

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**MAGNETİK MODİFİYE MEZOGÖZENEKLİ MALZEMELER  
KULLANILARAK ÇEŞİTLİ AĞIR METAL VE ANYONLARIN  
ADSORPSİYON UYGULAMASI**

**Ayşegül GENÇER**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA**

**ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**ŞUBAT 2021**

**ANTALYA**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**MAGNETİK MODİFİYE MEZOGÖZENEKLİ MALZEMELER  
KULLANILARAK ÇEŞİTLİ AĞIR METAL VE ANYONLARIN  
ADSORPSİYON UYGULAMASI**

**Ayşegül GENÇER**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA**

**ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**ŞUBAT 2021**

**ANTALYA**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAGNETİK MODİFİYE MEZOGÖZENEKLİ MALZEMELER  
KULLANILARAK ÇEŞİTLİ AĞIR METAL VE ANYONLARIN  
ADSORPSİYON UYGULAMASI**

**Ayşegül GENÇER**

**KİMYA**

**ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**(Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi  
tarafından FDK-2016-1866 nolu proje ile desteklenmiştir.)**

**ŞUBAT 2021**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNETİK MODİFİYE MEZOGÖZENEKLİ MALZEMELER  
KULLANILARAK ÇEŞİTLİ AĞIR METAL VE ANYONLARIN  
ADSORPSİYON UYGULAMASI

Ayşegül GENÇER

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 26/02/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

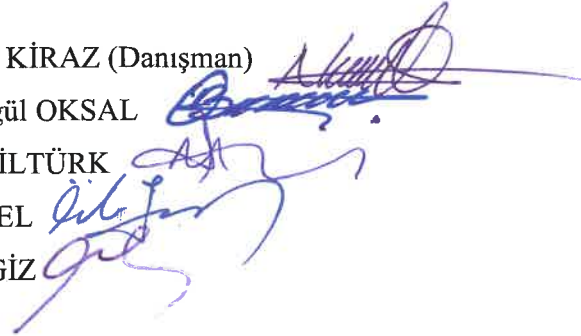
Dr. Öğr. Üyesi Nadir KİRAZ (Danışman)

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Doç. Dr. Önder TOPEL

Doç. Dr. Uğur CENGİZ



## ÖZET

# MAGNETİK MODİFİYE MEZOGÖZENEKLİ MALZEMELER KULLANILARAK ÇEŞİTLİ AĞIR METAL VE ANYONLARIN ADSORPSİYON UYGULAMASI

Ayşegül GENÇER

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nadir KİRAZ

II. Danışman: Doç. Dr. Burcu UYSAL KARATAŞ

Şubat 2021; 134 sayfa

Bu tez kapsamında, ilk olarak magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve düzenli mezogözenekli (MCM-41) partikülleri ayrı ayrı sentezlenmiş, magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )'in MCM-41 ile sentez sırasında birleştirilmesi sağlanarak manyetik mezogözenekli silika (mag-MCM-41) malzeme elde edilmiştir. Elde edilen bu malzemenin kimyasal yüzey modifikasyonları yapılarak sırasıyla, sonucunda, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub>, mag-MCM-41-SH, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> malzemeleri sentezlenmiştir. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )'in, yüzey merkezli kübik kristal sistem yapısında ve  $\pm 15$  nm partikül boyutunda sentezlenebildiği FTIR, XRD ve TEM analizleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen mag-MCM-41 malzemenin, ortalama 923 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı ile “mezogözenekli” malzeme sınıfında yer aldığı ve hegzagonal özellik gösterdiği, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, FTIR, TEM, BET ve SAXS analizleri ile desteklenmiştir. mag-MCM-41-NH<sub>2</sub>, mag-MCM-41-SH, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> malzemelerinin yüzey modifikasyonları FTIR, elementel analiz ve EDTA titrasyonu (Fe<sup>+3</sup> analizi) analizleri ile doğrulanmıştır.

Adsorban olarak mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH malzemeleri kullanılarak Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) ağır metal iyonlarının kinetik ve adsorpsiyon izoterm çalışmaları; mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> kullanılarak ise fosfat (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) anyonunun kinetik ve adsorpsiyon izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin ardından, manyetik adsorbent malzemeler bir mıknatıs yardımıyla çözelti ortamından kolayca uzaklaştırılabilmiştir.

Kinetik ve adsorpsiyon izoterm çalışmaları sonucunda, mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine fosfat anyonu adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğu, tüm adsorbentler üzerine fosfat adsorpsiyonunun tek tabakada gerçekleştiği ve MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerinin (q<sub>0</sub>) diğer adsorbentlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Ağır metal iyonlarının kinetik ve adsorpsiyon izoterm çalışmaları sonucunda, mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğu, tüm adsorbentler üzerine Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) ağır metal iyonlarının her birinin ayrı ayrı

adsorpsiyonunun tek tabakada gerekleŖtiđi ve mag-MCM-41-SH adsorbentinin Cd(II) iyonları ile adsorpsiyonunda en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasitesine ( $q_0$ ) ulaŖıldıđı belirlenmiŖtir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Adsorpsiyon, Adsorpsiyon izotermi, Adsorpsiyon kinetiği, Ağır metal iyonu, Fosfat anyonu, Magnetit, MCM-41, Yüzey modifikasyonu

**JÜRİ:** Dr. Öğr. Üyesi Nadir KİRAZ

Prof. Dr. Birsen Ŗengl OKSAL

Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Do. Dr. nder TOPEL

Do. Dr. Uğur CENGİZ

## ABSTRACT

### ADSORPTION APPLICATION OF VARIOUS HEAVY METALS AND ANIONS BY USING MAGNETIC MODIFIED MESOPOROSITY MATERIALS

Ayşegül GENÇER

PhD Thesis in Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Nadir KİRAZ

II. Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Burcu UYSAL KARATAŞ

February 2021; 134 pages

In this thesis, magnetic mesoporous silica (mag-MCM-41) material was firstly obtained by combining the synthesized magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) particles and arranged mesoporous material (MCM-41) during synthesis. mag-MCM-41- $\text{NH}_2$ , mag-MCM-41-SH, mag-MCM-41-NN and mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  materials were synthesized as a result of various modifications of the obtained material (mag-MCM-41). It was determined by FTIR, XRD and TEM analyzes that the magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) particle structure can be synthesized in a face-centered cubic crystal system structure and in nanoparticle size with a particle size in  $\pm 15$  nm. It was supported by  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms, FTIR, TEM, BET and SAXS analyzes in which magnetic mesoporous silica (mag-MCM-41) material shows hexagonal properties and takes part in "mesoporous" material class with a surface area of  $923 \text{ m}^2/\text{g}$ . Surface modifications of mag-MCM-41- $\text{NH}_2$ , mag-MCM-41-SH, mag-MCM-41-NN and mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  materials were verified through FTIR analysis, elemental analysis and EDTA titration with  $\text{Fe}^{3+}$  analysis.

Kinetic and adsorption isotherm studies of Ni (II), Cd (II) and Cu (II) heavy metal ions were performed using mag-MCM-41, mag-MCM-41- $\text{NH}_2$  and mag-MCM-41-SH adsorbents; the kinetic and adsorption isotherm studies of the phosphate anion were performed using mag-MCM-41 and mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  adsorbents. After adsorption, the materials could be easily removed from the solution medium with the aid of a magnet.

As a result of the kinetic and adsorption isotherm studies of the phosphate anion; it has been determined that the phosphate adsorption method on mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN and mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  adsorbents was the chemical adsorption method, phosphate adsorption on all adsorbents occurred in a single layer and the maximum adsorption capacity of MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  adsorbent value ( $q_0$ ) was higher than other adsorbents.

As a result of the kinetic and adsorption isotherm studies of heavy metal ions; it has been determined that adsorption of Ni (II), Cd (II) and Cu (II) heavy metal ions on mag-MCM-41, mag-MCM-41- $\text{NH}_2$  and mag-MCM-41-SH adsorbents is chemical adsorption, the adsorption of Ni (II), Cd (II) and Cu (II) heavy metal ions separately on

all adsorbents occurred in a single layer, and the adsorption of mag-MCM-41-SH adsorbent with Cd (II) ions has the highest maximum adsorption capacity ( $q_0$ ).

**KEYWORDS:** Adsorption, Adsorption isotherm, Adsorption kinetics, Heavy metal ion, Phosphate Anion, Magnetite, MCM-41, Surface modification

**COMMITTEE:** Asst. Prof. Dr. Nadir KIRAZ

Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL

Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Assoc. Prof. Dr. Önder TOPEL

Assoc. Prof. Dr. Uğur CENGİZ



## ÖNSÖZ

Ağır metaller, çeşitli anyonlar, boyalar, boyarmaddeler, mikroorganizmalar ve diğer bir çok kirliliğin su ortamında bulunması insan sağlığı, sucul sistemler ve çevre için büyük bir tehlike arz etmektedir. Bu nedenle, bu kirleticilerin su ekosistemine salınmadan önce kabul edilebilir bir seviyede uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Günümüzde atık sulardan kirliliklerin uzaklaştırılması için çeşitli iyileştirme teknolojileri geliştirilmektedir. Bunlar içerisinde özellikle adsorpsiyon teknolojisi, basit ve verimliliği yüksek bir yöntem olduğundan atık su saflaştırılmasında önemli bir yer tutmaktadır. Son yıllarda atık suyun saflaştırılması için kullanılacak birçok adsorbent üzerine araştırma gerçekleştirilmektedir. Bunlar içerisinde magnetik mezogözenekli kompozit malzemeler, yüksek yüzey alanı, uygun gözenek boyutu ve miknatis kullanılarak atık sudan katı adsorbentlerin ayrılmasını sağlama gibi ilgi çeken özellikleri ile yeni fonksiyonel bir malzeme çeşididir.

Bu çalışmada düzenli mezogözenekli malzeme MCM-41, magnetit ( $Fe_3O_4$ ) partikülleri ile birlikte sentezlenmiş ve magnetik mezogözenekli silika (mag-MCM-41) malzeme elde edilmiştir. Elde edilen malzemenin çeşitli modifikasyonları kullanılarak fosfat ve Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) ağır metal iyonlarının adsorpsiyon ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun ardından, manyetik silika adsorbentler bir miknatis yardımıyla çözelti ortamından kolayca uzaklaştırılmıştır. Bu çalışmada seçilen mezogözenekli malzeme ve modifikasyon sonrası elde edilen malzemeler, çözültideki ağır metallerin ve anyonların uzaklaştırılması için ilk defa kullanılmıştır. İlerleyen çalışmalarda burada üzerinde durulmayan parametrelerle yeni çalışmalar gerçekleştirilerek malzemenin yeni adsorpsiyon özellikleri ortaya çıkarılabilir.

Doktora tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, hoşgörüsünü ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Nadir KİRAZ ve Sayın Doç. Dr. Burcu UYSAL KARATAŞ'a (Pamukkale Üniversitesi Denizli Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu), çalışmalarım esnasında bana her konuda destek olan ve yol gösteren hocalarım Sayın Prof. Dr. Birsen Ş. OKSAL (Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi), Sayın Doç. Dr. Önder TOPEL, Sayın Doç. Dr. Sevil AKSU ve Sayın Doç. Dr. Yılmaz AKSU'ya (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), laboratuvar imkanlarını ihtiyaç duyduğumda kullanabilmemi ve analizlerimi yapabilmemi sağlayan hocalarım Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ ve Sayın Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK'e (Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), adsorpsiyon çalışmalarım boyunca bilgi birikiminden ve laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Osman DUMAN'a, SAXS analizlerinin yapılma ve yorumlanma aşamalarında destek olan hocam Sayın Prof. Dr. Semra İDE 'ye (Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi), Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine, kimya bölümündeki arkadaşlarıma, her konuda desteğini esirgemeyen arkadaşım Doktora Öğrencisi Betül YİTMEZ GÖK'e ve bu çalışmayı FDK-2016-1866 proje numarası ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım. Bugünlere gelmemde büyük emeği geçen ve çalışmalarım sırasında bana manevi destek olan aileme gönülden teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
AKADEMİK BEYAN.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	6
2.1. Su Kirliliği.....	6
2.1.1. Tez çalışmasında kullanılan ağır metaller ve anyon hakkında bilgi.....	10
2.2. Su Arıtımı.....	13
2.3. Adsorpsiyon.....	15
2.3.1. Adsorpsiyon türleri.....	16
2.3.2. Adsorpsiyon kinetiği.....	17
2.3.2.1. Psödo-birinci mertebe kinetik modeli.....	18
2.3.2.2. Psödo-ikinci mertebe kinetik modeli.....	18
2.3.2.3. Elovich modeli.....	19
2.3.3. Adsorpsiyon izotermi.....	20
2.3.3.1. Langmuir izoterm modeli.....	20
2.3.3.2. Freundlich izoterm modeli.....	21
2.3.3.3. Temkin izoterm modeli.....	21
2.3.3.4. Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T) adsorpsiyon izoterm modeli (çok tabakalı adsorpsiyon).....	22
2.3.4. Adsorbent gözenekliliği.....	24
2.3.5. Adsorbent türleri.....	25
2.3.6. Mezogözenekli silika malzemeler.....	29
2.3.6.1. Mezogözenekli MCM-41 malzemeler.....	30
2.3.6.2. Mezogözenekli MCM-41 malzemelerin elde edilişi.....	31
2.3.6.3. Mezogözenekli MCM-41 moleküler eleklerin yüzey modifikasyonu.....	33
2.3.7. Manyetik mezogözenekli silika malzemeler.....	35

2.4. Kaynak tarama ve çalışmanın amacı .....	36
3. MATERYAL VE METOT .....	42
3.1. Materyal.....	42
3.2. Metot .....	46
3.2.1. Magnetik Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetit) nanopartiküllerin sentezi.....	46
3.2.2. Magnetik mezogözenekli silika (mag-MCM-41) sentezi .....	46
3.2.3. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) 3-aminopropiltrioksosilan (APTES) ile modifikasyonu .....	47
3.2.4. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) 3-merkaptopropiltrimetoksosilan ile modifikasyonu .....	47
3.2.5. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) 1-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksosilan ve Fe <sup>+3</sup> ile modifikasyonu .....	47
3.2.6. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) fosfat adsorpsiyon kinetiği ve izotermi deneysel çalışmaları .....	48
3.2.7. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) Cu <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> ve Cd <sup>+2</sup> iyonları ile adsorpsiyon kinetiği ve izotermi deneysel çalışmaları.....	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	53
4.1. Manyetik Nanopartikülün (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) Karakterizasyonu .....	53
4.2. Magnetik Mezogözenekli MCM-41 ve Modifiye Edilen Partiküllerin Karakterizasyonu .....	55
4.3. mag-MCM-41 ve Modifikasyonu ile Elde Edilen mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> Fosfat Anyonu ile Kinetik Çalışması.....	65
4.4. mag-MCM-41 ve Modifikasyonu ile Elde Edilen mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> Fosfat Anyonu ile Adsorpsiyon Çalışması .....	75
4.5. mag-MCM-41 ve Modifikasyonu ile Elde Edilen mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH Malzemelerinin Cu <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> ve Cd <sup>+2</sup> İyonları ile Kinetik Çalışması... ..	82
4.6. mag-MCM-41 ve Modifikasyonu ile Elde Edilen mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH'nin Cu <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> ve Cd <sup>+2</sup> İyonları ile Adsorpsiyon Çalışması .....	100
5. SONUÇLAR .....	120
6. KAYNAKLAR.....	123
7. EKLER .....	129
ÖZGEÇMİŞ	

## AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Magnetik Modifiye Mezogözenekli Malzemeler Kullanılarak Çeşitli Ağır Metal Ve Anyonların Adsorpsiyon Uygulaması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

26/02/2021

Ayşegül GENÇER

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

- A : Absorbans
- A' : Bir molekülün adsorbentin yüzeyinde kapladığı alan
- $\alpha$  : İlk adsorpsiyon hızı
- $\alpha_0$  : Kafes parametresi (birim hücre parametresi)
- B : İzotermdeki doğrusal kısmın başlangıç noktası
- b : Adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili sabit
- $\beta$  : Desorpsiyon sabiti
- C : Konsantrasyon
- Ce : Adsorbatın denge konsantrasyonu
- C<sub>0</sub> : Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
- °C : Santigrat derece (derece selsiyus)
- D : Gözenek çapı
- d<sub>100</sub> : Düzlemlerarası mesafe
- dak : Dakika
- d<sub>p</sub> : Gözenek boyutu
- f : Duvar kalınlığı
- $\epsilon$  : Molar absorpsiyon katsayısı
- g : Gram
- K<sub>1</sub> : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit
- k<sub>1</sub> : 1. mertebe hız sabiti
- k<sub>2</sub> : 2. mertebe hız sabiti
- K<sub>2</sub> : Boyutsuz Temkin izoterm sabiti
- K<sub>F</sub> : Adsorbentin relatif adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
- K<sub>L</sub> : Adsorpsiyon enerjisine bağlı adsorpsiyon denge sabiti

- L : Litre
- M : Molarite ( $\text{mol L}^{-1}$ )
- m : Metre
- mg : Miligram
- $\mu\text{g}$  : Mikrogram
- $\text{mg.L}^{-1}$  : Milyonda birlik kısıım (ppm)
- mmol : Milimol
- N : Avogadro sayısı
- n : Adsorbatın adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit
- nm : Nanometre
- $P/P^0$  : Bağıl basınç
- $q_0$  : Tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesi
- $q_e$  : denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi
- $q_t$  : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
- R : Korelasyon katsayısı
- rpm : Devir/dakika (rotate per minute)
- t : Zaman
- $\theta$  : X ışını kırınımı açısı
- V :  $0^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 1 atm basınçta adsorplanan gaz hacmi
- $V_m$  : Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi
- $V_p$  : Toplam gözenek hacmi
- ,
- : Ondalık ayırıcı olarak virgöl kullanılmıştır

## **Kısaltmalar**

APTES	: 3-aminopropiltrioksolan
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür
EDTA	: Etilendiamintetraasetikasit
EU	: Avrupa Birliği
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği Komitesi
M41S	: Mobile Composition of Matter
mag-MCM-41	: Manyetik mezogözenekli silika malzeme
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	: Amin modifiye manyetik mezogözenekli malzeme
mag-MCM-41-NN	: Diamin modifiye manyetik mezogözenekli malzeme
mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup>	: Demir (III) ve diamin modifiye manyetik mezogözenekli malzeme
mag-MCM-41-SH	: Tiyol modifiye manyetik mezogözenekli malzeme
MCM-41	: Mobil Crystalline Material No:41
MSN	: Mezogözenekli silika nanopartikül
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
SAXS	: Küçük Açılı X-ışını Saçılımı
SBA-15	: Santa Barbara Amorphous-15
TBOS	: Tetrabutilortosilikat
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TMOS	: Tetrametilortosilikat
TSE	: Türk Standart Enstitüsü

USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV-VIS	: Ultra viyoleto-görünür bölge
vd	: ve diğlerleri
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XO	: Xylenol orange
XRD	: X-ışını difraktometresi



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1.</b> Sulu çözeltiden farklı kirlilikleri uzaklaştırmada kullanılan yaygın adsorbentler (Singh vd. 2018) .....	3
<b>Şekil 2.1.</b> Su arıtma metotları .....	14
<b>Şekil 2.2.</b> Adsorpsiyon yönteminin temel terimleri .....	15
<b>Şekil 2.3.</b> Adsorpsiyon yönteminin basamakları .....	16
<b>Şekil 2.4.</b> Fiziksel adsorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırması.....	22
<b>Şekil 2.5.</b> Histeresis çevriminin IUPAC sınıflandırması .....	25
<b>Şekil 2.6.</b> Mezogözenekli M41S tipi malzemelerin yapıları, a) MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50 (Hoffmann vd. 2006).....	30
<b>Şekil 2.7.</b> MCM-41 sentezinde başlangıç sıvı kristal mekanizması: (a) sıvı kristal kalıp (b) birlikte düzenlenme şablonu.....	32
<b>Şekil 2.8.</b> Sentez sonrası aşılama yöntemi ((RO) <sub>3</sub> SiR tipi terminal organosilanlarla organik modifikasyon) (Hoffmann vd. 2006) .....	33
<b>Şekil 2.9.</b> Doğrudan sentez yöntemi (Hoffmann vd. 2006) .....	34
<b>Şekil 3.1.</b> Farklı derişimlerdeki fosfat çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumları ....	49
<b>Şekil 3.2.</b> Fosfat iyonu için 880 nm'deki derişime karşı absorbans grafiği.....	49
<b>Şekil 4.1.</b> Sentezlenen Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> partiküllerinin FTIR ölçümü.....	53
<b>Şekil 4.2.</b> Sentezlenen Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> partiküllerine ait TEM görüntüleri.....	54
<b>Şekil 4.3.</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve standart Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (kırmızı)'e ait XRD deseni.....	55
<b>Şekil 4.4.</b> Kalsinasyon öncesi mag-MCM-41(KÖ) ve kalsinasyon sonrası mag-MCM-41(KS) nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları .....	56
<b>Şekil 4.5.</b> mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları.....	57
<b>Şekil 4.6.</b> mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-SH nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları.....	58
<b>Şekil 4.7.</b> mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NN nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları.....	59
<b>Şekil 4.8.</b> mag-MCM-41'e ait N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi .....	60
<b>Şekil 4.9.</b> mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> 'e ait N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	60

<b>Şekil 4.10.</b> mag-MCM-41-SH'a ait N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	61
<b>Şekil 4.11.</b> mag-MCM-41-NN'a ait N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi .....	61
<b>Şekil 4.12.</b> mag-MCM-41'e ait SAXS deseni .....	64
<b>Şekil 4.13.</b> mag-MCM-41'e ait TEM görüntüleri.....	65
<b>Şekil 4.14.</b> mag-MCM-41 yüzeyine 25°C'de fosfat iyonları adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi.....	67
<b>Şekil 4.15.</b> mag-MCM-41-NN yüzeyine 25°C'de fosfat iyonları adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi.....	67
<b>Şekil 4.16.</b> mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> yüzeyine 25°C'de fosfat iyonları adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi .....	68
<b>Şekil 4.17.</b> mag-MCM-41 yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetiğine uyumu .....	69
<b>Şekil 4.18.</b> mag-MCM-41-NN yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetiğine uyumu .....	70
<b>Şekil 4.19.</b> mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetiğine uyumu .....	70
<b>Şekil 4.20.</b> mag-MCM-41 yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetiğine uyumu.....	71
<b>Şekil 4.21.</b> mag-MCM-41-NN yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetiğine uyumu.....	71
<b>Şekil 4.22.</b> mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetiğine uyumu .....	72
<b>Şekil 4.23.</b> mag-MCM-41 yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Elovich kinetiğine uyumu .....	72
<b>Şekil 4.24.</b> mag-MCM-41-NN yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Elovich kinetiğine uyumu .....	73
<b>Şekil 4.25.</b> mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Elovich kinetiğine uyumu.....	73
<b>Şekil 4.26.</b> Fosfat anyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafikleri.....	76
<b>Şekil 4.27.</b> Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	77

<b>Şekil 4.28.</b> Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	77
<b>Şekil 4.29.</b> Fosfat anyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	78
<b>Şekil 4.30.</b> Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	78
<b>Şekil 4.31.</b> Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	79
<b>Şekil 4.32.</b> Fosfat anyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	79
<b>Şekil 4.33.</b> Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	80
<b>Şekil 4.34.</b> Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	80
<b>Şekil 4.35.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi .....	83
<b>Şekil 4.36.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi .....	83
<b>Şekil 4.37.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi .....	84
<b>Şekil 4.38.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi .....	85
<b>Şekil 4.39.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi .....	85
<b>Şekil 4.40.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi .....	86
<b>Şekil 4.41.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi .....	87
<b>Şekil 4.42.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi .....	87
<b>Şekil 4.43.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi .....	88
<b>Şekil 4.44.</b> mag-MCM-41 üzerine 25 °C'de Ni <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-birinci merteye kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Ni <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	89

<b>Şekil 4.45.</b> mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine 25 °C’de Ni <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Ni <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	89
<b>Şekil 4.46.</b> mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C’de Ni <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Ni <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	90
<b>Şekil 4.47.</b> mag-MCM-41 üzerine 25 °C’de Cu <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Cu <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	91
<b>Şekil 4.48.</b> mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine 25 °C’de Cu <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Cu <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	91
<b>Şekil 4.49.</b> mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C’de Cu <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Cu <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	92
<b>Şekil 4.50.</b> mag-MCM-41 üzerine 25 °C’de Ni <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Ni <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ).....	92
<b>Şekil 4.51.</b> mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine 25 °C’de Ni <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Ni <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ).....	93
<b>Şekil 4.52.</b> mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C’de Ni <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Ni <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ).....	93
<b>Şekil 4.53.</b> mag-MCM-41 üzerine 25 °C’de Cd <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Cd <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	94
<b>Şekil 4.54.</b> mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine 25 °C’de Cd <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Cd <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	94
<b>Şekil 4.55.</b> mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C’de Cd <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebe kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Cd <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	95
<b>Şekil 4.56.</b> mag-MCM-41 üzerine 25 °C’de Ni <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Ni <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	96
<b>Şekil 4.57.</b> mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine 25 °C’de Ni <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Ni <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	96
<b>Şekil 4.58.</b> mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C’de Ni <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeline uyumu (C <sub>0</sub> Ni <sup>+2</sup> : 1000 mg.L <sup>-1</sup> ) .....	97
<b>Şekil 4.59.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	100
<b>Şekil 4.60.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	101
<b>Şekil 4.61.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	101

<b>Şekil 4.62.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	102
<b>Şekil 4.63.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	102
<b>Şekil 4.64.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	103
<b>Şekil 4.65.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	103
<b>Şekil 4.66.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	104
<b>Şekil 4.67.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği .....	104
<b>Şekil 4.68.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	105
<b>Şekil 4.69.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	105
<b>Şekil 4.70.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	106
<b>Şekil 4.71.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	106
<b>Şekil 4.72.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	107
<b>Şekil 4.73.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	107
<b>Şekil 4.74.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	108
<b>Şekil 4.75.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	108
<b>Şekil 4.76.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği .....	109
<b>Şekil 4.77.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	110
<b>Şekil 4.78.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	110

<b>Şekil 4.79.</b> Cu <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	111
<b>Şekil 4.80.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	111
<b>Şekil 4.81.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	112
<b>Şekil 4.82.</b> Ni <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	112
<b>Şekil 4.83.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	113
<b>Şekil 4.84.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	113
<b>Şekil 4.85.</b> Cd <sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği .....	114
<b>EK-1.</b> 25 °C’de 1000 mg.L <sup>-1</sup> derişimlerde Cu <sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	129
<b>EK-2.</b> 25°C’de 1000 mg.L <sup>-1</sup> derişimlerde Cu <sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	130
<b>EK-3.</b> 25°C’de 1000 mg.L <sup>-1</sup> derişimlerde Cu <sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	131
<b>EK-4.</b> 25°C’de 1000 mg.L <sup>-1</sup> derişimlerde Cd <sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	132
<b>EK-5.</b> 25 °C’de 1000 mg.L <sup>-1</sup> derişimlerde Cd <sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	133
<b>EK-6.</b> 25 °C’de 1000 mg.L <sup>-1</sup> derişimlerde Cd <sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği .....	134

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> İçme suyundaki bazı toksik elementler ve iyonların insan sağlığına etkileri (Howe vd. 2001; Organization 2011; Zhang vd. 2010).....	7
<b>Çizelge 2.2.</b> Literatürde Cu(II), Ni(II), Cd(II) iyonlarının ve fosfat anyonunun MCM-41 adsorbenti üzerine adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	40
<b>Çizelge 3.1.</b> Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar, özellikleri ve kullanım amaçları.....	42
<b>Çizelge 4.1.</b> mag-MCM-41'in ve modifikasyonu sonucu elde edilen malzemelerin yüzey özellikleri.....	62
<b>Çizelge 4.2</b> Mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> partiküllerine ait elementel analiz sonuçları.....	63
<b>Çizelge 4.3.</b> 50 mg.L <sup>-1</sup> fosfatın mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine adsorpsiyonuna ilişkin psödo-birinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	74
<b>Çizelge 4.4.</b> 50 mg.L <sup>-1</sup> fosfatın mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine adsorpsiyonuna ilişkin psödo-ikinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	74
<b>Çizelge 4.5.</b> 50 mg.L <sup>-1</sup> fosfatın mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	74
<b>Çizelge 4.6.</b> mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> adsorbentlerinin yüzeyine fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyumunu gösteren parametreler.....	81
<b>Çizelge 4.7.</b> mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> adsorbentlerinin yüzeyine fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyumunu gösteren parametreler.....	81
<b>Çizelge 4.8.</b> mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup> adsorbentlerinin yüzeyine fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Temkin izotermine uyumunu gösteren parametreler.....	81
<b>Çizelge 4.9.</b> mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine 1000 mg.L <sup>-1</sup> Cu <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin psödo-birinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	98
<b>Çizelge 4.10.</b> mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine 1000 mg.L <sup>-1</sup> Cu <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin psödo-ikinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	98

<b>Çizelge 4.11.</b> mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine 1000 mg.L <sup>-1</sup> Cu <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları.....	99
<b>Çizelge 4.12.</b> mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	115
<b>Çizelge 4.13.</b> mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda Freundlich izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	115
<b>Çizelge 4.14.</b> mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH <sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda Temkin izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları .....	116
<b>Çizelge 4.15.</b> Yapılan çalışma ile literatürde yer alan Cu(II), Ni(II), Cd(II) iyonlarının ve fosfat anyonunun MCM-41 ve mag-MCM-4 adsorbentleri üzerine adsorpsiyon kapasiteleri .....	117



## 1. GİRİŞ

Su, dünyadaki hayatın devamlılığını sağlayan en önemli bileşiktir ve 21. yüzyılın en büyük küresel tartışması içme suyu üzerinedir. Saf ve kontamine olmamış su, tüm canlı organizmalar için temel gereksinimdir. Dünya yüzeyinin %71'inden fazlası su ile kaplıdır; fakat farklı kirleticilerden dolayı uluslararası standartlara göre suyun sadece %1'inden azı içilebilirdir. Su kirliliğinin ana kaynağını; endüstrilerden atık su boşaltılması, tarımsal aktiviteler, kentsel atık su, çevresel ve küresel değişimler oluşturmaktadır. Suda eser miktarda bile ağır metaller, boyalar, mikroorganizmalar ve diğer kirliliklerin varlığı; insan sağlığı, sucul sistemler ve çevre için oldukça tehlikelidir (Singh vd. 2018).

Ağır metaller sadece suda yaşayan organizmalar üzerinde toksik ve zararlı etkilere sahip değildir, aynı zamanda besin zinciri boyunca birikir ve insanları da etkiler. Ni(II) ve Cd(II) gibi ağır metal katyonları genellikle endüstriyel atık sularında bulunmaktadır. Kadmiyum; alaşım hazırlama, metal kaplama, madencilik, seramik ve diğer endüstriyel aktiviteler gibi çok çeşitli endüstriyel süreçlerde kullanılmaktadır. Kadmiyum; böbrek fonksiyon bozuklukları, hipertansiyon, karaciğer ve akciğer hasarı, teratojenik etkiler (kusurlu doku ve organ oluşumuna sebep olan etkiler) gibi hastalıklara sebep olabilir. Endüstriyel atık sularındaki özellikle nikel ve kadmiyumun izin verilen limit değerlerin üzerinde olması, önemli çevre kirliliği ve insan sağlığı ile ekosistemi tehdit eden unsurları beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, bu kirlilikler su ekosistemine salınmadan önce kabul edilebilir bir seviyede uzaklaştırılmalıdır (Davis 2000; Organization 2004; Organization 2005).

Bakır metali, geri kazanılabilir ve yeniden kullanılabilir değerli bir metaldir ve hızla gelişen elektronik endüstrisinde, özellikle elektronik bileşen olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Tekstil, boya üretimi, madencilik ve rafınasyon gibi birçok endüstride de kullanılmaktadır. Bakır, kaynak sularında nadir bulunmaktadır; ancak su tesisat malzemelerinin korozyonu ile içme sularında meydana gelen Cu (II) kirliliğinin ana kaynağını oluşturmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA), bakırın içme sularındaki seviyesinin düzenlenmesi ve halk sağlığının korunması ile ilgili kanuna göre, bakıra belirlenen  $1,3 \text{ mg.L}^{-1}$  müdahale seviyesinin üzerinde kısa süreli maruz kalma durumunda sindirim sistemi hastalıkları; uzun süreli maruz kalma durumunda karaciğer veya böbrek hasarı oluşabilmektedir. Ayrıca tarımda toprakta fazla bakır birikimi bitkilerin büyümesini olumsuz etkilemektedir (Epa Tablosu 2020; Demirci 2012; Mudhoo vd. 2012).

Son yıllarda, suyun yeniden kullanılabilir hale getirilmesine olan ilgi, sınırlı doğal su kaynaklarından dolayı oldukça artmıştır. Suda özellikle, fosfat, nitrat gibi anyonların aşırı bulunması, büyük çevresel problemlere yol açmaktadır. Fosfat, su ekosisteminde biyolojik organizmaların büyümesi için gerekli gıdalardan biridir. Ancak, suda fosfatın aşırı bulunması, ötrifikasyona (sucul ortamın besin tuzlarınca zenginleşmesi ile algal büyümenn teşvik edilmesi) neden olmaktadır. Bu durum, fitoplanktonların büyümesine, oksijen yokluğuna, su kalitesinin bozulmasına ve sucul canlıların azalmasına yol açmaktadır. Ayrıca, bazı alg sahaları bitkiler ve hayvanlar için toksiktir. Çünkü alger canlılar tarafından yendiği zaman sinir ve karaciğer toksinleri salar. Ötrifikasyonu önlemek için sudaki fosfat derişiminin kontrol edilmesi önemlidir.

Özellikle adsorpsiyon yoluyla fosfatın uzaklaştırılması, etkili ve maliyeti uygun bir yöntem olduğu için ilgi çekmektedir (Choi vd. 2011a; Oguz vd. 2003).

Günümüzde atık sulardan toksik ağır metaller, çeşitli anyonlar, boyalar, pestisitler, gübreler, organik asitler, halojenlenmiş veya fenolik bileşikler içeren kirliliklerin uzaklaştırılması için çeşitli iyileştirme teknolojileri geliştirilmektedir. Çöktürme, yakma, pıhtılaştırma, koagülasyon, iyon değişimi, ters osmoz, membran filtrasyon, elektrokimya, foto elektrokimya, ileri oksidasyon prosesi ve biyolojik metodlar gibi teknikler; farklı derecelerde iyileştirme verimini kanıtlamaktadır. Bu yöntemlerin bazı dezavantajları vardır: düşük uzaklaştırma verimi, yüksek miktarda atık tortu birikimi, maliyet ve enerji verimi olmaması, yan ürün olarak toksik madde oluşması, çevreye daha toksik kimyasalların boşaltılması gibi (Singh vd. 2018).

Adsorpsiyon teknolojisi, son kırk yıldır birçok bilim insanı ve mühendis tarafından büyük ilgi görmüştür. Adsorpsiyon teknolojisi; kimyasal, petrokimyasal, biyolojik, farmakolojik, çevresel ve elektronik endüstrilerde gaz ve sıvı karışımların saflaştırılması ve ayrılmasında kullanılan pratik bir yöntem olarak bilinmektedir (Sircar 2000). Adsorpsiyonun uygulanan yöntemler arasında en etkili ve ekonomik yöntem olduğu bilinmektedir. Özellikle son yıllarda, basit ve verimliliği yüksek bir yöntem olduğundan atık su saflaştırılmasında kullanımı önemli bir yer tutmaktadır.

Son yıllarda atık suyun saflaştırılması için kullanılacak birçok adsorbent üzerine araştırma gerçekleştirilmektedir. Su kirleticilerinin uzaklaştırılması için adsorbent seçimi, suda var olan kirliliğin çeşidine, derişimine ve adsorbentin kirliliği uzaklaştıracak adsorpsiyon kapasitesine ve verimine bağlıdır. Ayrıca, adsorbentler zehirli olmamalıdır, uygun maliyetli, kolay ulaşılabilir ve geri dönüştürülebilir olmalıdır. Doğal malzemeler, tarımsal atıklar ve kalıntılar, endüstriyel yan ürünler ve biyokütle malzemeleri gibi çok sayıda adsorbent, su ve atık suyun saflaştırılması için kullanılmaktadır. Sulu çözümlerden farklı kirlilikleri uzaklaştırmak için en yaygın kullanılan adsorbentler Şekil 1.1.'de listelenmiştir.



**Şekil 1.1.** Sulu çözeltilerden farklı kirlilikleri uzaklaştırmada kullanılan yaygın adsorbentler (Singh vd. 2018)

Tarımsal ürün atık kabukları, biyokütle temelli aktif karbon ve endüstriyel yan ürünler; su ve atık sulardan kirliliklerin uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılmaktadır. Kitosan, adsorpsiyon uygulamalarında kullanılan en önemli malzemelerden biridir. Moleküllerdeki amino ve hidroksil grupları, kitosan ile boyalar, metaller, iyonlar, fenoller, ilaçlar, pestisitler, herbisitler gibi kirlilikler arasındaki birçok adsorpsiyon etkileşimlerine katkı sağlar. Düşük fiyatlı ve yüksek gözenekli doğal kil, suyun saflaştırılması için iyi bir adaydır. Bentonit ve kompozitleri, nanoteknolojinin kullanımıyla nanoadsorbentler olarak kullanılmaktadır. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi karbon temelli malzemeler, sudan organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılması için gelecek vadeden malzemelerdir. Nano boyutta sıfır değerlikli demir malzemeler, sudan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Karbon nanotüpler ve karbon nanofiberler; eşsiz fizikokimyasal, elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı adsorbent, sensör ve katalizör olarak kullanılabilir. Ancak nanomalzemelerin birçok avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Yapısında metal bulunduran organik maddeler, kirliliklerin sudan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmaktadır. Spinel ferrit manyetik malzemeler, boyut şekil ve yüksek yüzey alanından dolayı sulu çözeltilerden kirliliklerin uzaklaştırılması için yeni geliştirilen kompozit metal oksitlerdir. Hidrotermal yöntemle hazırlanan gözenekli kompozitler, kirliliklerin uzaklaştırılması için umut vadeden malzemeler olarak görülmektedir (Singh vd. 2018).

Mezogözenekli malzemeler, geniş yüzey alanı, iyi düzenlenmiş gözenek yapısı ve ayarlanabilir gözenek boyutlarıyla adsorpsiyon ve ayırma teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Egodawatte vd. 2015). Son yıllarda, sudaki toksik bileşiklerin adsorpsiyonunda yüksek performans sağlamak için MCM-41 ve SBA-15 gibi silika esaslı mezogözenekli malzemeler, çeşitli gruplarla fonksiyonlandırılmaktadır; böylece civa gibi metalik katyonlarla veya kromat ve arsenat gibi metalik anyonlarla güçlü bir etkileşim kurulması sağlanmaktadır. Düzenli mezogözenekli silikanın fonksiyonlandırılması için çok çeşitli modifiye etme yöntemleri bulunmaktadır. Örneğin, tiyol fonksiyonlandırma ile malzeme  $Hg^{+2}$  için yüksek kompleksleşme affinitesi sergiler veya amin fonksiyonlandırma ile malzeme  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  için yüksek kompleksleşme affinitesi sergiler. Bu alanda son yıllarda, bir manyetik küre ve mezogözenekli kabuktan oluşan bazı manyetik mezogözenekli mikroküreler hazırlanmaktadır. Hazırlanan bu malzemeler, uygun magnetik alan kullanılarak sulu çözümlerden toksik bileşiklerini uzaklaştırmak için kullanılmaktadır (Chung vd. 2012; Mehdinia vd. 2015).

Mezogözenekli kabuktaki fonksiyonel grupların magnetik küre ile birleşmesi ile kompozit mag-mezogözenekli malzemeler elde edilmektedir. Mezogözenekli silika içerisine magnetik malzemenin birleştirilmesinin amacı, sürekli mıknatıs kullanarak atık sudan katı adsorbanların ayrılmasını sağlamaktır. Ayrıca, demir oksit/ mezogözenekli silika nanokompozitlerde, demirin sulu çözüme geçme durumunun serbest demir oksit nanopartiküllerine oranla azalması beklenmektedir. Magnetik nanopartiküller, analitik sistemlerde, kompozitlerin hazırlanması için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu bakımdan demir oksit nanopartiküllerin mezogözenekli malzeme yapısına birleştirilmesi, magnetik ayırmaya dayalı uygun bir metot sunmaktadır. Böylece mezogözenekli silika ve magnetik nanopartiküllerin avantajlarını birleştiren etkili bir kompozit elde edilmektedir (Egodawatte vd. 2015., Mehdinia vd. 2015). Magnetik mezogözenekli nano-kompozitler, yüksek yüzey alanı, uygun gözenek boyutu ve üniform gözenek boyut dağılımı ile ilgi çeken yeni fonksiyonel malzeme çeşididir (Anbia vd. 2015).

Mezogözenekli silika malzemeler arasında, MCM-41 hekzagonal gözenekler içerir, gözeneklerin (1.5–20 nm) boyutları ayarlanabilir ve geniş hacme sahiptir. Aynı zamanda yüksek yüzey alanına, yüksek yüzey reaktivitesine, modifikasyon kolaylığı ve termal, hidrotermal, kimyasal ve mekanik kararlılığa sahiptir. Bu nedenle adsorplayıcı tabaka olarak fonksiyonlandırılmış bu tür mezogözenekli silikaların geliştirilmesi büyük ilgi görmektedir. Özellikle sulu çözümlerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında MCM-41 yüksek uzaklaştırma oranı ve yüksek seçiliği ile dikkat çekmektedir (Mehdinia vd. 2015).

Bu çalışmada düzenli mezogözenekli malzeme MCM-41, magnetit ( $Fe_3O_4$ ) partikülleri ile birlikte sentezlenmiş ve magnetik mezogözenekli silika (mag-MCM-41) malzeme elde edilmiştir. Elde edilen malzemenin, amin ( $NH_2$ ) grubu ile modifikasyonu sonucu mag-MCM-41- $NH_2$ , tiyol (SH) grubu ile modifikasyonu sonucu mag-MCM-41-SH, diammin (NN) ve demir (III) ( $Fe^{+3}$ ) grupları ile modifikasyonu sonucu mag-MCM-41-NN- $Fe^{+3}$  malzemeleri sentezlenmiştir. Yüksek magnetik özelliğe sahip olan bu malzemelerden mag-MCM-41, mag-MCM-41- $NH_2$  ve mag-MCM-41-SH kullanılarak Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) ağır metal iyonlarının adsorpsiyon ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NN- $Fe^{+3}$  kullanılarak fosfat

anyonunun adsorpsiyon ve kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun ardından, malzemeler bir magnet yardımıyla çözelti ortamından kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Çalışmada seçilen mezogözenekli malzeme ve modifikasyon sonrası elde edilen malzemelerin çözeltideki ağır metalleri ve anyonu adsorplama kapasiteleri ve adsorpsiyon hızları ilk kez belirlenmiştir.

## 2. KAYNAK TARAMASI

### 2.1. Su Kirliliği

Su kirliliği, insanlar tarafından suyun kimyasal yapısını, sıcaklığını veya mikrobiyal bileşimini değiştirecek atık maddelerin suya atılması ve bu durumun insanlar ve diğer organizmalara zarar verecek dereceye ulaşmasıdır (Heath 1995). Su kirliliğine neden olan kaynaklar, iki grupta incelenmektedir:

**Noktasal kaynaklar:** Fabrikalar, kanalizasyon sistemleri, elektrik santralleri, yeraltı kömür ocakları, petrol kuyuları gibi kaynaklardır. Endüstriyel aktivitelerden dolayı her yıl ortalama 300-400 ton ağır metaller, zehirli atıklar, çözenler ve diğer zararlı malzemeler suya karışmaktadır.

**Noktasal olmayan kaynaklar:** Geniş bir alana yayılan ve kontaminasyonu tek bir tahliye noktasına dayandırılmayan kaynaklardır. Metilen mavisi, malahit yeşili, indigo, karmin gibi endüstriyel organik kirlilikler bu duruma yol açabilir (Singh vd. 2018).

#### ❖ Toksik elementler ve iyonların insan sağlığı üzerine etkileri ve sudaki izin verilebilir sınır değerleri

Toksik elementler, iyonlar ve diğer kirleticilerin insan sağlığı üzerine etkileri, WHO, USEPA ve EU gibi uluslararası organizasyonlarla sürekli analiz edilmektedir. Bu toksik elementlerin yüksek konsantrasyonları, insan sağlığı üzerinde birçok olumsuz etkiye neden olmaktadır. Bazı toksik elementler ve iyonların, insan sağlığı üzerine etkileri ve sudaki izin verilebilir sınır değerleri, Çizelge 2.1.'de özetlenmiştir (Singh vd. 2018).

**Çizelge 2.1.** İçme suyundaki bazı toksik elementler ve iyonların insan sağlığına etkileri (Howe vd. 2001; Organization 2011; Zhang vd. 2010)

<b>Toksik elementler/İyonlar</b>	<b>İzin verilen sınır değer (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>İnsan sağlığına etkileri</b>
Arsenik	0,01	Suda çözülmüş halde akut toksisiteye yol açar, yüksek seviyede sindirim sistemi, kalp, damar ve sinir sistemi ile ilgili semptomlar görülür ve ölüme yol açabilir.
Antimon	0,02	Antimon trioksit akciğerler için kanserojendir.
Baryum	0,7	Düşük konsantrasyonda hipertansiyon, kalp hastalıkları ile kan damarları ve sinir tahribatına yol açar.
Kadmiyum	0,003	Yüksek konsantrasyonda böbrek ve karaciğer hasarı, anemi, soluma yoluyla kanserojen ve böbrek atardamarı hipertansiyonuna yol açar.
Klor	5	Kalp hastalıkları ve bunamaya neden olur.
Krom	0,05	Soluma yoluyla kanserojen, akciğer kanseri ve genotoksik etkiye yol açar.
Bakır	2	Orta dereceli konsantrasyonda sindirim sistemi ile ilgili etkiler, daha yüksek konsantrasyonda wilson hastalığı ve diğer hastalıklar ile tat alma problemleri ve karaciğer hasarına yol açar.
Flor	1,5	Yüksek konsantrasyonda iskelet doku, kemik ve diş hasarı, dişlerde flor zehirlenmesi; çok yüksek konsantrasyonda ise iskelet flor zehirlenmesine yol açar.
Kurşun	0,01	Çevresel sinir sistemi ve merkezi sinir sistemi ile kalsiyum ve D vitamini metabolizmasını etkiler. Yüksek konsantrasyonda kanserojendir.

(Devamı Arkada)

Çizelge 2.1'in devamı

Toksik elementler/İyonlar	İzin verilen sınır değer (mg.L <sup>-1</sup> )	İnsan sağlığına etkileri
Mangan	0,4	Yüksek konsantrasyonda içme suyu yoluyla nörolojik problemlere yol açar.
Cıva	0,006	İnorganik cıva bileşikleri böbrek ve sinir sistemi düzenini bozar, ağız yoluyla zehirlenmede kanamalı gastrit ve kolite neden olur.
Nikel	0,07	Nikel bileşikleri ile zehirlenme deri iltihabına yol açar ve kanserojendir.
Selenyum	0,01	Yüksek konsantrasyonda maruz kalmak tırnak, saç ve karaciğer için toksiktir.
Uranyum	0,015	Böbrek iltihabına yol açar, kronik etkisi ya da kanserojen doğası ile ilgili daha az bilgiye ulaşılabilmektedir.
Nitrit	3	Nitritin methemoglobinemi formu methemoglobin oluşturmak için hemoglobin ile reaksiyona girer, bu durum oksijen taşınmasını engeller. Yüksek seviyede methemoglobin; siyanoz, mavi bebek sendromuna yol açar.
Nitrat	50	Yüksek nitrat konsantrasyonu bebek, hamile kadın ve çocuklar için toksiktir ve tiroit bezini etkiler.
Sülfat	250	Sınır değerinin üzerinde tat bozukluğuna yol açar ve yüksek seviyede müşil etkisi gösterir.
Fosfat	0,5-1	Su kalitesini bozar, sucul türlerin nüfusunu azaltır, su kıtlığını hızlandırır.



Toksik elementler ve iyonların genel olarak çevre ve canlılar üzerindeki etkileri şu şekildedir:

**Ağır metaller:** Önemli çevresel kirliliklerdir ve toksik etkileri ekolojik, evrimsel, besinsel ve çevresel sebepler için artmakta olan önemli bir problemdir. Ağır metal terimi ile, düşük yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonda bile zehirli veya öldürücü herhangi bir metal elementi kastedilmektedir. Genellikle atomik yoğunluğu 4 g/cm<sup>3</sup>'den büyük olan veya yoğunluğu sudan 5 kez veya daha fazla büyük olan metallerdir. Fakat ağır metallerin kimyasal özellikleri yoğunluklarına göre çok daha etkileyicidir. Ağır metaller; kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), cıva (Hg), arsenik (As), gümüş (Ag), çinko (Zn) ve platin grup elementleri (rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum ve platin) metalleri içerir. Ağır metaller, çoğunlukla taş oluşumlarında dağınık halde bulunurlar. Ağır metaller dünyanın kabuğunda meydana gelir; böylece topraktaki doğal oluşumu ayrışma durumunun bir ürünüdür. Endüstrileşme ve kentleşme, biyosferdeki ağır metallerin antropojenik (insan kaynaklı) oluşumunu artırır. Ağır metaller toprak ve su ekositeminde daha fazla; atmosferde partikül ve buhar olarak ise daha az rastlanır. Ağır metallerin bazıları (Fe, Cu ve Zn) bitkiler ve hayvanlar için gereklidir. Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Ni and Co gibi metaller, bitkiler için gerekli mikrobiosinlerdir, fakat bunların bitkilere ihtiyacından fazla verilmesi toksik etkiye yol açmaktadır. Bu elementlere çevrede eser veya ultra eser miktarda bulunduğundan eser elementler de denilmektedir. Bitki ve hayvanlar için gerekli ağır metaller, biyokimyasal ve fizyolojik fonksiyonlar üstlenir. Gerekli ağır metallerin iki büyük işlevi: redoks reaksiyonlarına kısmen katılımı ve bir çok enzimin tamamlayıcı kısmı olarak direkt katılımıdır. Gerekli olmayan eser elementler ise Hg, Ag, Pb gibi yüksek toksisiteye sahip elementlerdir. Bu ağır metallerin bazıları biyobirikimlidir; yani ne çevrede bozular ne de kolayca metabolize edilir. Bitkilerin kökleri ağır metal iyonları ile ilk temas eden alandır. Sucul sistemlerde ise bitkilerin tüm bölümleri bu metallere maruz kalır. Çevremizde; doğal kaynaklar, tarımsal kaynaklar, endüstriyel kaynaklar, ev atıkları, atmosferik kaynaklar ve diğer kaynaklar gibi ağır metallerin farklı kaynakları bulunmaktadır. Ağır metaller farklı kaynaklardan atmosfere karıştıktan sonra çökme ile önce toprağa, sonra yüzeysel sularına ardından yer altı sularına karışmaktadır. (Nagajyoti vd. 2010; Seven vd. 2018)

**Asit yağmurları:** Problemlerin genellikle; atmosferde yer alan kükürt, azot ve diğer bileşenlerin su ile sürüklenmesinden kaynaklandığına inanılır. Bu oksitlerin oluşum kaynakları; kömür yakıtlı enerji santralleri, dökümcüler (SO<sub>2</sub> açığa çıkar) ve motorlu araç egzozları (NO<sub>x</sub> açığa çıkar)dır. Bu oksitler diğer kimyasallarla reaksiyona girerek korozif maddeler üretebilirler. Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); gök gürültülü sağanaklar sırasında suyun varlığında azotun oksitlenmesiyle oluşur. Oluşan nitrik asitin küçük bir miktarı, normal yağmur suyunun asitliğinden sorumludur. Kömür özellikle sülfür açısından zengindir, kömür yandığında bileşenleri oksitlenir. Kükürtün SO<sub>2</sub>'ye oksidasyonu doğrudan alev içinde gerçekleşir, böylece oluşan SO<sub>2</sub> atmosfere salınır. Oluşan SO<sub>2</sub> hafif rüzgarlarla yavaşça SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>'ye oksitlenir. Atmosferin oksitleyici özelliği SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>'nin sülfat (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>)'a dönüşümünde önemli rol oynar. Asit yağmurları sulak alanları asidik yapar. Nehirler ve göller, toprak ve bitkilere göre asiti tamponlama olasılığı daha az olduğundan daha fazla asitlenme belirtileri gösterir. Fitoplanktonlar, hem karada hem de suda yaşayanlar (amfibiler), omurgasızlar veya balık faunası olan sucul ekosistemin tüm bileşenleri asit yağmurlarından etkilenmektedir. Fitoplankton, zooplankton ve tüm

balık türleri; asidik pH'larda suda kritik seviyenin altına düşmektedir. Beyaz yosunlar ile lifli algler ise asidik pH'larda hızla büyümektedirler. Bunlar göl zemininde koyu bir katman oluşturarak oksijeni kapatır ve çöplerin çürümelerini yavaşlatırlar. Asitlenmenin beslenme ağı etrafında etkisi şöyle görülür; deniz dibindeki canlıların sayısındaki azalma sinek, sivrisinek ve kelebeklerin sayılarında düşüşe sebep olur (Singh ve Agrawal 2008).

**Tarım suları ve kanalizasyon atıkları:** Atıkların işlenmeden nehir, göl ve denizlere boşaltılması sonucu sularda fosforun aşırı birikmesi ötrifikasyona yol açmaktadır. Fosfor tüm canlılarda DNA, RNA ve ATP için gerekli olan bir mineraldir; bu nedenle çoğu sucul ve karasal ekosistemdeki anahtar besin maddelerinden biridir. Fakat, ötrifikasyon, fitoplanktonların aşırı büyümesine neden olur ve böylece; su kalitesini bozar, sucul türlerin sayısını azaltır, su kıtlığını hızlandırır. Ötrifikasyon oluşumundan kaçınmak ve suyun biyolojik kararlılığını sağlamak için fosfor konsantrasyonu belli bir seviyede tutulmalıdır. Örneğin U.S Çevre Koruma Ajansı tarafından akarsu, göl ve nehirlerde fosfor konsantrasyonu seviyesi  $< 0.02$  mg P /L şeklinde belirlenmiştir. Çin tarafından atık su boşaltımında fosfor konsantrasyonu seviyesinin  $< 0.5$  mg P /L olması gerektiği belirtilmiştir (Huang 2017; Chen vd. 2019).

### 2.1.1. Tez çalışmasında kullanılan ağır metaller ve anyon hakkında bilgi

#### a) Bakır:

Bakır, hem bitkiler için gerekli bir besin olan hem de içme suyu kirliliğine yol açan elektrik ve ısı iletkenliği yüksek, çekilebilir ve dövülebilir özellik gösteren yaygın kullanılan bir metaldir. Bakır, bitkilerde büyümeyi sağlayan ve klorofil oluşumunda görev alan bir besindir. Kağıt endüstrisi, gübre sanayi, demir-çelik sanayi ve termik santraller, sektörel bazda bakır kirliliğinin kaynağıdır. Boru, vana ve tesisatların yapımında kullanılan alaşım ve kaplamalarda yer almaktadır. Bakır sülfat pentahidrat (göztaşı) alglerin kontrol edilmesi için yüzey sularına eklenmektedir. İçme sularındaki bakır konsantrasyonları, tesisat içinde bakırın sık sık korozyona uğraması ile birlikte büyük oranda değişmektedir. Saflaştırılmış sulardaki bakır konsantrasyonu, özellikle asidik pH'a sahip sistemlerde veya alkali pH'a sahip yüksek karbonat içeren sulu sistemlerde dağıtım sırasında genellikle artmaktadır (Mudhoo vd. 2012; Seven vd. 2018).

Bakır iyonlarının varlığı, ciddi toksik etkilere yol açar ve bu genellikle beyin, cilt, karaciğer ve pankreasta birikim olarak bilinir. Bakır toksisitesi; iştahsızlık, migren ağrıları, alerji, hiperaktivite ve öğrenme bozuklukları gibi birçok sağlık problemlerine yol açmaktadır. Dünya sağlık örgütü tarafından içme sularında izin verilen sınır değer  $2$  mg/L ( $2000$   $\mu$ g/L)'dir. Suda  $2,5$  mg/L derişimin üzerindeki bakır seviyesi, acı bir tat oluşumuna yol açar. Daha yüksek seviyede ise suyun renginde değişiklik olmaktadır (Mudhoo vd. 2012; Organization 2011).

2004 yılında Basci vd. tarafından buğday kabuklarının bakır (II) iyonlarını adsorplama kapasitesi çalışılmıştır. Bakırın buğday kabukları üzerine maksimum biyosorpsiyonu, pH 5'te  $10.84$  mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g buğday kabuğu olarak belirlenmiş ve buğday kabuklarının adsorpsiyon için uygun bir biyosorbent olabileceği düşünülmüştür (Mudhoo vd. 2012).

**b) Nikel:**

Nikel, çeşitli mineral formlarında yer alan ve doğal olarak bulunan, parlak beyaz, sert, ferromanyetik bir metaldir. Canlı organizmalar için gerekli olan bir mikrobesein kaynağıdır, hayvanların sağlıklı olması için gerekli olan üreaz enziminin bir bileşimidir (Nagajyoti vd. 2010; Mudhoo vd. 2012). Genellikle paslanmaz çelik ve nikel alaşımlarının üretiminde kullanılmaktadır (Organization 2011). Kağıt endüstrisi, gübre sanayi, demir-çelik sanayi ve termik santraller sektörel bazda nikel kirliliğinin kaynağıdır (Seven vd. 2018). En fazla nikel maruziyeti yiyecekler yoluyla olmaktadır; su genellikle nikel alımına düşük bir katkı sağlar. Fakat ağır metal kirliliğinin olduğu yerde yeraltı sularında bulunan nikel hareketi, kaynaklarda dayanıklı olmayan malzeme kullanımı, nikel kaplı malzemelerle suyun temas etmesi ile suda önemli ölçüde nikel kirliliği oluşabilir. Dünya sağlık örgütü tarafından içme sularında sınır değeri 0,07 mg/L'dir. İçme sularında normalde görülen değeri 0,02 mg/L iken bu değeri musluklar ve tesisattan kaynaklı 1 mg/L'ye ulaşabilir (Organization 2011).

