

**MANYETİT / MODİFİYE MANYETİT NANO-
TANECİKLERİN SENTEZİ VE SULU
ORTAMLARDAN Cr(VI) GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Hakan ÇİFTÇİ
DANIŞMAN
Prof. Dr. Bahri ERSOY
MADEN MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
Haziran, 2015

Bu tez çalışması 2014.FEN.BİL.33 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİT / MODİFİYE MANYETİT NANO-TANECİKLERİN
SENTEZİ VE SULU ORTAMLARDAN Cr(VI) GİDERİMİ

Hakan ÇİFTÇİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Bahri ERSOY

MADEN MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Haziran, 2015

TEZ ONAY SAYFASI

Hakan ÇİFTÇİ tarafından hazırlanan “Manyetit / Modifiye Manyetit Nano-Taneciklerin Sentezi ve Sulu Ortamlardan Cr(VI) Giderimi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 15/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Bahri ERSOY

Başkan : Prof. Dr. Bahri ERSOY
Afyon Kocatepe Üniv., Mühendislik Fakültesi,

Üye : Doç. Dr. Atilla EVCİN
Afyon Kocatepe Üniv., Mühendislik Fakültesi,

Üye : Doç. Dr. İsmail TOSUN
Süleyman Demirel Üniv., Mühendislik Fakültesi,

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

24.06.2015

Hakan ÇİFTÇİ

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

MANYETİT / MODİFİYE MANYETİT NANO-TANECİKLERİN SENTEZİ VE
SULU ORTAMLARDAN Cr(VI) GİDERİMİ

Hakan ÇİFTÇİ
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Bahri ERSOY

Üç aşamadan oluşan bu çalışmada ilk olarak kimyasal çöktürme yöntemiyle nano boyutlu manyetit sentezlenmiş ve sonra silikayla kaplanıp amin ile yüzey modifikasyonu yapılarak modifiye manyetit elde edilmiştir. İkinci aşamada, elde edilen bu ürünler FTIR, XRD, TEM, BET, VSM, ZetaMetre cihazları/teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Son aşamada ise manyetit ve modifiye manyetit nano-tanecikler ile sulu ortamdan heksavalent kromun [Cr(VI)] uzaklaştırılması için detaylı adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve elde edilen verilerle adsorpsiyon mekanizması ve termodinamiği [adsorpsiyon entalpisi (ΔH), Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve entropisi (ΔS)] incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir: (i) sentezlenen nano manyetitin tane boyutu ortalama 12 nm ve özgül yüzey alanı yaklaşık $89.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. (ii) kullanılan nano adsorbanlar (manyetit, silika kaplı manyetit ve modifiye edilmiş silika kaplı manyetit) arasında sulardan Cr(VI) giderimi bakımından en iyi sonuç manyetit ile elde edilmiş olup diğer iki adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin çok düşük olduğu belirlenmiştir. (iii) nano manyetit ile Cr(VI) adsorpsiyonunda optimum şartlar şunlardır: pH 3, Sıcaklık $55 \text{ }^\circ\text{C}$, Temas süresi 90 dk, adsorban konsantrasyonu 0.5 g/l ve Cr(VI) giriş konsantrasyonu 10 mg/L . Bu şartlarda Cr(VI) adsorpsiyon miktarı ve adsorpsiyon verimi sırasıyla 33.45 mg/g ve %88'dir. (iv) manyetit nano-tanecikleri üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler hesaplanmış ve Cr(VI) için adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu bulunmuştur. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich

izotermelerine uygunluğu araştırılmış ve Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu grlmştir. (v) adsorpsiyon kinetiği incelemesinde ise adsorpsiyon prosesinin Pseudo ikinci derece kinetik model ile korelasyon içinde olduğu tespit edilmiştir.

2015, xiii + 89 sayfa

Anahtar Kelimeler: Nano manyetit, Adsorpsiyon, Hekzavalent krom Cr(VI), Langmuir, Fruendlich, Adsorpsiyon kinetiği, Adsorpsiyon enerjisi, Gibbs serbest enerjisi.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS OF MAGNETITE / MODIFIED MAGNETITE NANO-PARTICLES AND REMOVAL OF Cr(VI) FROM AQUEOUS MEDIAS

Hakan ÇİFTÇİ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Bahri ERSOY

In this three-staged study, nano sized magnetite is synthesized by chemical co-precipitation method, and nano sized magnetite particles are coated with silica, and then modified magnetite is attained by surface modification of silica coated magnetite nano-particles with amine at first. Secondly, attained nano sized products are characterized by FTIR, XRD, TEM, BET, VSM, Zeta-Meter devices/methods. At last, detailed adsorption experiments are performed to remove hexavalent chrome in aqueous media by magnetite and modified magnetite nano-particles. In addition, adsorption mechanism and thermodynamic parameters [adsorption enthalpy (ΔH), Gibbs free energy (ΔG) and entropy (ΔS)] are examined with the attained data.

Some of the results can be arranged as following: (i) mean size of synthesized nano magnetite is about 12 nm and its specific surface area is around 89.5 m²/g. (ii) The best result to remove Cr (VI) from aqua among used nano adsorbents (magnetite, silica covered magnetite and modified silica covered magnetite) is attained by magnetite and it is determined that adsorption capacity of the other two adsorbents is too low. (iii) Optimum conditions for Cr(VI) adsorption by nano magnetite are: pH; 3, temperature; 55 °C, contact time; 90 min, adsorbent concentration; 0.5 g/L and 10 mg/L for Cr(VI) initial concentration. Under this circumstances, quantity and efficiency of Cr(VI) adsorption are 33.45 mg/g and %88 respectively. (iv) Thermodynamic parameters are calculated for Cr (VI) adsorption on magnetite nano-particles, and it is found that Cr(VI) adsorption process is endothermic. Relevance of experimental data to Langmuir and Freundlich isotherms is investigated and it is observed that the data is relevant to

Langmuir isotherm. (v) Adsorption kinetics investigation showed that the process is correlationn with Pseudo second degree kinetic model.

2015, xiii + 89 pages.

Key Words: Nano magnetite, Adsorption, Hexavalent chrome Cr (VI), Langmuir, Fruendlich, Adsorption kinetics, Adsorption energy, Gibbs free energy.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Pof. Dr. Bahri ERSOY'a, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Atilla EVCİN'e, Doç. Dr. İsmail TOSUN'a, Doç. Dr. Mehmet KILIÇ'a ve her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 14.FEN.BİL.33 numaralı proje ile destek veren Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Hayat boyu maddi ve manevi desteklerinden dolayı değerli aileme teşekkür ederim.

Hakan ÇİFTÇİ
AFYONKARAHİSAR, 2015

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Krom ve Özellikleri	5
2.1.1 Kromun Kullanım Alanları	6
2.1.2 Kromun Çözelti Kimyası	7
2.1.3 Kromun Biyolojik ve Çevresel Etkileri	9
2.1.4 Cr(VI) Giderim Yöntemleri	11
2.2 Adsorpsiyon	13
2.2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri	13
2.2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	15
2.2.3 Adsorpsiyon İzotermi	16
2.2.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	17
2.2.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	19
2.2.3.3. Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izotermi.....	20
2.2.4. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	21
2.2.4.1. Pseudo birinci derece kinetik model	22
2.2.4.2. Pseudo ikinci derece kinetik model	23
2.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	24
2.3. Manyetit Nano Tanecikler ve Özellikleri	25
2.3.1. Manyetit Nano Tanecikleri Kristal Yapısı ve Özellikleri.....	26
2.3.2 Manyetizma ve Manyetit Nano Taneciklerinin Manyetik Özellikleri.....	28
2.3.2.1 Manyetizma çeşitleri.....	31
2.3.2.2 Süperparamanyetizma ve manyetit (Fe ₃ O ₄).....	33
2.3.2.3 Histeris eğrisi	34
2.3.3 Manyetit Nano Taneciklerinin (Fe ₃ O ₄) Sentezi	36

2.3.4 Modifiye Edilmiş Silika Kaplı Manyetit Nano-Tanecikleri ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) Sentezi.....	37
2.3.5 Manyetit Nano-Taneciklerinin Çözelti Kimyası ve Stabilitesi.....	38
3. MATERYAL ve METOD	44
3.1. Kullanılan Kimyasallar	44
3.2 Hazırlanan Çözeltiler	44
3.3 Modifiye Manyetit Nano- Taneciklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	45
3.3.1 Manyetit Nano- Taneciklerinin (Fe_3O_4) Sentezi.....	46
3.3.2 Modifiye Edilmiş Silika Kaplı Manyetit Nano- Taneciklerin ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{L}$) Sentezi.....	47
3.3.3 Manyetit / Modifiye Manyetit Nano-Taneciklerinin Karakterizasyonu ve Kullanılan Cihazlar	49
3.3.3.1 FT-IR Analizi.....	49
3.3.3.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	50
3.3.3.3 X-ışınları Kırınımı (XRD)	50
3.3.3.4 Spesifik Yüzey Alanı Analizi (BET)	50
3.3.3.5 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)	52
3.3.3.6 Zeta Potansiyeli Tayini	52
3.3.4 UV-Vis Spektrofotometresi ve Cr(VI) Tayini	52
3.3.4.1 Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması.....	53
3.3.4.2 Cr(VI) İyonlarının Tayini	53
3.4 Cr(VI) Giderim Denemeleri.....	53
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	55
4.1 Manyetit/Modifiye Manyetit Nano-Tanecikleri Yapısal Karakterizasyonu ...	55
4.1.1 FT-IR	55
4.1.2 TEM	57
4.1.3 XRD	57
4.1.4 BET	59
4.1.5 VSM.....	60
4.1.6 Zeta Potansiyel.....	61
4.2 Manyetit/Modifiye Manyetit Nano-Taneciklerin Cr(VI) Adsorpsiyon Miktarı Bakımından Karşılaştırılması	62
4.3 Manyetit Nano-Tanecikler ile Sulu Ortamlardan Cr(VI) Adsorpsiyonu	62
4.3.1 Optimum Adsorpsiyon Şartlarının Belirlenmesi	62
4.3.1.1 pH Etkisi	64
4.3.1.2 Cr(VI) Başlangıç Derişimi ve Temas Süresinin Etkisi	65
4.3.1.3 Adsorban Derişiminin etkisi	67

4.3.1.4 Sıcaklık Etkisi	67
4.3.2 Adsorpsiyon Kinetiğinin incelenmesi.....	68
4.3.3 Adsorpsiyon İzotermi	70
4.3.4 Adsorpsiyon Termodinamiği	72
4.3.5 Adsorpsiyon Mekanizması	75
5. SONUÇLAR	75
6. KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	89

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

H ₂ O	Su
Cr(VI)	Hekzavalent krom
Cr(III)	Trivalent krom
HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
FeCl ₃ .6H ₂ O	Ferrik klorit heksahidrat
FeCl ₂ .4H ₂ O	Ferrik klorit tetrahidrat
NH ₄ OH	Ammonium hydroxide
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
K ₂ Cr ₂ O ₇	Potasyumdikromat
C ₂ H ₅ OH	Ethanol
C ₃ H ₆ O	Aseton
Fe ₃ O ₄	Manyetit
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Silika kaplı manyetit
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @L	Modifiye edilmiş silika kaplı manyetit
CrO ₂ ⁻⁴	Kromat
Cr ₂ O ₂ ⁻⁷	Dikromat
HCrO ₄ ⁻	Bikromat
Kcal	Kilokalori
kJ	Kilojoul
N	Normal
M	Molar
µg	Mikrogram
g	Gram
kg	Kilogram
ml	Mililitre
L	Litre
°C	Santigrad derece
kV	Kilovolt

Kısaltmalar

APTES	Aminopropiltrioksilan
TEOS	Tetraetilortosilikat
DPC	1.5-diphenylcarbazine
XRD	X-ray difraction
BET	Brauner, Emmet, Teller
VSM	Vibrating sample magnetometer
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopi
TEM	Transmission electron microscopy
ppm	Parts per million
rpm	Revolutions per minute

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Kromun Eh-pH diyagramı (Mohan ve Pittman, 2006)	7
Şekil 2.2 Farklı pH ve konsantrasyon değerlerinde baskın krom(VI) formları (Mohan and Pittman 2006)	8
Şekil 2.3 Fiziksel adsorpsiyon(sol), kimyasal adsorpsiyon (sağ).....	13
Şekil 2.4 IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi (Keller <i>et al.</i> 2005) .	16
Şekil 2.5 Manyetit mineralinin kristal yapısı	27
Şekil 2.6 Çubuk bir mıknatısta manyetik alan çizgileri	29
Şekil 2.7 Çok alanlı tanecik (a), tek alanlı ptanecik (b)	30
Şekil 2.8 Tane boyutuna bağlı koersivite değişimi, manyetit	30
Şekil 2.9 Diyamanyetik maddelerde manyetik dipoller	31
Şekil 2.10 Paramanyetik maddelerde manyetik dipoller.....	32
Şekil 2.11 Ferromanyetik maddelerde manyetik dipoller	32
Şekil 2.12 Manyetik dipollerin farklı dizilimi.....	33
Şekil 2.13 Manyetik alan altında manyetit nano- taneciklerinin davranışı	34
Şekil 2.14 Mıknatıslanma (Histeris) eğrisi.....	34
Şekil 2.15 Manyetit nano-taneciklerinin manyetik alana karşı sulu ortamdaki davranışı	35
Şekil 2.16 Manyetit sıcaklık ve zamana bağlı oksidasyonu (Sidhu <i>et al.</i> 1981).....	39
Şekil 2.17 Manyetit için Eh – pH diyagramı.....	40
Şekil 2.18 DLVO teorisi grafik görünümü.....	40
Şekil 2.19 Van der Waals kuvvetleri diyagramı (a), elektriksel çift tabaka (b)	41

Şekil 2.20 Manyetitin sulu ortamlarda ve farklı pH değerlerindeki davranışı	42
Şekil 3.1 Sentezleme işleminde kullanılan deney düzeneği.....	47
Şekil 3.2 Sentezlenen toz numunelerin fotoğrafları	48
Şekil 3.3 Modifiye manyetit nano-tanecikleri sentezinin şematik görünümü.....	49
Şekil 3.4 Cr(VI) tayini için oluşturulan kalibrasyon eğrisi	52
Şekil 3.5 Adsorpsiyon deneylerinin şematik görünümü	53
Şekil 4.1 Sentezlenen nano-taneciklerin FT-IR spektrumu; Fe ₃ O ₄ (a), Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (b)	55
Şekil 4.2 Sentezlenen nano-taneciklerin TEM fotoğrafları; Fe ₃ O ₄ (a), Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (b)	56
Şekil 4.3 Sentezlenen nano-taneciklerin XRD spektrumu; Fe ₃ O ₄ (a), Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (b)	57
Şekil 4.4 Sentezlenen nano-taneciklerin mıknatıslanma (histeris) eğrisi; Fe ₃ O ₄ (a), Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (b).....	60
Şekil 4.5 Hazırlanan Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @L nano-taneciklerinin pH'nın fonksiyonu olarak zeta potansiyelleri	62
Şekil 4.6 Sentezlenen nano-taneciklerin Cr(VI) adsorplama kapasiteleri.....	63
Şekil 4.7 Optimum şartlarda Cr(VI) gideriminin özet görünümü	64
Şekil 4.8 Cr(VI) iyonlarının Fe ₃ O ₄ ile adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	65
Şekil 4.9 Cr(VI) iyonlarının Fe ₃ O ₄ üzerine adsorpsiyonuna başlangıç metal derişimi ve temas süresinin etkisi	66
Şekil 4.10 Cr(VI) iyonlarının Fe ₃ O ₄ ile adsorpsiyonuna adsorban derişiminin etkisi ..	67
Şekil 4.11 Cr(VI) iyonlarının Fe ₃ O ₄ ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	68

Şekil 4.12 Cr (VI) iyonlarının Fe_3O_4 ile adsorpsiyonunun kinetikleri, (a) Pseudo birinci derece, (b) Pseudo ikinci derece kinetik model.....	69
Şekil 4.13 Adsorpsiyon denge verileri ile elde edilen Langmuir izoterm eğrisi (a), Freundlich izoterm eğrisi (b)	71
Şekil 4.14 Cr(VI) iyonlarının Fe_3O_4 ile adsorpsiyonunda $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ eğrisi ..	73
Şekil 4.15 Cr(VI) iyonlarının Fe_3O_4 ile adsorpsiyonu mekanizması.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Çizelge 2.2 Kromun kullanım alanları (Guertin <i>et al.</i> 2005)	6
Çizelge 2.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması	14
Çizelge 2.4 Manyetitin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Kirschvink <i>et al.</i> 1985).....	28
Çizelge 4.1 (3 1 1) Temel piki için elde edilen yapısal XRD parametreleri	59
Çizelge 4.2 Bet analizleri ile elde edilen sonuçlar	59
Çizelge 4.3 Fe ₃ O ₄ adsorbanı Cr(VI) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.....	70
Çizelge 4.4 Cr (VI) iyonlarının Fe ₃ O ₄ ile adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm eğrisi (b)	72
Çizelge 4.5 Cr(VI) iyonlarının Fe ₃ O ₄ üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	73
Çizelge 4.6 Farklı adsorbanlar ile Cr(VI) giderim denemelerinde belirlenen optimum ortam şartları.	74
Çizelge 5.1 Cr(VI) giderim denemelerinde belirlenen optimum ortam şartları.....	77

1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojiadaki ilerlemelerle hız kazanan sanayileşme ve bununla birlikte büyük bir artış gösteren ve çeşitli endüstriyel proseslerden geriye kalan katı veya sulu atıklar muhteva ettikleri ağır metaller ile çevre ve insan sağlığı bakımından büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Çeşitli yollarla çevreye direk veya dolaylı olarak yayılan ağır metaller kolayca besin zincirine girebilir ve sahip oldukları toksik ve kanserojen etkilerinden dolayı tüm canlıların sağlığı için bir tehdit olarak görülür. Bu sebeple ağır metallerin çevreye yayılımını en aza indirmek için dünyada birçok araştırmacı atık sularındaki ağır metallerin giderilmesi konusunda yoğun çalışmalar yapmaya yönelmiştir.

Krom, sulu atıklar yoluyla çevreye yayılan en önemli toksik ve ağır metallerden biridir ve genellikle deri endüstrisi, katalizör imalatı, boya ve mürekkep endüstrisi, seramik ve cam endüstrisi, fotoğrafçılık, krom alaşım veya metallerinin üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (WHO 1988, Slooff *et al.* 1989). Çeşitli prosesler sonucu sulu ortamlarda ortaya çıkan krom en çok iki temel formda bulunur. Bunlar; heksavalent krom (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ve trivalent kromdur (Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$). Heksavalent kromun [Cr(VI)] çoğu bileşeni toksik, kanserojen ve mutajenik olarak bildirilmiştir (Sikaily *et al.* 2007, Li *et al.* 2008). Sulu ortamlarda Cr (VI) genellikle kromat (CrO_2^{-4}) veya dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_2^{-7}$) anyon formlarında bulunur (Förstner 1981). Cr(VI) diğer krom bileşenlerinden farklı olarak yeraltı sularında çözünebilir ve bu sebeple taşınması ve canlı organizmalara katılması çok daha muhtemeldir. Dünya Sağlık Örgütü' nün (WHO) standartlarına göre içme sularında izin verilebilir maksimum Cr(VI) konsantrasyonu 0.05 mg/L iken ortalama Cr(VI) konsantrasyonu deniz suyunda 0.04-0.5 µg/L olarak belirlenmiştir (WHO 1988, 2008). Çeşitli endüstriyel atıklardan alınan atık sularda tayin edilen krom konsantrasyonu 0.70 mg/L ile 345 mg/L arasında değişmektedir (Dhungana *et al.* 2009). Krom(III) ve krom(VI) muhteva eden bileşiklerin sulu ortamlarda bulunma dağılımı pH, redoks potansiyeli, redoks tepkimesi kinetikleri, oksidasyon ve indirgenme bileşenlerin varlığı ve toplam krom konsantrasyonu gibi pek çok değişkene bağlıdır. Bu durumda endüstriyel prosesler sonucu ortaya çıkan çevre ve canlı sağlığı açısından büyük bir tehlike oluşturan bu atıkların çevreye salınımından önce içeriğindeki krom miktarının minimum seviyeye düşürülmesi gerekmektedir.

Kromun sulu ortamlardan uzaklaştırılması için şimdiye kadar çeşitli teknikler denenmiştir. Ultrafiltrasyon, membran prosesi, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, elektrodepozisyon ve çözelti ekstraksiyonu daha önce denenmiş bazı proseslerdendir (Mohana *et al.* 2006). Kimyasal çöktürme ve indirgeme yüksek miktardaki metal tortusunun tamamen kaldırılması için uzun aşamalı ayırma prosesi ve fazla miktarda kimyasal kullanımını gerektirir. Atık su arıtma için kullanılan membran tekniği, membran kirlenmesi ve tıkanması gibi problemler gösterir. Ultrafiltrasyon ve elektrodepozisyon uygulamalarında yüksek miktarda enerji kullanımı gerekir ve iyon değişimi prosesinin dezavantajı ise yüksek maliyetli reçinelerin kullanılmasıdır (Karthikeyan *et al.* 2005).

