

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SEPIYOLİT'İN ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ VE  
BAKIR ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Aydın TÜRKYILMAZ**  
169043

**Balıkesir, Ağustos 2005**

**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SEPIYOLİT'İN ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ VE**  
**BAKIR ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Aydın TÜRKYILMAZ**

**Tez Danışmanları : Doç.Dr. Mehmet DOĞAN (1.Danışman)**  
**: Prof.Dr. Mahir ALKAN (2. Danışman)**

**Sınav Tarihi : 02.09.2005**

**Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Cengiz ÖZMETİN**

**Doç.Dr. Mehmet DOĞAN (1. Danışman)**

**Yrd.Doç.Dr. Nalan TEKİN**

**Balıkesir, Ağustos 2005**

ÖZ

# SEPIYOLİT'İN ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ VE BAKIR ADSORPSİYONU

Aydın TÜRKYILMAZ

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanları: Doç.Dr. Mehmet DOĞAN-

Prof.Dr.Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2005

Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, sepiyolit elektrokinetik özellikleri, mikroelektroforez tekniği kullanılarak LiCl, NaCl, KCl, CuCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> ve Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gibi elektrolitlerin varlığında pH'nın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. İkinci aşamada Cu<sup>+2</sup>'nin sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunun pH, iyon şiddeti ve sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir. Deneysel sonuçlardan, zeta potansiyelinin artan iyon şiddeti ile arttığı, incelenen pH aralığında farklı değerlikli elektrolit çözeltilerindeki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin artan elektrolit değeriyle arttığı, sepiyolit pH 6,6 da bir izoelektrik noktaya sahip olduğu, tek değerlikli elektrolitlerin incelenen pH aralığında benzer davrandığı; ancak iki ve üç değerli elektrolitlerin farklı davranışlar sergilediği, Cu<sup>+2</sup> adsorpsiyonunun artan pH ve sıcaklık, ve azalan iyon şiddeti ile arttığı belirlenmiştir. Deneysel veriler; Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum göstermiş ve adsorpsiyon entalpisi 23,86 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sepiyolit yüzeyi ve Cu<sup>+2</sup> arasındaki etkileşimin fiziksel olduğu kanaatine varılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Sepiyolit; elektrolit; zeta potansiyeli; adsorpsiyon, bakır; adsorpsiyon izotermi.

## **ABSTRACT**

# **ELECTROKINETIC PROPERTIES OF SEPIOLITE AND ADSORPTION OF COPPER**

Aydın TÜRKYILMAZ

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Master Thesis/Supervisors: Associate Prof.Dr. Mehmet DOĞAN-

Prof.Dr Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2005

This study was carried out in two stages. In the first stage, electrokinetic properties of sepiolite were investigated using the microelectrophoresis technique as a function of pH in the presence of various electrolytes such as, LiCl, NaCl, KCl, CuCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. In the second stage, the adsorption of Cu<sup>+2</sup> onto sepiolite from aqueous solutions as a function of pH, ionic strength and temperature was studied. Experimental results showed that zeta potential increased with increasing ionic strength, zeta potential values of sepiolite suspensions in different valency electrolyte solutions in the studied pH ranges increased with increasing electrolyte valency, sepiolite had an isoelectrical point at pH 6,6, the electrolytes with the monovalent showed similar behaviour in the studied pH ranges but di- and trivalent electrolytes different behaviour, the Cu<sup>+2</sup> adsorption increased with increasing pH and temperature, and decreasing ionic strength. Experimental data were correlated reasonably well by the Langmuir adsorption isotherm and adsorption enthalpy was calculated as 28,36 kJ/mol. The interaction between the sepiolite surface and Cu<sup>+2</sup> ions was concluded to be a physical process.

**Key words:** Sepiolite; electrolyte; zeta potential; adsorption; copper; adsorption isotherm.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	i
<b>ABSTRACT, KEY WORDS</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	v
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	vii
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	viii
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	xii
<b>ÖNSÖZ</b>	xvi
<b>1. GİRİŞ</b>	1
1.1 Sepiyolit	1
1.2 Sepiyolit'in Özellikleri	3
1.2.1 Adsorpsiyon Özellikleri	3
1.2.2 Katalitik Özellikleri	4
1.2.3 Reolojik Özellikler	4
1.3 Zeta Potansiyeli	5
1.3.1 Potansiyel Tayin Eden İyonlar	7
1.3.2 Sıfır Yük Noktası	7
1.4 Elektriksel Çift Tabaka	7
1.5 Adsorpsiyon	10
1.5.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon	10
1.6 Adsorpsiyon İzotermi	11
1.6.1 Freundlich İzotermi	12
1.6.2 Langmuir İzotermi	13
1.7 Literatür Özeti	15

1.8 Çalışmanın Amacı	16
<b>2. MATERYAL VE METOT</b>	<b>18</b>
2.1 Sepiyolit Örneklerinin Temini ve Özellikleri	18
2.2 Sepiyolit'in Safsızlıklardan Arındırılması	18
2.3 Elektrokinetik Ölçümler	19
2.4 Bakır Adsorpsiyonu	19
<b>3. BULGULAR</b>	<b>21</b>
3.1 Elektrokinetik Ölçümler	21
3.1.1 Katı/Sıvı Oranının Etkisi	21
3.1.2 Süspansiyon pH'sındaki Değişim	22
3.1.3 KCl Konsantrasyonunun Etkisi	22
3.1.4 Elektrolit Türünün Etkisi	25
3.1.4.1 Tek değerli Elektrolitlerin Etkisi	25
3.1.4.2 İki değerli Elektrolitlerin Etkisi	26
3.1.4.3 Üç değerli Elektrolitlerin Etkisi	28
3.1.4.4 Elektrolit Değerliğinin Etkisi	28
3.2 Cu <sup>+2</sup> 'nin Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu	30
3.2.1 pH'nın Etkisi	30
3.2.2 İyon Şiddetinin Etkisi	32
3.2.3 Sıcaklığın Etkisi	34
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	<b>37</b>
4.1 Elektrokinetik Özellikler	37
4.1.1 Yüzey Yükünün Kaynağı	37
4.1.2 Katı/Sıvı Oranının Etkisi	38
3.1.3 Sepiyolitin pH Profili	39
4.1.4 İnorganik Tuzların Zeta Potansiyeline Etkisi	40
4.1.4.1 Tuz Konsantrasyonunun Etkisi	40
4.1.4.2 Tek değerli Elektrolitlerin Etkisi	42
4.1.4.3 İki değerli Elektrolitlerin Etkisi	43
4.1.4.4 Üç değerli Elektrolitlerin Etkisi	43
4.1.4.5 Elektrolit Değerliğinin Etkisi	44

4. 2 Adsorpsiyon	44
4.2.1 pH'nın Etkisi	45
4.2.2 İyon Şiddetinin Etkisi	46
4.2.3 Sıcaklığın Etkisi	46
4.3 Adsorpsiyon İzotermi	46
4.3.1 Freundlich İzotermi	47
4.3.2 Langmuir İzotermi	47
4.4 Adsorpsiyon Isısı	48
4.5 İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı	51
4.6 Sonuçlar	53
<b>5. KAYNAKLAR</b>	<b>55</b>



## SEMBOL LİSTESİ

Simge	Adı	Birimi
$pH_{pzc}$	Sıfır yük noktası	---
$pH_{iep}$	İzoelektrik nokta	---
$\Psi_0$	Yüzey potansiyeli	mV
$\zeta$	Zeta potansiyeli	mV
A	Adsorbentin yüzey alanı	m <sup>2</sup> /g
T	Mutlak sıcaklık	K
e	Elektronun yükü	C
n	Freundlich sabiti	---
$K_F$	Freundlich sabiti	mol/g
$C_0$	Adsorbat çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu	M
$C_e$	Adsorbatın denge konsantrasyonu	M
$q_e$	Adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın mol sayısı	mol/g
$k_a$	Adsorpsiyon hız sabiti	---
$k_d$	Desorpsiyon hız sabiti	---
$\theta$	Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	---
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g/mol
$q_m$	Adsorbentin tek tabaka kapasitesi	mol/g
$R_L$	Boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi	---
$R_g$	Gaz sabiti	J/mol K
$\Delta H$	Adsorpsiyon ısısı	kJ/mol
V	Sulu çözeltinin hacmi	L
W	Adsorbentin kütlesi	g
$q_0$	Adsorbentin gramı başına başlangıçtaki adsorbatın konsantrasyonu	mol/g
$N_A$	Avagadro sabiti	Molekül/mol
$\epsilon_0$	Boşluğun geçirgenliği	---



$\varepsilon$	Ortamın geçirgenliği	---
$c_i$	i iyonik türünün konsantrasyonu	M
$z_i$	i iyonik türünün değerliği	M
$R^2$	Korelasyon katsayısı	---



## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Sepiyolit kristal yapısı	2
Şekil 1.2	Elektriksel çift tabaka ve özellikleri	9
Şekil 1.3	Stern'e göre pozitif bir oksit yüzeyi için elektriksel çift tabaka modeli	9
Şekil 3.1	Sepiyolit zeta potansiyelinin katı/sıvı oranı ile değişimi	22
Şekil 3.2	Sulu sepiyolit süspansiyonlarının pH'sının zamanla değişimi	23
Şekil 3.3	Farklı KCl konsantrasyonlarındaki sepiyolit örneklerinin zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi	24
Şekil 3.4	Farklı tek değerli elektrolit ortamlarındaki sepiyolit örneklerinin zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi	26
Şekil 3.5	Farklı iki değerli elektrolit ortamlarındaki sepiyolit örneklerinin zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi	27
Şekil 3.6	AlCl <sub>3</sub> ve Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi	29
Şekil 3.7	NaCl, CaCl <sub>2</sub> ve AlCl <sub>3</sub> ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi	30
Şekil 3.8	Sepiyolit yüzeyine Cu <sup>+2</sup> 'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	32
Şekil 3.9	Sepiyolit yüzeyine Cu <sup>+2</sup> 'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	34
Şekil 3.10	Sepiyolit yüzeyinde Cu <sup>+2</sup> 'nin adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi	36

Şekil 4.1	Oksit yüzeyinde yüzey yükünün oluşumunu gösteren reaksiyonlar	39
Şekil 4.2	Şekil 3.8'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 4.3	Şekil 3.9'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 4.4	Şekil 3.10'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	50
Şekil 4.5	Sepiyolit yüzeyinde $\text{Cu}^{2+}$ adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi	50
Şekil 4.6	Kesikli çalışan reaktörün dizaynı	52
Şekil 4.7	$\text{Cu}^{+2}$ 'nin farklı giderim yüzdeleri için çözelti hacminin (V), adsorbentin kütlesine (W) karşı eğrileri	52

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge Numarası</b>	<b>Adı</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1	Sepiyolitın bazı fiziksel özellikleri	18
Çizelge 2.2	Sepiyolitın kimyasal bileşimi	18
Çizelge 3.1	Katı/sıvı oranının zeta potansiyeline etkisine ait deneysel veriler	21
Çizelge 3.2	Sulu sepiyolit süspansiyonlarının pH'larının zamanla değişimine ait deneysel veriler	23
Çizelge 3.3	Farklı KCl konsantrasyonlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler	24
Çizelge 3.4	Farklı tek değerli elektrolit ortamlarındaki sepiyolit örneklerinin zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler	25
Çizelge 3.5	Farklı iki değerli elektrolit ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonunun zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler	27
Çizelge 3.6	AlCl <sub>3</sub> ve Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler	28
Çizelge 3.7	NaCl, AlCl <sub>3</sub> ve CaCl <sub>2</sub> ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler	29
Çizelge 3.8	Sepiyolit yüzeyinde bakır adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler	31
Çizelge 3.9	Sepiyolit yüzeyinde bakır adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler	33
Çizelge 3.10	Sepiyolit yüzeyinde bakır adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler	35

Çizelge 4.1	Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri	47
Çizelge 4.2	Cu <sup>2+</sup> içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları	51



## ÖNSÖZ

Üniversiteye başladığım ilk yıldan itibaren danışmanım olan ve her zaman kişiliği, çalışma azmi, başarısı, yardım severliğinden dolayı örnek aldığım çok değerli danışmanım Doç.Dr. Mehmet Doğan'a, çalışmalarım sırasında engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve aynı zamanda ikinci danışmanım olan sayın hocam Prof. Dr. Mahir Aklan'a en içten dileklerle teşekkür eder, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Deneylerim esnasında yardımını esirgemeyen Arş görevlisi Özkan Demirbaş'a; imkanlarından yararlandığım Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkez'ine (BÜTAM) ve Balıkesir Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Beni büyütüp okutan ve eğitim hayatım boyunca benden hiçbir şeyi esirgemeyen sevgili anne ve babama sonsuz minnet ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında bana göstermiş olduğu sabrı ve anlayışından dolayı sevgili eşim Yasemin'e teşekkür ederim.

Balıkesir, 2005

Aydın TÜRKYILMAZ

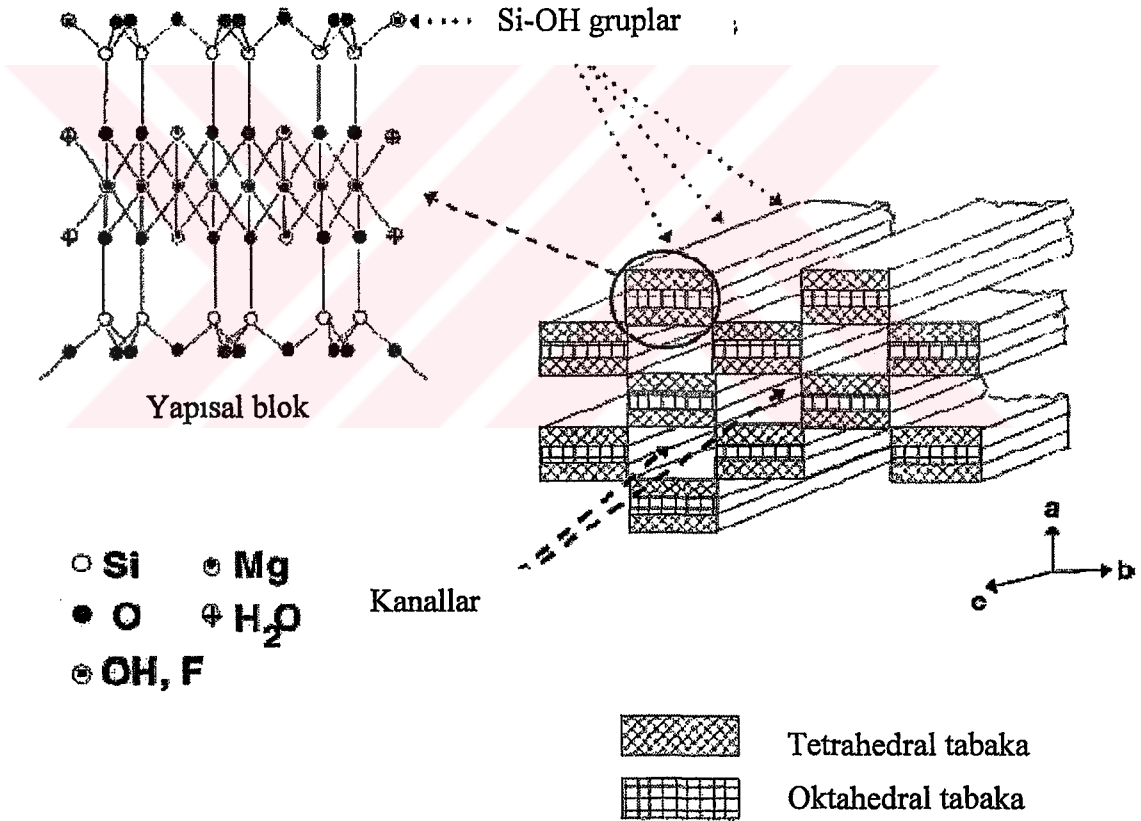
## 1. GİRİŞ

### 1.1 Sepiyolit

Sepiyolit, fillosilikat grubuna ait bir kil mineralidir. Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış olup Yunanca "mürekkep balığı" anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Sepiyolit kimyasal formülü,  $(Si_{12})(Mg_9)O_{30}(OH_6)(OH_2)_4 \cdot 6H_2O$  şeklindedir. Doğada sepiyolit iki farklı tipte bulunmaktadır. Bunlardan birinci tip sepiyolit, ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarında bulunan lületaşıdır. Bir diğer önemli sepiyolit oluşumu ise, sanayi sepiyoliti veya tabakalı sepiyolit olarak da adlandırılan sedimanter sepiyolittir. Bunlara daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihaliçik-Yunusemre yörelerinde rastlanmaktadır. Bunlardan başka, Dünya'da ve Türkiye'de tanımlanmış pek çok farklı oluşum şekillerine sahip sepiyolit türleri mevcuttur. Bunlardan bazıları; Fe-sepiyolit, ksilit, Ni-sepiyolit, Mn-sepiyolit, Al-sepiyolit ve volkanosedimanter malzemelerin hidrotermal alterasyon ürünü olan Al, Fe-sepiyolittir. Dünya'da lületaşı tipi sepiyolit yatakları, ülkemiz dışında başlıca Somali, Tanzanya, Kenya ve Meksika'da bulunmaktadır. Türkiye'de lületaşı oluşumları, Eskişehir ve Konya illerinde bulunmakla birlikte, en fazla ekonomik öneme sahip olan ve uzun yıllardan beri işletilenler, Eskişehir ilinin yakın çevresinde yer almaktadır. Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilen sepiyolit oluşumları, Eskişehir yöresinde yoğunlaşmaktadır. Lületaşı tipi sepiyolit yatakları, Eskişehir-Margı, Sarısu, Sepetçi, Gökçeoğlu, Başören, Türkmentokat ve Nemli yörelerinde iki yüz yıldan beri işletilmektedir. Konya-Yunak yöresinde bulunan lületaşı oluşumları ise henüz işletilmemektedir.

Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve bileşimi, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit yapısı, ısı işlemlere karşı hassastır. Zeolitik ve absorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kaybedilir. Mineral ayrıca

asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen bozunabilir. Hem ısı hem de asit işlemleri, sepiyolitın yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin adsorpsiyon, koloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir. Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunması; çok özel şartlarda yataklanma göstermesi; dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile adsorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile bileşimine bağlı uygun fizikokimyasal özellikleri, sepiyoliti tüm Dünya’da değeri gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmektedir[1,2]. Sepiyolitın kristal yapısı Şekil 1.1’de verilmektedir[3].



Şekil 1.1 Sepiyolitın kristal yapısı



## 1.2 Sepiyolit'in Özellikleri

Sepiyolit'in çeşitli uygulama alanlarında en belirgin özellikleri ve bunlara bağlı teknolojik uygulama alanları aşağıda verilmektedir.

### 1.2.1 Adsorpsiyon Özellikleri

Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif adsorpsiyon merkezi bulunmaktadır. Bunlar; (1) tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları, (2) yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri, (3) lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarıdır[4]. Sepiyolitte ortalama mikropor çapı 15 Å, ve mezoporların yarıçapı ise 15 ile 45 Å arasındadır. Teorik olarak sepiyolit için 400 m<sup>2</sup>/g dış yüzey ve 500 m<sup>2</sup>/g iç yüzey alanı saptanmıştır[5]. Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolit'in kanallarına girebilirken, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler kanallara girememektedir. Isıtma işlemi mineralin adsorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikroporlar yıkılır. Sepiyolit'in genleşme özelliği yoktur.

Sepiyolit'in yüksek adsorpsiyon özelliğinden dolayı bir adsorbent olarak başlıca kullanım alanları şunlardır:

1. Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda; evcil hayvanlar ve ahır hayvanlarının atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde (pet-litter),
2. Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
3. Madeni esaslı yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda,
4. Atık su arıtma sistemlerinde,
5. Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde,
6. Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda,
7. Deterjan ve temizlik maddelerinde[6].

### 1.2.2 Katalitik Özellikleri

Geniş yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Hidrojenasyon, desülfürizasyon, denitrojenasyon, demetilizasyon, etanolden butadien ve metanolden hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proste Co, Ni, Fe, Cu, Mo, W, Al, Mg'un katalitik destekleyicisi olarak sepiyolit kullanılmaktadır. Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyindeki Silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, mineralin lif eksenini boyunca 5 Å ara ile sıralanmışlardır. Sepiyolit asitle muamelesi, adsorbe katyonların uzaklaştırılması ve yüzey alanında artışa yol açar; gözenek dağılımı ve kristallik derecesini etkiler. Sepiyolit katalitik uygulamaları şunlardır:

1. Olefinlerde doymun olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonu,
2. Otomobil ekzosları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre imali,
3. Etanolden butadien üretimi,
4. Metanolden hidrokarbon üretimi,
5. Sıvı yakıtların hidrojenasyonu[6].

### 1.2.3 Reolojik Özellikler

Sepiyolit, su veya diğer sıvılarla, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturur. Sepiyolitten yapılan süspansiyonlar tiksotropik özellik gösterdiğinden, kozmetik, yapıştırıcı ve gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılır. Sepiyolit ayrıca, diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duyarlıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılır. pH=8'e kadar faydalı özelliklerini muhafaza eder, ancak pH>9 olduğu zaman peptizasyon,

viskozitede ani bir düşüğe neden olur. Reolojik özelliklerinden dolayı kullanıldığı alanlar şunlardır:

1. Çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özellikleri nedeniyle boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde,
2. Yüksek elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklığa sahip derin sondajlarda çamur malzemesi olarak,
3. Tarımda toprak düzenleyicisi olarak; tohum kaplama ve gübre süspansiyonlarında, haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
4. Bağlayıcı özelliğinden dolayı eczacılıkta ve katalizör taşıyıcı pelet ve tablet olarak,
5. Kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı ve kauçuk sanayilerinde dolgu maddesi olarak,
6. Tuğla ve seramik ürünlerde,
7. Deterjan sanayinde[6].

### 1.3 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli kolloidal süspansiyonların anlaşılmasına ve kontrol edilmesine yardım eder[7]. Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak difüz tabakanın dışında sifıra yaklaşır. Yüzeyden uzaklaştıkça zeta potansiyel Stern tabakasında doğrusal ve daha sonra difüz tabaka da üstel olarak azalarak sifıra yaklaşır [8]. Katı yüzeyindeki yüzey potansiyeli ölçülememesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür[9]. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli ya da Shear düzlemindeki potansiyel *zeta potansiyeli* yada *elektrokinetik potansiyel* olarak adlandırılır[9-11]. Zeta potansiyeli Shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir. Zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür[9]. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, *izoelektrik pH* ( $pH_{iep}$ ) olarak tanımlanır[9].

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın başlangıcındaki büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin bir çok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün yada potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı tanecikler arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder ve bir çok durumda taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur. Aynı zamanda kolloidal sistemlerin sedimentasyon ve mineral filizlerinin flotasyon davranışlarını zeta potansiyeli ile ilişkilendirmek olasıdır. Zeta potansiyelinin ölçümü dispersiyon ve agregat proseslerinin anlaşılması için çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılar[12].

Küçük tanelerin oluşturduğu süspansiyon sistemleri elektrokinetik ölçümler ile anlaşılır ve kontrol edilebilir. Örneğin; zeta potansiyeli değerleri  $\pm 15$  mV'dan yüksek olan taneler dispersiyon (dağılma) özelliği,  $\pm 15$  mV'un altındaki yüklerde ise aglomogerasyon yani çökme özelliği gösterirler[11].

Pratikte elektrokinetik ya da zeta potansiyelinin değeri yaklaşık olarak belirlenebilir. Zeta potansiyelinin belirlenmesi için çok sayıda proses vardır. Bunlar[12].

1. *Elektroosmoz*: bir elektrik alanının etkisi altında sıvının durgun bir katıya doğru hareket etmesidir.
2. *Elektroforez*: bir dış elektrik alanının etkisi altında yüklü taneciklerin bir sıvı içerisinde hareket etmesi
3. *Streaming potansiyeli*: bir sıvının bir katı yüzeyine hareket etmeye zorlanması olayıdır. Bu sırada bir potansiyel fark oluşur.
4. *Sedimentasyon potansiyeli*: yüklü tanecik çiftleri ile potansiyel farkın oluşturulması olayıdır.

Yukarıdaki metotlardan herhangi birisi Shear yüzeyindeki elektrokinetik potansiyeli yani zeta potansiyeli belirlemek için kullanılabilir.

### 1.3.1 Potansiyel Tayin Eden İyonlar

Yüzey elektrik yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlara *potansiyel tayin eden iyonlar* denir[9,10]. Potansiyel tayin eden iyonlar; minerali oluşturan iyonlar,  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları, mineral yüzeyindeki iyonlar ile çözünmeyen tuzlar oluşturan kollektör (toplayıcı) iyonlar veya mineral yüzeyindeki iyonlar ile kompleks iyonlar oluşturabilen iyonlar olabilir[10].

### 1.3.2 Sıfır Yük Noktası

Bir oksit üzerindeki yüzey yükü, potansiyel belirleyici iyonların oksit yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon yoğunluğu ile belirlenir[9]. Yüzey yükünün sıfır olduğu noktada potansiyel belirleyici iyonun aktifliği, mineralin *sıfır yük noktası* olarak adlandırılır ve bu noktadaki pH, elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktası değerinin altındaki pH'lar da katının yüzeyi pozitif işaretli, bunun üstündeki pH'larda ise yüzey negatif işaretlidir[9,11].

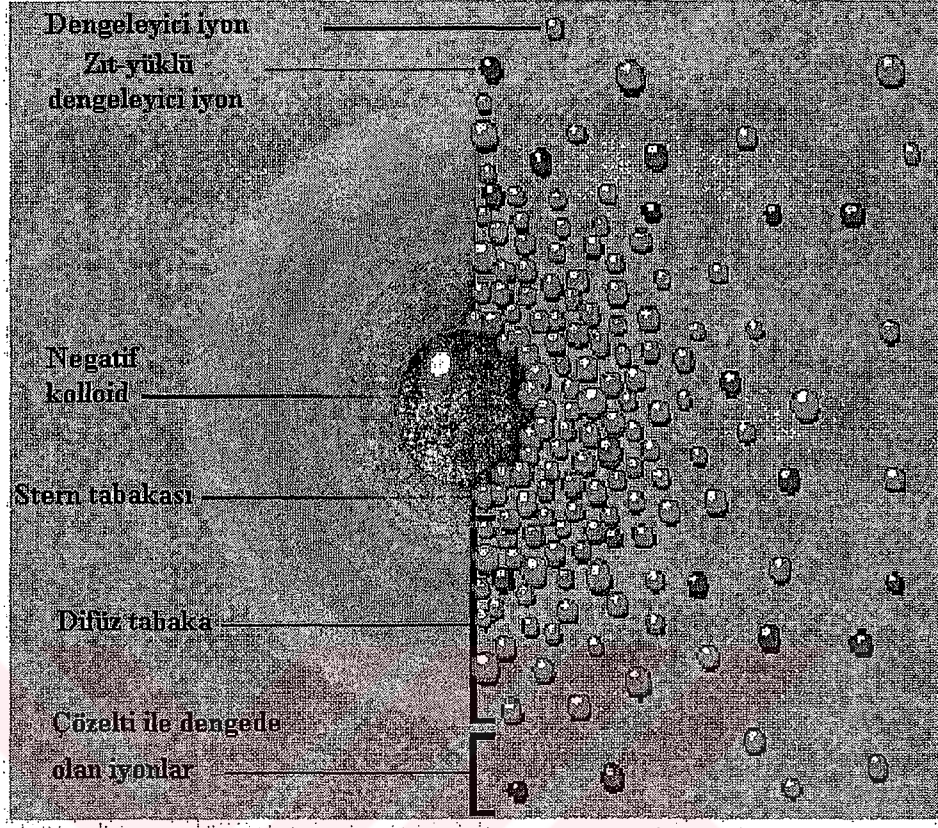
### 1.4 Elektriksel Çift Tabaka

Elektriksel çift tabaka modeli, yüklü bir kolloidin çevresindeki iyonik atmosferi anlamak ve elektriksel itme kuvvetlerinin nasıl meydana geldiğini açıklamak için kullanılır[8]. Katı madde kırılıp suya konulduğu zaman, su içinde başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır ve bunu çevreleyen su, çeşitli iyonları içeren bir çözelti durumunu alır. Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi

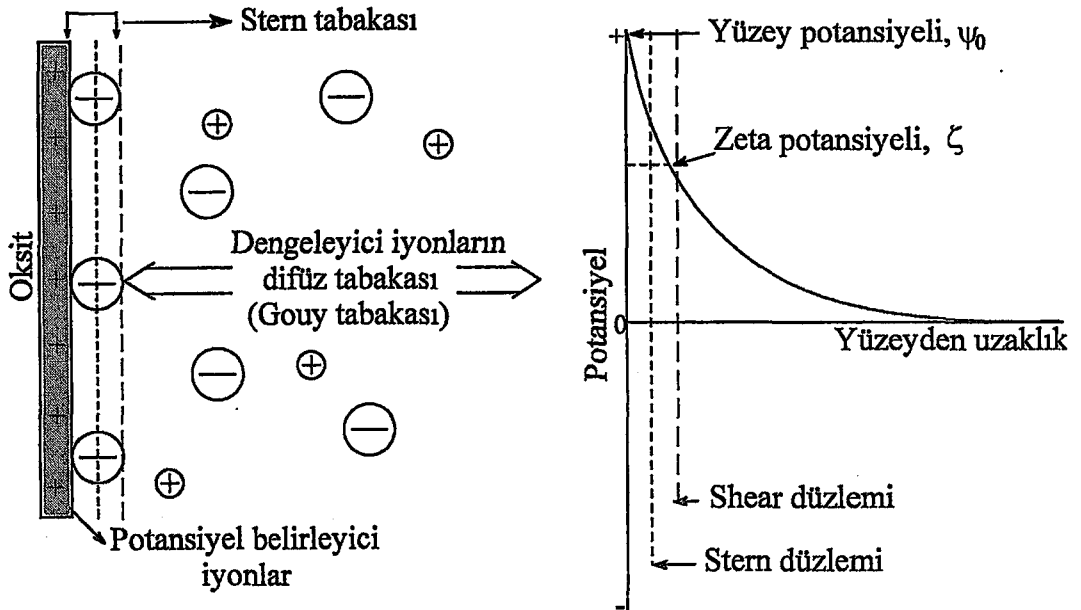
tarafından çekilirler. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artarken, bazılarının ise azalır[9].

Su veya bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyel tayin eden iyonlar dolayısı ile meydana gelmektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara *dengeleyici iyonlar (counter ions)* adı verilir[9] (Şekil 1.2). Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Dengeleyici iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzeyi potansiyeli ( $\psi_0$ ) yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü ( $\sigma_0$ ) difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ( $\sigma_d$ ) ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli ( $\psi_0$ ) sıfıra inecektir. Bu durum, bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek, *elektriksel çift tabaka* adını almıştır[9] (Şekil 1.2 ve 1.3).

Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidratasyon kütlelerinin müsaade edeceği kadar yaklaşabilir. Yüzeyle komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem *Stern düzlemi* olarak tanımlanır. Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar, yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar. Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olup buna yaygın olarak *Gouy tabakası* denilmekle beraber *Difüz, Gouy-Chapman veya Shear tabakası* da denilmektedir. Gouy tabakasında potansiyel azalışı doğrusal değildir. Daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir[9,10] (Şekil 1.3).



Şekil 1.2 Elektriksel çift tabaka ve özellikleri



Şekil 1.3 Stern'e göre pozitif bir oksit yüzeyi için elektriksel çift tabaka modeli

Elektriksel çift tabakadaki dengeleyici iyonlar, potansiyel tayin edici iyonların kemisorpsiyonundan sonra mineral yüzeyine gelip tutunan bütün iyonlar olabilir. Eğer dengeleyici iyonlar sadece elektrostatik çekim ile adsorplanırlarsa bunların çözeltideki kaynağı *indifferent elektrolitler* olarak adlandırılır. Eğer dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine karşı özel bir ilgiye sahipse, bunlar *spesifik olarak adsorplanmış iyonlar* olarak adlandırılır [9].

## 1.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeye birleşmesi olarak tanımlanır. Proses, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğer fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde tutunarak ayrılması şeklindedir. Bu şekliyle adsorpsiyondan ayrılır. Bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorbat molekülü adsorbent yüzeyine zayıf veya kuvvetli bir şekilde tutunabilir. Bu durumda fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyondan söz edilir[13].

### 1.5.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbent yüzeyinde adsorbatın tutunması fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle meydana gelir. Bu iki tip etkileşim arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır[13]:

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış veriş veya paylaşımı söz konusu olduğundan fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.



- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinirdir ve adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmezdir.
- Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fakat kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol'den daha düşük iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol'den daha büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde azalırken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık arttıkça artmaktadır.

## 1.6 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır[14]. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltilde kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta bilinen miktardaki bir adsorbent ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat (adsorbe olan madde) çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Deney

adsorbat (adsorbe olan madde) çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorbent fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı grafik edilir. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s.). Katı adsorbantın birim kütlesi başına adsorplanmış adsorbatın mol sayısı, adsorbatın sıvı fazdaki adsorpsiyondan önce ve sonraki konsantrasyonlarından hesaplanabilir. Matematiksel olarak bu adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Uygulamada en çok karşılaşılan izotermiler Freundlich ve Langmuir izotermidir. Freundlich ve Langmuir izotermilerinin her ikisi de atık sulardan adsorpsiyon verilerini analiz etmede kullanılmaktadır[13].

### 1.6.1 Freundlich İzotermi

Çözeltiden adsorpsiyon için olduğu kadar gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılan bir izotermidir. İlk kez 1907 yılında H. Freundlich tarafından verilmiştir. Freundlich izotermine göre bir adsorbent yüzeyinde bulunan adsorpsiyon noktaları heterojendir. Denge de adsorbent gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı,  $q_e$  (mol/g) ve adsorbatın konsantrasyonu,  $C_e$  (mol/L) ile verilirse Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.1)$$

Burada  $K_F$  ve  $n$ , Freundlich sabitleridir. Bu sabitler yukarıdaki eşitliğin her iki tarafının doğal logaritmasının alınması ile tayin edilebilir[15].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.2)$$

$\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi, düz bir doğru verecektir ve doğrunun eğiminden  $1/n$  ve kaymasından da  $K_F$  bulunabilir.

