bulunan kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir. Deasetilasyon işleminde, kitinde bulunan asetilamino ($-NH-CO-CH_3$) grupları amin ($-NH_2$) gruplarına dönüşmektedir. Kitosan, ağır metaller için etkili bir tutucu olduğundan dolayı, çalışmalarda giderek dikkat çekmektedir (Babel ve Kurniawan, 2003). $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Hg^{2+}$ ağır metallerinin kitosan yardımı ile giderimi bu adsorban madde ile yapılan çalışmalara örnek gösterilebilir (Ngah ve Isa, 1998; McKay ve ark., 2003; Shafaei ve ark., 2007).

**Zeolit;** Zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşan doğal kristal alüminyum silikatlardır. Doğal zeolitler, stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi istenmeyen ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirme kabiliyetleri ile dikkat çekmişlerdir. Bu özelliği ile zeolitler atıksu arıtımında ön plana çıkmaktadır. Zeolitlerin en önemli avantajı çok ucuz olmalarıdır. Yüksek sıcaklıklarda metallerin daha etkin olarak giderildiği görülmüştür. Çünkü yüksek sıcaklık, zeolitlerin koordinasyon alanlarında, metal iyonlarının daha verimli tutulmasını aktive eder (Alyüz ve Veli, 2005).

**Perlit;** Perlit, doğal olarak oluşan yoğun, camsı volkanik kayaçtır. % 70'den fazla erimiş sodyum, potasyum, alüminyum silikat ve % 3-5 oranında su içerir. 850-1100°C civarı sıcaklıklarda ısıtıldıklarında, orijinal hacimleri 4 ile 35 kat artabilir. Perlit, genellikle kimyasal olarak inert ve yaklaşık pH 7 civarındadır (Hasan ve ark., 2008).

**Kil;** Killer, volkanik kayaların kimyasal ve mekanik değişimleri sonucunda meydana gelirler ve çeşitli kil minerallerinin bir veya birkaçının karışımı halinde bulunurlar. Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum ve magnezyum hidroksitlerinin silikatlarıdır. Killer, silikat minerallerinin yapısında bulunan negatif yükten dolayı adsorpsiyon yapma özelliğine sahiptirler (Özkan, 2005).

Bu adsorbanların yanısıra, su yosunu ve selüloz gibi doğal adsorbanlar da ağır metal gideriminde kullanılabilmektedir (Gin ve ark., 2002; Zhou ve ark., 2005).

### 3.5.2. Yapay adsorbanlar

**Aktif karbon;** Ticari aktif karbon, doğal adsorbanlara kıyasla çok daha maliyetli olmasına rağmen atık su arıtım işlemlerinde ve çeşitli adsorpsiyon işlemlerinde hala yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Çünkü aktif karbon çok fazla gözenek sayısına sahip ve yüzey alanı çok geniştir. Aktif karbon, karbonca zengin odun, kömür, pirinç kabuğu vb. maddelerin kimyasal ve gaz ile aktivasyonu ile üretilir. Aktivasyon ile karbon gözenekli bir hal alır. Toz, granüle, pelet olmak üzere üç farklı aktif karbon mevcuttur.

**Silika jel;** Silika jel, silikanın granüle (tanecikli) ve gözenekli bir şekli olup, sentetik olarak sodyum silikattan üretilir. Silika jelin içyapısı mikroskopik gözeneklerden oluşmakta ve kendi içerisinde birbirine bağlı engin bir ağdan oluşmaktadır. Yalnızca bir çay kaşığı kadar silika jelde ortalama bir futbol sahasının yüzölçümü kadar adsorpsiyon alanı bulunur (Özkan, 2005). Ayrıca silika jelin modifiye edilmesiyle çok farklı adsorban maddeler de elde edilmektedir.

**İyon değiştirici reçineler;** İyon değiştirme metodunda atık çamur problemi yoktur ve metallerin yeniden kullanılabilme avantajı vardır. Metal iyonu konsantrasyonu çok düşük seviyelere düşürülebilir. İyon değişimi, çözeltideki iyonun immobilize katı yüzeyine bağlı benzer yüklü iyonla yer değiştirdiği tersinir bir kimyasal reaksiyondur. İyon değiştirici reçineler, kazan besleme sularının demineralizasyonu, içme suyu arıtımı ve sulardan ağır metallerin giderilmesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Abdelwahab ve ark., 2013). Termal ve kimyasal stabiliteye sahip ve rejenerasyon yetenekleri yüksek olan şelatlayıcı reçineler de ağır metal gideriminde etkili bir şekilde kullanılır. Şelatlayıcı polimerlerle metal adsorpsiyonunda adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar rol oynar. Fonksiyonel grubun donör atomu ile metal iyonları kararlı kompleksler oluşturur (Boysan ve Şengörür, 2009).

**Modifiye edilmiş adsorbanlar**; Adsorbanların bazı dezavantajlarını ortadan kaldırmak ve adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak amacıyla doğrudan kullanılan adsorbanlar çeşitli fonksiyonel gruplara sahip yapılarla modifiye edilebilmektedir. Modifiye edilen adsorbanların en önemlilerinden biri inorganik destek olarak kullanılan silika jeldir. Sülfür (S) ve azot (N) içeren ligantlar metallere karşı yüksek seçiciliğe sahiptir. Bu nedenle silika jelin S ve N içeren organik maddeler ile modifikasyonu

çalışmaları ilgi çekmektedir. Silika jel yüzeyindeki aktif hidroksil grupları, çözeltideki metal iyonları ile bağ yapabilen Lewis bazlarını içeren organik moleküllerin bağlanmasına imkan verir. Silika yüzeyi üzerine immobilizasyon işlemi için arzu edilen fonksiyonel grubun doğru olarak seçilmesi spesifik kirleticiler için yüksek seçici adsorbanların elde edilmesini sağlar (Tzvetkova ve Nickolov, 2012). Kitosan da modifiye edilen adsorbanlar arasındadır. Kitosan hem fiziksel hem de kimyasal çeşitli yöntemler ile modifiye edilebilir. Bu işlemler gözenek boyutu, mekanik dayanıklılık, kimyasal stabilizasyon, hidrofiliklik, biyouyumluluk için gerçekleştirilir. Asit ortamı bu doğal polimerin kısmi çözünmesine neden olur ve asidik ortamda polimerin çözünmesini engellemek için çapraz bağlayıcılar ile modifikasyon yapılabilir. Çapraz bağlanma adsorpsiyon kapasitesini azaltmasına rağmen, kitosanın asidik, alkali ve kimyasal ortama karşı direncini arttırır. Bu özellikler düşük pH'larda çalışılan bir adsorban için önemlidir (Ngah ve ark., 2002).

### 3.5.3. Tarımsal ve endüstriyel atıklar

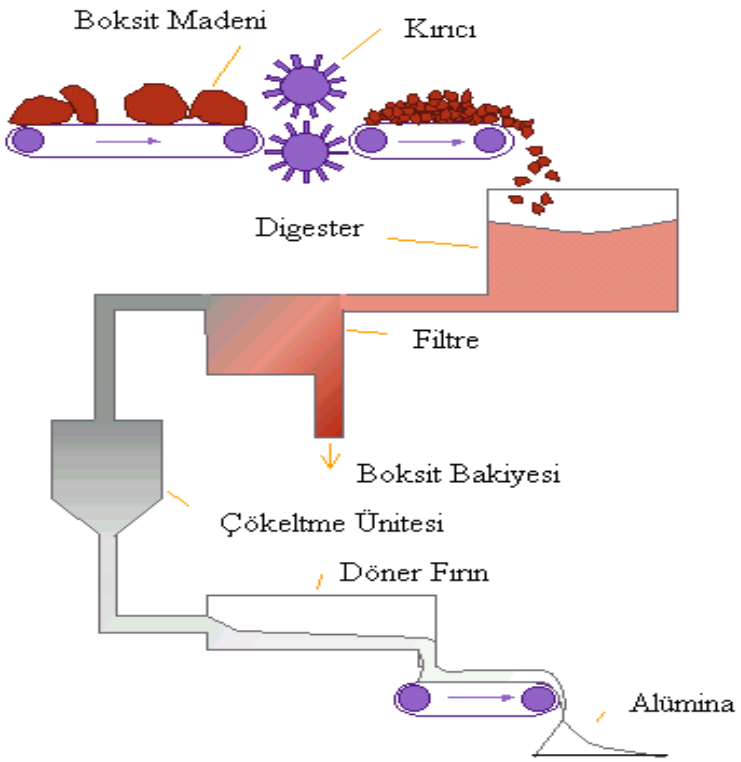
Tarımsal atıklar doğrudan ağır metal gideriminde kullanılmalarının yanında aktif karbon haline getirilerek de kullanılabilirler. Pirinç kabuğu ile Cd(II) adsorpsiyonu (Ajmal ve ark., 2003), fındık kabuğu ile toksik katyonlar ve Cr(VI) giderimi (Cimino ve ark., 2000), çay artığı ile Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının giderimi (Williams ve Amarasinghe, 2007) tarımsal atıklar ile yapılan giderim çalışmalarına örnek olarak verilebilir.

Çeşitli endüstri dallarının faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar adsorban olarak kullanılabilme özellikleri ile dikkat çeker. Diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında maliyetlerinin çok daha düşük olması en belirgin avantajlarıdır. Marangoz atölyelerinden elde edilen talaş $Cu^{+2}$, $Cd^{+2}$, $Pb^{+2}$, $Zn^{+2}$ gibi ağır metallerin gideriminde kullanılmıştır. Kağıt endüstrisi atıksuyundan ekstraksiyon işlemi ile elde edilen lignin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bunun nedeni, yüzeyinde bulunan polihidrik fenol gruplarıdır. Çelik üretiminin yan ürünü olan ocak cürufu da adsorban olarak kullanılabilir. Metal ile iyon sorpsiyonu hidro-okso kompleksleri şeklinde oluşur ve yüksek adsorplama kapasitesi, adsorbentin iç yüzeyinde çözünebilir bileşiklerin meydana gelmesi ile ilgilidir (Alyüz ve Veli, 2005). Ayrıca termik santrallerde kömürün yanması sonucu oluşan ve içerisinde $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, CaO, MgO gibi metal oksitler ihtiva eden uçucu kül ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları mevcuttur.

# 4. KIRMIZI ÇAMUR

Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. tesislerinde Boksitten saf alüminyum elde etmek için; çeneli kırıcılarda kırılıp bilyeli değirmenlerde öğütülüp parça boyutu küçültülen boksit, otoklavlarda yüksek basınç ve sıcaklıkta kostikle (NaOH) muamele edilir. Otoklavda kostikle sodyum alüminat olarak çözeltiye alınan alüminyum daha sonra ortamın uygun pH'ya getirilmesi ile (suyla seyreltilip basınç düşürülerek) $Al(OH)_3$ olarak çöktürülür. Süzüldükten sonra döner fırına gönderilerek yüksek sıcaklıkta $Al_2O_3$ elde edilir. Alümina ($Al_2O_3$) elektroliz hücresine alınarak katot da alüminyum metali elde edilir. Bu proses "Bayer Prosesi" olarak isimlendirilmektedir.

Bayer Prosesinde otoklavdan sonra sodyum alüminat ($NaAl(OH)_4$) çözeltisi dinlendirilerek çöktürme yoluyla çözünmeyen kısımdan ayrılmaktadır. Çözünmeyen kısım (içerdiği demirden de dolayı, yaklaşık % 40 $Fe_2O_3$ içerir) renginin kırmızı olmasından dolayı kırmızı çamur olarak adlandırılır. Kırmızı çamur sodyum alüminyum silikatlar yanında, demir ve titan oksitleri de içeren bir atık maddedir. Üretim sürecine giren boksitin yaklaşık % 35-40'ı kırmızı çamur halinde atılmaktadır (Ersöz ve ark., 2010).




**Şekil 4.1.** Boksit mineralinden alümina eldesi (Wang ve ark., 2008)

Kırmızı çamur, alüminyum üreten tesislerin en önemli atık problemidir. Kırmızı çamur gerek kostik soda içermesi gerekse depolama nedeniyle önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Ayrıca, yazın kuruyan kırmızı çamurun havayı kirletmesi de ayrı bir çevresel problemdir (Ersöz ve ark., 2010). Son derece bazik karakterli (pH 12–13), yılda yaklaşık 500,000 $m^3$ kırmızı çamur Seydişehir Alüminyum Fabrikasının (Konya-Türkiye) çevresinde özel olarak oluşturulmuş toplama havuzlarına dökülür. Fabrika üretime başladığından beri, kırmızı çamur gün geçtikçe birikmekte ve ciddi bir çevre problemi oluşturmaktadır. Ancak kırmızı çamurun metal oksit ve hidroksitlerin ince taneli karışımı olduğundan atık su arıtımında birçok kirleticiyi giderme yeteneği olan bir adsorban olduğu bilinmektedir (Tor ve Çengeloğlu, 2006). Hem kırmızı çamur hem de aktive edilen kırmızı çamur sulardan ağır metaller ve anyonik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bunlara, Cu(II)-Pb(II)-Cd(II) gibi ağır metallerin giderim çalışmaları (Apak ve ark., 1998), aktive edilmiş kırmızı çamur ile sulardan arseniğin uzaklaştırma çalışmaları (Altundoğan ve ark., 2002), Erdem ve ark.'nın (2004) ısı ile aktive edilmiş boksit ile Cr(VI) giderimi, sulardan kırmızı çamur ile nitrat'ın (Çengeloğlu ve ark., 2006) ve florür'ün (Çengeloğlu ve ark., 2002) uzaklaştırma çalışmaları örnek olarak verilebilir. Bunların dışında birçok anyon ve katyonun kırmızı çamur ile adsorpsiyon çalışmaları bulunmaktadır. Ayrıca kırmızı çamur, Kongo kırmızısı (Tor ve Çengeloğlu, 2006), fenol (Tor ve ark., 2006) gibi boyar maddelerin ve organik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında da kullanılmıştır.

Kırmızı çamur; başta Fe, Al, Si olmak üzere farklı metal oksitlerden oluşan bir adsorbandır. Çözelti ortamında bu oksitlerin yüzeyleri hidroksillenebilir. Çözeltinin pH'sına bağlı olarak yüzey pozitif ya da negatif yük taşıyabilir. Adsorpsiyon olayının değişik yükler kazanmış kırmızı çamur yüzeyi ile adsorplanacak türler arasındaki elektrostatik etkileşmeden meydana geldiği söylenebilir.

### 4.1. Kırmızı Çamurun Bileşimi ve Özellikleri

Kırmızı çamur oldukça yüksek pH değerine (pH ~ 12) sahiptir ve bu hali ile adsorpsiyon işlemlerinde kullanılması mümkün değildir, nötralleştirilmesi gerekmektedir. Kırmızı çamur nötralizasyon işlemlerinden sonra kırmızı çamurun kompozisyonu, tane boyutu dağılımı ve yüzey alanı gibi özellikleri tespit edilmiştir. Kırmızı çamurun ortalama bileşimi ICP-AES (Varian, vista/AX CCD Simultaneous

ICP-AES) ile tespit edilmiştir. Çizelge 4.1'de kırmızı çamurun ortalama bileşimi verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Kırmızı çamurun ortalama bileşimi (ağırlıkça %)

| | |
|---|---|
| $Fe_2O_3$ | 39.70±0.67 |
| $Al_2O_3$ | 18.71±0.59 |
| $SiO_2$ | 14.52±0.37 |
| $Na_2O$ | 8.82±0.96 |
| $TiO_2$ | 4.90±0.54 |
| CaO | 4.47±0.56 |
| Kızdırma kaybı | 8.15±0.40 |

Kırmızı çamur mineralojik açıdan bakıldığında, sodyum alüminyum silikat ve hematit bileşiklerinden oluşmaktadır. Tane boyutu 10 μm'nin altındadır. BET yüzey alanı 14,2 $m^2$/g'dir (Tor ve Çengeloğlu, 2006).

# 5. SİLANLAMA İŞLEMLERİYLE YÜZEYDE TEKLİ TABAKA OLUŞUMU

## 5.1. Kendiliğinden Toplanma (Self-Assembly)

Kendiliğinden toplanma; herhangi bir dış müdahale olmaksızın atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının kendilerini düzenli ve fonksiyonel olacak şekilde yüzeylere düzenlemeleridir.

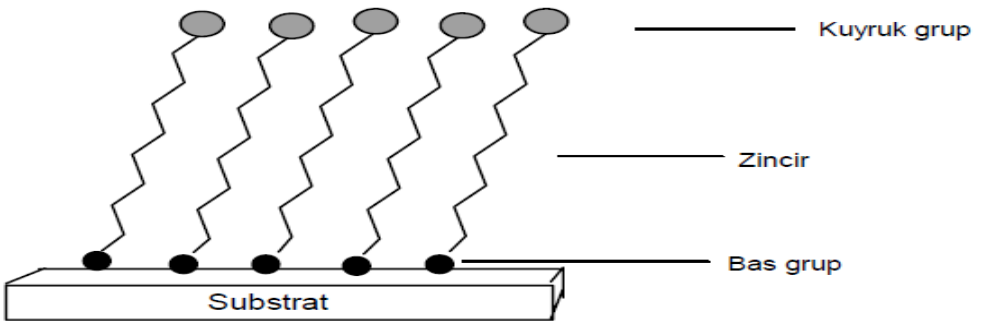
Kimyasal sistemlerde kendiliğinden toplanmaya

- ♣ Sıvı kristallerin oluşumu
- ♣ İki tabakalı sentetik lipitlerin kendiliğinden oluşması
- ♣ Kristallerin büyümesi
- ♣ Metal koordinasyon komplekslerinin sentezlenmesi
- ♣ Yüzeylerde moleküllerin düzgün bir şekilde hizalanmaları örnek olarak verilebilir.

Kendiliğinden toplanma işleminde etkin olan bağlar ve etkileşimler genellikle kovalent olmayan türdedir (Hatay, 2006).

## 5.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (SAM)

Yapısal olarak kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri üç farklı kimyasal bölgeye sahiptir. Bunlar baş, zincir ve kuyruk gruptur (Şekil 5.1). Baş grup, molekülün fonksiyonel grubu olup film-substrat ara yüzeyini oluşturan kısımdır. Kuyruk grup film ucu ve çevreyle ara yüzeyi oluşturan bölgedir. Zincir kısım ise filmin diğer moleküller ile olan etkileşimlerini sağlayan ve baş-kuyruk yapısının arasındaki bölgedir (Ulman, 1996).



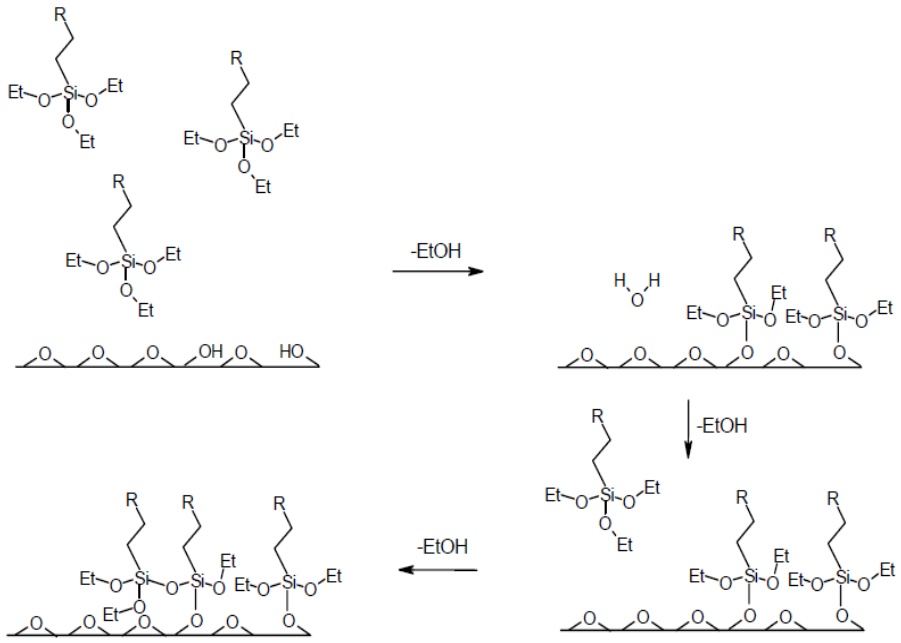

**Şekil 5.1.** SAM film oluşumunun gösterilmesi (Hatay, 2006)

Kendiliğinden toplanan tekli tabaka sistemleri substrat ve bağlanan maddenin genel kimyasal grubuna göre sınıflandırılmaktadır. Metal üzerine organosülfür, oksitler üzerine organosilikon, oksitler üzerine organooksiasitler kendiliğinden toplanan tekli tabaka sistemlerinin üç tipidir (Hatay, 2006).