Sulu ortamlardan kromu uzaklaştırmak amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada, diğer yöntemlere göre daha ekonomik, verimli ve kolay prosese sahip olan adsorpsiyon tekniği kullanılmıştır. Sulu çözeltilerden adsorpsiyon tekniği ile krom uzaklaştırmaya yönelik daha önce birçok çalışma yapılmış ve bunun için çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda birçok araştırmacı doğal, organik ve inorganik olmak üzere farklı katı malzemeleri adsorban olarak kullanmıştır. Bunlara; sıfır değerlikli demir (Rahmani vd. 2011), kil mineralleri (Lan vd. 2008), aktif karbon (Demirbaş vd. 2004; Sharma vd. 1996), iyon değişim reçineleri (Edebalı vd. 2010, Rengaraj vd. 2001), yeşil algler (Deng vd. 2009), manyetit (Yuan vd. 2009) ve nanofiberler (Bhaumika vd. 2012) gibi adsorbanlar örnek olarak verilebilir. Ancak, kullanılan bu adsorbanların yüksek maliyetli, düşük kapasiteli, uzun ve karmaşık prosesli olması yeni adsorbanlar üzerinde araştırma yapmayı gerektirmiştir.

Atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için manyetik özellikli nano-tanecikler son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Yaklaşık boyutları 50 nm altında olan bu adsorbanlar sulu ortamlardan ağır metalleri adsorplama kapasiteleri yüksek yüzey alanı ve manyetik özellikleri sayesinde oldukça yüksektir. Süperparamanyetik manyetit nano-tanecikleri (Fe_3O_4) analitik kimyada, tıpta ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında son zamanlarda yüksek yüzey alanı, düşük maliyet, yüksek manyetik duyarlılık, ve çok sayıda yüzey aktif alanı gibi özellikleriyle yeni adsorban olarak yoğun ilgi görmektedir (Ngomsik *et al.* 2005, Yantasee 2007). Bu özellikleriyle manyetitin sulu ortamlardan yüksek ağır

metal adsorplama kapasitesi vardır ve bulunduğu ortamdan harici bir manyetik alan ile kolayca ayrılabilir. Yapılan bir laboratuvar çalışmasında manyetitin sulu ortamdan krom, uranyum, arsenik ve karbon tetraklorit gibi maddeleri adsorpladığı gözlenmiştir (Perova *et al.* 2011). Şüphesiz manyetitin yüzey özelliklerinin krom adsorpsiyonda anahtar bir rolü vardır. Asidik ortamlarda manyetit yüzeyi daha fazla pozitif yüklenir ve bu sebeple yine aynı koşullarda anyonik formda bulunan Cr(VI) manyetit yüzeyine elektrostatik kuvvet etkisiyle kolayca adsorplanabilir (Amin *et.* 2010). Bununla birlikte sulu ortamlardan Cr(VI) alımında manyetit mineralinin manyetik özelliğinin de etkisi vardır (Hu *et al.* 2004).

Ancak saf manyetit nano-tanecikleri normal ortam koşullarında çok stabil değildir, okside olup maghemite dönüşebilir, asidik ortamda çözünebilir, kompleks ortam şartlarında ve biyolojik sistemlerde bünyesindeki Fe²⁺ iyonları oksitlenerek manyetik özellikleri değişebilir ve nano-tanecikleri kendi aralarındaki dipolar manyetik etki, hidrob yapıları ve yüksek spesifik yüzey alanından dolayı kolayca aglomera olabilirler (Bagheri *et al.* 2012, Li *et al.* 2010, Farimani *et al.* 2013, Fajaroh *et al.* 2013). Bu problemleri aşmak için manyetit nano-taneciklerinin yüzeyinin koruyucu bir tabaka ile kaplanması gerekir. Silika, manyetit nano-tanecikleri yüzey kaplaması için bilinen en iyi örnektir ve nano-tanecikler arasındaki dipolar manyetik etkiyi perdeleyerek parçacıkların sıvı ortamda stabil halde durmasını asidik ortamlardan korunmasını sağlar (Deng *et al.* 2005). Ayrıca silika, kimyasal ve mekanik stabilitesi ve biyo uyumluluğu gibi karakteristik özellikleriyle nano-taneciklerinin yüzeyini kaplayarak yukarıda sayılan istenmeyen durumların üstesinden gelir ayrıca yüzeyindeki bol silan grupları ile yeni malzemenin birçok fonksiyonel maddelerle modifikasyonuna olanak sağlar ve toksik olmayan bir özelliğe sahiptir (Xu *et al.* 2013).

Silika ile kaplanmış manyetit nano-taneciklerinin yüzeyi sulu ortamlarda düşük pH değerlerinde bile negatif yüklüdür. Bu durumda sulu ortamda anyonik formda olan Cr(VI) türlerinin bu özellikteki adsorban üzerine adsorplanması elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı çok zor olur. Bu engeli aşmak için kabuk şeklinde manyetiti kaplayan silika yüzeyinin de modifiye edilerek pozitif yüklü bir yüzey elde etmek gerekir. Bunun için çeşitli yöntemler ve kimyasallar (özellikle amin grupları) kullanılmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen silika kaplı manyetit nano-taneciklerinin

yüzeyini amin ile modifiye etmek için aminopropiltrioksolan (APTES) kullanılmıştır. Temel olarak üç aşamadan oluşan bu tez çalışmasının ilk aşamasında manyetit (Fe_3O_4) ve modifiye edilmiş silika kaplı manyetit nano-tanecikleri ($Fe_3O_4@SiO_2@L$) sentezlenmiş ve sonrasında karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Sentezlenen malzemelerin XRD, BET, FT-IR, VSM ve TEM yöntemleriyle karakterizasyon analizleri yapılarak adsorban olarak kullanılacak olan nano-taneciklerin yapısal özellikleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmanın son aşamasında ise adsorban olarak hazırlanan nano-tanecikler ile sulu ortamdan Cr(VI) alım mekanizması kesikli adsorpsiyon deneyleriyle incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, temas süresi, adsorban konsantrasyonu ve pH gibi değişken parametrelerin Cr(VI) alımına etkisi araştırılmış ve optimum Cr(VI) alım koşulları saptanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetikleri, termodinamik hesaplar ve adsorpsiyon izotermeleri de oluşturulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Krom ve Özellikleri

Krom, 1797 yılında Fransız kimyacı Nicholas-Louis Vauquelin tarafından keşfedilen ve periyodik tabloda 24. sırada bulunan ağır bir metaldir. Vanadyum ile manganez arasında yer alır ve ortalama atom ağırlığı 52 g/mol' dür. Krom yaklaşık 100 ppm' lik bir konsantrasyonla yer kabuğunda genellikle oksit veya sülfat formda en çok bulunan 21. elementtir. Birleşmiş Devletler' de ortalama toprakta bulunan krom miktarı 40 ppm' dir, ancak bu oran 1' den daha az veya 1000' den daha çok olabilir (USGS 1984). Krom elde etmek için de en çok kullanılan mineral ise kromittir (FeO.Cr₂O₃).

Krom, 0' dan +6' ya kadar birçok oksidasyon basamağında bulunabilir. Bunlar içerisinde Cr³⁺ ve Cr⁶⁺ doğada en çok bulunan ve kararlı olan krom iyonlarıdır ayrıca çözelti içerisinde HCrO₄⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₄⁻ formlarında bulunur. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1' de görüldüğü gibidir.

Çizelge 2.1. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Simgesi	Cr
Atom Numarası	24
Atom Ağırlığı	51.996 g/mol
Yoğunluğu	7.14 g/cm ³
Kaynama Noktası	2642 °C
Erime Noktası	1900 °C
Oksidasyon Basamakları	2 ⁺ , 3 ⁺ , 6 ⁺
Kristal Yapısı	Hacim merkezli kübik
Elektrik İletkenliği	12 µohm ⁻¹
Sertlik (Moh's)	9
Atom Yarıçapı	140 pm

2.1.1 Kromun Kullanım Alanları

Dünyada, madencilik faaliyetleriyle üretilen kromun yaklaşık % 80'i metalürjik uygulamalarda kullanılıyor. Bunun çoğu da paslanmaz çelik üretiminde ferrokrom üretimi ile harcanıyor. Üretilen kromun % 15'i krom kimyasalları üretiminde ve geriye kalan kısım da refrakter sanayi uygulamalarında kullanılıyor.

Metalurji sanayisinde kullanılan krom ile metallere sertlik, mekanik dayanıklılık ve oksitlenmeye karşı koruma sağlanır. Krom kimyasalları, paslanmaya karşı gösterdiği direnç, aşınma ve darbelere karşı gösterdiği dayanıklılık gibi özellikleriyle uçak, gemi ve savunma sanayi malzemelerinde büyük oranda kullanılmaktadır. Üretilen krom kaplama metallere de estetik görünümü ile sosyal alanlardan endüstriye kadar birçok alanda giderek artan bir oran ile kullanılmaktadır.

Üretilen krom kimyasalları ise metal kaplama, boya, pigment, deri tabaklama, katalizör, seramikler, atık su arıtma, sondaj çamuru ve bilimsel çalışmalar gibi birçok farklı alanda kullanılabilir. Ayrıca krom metalinin bir kısmı da refrakter tuğla üretiminde de kullanılmaktadır. Kromun kullanım alanlarının özeti Çizelge 2.2' de verilmiştir.

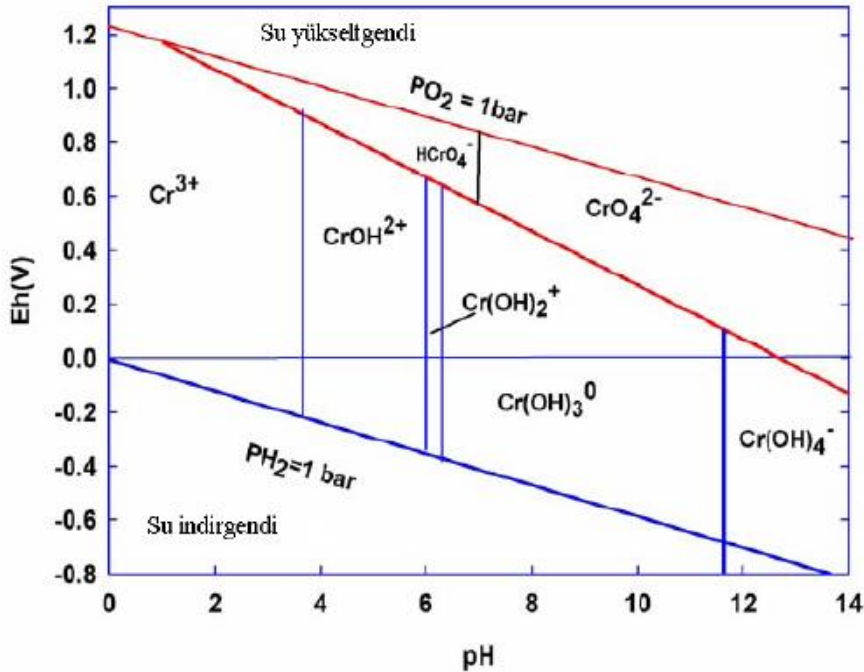
Çizelge 2.2. Kromun kullanım alanları (Guertin *et al.* 2005).

Zehirli pigmentler	Elektrolitik uygulamalar
Darbeye dayanıklı malzemeler	Elektronik
Alaşım üretimi	Emülsiyon sertleştiriciler
Katalizörler	Esnek baskı
Seramikler	Mantar ilaçları
Korozyon inhibitörleri	Gaz adsorbanları
Diş yapımı	Sert çelik
Sondaj çamuru	Yüksek sıcaklık bataryaları
Manyetik bant	Havai fişekler
Metal kaplama	Refrakterler
Fosfat kaplamalar	Tabaklama
Tekstil baskıları ve boyası	Metal koruyucular
Ahşap koruyucular	Yıkama astarları

2.1.2 Kromun Çözelti Kimyası

Krom doğada +6'dan 0'a kadar olan oksidasyon basamakları ile ortaya çıkabilir ancak stabil olarak sadece sıfır değerlikli Cr(0) halinde bulunur. Doğal çevrede en çok gözlenebilecek diğer krom türleri ise çeşitli endüstriyel prosesler sonucu sulu ortamlarda ortaya çıkan heksavalent krom (Cr(VI)) ve trivalent kromdur (Cr(III)). Krom(III) ve krom(VI) muhteva eden bileşiklerin sulu ortamlarda bulunma dağılımı pH, redoks potansiyeli, redoks tepkimesi kinetikleri, oksidasyon ve indirgenme bileşenlerin varlığı ve toplam krom konsantrasyonu gibi pek çok değişkene bağlıdır.

Şekil 2.1' de görüldüğü gibi çözelti ortamında, farklı pH ve redox potansiyeli değerlerinde Cr(III) ve Cr(VI)'nın farklı formları bulunmaktadır. Cr(III)'ün Cr(VI)'ya redoks dönüşümü veya tam tersi ancak ortamda elektron alışverişi yapacak başka bir redoks çiftinin bulunmasıyla mümkündür. Doğal sulu ortamlarda temel redoks çiftleri $H_2O/O_2(aq)$, $Mn(II)/Mn(IV)$, NO_2/NO_3 , $Fe(II)/Fe(III)$, S^{2-}/SO_4^{2-} ve CH_4/CO_2 olarak sıralanabilir (Richard and Bourg 1991).

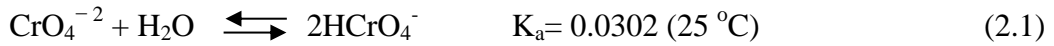


Şekil 2.1 Kromun Eh-pH diyagramı (Mohan ve Pittman, 2006).

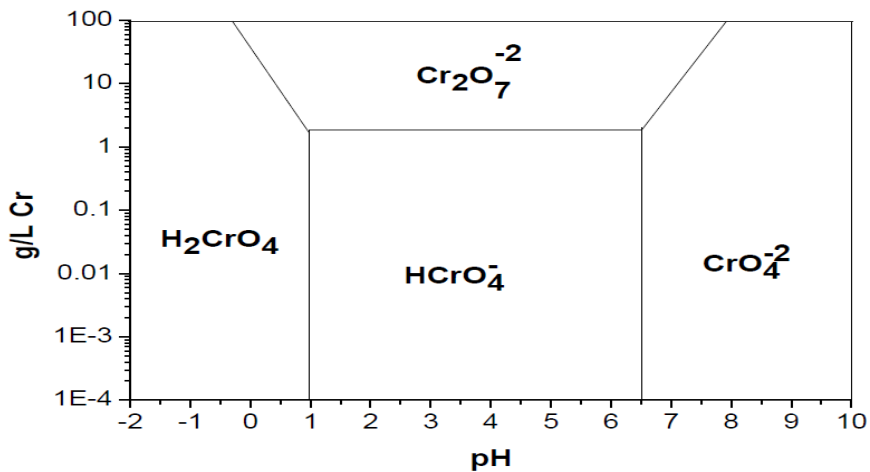
Sulu ortamlarda Cr(III) çoğu zaman serbest iyon (Cr^{3+}) halinde bulunur. Ortamın pH değerinin 3.5 üstünde olduğu yerlerde krom iyonları hidroksit ($-OH$) iyonları ile

etkileşir ve hidroliz olayı sonucunda CrOH^{2+} , CrOH_2^+ , Cr(OH)_3 , ve Cr(OH)_4^- formlarında bulunur (Rai ve diğ. 1987). Cr(OH)_3^0 , Cr(III)' ün amorf katı halde bulunan tek formudur (Mohan and Pittman, 2006).

Cr (VI) ise genellikle kromat (CrO_4^{-2}), dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) veya bikromat (HCrO_4^-) anyon formlarında bulunur (Förstner 1981). Bu üç türün sulu ortamlardaki bulunma oranları konsantrasyona ve ortamın pH değerine bağlı olarak değişiklik gösterir (Şekil 2.2). pH değerinin 6.5'den düşük olduğu ortamlarda kromat (CrO_4^{-2}) iyonları Denklem 2.1'de gösterildiği gibi hidroliz reaksiyonu ile bikromata dönüşür (Benefield *et al.* 1982).



Ortamdaki Cr(III)/Cr(VI) oranı oksidasyon (oksijen konsantrasyonu 2 mg/L' den büyük) veya indirgenme (oksijen yok) kinetiğinin değişmesiyle değişir ve daha karmaşık hale gelir. Oksidasyon ve indirgeme kinetiği ise pH, redoks ve mikrobiyal olayları yönlendiren besin seviyesi gibi biyokimyasal parametrelere bağlı olarak değişir. Asidik ortamlarda Cr(VI) stabil değildir ve indirgeme reaksiyonları ile Cr(III)' e dönüşebilir. Aynı zamanda Cr(III), ortamda MnO_2 ve bakteri varlığında oksidasyon tepkimeleri sonucu Cr(VI) formuna dönüşebilir. Fakat dönüşümün kinetiği kısmen daha yavaştır (Richard and Bourg 1991).



Şekil 2.2 Farklı pH ve konsantrasyon değerlerinde baskın krom(VI) formları (Mohan and Pittman 2006).

2.1.3 Kromun Biyolojik ve Çevresel Etkileri

Birçok endüstri dalında krom kimyasalları kullanılmakta ve çeşitli prosesler sonucu geriye Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının çeşitli formları ile konsantrasyonu yüksek atık sular kalmaktadır. Ancak atık sularda bulunan bu krom türlerinin çevre ve insan sağlığı konusunda etkileri büyüktür. İnsanların kroma maruz kalması besin maddeleri tüketimi, havadaki taneciklerin solunumu ve krom bileşenlerince zengin olan çeşitli atık veya ürünlere temas ile olur.

Besin zincirinde Cr(III), bitki, hayvan ve insanlar için belirli oranlarda bünyeye alımı sağlık açısından faydalı ve gereklidir. İnsanlar için bu oranın glikoz metabolizması için günlük olarak 0.5-2 mg olarak bildirilmiştir (Motzer 2004). Cr(III)' ün eksikliğinde glikoz ve lipitlerin metabolizmasında oluşan değişikliklerden dolayı kötü etkiler görülür (ör; bozulmuş glikoz toleransı, yüksek insülin seviyeleri, yüksek kolesterol ve trigliserit, hipoglisemik semptomlar). Cr(III), az miktarlarda faydalı ve gerekli iken yüksek dozajlarda bünyeye alımı ile akciğer kanseri gibi ciddi sağlık etkileri görülebilir (Costa 1997). Bir yıl süreli ve beş haftalık Sprague-Dawley albino fareleri üzerinde yapılan bir çalışmada, fareler 25 mg/L'lik (2.5 mg/kg vücut) bir Cr(III) konsantrasyona sahip içme sularına maruz bırakıldıklarında çeşitli dokularda az miktarda krom birikmesi dışında farelerin biyolojik gelişimlerinde anormal bir etki görülmemiştir (WHO 2004).

Cr (VI), diğer krom bileşenlerinden farklı olarak sulu ortamlarda çözünebilir ve bu sebeple taşınması ve canlı organizmalara katılması çok daha muhtemeldir. Hekzavalent kromun [Cr(VI)] çoğu bileşeni toksik, kanserojen ve mutajenik olarak bildirilmiştir (Sikaily *et al.* 2007, Li *et al.* 2008). Yüksek dozajlarda bünyeye alımı insanlar için ölümcül etki gösterebilir. Genel olarak insanlar için sebep olduğu hastalıkların başında akciğer kanseri ve solunum yollarında, gözlerde, deride ve ciğerlerde tahriş gelir. Kromun bu hastalıklara sebep olması; vücuda solunum, ağız yoluyla veya temas halinde alımı ile başlar. Özellikle krom endüstrisinde çalışan işçilerde temas yolu ile krom(VI)'nin CrO_4^{2-} formunda 1mg - 5 mg dozajlarında vücuda alınması mide-bağırsak rahatsızlıkları, hemorajik diyatezi ve kasılma gibi ciddi hastalıklara yol açtığı gibi kardiyovasküler şok ile ölümcül sonuçlara da sebep olabilir (Motzer 2005).

Cr(VI)'nin %53'den %85'e kadar olan miktarı kan içine ve farenks mukusu tarafından absorplanarak vücuttan atılırken, %15'den %47'ye kadar olan kısmı ciğerlerin içinde kalır ve bu durum Cr(VI)'nin kanser gibi ciddi hastalıklara sebebiyet vermesinin temel sebebidir (Baetjer *et al.* 1959). Cr(IV), bünyeye ancak solunum yolu ile alındığında vücut içinde kanserojen etki gösterecek bir ajan gibi davranır. Fareler üzerinde yapılan deneysel çalışmalar sonucunda farelerin 4.3 mg/m³ oranında Cr(VI)'ya maruz kalması ile akciğer tümörlerinin oluştuğu görülmüştür (Nettesheim *et al.* 1971).