### 1.6.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir molekül adsorplayabileceğini kabul eder. Böylece adsorbent yüzeyinde meydana gelen adsorbat tabakası bir molekül kalınlığındadır. Ayrıca adsorbent yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorbat moleküllerine karşı aynı ilgiye sahip olduğunu ve adsorplanmış adsorbat molekülleri arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını kabul eder. Langmuir izotermi, katı yüzeyindeki aktif noktalarda meydana gelen adsorpsiyon olayının fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermlere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon olayı, adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Maksimum doygunluk konsantrasyonunda yüzey adsorbatın tek tabakası ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat molekülleri hareketsiz kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi sabittir. Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:



Burada  $k_a$  ve  $k_d$ , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon için hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan örtülmemiş adsorpsiyon noktaları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise, yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Adsorbent alanı  $A$  ve adsorbat tarafından kaplanan kesir  $\theta$  ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmamış kesir  $(1-\theta)$  ve çözeltinin konsantrasyonu ( $C_e$ ) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1-\theta)C_e \quad (1.4)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir ( $\theta$ ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1.5)$$

yazılabilir. (1.5) eşitliğine göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat  $\theta$ 'ya bağlıdır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.6)$$

yazılabilir. Burada  $C_e$ , çözeltilinin denge konsantrasyonudur. Bu eşitlikte

$$K = k_a / k_d \quad (1.7)$$

yazılır ve düzenlenirse,

$$\theta = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.8)$$

elde edilir. Burada  $K$ , adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.9)$$

ile verilir.  $\theta$ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.10)$$

elde edilir. Burada  $q_m$ , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Sonuç olarak adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa  $C_e/q_e$ 'nin  $C_e$ 'ye karşı grafiği, eğimi

elde edilir. Burada  $q_m$ , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Sonuç olarak adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa  $C_e/q_e$ 'nin  $C_e$ 'ye karşı grafiği, eğimi  $1/q_m$  ve kayımı  $1/q_m K$  olan düz bir doğru verecektir[13,15,16]. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz[17].

Bir adsorpsiyon prosesinin hangi adsorpsiyon izotermi ile daha iyi açıklanabileceğinin belirlenebilmesi için deneysel olarak elde edilen verilerin tüm izoterm denklemlerine uygulanması gerekir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun izotermdir. Ama bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

## 1.7 Literatür Özeti

Adsorpsiyon prosesi özellikle sulu ortamlarda kullanılır ve araştırmalar ucuz ve iyi adsorbentler bulmak için yapılmaktadır[18]. Rodda ve arkadaşları goethite ( $\alpha$ -FeOOH) yüzeyine  $Cu^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$ 'nin adsorpsiyonu üzerine pH ve sıcaklığın etkisini[19]; Riemsdijk ve arkadaşları heterojen yüzeyler üzerinde metal iyonu adsorpsiyonunu[20]; Moreira ve arkadaşları, 1,4-diazobisiklo(2.2.2)oktan ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silikajel yüzeyinde  $MCl_2$  ( $M=Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  ve  $Hg^{+2}$ ) ve kompleks türlerin adsorpsiyonunu[21]; Müller ve arkadaşı Goethite üzerine  $Pb^{+2}$ 'nin adsorpsiyonunu[22]; Ludwing ve arkadaşları  $TiO_2$  üzerine  $H^+$  ve  $Cu^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonunu[23]; Misak ve arkadaşları hidroz Fe(III), Sn(IV) ve Fe(III)/Sn(IV) oksitler üzerine  $Co^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$ 'nin adsorpsiyonunu[24] ve Kanungo demirin hidroz oksitler üzerine katyonların adsorpsiyonunu[25,26]; Du ve arkadaşları illit yüzeyine bakırın adsorpsiyonunu[27]; Yang ve Davis,  $TiO_2$  üzerinde Cu(II)-EDTA ve Cd(II)-EDTA'nın yarışmalı adsorpsiyonunu[28]; Schlegel ve arkadaşları, kil mineralleri üzerine metal iyonlarının sorpsiyonunu[29]; Farquhar ve arkadaşları, mika yüzeyine Cu(II)'nin adsorpsiyonunu[30]; Bereket ve arkadaşları bentonit yüzeyine adsorpsiyonla sulu çözeltilerden Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin giderimini[31]; Baumgarten ve Düsing, alumina üzerine metal iyonlarının sorpsiyonunu[32]; Apak ve arkadaşları

kırmızı çamur üzerine Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyonunu[33]; El-Batouti ve arkadaşları, asetonitril ve dimetilformamit içerisindeki sodyum montmorilinit kil minerali yüzeyinde Cu(II)'nin adsorpsiyon kinetiğini[34]; Filho, 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel yüzeyinde bakırın adsorpsiyonunu[35]; Teker ve arkadaşları pirinç kabuğundan elde edilmiş aktif karbon üzerine Cu(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonunu[36]; Park ve arkadaşları, silika jel yüzeyine metal(II) iyonlarının adsorpsiyonuna o-fenilantrolin ve 2,2'-bipridinin hidrofobik etkisini[37] ve yine silika jel yüzeyine Cu(II)'nin adsorpsiyonuna kompleks ligandların etkisini[38]; Hardalaç ve arkadaşları, bazı ağır metal iyonlarının aktifleştirilmiş bentonit ile adsorpsiyonunu[39]; Yiacoumi ve Tien, sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonunu[40]; James ve Healy, oksit/su ara yüzeyinde hidrolize olabilen metal iyonlarının adsorpsiyonunu[41,42]; Kosmulski, alumina ve silika yüzeyine kadmiyumun adsorpsiyonunu[43]; ve Doğan ve Alkan, perlit yüzeyine Cu(II)'nin adsorpsiyonunu[44] incelediler.

### **1.8 Çalışmanın Amacı**

Ülkemizin bir tarım ülkesi olması ve tarıma dayalı sanayinin hammaddelerini üreterek ihracat gelirlerimizde önemli bir yer tutması, su ve toprak kaynaklarımızın korunması gerekliliğini daha fazla artırmaktadır. Su kirliliği, endüstriyel atıkların arıtılmadan su ortamlarına boşaltılması, tarımda kullanılan verim artırıcı doğal ve yapay maddelerin sularla taşınması gibi nedenlerle gerçekleşir. Su kirliliğini oluşturan etmenlerin başında sanayi atık suları gelmektedir. Canlılığın kaynağı sayılabilecek toprağın yapısına katılan ve doğal olmayan maddeler toprak kirliliğine neden olur. Topraktan bitkilere geçen kirletici maddeler, besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşır. Son 30 yılda sanayinin gelişmesi bir çok problemleri de beraberinde getirmektedir. Gıda, tekstil, kağıt ve selüloz, petrol, kömür madenleri, sentetik/kauçuk, metal sanayi gibi çeşitli sanayi kuruluşlarının çevreye bırakmış olduğu atık maddeler çevre temizliği için önemli problemler oluşturmaktadır. Sanayi kuruluşları tarafından çevreye atılan metal iyonları çok çeşitli yollarla çeşitli canlı türlerinin yaşamını riske sokmaktadır. Ayrıca toksik organik atıkların metaller ile birleşerek veya başka bileşiklere dönüşerek daha

toksik hale geçmeleri canlı yaşam için önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle tarım, hayvancılık ve içme suyu olarak kullanılacak suların ağır metal kirliliğini dünyaca kabul edilen limite indirmek gerekmektedir. Yukarıda işaret edilen sahalardan en önemlisi su kirliliğidir. Çünkü; toprak ve havada kirlilik yaratan materyaller de zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle suya geçmektedir. Su da bulunan ağır metaller; bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilirler. Böylece insanlar bütün yiyecek ve içecekler ile birlikte belirli miktarlarda metalleri de alırlar. Bu nedenle zamanımızın en önemli konusu, endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmektir. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisleri gerektirdiğinden su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır. Sulu ortamdan atıkların giderimi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada sulu ortamdan katı yüzeyine adsorpsiyon seçilmiştir. Aktif karbon gibi çeşitli adsorbentlerle metal iyonlarının adsorpsiyonu, bu tür atıkların gideriminde son zamanlarda önemli bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada bazı ağır metal iyonlarının gideriminde diğer adsorbentlere kıyasla oldukça düşük maliyetle elde edilen silikat türü bir adsorbent olan sepiyolit ülke ekonomisine kazandırılması amaçlanmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde adsorberde bulunan adsorbat ve adsorbentın özelliklerinin bilinmesi çok önemlidir. Eğer adsorbentın yüzey özellikleri bilinirse adsorbent-adsorbat arasındaki olaylar daha kolay bir şekilde açıklanabilir. Bu nedenle bu çalışmada önce NaCl, LiCl<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O, KCl, CuCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> ve Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gibi elektrolitlerle sepiyolit süspansiyonlarının elektrokinetik özellikleri pH'nın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Daha sonra bakır (II)'nin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri i) bakır ve sepiyolit arasındaki etkileşimleri, ii) adsorpsiyon izotermının şeklini ve derecesini (tek tabaka yada çok tabaka), iii) sıcaklık, iyon şiddeti ve pH gibi çevre faktörlerinin etkilerini açıklayabilecek şekilde tasarlanmıştır. Yapılan literatür araştırmalarında bu tür adsorbentlerin çok sınırlı olarak kullanıldığı görülmüştür. Elde edilecek verilerle bu alandaki boşluğun gerek bilimsel ve gerekse teknolojik açıdan doldurulacağı düşünülmektedir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Sepiyolit Örneklerinin Temini ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan  $\alpha$ -sepiyolit, Eskişehir'in Alpu ilçesine bağlı Yakakıyı köyündeki Aktaş Lületaş Şirketinden temin edilmiştir. Kullanılan sepiyolitın bazı fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi Çizelge 2.1 ve 2.2' de verilmektedir[44]. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck ve Fluka'dan satın alındı.

Çizelge 2.1 Sepiyolitın bazı fiziksel özellikleri

Parametre	Veri
Renk	Beyaz, krem
Erime sıcaklığı	1400-1450 °C
Kuruma sıcaklığı	40 °C
Kırılma indeksi	1,5
Sertlik	2-2,5

Çizelge 2.2 Sepiyolitın kimyasal bileşimi

Bileşen	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Ağırlık kaybı
% ağırlık	53,47	23,55	0,71	0,19	0,16	0,43	21,49

### 2.2 Sepiyolit'in Safsızlıklardan Arındırılması

Sepiyolit örneklerini safsızlıklardan ayırmak için % 1'lik sepiyolit süspansiyonu hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 1-2 dakika dinlendirilmeye bırakılmış ve bunun ardından dekantasyon işlemi ile orta kısımdaki faz, bir başka kaba aktarılmıştır. Böylece sepiyolit örnekleri dibe çöken safsızlıklardan ayrılmış ve daha sonra su trompu yardımıyla beyaz bandlı süzgeç kağıdından süzülerek 110 °C'de etüvde



kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler daha sonra 75 µm'lik elekten elenmiştir[17,45,46].

### 2.3 Elektrokinetik Ölçümler

Zeta potansiyeli ölçümleri, 25±1 °C'de mikro işlem donanımlı bir Zeta Metre 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak taneciklerin elektroforetik mobilitelerini otomatik olarak hesaplamakta ve bunu Smoluchowski denklemine göre zeta potansiyeline dönüştürmektedir:

$$\zeta = \frac{4V\pi}{D} \cdot EM \quad (2.1)$$

Burada;  $\zeta$ , zeta potansiyeli (mV); D, dielektrik sabiti; V, süspansiyon sıvısının vizikozitesi (poise); ve EM, elektroforetik mobilitedir.

Ölçümler için 100 mL'sinde 0,30 g sepiyolit örneği içeren süspansiyon 24 saat karıştırılarak şartlandırıldı. Süspansiyon, iri taneciklerin dibe çökmesi için 1 dakika dinlendirildikten sonra ölçüm yapıldı. Hazırlanan süspansiyonlar ile 10 ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalamaları alınmıştır. pH'nın etkisinin incelendiği deneyler hariç tüm zeta potansiyeli ölçümleri süspansiyonun tabii pH'sında yapıldı. Süspansiyonun pH'sı seyreltik HCl ve NaOH çözeltisi ile ayarlandı. Tüm çözeltiler bidestile su kullanılarak hazırlandı [46].

### 2.4 Bakır Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon deneylerinde Cu<sup>+2</sup> çözeltileri (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) tuzu ile hazırlandı. İstenen konsantrasyondaki 50 mL sulu Cu<sup>+2</sup> çözeltisinin 0,25 g sepiyolit örneği ile farklı pH, iyon şiddeti ve sıcaklıklarda 24 saat 100 mL'lik polietilen kaplarda çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. Ön denemeler sepiyolit yüzeyinde Cu<sup>+2</sup>'nin adsorpsiyonunun 24 saatte dengeye eriştiğini gösterdi. Çalkalayıcı su banyosu ile sıcaklık sabit tutuldu. Deneylerde Cu<sup>+2</sup>'nin, 1,575x10<sup>-2</sup> mol/L'lik stok çözeltisi kullanıldı. Adsorpsiyon deneylerinde Cu<sup>+2</sup>'nin başlangıç konsantrasyonları 4,72x10<sup>-2</sup>

$4-3,94 \times 10^{-3}$  mol/L aralığında değiştirildi. Çözeltinin pH'sı kombine elektrod ile donatılmış bir Orion 920A pH-metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. Çözeltinin iyonik şiddeti NaCl ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce kalibre edildi. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözelti 3000 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi ve süzöntüdeki  $\text{Cu}^{+2}$  iyonların konsantrasyonu AAS (Unicam 929) ile belirlendi. Her seri deney için  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorplanmış miktarı adsorpsiyondan önce ve sonraki çözeltideki konsantrasyonlardan hesaplandı.  $\text{Cu}^{+2}$  içermeyen körler, deneylerin herbir serisi için kullanıldı. Sepiyolitın gram miktarı başına adsorplanmış  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin miktarı aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (2.2)$$

Burada  $q_e$ , dengede sepiyolit üzerinde adsorplanmış  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin miktarı (mol/g);  $C_0$  ve  $C_e$ , sırasıyla adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin miktarı (mol/L); V, çözeltinin hacmi (L) ve W, sepiyolit gram miktarıdır[11,18].

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Elektrokinetik Ölçümler

Sepiyolitın zeta potansiyeli, katı/sıvı oranının, elektrolit konsantrasyonunun, süspansiyon denge pH'sının ve elektrolit tür ve yükünün bir fonksiyonu olarak incelendi.

##### 3.1.1 Katı/Sıvı Oranının Etkisi

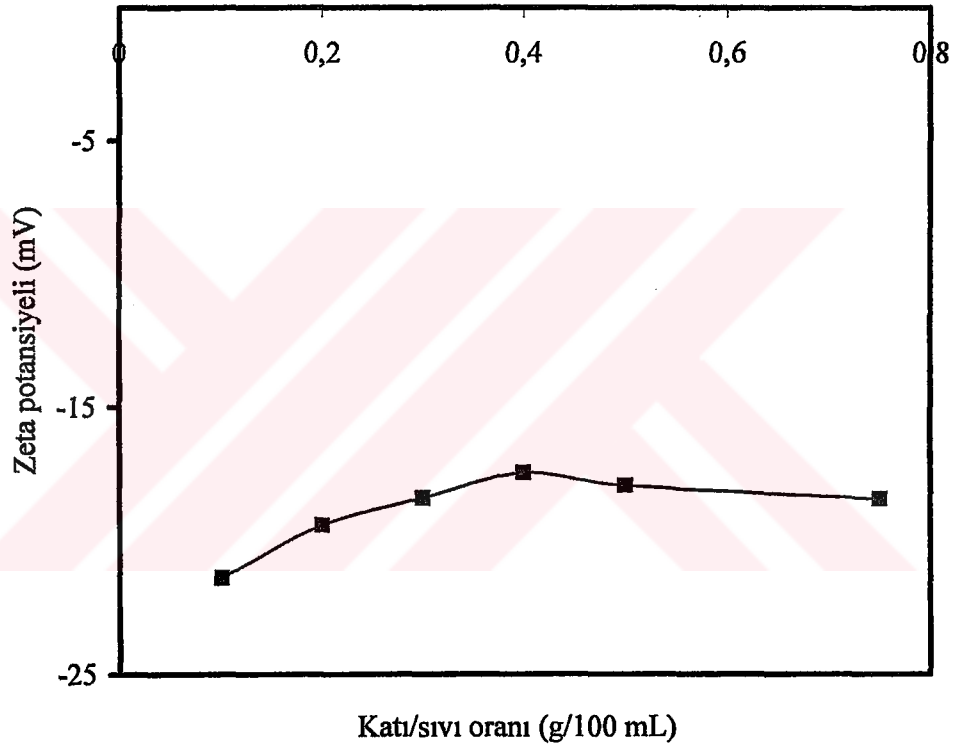
Sepiyolitın zeta potansiyeli üzerine katı konsantrasyonunun etkisi, saf su kullanılarak hazırlanan 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 ve 0,75 g/100 mL oranlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelleri ölçülmek suretiyle incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiş ve Şekil 3.1'de grafik edilmiştir. Sepiyolitın zeta potansiyelinin, katı konsantrasyonu ile önemli ölçüde değişmediği ve 0.30 g/100 mL oranından sonra yaklaşık olarak sabit kaldığı bulundu.

Çizelge 3.1 Katı/sıvı oranının zeta potansiyeline etkisine ait deneysel veriler

Katı/sıvı oranı (g/100 mL)	Zeta potansiyeli (mV)
0,10	-21,38
0,20	-19,42
0,30	-18,41
0,40	-17,46
0,50	-17,94
0,75	-18,45

### 3.1.2 Süspansiyon pH'sındaki Değişim

Asidik, bazik ve nötral ortamlardaki sepiyolit süspansiyonlarının pH'sının zamanla değişimi Orion marka 920A pH metre kullanılarak incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.2'de verilerek Şekil 3.2'de grafik edildi. Deneysel sonuçlar, zamanla sepiyolit süspansiyonlarının pH'sının değiştiğini ve 24 saat sonra sabit kaldığını göstermektedir.