Nikel adsorpsiyonunda, suda çözünür form nikelin adsorplanması için daha uygun ortam oluşturmaktadır. Asetat, klorür, sülfat ve nitrat gibi birçok nikel tuzları suda çözünür; karbonat ve hidroksit tuzlarının ise sudaki çözünürlüğü çok azdır; sülfür, disülfür ve oksitleri ise suda çözünmez. Nikelin insanlara toksik etkisi; solunum sistemi, kalp ve damar sistemleri, sindirim sistemi, kas-iskelet sistemi ve karaciğer, böbrek, deri, göz, immunolojik, gelişimsel, nörolojik, üreme sistemleri üzerinde görülebilmektedir.

Nikel için bazı biyosorbentlerin biyosorpsiyon kapasitesi incelendiğinde diğer geçiş metallere göre düşük değerler elde edilmiştir. 2008 yılında Özer vd. tarafından, *Enteromorpha prolifera* su yosunu üzerine  $Ni^{+2}$ 'nin biyosorpsiyonu incelendiğinde biyosorpsiyon kapasitesi 36,8 mg/g olarak belirlenmiştir (WHO 2005; Mudhoo vd. 2012)

**c) Kadmiyum:**

Kadmiyum, canlı organizmalar için gerekli olmadığı düşünülen en toksik ağır metallere biridir. Kimyasal olarak çinko metaline benzer ve sülfürlü cevherlerde çinko ve kurşun ile birlikte doğal olarak oluşur. Kadmiyum kirliliği bitkiler üzerinde ciddi olumsuz etkilere sebep olmaktadır (Mudhoo vd. 2012; WHO-Cd 2004). Kadmiyum bileşikleri, pillerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Petrokimya ve klor-alkali üretimi, gübre sanayi, demir-çelik sanayi ve termik santraller sektörel bazda kadmiyum kirliliğinin kaynağıdır (Seven vd. 2018). İçme sularındaki kontaminasyon; çinko kaplamalı boru, lehim ve diğer metal tesisat parçalarında oluşan safsızlıklar yoluyla oluşabilir. Yiyecekler kadmiyum metaline günlük maruziyetin ana kaynağını oluşturur. Sigara içmek, kadmiyuma daha fazla maruz kalmaya sebep olmaktadır (Organization 2011).

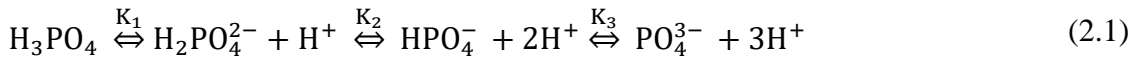
Yaygın olarak kullanılan kadmiyum, düşük dozda bile aşırı toksiktir; böbrek hasarı, yüksek kan basıncı, kırmızı kan hücrelerinin yıkımı gibi hastalıklardan sorumlu temel ağır metallere biridir. İnsanlar tarafından yutulduğunda mide içine alındığında hemen atılamaz, uzun bir yarılanma ömrüne sahiptir. Atıksulardaki kadmiyum; çözünür, çözünmez, inorganik, metal organik, indirgenmiş, yükseltgenmiş, metal içermeyen,

çöktürülmüş, adsorplanmış ve kompleks oluşturmuş gibi birçok farklı formda bulunabilmektedir. Dünya sağlık örgütü tarafından içme sularında izin verilen sınır değeri 0.003 mg/L (3 µg/L)'dir. Çalışmalar, kadmiyum taşıyan akarsuların temizlenmesi için geliştirilen yeni tekniklerin umut vadecici olduğunu göstermektedir (Organization 2011; Mudhoo vd. 2012).

#### d) Fosfat:

Fosfor, yer kabuğunda en bol bulunan onbirinci elementtir ve tüm canlı organizmalar için gereklidir. Jeosferdeki ortalama konsantrasyonu, % 0,1 (w/w) olarak tahmin edilmektedir. Jeosferde hemen hemen sadece fosfat olarak 'PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>' iyon şekli ile bulunur. Fosfat, fosforun oksoanyonlarını içeren bir malzemedir. Fosfatın kimyası ve özellikleri kil ve zeolit gibi katı silikatlara benzemektedir. Fosfatlar genellikle içerdiği anyona bağlı olarak şu şekilde sınıflandırılır: ortofosfat, difosfat, polifosfat ve ultrafosfat. Fosfatın düşük oksidasyon basamağına sahip fosfit (HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) gibi oksoanyonları da bulunmaktadır.

Ortofosfat, en yaygın fosfor oksoanyonudur ve kısaca fosfat (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) olarak da bilinir. Ortofosfatlar, izole fosfat dörtyüzlüleri içerir; fakat bu gruplar P-O-P köprüleri ile de bağlanabilir. Dört oksijen atomunun tümü ortofosfat içindeki katyonlara koordinelidir, bu durum güçlü bir bağlanma ve geniş bir yapıya yol açar. Asit ortofosfat anyonları, hidrojen fosfat (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ve dihidrojen fosfat (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) şeklinde birçok malzemede bulunmaktadır. Hemen hemen her metalik element ortofosfat anyonu ile bağ oluşturmaktadır (Attfield 2001; Joshi 2014). Ortofosfatın pH'a bağlı değişimi (2.1)'deki denklemlerle verilmiştir (Zhang vd. 2011a).



$$(\text{p}K_1=2,15, \text{p}K_2=7,20, \text{p}K_3=12,33)$$

Yeryüzünde fosfor, apatit [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (F, Cl, OH)] ve vivianit [Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O] içeren birkaç mineralin birleşimiyle oluşmuştur. Topraktaki fosforun büyük bir kısmı toprak partikülleri tarafından tutulmuş ya da toprak organik malzemesine katılmıştır. Fosforun bağlanması ya da salınımı, topraktaki çevresel etkilere bağlı olarak ya sorplama-desorplama ya da çökme-çözülme reaksiyonları ile kontrol edilmektedir. Zemin suyundaki ortofosfatın farklı türlerinin dağılımı pH'a bağlıdır. Fosforun çözünürlüğü, asidik şartlarda demir ve alüminyum metalinin, bazik şartlarda kalsiyum metalinin ortama ilavesiyle belirlenmektedir; bu metal iyonlarının her biri suda çözünmeyen fosfat tuzu oluşturarak çökmektedir. (Joshi 2014).

Fazla miktarda kullanılan fosfat, son aşamada sulandırılmış atık şeklinde çevre suyuna ulaşmakta ve su kirliliğine yol açmaktadır. Atık içerisinden boşaltılan fosfatın toplanması ve çevre suyuna karışmadan önce tahliye edilmesi çok önemlidir. Çünkü fosfor, göllerdeki ötrifikasyonun temel sorumlusu olarak bilinmektedir. Ötrifikasyon besin zenginleştirme yöntemini tanımlamak için kullanılan bir terimdir; burada su besince fakir bir durumdan (oligotrofik) besince zengin bir duruma (ötrofik) dönüşür. Bu durum alglerin büyümesini hızlandırarak suda yaşayan organizmaların dengesini ve ilgili suyun kalitesini bozucu bir etkiye sebep olur. Alg konsantrasyonu ve göllerin trofik (beslenimsel) durumu sudaki fosfor seviyesi ile yakından ilgilidir.

Fosfor, sıklıkla kullanılan bir gübre kaynağıdır. Fosfat kullanım oranı gitgide arttığından yakın bir gelecekte fosfatın tükenme ihtimali olan kaynaklardan biri olacağı düşünülmektedir. Fosfatın sudan uzaklaştırılması ve geri kazanımı için birçok yöntem ileri sürülmektedir. Koagülasyon, çöktürme ve biyolojik yöntemler; endüstriyel seviyede fosfatın uzaklaştırılması için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İleri düzey araştırmalar sonucunda, fosfat için yüksek seçicilik ve uzaklaştırma kapasitesine sahip adsorbentlerin geliştirilmesi ile adsorpsiyon yönteminin daha yararlı ve ekonomik bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür (Pasarín 2012).

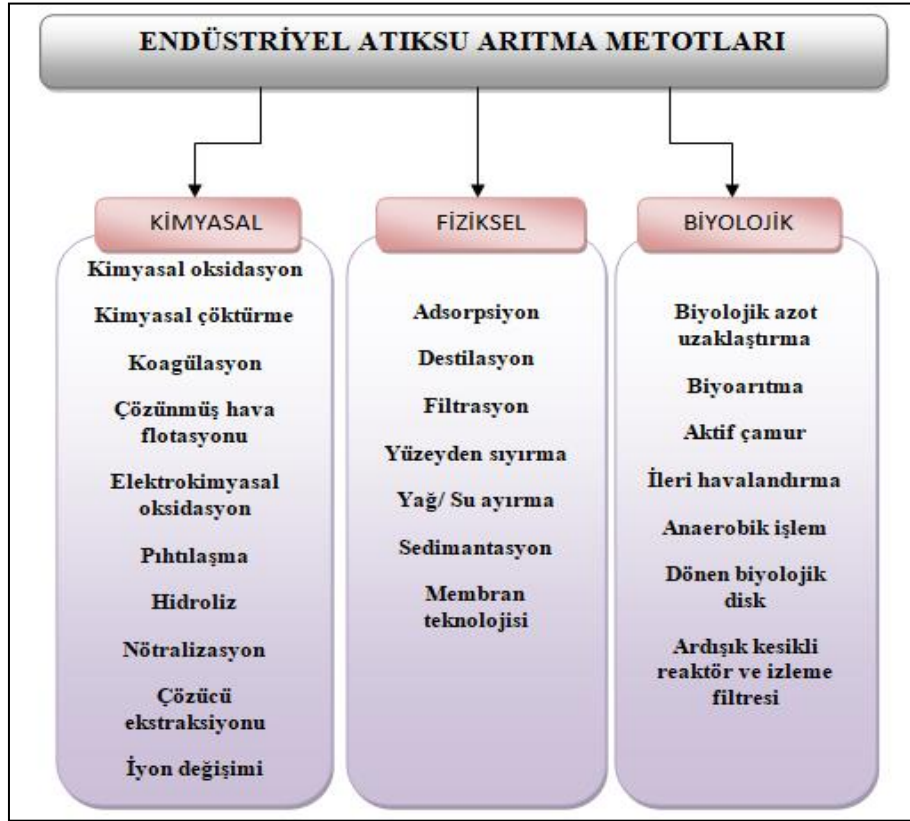
## 2.2. Su Arıtımı

Su, hayatımızı sürdürmemiz için gerekli olan ve aynı zamanda yeterli, güvenli ve kolay erişilebilir olarak her zaman herkes için mevcut bulunması gereken bir kaynaktır. Güvenli içme suyuna erişimin geliştirilmesi, sağlık için önemli yararlar sağlar. Suyla bulaşan hastalıklarda en büyük risk, özellikle sağlığa zararlı bölgelerde yaşayan zayıf ve yaşlı insanlar ile bebekler ve küçük çocuklardadır. Bu durumda insanlar suyla bulaşan patojenlere karşı korunmak için içme sularını kaynatmak gibi önlemler almaktadırlar (Organization 2011).

İçme suyunda kimyasal kontaminasyonun, çoğu kez mikrobiyal kontaminasyona göre önceliği daha düşüktür. Çünkü kimyasal kontaminasyondan kaynaklı kötü hastalıklar, genellikle uzun dönem maruziyetle ilişkilendirilirken mikrobiyal kontaminasyonların etkileri çoğunlukla anidir. Bununla beraber su kaynağındaki kimyasallar ciddi problemlere yol açabilir.

Son yıllarda kimyasalların yer altı sularındaki varlığı bir çok ülkede geniş çapta maruziyete ve ciddi sağlık etkilerine sebep olmaktadır. Ayrıca dünya genelinde endüstriyel gelişmeler sonucu atık boşaltımları ve su kaynaklarından kontamine olmuş yerleşim yerleri örnekleri bulunmaktadır. Bu yüzden, içme suyunun güvenliği için gelişen risk yönetim stratejilerinde kimyasal kontaminasyonun hesaba katılmasına ihtiyaç vardır (Thompson vd. 2007).

Endüstriyel atıksulardan kirliliklerin uzaklaştırılması için birçok saflaştırma yöntemi kullanılmaktadır. Su saflaştırmada kullanılan farklı metotlar Şekil 2.1.'de verilmiştir (Singh vd. 2018).



**Şekil 2.1.** Su arıtma metotları

Günümüzde suya boşaltılan kirliliklerin oranı gitgide arttığından atıksuların saflaştırılmasında bir çok yöntem geliştirilmektedir. Fakat bu teknolojilerin çoğu, etkili bir şekilde su kirliliğinin üstesinden gelme yeteneğine sahip değildir. Geleneksel su saflaştırma yöntemlerinde görülen büyük tehdit ve engeller şunlardır:

- i) Ultraviyole ile saflaştırma pahalıdır ve ağır metalleri uzaklaştırmada etkili değildir.
- ii) Destilasyon, büyük miktarda enerji ve su gerektirir, arkada birçok kirlilik bırakmaktadır.
- iii) Koagülasyon, kompleks bir yöntemdir ve verimli değildir.
- iv) Biyolojik uygulamalarda, çalışılan mikroorganizmalar çevresel faktörlere duyarlıdır. Aynı zamanda bu yöntemler pahalı ve zaman alıcıdır.
- v) Nanofiltrasyon, yüksek enerji maliyeti içermekte ve ön çalışma gerektirmektedir. Aynı zamanda bu yöntem, membran kirliliği oluşturmaktadır ve sınırlı kullanımı vardır.
- vi) Ultrafiltrasyon, çözünmüş inorganiklerin uzaklaştırılması zordur. Aynı zamanda yüksek enerji maliyeti içerir ve temizliği zordur.
- vii) Mikrofiltrasyon, düzenli temizlik gerektirir. Bu yöntem ile nitratlar, florürler, metaller, uçucu organik bileşikler ile renk, tat ve koku veren maddelerin uzaklaştırılması zordur (Singh vd. 2018).

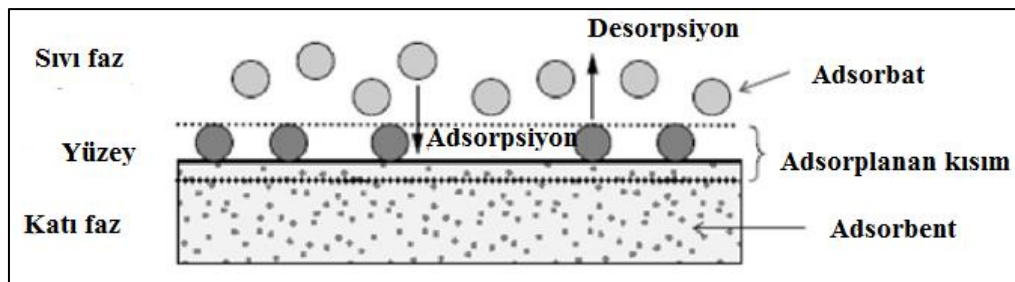
Atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması, yaygın bir endüstriyel araştırma konusudur. Endüstriyel atıklardan toksik ağır metallerin uzaklaştırılması için

yaygın kullanılan teknikler; kimyasal çöktürme, kompleksleştirme, iyon değişimi, evaporasyon, elektrokaplama, sıvı-sıvı ekstraksiyon, membran ayırma, ileri oksidasyon prosesi, elektroliz, ters osmoz ve biyolojik uygulamalardır. Fakat bu metotlar, özellikle atık sularda düşük konsantrasyonlarda ağır metal bulunması durumunda etkisiz ve pahalı olabilir. Adsorpsiyon, atıksulardan toksik ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan en yaygın, ekonomik ve etkili yöntemlerden biridir. Bu metodun en büyük avantajı, metallerin kolayca geri kazanımı ve adsorbentın yeniden kullanımının mümkün olmasıdır (Benhamou vd. 2009; Laus ve De Fávère 2011).

Sulardan fosfatın uzaklaştırılması da son yıllarda önemli bir araştırma alanı olmuştur. Şu ana kadar, temelde biyolojik, fiziksel ve kimyasal uygulamalar içeren bir dizi metot geliştirilmiştir. Geleneksel aktif çamur yöntemi gibi biyolojik yöntemler, fosfatın uzaklaştırılmasında neredeyse %100 etkilidir; fakat eser seviyede fosfat için oldukça az etkilidir. Ayrıca biyolojik metotların uygulanması sırasında özel bakım ve sürekli kontrol gereklidir. Kireç, şap, demir tuzları kullanılarak uygulanan kimyasal yöntemler fosfatın uzaklaştırılmasında büyük oranda etkilidir; fakat atık su nötralizasyonu ve çamurun uzaklaştırılmasında zorluk yaşanmaktadır. Ters osmoz ve elektrodializ gibi fiziksel yöntemler ise ya çok pahalı ya da uzaklaştırmada yetersiz kalan yöntemlerdir. Tüm bahsedilen metotlarla karşılaştırıldığında adsorpsiyon metodu, fosfat uzaklaştırılmasında umut vadeden bir metottur. Bu metot özellikle düşük fosfat konsantrasyonlarında hızlı adsorpsiyon oranı ve yüksek uzaklaştırma verimi gibi avantajlara sahiptir. Adsorpsiyon yöntemi, fosfatın sadece uzaklaştırılmasında değil geri dönüşümünde de etkili bir şekilde kullanılabilir (Huang vd. 2017).

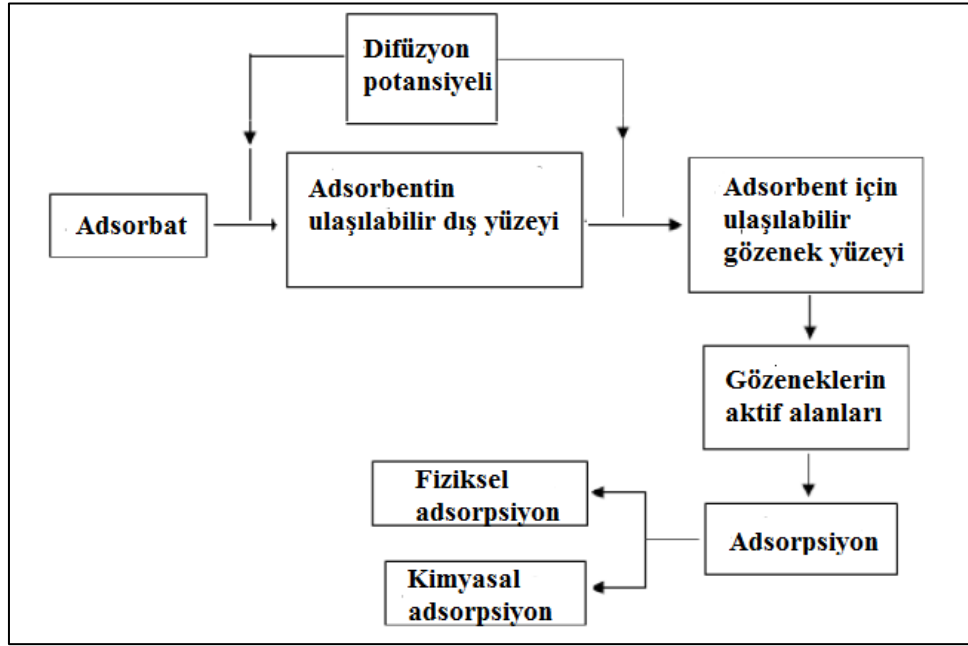
### 2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon çevre iyileştirmede yani kontamine olmuş ortamdan kirlilikleri uzaklaştırmada kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir (Qiu vd. 2009). Adsorpsiyon yöntemi, bir katı ya da sıvı yüzey (adsorbent) üzerinde bir gaz ya da sıvı çözünenin (adsorbat) moleküller ya da atomik film oluşturarak birikmesi ile oluşur. Yüzeyde toplanmış olan maddeye adsorbat adı verilir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeydeki malzemeye de adsorbent adı verilir. Adsorpsiyon yönteminin temel terimleri Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Adsorpsiyon yönteminin temel terimleri

Sıvı fazdaki molekül veya iyonların katı faz üzerine adsorpsiyonu ile ortamdan uzaklaştırılması; su saflaştırma işleminde kullanılan verimli bir yöntem olarak gösterilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi, Şekil 2.3.’teki basamaklarla ilerlemektedir.



**Şekil 2.3.** Adsorpsiyon yönteminin basamakları

Adsorpsiyon; ortam sıcaklığına, adsorbatın türüne ve ortamdaki konsantrasyonuna, adsorbent türüne ve yüzey genişliğine bağlıdır. Adsorplanan maddeler, adsorbent türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanır. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Örneğin, kromatografi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır, bir çok organik ve anorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır. Genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların, adsorbent olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulması ise seçimli adsorpsiyonun diğer kullanım alanıdır (Yıldız 2006).

### 2.3.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimlerin türüne bağlı olarak adsorpsiyon ikiye ayrılır: Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon (Singh vd. 2018).

**a) Fiziksel adsorpsiyon:** Aynı zamanda fizisorpsiyon olarak da bilinir. Adsorbent yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasında sadece Vander der Waals etkileşimlerine dayanan bağlanmadır, genellikle uzun mesafede London dağılım gücünü ve kısa mesafede moleküller arası itmeleri içerir. Bu güçlerin birleşimi spesifik olmayan moleküler etkileşimleri ortaya çıkarır. Spesifik etkileşimler ise polar moleküller, iyon ya da polar moleküller ile etkileşime girdiğinde oluşmaktadır, fakat kimyasal bağ olmadığı sürece yöntemden fizisorpsiyon diye bahsedilmektedir (Thommes 2010). Fiziksel adsorpsiyon, elektron paylaşımı ya da transferini içermediğinden etkileşen türlerin yapıları korunmaktadır. Bu etkileşimler tamamen tersinirdir, aynı sıcaklıkta desorpsiyona izin verir; fakat difüzyon etkisinden dolayı işlem yavaş olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun yeri spesifik değildir; adsorbe edilen moleküller tüm yüzeyi kaplamak için özgürdür. Bu durum katı adsorbentlerin yüzey alanı ölçümlerine olanak verir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısına göre daha düşüktür. Genellikle, 2 kcal/mol ile 10 kcal/mol aralığında görülmektedir. Fakat adsorpsiyon ısısı, belirleyici



bir kriter değildir. Çok dar gözenekli adsorbentler üzerine fiziksel adsorpsiyon için üst sınır değer, 20 kcal/mol'den daha yüksek olabilir (Faust ve Aly 1987). Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır, yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli ölçüde azaltır. Van der Waals kuvvetleri, sıvılaşmayı meydana getiren kuvvetlerle aynı olduğundan gaz haldeki adsorplanan maddenin kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda adsorpsiyon meydana gelmez. Gazların adsorpsiyonu, gazın kısmi basıncına bağlıdır ve basınç arttıkça adsorpsiyon artmaktadır (Yıldız 2006).

**b) Kimyasal adsorpsiyon:** Aynı zamanda kemisorpsiyon olarak da bilinir. Özellikle, adsorbent yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasında kimyasal bağ oluşumunu içerir ve tersinmezdir. Kemisorpsiyonun yeri spesifiktir, adsorplanan moleküller spesifik alanlarda sabitlenir. Kemisorpsiyonun ısısı yaklaşık 20 kcal/mol ile 100 kcal/mol aralığındadır. Kimyasal adsorpsiyon esasında, kimyasal bağların değerine yaklaşarak yüksek adsorpsiyon ısısına yol açan büyük etkileşim potansiyelleri ile karakterize edilir. Bu gerçek, elektron spin rezonans, manyetik duyarlılık ölçümleri ve diğer spektroskopik ölçümlerle ilişkilendirilir ve bu durumda; kemisorpsiyonun elektron transferini ve adsorbat ile katı yüzey arasındaki doğru kimyasal bağ oluşumunu içerdiği doğrulanabilmektedir. Çünkü kemisorpsiyonda kimyasal bağlar genellikle yüksek sıcaklıklarda oluşur ve bu durum aktivasyon enerjisi ile ilgilidir. Adsorplanan moleküller, spesifik alanlara yerleştiğinden yüzeyden göç etmek için serbest halde değildirler (Faust ve Aly 1987).

### 2.3.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon, bulk (yığın) malzemenin ayırma ve saflaştırma uygulamalarında gittikçe artan bir kullanıma sahiptir. Adsorpsiyon yönteminin merkezindeki adsorbent genellikle gözenekli bir katı ortamdır. Gözenekli katının kullanımı ile elde edilen yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi gibi özellikler sayesinde, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması sağlanmaktadır. Fakat fazla gözenekli ortamda genellikle gözenek küçük olur; bu durumda, adsorbat molekülleri adsorbent'in iç yüzey alanı ve gözenek hacmine doğru yol alırken difüzyon direnci ile karşı karşıya kalır. Bu durumda, adsorpsiyon kapasitesi, dengenin etki alanı içinde; difüzyon direnci ise kinetiğin etki alanı içinde değerlendirilir. Bu nedenle adsorpsiyon yönteminin anlaşılabilmesi için denge ve kinetik unsurlarının iyi anlaşılması gerekmektedir (Do 1998).

Adsorpsiyon dengesi, adsorbat fazının adsorbent ile uzun süre temas etmesiyle kurulmaktadır. Dengeye belirlenen adsorpsiyon kapasitesinin yanısıra verilen adsorbent'in kinetik performansı da çalışmalarda büyük önem taşımaktadır. Kinetik analiz yöntemiyle, adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için kalan zaman belirlenerek çözünenin tutulma hızı tahmin edilebilmektedir. Adsorpsiyon kinetik prosesini geliştirmek için adsorpsiyon reaksiyon modelleri yaygın bir şekilde geliştirilmektedir (Qiu vd. 2009).

Adsorbent üzerine toksik elementler ve kirliliklerin adsorpsiyon hızını belirlemek için çeşitli kinetik modeller önerilmektedir (Singh vd. 2018). Kinetik modeller; adsorbent'in yüzey özellikleri, çözünen derişimi ve akışından etkilenmektedir. Psödo-birinci mertebe, Psödo-ikinci mertebe ve Elovich modelleri, adsorbent-adsorbat etkileşimlerini açıklayan kinetik modellerden bazılarıdır. Psödo-birinci mertebe ve

Psödo-ikinci merteye modelleri, hemen hemen her adsorpsiyon yönteminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Herhangi bir modelin kullanıma uygunluğu, hata seviyesi-korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ile bulunabilir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmak için doğrusal şekiller kullanılmaktadır. Pseudo-ikinci mertebenin doğrusal şekli, son yıllarda Pseudo-birinci merteye modeline göre daha çok tercih edilmektedir (William Kajjumba vd. 2018). Bu çalışmada kinetik veriler, Psödo-birinci merteye, Psödo-ikinci merteye ve Elovich modelleri kullanılarak analiz edilmiştir.

### 2.3.2.1. Psödo-birinci merteye kinetik modeli

Lagergren 1898'de, katı-sıvı faz adsorpsiyonun kinetik yöntemini tanımlamak için birinci derece hız eşitliğini önermiştir. Bu model, adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak adsorpsiyon hızını veren en eski model olarak bilinmektedir. Psödo-birinci merteye kinetik model eşitliği, Eşitlik 2.2'de verilmiştir (Lagergren 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.2)$$

Burada  $q_e$  ve  $q_t$  ( $mg.g^{-1}$ ) sırasıyla denge ve t anındaki adsorpsiyon kapasitesidir ve  $k_1$  ( $dk^{-1}$ ) kinetik model için Psödo-birinci merteye hız sabitidir. Bu eşitliğin  $t = 0$ 'da  $q = 0$  ve  $t = t'$ 'de  $q = t$  sınır koşulları uygulanarak integrali alındığında, Eşitlik 2.3'teki gibi doğrusal eşitlik formu elde edilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3 kullanılarak deneysel verilerle  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı çizilen t grafiğinde, doğrunun eğiminden  $k_1$  ve kayımından  $q_e$  değeri belirlenebilir (Kobya vd. 2002; Qiu vd. 2009).

### 2.3.2.2. Psödo-ikinci merteye kinetik modeli

Ho 1995 yılında, turba üzerine iki değerlikli metal iyonlarının adsorpsiyon kinetiğini tanımlamıştır ve adsorpsiyonun ikinci mertebeden olabileceğini varsaymıştır. Adsorpsiyon hızının, t zamanında ve denge anında adsorplanan turba üzerindeki iki değerlikli metal iyonlarının miktarına bağlı olduğunu belirtmiştir (Ho ve McKay 1998; Qiu vd. 2009).

Psödo-ikinci merteye kinetik model, çözünenin adsorpsiyon hızının adsorbent üzerindeki ulaşılabilir alanlarla orantılı olduğunu kabul etmektedir. Buna göre reaksiyon hızı adsorbent yüzeyindeki çözünen miktarı ile orantılıdır, itme kuvveti ( $q_e - q_t$ ) ise adsorbent üzerindeki ulaşılabilen aktif alanların sayısı ile orantılıdır. Eşitlik 2.4, Psödo-ikinci merteye kinetik modelinin eğrisel formunu göstermektedir (William Kajjumba vd. 2018).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

Burada  $q_e$  ve  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) sırasıyla denge ve  $t$  anındaki adsorpsiyon kapasitesidir ve  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ ) kinetik model için Psödo-ikinci mertebe hız sabitidir. Bu eşitliğin  $t = 0$ 'da  $q = 0$  ve  $t = t'$ 'de  $q = t$  sınır koşulları uygulanarak integrali alındığında, Eşitlik 2.5'teki gibi doğrusal eşitlik formu elde edilmiştir.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5 yeniden düzenlenerek Eşitlik 2.6 elde edilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6 kullanılarak deneysel verilerle  $t/q_t$ 'ye karşı çizilen  $t$  grafiğinde, doğrunun eğiminden  $q_e$  ve kayımından  $k_2$  değeri belirlenebilir (Koby vd. 2002; William Kajjumba vd. 2018).

### 2.3.2.3. Elovich modeli

Zeldowitsch 1934 yılında, mangandioksit ( $\text{MnO}_2$ ) üzerine karbon monoksitin adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan Elovich eşitliği adı verilen bir kinetik eşitlik belirlemiştir. Elovich modeli, çözünenin adsorpsiyon hızının adsorplanan çözünen miktarı artışı ile üssel olarak azaldığını ifade etmektedir ve Eşitlik 2.7'de görüldüğü gibi verilmektedir (Zeldowitsch 1934, Qiu vd. 2009; William Kajjumba vd. 2018).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.7)$$

Burada  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $t$  anındaki adsorpsiyon kapasitesi,  $\alpha$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ ) ilk adsorpsiyon hızı,  $\beta$  ( $\text{g.mg}^{-1}$ ) desorpsiyon sabitidir. Bu eşitliğin  $t = 0$ 'da  $q = 0$  ve  $t = t'$ 'de  $q = t$  sınır koşulları uygulanarak integrali alındığında, Eşitlik 2.8'deki gibi doğrusal eşitlik formu elde edilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (2.8)$$

Burada  $t_0 = 1/\alpha\beta$ 'dir.  $t \gg t_0$  olduğunda ise Eşitlik 2.9 elde edilmektedir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9 kullanılarak deneysel verilerle  $q_t$ 'ye karşı çizilen  $\ln(t)$  grafiğinde, doğrunun eğiminden  $\beta$  ve kayımından  $\alpha$  değeri belirlenebilir (Koby vd. 2002; William Kajjumba vd. 2018).

### 2.3.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi; sabit sıcaklık ve pH değerinde, adsorbent üzerindeki adsorbat miktarının çözelti derişimi ya da gaz basıncının bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. Saf bileşenlerin adsorpsiyon dengesi, katı bir adsorbent vasıtasıyla bu bileşenlerin nasıl tutulduğunu anlamak açısından önem taşır. Adsorpsiyon dengesi, adsorbat fazının uzun süre adsorbent fazı ile temas etmesiyle meydana gelirken; adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sonrası kalan adsorbat derişimine karşı adsorbent derişiminin grafiksel olarak açıklanması ile oluşmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, aynı zamanda katı bir yüzeye sucul bir çevreden bir maddenin tutulması, adsorbent yüzey özellikleri, uygunluk derecesi ve adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir (Singh vd. 2018).

Adsorpsiyon işlemini açıklamak ve adsorbentlerin performansını belirlemek için en yaygın kullanılan izoterm; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermidir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi, iki parametrelili yaklaşım ile yani kinetik düşünce ile formüle edilmiştir. Bu şekilde, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olduğu denge eşitliği belirlenebilmektedir. BET ise çok tabakalı fiziksel sorpsiyon yaklaşımına dayanır ve birden fazla yaklaşımın türetilmiş halidir (Eynur 2016).

#### 2.3.3.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir 1918 yılında, ilk defa kinetik bakış açısı temelinde düz bir yüzey üzerine adsorpsiyonun uygun bir teorisini oluşturmayı amaçlamıştır. Langmuir izotermi, belirli sayıda adsorpsiyon alanlarına sahip homojen yüzeyler üzerine tek tabakalı adsorpsiyonu açıklamaktadır (Do 1998; Singh vd. 2018).

Langmuir'in teorisi aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır:

- Kinetik bir temele dayalıdır; yani adsorpsiyon oranı yüzeyden desorpsiyon oranına eşittir.
- Yüzey homojendir ve tüm alanlarda adsorpsiyon enerjisi sabittir.
- Yüzey, belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir.
- Her adsorpsiyon merkezine sadece bir atom ya da molekül bağlanabilir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında bir etkileşim yoktur. Bir molekülün bir merkeze bağlanması ya da ayrılması komşu adsorpsiyon merkezlerine bağlı değildir (Do 1998; Yıldız 2006).

Bu varsayımlardan yola çıkılarak Langmuir adsorpsiyon denklemi, Eşitlik 2.10'daki gibi açıklanmıştır.

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.10)$$

Burada  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini,  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) adsorbatın denge konsantrasyonunu,  $q_0$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesini,  $b$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilgili sabiti ifade etmektedir. Eşitlik 2.10'daki denklemin doğrusal şekli Eşitlik 2.11'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2.11)$$

Burada,  $q_0$  ile  $b$ 'nin çarpımı, adsorpsiyon enerjisine bağlı adsorpsiyon denge sabiti  $K_L$  ( $L.g^{-1}$ )'yi vermektedir. Eşitlik 2.11 kullanılarak deneysel verilerle  $C_e/q_e$ 'ye karşı çizilen  $C_e$  grafiğinde, doğrunun eğiminden  $q_0$  ve kayımından  $K_L$  değeri belirlenebilir (Eynur 2016).

### 2.3.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi; heterojen yüzey üzerindeki homojen olmayan adsorpsiyon ısısı dağılımı ve afinitesi ile çok tabakalı adsorpsiyona uygulanabilen, ideal olmayan ve geri dönüşümlü bir eşitliklerdir. Freundlich eşitliği, denge verilerini açıklamada kullanılan en eski deneysel eşitliklerden biridir. Sulu çözümlerden aktif karbon üzerine organik maddelerin adsorpsiyonunda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Heterojen yüzeye sahip gaz fazı sistemlerinde de kullanılmaktadır (Do 1998; Eynur 2016; Singh vd. 2018). Eşitlik 2.12'de Freundlich eşitliği verilmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.12)$$

Burada,  $q_e$  ( $mg.g^{-1}$ ) denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini,  $C_e$  ( $mg.L^{-1}$ ) adsorbatın denge konsantrasyonunu,  $K_F$  ( $mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$  adsorbentın relatif adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabiti,  $1/n$  adsorbatın adsorpsiyon şiddetini ifade etmektedir. Eşitlik 2.12'deki denklemin doğrusal şekli Eşitlik 2.13'te verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13 kullanılarak deneysel verilerle  $\ln(q_e)$ 'ye karşı çizilen  $C_e$  grafiğinde, doğrunun eğiminden  $1/n$  ve kayımından  $K_F$  değeri belirlenebilir (Eynur 2016).

### 2.3.3.3. Temkin izoterm modeli

Temkin izotermi, adsorbent-adsorbat etkileşimlerini dikkate alarak adsorpsiyon sıcaklığında doğrusal azalışın var olduğunu ifade etmektedir (Singh vd. 2018). Temkin izotermi, başlangıçta asidik çözeltideki platinyum elektrot üzerine hidrojen adsorpsiyonunun tanımlanması için kullanılmıştır. İzoterm, tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, çok düşük veya yüksek konsantrasyon değerleri haricinde doğrusal olarak azaldığını varsaymaktadır.

Temkin eşitliği, gaz fazında tahmin için mükemmel sonuçlar vermesine rağmen sıvı faz adsorpsiyon izotermi gibi kompleks adsorpsiyon sistemleri için genellikle uygun değildir. Temkin adsorpsiyon denklemi, Eşitlik 2.14'teki gibi açıklanmıştır.

$$q_e = K_1 \ln(K_2) + K_1 \ln(C_e) \quad (2.14)$$

Burada,  $K_1$  ( $L.mg^{-1}$ ) adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabittir,  $K_2$  boyutsuz Temkin izoterm sabitidir. Eşitlik 2.14 kullanılarak deneysel verilerle  $q_e$ 'ye karşı çizilen  $\ln(C_e)$

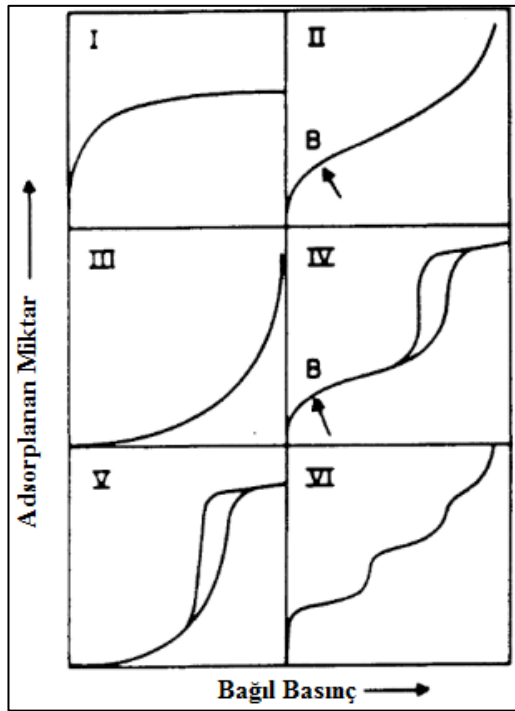
grafisinde, doğrunun eğiminden  $K_1$  ve kayımından  $K_2$  değeri belirlenebilir (Eynur 2016).

#### 2.3.3.4. Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T) adsorpsiyon izoterm modeli (çok tabakalı adsorpsiyon)

Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu, günümüzde izole edilmiş ve gözenekli malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesi için kullanılan en yaygın yöntemdir. BET izotermi genellikle çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon durumunda uygulanmaktadır ve adsorbent yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşime bağlı olarak çeşitli izoterm türlerine ayrılmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyonun yorumlanmasında ilk aşama, izoterm çeşidinin ve dolayısıyla adsorpsiyon yönteminin doğasının aydınlatılmasıdır. Bu durumda gözenek yapısının çeşidini doğru bir şekilde açıklamak mümkün olmakta ve böylece kantitatif değerlendirme için en uygun sayısal yöntem kullanılabilir (Rodrigues vd. 1988; Aksoy 2009).

Gözenekli malzemelerde fiziksel adsorpsiyon, sıvı ile yüzeyin güçlü yönleri arasında karşılıklı etkileşim yoluyla oluşur, bu durumda kapanan gözenek boşlukları, sıvı-sıvı etkileşimleri ve sıvıların termodinamik kararlılığı da etkilidir. Bu durum adsorpsiyon izotermi tipini ve şekli ile yansıtılır. IUPAC adsorpsiyon izotermi Şekil 2.4.'de verildiği gibi altı çeşit olarak tanımlanmıştır (Thommes 2010).



Şekil 2.4. Fiziksel adsorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırması

Şekil 2.4'te, Tip I izotermi, moleküler elek, zeolit ya da aktif karbon gibi küçük iç yüzeye sahip mikrogözenekli katılarda görülmektedir. Tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir ve yoğunlaşma ısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla doğru orantılı olarak artmakta ve doyum basıncında sabit bir değere ulaşmaktadır.

Tip II izotermi, gözeneksiz veya makrogözenekli adsorbent üzerine sınırsız tek tabakalı ve çok tabakalı adsorpsiyonu göstermektedir. İzotermde birinci dönüm noktası yüzeyin tek tabaka halinde adsorplandığını ifade etmektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısından büyüktür. Yoğunlaşma ısı, adsorbat-adsorbat etkileşim enerjisini ifade eder. İkinci, üçüncü ve daha sonraki tabakalar için adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısına eşittir.

Tip III izotermi, az rastlanan bir izotermdir ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısından azdır. Buhar moleküllerinin birbirlerini, adsorplayan maddeden daha kuvvetli çekmeleri durumunda elde edilir. Adsorbent ile adsorbat etkileşimi zayıftır.

Tip IV izotermi, histeresis çevrimi ve yüksek  $P/P^0$ 'da sınırlı adsorpsiyon göstermektedir, bu özellikler mezogözeneklerde bulunan kapiler kondenzasyon ile ilgilidir. Adsorpsiyon sınırına gözeneklerin tümü dolduğunda ulaşılmaktadır.

Tip V izotermi, birinci tabakada çok düşük adsorpsiyon ısına sahiptir. Düşük bağıl basınçlarda adsorplanan miktar çok düşüktür. Adsorbent ile adsorbat etkileşimi zayıftır.

Tip VI izotermi, tekdüze, gözeneksiz ve yüzey üzerine aşamalı çok tabakalı adsorpsiyonu göstermektedir (Rodrigues vd. 1988; Do 1998; Aksoy 2009).

Tip IV ve V izotermelerinde görülen adsorpsiyon-desorpsiyon histeresisi, herhangi bir bağıl basınçta adsorpsiyon miktarının desorpsiyon miktarından fazla olduğunu anlatmaktadır. Bu tip izotermeler genellikle fazla gözenek içeren malzemelerde görülmektedir (Zahoor 2011).

Yukarıdaki izotermeleri açıklayabilmek için Brunauer, Emmett ve Teller tarafından Eşitlik 2.15'teki BET denklemi türetilmiştir.

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (2.15)$$

Burada  $V_m$ ; tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (1 gram adsorbentin 0°C ve 1 atm'de yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktarda gaz hacmi),  $V$ ; 0°C ve 1 atm basınçta adsorplanan gazın hacmi,  $P/P^0$ ; bağıl basıncı (denge buhar basıncının doymuş buhar basıncına oranı),  $C$ ; adsorbatın bir molekülünün tek tabakada kapladığı ortalama alanı ifade eder.

Eşitlik 2.15 kullanılarak deneysel verilerle,  $P/(V(P^0 - P))$ 'ye karşı çizilen  $(P/P^0)$  grafiğinde doğrunun eğim ve kayımından  $V_m$  ve  $C$  hesaplanabilir. Tüm bilinen deneysel izotermelerde, doğrusallık oranı izotermi belli bir kısmı ile sınırlandırılır ve genellikle

( $P/P_0$ ) 0.30 değerinin üzerinde olamaz. Özellikle yüzey, uniform (tekdüze) ise yüksek adsorpsiyon enerjisi ile birlikte doğrusallık oranı daha düşük bağıl basınca kayma eğilimindedir (Rodrigues vd. 1988; Do 1998; Aksoy 2009).

İzotermdeki doğrusal kısmın başlangıç noktası 1937 yılında Emmett ve Brunauer tarafından B noktası olarak ifade edilmiştir. Bu nokta tek tabakanın tamamlandığı nokta olarak alındığından B noktasında adsorpsiyon, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi  $V_m$ ' ye eşittir (Zahoor 2011).

BET metodunun uygulanmasında ikinci aşama,  $V_m$  değerinden yüzey alanının hesaplanmasıdır.  $V_m$  hacmindeki gaz moleküllerinin kapladığı toplam alan yani adsorbent yüzeyi Eşitlik 2.16 ile hesaplanmaktadır.

$$S = \frac{V_m \cdot A \cdot N}{22414} \quad (2.16)$$

Burada N Avogadro sayısı, A 1 molekülün adsorbent yüzeyinde kapladığı alandır. Eşitliğe göre, 22414 cm<sup>3</sup> gaz içerisinde N tane molekül varsa  $V_m$  cm<sup>3</sup> gaz içerisinde  $V_m N / 22414$  tane gaz molekülü vardır. 1 molekülün adsorbent yüzeyinde kapladığı alan A ise  $V_m N / 22414$  tane molekülün kapladığı alan S'ye eşittir (Yıldız 2006).

### 2.3.4. Adsorbent gözenekliliği

Adsorpsiyon yönteminin başarısı, hem denge hem de kinetik olarak adsorbent performansına bağlıdır. Adsorpsiyon kapasitesi iyi fakat kinetik performansı düşük olan adsorbent, adsorbat moleküllerinin partikül içerisine ulaşması uzun zaman alacağından iyi bir seçim değildir. Diğer taraftan adsorbent kinetik performansı hızlı fakat kapasitesinin düşük olması da iyi bir durum değildir; yüksek verime ulaşmak için fazla miktarda adsorbente sahip olmak gerekir. Bu nedenle iyi bir adsorbent şu iki yönden değerlendirilebilir:

- ❖ Adsorbent yüksek yüzey alanına veya mikrogözenek hacmine sahip olmalıdır.
- ❖ Adsorbent, adsorbat moleküllerinin girebileceği geniş gözenek ağına sahip olmalıdır.

İlk gerekliliği doğrulamak için, adsorbent uygun gözeneklilik aralığında olmalıdır. Bu durum, iyi bir adsorbent mikrogözenek ve mezogözenek olarak iki gözenegin birleşimine sahip olması gerektiğini göstermektedir (Do 1998).

Yüksek yüzey alanına sahip adsorbentler genellikle gözeneklidir. Bir çok farklı çeşitte sert ve sert olmayan gözenek yapıları vardır ve bir adsorbent farklı boyut ve şekillerde gözenek oranı içermesi muhtemeldir. Gözenek boyutu ( $d_p$ ) ve toplam gözenek hacmi ( $V_p$ ) partikül için özel bir öneme sahiptir. Gözeneklerin uygun sınıflandırılması Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'a göre şu şekilde yapılmıştır:

- ❖ Makrogözenekler; yaklaşık 50 nm üzerinde genişliğe sahip gözenekler içerir.
- ❖ Mezogözenekler; 2-50 nm aralığında genişliğe sahip gözenekler içerir.

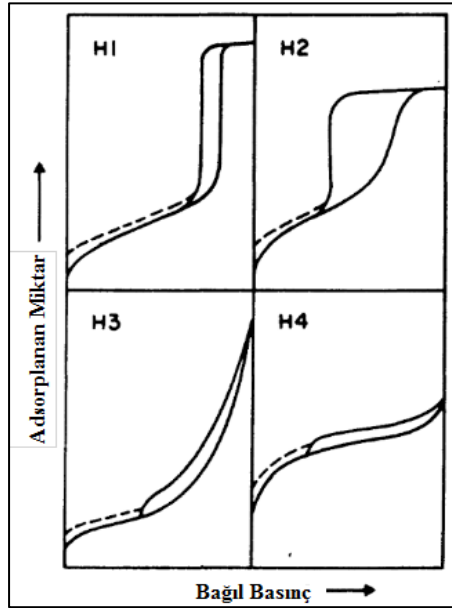


❖ Mikrogözenekler; yaklaşık 2 nm'yi geçmeyecek genişliğe sahip gözenekler içerir.

Gözeneklerin dolma mekanizması; gözenek şekline, adsorbat molekülünün boyutuna ve adsorbent-adsorbat etkileşimlerinin doğasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu durumda sınır değerlerde de farklılıklar görülmektedir (Rodrigues vd 1988).

Kapiler kondenzasyon, genellikle fiziksel adsorpsiyon izoterminin çok tabakalı bölgesinde histeresise yol açmaktadır. Histeresis, gözenek boyut analizi için karmaşıktır fakat kolayca yorumlanarak gözenek yapısı hakkında bilgi verebilir.

IUPAC tarafından verilen histeresis çevriminin deneysel sınıflandırılması, Şekil 2.5'te verilmiştir. Histeresis çevriminin şekilleri adsorbent yapısı ile değişmektedir. Bu sınıflandırmaya göre, H1 tipi uniform silindire benzer gözeneklerin az sayıda dağılımını gösteren gözenekli malzemeleri; H2 tipi kompleks gözenek yapısı ile düzensiz, şişe boyunlu gözenekli malzemeleri belirtir. H3 tipi yarık şeklinde toplanan gözenekleri, H4 tipi hem mikrogözenek hem de mezogözenek içeren malzemelerde gözlemlenen dar yarık tipi gözenekleri belirtir (Rodrigues 1988; Thommes 2010).



Şekil 2.5. Histeresis çevriminin IUPAC sınıflandırması

### 2.3.5. Adsorbent türleri

Atık suyun saflaştırılması için adsorbent seçimi üzerine, son yıllarda bir çok araştırma yapılmaktadır. Su kontaminasyonlarının uzaklaştırılması; adsorbent seçimine, adsorbat çeşidine ve konsantrasyonuna, adsorbent kapasitesine ve verimine bağlıdır.

Atıksuların iyileştirilmesinde kullanılan ideal adsorbent şu özellikleri taşımaktadır:

- ❖ Çevreye yararlı olmalıdır.
- ❖ Özellikle düşük konsantrasyonda sudaki kirliliklere karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek seçicilik göstermelidir.
- ❖ Adsorplanan kirlilikler kolayca yüzeyinden uzaklaştırılabilir.
- ❖ Geri dönüştürülebilir olmalıdır.

Yaygın adsorbentler genel olarak; aktif karbon, nanomalzemeler, kompozit ve nanokompozitler, farklı boyutlarda malzemeler ve bazı diğer düşük maliyetli malzemeler şeklinde sınıflandırılır (Singh vd. 2018).

#### a) Düşük maliyetli adsorbentler:

##### ❖ Doğal adsorbentler:

Çok sayıda doğal yollarla oluşan adsorbent arasında kitin, zeolit, kil, turba yosunu, odun ve kömür; atık sulardan ağır metal, boya ve organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Kitin, adsorpsiyon uygulamasında en çok umut vadeden doğal biyopolimerlerden biridir. Kabuklu böcek ve mikroorganizmaların dış iskelet, üst deri ve hücre duvarının ana bileşenini oluşturur. Kitinin deasetilasyonu ise kitosan oluşumuna neden olur ve oluşan türevi adsorpsiyon için kitinden daha umut vericidir.

Zeolit, sentetik olarak elde edilebilen ya da doğal olarak bulunabilen kristal alüminosilikatlardır. Doğada bol miktarda bulunduğu için ucuz bir kaynaktır. Yaygın formülü, sodyum alümino ortosilikattır ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) ve yapıda birbirlerine paylaşılan oksijen atomları yoluyla tetrahedral koordineli olan silisyum ve alüminyum atomları bulunmaktadır. Katyon değişim yeteneğine ve moleküler elek özelliğine sahiptir; bu nedenle su saflaştırmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli doğal zeolitler arasında klinoptilolit, en yaygın çalışılan zeolit olarak bilinmektedir. Zeolit dış yüzey alanı  $1 - 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $30 - 1000 \text{ nm}$  boyutunda makrogözenek ve  $0.5 \text{ nm}$  boyutunda mikrogözenekler içerir. Zeolitler, su veya atıksudan boya, fenol ve ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır.

Kil (sulu alumina silikat), su dekontaminasyonu için kullanılmaktadır. Başlıca killeri, montmorillonit, bentonit ve kaolinitir. Kil, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, düşük geçirgenliğe, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığa ve geniş yüzey alanına sahiptir. Kil yüzeyinde çok sayıda katyon ve anyon bulunmaktadır ve bu iyonlar adsorbattaki iyonlarla kolayca yer değiştirebilmektedirler. Killeri doğal ya da modifiye edilmiş formda adsorpsiyon için kullanılabilirler.

Turba, yüksek yüzey alanı ile doğal olarak ulaşılabilen gözenekli bir malzemedir. Doğada bol bulunur, pahalı değildir, çeşitli kirlilikler için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Turbanın ana bileşenleri; lignin, selüloz ve humik asittir. Bu bileşenler, kendilerini atık su saflaştırmada etkili ajanlar yapan polar fonksiyonel gruplar taşımaktadır.

Odun, düşük maliyetli ve doğada bol bulunan bir adsorbenttir. Çok sayıda bitki, odunu ve kabukları ile atıksulardan kirliliklerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır.

Örneğin okaliptus kabukları yapılan çalışmalarda, boyaların uzaklaştırılmasında ve endüstriyel atıklardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

❖ Tarımsal atıklar:

Tarımsal kalıntılar, meyveler ve sebze kabukları düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılabilir. Tarımsal atıklar, lignin ve selülozun birleşimiyle oluşur; spesifik yapısı ve kimyasal özelliklerinden dolayı etkili bir alternatif adsorbent olarak rol alırlar. Polimer zincirlerinde; alkol, fenol, aldehit, karboksil ve keton gibi spesifik fonksiyonel gruplar bulunur ve bu gruplar atıksulardan kirliliklerin uzaklaştırılmasına yardımcı olurlar. Portakal, greyfurt, limon ve muz kabukları, pirinç kabuğu, buğday kepeği, hindistan cevizi kabukları, fındık dış kabuğu gibi birçok tarımsal atıklar atıksuların saflaştırılması için kullanılmaktadır.

❖ Endüstriyel atıklar:

Endüstriyel atıklar endüstrinin yan ürünleridir ve atıksulardaki kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanılabilir düşük maliyetli adsorbentlerdir. Kolayca ulaşılabilen ve pahalı olmayan malzemelerdir. Palm yağı külü, kırmızı çamur, çay fabrika atığı, kahve atığı, zeytinyağı endüstriyel atığı, küspe külü gibi endüstriyel atıkların büyük bir bölümü sudaki toksik kimyasalların ayrımı için keşfedilmiştir.

❖ Biyo-adsorbentler:

Biyosorpsiyon ve biyobirikimin; sudan ağır metal, boya ve organik kirlilikler gibi toksik elementleri uzaklaştırmak için büyük bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Alg, mantar, maya ve bakteriler gibi hem yaşayan hem ölü mikrobiyal biyomalzemelerin, çeşitli toksik elementler için önemli bir tutma kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir. Algler, biyosorbentlerin en çok umut vaadeden türlerinden biri olarak düşünülmektedir, çünkü hem yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler hem de deniz ve göllerde büyük miktarlarda hazır olarak bulunmaktadırlar. Biyosorpsiyon, alg hücre duvarının bileşimine bağlıdır; hücre duvarı ise mannan, ksilan, aljinik asit, kitin gibi çok sayıda polisakkaritten meydana gelmiştir. Bu bileşenler; amino, amin, hidroksil, fosfat, sülfat grupları gibi çok sayıda asit bağlayıcı grup sunabilmektedir (Singh vd. 2018).

**b) Nanoadsorbentler:**

Son yıllarda, nanomalzemeler ile kirliliklerin uzaklaştırılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Nanoyapılı adsorbentler, yüksek yüzey alanına sahip olduklarından suların iyileştirilmesinde daha yüksek verim ve daha hızlı adsorpsiyon oranı sergilemişlerdir. Verimli, düşük maliyetli ve çevre dostu birçok nanomalzeme; endüstriyel atıksular, yeryüzü suları, yeraltı suları ve içme sularının toksinlerinden arındırılmasında potansiyel uygulamalar için önerilmektedir.

Karbon nanotüpler, su kaynaklarındaki ağır metaller ile organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılan verimli bir adsorbenttir. Grafen, sp<sup>2</sup> bağlı karbon atomlarının hegzagonal tek tabakalı düzenlenmesiyle oluşmuştur, bu nedenle

mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Grafen ve grafen oksit, sudaki kirliliklerin uzaklaştırılmasında ilgi çeken malzemeler olmuştur.

$Fe_3O_4$ ,  $TiO_2$  ve  $ZnO$  gibi metal oksit nanomalzemeler ve kompozitleri, atıksulardan kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Manyetik nanomalzemeler, adsorbent olarak kullanımının yanı sıra manyetik ayırma özelliği sayesinde kullanım kolaylığı sağlamaktadır (Singh vd. 2018).

#### **c) Nanokompozit adsorbentler:**

Partikül boyutunun mikrometreden nanometre boyutuna azalması, malzemenin yüzey enerjisinin ve kararlılığının artmasına yol açar. Bunun sonucunda nanopartiküller, vander der Waals kuvvetleri ve diğer etkileşimlerden dolayı aglomerasyona duyarlı hale gelir. Bu durum nanopartiküllerin kapasite ve seçicilik kaybına yol açar. Atıksu iyileştirmede nanopartiküllerin kullanılabilirliğini geliştirmek için, nanopartiküller diğer matrislerle karıştırılarak nanokompozitler elde edilmektedir. Nanopartiküllerin manyetik özellikleri fonksiyonlandırılmış polimerler kullanılarak modifiye edilebilir (Singh vd. 2018). Polipirol,  $Fe_3O_4$  üzerine kaplanarak manyetik Polipirol nanokompozit adsorbent elde edilmiş ve malzemenin hem yüzey alanı artırılmış hem de manyetik alan ile sulu çözeltiden ayrılabilme özelliği kazandırılmıştır (Bhaumik vd. 2011a; Bhaumik vd. 2011b).