### 5.2.1. Oksit yüzeyleri üzerine organosilikon

Organosilikon bileşenli kemisorpsiyon için hidroksillenmiş bir yüzey gerekir. Hidroksillenen oksit yüzeyleri, üzerine kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmleri oluşturmak için kullanılabilir.

Alkilaminosilanlar, alkilalkoksisilanlar, alkiltriklorosilanların kendiliğinden toplanan tekli tabakaları quartz, cam, mika, $Al_2O_3$, silika jel oksitleri içeren çoğu oksit yüzeyleri üzerine oluşturulmuştur. Film oluşumu bir hidroksil yerinde yüzeye organosilan türlerinin kemisorpsiyonu ile başlar. Hidroksil yerleri bittikten sonra film oluşumu yüzey difüzyonu ve fiziksel sorpsiyon boyunca ilerler. Film oluşumu tamamlandıktan sonra, kimyasal olarak bağlanmayan fiziksel olarak tutunan türler yüzey üzerine Si-O-Si oluşturmak için çapraz bağlanır (Ulman, 1991). Oksit yüzeyleri üzerine oluşturulan organosilan tekli tabaka sistemleri sulu ortamlarda kararsızdır (Hatay, 2006).




**Şekil 5.2.** Oksit yüzeyine organosilan tekli tabakasının oluşumu (Ulman, 1991)

## 5.3. Silan Kaplama Ajanları

Kaplama ajanlarının en yaygın tipi alkoksisilandır. Alkoksisilanlar aşağıdaki reaksiyon ile cam yüzeyine bağlanır.

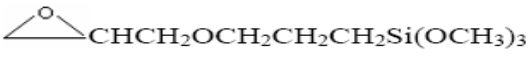
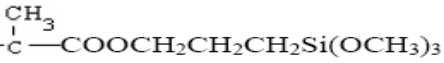
$$R' Si(OR)_3 + HOSi\equiv \rightarrow R' Si(OR)_2OSi\equiv + ROH \quad (5.1)$$

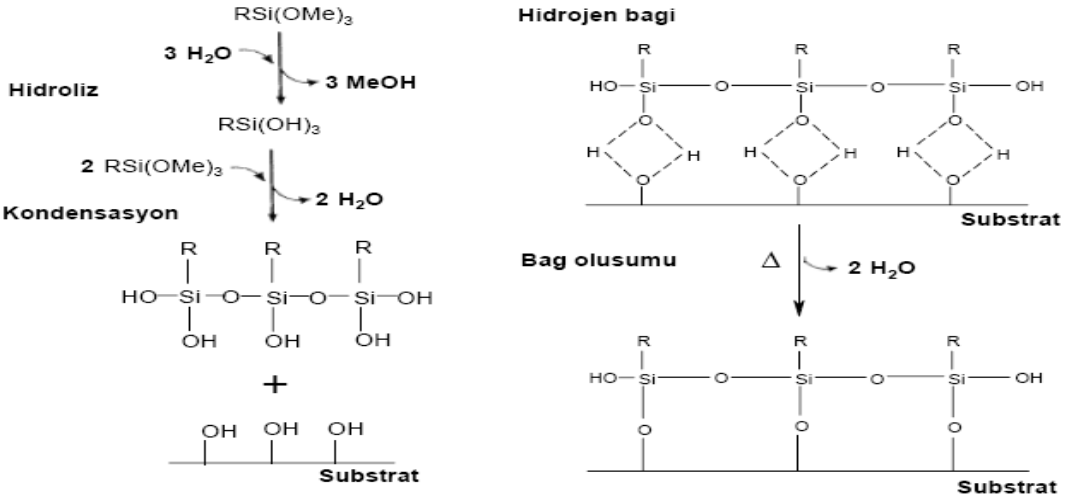
R genellikle bir metil yada etil grubudur ve R''nin hazır biçimde bir polimer, protein veya makrosiklik bileşik ile reaksiyon vererek fonksiyonlaşması sağlanır. Fonksiyonlaştırma ve silan yapılarının seçimi Şekil 5.3'de verilmiştir. HOSi≡ bağı ile hem yüzey silanol izole edilebilir hem de bir hidroksil grupla hidrojen bağı yapılabilir. İnorganik yüzey için silanların kaplanması genellikle ön hidroliz ile gerçekleşir. Su, silanol ve serbest metanol ya da etanol oluşturmak için reaksiyon verir (Özmen, 2006).

$$R' Si(OR)_3 + H_2O \rightarrow R' Si(OR)_2OH + ROH \quad (5.2)$$

Silanol oluştuktan sonra toplam reaksiyon için yüzey, silanol grupları ile etkileşir.

$$R' Si(OR)_2OH + HOSi\equiv \rightarrow R' Si(OR)_2OSi\equiv + H_2O \quad (5.3)$$

| Fonksiyonel grup | Kimyasal yapı |
|---|---|
| Vinil | $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ |
| Kloropropil | $ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ |
| Epoksi |  |
| Metakrilat |  |
| Primer amin | $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ |
| Diamin | $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ |
| Merkapto | $HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ |
| Katyonik sitril | $CH_2=CHC_6H_4CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3 \cdot HCl$ |




**Şekil 5.3.** Ticari silan kaplama ajanlarının seçimi ve bir inorganik yüzey için silan kaplama ajanlarının ideal reaksiyonu (Özmen, 2006)

İnorganik yapılar üzerinde silan tabakasının yapısı ve özellikleri silan tutunma fonksiyonlarına bağımlıdır. İdeal durum tüm silanol gruplarının hem yüzey hidroksilleri ile hem de komşu silan yapıların silanol gruplarından reaksiyon verdiği yüzeyde üniform bir monolayer formu oluşturmasıdır.

Silan molekülleri ile birleşmenin M: Si, Ti, Mg, Al, Fe vb. olan mineral yüzeyler ile oksijen bağları (M-O-Si) şeklinde oluştuğu tahmin edilmektedir. Bu tür bağların ara yüzeyde suya karşı dirençli olabileceği net değildir. Silikon, demir veya alüminyum arasında oksijenle bağlandığı için hidrolize karşı dirençli değildir. Bu durumu araştırmak için kovalent siloksan bağları 98,8 kj/mol aktivasyon enerjisi ile su tarafından silanoller için hidroliz edilmiştir. Hidrolizde hidrojen bağlarının direncini karşılaştırılmak için, 25 kj/mol civarında aktivasyon enerjisine sahip benzoik asit veya potasyum hidroksit ile katalizleme işlemi yapılmış, oksijen bağlarının hidroliz

reaksiyonunun bağın kırılması ve su varlığında ara yüzeyde tekrar oluşma eğilimli bir denge olabileceği ifade edilmiştir.

$$M\text{-}O\text{-}Si\text{-} + H_2O \rightarrow M\text{-}O\text{-}H + H\text{-}O\text{-}Si\text{-} \quad (5.4)$$

Bu denge reaksiyonu suyun varlığında silanın inorganik yapıları modifiye ettiğini göstermektedir. Suyun varlığında bağlanma esasları için üç şart şöyledir;

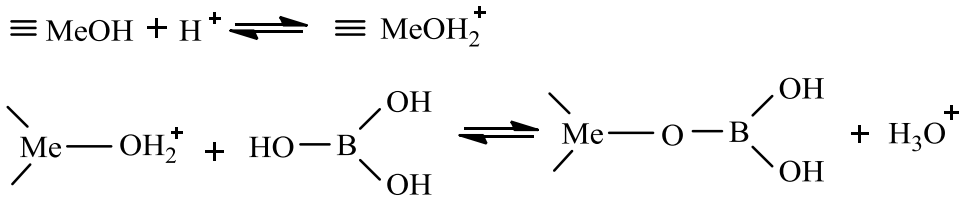
1. M-O-Si bağlarının formasyonunda maksimum başlangıç,
2. Ara yüzeylere suyun minimum nüfuz etmesi,
3. Ara yüzeyde silanolleri tutan polimer yapılar,

Silanların uygulamalarında asit veya baz katalizör kullanarak düşük molekül ağırlıklı silan bileşikleri ile birinci şart başarılabilmektedir ve asit veya baz katalizörler kondensasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisini düşürmektedir. İkinci şart ara yüzeyde suyun nüfusunu gizlemek için silanlar üzerinde hidrofobik gruplar yapılarak sağlanabilmektedir. Üçüncü şart dolgu yüzeyinde bir ağ yapı oluşturularak üç fonksiyonlu silanlar kullanılarak yapılabilmektedir (Özmen, 2006).

# 6. KAYNAK ARAŞTIRMASI

## 6.1. Literatür Özetleri

Çengeloğlu ve ark., (2007), kesikli adsorpsiyon tekniği ile nötralize edilmiş kırmızı çamur kullanarak sulardan borun uzaklaştırmasını çalışmışlardır. pH, adsorban miktarı, başlangıç bor konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmalar, bor gideriminin pH 2-7 aralığında çok az değiştiğini ve adsorpsiyon dengesine ulaşılmasının 20 dakika sürdüğünü göstermiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre incelenmiş ve Freundlich izoterminin verileri daha iyi temsil ettiği bulunmuştur.



**Şekil 6.1.** Kırmızı çamurun hidroksillenmiş yüzeyi ve borik asit arasındaki kimyasal etkileşim (Çengeloğlu ve ark., 2007)

Apak ve ark., (1998), metalurjik katı atıklar olan kömür uçucu külü ve boksit atığı kırmızı çamuru kullanarak sulardan toksik özellikteki Cu(II), Pb(II), Cd(II) metallerinin giderilebileceğini göstermişlerdir. Ağır metaller ile birleşmiş bu katı atıkların, güvenli olarak ortadan kaldırılmalarını sağlayan dayanıklı bir beton kütlesi için çimentoya eklenerek katılaştırılabileceği ifade edilmiştir. Sonuç olarak sudaki toksik metaller, ucuz katı atık malzemelerin adsorpsiyonuyla giderilmiştir. Metal sorpsiyon ve desorpsiyonu kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Sulu çözelti ve katı adsorban arasında metallerin dağılma oranları sıcaklık, metallerin sulu ortamdaki denge konsantrasyonu ve adsorban tipinin bir fonksiyonu olarak bulunmuştur. Sorpsiyon verileri analiz edilmiş ve lineer adsorpsiyon izotermleri ile temsil edilmiştir. Bu gözlemlerle, çeşitli metal oksit partiküllerinden oluşan bu atıkların adsorban madde olarak kullanılabildiği sonucuna varılmıştır.

Nadaroğlu ve ark., (2010), bakır iyonlarını gidermek süretiyle kirlenmiş ağır metal suyunun iyileştirilmesinde kırmızı çamur atık maddesinin kullanımını değerlendirmişlerdir. Metal giderimi için adsorban olarak 1g kırmızı çamur alınmıştır.

Daha sonra kırmızı çamur pH 3-11 arasında, 50 mL 3mM $Cu(NO_3)_2$ çözeltisi ile karıştırılmış, adsorban ve sulu fazının dengeye gelmesi için 1 saat termostatik su banyolu karıştırıcıda ($t=30^oC \pm 0.1\ ^oC$) temas ettirilmiştir. Kırmızı çamur ile etkileştirilmiş kirli ırmak suyu ve $Cu(NO_3)_2$ çözeltilerinden alınan numunelerdeki bakır konsantrasyonları spektrofotometrik metot kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel araştırma çalışmaları bakır iyonu için kırmızı çamurun yüksek seviyede adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, bu çalışmadan ağır metal içeren sulardan bakır iyonlarının giderilmesi için kırmızı çamurun başarıyla kullanılabileceği sonucu çıkarılmıştır.

Santona ve ark., (2006), boksit cevheri prosesi atığı olan kırmızı çamur ve aktive edilmiş kırmızı çamurun ağır metal adsorpsiyonunu, bu maddelerin kirli topraklardaki metal çözünürlüğü ve biyovarlığını azaltmada nasıl bir etkisi olduğunu değerlendirmek amacıyla araştırmışlardır. Kırmızı çamur numuneleri artan konsantrasyonlarda Pb, Cd, Zn içeren çözeltiler ile yapay olarak kirletilmiştir. Sonuçlar kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesinin Zn≥Pb>Cd sırasında olduğunu göstermiştir. HCI asit ile muamele etme işlemi kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesini % 30 kadar azaltmıştır. Farklı metaller ve kırmızı çamur arasındaki etkileşim mekanizmasını anlamak için tüm numuneler ekstraksiyon çözeltileri ile muamele edilmiştir. $H_2O$ ve $Ca(NO_3)_2$ muameleleri çok düşük konsantrasyonda Pb, Zn, Cd ekstrakte etmesine karşın EDTA muamelesi adsorban maddeden çok fazla ağır metal ekstrakte etmiştir. Çalışmalar kirli topraklardaki ağır metallerin biyovarlığını ve çözünürlüğünü azaltmak için kırmızı çamurun başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Altundoğan ve ark., (2002), arseniğin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için kırmızı çamura asit ve sıcaklık ile muamele işlemlerini uygulamışlardır. Sonuçlar, kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesinin asitle muamele sonucu arttığını göstermiştir. Bu işlem kırmızı çamurdaki sodalit bileşenlerinin ayrılmasına neden olmuştur. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları aktive edilmiş kırmızı çamurun 20-100 $g.L^{-1}$ arasında değişen dozlarda sulu çözeltilerden arseniğin giderilmesi için etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Proses pH'ya bağlı ve optimum pH aralığı As(III) için 5,8-7,5; As(V) için 1,8-3,5'dir. Maksimum giderimler sırasıyla son pH'sı 7,5 ve 3,5 olan çözeltilerde As(V) için % 96,52, As(III) için % 87,54'dür (başlangıç arsenik konsantrasyonu 133,5 $\mu mol.L^{-1}$ (10 $mg.L^{-1}$), aktive edilmiş kırmızı çamur miktarı 20 $g.L^{-1}$ , temas süresi 60 dakika ve sıcaklık 25 $^oC$ ). Adsorpsiyon verilerinin birinci dereceden kinetik modele uyduğu ve Langmuir izotermi ile temsil edilebileceği

belirlenmiştir. İzotermlerden termodinamik parametreler elde edilebilmiştir. As(V)'in adsorpsiyonunun endotermik olmasına karşın, As(III)'ün adsorpsiyonu ekzotermiktir.

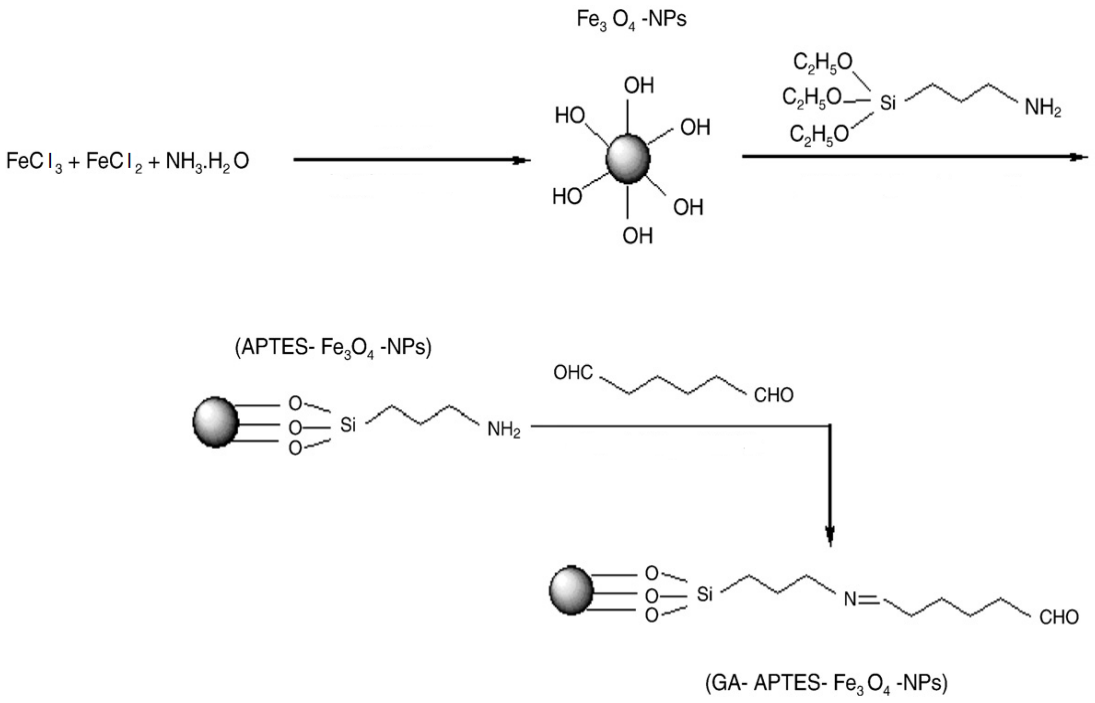
Erdem ve ark., (2004), boksitin Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla, sıcaklık ile aktive etme işlemlerini test etmişlerdir ve Cr(VI)'ın adsorpsiyonuna pH, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Isı ile aktive edilmiş boksitin Cr(VI) için zayıf bir adsorban olduğu bulunmuştur. 600 $^{o}$C'de ısıtılmış boksit numunesi kullanarak maksimum adsorpsiyon verimi (% 64,9); pH'nın 2, aktive edilmiş boksit miktarının 20g.L$^{-1}$, temas süresinin 180 dakika, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun 10 mg.L$^{-1}$, sıcaklığın 20$^{o}$C olduğu şartlarda elde edilmiştir. Adsorpsiyon verileri birinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izotermine uymuştur. İzoterm verilerinden entalpi, serbest enerji, entropi değişikleri hesap edilmiştir. Aktive edilmiş boksit üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu bulunmuştur.

Sahu ve ark., (2010), sulu ortamdan arsenatın giderilmesi için $CO_2$ ile aktive edilmiş kırmızı çamurun (ANRM) yeteneğini araştıran bir çalışma yürütmüşlerdir. Başlangıç arsenat konsantrasyonu, temas süresi, pH, adsorban miktarı ile ilgili kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Arsenat iyonlarının ANRM üzerinde adsorpsiyonunu içeren mekanizmalar, XRD ( X-Işınları Kırınımı Spektroskopisi), FT-IR (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi), UV–vis (Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi), SEM/EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu / Enerji Saçılımlı X-Işını Spektroskopisi) ve kimyasal metotlar yardımıyla karakterize edilmiştir. Giderim oranının pH'nın azalması ile kademeli olarak arttığı bulunmuş ve maksimum giderim pH 4'de gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, verilerin ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyondan önceki ve sonraki ANRM FT-IR'ı arsenatın adsorbana bağlandığını açığa çıkarmıştır. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uymuştur ($R^2 \geq$ 0,99). Arsenat bağlı ANRM, pH 12'de NaOH çözeltisi ile rejenere edilebilmiştir.

Gök ve ark., (2007), iletken faz olarak polianilin ve inorganik bir destek olarak kırmızı çamuru kullanarak yeni tip iletken kompozitler hazırlamışlardır. Kırmızı çamur-Polianilin (PANI) kompozitleri oksidan olarak amonyum peroksidisülfat kullanarak anilinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu yardımıyla asidik çözeltide hazırlanmıştır. Kompozitler polianilin miktarına göre 0,42–5,2 Scm$^{-1}$ aralığında iletkenlik sergilemişlerdir. Bu malzemeler IR, UV-vis, SEM, XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. IR ve XRD sonuçları PANI'nin kırmızı çamur yüzeyine yerleştiğini

göstermiştir. Kompozitlerin küresel yapıya sahip olduğu ve kırmızı çamur üzerinde sentezlenen PANI kürelerinin aynı şartlar altında yüzey olmaksızın hazırlananlardan daha küçük olduğu belirlenmiştir. Kompozitlerin termal stabilizasyonunu araştırmak için termal gravimetrik analiz kullanılmıştır.