Bir yıl süreli ve beş haftalık Sprague-Dawley albino fareleri üzerinde yapılan bir çalışmada ise, fareler 25 mg/L'lik (2.5 mg/kg vücut) bir Cr(VI) konsantrasyona sahip içme sularına maruz bırakıldıklarında (en yüksek doz; günlük 2.5 mg/kg) bazı dokularda bir miktar krom birikmesi dışında farelerin biyolojik gelişimlerinde, kan değerlerinde ve görünümünde anormal bir etki görülmemiştir (WHO 2004). Başka bir kaynağa göre günlük 10 saat çalışma yapılan bir tesiste Cr(VI)'ya maruz kalma durumu için müsaade edilebilir maksimum miktar 1 µgm⁻³ iken Cr(0), Cr(II) ve Cr(III) için bu değer 500 µgm⁻³ olarak verilir (NIOSH 1999).

Cr(VI)'nin insan vücudunda zararlı etkisinin derecesi Cr(VI)'nin Cr(III)'e indirgenme prosesinin verimliliğine bağlıdır. Bağırsaklarda bu proses %100 oranında gerçekleşir. Bu sebeple solunum dışında yeme ile vücuda alınan Cr(VI) toksik değildir. Buna uygun olarak Kaliforniya Çevre Koruma Ajansı (Cal/EPA) tarafından belirlenen içme sularında müsaade edilebilir maksimum Cr(VI) miktarı 2.5 µg/L'dir. Cr(VI)'nin düşük konsantrasyonlarda (<0.01 mg/m³) çeşitli endüstrilerde çalışan işçiler tarafından solum yolu ile bünyeye alınması ile ciğerlerde kanser hastalığı görülmez (Guertin *et al.* 2005).

Doğal sularda genellikle trivalent (Cr³⁺) ve heksavalent (Cr⁶⁺) oksidasyon hallerinde bulunan toplam krom konsantrasyonu ortalama olarak 1-2 µg/L seviyesindedir. Cr⁶⁺, organik maddelerin, Fe²⁺ ve S²⁻ gibi maddelerin çok az olduğu temiz sularda yoğun bulunabilir. Ancak tersine deniz sularında Cr⁶⁺ yaygın olarak bulunur (Landner and Reuther 2004). Dünya Sağlık Örgütü' nün (WHO) verilerine göre içme sularında izin verilebilir maksimum Cr (VI) konsantrasyonu 0.05 mg/L iken atık sularda bu oran 0.1 mg/L dir ve ortalama Cr (VI) konsantrasyonu deniz suyunda 0.04-0.5 µg/L olarak

belirlenmiştir (WHO 1988, WHO 2008). Doğal olaylar sonucu yeraltı sularında çözülmüş halde bulunan toplam krom (Cr) konsantrasyonu 10 µg/L olarak tespit edilmiştir (Richard and Bourg 1991).

2.1.4 Cr(VI) Giderim Yöntemleri

Dünyada, kaya parçalarında bulunan ortalama krom (Cr) konsantrasyonu 200 mg/kg olarak gösterilir (Hawkes *et al.* 1962). İnsan eliyle ortaya çıkan ve çeşitli endüstrilerden alınan atık sularda ise tayin edilen krom konsantrasyonu 0.70 mg/L ile 345 mg/L arasında değişmektedir (Dhungana *et al.* 2009). Bu şekilde ortaya çıkan toplam krom miktarının yaklaşık %35'i Cr(VI)'dan oluşmaktadır. Ancak, doğal çevrede Cr(III)/Cr(VI) oranı redoks tepkimelerinden ve asit-baz durumlarından dolayı 0.3 ile 1.5 arasında değişebilir (Guertin *et al.* 2005).

Doğal sularda ise genellikle trivalent (Cr^{3+}) ve heksavalent (Cr^{6+}) oksidasyon hallerinde bulunan toplam krom konsantrasyonu ortalama olarak 1-2 µg/L seviyesindedir. Cr^{6+} , organik maddelerin ve Fe^{2+} , S^{2-} gibi maddelerin çok az olduğu temiz sularda yoğun bulunabilir. Ancak tersine deniz sularında Cr^{6+} yaygın olarak bulunur (Landner and Reuther 2004).

Genellikle endüstriyel prosesler sonucu ortaya çıkan çevre ve canlı sağlığı açısından büyük bir tehlike oluşturan sulu atıkların çevreye salınımından önce içeriğindeki krom (VI) miktarının minimum seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Genel olarak insan ve diğer canlıları zararlı sonuçlardan korumak için Cr(VI) giderim yöntemleri ulaşılmak istenen amaca göre üç ana sınıfa ayrılır ve bunlar (Hawley *et al.* 2005);

- Toksikite azaltma,
- Ortamdan uzaklaştırma ve
- Yayılmayı engelleme olarak sıralanabilir.

Cr(VI)'nın insanlar ve çevre üzerindeki zararlı etkisini engellemek için kullanılan tekniklerden biri kimyasal çöktürmedir. Bu teknikte Cr(VI), Cr(III)'e indirgenerek

hidroksitler halinde çöktürülür ve toksisitesi ortadan kaldırılmış olur. Kimyasal indirgeme prosesi Fe(II), sülfür dioksit (SO₂) veya sodyum metabisülfid (Na₂S₂O₅) gibi elektron çifti sağlayıcı kimyasallar pH değerinin 2 veya altında olduğu ortama katılarak gerçekleştirilir ve gerçekleşen tepkimeler sırasıyla Denklem 2.2 ve Denklem 2.3’de gösterilmiştir.



Atık sulardan Cr(VI)’yı uzaklaştırmak için kullanılan tekniklerden biri de iyon değişimi yöntemidir. Bu proseste atık su, içinde anyonik bir türde reçine bulunduran sistemden geçirilir ve sistemden dışarı su ağır metallere arınmış şekilde çıkar. Temelde iyon değişimi tekniği, reçine yüzeyinde elektrostatik kuvvetlerle tutunmuş fonksiyonel grupların çözelti içerisinde bulunan ve ağır metallere oluşan aynı yükteki iyonların yer değiştirmesiyle oluşan geri dönüşümlü ve çift yönlü bir denge reaksiyonudur. İyon değişimi tekniğinin kimyasal çöktürme tekniğine göre avantajları; değerli metallere geri kazanılabilmesi ve atık miktarının çok az olmasıdır.

Membran tekniği, tane boyutuna bağlı olarak ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz olmak üzere temelde üç ayrı prosesten oluşur. Diğer yöntemlere göre enerji sarfiyatı çok fazla olduğundan maliyeti yüksek olan bir tekniktir ve özel sistemlerde kullanılır.

Adsorpsiyon tekniği ise sulu ortamlardan ağır metallere ayırmak ve/veya geri kazanmak için en çok kullanılan bir prosestir. Temel olarak basit işletilebilir ve maliyeti düşük bir sistem ile uygulanır. Bu çalışmada da kullandığımız adsorpsiyon tekniğine bölüm 2.2’de detaylıca yer verilmiştir.

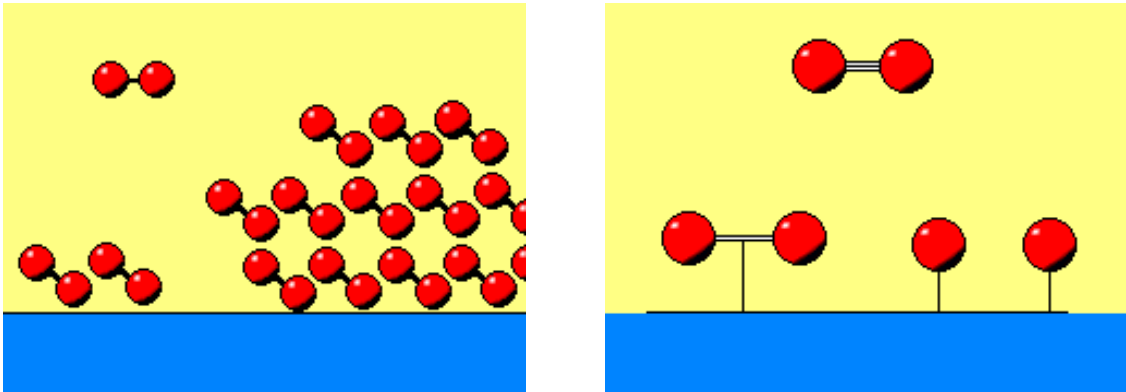
2.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, uzun yıllardır insanlar tarafından bilinen ve ayırma ile saflaştırma gibi amaçlarla kullanılan bir prosestir. Adsorpsiyon olayını sıvı içerisinde katı-katı fazları arasında düşünürsek; katı bir parçacık, içerisinde çözünmüş halde iyonlar bulunduran sıvı (genellikle su) bir ortama daldırıldığında katı ile sıvı arasındaki etkileşimden doğan ve katı yüzey üzerinde oluşan bir kuvvet alanı sebebi ile sıvı ortamdaki iyonlar katı üzerine yapışarak sıvı ortamdaki sahip oldukları potansiyel enerjiden daha düşük enerjili seviyeye geçerler (Tóth 2001, Karge *et al.* 2008). Bu şekilde gerçekleşen olayda katı maddeye “adsorban”, katı yüzeyine yapışan iyonlara da “adsorbat” denir.

2.2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon olayı adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim kuvvetlerine ve aradaki enerji değişimine bağlı olarak temelde fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç kısma ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasında dipol-dipol etkileşmesi ile oluşan Van der Waals kuvvetleri etkisiyle gerçekleşir ve adsorban ile adsorbat arasında elektron alışverişi olmaz. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olaydır, adsorpsiyondan sonra desorpsiyon da uygun ortam şartlarında kolayca gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon olayında adsorban ile adsorbat arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkin olduğundan aktivasyon enerjisi 2-20 kcal/mol arasında değişir (Tan *et al.* 2009) Adsorban yüzeyinin her yerine gelişigüzel, tek veya çok tabakalı dizilim olabilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Fiziksel adsorpsiyon(sol), kimyasal adsorpsiyon (sağ).

Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban ile adsorbat arasında elektron alışverişi veya elektron paylaşımı ile gerçekleşen kimyasal bağlar temeline dayanır. Fiziksel adsorpsiyona göre yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve entalpi değişimi 20-218 kJ/mol değerleri arasındadır (Tan *et al.* 2009). Kimyasal adsorpsiyonda adsorban yüzeyine tek tabaka halinde dizilim olur (Şekil 2.3), adsorpsiyon geri dönüşümlü değildir ve fiziksel adsorpsiyona göre adsorpsiyon hızı çok daha yavaştır. Ayrıca fiziksel adsorpsiyonda sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon oranı düşerken kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Çizelge 2.3’de fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması verilmiştir.

Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması.

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar.	Bazı kimyasallar, çözünmüş katılar.
Yüzeye bağlanma	Van der Waals bağları.	Kimyasal bağlar.
Adsorban-adsorbat ilişkisi	Karakteristik değildir.	Karakteristiktir.
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda oluşur, sıcaklık arttıkça düşer, daima ekzotermiktir.	Yüksek sıcaklıklarda oluşur, sıcaklık arttıkça artar, genellikle ekzotermiktir.
Hız	Hızlı ve difüzyon kontrollü.	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir.
Aktivasyon enerjisi	2-10 kcal/mol, yoğunlaşma ısısı mertebesinde.	10-100 kcal/mol, reaksiyon ısısı mertebesinde.
Tersinirlik	Adsorpsiyon tersinirdir.	Adsorpsiyon tersinir değildir.
Adsorpsiyon tabakası	Tek veya çok tabakalı adsorpsiyon.	Tek tabakalı adsorpsiyon.

2.2.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon olayının verimliliğini etkileyecek üç temel unsur vardır. Bunlar; adsorbatın özellikleri, adsorbanın özellikleri ve adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamın özellikleridir.

Adsorbat ve adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon mekanizmasını önemli derecede etkiler. Adsorbatın molekül çapı, sıvı ortamdaki bulunduğu form (anyon veya katyon), çözünürlüğü, hidrofil veya hidrofob yapısı ve polaritesi etkili parametrelerden bazılarıdır. Adsorbanın ise özellikle yüzey özellikleri arasında olan gözenek yapısı ve yüzey alanı adsorpsiyon miktarını etkileyecek önemli özelliklerdir. Yüksek yüzey alanına sahip adsorbanlar daha çok adsorplama kapasitesine sahiptirler. Adsorpsiyon sistemindeki adsorban ve adsorbat derişimleri de adsorpsiyon derecesini belirler.

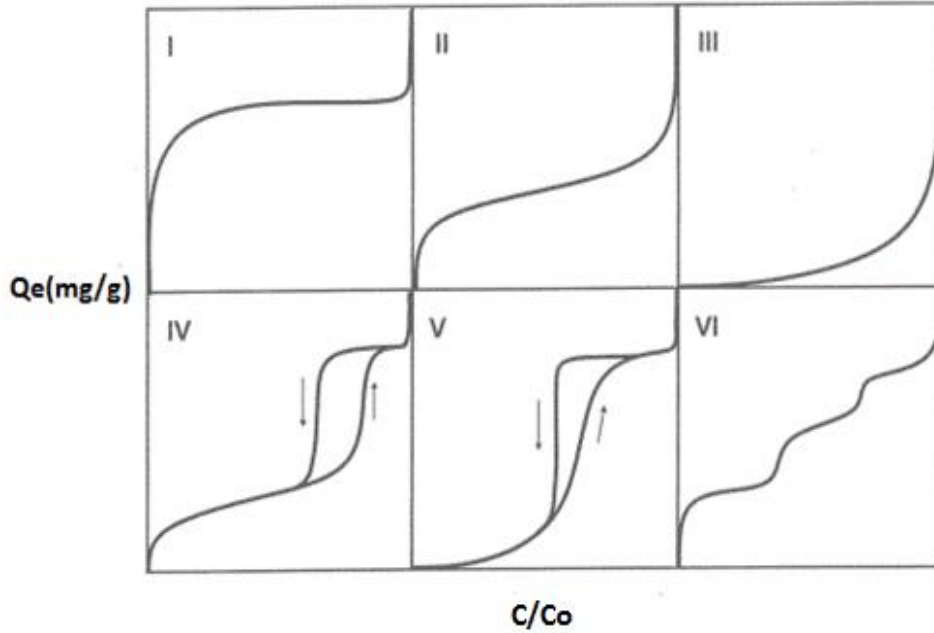
Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özelliklerinin de adsorpsiyon olayına etkisi büyüktür. Ortamın sıcaklık ve pH değeri dikkat edilmesi gereken iki önemli değişken özelliktir.

Özellikle ortamın pH değeri adsorbanın yüzey özelliklerinin değişimine ve adsorbatın değişik formlara geçişine sebebiyet verir. Düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi pozitif, yüksek pH değerlerinde ise negatif değerlerde şarj olur. Bunun sonucu olarak adsorban ile adsorbat arasında elektrostatik kuvvet etkili itme veya çekme olur. Bu da adsorpsiyon kapasitesine etki eden bir durumdur. Değişik pH değerlerinde sıvı ortamda bulunan adsorbatların bazıları stabil bir formda durmaz, anyonik veya katyonik başka formlara dönüşebilirler.

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamın sıcaklığı da proses üzerinde büyük etkiye sahiptir. Sıcaklığın artışıyla adsorpsiyon kapasitesinde bir artış gözleniyorsa bu olay endotermiktir ve genellikle kimyasal adsorpsiyonda gözlenir. Ama doğada kendiliğinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon ise genellikle ekzotermiktir ve sıcaklığın artışıyla adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenir.

2.2.3 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon bir denge prosesidir. Belirli sabit koşullar altında adsorpsiyon işlemi çözültide kalan adsorbat miktarı ile katı yüzeye tutunan adsorbat miktarı dengeye ulaşana kadar devam eder. Bu dengeye ulaşma anından itibaren adsorpsiyon durur. Adsorpsiyon izotermeleri, sabit sıcaklık altında adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözültide adsorplanmadan kalan madde miktarının adsorpsiyon miktarı ile değişimini gösteren grafiklerdir. Adsorpsiyon mekanizmasını en iyi anlamamanın yollarından biri adsorpsiyon izotermeleridir, ancak adsorpsiyon hızı hakkında bilgi vermezler. Deneysel adsorpsiyon ile elde edilen veriler ile adsorpsiyon izotermelerini hesaplamak için en çok kullanılan denklemler Freundlich, Langmuir, Dubinin-Raduskevich ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Şekil 2.4’de deneysel yollarla elde edilen ve IUPAC sınıflandırmasına göre 6 farklı karakteristik izoterm eğrisi gösterilmiştir (Keller *et al.* 2005).



Şekil 2.4 IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermeleri (Keller *et al.* 2005).

- I. Birinci eğri, genellikle mikro gözenekli yüzeye tek tabaka halinde adsorpsiyonun olduğu kimyasal adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. Langmuir izotermi bu eğriye uyar. Tip-1 izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu, diğerleri çok tabakalı adsorpsiyonu gösterirler.

- II. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi ikinci eğriye benzer. Gözenekli olmayan veya makro gözenekli adsorbanların adsorpsiyonunda görülen bu tip BET izoterm eğrisidir.
- III. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi üçüncü tip eğriye benzemektedir. Adsorplama oranı çok düşük olan adsorbanlardaki adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar.
- IV. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tip eğrilere uyar. Genellikle mikrogözenekli ve mezogözenekli yüzeylere sahip katıların adsorpsiyon eğrileri buna benzer.
- V. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tipe (V) uymaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğrilere benzemektedir.
- VI. Basamaklı olan bu tip izotermi (VI) az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tip eğrilere benzemektedir (Sarıkaya 2000). K_L

2.2.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi adsorban yüzeyine tek tabakalı adsorpsiyonun olduğu temeline dayanır (Langmuir 1918);

- Adsorban yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon olur.
- Yüze adsorplanmış moleküller hareket etmezler.
- Adsorbe olmuş moleküller arasında herhangi bir etkileşim görülmez.
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır.
- Adsorban yüzeyindeki aktif merkezler ile adsorbe olmuş adsorbatlara eşit miktarda etkileşim vardır. Bu sebeple katı yüzeyi homojendir ve enerji bakımından tekdüzedir.

Deneysel yollarla türetilen Langmuir adsorpsiyon izotermi denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_m * b * C_e}{1 + (b * C_e)} \quad (2.4)$$

Burada;

b: adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/g)

q_m: adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (sabit, mg/g)

C_e: adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)

q_e: birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Denklem 2.4'in sabitlerinin bulunabilmesi için eşitliğin doğrusal hale getirilerek Denklem 2.5 elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m * b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2.5)$$

C_e/q_e değerlerinin C_e değerlerine karşı gösterdiği değişimin grafiğe aktarılması ile elde edecek olan doğrunun eğimi 1/q_m değerini, kesim noktası ise 1/q_mb değerini verir.

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyon elverişliliğini bulmak için Denklem 2.6'da verilen boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Masel 1996).

$$R_L = \frac{1}{1 + (b * C_o)} \quad (2.6)$$

Burada C_o, adsorbanın çözeltideki başlangıç derişimi vermektedir. R_L sabitinin bulunan değerlerine göre izoterm hakkında aşağıdaki yorumlar yapılabilir.

$R_L > 1$ ise elverişli olmayan adsorpsiyon,
 $R_L = 1$ ise lineer adsorpsiyon,
 $0 < R_L < 1$ ise istenilen, elverişli adsorpsiyon,
 $R_L = 0$ ise tersinmez adsorpsiyon.

2.2.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi çok tabakalı adsorpsiyonun olduğu heterojen yüzeyler için kullanılır. Bu izoterm, başlangıçta adsorplanan madde miktarının gittikçe artacağını, bir süre sonra adsorban yüzeyindeki aktif alanların adsorbat tarafından kapanması sonucunda adsorpsiyon hızının azalacağı temeline dayanır (Freundlich 1906). Deneysel yollarla türetilen Freundlich denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

Burada;

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

K_f, n : Deneysel sabitler

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

Freundlich sabitlerini hesaplayabilmek için Denklem 2.7'nin logaritması alınarak Denklem 2.8 elde edilir.

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (2.8)$$

$\ln(C_e)$ değerlerine karşılık $\ln(q_e)$ değerleri grafiğe aktarılırsa, çizilen doğrunun eğimi $1/n$ değerini verirken kesimi ise $\ln(K_f)$ değerini verir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. “n” değerinin 1'den büyük olarak bulunması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou 2002).