#### **d) Aktif karbon adsorbentler:**

Aktif karbon, endüstride kullanılan katıların arasında en kompleks katı olmasına rağmen yüksek yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi ile aynı zamanda en çok iş yapılabilen katıdır. Aktif karbon yapısı komplekstir fakat, amorf yapı ve grafit benzer mikrokristal yapının basitçe birleştirilmesi ile oluşmuştur. Grafit yapısı, moleküllerin girebildiği yarıklı şekilde kanallarda boşlukların oluşumunu sağladığı için önemlidir. Bu nedenle aktif karbonun gözenek boyutu, alümina ve silika jelin gözenek boyutundan fazladır. Grafit yapısındaki karbon atomlarının düzenlenmesi saf haldeki karbona benzer. Tabakalar, yoğun düzenli hegzagonal halkaların birleşimiyle oluşur ve iki komşu tabaka 0,335 nm boşlukla ayrılır. Bir tabakadaki iki yakın karbon atomu arasındaki mesafe 0,142 nm'dir. Aktif karbondaki grafit birimi 6-7 tabakanın birleşimidir ve her birimin ortalama çapı 10 nm'dir. Grafit birimleri arasındaki bağlanma güçlü çapraz bağlarla oluşur. Grafit birimleri arasındaki boşluklar grafit ağını oluşturur ve boyutları mezogözenek ve makrogözenek aralığındadır. Aktif karbon yüzey alanı 1200 m<sup>2</sup>/g, 800 nm boyutunda makrogözenek ve 1-2nm boyutunda mikrogözenekler içerir.

Aktif karbon yüzeyinin kimyasal doğası gözenek açısından daha komplekstir. Bu durum karbonun aktif olma özelliğinden kaynaklanır. Aktif karbon üzerindeki birçok fonksiyonel grup oksijen atomu içerdiğinden oksijen açısından zengin bir ham maddeden yapılmıştır. Oksijen taşıyan fonksiyonel gruplar asidik ve bazik olarak ikiye ayrılır.

Ticari Aktif karbon uygulamaya bağlı olarak birçok farklı özelliğe sahiptir. Sıvı fazda uygulamaları için, geniş mezogözenek hacmi ve geniş ortalama gözenek çapı ile kolaylık sağlar (Do 1998).

### e) Farklı boyutlarda adsorbentler:

#### ❖ Alümina:

Alümina adsorbantı genellikle gaz akımından suyun uzaklaştırılmasını gerektiren endüstrilerde kullanılır. Bu durum yüzeyindeki yüksek fonksiyonel grup yoğunluğundan kaynaklanır ve bu fonksiyonel gruplar su gibi polar moleküllerin bağlanması için aktif alanlar sunar. Alümina çeşitleri içerisinde kurutmada kullanılan en yaygın katı  $\gamma$ -alüminadır.  $\gamma$ -alümina; 200-300 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanı, 0,4-0,55 cm<sup>3</sup>/g makrogözenek hacmi ve 100-300 nm makrogözenek çapı ile adsorpsiyon için moleküllerin içerisine hızlı hareket edebileceği uygun gözenek boyutuna sahiptir.

#### ❖ Silika Jel:

Silisyum asidinin koloidal çözeltisinin koagülasyonundan elde edilir. Jel terimi; son ürünün doğasını değil, hazırlanma basamağı sırasındaki malzemenin şartlarını yansıtır. Silika jel, sert camı bir maddedir ve süt beyazı rengindedir. Bu adsorbant, suya karşı silika jel yüzeyin yüksek hidrofilik özelliğinden dolayı su uzaklaştırma için birçok endüstride kullanılmaktadır. Silika jelin bazı uygulamaları;

- i) Havadan su uzaklaştırılması,
- ii) Reaktif olmayan gazların kurutulması
- iii) Reaktif gazların kurutulması
- iv) Hidrojen sülfürün adsorpsiyonu
- v) Yağ buharı adsorpsiyonu
- vi) Alkollerin adsorpsiyonu

Hazırlanma şartlarına bağlı olarak silika jelin yüzey alanı 200 m<sup>2</sup>/g ile 900 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. En yüksek yüzey alanı elde edilebildiğinde gözenek boyutu çok küçük olmaktadır (Do 1998).

### 2.3.6. Mezogözenekli silika malzemeler

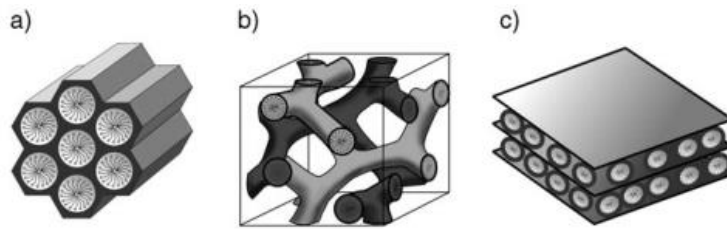
Son yıllarda mezogözenekli malzemelerin üretimi ve farklı uygulamalarda kullanımı üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Mezogözenekli malzemeler, özellikle düzenli gözenekleri ile mükemmel bir adsorbent için gerekli olan yüzey modifikasyonuna elverişli büyük bir arayüz sunar. Bu nedenle, bu tür malzemeler sudan çeşitli organik ve inorganikleri uzaklaştırmada adsorbent olarak yaygın kullanıma sahiptir (Huang vd. 2017).

Mezogözenekli malzemelerle ilgili olarak; 1971 yılında Chiola vd. tarafından “Düşük kütleli yoğun silika'nın” oluşumu üzerine ilk rapor verilmiş ve elde edilen sonuçlar Sylvania Electric Product Inc. için bir patent olarak kayda geçmiştir (Chiola vd. 1971). Fakat bu buluş, silika karakterizasyonu üzerinde durmamış ve bu nedenle neredeyse fark edilmemiştir.

1990 yılında, Japon araştırmacılar mezogözenekli silika nanopartikülleri (MSN) sentezlemişlerdir. 1992 yılında ise “Mobile Group” bilim adamları M41S olarak isimlendirilen yeni tip malzeme ailesini bildirmişlerdir (Kresge vd. 1992). Bu yeni

malzeme ailesi, yüksek spesifik yüzey alanları, düzenli gözenek sistemleri ve iyi düzenlenmiş gözenek yarıçapı dağılımları ile karakterize edilerek pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Aynı zamanda bu malzemeler, hem gözenekleri hem de gözenek duvarları kristal yapıda olan zeolitlerin aksine sahip oldukları 2-10 nm aralığında gözenek yarıçapları ile amorf gözenek duvarlara sahiptirler. Yani bu malzemelerin gözenekleri kristal yapıda olmakla birlikte gözenek duvarları amorfudur.

M41S ailesinin en çok bilinen üyeleri, Şekil 2.6'da verilmiştir. Bu malzemeler,  $p6mm$  uzay grubu mezogözeneklerin hegzagonal düzenlenmesi ile oluşan iki boyutlu gözenek yapısı ile MCM-41,  $la3d$  uzay grubu mezogözeneklerin kübik düzenlenmesi ile oluşan üç boyutlu gözenek yapısı ile MCM-48 ve  $p2$  uzay grubuna sahip kararsız tabakalı yapıdan oluşan MCM-50'dir. Bu malzemeler içerisinde özellikle MCM-41 ve MCM-48, yüksek termal kararlılığa ve adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Oye vd. 2001; Hoffmann vd. 2006).



**Şekil 2.6.** Mezogözenekli M41S tipi malzemelerin yapıları, a) MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50 (Hoffmann vd. 2006).

MCM-41, MCM-48 ve MCM-50, aynı malzemeler kullanılarak sentezlenmesine rağmen çok farklı yapısal özellikler gösterirler.

### 2.3.6.1. Mezogözenekli MCM-41 malzemeler

MCM-41, araştırmacılar tarafından yaygın olarak çalışılan, en popüler mezogözenekli malzemelerdir. MCM-41 (Mobil Crystalline Material) adı verilen düzenli mezogözenekli malzemeler, hidrotermal sentez ve sıvı kalıp mekanizması ile elde edilen silikatlardır. Bu malzemeler, düzenli iki boyutlu hegzagonal şekilde kanal benzeri gözenek düzenlenmesi ve dar gözenek boyut dağılımına sahiptir. MCM-41 kanalları birbiri ile bağlantılı değildir ve duvarlar amorf silikadan oluşur. Yani, MCM-41 mezogözenekli moleküler elekler, mezoskopik ölçekte düzenli ancak atomik ölçekte düzensizdir.

MCM-41 moleküler eleklerin yüzeyi, az miktarda asidik merkez ile hemen hemen elektriksel olarak nötrdür. Gözenek çapları, surfaktanın değişen alkil zincir uzunluğu ile 1,5-10 nm aralığında düzenlenebilir. Gözenek hacmi ise genellikle 0,7-1,2  $cm^3/g$  arasındadır. Yüzey alanı ölçümleri sonucu bu malzemelerin yaklaşık 1000  $m^2/g$  yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. MCM-41 mezogözenekli moleküler elekler özellikle mükemmel termal, hidrotermal ve hidrolitik kararlılık sergilerler. Malzemenin gözenekliliği, malzemenin toplam hacminin %80'ine varan yüksek

değerlerde olabilir. Bu malzemeler, anyonik, katyonik ya da nötral surfaktanlar kullanılarak ya da surfaktansız kalıp yollarla sentezlenebilirler (Konovalova vd. 2001; Ergün 2011; Alothman 2012).

### 2.3.6.2. Mezogözenekli MCM-41 malzemelerin elde edilişi

MCM-41 sentezi, 120°C'in altında ılımlı sıcaklıklarda katyonik surfaktan ile silikat kaynağının bazik çözeltisi içinde gerçekleşmektedir. MCM-41 sentezi için dört ana reaktif gereklidir; (1) çözücü (su veya etanol), (2) silika kaynağı (tetraetilortosilikat (TEOS), sodyum silikat çözeltisi, tetrametilortosilikat (TMOS), tetrabutilortosilikat (TBOS)), (3) anyonik, katyonik veya nötral surfaktan, (4) baz (Oye vd. 2001; Ergün 2011).

Mezogözenekli malzemelerin oluşumunun organik surfaktanlar ile inorganik silika oligomerler arasındaki etkileşimlere büyük oranda bağlı olduğu düşünülmektedir. Sentez reaksiyonu, bazik ortamda (katalizör olarak) meydana gelmekte ve reaksiyonda surfaktan/silika mol oranı değişebilmektedir. Mezogözenekli moleküler eleklerin sentezi şu şekilde ilerlemektedir:

- ❖ İlk olarak inorganik türler hidroliz ve kondenzasyon sonucu oligomerik silika sol oluşturur.
- ❖ Reaksiyon daha fazla kondenzasyon sonucu sol-jel geçişi ile devam eder.
- ❖ Surfaktanların ve inorganik türlerin kendi kendine bağ kurmasıyla birlikte mezogözenekli yapı oluşur.
- ❖ Karışım bir kaç saat oda sıcaklığında bekletilip olgunlaştırıldıktan sonra geleneksel sentez yöntemi uygulanarak birkaç saat otoklavda tutulur.
- ❖ Surfaktan kalıp, hava atmosferinde kalsinasyon yoluyla uzaklaştırılır.
- ❖ Elde edilen ürün destile su ile yıkanır, filtrelenir ve kurutulur.

M41S ailesinde, MCM-41 yüksek silika konsantrasyonu yani düşük surfaktan/silika mol oranında sentezlenen bir moleküler elektir. Surfaktan/silika mol oranındaki değişime göre elde edilen ürünler şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

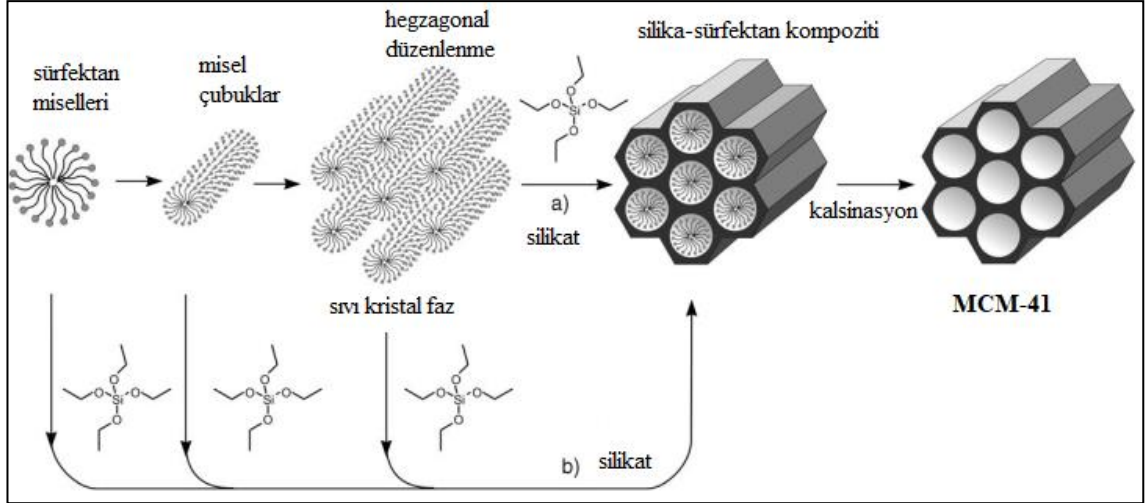
- i) Surfaktan/silika < 1 ise hegzagonal (MCM-41)
- ii) Surfaktan/silika = 1-1.5 ise kübik (MCM-48)
- iii) Surfaktan/silika = 1.2-2 ise katmanlı (MCM-50)
- iv) Surfaktan/silika > 2 ise kübik sekizli (Chiola vd. 1971).

Farklı mezogözenekli sistemlerin eldesi; silika kaynağı, surfaktan ya da reaksiyon koşullarının (çözücü, sıcaklık, süre, reaktan mol oranı ve ortam pH'ı gibi) değişimi ile mümkündür. Aynı zamanda bu değişimler malzemenin termal, hidrotermal ve mekanik kararlılığını da etkilemektedir (Alothman 2012).

Gözenekli malzemelerin yapısı yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Düşük konsantrasyonlarda yüzey aktif maddeler enerjetik mono moleküller halinde iken konsantrasyonun artması ile kritik misel derişimine ulaşılmaktadır. Bu durumda, yüzey aktif madde molekülleri sistem entropisini azaltmak için miseller oluşturmak üzere bir araya gelirler ve artan yüzey aktif madde derişimi ile birlikte hegzagonal, kübik ya da katmanlı sıvı kristal fazı oluştururlar (Xu vd. 2011).

Mezogözenekli moleküler eleklerin oluşumu için Mobil grup tarafından iki yol önerilmiştir: (Şekil 2.7)

- i) Silikat türleri eklenmeden önce sıvı kristal faz tamamlanır.
- ii) Silikatın eklenmesi ile surfaktan miselleri ile kaplanmış düzenli silikatın oluşumu sağlanır.



**Şekil 2.7.** MCM-41 sentezinde başlangıç sıvı kristal mekanizması: (a) sıvı kristal kalıp (b) birlikte düzenlenme şablonu

Mobil grup tarafından önerilen ilk yol, sıvı kristal kalıp mekanizması olarak adlandırılmıştır. Burada sıvı kristal yapının oluşması için yüzey aktif madde derişiminin yeterli olması gerekmektedir. Yüzey aktif madde derişimi kritik misel derişimine ulaştığında çubuk şeklinde miseller oluşmakta, oluşan çubuk miseller hegzagonal olarak düzenlenmektedir. Ortama silika kaynağı ilave edildiğinde hegzagonal dizilmiş misel çubukların etrafında silika ağ örgüsü katmanları oluşmaktadır. Daha sonra kalıp olarak kullanılan surfaktan miselleri kalsinasyon ile uzaklaştırılarak malzemenin gözenekleri boşaltılıp mezogözenekli malzeme elde edilmektedir.

Mobil grup tarafından önerilen ikinci yol, birlikte düzenlenme (self-assembly) metodudur. Bu yöntemde sıvı kristal yapı, silika kaynağı eklendikten sonra oluşmaktadır ve sentez gerekli olan yüzey aktif madde derişiminin çok altında gerçekleşmektedir. Hekzagonal yüzey aktif madde/silikat fazının, çok düşük yüzey aktif madde derişimlerinde üretilebilmesi basit bir sıvı kristal kalıp mekanizması ile açıklanamamaktadır. Davis, Stucky ve çalışma arkadaşları çeşitli ara mezoyapıların oluşumunu ve morfolojisini daha ayrıntılı olarak incelemiştir. Silikat türlerinin iki veya üçlü monotabakaları, izole yüzey aktif misel çubukları üzerine çökelmektedir. Uzun surfaktan-silikat çubukları doğal olarak kümelenmekte ve uzun-aralıklı düzenli hegzanol yapıyı oluşturmaktadır. Fakat bu mekanizma, uzun çubukların düzenlenmesi zor olduğundan ikna edici olmamıştır. Her iki yolda da oluşan ürünler, sıvı kristal fazı taklit eden inorganik bir malzeme oluşumudur (Xu vd. 2011; Ergün 2011).



### 2.3.6.3. Mezogözenekli MCM-41 moleküler eleklerin yüzey modifikasyonu

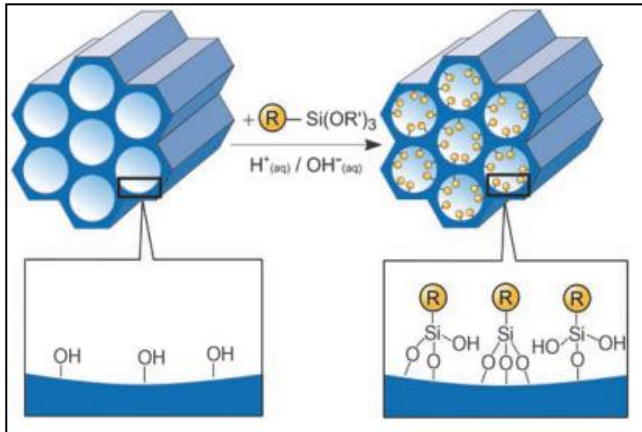
Mezogözenekli malzemelerin yüzey modifikasyonu bu malzemelerin hem fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesini hem de birçok farklı alanda kullanılmasını sağlar. Mezogözenekli silikaların modifikasyonu genellikle silika yüzeyine organik fonksiyonel grupların bağlanması ile gerçekleşmektedir. Bu yöntem sonucunda mezogözenekli silikanın iç, dış veya her iki yüzeyinde işlevsel gruplar oluşmaktadır. Mezogözenekli malzemelere organik grupların bağlanması, çeşitli yüzey özelliklerinin ayarlanmasına, yüzey reaktivliğinin değişmesine ve yüzeyin hidrofobikleştirilmesine olanak sağlamaktadır (Allothman 2012).

Mezogözenekli silika malzemelerinin organosilika gruplar ile modifikasyonu için üç yöntem kullanılmaktadır:

- i) İnorganik silika malzemenin gözenek yüzeyinin aşamalı modifikasyonu (sentez sonrası aşılama)
- ii) İnorganik silika ve organosilikanın eş zamanlı kondenzasyonu (Doğrudan sentez) (ko-kondenzasyon)
- iii) Köprü bileşenleri olarak organik grupların gözenek duvarları içerisine direkt birleştirilmesi (Köprülü organosilanlar ile kendiliğinden düzenlenme).

#### i) Sentez sonrası aşılama

Mezogözenekli silika fazın iç yüzeyinin organik gruplarla modifikasyonudur. Bu yöntem,  $(RO)_3SiR$  tipi organosilanların veya daha az oranda klorosilanlar  $ClSiR_3$  ve silazanların  $HN(SiR_3)_3$  mezogözenekli malzemenin gözenek yüzeylerindeki serbest silanol gruplarıyla reaksiyonu ile gerçekleşir (Şekil 2.8).



**Şekil 2.8.** Sentez sonrası aşılama yöntemi ( $(RO)_3SiR$  tipi terminal organosilanlarla organik modifikasyon) (Hoffmann vd. 2006)

Aşılama yönteminde organosilan türleri mezogözenekli malzeme yüzeyindeki silanol gruplarına kovalent bağlarla bağlanır. Bu yöntemde öncelikle mezogözenekli malzeme sentezlenir, daha sonra mezogözenekli malzemenin organosilan veya aktif organik moleküller ile kondenzasyonu sayesinde modifikasyon gerçekleştirilir. Son

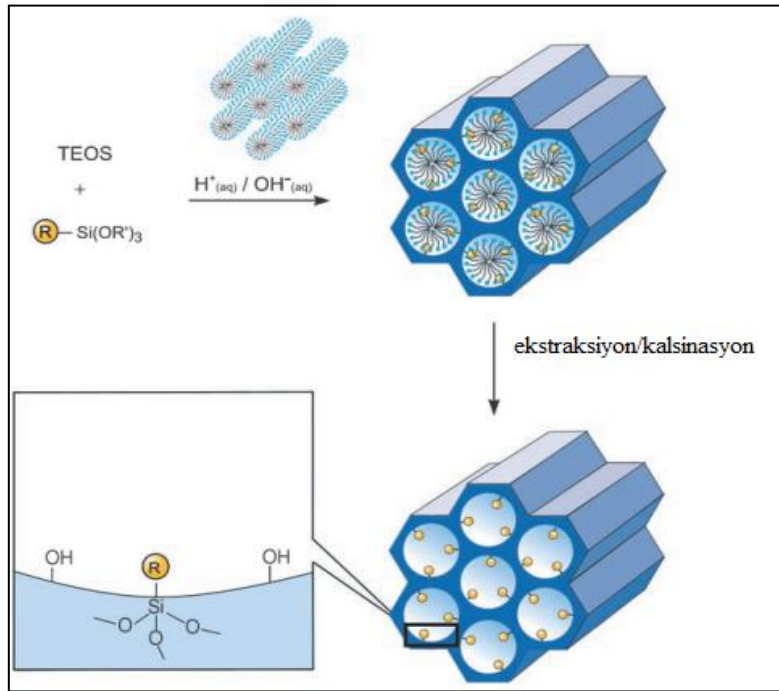
aşamada yıkama, filtreleme ve kurutma ile organik olarak modifiye edilmiş mezogözenekli silika malzemeler elde edilir (Zhou vd. 2013).

Sentez sonrası aşılama metodunun avantajı, başlangıçtaki silika fazın mezogözenek yapısının aşılama sonrasında da aynı kalmasıdır. Tepkime önceden hazırlanmış mezogözenekli silika yüzeyinde gerçekleştiğinden gözenek boyutu ve yapısının kontrolü basittir. Bununla birlikte, aşılama işlemi organik grupların miktarı yüzeydeki serbest silanol gruplarının miktarı kontrol edilerek belirlenebilir.

Yöntemin ilk aşamasında organosilanlar açık gözeneklerdeki gruplarla reaksiyona girer. Ancak, gözeneklerin merkezine daha fazla molekülün difüzyonu ile gözeneklerde organik grupların heterojen dağılımı görülebilir ve gözeneklerin organosilanlarla işgal edilme oranı düşebilir. Çok fazla organosilan ise gözeneklerin tamamen kapanmasına yol açabilir (Hoffmann vd. 2006).

## ii) Doğrudan sentez

Alkoksisilanların  $[(RO)_4Si(\text{TEOS veya TMOS})]$ , yapı yönetici ajanların varlığında  $(RO)_3SiR$  tipi trialkoksiorganosilanlarla ko-kondenzasyonu yoluyla mezogözenekli silika fazın hazırlanmasıdır (Şekil 2.9). Bu ajanlar, organik kısımların malzemenin gözenek duvarlarına kovalent bağlarla bağlanmasını sağlar.



Şekil 2.9. Doğrudan sentez yöntemi (Hoffmann vd. 2006)

Organik fonksiyonel gruplar direkt olarak silika malzemenin bileşeni olduğundan bu yöntemde gözeneklerin kapanması gibi problemler görülmemektedir. Bununla birlikte bu yöntemde organik birimler de genellikle aşılama yöntemine göre daha homojen dağılmaktadır. Fakat aynı zamanda bu yöntem bir çok dezavantaja da

sahiptir. Reaksiyon karışımında (RO)<sub>3</sub>SiR tipi silanların artan derişimi organik grupların homojen dağılımını desteklerken aynı zamanda ürünlerin mezogözenek düzenlenmesini de bozabilir. Bu durumda modifiye edilmiş mezogözenekli fazda organik fonksiyonel grupların içeriğinin %40 sınırını aşmadığı görülmüştür. Ayrıca yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması sırasında organik fonksiyonel grupların da yıkımı gerçekleşeceğinden kalsinasyon işlemi bu yöntem için uygun değildir.

### iii) Köprülü organosilanlar ile kendiliğinden düzenlenme

Bisilikatlanmış organik köprü birimleri [(RO)<sub>3</sub>Si-R-Si(OR)<sub>3</sub>] ve sürfektanlar kullanılarak sentezlenen silika mezogözenekli fazın direkt yapı sentezi, yeni bir mezogözenekli organik-inorganik hibrit malzeme oluşumunu sağlamıştır. Periyodik mezogözenekli organosilika adı verilen bu malzemelerde köprü bileşenleri olarak organik gruplar gözenek duvarları içerisine direkt birleştirilmiştir. İlk defa 1999 yılında sentezlenen Periyodik mezogözenekli organosilikaların; kataliz, adsorpsiyon, kromatografi, nanoelektronik veya aktif bileşen salınım sistemleri gibi birçok teknolojik uygulama için umut vaadedici olduğu düşünülmektedir (Hoffmann vd. 2006).

### 2.3.7. Manyetik mezogözenekli silika malzemeler

Mezogözenekli silika malzemelerin manyetik bir küre ile birleşmesi sonucu kompozit manyetik mezogözenekli malzemeler elde edilmektedir. Bu malzemeler, yüksek yüzey alanı, uygun gözenek boyutu ve üniform gözenek boyut dağılımına sahip olan ve aynı zamanda mıknatıs kullanılarak atık sudan uzaklaştırılabilen yeni fonksiyonel bir malzeme çeşididir.

Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); ekonomik, kolay ulaşılabilir ve manyetik ayırmada kolay uygulanabilir olduğu için bilinen çeşitli manyetik partiküller arasındaki en uygun manyetik oksittir. Magnetit, 92-93 emu.g<sup>-1</sup> doygunluk manyetizasyonu ile ferromanyetik bir malzemedir. Partiküller bu manyetizasyon değeri ile, geleneksel bir manyetik ayırıcı kullanılarak kolayca izole edilebilirler. Magnetit, son yıllarda farklı fonksiyonel gruplarla başarılı bir şekilde sentezlenmekte ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Kamaruzaman vd. 2017).

2004 yılında ilk defa Wu ve arkadaşları tarafından manyetik-MCM-41 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCM-41) rapor edilmiş ve son yıllarda büyük ilgi görmüştür (Wu vd. 2004). MCM-41'in geniş yüzey alanı ve boyut seçicilik özelliğinden dolayı magnetit ve MCM-41'in birleşiminin sulu çözeltiden ağır metallerin uzaklaştırılması için büyük bir avantaj olduğu düşünülmektedir. Bu adsorbentlerin manyetik özellikleri, kullanımdan sonra adsorbentin kolayca ayrılmasına ve geri dönüşümüne izin vermektedir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCM-41'in yüksek yüzey alanı-hacim oranı sunması ve bu nedenle çok büyük ekstraksiyon kapasitesi ve verime sahip olması beklenmektedir (Kamaruzaman vd. 2017).

Manyetik mezogözenekli silika malzemelerin sentezinde;

- i) Belirlenen boyutta magnetit partiküllerin yüzeyine ince bir silika tabaka depolanır.
- ii) Elde edilen silika yüzeyin surfaktan kalıp ile birleştirilmesi sağlanır.

- iii) Negatif yüklü silika yüzey ile katyonik surfaktan molekülleri silikanın negatif yüzeyi üzerinde kendiliğinden birleşir ve istenen yapıyı oluşturur. Bu basamak misel çözeltisinin derişimine ve çözücünün cinsine bağlıdır.
- iv) Manyetik çekirdek üzerindeki mezogözenekli silika ağ, geleneksel sol-jel yöntemi kullanılarak biraraya gelen misel kalıplar etrafındaki boşlukların dolmasıyla oluşmaktadır.
- v) Surfaktan kalıbı silika ağdan uzaklaştırmak için uygulanan kalsinasyon sonrasında yüzeyde gözenekler kalmaktadır.
- vi) Mezogözenekli malzemenin silika yüzeyi, çeşitli yüzey modifikasyonlarına izin verir. Bu durum çeşitli uygulamalarda moleküler tanınmayı sağlar.

Manyetik mezogözenekli silika malzemelerin sentezi için şu durumlar gereklidir;

- ❖ Verimli manyetik ayırma için güçlü manyetizasyon,
- ❖ Yüksek yükleme kapasitesi için geniş spesifik yüzey alanı,
- ❖ Hedeflere ulaşmak için yüzey üzerinde güçlü ve spesifik fonksiyonel gruplar (Wu vd. 2004).

#### 2.4. Kaynak tarama ve çalışmanın amacı

Mezogözenekli silika malzeme (MCM-41) ile demir oksit ( $Fe_3O_4$ ) partiküllerinin birleştirilmesi sonucu oluşan magnetik ayırma ve adsorpsiyon özelliği yüksek manyetik mezogözenekli silika malzemenin ( $Fe_3O_4$ -MCM-41) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili son yıllarda literatürde verilen adsorpsiyon çalışmaları şu şekildedir:

Chen vd. (2009), yüksek yüzey alanına ve yüksek manyetizasyona sahip magnetik mezogözenekli silika (mag-MCM-41) malzemeyi hazırlayarak mezogözenek kanallarını aminopropil grubu ve ardından  $Fe^{+3}$  iyonları ile modifiye etmişlerdir. Elde edilen Mag-MCM-41-  $Fe^{+3}$ , As(V) ve Cr(VI) anyonlarını sırasıyla 1.0 ve 2.0 mmol.g<sup>-1</sup> kadar adsorplamıştır.

Chen vd. (2011), yüksek yüzey alanına ve yüksek manyetizasyona sahip mag-MCM-41 hazırlayarak gözenekler üzerine aminopropil grubu ve  $Fe^{+3}$  iyonları ile modifikasyon uygulamışlardır. Bu şekilde seçiciliği yüksek bir adsorbent elde edilmiştir. Bu adsorbentin pH 2-7 aralığında Cr(VI) oksianyonlarını adsorplama kapasitesi 1.9 mmol.g<sup>-1</sup> (100 mg.g<sup>-1</sup>) değerinde belirlenmiştir. Çalışmada destile su, musluk suyu, dağ suyu ve nehir suları ile yapılan çalışmalarda, sularda bulunan farklı bileşenlere adsorbent seçiciliğinin oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir. Cr(VI) oksianyonların adsorpsiyon değerleri Freundlich ve LeVan–Vermeulen eşitlikleri ile açıklanmıştır.

Egodawatte vd. (2015), aminopropil fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş manyetik demir oksit/mezogözenekli silika nanokompozitler (MCM-41) hazırlamışlar ve Cr (III) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Elde edilen aminopropil-fonksiyonlu kompozit, Cr (III) iyonları için 2.08 mmol/g denge adsorpsiyon kapasitesi ile çalışmada değerlendirilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesini sergilemiştir.

Mehdinia vd. (2015), manyetik di-tiyo fonksiyonlandırılmış mezogözenekli silika nanopartikülleri (DT-MCM-41), manyetik mezogözenekli silika nanokompozitlerin kanalları içerisine ditiyokarbamat grupları modifiye edilerek hazırlamışlardır. Modifiye edilen nanopartiküller, uygun manyetik davranış sergilemiştir ve manyetik alan uygulanarak çözülden uzaklaştırılabilmektedir. Çalışmaya göre, adsorbent maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $538,9 \text{ mg.g}^{-1}$ 'dir ve denge adsorpsiyona ulaşmak yaklaşık 10 dakika sürmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi değerinin, civa uzaklaştırmada benzer çalışmalardan daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Yüzeydeki aktif gruplar ile yüksek yüzey alanı ve yüksek gözeneklilik civa iyonlarının ligand alanlarına ulaşımını kolaylaştırmıştır. Nehir suyu, deniz suyu ve atıksularda gerikazanım çalışmaları uygulanmış ve değerler yaklaşık %97 olarak belirlenmiştir.

Azizi vd. (2015), MCM-41 mezogözenekli malzeme ile kaplanmış magnetit nanopartikülleri kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile 15 nm'den küçük partikül boyutu ile sentezlemişlerdir. Daha sonra N-(4-metoksisalisilidin)-4,5-dinitro-1,2-fenilendiamin (HL), malzemenin yüzey modifikasyonu için şelatlaştırıcı madde olarak sentezlenmiştir. Hazırlanan adsorbent yapı ve morfolojisi karakterize edildikten sonra adsorbent,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  iyonlarının atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmesinden önce ön konsantrasyon için kullanılmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden kobalt, nikel ve bakır için tespit sınırları sırasıyla, 0,03, 0,03 ve 0,04 ng/mL olarak belirlenmiştir. Bu yöntem, doğal sularda analit iyonlarının belirlenmesi için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

Culita vd. (2016), o-Vanilin modifiyeli mezogözenekli silika ile kaplanmış magnetit malzemeyi ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MCM-41-N-o-Van) sentezlemiş ve farklı tekniklerle karakterize etmişlerdir. Elde edilen malzemenin sulu çözülden Pb(II) iyonlarını adsorplama kapasitesi modifiye olan ve olmayan malzeme açısından değerlendirmiş ve adsorpsiyona farklı parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyon verileri Langmuir modeli ile uyumlu olarak pH=4,4'de 298 K sıcaklıkta 155,71 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Sonuçlar, adsorpsiyonun başında adsorplama oranının çok yüksek olduğunu, yani Pb(II) iyonlarının toplam miktarının %80-90'nın ilk konsantrasyona bağlı olarak ilk 60 dakikada uzaklaştırıldığını ortaya çıkarmıştır. Sonuç olarak,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MCM-41-N-o-Van'ın kontamine sudan Pb(II) iyonlarının ayrılması için uygun bir aday olduğunu ortaya koymuştur.

Alizadeh vd. (2018), seçici, hızlı ve yeni manyetik mezogözenekli silika ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MCM-41-NH<sub>2</sub>) adsorbenti sentezlemiş, modifiye etmiş ve sulu çözülden Pb<sup>+2</sup> iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Adsorbent çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Temas süresi, pH, adsorbent miktarı ve Pb<sup>+2</sup> iyonlarının ilk derişiminin etkisi gibi farklı parametrelerin etkisi tahmin etmek için merkezi kompozit tasarımı (CCD) dayalı cevap yüzeyi yöntemi (RSM) kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 46,08 mg/L olarak belirlenmiştir. Freundlich isoterminin, en uygun izoterm modeli, psödo ikinci mertebeli model ise deneysel veriler için en uygun kinetik model olarak seçilmiştir.

Fei vd. (2019), Hg(II) iyonlarının optik algılanması ve manyetik olarak uzaklaştırılması için çekirdek-kabuk kompozit malzeme ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MCM-41) sentezlemişlerdir. İki rodamin türevi sentezleyerek kovalent bağlarla MCM-41 tabakalarına bağlamışlardır ve kemosensör (kimyasal algılayıcı) olarak

kullanmışlardır. Elde edilen kompozit malzemeler çeşitli yöntemlerle karakterize edilerek çekirdek-kabuk yapısı doğrulanmıştır. Bu kompozit malzemelerin, iyi seçiciliği ile Hg(II) iyonlarını uzaklaştırma ve yeniden kullanılabilirlik özellikleri ortaya çıkarılmıştır.

Literatürde manyetik mezogözenekli silika malzemenin ( $Fe_3O_4$ -MCM-41) fosfat iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili çalışma olmadığı belirlenmiş, bu nedenle burada mezogözenekli silika malzemenin (MCM-41) fosfat iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili adsorpsiyon çalışmalarına yer verilmiştir:

Zhang vd. (2010), bir dizi lantanyum (La) katkılanmış MCM-4'i sol-jel metodu ile hazırlamışlardır. Malzeme yüzeyi karakterize edildikten sonra malzemedeki La içeriği ICP ile belirlenmiştir. La içeriği;  $La_{25}M41$ ,  $La_{50}M41$  ve  $La_{100}M41$  için sırasıyla %7.53, %3.89 ve %2.32 olarak belirlenmiştir. Artan La içeriği ile fosfat adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. 0.40 g  $La_{25}M41$  ile %99.7 fosfat uzaklaştırılabilmiştir. Malzemelerin fosfat adsorpsiyon kinetikleri psödo ikinci mertebe modeli ile belirlenmiş ve Langmuir izoterminin denge verilerine daha uygun olduğu görülmüştür.

Zhang vd. (2011a), diamino modifiyeli MCM-41 üzerine lantan (La) bağlayarak fosfat adsorpsiyonu için kullanılacak inorganik-organik hibrit adsorbent sentezlemişlerdir. Adsorbent çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra fosfat adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresi, ilk fosfat derişimi, çözelti pH'ı ve diğer iyonlar gibi çeşitli etkiler batch testi serileri ile araştırılmıştır. Langmuir ve Freundlich modelleri adsorpsiyon denge çalışmaları için değerlendirilmiş ve sonuçlar Langmuir modelinin deneysel verilerinin daha uygun olduğunu göstermiştir. Bu model için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 54.3 mg/g'dır. Kinetik çalışma için, psödo ikinci mertebe eşitlik 0,99'dan büyük korelasyon katsayısı ile elde edilmiştir. Fosfat uzaklaştırma için optimum pH değeri 3-7 aralığında belirlenmiştir. Harcanan adsorbent üzerindeki fosfat 12 dakikada 0,01 M NaOH çözeltisi ile hemen hemen tamamen serbest bırakılabilmiştir.

Zhang vd. (2011b), fosfat adsorpsiyonu için Fe (III) iyonları bağlanmış amino grubu ile modifiye edilmiş silika adsorbenti (MCM-41) sentezlemişlerdir. Deneysel sonuçlar, adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir eşitliği ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Modifiye edilmiş silika malzemenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 51.8 mg/g'dır. Fosfat adsorpsiyonu kinetik verilerinin, psödo ikinci mertebe modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Fosfat adsorpsiyonunun, çözeltinin pH değerine çok bağlı olduğu ve pH=3-6 aralığında en yüksek verimde adsorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Çözeltideki diğer iyonların varlığı ise, fosfat adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına yol açmıştır. Adsorplanan fosfat NaOH çözeltisi ile desorbe edilebilmiştir.

Li vd. (2013), çalışmada alüminyum içeren düzenli mezogözenekli silikanın (MCM-41) kömür külünden ekonomik tek potlu sentezini gerçekleştirmişlerdir. Mezogözenekli yapıya pH'ın etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, malzeme pH=10'da hazırlandığında en geniş gözenek hacmini ( $0.98 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), en yüksek BET yüzey alanını ( $1020 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve en düşük Si/Al molar oranını (2) göstermektedir. Fosfat adsorpsiyonu için bu malzemenin kullanımı ile adsorpsiyon kapasitesi 298K'de  $64.2 \text{ mg/g}$  değerine ulaşmıştır, bu değer SBA-15 ( $53.5 \text{ mg/g}$ ), diatomit ( $62.7 \text{ mg/g}$ ) ve MCM-41

(31.1 mg/g) adsorbentlerinden çok daha yüksektir. Bu yöntem endüstriyel bir katı atık kullanarak fosfat uzaklaştırmanın ekonomik bir yolunu göstermektedir.

Chouyyok vd. (2010), fosfatı sulu çözeltiden, mezogözenekli silika MCM-41 destekler içerisine bağlanmış katyonik metal-EDA (elektron donör-akseptör) kompleksleri ile uzaklaştırmışlardır. Fosfat adsorpsiyonu, pH'ın 1'den 6,5'a değişmesi ile artmış ve pH=6,5'in üzerinde ise azalmıştır. Adsorpsiyon yüksek iyon gücünden (0,1 M NaCl) etkilenmesine rağmen klorür ve nitrat anyonlarının molar olarak 1000 kat artışı ile etkilenmemiştir. Demir metali kullanılarak elde edilen kompleksin adsorpsiyon çalışmasında maksimum kapasite 43,4 mg/g olarak elde edilmiştir. Malzeme, fosfat içeriğini  $\approx 10 \mu\text{g/L}$ 'ye düşürerek dakikada %99 fosfat uzaklaştırma ile hızlı bir adsorpsiyon oranı sergilemiştir. Bu değer EPA tarafından belirlenen temiz suyun fosfat için kontaminant seviyesinden ( $20 \mu\text{g/L}$ ) daha düşüktür.

Choi vd. (2011), çalışmada saf MCM-41'yi, doğrudan sentez ve sentez sonrası aşılama ile modifikasyonlarını ve sulu çözeltiden fosfat uzaklaştırma kapasitelerini araştırmışlardır. Denge ve kinetik verileri açıklamak için farklı adsorpsiyon modelleri ile adsorbentlerin fosfat adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri sentez sonrası aşılama, doğrudan sentez ve saf MCM-41 için sırasıyla 45.162, 40.806 ve  $31.123 \text{mg.g}^{-1}$  şeklinde belirlenmiştir. Kinetik verilerle, sentez sonrası aşılama ve saf MCM-41 üzerine fosfat adsorpsiyonu psödo birinci mertebeye model; doğrudan sentez ise psödo ikinci mertebeye model ile açıklanmıştır.

Seliem vd. (2016), hidrotermal şartlarda pirinç kabuğu ile MCM-41 silika kompozit sentezlemişlerdir. Pirinç kabuğu sadece silika kaynağı olarak değil MCM-41'in oluşumu için substrat olarak da kullanılmıştır. Malzemenin fosfat alım kinetiği hızlı olarak bulunmuş ve dengeye 30 dakika sonra ulaşılmıştır. Çözeltinin pH değeri 6'da tutularak diğer iyonların varlığının malzemenin fosfat alımını etkilemediği belirlenmiştir. Malzemenin fosfat adsorpsiyonu, Langmuir izoterm eşitliği ile açıklanmıştır. Adsorpsiyon kinetik verileri, psödo ikinci mertebeye model ile ilişkilendirilmiş ve bu durum ile alım yönteminin kimyasal adsorpsiyon olabileceği önerilmiştir.

Saad vd. (2008), çalışmada amonyum ile modifiye edilmiş MCM-41, MCM-48 ve SBA-15 mezogözenekli silika malzemeleri, doğrudan sentez ve sentez sonrası aşılama yöntemleri ile sentezlemişlerdir. Sulu çözeltiden nitrat ve fosfat iyonlarını uzaklaştırma verimlerini çalışmışlardır. Adsorbentler,  $46,5 \text{mg/g}$  nitrat ve  $55,9 \text{mg.g}^{-1}$  fosfat iyonları ile yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermişlerdir. Sentez sonrası aşılama yönteminin kullanıldığı mezogözenekli silika malzemeler, kirlilikleri uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi açısından daha yüksek performans sergilemişlerdir.

Kang vd. (2015), bu çalışmada amonyum ile modifiye edilmiş MCM-41'in fosfat iyonlarını uzaklaştırma verimini incelemeyi amaçlamışlardır. Malzemenin modifiye edilmesi ve çözelti pH değerinin 3,5–7,4 aralığında tutulması fosfat uzaklaştırma veriminin artmasında oldukça etkili olmuştur. Sonuçlar, psödo ikinci mertebeye modelin kinetik verileri açıklamak için  $q_e = 1,86 \text{mg.g}^{-1}\text{P}$  ve  $k_2 = 183,98 \text{g.mg}^{-1} \text{h}^{-1}$  değerleri ile en uygun model olduğunu göstermiştir.

Literatürde özellikle Cu (II), Ni (II) ve Cd (II) iyonları ile fosfat iyonunun manyetik mezogözenekli malzeme (mag-MCM-41) ve mezogözenekli malzeme (MCM-41) adsorbentleri üzerine adsorpsiyon çalışmaları araştırılarak Çizelge 2.2.'de kaynak tablosu halinde sonuçlar verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Literatürde Cu(II), Ni(II), Cd(II) iyonlarının ve fosfat anyonunun MCM-41 adsorbenti üzerine adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	Adsorpsiyon kapasitesi (mg.g <sup>-1</sup> )				Kaynak
	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)	Fosfat	
MCM-41-NH <sub>2</sub>	-	12,36	18,25	-	(Heidari vd. 2009)
MCM-41-SH	38,1	-	-	-	(Wu vd. 2010)
MCM-41-NH <sub>2</sub>	30,5	-	-	-	(Algarra vd. 2005)
MCM-41-NH <sub>2</sub>	24,6	-	-	-	(Yang vd. 2008)
MCM-41/asetilaseton sistem	0,286	-	-	-	(Northcott vd. 2010)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - MCM-41-N-(4-metoksisalisilidin)-4,5-dinitro-1,2-fenilendiamin (HL)	12,1	8,5	-	-	(Azizi vd. 2015)
MCM-41-NN-La	-	-	-	54.3	(Zhang vd. 2011-a)
MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup>	-	-	-	51.8	(Zhang vd. 2011-b)
MCM-41-CFA-10	-	-	-	64.2	(Li vd. 2013)
La <sub>25</sub> M41	-	-	-	20	(Zhang vd. 2010)
MCM-41-Fe-EDA-SAMMS	-	-	-	43,4	(Chouyyok vd. 2010)
MCM-41-NH <sub>2</sub>	-	-	-	45,2	(Choi vd. 2011)
MCM-41-pirinç kabuğu kompozit	-	-	-	21	(Seliem vd. 2016)
MCM-41-Amonyum fonksiyonlu	-	-	-	20	(Saad vd. 2008)
MCM-41-Amonyum fonksiyonlu	-	-	-	20	(Kang vd. 2015)



Çizelge 2.2.'de verilen sonuçlar incelendiğinde, Cu(II), Ni(II) iyonları ile mag-MCM-41) adsorbenti olarak sadece Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCM-41-N-(4-metoksisalisilidin)-4,5-dinitro-1,2-fenilendiamin (HL) adsorbenti üzerine adsorpsiyon çalışması yapıldığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda Cu (II), Ni (II) ve Cd (II) iyonları ile fosfat iyonunun mag-MCM-41 ve MCM-41 adsorbentleri üzerine adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde ağır metal iyonlarına ait çalışmalarda en yüksek 38,1 mg/g; fosfat iyonlarına ait çalışmalarda en yüksek 64,2 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür.

Son yıllarda mezogözenekli silika malzemeler ve demir oksit nanopartiküllerin birleştirilmesi ile oluşan manyetik kompozit partiküllerin manyetik olarak ayrılma ve güçlü adsorpsiyon özelliği gösterdiği kanıtlanmıştır. Literatürde düzenli mezogözenekli silika malzemelerin kullanımı ve yüzeyi modifiye edecek doğru fonksiyonel malzemenin seçimi ile manyetik adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi artırılabilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda, amin veya tiyol ile modifiye edilmiş manyetik mezogözenekli malzeme (mag-MCM-41) ile ağır metal adsorpsiyonu çalışmalarının literatürde oldukça az olduğu ve fosfat adsorpsiyonu çalışmalarının ise literatürde yer almadığı görülmüştür. Bu çalışma ile ilk defa gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamaları, çevreye zarar veren ve aynı zamanda geri kazanımı önem taşıyan ağır metal ve anyonun etkili ve kolayca uzaklaştırılması açısından literatürde önemli bir boşluğu dolduracaktır.

Bu çalışmada, manyetik mezogözenekli silika (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCM-41) malzemenin sentezlenmesi, bu malzemenin farklı (amin veya tiyol grubu ile) modifikasyonları ve ardından farklı ağır metal iyonları (Ni(II), Cd(II), Cu(II)) ve fosfat (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) anyonu ile adsorpsiyon ve kinetik çalışmaları amaçlanmıştır. Bu çalışma ile adsorpsiyona modifikasyonun etkisi incelenebilecek ve malzemenin adsorpsiyon kapasitesi, verimi ile adsorpsiyon hızı belirlenebilecektir. Böylece, endüstriyel atık olarak büyük ölçüde çevre kirliliğine sebep olan ağır metallerin ve anyonların uzaklaştırılmasında bilimsel anlamda önemli bir gelişme kaydedilmiş olacaktır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Bu tez çalışması kapsamında malzemelerin sentezi ve adsorpsiyon çalışmaları sırasında kullanılan kimyasalların adları, formülleri, özellikleri ve kullanım amaçları Çizelge 2.3'te verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar, özellikleri ve kullanım amaçları

Kimyasalın adı	Kapalı formülü	Markası Saflığı	Kullanım amacı
Demir (III) klorür hegza hidrat	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck, %99	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetit) sentezinde kullanılmıştır.
Demir (II) klorür tetra hidrat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma- Aldrich, $\geq\%99$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetit) sentezinde kullanılmıştır.
Amonyum hidroksit çözeltilisi	$\text{NH}_4\text{OH}$	Merck, %28	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ sentezinde oksijen kaynağı olarak kullanılmıştır.
Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	Sigma- Aldrich, $\geq\%98$	mag-MCM-41 sentezinde mezoyapının hekzagonal düzenlenmeyi sağlayan bileşik olarak kullanılmıştır.
Sodyum hidroksit	$\text{NaOH}$	Sigma- Aldrich, % 99	mag-MCM-41 sentezinde katalizör olarak kullanılmıştır.
Tetraetilortosilikat (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Sigma- Aldrich, % 99	mag-MCM-41 sentezinde silika öncüsü bileşik olarak kullanılmıştır.

(Devamı Arkada)

Çizelge 3.1'in devamı

Kimyasalın adı	Kapalı formülü	Markası Safılığı	Kullanım amacı
3-Aminopropiltrioksilan (APTES)	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	Sigma-Aldrich, % 98	mag-MCM-41'in amin grubu ile yüzey modifikasyonunda kullanılmıştır.
Merkaptopropiltrimetoksisilan	$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	Abcr, % 95	mag-MCM-41'in tiyol grubu ile yüzey modifikasyonunda kullanılmıştır.
1-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan	$C_8H_{22}N_2O_3Si$	Abcr, % 95	mag-MCM-41-NN sentezi için yüzey modifikasyonunda kullanılmıştır.
Toluen	$C_6H_5CH_3$	Sigma-Aldrich, % 99,8	Çözücü olarak kullanılmıştır.
Metanol	$CH_3OH$	Sigma-Aldrich, $\geq\%99,8$	Çözücü olarak kullanılmıştır.
2-propanol	$(CH_3)_2CHOH$	Sigma-Aldrich, $\geq\%99,8$	Çözücü olarak kullanılmıştır.
Potasyum dihidrojen fosfat	$KH_2PO_4$	Sigma-Aldrich, $\geq\%99$	Fosfat anyonu ile adsorpsiyon çalışması için kullanılmıştır.
Antimon potasyum tartarat	$C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot xH_2O$	Merck, %99	Fosfat anyonu ile adsorpsiyon çalışmalarında reaktif çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.

(Devamı Arkada)

Çizelge 3.1'in devamı

Kimyasalın adı	Kapalı formülü	Markası Safılığı	Kullanım amacı
Amonyum molibdat tetrahidrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Acros, $\geq\%99$	Fosfat anyonu ile adsorpsiyon çalışmalarında reaktif çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.
Askorbik asit	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Merck, $\%99,7$	Fosfat anyonu ile adsorpsiyon çalışmalarında reaktif çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.
Sülfürik asit	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Sigma- Aldrich, $\%99,8$	Fosfat anyonu ile adsorpsiyon çalışmalarında reaktif çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.
Bakır (II) klorür	$\text{CuCl}_2$	Aldrich, $\%99$ susuz	Adsorpsiyon çalışmalarında $\text{Cu}^{+2}$ kaynağı olarak kullanılmıştır.
Nikel (II) klorür	$\text{NiCl}_2$	Aldrich, $\%98$ susuz	Adsorpsiyon çalışmalarında $\text{Ni}^{+2}$ kaynağı olarak kullanılmıştır.
Kadmiyum (II) klorür	$\text{CdCl}_2$	Acros, $\%99$ susuz	Adsorpsiyon çalışmalarında $\text{Cd}^{+2}$ kaynağı olarak kullanılmıştır.
Etilendiamintetraasetik asit (EDTA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Sigma- Aldrich, $\%99$	Ağır metal iyonlarının tayini için titrasyon sırasında kullanılmıştır.

(Devamı Arkada)

Çizelge 3.1'in devamı

Kimyasalın adı	Kapalı formülü	Markası Safılığı	Kullanım amacı
Magnezyum sülfat	MgSO <sub>4</sub>	Sigma- Aldrich, %99,5	EDTA çözeltisinin standardizasyonu için primer standart olarak kullanılmıştır.
Müreksit	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Merck	İndikatör olarak kullanılmıştır.
Xylenol orange (XO)	C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub> S	Merck	İndikatör olarak kullanılmıştır.
Hegzametilentetramin	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	Tekkim	Tampon çözelti olarak kullanılmıştır.

Sentezlenen malzemelerin yapılarının aydınlatılması ve adsorpsiyon çalışmaları için kullanılan teknik ve cihazlar şu şekildedir:

- FTIR analizi, mezogözenekli malzeme yapısının ve modifikasyon sonrası bağlanan grupların incelenmesi için Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde, Bruker Tensor marka FT-IR spektrometresi cihazında 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.
- Mezogözenekli malzemenin ortalama gözenek çapı, gözenek hacmi ve BET yüzey alanı, Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilim ve Mühendisliği Bölümü'nde **azot (N<sub>2</sub>) adsorpsiyon tekniği** ile belirlenmiştir. Analizler, Micromeritics MicroActive for TriStar II Plus 2.02 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanının belirlenmesi için Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metodu, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyutu dağılımı için BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu kullanılarak N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine desorpsiyon analizi kullanılmıştır.
- Elde edilen demir oksit (magnetit) nanopartiküllerin karakterizasyonu için **XRD tekniği** kullanılmıştır. Analizler, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde, Bruker Axs D8 Advance Model X-Işınları Toz Difraksiyon Cihazı (XRD) ile 1.5406 Angstrom dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.
- Sentezlenen ve modifiye edilen mezogözenekli malzemelerin hegzagonal yapılarının doğrulanması için **SAXS tekniği** kullanılmıştır. Analizler, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SWAXS Laboratuvarı'nda, küçük açı X ışını saçılma deneyleri Kratky geometrisine sahip Hecus Sistemi (Hecus X-ray systems, Graz, Austria) kullanılarak yapılmıştır. Örnekler üzerine düşen ışın çizgi halindedir. X-Işını tüpü

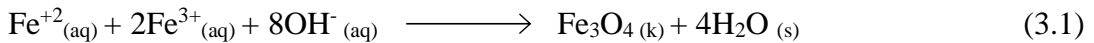
olarak bakır K $\alpha$  t $\ddot{u}$ p $\ddot{u}$  kullanılmıştır ve kullanılan t $\ddot{u}$ p $\ddot{u}$ n dalga boyu  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 'dur.  $\ddot{O}$ rnek  $\ddot{u}$ zerine d $\ddot{u}$ şen işinin enerjisi 2 kW (50 kV ve 40 mA)'dır.  $\ddot{O}$ l $\ddot{u}$ mlerde 1024 kanaldan oluşan gaz alaşımlı  $\mathring{c}$ izgi detekt $\ddot{o}$ r kullanılmıştır. Detekt $\ddot{o}$ r kanalları arası mesafe 54  $\mu\text{m}$ ,  $\ddot{o}$ rnekler ile detekt $\ddot{o}$ r arası mesafe 32,3 cm'dir. 0.004-0.55  $\text{\AA}$  (saçılma vekt $\ddot{o}$ r $\ddot{u}$ , q) aralığındaki saçılma desenleri analiz sonuçları olarak kullanılmıştır.  $\ddot{O}$ l $\ddot{u}$ mlerin t $\ddot{u}$ m $\ddot{u}$  oda sıcaklığında (24°C) alınmıştır.

- Elde edilen demir oksit (magnetit) nanopartik $\ddot{u}$ lleri ve mezog $\ddot{u}$ zenekli malzemelerin g $\ddot{u}$ zenek şekli ve dizilişinin incelenmesi ve değerlendirilmesi için **TEM tekniği** kullanılmıştır. Analizler, Akdeniz  $\ddot{U}$ niversitesi Tıp Fak $\ddot{u}$ ltesi Histoloji B $\ddot{O}$ l $\ddot{u}$ m $\ddot{u}$ 'nde bulunan Zeiss Leo 906E marka TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.  $\ddot{O}$ l $\ddot{u}$ m $\ddot{u}$ ler, karbon kaplı bakır gridler  $\ddot{u}$ zerine kaplanmış  $\ddot{o}$ rnekler kullanılarak 80 kV da gerçekleştirilmiştir.
- Sentezlenen mezog $\ddot{u}$ zenekli malzemelerin modifikasyonunu incelenmek ve içeriğinde bulunan C, H ve N miktarlarını belirlemek için **element analiz tekniği** kullanılmıştır. Analizler,  $\ddot{I}$ n $\ddot{u}$ n $\ddot{u}$   $\ddot{U}$ niversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda, LECO CHNS-932 marka elementel analiz cihazı ile 2 mili gram numune 1100°C' de fırında yakılarak ardından CHS- $\ddot{I}$ nfrared dedekt $\ddot{o}$ r ve N-Termal iletkenlik dedekt $\ddot{o}$ r $\ddot{u}$  ile  $\ddot{u}$ l $\ddot{u}$ m alınarak gerçekleştirilmiştir.
- Malzemelerin fosfat adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için gerçekleştirilen askorbik asit metodunda **UV-Vis spektrofotometre tekniği** kullanılmıştır. Analizler Akdeniz  $\ddot{U}$ niversitesi Fen Fak $\ddot{u}$ ltesi Kimya B $\ddot{O}$ l $\ddot{u}$ m $\ddot{u}$ 'nde, SEM marka Cary 100 model UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 400-900 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

## 3.2. Metot

### 3.2.1. Magnetik Fe $_3$ O $_4$ (Magnetit) nanopartik $\ddot{u}$ llerin sentezi

4,80 g FeCl $_3$ ·6H $_2$ O ile 2,00 g FeCl $_2$ ·4H $_2$ O, 30 mL deyonize su ile karıştırıldıktan sonra oluşan  $\mathring{c}$ ozelti azot atmosferinde geri soğutucu altında 80°C'ye ısıtılmıştır. Sıcaklık 80°C'ye ulaşınca 20 mL NH $_4$ OH  $\mathring{c}$ ozeltiye enjekt $\ddot{o}$ r yardımıyla damla damla ilave edilmiştir. Baz ekleme işlemi bittikten sonra  $\mathring{c}$ ozelti azot atmosferi altında 90°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2,5 saat azot atmosferi altında karıştırılmıştır. 2,5 saat sonunda  $\mathring{c}$ ozelti soğumaya bırakılmış ve ardından partik $\ddot{u}$ ller su ve metanolla yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra partik $\ddot{u}$ ller 40°C'de vakum et $\ddot{u}$ v $\ddot{u}$ nde 24 saat kurumaya bırakılmıştır (Egodawatte vd. 2015). Fe $_3$ O $_4$  (Magnetit) oluşum reaksiyonu Eşitlik (3.1)'de verilmiştir.