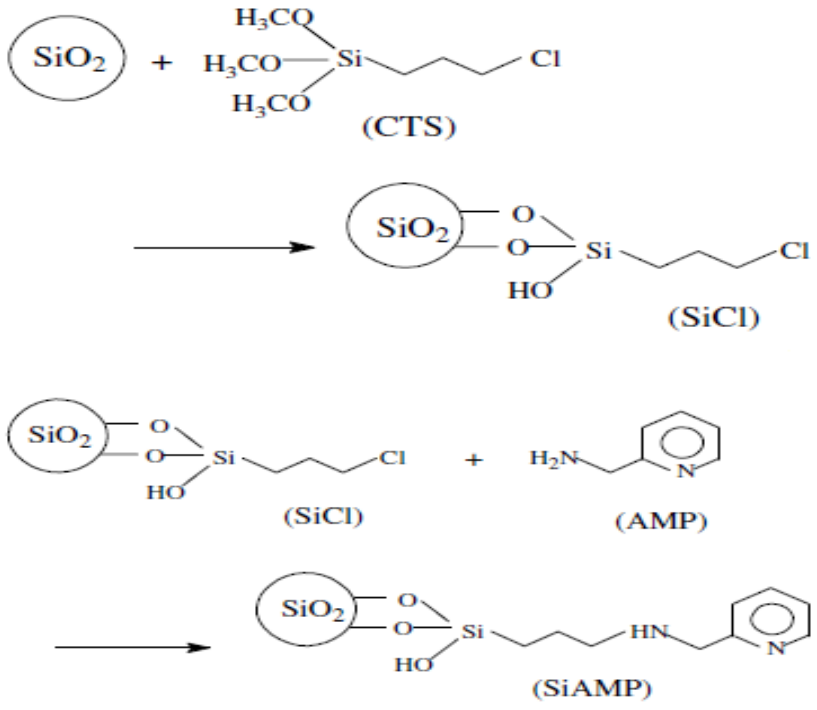
Özmen ve ark., (2010), $Fe_3O_4$ nanopartiküllerinin ($Fe_3O_4$-NPs) yüzey modifikasyonunu 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) ve glutaraldehit (GA) ile gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen modifiye nanopartiküller (GA-APTES-NPs) adsorpsiyon yardımı ile sulardan Cu(II) iyonlarının giderilmesi için değerlendirilmiştir. Nanopartiküllerin morfoloji ve özellikleri TEM (Geçirimli Elektron Mikroskop), TGA (Termal Gravimetrik Analiz), FT-IR ve manyetik ölçümler ile araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları modifiye edilmiş nanopartiküllerin sudan Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması için etkili olabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon dengesine 15 dakikada ulaşılmıştır. GA-APTES-NPs yardımı ile Cu(II)'ın adsorpsiyonu ortamın pH'sına son derece bağlıdır. Maksimum giderim pH 4,0 ve 5,3 aralığında elde edilmiştir. İzoterm analizi, sorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermlerinin ikisi ile temsil edilebileceğini göstermiştir. Rejenerasyon çalışmaları, GA-APTES-NPs'in sorpsiyon kapasitesi ve manyetik özelliği değişmeden Cu(II)'ın uzaklaştırılmasında tekrar kullanılabileceğini göstermiştir.




**Şekil 6.2.** Manyetik nanopartiküllerin sentezi, APTES ve GA ile yüzey modifikasyonu (Özmen ve ark., 2010).

Özcan ve ark., (2009), $Fe_3O_4$ manyetik nanopartiküllerini sentezledikten sonra, partikül yüzeyinde aktif gruplar oluşturmak için 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTMS) ile nanopartikülleri direk olarak modifiye etmişlerdir ve bu modifiye edilmiş manyetik nanopartiküllerin yüzeyine kaliks[4]aren'in diester türevini immobilize etmişlerdir. Hazırlanan manyetik nanopartiküller TEM, TGA, FT-IR ile karakterize edilmiştir. Bununla beraber dikromat anyonlarına karşı yeni metaryelin ekstraksiyon kabiliyeti araştırılmıştır. Manyetik nanopartiküllerin pH 2,5-4,5 aralığında dikromat anyonlarının giderimi için etkili olarak kullanılabileceği gözlenmiştir.

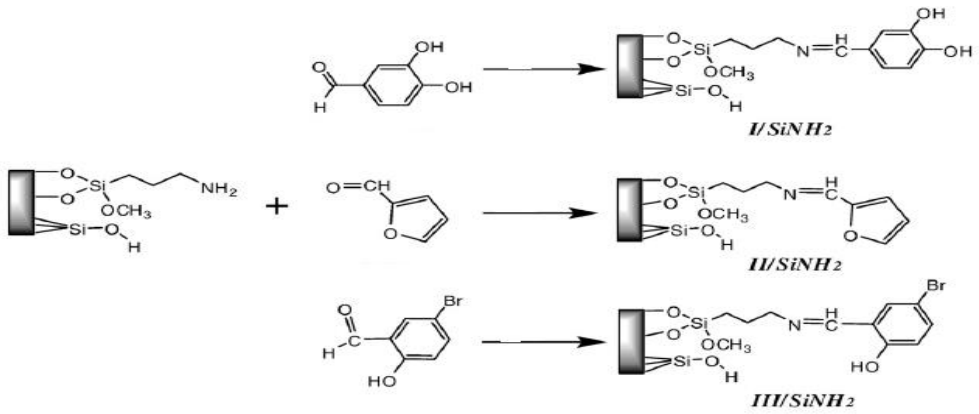
Sales ve ark., (2004), silika jel üzerine 2-aminometilpridin (AMP) bağlayarak yeni bir şelat molekülü elde etmişlerdir. İlk basamakta öncü silan ajanı 3-kloropropil-trimetoksisilan (3-CPTS) destek ile etkileştirilmiştir. Şelat molekülü (AMP) silikanın gramı başına 0,76 mmol olarak öncü yüzeye kavalent bağ ile bağlanmıştır. İmmobilizasyon reaksiyonu TGA ve IR ile doğrulanmıştır. Bu maddenin sulu çözeltilerden katyonların giderimi için kullanılabileceği saptanmıştır. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon iki değerlikli katyonlar olan Cu, Co, Ni, Zn için sırasıyla 0,84; 0,67; 0,40; 0,22 mmol/g'dır. Tüm katyon yüzey etkileşimleri uyumlu entalpi ve entropi değerleri göstermiştir. Kompleksin termodinamik kararlılığa sahip olduğu söylenmiştir.




**Şekil 6.3.** Silika jel yüzeyine 2-aminometilpridin (AMP) molekülünün bağlanması (Sales ve ark., 2004)

Özmen ve ark., (2009), bu çalışmada glutaraldehit ile cam boncukların yüzeyini modifiye ederek metal iyonlarını adsorplayan yeni bir malzeme hazırlamışlardır. İlk olarak, cam boncuklar 4 M NaOH ile aktifleştirilmiştir. Sonra, bu boncuklar 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) ile reaksiyona sokulmuştur. Son olarak, silanlanmış cam boncuklar %25'lik glutaraldehit solüsyonu ile etkileştirilmiştir. FT-IR, TGA, SEM, elementel analiz kullanılarak yapılan karakterizasyon yöntemleri cam boncukların yüzeyinin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, modifiye cam boncukların iyon değişim ve şelatlaşma mekanizmaları yardımıyla sulu çözeltilerden metal katyonlarının ve anyonlarının (kromat iyonu) giderilmesi için etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Pb(II) ve Cr(VI) model iyonlar olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon dengesine 60 dakikada ulaşılmıştır. İki iyonun verileri ikinci dereceden kinetik modele uyumluluk göstermiştir. Sorpsiyon verilerinin Langmuir ve Redlich–Peterson izotermlerine kıyasla Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II) ve Cr(VI) için sırasıyla 9,947 ve 11,571 mg/g'dır.

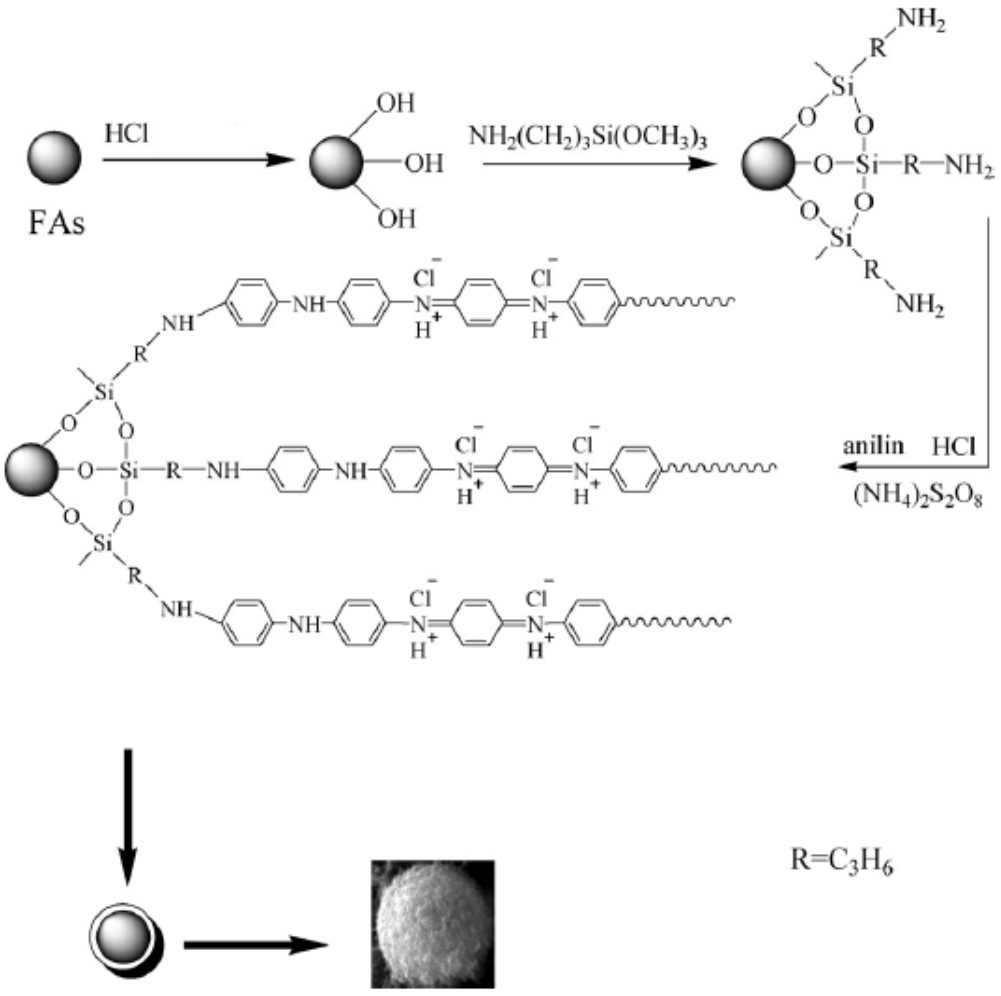
Dumrul ve ark., (2011), üç aldehit bileşiğini silika jel üzerine 3-aminopropil-trimetoksisilan ile kimyasal olarak immobilize etmişlerdir. Adsorban olarak kullanılan silika jel yapıları IR, elementel analiz ve TGA yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sulu çözeltilerden Cu(II) ve Ni(II)'in gideriminde bu adsorbanların yetenekleri araştırılmıştır ve adsorpsiyon değerleri atomik absorpsiyon spektrometresi ile tespit edilmiştir. Maksimum adsorsiyon kapasiteleri ve izoterm parametreleri, Langmuir ve Freundlich denklemlerinden bulunmuştur.




**Şekil 6.4.** Üç farklı aldehit grubunun modifiye edilmiş silika jel üzerine kimyasal immobilizasyonu (Dumrul ve ark., 2011)

Jain ve ark., (2012), içeriği metal oksitler ($SiO_2$ ve $Al_2O_3$ >%70) olan termal olarak aktive edilmiş uçucu kül üzerinde ağırlıkça farklı fraksiyonlarda (% 5, 10, 15) 3-aminopropil-trimetoksisilan (APTMS) kullanarak katı esaslı katalizörler sentezlemişlerdir. Katalizör karakterizasyonları FT-IR, XRD, SEM-EDX, TEM vb. yöntemler ile gerçekleştirilmiştir.

Shao ve ark., (2010), uçucu kül (FAs) yüzeyini modifiye etmek için, iletken polianilin (PANI) tabakasını, 3-aminopropil-trietoksisilan (APTES) ile uçucu kül yüzeyine oluşturulan tekli tabaka yüzeyine kimyasal olarak tutturmuşlardır. Amino grupları ile uçucu külün yüzeyinin fonksiyonlaşmasının bu yapının oluşmasında önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Kompozitlerin oda sıcaklığında iyi iletkenliğe ve manyetik özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bundan başka, kompozitlerin termal ve iletkenlik kararlılıkları açıkça geliştirilmiştir. Kompozitler, XRD, FT-IR, UV-vis, TGA ve SEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir.




**Şekil 6.5.** İletken kompozitlerin hazırlanması (Shao ve ark., 2010)

Anirudhan ve ark., (2012), amin ve karboksil grubu ile fonksiyonlaştırdıkları bir kil türü olan bentoniti, Pb(II), Hg(II) ve Cu(II) gibi ağır metalleri gidermek için adsorban olarak kullanmışlardır. 3-aminopropil-trimetoksisilan bentonit yüzeyine tutturulmuş ve amin grubu bağlı bentonitin süksinik anhidrit ile reaksiyonu sonucu karboksil grubu taşıyan bentonit adsorbanı elde edilmiştir. İki adsorbanın çeşitli yöntemler ile karakterizasyonu yapılmıştır. Adsorbanlar pH 5-6'da maksimum adsorsiyon sergilemişlerdir. Adsorpsiyon verileri ikinci dereceden kinetik modelle uyumluluk göstermiş ve verilerin Freundlich izotermi ile iyi şekilde temsil edilebileceği anlaşılmıştır. Metal iyonları kompleksleşme ve iyon değişimi yoluyla bağlanmıştır. Adsorbanlar için rejenerasyon çalışmaları da test edilmiştir.

## 6.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, inorganik destek maddesi olarak kırmızı çamur kullanılmıştır. Silanlama çalışmalarında farklı inorganik destek maddelerinden yararlanılmıştır. Ancak literatürlerde kırmızı çamurun destek maddesi olarak kullanımına rastlanmamıştır. Kırmızı çamur yüzeyinin öncelikle 3-aminopropil-trietoksisilan ile modifiye edilmesi ve daha sonra modifiye edilmiş kırmızı çamurun fonksiyonel grubuna ($NH_2$), glutaraldehit bileşiğinin immobilize edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca modifikasyon işlemlerinde 3-[2-(2-Aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan bileşiği de denenecektir. Bu immobilizasyon işlemlerinin amacı, nötralize edilmiş yani yıkanarak bazikliği giderilmiş kırmızı çamurun adsorpsiyon verimini daha da arttırmaktır. Hem ham çamurun hem de silanlama işlemleri ile elde edilen kırmızı çamur partiküllerinin sulu çözeltilerde bulunan $Cu^{+2}$ iyonun giderilmesi için kullanımı amaçlanmıştır. Giderim çalışmaları kesikli adsorpsiyon metodu (Batch metodu) ile yapılacaktır. Giderim çalışmalarında başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, pH, temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı gibi parametreler çalışılacaktır. Elde edilen veriler ile adsorpsiyon izotermleri, termodinamik değerler ve adsorpsiyon kinetiği incelenecektir.

# 7. MATERYAL VE METOT

## 7.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

- 3-Aminopropil-trietoksisilan, %99, Aldrich
  **(**$C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$
- Glutaraldehit, % 25, Merck
- 3-[2-(2-Aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan, Aldrich
  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$
- Kuru toluen, Merck
- Etanol, Merck
- Metanol, Merck
- Diklormetan, Merck
- Bakır(II) Nitrat trihidrat, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, Merck
- NaOH, Merck
- % 37'lik HCI, Merck
- Deneylerde kullanılan kırmızı çamur Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. tesislerinden temin edilmiştir.

## 7.2. Kullanılan Cihazlar

- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi, AAS, (ContrAA 300, Analytikjena)
- Infrared Spektrometresi (IR), (Perkin ELMER)
- SEM-EDX (ZEİSS LS-10)
  Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)
  Enerji Saçılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX)
- pH- Metre (Orion 420A+)
- Saf su cihazı (Elga Purelab)
- Analitik Terazi ( 0,0000 Hassasiyette ), (AND GR-200)
- Shaker (Çalkalayıcı) , (Heidolph Unimax 2010)
- Etüv (ZHICHENG)
- Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı (WiseStir MSH-20D)
- Çalkalamalı inkübatör (Zhicheng), (Sıcaklık çalışması için)

## 7.3. Metot

İnorganik destek maddesi olarak seçilen kırmızı çamur yüzeyine, çeşitli yöntemler ile silanlama işlemleri uygulanmıştır. Sonuçlar FT-IR, SEM-EDX yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Metal gideriminde Cu(II) model iyon olarak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorban miktarı, pH, temas süresi, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir.

## 7.4. Adsorban Hazırlama İşlemleri

### 7.4.1. Kırmızı çamurun kullanıma hazır hale getirilmesi

Kırmızı çamur son derece bazik karakterli endüstriyel bir atıktır. Bu yüzden hem metal giderim çalışmalarından önce hem de silanlama işlemlerinden önce yüzeyindeki kirliliklerin ve bazikliğinin giderilmesi için sıvı/katı oranı 2/1 (w/w) olacak şekilde, sıvı kısmın pH değeri 8,0 – 8,5 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra, nötralize edilen kırmızı çamur 105°C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur (Ersöz ve ark., 2010).

Nötralize edilmiş kırmızı çamur, silanlama işlemlerinin daha etkili olması için yüzeyinde aktif metal-hidroksil (M-OH) grupları oluşturmak maksadıyla HCI asit ile muamele edilmiştir. Yang ve ark. (2009) ve Shao ve ark. (2010), kırmızı çamurun kimyasal bileşimine benzeyen uçucu kül yüzeyini, silanlama çalışmalarından önce 1M HCl asit ile aktive etmişlerdir. Benzer şekilde aktive işlemi şu şekilde yapılmıştır: Nötralize edilmiş kırmızı çamurdan 20 g alınmış ve 200 mL 1M HCI asit çözeltisi ile 80°C'de 8,5 saat mekanik olarak karıştırılmıştır. Aktive etme işleminden sonra mavi bant süzgeç kağıdı ile süzme işlemi yapılmış ve partiküller nötralize edilinceye kadar saf su ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

### 7.4.2. Kırmızı çamurun silanlama çalışmaları

Silanlama çalışmalarında üç farklı yöntem uygulanmıştır.

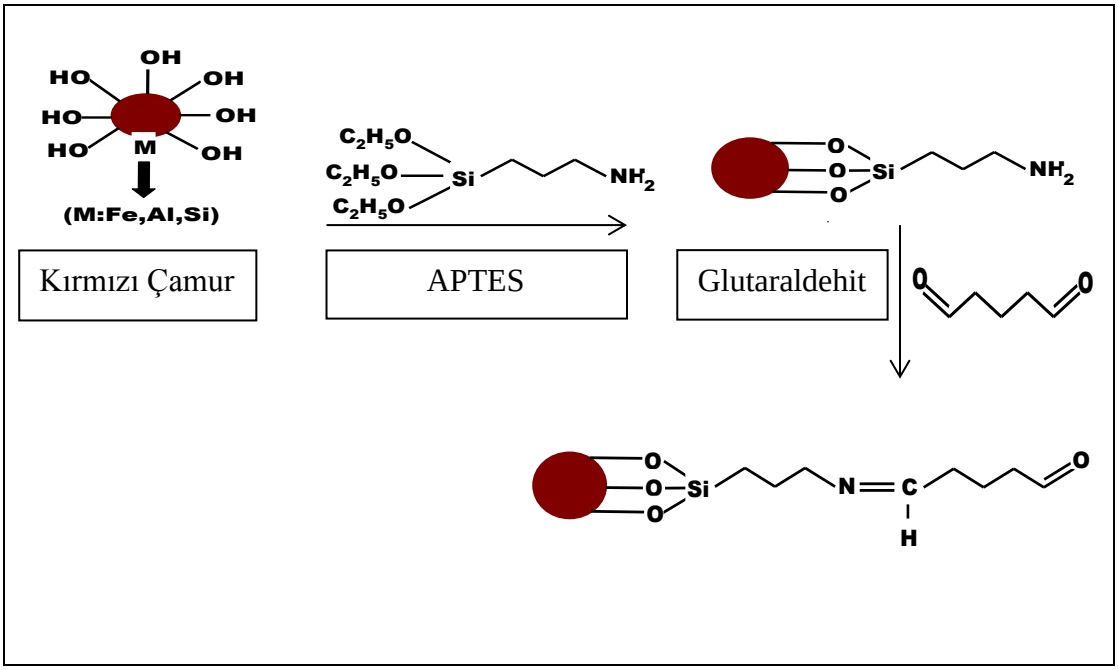
***Birinci yöntem;*** Shao ve ark., (2010)'nın uçucu kül yüzeyine 3-Aminopropil-trietoksisilan ile tekli tabaka oluşturma çalışmasına benzer şekilde yapılmıştır. 1 g aktive edilmiş kırmızı çamur 25 mL Toluen ortamında 6 mL APTES ile, 80°C'de 8,5 saat geri soğutucu altında mekanik olarak karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda partiküller

mavi bant süzgeç kağıdı yardımıyla çözücüden ayrılmış ve 25 mL saf etanol ile yıkanmıştır. Daha sonra partiküller 60°C'de kurutulmuştur.