2.2.3.3. Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izotermi

Dubinin-Raduskevich (D-R) izoterminde adsorpsiyonun gözenekli yüzeyde gerçekleştiği varsayılır. Bu izoterm Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden daha geneldir. Çünkü bu izoterm; sabit bir bağlama potansiyeli veya enerjinin homojen dağıldığını esas almaz. Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisini (E) tahmin etmek için uygulanır. Eğer E değeri 1 ve 16 kJmol⁻¹ arasındaysa fiziksel adsorpsiyon ve eğer E değeri 16 kJmol⁻¹'den daha fazlaysa o zaman da kimyasal adsorpsiyon geçerli olur. D-R denkleminin lineer olmayan formu aşağıdaki denklemlerle verilir (Dubinin 1960).

$$q_e = q_m \exp(-\beta \epsilon^2) \quad (2.9)$$

Denklem 2.9 doğrusal hale getirilirse Denklem 2.10 elde edilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (2.10)$$

Burada;

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Teorik olarak hesaplanan doygunluk kapasitesi (mg/g)

β : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit

ϵ : Polayni potansiyeli

Polayni potansiyeli (ϵ) Denklem 2.11 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\epsilon = RT \ln(1+1/C_e) \quad (2.11)$$

Burada;

R: gaz sabiti (R=8.314 kJ/mol)

T: Mutlak sıcaklık, (K)

ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ değişimi grafiğe aktarıldığında elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\ln q_m$, eğimi β değerini vermektedir. β , adsorbatın molekülü başına gerçekleşen

adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E ile ilgilidir. Bunlar arasındaki ilişki Denklem 2.12 ile ifade edilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.12)$$

Bulunan E değeri ile adsorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi ya da fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarından hangisinin etkili olduğu anlaşılır. E değerinin büyüklüğü 8-16 kJ/mol arasında ise kimyasal iyon değişimi 8.0 kJ/mol'den daha küçük ise fiziksel adsorpsiyon söz konusudur (Dubinin 1960).

Yapılan bir adsorpsiyon çalışmasının hangi izoterm ile daha iyi açıklandığını bulabilmek için deneysel olarak elde edilen veriler tüm adsorpsiyon izoterm denklemlerine uygulanıp grafiği çizilir. Doğrusal grafik veren izoterm denklemi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

2.2.4. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon prosesi mekanizması hakkında bilgi edinmek için adsorpsiyon kinetikleri ve dengesi gibi iki önemli fizikokimyasal parametrenin incelenmesi gerekir. Adsorpsiyon dengesi, ara yüzeydeki adsorbat konsantrasyonu ile çözültideki adsorbat konsantrasyonu bir dengeye ulaştığında gerçekleşir. Adsorpsiyon kinetikleri, dengeye ulaşmış bir adsorpsiyonda ağır metallerin adsorban üzerine adsorplanması için gerekli sürenin tahmin edilmesi için kullanılır. Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır ve Bunlar;

- Film tabakası difüzyonu; adsorbatın adsorbanı kaplayan bir film tabakasının sınırına doğru difüze olmasıdır. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde karıştırmadan dolayı belirli bir hareketlilik olduğundan ihmal edilebilir düzeydedir.
- Sınır tabakası difüzyonu; film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.

- Parçacık içi difüzyon; adsorbat, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- Adsorpsiyon; adsorbatın adsorban yüzeyine tutunduğu aşamadır.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise birinci aşama en yavaş ve adsorpsiyon süresini belirleyen basamak olurdu. Bu sebeple, eğer akışkan ortam hareket ettirilirse, adsorban yüzeyi tabakasının kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı artacaktır. Son aşama ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta da iyi bir karıştırmanın olduğu düşünülürse, adsorpsiyon hızını aksi bir etki yapamayacaklarından ikinci ve üçüncü basamaklar adsorpsiyon hızını belirler. İkinci basamak adsorpsiyon süresinin ilk birkaç dakikasında, üçüncü basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiği için adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen aşamanın üçüncü aşama olduğunu söyleyebiliriz (Ho *et al.* 1999, Lagergren 1898). Bu şekilde adsorpsiyon prosesini anlamak için çeşitli denge eşitlikleri geliştirilmiştir.

2.2.4.1. Pseudo birinci derece kinetik model

Birinci dereceden Pseudo denklemi, Lagergren eşitliği olarak da bilinmekte ve bu eşitlik Denklem 2.13'de gösterilmektedir (Lagergren 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.13)$$

Burada;

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

q_t : Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

Denklem 2.13'un, $t=0$ ve $t>0$ sınır koşulları kullanılarak integrali alınırsa Denklem 2.14 elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.14)$$

$\log(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerlerine karşı değişimi grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log(q_e)$, eğimi de $k_1/2.303$ değerini vermektedir. Dolayısıyla bu değerlerden adsorpsiyon hız sabiti k_1 değeri belirlenebilir. Regresyon katsayısına bakılarak da seçilen kinetik modelin geçerliliği tespit edilir.

Pseudo-birinci derece kinetik denklemi gerçek birinci-derece denklemden iki yönden farklılık gösterir ve bunlar;

- $k_1(q_e - q_t)$ parametresi mevcut olan yerleri temsil etmez,
- $\log(q_e)$ parametresi ayarlanabilir bir parametredir, gerçek birinci-derece modelde $\log(q_e)$ değeri kesim noktasına eşitken, bu modelde sıklıkla $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinin kesim noktasına eşit değildir. Bu yüzden, pseudo birinci derece kinetik model yalnız dizayn hesaplamalarında kütle transfer katsayısı olarak düşünülen k_1 'i tahmin etmek için kullanılır (Ho and McKay 2000).

2.2.4.2. Pseudo ikinci derece kinetik model

Pseudo ikinci derece kinetik model Denklem 2.15 ile ifade edilir. Bu eşitlik boyaların, metallerin, yağların ve organik maddelerin sulu ortamlardan adsorpsiyonu için başarılı bir şekilde kullanılır (Ho ve McKay 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.15)$$

Burada, k_2 (g/mg min) ikinci derece hız sabitidir. Denklem 2.15'in, $t=0$ ve $t>0$ sınır koşulları kullanılarak integrali alınırsa Denklem 2.16 elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.16)$$

Denklem 2.16 lineer olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (2.17)$$

Burada, $h = k_2 q_e^2$, $t \rightarrow 0$ iken başlangıçtaki adsorpsiyon hızı olarak tanımlanmıştır. t/q_t değerleri t değerlerine karşı grafiğe aktarırsa elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $1/k_2 q_e^2$ değerini ve eğimi de $1/q_e$ değerini verir. Buradan da q_e ve k_2 hesaplanabilir. Regresyon katsayısına bakılarak da seçilen kinetik modelin geçerliliği tespit edilir.

2.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelemesi için, adsorpsiyon olayının entalpi değişimi (ΔH^0), entropi değişimini (ΔS^0), Gibbs serbest enerji değişimini (ΔG^0) ve denge sabitini hesaplamak gerekir. Bu hesaplamaların yapılabilmesi için farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler yardımı ile çeşitli eşitlikler kullanılır. Adsorpsiyon prosesi süresince termodinamik parametreleri (ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0) hesaplamak için aşağıda verilen 2.18-2.21 denklemleri kullanılır.

$$K_d = C_{ads} / C_e \quad (2.18)$$

Burada;

K_d : Denge sabiti

C_{ads} : Denge halinde adsorbanın yüzeyine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Denklem 2.12'de bulunan K_d Denklem 2.19'da yerine koyularak Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (2.19)$$

Burada,

R : Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

Denklem 2.20' de verilen Van't Hoff eşitliğini kullanarak, $\ln K_d$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiği çizilirse, elde edilecek olan doğrunun eğimi $-\Delta H^0/R$ 'yi, ve kesim noktası da $\Delta S^0/R$ ' yi verecektir.

$$\ln Kd = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.20)$$

Bulunan ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Denklem 2.21'de yerine koyulduğunda her bir sıcaklık için Gibbs serbest enerji değişimleri (ΔG^0) bulunur.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.21)$$

Burada;

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (J/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (J/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (J/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), adsorpsiyon olayının kendiliğinde olup olmayacağının bir göstergesidir ve yüksek negatif değerler adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Entalpinin (ΔH^0) negatif değer vermesi adsorpsiyonun kendiliğinden olan yani ekzotermik bir tepkime, pozitif değerler alması ise adsorpsiyonun dışarıdan ısı alarak yani endotermik bir olay olduğunu gösterir. Entropi (ΔS^0) ise sistemdeki düzensizliğin bir ölçütüdür. Entropinin negatif değer vermesi; çözeltideki düzensiz halde duran adsorbatların adsorban yüzeyine adsorbe olarak daha düzenli bir seviyeye geçmeleri ile ilişkilendirilir.

2.3. Manyetit Nano-Tanecikler ve Özellikleri

Demir oksit nano-tanecikler deniz tabanlarında ve yer kabuğunda birçok kayada doğal olarak bulunabilir ve laboratuvar ortamında kontrol edilebilir boyutlarda üretilebilirler. Demir oksitler arasında manyetit (Fe_3O_4), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) teknolojik alanda kullanılmaya yönelik en çok çalışılan maddelerdir.

Manyetit nano-tanecikler son zamanlarda araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmekte ve biyo teknoloji (Cheraghipour 2013), ilaç yükleme (Sundar 2014), manyetik rezonans görüntüleme (Zhang 2012) gibi farklı alanlarda etkili bir şekilde kullanılmasına yönelik

araştırma ve geliştirmeler sürdürölmektedir. Bunlardan başka manyetit nano- tanecikler sulu ortamlarda bulunan toksik ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabilir ve manyetik duyarlılık sebebiyle sulu ortamdan harici bir manyetik alan ile pahalı bir yöntem olan filtreleme ve santrifüj gibi işlemlere gerek kalmadan kolayca ayrılabilirler (Shishehbore 2011).

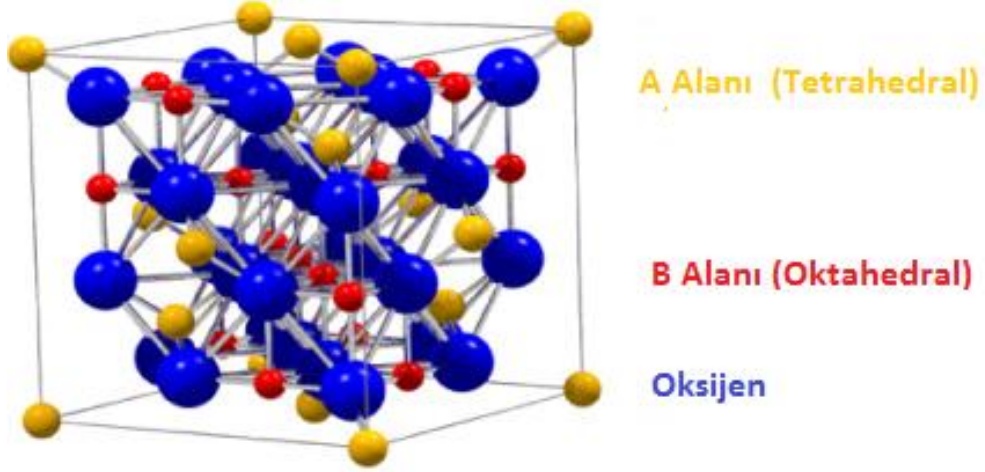
Manyetit nano-tanecikleri sonlu boyut etkisi veya yüksek yüzey hacim oranına, nano boyut ve süperparamanyetizmaya sahip olduklarından dolayı metaller için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Bagheri 2012, Xu *et al.* 2012).

2.3.1. Manyetit Nano-Tanecikleri Kristal Yapısı ve Özellikleri

Şekil 2.5’ de gösterildiği gibi manyetit Fd3m uzay grubunda ters spinel yapıya sahip kübik bir mineraldir (Bragg 1915). Diğer demir oksit minerallerden farklı olarak yapısında hem iki değerkli hem de üç değerkli demir iyonlarını barındırır ve bu yapının genel kimyasal formölü aşağıdaki gibi ifade edilir.



Burada A ve B sembolleri sırasıyla tetrahedral ve oktahedral arayer alanlarına dağılmış demir katyonlarını gösterir. Fe^{2+} iyonlarının tamamı ve Fe^{3+} iyonlarının yarısı oktahedral alanlarını doldururken geriye kalan Fe^{3+} iyonları da tetrahedral alanlarını işgal eder (Schwertmann and Cornell 2000). Oksijen iyonları [111] eksenini boyunca kübik kapalı sistem içinde düzenli şekilde yerleşir. Bir birim manyetit hücresi 32 O^{2-} anyonu, 16 Fe^{3+} katyonu ve 8 Fe^{2+} katyonu olmak üzere toplam 56 atomdan oluşur ve birim hücre boyu 0.8393 nm’ dir (Cornell *et al.* 2003).



Şekil 2.5 Manyetitin mineralinin kristal yapısı.

Stokiyometrik manyetit kristal yapısındaki Fe²⁺/ Fe³⁺ oranı 0.5' dir. Ancak manyetit, kristal yapısındaki Fe²⁺ iyonları miktarına ve ortamdaki oksijen varlığına bağlı olarak oksidasyona meyillidir. Bu durumda Fe²⁺/ Fe³⁺ oranı 0.5' den küçük olur ve bu yapı okside olmuş veya non-stokiyometrik manyetit adını alır. Stokiyometrik olmayan manyetit Fe_{3- δ} O₄ şeklinde gösterilir ve δ tamamen okside olmuş manyetit için 0.33 ve stokiyometrik manyetit için 0 değeri arasında değişir. Tam okside olmuş manyetit maghemit olarak isimlendirilir (γ -Fe₂O₃) ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Hagg 1935, Gorski and Scherer 2010).



Burada \square , yük dengesine karşı kristal yapı içinde oluşmuş boşlukları ifade eder. Stokiyometri ve δ arasındaki bağlantı da Denklem 2.24'deki gibidir (Gorski and Scherer 2010).

$$x = \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1-3\delta}{1+2\delta} \quad (2.24)$$

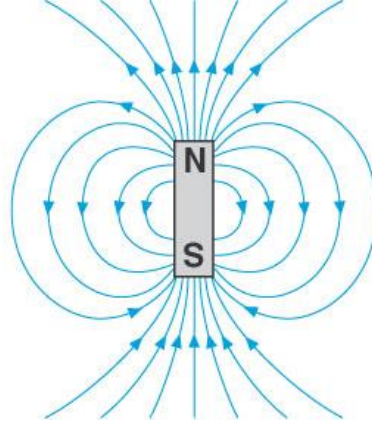
Manyetitin bazı fiziksel ve manyetik özellikleri Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Manyetitnin fiziksel ve manyetik özellikleri (Kirschvink *et al.* 1985).

ÖZELLİK	DEĞER
Kristal yapısı	
T>118 °K	Ters kübik spinel
T<118 °K	Ortorombik
Kafes sabiti	0.8393 – 0.83963 nm
u parametresi	0.2548
X-ray yoğunluğu	5.238 g/cm ³
Elektriksel direnç (300 °K)	7*10 ⁻³ ohm/cm
Erime sıcaklığı	574 °C
Kristalografik geçiş	119 °K
Mıknatıslanma doygunluğu (300 °K)	471 (emu/cm ³) (90 emu/g)
Manyetik moment/molekül (0 °K)	4.1 μ
Manyeto kristalin anizotropi sabitleri	K ₁ = -1.35*10 ⁵ erg/cm ³ K ₂ = -0.44*10 ⁵ erg/cm ³
Manyetostriktif sabitleri	
Polikristal	λ _s = 36 * 10 ⁻⁶
Monokristal	λ ₁₁₁ = 72.6 * 10 ⁻⁶ λ ₁₀₀ = -19.5 * 10 ⁻⁶ λ ₁₁₀ = 55.1 * 10 ⁻⁶

2.3.2 Manyetizma ve Manyetit Nano-Taneciklerinin Manyetik Özellikleri

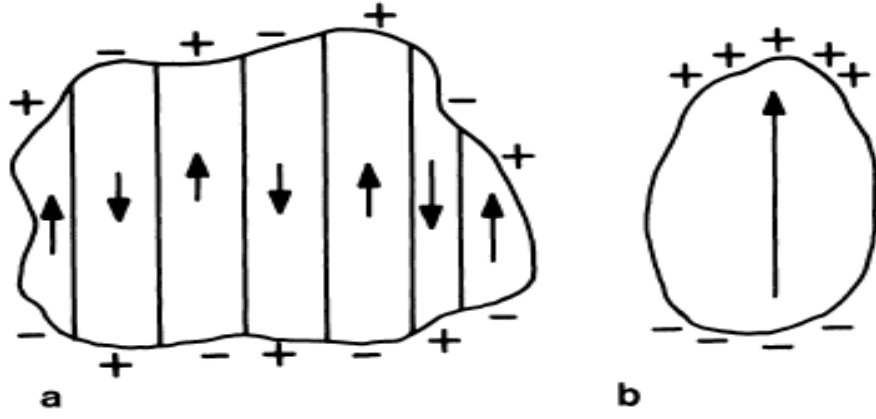
Manyetizma elektron yüklerinin hareketinden kaynaklanan bir olaydır. Bir atom içerisindeki elektronlar manyetik özelliği iki farklı yönde yönetirler. Bunlardan birincisi yüklü kürenin spini gibi elektron hareketidir. Spin, kuantum mekaniksel bir özelliktir ve yukarı (↑) ile aşağı (↓) olmak üzere iki farklı yönlüdür. İkincisi ise bir akım döngüsüne benzeyen ve atom çekirdeği etrafında dönen elektron hareketidir. Elektronların dairesel akım döngüsünde hareketi dipol denilen manyetik çizgileri oluşturur. Çubuk bir mıknatısın manyetik alan çizgilerinin kuzeyden güney dipole doğru akışı Şekil 2.6' deki gibi betimlenebilir (Harris 2002).



Şekil 2.6 Çubuk bir mıknatısta manyetik alan çizgileri.

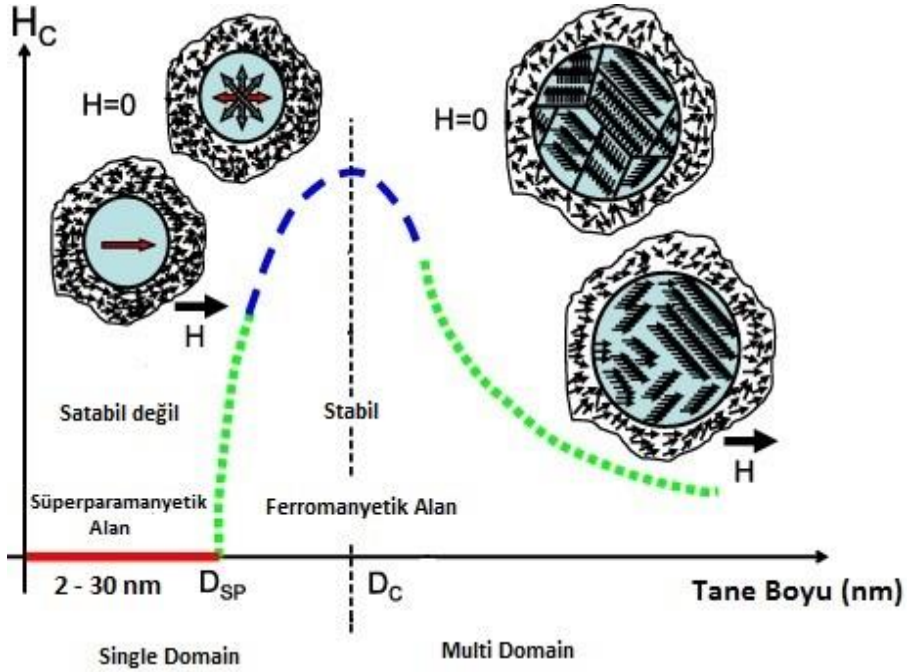
Bir malzemenin manyetik momenti dipol mukavemetinin bir ölçüsüdür. Atom içerisindeki bir elektron spin veya spin ve orbital hareketinden kaynaklanan bir manyetik momente sahiptir. Herhangi bir orbitalde bulunan bir elektronun harici bir manyetik alana karşı tepkisi malzemenin spin konfigürasyonu tarafından yönetilir. Elektronların yörüngelerdeki hareketleri atomik yük döngülerini ve dolayısıyla manyetik alanları oluşturur. Bu sebeple bütün maddeler elektronlarının yörünge hareketlerinden kaynaklanan ve kendilerine özgü olan bir manyetik alana sahiptirler (Harris 2002).

Manyetik alanlar (magnetic domains) bir manyetik malzemenin içindeki doğal mıknatıslanma yönünün tek yönlü olduğu bölgelerdir ve bununla birlikte farklı alanlar farklı yönlere sahiptirler. Bu alanlar bir taneciğin manyetik enerjisini minimize etme eğilimine karşılık oluşurlar. Bunun sonucu olarak Şekil 2.7’ de gösterildiği gibi çok alanlı bir tanecikte manyetik alanlar içindeki mıknatıslanma yönleri birbirini etkisiz hale getirirse tanecikteki mıknatıslanma akısı sıfır olurken diğer taraftan bir tek alanlı tanecik ise manyetik doygunluğundadır (Kirschvink 1985).



Şekil 2.7 Çok alanlı tanecik (a), tek alanlı tanecik (b).