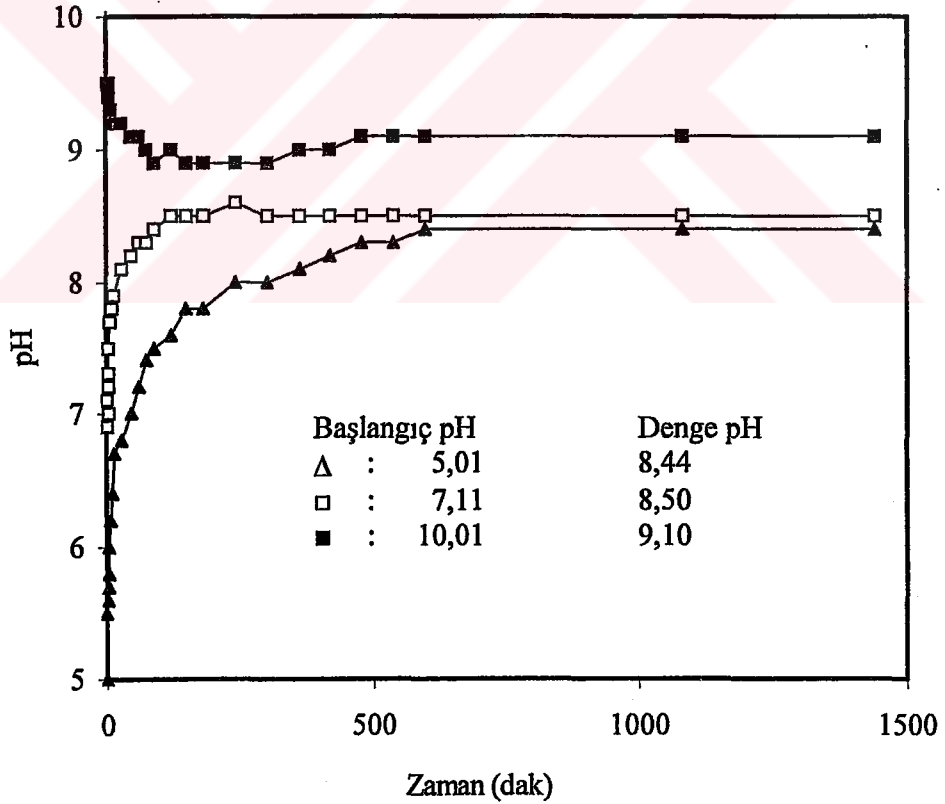
Şekil 3.1 Sepiyolit zeta potansiyelinin katı/sıvı oranı ile değişimi

### 3.1.3 KCl Konsantrasyonunun Etkisi

Sepiyolit zeta potansiyeline KCl konsantrasyonunun etkisi 25 °C'de pH'nın bir fonksiyonu olarak incelendi. Çizelge 3.3'de verilen sonuçlar 0,30 g/100 mL katı/sıvı oranında Şekil 3.3'de grafik edildi. Deneysel sonuçlardan artan elektrolit konsantrasyonunun zeta potansiyeli üzerinde belirgin bir değişme meydana getirmediği bulundu.

Çizelge 3.2 Sulu sepiyolit süspansiyonlarının pH'larının zamanla değişimine ait deneysel veriler

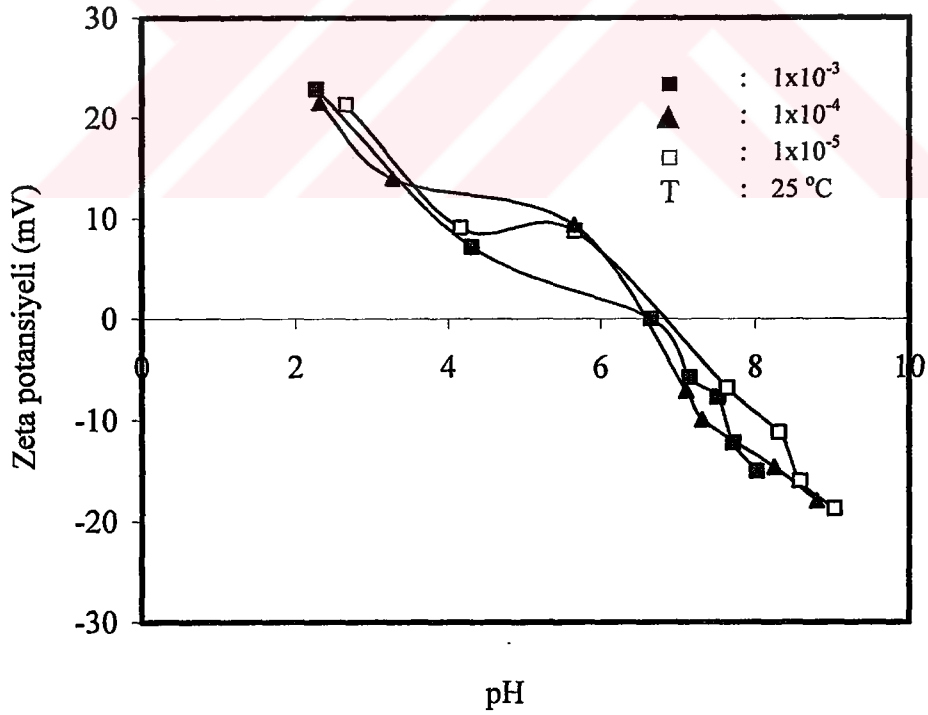
Zaman (dak)	Süspansiyonun pH'sı			Zaman (dak)	Süspansiyonun pH'sı		
0	5,0	7,1	10,1	90	7,5	8,4	8,9
1	5,5	6,9	9,5	120	7,6	8,5	9,0
2	5,6	7,0	9,5	150	7,8	8,5	8,9
3	5,7	7,2	9,5	180	7,8	8,5	8,9
4	5,8	7,3	9,4	240	8,0	8,6	8,9
5	6,0	7,5	9,4	300	8,0	8,5	8,9
7,5	6,2	7,7	9,3	360	8,1	8,5	9,0
10	6,4	7,8	9,2	420	8,2	8,5	9,0
15	6,7	7,9	9,2	480	8,3	8,5	9,1
30	6,8	8,1	9,2	540	8,3	8,5	9,1
45	7,0	8,2	9,1	600	8,4	8,5	9,1
60	7,2	8,3	9,1	1080	8,4	8,5	9,1
75	7,4	8,3	9,0	1440	8,4	8,5	9,1



Şekil 3.2 Sulu sepiyolit süspansiyonlarının pH'sının zamanla değişimi

Çizelge 3.3 Farklı KCl konsantrasyonlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler

Konsantrasyon (mol/L)	pH	Zeta potansiyeli (mV)	Konsantrasyon (mol/L)	pH	Zeta potansiyeli (mV)
0,00100	2,27	22,85	0,00010	2,27	22,85
	4,31	7,15		2,90	21,33
	6,66	0,00		6,77	9,09
	7,16	-5,81		7,02	8,75
	7,52	-7,76		7,61	4,61
	7,72	-12,29		8,04	-6,83
	8,02	-15,06		8,41	-11,23
	---	---		8,98	-16,03
	---	---		9,19	-18,77
0,00001	6,51	21,52			
	6,82	13,96			
	7,33	9,37			
	7,92	8,73			
	8,29	-7,13			
	8,31	-9,97			
	8,81	-14,68			
	9,35	-18,00			



Şekil 3.3 Farklı KCl konsantrasyonlarındaki sepiyolit örneklerinin zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi

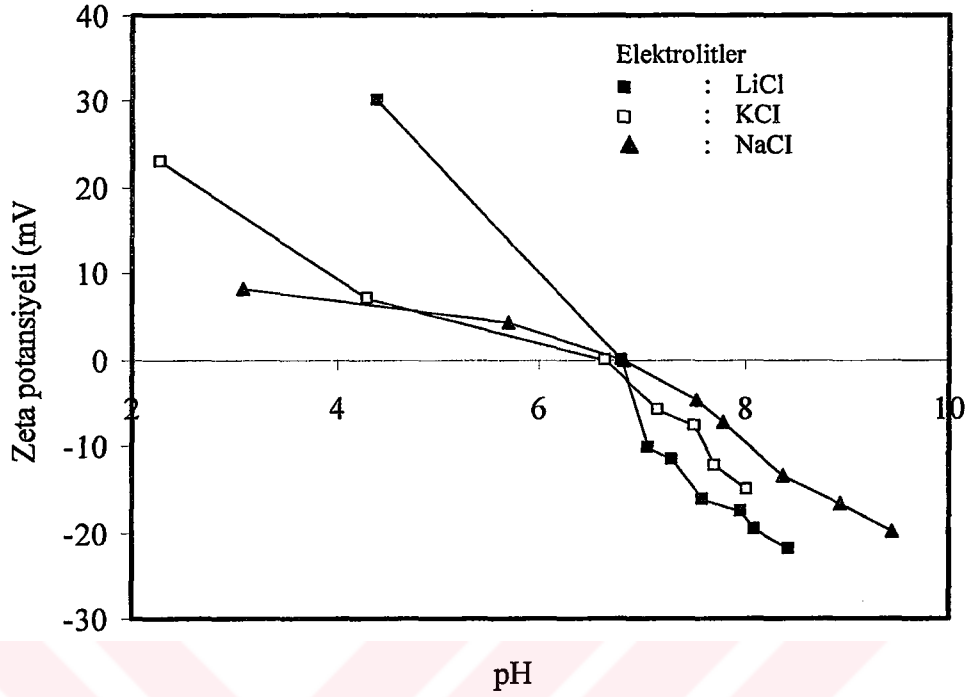
### 3.1.4 Elektrolit Türünün Etkisi

#### 3.1.4.1 Tek değerli Elektrolitlerin Etkisi

Sepiyolitin zeta potansiyeline  $1 \times 10^{-3}$  mol/L LiCl, NaCl ve KCl konsantrasyonunda tek değerli elektrolitlerin etkisi 25 °C ve çözeltinin tabii pH'sında incelendi. Deneysel veriler Çizelge 3.4'de verilerek Şekil 3.4'de grafik edildi. Şekilden görüldüğü gibi sepiyolit süspansiyonlarının izoelektrik noktalarında bir değişimin olmadığı bulundu.

Çizelge 3.4 Farklı tek değerli elektrolit ortamlarındaki sepiyolit örneklerinin zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler (başlangıç pH: 1,5-3,70 )

Elektrolitler	pH	Zeta potansiyeli (mV)	Elektrolitler	pH	Zeta potansiyeli (mV)
LiCl	4,40	30,01	NaCl	3,09	8,28
	6,81	0,00		5,77	4,24
	7,07	-10,29		6,65	0,00
	7,30	-11,61		7,54	-4,56
	7,59	-16,29		7,79	-7,18
	7,98	-17,53		8,39	-13,52
	8,11	-19,59		8,93	-16,59
	8,44	-21,92		9,44	-19,96
KCl	2,27	22,85			
	4,31	7,15			
	6,66	0,00			
	7,16	-5,81			
	7,52	-7,76			
	7,72	-12,29			
	8,02	-15,06			



Şekil 3.4 Farklı tek değerli elektrolit ortamlarındaki sepiyolit örneklerinin zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi

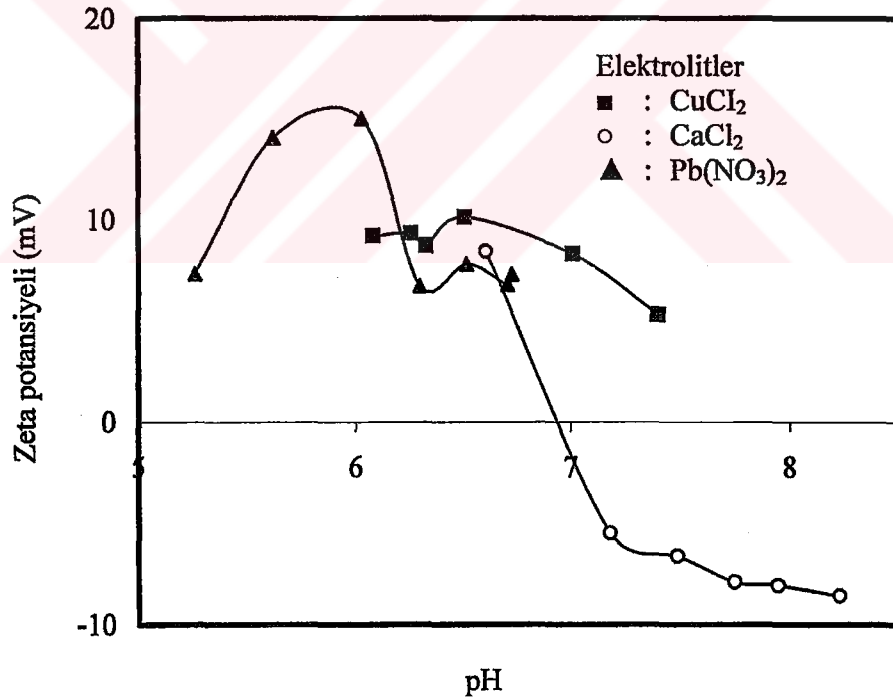
### 3.1.4.2 İki değerli Elektrolitlerin Etkisi

$1 \times 10^{-3}$  mol/L konsantrasyonundaki  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{CaCl}_2$  çözeltileri içerisindeki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile değişimi  $30^\circ\text{C}$ 'de incelendi. Çizelge 3.5'de deneysel verilerle Şekil 3.5'de grafik edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi süspansiyonların zeta potansiyellerinin denge pH'sına bağlı olarak farklı davranış sergiledikleri bulunmuştur.



Çizelge 3.5 Farklı iki değerli elektrolit ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonunun zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler

Elektrolitler	pH	Zeta potansiyeli (mV)	Elektrolitler	pH	Zeta potansiyeli (mV)
CaCl <sub>2</sub>	6,61	8,46	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,26	7,33
	6,87	0,00		5,62	14,07
	7,49	-6,62		6,03	15,02
	7,75	-7,90		6,30	6,72
	7,95	-8,06		6,52	7,83
	8,23	-8,58		6,71	6,80
	---	---		6,73	7,31
CuCl <sub>2</sub>	6,08	10,151			
	6,26	10,200			
	6,33	9,218			
	6,60	12,240			
	7,01	8,329			
	7,41	5,309			



Şekil 3.5 Farklı iki değerli elektrolit ortamlarındaki sepiyolit örneklerinin zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi

### 3.1.4.3 Üç değerli Elektrolitlerin Etkisi

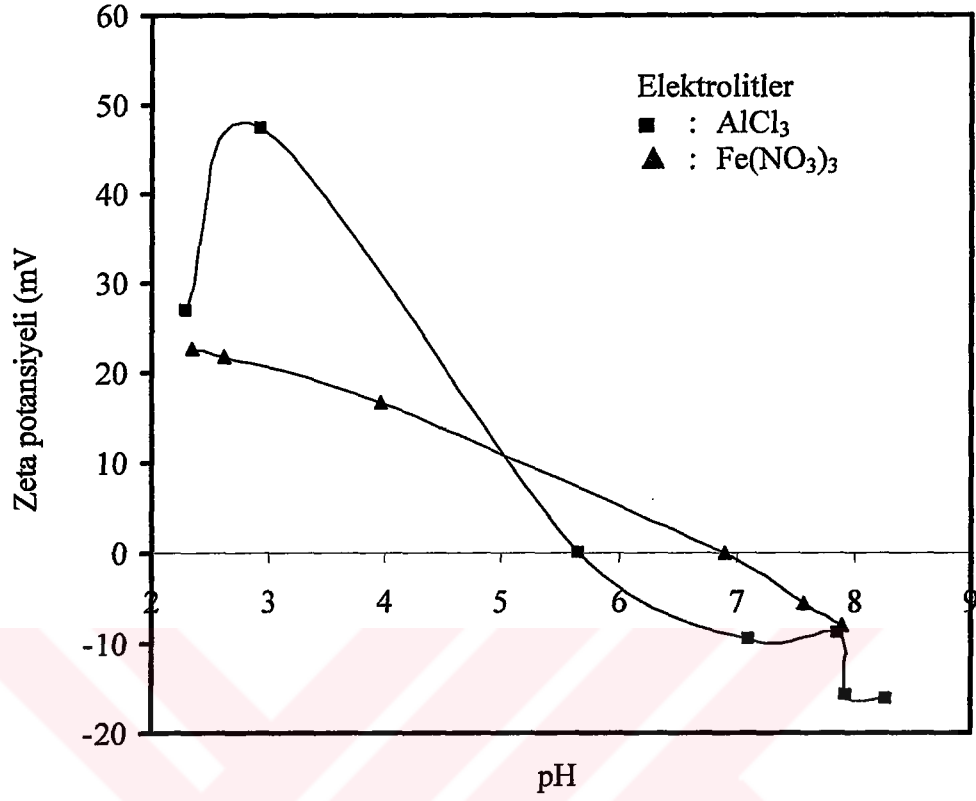
$1 \times 10^{-4}$  mol/L  $\text{AlCl}_3$  ve  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  konsantrasyonlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi  $25^\circ\text{C}$ 'de incelendi ve deneysel veriler Çizelge 3.6'da verilerek Şekil 3.6'da grafik edildi. Elektrolitlerin elektrokinetik davranışlarının izoelektrik noktalarının birbirlerinden farklı olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3.6  $\text{AlCl}_3$  ve  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler

Elektrolit	pH	Zeta potansiyeli (mV)	Elektrolit	pH	Zeta potansiyeli (mV)
$\text{AlCl}_3$	2,29	26,86	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	2,34	22,71
	2,93	47,34		2,62	21,83
	5,66	0,00		3,96	16,75
	7,11	-9,48		6,90	0,00
	7,87	-8,78		7,58	-5,64
	7,93	-15,85		7,90	-7,92
	8,28	-16,13		---	---