***İkinci yöntem;*** Jain ve ark., (2012)'nın yine uçucu kül yüzeyini modifiye etme çalışmaları göz önünde tutularak yapılmıştır. Buna göre; 10 g aktive edilmiş kırmızı çamur, 250 mL'lik balona alınarak 20 mL Etanol çözücüsü ve APTES (ağırlıkça %'luk için 1g) ile karıştırıldıktan sonra, 110°C'de 24 saat geri soğutucu altında reaksiyona sokulmuştur. Katı kısım mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak ayrıldıktan sonra birkaç defa diklormetan ile yıkanmış ve 105°C'de 24 saat kurutulmuştur.

***Üçüncü yöntem;*** 4 g aktive edilmiş kırmızı çamur 150 mL etanol-su (hacimce, 1:1) ortamında dağıtılmış ve ardından 16 g APTES eklenerek azot gazı altında 40°C'de 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülmüştür. Daha sonra süzgeç kağıdında kalan partiküller etanol ve saf su ile yıkanmış, 70°C'de kurutulmuştur (Özmen ve ark., 2010).

Çalışmalarda, aktive edilmiş kırmızı çamurun haricinde nötralize edilmiş kırmızı çamur ve 3-[2-(2-Aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan bileşiği de kullanılmıştır. Glutaraldehit ile immobilizasyon işlemi silanlama çalışmalarından alınan sonuçlar nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Kırmızı çamur, 3-Aminopropil-trietoksisilan ve glutaraldehit arasında gerçekleşmesi düşünülen reaksiyon basamakları Şekil 7.1'de gösterilmiştir.




**Şekil 7.1.** Kırmızı çamurun APTES ile beklenen modifikasyonu

## 7.5. Giderim Çalışmaları

Cu(II) metalinin uzaklaştırılması çalışmalarında kesikli adsorpsiyon metodu (batch metodu) kullanılmıştır. Adsorban ve çözeltinin teması, 200 rpm hızda karıştırma işlemi yapılarak sağlanmıştır. Giderim çalışmalarından sonra adsorban süzme işlemi ile ayrıldıktan sonra, süzüntü gerekli seyreltmeler yapılarak içerdiği metal miktarı Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS) yardımıyla tayin edilmiştir. Cu(II) için metal çözeltisi, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ tuzundan $1{,}0.10^{-3}$ M'lık stok çözelti halinde hazırlanmıştır. Konsantrasyon çalışması için $2{,}0.10^{-3}$ M'lık Cu(II) çözeltisinden faydalanarak $1{,}5.10^{-3}$; $1{,}0.10^{-3}$; $0{,}5.10^{-3}$; $0{,}25.10^{-3}$; $0{,}125.10^{-3}$ M Cu(II) çözeltileri, gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Metal çözeltilerinin pH'sı 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCI asit çözeltileriyle ayarlanmıştır.

### 7.5.1. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

Bu parametrede, farklı miktardaki adsorbanın giderilen metal miktarı üzerine etkileri incelenmiştir. Bunun için farklı miktarda adsorban madde, 20 mL Cu(II) metal çözeltisi ile küçük şişelerde temas ettirilmiştir. Adsorpsiyonun dengeye geldiği miktar belirlenerek, diğer parametrelerin adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır.

**Çizelge 7.1.** Adsorban miktarı parametresine ait şartlar

| **pH** | **Çözelti Konsantrasyonu (mol/L)** | **Temas süresi (dakika)** | **Adsorban miktarı (g)** |
|---|---|---|---|
| 5,38 | $1{,}0.10^{-3}$ | 120 | 0,0010<br>0,0050<br>0,0100<br>0,0150<br>0,0200 |

### 7.5.2. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Temas süresi çalışmasında 0,01 g adsorban 20 mL Cu(II) metal çözeltisi ile, farklı sürelerde karıştırılmıştır.

**Çizelge 7.2.** Temas süresi parametresine ait şartlar

| pH | Çözelti Konsantrasyonu (mol/L) | Temas süresi (dakika) | Adsorban miktarı (g) |
|---|---|---|---|
| 5,38 | $1,0.10^{-3}$ | 10<br>15<br>30<br>60<br>120<br>180<br>240 | 0,0100 |

### 7.5.3. Çözelti konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Konsantrasyon çalışması için $2,0.10^{-3}$ M'lık stok çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak değişik konsantrasyonlarda metal çözeltileri elde edilmiştir. Farklı konsantrasyonlar ile yapılan giderim çalışmalarından elde edilen veriler, Freundlich ve Langmuir izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

**Çizelge 7.3.** Konsantrasyon parametresine ait şartlar

| pH | Çözelti Konsantrasyonları (mol/L) | Temas süresi (dakika) | Adsorban miktarı (g) |
|---|---|---|---|
| 5,38 | $0,125.10^{-3}$<br>$0,250.10^{-3}$<br>$0,5.10^{-3}$<br>$1,0.10^{-3}$<br>$1,5.10^{-3}$ | 120 | 0,0100 |

### 7.5.4. pH'nın adsorpsiyona etkisi

Cu(II) metal çözeltisinin pH'sı 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCI asit çözeltileri kullanılarak pH metre yardımıyla istenilen değerlere ayarlanmıştır. Çözeltinin pH değeri

6'nın üzerine çıktığı takdirde Cu(II) iyonlarının $Cu(OH)_2$ halinde çökeceği göz önünde tutulmalıdır.

**Çizelge 7.4.** pH parametresine ait şartlar

| pH | Çözelti Konsantrasyonu (mol/L) | Temas süresi (dakika) | Adsorban miktarı (g) |
|---|---|---|---|
| 3,13<br>4,11<br>5,38 | $1,0.10^{-3}$ | 120 | 0,0100 |

### 7.5.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklık çalışması için sıcaklık kontrollü çalkalamalı inkübatör kullanılmış ve 0,0100 g adsorban, 20 mL Cu(II) metal çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda temas ettirilerek sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

**Çizelge 7.5.** Sıcaklık parametresine ait şartlar

| Sıcaklık (°C) | pH | Çözelti Konsantrasyonu (mol/L) | Temas süresi (dakika) | Adsorban miktarı (g) |
|---|---|---|---|---|
| 25<br>35<br>45 | 5,38 | $1,0.10^{-3}$ | 120 | 0,0100 |

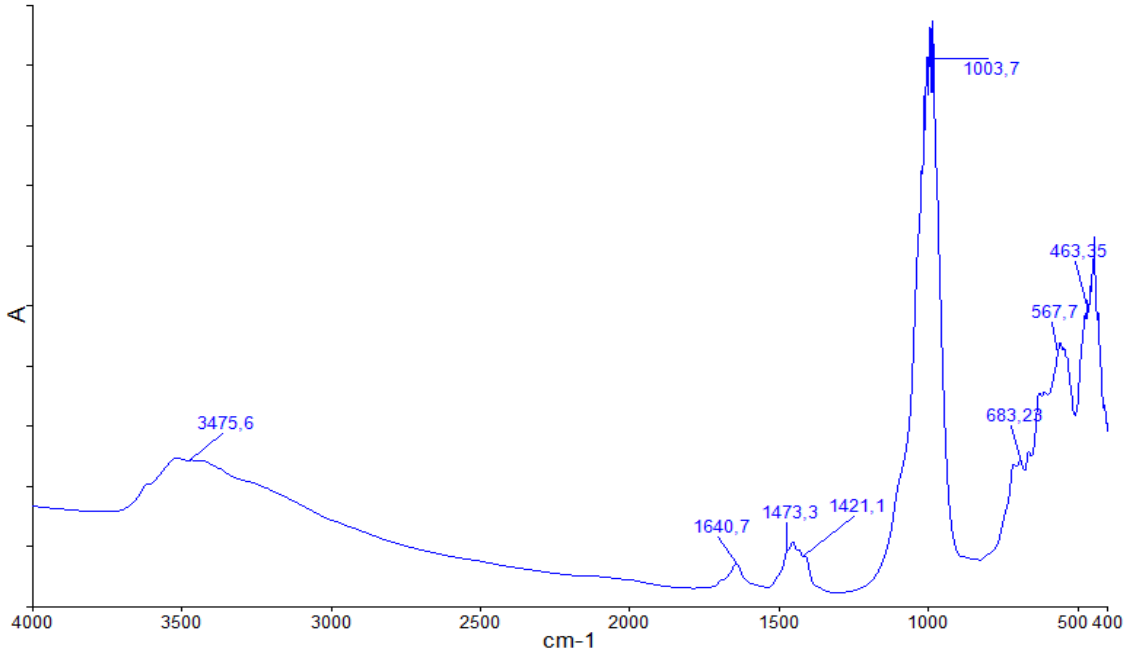
# 8. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Modifikasyon çalışmalarında farklı metotlar uygulanmasına rağmen, kırmızı çamur yüzeyinin silanlama işlemi için uygun bir yüzey olmadığı sonucuna varılmıştır. Silan reaktiflerinin Şekil 7.1'de gösterildiği gibi kırmızı çamur yüzeyine bağlandığına dair olumlu karakterizasyon sonuçları elde edilememiştir. Bu sebepten dolayı Glutaraldehit bileşiğinin immobilizasyonu gerçekleştirilememiştir. Çalışmalarda farklı miktarlarda çözücü, silan reaktifi, kırmızı çamur kullanılması ve reaksiyonların değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinin sonucu değiştirmediği anlaşılmıştır. Karakterizasyon işlemleri FT-IR, SEM ve EDX ile yapılmıştır. İstenilen adsorban maddeler elde edilemediğinden $Cu^{+2}$'ın giderim çalışmalarında nötralize edilen kırmızı çamur kullanılmıştır. Fakat aktive edilmiş kırmızı çamur ve silanlama işlemlerinden sonra kırmızı çamur partiküllerinin adsorpsiyon yetenekleri de giderim çalışmaları yapılarak karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, konsantrasyon, sıcaklık, pH gibi parametrelerinin yanında, adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği de incelenmiştir.

## 8.1. Silanlama Çalışmalarının Değerlendirilmesi

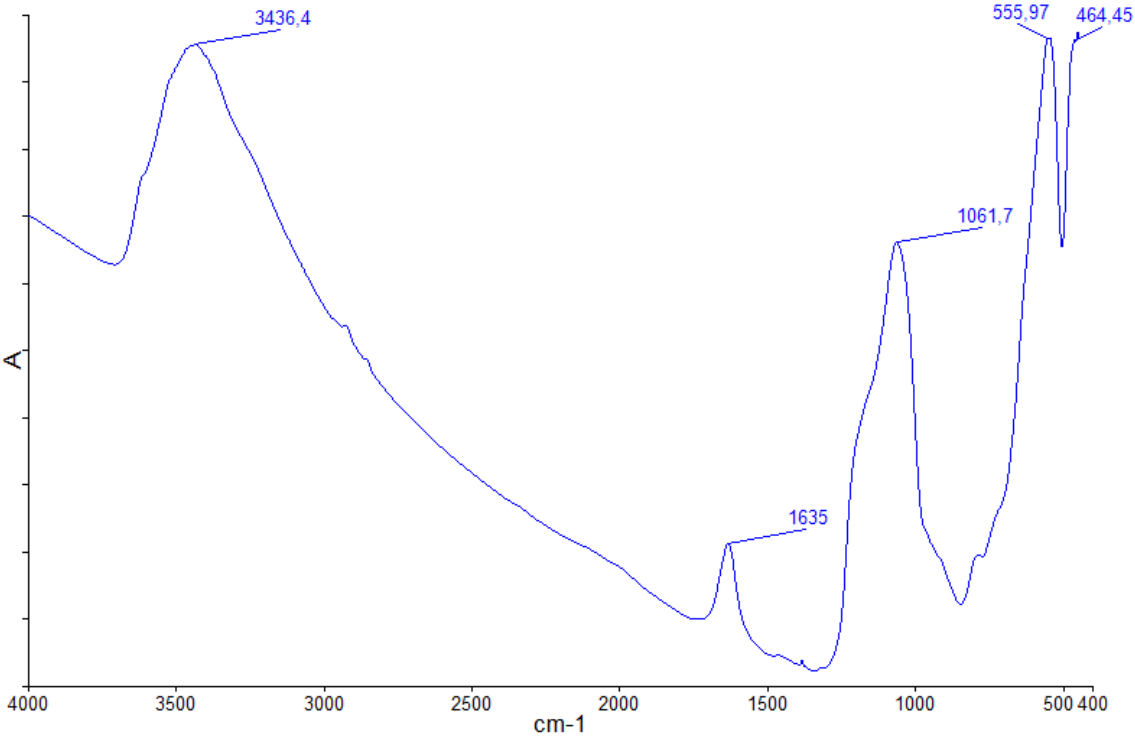
### 8.1.1. FT-IR sonuçları

Şekil 8.1'de nötralize edilmiş kırmızı çamura ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Kırmızı çamurda bulunan 3475 ve 1640 $cm^{-1}$'deki pikler, yüzeydeki OH gruplarına ait gerilme titreşimlerinden ve adsorplanan su moleküllerinden ileri gelmektedir. 1473 ve 1421 $cm^{-1}$'de bulunan pikler kırmızı çamurda CaO'in varlığını doğrulamaktadır. Si–O titreşimine ait karakteristik pik 1003 $cm^{-1}$'de ve Si–O–Al piki ise 567 $cm^{-1}$'de tespit edilmiştir. 683 ve 463 $cm^{-1}$ civarındaki iki pik sırasıyla Al–O ve Fe–O bağlarının gerilme titreşimlerini göstermektedir (Gök ve ark., 2007).




**Şekil 8.1.** Nötralize edilmiş kırmızı çamurun FT-IR spektrumu

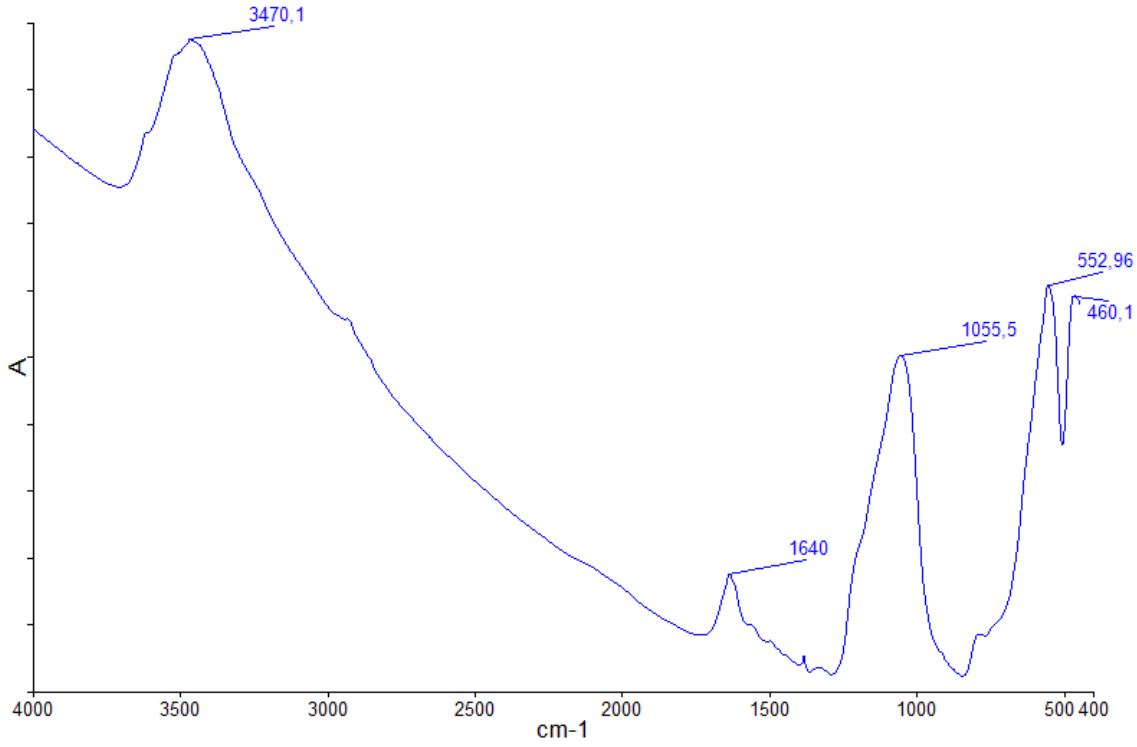
1M HCI asit ile aktive edilmiş kırmızı çamura ait spektrumda görüldüğü gibi (Şekil 8.2), CaO'e ait piklerin ve 683 $cm^{-1}$'deki Al–O pikinin asitle muamele işleminden sonra kaybolduğu gözlenmiştir. Buda kırmızı çamur bünyesinde asit ile muamele sonucu çözünebilen türlerin olduğunu doğrulamaktadır (Gök ve ark., 2007).



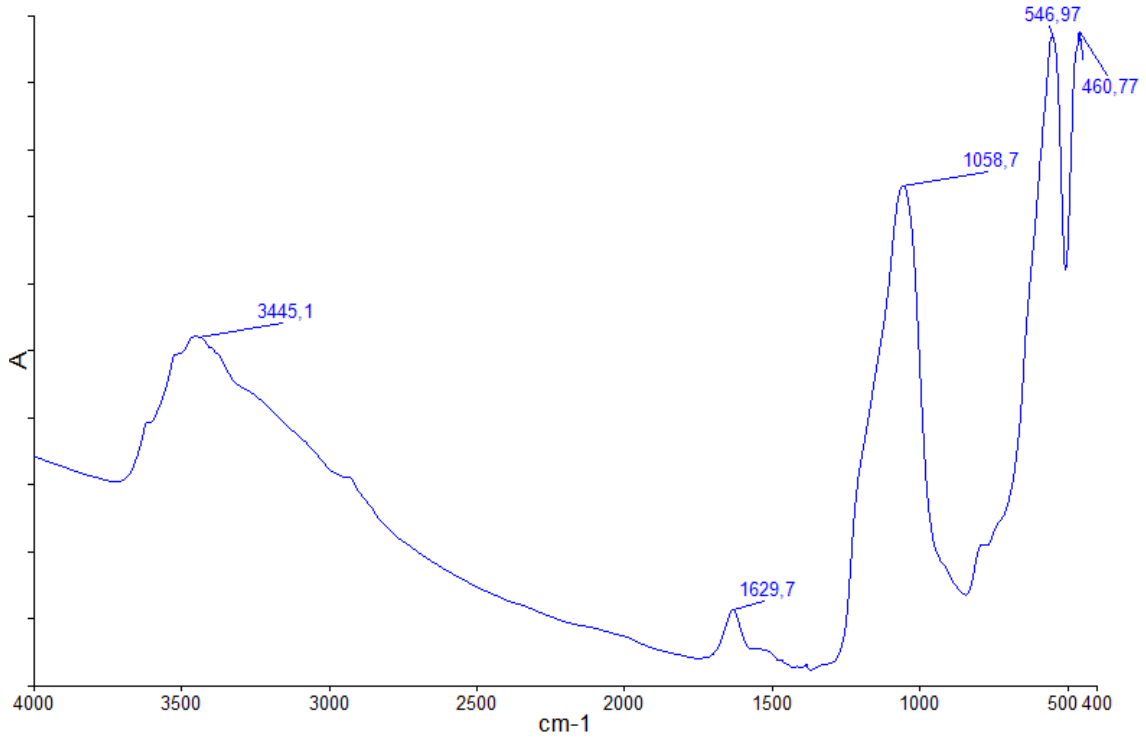

**Şekil 8.2.** Aktive edilmiş kırmızı çamurun FT-IR spektrumu

İnorganik destekler üzerine 3-Aminopropil-trietoksisilan reaktifinin kimyasal olarak bağlandığı, 2930 ve 2850 $cm^{-1}$ civarında C-H asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine ait piklerin oluşmasıyla doğrulanır. 3000 ve 3600 $cm^{-1}$ arasında bulunan, $NH_2$ grubunun gerilme piki, OH gruplarına ait geniş pik tarafından örtüldüğünden her zaman spektrumlarda görülemez. Ayrıca 3000 ve 3600 $cm^{-1}$ arasında OH gruplarına ait pikin genişliğinin, silanlama işleminden sonra yani silan reaktifinin kimyasal olarak bağlanmasından sonra önemli ölçüde azalması beklenir (Jain ve ark., 2012). Buradan yola çıkarak farklı yöntemler ile yapılan silanlama işlemlerinin spektrumları açıklanmaya çalışılmıştır.