### 3.2.2. Magnetik mezog $\ddot{u}$ zenekli silika (mag-MCM-41) sentezi

300 mg Fe $_3$ O $_4$  nanopartik $\ddot{u}$ l; 2 g CTAB, 7 mL 2M NaOH ve 480 mL deiyonize su karışımı ile birlikte 3 saat sonikat $\ddot{o}$ rde bırakılmıştır. Ardından karışım geri soğutucu altında 80°C'de 2 saat karıştırılmış ve  $\ddot{u}$ zerine 10 mL TEOS hızlı bir şekilde ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edilmiştir. Elde edilen partik $\ddot{u}$ ller deiyonize su

ve metanolle yıkandıktan sonra 24 saat oda koşullarında kurutulmuştur ve 550°C'de 6 saat 1°C/dk ısıtma hızı ile kalsine edilmiştir (Haw vd. 2010; Egodawatte vd. 2015). Magnetik mezogözenekli silika (mag-MCM-41) malzemenin sentezinde kullanılan molar kompozisyon aşağıdaki gibidir:

SiO<sub>2</sub>: 0,029 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: 0,313 NaOH: 0,122 CTAB: 603,48 H<sub>2</sub>O

### **3.2.3. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) 3-aminopropiltrioksosilan (APTES) ile modifikasyonu**

Toz halindeki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCM-41 örneğinden 100 mg alınarak 10 mL toluende çözülmüş ve bu çözeltiye azot atmosferi altında 0,5 mL (2 mmol) APTES damla damla ilave edilmiştir. Daha sonra çözelti, geri soğutucu altında 120°C'da azot atmosferinde 6 saat karıştırılmıştır. Modifikasyon sonucunda elde edilen örnek reaksiyon kabının dışından bir mıknatısla ayrılarak toluenle yıkandıktan sonra 60°C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen numune mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> olarak isimlendirilmiştir (Anwander vd. 2000; Egodawatte vd. 2015).

### **3.2.4. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) 3-merkaptopropiltrimetoksosilan ile modifikasyonu**

Toz halindeki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCM-41 örneğinden 100 mg alınarak 25 mL toluende çözülmüştür. Ardından çözeltiye 0,4 mL (2 mmol) (3-merkaptopropiltrimetoksosilan damla damla ilave edilmiştir. Çözelti geri soğutucu altında 120°C'da azot atmosferinde 24 saat karıştırılmıştır. Modifikasyon sonucunda elde edilen örnek reaksiyon kabının dışından bir mıknatısla ayrılmıştır. Toluenle yıkandıktan sonra 60°C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen numune mag-MCM-41-SH olarak isimlendirilmiştir (Anwander vd. 2000; Mercier ve Pinnavaia 1998).

### **3.2.5. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) 1-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksosilan ve Fe<sup>+3</sup> ile modifikasyonu**

Toz halindeki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MCM-41 örneğinden 1,00 g alınarak 30 mL toluende çözülmüştür. Ardından çözeltiye 5 mL (2 mmol) 1-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksosilan damla damla ilave edilmiştir. Çözelti geri soğutucu altında 110°C'da azot atmosferinde 6 saat karıştırılmıştır. Modifikasyon sonucunda elde edilen katı madde reaksiyon kabının dışından bir mıknatısla ayrılmıştır. 2-propanol ile yıkandıktan sonra 100°C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen katı madde mag-MCM-41-NN olarak isimlendirilmiştir.

Elde edilen mag-MCM-41-NN'nin 100 mg'ı, FeCl<sub>3</sub>'ün 2-propanol'deki 50mM 100 mL çözeltisi ile 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Modifikasyon sonucunda elde edilen katı madde reaksiyon kabının dışından bir mıknatısla ayrılmış ve 2-propanol ile yıkandıktan sonra 110°C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen katı madde mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> olarak isimlendirilmiştir (Anwander vd. 2000; Zhang vd. 2011).

### 3.2.6. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) fosfat adsorpsiyon kinetiği ve izotermi deneysel çalışmaları

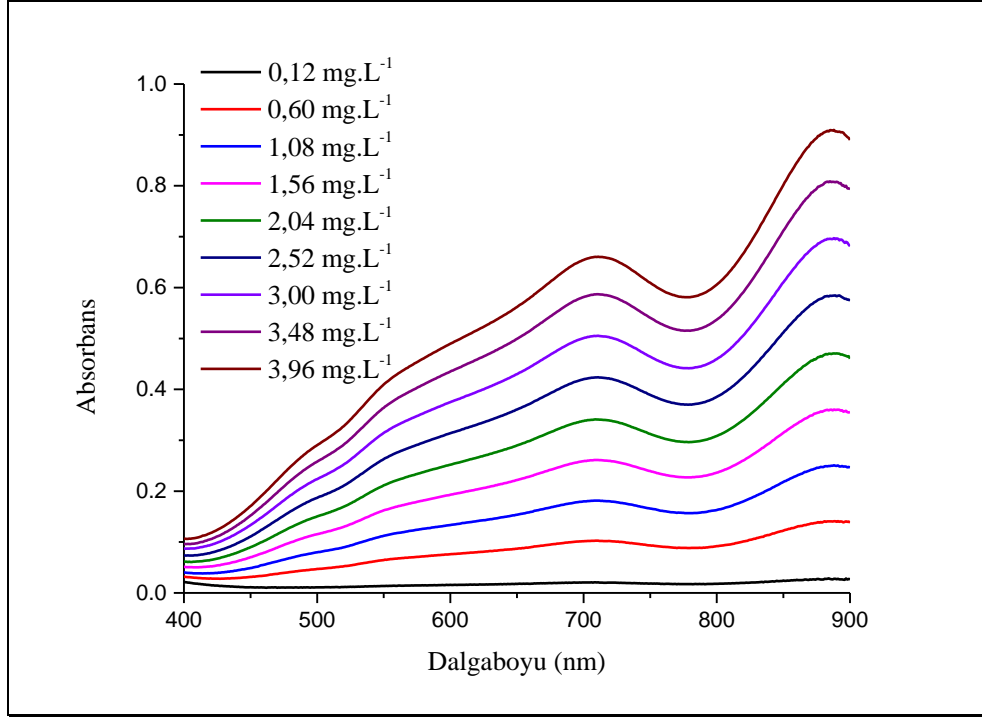
Adsorpsiyonda kullanılan metot, TSE standart (ISO 6878: 2004) amonyum molibdat spektrometrik metodu ile fosfor belirleme yöntemidir. Bu metot ile önce kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ardından, belirli miktarda mag-MCM-41 örneğinin farklı sürelerde veya farklı derişimlerde fosfat çözeltileri içindeki fosfat adsorpsiyon değerleri belirlenmiştir.

#### ❖ Askorbik asit metodu ile kalibrasyon eğrisinin oluşturulması

Reaktif çözeltisi olarak askorbik asit ve asit molibdat çözeltileri hazırlanmıştır. Askorbik asit çözeltisi ( $100 \text{ g.L}^{-1}$ ); 10g askorbik asit 100 mL deiyonize suda çözümlenerek hazırlanmıştır. Asit molibdat çözeltisi; Amonyum heptamolibdat tetra hidrat çözeltisi ( $130 \text{ g.L}^{-1}$ ) ile Antimonpotasyumtartarat hemihidrat çözeltileri ( $3,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) karıştırılarak elde edilen çözeltinin 9 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ile karıştırılması ile elde edilmiştir. Stok fosfat çözeltisi olarak  $150 \text{ mg.L}^{-1} \text{PO}_4^{-3}$  içeren  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  çözeltisi hazırlanmıştır. Standart fosfat çözeltisi olarak stok fosfat çözeltisinden  $6 \text{ mg.L}^{-1} \text{PO}_4^{-3}(\text{aq})$  içeren  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  çözeltisi hazırlanmıştır.

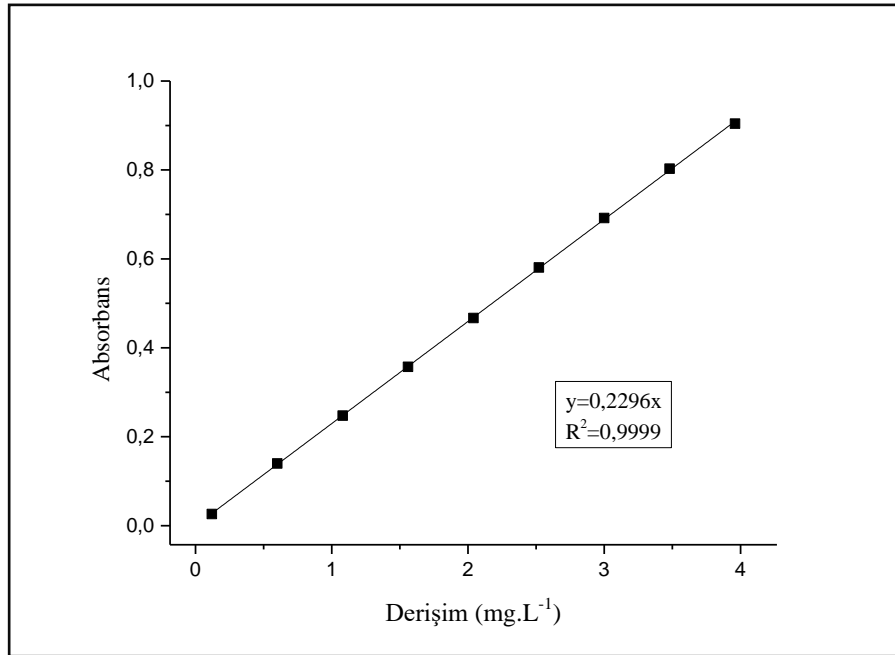
Kalibrasyon eğrisi çözeltilerini hazırlamak için  $6 \text{ mg.L}^{-1} \text{PO}_4^{-3}(\text{aq})$  içeren  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  çözeltisinden sırasıyla 1, 5, 9, 13, 17, 21, 25, 29 ve 33 mL alınarak 50 mL'lik balon jodede çözeltiler yaklaşık 40 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra üzerine 1 mL askorbik asit çözeltisi ile 2 mL asit molibdat çözeltileri ilave edilerek çözelti 50 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler 10 dk magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra küvete alınarak 200-900 nm aralığında Carry 100 marka UV-vis spektrofotometresi'yle absorbansları ölçülmüştür (Şekil 3.1). Yaklaşık 40 mL ultrasaf suya, 1 mL askorbik asit çözeltisi ve 2 mL asit molibdat çözeltisi ilave edilerek 50 mL'ye tamamlanmış ve elde edilen kör çözelti ile baseline alınmıştır.





Şekil 3.1. Farklı derişimlerdeki fosfat çözeltilerinin UV absorpsiyon spektrumları

0,12-3,96 mg.L<sup>-1</sup> aralığında hazırlanan fosfat çözeltilerinin derişimleri maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyundaki (880 nm) absorbans değerlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 3.2'deki gibi kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Fosfat iyonu için 880 nm'deki derişime karşı absorbans grafiği

Maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyundaki (880 nm) absorbans değerleri aşağıda verilen Lambert-Beer eşitliğine göre fosfat derişimiyle doğru orantılıdır.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1’de, A, absorbans;  $\varepsilon$ , molar absorpsiyon katsayısı ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ); l, ışığın kuvet içinde aldığı yol (cm) ve C, derişimdir (M). Şekil 3.1’deki grafiğin lineer regresyon analiziyle Lambert-Beer eşitliğine göre molar absorptivitenin  $0,2296 \text{ mg}^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$  ve regresyon katsayısının  $0,9999$  olduğu belirlenmiştir.

Kalibrasyon eğrisi, ölçülen absorbans değerleri ilgili fosfat derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek elde edilmiş ve grafiğin eğimi ve denklemi hesaplanmıştır. Şekil 3.2’deki kalibrasyon eğrisi incelendiğinde grafiğin regresyon katsayısının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum kalibrasyon eğrisinin, örneklerin maksimum fosfat adsorpsiyon kapasitelerini belirlemede yüksek doğruluk ve güvenilirlikle kullanılabileceğini göstermektedir (Zhang vd. 2011b).

#### ❖ Mag-MCM-41’in fosfat adsorpsiyon kinetiği ve izotermi deneysel çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında mag-MCM-41 ve modifikasyon sonucu elde edilen mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneklerinin denge adsorpsiyon sürelerini belirlemek için öncelikle kinetik deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında,  $10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  ve  $50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  olarak iki farklı fosfat konsantrasyonu seçilerek denenmiştir.  $50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  fosfat konsantrasyonunda elde edilen kinetik çalışma grafiklerinin regresyon katsayılarının daha yüksek olması sebebiyle kinetik çalışmalar sırasında  $50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  fosfat konsantrasyonu tercih edilmiştir. Öncelikle 10’ar mg adsorbent üzerine 10 mL  $50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  fosfat çözeltisi ilave edilerek elde edilen on bir örnek  $25^\circ C$ ’de Nüve marka ST 402 model sıcaklık kontrollü su banyosunda belirlenen zaman aralıklarında (1, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480 dak) 150 rpm çalkalama hızında karıştırılmıştır. Belirlenen süreler sonunda alınan örneklerdeki adsorbent santrifüj edilerek ayrılmış ve çözelti  $0,22 \mu m$  gözenek çaplı şırınga ucu filtreden geçirilerek analiz için hazır hale getirilmiştir. Elde edilen süzüntüler 50 mL’lik balon jodede ultrasaf su ile yaklaşık 40 mL’ye tamamlanmış ve üzerine 1 mL askorbik asit çözeltisi ile 2 mL asit molibdat çözeltileri ilave edilerek çözelti ölçümden önce 50 mL’ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan tüm çözeltiler 10 dk magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra küvete alınarak UV spektrofotometresinde  $880 \text{ nm}$ ’de absorbansları ölçülmüştür.

Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında, örneklerden 10’ar mg alınarak farklı derişimlerdeki 10 mL fosfat çözeltileri içerisinde  $25^\circ C$ ’de su banyosunda 150 rpm çalkalama hızında 24 saat çalkalanmıştır. 24 saat sonunda alınan örneklerdeki adsorbent santrifüj edilerek ayrılmış ve çözelti  $0,22 \mu m$  gözenek çaplı şırınga ucu filtreden geçirilerek analiz için hazır hale getirilmiştir. Elde edilen süzüntüler aynı şekilde 50 mL’lik balon jodede ultrasaf su ile yaklaşık 40 mL’ye tamamlanmış ve üzerine 1 mL askorbik asit çözeltisi ile 2 mL asit molibdat çözeltileri ilave edilerek çözelti ölçümden önce 50 mL’ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan tüm çözeltiler 10 dk magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra küvete alınarak UV spektrofotometresinde  $880 \text{ nm}$ ’de absorbansları ölçülmüştür.

Örneklerin maksimum adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak ölçüm sonucu elde edilen absorpsiyon değerleri ile fosfat derişim değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan derişim değerleri kullanılarak Langmuir ve Freundlich eşitliklerine uygun izoterm eğrileri çizilmiş ve eğrilerin denklemlerinden malzemelerin fosfat adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir (ISO 6878:2004(E) 2004).

### 3.2.7. Magnetik mezogözenekli silikanın (mag-MCM-41) $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ ve $\text{Cd}^{+2}$ iyonları ile adsorpsiyon kinetiği ve izotermi deneysel çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında mag-MCM-41 ve modifikasyon sonucu elde edilen mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin denge adsorpsiyon sürelerini belirlemek için öncelikle kinetik deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, literatürle uyumlu olarak 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> olarak üç farklı metal iyonu derişimi seçilmiştir. Öncelikle 10'ar mg adsorbent üzerine 10 ml belirlenen derişimde metal iyonu çözeltisi ilave edilerek elde edilen örnekler 25°C'de su banyosunda belirlenen zaman aralıklarında (1, 3, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 dak.) 150 rpm çalkalama hızında karıştırılmıştır. Belirlenen süreler sonunda alınan örneklerdeki adsorbent santrifüj edilerek ayrılmış ve çözelti 0,22 µm gözenek çaplı şırınga ucu filtreden geçirilerek analiz için hazır hale getirilmiştir.

Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında, örneklerden 10'ar mg alınarak farklı derişimlerdeki 10'ar mL metal iyonu (Cu, Ni ya da Cd) çözeltileri içerisinde 25°C'de su banyosunda 150 rpm çalkalama hızında 2 saat çalkalanmıştır. 2 saat sonunda alınan örneklerdeki adsorbent santrifüj edilerek ayrılmış ve çözelti 0,22 µm gözenek çaplı şırınga ucu filtreden geçirilerek analiz için hazır hale getirilmiştir. Belirlenen tek derişimde  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Cd}^{+2}$  çözeltileri ile ön denemeler yapılarak uygun derişim aralığı ortaya çıkarılmıştır.

Seçilen ağır metal iyonları ile kinetik ve adsorpsiyon çalışmaları için ilk olarak, EDTA ile kompleksleştirme titrasyonu uygulanmıştır. Öncelikle titrasyon için uygun derişimde hazırlanan EDTA çözeltisinin primer standart MgSO<sub>4</sub> çözeltisi ile standardizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından kinetik ve adsorpsiyon için hazırlanan çözeltilerde kalan metal iyonlarının EDTA ile titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Her metal çözeltisi için uygulanan yöntem ve ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

**$\text{Cu}^{+2}$  İyonu Tayini:** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu ile kinetik ve adsorpsiyon çalışması için, katı örneklerin filtre ile ayrılması ile elde edilen çözeltiler sırayla titrasyon için erlene alınmıştır. Ardından çözelti üzerine 50 mL saf su, 0,4 g katı müreksit indikatör karışımı (1:500 oranında müreksit:NaCl karışımı) ilave edilmiş ve çözelti rengi (pH=5) turuncuya dönmüştür. Elde edilen çözelti uygun derişimde standardize edilen EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sırasında çözelti rengi turuncu-sarı-yeşil ve son olarak mavi renge dönmüştür. Son çözeltinin pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Her titrasyon sırasında harcanan EDTA hacimleri kaydedilerek hesaplama yapılmış ve çözeltilerin adsorpsiyon sonrası derişim değerleri belirlenmiştir. Ardından hesaplanan değerlerle kinetik ve adsorpsiyon izotermi grafik ve verileri elde edilmiştir.

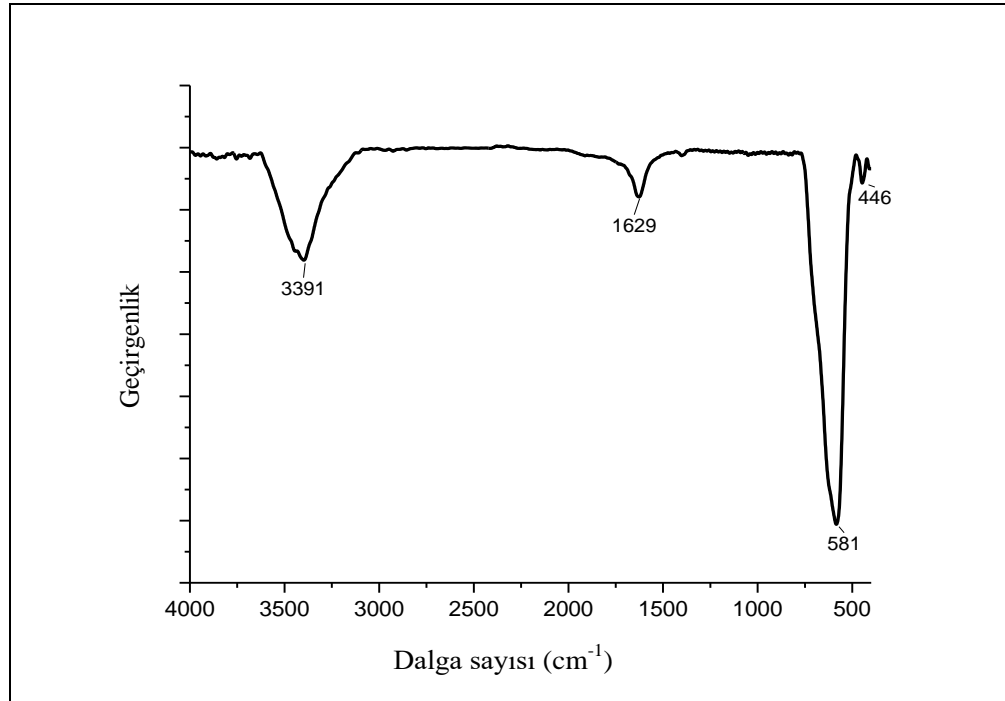
**Ni<sup>+2</sup> İyonu Tayini:** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin Ni<sup>+2</sup> iyonu ile kinetik ve adsorpsiyon çalışması için, katı örneklerin filtre ile ayrılması ile elde edilen çözeltiler sırayla titrasyon için erlene alınmıştır. Ardından çözelti üzerine 50 mL saf su, 3 mL NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl (pH=10) tampon çözeltisi ve 0,4 gram katı müreksit indikatör karışımı (1:500 oranında müreksit:NaCl karışımı) ilave edilmiştir. Çözelti rengi ilk olarak sarıya dönmüş ve elde edilen çözelti standart EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sırasında çözelti rengi yeşil ve son olarak mor renge dönmüştür. Son çözeltinin pH değeri 11 olarak belirlenmiştir. Her titrasyon sırasında harcanan EDTA hacimleri kaydedilerek hesaplama yapılmış ve çözeltilerin adsorpsiyon sonrası derişim değerleri belirlenmiştir. Ardından hesaplanan değerlerle kinetik ve adsorpsiyon izotermi grafik ve verileri elde edilmiştir. **Müreksit indikatörü,** pH=9'a kadar kırmızı violet, pH=9-11 arası violet, pH=11 üzeri mavi violet renk verir. Bakır ile müreksit turuncu, nikel ile müreksit sarı renk verir.

**Cd<sup>+2</sup> İyonu Tayini:** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin Cd<sup>+2</sup> iyonu ile kinetik ve adsorpsiyon çalışması için, katı örneklerin filtre ile ayrılması ile elde edilen çözeltiler sırayla titrasyon için erlene alınmıştır. Ardından çözelti üzerine 50 mL saf su, 3 mL hegzamin (pH=5) tampon çözeltisi ve 2-3 damla Xylenol orange (XO) indikatör çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti rengi ilk olarak kırmızıya dönmüş ve elde edilen çözelti standart EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sırasında çözelti rengi önce turuncuya ardından sarıya dönmüştür. Son çözeltinin pH değeri 7 olarak belirlenmiştir. Her titrasyon sırasında harcanan EDTA hacimleri kaydedilerek hesaplama yapılmış ve çözeltilerin adsorpsiyon sonrası derişim değerleri belirlenmiştir. Ardından hesaplanan değerlerle kinetik ve adsorpsiyon izotermi grafik ve verileri elde edilmiştir. **Xylenol orange (XO) indikatörü,** pH=6,7'nin üzerinde renk kırmızıdan violete keskin olmayan değişim gösterir, pH=6,7'nin altında indikatör rengi sarıdır ve kırmızıdan sarıya değişimi görmek kolaydır (Jeffery vd. 1989).

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Manyetik Nanopartikülün ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Karakterizasyonu

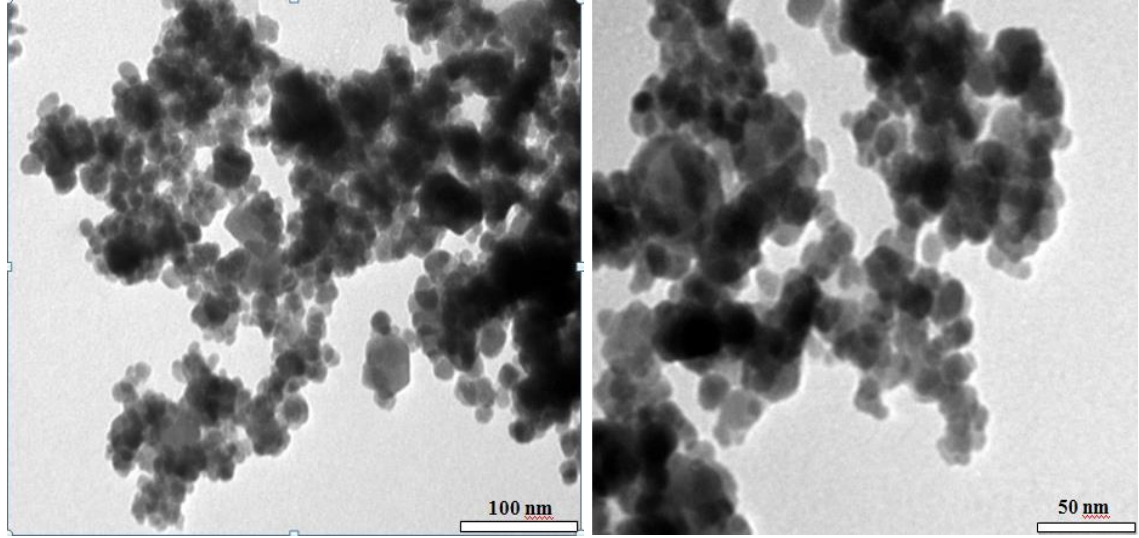
Sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetit) partiküllerin yapısı FTIR, TEM ve XRD analizleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partiküllerine ait FTIR ölçümleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partiküllerinin FTIR ölçümü

FTIR spektrumu incelendiğinde, 581  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin Fe-O bağına ait karakteristik pik olduğu belirlenmiştir. 3391  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O-H gerilme ve 1629  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O-H eğilme piklerinin,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  içinde fiziksel olarak adsorplanan su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürdeki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetit) partiküllerine ait FTIR ölçümleri ile uyumludur (Haw vd. 2010).

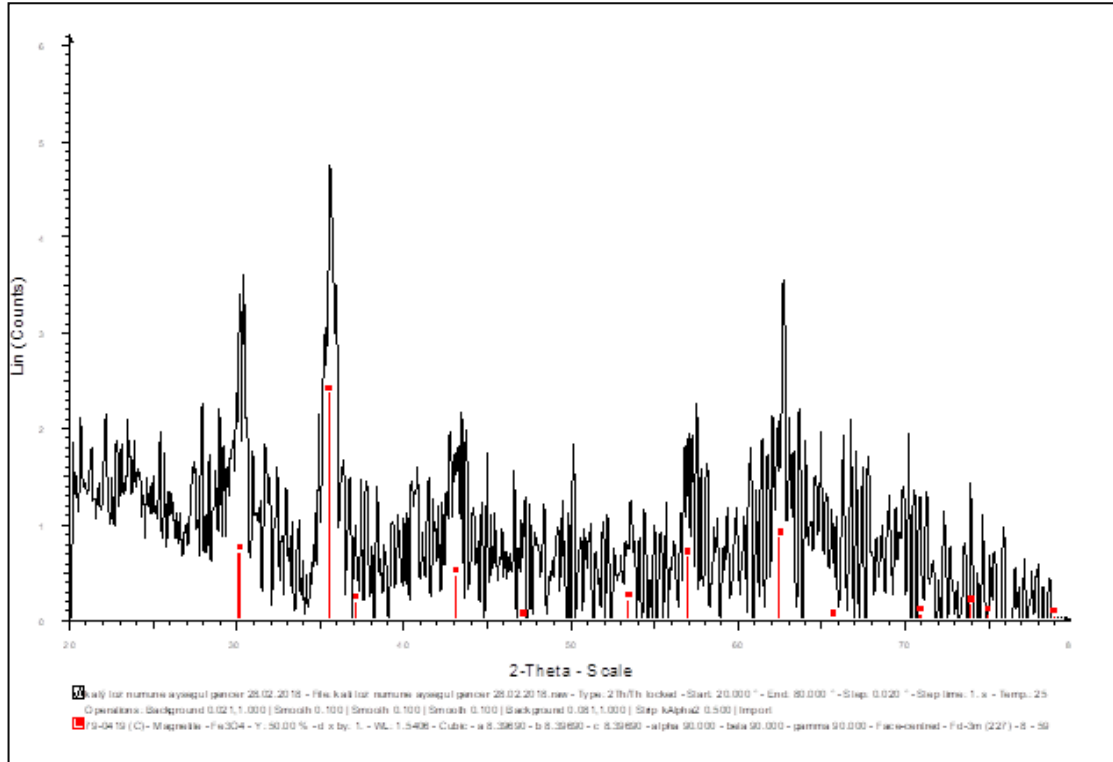
Sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partiküllerine ait TEM ölçümlerine ait fotoğraflar Şekil 4.2'de verilmiştir.



**Şekil 4.2.** Sentezlenen  $Fe_3O_4$  partiküllerine ait TEM görüntüleri

TEM görüntüleri incelendiğinde  $Fe_3O_4$  magnetit partikül yapısının 100 nm'nin altında,  $\pm 15$  nm partikül boyutu ile nanopartikül boyutunda sentezlenebildiği görülmüştür. Literatüre göre, nano kelimesi boyutu 1-100 nm olan malzemeleri tanımlamak için kullanılmaktadır (Haw vd. 2010).

Sentezlenen  $Fe_3O_4$  partiküllerine ait XRD ölçümü Şekil 4.3'te görülmektedir.



**Şekil 4.3.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve standart  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (kırmızı)'e ait XRD deseni

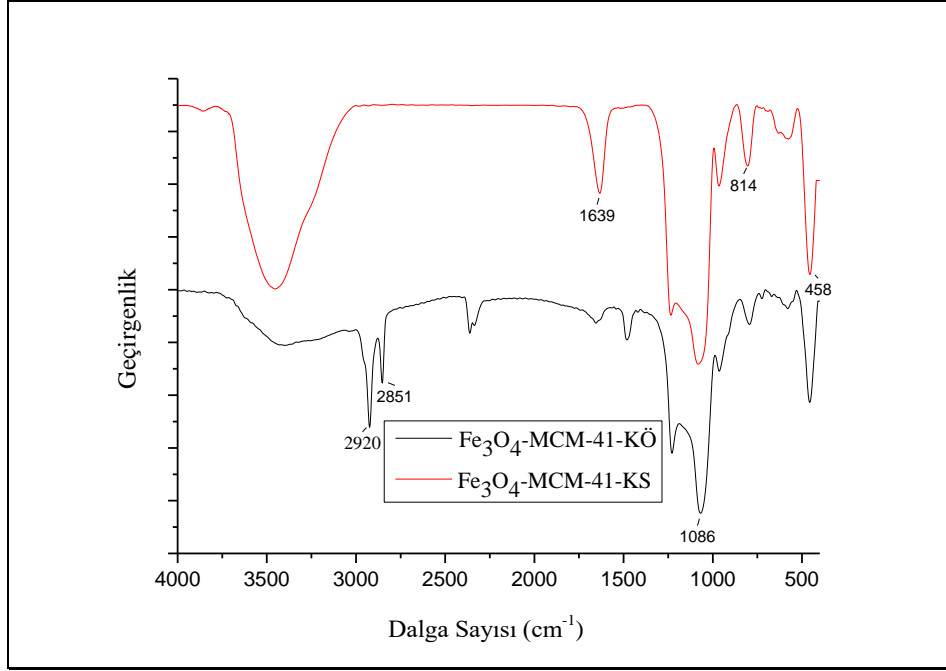
Sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve kırmızı noktalarla gösterilen standart (JCPDS Kart No. 79-0419)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait XRD deseni Şekil 4.3'te verilmiştir.

XRD deseni incelendiğinde sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yapısının standart ile uyumlu olduğu görülmüştür. Buna göre sentezlenen nanopartiküllerin, yüzey merkezli kübik kristal sistem yapısındaki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetit nanopartikülleri olduğu belirlenmiştir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  standardı (JCPDS Kart No. 79-0419) ile uyumlu olarak,  $30.4^\circ$ ,  $35.43^\circ$ ,  $37.09^\circ$ ,  $43.08^\circ$ ,  $53.43^\circ$ ,  $56.94^\circ$  ve  $62.57^\circ$ 'teki kırınım piklerinin sırasıyla spinel yapının örgü düzlemleri (220), (311), (222), (400), (422), (511) ve (440) ile ilgili olduğu belirlenmiştir. Kübik 8 molekülü birim hücrede, sekiz  $\text{Fe}^{+3}$  kationu tetrahedral alanlar oluştururken her sekiz  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  kationları oktahedral alanlar oluşturur.  $(\text{Fe}^{+3})_8 (\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2})_{16} (\text{O}^{2-})_{32}$  şeklinde ifade edilebilir (Lininger vd. 2018; Jain vd. 2018).

#### 4.2. Magnetik Mezogözenekli MCM-41 ve Modifiye Edilen Partiküllerin Karakterizasyonu

mag-MCM-41 ve bu malzemenin modifikasyonu sonucu elde edilen mag-MCM-41-NH<sub>2</sub>, mag-MCM-41-SH ve mag-MCM-41-NN nanopartiküllerin yapılarını aydınlatmak için FTIR, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (BET analizi), SAXS, TEM ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Kalsinasyon öncesi ve sonrasında mag-MCM-41 partiküllerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.4'te verilmiştir.

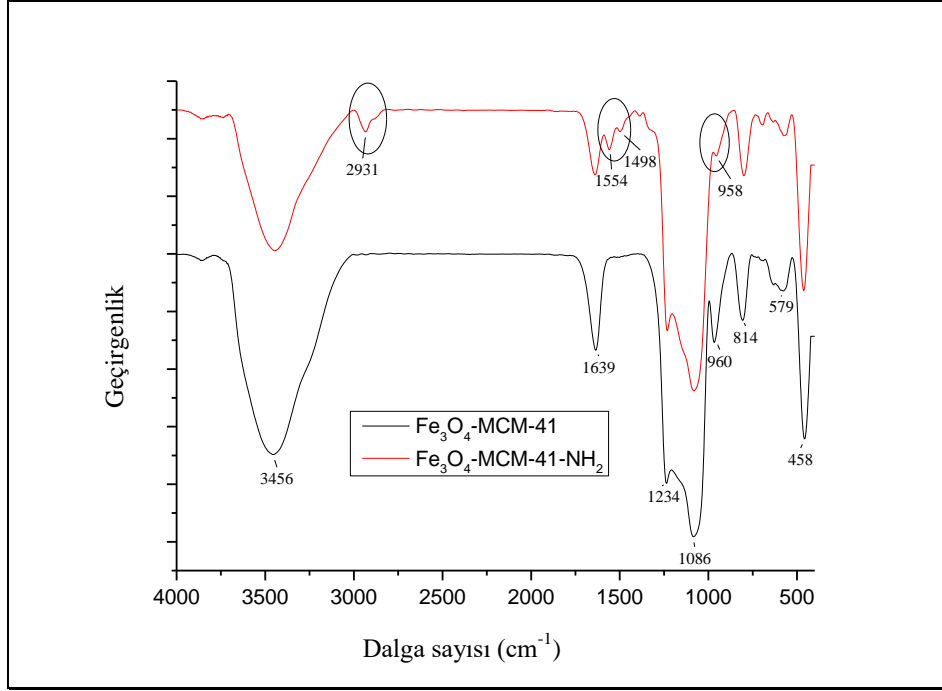


**Şekil 4.4.** Kalsinasyon öncesi mag-MCM-41(KÖ) ve kalsinasyon sonrası mag-MCM-41(KS) nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları

FTIR spektrumları incelendiğinde mag-MCM-41-KÖ (kalsinasyon öncesi) örneğine ait spektrumda görülen 2851 cm<sup>-1</sup>'deki C-H simetrik gerilme ve 2920 cm<sup>-1</sup>'deki C-H asimetrik gerilme titreşimlerine ait pikler mag-MCM-41-KS (kalsinasyon sonrası) örneğinde kaybolmuştur. Bu durum, kalsinasyon sonrasında yüzey aktif malzemenin alkil gruplarının karbonize olarak gözenekli yapının oluştuğunu göstermektedir. mag-MCM-41 örneğine ait spektrumlarında, yapıda yaklaşık 1086, 814 ve 458 cm<sup>-1</sup>'de bulunan üç karakteristik pik, anti-simetrik ve simetrik Si-O-Si bağlarının gerilme titreşimlerine ait olup MCM-41 yapısını desteklemektedir. (Khedher vd. 2010; Morey vd. 1999; Shankar vd. 2008).

mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> partiküllerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.5'te verilmiştir.

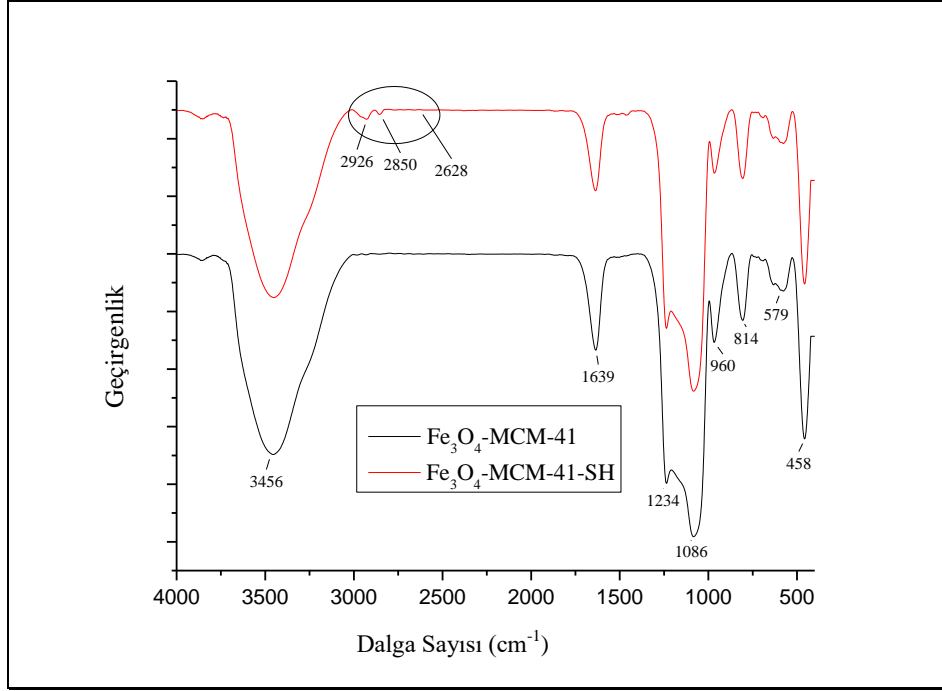




**Şekil 4.5.** mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları

mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, modifikasyon sonrasında 2931 cm<sup>-1</sup>'de C-H gerilme titreşimine ait pikin, 1554 cm<sup>-1</sup>'de N-H asimetric eğilme titreşimine ait pikin oluştuğu ve 3456 cm<sup>-1</sup>'de O-H gerilme titreşimine ait pikin keskinleştiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni modifikasyondan önce gözenek yüzeyinde var olan O-H gruplarının modifikasyondan sonra NH<sub>2</sub> grupları ile yer değiştirmesidir. Aynı zamanda modifikasyondan önce 958 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen Si-OH bağına ait pikin modifikasyondan sonra omuz yaptığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar, yüzeydeki silanol (Si-OH) gruplarının yerine amin (-NH<sub>2</sub>) gruplarının bağlandığını göstermektedir (Benhamou vd. 2009).

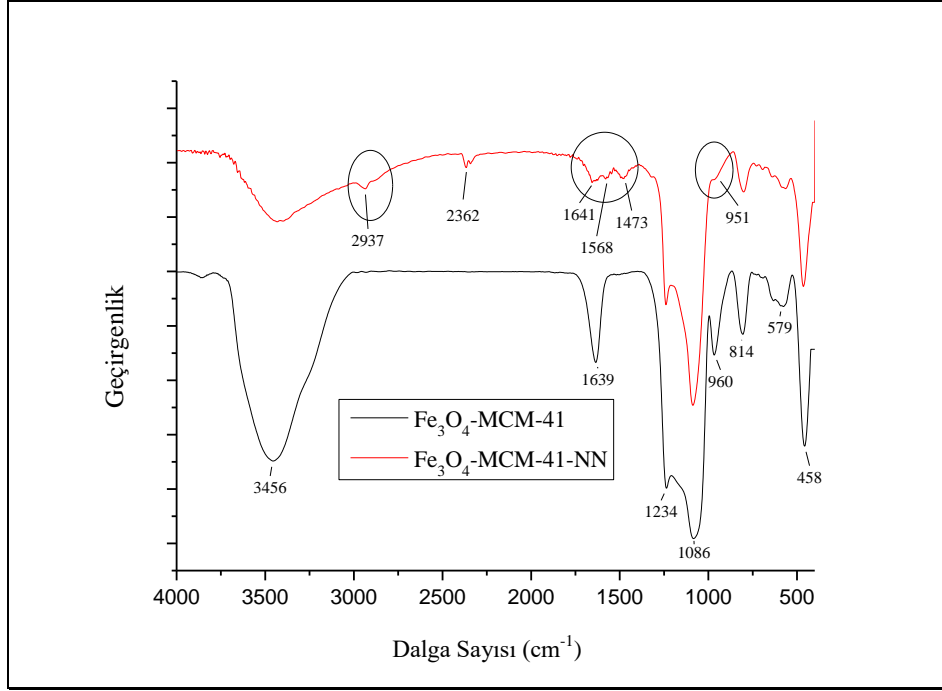
mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-SH partiküllerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir.



**Şekil 4.6.** mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-SH nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları

Mag-MCM-41-SH örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde,  $2926 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-H gerilme titreşimine ait piklerin ve  $2628 \text{ cm}^{-1}$ 'de S-H gerilmelerine ait küçük piklerin oluşması mag-MCM-41 yapısına tiyol (S-H) gruplarının bağlandığını desteklemektedir (Guerre vd. 2017).

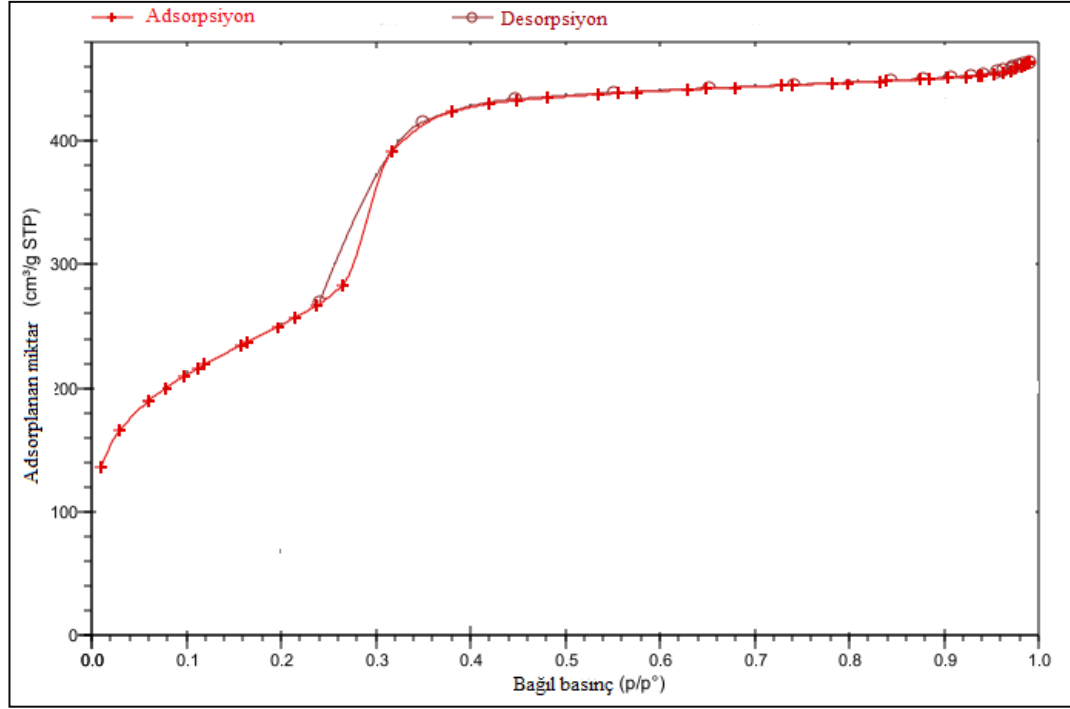
mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NN nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.7'de verilmiştir.



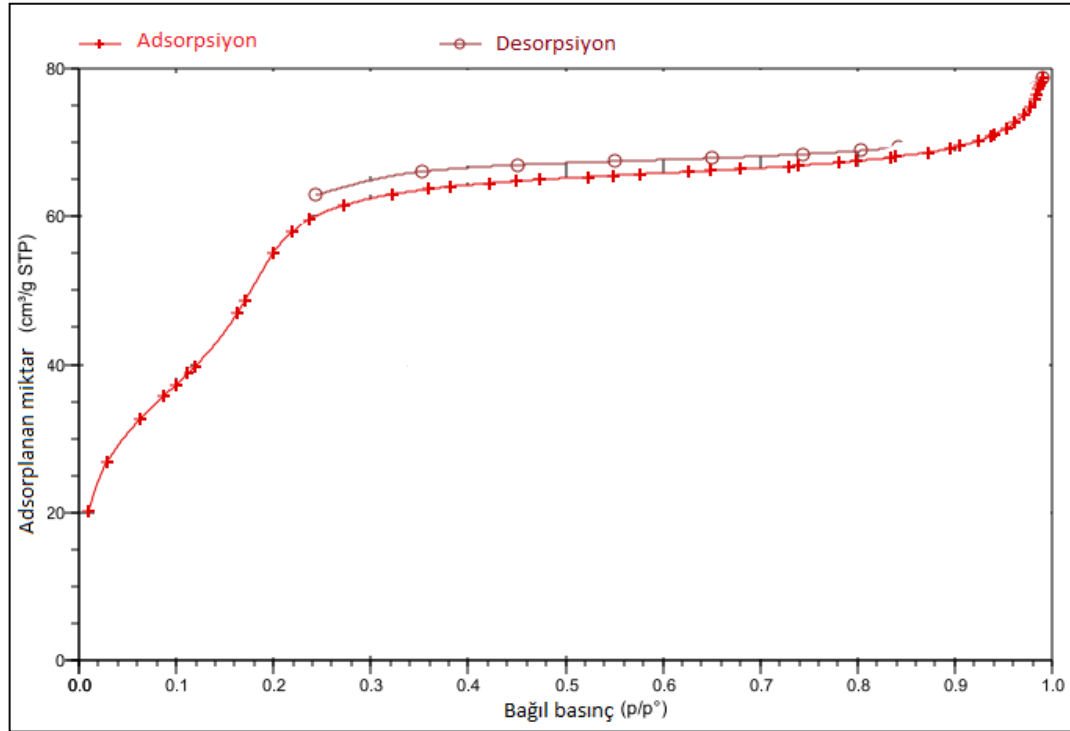
**Şekil 4.7.** mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NN nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları

mag-MCM-41-NN örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 2937 cm<sup>-1</sup>'de C-H gerilme titreşimine ait pikin olduğu, 1568 cm<sup>-1</sup> ve 1473 cm<sup>-1</sup> de N-H asimetrik eğilme titreşimine ait piklerin olduğu görülmüştür. Bu durum, mag-MCM-41 örneğinin 1-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan molekülü ile modifikasyonu sonrasında yapıda alkil amin grupları ile fonksiyonlandırılmış Si-OH gruplarının varlığını göstermektedir. Aynı zamanda, 951 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen Si-OH bağına ait pikin omuz şeklinde olması, yapıdaki -OH gruplarının -NH<sub>2</sub> gruplarıyla yer değiştirdiğini göstermektedir (Zhang vd. 2011b).

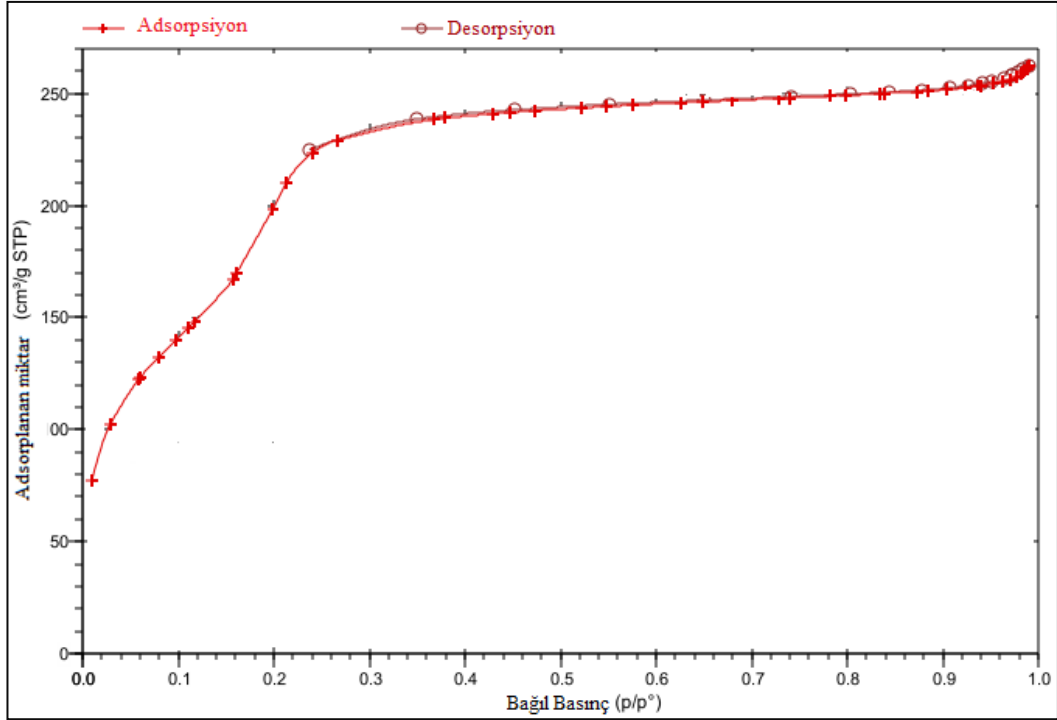
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub>, mag-MCM-41-SH ve mag-MCM-41-NN örneklerinin gözenek yapılarını aydınlatmak ve mezogözenekli yapının modifikasyon sonucunda korunduğunu belirlemek amacıyla alınan N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.



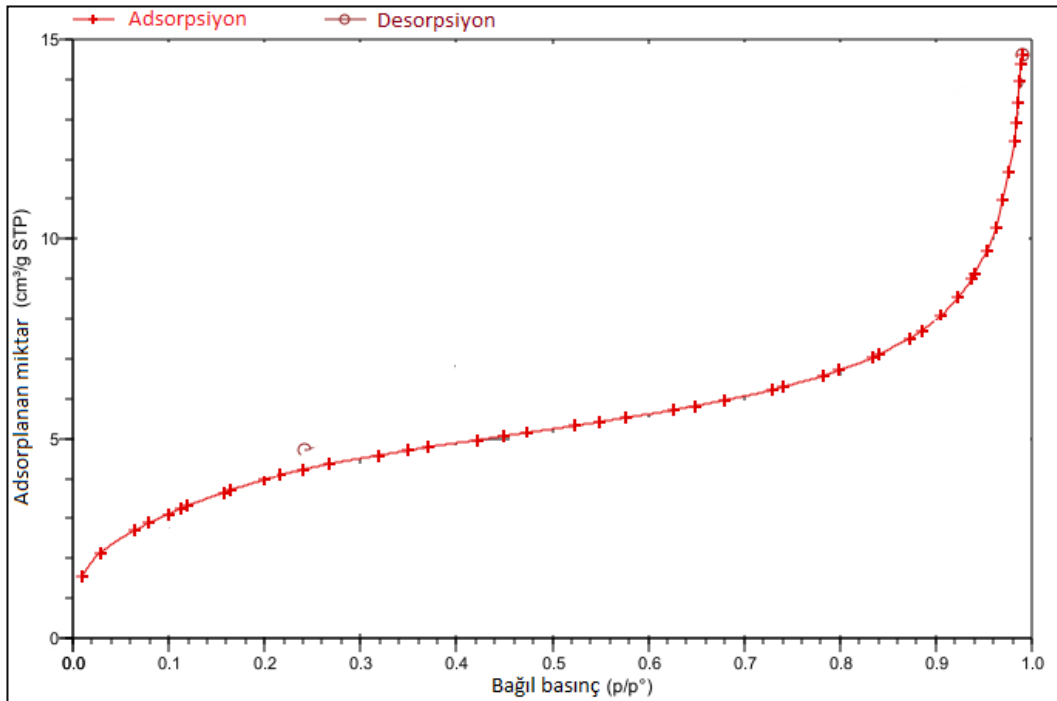
Şekil 4.8. mag-MCM-41'e ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.9. mag-MCM-41-NH<sub>2</sub>'e ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



**Şekil 4.10.** mag-MCM-41-SH'a ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



**Şekil 4.11.** mag-MCM-41-NN'a ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Kalsine edilen mag-MCM-41 partiküllerine ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, Şekil 4.8'deki adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermine uyduğu belirlenmiştir. Buna göre sentezlenen silika partiküllerin “mezogözenekli” malzeme sınıfında yer aldığı söylenebilir. Şekil 4.9

ve 4.10'da modifiye edilen partiküllere ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, örneklerin yine Tip IV izotermine uygunluk göstermesi APTES ve 3-merkaptopropiltrimetoksisilan modifikasyonları sonucunda mezogözenekli malzeme yapısının bozulmadığını göstermektedir (Uysal ve Oksal 2015). Şekil 4.11'de modifiye edilen partiküllere ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, izotermi Tip III sınıfında olduğu belirlenmiş ve bu durum adsorbent ile adsorbat arasındaki zayıf etkileşimi göstermiştir (Adhikari vd. 2017).

mag-MCM-41 partikülleri ile bu partiküllerin modifikasyonu sonucu elde edilen malzemelerin yüzey özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** mag-MCM-41'in ve modifikasyonu sonucu elde edilen malzemelerin yüzey özellikleri

Örnekler	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
mag-MCM-41	928,36	0,7023	3,0260
mag-MCM-41-SH	832,44	0,3932	1,8896
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	232,41	0,1109	1,9092
mag-MCM-41-NN	15,057	0,0148	3,9326

Çizelge 4.1' de verilen yüzey özellikleri, literatürdeki magnetik mezogözenekli silika malzemelere ait sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Literatürde, mag-MCM-41 örneğinin yüzey alanı 970 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi 0,7 cm<sup>3</sup>/g ve gözenek çapı 3,2 nm olarak verilmektedir (Egodawatte vd. 2015). Çizelge 4.1'de mag-MCM-41 örneğine ait yüzey özellikleri ile bu veriler karşılaştırıldığında elde edilen malzemenin literatürle uyumlu olduğu ve istenilen gözenek boyutlarında sentezlenebildiği görülmüştür.

Literatür araştırmalarında mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneğine ait yüzey özellikleri sonuçlarında yüzey alanı 540 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi 0,38 cm<sup>3</sup>/g ve gözenek çapı 3,1 nm olarak verilmektedir (Egodawatte vd. 2015). Çizelge 4.1' de mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneğine ait analiz sonuçları ile bu veriler karşılaştırıldığında elde edilen malzemenin yüzey alanının oldukça küçük olduğu görülmüştür. Bu durum modifikasyon sonrası bağlanan amin gruplarının fazla olduğunu ve modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini desteklemektedir.

Literatür araştırmalarında mag-MCM-41-SH örneğine ait yüzey özellikleri sonuçlarında yüzey alanı 511 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi 0,44 cm<sup>3</sup>/g ve gözenek çapı 3,46 nm olarak verilmektedir (Mercier ve Pinnavaia 1998). Çizelge 4.1' de mag-MCM-41-SH örneğine ait analiz sonuçları ile bu veriler karşılaştırıldığında elde edilen malzemenin yüzey alanının daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum modifikasyon sonrası bağlanan tiyol gruplarının beklenenden daha az olduğunu göstermektedir.

Literatür araştırmalarında mag-MCM-41-NN örneğine ait yüzey özellikleri sonuçlarında yüzey alanı 348 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi 0,19 cm<sup>3</sup>/g ve gözenek çapı 2,82 nm olarak verilmektedir (Zhang vd. 2011-b). Çizelge 4.1’ de mag-MCM-41-NN örneğine ait analiz sonuçları ile bu veriler karşılaştırıldığında elde edilen malzemenin yüzey alanının ve gözenek hacminin çok küçüldüğü görülmüştür. Bu durum modifikasyon sonrası diamin gruplarının gözenek içerisinde kümelenerek gözenekleri doldurduğunu göstermektedir.