### 3.1.4.4 Elektrolit Değerliğinin Etkisi

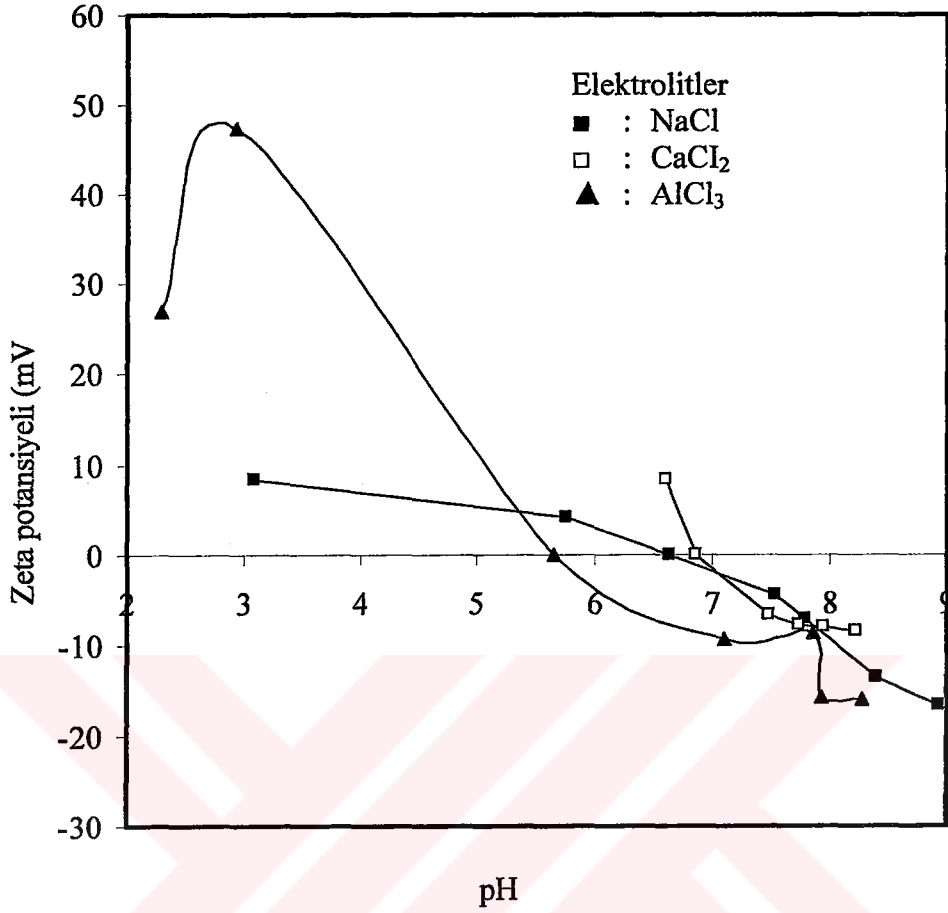
$1 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{NaCl}$  ve  $\text{CuCl}_2$ , ve  $1 \times 10^{-4}$  mol/L  $\text{AlCl}_3$  ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi  $25^\circ\text{C}$ 'de incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.7'de verilerek Şekil 3.7'de grafik edildi. Şekilden görüldüğü gibi artan elektrolit yükü ile sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile önemli bir şekilde değiştiği bulundu.



Şekil 3.6 AlCl<sub>3</sub> ve Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi

Çizelge 3.7 NaCl, AlCl<sub>3</sub> ve CaCl<sub>2</sub> ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimine ait deneysel veriler

Elektrolitler	pH	Zeta potansiyeli (mV)	Elektrolitler	pH	Zeta potansiyeli (mV)
NaCl	3,09	8,28	CaCl <sub>2</sub>	6,61	8,46
	5,77	4,24		6,87	0,00
	6,65	0,00		7,49	-6,62
	7,54	-4,56		7,75	-7,90
	7,79	-7,18		7,95	-8,06
	8,39	-13,52		8,23	-8,58
	8,93	-16,59		-----	-----
	9,44	-19,96		-----	-----
AlCl <sub>3</sub>	2,29	26,86			
	2,93	47,34			
	5,66	0,00			
	7,11	-9,48			
	7,87	-8,78			
	7,93	-15,85			
	8,28	-16,13			
2,29	26,86				



Şekil 3.7 NaCl, CaCl<sub>2</sub> ve AlCl<sub>3</sub> ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimi

### 3.2 Cu<sup>+2</sup>'nin Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu

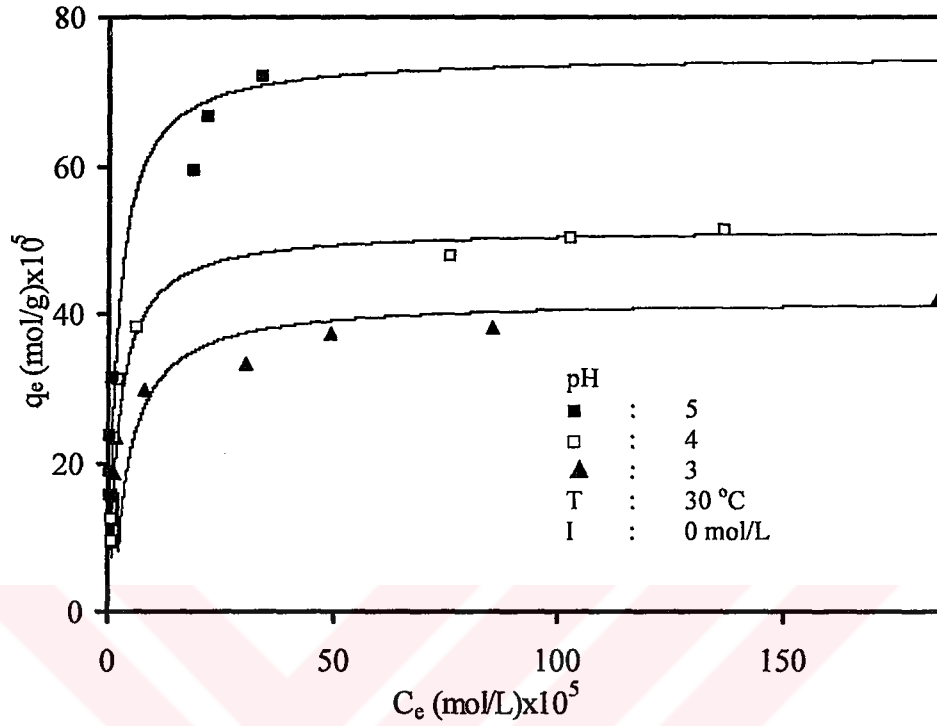
Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine Cu<sup>+2</sup>'nin adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti ve sıcaklığın etkileri incelendi ve aşağıdaki deneysel veriler bulundu.

#### 3.2.1 pH'nın Etkisi

Sepiyolit yüzeyine sulu çözeltilerden Cu<sup>+2</sup>'nin adsorpsiyonu 30 °C ve pH 3-5 aralığında değişen çeşitli başlangıç bakır konsantrasyonlarında incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.8'de verilerek Şekil 3.8'de grafik edildi. Şekil 3.8'den görüldüğü gibi çözeltilerin artan başlangıç pH değerleri ile sepiyolit yüzeyinde Cu<sup>+2</sup>'nin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Çizelge 3.8 Sepiyolit yüzeyinde bakır adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler (I: 0 mol/L, T: 30 °C)

$C_o$ (mol/L) $\times 10^4$	pH	$C_e$ (mol/L) $\times 10^5$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^5$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^1$
4,72	3	0,729	9,294	0,078
6,29		0,927	12,390	0,075
7,87		1,025	15,542	0,066
9,43		1,321	18,599	0,071
11,80		1,716	23,278	0,074
15,70		8,223	29,851	0,275
19,70		30,309	33,308	0,909
23,60		49,043	37,435	1,310
27,60		85,229	38,054	2,239
39,4		184,322	41,875	4,401
4,72	4	0,738	9,292	0,794
6,29		0,830	12,409	0,669
7,87		0,922	15,563	0,593
9,43		0,553	18,753	0,295
11,80		1,292	23,363	0,553
15,70		2,399	31,016	0,774
19,70		6,461	38,077	1,697
31,50		76,155	47,748	15,949
35,40		102,741	50,311	20,420
39,40		136,804	51,379	26,626
7,87	5	0,237	15,700	1,507
9,43		0,335	18,796	1,783
11,80		0,631	23,495	2,327
35,40		22,027	66,454	33,146
39,40		34,056	71,928	47,347



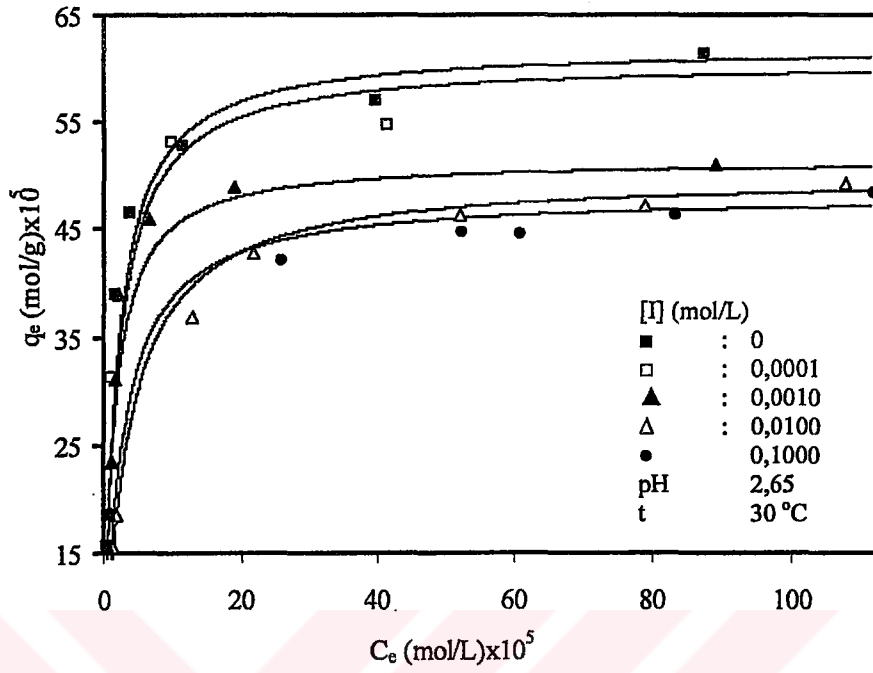
Şekil 3.8 Sepiyolit yüzeyine  $Cu^{+2}$ 'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

### 3.2.2 İyon Şiddetinin Etkisi

Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine  $Cu^{+2}$ 'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi  $30\ ^\circ C$  ve çözeltinin tabii pH'sında incelendi. Deneylede KCl'nin konsantrasyonu  $0$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-1}$  mol/L olarak alındı. Çizelge 3.9, sepiyolit yüzeyinde sulu çözeltilerden  $Cu^{+2}$ 'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisine ait deneysel verileri göstermektedir. Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile sepiyolit yüzeyinde  $Cu^{+2}$ 'nin adsorpsiyonunun azaldığı bulundu.

Çizelge 3.9 Sepiyolit yüzeyinde bakır adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (pH:2,65-3,20 , t: 30 °C)

$C_o$ (mol/L) $\times 10^4$	[I] (mol/L)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^5$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^5$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^1$
19,7	---	1,702	39,019	0,043
23,6		3,907	46,458	0,084
27,6		11,493	52,801	0,217
31,5		39,543	57,000	0,718
35,4		60,624	58,735	1,209
39,4		87,422	61,256	1,427
6,29		0,1000	0,402	12,495
7,87	0,665		15,615	0,042
9,43	1,015		18,661	0,054
2,36	25,772		42,089	0,612
27,6	52,279		44,644	1,171
28,3	60,852		44,509	1,367
31,5	83,422		46,295	1,801
35,4	111,941		48,471	2,309
4,72	0,0100	0,752	9,289	0,080
6,29		1,015	12,373	0,082
7,87		1,364	15,475	0,088
9,43		1,889	18,486	0,102
11,8		1,452	23,331	0,062
19,7		12,825	36,805	0,348
23,6		21,835	42,877	0,509
28,3		52,016	46,276	1,124
31,5		78,961	47,188	1,673
35,4		107,829	49,294	2,187
4,72		0,0010	0,514	9,337
6,29	0,597		12,456	0,048
7,87	0,680		15,611	0,043
9,43	0,846		18,695	0,045
11,8	1,178		23,386	0,050
15,7	1,758		31,144	0,056
19,7	2,090		38,952	0,053
23,6	6,569		45,930	0,143
27,6	26,644		49,771	0,535
28,3	18,938		52,892	0,358
31,5	60,116		50,957	1,179
39,4	89,025		60,935	1,461
4,72	0,00010		0,382	9,364
6,29		0,471	12,481	0,378
7,87		0,649	15,618	0,416
15,7		1,004	31,295	0,321
23,6		6,073	46,029	1,310
27,6		9,808	53,139	1,846
31,5		41,104	54,759	7,506



Şekil 3.9 Sepiyolit yüzeyine  $Cu^{+2}$  nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

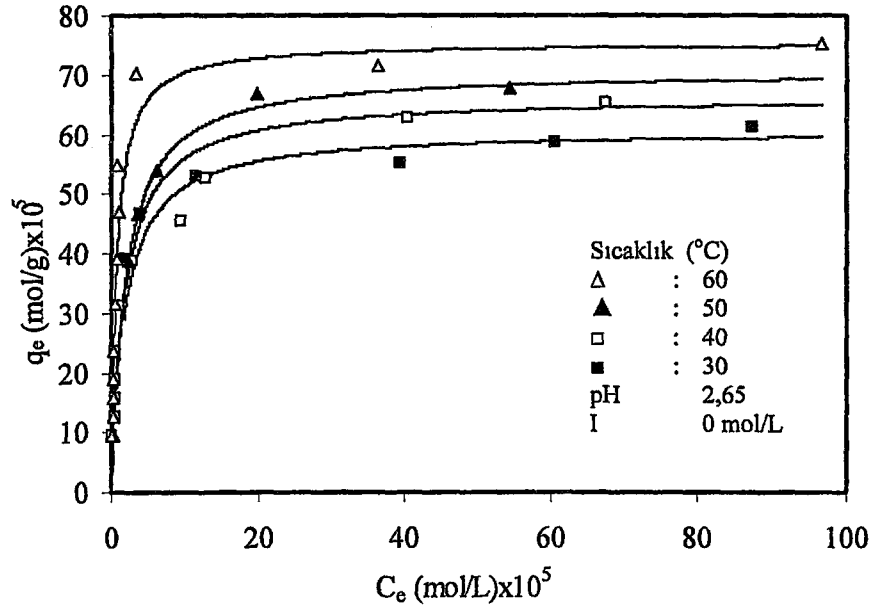
### 3.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Sepiyolit yüzeyine sulu çözeltilerden  $Cu^{+2}$  nin adsorpsiyonu çözeltinin doğal pH'sında ve 30, 40, 50 ve 60  $^{\circ}C$ 'de incelendi. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.10'da verilerek Şekil 3.10'da grafik edildi. Sıcaklığın artması ile sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine  $Cu^{+2}$  nin adsorpsiyonunun arttığı bulundu.



Çizelge 3.10 Sepiyolit yüzeyinde bakır adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait deneysel veriler (pH:2,65-3,20 , I: 0 mol/L)

$C_o$ (mol/L) $\times 10^4$	t ( $^{\circ}$ C)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^5$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^5$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^1$
19,7	30	1,702	39,019	0,043
23,6		3,907	46,458	0,084
27,6		11,493	52,801	0,217
31,5		39,543	57,000	0,718
35,4		60,624	58,735	1,209
39,4		87,422	61,256	1,427
4,72	40	0,042	9,431	0,045
6,29		0,463	12,483	0,371
7,87		0,463	15,652	0,296
9,43		0,569	18,754	0,303
11,8		0,569	23,502	0,242
15,7		0,989	31,292	0,316
19,7		2,779	38,810	0,716
23,6		9,623	45,327	2,123
27,6		12,781	52,543	2,433
35,4		40,577	62,741	6,467
39,4		67,729	65,234	10,351
4,72	50	0,379	9,364	0,405
6,29		0,379	12,501	0,303
19,7		2,409	38,892	0,620
23,6		3,492	46,544	0,750
27,6		6,199	53,864	1,150
35,4		19,870	66,489	2,970
39,4		54,386	67,863	8,010
4,72	60	0,110	9,418	0,117
6,29		0,201	12,536	0,161
7,87		0,202	18,824	0,128
9,43		0,293	23,563	0,107
11,8		0,568	31,382	0,124
15,7		0,843	39,201	0,181
19,7		0,935	47,057	0,215
23,6		0,752	54,950	0,199
27,6		3,227	70,214	0,137
35,4		36,329	71,474	0,459
39,4		96,570	75,186	5,083



Şekil 3.10 Sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1 Elektrokinetik Özellikler

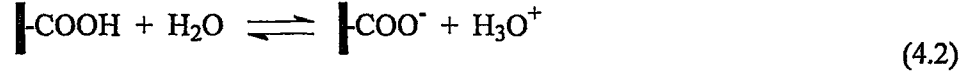
Çeşitli elektrolit ortamlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile değişimini tartışmadan önce oksit yüzeylerindeki yüzey yüklerinin kaynağını tartışmak faydalı olacaktır.