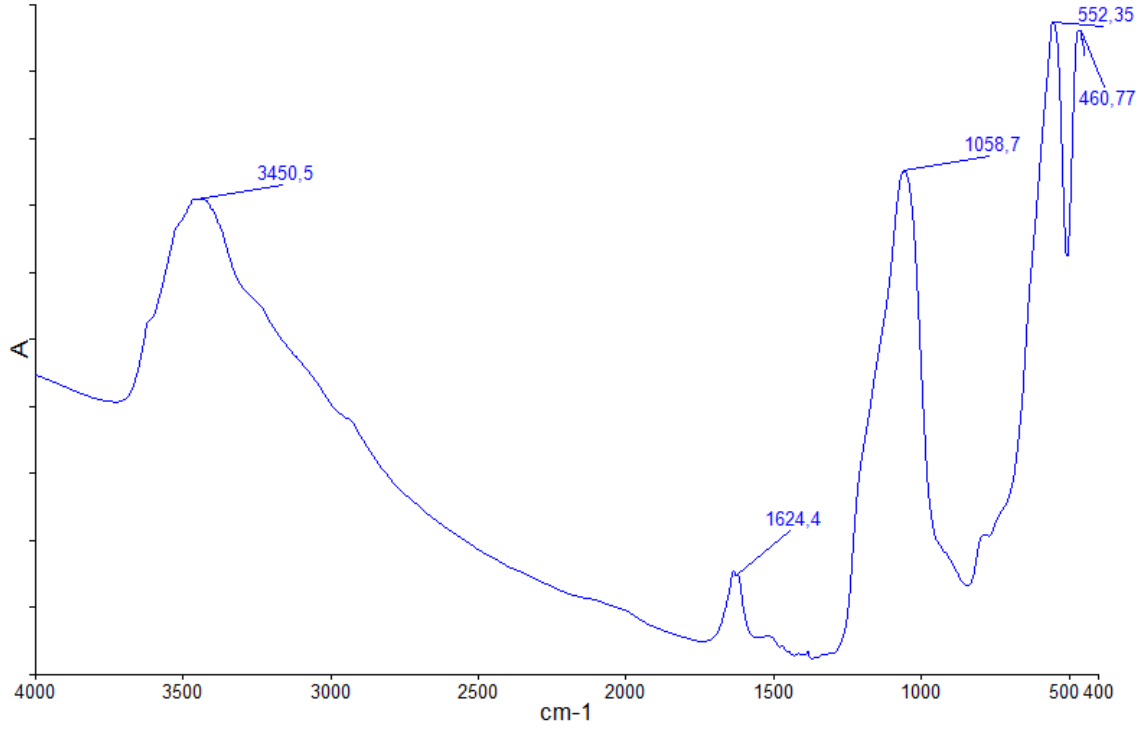
Şekil 8.3, 8.4, 8.5'de aktive edilmiş kırmızı çamur yüzeyine Toluen, Etanol ve Etanol-su ortamlarında 3-Aminopropil-trietoksisilan ile yapılan modifiye işlemlerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.




**Şekil 8.3.** Toluen ortamında APTES ile yapılan modifiye işleminin FT-IR spektrumu




**Şekil 8.4.** Etanol ortamında APTES ile yapılan modifiye işleminin FT-IR spektrumu

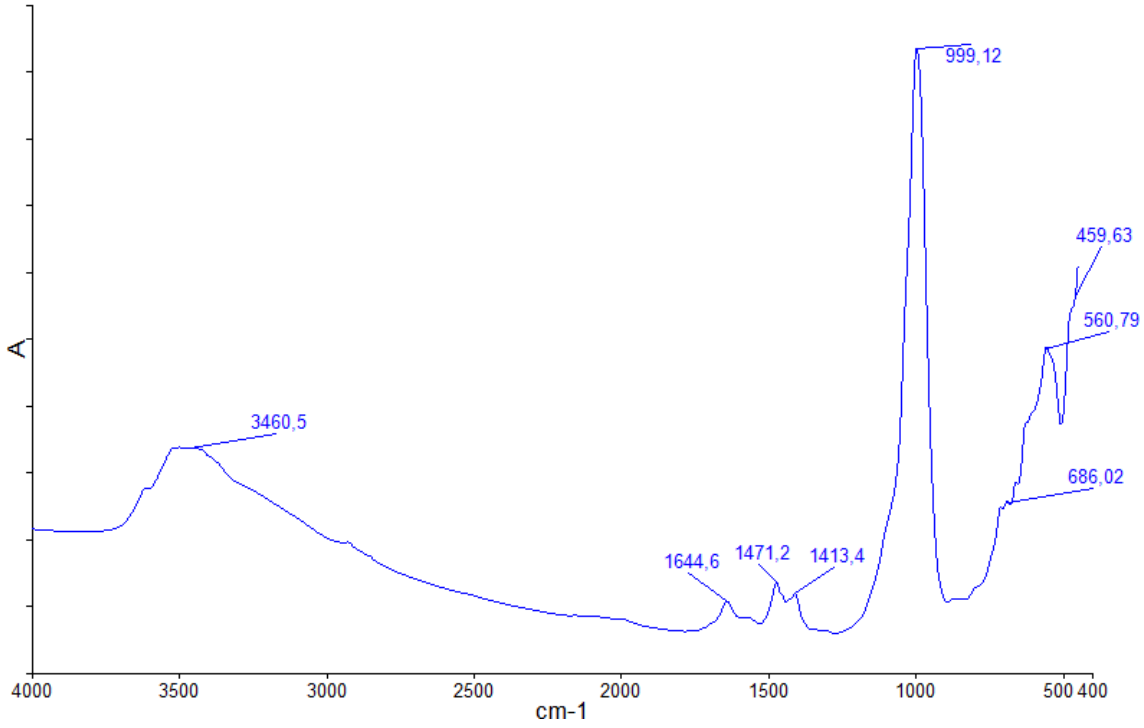



**Şekil 8.5.** Etanol-su ortamında APTES ile yapılan modifiye işleminin FT-IR spektrumu

Modifiye işlemlerinden sonra elde edilen spektrumlarla aktive edilmiş kırmızı çamurun spektrumu karşılaştırıldığında, belirli bir fark yaratacak pikler oluşmamıştır. 2930 ve 2850 $cm^{-1}$ civarında aktive edilmiş kırmızı çamura kıyasla belirgin C-H pikleri

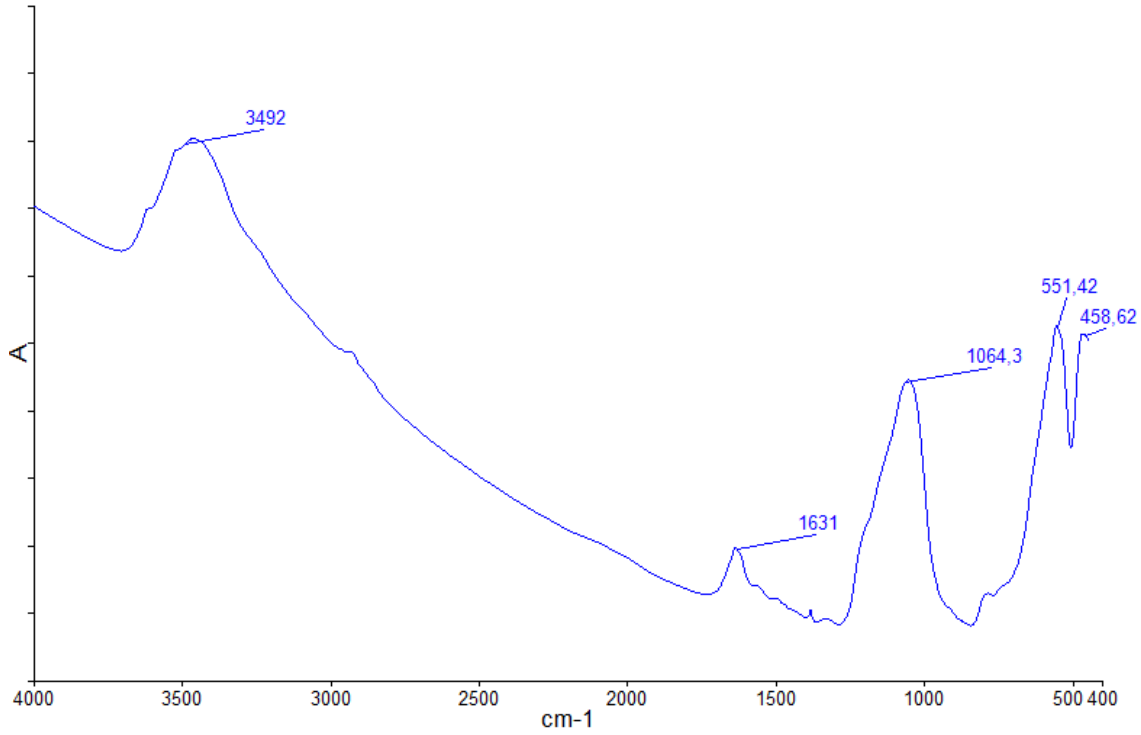
meydana gelmemiştir. Anirudhan ve ark., (2012)'nın bentonit, Yang ve ark., (2009)'nın uçucu kül, Özmen ve ark., (2010)'nın demir nanopartikül, Kurşunlu ve ark., (2009)'nın silika jel destek maddelerini kullandıkları çalışmalarda destek maddelerine kıyasla silanlamadan sonra 2850 ve 2950 $cm^{-1}$ arasında C-H gerilme pikleri belirgin şekilde oluşmuştur. Ayrıca bu çalışmada, yüzeyin kaplanmasıyla OH gruplarına ait pikin genişliğinin azalması veya tamamen kaybolması gerçekleşmemiştir. 3000 ve 3600 $cm^{-1}$ arasında oluşan küçük piklerin N-H bağına değil, kırmızı çamur bünyesinde bulunan farklı metal-hidroksil gruplarına ait olduğu düşünülmektedir.

3-Aminopropil-trietoksisilan ile nötralize edilmiş kırmızı çamur yüzeyinde de silanlama çalışmaları yapılmıştır. Şekil 8.6, toluen ortamında nötralize edilmiş kırmızı çamur yüzeyine yapılan modifiye işleminin FT-IR spektrumunu göstermektedir. Spektrumda görüldüğü üzere, kimyasal bağlanmanın gerçekleştiğini gösteren pikler açığa çıkmamıştır.




**Şekil 8.6.** Nötralize edilmiş kırmızı çamurun APTES ile modifiye işleminin FT-IR spektrumu

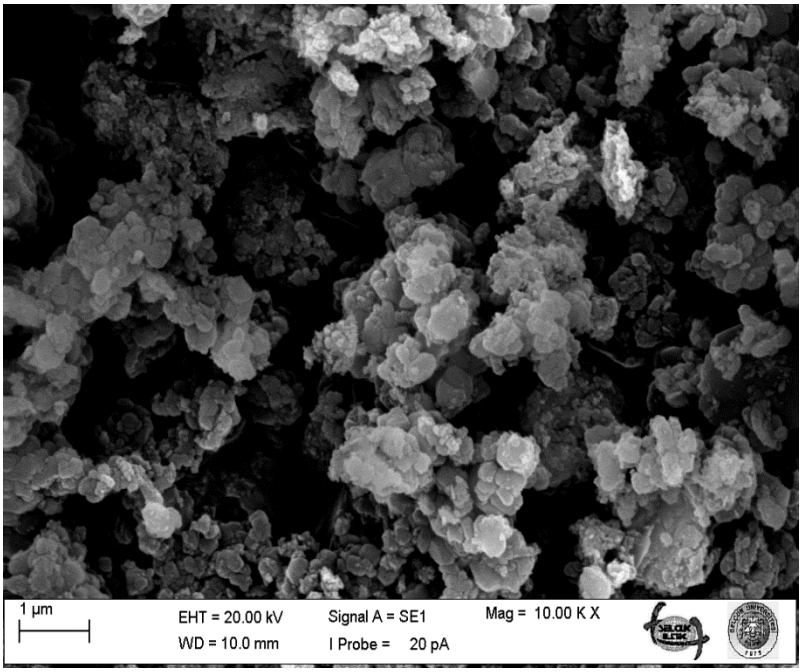
Ayrıca 3-[2-(2-Aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan bileşiği ile, aktive edilmiş kırmızı çamur yüzeyinde toluen ortamında yapılan modifiye işleminde de benzer bir spektrum elde edilmiştir (Şekil 8.7).




**Şekil 8.7.** 3-[2-(2-Aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan ile modifiye işleminin FT-IR spektrumu

### 8.1.2. SEM-EDX sonuçları

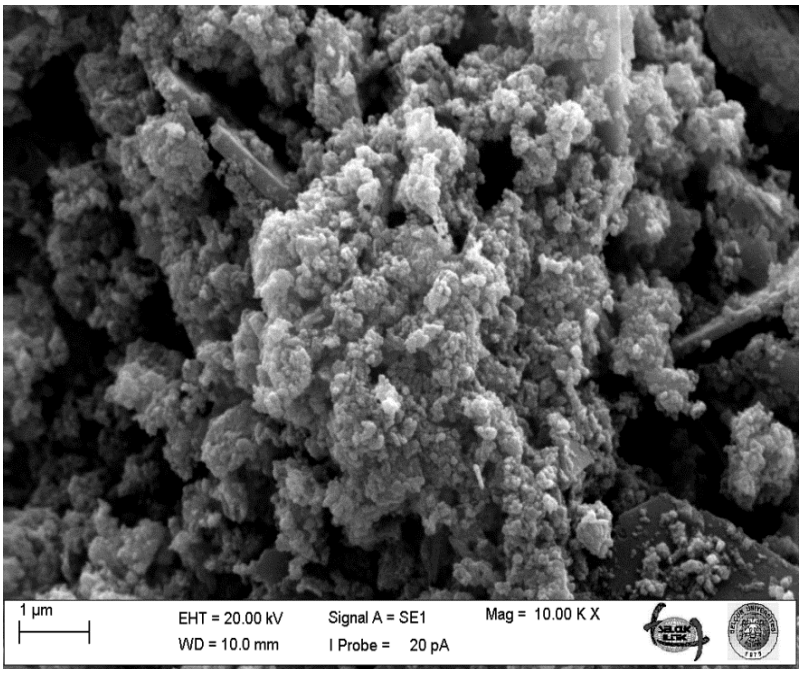
Şekil 8.8, 8.9, 8.10 ve 8.11 sırasıyla nötralize edilmiş kırmızı çamur, aktive edilmiş kırmızı çamur, aktive edilmiş kırmızı çamur yüzeyine etanol ortamında APTES ile yapılan silanlama çalışması ve nötralize edilmiş kırmızı çamur yüzeyine etanol ortamında APTES ile yapılan silanlama çalışmasına ait SEM görüntülerini göstermektedir.




**Şekil 8.8.** Nötralize edilmiş kırmızı çamurun SEM görüntüsü

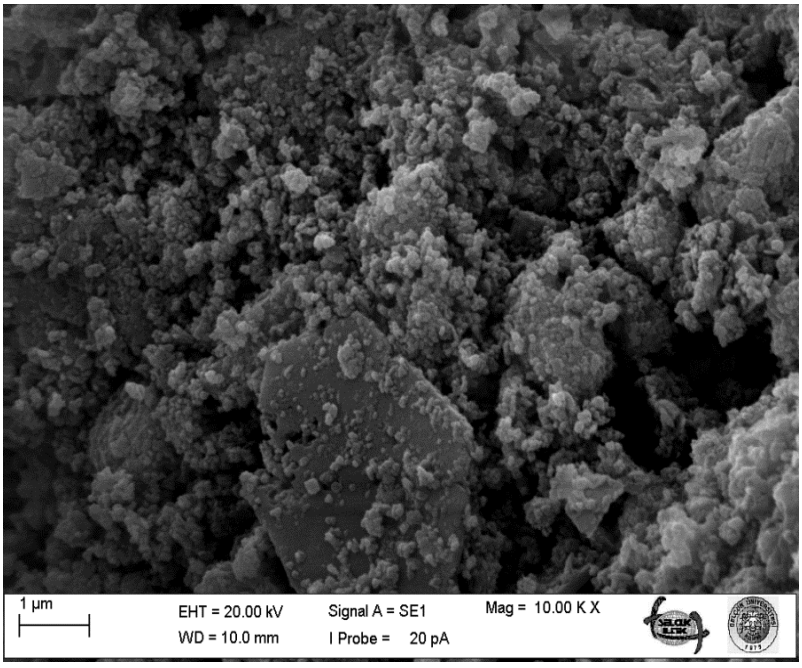
SEM görüntüsünden nötralize edilmiş kırmızı çamurun farklı büyüklük ve şekillerde çeşitli partiküller içerdiği görülmektedir. Kırmızı çamur, içerisinde kristal yapıların da bulunduğu gözenekli bir malzemedir (Wang ve ark., 2008). Küre halindeki partiküller toplanmış yani yığılmış halde bulunur (Gök ve ark., 2007).

Asit ile aktive edilme işleminden sonra kırmızı çamur bünyesindeki sodalit, kankrinit gibi mineral yapılar ve yüzeyde kirlilik oluşturan türler uzaklaşmaktadır. Bu SEM görüntüleri ile de doğrulanır. Nötralize edilmiş kırmızı çamur yüzeyindeki toplanmış kürelerin şekilleri, aktive işleminden sonra küçülmektedir.



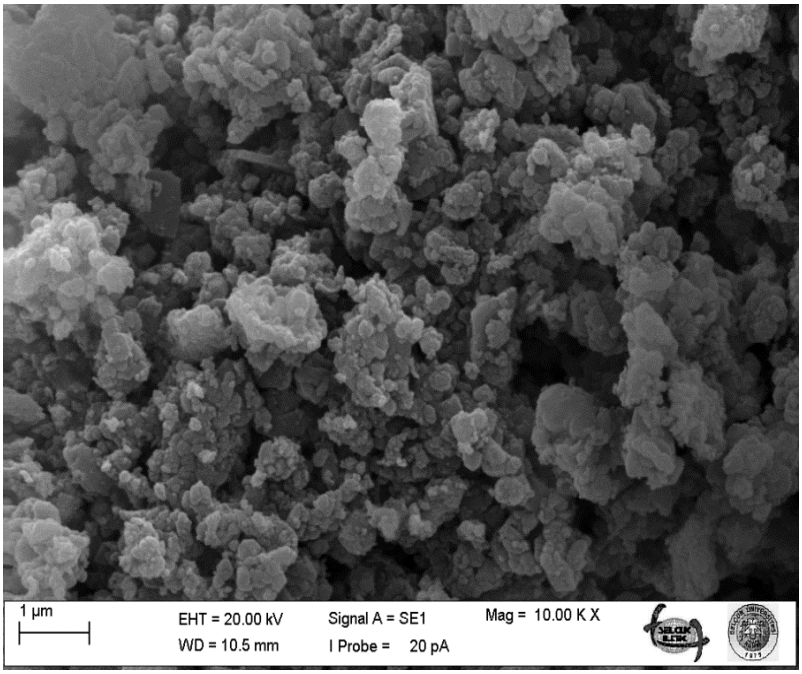

**Şekil 8.9.** Aktive edilmiş kırmızı çamurun SEM görüntüsü

Aktive edilmiş kırmızı çamur yüzeyinin APTES ile silanlanması sonucu yüzeydeki partiküllerin APTES ile birleşerek daha yoğun ve kümelenmiş bir yapı oluşturması ve yüzeyin pürüzlüğünün azalması beklenmektedir. Ancak SEM görüntüsünde böyle bir oluşum görülmemektedir.