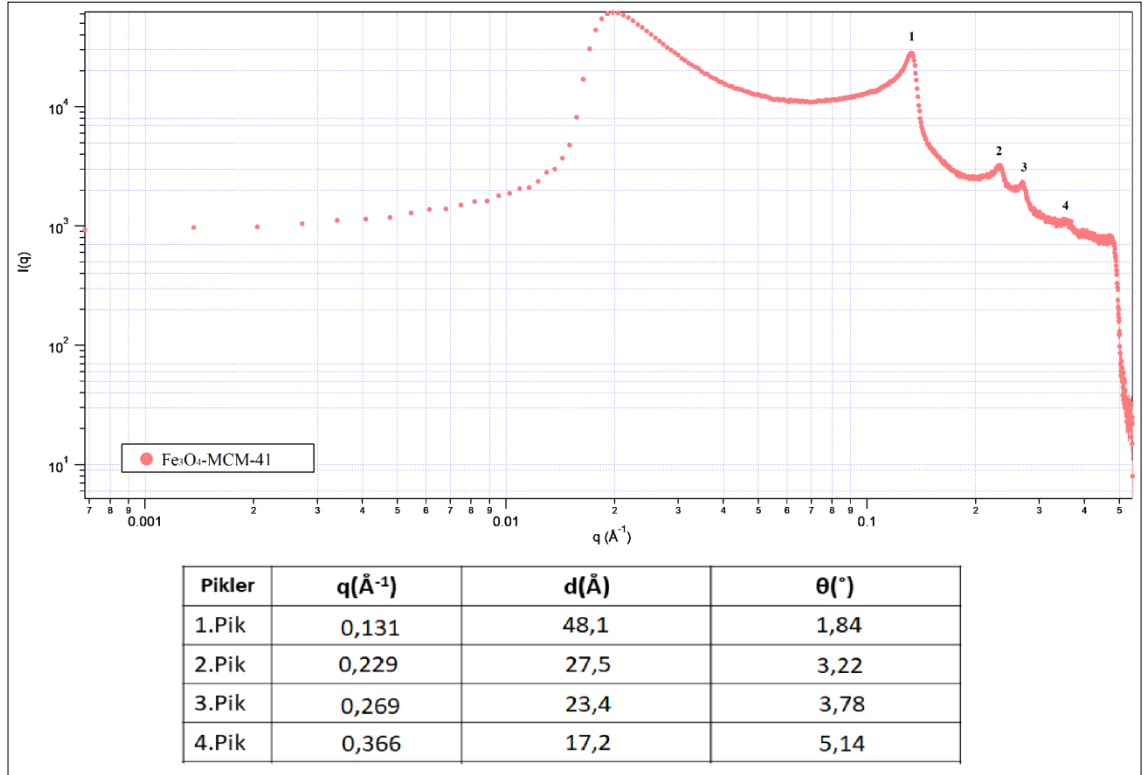
mag-MCM-41-NH<sub>2</sub>, mag-MCM-41-SH ve mag-MCM-41-NN partiküllerine ait elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.2** Mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> partiküllerine ait elementel analiz sonuçları

Örnekler	% C	% H	% N	% S	% N (beklenen)	% S (beklenen)
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	17,430	3,550	3,761	-	2,794	-
mag-MCM-41-SH	7,380	1,698	-	2,130	-	6,387
mag-MCM-41-NN	14,560	4,022	5,540	-	5,589	-

Çizelge 4.2’ de verilen elementel analiz sonuçları incelendiğinde, mag-MCM-41 nanopartiküllerinin modifikasyonu yapıdaki azot ve kükürt yüzdeleri ile doğrulanmıştır. mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> partiküllerine ait azot yüzdesinin beklenen değere göre yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumda modifikasyonun verimli bir şekilde gerçekleştiği ve aynı zamanda gözeneklerde fazla silan birikmesi olabileceği düşünülmektedir. Aynı şekilde mag-MCM-41-NN partiküllerinde de BET ölçümlerine dayanarak gözeneklerde fazla silan birikmesi yani fiziksel bağlanma olabileceği düşünülmektedir. mag-MCM-41-SH partiküllerinde BET analizi ile uyumlu olarak beklenene göre düşük yüzdede % S değeri görülmüştür, bu durumda deney koşullarının yeterince sağlanamadığı söylenebilir. Literatürde verilen malzemenin yüzeyinin 0,74-1,85 arasında silil grup/nm<sup>2</sup> şeklinde kaplanacağı belirtilmektedir. Belirtilen veri ve formüllerle % N ve % S beklenen değerleri hesaplanmıştır (Anwander vd. 2000; Qu vd. 2006).

mag-MCM-41 kodlu örneğin kristal yapısı, küçük-açılı X-ışını saçılım (SAXS) tekniği ile karakterize edilmiştir ve sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir.



**Şekil 4.12.** mag-MCM-41'e ait SAXS deseni

Literatürde mag-MCM-41'e ait kırınım pikleri incelendiğinde;  $2\theta$ 'nın  $2,45^\circ$ ,  $4,25^\circ$ ,  $4,83^\circ$  ve  $6,44^\circ$  değerlerinin (100), (110), (200) ve (210) hkl değerlerine karşılık geldiği ve oluşan yapının hegzagonal özellik gösterdiği belirtilmiştir (Mehdinia vd. 2015). Sentezlenen mag-MCM-41'e ait Şekil 4.12'deki SAXS deseni incelendiğinde 1., 2., 3. ve 4. piklerin  $2\theta$  değerlerinin literatürle uyumlu olarak sırasıyla (100), (110), (200) ve (210) yansıma düzlemleri şeklinde olduğu görülmüştür. Belirtilen hkl değerleri yapının hegzagonal düzenlendiğini göstermektedir.  $2\theta$  değerlerinde görülen kaymanın literatürdeki XRD analizi yerine gerçekleştirilen SAXS analizinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

mag-MCM-41'in SAXS tekniği ile belirlenen kafes parametresi (birim hücre parametresi) ( $\alpha_0$ ), 5,55 nm ( $55,50 \text{ \AA}$ )'dir. Düzlemlerarası mesafe ( $d_{100}$ ), Eşitlik 4.1'den yararlanarak 4,81 nm olarak hesaplanmıştır. Duvar kalınlığı, Eşitlik 4.2'den yararlanarak 2,52 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Khedher ve Ghorbel 2010; Liu vd. 2013).

$$\alpha_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (4.1)$$

$$f = \alpha_0 - D \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilen  $\alpha_0$ , birim hücre parametresi;  $d_{100}$ , düzlemlerarası mesafe;  $f$ , duvar kalınlığı;  $D$ , gözenek çapını ifade etmektedir.



Mezogözenekli yapıların türü, bağıl pik mesafesi oranları ( $q_{100}/q_{100}$ ,  $q_{110}/q_{100}$ ,  $q_{200}/q_{100}$ ) analiz edilerek belirlenebilir.  $q_{hkl}/q_{100}$  oranı (h, k ve l Miller İndisleridir)  $1:\sqrt{3}:2$  olan bu üç belirgin pik sırasıyla, silindirik tüplerin düzenlenmesiyle oluşmuş hegzagonal ( $p6mm$ ) mezofazın (100), (110) ve (200) yansıma düzlemlerine karşılık gelir (Kim vd. 2005). Şekil 4.11.'da verilen MCM-41'e ait  $q_{hkl}$  değerleri kullanılarak mag-MCM-41 için bağıl pik mesafesi oranları hesaplanmıştır;

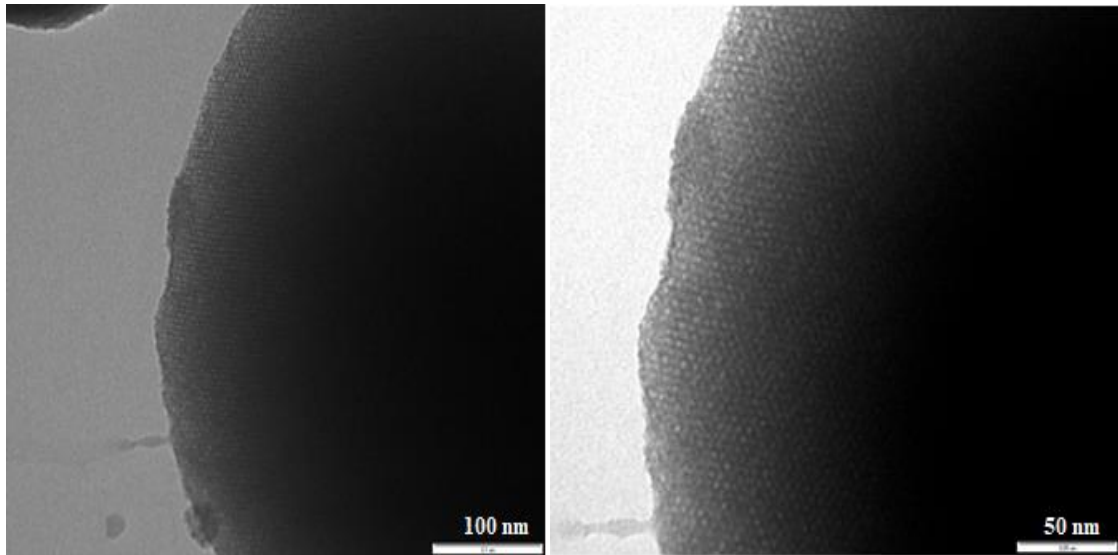
$$q_{100} / q_{100} = 0,131 / 0,131 = 1$$

$$q_{110} / q_{100} = 0,229 / 0,131 = 1,748 \sim \sqrt{3}$$

$$q_{200} / q_{100} = 0,269 / 0,131 = 2,05 \sim 2 \text{ 'dir.}$$

Hesaplanan bağıl pik mesafesi oranları mezogözenekli yapının hegzagonal ( $p6mm$ ) düzenlendiğini göstermektedir (Kim vd. 2005).

Mag-MCM-41'in gözenekli yapısının karakterizasyonu için TEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.13'te mag-MCM-41 e ait TEM görüntüleri görülmektedir.



**Şekil 4.13.** mag-MCM-41'e ait TEM görüntüleri

Görüntüler incelendiğinde ışığın yansıdığı bölgelerdeki renk farklılıklarına dayanarak diğer analizlerle de desteklendiğinde düzenli hegzagonal gözeneklerin varlığından bahsedilebilir.

### **4.3. mag-MCM-41 ve Modifikasyonu ile Elde Edilen mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> Fosfat Anyonu ile Kinetik Çalışması**

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> malzemelerinin fosfat anyonu ile kinetik çalışması için TSE standart (ISO 6878: 2004) fosfor belirleme metodu kullanılmıştır (6878:2004(E) 2004).

Sentezlenen malzemelerinin kinetik çalışmasını yapmak için, örneklerin belli derişimde farklı sürelerde adsorpsiyon çalışması yapılmış ve UV spektrofotometresinde absorbans değerleri ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri ile kalibrasyon grafiğinden yararlanarak derişim değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan derişim değerleri ile Eşitlik 4.3 kullanılarak  $q_t$  değerleri belirlenmiştir. Eşitlik 4.4, 4.5 ve 4.6'da sırasıyla verilen Psödo birinci merteye, Psödo ikinci merteye ve Elovich kinetik model eşitlikleri kullanılarak Psödo birinci merteye, psödo ikinci merteye ve Elovich kinetik model eğrileri çizilmiştir. Çizilen eğrilerin denklemlerinden yararlanarak örneklerin deneysel kinetik verileri ve örnekler için en iyi kinetik model belirlenmiştir.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (4.3)$$

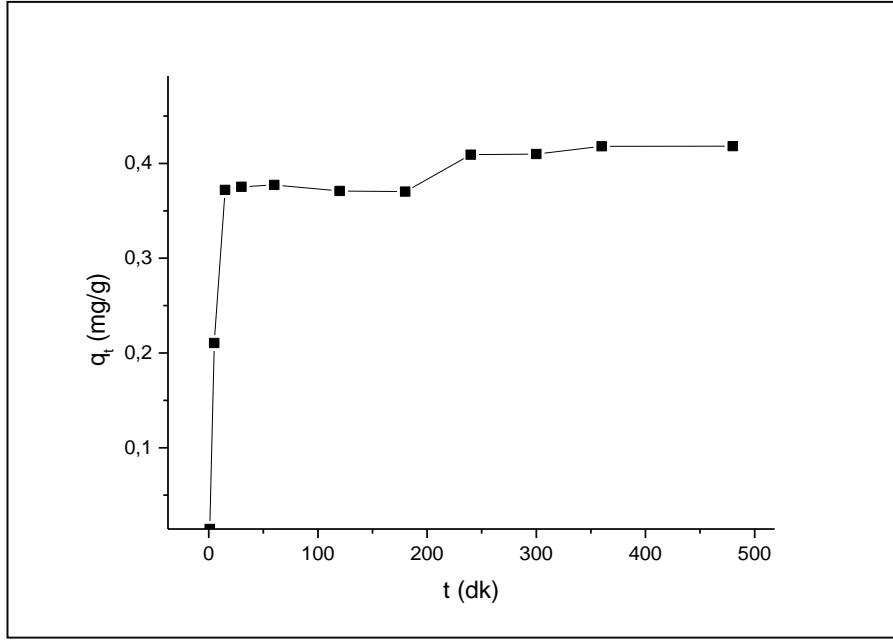
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{Psödo birinci merteye kinetik model eşitliği}) \quad (4.4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Psödo ikinci merteye kinetik model eşitliği}) \quad (4.5)$$

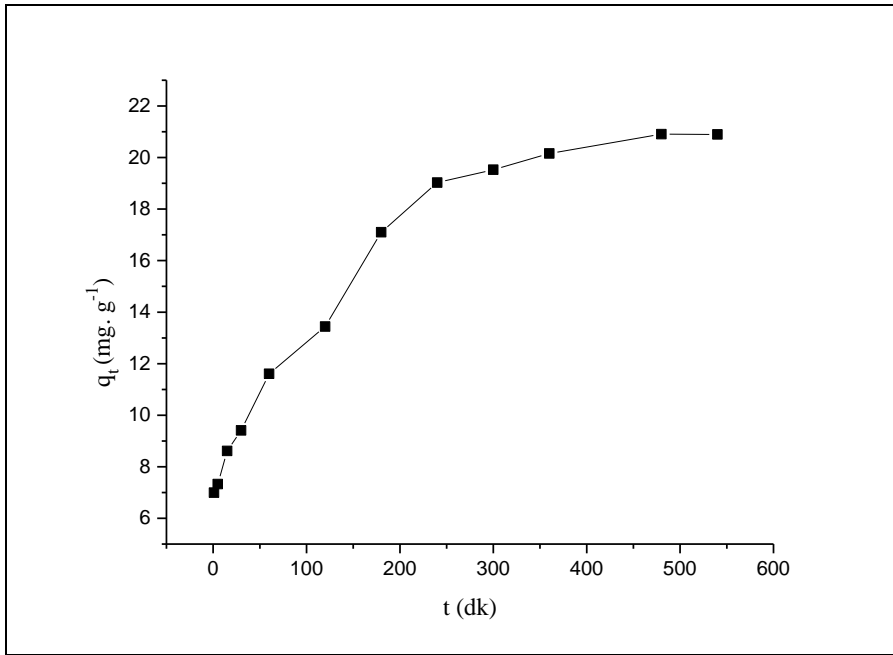
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{Elovich kinetik model eşitliği}) \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'daki;  $C_0$  (mg/L) çözeltide ilk fosfat derişimi,  $C_t$  (mg/L)  $t$  anındaki fosfat derişimi,  $V$  (L) çözelti hacmi,  $m$  (g) alınan adsorbent kütlesi,  $q_e$  ve  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) sırasıyla denge ve  $t$  anındaki adsorpsiyon kapasitesidir,  $k_1$  ( $\text{dk}^{-1}$ ) kinetik model için Psödo-birinci merteye hız sabiti,  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ ) kinetik model için Psödo-ikinci merteye hız sabiti, Elovich modelinde  $\alpha$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ ) ilk adsorpsiyon hızı,  $\beta$  ( $\text{g.mg}^{-1}$ ) ise desorpsiyon sabitidir.

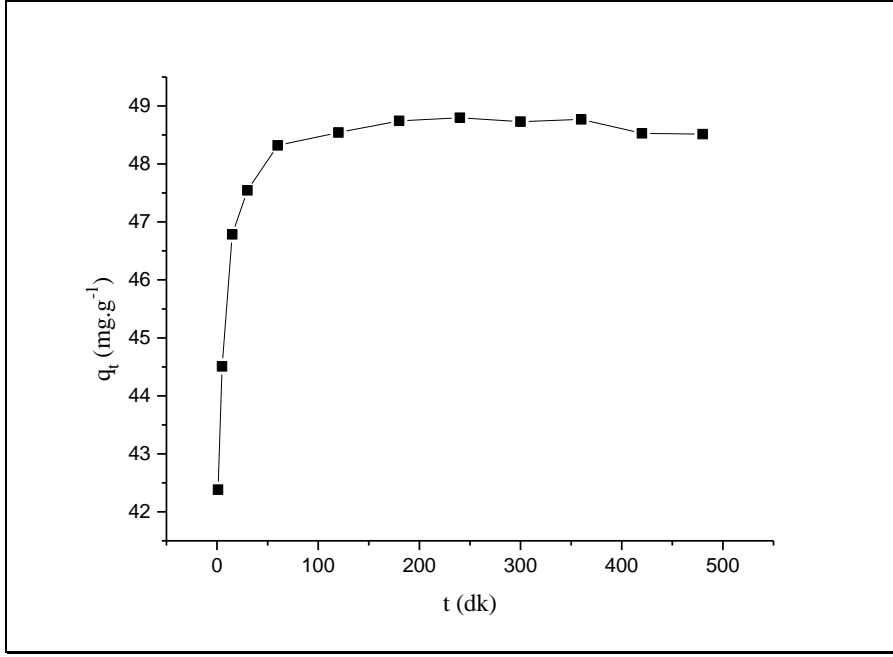
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  örneklerinin fosfat anyonu ile kinetik çalışması sonucunda; belirli sürelerde (1, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480 dk) adsorpsiyon uygulanan örneklerin absorbans değerleri kalibrasyon eğrisinden hesaplanarak elde edilen derişimlerden  $C_t$  değerleri belirlenmiştir.  $C_t$  ve fosfatın ilk derişim değerlerinden ( $C_0$ ) yararlanarak Eşitlik 4.3'ten  $q_t$  değerleri elde edilmiştir. Fosfatın adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent üzerine başlangıç fosfat derişimi ve temas süresinin etkilerini incelemek için  $q_t$  değerlerine karşı zaman ( $t$ ) değerleri grafiğe geçirilmiştir.  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  fosfat derişimi kullanılarak elde edilen  $q_t$ 'ye karşı  $t$  grafikleri mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  örnekleri için sırasıyla Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.14. mag-MCM-41 yüzeyine 25°C'de fosfat iyonları adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi



Şekil 4.15. mag-MCM-41-NN yüzeyine 25°C'de fosfat iyonları adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi



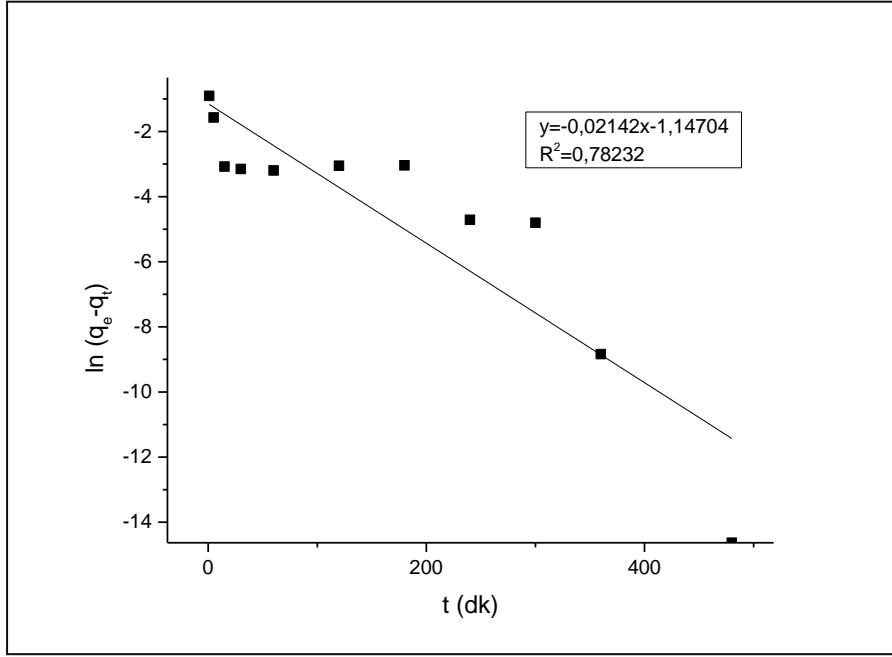
**Şekil 4.16.** mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> yüzeyine 25°C'de fosfat iyonları adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi

Bu grafiklerde mag-MCM-41 adsorbenti kullanıldığında ilk 15 dakika içinde adsorplanan fosfat miktarında hızlı bir artış olduğu görülmüştür. 15 dakika sonunda adsorpsiyonun yavaş yavaş dengeye gelerek 240 dakika sonunda dengeye ulaştığı belirlenmiştir. mag-MCM-41-NN adsorbenti kullanıldığında ise ilk 240 dakikada fosfat adsorpsiyonunda hızlı bir artış olduğu ve 240 dakikadan sonra yavaş yavaş dengeye gelerek 480 dakika sonunda dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun başında mag-MCM-41 adsorbentinin yüzeyinde fosfat moleküllerinin tutunabileceği boş bölgelerin sayıca fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Daha sonra ise adsorpsiyon alanlarının fosfat tarafından işgal edilmesinden dolayı adsorpsiyon hızının azaldığı görülmüştür. mag-MCM-41-NN adsorbenti kullanıldığında ise mag-MCM-41 adsorbenti ile karşılaştırıldığında yüzeyindeki amin gruplarının varlığından ve gözenek hacminin azalmasından dolayı, adsorpsiyonda daha uzun sürede dengeye ulaşılmıştır.

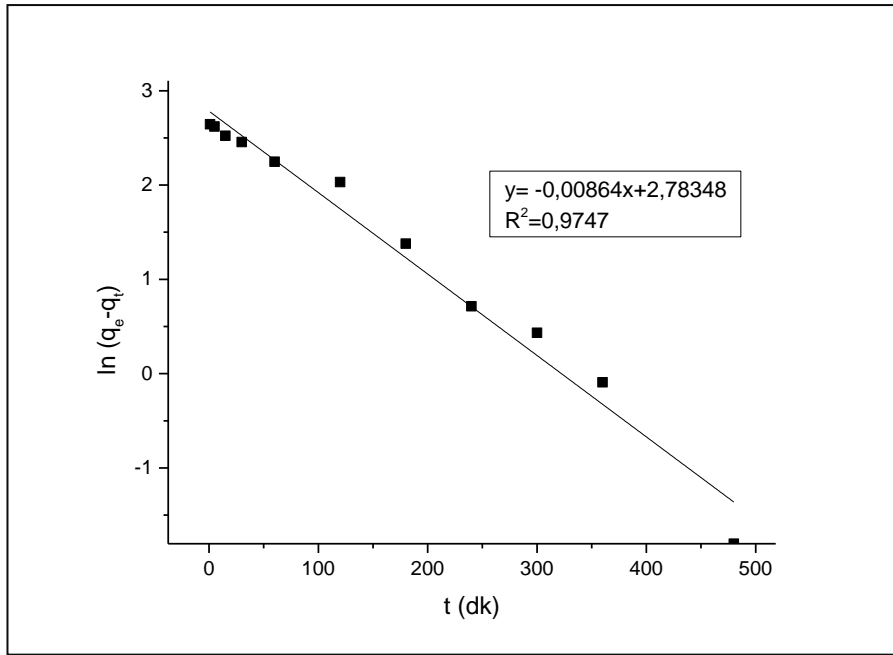
mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbent olarak kullanıldığında, ilk 60 dakika içinde adsorplanan fosfat miktarında hızlı bir artış olduğu görülmüştür. 60 dakika sonunda adsorpsiyonun yavaş yavaş dengeye gelerek 240 dakika sonunda dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, adsorbent üzerindeki amin grupları üzerine bağlanan Fe<sup>+3</sup> iyonlarının, fosfat iyonu ile daha aktif bir bağlanma ortamı oluşturarak adsorpsiyonu hızlandırdığını göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyonda mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbenti kullanıldığında mag-MCM-41-NN adsorbentine göre daha kısa sürede dengeye ulaşılmıştır. Aynı zamanda, gözenek hacminin azalmasından dolayı mag-MCM-41 adsorbentine göre daha uzun sürede dengeye ulaşıldığı görülmüştür.

Şekil 4.14-4.16 kinetik grafiklerinden belirlenen fosfat deneysel adsorpsiyon kapasitesileri; mag-MCM-41 adsorbenti için 0,42 mg.g<sup>-1</sup>, mag-MCM-41-NN adsorbenti için 20,9 mg.g<sup>-1</sup>, mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbenti için 48,5 mg.g<sup>-1</sup> şeklindedir.

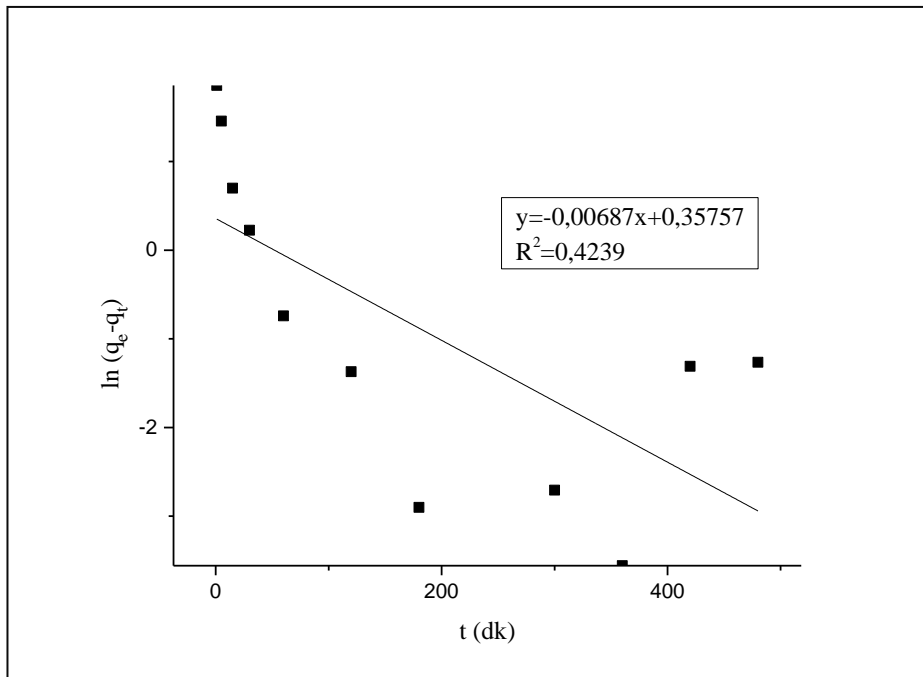
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneklerinin  $k_1$  (dk<sup>-1</sup>),  $k_2$  (g.mg<sup>-1</sup>.dk<sup>-1</sup>),  $h$  başlangıç adsorpsiyon hızı ( $k_2.q_e^2$ ) (mg.g<sup>-1</sup>.dk<sup>-1</sup>),  $\alpha$  (mg.g<sup>-1</sup>.dk<sup>-1</sup>) ve  $\beta$  (g.mg<sup>-1</sup>) değerlerini belirlemek için Eşitlik 4.4, 4.5 ve 4.6'daki denklemler kullanılarak sırasıyla Psödo birinci mertebe, Psödo ikinci mertebe ve Elovich eğrileri çizilmiştir. mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneklerine ait Psödo birinci mertebe kinetik model eğrileri sırasıyla Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir.



**Şekil 4.17.** mag-MCM-41 yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetiğine uyumu

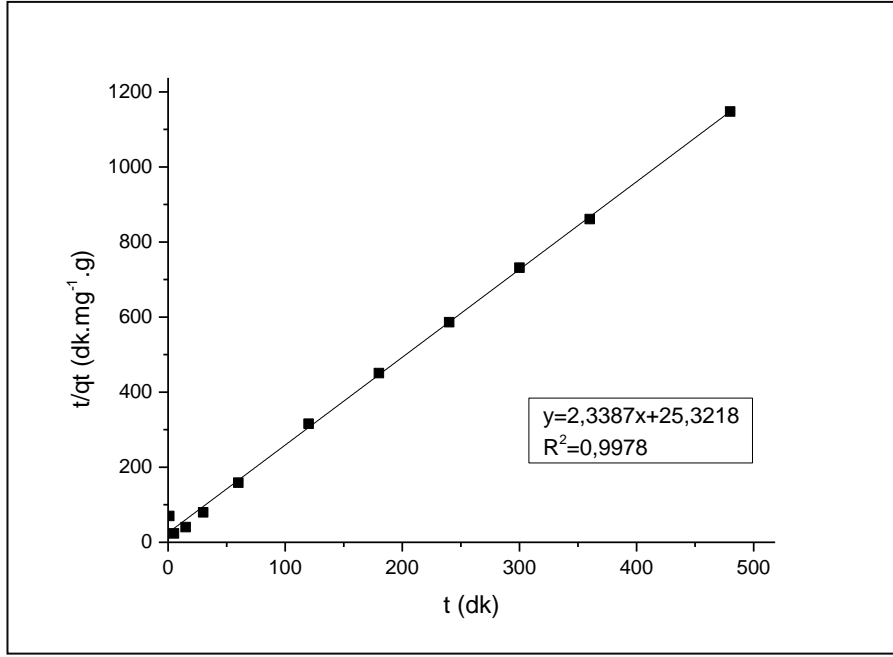


**Şekil 4.18.** mag-MCM-41-NN yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-birinci merteye kinetiğine uyumu

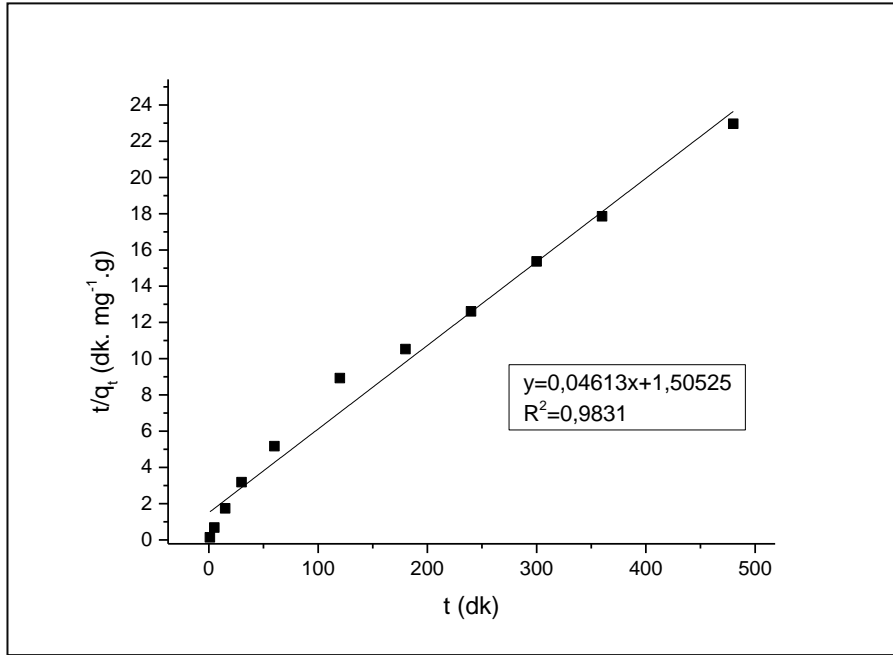


**Şekil 4.19.** mag-MCM-41-NN-Fe<sup>3</sup> yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-birinci merteye kinetiğine uyumu

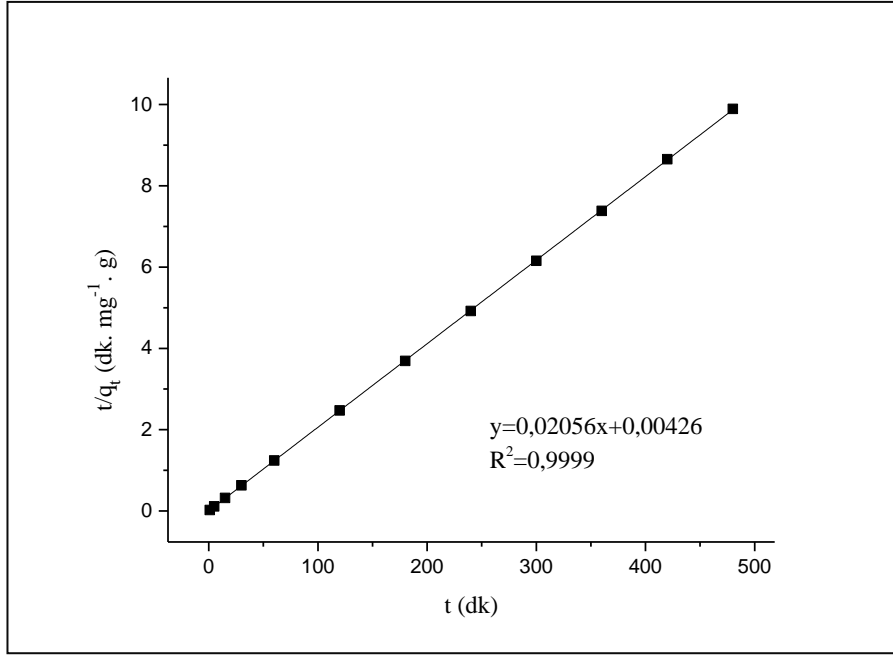
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>3</sup> örneklerine ait Psödo ikinci merteye kinetik model eğrileri sırasıyla Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22' de verilmiştir.



**Şekil 4.20.** mag-MCM-41 yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetiğine uyumu

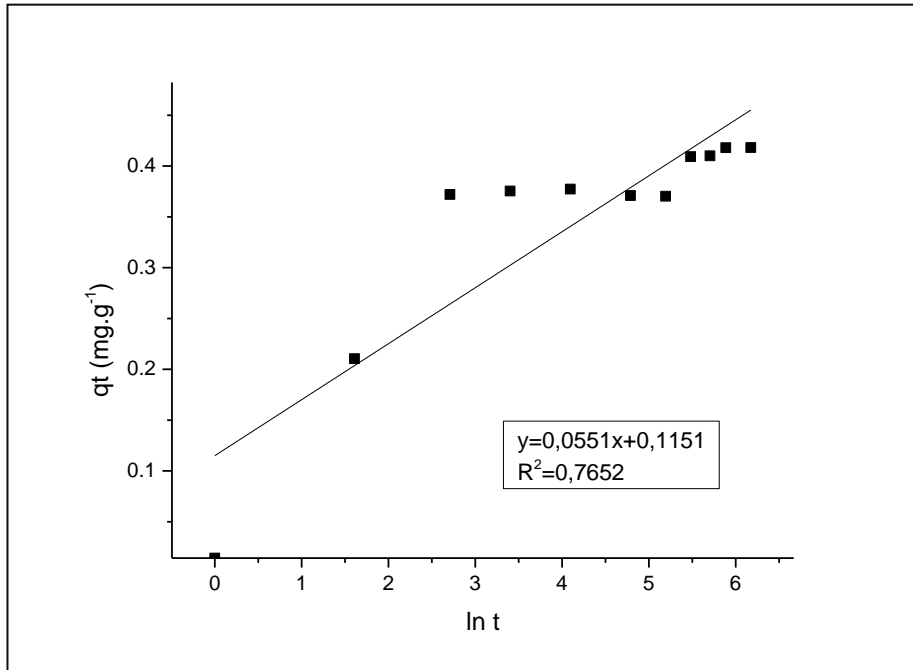


**Şekil 4.21.** mag-MCM-41-NN yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetiğine uyumu



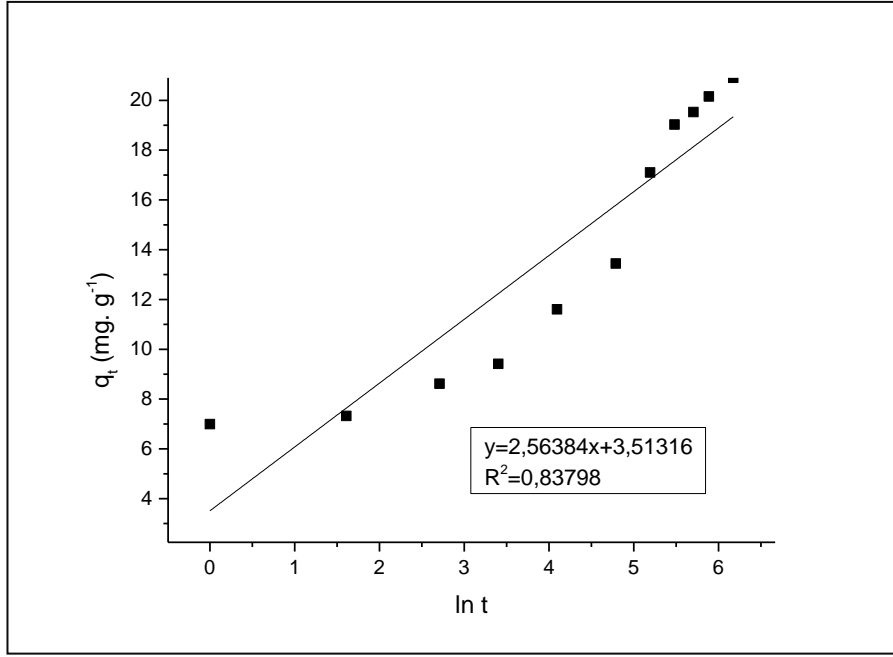
**Şekil 4.22.** mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetiğine uyumu

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneklerine ait Elovich kinetik model eğrileri sırasıyla Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te verilmiştir.

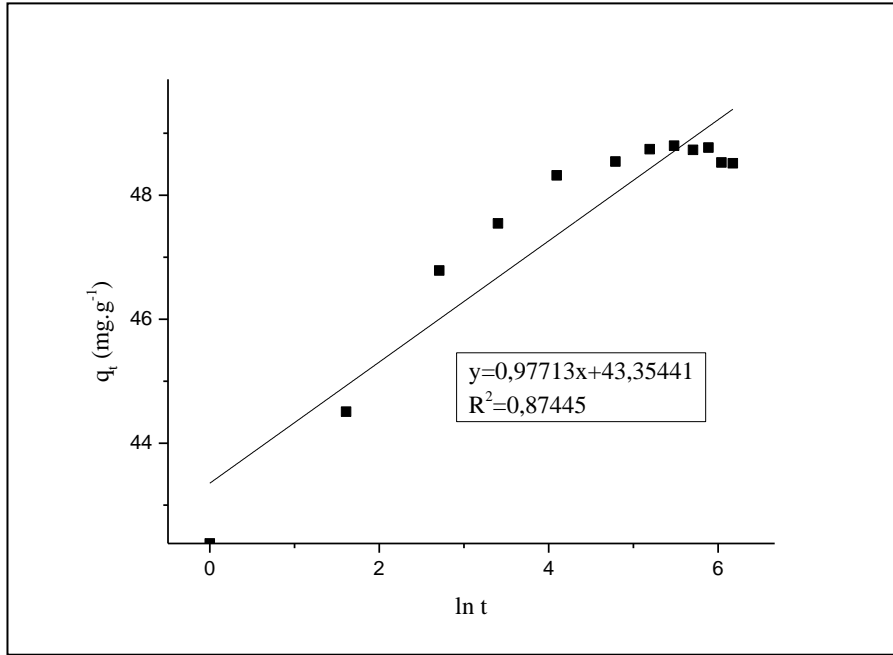


**Şekil 4.23.** mag-MCM-41 yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Elovich kinetiğine uyumu





**Şekil 4.24.** mag-MCM-41-NN yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Elovich kinetiğine uyumu



**Şekil 4.25.** mag-MCM-41-NN-Fe<sup>3</sup> yüzeyine 25°C'de fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Elovich kinetiğine uyumu

Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19' de çizilen psödo-birinci merteye kinetik model grafiklerinin eğimlerinden elde edilen  $k_1$  değerleri ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.3'te, Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de çizilen psödo ikinci merteye kinetik model grafiklerinin eğim ve kayımlarından elde edilen  $k_2$ ,  $h(k_2 \cdot q_e^2)$  ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.4'te, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te

çizilen Elovich kinetik model grafiklerinin eğim ve kayımlarından elde edilen  $\alpha$ ,  $\beta$  ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.5'te gösterilmektedir.

**Çizelge 4.3.** 50 mg.L<sup>-1</sup> fosfatın mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine adsorpsiyonuna ilişkin psödo-birinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	$k_1$ (10 <sup>-3</sup> dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
mag-MCM-41	21,4	0,7823
mag-MCM-41-NN	8,64	0,9747
mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup>	6,87	0,4239

**Çizelge 4.4.** 50 mg.L<sup>-1</sup> fosfatın mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine adsorpsiyonuna ilişkin psödo-ikinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> ) (Deneysel)	$k_2$ (10 <sup>-3</sup> g.mg <sup>-1</sup> .dk <sup>-1</sup> )	$h$ (mg.g <sup>-1</sup> .dk <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> ) (Hesaplanan)	R <sup>2</sup>
mag-MCM-41	0,42	215,99	0,03949	0,428	0,9978
mag-MCM-41- NN	20,9	1,4137	0,6643	21,7	0,9831
mag-MCM-41- NN-Fe <sup>+3</sup>	48,5	99,229	234,74	48,6	0,9999

**Çizelge 4.5.** 50 mg.L<sup>-1</sup> fosfatın mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> .dk <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
mag-MCM-41	0,4449	18,149	0,7652
mag-MCM-41-NN	10,092	0,3900	0,8379
mag-MCM-41-NN- Fe <sup>+3</sup>	0,9994	1,0234	0,8744

Fosfatın adsorpsiyon kinetiğinin hangi kinetik modelle daha uyumlu olduğunu belirlemek için Çizelge 4.3-4.5'teki korelasyon katsayısı değerleri karşılaştırılmıştır. Buna göre en yüksek korelasyon katsayısı değerlerinin Çizelge 4.4'te olduğu görülmektedir. Bu durum, fosfatın mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine adsorpsiyon kinetiğinin, en iyi psödo-ikinci mertebeye kinetik modelle uyumlu olduğunu göstermektedir. Psödo-birinci mertebeye kinetik model, katı ve sıvı fazlar arasında kurulan denge ile birlikte tersinir tepkimeler için kullanılabilir. Psödo-ikinci mertebeye kinetik model ise kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamak olabileceğini iddia etmektedir. Buna göre yapılan çalışmadaki fosfat adsorpsiyon yönteminin kimyasal adsorpsiyon olabileceği düşünülmüştür.

Psödo-ikinci mertebeye hız sabiti olan  $k_2$  değerinin en yüksek mag-MCM-41 adsorbenti ile, başlangıç adsorpsiyon hızı olan  $h$  değerinin ise en yüksek mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbenti ile elde edildiği belirlenmiştir. Hız sabiti  $k_2$ 'nin değeri, sıcaklığa ve kimyasal adsorpsiyona bağlıdır ve yapılan çalışmada sıcaklık (25°C) sabit tutulmuştur. Bu nedenle, fosfatın mag-MCM-41 adsorbenti üzerine adsorpsiyonunda daha fazla kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği söylenebilir. Ancak mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbenti üzerine başlangıçta adsorplanan fosfat miktarı yüksek olduğundan başlangıç adsorpsiyon hızı olan  $h$  değeri en yüksek mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbenti ile elde edilmiştir (Zhang vd 2011).

Çizelge 4.4'te, Şekil 4.14-4.16 kinetik grafiklerinden belirlenen fosfat deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_e$ ) ile Psödo-ikinci mertebeye kinetik model denkleminde hesaplanan fosfat adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_e$ ) karşılaştırılarak deneysel ve hesaplanan değerlerin uyumlu olduğu görülmüştür.

#### 4.4. mag-MCM-41 ve Modifikasyonu ile Elde Edilen mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> Fosfat Anyonu ile Adsorpsiyon Çalışması

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> malzemelerinin fosfat anyonu ile adsorpsiyon çalışması için TSE standart (ISO 6878: 2004) fosfor belirleme-amonyum molibdat spektrometrik metodu kullanılmıştır (6878:2004(E) 2004).

Sentezlenen malzemelerinin maksimum adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için, farklı fosfat derişimlerinde örneklerin adsorpsiyon çalışması yapılmış ve UV spektrofotometresinde absorbans değerleri ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri ile kalibrasyon grafiğinden yararlanarak derişim değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan derişim değerleri ile Eşitlik (4.7) kullanılarak öncelikle denge adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_e$ ) hesaplanmış ardından Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eğrileri için sırasıyla 4.8, 4.9 ve 4.10'daki Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri kullanılmıştır. Çizilen eğrilerin denklemlerinden yararlanarak örneklerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_0$ ) ve örnekler için en iyi adsorpsiyon izoterm modeli belirlenmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4.7)$$

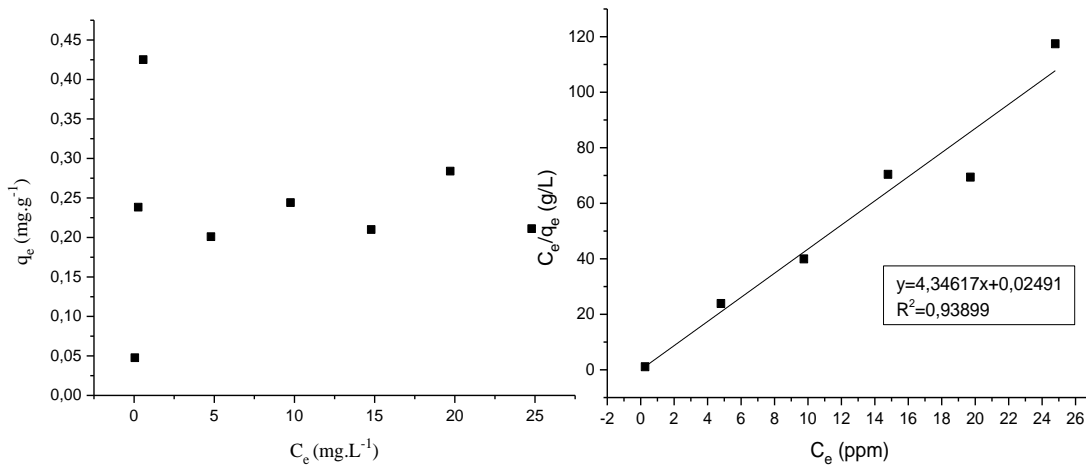
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad (4.8)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.9)$$

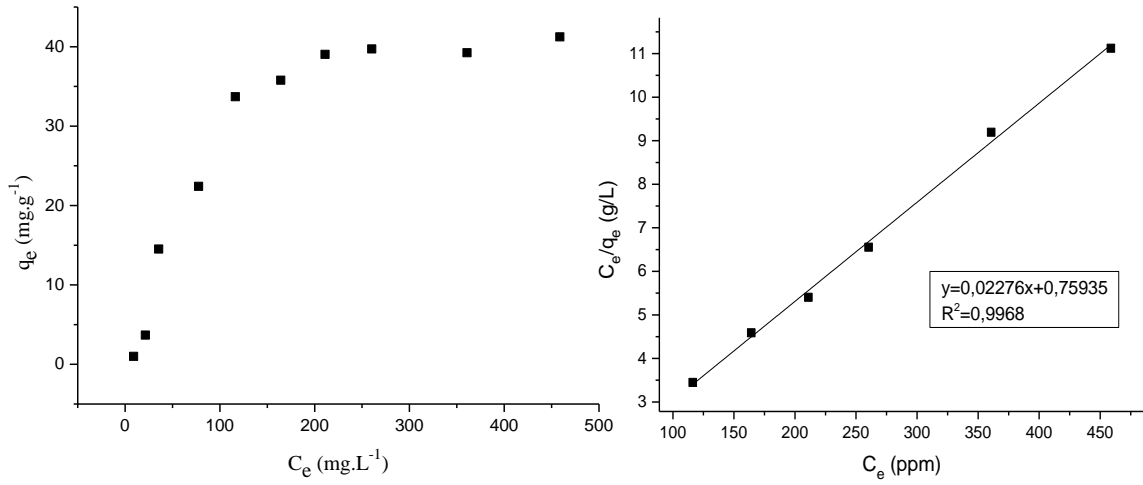
$$q_e = K_1 \ln(K_2) + K_1 \ln(C_e) \quad (4.10)$$

Eşitlik 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'daki;  $C_0$  (mg/L) çözeltilde ilk fosfat derişimini,  $C_e$  (mg/L) dengede fosfat derişimini,  $q_e$  (mg/g) dengedeki fosfat adsorpsiyonunu,  $q_0$  (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesini,  $K_L$  (b) (L/mg) Langmuir sabitini,  $K_F$  (mg/g) Freundlich sabitini (Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili),  $n$  Freundlich sabitini (Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili),  $V$  (L) Çözelti hacmini,  $m$  (g) alınan adsorban kütlesini ifade etmektedir.  $K_1$  (L/mg) adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabittir,  $K_2$  boyutsuz Temkin izoterm sabitidir.

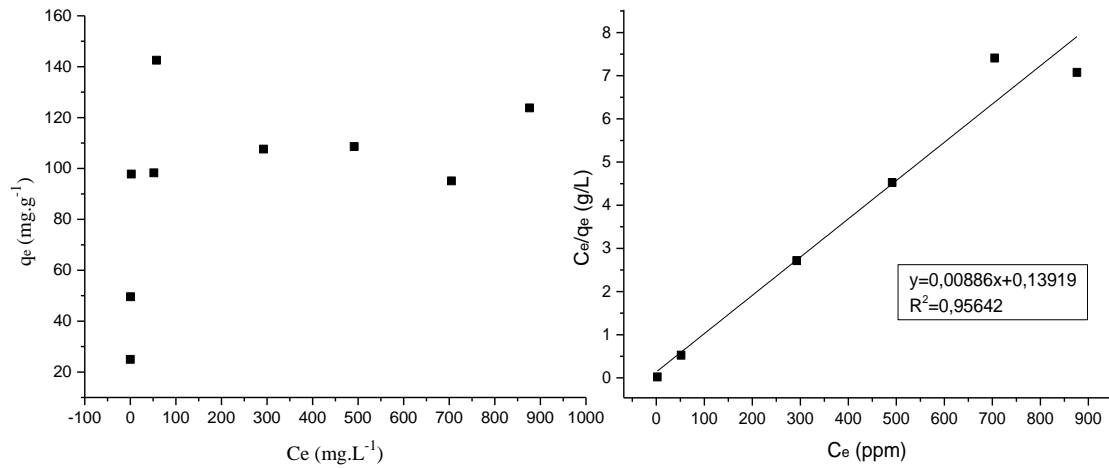
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneklerinin fosfat anyonu ile adsorpsiyon deneyleri sonucunda; kalibrasyon eğrisinden hesaplanan derişimler ile  $C_e$  değerleri,  $C_e$  ve fosfatın ilk derişim değerlerinden ( $C_0$ ) yararlanarak Eşitlik (4.7)'den  $q_e$  değerleri elde edilmiştir. mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneklerinin maksimum adsorpsiyon kapasitelerini, izoterm parametreleri ve korelasyon katsayılarını belirlemek için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eğrileri çizilerek eğrilerin eğim ve kayım değerlerinden yararlanılmıştır. mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneklerine ait Langmuir izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.



**Şekil 4.26.** Fosfat anyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafikleri

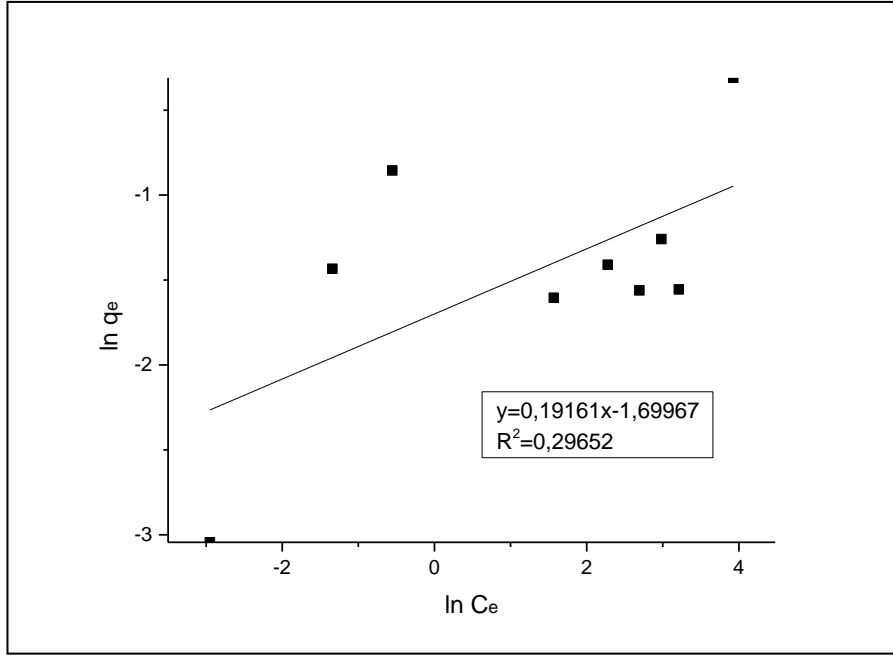


**Şekil 4.27.** Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

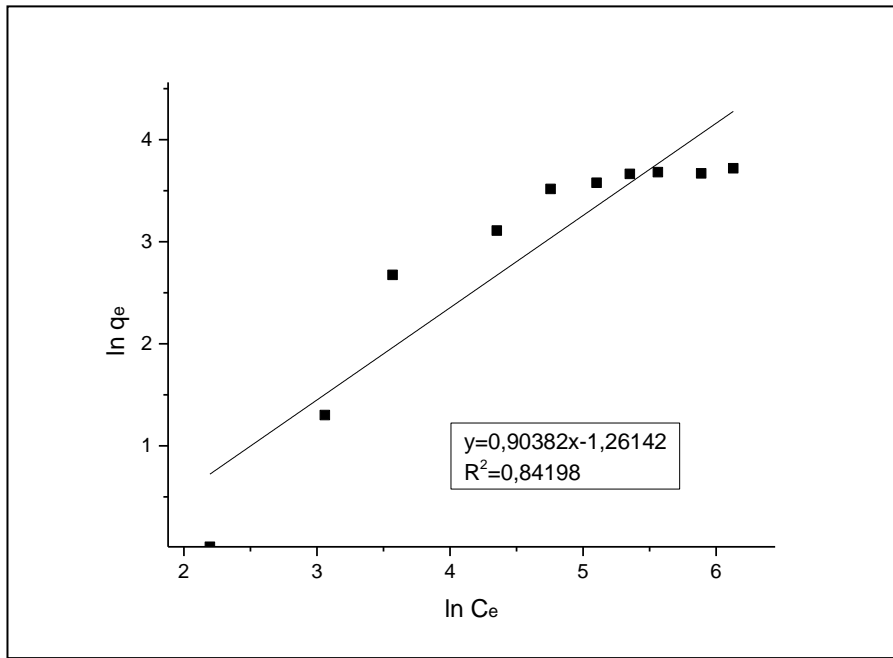


**Şekil 4.28.** Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

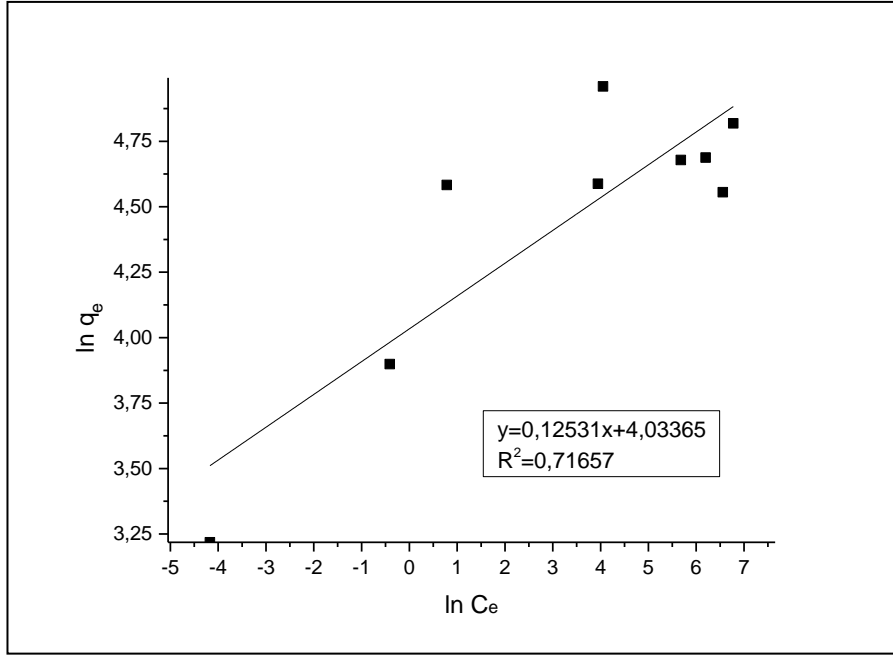
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneklerinin fosfat adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de verilmiştir.