Bazı manyetik özellikler, özellikle koersivite ve mıknatıslık tane boyutuna bağlı olarak değişir. Şekil 2.8 manyetit için tane boyutuna bağlı olarak koersivite değişimini betimlemektedir.



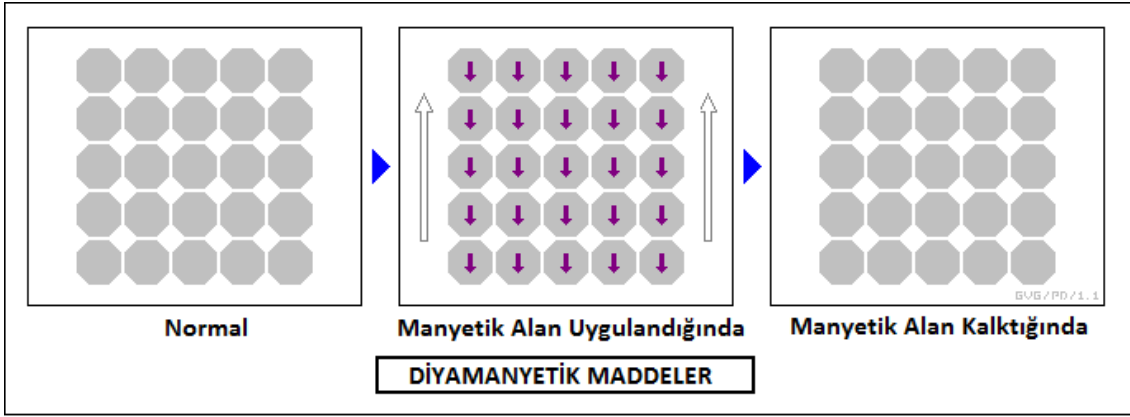
Şekil 2.8 Tane boyutuna bağlı koersivite değişimi, manyetit.

Şekil 2.8'den de görüldüğü üzere tane boyu 30 nm altına düştüğünde manyetit süperparamanyetik özellik gösterir. Maksimum koersivite stabil tek etki alanında görülürken, bu noktadan itibaren parça boyutu arttıkça koersivite de buna bağlı olarak düşer.

2.3.2.1 Manyetizma çeşitleri

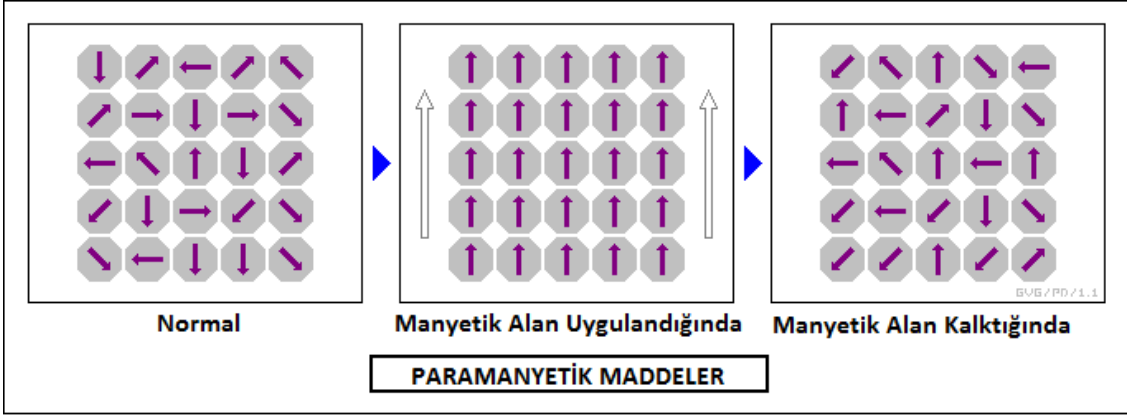
Maddeler kendilerine harici bir manyetik alan uygulandıklarında genel olarak manyetik duyarlılıklarına göre diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik olmak üzere beş sınıfa ayrılırlar.

Diyamanyetik maddeler herhangi harici bir manyetik alan içine girdiklerinde manyetik alan çizgilerine ters yönde mıknatıslanmaya uğrayabilen altın, bakır, cıva elmas gibi maddelerdir. Bu tür maddeler uygulanan manyetik alan tarafından itilirler. Su bu yapıya benzeyen maddelerden biridir. Bütün malzemelerin belirli oranlarda diyamanyetik tepkisi vardır. Diyamanyetik maddelerde manyetik alan çizgilerinin yönelimi Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



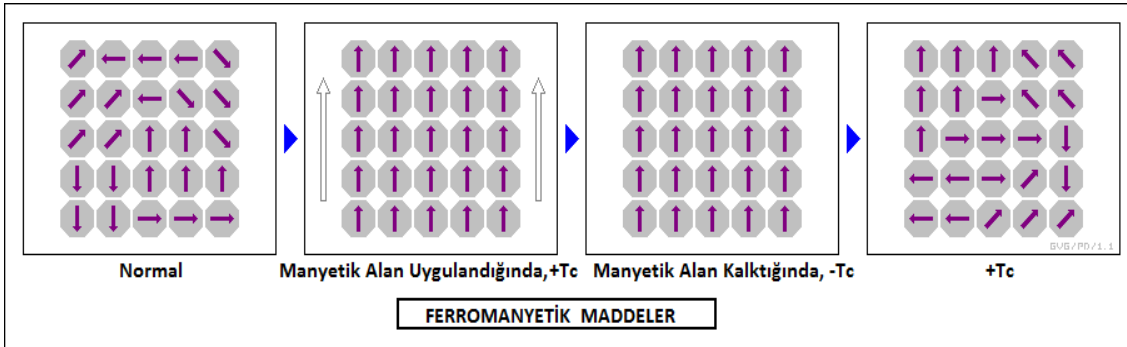
Şekil 2.9 Diyamanyetik maddelerde manyetik dipoller.

Paramanyetik maddeler içinde bir veya daha fazla eşleşmemiş elektron bulunduran maddelerdir. Paramanyetik maddelerde manyetik dipoller normal sıcaklıklarda rastgele bir düzende sıralanır ve harici bir manyetik alan uygulamasında kendi yönlerinde sıraya dizilirler. Bu halde paramanyetik maddeler stabil ve pozitif bir manyetik moment gösterirler. Manyetik alan kaldırıldığında ekstra bir enerjiye gerek kalmadan dipoller tekrar eski rastgele düzene girerler ve kazanılan manyetik moment kaybolur (Şekil 2.10). Nano boyutta bu özelliği sergileyen maddeler süperparamanyetik adını alırlar (Mahmed 2013).



Şekil 2.10 Paramanyetik maddelerde manyetik dipoller.

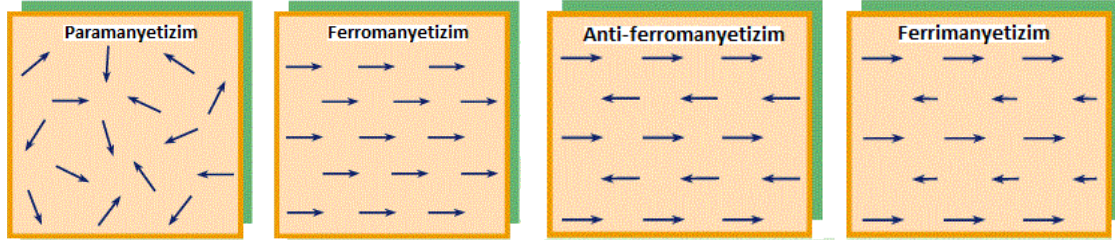
Ferromanyetik maddeler de paramanyetik maddeler gibi eşleşmemiş elektronlara sahiptirler ve paramanyetik maddelerdeki elektronlardan farklı olarak bu eşleşmemiş elektronlar manyetik dipollerde organize olurlar ve birçok atom veya iyonun elektronlarından oluşur. Her bir manyetik alan boyutları 100 nm' den daha küçük olan tek bir manyetik dipolden oluşur. Dengede duran bir ferromanyetik veya ferrimanyetik maddede manyetik dipoller rastgele yönlere dizilir ve harici bir manyetik alan uygulamasında dipoller pozitif değerde aynı yönde dizilirler. Termal enerjinin yetersiz kalmasından dolayı manyetik alan kaldırıldığında bu düzen bozulmaz (Şekil 2.11). Ferromanyetik maddelere demir, kobalt, nikel ve manyetit örnek olarak gösterilebilir ve tüm daimi mıknatıslar bu maddelerden imal edilir (Kumar 2009).



Şekil 2.11 Ferromanyetik maddelerde manyetik dipoller.

Ferromanyetik davranışın tersine antiferromanyetik ve ferrimanyetik maddelerde komşu manyetik dipoller ters yönde dizilirler ve birbirlerini etkisiz hale getirirler. Anti ferromanyetik davranış zıt yönlü dipollerin aynı büyüklükte olması ve manyetik moment oluşturmaması ile gözlenir. Ferrimanyetik davranış ise iki eş manyetik dipol eş

değerde olmadığı ve dolayısıyla harici manyetik alan kaldırıldığında bile bir manyetik momentin oluşması ile gözlenir. Farklı maddelerin manyetik dipollerinin dizilişleri Şekil 2.12' deki gibi betimlenebilir.



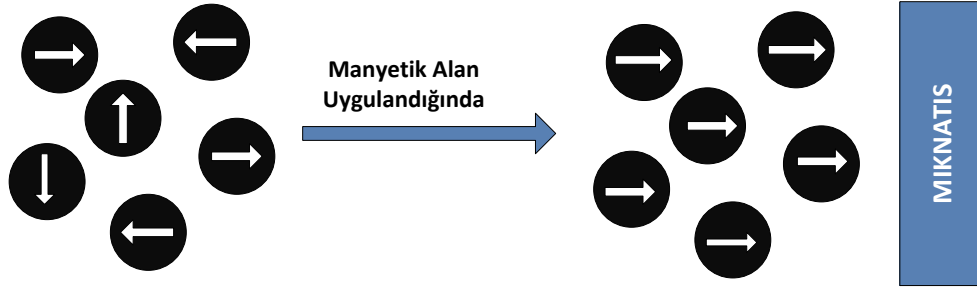
Şekil 2.12 Manyetik dipollerin farklı dizilimi.

2.3.2.2 Süperparamanyetizma ve manyetit (Fe_3O_4)

Manyetit (Fe_3O_4) de diğer demir oksit mineraller gibi kedisine bir manyetik alan uygulandığında manyetik özellik sergiler. Manyetit oda sıcaklığında ferrimanyetiktir (Cornell 2003) ve Curie sıcaklığı (850 K) ferromanyetik bir maddenin kalıcı mıknatıslığını yitirip paramanyetik hale geçtiği kritik sıcaklıktır. Fakat manyetit nano tanecikleri için genellikle ferromanyetik tanımı yapılır. Çünkü ters spinel yapısında oktahedral ve tetrahedral bölgelerdeki anti paralel Fe^{3+} iyonları birbirlerinin manyetik momentini etkisiz hale getirir ve ferromanyetik etki oktahedral bölgedeki Fe^{2+} iyonları tarafından sağlanır. Eğer oktahedral bölgelerdeki Fe^{2+} iyonlarının bazıları okside olursa manyetik doygunluk değeri de düşecektir.

Manyetit nano taneciklerinin boyutları 30-40 nm değerinin altına düşürüldüğünde süperparamanyetik özellik gösterirler. Süperparamanyetizim sonlu boyut ve yüzey etkisiyle ilişkilendirilir (Leslie-Pelecky 1996, Mahmed 2013). Süperparamanyetik etki ancak nano parçacıklar arasındaki manyetik bağlantı kuvvetlerini yenmek için manyetik alanlardaki yeterli termal enerjinin varlığında ortaya çıkar. Tane boyutu düştükçe yeterli derecede termal enerjinin varlığı ile tek eksenli anizotropi ile ilişkilendirilen enerji de düşer. Maghemit, manyetitin tam okside olmuş halidir, oda sıcaklığında ferrimanyetiktir, stabil değildir ve zamanla duyarlılığını kaybeder. Maghemitin Curie sıcaklığı 820 K – 986 K arasında olduğu düşünülüyor ve 400 K sıcaklığında tamamen hematitte dönüşür (Mahmed 2013). Süperparamanyetik özellik yani her bir taneciğin bir manyetik alanı gösterdiği manyetit nano-taneciklerinin manyetik alan varlığında ve

eksikliğindeki davranışı Şekil 2.13’de gösterilmiştir.

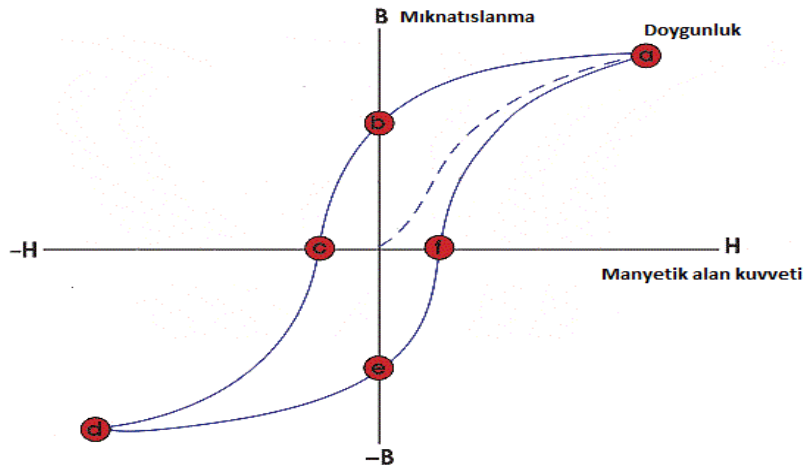


Şekil 2.13 Manyetik alan altında manyetit nano-taneciklerinin davranışı.

Yüzey etkileri manyetit nano taneciklerinin manyetik özelliklerini değiştirmede büyük rol oynar. Nano-taneciklerin net mıknatıslığı yükselen sıcaklıkla yığın malzemeye göre çok daha fazla düşer. Bu durum yüzey alanının yığın malzemedeki daha düşük olmasıyla ilişkilendirilir (Hendriksen *et al.* 1993). Manyetit nano-taneciklerinin kimyasal yöntemlerle yüzeyinin kaplanması ve modifikasyonu manyetik özelliklerin değişmesine engel olabilir.

2.3.2.3 Histeris eğrisi

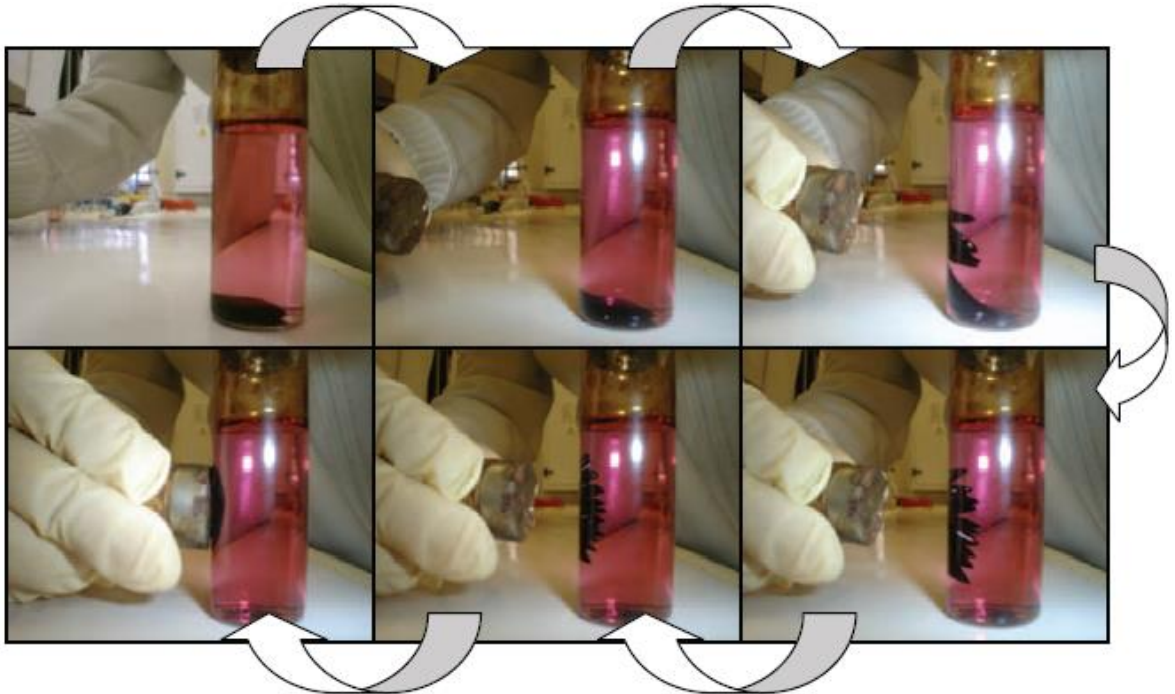
Histeris eğrisi herhangi bir maddenin dışarıdan bir manyetik alan uygulamasına karşı davranışı gösterir. Uygulanan manyetik alanın şiddeti arttırıldığında mıknatıslanma da ona bağlı olarak doygunluk seviyesine kadar artar. Histeris eğrilerinde bir maddenin ne tür bir manyetik özelliğe sahip olduğu görülebilir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Mıknatıslanma (Histeris) eğrisi.

Eğride *a* ile gösterilen doygunluk noktasından itibaren manyetik alan kuvveti artmasıyla çok az bir değişim görülür. Bu noktada maddedeki tüm dipoller birbirlerine göre paralel dizilmiş olurlar. Madde içindeki manyetik alanlar mıknatıslandıktan sonra uygulanan manyetik alan kaldırıldığında maddenin sıfır mıknatıslığa dönüşü kolay değildir. Manyetik alan kuvveti (H) sıfır değerine geldiğinde mıknatıslanma da *a* ve *b* noktalarını takip eder. Bunun sebebi madde içindeki bazı manyetik alanları mıknatıslanırken aldığı düzeni bozmamasıdır. Eğrideki *b* noktası, maddeye uygulanan manyetik alan kaldırıldığında maddede geriye kalan mıknatıslığı gösterir.

Manyetik davranış eğrisinde bilinmesi gereken şu ki, eğer eğri uygulanan manyetik kuvvetin sıfırlanması durumunda kalan mıknatıslığı gösteren *b* veya *e* noktalarından ve maddenin koersif kuvvetini (mıknatıslanmayı sıfıra çekmek için gerekli alan) gösteren *c* veya *f* noktalarından değil de kesikli çizgilerle gösterildiği gibi orjinden geçiyorsa bu eğri maddenin süperparamanyetik bir davranış sergilediğini gösterir. Şekil 2.15, manyetit nano taneciklerinin sulu ortamda harici bir manyetik alana karşı davranışını göstermektedir.

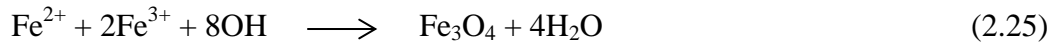


Şekil 2.15 Manyetit nano-taneciklerinin manyetik alana karşı sulu ortamdaki davranışını.

2.3.3 Manyetit Nano-Taneciklerinin (Fe₃O₄) Sentezi

Manyetit nano-taneciklerinin istenilen boyut, şekil ve diğer özelliklerde laboratuvar ortamında sentezlenmesi için bilim insanları tarafından uzun süre araştırma yapılmış ve farklı yöntemler geliştirilmiştir.

İkili çöktürme, manyetit nano-taneciklerini sentezlemek için en çok kullanılan, kolay ve diğer bazı yöntemlere göre ucuz olan bir yöntemdir. Bu yöntemde demir tuzlarının sulu ortamda çözündürülmesi ile 1:2 molar oranıyla Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının bulunduğu sulu ortama baz eklenmesi ile oda sıcaklığı veya yüksek sıcaklıklarda manyetit nano tanecikleri elde edilir (Mascolo *et al.* 2013, Hariani *et al.* 2013, Ghandoor *et al.* 2012). Tam çökme 9 – 12 pH aralığında gerçekleşir (Riani *et al.* 2011, Mohammed *et al.* 2012). Kimyasal çöktürme ile elde edilen manyetit nano-tanecikleri için kimyasal denklem aşağıdaki gibidir.



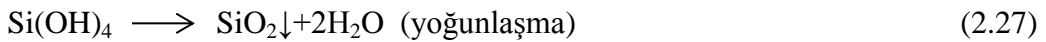
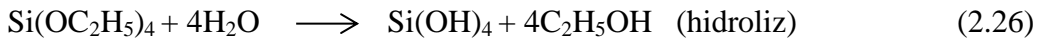
Manyetit nano-taneciklerinin tane boyu, şekli ve kompozisyonu kullanılan demir tuzlarına (klorit, sülfat, nitrat), Fe²⁺ / Fe³⁺ molar oranına, ortamın pH değerine ve iyonik kuvvetine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Bu yöntemde elde edilen manyetit nano-taneciklerinin tane boyu 10-30 nm, manyetik doyumluğu 50-90 emu g⁻¹ arasında değişir.