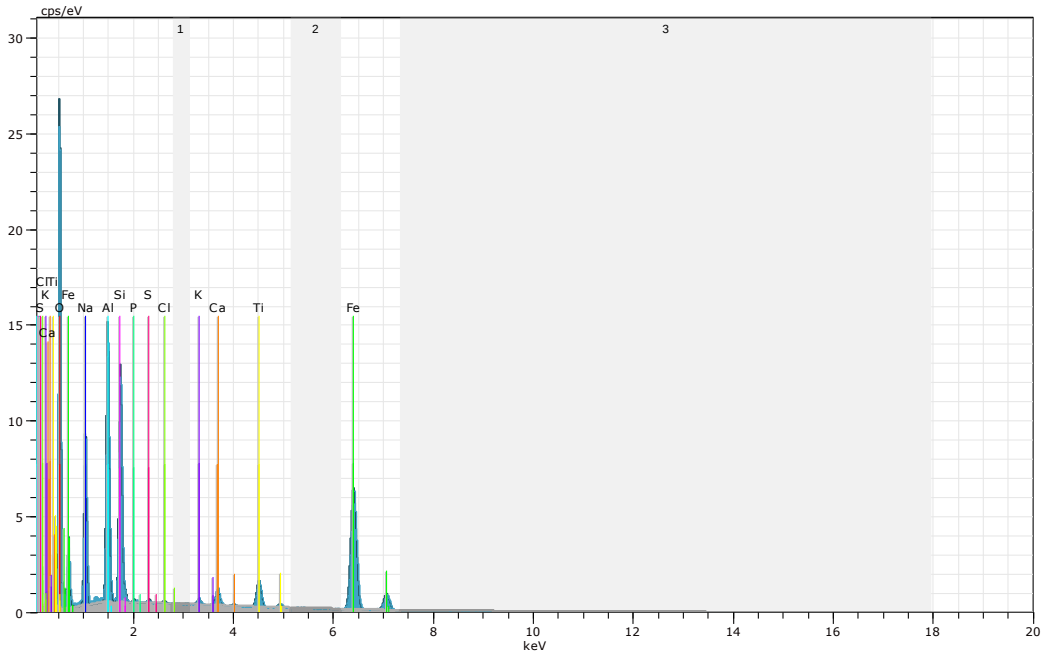

**Şekil 8.10.** Aktive edilmiş kırmızı çamurun Etanol ortamında modifiye işleminin SEM görüntüsü

Nötralize edilmiş kırmızı çamurun modifiye edilmesine ait SEM görüntüsünde de kimyasal olarak bağlanmayı kanıtlayan sonuç açığa çıkmamıştır.




**Şekil 8.11.** Nötralize edilmiş kırmızı çamurun Etanol ortamında modifiye işleminin SEM görüntüsü

Şekil 8.12 ve Çizelge 8.1 nötralize edilmiş kırmızı çamurun EDX spektrumunu ve EDX analizini göstermektedir.



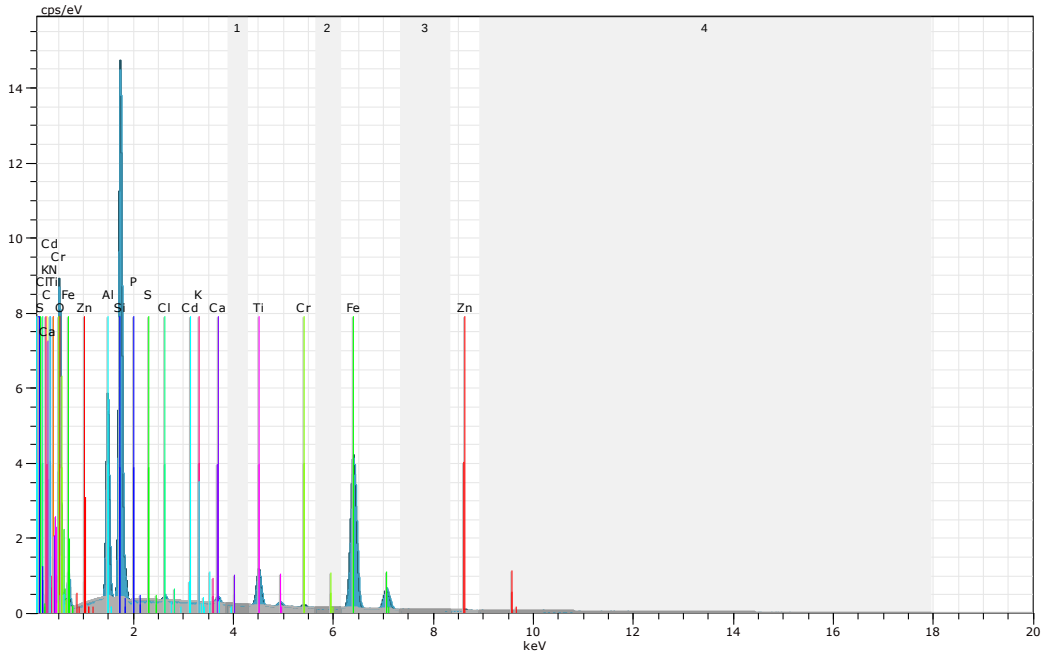

**Şekil 8.12.** Nötralize edilmiş kırmızı çamurun EDX spektrumu

**Çizelge 8.1.** Nötralize edilmiş kırmızı çamurun EDX analizi

| Element | O | Fe | Na | Al | Si | Ti | Ca | P | K | S | CI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %(Ağırlıkça) | 37,17 | 23,94 | 12,59 | 12,40 | 9,21 | 2,65 | 1,13 | 0,24 | 0,33 | 0,19 | 0,15 |

Kırmızı çamurun kimyasal bileşimini $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $SiO_2$, $NaO_2$, $TiO_2$, CaO gibi oksit bileşiklerinin oluşturduğu EDX analizinden de anlaşılmaktadır. Kırmızı çamur bunlara ilaveten boksitin yapısına ve prosese bağlı olarak düşük miktarda elementler de ihtiva eder. Bunlara Cr, P, Ni, Ga, Mg, V, K, Cu, Mn, Pb ve Zn elementleri örnek olarak verilebilir (Wang ve ark., 2008).

Aktive edilmiş kırmızı çamur da benzer kimyasal kompozisyona sahiptir. Ancak asit ile muamele sonrası bazı bileşenlerin miktarının değiştiği gözlenmiştir.



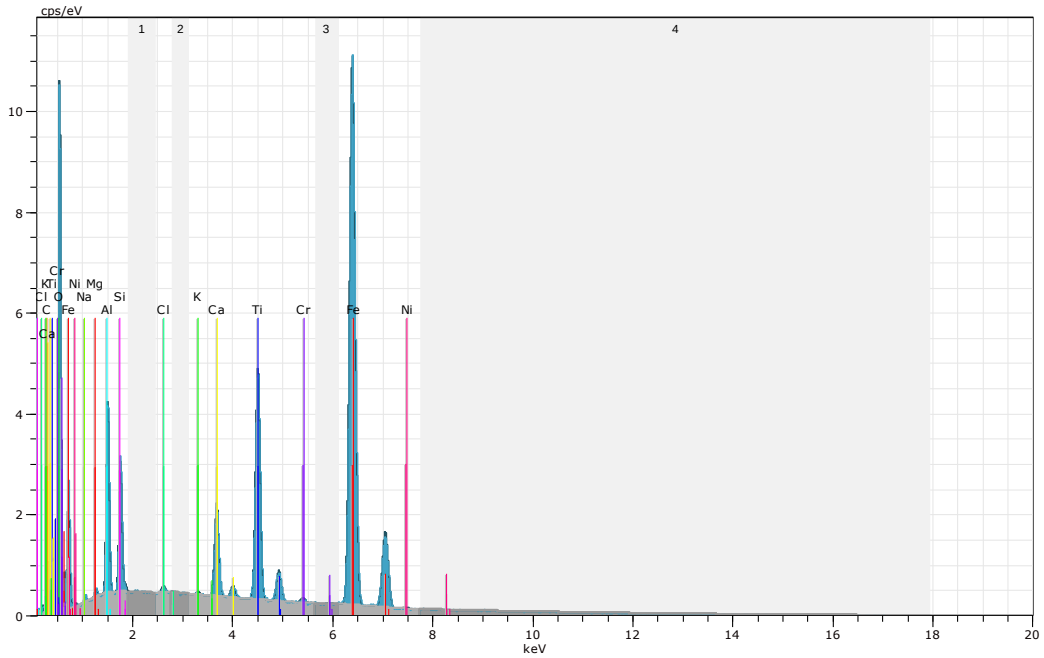

**Şekil 8.13.** Aktive edilmiş kırmızı çamurun EDX spektrumu

**Çizelge 8.2.** Aktive edilmiş kırmızı çamurun EDX analizi

| Element | O | Fe | Si | Al | Ti | C | CI | Ca | K | Cr | Zn | Cd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %(Ağırlıkça) | 40,63 | 26,55 | 17,28 | 7,78 | 3,65 | 2,31 | 0,19 | 0,46 | 0,01 | 0,44 | 0,65 | 0,05 |

Kimyasal olarak 3-Aminopropil-trietoksisilan ( $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$ ), reaktifinin yüzeye modifiye edilmesi EDX analizi ile incelenmiştir. İnorganik destek üzerine yapılan modifiye işleminde reaktife ait C ve N elementlerinin EDX spektrumunda belirlenebilmesi modifiye işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini

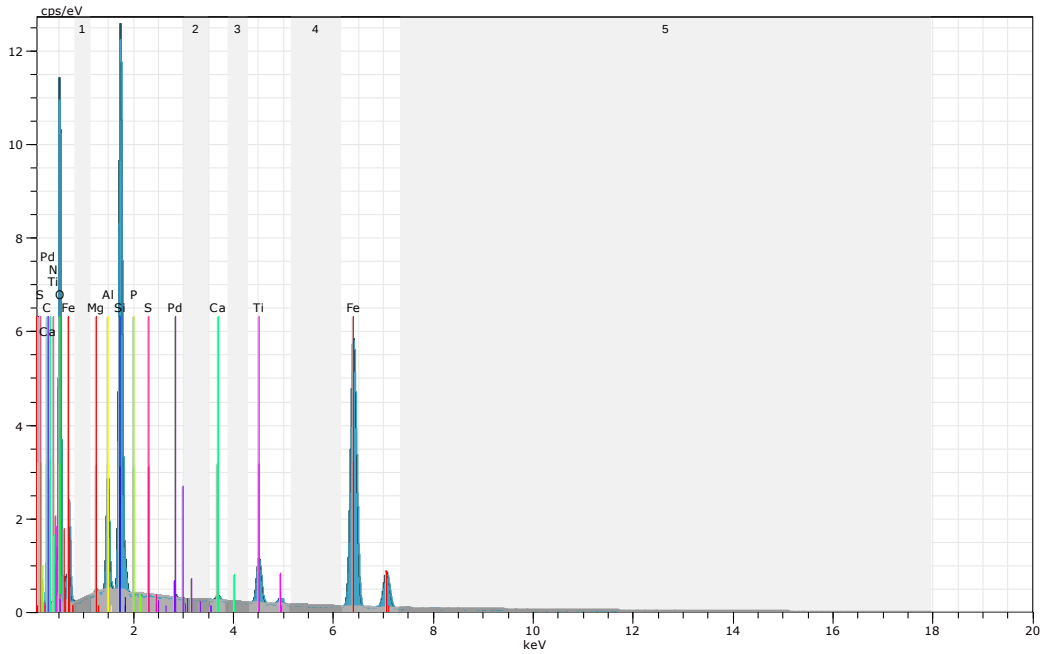
gösterir (Jain ve ark., 2012). Farklı çözücü ortamları ve yöntemleri ile yapılan silanlama çalışmalarında reaktife ait N elementine hiç rastlanmamıştır. EDX analizinde tespit edilen C elementinin, reaktifin -$CH_2$ zincirine ait olmadığı, C elementinin nötralize ve aktive kırmızı çamurda da bulunduğu tespit edilmiştir. Aktive edilmiş kırmızı çamurun etanol ve toluen ortamlarında APTES ile silanlanmasına ait EDX sonuçları şu şekildedir.




**Şekil 8.14.** Etanol ortamında modifiye işleminin EDX spektrumu

**Çizelge 8.3.** Etanol ortamında modifiye işleminin EDX analizi

| Element | Fe | O | Ti | Al | Si | Ca | C | CI | Cr | Ni | Na | Mg | K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %(Ağırlıkça) | 47,09 | 27,50 | 11,22 | 5,38 | 2,87 | 3,22 | 1,15 | 0,19 | 0,28 | 0,31 | 0,38 | 0,32 | 0,11 |




**Şekil 8.15.** Toluen ortamında modifiye işleminin EDX spektrumu

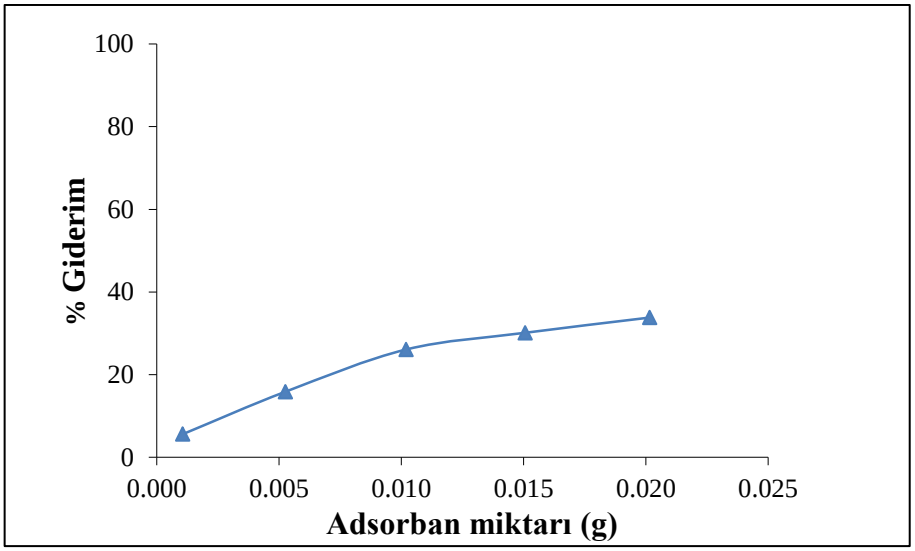
**Çizelge 8.4.** Toluen ortamında modifiye işleminin EDX analizi

| Element | Fe | O | Si | C | Ti | Al | Ca | Pd | Mg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %(Ağırlıkça) | 40,36 | 37,90 | 11,63 | 3,35 | 3,28 | 2,78 | 0,30 | 0,28 | 0,12 |

## 8.2. Giderim Çalışmalarının Değerlendirilmesi

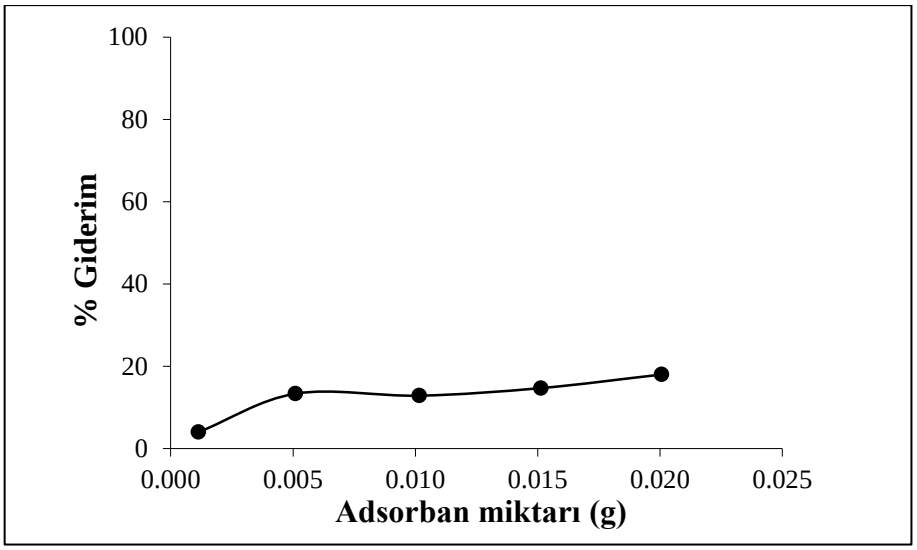
### 8.2.1. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi

Adsorban miktarının etkisini incelemek için nötralize edilmiş kırmızı çamurdan farklı miktarlarda alınarak, 20 mL $1{,}0.10^{-3}$ M Cu(II) metal çözeltisi ile giderim çalışması yapılmıştır. Şekil 8.16 nötralize edilmiş kırmızı çamur miktarının adsorpsiyona etkisini göstermektedir. Adsorban miktarı arttıkça giderim artmakta ve belli bir değerden sonra sabitlenmeye başlamaktadır. Çalışmada optimum adsorban miktarı 0,0100 g olarak kabul edilmiştir. Adsorban miktarının artmasıyla kırmızı çamur daha fazla yüzey alanına sahip olacak, diğer bir ifadeyle yüzeyinde daha fazla hidroksil grubu barındıracak böylece giderim yüzdesi artacaktır.




**Şekil 8.16.** Nötralize edilmiş kırmızı çamur miktarının adsorpsiyona etkisi

Adsorban miktarı çalışmasında nötralize edilmiş kırmızı çamurun yanısıra aktive edilmiş kırmızı çamur ve aktivasyon işleminden sonra farklı çözücü ortamlarında yapılan silanlama çalışmaları sonucu elde edilen kırmızı çamur partiküllerinin adsorpsiyon yetenekleri de karşılaştırılmıştır. Şekil 8.17 aktive edilmiş kırmızı çamur miktarının adsorpsiyona etkisini göstermektedir.

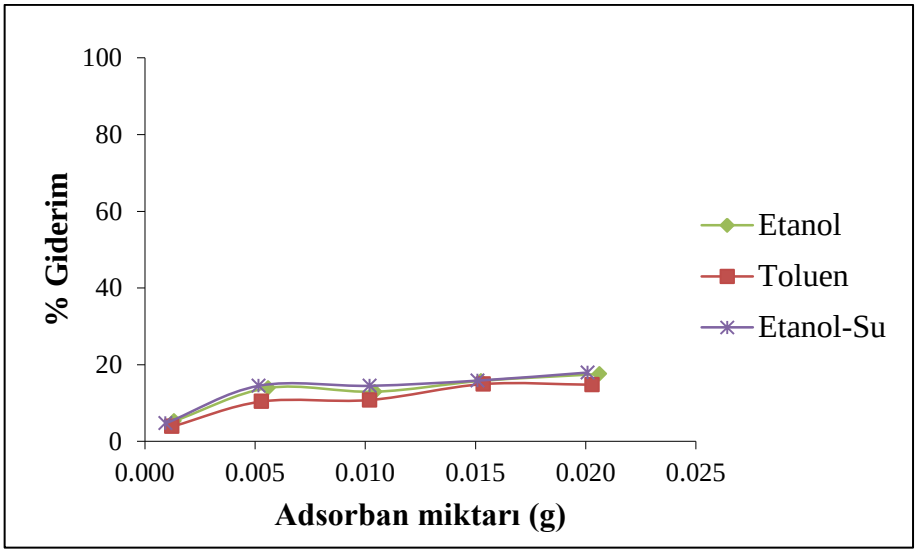



**Şekil 8.17.** Aktive edilmiş kırmızı çamur miktarının adsorpsiyona etkisi

Kırmızı çamurun asit aktivasyonu ile yapısındaki sodalit türü bileşiklerin ((Na, Ca)$_8$(AlSiO$_4$)$_6$(SO$_4$, OH, S, Cl)$_2$) uzaklaşması sağlanmakta ve bu yolla adsorpsiyon için daha aktif bölgelerin elde edilmesi ile adsorpsiyon kapasitesi arttırılmaya çalışılmaktadır (Ersöz ve ark., 2010). Kırmızı çamurun aktivasyonu sonucu giderimin arttığı çalışmalara örnek olarak Altundoğan ve ark., (2002)'nın arseniği giderme çalışması, Tor ve Çengeloğlu (2006)'nun Kongo kırmızısı giderme çalışması, Çengeloğlu ve ark., (2006)'nın nitratı uzaklaştırma çalışması örnek olarak verilebilir. Ancak bu çalışmaların aksine, Apak ve ark., (1998) asit ile aktivasyon işlemi uygulayarak Cu(II), Pb(II), Cd(II) metallerinin giderilmesini çalışmış ve aktivasyon işleminin giderimi arttırmadığı aksine azalttığı sonucuna varmıştır. Aynı şekilde Santona ve ark., (2006) Zn(II), Pb(II), Cd(II) ağır metallerinin giderilmesini çalışmış, asit ile muamele işleminin adsorpsiyon kapasitesini %30 kadar azalttığı tespit edilmiştir. Santona ve ark., bu duruma, kırmızı çamura adsorpsiyon kabiliyeti sağlayan kankrinit gibi yapıların asitle muamele sonrası kırmızı çamurdan ayrılmasının neden olduğunu söylemişlerdir. Asitle aktivasyon sonucu kankrinit türü yapılarının sağladığı gözenek ve boşluklar yani metallerin tutunacağı adsorpsiyon alanları ortadan kalkmıştır. Bu çalışmada da aktive edilen kırmızı çamurun nötralize edilen kırmızı çamura kıyasla çok daha düşük bir giderim yaptığı gözlenmiştir. Ancak bu çalışmadaki aktivasyon işleminin amacı yüzey alanını arttırmak değil, kırmızı çamur yüzeyinde metal-hidroksil (M-OH) grupları oluşturmaktır. Bu sayede silanlama işlemi için daha aktif bölgeler (OH grupları) elde edilmiş olacaktır. Çalışmada 1M HCI asit kullanılmıştır. Şayet, yüksek

derişimli asit çözeltilerinin kullanılması kırmızı çamur yapısında bulunan Fe, Al, Si gibi metallerin uzaklaşmasına neden olacaktır.