**Şekil 4.29.** Fosfat anyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

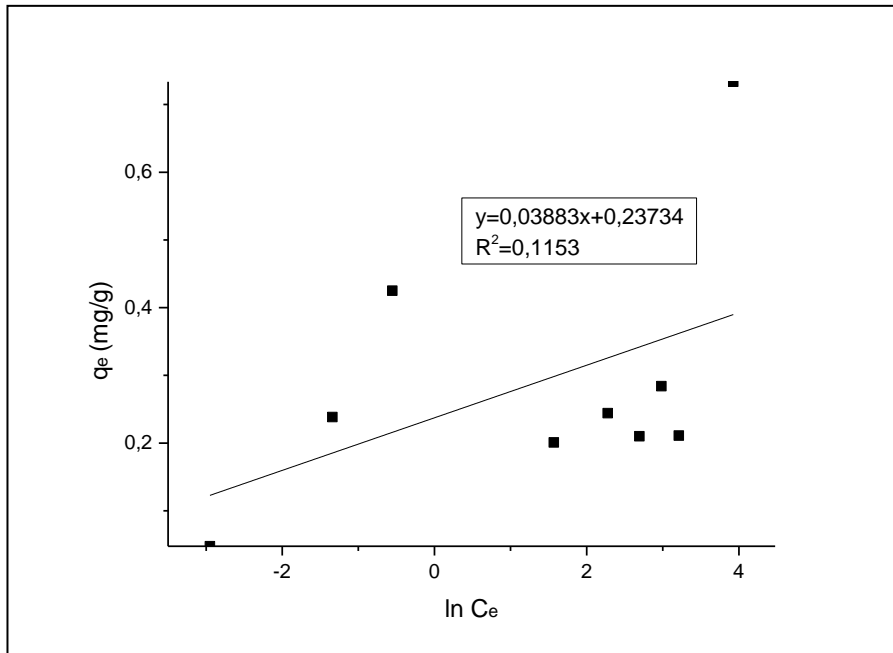


**Şekil 4.30.** Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

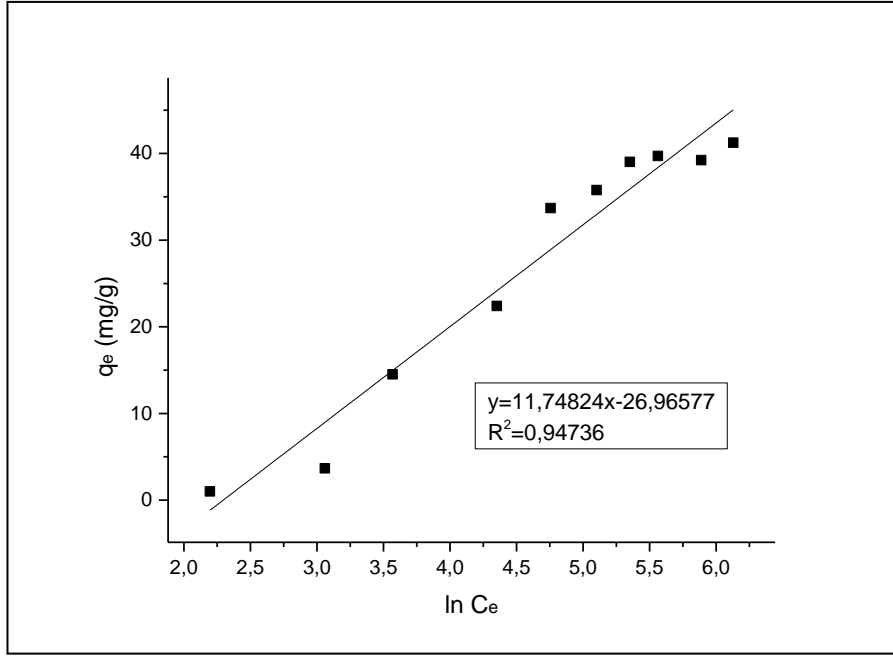


**Şekil 4.31.** Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN-Fe<sup>3+</sup> üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

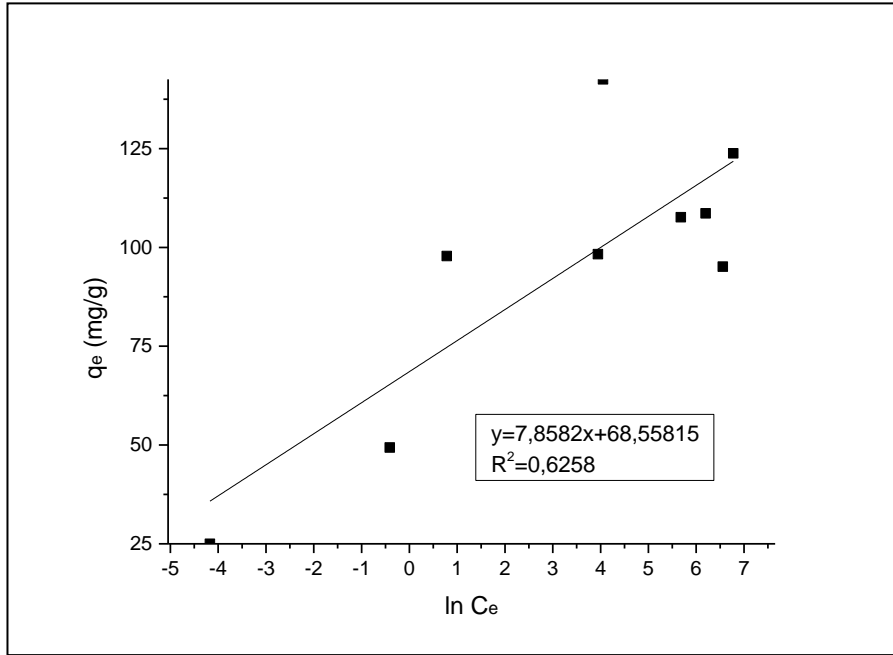
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>3+</sup> örneklerinin fosfat adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'te verilmiştir.



**Şekil 4.32.** Fosfat anyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



**Şekil 4.33.** Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



**Şekil 4.34.** Fosfat anyonunun mag-MCM-41-NN-Fe<sup>3+</sup> üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği

Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de çizilen mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>3+</sup> örneklerine ait Langmuir izoterm eğrilerinin eğimlerinden elde edilen  $q_0$ ,  $K_L$  değerleri ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.6'da, Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da çizilen mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>3+</sup> örneklerine ait Freundlich izoterm eğrilerinin eğim ve



kayımlarından elde edilen  $n$ ,  $K_F$  ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.7’de, Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’te çizilen mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneklerine ait Temkin izoterm eğrilerinin eğim ve kayımlarından elde edilen  $K_1$ ,  $K_2$  ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.8’de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.6.** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentlerinin yüzeyine fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyumunu gösteren parametreler

Örnek	Langmuir Eşitliği		
	$q_0$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
mag-MCM-41	0,230	174,47	0,9389
mag-MCM-41-NN	43,937	0,0299	0,9968
mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup>	112,87	0,0637	0,9564

**Çizelge 4.7.** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentlerinin yüzeyine fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyumunu gösteren parametreler

Örnek	Freundlich Eşitliği		
	$n$	$K_F$ (mg/g)	$R^2$
mag-MCM-41	5,2189	0,1827	0,2965
mag-MCM-41-NN	1,1064	0,2833	0,8419
mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup>	7,9802	56,467	0,7166

**Çizelge 4.8.** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentlerinin yüzeyine fosfat iyonlarının adsorpsiyonunun Temkin izotermine uyumunu gösteren parametreler

Örnek	Temkin Eşitliği		
	$K_1$ (L/mg)	$K_2$	$R^2$
mag-MCM-41	0,0388	451,37	0,1153
mag-MCM-41-NN	11,748	0,1007	0,9474
mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup>	7,8582	6151,2	0,6258

Çizelge 4.6-4.8’de verilen korelasyon katsayısı değerleri incelendiğinde, Çizelge 4.6’da verilen değerlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, adsorpsiyon izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu göstermektedir. Deneysel olarak elde edilen izoterm verileri ile Langmuir izoterm modelinin uyumu, tüm adsorbentler üzerine fosfat adsorpsiyonunun tek tabakada gerçekleştiğini, adsorbent

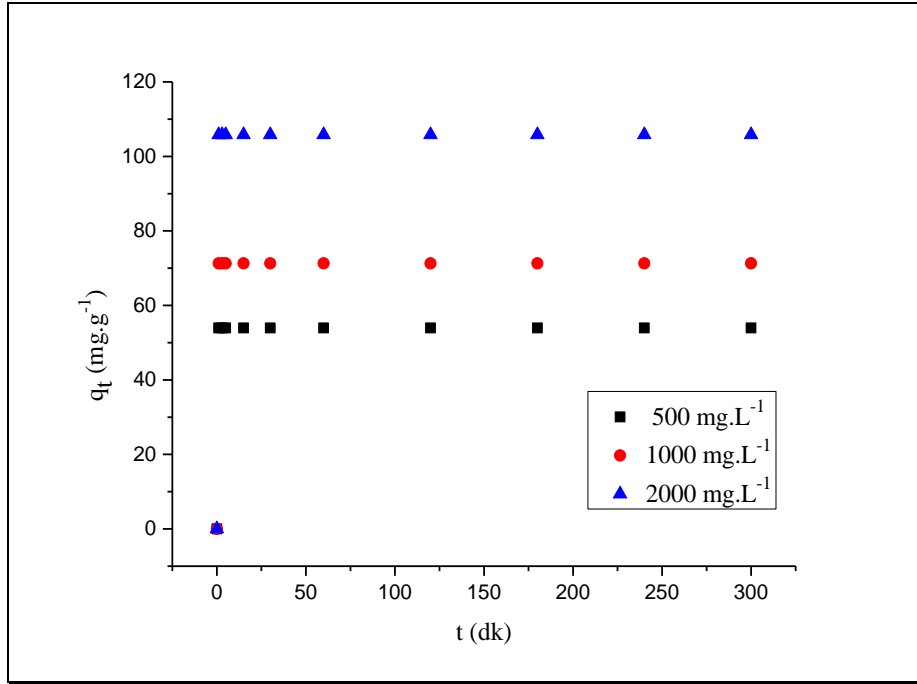
yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki tüm alanların adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.6’da verilen Langmuir izoterm parametreleri incelendiğinde, Mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> örneğinin maksimum adsorpsiyon kapasitesini veren q<sub>0</sub> değerinin, Mag-MCM-41, Mag-MCM-41-NN örneklerinin adsorpsiyon kapasitelerine göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Malzemenin Fe<sup>+3</sup> iyonu ile modifiye edilmesinin elektrostatik etkileşimin artmasını sağlayarak yüzeye fosfat iyonlarının bağlanmasını arttırdığı düşünülmektedir. Mag-MCM-41 ve Mag-MCM-41-NN adsorbentlerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q<sub>0</sub>) karşılaştırıldığında ise Mag-MCM-41-NN adsorbentinde daha yüksek değer elde edildiği belirlenmiştir. Bunun sebebi olarak, Mag-MCM-41-NN adsorbentinde modifikasyon sonrası elde edilen yüzeydeki diamin gruplarının (pH=5) sulu çözeltide protonlanacağından fosfatın bağlanacağı alanları arttırdığı düşünülmektedir.

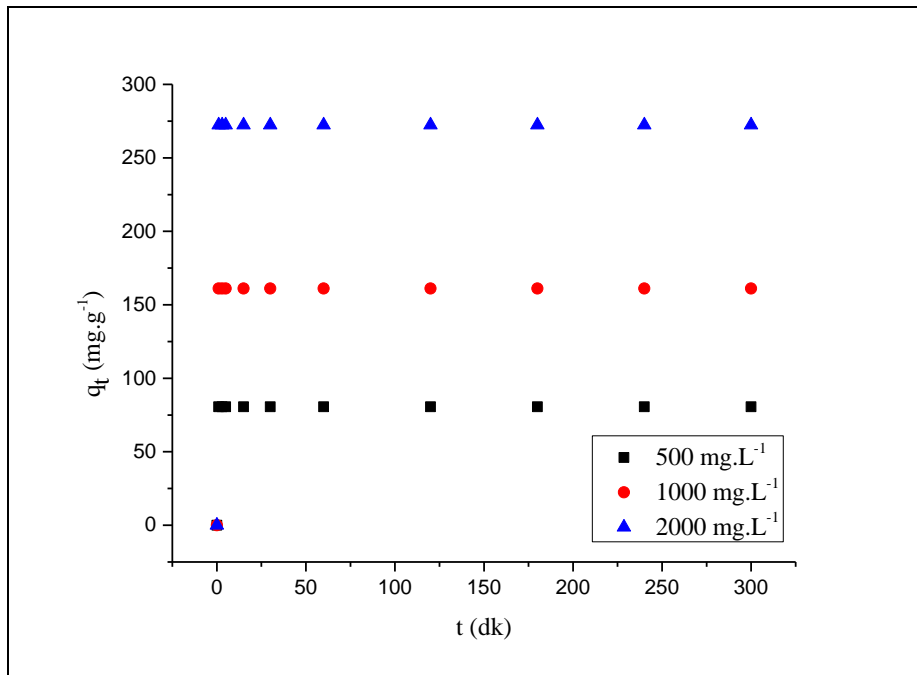
#### **4.5. mag-MCM-41 ve Modifikasyonu ile Elde Edilen mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH Malzemelerinin Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> İyonları ile Kinetik Çalışması**

mag-MCM-41, Mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve Mag-MCM-41-SH malzemelerinin Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonları ile kinetik çalışması için EDTA ile titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen malzemelerin kinetik çalışmasını yapmak için, önce belli derişimlerde (500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup>) ve farklı sürelerde (0, 1, 3, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 dk) örneklerin adsorpsiyon çalışması yapılmış ardından EDTA titrasyon yöntemiyle adsorpsiyon sonrası çözeltilerin ağır metal iyon derişimleri belirlenmiştir. Hesaplanan derişim değerleri ile Eşitlik 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’deki denklemler kullanılarak Psödo birinci mertebe, psödo ikinci mertebe ve Elovich eğrileri çizilmiştir. Çizilen eğrilerin denklemlerinden yararlanarak örneklerin deneysel kinetik verileri ve örnekler için en iyi kinetik model belirlenmiştir. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan adsorbent üzerine başlangıç iyon derişimi ve temas süresinin etkilerini incelemek için qt değerlerine karşı zaman t değerleri grafiğe geçirilmiştir.

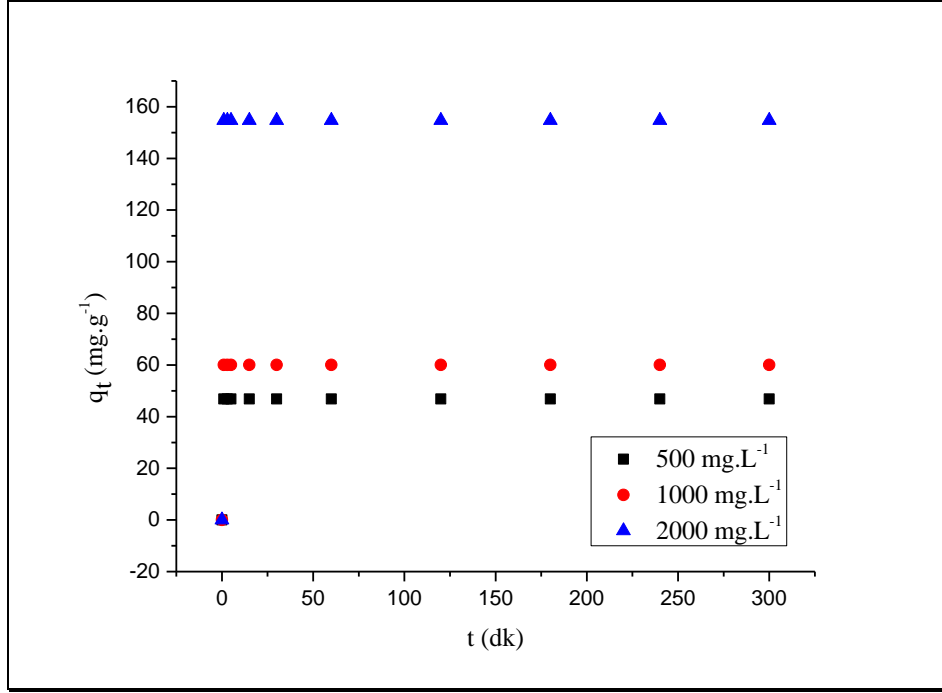
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri için, 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerde Cu<sup>+2</sup> iyonu içeren CuCl<sub>2</sub> çözeltileri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları qt’ye karşı t grafikleri şeklinde sırasıyla Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de verilmiştir.



**Şekil 4.35.** Cu<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi



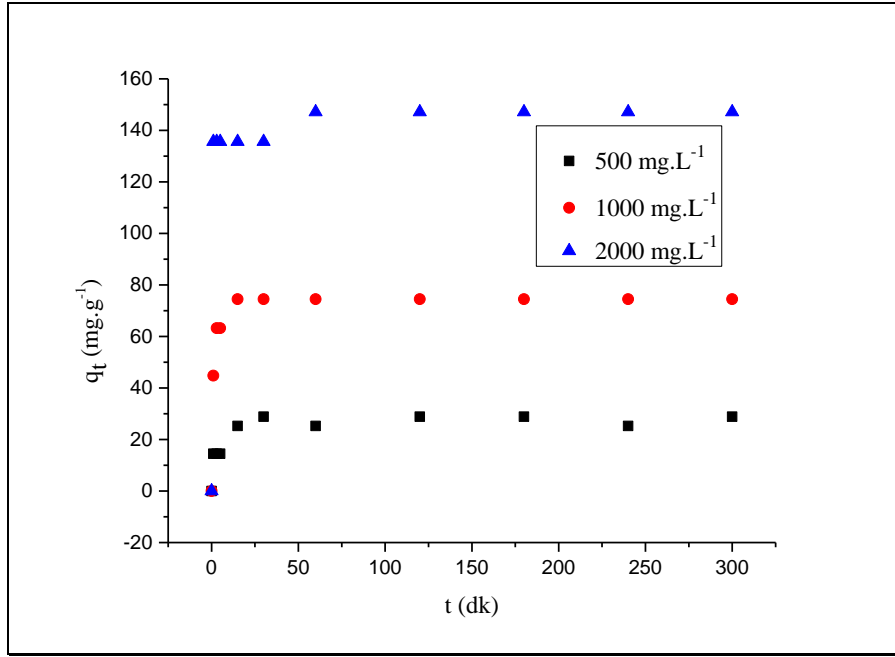
**Şekil 4.36.** Cu<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi



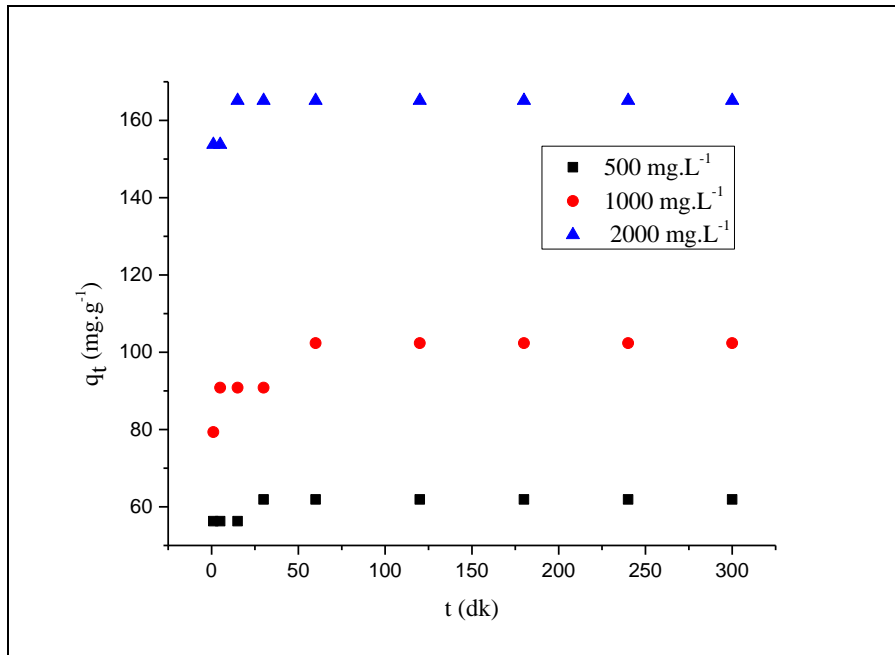
**Şekil 4.37.**  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000  $\text{mg.L}^{-1}$  başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi

Bu grafiklerde mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri kullanıldığında tüm derişimlerde ilk 1 dakika içinde adsorplanan  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu miktarında hızlı bir artış olduğu görülmüştür. İlk dakikadan itibaren adsorpsiyonun değişmediği ve dengede olduğu belirlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun başında adsorbentlerin yüzeyinde  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının tutunabileceği boş bölgelerin sayıca fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

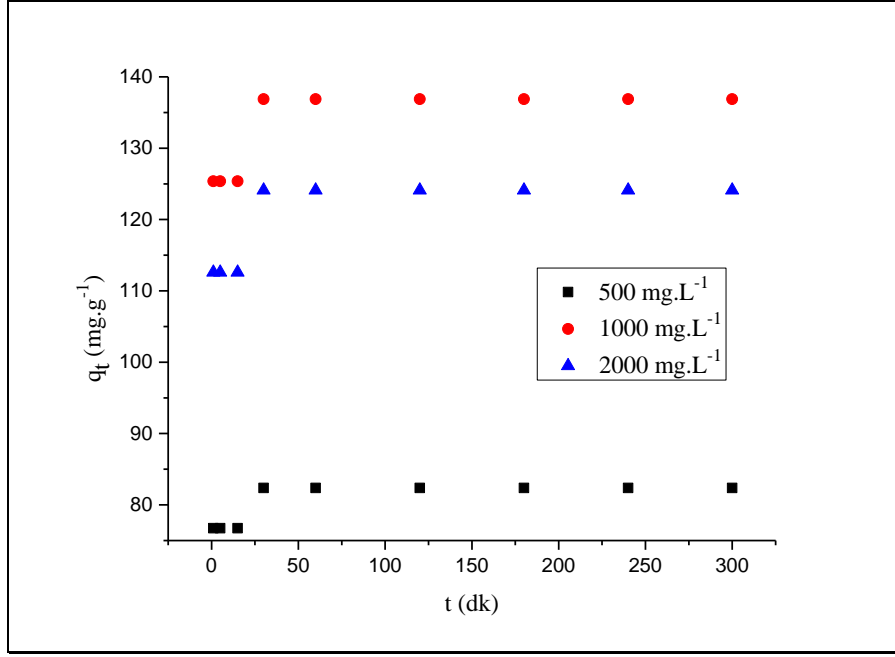
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri için, 500, 1000 ve 2000  $\text{mg.L}^{-1}$  derişimlerde  $\text{Ni}^{+2}$  iyonu içeren  $\text{NiCl}_2$  çözeltileri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları  $q_t$ 'ye karşı  $t$  grafikleri şeklinde sırasıyla Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da verilmiştir.



Şekil 4.38. Ni<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi



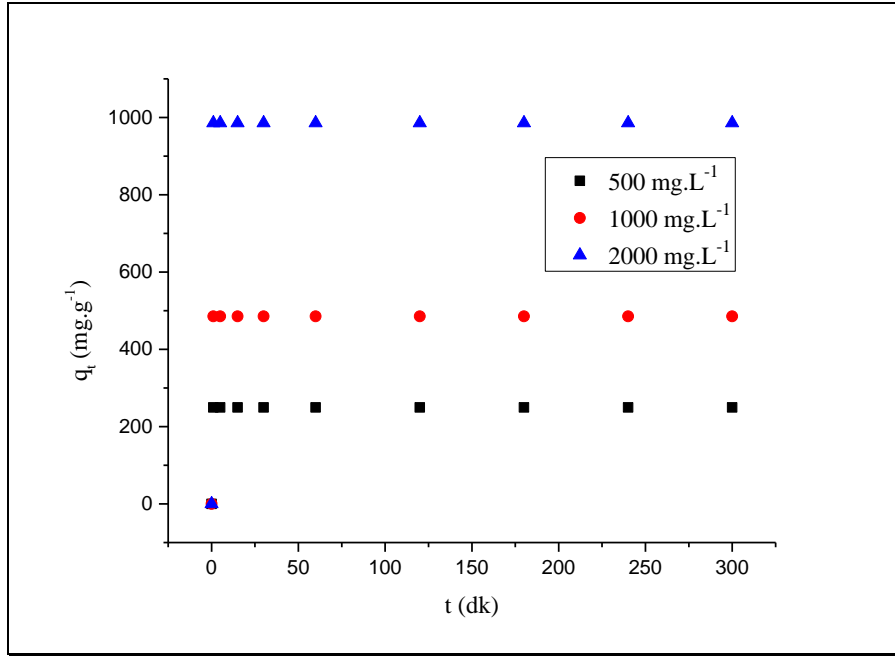
Şekil 4.39. Ni<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi



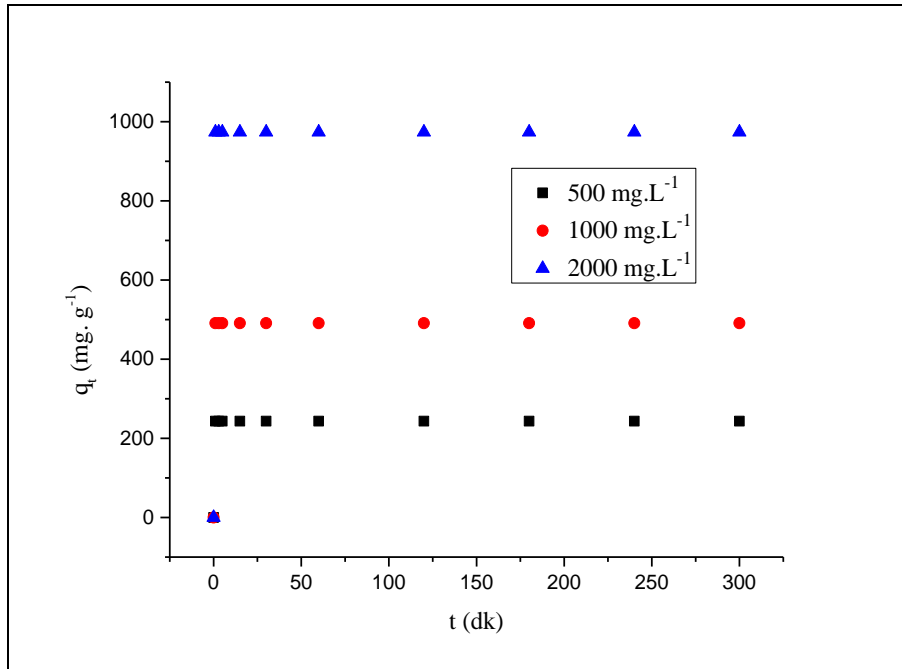
**Şekil 4.40.** Ni<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi

Bu grafiklerde mag-MCM-41 adsorbenti kullanıldığında tüm derişimlerde ilk 5 dakika içinde adsorplanan Ni<sup>2+</sup> iyonu miktarında hızlı bir artış olduğu görülmüştür. 5 dakika sonunda adsorpsiyonun yavaş yavaş dengeye gelerek 30 dakika sonunda dengeye ulaştığı belirlenmiştir. mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti kullanıldığında ise 500 mg.L<sup>-1</sup> ve 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimde ilk 5 dakikada Ni<sup>2+</sup> adsorpsiyonunda hızlı bir artış olduğu ve 5 dakikadan sonra yavaş yavaş dengeye gelerek 60 dakika sonunda dengeye ulaştığı, 2000 mg.L<sup>-1</sup> derişimde ise ilk 5 dakikada Ni<sup>2+</sup> adsorpsiyonunda hızlı bir artış olduğu ve 5 dakikadan sonra yavaş yavaş dengeye gelerek 15 dakika sonunda dengeye ulaştığı belirlenmiştir. mag-MCM-41-SH adsorbenti kullanıldığında ise tüm derişimlerde ilk 1 dakikada fosfat adsorpsiyonunda hızlı bir artış olduğu ve 1 dakikadan sonra yavaş yavaş dengeye gelerek 30 dakika sonunda dengeye ulaştığı belirlenmiştir.

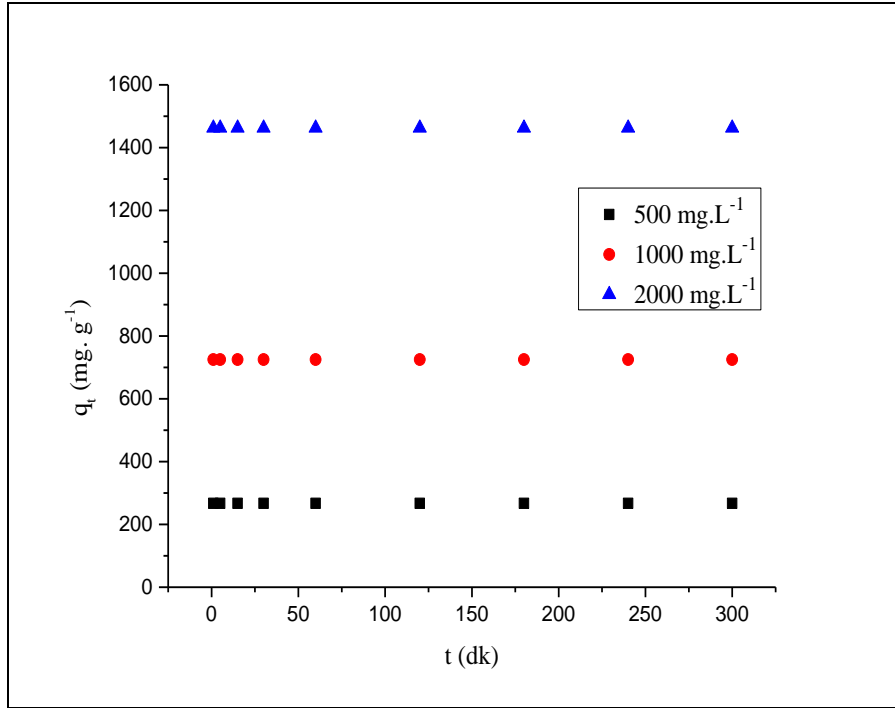
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri için, 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerde Cd<sup>2+</sup> iyonu içeren CdCl<sub>2</sub> çözeltileri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları q<sub>t</sub>'ye karşı t grafikleri şeklinde sırasıyla Şekil 4.41, Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'te verilmiştir.



Şekil 4.41. Cd<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi



Şekil 4.42. Cd<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi



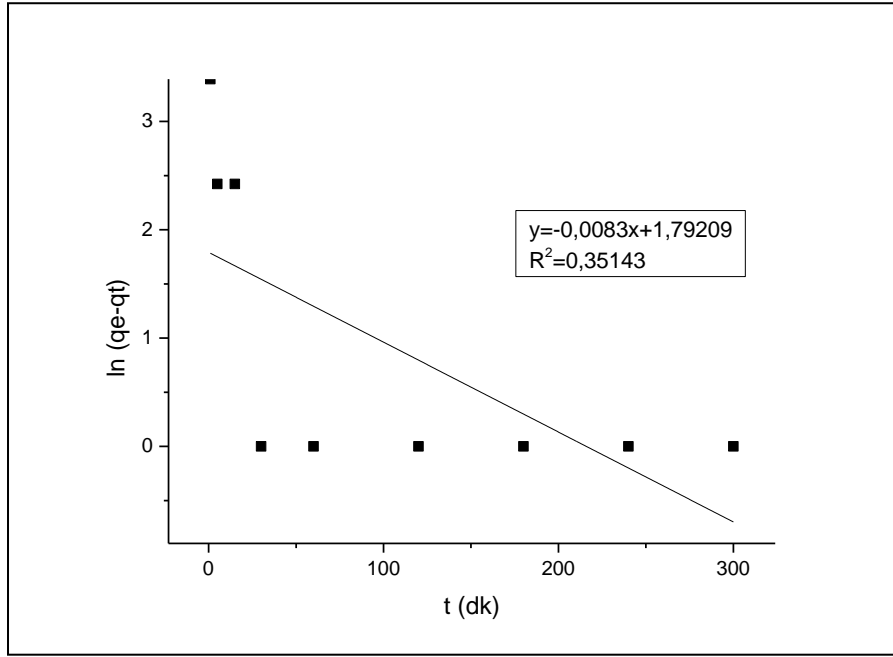
**Şekil 4.43.** Cd<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonunun 500, 1000 ve 2000 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi ve zamana göre değişimi

Bu grafiklerde mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri kullanıldığında tüm derişimlerde ilk 1 dakika içinde adsorplanan Cd<sup>2+</sup> iyonu miktarında hızlı bir artış olduğu görülmüştür. İlk dakikadan itibaren adsorpsiyonun değişmediği ve dengede olduğu belirlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun başında adsorbentlerin yüzeyinde Cd<sup>2+</sup> iyonlarının tutunabileceği boş bölgelerin sayıca fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

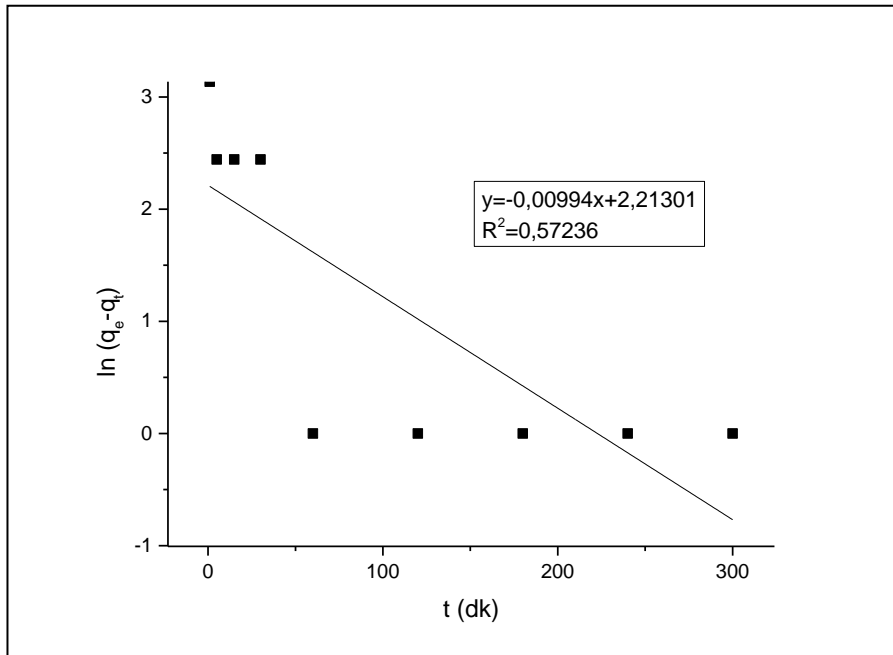
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri adsorbent olarak kullanılarak 500, 1000, 2000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerinde Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları içeren çözeltilerle yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, elde edilen grafiklerin korelasyon katsayılarına dayanarak en iyi sonuçlara 1000 mg.L<sup>-1</sup> çözelti ile yapılan çalışmalarda ulaşıldığı belirlenmiştir. Bundan dolayı sonuçlarda 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişiminde Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları içeren çözeltilere ait adsorpsiyon kinetiği grafiklerine yer verilmiştir.

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri için, 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimde Ni<sup>2+</sup> iyonu içeren NiCl<sub>2</sub> çözeltileri kullanılarak psödo-birinci mertbe kinetik modeli ile uyumu incelemek için elde edilen adsorpsiyon sonuçları ln (q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>)'ye karşı t grafikleri şeklinde sırasıyla Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da verilmiştir.

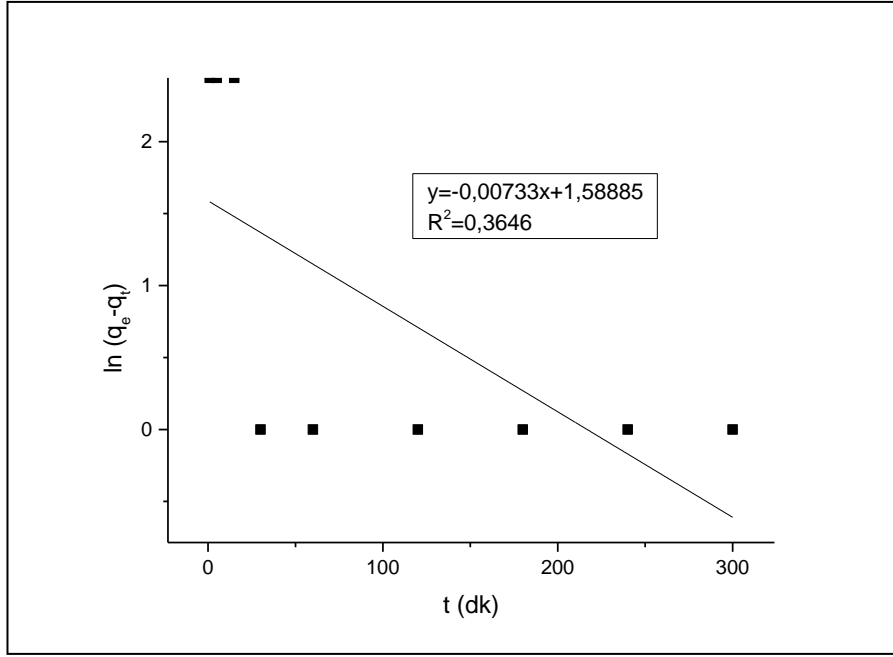




**Şekil 4.44.** mag-MCM-41 üzerine 25 °C'de Ni<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetik modeline uyumu (C<sub>0 Ni<sup>2+</sup></sub>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)



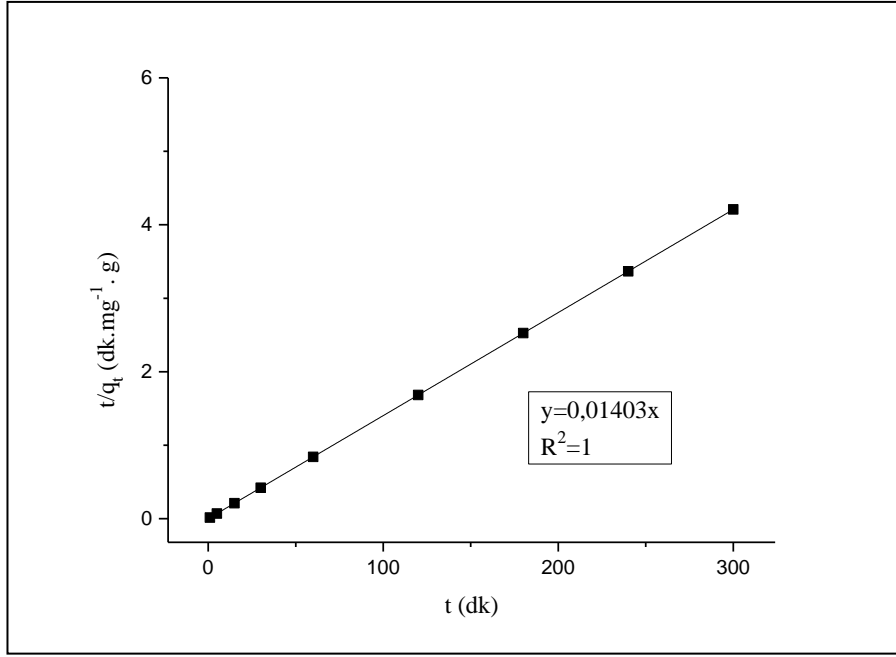
**Şekil 4.45.** mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine 25 °C'de Ni<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetik modeline uyumu (C<sub>0 Ni<sup>2+</sup></sub>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)



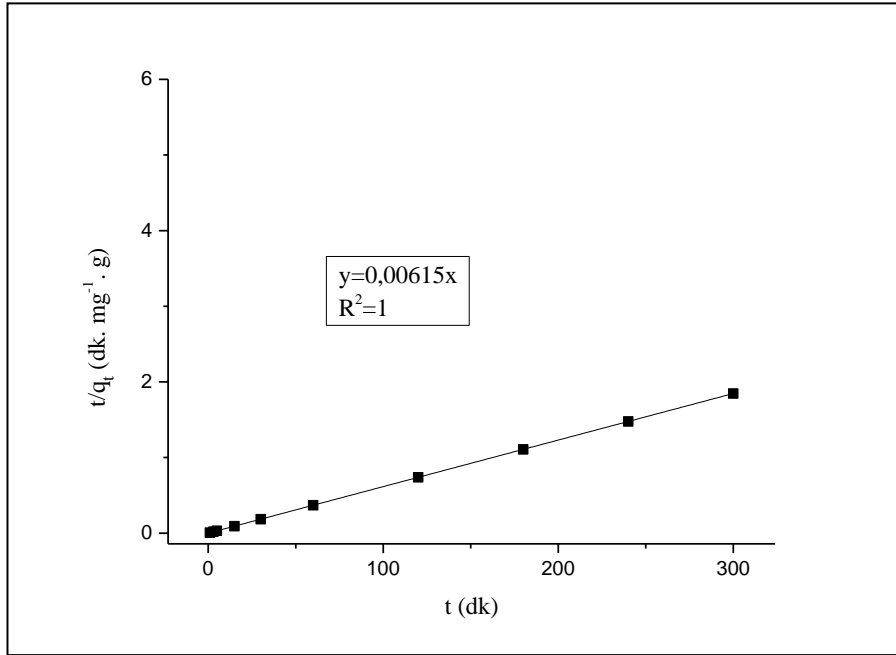
**Şekil 4.46.** mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C’de Ni<sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-birinci mertebe kinetik modeline uyumu (C<sub>0</sub> Ni<sup>+2</sup>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarının psödo-birinci mertebe kinetik model grafikleri ((ln(q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>))’ye karşı t eğrileri), ln (q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) değerleri tanımsız değer verdiği için çizilememiştir. Bu durum, mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için psödo-birinci mertebe kinetik modelin uygun olmadığını göstermektedir. Bu durumda, q<sub>e</sub> (denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi) deneysel değerleri, psödo-birinci mertebe kinetik model eşitliğinden hesaplanan q<sub>e</sub> teorik değerleri ile uyumlu değildir. Bu nedenle çalışmada sadece Ni<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonu için psödo-birinci mertebe kinetik model grafikleri yer almıştır.

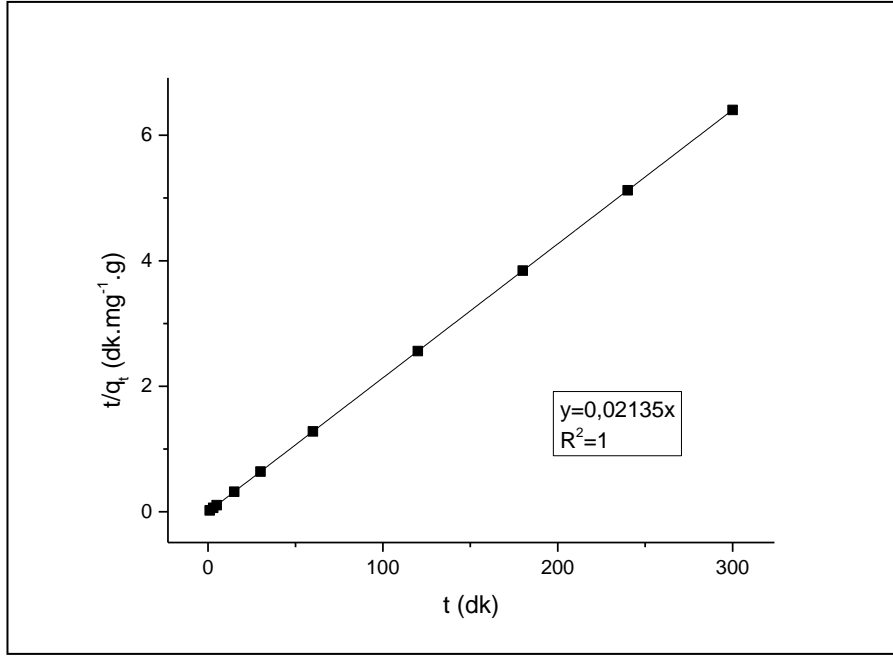
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri için, 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimde Cu<sup>+2</sup> iyonu içeren CuCl<sub>2</sub> çözeltileri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları psödo-ikinci mertebe kinetik model grafiği t/qt’ye karşı t grafikleri şeklinde sırasıyla Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’da verilmiştir.



**Şekil 4.47.** mag-MCM-41 üzerine 25 °C’de  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebeye kinetik modeline uyumu ( $C_0 \text{ Cu}^{+2}$ : 1000 mg.L<sup>-1</sup>)

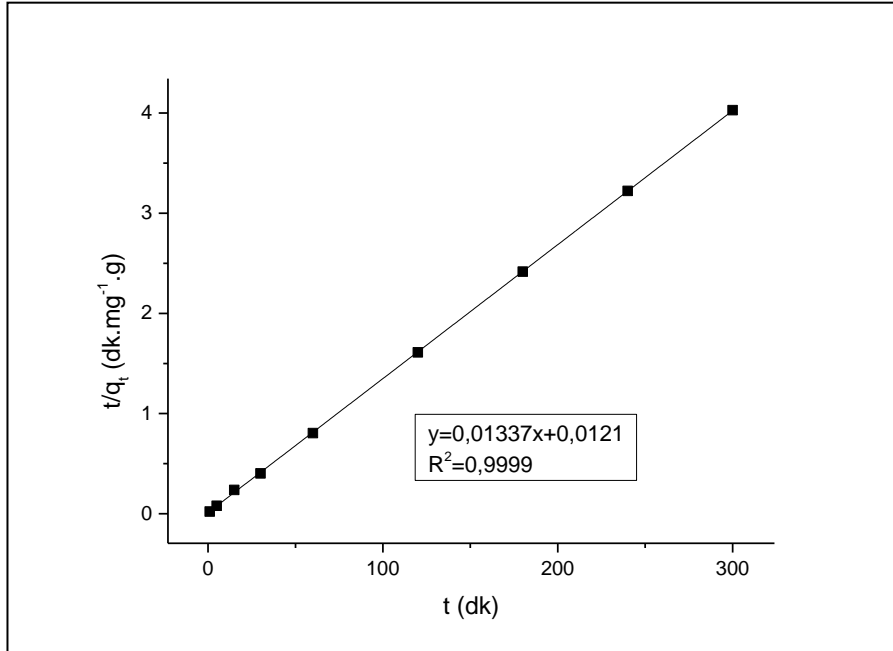


**Şekil 4.48.** mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine 25 °C’de  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci mertebeye kinetik modeline uyumu ( $C_0 \text{ Cu}^{+2}$ : 1000 mg.L<sup>-1</sup>)

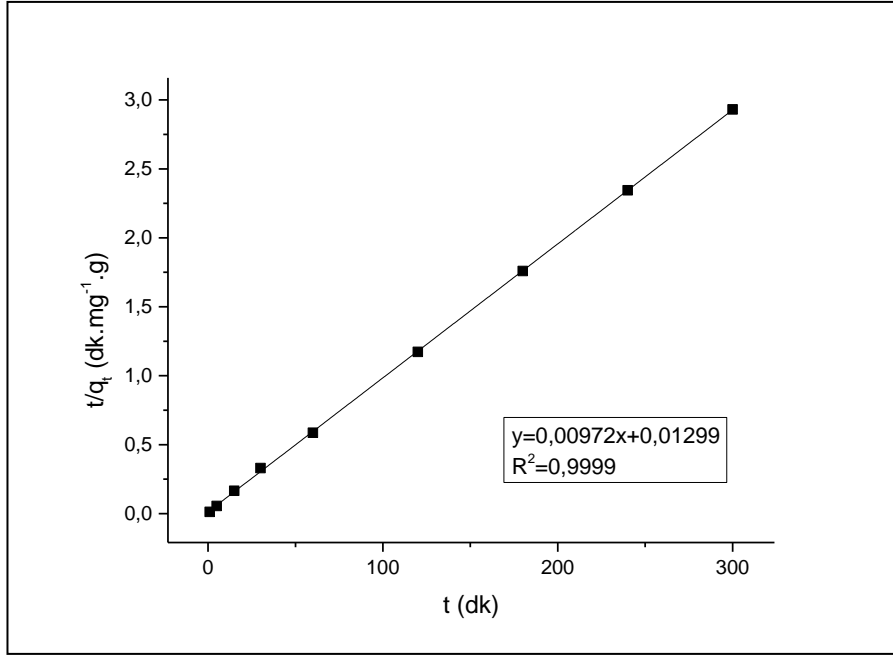


**Şekil 4.49.** mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C'de Cu<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetik modeline uyumu (C<sub>0</sub> Cu<sup>2+</sup>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)

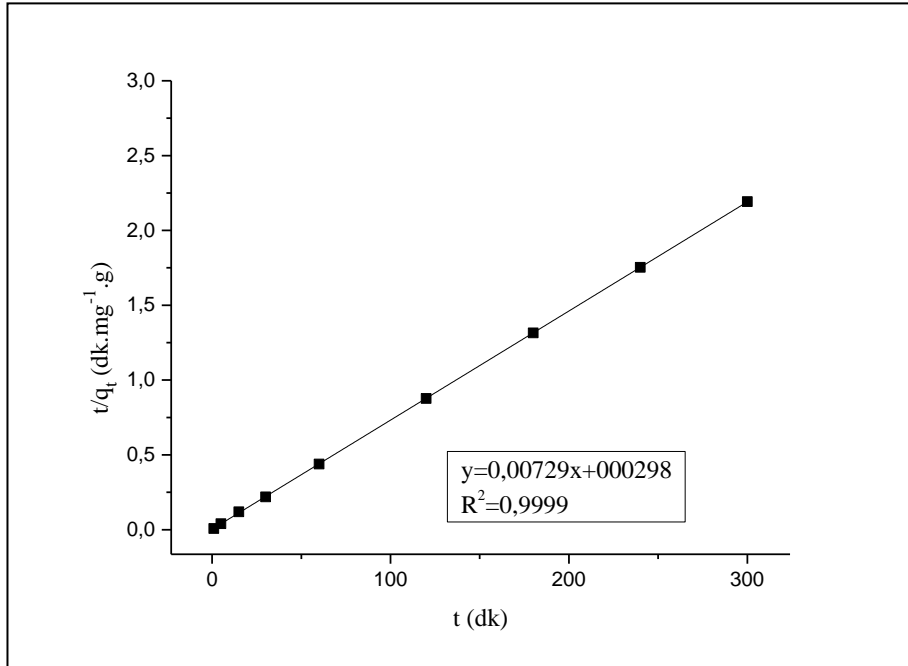
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri için, 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimde Ni<sup>2+</sup> iyonu içeren NiCl<sub>2</sub> çözeltileri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları psödo-ikinci merteye kinetik model grafiği t/q<sub>t</sub>'ye karşı t grafikleri şeklinde sırasıyla Şekil 4.50, Şekil 4.51 ve Şekil 4.52'de verilmiştir.



**Şekil 4.50.** mag-MCM-41 üzerine 25 °C'de Ni<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetik modeline uyumu (C<sub>0</sub> Ni<sup>2+</sup>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)

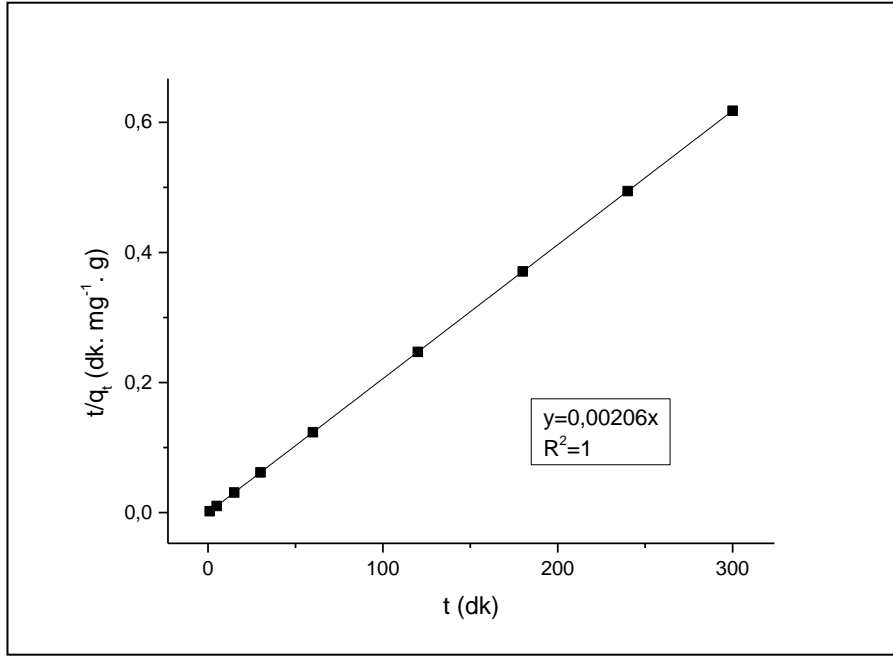


**Şekil 4.51.** mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine 25 °C'de Ni<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetik modeline uyumu (C<sub>0</sub> Ni<sup>2+</sup>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)

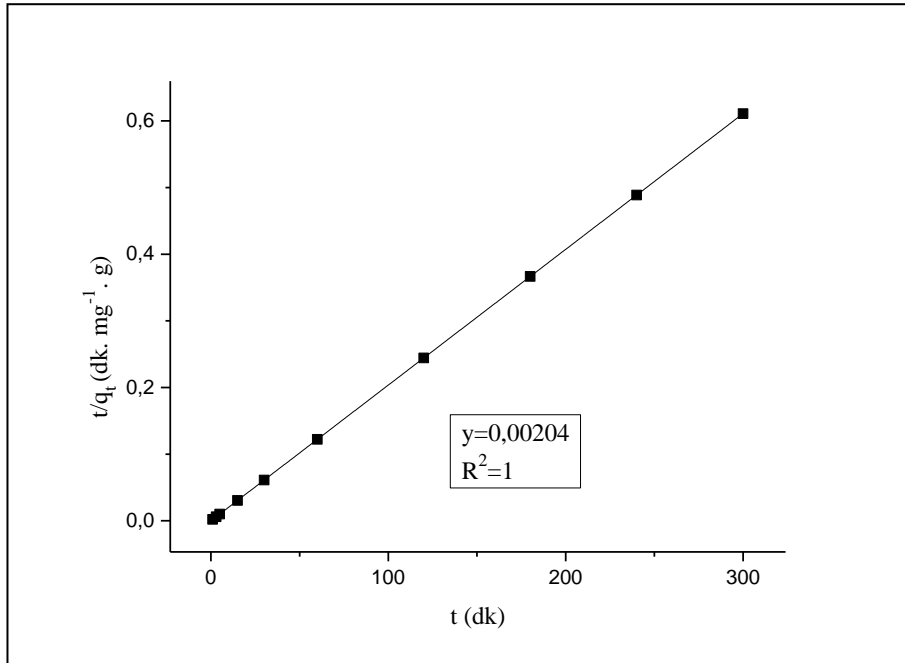


**Şekil 4.52.** mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C'de Ni<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetik modeline uyumu (C<sub>0</sub> Ni<sup>2+</sup>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)

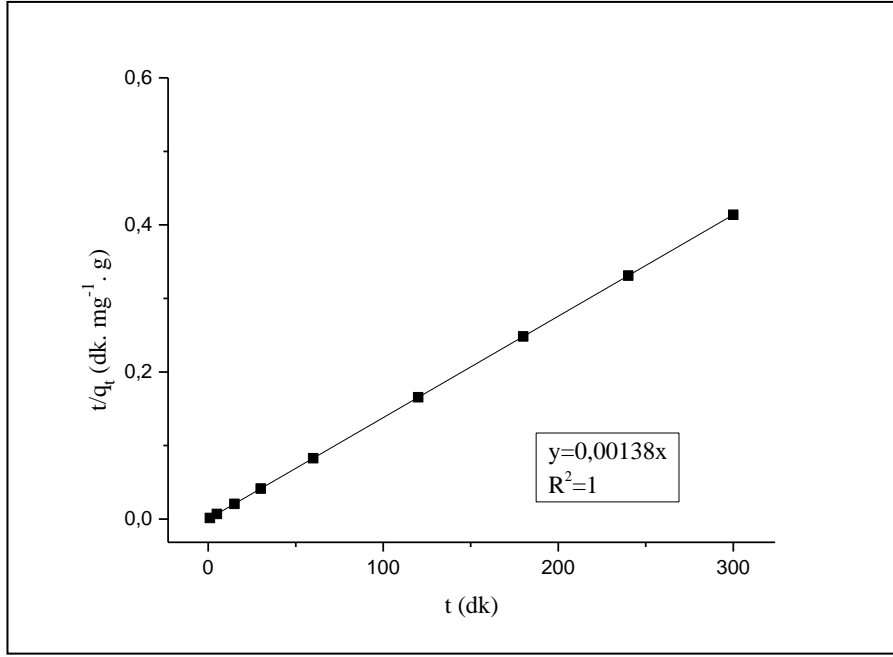
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri için, 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimde Cd<sup>2+</sup> iyonu içeren CdCl<sub>2</sub> çözeltileri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları psödo-ikinci merteye kinetik model grafiği t/q<sub>t</sub>'ye karşı t grafikleri şeklinde sırasıyla Şekil 4.53, Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'te verilmiştir.



**Şekil 4.53.** mag-MCM-41 üzerine 25 °C’de  $\text{Cd}^{+2}$  iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetik modeline uyumu ( $C_0 \text{Cd}^{+2}$ : 1000  $\text{mg.L}^{-1}$ )



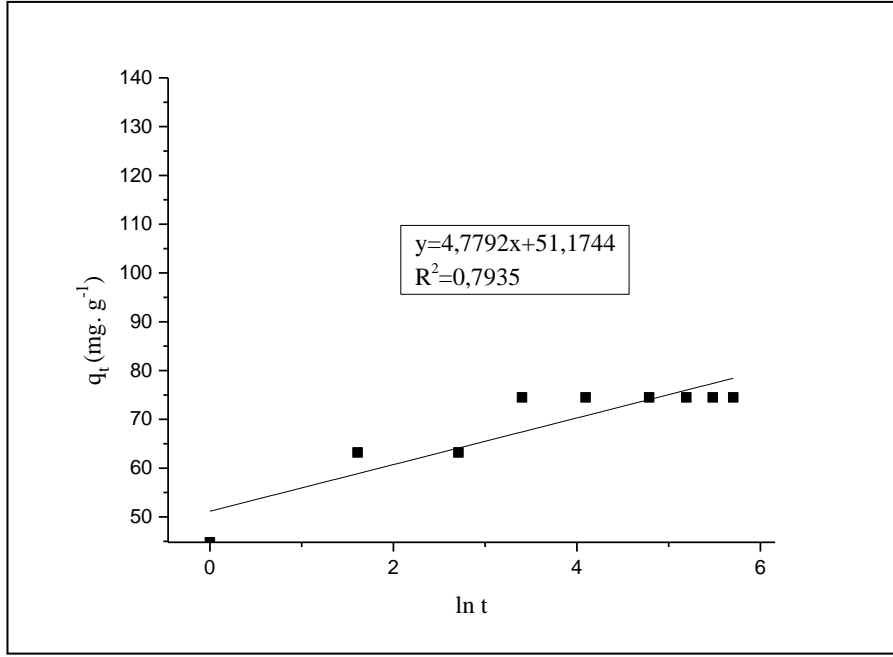
**Şekil 4.54.** mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine 25 °C’de  $\text{Cd}^{+2}$  iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetik modeline uyumu ( $C_0 \text{Cd}^{+2}$ : 1000  $\text{mg.L}^{-1}$ )



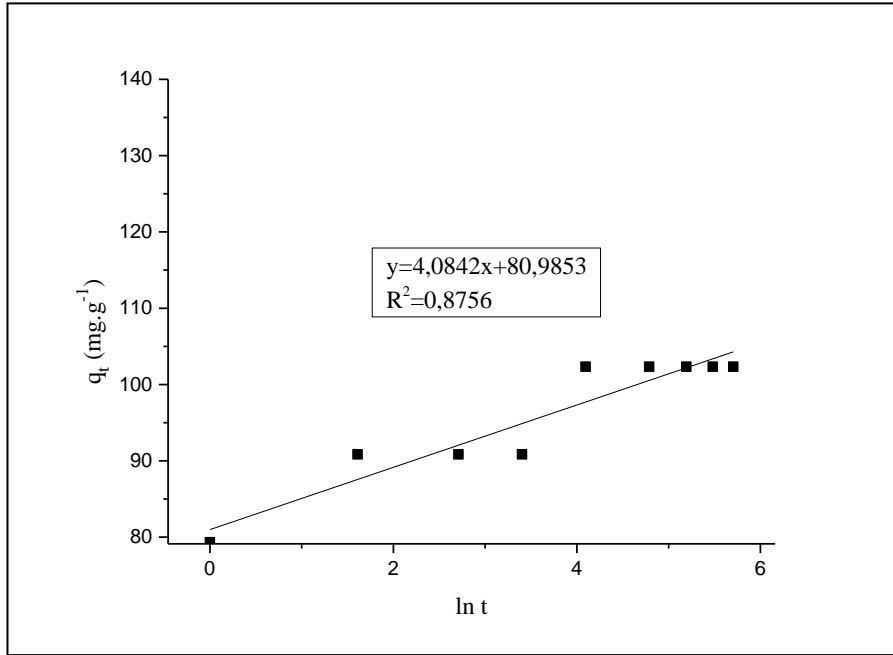
**Şekil 4.55.** mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C’de Cd<sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonunun psödo-ikinci merteye kinetik modeline uyumu (C<sub>0</sub> Cd<sup>+2</sup>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)

Tüm adsorbentler üzerine Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonunda psödo-ikinci merteye kinetik model grafikleri incelendiğinde, Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarına ait grafiklerin korelasyon katsayısı değerlerinin Ni<sup>+2</sup> iyonuna göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, psödo-ikinci merteye kinetik model ile deneysel kinetik verileri arasında en iyi uyumun Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarında sağlandığını göstermektedir.