Manyetit nano-tanecikleri kimyasal çöktürme dışında termal dekompozisyon (Sun vd. 2002), mikro emülsiyon (Lakshmanan vd. 2014) ve çeşitli piroliz (Verdaguer 2003) teknikleri ile de sentezlenebilir. Termal dekompozisyon yüksek sıcaklıklarda ve çok küçük boyutlarda nano-tanecikler elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde nano-tanecik boyutu sıcaklık, demir kaynağı, süre ve molar oranlar gibi parametrelere bağlı olarak çok değişkenlik gösterir. Aerosol veya spre piroliz, manyetit nano-tanecikleri elde etmenin başka bir yoludur. Bu yöntemde nebulizatör denil bir çeşit cihazla demir iyonlarını bulunduran çözelti spre şeklinde ortama enjekte edilir. Reaksiyon bitiminde sıvıların buharlaşması ile geriye manyetit nano-tanecikleri kalır.

2.3.4 Modifiye Edilmiş Silika Kaplı Manyetit Nano-Tanecikleri (Fe₃O₄@SiO₂) Sentezi

Saf manyetit nano-tanecikleri normal ortam koşullarında çok stabil değildir, kolayca okside olup maghemite dönüşebilir, asidik ortamda çözünebilir, kompleks ortam şartlarında ve biyolojik sistemlerde bünyesindeki Fe²⁺ iyonları oksitlenerek manyetik özellikleri değişebilir ve nano parçacıkların kendi aralarındaki dipolar manyetik etki, hidrob yapıları ve yüksek spesifik yüzey alanından dolayı kolayca aglomera olabilirler (Bagheri *et al.* 2012, Li *et al.* 2010, Farimani *et al.* 2013, Fajaroh *et al.* 2013). Bu problemleri aşmak için manyetit nano-taneciklerinin yüzeyinin koruyucu bir tabaka ile kaplanması gerekir. Silika, manyetit nano-tanecikleri yüzey kaplaması için bilinen en iyi örnektir ve nano-tanecikler arasındaki dipolar manyetik etkiyi perdeleyerek parçacıkların sıvı ortamda stabil halde durmasını asidik ortamlardan korunmasını sağlar (Deng *et al.* 2005). Ayrıca silika, kimyasal ve mekanik stabilitesi ve biyo uyumluluğu gibi karakteristik özellikleriyle nano-taneciklerinin yüzeyini kaplayarak yukarıda sayılan istenmeyen durumların üstesinden gelir ayrıca yüzeyindeki bol silan grupları ile yeni malzemenin birçok fonksiyonel maddelerle modifikasyonuna olanak sağlar ve toksik olmayan bir özelliğe sahiptir (Xu *et al.* 2013).

Manyetit nano-taneciklerini silika ile kaplanmak için en çok kullanılan yöntem Stöber, sol-jel yöntemidir. Bu yöntemde silis kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılır ve silis kaynağı hidroliz ve yoğunlaşma ile nano kristallerin etrafında belirli su/alkol oranındaki ortamda tabakalaşarak kabuk oluşumunu sağlar (Deng ve diğ. 2005; Farimani ve diğ. 2013). Silika kaynağının bu işlem sırasında hidroliz ve yoğunlaşması aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

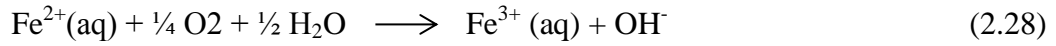


Silika ile kaplanmış manyetit nano-taneciklerinin yüzeyi sulu ortamlarda düşük pH değerlerinde bile negatif yüklüdür. Bu durumda sulu ortamda anyonik formda olan Cr(VI) türlerinin bu özellikteki adsorban üzerine adsorplanması elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı çok zor olur. Bu engeli aşmak için kabuk şeklinde manyetiti

kaplayan silika yüzeyinin de modifiye edilerek pozitif yüklü bir yüzey elde etmek gerekir. Bunun için çeşitli yöntemler ve kimyasallar (özellikle amin grupları) kullanılmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen silika kaplı manyetit nano-taneciklerinin yüzeyini amin ile modifiye etmek için aminopropil-trietoksisilan (APTES) kullanılmıştır.

2.3.5 Manyetit Nano-Taneciklerinin Çözelti Kimyası ve Stabilitesi

Manyetit normal şartlar altında hava veya sulu ortamlardaki oksijenin varlığıyla oksitlenir ve bu reaksiyon manyetit yapısındaki oktahedral bölgelerdeki Fe^{2+} iyonlarının oksidasyonu bitene kadar devam eder (Denklem 2.28).



Bu reaksiyon sonucu suda çözünmeyen $Fe(OH)_3$ üretilmesine olanak sağlar (Denklem 2.29).



Ortam içerisindeki çözülmüş veya atmosferik oksijenin sebep olabileceği diğer bir sonuç ise Denklem 2.30'da gösterildiği gibi manyetit kahve renkli maghemite (γ - Fe_2O_3) dönüşümüdür.

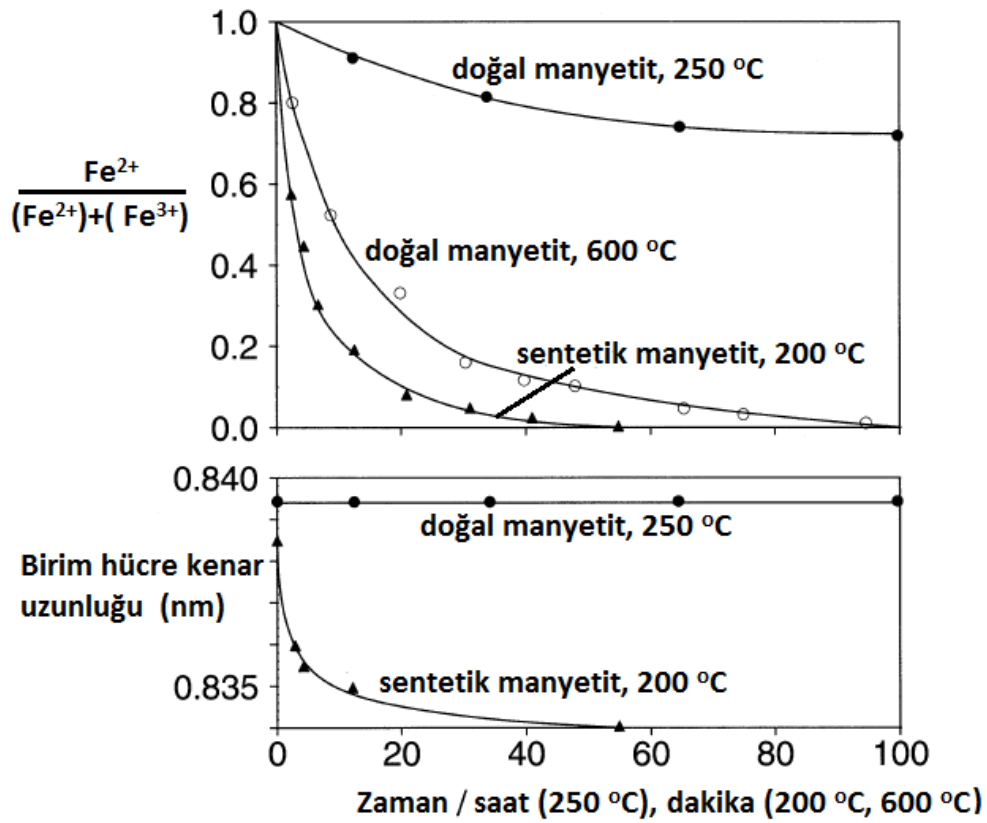


Sıcaklık 300 °C üstünde olursa daha hızlı bir reaksiyon ile Denklem 2.31'deki gibi hematit (Fe_2O_3) oluşumu gözlenir (Cornel *et al.* 2003).



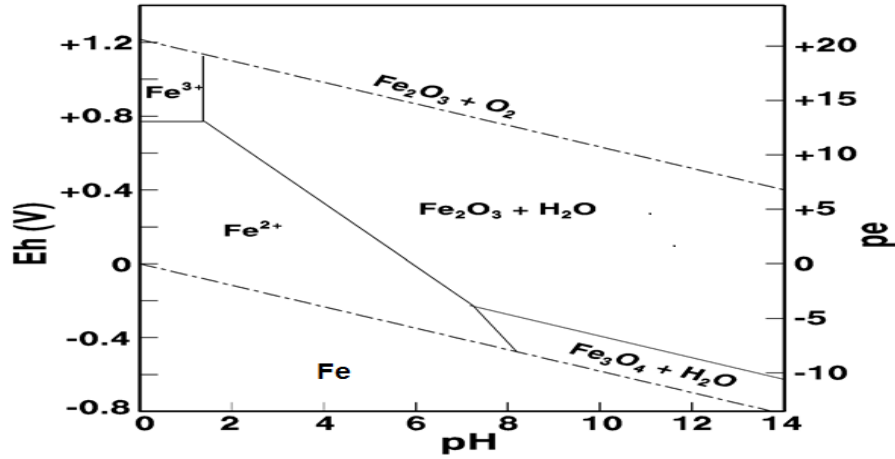
Manyetit sırasıyla maghemit ve hematite dönüşümü ile maddenin özgül ağırlığında bir düşüş olurken bünyeye oksijen alımından dolayı ağırlık da artar. Bununla birlikte bir porozite oluşumu ve yüzey alanında bir değişme gözlenmez (Sidhu *et al.* 1977).

Sidhu vd. (1981), doğal ve sentetik manyetitın sıcaklık ve süreye bağılı olarak oksidasyonunu inceledikleri bir çalışmada iri taneli doğal manyetitın oksidasyona karşı daha dirençli olduğu ve oksidasyon için sentetik nano-tanecikli manyetite göre çok daha uzun sürenin ve yüksek sıcaklıkların gerektiğini ayrıca oksidasyon sonucu sadece hematit oluştuğunu tespit etmişlerdir (Şekil 2.16). Diğer taraftan 200 °C’ de sentetik manyetitın birim kübik hücresinin kenar uzunluğunun 0.839 nm’ den 0.834 nm’ ye düşüşü maghemit oluşumunu gösterir. Maghemit oluşumu sentetik manyetit bünyesinde OH gruplarının varlığı (doğal manyetitde yok) ile ilişkilendirilir.



Şekil 2.16 Manyetitın sıcaklık ve zamana bağılı oksidasyonu (Sidhu *et al.* 1981).

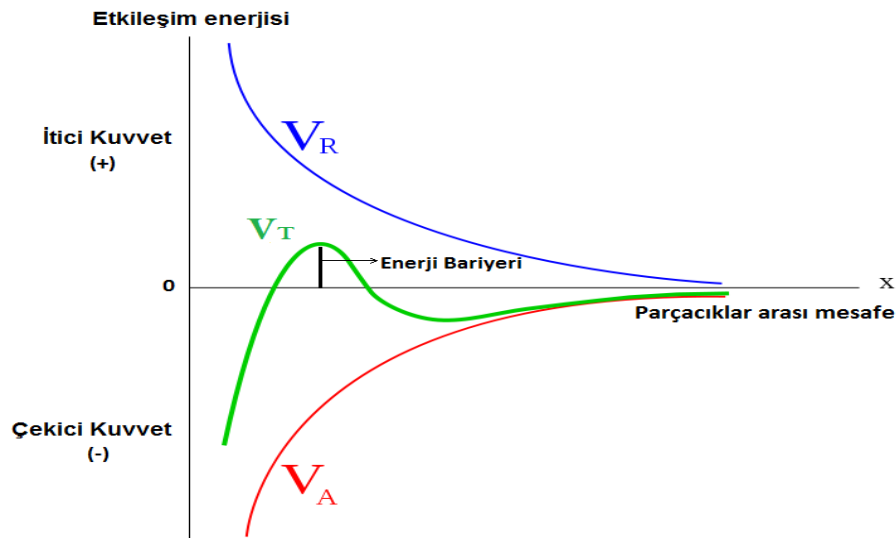
Manyetit nano-taneciklerinin sulu ortamlarda hangi formlarda olduğunu görmek için Eh-pH diyagramına bakmak gerekir. Şekil 2.17’ de görüldüğü gibi manyetitın basit sulu ortamlarda stabil kalabilmesi için gerekli olan şart ortamın potansiyelinin düşük ve pH değerin 7 – 14 aralığında olmasıdır. Daha geniş pH aralığında ve redoks potansiyelinin 0 ve üstünde olduğu değerlerde ise hematit (Fe_2O_3) formu görülür.



Şekil 2.17 Manyetit için Eh – pH diyagramı.

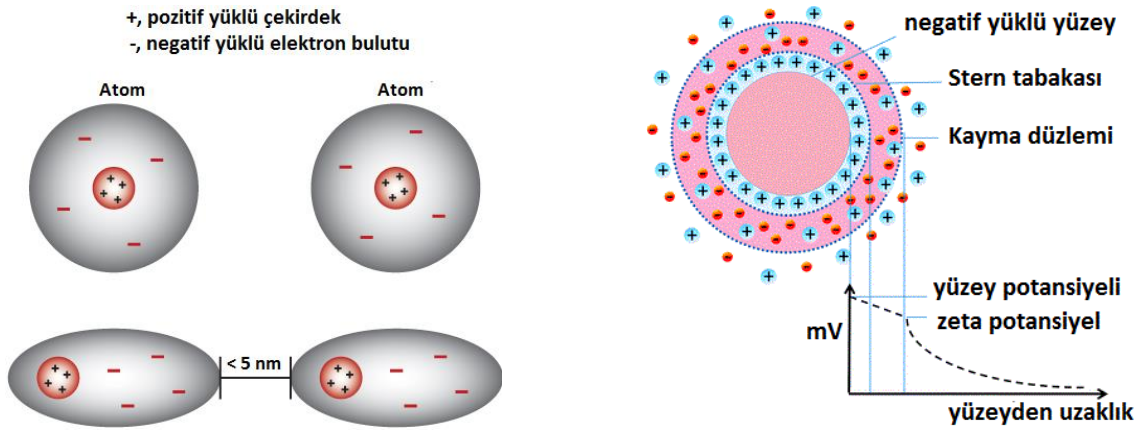
Diğer birçok süspansiyonlarda olduğu gibi manyetit nano-taneciklerinin stabilitesi için de 1941 yılında Derjaguin ve Landau tarafından geliştirilen DLVO teorisi kullanılır. Bu teoriye göre ince taneciklerin stabilitesi parçacıklar arasındaki toplam etkileşim enerjisine (V_T) bağlıdır. V_T , iki ana bileşene bağlı olarak değişir ve bunlar Denklem 2.32’de gösterildiği gibi itici (V_R) ile çekici kuvvettir (V_A). İtici kuvvet elektriksel çift tabakanın kalınlığına, tane boyutuna ve ortamın dielektrik sabitine bağlı iken çekici kuvvet tanecikler arasındaki van der Waals kuvvetlerinden ortaya çıkar.

$$V_T = V_R + V_A \quad (2.32)$$



Şekil 2.18 DLVO teorisi grafik görünümü.

Şekil 2.18’ de görüldüğü gibi net enerji eğrisi bir enerji bariyerine ve iki minimuma sahiptir ve bunların büyüklüğü parçacıklar arasındaki etkileşim kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır. V_R , tanecikler arası itici kuvvet, zeta potansiyeli ile ilişkilendirilir (Şekil 2.19 b) ve V_A , çekici kuvvet, van der Waals kuvvetleri ile ilişkilendirilir (Şekil 2.19 a). Çekme kuvveti parçacıklar arası mesafenin yaklaşık 5 nm civarında olduğu yerde etkili olur, taneler arasında polarite oluşumu gözlenir ve mesafe arttıkça bu kuvvet azalarak sıfır değerine ulaşır. Çekici kuvvet de taneler arası mesafe ile katlanarak azalır. Yeteri kadar büyük olduğu noktada üstün kuvvet olur ve bunun sonucunda potansiyel enerji bariyeri oluşur. Taneciklerin ilk minimumunda kümeleşmesini engellemek için bu bariyerin aşılması gerekir.

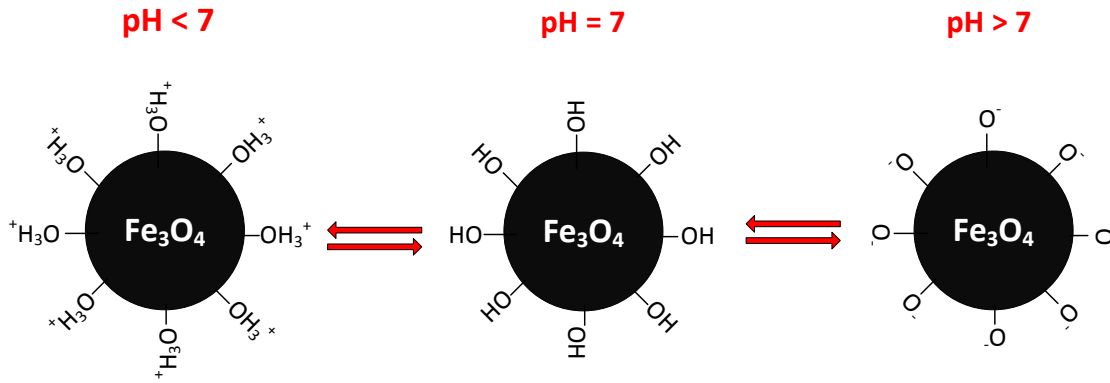


Şekil 2.19 Van der Waals kuvvetleri diyagramı (a), elektriksel çift tabaka (b).

İtici kuvvetin ve dolayısıyla enerji bariyerinin büyüklüğü yukarıda bahsedildiği gibi dört ana faktöre bağlıdır. Taneler arasındaki elektriksel çift tabakanın büyüklüğü arttıkça itici kuvvet de artar ve bu sebeple daha yüksek stabilite sağlanır. Elektriksel tabakanın büyüklüğü yüksek iyonik kuvvetlerde birkaç nanometre iken düşük iyonik kuvvetlerde ise birkaç 10-30 nm arasında değişir. Atıl elektrolitlerin dispersiyon içindeki derişimlerdeki artış elektriksel çift tabakayı bastırır, enerji bariyerini düşürür ve sonuç olarak taneciklerin koagülasyonunu hızlandırır. İtici kuvvete sebep olan zeta potansiyeli değerinin +/- 30 mV değerinden büyük olması genellikle tanelerin sistem içinde stabil kalması için yeterlidir (Cornell 2003).

Manyetit nano-tanecikleri arasındaki manyetik etkileşimler de süspansiyonun stabilitesini etkiler. Tanecikler arasındaki zayıf manyetik etkilerin katkısıyla oluşan van der Waals kuvvetlerinden dolayı zincir oluşumu gözlenir tanecikler floküle olmaya başlar. Ancak süspansiyonun karıştırılması veya manyetik alan düzeninin değiştirilmesi ile bu flokülasyon engellenebilir (Matijevic 2000).

Manyetit nano-taneciklerinin stabilitesi elektrostatik ve sterik stabilizasyon ile sağlanabilir. Elektrostatik stabilizasyon pH değişimi ile sağlanır ve pH değerine duyarlı sistemler için (biyomedikal uygulamalar pH:7, adsorpsiyon çalışmaları belirli sabit pH değerleri) geniş kullanım alanı yoktur. Manyetitin izoelektrik noktası ise pH 6.8 değerinde gözlenir ve bazı inorganikler, polimerler ile veya silika ile kaplayarak izoelektrik noktası değiştirilebilir. Manyetit nano-tanecikleri sulu ortamlarda Lewis asitleri gibi davranır ve su molekülleri ile hidroksil iyonlarını koordine eder. Asidik ortamlarda tane yüzeyi protonlanırken bazik sulu ortamlarda ise tane yüzeyi negatif yüklenir ve bu durumun şematik görünümü Şekil 2.20’de gösterilmiştir.



Şekil 2.20 Manyetitin sulu ortamlarda ve farklı pH değerlerindeki davranışı.

Manyetit nano-taneciklerinin sterik stabilizasyonu bazı surfaktanlar kullanarak da sağlanabilir. Bu surfaktanlar genelde tane yüzeyine kimyasal veya fiziksel olarak adsorplanan hidrofil bir baştan ve süspansiyon içine uzanan bir hidrofob kuyruktan oluşur. Birbiri içine işlemiş bu zincirler parçacık yüzeyini bir maske gibi kapatarak başka bir parçacık yaklaştığında ozmotik basınç oluşturur ve zincirler sebebi ile parçacıkların birbirini bastırması sonucu artan entropi sonucu itici kuvvetler oluşur.