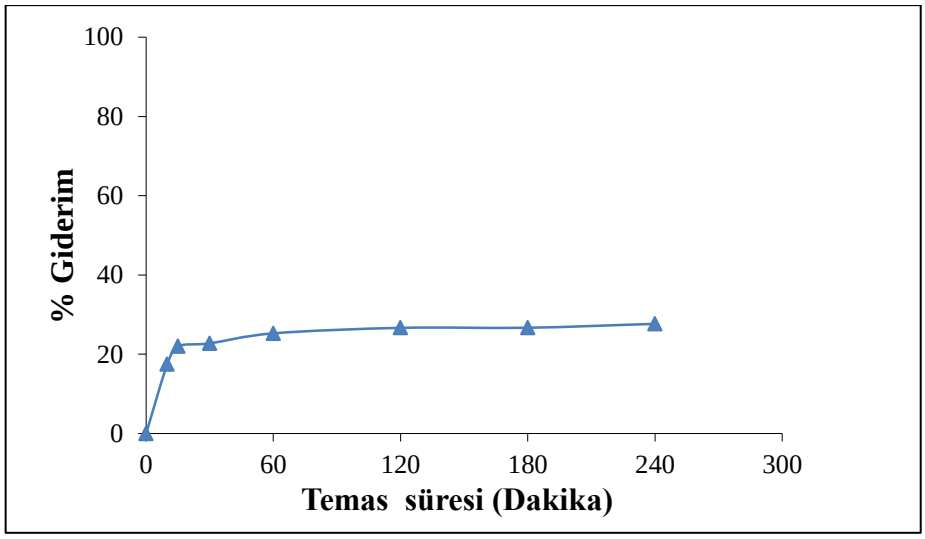
Silanlama çalışmalarından sonra elde edilen kırmızı çamur partiküllerinin giderim %'leri Şekil 8.18'de verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı üzere aktivasyon işlemi yapıldıktan sonra silanlama çalışması yapılan kırmızı çamur partiküllerinin adsorpsiyon %'leri yaklaşık aktive kırmızı çamurunki kadardır. Bu giderim miktarları da nötralize edilmiş kırmızı çamurunkinden düşüktür.




**Şekil 8.18.** Silanlama çalışması sonrası elde edilen kırmızı çamur partiküllerinin miktarlarının adsorpsiyona etkileri

### 8.2.2. Temas süresinin adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi

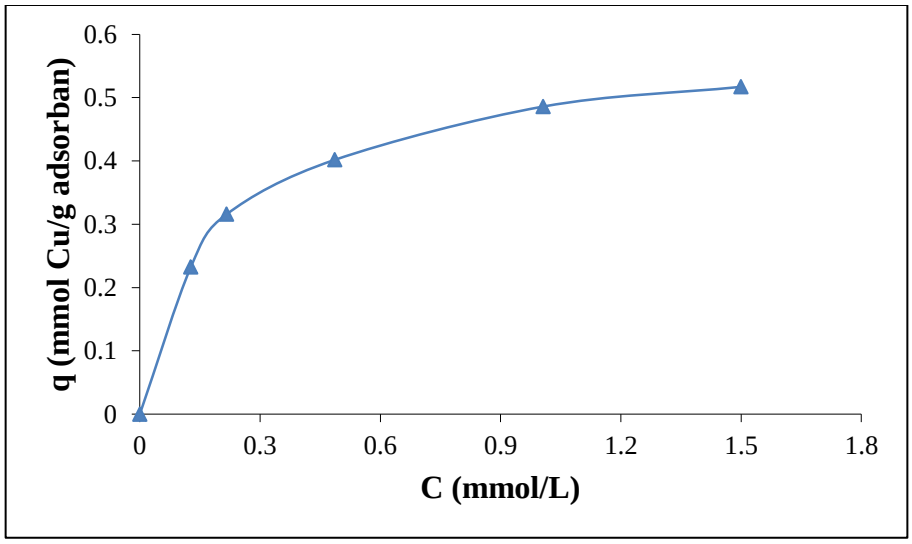
Temas süresi çalışmasında 0,0100 g nötralize edilmiş kırmızı çamur, $1{,}0.10^{-3}$ M Cu(II) metal çözeltisi ile 4 saat boyunca karıştırılmış ve giderim çalışmasında optimum süre 120 dakika olarak belirlenmiştir. Şekil 8.19'daki grafikte görüldüğü üzere, temas süresinin artmasıyla giderilen iyon miktarı artar ve bu artış sistemin dengeye gelmesiyle sabitlenmeye başlar. Bu süreden sonra adsorplanan iyon miktarı değişmemektedir.




**Şekil 8.19.** Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

### 8.2.3. Konsantrasyonun adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi

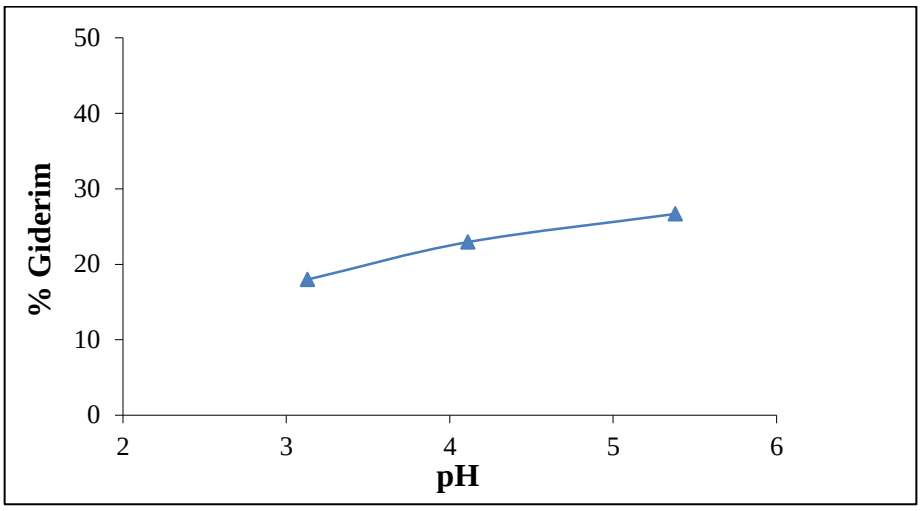
Freundlich ve Langmuir izotermlerinden faydalanarak metal iyonlarının kırmızı çamur yüzeyinde nasıl bir tutunma gerçekleştiklerini açıklamak amacıyla nötralize edilmiş kırmızı çamur farklı konsantrasyonlarda metal çözeltisi ile temas ettirilmiştir. Konsantrayon artışıyla tutulan metal miktarı artar. Fakat, kırmızı çamurun belirlenen çalışma şartlarında sabit bir adsorpsiyon kapasitesi olduğundan, belli bir konsantrasyondan sonra giderilen metal miktarı değişmez.




**Şekil 8.20.** Konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi

### 8.2.4. pH'nın adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi

Nötralize edilmiş kırmızı çamurun metal iyonunu uzaklaştırma yeteneği değişik çözelti pH'larında incelenmiştir. Şekil 8.21'den görüldüğü üzere, pH'nın artması giderilen metal iyonlarının miktarını arttırmaktadır. Ortamın pH'sı kırmızı çamur tarafından tutulan metal iyonlarının miktarını etkilemektedir. Çünkü, çözeltideki hidrojen iyonları kırmızı çamur yüzeyindeki aktif tutunma bölgeleri için bakır iyonlarıyla yarışabilir. Kırmızı çamur yapısında farklı metal oksitleri barındıran bir adsorbandır. Çözelti ortamında hidroksillenen kırmızı çamur yüzeyi yük kazanır. Kırmızı çamur yüzeyi ve metal iyonları arasında elektrostatik etkileşim meydana gelir. Bu yüzden, adsorpsiyon çalışmalarında bakır iyonlarının giderimi, kırmızı çamur partiküllerinin yüzey yükünü etkileyen ortamın pH değerine son derece bağlıdır (Nadaroğlu ve ark., 2010). Yüzeyde pozitif yükün artması, bakır iyonlarının tutunumunu azaltacaktır. Ayrıca, yaklaşık pH 6'dan sonra hidroksil iyonlarının artmasıyla bakır iyonlarının $Cu(OH)_2$ halinde çökeceği göz önünde tutulmalıdır.

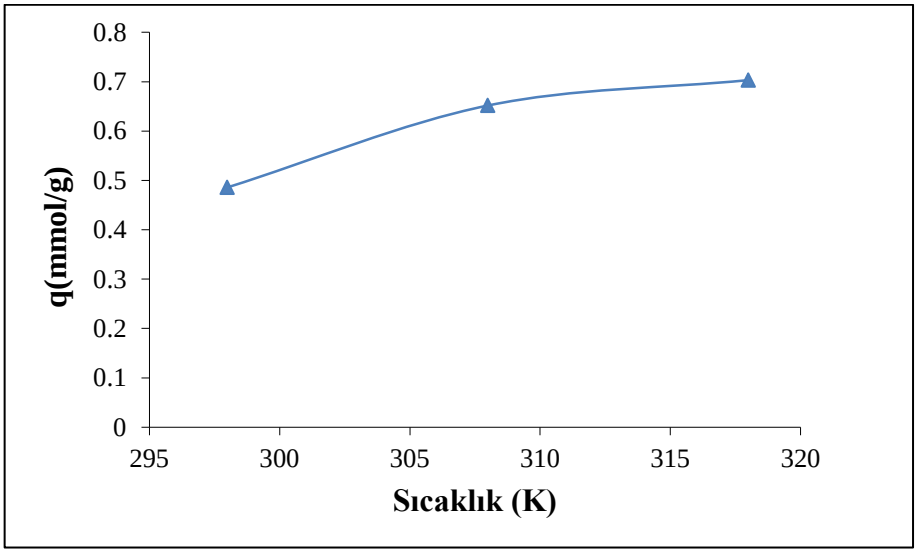



**Şekil 8.21.** pH'nın adsorpsiyona etkisi

### 8.2.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi

25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda nötralize edilmiş kırmızı çamur ile bakır iyonlarını giderme çalışmaları yapılmıştır. Şekil 8.22'de görüldüğü üzere, sıcaklığın artması giderilen bakır iyonu miktarını arttırmıştır. Bu da Cu(II) metalinin gideriminin

endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca sıcaklık çalışmalarından elde edilen veriler ile termodinamik değerler hesaplanmıştır.




**Şekil 8.22.** Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

## 8.3. Adsorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi

Langmuir ve Freundlich izotermleri sırasıyla aşağıdaki eşitlikler ile verilebilir,

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1/ Q_0 b \qquad (8.1)$$

$C_e$ : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

$q_e$ : Denge anında adsorplanmış madde miktarı (mmol/g)

$Q_0$: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Denge bağlanma sabiti (L/mmol)

$$q_e = K_F.C_e^{1/n} \qquad (8.2)$$

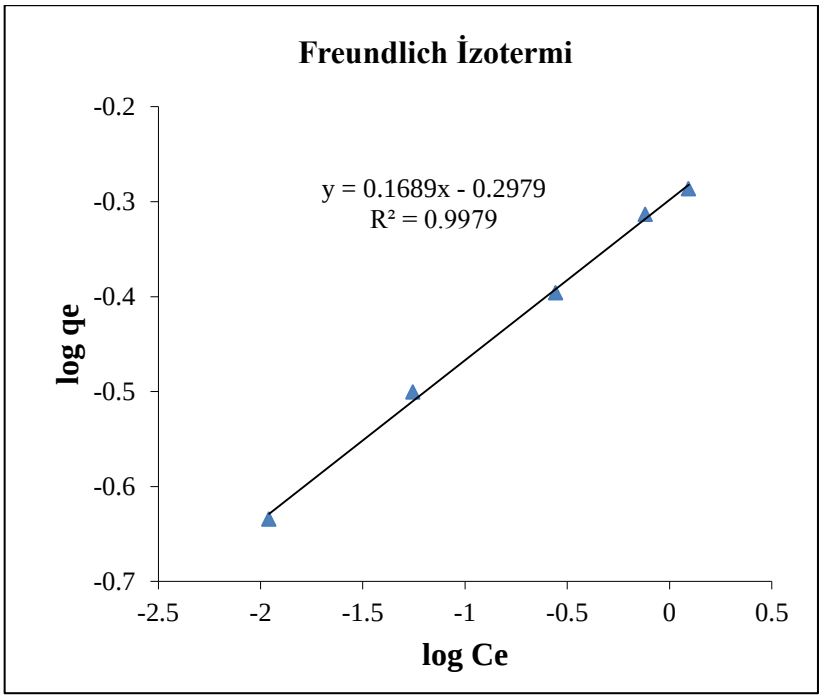
$K_F$: Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabiti (mmol/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili sabit

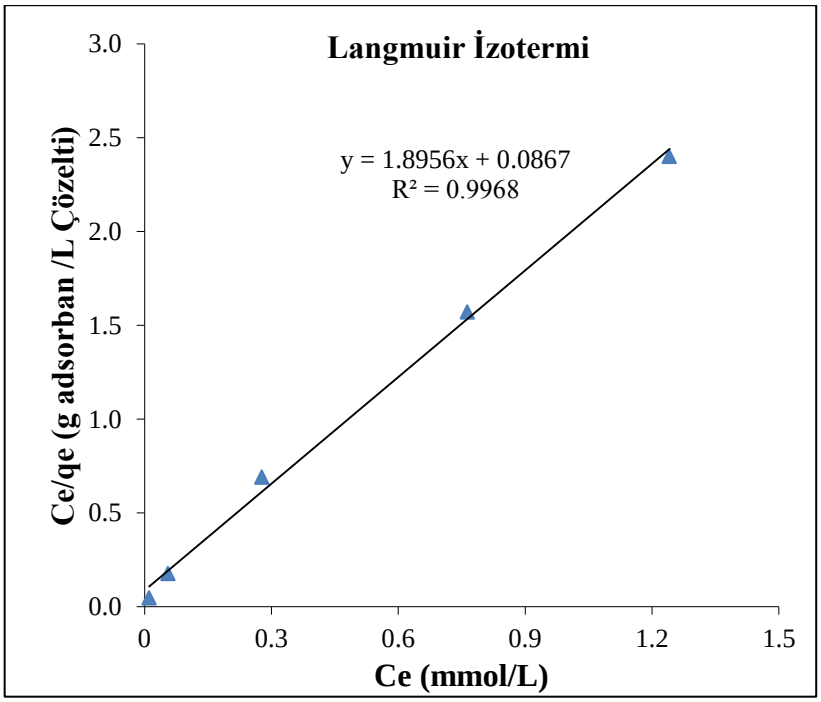
$q_e$ : Denge anındaki adsorplanmış madde miktarı (mmol/g)

$C_e$ : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

Konsantrasyon çalışmasından alınan veriler Langmuir ve Freundlich izotermleri yardımıyla değerlendirilmiştir. Nötralize edilmiş kırmızı çamur yüzeyinde bakır iyonlarının adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri hesaplanmış ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.




**Şekil 8.23.** Freundlich izotermi




**Şekil 8.24.** Langmuir izotermi

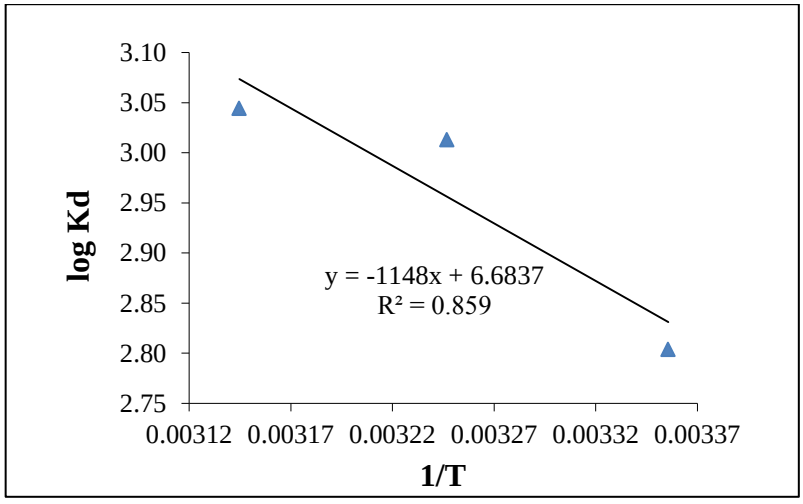
**Çizelge 8.5.** Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri

| **Langmuir izotermi** | | | **Freundlich izotermi** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Q_0$(mmol/g) | b(L/mmol) | $R^2$ | $K_F$(mmol/g) | n | $R^2$ |
| 0,528 | 21,864 | 0,9968 | 0,504 | 5,921 | 0,9979 |

$R^2$ (korelasyon katsayısı) değerlerine göre, nötralize edilmiş kırmızı çamur ile Cu(II) gideriminin Freundlich izotermine daha uygun olduğu söylenebilir. Bunun nedeni, kırmızı çamurun heterojen yüzeyinde tek tabaka (monomoleküler) bir tutunma olmayışıdır. Kırmızı çamur yüzeyindeki, çeşitli minerallerin heterojen karışımları ya da çeşitli aktif gruplar adsorplanacak türler ile farklı şekilde birleşme eğilimi sergiler (Genç, 2004; Çengeloğlu ve ark., 2006). Benzer sonuca, Çengeloğlu ve ark., (2007)'nın, nötralize edilmiş kırmızı çamur ile bor giderim çalışmasında da ulaşılmıştır.

## 8.4. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Değerlendirilmesi

Termodinamik veriler elde etme amacıyla, nötralize edilmiş kırmızı çamurun Cu(II) metalini giderim çalışmaları farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45°C) yapılmış ve $\Delta S^0$, $\Delta G^0$ ve $\Delta H^0$ değerleri hesaplanmıştır. Bunun için farklı sıcaklıklarda yapılan giderim çalışmalarına ait dağılma katsayıları (log $K_D$-mL/g) ,1/T (1/K)'ye karşı grafiğe geçirilerek, meydana gelen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından $\Delta H^0$, $\Delta S^0$ hesap edilmiştir. Üç farklı sıcaklık için $\Delta G^0$ değerleri, $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak bulunmuştur.




**Şekil 8.25.** log $K_D$ – 1/T grafiği

**Çizelge 8.6.** Adsorpsiyon çalışmasına ait termodinamik veriler

| Denklem | $\Delta H^0$ (kJ/mol) | $\Delta S^0$ (J/mol.K) | T(K) | $\Delta G^0$(kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|
| y=-1148x+6,6837 | 21,982 | 0,128 | 298,15 | -16,18 |
| | | | 308,15 | -17,46 |
| | | | 318,15 | -18,74 |

Çizelge 8.6'da görüldüğü üzere; $\Delta H^0$, $\Delta S^0$ değerleri pozitiftir. $\Delta H^0$ değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, $\Delta S^0$ değerinin pozitif olması giderim çalışmasında entropinin arttığını göstermektedir. Entropinin artışı, adsorplanan türler ile yer değiştiren adsorplanmış su moleküllerinin, adsorplanmış iyonların kaybettiği geçiş enerjisinden daha fazla geçiş enerjisi kazanmasından ileri gelir (Jain ve Sharma, 2002). Ayrıca $\Delta G^0$ değerlerinin negatif bulunması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

## 8.5. Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon kinetiği, Pseudo-birinci derece hız eşitliği ve Pseudo-ikinci derece hız eşitliği kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından adsorpsiyon hız sabitleri ($k_1$ ve $k_2$) ve teorik denge sorpsiyon kapasiteleri hesap edilmiştir.