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri için, 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimde Ni<sup>+2</sup> iyonu içeren NiCl<sub>2</sub> çözeltileri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları Elovich kinetik model grafiği qt’ye karşı ln t grafikleri şeklinde sırasıyla Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58’de verilmiştir.

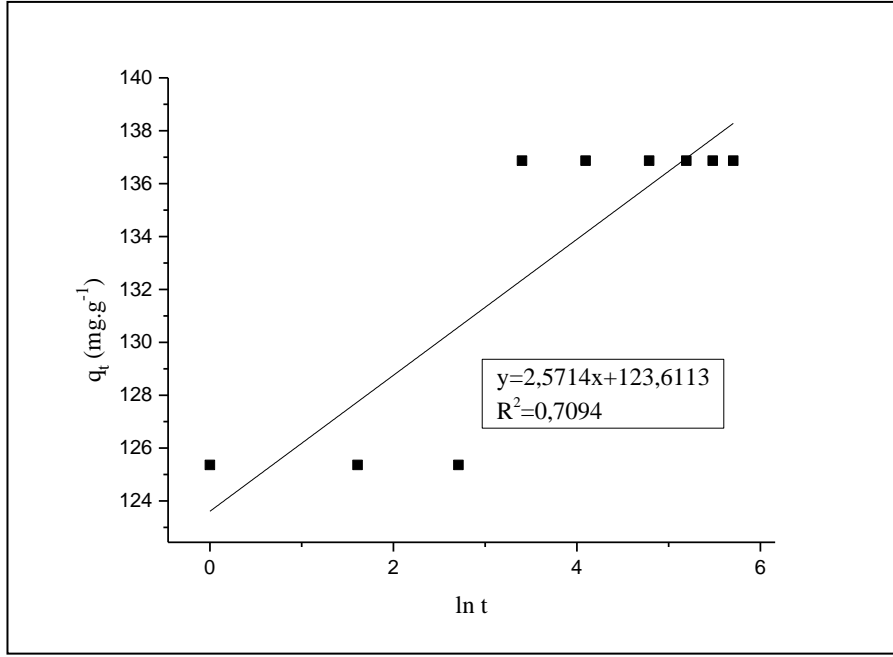


**Şekil 4.56.** mag-MCM-41 üzerine 25 °C'de Ni<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeline uyumu (C<sub>0</sub> Ni<sup>2+</sup>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)



**Şekil 4.57.** mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine 25 °C'de Ni<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeline uyumu (C<sub>0</sub> Ni<sup>2+</sup>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)





**Şekil 4.58.** mag-MCM-41-SH üzerine 25 °C’de Ni<sup>2+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeline uyumu (C<sub>0</sub> Ni<sup>2+</sup>: 1000 mg.L<sup>-1</sup>)

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafikleri, Ek-1-Ek-6 arasında verilmiştir. Bu grafikler yatay (horizontal) eğriler olarak elde edilmiş ve grafiklerin oldukça düşük korelasyon katsayılarına sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durum, Cu<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için Elovich kinetik modelin uygun olmadığını göstermektedir. Bu durumda, q<sub>e</sub> (denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi) deneysel değerleri, Elovich kinetik model eşitliğinden hesaplanan q<sub>e</sub> teorik değerleri ile uyumlu değildir.

Ni<sup>2+</sup> iyonuna ait adsorpsiyon çalışmalarına göre Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’ de çizilen psödo-birinci mertebe kinetik model grafiklerinin eğimlerinden elde edilen k<sub>1</sub> değerleri ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.9’da, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarına ait adsorpsiyon çalışmalarına göre Şekil 4.47 - 4.55 arasında çizilen psödo ikinci mertebe kinetik model grafiklerinin eğim ve kayımlarından elde edilen k<sub>2</sub>, h(k<sub>2</sub>.q<sub>e</sub><sup>2</sup>) ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.10’da, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarına ait adsorpsiyon çalışmalarına göre Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58’de çizilen Elovich kinetik model grafiklerinin eğim ve kayımlarından elde edilen α, β ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.11’de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.9.** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine 1000 mg.L<sup>-1</sup> Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin psödo-birinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	Ağır Metal İyonu	k <sub>1</sub> (10 <sup>-3</sup> dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
mag-MCM-41	Cu <sup>+2</sup>	-	-
	Ni <sup>+2</sup>	8,3	0,3514
	Cd <sup>+2</sup>	-	-
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	Cu <sup>+2</sup>	-	-
	Ni <sup>+2</sup>	9,94	0,5724
	Cd <sup>+2</sup>	-	-
mag-MCM-41-SH	Cu <sup>+2</sup>	-	-
	Ni <sup>+2</sup>	7,33	0,3646
	Cd <sup>+2</sup>	-	-

**Çizelge 4.10.** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine 1000 mg.L<sup>-1</sup> Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin psödo-ikinci merteye kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	Ağır Metal İyonu	k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .dk <sup>-1</sup> )	h (mg.g <sup>-1</sup> .dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
mag-MCM-41	Cu <sup>+2</sup>	6,657x10 <sup>8</sup>	2,252x10 <sup>15</sup>	1
	Ni <sup>+2</sup>	0,01477	82,64	0,9999
	Cd <sup>+2</sup>	7,638x10 <sup>8</sup>	4,658x10 <sup>15</sup>	1
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	Cu <sup>+2</sup>	7,268 x10 <sup>8</sup>	3,242x10 <sup>15</sup>	1
	Ni <sup>+2</sup>	7,273	76,98	0,9999
	Cd <sup>+2</sup>	8,379x10 <sup>8</sup>	5,578x10 <sup>15</sup>	1
mag-MCM-41-SH	Cu <sup>+2</sup>	5,369 x10 <sup>8</sup>	1,253x10 <sup>15</sup>	1
	Ni <sup>+2</sup>	17,83	335,5	0,9999
	Cd <sup>+2</sup>	5,419x10 <sup>7</sup>	2,657x10 <sup>14</sup>	1

**Çizelge 4.11.** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine 1000 mg.L<sup>-1</sup> Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	Ağır Metal İyonu	$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> .dk <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
mag-MCM-41	Cu <sup>+2</sup>	-	-	-
	Ni <sup>+2</sup>	2,136x10 <sup>5</sup>	0,2092	0,7935
	Cd <sup>+2</sup>	-	-	-
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	Cu <sup>+2</sup>	-	-	-
	Ni <sup>+2</sup>	1,669x10 <sup>9</sup>	0,2448	0,8756
	Cd <sup>+2</sup>	-	-	-
mag-MCM-41-SH	Cu <sup>+2</sup>	-	-	-
	Ni <sup>+2</sup>	1,938x10 <sup>21</sup>	0,3889	0,7094
	Cd <sup>+2</sup>	-	-	-

Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyon kinetiğinin hangi kinetik modelle daha uyumlu olduğunu belirlemek için Çizelge 4.9-4.11'deki korelasyon katsayısı değerleri karşılaştırılmıştır. Buna göre en yüksek korelasyon katsayısı değerlerinin Çizelge 4.10'da olduğu görülmektedir. Bu durum, Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine adsorpsiyon kinetiğinin, en iyi psödo-ikinci merteye kinetik modelle uyumlu olduğunu göstermektedir. Psödo-birinci merteye kinetik model, katı ve sıvı fazlar arasında kurulan denge ile birlikte tersinir tepkimeler için kullanılabilir. Psödo-ikinci merteye kinetik model ise kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamak olabileceğini iddia etmektedir. Buna göre yapılan çalışmadaki Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyon yönteminin kimyasal adsorpsiyon olabileceği düşünülmüştür.

Psödo-ikinci merteye hız sabiti olan k<sub>2</sub> değerinin en yüksek Cd<sup>+2</sup> iyonu ve mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti ile, başlangıç adsorpsiyon hızı olan h değerinin ise yine en yüksek Cd<sup>+2</sup> iyonu ve mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti ile elde edildiği belirlenmiştir. Hız sabiti k<sub>2</sub>'nin değeri, sıcaklığa ve kimyasal adsorpsiyona bağlıdır ve yapılan çalışmada sıcaklık (25°C) sabit tutulmuştur. Bu nedenle, Cd<sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti üzerine adsorpsiyonunda daha fazla kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği söylenebilir.

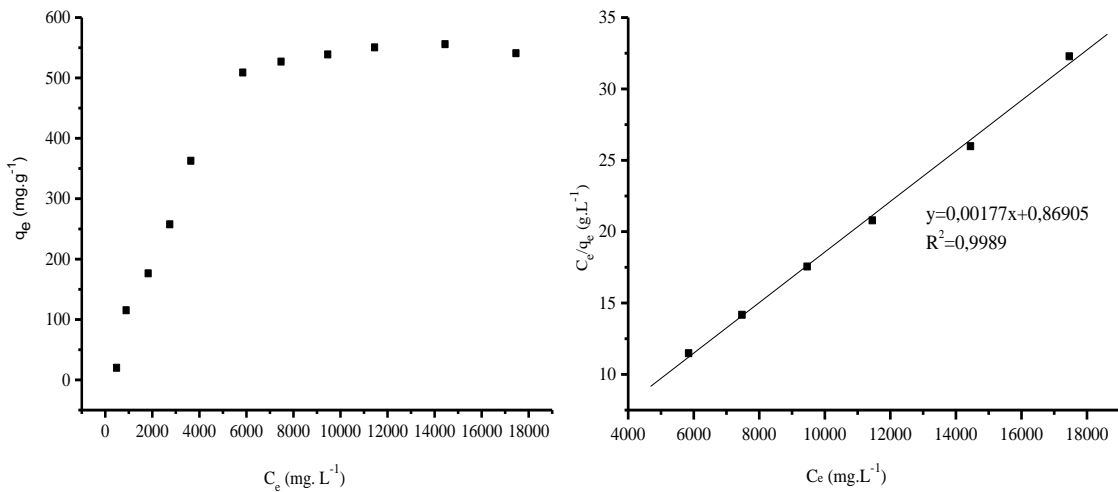
Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonları için psödo-birinci merteye kinetik model ve Elovich kinetik modelde belirlenen korelasyon katsayılarının çok düşük olduğu görülmüştür. Bu durumda kinetik adsorpsiyon kapasitesi (q<sub>e</sub>) deneysel değerleri ile hesaplanan teorik

değerlerin uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Bu durum, mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının psödo-birinci merteye kinetik model ile uyumlu olmadığını göstermektedir. Aynı zamanda Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının Elovich kinetik model ile uyumlu olmadığı da belirlenmiştir. Ni<sup>+2</sup> iyonunun tüm adsorbentler üzerine adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde Elovich kinetik model denkleminde yer alan  $\alpha$ , ilk adsorpsiyon hızı ve  $\beta$  desorpsiyon sabiti değerlerinin en yüksek mag-MCM-41-SH adsorbentinde olduğu görülmüştür. Bu durum Ni<sup>+2</sup>'nin en iyi mag-MCM-41-SH adsorbenti ile etkileşim gösterdiğini açıklamaktadır.

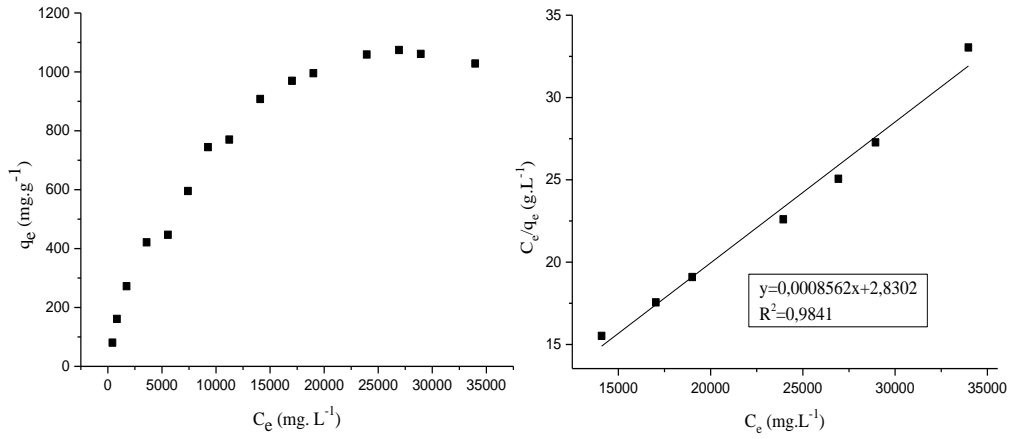
#### 4.6. mag-MCM-41 ve Modifikasyonu ile Elde Edilen mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH'nin Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> İyonları ile Adsorpsiyon Çalışması

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH malzemelerinin Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonları ile adsorpsiyon çalışması için EDTA ile titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen malzemelerinin maksimum adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için, farklı fosfat derişimlerinde örneklerin adsorpsiyon çalışması yapılmış ve ardından EDTA titrasyon yöntemiyle adsorpsiyon sonrası çözeltilerin ağır metal iyon derişimleri belirlenmiştir. Hesaplanan derişim değerleri ile Eşitlik (4.7), (4.8), (4.9) ve (4.10)'daki denklemler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eğrileri çizilmiştir. Çizilen eğrilerin denklemlerinden yararlanarak örneklerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q<sub>0</sub>), izoterm parametreleri, korelasyon katsayıları ve örnekler için en iyi adsorpsiyon izoterm modeli belirlenmiştir.

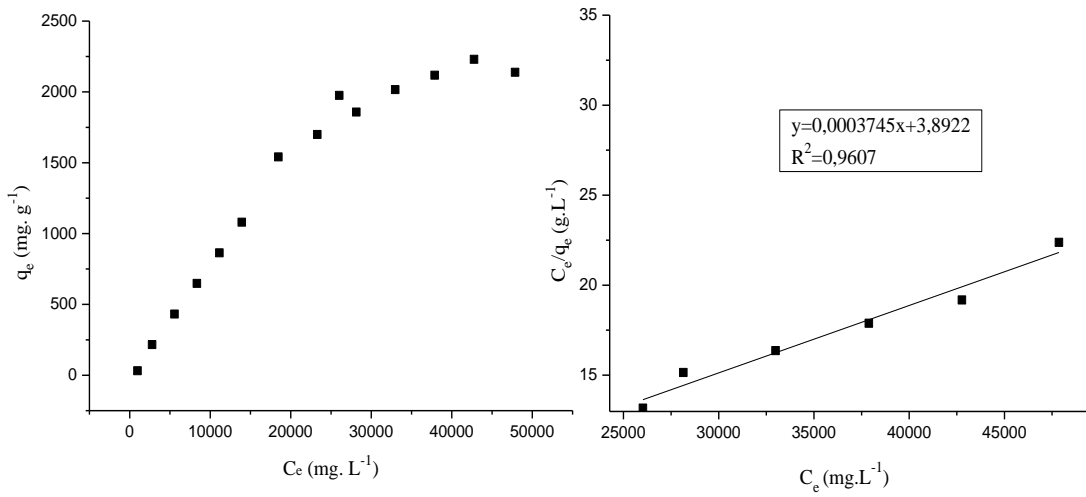
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin farklı derişimlerde Cu<sup>+2</sup> içeren CuCl<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak elde edilen Langmuir izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.59, Şekil 4.60 ve Şekil 4.61'de verilmiştir.



Şekil 4.59. Cu<sup>+2</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

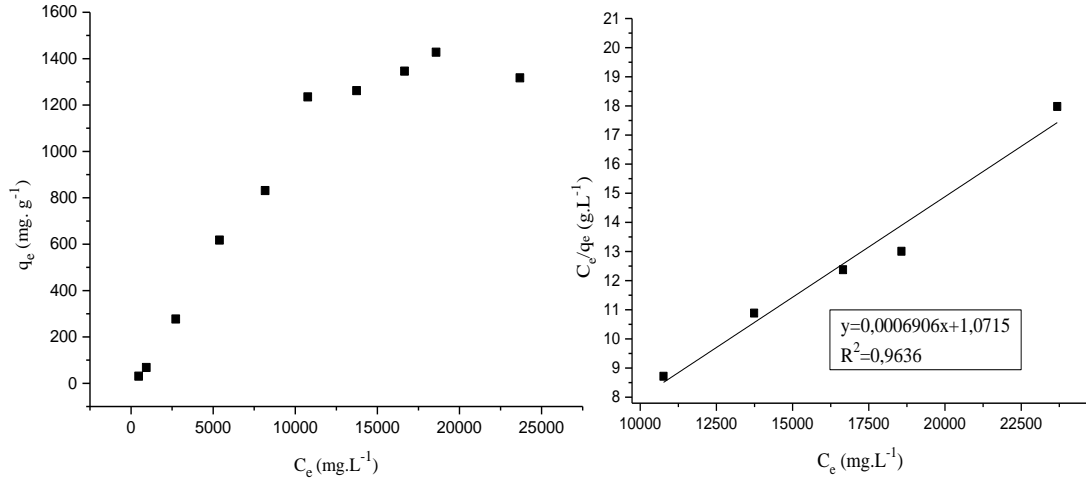


**Şekil 4.60.**  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

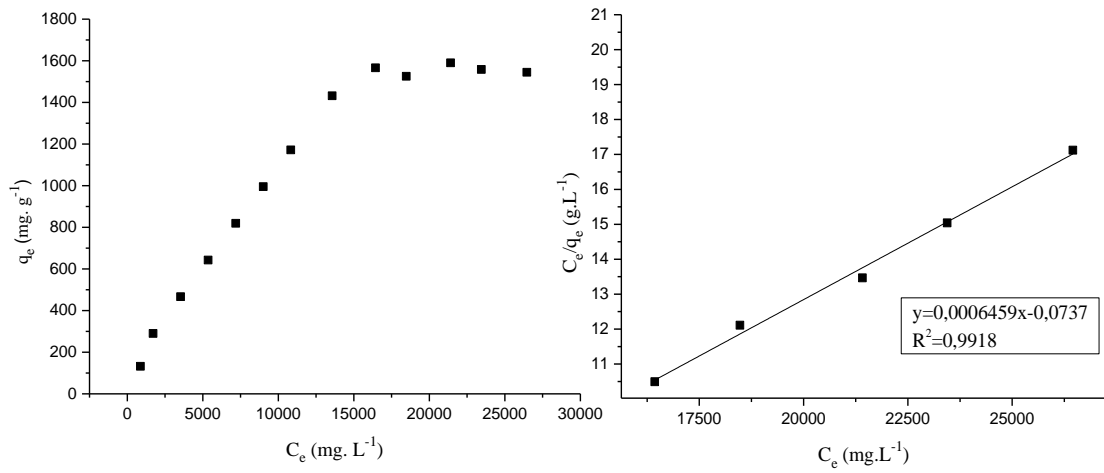


**Şekil 4.61.**  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

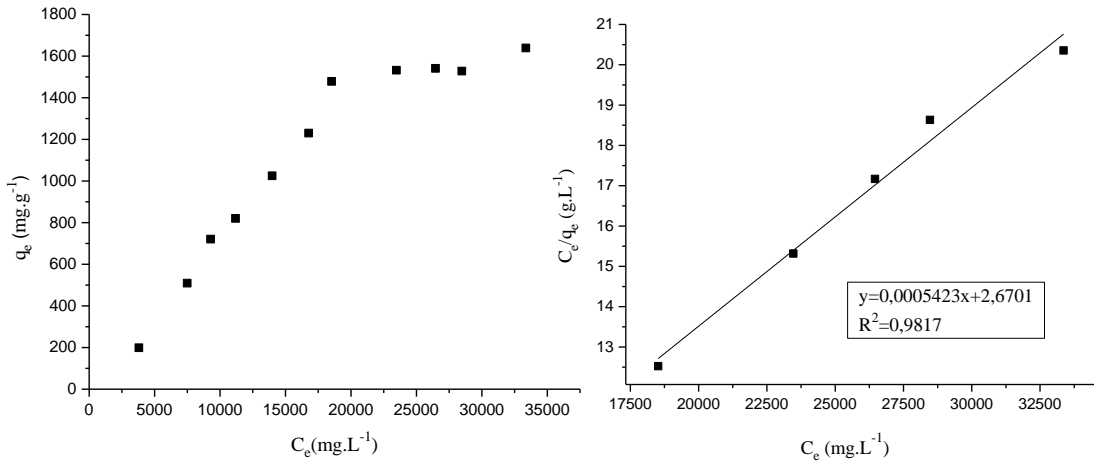
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin farklı derişimlerde  $\text{Ni}^{+2}$  içeren  $\text{NiCl}_2$  çözeltisi kullanılarak elde edilen Langmuir izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.62, Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'te verilmiştir.



Şekil 4.62.  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

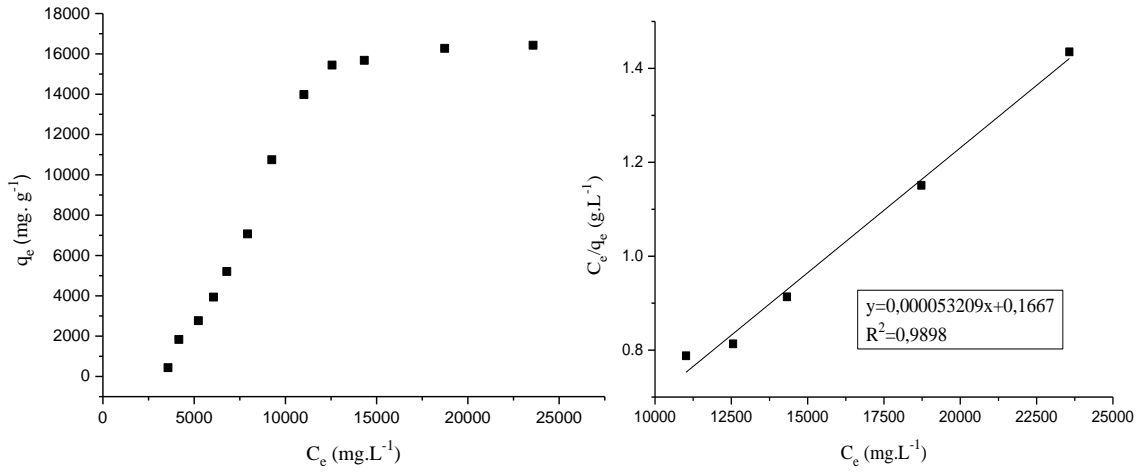


Şekil 4.63.  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının mag-MCM-41- $\text{NH}_2$  örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

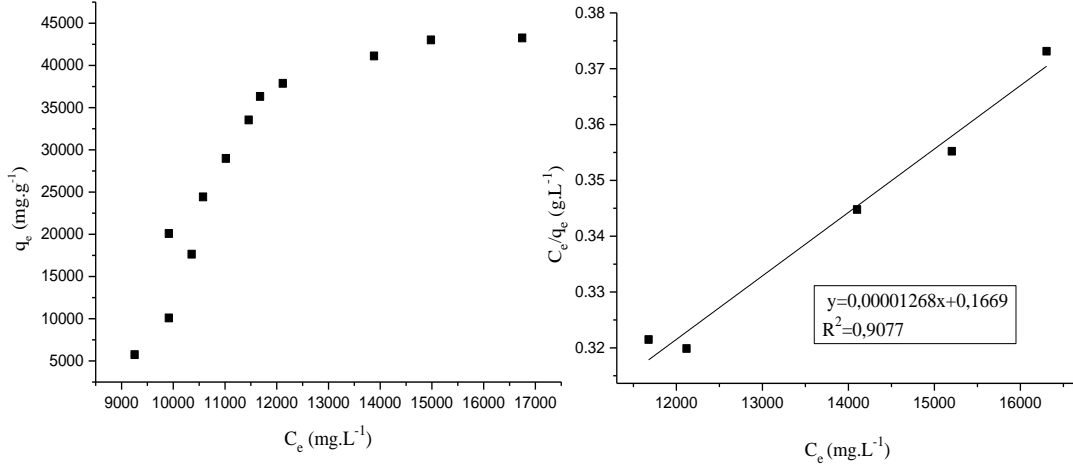


**Şekil 4.64.** Ni<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

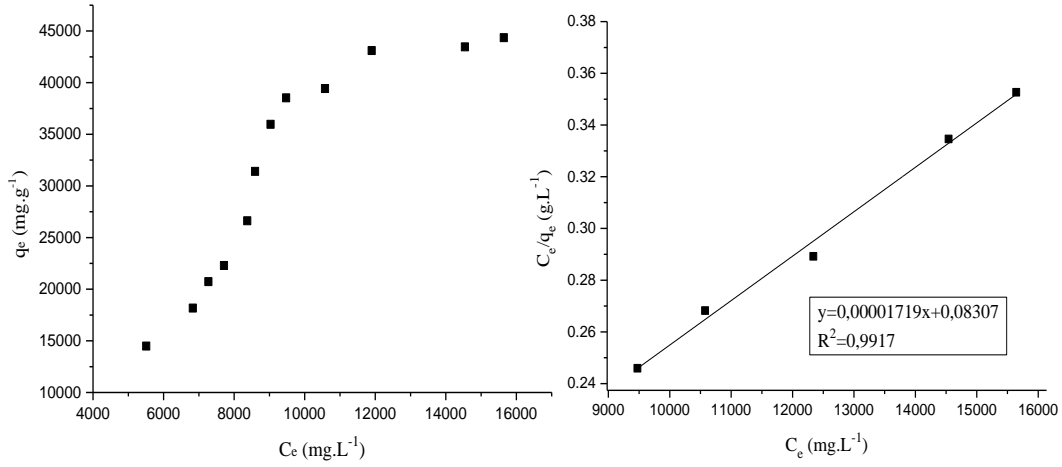
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin farklı derişimlerde Cd<sup>2+</sup> içeren CdCl<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak elde edilen Langmuir izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.65, Şekil 4.66 ve Şekil 4.67’de verilmiştir.



**Şekil 4.65.** Cd<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



**Şekil 4.66.** Cd<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

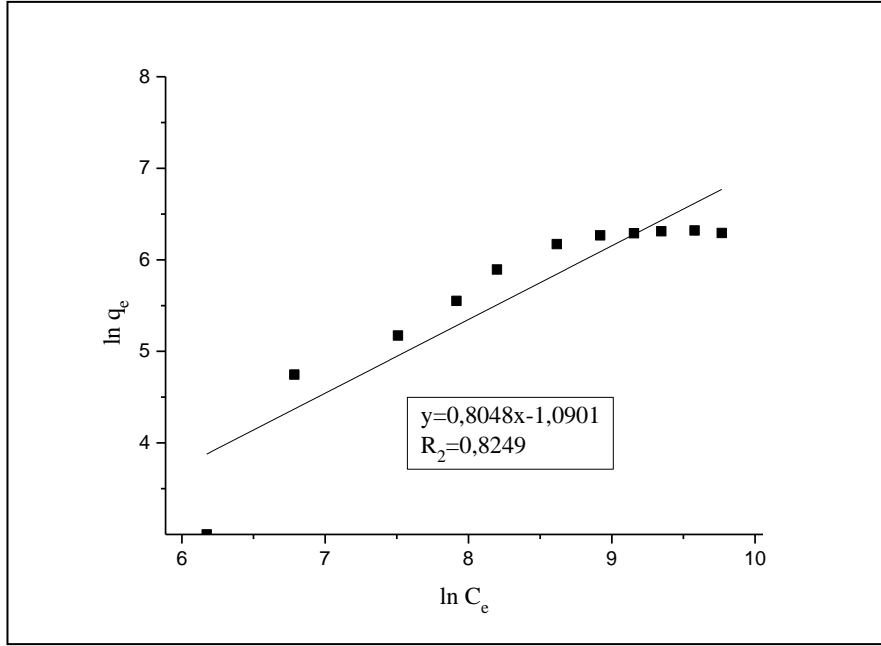


**Şekil 4.67.** Cd<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

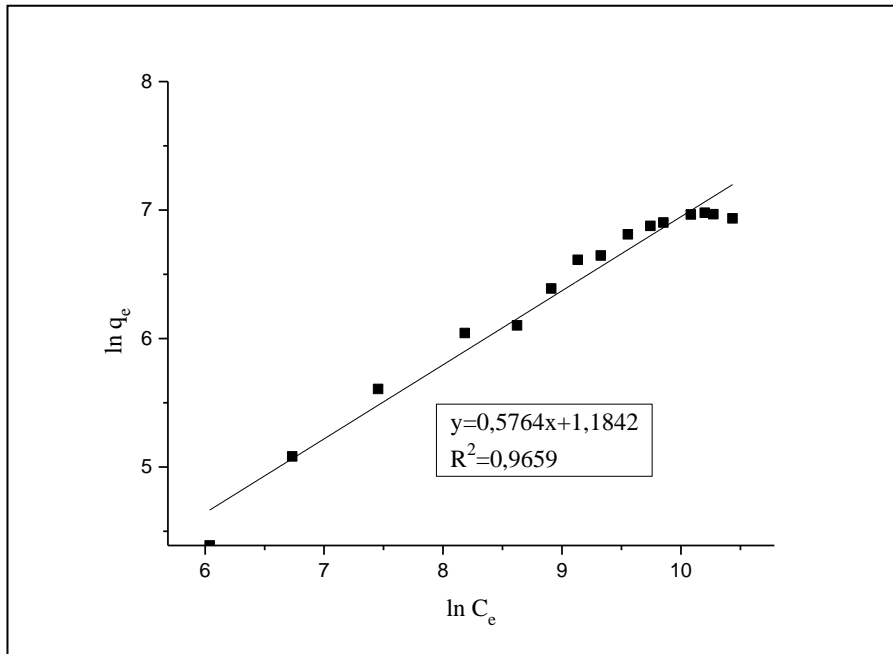
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının deneysel izoterm çalışmaları sonucu elde edilen Langmuir izoterm grafikleri incelendiğinde, korelasyon katsayısı değeri en yüksek olan adsorpsiyon çalışmasının Cu<sup>2+</sup> iyonunun mag-MCM-41 adsorbenti ile deneysel izoterm çalışması olduğu belirlenmiştir. Bu durum, Langmuir izoterm modeli ile deneysel izoterm verileri arasında en iyi uyumun Cu<sup>2+</sup> iyonunun mag-MCM-41 adsorbenti ile izoterm çalışmasında sağlandığını göstermektedir.

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin farklı derişimlerde Cu<sup>2+</sup> içeren CdCl<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak elde edilen Freundlich izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.68, Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'te verilmiştir.

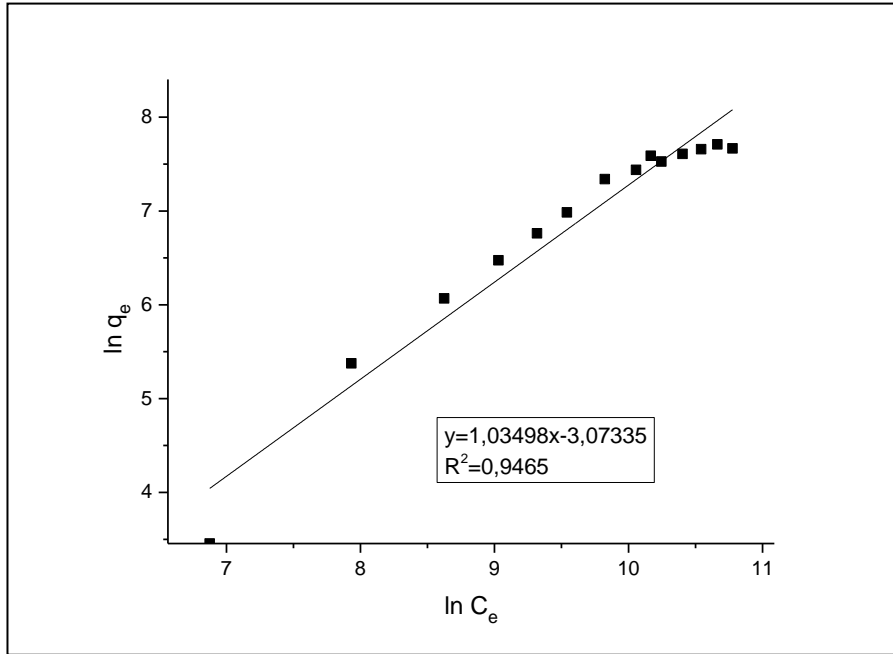




**Şekil 4.68.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

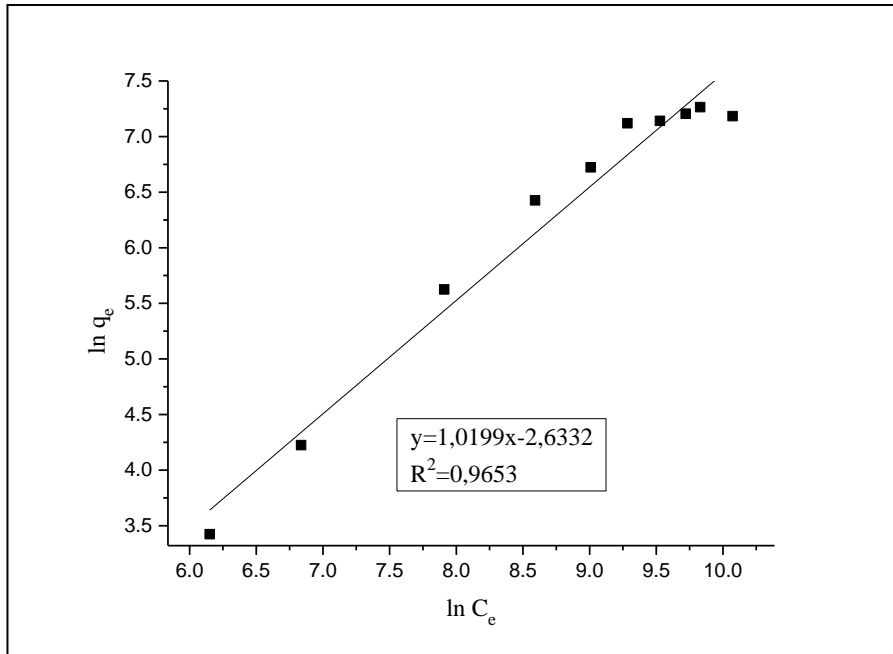


**Şekil 4.69.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

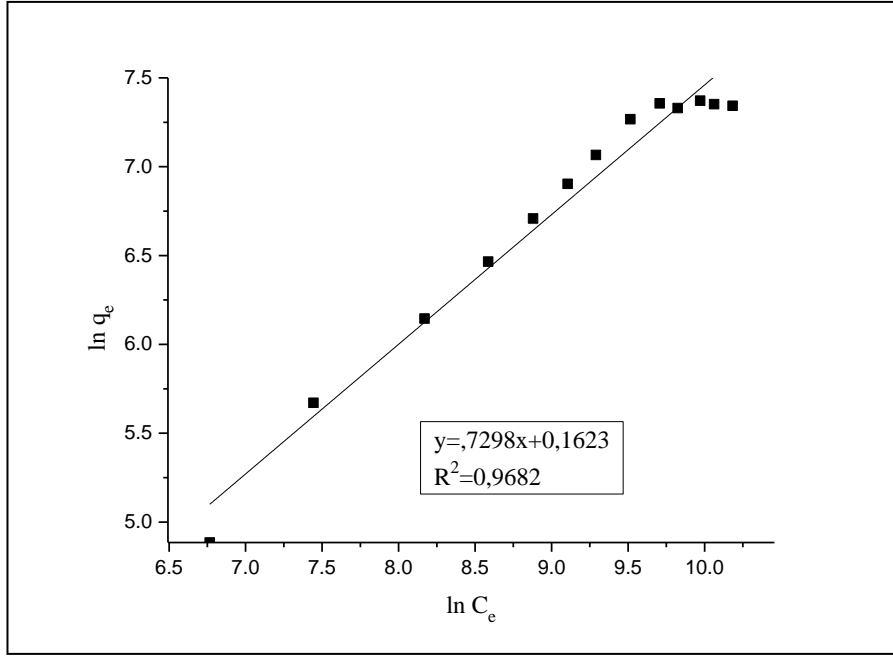


**Şekil 4.70.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

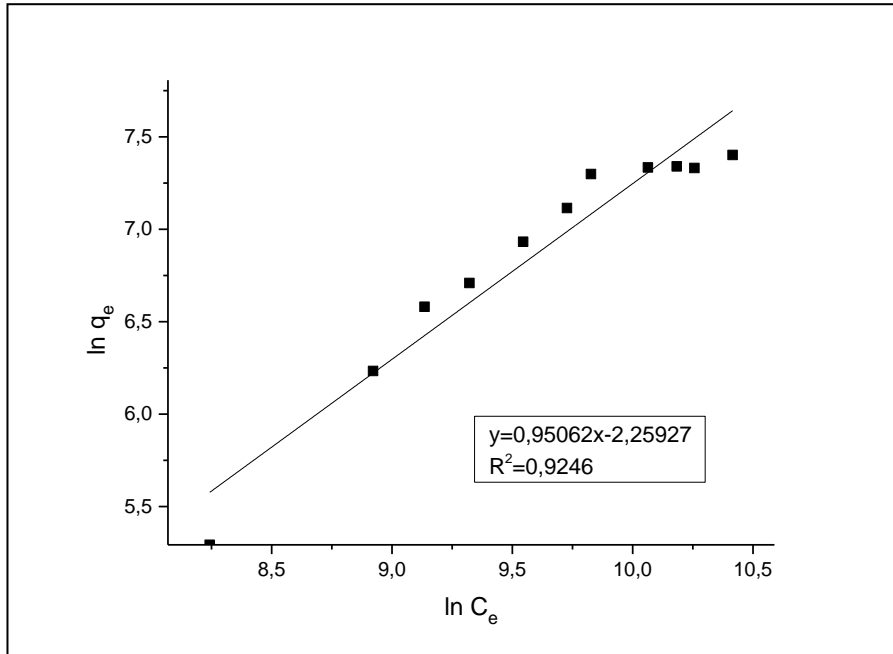
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin farklı derişimlerde  $\text{Ni}^{2+}$  içeren  $\text{NiCl}_2$  çözeltisi kullanılarak elde edilen Freundlich izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.71, Şekil 4.72 ve Şekil 4.73'te verilmiştir.



**Şekil 4.71.**  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

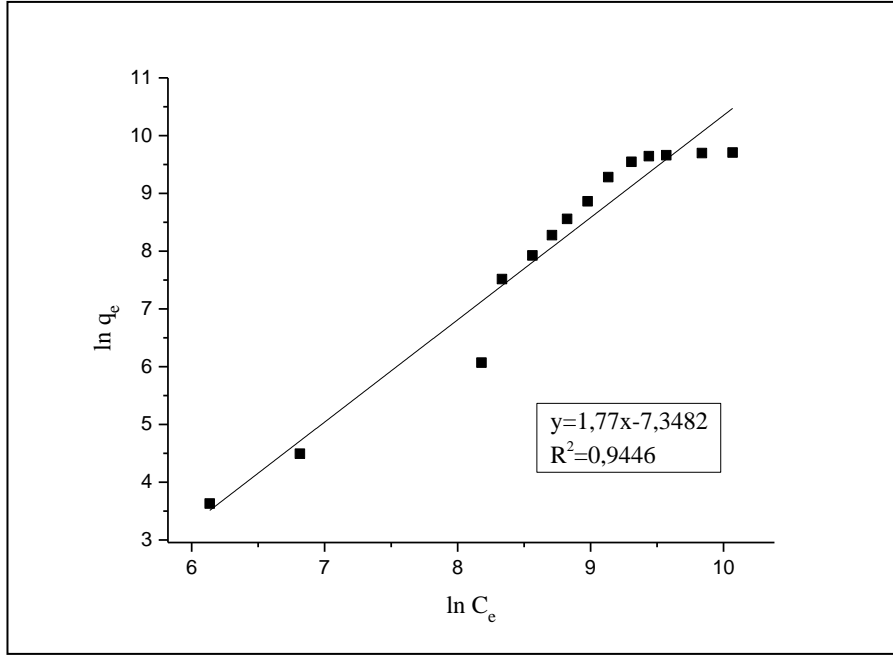


**Şekil 4.72.**  $Ni^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

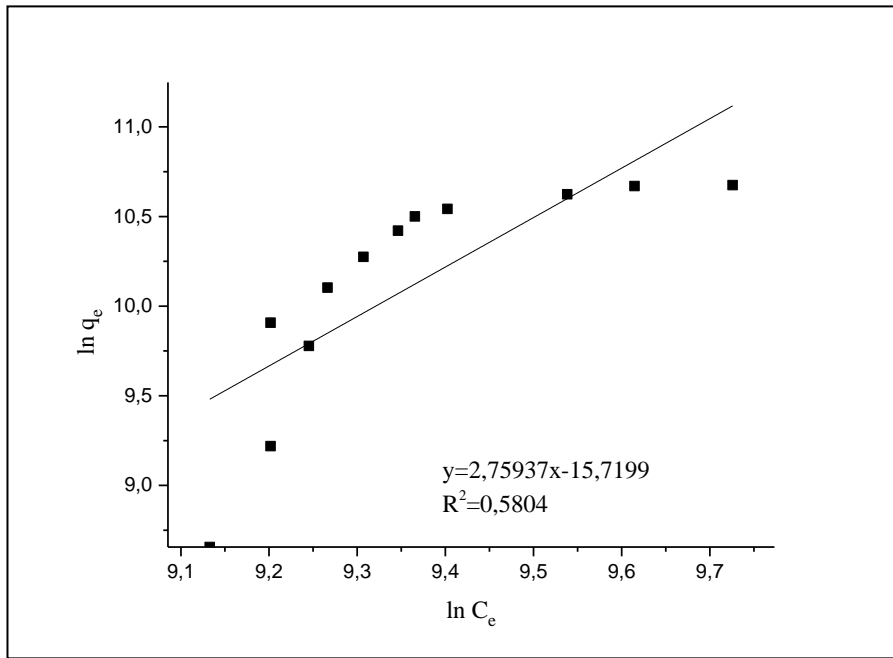


**Şekil 4.73.**  $Ni^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

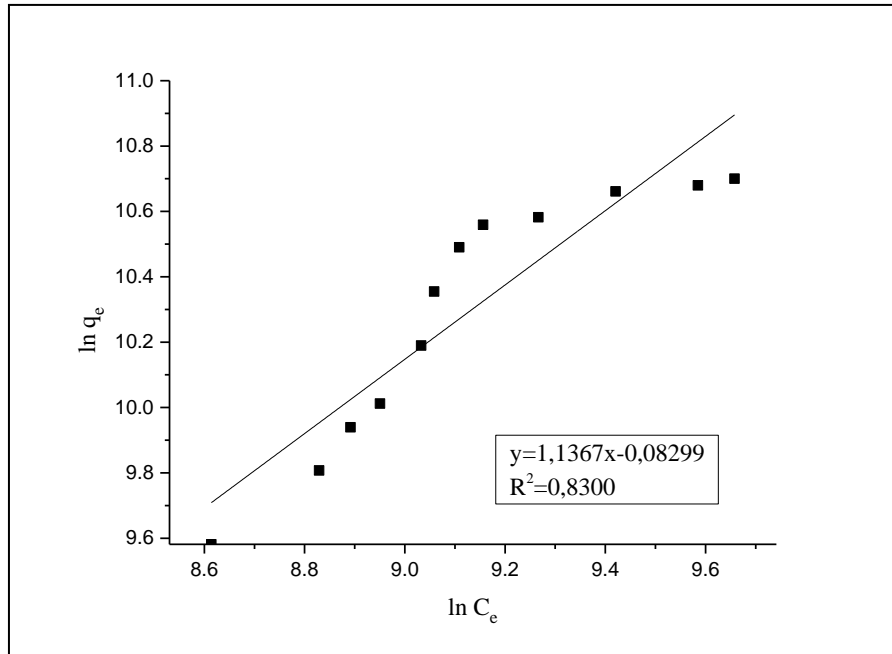
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin farklı derişimlerde  $Cd^{2+}$  içeren  $CdCl_2$  çözeltisi kullanılarak elde edilen Freundlich izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.74, Şekil 4.75 ve Şekil 4.76'da verilmiştir.



Şekil 4.74.  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



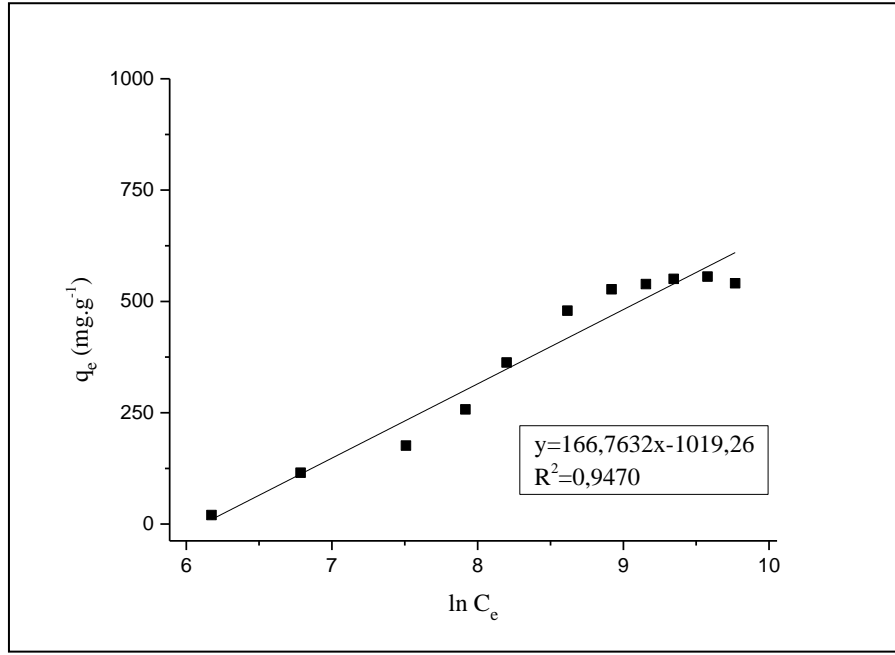
Şekil 4.75.  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



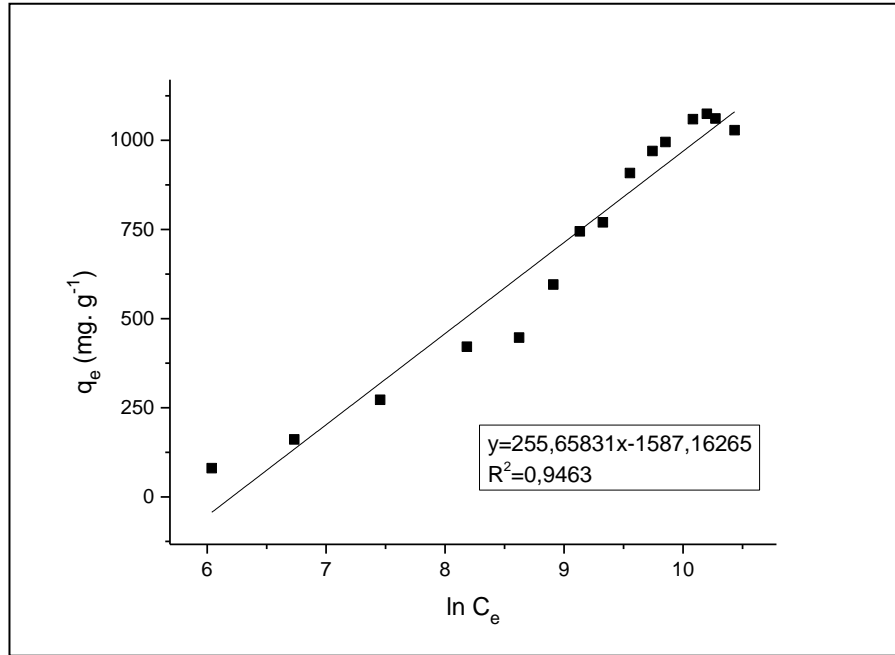
**Şekil 4.76.** Cd<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının deneysel izoterm çalışmaları sonucu elde edilen Freundlich izoterm grafikleri incelendiğinde, korelasyon katsayısı değeri en yüksek olan adsorpsiyon çalışmasının Ni<sup>2+</sup> iyonunun mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti ile deneysel izoterm çalışması olduğu belirlenmiştir. Bu durum, Freundlich izoterm modeli ile deneysel izoterm verileri arasında en iyi uyumun Ni<sup>2+</sup> iyonunun mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti ile izoterm çalışmasında sağlandığını göstermektedir.

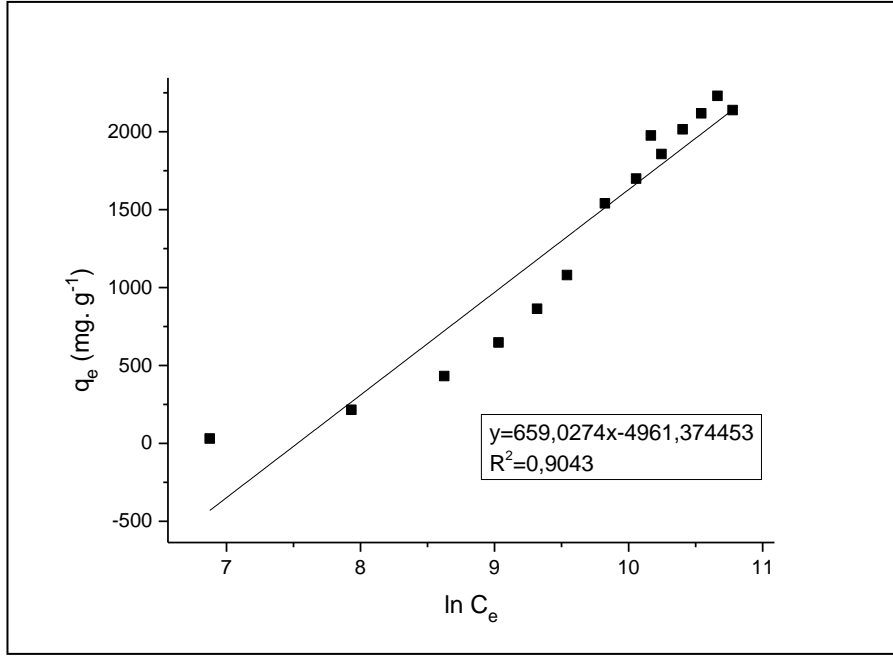
mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin farklı derişimlerde Cu<sup>2+</sup> içeren CuCl<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak elde edilen Temkin izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.77, Şekil 4.78 ve Şekil 4.79’da verilmiştir.



Şekil 4.77.  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği

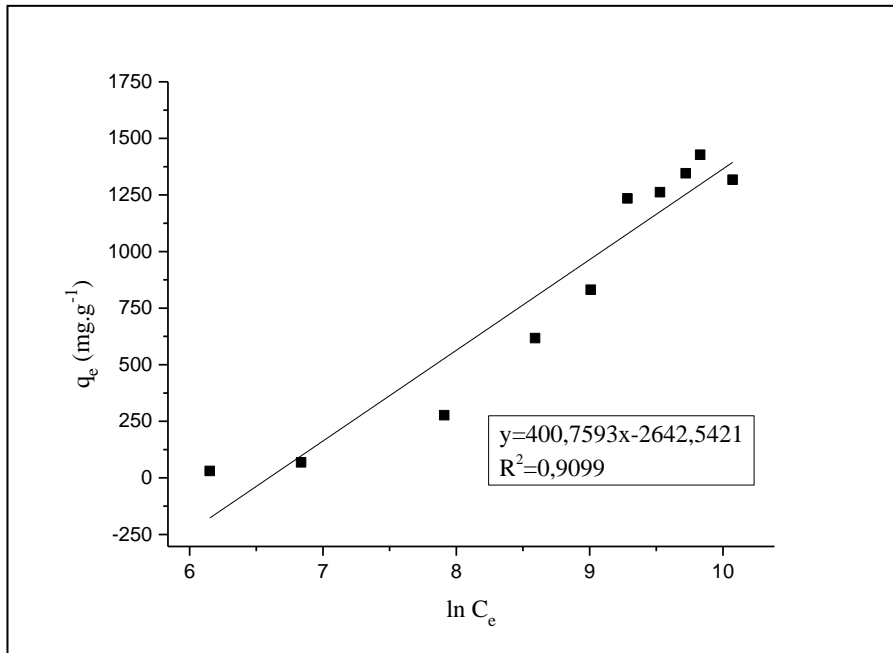


Şekil 4.78.  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği

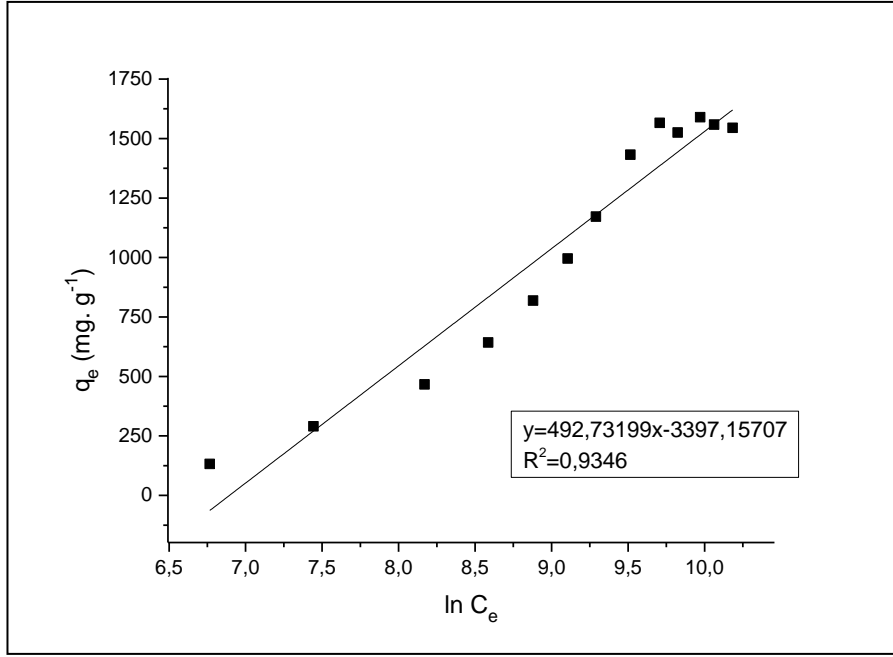


**Şekil 4.79.**  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği

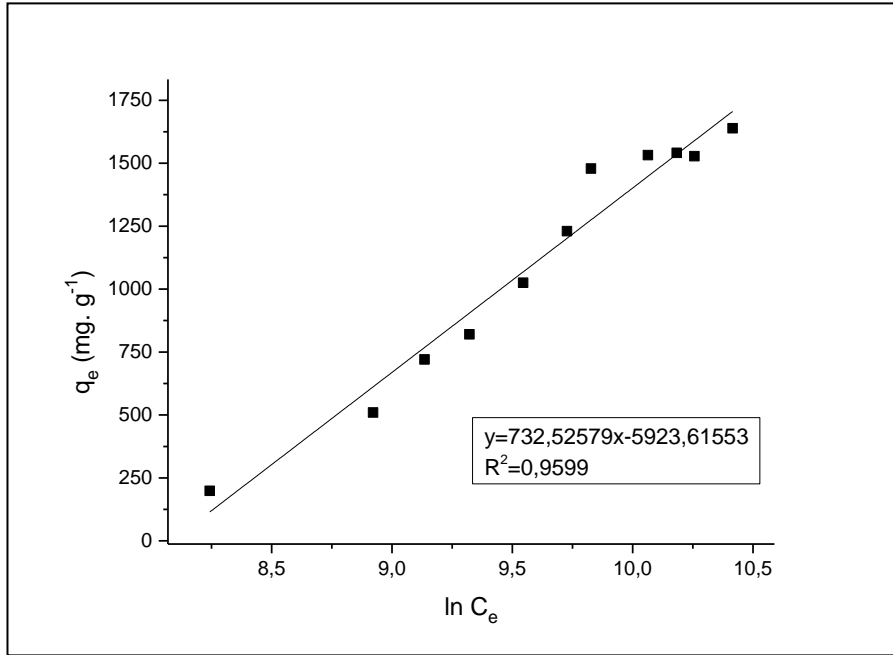
mag-MCM-41, mag-MCM-41- $\text{NH}_2$  ve mag-MCM-41-SH örneklerinin farklı derişimlerde  $\text{Ni}^{+2}$  içeren  $\text{NiCl}_2$  çözeltisi kullanılarak elde edilen Temkin izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.80, Şekil 4.81 ve Şekil 4.82’de verilmiştir.