Manyetit nano-taneciklerinin sterik stabilizasyonu için çeşitli çalışmalar yapılmış ve fosfat içerikli surfaktanlar, yağlı asitler (oleik asit, amonyum oleat, vb.), bilayer surfaktan ve dekstran, polivinil alkol, polietilen oksit temelli polimer surfaktanlar kullanılmıştır (Harris 2002).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- Demir(II) klorür hekzahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, > %98), Merck.
- Demir(III) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, > %99), Merck.
- Tetraetilortosilikat ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, %28), (TEOS), Merck.
- Hidroklorik asit (HCl, %35-37 GR), Merck.
- Sodyum hidroksit (NaOH, %96), Merck.
- Amonyum hidroksit (NH_4OH , 28.0-30.0%), Sigma Aldrich.
- Sülfirik asit (H_2SO_4 , %95-97), Merck,
- Potasyumdikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Merck.
- 1,5-difenilkarbazit ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$), Sigma Aldrich.
- Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), Merck.
- Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, %99.7), Merck.
- (3-Aminopropil)trietoksisilan ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$, %98), Alfa.

Kullanılan tüm kimyasallar Merck, Alfa veya Sigma Aldrich markada ve analitik kalitededir. Kimyasallar için ekstra saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Demir tuzları; ferrik klorit hekzahidrat ve ferrik klorit tetrahidrat manyetit nano-taneciklerinin sentezi için Fe^{3+} ve Fe^{2+} kaynağı olarak kullanıldı. Asit ve bazlar sentezleme, spektrofotometrik analizler ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ortamların pH değerini ayarlamak için kullanılmıştır. UV analizi ile konsantrasyon ölçümleri için aseton içinde 1.5-difenil karbazit çözeltileri renk verici olarak kullanıldı. Cr(VI) stok çözeltilerini hazırlamak için ultra saf su içinde uygun miktarlarda potasyumdikromat çözüldürüldü. Sentezlenen manyetik nano-taneciklerinin dispersiyonu için polietilen glikol dispersant olarak kullanıldı. Etanol yine manyetit sentezleme işlemlerinde, saklama ortamı olarak ve yıkamalarda kullanılmıştır.

3.2 Hazırlanan Çözeltiler

Krom (VI) Stok Çözeltisi; istenilen derişimlerdeki Cr(VI) çözeltileri daha önce hazırlanmış 500 ppm derişimindeki stok Cr(VI) çözeltisinden gerekli seyreltmeler

yapılarak hazırlandı. 500 ppm Cr(VI) stok çözeltisi hazırlamak için 1.4144 gr $K_2Cr_2O_7$ tartılarak 1000 ml saf su ile bir balon joje içinde hazırlandı.

1.5-difenilkarbazit Çözeltisi; Cr(VI) konsantrasyonu tayini için UV ölçümlerinde renk verici olarak kullanılmak üzere % 0.5'lik DPC çözeltisi 0.25 gr 1.5-difenilkarbazit tartılarak 50 ml asetonda çözündürüldü. Hazırlanan DPC çözeltisi renkli cam şişede, 0 °C'de saklanmış ve çözeltide renk değişimi gözlemlendiğinde yenisi hazırlanmıştır.

Sülfürik Asit Çözeltisi; UV ölçümlerinde örneklerin pH ayarını yapmak için kullanılmak üzere 6 N Sülfürik asit çözeltisi, 8.33 ml %98'lik H_2SO_4 derişik sülfürik asit bir balon jodede 50 ml'ye saf su ile tamamlanarak hazırlandı.

Hidroklorik Asit Çözeltisi; Adsorpsiyon deneylerinde pH değerine göre yapılan çalışmalarda adsorpsiyon ortamının pH değerini ayarlamak için 0.01 M, 0.1 M, 1.0 M, ve 5.0 M konsantrasyonlarındaki asit çözeltileri %36'lık HCl çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlandı.

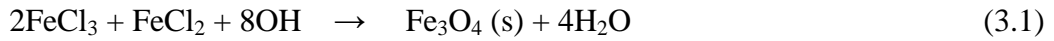
Sodyum Hidroksit Çözeltisi; Adsorpsiyon deneylerinde pH değerine göre yapılan çalışmalarda adsorpsiyon ortamının pH değerini ayarlamak için 0.01 M, 0.1 M, 1.0 M, ve 5.0 M konsantrasyonlarındaki baz çözeltileri granül halindeki %99'luk NaOH (40.0 g/mol) kimyasalından gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlandı.

3.3 Manyetit/Modifiye Manyetit Nano-Taneciklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

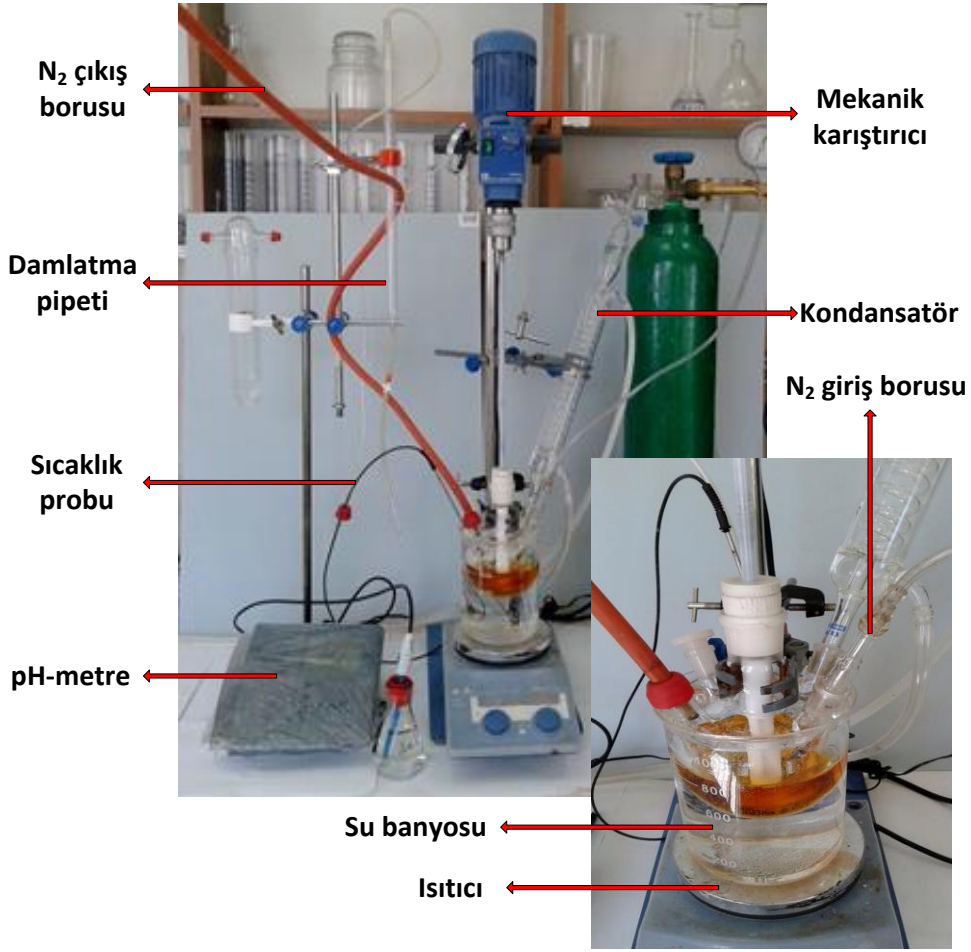
Bu bölümde saf ve silika kaplı manyetit nano-taneciklerinin bölüm 2.3'de tanımlandığı gibi sentezleme aşamalarına detaylıca yer verilmiştir. Nano boyutlarda manyetit sentezlemek ve en iyi sonuçları elde etmek için araştırmacılar tarafından çeşitli modifiye edilmiş ikili çöktürme teknikleri kullanılmıştır (Deng *et al.* 2005, Li *et al.* 2010, Wang *et al.* 2010, Gao *et al.* 2011, Ghandoor *et al.* 2012, Farimani *et al.* 2013, Mascolo *et al.* 2013). Bu çalışmada manyetit nano-tanecikleri sentezi için modifiye dilmiş Massart (Massart 1981) yöntemi kullanılmıştır. Silika kaplı manyetit nano-taneciklerinin ($Fe_3O_4@SiO_2$) sentezlenmesi için de bazı değişiklikler uygulayarak Söber metodu (Stöber *et al.* 1968, Deng *et al.* 2005) kullanılmıştır.

3.3.1 Manyetit Nano-Taneciklerinin (Fe₃O₄) Sentezi

Manyetit nano-tanecikleri bölüm 2.3’de tanımlandığı kimyasal ikili çöktürme tekniği ile hazırlanmıştır. Bu yöntemde $Fe^{2+} / Fe^{3+} = 1/2$ molar oranıyla $Fe^{2+}_{(aq)}$ ve $Fe^{3+}_{(aq)}$ iyonlarının suda çözündürülmesi sonrası ortama derişik amonyum hidroksit (%28, NH₄OH) eklenerek çöktürülmesi yöntemi kullanıldı. Sentezleme işleminin genel tepkimesi Denklem 3.1’deki gibidir.



Öncelikle $Fe^{2+} / Fe^{3+} = 1/2$ molar oranını koruyarak 0.02 mol (5.407 gr) FeCl₃.6H₂O ve 0.01 mol (1.988 gr) FeCl₂.4H₂O 100 ml saf su ile 5 boyunlu 250 mL’lik bir balonda ve oda sıcaklığında çözündürüldü. Çözündürme ve karıştırma işlemi mekanik bir karıştırıcı kullanarak 750 rpm’de 30 dk boyunca yapıldı. Manyetik karıştırıcı kullanmamaktaki amaç; ortama manyetik alan uygulayarak sentezleme aşamasında manyetik duyarlığa sahip maddelerin etkilenmesini önlemektir. Daha sonra 50 ml %28’lik derişik NH₄OH çözeltisi demir çözeltisine damla damla (3.33 mL/dk) eklendi. Ortama baz eklenmesi pH değeri 11 olana kadar devam edildi. Ortama baz eklemesinden sonra sıcaklık 80 °C’ye çıkartılarak karıştırma işlemine 750 rpm’de iki saat devam edildi. Sentezleme aşamasının tümü Fe^{2+} iyonlarının oksitlenmesini engellemek amacıyla kapalı ortamda N₂ gazı altında yapıldı ve ilk aşamadan son aşamaya kadar sürekli pH ölçümü yapılarak kayıt altına alındı. Son olarak elde edilen çökelek bir mıknatıs yardımıyla sıvı ortamdan alınarak saf su ve etanol ile birkaç defa yıkandıktan sonra etanol içinde %1’lik konsantrasyonda saklandı. Sentezleme işleminde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Sentezleme işleminde kullanılan deney düzeneği.

3.3.2 Modifiye Edilmiş Silika Kaplı Manyetit Nano-Taneciklerin (Fe₃O₄@SiO₂@L) Sentezi

Manyetit nano-taneciklerini silika kabuk ile kaplamak için bazı değişiklikler dışında geleneksel olan Stöber metodu (Stöber ve diğ. 1968) kullanılmıştır. Bu işlem için daha önce hazırlanmış %1'lik manyetit sıvısından 50 ml (0.5 gr katı manyetit) alınarak içerisinde 40 ml saf su, 110 ml etanol ve 5 ml NH₄OH (%28) bulunan üç boyunlu 500 ml'lik bir balona eklendi. 25 C'de ve 800 rpm'de bir mekanik karıştırıcı ile 30 dk karıştırdıktan sonra ortama 0.4 ml TEOS çok yavaş bir şekilde (0.013 ml/dk) damlatıldı. TEOS eklendikten sonra karıştırma işlemine aynı şartlar altında 4 saat devam edildi.

Silika ile kaplama işleminin tümü yine kapalı ortamda ve N₂ gazı altında yapıldı. İşlem sonunda silika ile kaplanmış manyetit nano-tanecikler bir mıknatıs yardımıyla sıvı

ortamdan alınıp su ve etanol ile birkaç defa yıkamadan sonra etanol içinde konsantrasyonu % 1 olacak şekilde saklandı.

Sentezlenmiş toz halindeki manyetit (Fe_3O_4) ve amin ile modifiye edilmiş silika kaplı manyetitin ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{L}$) fotoğrafları Şekil 3.2’de verilmiştir.



Fe_3O_4

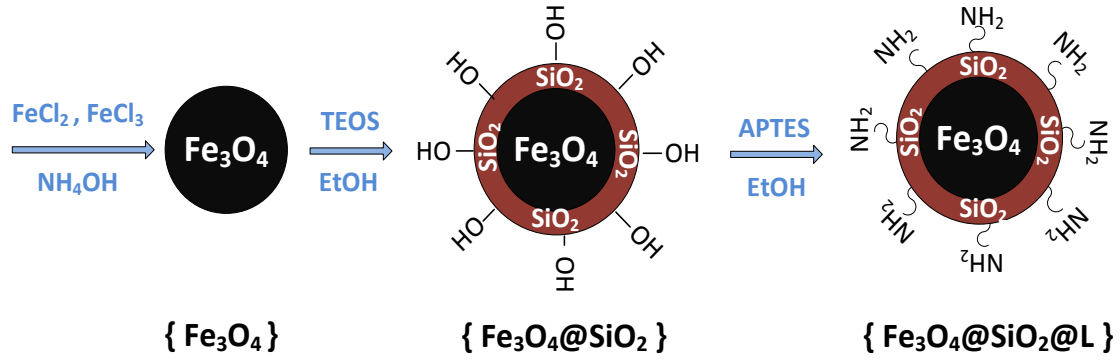


$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{L}$

Şekil 3.2 Sentezlenen toz numunelerin fotoğrafları.

Manyetit nano-tanecikleri üzerine yapılan silika kaplamada silikanın kalınlığı kullanılan silika kaynağı (TEOS), etanol/su ve amonyum hidroksit (NH_4OH) miktarına bağlı olarak değişir. Genellikle amonyum hidroksit miktarı artınca hidroliz olayı ile daha fazla $-\text{OH}$ ortama verildiğinden silika kabuk kalınlığı da artar (Kim *et al.* 2007). Su/etanol oranı değişince oluşan silikanın morfolojisi de değişir ve etanol/su oranı 1 ile 5 arasında olması düzgün morfoloji elde etmek için uygundur. Silika kaynağı olan TEOS miktarının artmasıyla yine silika kabuk kalınlığının artışı da yapılan çalışmalarda gözlenmiştir (Deng *et al.* 2005).

Modifiye manyetit nano-taneciklerinin ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{L}$) sentezlenme aşamasının şematik özeti Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 Modifiye manyetit nano-tanecikleri sentezinin şematik görünümü.

Silika ile kaplanmış manyetit nano-taneciklerinin yüzeyi amin ile modifiye etmek için aminopropiltrioksilan (APTES) kullanılmıştır. Bu modifikasyon işlemi için izlenen yöntem özetle şöyledir; 150 mg toz halindeki $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ tartılarak 50 ml etanol ile birlikte 100 ml'lik bir beher konuldu ve 80 Watt gücünde ultrason ile 2 dk dağıtma işlemi uygulandı. Sonra, disperse edilmiş etanol ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ karışımına 1 ml aminopropiltrioksilan (APTES) eklenerek son karışım manyetik karıştırıcı ile 50 °C'de 3 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra bir mıknatıs yardımıyla nano-tanecikler sıvı ortamdan ayırt edilerek 65 °C'de 4 saat kurutuldu.

3.3.3 Manyetit Nano-Taneciklerinin Karakterizasyonu ve Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen saf manyetit ve silika kabuk kaplı manyetit nano-taneciklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak belirleyebilmek için TEM, XRD, BET, FT-IR ve VSM gibi çeşitli cihazlar ve yöntemler kullanarak numuneler karakterize edilmiştir.

3.3.3.1 FT-IR Analizi

İnfrared spektroskopisi, görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan ışın enerjilerinin malzemelerin molekülleri tarafından absorplanması temeline dayanan bir yöntemdir. Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi yöntemi ile hazırlanan numunelerin kimyasal yapıları hakkında bilgi alınır. Malzeme tarafından adsorplanan infrared ışınları yapıyı oluşturan moleküllerde titreşimlere sebep olur ve her örnek kendi kimyasal yapısına has bir spektrum verir. Toz halinde hazırlanan nano parçacıklar

potasyum bromür (KBr) tozu ile basınç altında pellet olarak hazırlandıktan sonra IR spektrumu 2 cm^{-1} çözünürlüğünde ve toplamda 96 tarama yapılarak alındı.

3.3.3.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Numunelerin tane boyutu, tane şekli, morfolojisi ve çekirdek ile kabuk yapısını belirlemek amacıyla JEOL marka JEM 2100F model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Analizler 200 kV hızlandırılmış voltaj kullanarak yapıldı. Etanol içinde 1/20000 oranında seyreltilmiş olan numuneler ultrason ile dağıtıldıktan sonra numuneler karbon kaplı bakır grid üzerine damlatılıp, normal ortam şartlarında kurutulduktan sonra numune tutucuya yerleştirilmiş ve analizler yapılmıştır.

3.3.3.3 X-ışınları Kırınımı (XRD)

Angstrom boyutlarında dalga boyları olan x-ışınları, katı maddelerin iç kısımlarına girerek yapı hakkında bilgi verir. Bu yöntemde toz numune üzerine verilen ve yansıtılan tek dalga boyundaki x-ışınlarının kırınımından yararlanılır. Numune üzerine gelen x-ışınları örgü düzlemi ile bir (θ) açısı yapar ve aynı açı ile yansır. Yansıma açısı ile örgü düzlemleri arasındaki mesafe Bragg yasası ile tanımlanır. Bragg eşitliğinden ($n\lambda=2d\sin(\theta)$) faydalanarak her kristal yapıya özgün olan kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (d) bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir. Hazırlanan saf manyetit ve silika kaplı manyetit nano-taneciklerin kristal yapısını anlamak için Cu $K\alpha$ radyasyonu kullanarak Bruker marka ve D8 Advance model x-ışınları kırınımı cihazı (XRD) ile analizler yapılmıştır.

3.3.3.4 Spesifik Yüzey Alanı Analizi (BET)

Brunauer, Emmett ve Telleer Brunauer, Emmett ve Teller yöntemi kullanarak, Micromeritics marka Gemini 2360 model cihaz ile $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki sıvı azot ortamına bırakılan toz halindeki numunelerin azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak m^2/g olarak spesifik yüzey alanları ölçülmüştür.

3.3.3.5 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)

Saf Manyetit ve silika kaplı manyetit nano-taneciklerinin manyetik özelliklerini belirlemek için titreşimli örnek manyetometre cihazı kullanılmış ve hazırlanan numunelerin mıknatıslanma özellikleri oda sıcaklığında saptanmıştır.

3.3.3.6 Zeta Potansiyeli Tayini

Katı ve sıvı maddelerin karışımından oluşan heterojen sistemlerde katı taneciklerin sıvı ortamdaki stabilitesi ve davranışı açısından zeta potansiyeli çok önemli bir rol oynar. Belirli ortam koşullarında (pH, iyonik şiddet, sıcaklık, katı sıvı oranı vb.) katı sıvı ara yüzeyindeki elektriksel yükü ifade eden zeta potansiyelinin önceden bilinmesi yapılacak olan bilimsel araştırma ve mühendislik çalışmalarında önemli bir kilometre taşıdır. Bu bakımdan adsorpsiyon denemelerinde elektriksel çekim kuvvetleri çok önemli bir parametre olduğu için hazırlanan numunelerin zeta potansiyeli (ζ) analizleri yapılmıştır. Farklı pH değerlerine karşı zeta potansiyelleri tayin edilirken belirlenen izo elektrik noktası da metal oksitlerin önemli bir karakteristiğidir. Hidroksil grupların varlığından kaynaklanan metal oksitlerin yüzey yükü büyük ölçüde ortamın pH değerine, tane yüzeyi ile ortamdaki elektrolitin etkileşimine bağlıdır. Bu analizlerin yapılması için Malvern marka Nano-Z model zetametre cihazı kullanılmıştır. Yapılan analizler için uygulanan yöntem özetle şu şekildedir; 0.01 gr örnek tartılarak 100 ml 10^{-3} M NaCl çözeltisine eklenerek 3 dk 80 Watt güç ile ultrasonik banyoda dağıtılmıştır. Daha sonra 0.1 - 5 M HCl ve 0.1 - 1 M NaOH çözeltileri kullanarak pH değeri 1 ile 12 arasında değişen örnekler hazırlanarak zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır.