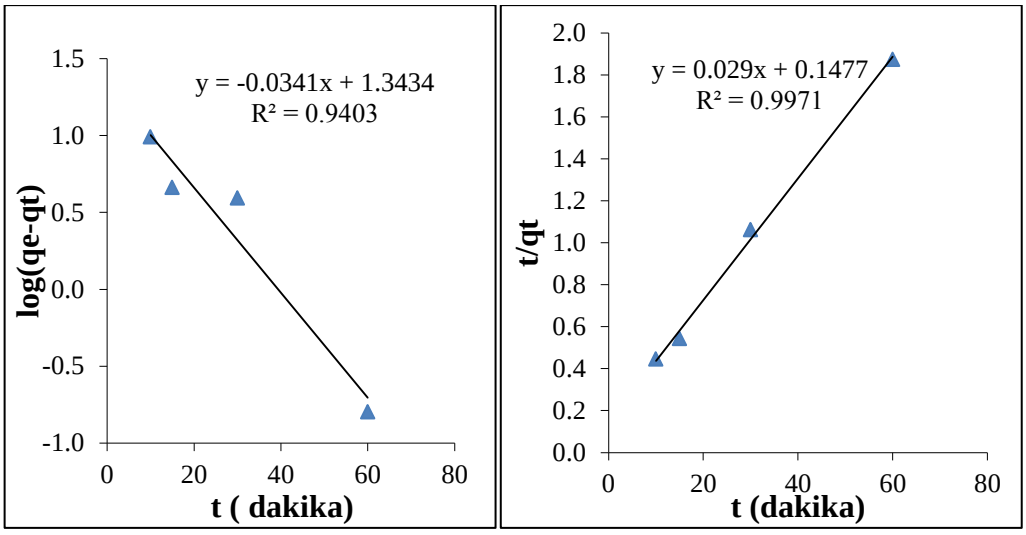
Pseudo-birinci derece hız eşitliği,

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1.t/2.303 \qquad (8.3)$$

Pseudo-ikinci derece hız eşitliği,

$$t/q_t = 1/ k_2. q_e^2 + t/ q_e \qquad (8.4)$$

şeklinde verilir.




**Şekil 8.26.** log(qe-qt)-t ve t/qt-t grafikleri

**Çizelge 8.7.** Pseudo-birinci derece kinetik modeli ve Pseudo-ikinci derece kinetik modeli için hız sabitleri

| **qe (deneysel) (mg/g)** | **Pseudo-birinci derece kinetik modeli** | | **$R^2$** |
|---|---|---|---|
| | $k_1$ (1/dk) | qe (hesaplanan) (mg/g) | |
| 32,178 | 0,078 | 22,04 | 0,9403 |
| | **Pseudo-ikinci derece kinetik modeli** | | |
| | $k_2$ (g/mg.dk) | qe (hesaplanan) (mg/g) | |
| 32,178 | 0,00569 | 34,483 | 0,9971 |

Çizelge 8.7'de görüldüğü gibi, Pseudo-ikinci derece kinetik modelinden alınan $R^2$ değeri, Pseudo-birinci derece kinetik modelininkine oranla daha yüksektir. Bununla birlikte, Pseudo-ikinci derece kinetik modeline göre deneysel olarak bulunan ve teorik olarak hesaplanan qe değerleri birbiriyle daha uyumludur. Sonuç olarak, adsorpsiyon verileri ikinci dereceden kinetik modelle uyumluluk göstermiştir.

# 9. SONUÇLAR

Kımızı çamurla çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik birçok çalışma yürütülmüştür. Bunun en önemli sebepleri, kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması ve yüksek maliyeti olmayan bir adsorban oluşudur. Giderim çalışmalarında hem yüksek bir verim hem de düşük maliyet istenir. Bu sebepten dolayı düşük maliyetli adsorbanların kullanılması önem kazanmıştır. Ayrıca kırmızı çamurla giderim çalışmalarıyla endüstriyel bir atık olan bu malzeme değerlendirilmiş olur. Kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesini yükseltmek için değişik yöntemler uygulanmaktadır. Ham çamurun, asit ile muamele edilerek ve sıcaklığa maruz bırakılarak veya bunların kombinasyonu ile yapılan aktive etme işlemleri mevcuttur (Liu ve ark., 2011).

Bu çalışmada diğer yöntemlerin aksine, kırmızı çamur yüzeyi inorganik bir destek olarak kullanılmak istenmiş ve inorganik destek üzerine modifikasyon işlemleri ile kırmızı çamurun adsorpsiyon kapasitesi arttırılmak istenmiştir. İnorganik destek maddeleri, hem adsorpsiyon kapasitelerini hem de seçiciliklerinin arttırılması için kovalent bağlanma ile modifikasyon işlemlerine tabi tutulurlar. Çeşitli inorganik yüzeylerde aktif hidroksil grupları, çeşitli silan reaktifleri ile M-O-Si bağı oluşturarak kendiliğinden tekli tabakalar oluştururlar. Tekli tabaka oluşumdan sonra silan reaktifinin uç kısmından değişik fonksiyonel grubu bulunan moleküllerin immobilizasyonu yapılabilir.

Bu çalışmada, hem ham çamur hem de aktive edilmiş kırmızı çamur silan molekülleri ile modifiye edilmeye çalışılmış ancak, literatürlerde farklı silanlama çalışmalarına ait FT-IR, SEM-EDX karakterizasyonlarına benzer sonuçlar alınamamıştır. Çalışmalarda, literatürlerdeki çözücü ve silan reaktifi miktarının, deney sıcaklığının değiştirilmesinin de sonucu etkilemediği görülmüştür. Karakterizasyon ve deneysel sonuçlardan, kırmızı çamur yüzeyine kimyasal olarak modifiye işleminin uygulanamamasının sebepleri şu şekilde açıklanabilir;

İmmobilizasyon çalışmalarında destek maddelerinin özellikleri çok önemlidir. Örneğin, silika jelin destek maddesi olarak kullanılmasının çeşitli avantajları vardır. Bunlar;

a) Sabit bileşim ve spesifik yüzey alanına sahip olması,

b)Organik çözücülere karşı yüksek dirence sahip olması,

c)Yüksek termal kararlılığa sahip olması (Hatay, 2006).

İnorganik desteklerde aranan bu özelliklerin kırmızı çamurda yer almadığı düşünülmektedir. Şöyle ki kırmızı çamur sabit bir bileşime sahip değildir. Yapısında birçok metal oksit, mineral hatta bazı eser elementler dahi bulunabilmektedir ve yüzeyi gözenekli bir yapıdadır. SEM-EDX analizlerinin sonuçları da bu özellikleri doğrulamaktadır. Ayrıca silanlama çalışmalarından sonra partikülleri süzme ve yıkama işlemlerinde süzüntü fazın küçük partiküllerden oluşan süspanse bir hal alması kırmızı çamurun reaksiyon sırasında dirençli olmadığını yani stabil kalmadığını göstermektedir. SEM-EDX sonuçları da yüzeyin stabil kalmadığını doğrulamaktadır.

Giderim çalışmaları için istenilen adsorban maddeler elde edilemediğinden nötralize edilmiş kırmızı çamur adsorban olarak kullanılmıştır. Freundlich ve Langmuir izotermlerinin analizleri yapılmış bunun yanında adsorpsiyona ait termodinamik ve kinetik veriler incelenmiştir. Ayrıca giderim çalışmalarında, aktive edilmiş kırmızı çamur ve silanlama işlemlerinden sonra elde edilen kırmızı çamur partiküllerinin giderim yüzdeleri nötralize edilen kırmızı çamur ile kıyaslanmıştır. Aşağıda kesikli adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar verilmiştir.

1) Adsorban miktarı çalışmasında, kırmızı çamur miktarının artması giderilen Cu(II) iyonu miktarını arttırmıştır ve 0,0100 g kırmızı çamur optimum miktar olarak alınmıştır.

2) Aynı şartlarda aktive edilmiş kırmızı çamur ve silanlama çalışmalarından sonra elde edilen partiküllerin yaptığı giderim %'leri nötralize edilmiş kırmızı çamura kıyasla azalmıştır.

3) Adsorpsiyon 120 dakikada dengeye gelmiştir.

4) Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği tespit edilmiştir. Freundlich adsorpsiyon kapasitesi ($K_F$) 0,504 mmol/g'dır.

5) Giderim çalışmasında sıcaklığın yükseltilmesi tutulan iyon miktarını arttırmıştır. Bu da adsorpsiyon işleminin ısıalan (endotermik) bir reaksiyonla gerçekleştiği gösterir.

6) Çözelti pH'sının yükselmesi giderim yüzdesini arttırmıştır. Maksimum giderim pH=5,38'de elde edilmiştir.

7) Adsorpsiyon çalışmasına ait $\Delta H^0$ değeri 21,298 $kJmol^{-1}$ , $\Delta S^0$ değeri 0,128 J/mol.K ve $\Delta G^0$ değerleri -16,18, -17,46, -18,74 $kJmol^{-1}$ olarak bulunmuştur.

8) Adsorpsiyon verileri ikinci dereceden kinetik modele uymuştur.

**KAYNAKLAR**

Abdelwahab, O., Amin, N.K., El-Ashtoukhy, E-S.Z., 2013, Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin, *Chemical Engineering Research and Design*,91, 165-173.

Ajmal, M., Rao, R., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R., 2003, Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, *Bioresource Technology*, 86, 147-149.

Altundoğan, H., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M., 2002, Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Management*, 22, 357-363.

Alyüz, B., Veli, S., 2005, Low-Cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, *Sigma-Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi,* 23, 94-105.

Anirudhan, T.S., Jalajamony, S., Sreekumari, S.S., 2012, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites, *Applied Clay Science*, 65–66, 67–71.

Apak, R., Tütem, E., Hügül, M., Hızal, J., 1998, Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), *Water Research*, 32, 430-440.

Babel, S., Kurniawan T.A., 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219-243.

Baş, L., Demet, Ö., 1992, Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller, *Ekoloji Dergisi*, 2(5), 42-46.

Berkem, A.Z., 1986, Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları .

Berkem, A.Z., 1994, Fizikokimya, 2, *İ.Ü İletişim Fakültesi Basımevi*, İstanbul.

Boysan, F., Şengörür, B., 2009, Poliamin-Poliüre reçinesinin sentezlanmesi ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonla giderilmesinde kullanılması, *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, 13, 1-6.

Cassano, A., Drioli, E., Molinari, R., Bertolutti, C., 1997, Quality improvement of recycled chromium in the tanning operation by membrane processes, *Desalination*, 108, 193-203.

Chubar, N., Carvalho, J.R., Correia, M., 2004, Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 238, 51–58.

Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G., 2000, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solutions by hazelnut shell, *Wat. Res*, 34, 2955-2962.

Çabuk, A., 2001, Sıkıştırılmış yatak biyoreaktörde immobilize bakterial biyokütle kullanılarak atıksulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

Çengeloğlu, Y., Kır, E., Ersöz, M., 2002, Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud, *Separation and Purification Technology* ,28, 81–86.

Çengeloğlu, Y., Tor, A., Kır, E., Ersoz, M., 2003, Transport of hexavalent chromiumthrough anion exchange membranes, *Desalination*, 154, 239-246.

Çengeloğlu, Y., Tor, A., Ersöz, M., Arslan, G., 2006, Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud, *Separation and Purification Technology*, 51, 374–378.

Çengeloğlu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersöz, M., Gezgin, S., 2007, Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 412-417.

Demirbaş, A., Pehlivan, E., Gode, F., Altun, T., Arslan, G., 2005, Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin, *J. Colloid Interface Sci*., 282, 20-25.

Dumrul, H., Kurşunlu, A.N., Koçyiğit, Ö., Güler, E., Ertul, Ş., 2011, Adsorptive removal of Cu(II) and Ni(II) ions from aqueous media by chemical immobilization of three different aldehydes, *Desalination*, 271, 92-99.

Erdem, M., Altundoğan, H.S., Tümen, F., 2004, Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite, *Minerals Engineering*, 17, 1045-1052.

Ersöz, M., Çengeloğlu, Y., Gezgin S., Tor, A., Arslan, G., Özmen, M., Edebali, S., Koyuncu, H., 2010, Membran prosesleri kullanılarak içme sularından arseniğin giderilmesi, TÜBİTAK-Proje No: 106Y299.

Filiz, E., 2007, Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Genç-Fuhrman, H., 2004, Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud, *Environ. Sci. Technol*, 38, 2428-34.

Gin, K.Y-H., Tang, Y-Z., Aziz, M.A., 2002, Derivation and application of a new model for heavy metal biosorption by algae, *Water Research*, 36, 1313-1323.

Gök, A., Omastová, M., Prokes, J., 2007, Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability, *European Polymer Journal*, 43, 2471-2480.

Gökağaçlı, N.G., 2007, *Microcystis sp.* ile demir, bakır, çinko metallerinin giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran, D., Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Turk Hij Den Biyol Derg*., 69(4), 235-253.

Hasan, S., Ghosh, T.K., Viswanath, D.S., Boddu, V.M., 2008, Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 826-837.

Hatay, İ., 2006, Bazı organik maddelerin inorganik destekler üzerine immobilizasyonu ve adsorban olarak uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Ho, Y., McKay, G., 1999, Pseudo-Second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 34, 451-465.

Jai, P.H., Wook, J.S., Kyu, Y.J., Gil, K.B., Mok, L.S., 2007, Removal of heavy metals using waste eggshell, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1436-1441.

Jain, C.K., Sharma M.K., 2002, Adsorption of cadmium on bed sediments of River Hindon : Adsorption models and kinetics, *Water Air and Soil Pollution*, 137,1-19.

Jain, D., Mishra, M., Rani, A., 2012, Synthesis and characterization of novel aminopropylated fly ash catalyst and its beneficial application in base catalyzed Knoevenagel condensation reaction, *Fuel Processing Technology*, 95, 119-126.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2003, Metallerin çevresel etkileri -I, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, [Ziyaret Tarihi: 6 Haziran 2013].

Karadağ, A., 2008, Endüstriyel atık sulardan bazı metal iyonlarının biyoadsorbent kullanarak giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., 2004, Metallerin çevresel etkileri-II, http://metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf, [Ziyaret Tarihi: 9 Haziran 2013].

Kilislioğlu, A., Bilgin, B., 2003, Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin, *Applied Radiation and Isotopes*, 58, 155–160.

Koçak, İ., 2007., Ters osmoz sistemi ile sudan borun uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Kurşunlu, A.N., Güler, E., Dumrul, H., Koçyiğit, Ö., Gübbük, H., 2009, Chemical modification of silica gel with synthesized new Schiff base derivatives and sorption studies of cobalt (II) and nickel (II), *Applied Surface Science*, 255, 8798–8803.

Li, X., Li, Y., Ye, Z., 2011, Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly(vinylalcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 178,60-68.

Liu, Y., Naidu, R., Ming, H., 2011, Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases, *Geoderma*, 163, 1-12.

McKay, G., Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., 2003, Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*,52, 1021-1030.

Meena, A.K., Mishra, G.K., Rai, P.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N., 2005, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *J.Hazard. Mater*, 122, 161-170.

Mulder, M., 1996, Basic principles of membrane technology, *Kluwer Acedemics* Publishers.

Nadaroğlu, H., Kalkan, E., Demir, N., 2010, Removal of copper from aqueous solution using red mud, *Desalination*, 251, 90-95.

Ngah, W.S, Isa, I.M., 1998, Comparison Study of Copper Ion Adsorption on Chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1067-1070.

Ngah, W.S., Endud, C.S., Mayanar, R., 2002, Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads, *Reactive & Functional Polymers*, 50, 181-190.

Örnek, A., 2006, Modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$ ve $Cd^{2+}$ iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Sakarya.

Özcan, F., Ersöz, M., Yılmaz, M., 2009, Preparation and application of calix[4]arene-grafted magnetite nanoparticles for removal of dichromate anions, *Materials Science and Engineering C*, 29, 2378-2383.

Özkan, Y., 2005, Tanik asit ile modifiye edilmiş mineral kökenli bir adsorban üzerinde bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Samsun.

Özmen, M., 2006, Titanyum dioksit (TiO2) ince filmi üzerine çeşitli organik bileşiklerin immoblizasyonu ve uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Özmen, M., Can, K., Akın, İ., Arslan, G., Tor, A., Çengeloğlu, Y., Ersöz, M., 2009, Surface modification of glass beads with glutaraldehyde: Characterization and their adsorption property for metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 594-600.

Özmen, M., Can, K., Arslan, G., Tor, A., Çengeloğlu, Y., Ersöz, M., 2010, Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified $Fe_3O_4$ magnetic nanoparticles, *Desalination*, 254, 162-169.

Pehlivan, E., Çetin, S., 2008, Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer, *J. Hazard. Mater*, 163, 448-453.

Pekin, B., 1977, Fizikokimya dersleri, 2, *Ege Üniversitesi Matbaası*, İzmir.

Prasad, M., Saxena, S., 2004, Sorption mechanism of some divalent metal ions ontolow-cost mineral adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res*, 43, 1512–1522.

Reed, B.E., 1993, Modelling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich ısotherm expressions, *Separation Science and Technol.*, 28(13-14), 179.

Sahu, R., Patel, R., Ray, B., 2010, Utilization of activated $CO_2$-neutralized red mud for removal of arsenate from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 1007-1013.

Sales, J., Faria, F., Prado, A., Airoldi, C., 2004, Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations, *Polyhedron*, 23, 719-725.

Santona, L., Castaldi, P., Melis, P., 2006, Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 324-329.

Sarıkaya, Y., 2000, Fizikokimya, *Gazi Kitabevi*, Ankara.

Shafaei, A, Ashtiani, F.Z., Kaghazchi, T., 2007, Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan, *Chemical Engineering Journal*, 133, 311-316.

Shao, L., Qiu, J., Liu, M., Feng, H., Zhang, G., Qin, L., 2010, Preparation and characterization of fly ashes and polyaniline core/shell microspheres, *Synthetic Metals*, 160, 143-149.

Tabakçı, M., Yılmaz, M., 2008, Sorption characteristics of Cu(II) ions onto silica gel immobilized calix[4]arene polymer in aqueous solutions: batch and column studies, *J. Hazard. Mater,* 151, 331–338.

Tofan, S., 2008, Konya bölgesindeki içme sularında metal tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Tor, A., Çengeloğlu, Y., 2006, Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 409–415.

Tor, A., Çengeloğlu, Y., Aydın, M.E., Ersöz, M., 2006, Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 498–503.

Türkyılmaz, H., 2011, Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.

Tzvetkova, P., Nickolov, R., 2012, Modified and unmodified silica gel used for heavy metal ions removal from aqueous solutions, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 47, 498-504.

Ulman, A., 1991, An introduction to ultrathin organic films, Academic Press, Boston.

Ulman, A., 1996, Wetting studies of molecularly engineered surfaces, *Thin SolidFilms*, 273, 48-53.

Ünlü, N., Ersöz, M., 2006, Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater*., 136, 272-280.

Visvanathan, C., Ben Aim, R., Vigneswaran, S., 1989, Application of cross-flow electromicrofiltration in chromium wastewater treatment, *Desalination*, 71, 265–276.

Wang, S., Ang, H.M., Tade, M.O., 2008, Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, *Chemosphere*, 72, 1621–1635.

Williams, R.A., Amarasinghe, B., 2007, Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal* ,132, 299–309.

Yang, C., Wang, T., Liu, P., Shi, H., Xue, D., 2009, Preparation of well-defined blackberry-like polypyrrole/fly ash composite microspheres and their electrical conductivity and magnetic properties, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 13, 112-118.

Yarsan, E., Bilgili, A., Türel, İ., 2000, Heavy Metal Levels in Mussels (Unio stevenianus Krynicki) Obtained From Van Lake, *Turk J Vet Anim Sci*., 24, 93-96.

Zhou, D., Zhang, L., Guo, S., 2005, Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads, *Water Research*, 39, 3755–3762.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Alican DEMİRAĞ
**Uyruğu** : T.C.
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Düzce / 1988
**Telefon** : 05377460785
**e-mail** : alidmrg@hotmail.com

## EĞİTİM

| **Derece** | | **Adı, İlçe, İl** | **Bitirme Yılı** |
|---|---|---|---|
| Lise | : | Arsal Anadolu Lisesi, Merkez, Düzce | 2006 |
| Üniversite | : | Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Selçuklu, Konya | 2011 |
| Yüksek Lisans | : | Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı , Selçuklu, Konya | 2014 |
| Doktora | : | | |

## UZMANLIK ALANI

Ağır Metal Giderimi ve Adsorpsiyon

## YABANCI DİL

İngilizce