**Şekil 4.80.**  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



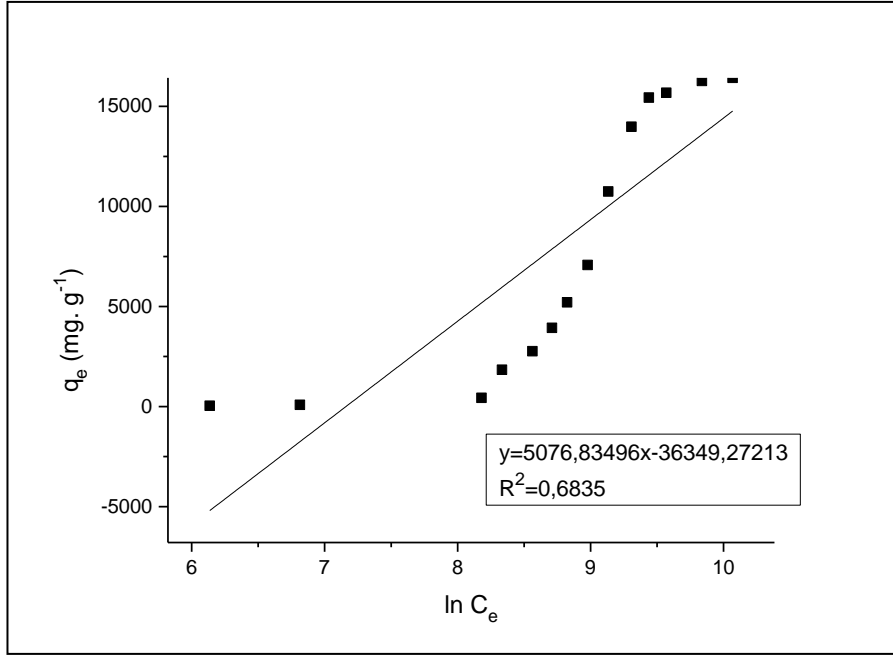
**Şekil 4.81.** Ni<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



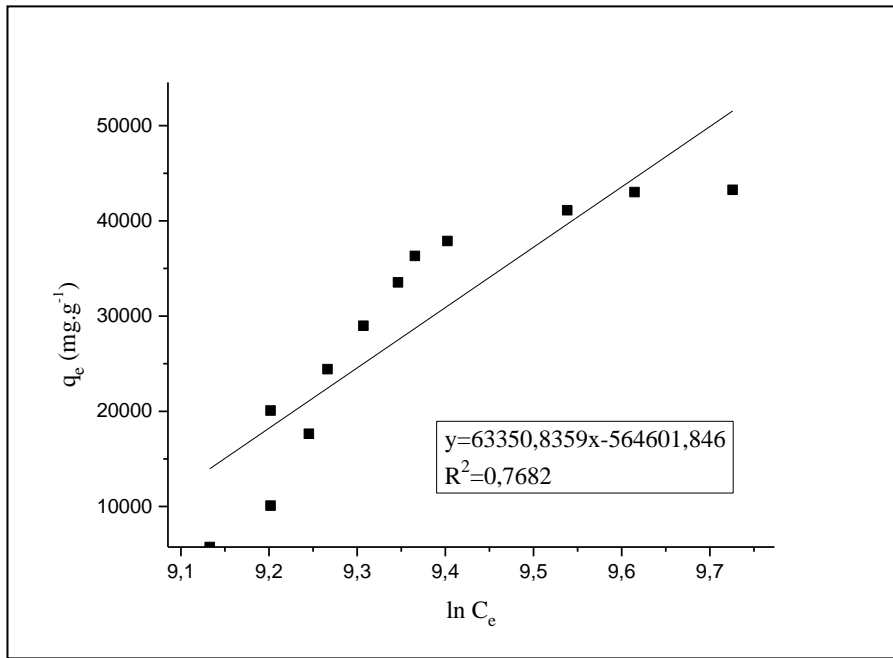
**Şekil 4.82.** Ni<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerinin farklı derişimlerde Cd<sup>2+</sup> içeren CdCl<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak elde edilen Temkin izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 4.83, Şekil 4.84 ve Şekil 4.85'te verilmiştir.

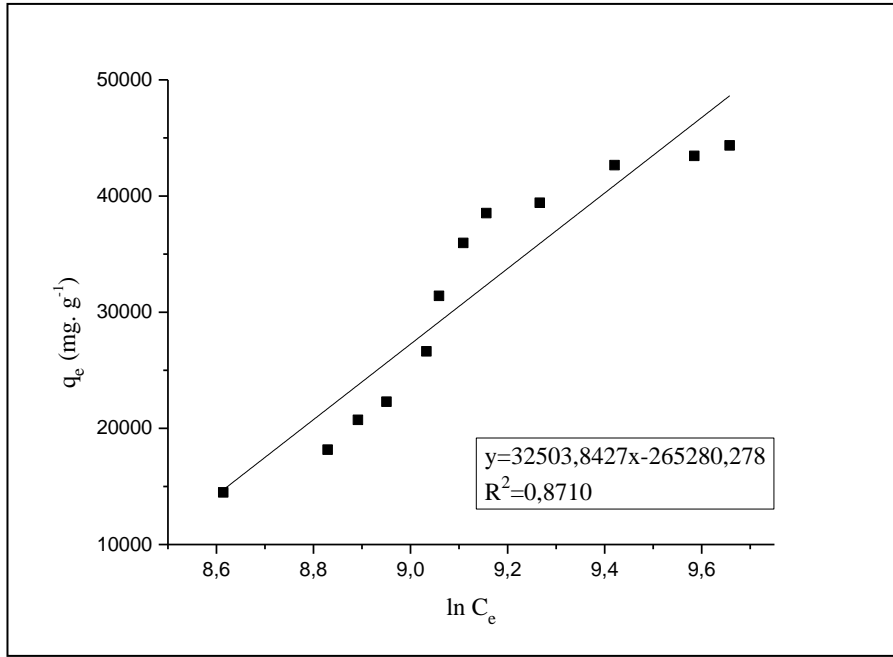




**Şekil 4.83.**  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41 örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



**Şekil 4.84.**  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği



**Şekil 4.85.** Cd<sup>2+</sup> iyonlarının mag-MCM-41-SH örneği üzerine adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği

mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının deneysel izoterm çalışmaları sonucu elde edilen Temkin izoterm grafikleri incelendiğinde, korelasyon katsayısı değeri en yüksek olan adsorpsiyon çalışmasının Ni<sup>2+</sup> iyonunun mag-MCM-41-SH adsorbenti ile deneysel izoterm çalışması olduğu belirlenmiştir. Bu durum, Temkin izoterm modeli ile deneysel izoterm verileri arasında en iyi uyumun Ni<sup>2+</sup> iyonunun mag-MCM-41-SH adsorbenti ile izoterm çalışmasında sağlandığını göstermektedir.

Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarına ait adsorpsiyon çalışmalarına göre Şekil 4.59- 4.67 aralığında çizilen mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerine ait Langmuir izoterm eğrilerinin eğimlerinden elde edilen q<sub>0</sub>, K<sub>L</sub> değerleri ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.12’de, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarına ait adsorpsiyon çalışmalarına göre Şekil 4.68 - 4.76 aralığında çizilen mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerine ait Freundlich izoterm eğrilerinin eğim ve kayımlarından elde edilen n, K<sub>F</sub> ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.13’te, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarına ait adsorpsiyon çalışmalarına göre Şekil 4.77 – 4.85 aralığında çizilen mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örneklerine ait Temkin izoterm eğrilerinin eğim ve kayımlarından elde edilen K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> ve korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.14’te gösterilmektedir.

**Çizelge 4.12.** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	Langmuir İzoterm Parametreleri			
	Ağır Metal İyonu	q <sub>0</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>
mag-MCM-41	Cu <sup>+2</sup>	564,97	2,04x10 <sup>-3</sup>	0,9989
	Ni <sup>+2</sup>	1448,0	6,45 x10 <sup>-4</sup>	0,9636
	Cd <sup>+2</sup>	18794	3,19x10 <sup>-4</sup>	0,9898
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	Cu <sup>+2</sup>	1167,9	3,03x10 <sup>-4</sup>	0,9841
	Ni <sup>+2</sup>	1548,2	8,76x10 <sup>-3</sup>	0,9918
	Cd <sup>+2</sup>	38882	7,59x10 <sup>-5</sup>	0,9077
mag-MCM-41-SH	Cu <sup>+2</sup>	2670,2	9,62x10 <sup>-5</sup>	0,9607
	Ni <sup>+2</sup>	1844,1	2,03x10 <sup>-4</sup>	0,9817
	Cd <sup>+2</sup>	58190	2,07x10 <sup>-4</sup>	0,9917

**Çizelge 4.13.** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda Freundlich izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	Freundlich İzoterm Parametreleri			
	Ağır Metal İyonu	n	K <sub>F</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
mag-MCM-41	Cu <sup>+2</sup>	1,243	0,3362	0,8249
	Ni <sup>+2</sup>	0,9804	0,07184	0,9653
	Cd <sup>+2</sup>	0,5649	6,44x10 <sup>-4</sup>	0,9446
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	Cu <sup>+2</sup>	1,735	3,268	0,9659
	Ni <sup>+2</sup>	1,370	1,176	0,9682
	Cd <sup>+2</sup>	0,3624	1,489x10 <sup>-7</sup>	0,5804
mag-MCM-41-SH	Cu <sup>+2</sup>	0,9662	0,04627	0,9465
	Ni <sup>+2</sup>	1,052	0,1044	0,9246
	Cd <sup>+2</sup>	0,8797	0,9203	0,8300

**Çizelge 4.14.** mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda Temkin izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları

Adsorbent	Temkin İzoterm Parametreleri			
	Ağır Metaller	K <sub>1</sub> (L/mg)	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
mag-MCM-41	Cu <sup>+2</sup>	166,76	2,22x10 <sup>-3</sup>	0,9470
	Ni <sup>+2</sup>	400,76	1,37 x10 <sup>-3</sup>	0,9099
	Cd <sup>+2</sup>	5076,8	7,77 x10 <sup>-4</sup>	0,6835
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	Cu <sup>+2</sup>	255,66	2,01x10 <sup>-3</sup>	0,9463
	Ni <sup>+2</sup>	492,73	1,013 x10 <sup>-3</sup>	0,9346
	Cd <sup>+2</sup>	63351	1,347x10 <sup>-4</sup>	0,7682
mag-MCM-41-SH	Cu <sup>+2</sup>	659,03	5,38x10 <sup>-4</sup>	0,9043
	Ni <sup>+2</sup>	732,52	3,076 x10 <sup>-3</sup>	0,9599
	Cd <sup>+2</sup>	32504	2,854x10 <sup>-4</sup>	0,8710

Çizelge 4.12-4.14'te verilen korelasyon katsayısı değerleri incelendiğinde, Çizelge 4.12'de verilen değerlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, adsorpsiyon izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu göstermektedir. Deneysel olarak elde edilen izoterm verileri ile Langmuir izoterm modelinin uyumu, tüm adsorbentler üzerine Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun tek tabakada gerçekleştiğini, adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki tüm alanların adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.12'de verilen Langmuir izoterm parametreleri incelendiğinde, mag-MCM-41-SH adsorbentinin Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonları ile adsorpsiyon sonuçlarına ait maksimum adsorpsiyon kapasitesini veren q<sub>0</sub> değerinin, Mag-MCM-41 ve Mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> örneklerinin adsorpsiyon kapasitelerine göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum malzemenin tiyol (-SH) grubu ile modifiye edilmesinin adsorbent yüzeyinde ağır metallerin bağlanabileceği aktif yüzeyi arttırdığını ve dolayısıyla adsorpsiyonun arttığını göstermektedir. Tiyol grubu (R-SH), amin grubundan (R-NH<sub>2</sub>) daha yumuşak bir bazdır ve aynı zamanda polarizlenmesi büyüktür. Bu nedenle, çalışmada tiyol grubu içeren mag-MCM-41-SH adsorbentinin, Cd<sup>+2</sup> yumuşak asiti ile Cu<sup>+2</sup> ve Ni<sup>+2</sup> ara asitlerinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında daha aktif bir kimyasal bağlanma gösterdiği düşünülmektedir. Cd<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> ve Ni<sup>+2</sup> metal iyonları içerisinde ise Cd<sup>+2</sup> iyonları daha yumuşak asit ve polarizlenmesi daha büyük olduğundan mag-MCM-41-SH adsorbenti üzerinde daha çok kimyasal bağlanma göstererek daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.

mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbentlerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q<sub>0</sub>) karşılaştırıldığında ise mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbentinde daha yüksek değerler elde edildiği belirlenmiştir. mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbentinin yüzeyindeki amin (R-NH<sub>2</sub>) grubu, Mag-MCM-41 adsorbentinin yüzeyindeki hidroksil (R-OH) grubuna göre daha yumuşak bir baz olduğundan ve aynı zamanda polarizlenmesi büyük olduğundan ağır metal iyonları ile daha aktif bir kimyasal bağlanma gösterdiği düşünülmektedir. Aynı zamanda ise Cd<sup>+2</sup> iyonları daha yumuşak asit ve polarizlenmesi daha büyük olduğundan Mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti ile daha güçlü bir etkileşim göstererek daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmuştur (Mehdinia vd. 2015a; Pearson 1963).

Ağır metallerin mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri ile adsorpsiyonunda Freundlich izoterm parametreleri incelendiğinde, K<sub>F</sub> (adsorbentın relatif adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit) en yüksek mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ile Cu<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda, 1/n adsorbantın adsorpsiyon şiddeti (heterojenlik faktörü) (0-1 arasında değer almakta ve 0'a yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır) ise en düşük 1/n değeri ile mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ile Cu<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda görülmektedir. Bu durum, en yüksek heterojen adsorpsiyon kapasitesinin mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ile Cu<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda olduğunu göstermektedir.

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ile literatürde yer alan Cu (II), Ni (II) ve Cd (II) iyonları ile fosfat iyonunun manyetik mezogözenekli malzeme (mag-MCM-41) ve mezogözenekli malzeme (MCM-41) adsorbentleri üzerine adsorpsiyon çalışmaları karşılaştırılarak Çizelge 4.15.'te verilmiştir.

**Çizelge 4.15.** Yapılan çalışma ile literatürde yer alan Cu(II), Ni(II), Cd(II) iyonlarının ve fosfat anyonunun MCM-41 ve mag-MCM-4 adsorbentleri üzerine adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	Adsorpsiyon kapasitesi (mg.g <sup>-1</sup> )				Kaynak
	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)	Fosfat	
MCM-41-NH <sub>2</sub>	-	12,36	18,25	-	(Heidari vd. 2009)
MCM-41-SH	38,1	-	-	-	(Wu vd. 2010)
MCM-41-NH <sub>2</sub>	30,5	-	-	-	(Algarra vd. 2005)
MCM-41-NH <sub>2</sub>	24,6	-	-	-	(Yang vd. 2008)
MCM-41/asetilaseton sistem	0,286	-	-	-	(Northcott vd. 2010)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - MCM-41-N-(HL)	12,1	8,5	-	-	(Azizi vd. 2015)

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.15'in devamı

Adsorbent	Adsorpsiyon kapasitesi (mg.g <sup>-1</sup> )				Kaynak
	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)	Fosfat	
MCM-41-NN-La	-	-	-	54.3	(Zhang vd. 2011-a)
MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup>	-	-	-	51.8	(Zhang vd. 2011-b)
MCM-41-CFA-10	-	-	-	64.2	(Li vd. 2013)
La <sub>25</sub> M41	-	-	-	20	(Zhang vd. 2010)
MCM-41-Fe-EDA-SAMMS	-	-	-	43,4	(Chouyyok vd. 2010)
MCM-41-NH <sub>2</sub>	-	-	-	45,2	(Choi vd. 2011)
MCM-41-pirinç kabuğu kompozit	-	-	-	21	(Seliem vd. 2016)
MCM-41-Amonyum fonksiyonlu	-	-	-	20	(Saad vd. 2008)
MCM-41-Amonyum fonksiyonlu	-	-	-	20	(Kang vd. 2015)
mag-MCM-41	564,97	1448	18794	0,230	Bu çalışma
mag-MCM-41-NH <sub>2</sub>	1167,9	1548,2	38882		Bu çalışma
mag-MCM-41-SH	2670,2	1844,1	58190		Bu çalışma
mag-MCM-41-NN				43,94	Bu çalışma
mag-MCM-41-NN-Fe <sup>+3</sup>				112,87	Bu çalışma

Çizelge 4.15.'te verilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri incelendiğinde, literatürde en yüksek Cu (II) iyonu adsorpsiyonuna Wu vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada 38,1 mg.g<sup>-1</sup> adsorpsiyon kapasitesi ve MCM-41-SH adsorbenti ile ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, Cu (II) iyonu adsorpsiyonunda mag-MCM-41-SH adsorbenti kullanıldığında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri 2670,2 mg.g<sup>-1</sup>'dir. Çalışmada elde edilen sonucun literatür ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum malzemenin manyetik özellik kazandırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin de oldukça yükseldiğini göstermektedir. Literatürde sulu çözeltiden ağır metallerin magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) partikülleri üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar

incelendiğinde, magnetit adsorbentinin oldukça iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği belirlenmiştir (Egodawatte vd. 2015).

Literatürde en yüksek Ni (II) iyonu adsorpsiyonuna Heidari vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada  $12,36 \text{ mg.g}^{-1}$  adsorpsiyon kapasitesi ve mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti ile ulaşılmıştır. Bu çalışmada, Ni (II) iyonu adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri mag-MCM-41-SH adsorbenti kullanıldığında  $1844,1 \text{ mg.g}^{-1}$ 'dir. Çalışmada elde edilen sonucun literatür ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum Ni (II) iyonlarının hem tiyol grubu ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini hem de malzemenin manyetik özellik kazandırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yükseldiğini göstermektedir.

Literatürde en yüksek Cd (II) iyonu adsorpsiyonuna Heidari vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada  $18,25 \text{ mg.g}^{-1}$  adsorpsiyon kapasitesi ve mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti ile ulaşılmıştır. Bu çalışmada, Cd (II) iyonu adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri ise mag-MCM-41-SH adsorbenti kullanıldığında  $58190 \text{ mg.g}^{-1}$ 'dir. Çalışmada elde edilen sonucun literatür ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum Cd (II) iyonlarının hem tiyol grubu ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini hem de malzemenin manyetik özellik kazandırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yükseldiğini göstermektedir.

Literatürde en yüksek fosfat iyonu adsorpsiyonuna Li vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada  $64,2 \text{ mg.g}^{-1}$  adsorpsiyon kapasitesi ve MCM-41-CFA-10 adsorbenti ile ulaşılmıştır. Zhang vd. (2011-b) tarafından yapılan çalışmada ise MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbenti ile fosfat iyonu adsorpsiyon kapasitesi  $51,8 \text{ mg.g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Tez çalışmasında, fosfat iyonu adsorpsiyonunda elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri ise mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbenti kullanıldığında  $112,87 \text{ mg.g}^{-1}$ 'dir. Çalışmada elde edilen sonucun literatür ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum adsorbentin manyetik özellik kazandırıldığında fosfat iyonlarının adsorpsiyonu için oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada önce magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) daha sonra üzerinden manyetik düzenli mezogözenekli silika malzeme (mag-MCM-41) sentezlenerek malzemenin modifikasyonu sonucu ayrı ayrı amin ( $\text{NH}_2$ ), tiyol (SH), diamin (NN) ve demir (III) ( $\text{Fe}^{+3}$ ) grupları içeren mag-MCM-41- $\text{NH}_2$ , mag-MCM-41-SH, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  malzemeleri sentezlenmiştir. Malzemelerin sentezi ve gerçekleştirilen modifikasyonlar, FTIR, TEM, XRD, BET, elementel analiz ve SAXS analizleri ile desteklenmiştir. Elde edilen bu malzemelerden mag-MCM-41, mag-MCM-41- $\text{NH}_2$  ve mag-MCM-41-SH kullanılarak Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) ağır metal iyonlarının kinetik ve ardından adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir; mag-MCM-41 ve mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  kullanılarak ise fosfat anyonunun kinetik ve ardından adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen kinetik ve adsorpsiyon çalışmaları sonuçları şu şekildedir:

- 50  $\text{mg.L}^{-1}$  başlangıç fosfat iyonu derişimine sahip çözeltinin mag-MCM-41 adsorbenti üzerine adsorpsiyonu sırasında ilk 15 dakika içinde adsorplanan fosfat miktarında hızlı bir artış meydana gelmiş ve 240 dakika sonunda adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaştığı belirlenmiştir. mag-MCM-41-NN adsorbenti kullanıldığında ise ilk 240 dakikada fosfat adsorpsiyonunda hızlı bir artış olduğu ve 480 dakika sonunda adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaştığı belirlenmiştir. mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  adsorbent olarak kullanıldığında ise ilk 60 dakika içinde adsorplanan fosfat miktarında hızlı bir artış olduğu ve 240 dakika sonunda adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, mag-MCM-41-NN adsorbenti kullanıldığında adsorpsiyonun daha uzun sürede dengeye ulaşmasına rağmen mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  adsorbent olarak kullanıldığında tekrar adsorpsiyon hızının arttığını göstermektedir. Bu durum, adsorbent üzerindeki amin grupları üzerine bağlanan  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının, fosfat iyonu ile daha aktif bir bağlanma ortamı oluşturarak adsorpsiyonu hızlandırdığını göstermektedir.
- mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  adsorbentleri üzerine fosfat iyonu adsorpsiyonuna ait deneysel kinetik veriler incelendiğinde psödo-ikinci mertebe kinetik modelin deneysel veriler ile en uyumlu model olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak yapılan çalışmadaki fosfat adsorpsiyon yönteminin kimyasal adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir.
- Fosfat iyonu adsorpsiyonu üzerine yapılan kinetik çalışmalarda, hız sabiti  $k_2$  değerinin en yüksek mag-MCM-41 adsorbenti ile, başlangıç adsorpsiyon hızı olan  $h$  değerinin ise en yüksek mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  adsorbenti ile elde edildiği belirlenmiştir. Bu durum, fosfat iyonunun mag-MCM-41 adsorbenti üzerine adsorpsiyonunda daha fazla kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğini; fakat mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  adsorbenti üzerine başlangıçta adsorplanan fosfat miktarı yüksek olduğundan başlangıç adsorpsiyon hızı olan  $h$  değerinin en yüksek mag-MCM-41-NN- $\text{Fe}^{+3}$  adsorbenti ile elde edildiğini göstermektedir.
- Fosfat adsorpsiyonu üzerine yapılan kinetik çalışmalarda, kinetik grafiklerinden belirlenen fosfat deneysel adsorpsiyon kapasitesileri ( $q_e$ ) ile Psödo-ikinci mertebe kinetik model denkleminde hesaplanan fosfat iyonu adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_e$ ) karşılaştırılarak deneysel ve hesaplanan değerlerin uyumlu olduğu görülmüştür.



- mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine fosfat adsorpsiyonuna ait deneysel izoterm verileri incelendiğinde, adsorpsiyon izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. Buna göre, tüm adsorbentler üzerine fosfat iyonu adsorpsiyonunun tek tabakada gerçekleştiği yani adsorbent yüzeyinin homojen olduğu ve adsorbent yüzeyindeki tüm alanların adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu anlaşılmıştır.
- mag-MCM-41, mag-MCM-41-NN ve mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentleri üzerine fosfat adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm parametreleri incelendiğinde, maksimum adsorpsiyon kapasitesini veren  $q_0$  değerinin, Mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentinde en yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum malzemenin Fe<sup>+3</sup> iyonu ile modifiye edilmesinin fosfat iyonunun adsorpsiyonunu arttırdığını göstermiştir.
- mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH örnekleri adsorbent olarak kullanılarak 500, 1000, 2000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerinde Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonları içeren çözeltilerle yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, en iyi sonuçlara 1000 mg.L<sup>-1</sup> çözelti ile yapılan çalışmalarda ulaşıldığı görülmüştür.
- mag-MCM-41 adsorbenti kullanıldığında tüm derişimlerde ilk 5 dakika içinde adsorplanan Ni<sup>+2</sup> iyonu miktarında hızlı bir artış olduğu görülmüştür ve 30 dakika sonunda adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaştığı belirlenmiştir. mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti kullanıldığında ise 500 mg.L<sup>-1</sup> ve 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimde ilk 5 dakikada fosfat adsorpsiyonunda hızlı bir artış olduğu ve 60 dakika sonunda sistemin dengeye ulaştığı, 2000 mg.L<sup>-1</sup> derişimde ise ilk 5 dakikada fosfat adsorpsiyonunda hızlı bir artış olduğu ve 15 dakika sonunda sistemin dengeye ulaştığı belirlenmiştir. mag-MCM-41-SH adsorbenti kullanıldığında ise tüm derişimlerde ilk 1 dakikada fosfat adsorpsiyonunda hızlı bir artış olduğu ve 30 dakika sonunda sistemin dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> adsorbenti kullanıldığında adsorpsiyonun daha uzun sürede dengeye ulaşmasına rağmen mag-MCM-41-SH adsorbent olarak kullanıldığında adsorpsiyon hızının arttığını göstermektedir. Bu durum, adsorbent üzerine bağlanan SH iyonlarının, Ni<sup>+2</sup> iyonu ile daha aktif bir bağlanma ortamı oluşturarak adsorpsiyonu hızlandırdığını göstermektedir.
- mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna ait deneysel kinetik veriler incelendiğinde psödo-ikinci mertebe kinetik modelin deneysel veriler ile en uyumlu model olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak yapılan çalışmadaki Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyon yöntemlerinin kimyasal adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir.
- mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna ait deneysel izoterm verileri incelendiğinde, adsorpsiyon izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. Buna göre, tüm adsorbentler üzerine Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonunun tek tabakada gerçekleştiği yani adsorbent yüzeyinin homojen olduğu ve adsorbent yüzeyindeki tüm alanların adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu anlaşılmıştır.

- mag-MCM-41, mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> ve mag-MCM-41-SH adsorbentleri üzerine Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm parametreleri incelendiğinde, maksimum adsorpsiyon kapasitesini veren q<sub>0</sub> değerinin, mag-MCM-41-SH adsorbentinde en yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum malzemenin tiyol (-SH) grubu ile modifiye edilmesinin adsorbentin yüzeyinde ağır metallerin bağlanabileceği aktif yüzeyi arttırdığını ve dolayısıyla adsorpsiyonun arttığını göstermektedir.
- Gerçekleştirilen bu çalışma, sulu çözeltilerden fosfat iyonlarının uzaklaştırılmasında Mag-MCM-41-NN-Fe<sup>+3</sup> adsorbentinin, Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarının uzaklaştırılmasında ise mag-MCM-41-SH adsorbentinin daha verimli ve etkili olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Adhikari, S., Sarkar, D. and Madras, G. 2017. Hierarchical Design of CuS Architectures for Visible Light Photocatalysis of 4-Chlorophenol. *ACS Omega*, 2(7): 4009–4021.
- Aksoy, M.S. 2009. Bazı killer kullanılarak atık sularda bulunan ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması ve cevap yüzeyi metodu ile adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu. Yüksek lisans tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 60 s.
- Alizadeh, K., Khaledyan, E. and Mansourpanah, Y. 2018. Synthesis and Application of Amin-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 Core-shell Magnetic Mesoporous for Effective Removal of Pb<sup>2+</sup> ions from Aqueous Solutions and Optimization with Response Surface Methodology. *J. Water Environ. Nanotechnol.* 3(3): 243–53.
- Allothman, Z.A. 2012. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*,5(12): 2874–2902.
- Anbia, M., Kargosha, K. and Khoshbooei, S. 2015. Heavy metal ions removal from aqueous media by modified magnetic mesoporous silica MCM-48. *Chemical Engineering Research and Design*, 93(July): 779–88.
- Anwander, R. Nagl, I., Widenmeyer, M., Engelhardt, G., Groeger, O., Palm, C. and Röser, T. 2000. Surface characterization and functionalization of MCM-41 silicas via silazane silylation. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(15): 3532–44.
- Azizi, P., Golshekan, M., Shariati, S and Rahchamani, J. 2015. Solid phase extraction of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup> ions by a new magnetic nano-composite: excellent reactivity combined with facile extraction and determination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(4): 185.
- Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z. and Basly, J.P. 2009. Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3): 1001–8.
- Bhaumik, M., Leswif, T.Y., Maity, A., Srinivasu, V.V., Onyango, M.S. 2011a. Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic, Nanocomposite. *J. Hazard. Mater.*, 186, 150–159.
- Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V.V., Onyango, M.S. 2011b. Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution using polypyrrole / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite. *J. Hazard. Mater.*, 190, 381–390.
- Chen, L., Li, Y., Sun, Y., Chen, Y. and Qian, J. 2019. La(OH)<sub>3</sub> loaded magnetic mesoporous nanospheres with highly efficient phosphate removal properties and superior pH stability. *Chemical Engineering Journal* 360(December 2018): 342–48.
- Chen, X., Lam, K.F., Zhang, Q., Pan, B., Arruebo, M. and Yeung, K.L. 2009. Synthesis of highly selective magnetic mesoporous adsorbent. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(22): 9804–13.

- Chen, X., Lam, K.F. and Yeung, K.L. 2011. Selective removal of chromium from different aqueous systems using magnetic MCM-41 nanosorbents. *Chemical Engineering Journal*, 172(2–3): 728–34.
- Choi, J.W., Lee, S.Y., Chung, S.G., Hong, S.W., Dong, J.K. and Lee, S.H. 2011a. Removal of phosphate from aqueous solution by functionalized mesoporous materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 222(1–4): 243–54.
- Chouyyok, W., Wiacek, R.J., Pattamakomsan, K., Sangvanich, T., Grudzien, R.M., Fryxell, G.E. and Yantasee, W. 2010. Phosphate removal by anion binding on functionalized nanoporous sorbents. *Environmental Science and Technology*, 44(8): 3073–78.
- Chung, J., Chun, J., Lee, J., Lee, S.H., Lee, Y.J. and Hong, S.W. 2012. Sorption of Pb(II) and Cu(II) onto multi-amine grafted mesoporous silica embedded with nano-magnetite: Effects of steric factors. *Journal of Hazardous Materials*, 239–240: 183–91.
- Culita, D.C., Simonescu, C.M., Patescu, R.E., Dragne, M., Stanica, N. and Oprea, O. 2016. o-Vanillin functionalized mesoporous silica - coated magnetite nanoparticles for efficient removal of Pb(II) from water. *Journal of Solid State Chemistry*, 238: 311–20.
- Davis, T.A., Volesky, B. Vieira, R.H.S.F. 2000. Sargassum Seaweed as Biosorbent for Heavy Metals. *Wat. Res.*, 34(17): 4270–78.
- Demirci, R. 2012. Manyetik Kompozit Malzeme Hazırlanması ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul Teknik Üniversitesi, 47 s.
- Do, D.D. 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering Vol. 2. Imperial College Press, Department of Chemical Engineering, University of Queensland Queensland, Australia, 889 s.
- Egodawatte, S., Datt, A., Burns, E.A. and Larsen, S.C. 2015. Chemical Insight into the Adsorption of Chromium(III) on Iron Oxide/Mesoporous Silica Nanocomposites. *Langmuir*, 31(27): 7553–62.
- EPA Tablosu. Epa Ulusal Birinci Derece İçme Suyu Yönetmelikleri. [http://www.gidahareketi.org/su/epa\\_tablosu.pdf](http://www.gidahareketi.org/su/epa_tablosu.pdf). [Son erişim tarihi: 16.01.2021].
- Ergün, A. 2011. Microwave Assisted Synthesis Of MCM-41 Type Mesoporous Materials And Diffusion Of Organic Vapors In Porous Media: MCM-41 And Carbon Nanotubes. Doctor of Philosophy, Sabancı University, İstanbul, 180 p.
- Eynur, S.Y. 2016. XAD-7 Reçinesi üzerindeki kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 95 s.
- Fei, Z., Chen, F., Zhong, M., Qui, J. and Li, W. 2019. Synthesis, characterization and performance of an emissive-magnetic composite structure for metal ion recognition and removal. *Separation and Purification Technology*, 227:115672.
- Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J. and Denney, R.C. 1989. Vogel's Testbook of Quantitative Chemical Analysis. Fifth edit. New York: United States with John Wiley Sons, Inc, 877 p.

- Guerre, M., Schmidt, J., Talmon, Y., Améduri, B. and Ladmiral, V. 2017. An amphiphilic poly(vinylidene fluoride)-b-poly(vinyl alcohol) block copolymer: synthesis and self-assembly in water. *Polymer Chemistry*, 8(7): 1125–28.
- Haw, C.Y., Mohamed, F., Chia, C.H., Radiman, S., Zakaria, S., Huang, N.M., Lim, H.N. 2010. Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents. *Ceramics International*, 36(4): 1417–22.
- Heath, Alan G. 1995. Water pollution and fish physiology. Department of Biology Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, Virginia, 2. Lewis Publishers.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998b. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70(2):115-124.
- Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J. and Fröba, M. 2006. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(20): 3216–51.
- Howe, P vd. 2001. Environmental Health Criteria 224 As (III) and As (V). *Environmental Health Criteria*, 224: 512–21.
- Huang, W., Zhang, Y. and Li, D. 2017. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review. *Journal of Environmental Management*, 193: 470–82.
- ISO, 6878:2004(E), 2004. Water quality. Determination of phosphorus . Ammonium molybdate spectrometric method. International Standard.
- J.P.Attfield. 2001. Phosphates. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, (V): 6896–6901.
- Jain, S., Shah, J., Dhakate, S.R., Gupta, G., Sharma, C. and Kotnala, R.K. 2018. Environment-Friendly Mesoporous Magnetite Nanoparticles-Based Hydroelectric Cell. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(11): 5908–16.
- Joshi, B.P. 2014. Assessment of phosphorus loss risk from soil - a case study from Yuqiao reservoir local watershed in north China, 60 study points, Master Thesis, Department Of Chemistry Faculty Of Mathematics And Natural Sciences University Of Oslo, 81 p.
- Kajjumba, G.W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H.K. and Aydın, S. 2018. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Advanced Sorption Process Applications*, reviewed chapter.
- Kamaruzaman, S. Sanagi, M.M., Yahaya, N., Ibrahim, W.A.W., Endud S. and Ibrahim, W.N.W. 2017. Magnetic micro-solid-phase extraction based on magnetite-MCM-41 with gas chromatography–mass spectrometry for the determination of antidepressant drugs in biological fluids. *Journal of Separation Science*, 40(21): 4222–33.
- Kang, J.K., Kim, J.H. Kim, S.B. Lee, S.H. Choi, J.W. and Lee, C.G. 2015. Ammonium-functionalized mesoporous silica MCM-41 for phosphate removal from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, Vol 57, No 23.
- Khedher, I. and Ghorbel, A. 2010. The oxidation of sulfide to sulfoxide on Ti-

- complex/MCM-41 catalyst. *Journal of Porous Materials* 17(4): 501–7.
- Kim, E., Kim, M.G., Kim, Y., and Cho, J. 2005. Effect of pore size and pore wall thickness of mesoporous phase in tin phosphate composite on electrochemical cycling. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(9): 452–55.
- Kobya, M., Demirbas, E., Öncel, M.S. and Sencan, S. 2002. Adsorption kinetic models applied to nickel ions on hazelnut shell activated carbons. *Adsorption Science and Technology*, 20(2): 179–88.
- Konovalova, T., Gao, Y., Schad, R., Kispert, L.D., Saylor, C.A. and Brunel, L.C. 2001. Photooxidation of carotenoids in mesoporous MCM-41, Ni-MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(31): 7459–64.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397): 710–12.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24(4):1-39.
- Laus, R. and Fávere, V.T.D. 2011. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate. *Bioresource Technology*, 102(19): 8769–76.
- Li, D. Min, H., Jiang, X., Ran, X., Zou, L. and Fan, J. 2013. One-pot synthesis of Aluminum-containing ordered mesoporous silica MCM-41 using coal fly ash for phosphate adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 404: 42–48.
- Lininger, C.N., Cama, C.A., Takeuchi, K.J., Marschlok, A.C., Takeuchi, E.S., West, A.C. and Hybertsen, M.S. 2018. Energetics of Lithium Insertion into Magnetite, Defective Magnetite, and Maghemite. *Chemistry of Materials* 30(21): 7922–37.
- Liu, M., Hou, L., Yu, S., Xi, B., Zhao, Y. and Xia, X. 2013. MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 223: 678–87.
- Mehdinia, A., Akbari, M., Kayyal, T.B. and Azad, M. 2015. High-efficient mercury removal from environmental water samples using di-thio grafted on magnetic mesoporous silica nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(3): 2155–65.
- Mercier, L., and Pinnavaia, T.J. 1998. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: Factors affecting Hg(II) uptake. *Environmental Science and Technology*, 32(18): 2749–54.
- Mudhoo, A., Garg, V.K. and Wang, S. 2012. Removal of heavy metals by biosorption. *Environmental Chemistry Letters*, 10(2): 109–17.
- Nagajyoti, P.C., Lee, K. D. and Sreekanth, T.V.M. 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3): 199–216.
- Oguz, E., Gurses, A. ve Yalcin M. 2003. Removal of phosphate from waste waters by adsorption. *Water, Air, and Soil Pollution*, 148(1–4): 279–87.
- Oye, G., Sjöblom, J. and Stöcker, M. 2001. Synthesis, characterization and potential

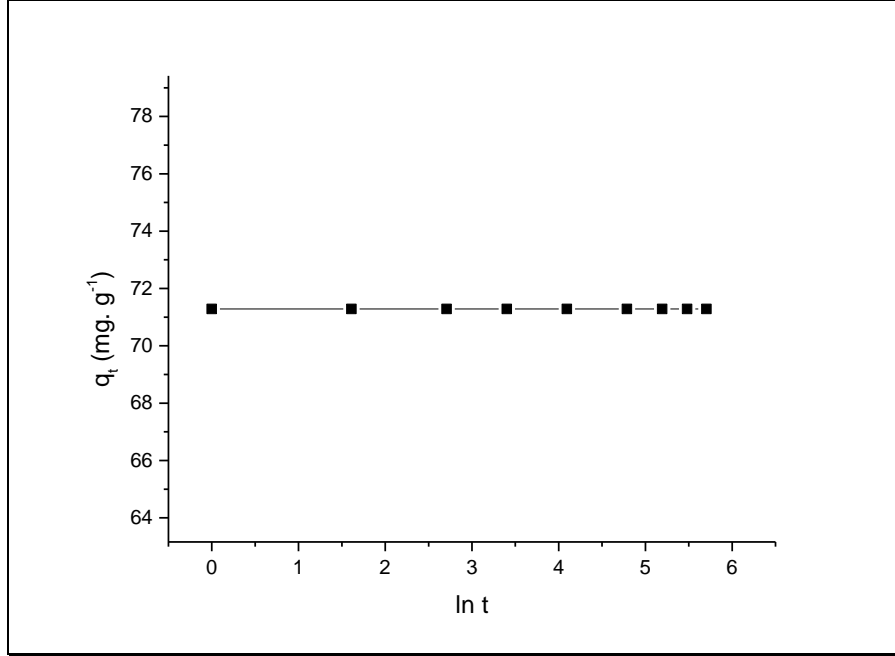
- applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in Colloid and Interface Science*, 89–90: 439–66.
- Pasarín, M.M. 2012. Phosphate adsorption onto laterite and laterite waste from a leaching process. Master Thesis, School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen’s University Belfast, 58 p.
- Pearson, R G. 1963. Hard and soft acids and bases. *Journal of American Chemical Society*, v. 85.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., and Zhang, Q. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10(5): 716–24.
- Qu, F., Zhu, G., Huang, S., Li, S. and Qiu, S. 2006. Effective controlled release of captopril by silylation of mesoporous MCM-41. *ChemPhysChem*, 7(2): 400–406.
- Rodrigues, A.E., LeVan, M.D. and Tondeur D. 1988. “Adsorption: Science and Technology”. Kluwer Academic Publisher. Vimeiro, Portugal, 590 s.
- Saad, R., Hamoudi, S. and Belkacemi, K. 2008. Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionnalized mesoporous silicas. *Journal of Porous Materials*, 15(3): 315–23.
- Samuel D.F. and Aly O.M. 1987. Adsorption processes for water treatment. *Butterworth publisher*, 26(2): 257.
- Seliem, M.K., Komarneni, S. and Khadra, M.R.A. 2016. Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224: 51–57.
- Seven, T., Can, B., Darende, B.N. ve Ocak, S. 2018. Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi* 1(2): 91–103.
- Singh, A. and Agrawal, M. 2008. Acid rain and its ecological consequences. *Journal of Environmental Biology*, 29(1): 15–24.
- Singh, N.B., Nagpal, G., Agrawal, S. and Rachna. 2018. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology and Innovation*, 11: 187–240.
- Sircar, S. 2000. Publications on adsorption science and technology. *Adsorption*, 6(4): 359–65.
- Thommes, M. 2010. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 82(7): 1059–73.
- Thompson, T., Fawell J., Kunikane, S. Jackson, D., Appleyard, S., Callan, P., Bartram, J., Kingston, P. 2007. Chemical safety of drinking-water: Assessing priorities for risk management. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Printed in Geneva, Switzerland, 119 p.
- Uysal, B. ve Oksal, B.S. 2015. Catalytic activity of SBA-15-grafted indium triisopropoxide in chemoselective MPV reductions. *Journal of Porous Materials*, 22(4): 1053–64.

- Vincent, C., Ritsko, J.E. and Clarence D. 1971. United States Patent Office. *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*, 28(2): 131–34.
- Wang, S., Wang, K. Dai, C., Shi, H. and Li, J. 2015. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> on amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous SBA-15 silica composite. *Chemical Engineering Journal*, 262: 897–903.
- World Health Organization. 2004. Cadmium in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Environmental Health.
- World Health Organization. 2005. Nickel in Drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Environmental Health.
- World Health Organization. 2011. Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, Fourth Edition.
- Wu, P., Zhu, J. and Xu, Z. 2004. Template-assisted synthesis of mesoporous magnetic nanocomposite particles. *Advanced Functional Materials*, 14(4): 345–51.
- Xu, R., Wenqin P., and Huo, Q. 2011. Modern Inorganic Synthetic Chemistry. UK: Elsevier.
- Yıldız, S., 2006. Fizikokimya I Maddenin Halleri. Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Ders Kitabı, Konya, 248 s.
- Zahoor, M. 2011. Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon Ve Adsorpsiyon-Membran Hibrid Sistemleri İle Sulardan Uzaklaştırılması. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, 179 s.
- Zeldowitsch, J., 1934. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO<sub>2</sub>. *Acta Physicochemical URSS*, 1:364-449. (makaleye ulaşılamıyor)
- Zhang, J., Shen Z., Shan, W., Chen, Z., Mei, Z. Lei, Y. and Wang, W. 2010. Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum(III) doped mesoporous silicates material. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4): 507–11.
- Zhang, J., Shen, Z., Shan, W., Mei, Z. and Wang, W. 2011a. Adsorption behavior of phosphate on lanthanum(III)-coordinated diamino-functionalized 3D hybrid mesoporous silicates material. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1): 76–83.
- Zhang, J., Shen, Z., Shan, W., Mei, Z., Li, S. and Wang, W. 2011b. Removal of phosphate by Fe-coordinated amino-functionalized 3D mesoporous silicates hybrid materials. *Journal of Environmental Sciences*, 23(2): 199–205.
- Zhou, D., Wan, Y. and Wuzong, Z. 2013. *Ordered Mesoporous Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 544 p.

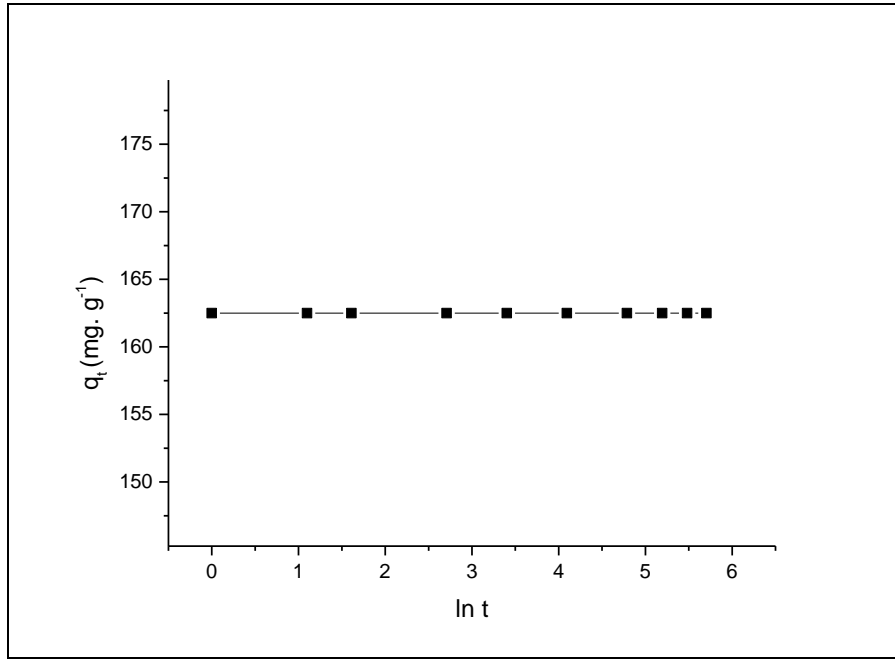


## 7. EKLER

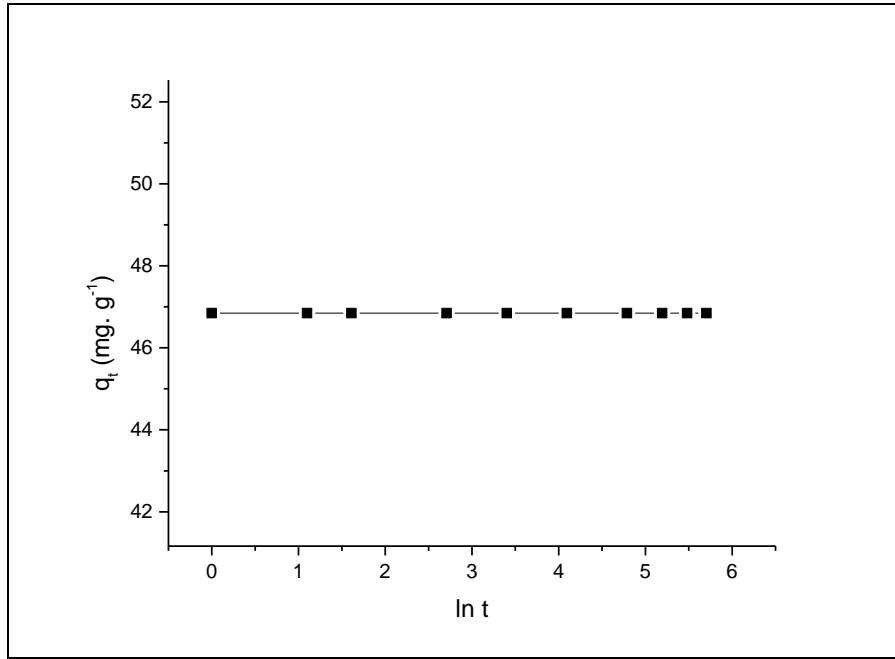
**EK-1.** 25 °C'de 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerde Cu<sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



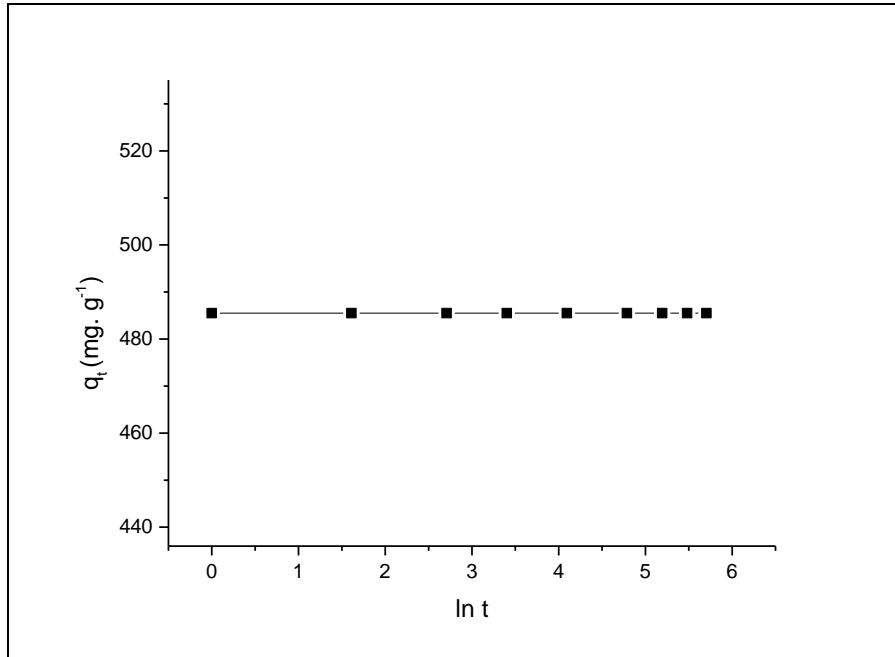
**EK-2.** 25°C’de 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerde Cu<sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



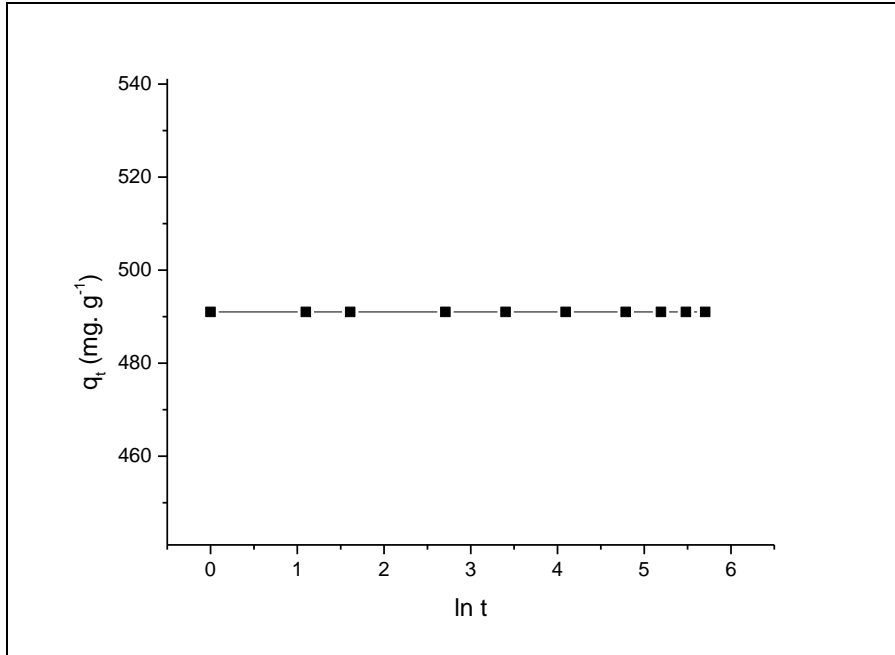
**EK-3.** 25°C’de 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerde Cu<sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



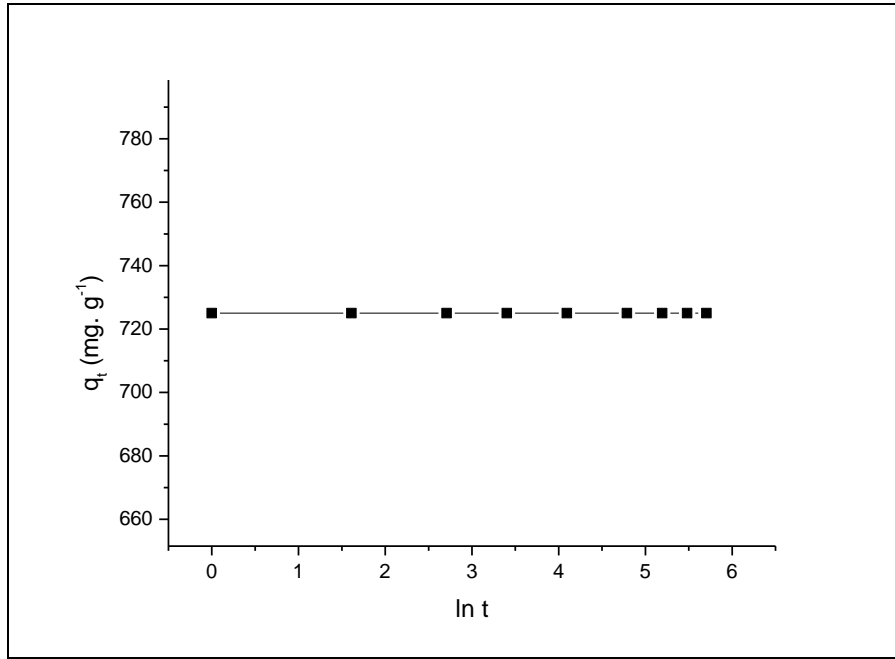
**EK-4.** 25°C’de 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerde Cd<sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41 üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



**EK-5.** 25 °C’de 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerde Cd<sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41-NH<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



**EK-6.** 25 °C’de 1000 mg.L<sup>-1</sup> derişimlerde Cd<sup>+2</sup> iyonunun mag-MCM-41-SH üzerine adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği



## ÖZGEÇMİŞ

**Ayşegül GENÇER**  
**agencer268@gmail.com**



### ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2013-2021	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2010-2013	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Selçuk Üniversitesi
2005-2010	Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Bölümü, Kimya Öğretmenliği, Konya

### MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Öğretmen	Milli Eğitim Bakanlığı
2019- Devam Ediyor	Fethi Yılmaz Sezer Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Manavgat, Antalya
Öğretmen	Milli Eğitim Bakanlığı
2016-2019	Hacı-Ethem Şerife Kavukçu Anadolu Lisesi, Korkuteli, Antalya
Araştırma Görevlisi	Akdeniz Üniversitesi
2011-2016	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya

## **ESERLER**

### **Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler**

- 1- Uysal B., Gencer A., Oksal B.S. (2015). Comparative Antibacterial, Chemical and Morphological Study of Essential Oils of *Thymbra spicata* var. *spicata* Leaves by Solvent-Free Microwave Extraction and Hydro-Distillation. *International Journal Of Food Properties*, 18 (11), 2349-2359. Doi: 10.1080/10942912.2014.959130.
- 2- Oksal B.S., Gencer A. (2015). Hydroboration Synthesis, Characterization And Biological Activity Of Novel Cyclic Pre ceramic Polymers: Transition To SiBOC Ceramics. *Ceramics-Silikaty*, 59 (4) 341-347.
- 3- Gencer A., Oksal B.S. (2015). Synthesis And Characterization Of Novel SiBOC Ceramics: Comparison Of Microwave And Ultrasonic Application On Gelation Time. *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*, 73(1):171-180. Doi: 10.1007/s10971-014-3508-0.

### **Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler**

- 1- Oksal B.S., Gencer A., Yüksel K., Yitmez B., Uysal B. (2014). Essential oil composition and antibacterial activity of the lemon grass (*Cymbopogon citratus*): comparison of solvent free microwave extraction (SFME) with hydrodistillation (HD). 45<sup>th</sup> International Symposium on Essential Oils (45th ISEO) (Poster Bildiri).
- 2- Ertekin C., Gozlekci S., Heybeli N., Gencer A., Adak N., Oksal B.S. (2014). Drying of Strawberries with Infrared Dryer. *International Conference of Agricultural Engineering*, Zurich, 06-10.07.2014 (Sözlü Bildiri).
- 3- Oksal B.S., Uysal B., Gencer A., Sözman F. (2012). Antibacterial Activity Of Essential Oil Obtained From *Origanum Majorana* L. By Solvent-Free Microwave Extraction. *Planta Medica*, 78(11). *International Congress on Natural Products Research (ICNPR)* (Poster Bildiri).

### **Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler**

- 1- Yitmez Gök B., Oksal B.S., Aksu S. ve Gençer A. (2017). Mezogözenekli Silika Nanopartikül MCM-41'in Sentezi, Yüzey Modifikasyonu ve Kontrollü İlaç Salımında Uygulanması. *Uluslararası Katılımlı VI. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi* (Poster Bildiri).
- 2- Gençer A., Uysal B., Yitmez B. ve Oksal B.S. (2015). SiOC ve SiBOC Prese ramik Polimerlerin Sentezi Ve Jelleşme Üzerine Farklı Uygulamaların Etkisi. 27. *Ulusal Kimya Kongresi* (Sözlü Bildiri Kategori: Malzeme).
- 3- Uysal B., Yitmez B., Gençer A. ve Oksal B.S. (2015). Heterojen  $\text{In}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ -SBA-15 katalizörü varlığında Sinalmaldehit'in Sinalmil Alkol'e İndirgenmesi. V. *Ulusal (Uluslararası Katılımlı) Anorganik Kimya Kongresi* (Poster Bildiri).



4- Uysal Karataş B., Gençer A. Karataş E. ve Oksal B.S. (2014). İndiyum Triizopropoksit [In(Oipr)<sub>3</sub>] İçeren Mezogözenekli Farklı Heterojen Katalizörlerin Hazırlanması Ve Destek Yüzeyin Katalitik Aktiviteye Etkisinin İncelenmesi. 5. Ulusal Kataliz Kongresi (Poster Bildiri).

5- Gençer A., Yetik A. ve Oksal B.S. (2013). Bor İçeren Yeni Poliorganosiloksan (SiBOC) Sentezi, Seramik Oluşum Çalışmaları Ve Karakterizasyonu. IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi (Poster Bildiri).