#### 4.1.1 Yüzey Yükünün Kaynağı

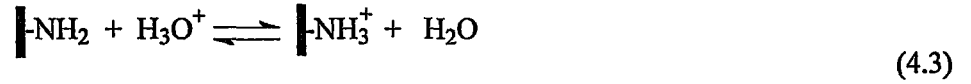
Ara yüzeyde yük ayırımına yol açan ve çift tabaka oluşumu ile sonuçlanan birkaç tür proses vardır[47,48]. Elektrokinetik özellikler oksit yüzeylerindeki uç gruplar tarafından önemli bir şekilde etkilenir. Aktif hidroksil grupları bu düzlemler üzerinde bulunur. Bir elektrolit çözeltisi içerisine kolloidal bir tanecik atıldığında tanecik yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir yüzey elektrik yükü kazanır. Yüzey yükünün oluşumundan sorumlu olan üç mekanizma vardır. Bunlar;

1. İyon adsorpsiyonu,
2. Oksit yüzeyinin iyonlaşması ve,
3. Kristal yapıdaki izomorfik yer değiştirmelerdir.

Sulu çözeltinin pH'sının değişmesi, elektrostatik kuvvetlerle kontrol edilen iyon değişim mekanizmasını etkiler. Elektriksel olarak yüklü bir tanecik zıt yüklü iyonları kendine doğru çekerken aynı yüklü iyonları iter[49]. Katı yüzeylerinin yük kazanması çoğu zaman proton alma veya salıvermeyi içeren Brönsted asit/baz türü bir proses olan kimyasal iyonlaşmanın bir sonucu olarak meydana gelir. Fonksiyonel gruplar çoğu zaman polimer, silika veya oksit yüzeylerindeki  $-OH$ ,  $-COOH$ , yada  $-NH_2$  gruplarına bağlanırlar. Yüzeydeki  $-OH$ ,  $-COOH$ , yada  $-NH_2$  grupları için iyonlaşma prosesleri aşağıdaki gibi yazılabilir[47,48]:



ve



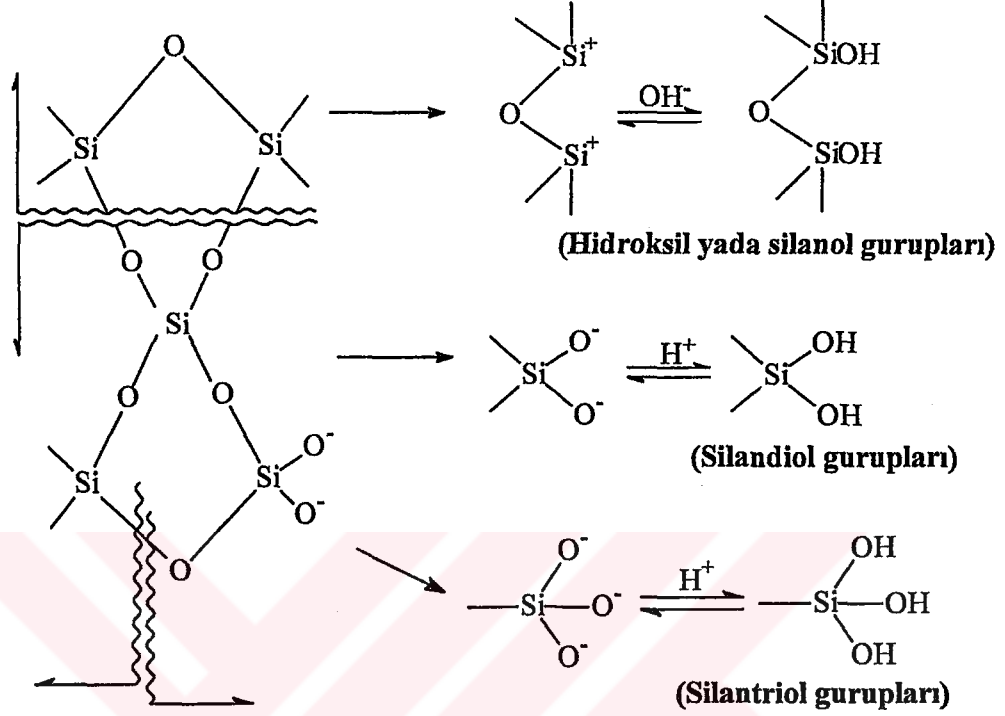
Ayrıca katı fazın iyonlarının elektrolit çözeltisindeki iyonlarla izomorfik yer değiştirmesi de katı yüzeyinin belirli işaret ve değerinde elektrik yük kazanmasına neden olur.

Adsorbentin yüzey hidroksil grupları, adsorpsiyon prosesinde çok önemli rol oynar. Yüzeydeki silisyum atomları, oksijenle tetrahedral koordinasyonlarını koruma eğilimindedirler. Silisyum atomları oda sıcaklığında koordinasyonlarını, silanol grupları oluşturmak üzere tek değerli hidroksil gruplarına tutunmak suretiyle tamamlarlar. Teorik olarak, bir silisyum atomunun iki yada üç hidroksil grubuna bağlandığı ve silandiol ve silantriol gruplarının oluştuğu bir model düşünmek mümkündür. Ancak silantriol gruplarının silisyum yüzeyinde bulunmalarının imkansız olduğu belirtilmektedir. Silanol gruplarının tipleri Şekil 4.1'de verilmektedir[11,46,50,51].

#### 4.1.2 Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Zeta potansiyelinin çözeltideki katı konsantrasyonu ile değişmesi, çözeltideki katı konsantrasyonunun yüzey yükünün oluşumunu yöneten önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Bu, katı-sıvı ara yüzeyinde oluşmuş iyonik türlerin artan katı konsantrasyonu ile arttığı ve yetersiz katı konsantrasyonunun kullanılmasının zeta potansiyeli ölçümlerinin yorumlanmasında hatalara yol açabileceği anlamına gelir. Sepiyolit'in zeta potansiyelinin katı konsantrasyonu ile değişimi Şekil 3.1'de verilmektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi sepiyolit'in zeta potansiyeli üzerine katı

konsantrasyonunun önemli bir etkiye sahip olmadığı söylenebilir. Bu nedenle zeta potansiyeli ölçümlerinde katı-sıvı oranı 3 g/L'de sabit tutuldu[48].



Şekil 4.1. Oksit yüzeyinde yüzey yükünün oluşumunu gösteren reaksiyonlar

### 3.1.3 Sepiyolit pH Profili

Sulu sepiyolit süspansiyonlarının pH'sının zamanla değişimi sepiyolit yüzey hidroksil gruplarının karakterizasyonu için çok önemlidir. Zamanın bir fonksiyonu olarak % 0,3'lük sepiyolit süspansiyonlarının pH profili asidik, bazik ve nötral pH ortamları için Şekil 3.2'de verilmektedir. Sepiyolit, pH'sı 5 olan distile suya ilave edildiğinde süspansiyonun pH'sının yükseldiği ve 24 saat sonra 8,41'de sabit kaldığı gözlemlendi. Başlangıçta pH'daki hızlı yükselmenin nedeni, negatif yüklü sepiyolit yüzeyinde elektronötralliyeti sağlamak için sudaki H<sup>+</sup> iyonlarının hızlı adsorpsiyonuna bağlanabilir. Buna ilaveten çözeltideki H<sup>+</sup> iyonları, süspansiyondaki H<sup>+</sup> iyonlarının tükenmesine yol açan kristal yapıdaki bazı katyonlarla yer değiştirebilir. Çözeltinin başlangıç pH'sı, 10'a ayarlandığında, sepiyolit ilavesinden sonra süspansiyonun pH'sı 24 saat sonra 9,05'e düşmüştür. Süspansiyonun pH'sındaki azalma, sepiyolit yüzeyindeki pozitif noktalarda sudaki OH<sup>-</sup> iyonlarının

adsorpsiyonuna atfedilebilir. Son olarak sepiyolit pH'sı, 7,13 olan distile suya ilave edildiğinde süspansiyonun pH'sı 24 saat sonra 8, 55'de sabit kalmaktadır.

#### 4.1.4 İnorganik Tuzların Zeta Potansiyeline Etkisi

##### 4.1.4.1 Tuz Konsantrasyonunun Etkisi

$1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  ve  $1 \times 10^{-3}$  mol/L KCl konsantrasyonlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının denge pH'sının zeta potansiyeli ile değişimi Şekil 3.3'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi sepiyolit süspansiyonlarının artan denge pH'sı ile zeta potansiyelinin değeri azalmakta ve yaklaşık pH 6,6 ile 6,7 aralığında bir izoelektrik nokta sergilemektedir. İzoelektrik nokta, taneciklerin sıfır zeta potansiyeline sahip oldukları pH olarak tanımlanabilir. Bir oksidin izoelektrik noktası  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının adsorpsiyonu, çözünmemiş kristal iyonlarının dağılımı gibi oksit-su arayüzeyindeki tüm etkileşimlerin toplamını gösterir. Aynı zamanda izoelektrik nokta yüzeyde herhangi bir yükün olmadığı ve toplam pozitif yükün toplam negatif yüke eşit olduğu anlamına da gelir[52]. Oksit yüzeylerinin heterojenitesi, bazı safsızlıklar ve liçing gibi farklı ön işlemler izoelektrik noktada ve zeta potansiyelinde önemli değişimlere neden olabilir[53,54]. Süspansiyonun denge pH'sı daha fazla artırıldığında zeta potansiyelinin değeri pozitiften negatife dönüşmektedir. Yine şekilden görüldüğü gibi artan elektrolit konsantrasyonu ile sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinde belirgin bir değişimin meydana gelmediği söylenebilir. Bu durumda KCl sadece artan elektrolit konsantrasyonu ile elektriksel çift tabakanın kalınlığını etkileyecektir. Yine üç tuz konsantrasyonu için izoelektrik noktanın değerinde belirgin bir değişimin olmaması bu elektrolitin bir indifferent elektrolit olduğunu göstermektedir[55]. Elektrolit konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun negatif yüklü koloidal taneciği nötralize edeceği anlamına gelir. Artan elektrolit konsantrasyonu ile dengeleyici (counter) iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey yakınında bulunurlar ve sonuç olarak daha ince bir elektriksel çift tabaka elde edilir. Elektrolit konsantrasyonundaki azalma pozitif iyonların sayısında azalmaya neden olur ve bu durumda daha geniş bir elektriksel çift tabaka elde edilir. Sonuç olarak elektrolit konsantrasyonundaki artma yüzey potansiyelinde artışa neden olur.

Elde edilmiş sonuçlar Debye–Hückel yaklaşımı ile de açıklanabilir. Debye–Hückel yaklaşımına göre elektriksel çift tabakanın kalınlığı aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir[56]:

$$\kappa = \left( \frac{2000 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot I}{\varepsilon_0 \varepsilon k T} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

Burada  $\varepsilon_0$ , boşluğun geçirgenliği;  $\varepsilon$ , ortamın geçirgenliği;  $e$  elektronik yük;  $k$ , Boltzmann sabiti;  $N_A$ , Avagadro sabiti;  $T$ , sıcaklık; ve  $I$ , iyon şiddetidir. Mol/L olarak çözeltinin iyon şiddeti aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 \quad (4.5)$$

Burada  $c_i$ ,  $i$  iyonik türünün konsantrasyonu ve  $z_i$ ,  $i$  iyonik türünün değerliğidir. Tanecik yüzeyindeki iyonik atmosferin kalınlığı sulu ortamın iyonik şiddetine bağlıdır. Debye parametresinin tersi ( $1/\kappa$ ), elektriksel çift tabaka kalınlığının bir ölçüsü olarak alınır. (4.4) eşitliğine göre tek değerli bir elektrolit için artan iyon şiddeti ile elektriksel çift tabakanın kalınlığının azalacağı söylenebilir.

Oksit/sulu faz ara yüzeyindeki elektriksel yük, yüzey hidroksil gruplarının proton alması/proton vermesi şeklinde söylenebilir [57].



ve izoelektrik noktada

$$[-\text{SOH}_2^+] = [-\text{SO}^-] \quad (4.8)$$

İzoelektrik noktanın oluşması katının yüzey yükünden esas olarak izoelektrik noktanın altında (4.6) reaksiyonun ve izoelektrik noktanın üzerinde (4.7) reaksiyonunun sorumlu olduğunu göstermektedir. Düşük pH değerlerinde sepiyolit süspansiyonları pozitif yüklü iken yüksek pH değerlerinde sepiyolit süspansiyonları negatif yüklüdür. Şekil 3.3, sepiyolit izoelektrik noktasının pH 6,6'da olduğunu göstermektedir. Yaklaşık pH 6,6 civarında zeta potansiyelinin değeri 0 mV'dur. Bu pH değerinde, (4.8) reaksiyonu geçerli olacaktır. Çoğu silikatlar yada kil mineralleri pH 2-4 aralığında izoelektrik noktaya sahip olmalarına rağmen, sepiyolit yüzeyinin nötral karakterini koruduğu söylenebilir.

#### 4.1.4.2 Tek değerli Elektrolitlerin Etkisi

Şekil 3.4,  $1 \times 10^{-3}$  mol/L LiCl, NaCl ve KCl tuzlarının varlığında sepiyolit zeta potansiyelinin süspansiyonun denge pH'sı ile değişimini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi pH 2-10 aralığında çeşitli tek değerli elektrolit çözeltileri içerisindeki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile değişimi benzer davranışlar sergilemektedir. Sepiyolit süspansiyonları düşük denge pH'larında pozitif ve yüksek denge pH'larında negatif zeta potansiyellerine sahiptirler. Yine şekilden görüldüğü gibi tuz örnekleri için sepiyolit süspansiyonları yaklaşık pH 6,6-6,8 aralığında izoelektrik pH sergilemektedir. İzoelektrik noktadaki küçük değişimler, kullanılmış elektrolitlerin saflığına ve sepiyolit elektrokinetik ölçümlerden önce geçirmiş olduğu evrelere atfedilebilir[53]. Ayrıca Şekil 3.4'den görüldüğü gibi, sabit konsantrasyondaki tek değerli çeşitli elektrolit süspansiyonlarının artan iyon yarıçapı ile zeta potansiyelinin azaldığı görülmektedir. İyon yarıçapının küçülmesi oksit yüzeyine daha fazla iyonların yaklaşmasına neden olacak ve sonuçta zeta potansiyelinin değeri artacaktır. İyon yarıçaplarına bağlı olarak LiCl çözeltisi içerisindeki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelinin, NaCl ve KCl çözeltileri içerisindeki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinden daha büyük olduğu söylenebilir.



#### 4.1.4.3 İki değerli Elektrolitlerin Etkisi

Şekil 3.5,  $1 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  ve  $\text{CuCl}_2$  çözeltileri içerisindeki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile değişimini göstermektedir. Çeşitli iki değerli elektrolit ortamlarında sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin denge pH'sı ile değişimi, elektrolit türlerine bağlı olarak farklılıklar sergilemektedir.  $\text{CuCl}_2$  durumunda pH 6-7,5 aralığında sepiyolit süspansiyonları pozitif zeta potansiyeli sergilemekte ve herhangi bir izoelektrik noktaya sahip değildir. Artan denge pH'sı ile sepiyolit yüzeyinde zeta potansiyelinin pozitif değerlere sahip olması ve izoelektrik noktanın gözlenmemesi, sepiyolit ile  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları arasında güçlü bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.  $\text{CaCl}_2$  durumunda sepiyolit süspansiyonu pH 6,9 civarında bir izoelektrik noktaya sahiptir. Bu noktanın altında sepiyolit süspansiyonları pozitif ve üzerinde negatif zeta potansiyeline sahiptir.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  durumunda ise sepiyolit süspansiyonları pH 5,2-6,7 aralığında  $\text{CuCl}_2$ 'nin davranışına benzer özellik sergilemektedir. İncelenen pH aralığında sepiyolit süspansiyonları pozitif zeta potansiyeli değerine sahiptir ve izoelektrik nokta gözlenmemektedir.

#### 4.1.4.4 Üç değerli Elektrolitlerin Etkisi

Şekil 3.6,  $\text{AlCl}_3$  ve  $\text{FeCl}_3$  gibi üçdeğerli katyonların varlığında sepiyolit zeta potansiyelinin denge pH'sı ile değişimini göstermektedir.  $\text{AlCl}_3$  ve  $\text{FeCl}_3$ 'ün ilavesi sepiyolit zeta potansiyelini önemli bir şekilde etkilemektedir.  $\text{AlCl}_3$  ve  $\text{FeCl}_3$  elektrolitleri için sepiyolit süspansiyonlarının sırası ile pH 5,6 ve 6,8 civarında izoelektrik pH sergiledikleri bulunmuştur. Bu pH'ların altında sepiyolit süspansiyonlarının pozitif ve üzerinde ise negatif zeta potansiyeline sahip oldukları söylenebilir.  $\text{AlCl}_3$  için sepiyolit izoelektrik noktasında önemli bir değişimin meydana geldiği görülmektedir. Bu durumda  $\text{AlCl}_3$ 'ün elektriksel çift tabakayı sıkıştırdığı ve Stern tabakasının iç Helmholtz düzleminde spesifik olarak adsorplandığı söylenebilir. Spesifik adsorpsiyon iyonların adsorbent yüzeyine elektrostatik kuvvetlere ilaveten kimyasal kuvvetlerle de tutunduğu anlamına gelir[55].

#### 4.1.4.5 Elektrolit Değerliğinin Etkisi

$1 \times 10^{-3}$  mol/L NaCl ve  $\text{CaCl}_2$ , ve  $1 \times 10^{-4}$  mol/L  $\text{AlCl}_3$  gibi çeşitli elektrolitlerin varlığında zeta potansiyelinin denge pH'sı ile değişimi Şekil 3.7'de verilmektedir. İncelenmiş pH aralıklarında çeşitli elektrolitler içerisindeki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyelerinin denge pH'sı ile değişimlerinde önemli farklılıkların olduğu bulunmuştur. Şekil 3.7'den görüldüğü gibi NaCl elektroliti için sepiyolitın yaklaşık pH 6,6 civarında bir izoelektrik noktaya sahip olduğu söylenebilir. Bu pH'nın altında sepiyolit yüzeyi pozitif ve üzerinde negatif zeta potansiyeli değerlerine sahiptir.  $\text{CaCl}_2$  elektroliti için sepiyolit süspansiyonları pH 6,8 civarında izoelektrik noktaya sahiptir.  $\text{AlCl}_3$  durumunda ise sepiyolit süspansiyonları pH 2,2-8,2 aralığında NaCl elektrolitinin davranışına benzer bir davranış sergilemektedir ancak  $\text{AlCl}_3$  durumunda izoelektrik nokta yaklaşık pH 5,6'da gözlenmektedir. NaCl elektroliti ile karşılaştırıldığında sepiyolit süspansiyonunun izoelektrik noktasında önemli bir değişme bulunmuştur. Bu  $\text{AlCl}_3$  elektrolitinin sepiyolit yüzeyine spesifik olarak adsorplandığını gösterir. Çünkü spesifik olarak adsorplanmış iyonlar oksit örneklerinin izoelektrik noktalarında değişmeye neden olurlar[55]. Sonuç olarak elektriksel çift tabaka sıkıştığından dolayı daha ince bir elektriksel çift tabaka elde edilir. Sabit elektrolit konsantrasyonunda iyon değerliğinin artması ile elektriksel çift tabakadaki sıkışma (4.4) eşitliğine göre de açıklanabilir. Sabit elektrolit konsantrasyonunda iyon değerliğinin artması ile  $(1/\kappa)$  değeri azalacaktır. Bu durumda elektriksel çift tabakanın kalınlığının artan elektrolit değerliği ile azalacağı söylenebilir.

#### 4. 2 Adsorpsiyon

Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine bakır iyonlarının adsorpsiyonuna, çözelti pH'sının, iyon şiddetinin ve sıcaklığın etkileri incelenmektedir.

#### 4.2.1 pH'nın Etkisi

Oksit-su ara yüzeylerinde  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorpsiyonunu kontrol eden önemli parametrelerden birisi ortamın pH'sıdır[58]. Sulu çözelti ile temas halinde olan oksit yüzeyleri hidroksil gruplarına sahiptirler ve bu hidroksil gruplarının iyonlaşması ile oksit yüzeyleri sulu ortamdaki dengeleyici (counter) iyonları adsorplayabilirler[59]. Bu nedenle oksit yüzeylerindeki bu hidroksil grupları adsorpsiyonu kontrol etmede çok önemlidirler. Sepiyolit yüzeyindeki  $\text{Cu}^{+2}$  adsorpsiyonunun miktarı, yüzeydeki hidroksil gruplarının sayısına bağlıdır ve bu hidroksil gruplarının konsantrasyonu da pH ile kontrol edilir[60]. Sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorplanmış miktarı ile pH arasındaki ilişkiyi incelemek için deneyler  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de pH 3-5 aralığında gerçekleştirildi.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonların adsorpsiyonunda hızlı bir artış çoğu zaman dar bir pH aralığında meydana gelir. Şekil 3.8, sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisini göstermektedir. Bu şekilden, artan pH ile  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorplanan miktarında artış olduğu görülmektedir. pH ile adsorpsiyon miktarındaki değişim çözeltideki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu ve aktifliği ile açıklanabilir[55]. Zeta potansiyeli ölçümlerinden sepiyolit pH 6,6 civarında bir izoelektrik noktaya sahip olduğu görülmektedir. Buna göre sepiyolit yüzeyinin pH 6,6'nın altında pozitif bir zeta potansiyeline ve üstünde negatif bir zeta potansiyeline sahiptir. Artan pH ile sepiyolit yüzeyindeki hidroksil iyonlarının iyonlaşma derecesi artacak ve yüzey daha negatif hale gelecektir. Bunun sonucunda  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin sepiyolit yüzeyi ile etkileşimi daha kolay meydana geleceğinden  $\text{Cu}^{+2}$  gideriminin artacağı söylenebilir. Düşük pH değerlerinde sepiyolit yüzeyindeki aktif noktalarda hidrojen iyonları ile  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları adsorplanabilmek için birbirleri ile yarışacaklardır. Düşük pH değerlerinde sepiyolit yüzeyindeki aktif noktalara hidrojen iyonlarının adsorplanabileceği söylenebilir. Yani yüksek proton konsantrasyonlarında sepiyolit yüzeyindeki aktif noktalarda negatif yük yoğunluğu azalacak ve bunun bir sonucu olarak adsorpsiyon miktarı düşecektir.

#### 4.2.2 İyon Şiddetinin Etkisi

Çözelti ortamının iyon şiddeti adsorpsiyon prosesinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisini incelemek için tuz olarak NaCl seçilmiştir.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu için sepiyolit adsorpsiyon kapasitesine iyon şiddetinin etkisini incelemek için deneyler 0,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-1}$  mol/L aralığında değişen NaCl konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Şekil 3.9, sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$ 'nin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisini göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$ 'nin adsorplanan miktarında bir azalma gözlenmektedir.  $\text{Na}^+$  iyonları sepiyolit yüzeyi ile  $\text{Cu}^{+2}$  iyonların arasına girerek bakır iyonlarının sepiyolit yüzeyine yaklaşmasını önler ve bunun sonucunda da  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorpsiyonu azalır[61-63].

#### 4.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlılığını araştırmak, adsorpsiyon olayının entalpi değişimi hakkında önemli bilgiler verir. Sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorplanmış miktarının sıcaklıkla değişimi Şekil 3.10'da verilmektedir. Adsorplanmış  $\text{Cu}^{+2}$  miktarının sıcaklığın  $30^\circ\text{C}$ 'den  $60^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılması ile önemli bir şekilde arttığı bulundu. Ayrıca sıcaklıktaki artış reaksiyonun dengeye erişme hızında da bir artmaya sebep olmaktadır. Artan sıcaklıkla sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorplanan miktarın artması adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir.

#### 4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanmış bir maddenin miktarı ve denge çözeltisindeki konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi hem teorik ve hem de pratik öneme sahiptirler. Denge adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynında esas öneme sahiptir[18]. Birkaç izoterm eşitliği mevcut olmakla birlikte bu çalışmada deneysel verileri analiz etmek için Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi seçildi.

### 4.3.1 Freundlich İzotermi

Bir heterojen yüzeyde sorpsiyon esaslı deneysel Freundlich izotermi (1.1) eşitliği ve logaritmik formu (1.2 eşitliği) ile verilmektedir. Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorpsiyonu için hesaplanmış  $R^2$  değerleri 0,88-0,99 aralığında değişmektedir.

### 4.3.2 Langmuir İzotermi

Bir katı yüzeyinde tek tabaka adsorpsiyonu için geçerli olan Langmuir izotermi (1.10) eşitliği ile verilmektedir. Adsorpsiyon izoterm verileri, deneysel adsorpsiyon sonuçlarının (1.10) eşitliğinde kullanılmasıyla elde edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Veriler, en küçük kareler metodundan hesaplanmış ve ilgili korelasyon sabitleri ( $R^2$  değerleri) aynı Çizelge'de verilmiştir. Çizelge'den görüldüğü gibi,  $R^2$  değerlerinin tümünün 0,99'dan daha yüksek olması nedeniyle Langmuir İzotermi'nin, adsorpsiyon prosesini en iyi temsil ettiği sonucuna varılmıştır. Şekil 3.8-3.10'daki verilerin Langmuir izotermine ait (1.10) eşitliğinde kullanılmasıyla elde edilen doğrular Şekil 4.1-4.3'de verilmiştir. Langmuir izotermine deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, sepiyolit yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımını göstermektedir. Çünkü Langmuir eşitliği, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder[11,64,65].

Çizelge 4.1 Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

Sıcaklık (°C)	[I] (mol/L)	pH	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi	$R_L$
			$q_m$ (mol/g) $\times 10^{-4}$	$K$ (L/mol) $\times 10^{-4}$	$R^2$	$R^2$	
30	---	Tabii	6,06	5,39	0,9994	0,9700	0,021-0,521
40	---	Tabii	6,62	5,44	0,9994	0,9536	0,027-0,978
50	---	Tabii	7,06	5,31	0,9996	0,9250	0,034-0,833
60	---	Tabii	7,54	13,82	0,9996	0,8340	0,007-0,870
30	0,1000	Tabii	4,82	4,04	0,9994	0,9090	0,022-0,860
30	0,0100	Tabii	5,00	3,01	0,9998	0,9740	0,029-0,815
30	0,0010	Tabii	6,18	4,05	0,9998	0,9910	0,027-0,828
30	0,0001	Tabii	6,64	4,75	0,9997	0,9820	0,034-0,804
30	---	3	4,19	2,87	0,9998	0,9150	0,018-0,830
30	---	4	5,15	4,35	0,9997	0,8810	0,017-0,757
30	---	5	7,48	5,20	0,9993	0,9980	0,034-0,804

İzotermin şekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılabilir. McKay ve arkadaşları tarafından açıklanan boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi  $R_L$ 'e göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak mümkündür[66].

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.9)$$

Burada  $R_L$ , Langmuir sabiti  $K$ 'nın bir fonksiyonudur.  $R_L$  değerlerine göre, izotermin şekli açıklanabilir.

$R_L$ değeri	Adsorpsiyon tipi
$R_L > 1,0$	Uygun değil
$R_L = 1,0$	Çizgisel
$0 < R_L < 1,0$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

Elde edilen  $R_L$  değerleri (Çizelge 4.1)  $0 < R_L < 1,0$  şartını sağladığından  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonu için sepiyolit'in uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.

#### 4.4 Adsorpsiyon Isısı

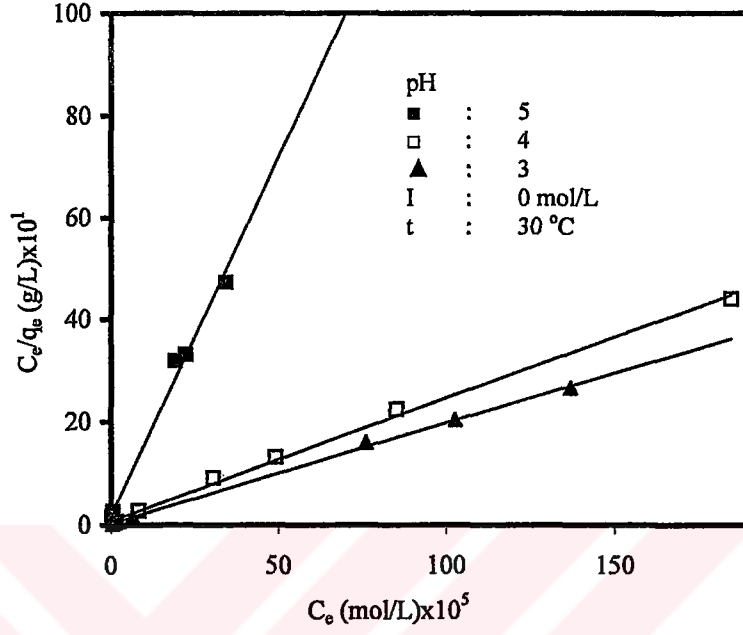
Çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden, örtülme kesrinin ( $\theta = q_e/q_m$ ) bir fonksiyonu olarak izosterik adsorpsiyon ısısı ( $\Delta H$ ), aşağıdaki eşitlikten belirlenebilir[67]:

$$\frac{\Delta H^0}{R_g} = \left[ \frac{\ln C_e}{\ln(1/T)} \right]_{\theta=0.5} \quad (4.10)$$

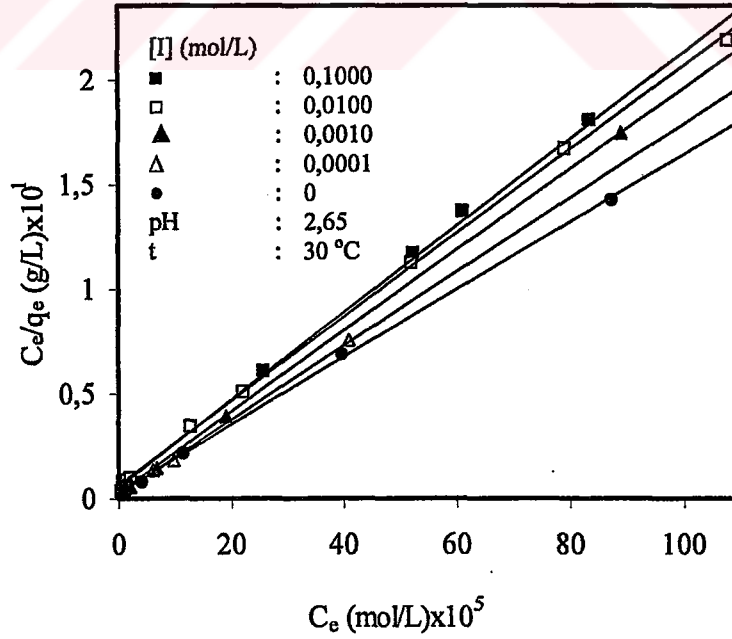
Burada  $R_g$ , gaz sabitidir.

Langmuir eşitliğinden 0.5'lik yüzey örtülme kesrinde  $C_e$ 'nin değeri  $1/K$ 'ya eşittir. Şekil 4.4'den görüldüğü gibi,  $\Delta H^0$ 'ın değerleri  $-\ln C_e$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı grafiğinden 28,36 kJ/mol olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon

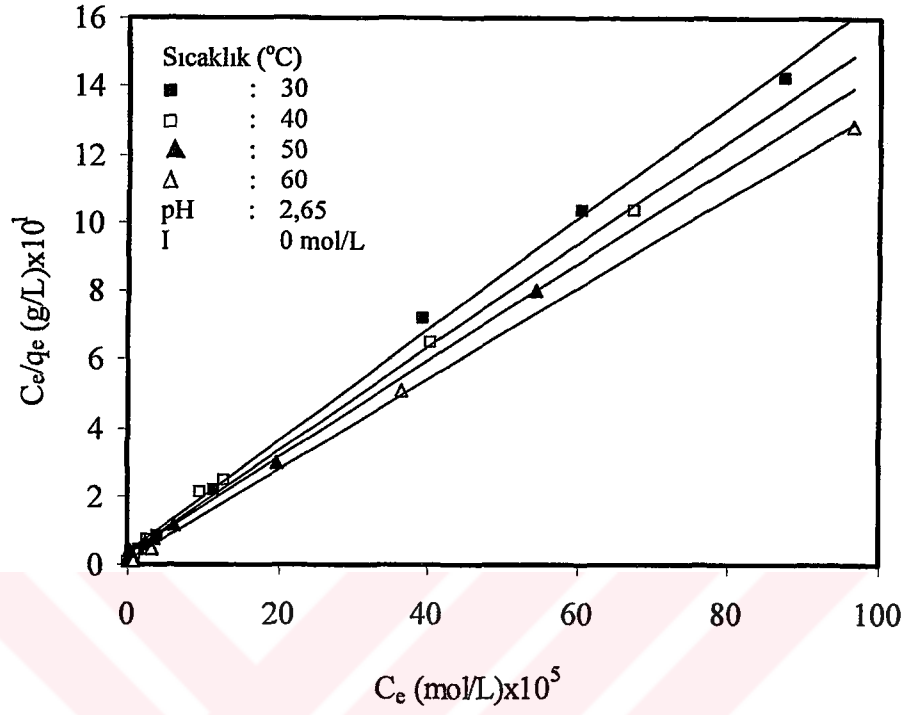
prosesinin endotermik proses ve  $\text{Cu}^{+2}$  ile sepiyolit arasındaki etkileşmelerin fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir[68,69].



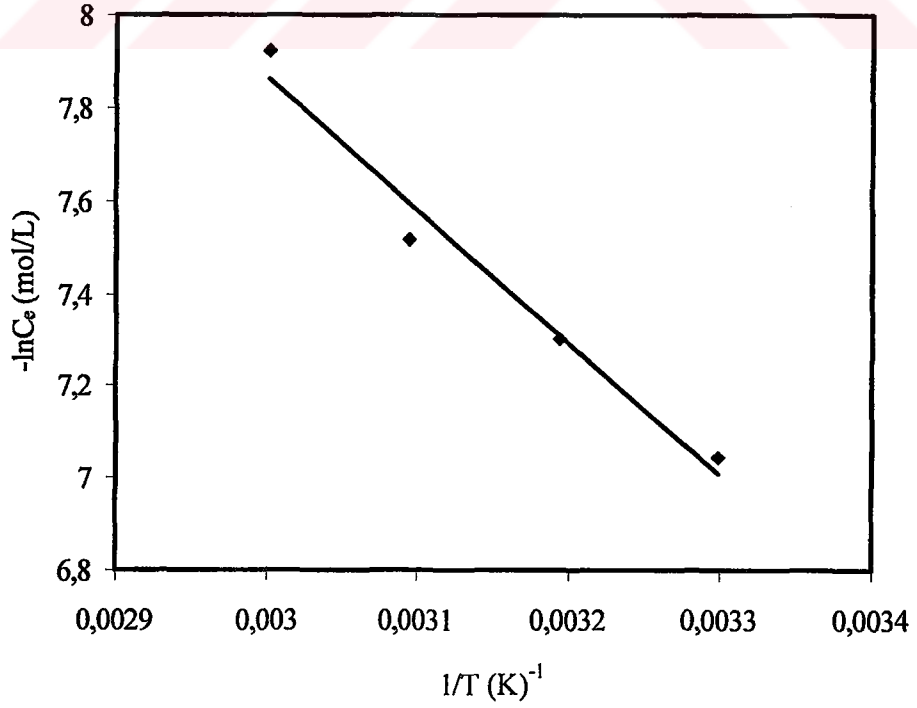
Şekil 4.2 Şekil 3.8'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.3 Şekil 3.9'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.4 Şekil 3.10'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.5 Sepiyolit yüzeyinde  $Cu^{2+}$  adsorpsiyonu için  $-\ln C_e$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı eğrisi



#### 4.5 İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı

Kesikli çalışan reaktör sistemlerinin dizaynını belirlemede, adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır[64] ve sistemin basit bir dizaynı Şekil 4.5'de verilmektedir. Çözelti hacmi V ve adsorbatın başlangıç konsantrasyonu C<sub>0</sub> ise işlem sırasında, W g sepiyolit çözeltiliye ilave edildiğinde, çözeltinin konsantrasyonu C<sub>0</sub>'dan C<sub>e</sub>'ye azalacaktır. Sıvı çözeltiliden uzaklaştırılan adsorbatın konsantrasyonu, katı tarafından adsorplanmış olan adsorbatın konsantrasyonuna eşit olacaktır. Buna göre eşitlik şöyle verilebilir:

$$V(C_0 - C_e) = W(q_e - q_0) = Wq_e \quad (4.11)$$

Sepiyolit yüzeyinde Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin uygun olduğu Bölüm 4.3.2.'de ifade edildi. Sonuç olarak (1.10) eşitliğindeki q<sub>e</sub>'nin (4.11) denkleminde yerine konulması ve düzenlenmesi ile,

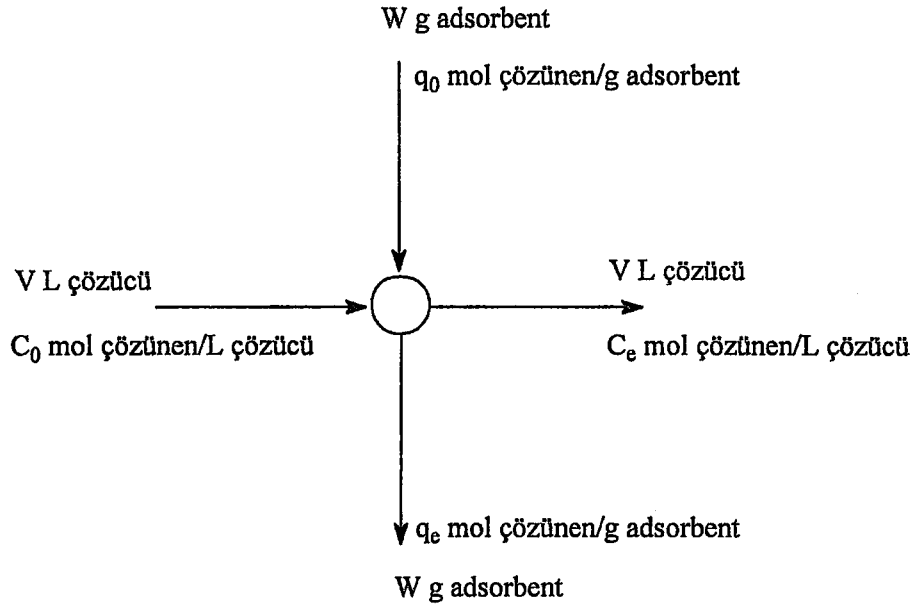
$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} = \frac{C_0 - C_e}{\left( \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \right)} \quad (4.12)$$

eşitliği elde edilir.

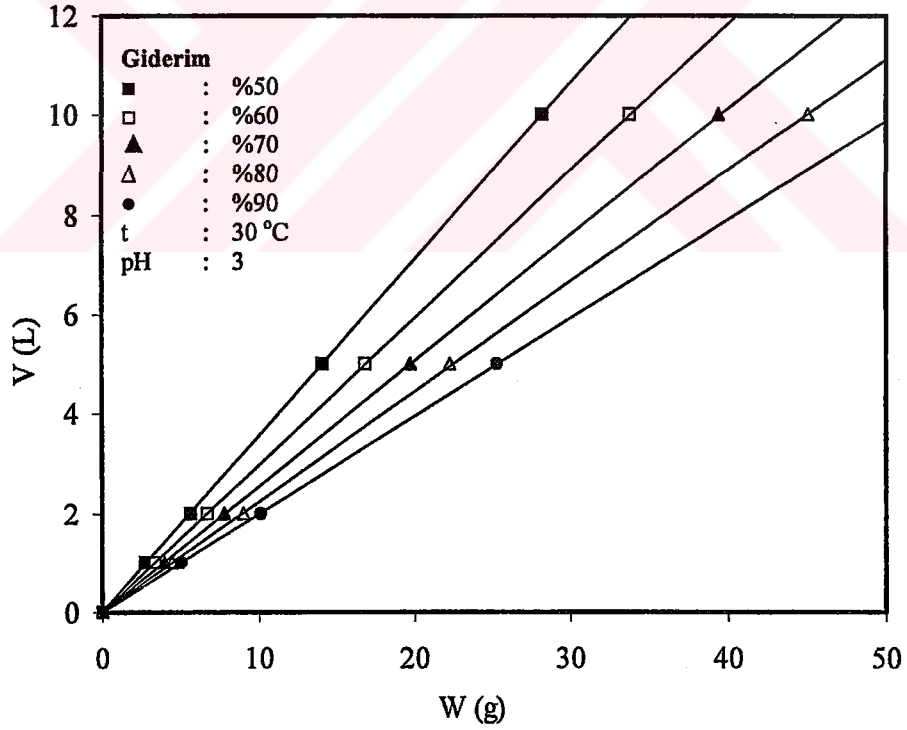
Sepiyolit yüzeyinde Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için (4.12) eşitliğinden elde edilmiş olan veriler Çizelge 4.2'de verilmiş ve Şekil 4.6'de grafik edilmiştir. Grafik, pH 3 ve 30 °C'de başlangıç Cu<sup>2+</sup> konsantrasyonunun 2,36x10<sup>-3</sup> mol/L olması durumunda, adsorbentin farklı kütlelerinin kullanılmasıyla Cu<sup>2+</sup> içeriklerini % 50-90 aralığında azaltmak için ilave edilmesi gereken çözeltilerin miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 4.2 Cu<sup>2+</sup> içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları

Cu <sup>2+</sup>	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V		2,816	3,379	3,942	4,505



Şekil 4.6 Kesikli çalışönan reaktörün dizaynı



Şekil 4.7  $Cu^{+2}$ 'nin farklı giderim yüzdeleri için çözöltü hacminin (V), adsorbentin kütlelerine (W) karşı eğrileri

## 4.6 Sonuçlar

Bu alışmada,

1. Sepiyolitın zeta potansiyeli üzerine katı konsantrasyonunun önemli bir etkiye sahip olmadığını,
2. Farklı NaCl zeltelerindeki sepiyolit süspansiyonlarının zeta potansiyellerinin artan konsantrasyonla çok az arttığı ve sepiyolitın yaklaşık 6,6’da bir izoelektrik noktaya sahip olduğunu,
3. Artan katyon yükü ile sepiyolit yüzeyinin daha pozitif hale geldiğini,
4. İki ve t değerli katyonların birbirlerinden farklı elektrokinetik davranışlar sergilediğini,
5. Sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$ ’nin adsorplanmış miktarının artan pH ile arttığını,
6. Sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$ ’nin adsorplanmış miktarının artan iyonik şiddetle azaldığını,
7. Sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$ ’nin adsorplanmış miktarının artan sıcaklıkla arttığını,
8. Boyutsuz ayırma faktörünün ( $R_L$ ), sepiyolitın sulu zeltelerden  $\text{Cu}^{2+}$  iyonun giderimi için kullanılabileceğini,
9. Sepiyolit yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonun giderimi için  $\Delta H$  değerinin 28,36 kJ/mol olduğunu,
10. Sepiyolit ile  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu arasındaki etkileşimlerin fiziksel etkileşimler olduğunu, ve

11. Sepiyolitin ucuz olmasından dolayı bir adsorbent olarak ticari sistemlerde metal iyonlarının gideriminde önemli bir potansiyele sahip olabileceğini bulduk.



## KAYNAKLAR

- [1] Jones, B.F., and Galan, E., "Sepiolite and Palygorskite" (Hydrous Phyllosilicates (S.W. Bailey, Editöres)), Reviews in Mineralogy, C. 19, Mineralogical Soc. America, Michigan (1988).
- [2] İrkeç, A.T., Kıbrısık (Bolu) sepiyolit oluşumlarının mineralojik-kimyasal özellikleri ve kökenine yaklaşım, Yük. Lisans Tezi, Ankara Üniv., Jeoloji Müh. Anabilim Dalı, s. 200, Ankara (1992).
- [3] Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M., *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(11a), 1112-1121 (2004).
- [4] Serratos, J.M., Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite), Proc. Int'l Clay Conf., (M.M. Mortland and V.C. Farmer, editors), Elsevier, Amsterdam, s.99-109 (1979).
- [5] Serna, C., and Van Scoyoc, G.E., Infrared study of sepiolite and palygorskite surfaces, Proc. Int'l Clay Conf., (M.M. Mortland ve V.C. Farmer, Editöres), Elsevier, Amsterdam, s. 197-206 (1979).
- [6] Singer, A., and Galan, E., Palygorskite-sepiolite: occurrences, genesis and uses. Elsevier, s. 352, 1984.
- [7] Gülgönlü, İ., Bor minerallerinin flotasyonunda şlamın etki mekanizması, M. Sc. Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1995)
- [8] Anonymous., Everything you want to know about coagulation and flocculation..., 1-37, Zeta-Meter, Inc., USA, (1993).
- [9] Kelly, E.G., and Spottiswood, D.J., in "Introduction to Mineral Processing" p.95. Wiley, New York, (1982).
- [10] Atak, S., Flotasyon ilkeleri ve uygulaması, İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Sayı: 101, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, (1974).
- [11] Doğan, M., Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [12] Hunter, R.J., "Introduction to Modern Colloid Science", Oxford University Press, New York, (1999).
- [13] Beyhan, M., Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2003).
- [14] Ho, Y.S., McKay, G., *Process Biochem.*, 34, 451-465 (1999).

- [15] Rubin, A.J., and Mercan, D.L., in "Adsorption of inorganic solid-liquid interfaces" (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.), pp.295-348, Ann Arbor, MI. y(1981).
- [16] House, J.E., Principles of chemical kinetics, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA., 117-118 (1997).
- [17] Doğan, M., Alkan, M., and Onganer, Y., *Water, Air and Soil Pollution*, **120**, 229-248 (2000).
- [18] Doğan, M., and Alkan, M., *Journal of Colloid and Interface Science*, **243**, 280-291 (2001).
- [19] Rodda, D.P., Johnson, B.B., and Wells, J.D., *Journal of Colloid and Interface Science*, **161**, 57-62 (1993).
- [20] Riemsdijk, W.H.V., De-Wit, J.C.M., Koopal, L.K., and Bolt, G.H., *Journal of Colloid and Interface Science*, **116**, 511-522 (1986).
- [21] Moreira, W.C., Gushikem, Y., and Nascimento, O.R., *Journal of Colloid and Interface Scienc*, **150**, 115-120 (1991).
- [22] Müller, B., and Sigg, L., *Journal of Colloid and Interface Science*, **148**, 517-532 (1991).
- [23] Ludwig, C., and Schindler, P.W., *Journal of Colloid and Interface Science*, **169**, 284-290 (1995).
- [24] Misak, N.Z., Ghoneimy, H.F., and Morcos, T.N., *Journal of Colloid and Interface Science*, **184**, 31-43 (1996).
- [25] Kanungo, S.B., *Journal of Colloid and Interface Science*, **162**, 86-92 (1994).
- [26] Kanungo, S.B., *Journal of Colloid and Interface Science*, **162**, 93-102 (1994).
- [27] Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H., *Journal. Colloid and Interface Science*, **187**, 232-242 (1997).
- [28] Yang, J-K., and Davis, A.P., *Journal of Colloid and Interface Science*, **216**, 77-85 (1999).
- [29] Schlegel, M.L., Manceau, A., Chateigner, D., and Charlet, L., *Journal of Colloid and Interface Science*, **215**, 140-158 (1999).
- [30] Farquhar, M.L., Charnock, J.M., England, K.E.R., and Vaughan, D.J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **177**, 561-567 (1996).

- [31] Bereket, G., Aroğuz, A.Z., and Özel, M.Z., *Journal of Colloid and Interface Science*, **187**, 338-343 (1997).
- [32] Baumgarten, E., and Kirchhausen-Düsing, U., *Journal of Colloid and Interface Science*, **194**, 1-9 (1997).
- [33] Apak, R., Güçlü, K., and Turgut, M.H., *Journal of Colloid and Interface Science*, **203**, 122-130 (1998).
- [34] El-Batouti, M., Zaghoul, A.A, and Hanna, M.T., *Journal of Colloid and Interface Science*, **180**, 106-110 (1996).
- [35] Filho, N.L.D., *Journal of Colloid and Interface Science*, **206**, 131-137 (1998).
- [36] Teker, M., İmamoğlu, M., ve Saltabaş, Ö., *Türk J. Chem.*, **23**, 185-191 (1999).
- [37] Park, Y.J., and Jung, K.H., *Journal of Colloid and Interface Science*, **160**, 324-331 (1993).
- [38] Park, Y.J., Jung, K.H., and Park, K.K., *Journal of Colloid and Interface Science*, **172**, 447-458 (1995).
- [39] Hardalaç, D., Kaya, M., and Alkan, C., *Türk Kimya Dergisi*, **19**, 36-40 (1995).
- [40] Yiacoymi, S., and Tien, C., *Journal of Colloid and Interface Science*, **175**, 347-357 (1995).
- [41] James, R.O., and Healy, T.W., *Journal of Colloid and Interface Science*, **40**(1), 65-81 (1972).
- [42] James, R.O., and Healy, T.W., *Journal of Colloid and Interface Science*, **40**(1), 42-52 (1972).
- [43] Kosmulski, M., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **117**, 201-214 (1996).
- [44] Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö., and Doğan, M., *Dyes and Pigments*, **65**, 251-259 (2005).
- [45] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., and Özdemir, Y., *Journal of Hazardous Materials*, **B109**, 141-148 (2004).
- [46] Doğan, M; Alkan, M; and Çakır, Ü; *Journal of Colloid and Interface Science*, **192**, 114-118 (1997).
- [47] Conway, B.E, Electrical double-layer and ion adsorption behaviour at

solid/solution interfaces. "Encyclopedia of Surface and Colloid Science" Marcel Dekker, Inc., New York, pp 1658-1681, (2002).

- [48] Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M., *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 240-248 (2005).
- [49] Gonzalez-Caballero, F.;N. Shilov, V in: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Dekker, New York, pp. 1682–1686(2002)..
- [50] Alkan, M., and Doğan, M., *Journal of Colloid and Interface Science*, **207**, 90-96 (1998).
- [51] Doğan, M., Cumaovası perlitinin bazı fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, M.Sc. Thesis Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (1997).
- [52] Dobias,B., "in: K.A. Matis (Ed.), Flotation Science and Technology", Dekker, New York, pp. 207–259(1995).
- [53] Kulkarni, R.D., and Somasundaran, P., *Int. J. Miner. Process*, **4**, 89 (1977).
- [54] Çelik, M.S., Somasundaran, P., *Colloids Surf.* **1**,121 (1980).
- [55] Hunter,R.S., Zeta potential in colloid science: principles and applications, Academic Press, London, (1981).
- [56] Spanos, N., Klepetsanis, P.G., and Koutsoukos, P.G. "Calculation of the zeta potentials from electrokinetic data", "Encyclopedia of Surface and Colloid Science" Marcel Dekker, Inc., New York, pp 829-845, (2002).
- [57] Laskowski, J.S., *Journal of Colloid and Interface Science*, **159**, 349 (1993).
- [58] Nasseem, R., and Tahir, S., *Water Res.*, **35**, 3982-3986 (2001).
- [59] Tokiwa, F., Surfactants. Tokyo, Japan: Kao Co., p. 17-25 (1983).
- [60] Mpandou, A., and Siffert, B.J. *Journal of Colloid and Interface Science*, **102(1)**, 138-145 (1984).
- [61] Tekin, N., Demirbaş, Ö., and Alkan, M., *Microporous and Mesoporous Materials*. Basımda (2005).
- [62] Blockhaus, F., Sequaris, J. -M., Narres, H.D., Schwuger, M.J., *Journal of Colloid and Interface Science*. **186**, 234-247 (1997).
- [63] Vermöhlen, K., Lewandowski, H.-D., Narres, H.D., Schwuger, M.J., *Coll. Surf.A*, **163**, 45-53 (2000).
- [64] McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J., *Water, Air and Soil Pollution*, **24**



307 (1985).

- [65] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Valverde-García, A., and Socias-Viciana, M., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **42**, 105 (1988).
- [66] McKay, G., and., Poots, V.J.P., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **30**, 279-292 (1980).
- [67] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Socias-Viciana, M., del-Rey-Bueno, F., and García-Rodríguez, A., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **39**, 19 (1987).
- [68] Gürses, A., Bayrakçeken, S., and Gülaboğlu, M.Ş., *Colloids and Surfaces*, **64**, 7 (1992).
- [69] Attard, G., and Barnes, C., *Surfaces*. 1-36, Oxford Science Publications, England, Oxford, (1998).