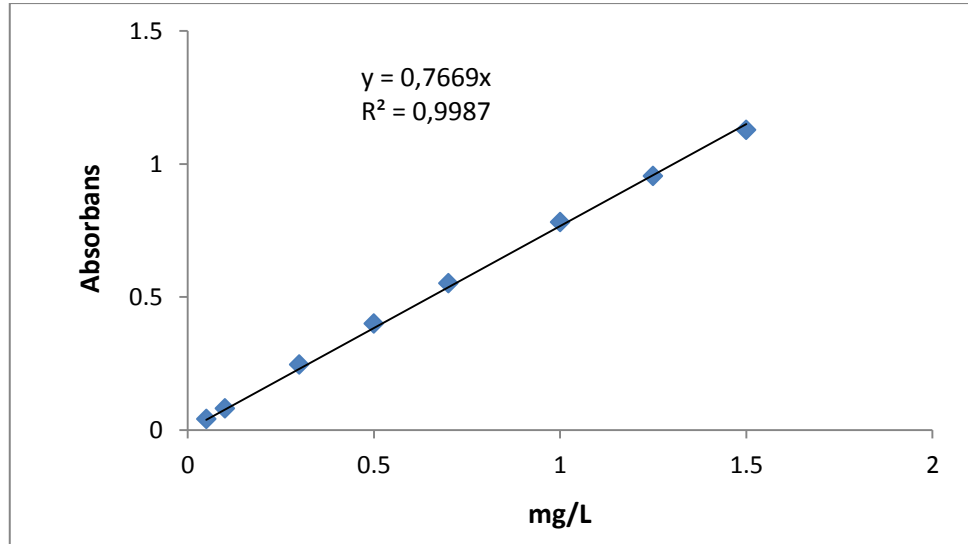
3.3.4 UV-Vis Spektrofotometresi ve Cr(VI) Tayini

UV-Vis spektrofotometresi esas olarak Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları adsorplaması temeline dayanarak analiz yapar. Bir ışık kaynağından gelen tek dalga boyundaki ışının içinde tayin edilecek numuneyi bulunduran bir tür özel küvetten geçerek analiz edilir. Işık küvetten geçtiği sırada ışığın bir kısmı numune tarafından absorplanır ve küvete giren ile çıkan ışık şiddetindeki

değişmeyle sonuçlanan bu veriler analiz edilip yorumlanarak küvet içerisindeki tayin edilecek maddenin konsantrasyonu belirlenir.

3.3.4.1 Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması

Adsorpsiyon deneyleri sonrası çözeltilerde adsorplanmadan kalan Cr(VI) iyonlarının konsantrasyonlarını UV spektrofotometresiyle belirlemek için öncelikle kalibrasyon grafiğinin oluşturulması gerekir. Bu sebeple daha önce hazırlanmış 500 ppm'lik Cr(VI) çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 0.0 – 0.05 – 0.1 – 0.3 – 0.5 – 0.7 – 1.0 – 1.25 – 1.5 ppm'lik kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin absorbans değerleri ölçülerek Şekil 3.4'deki kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.



Şekil 3.4 Cr(VI) tayini için oluşturulan kalibrasyon eğrisi.

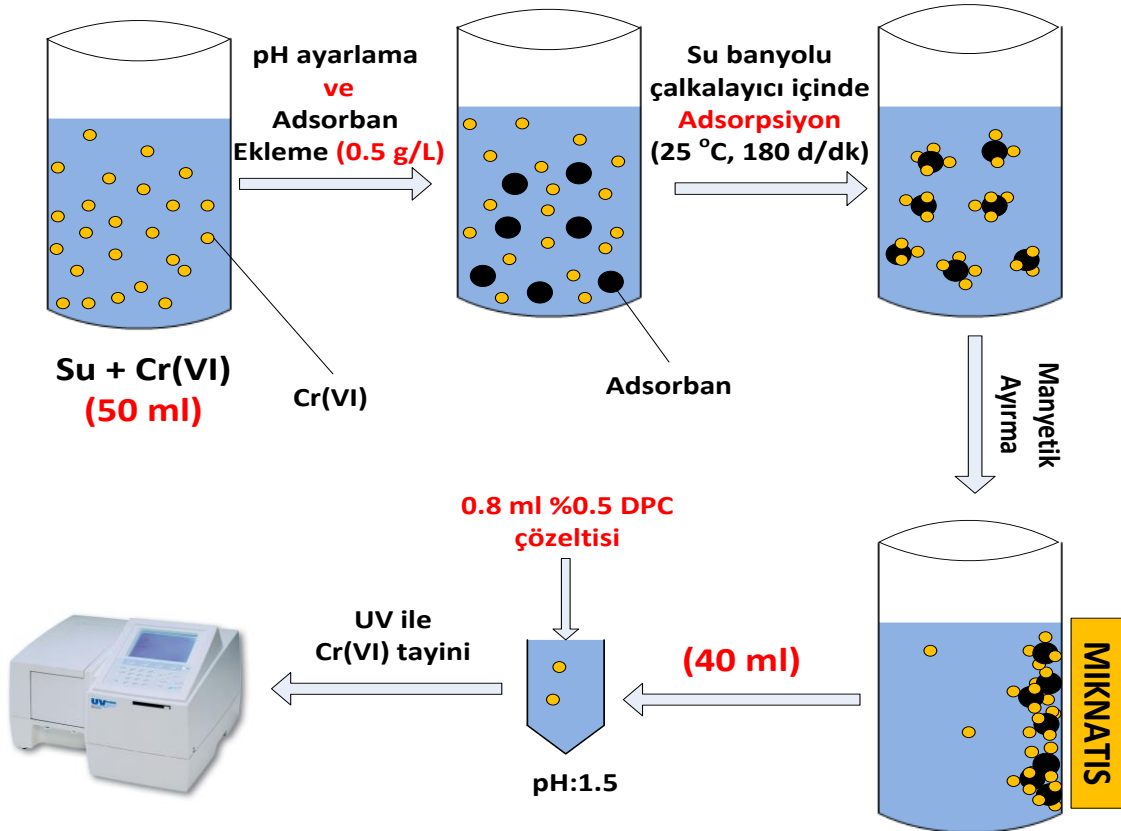
3.3.4.2 Cr(VI) İyonlarının Tayini

Deneysel çalışmalar sonrası adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat miktarını (mg/g) tespit etmek için UV spektrofotometresi kullanılmıştır. Cr(VI) miktarını tayin etmek için izlenen yöntem özetle şöyledir; adsorpsiyon sonrası kalan numunede 40 ml bir behere alındıktan sonra 3 ml 6 N H₂SO₄ ortama eklenerek pH değeri 2'nin altına düşürülmüştür. Daha sonra ortama 0.8 ml %0.5'lik DPC çözeltisi eklenmiş ve renk değişimi için 5 dk beklenmiştir. Renk değişimi gözlemlendikten sonra numuneler Shimadzu

UV Mini 1240 marka UV-Vis spektrofotometresi ile 540 nm dalga boyunda analiz edilerek muhteva ettikleri Cr(VI) konsantrasyonları belirlenmiştir (APHA 1995).

3.4 Cr(VI) Giderim Denemeleri

Kesikli adsorpsiyon deneyleri 100 ml erlen içinde, 10 mg/L derişiminde 50 ml Cr(VI) çözeltileri kullanarak ve 175 dev/dk hızda GFL-1086 marka su banyolu çalkalayıcıda yapılmıştır. Deneylerde adsorban olarak manyetit ve modifiye manyetit nano-patikülleri 0.5 g/L derişiminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri tamamlandığında Cr(VI) yüklü adsorban çözeltiden harici bir manyetik alan uygulayarak ayırt edilmiş ve geriye kalan çözeltideki Cr(VI) konsantrasyonu Shimadzu marka UV-1240 model spektrofotometre kullanarak tayin edilmiştir. Şekil 3.5’de adsorpsiyon denemelerinin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 3.5 Adsorpsiyon deneylerinin şematik görünümü.

Analizler sonucu elde edilen veriler yardımıyla Denklem 3.4 ve Denklem 3.5'deki sonuçlar elde edilmiştir.

$$V (\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (3.2)$$

Burada;

V(%) : Adsorpsiyon verimi,

C_i : Başlangıç anında çözeltide bulunan Cr(VI) derişimi (mg/L),

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide bulunan Cr(VI) derişimi (mg/L).

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} * V \quad (3.3)$$

Burada;

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan Cr(VI) miktarı (mg/g),

V : Çözelti hacmi (L),

m : Adsorban miktarı (g).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

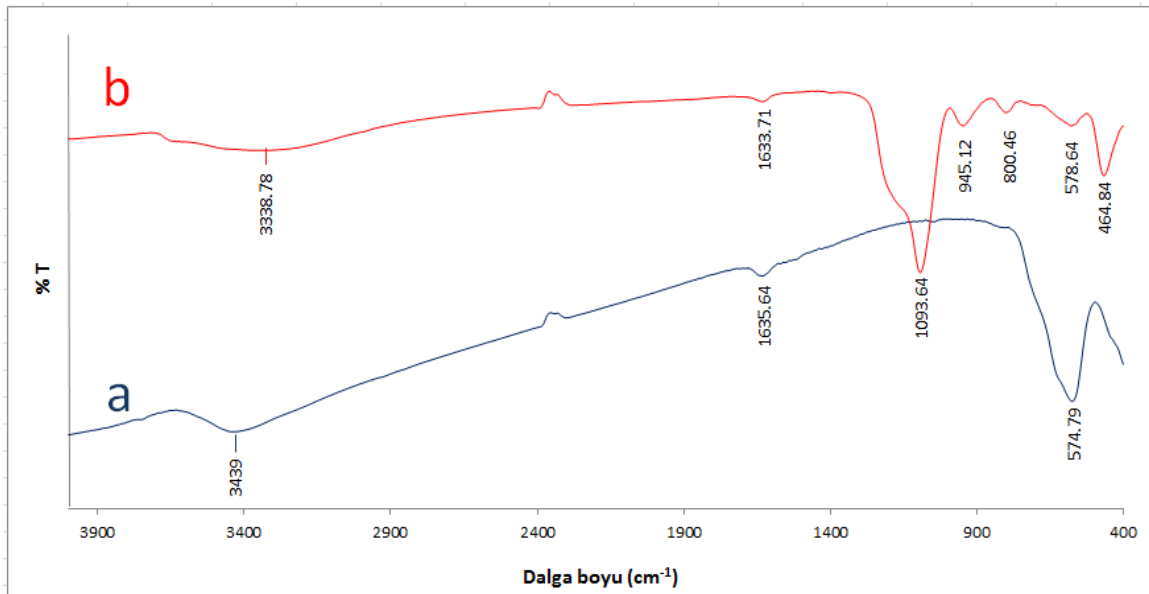
Bu çalışmada hedeflenen modifiye manyetit nano-taneciklerinin sentezi ve modifikasyonunu takiben hazırlanan adsorbanların yapısal karakterizasyonu içeren çalışmaların sonuçları ve hazırlanan adsorbanlar üzerine Cr(VI) adsorpsiyonuna etki eden parametrelerin optimizasyonu, kinetik ve termodinamik çalışmaların sonuçlarına bu bölüm içinde detaylıca yer verilmiştir.

4.1 Manyetit / Modifiye Manyetit Nano-Tanecikleri Yapısal Karakterizasyonu

Modifiye manyetit nano-taneciklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini gösteren XRD, FT-IR, TEM, VSM, BET ve ZetaMetre cihazları/testleri ile yapısal karakterizasyon sonuçları bu başlık altında verilmiştir.

4.1.1 FT-IR

Bu yöntem ile numunelerin 400 ile 4000 cm^{-1} dalga boyları arasındaki spektrumları alınarak malzemeyi oluşturan fonksiyonel gruplar ortaya çıkarılmış ve kimyasal yapıları kantitatif olarak belirlenmiştir. Manyetit ve silika kaplı manyetit nano-taneciklerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir.

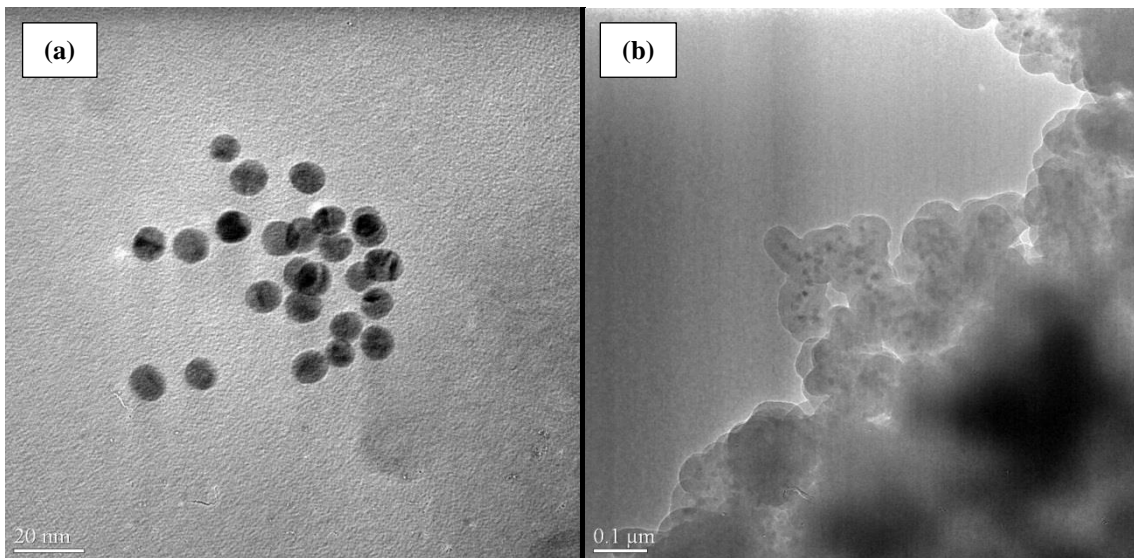


Şekil 4.1 Sentezlenen nano-taneciklerin FT-IR spektrumu; Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b).

Şekil 4.1(a) spektrumundaki karakteristik 575 cm^{-1} dalga boyundaki güçlü absorpsiyon bandı ile Fe_3O_4 nano-taneciklerinin varlığı tespit edilebilir. 575 cm^{-1} dalga boyundaki güçlü absorpsiyon bandı manyetit tetrahedral bölgelerindeki Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ile oktahedral bölgelerindeki Fe^{3+} iyonlarının gerilme titreşimine yorumlanır (Farimani *et al.* 2013). Şekil 4.1(b)' de verilen silika kaplı manyetit spektrumunda görülen 945 cm^{-1} ve 1094 cm^{-1} dalga boylarındaki bantlar Si-O-Si ve Si-O-H gerilme titreşimlerinin bir sonucudur (Sadeghi *et al.* 2012). 800 cm^{-1} dalga boyunda görülen ekstra pik ise Si-O titreşiminden kaynaklanmaktadır (Nakamoto 1970). 3450 cm^{-1} dalga boylarında görülen geniş bantlar, serbest su moleküllerinin O-H gerilme titreşimine, yüzeydeki hidkasil (OH) gruplarına veya malzeme tarafından absorplanmış su moleküllerine atfedilir (Li *et al.* 2010, Farimani *et al.* 2013).

4.1.2 TEM

Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ numunelerinin tane boyutu ve morfolojisi JEOL JEM 2100F marka geçirimli elektron mikroskobu (TEM) fotoğrafları ile aydınlatılmaya çalışıldı. Şekil 4.2(a)' da görüldüğü gibi Fe_3O_4 nano-tanecikleri şekil olarak küresel yapıda ve ortalama tane boyutu 12 nm olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.2(b)'de Fe_3O_4 tanelerinin yüzeyinde kalın silika kaplamanın varlığı açıkça görüldüğü gibi çekirdek kabuk yapısı kaplama işlemi sırasında manyetit nano-taneciklerinin aglomera olmasından dolayı tam olarak oluşturulamamıştır.

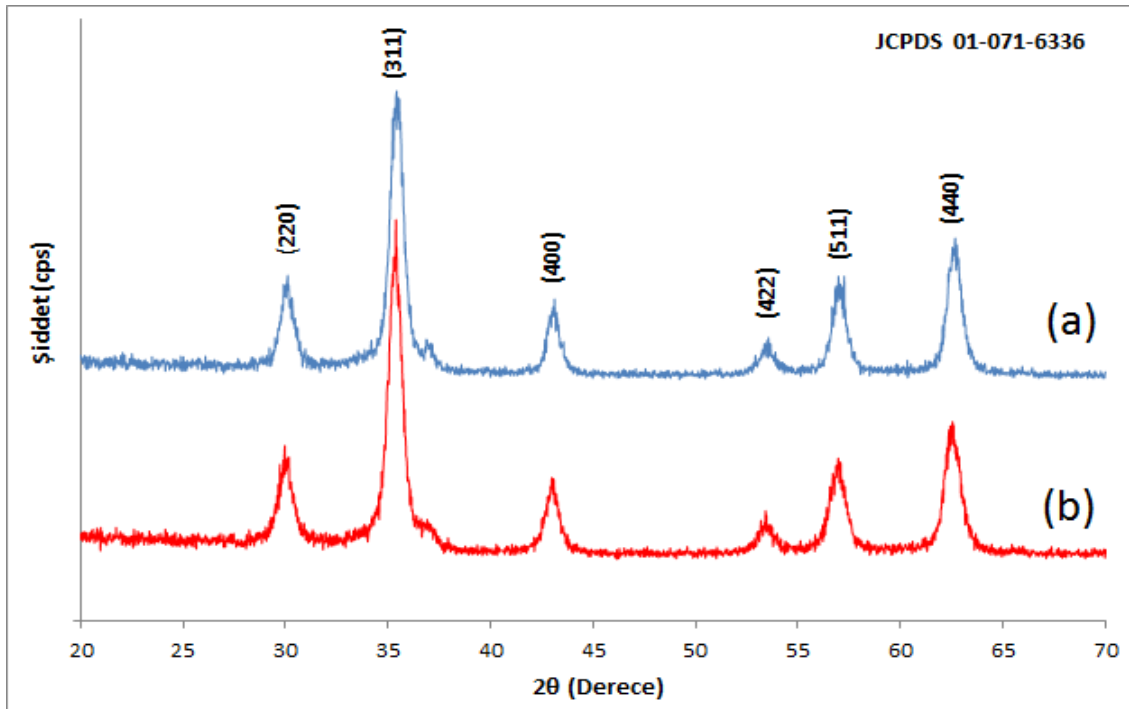


Şekil 4.2 Sentezlenen nano-taneciklerin TEM fotoğrafları; Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b)

Bu sonuç taneciklerin çok küçük boyutlarda olması ve manyetit nano-taneciklerinde olan taneler arası manyetik dipol çekimi ile ilişkilendirilebilir.

4.1.3 XRD

Sentezlenen Fe_3O_4 ve $Fe_3O_4@SiO_2$ nano-taneciklerinin kristal yapıları X-ışınları kırınımı difraksiyonu yöntemi ile tanımlanmaya çalışılmıştır. Bruker marka ve D 8 Advance model x-ışınları kırınımı cihazı (XRD), sentezlenen numunelerin kristal yapıları ve kalitatif olarak kristal yapıdaki kimyasal bileşenleri hakkında bilgi edinmek için kullanılmıştır.



Şekil 4.3 Sentezlenen nano-taneciklerin XRD spektrumu; Fe_3O_4 (a), $Fe_3O_4@SiO_2$ (b).

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi manyetit nano-taneciklerinin standart Fe_3O_4 XRD spektrumuyla uygun olan kübik spinel yapıyı gösteren pikler verdiği gözlenmiştir. Geniş pikler nano-kristal yapıyı, sivri pikler ise yüksek derecede kristal yapıyı gösterir (Farimani ve diğ. 2013). Spektrumda, manyetitin kristalografik yapısını gösteren (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) düzlemleri ile atfedilen $2\theta = 30.1^\circ$, 35.4° , 43.2° , 53.9° , 57.2° ve 62.7° güçlü yansıma piklerini verdiği gözlenmiştir (kaynak JCPDS No. 01-071-6336). Aynı pikler Şekil 4.3'de silika kaplı manyetit için de gözlenmiş ve bu

sonuç kristal manyetit varlığının bir göstergesidir. Burada, piklerin şiddeti daha düşük ve kısmen de geniş olması manyetit üzerinde silika kaplama olduğunun bir sonucudur (Sadeghi *et al.* 2012).

XRD verilerine dayanarak, nano-taneciklerin ortalama tane boyutu Denklem 4.1’de verildiği gibi Scherrer eşitliği ile hesaplandı.

$$D_{XRD} = \frac{k*\lambda}{\beta*Cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Burada;

D_{XRD} : Ortalama kristal boyutu,

k : Tane şekil faktörü (0.89),

λ : X-ışını dalgaboyu (0.15406 nm).

β : Kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişlik (radyan),

θ : Bragg kırınım açısı (17.75).

Nano-taneciklerin kafes sabitinin ortalama değeri ise Denklem 4.2’da verilen ve kübik yapılarla ilişkilendirilen eşitliğe göre hesaplandı.

$$a = d_{hkl} [h^2 + k^2 + l^2]^{1/2} \quad (4.2)$$

Bu denklemde h, k ve l Miller indeksi, d_{hkl} kristal düzlemler arası mesafe ve Bragg eşitliği ile hesaplanır ($d_{hkl} = \lambda/2\sin\theta$).

Bu denklemlere göre XRD analizleri ile elde edilen veriler ışığında sentezlenen saf manyetit ve silika kaplı manyetit kafes sabiti, kristal düzlemleri arası mesafe ve tane boyları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. (3 1 1) Temel piki için elde edilen yapısal XRD parametreleri.

	2θ (der)	β (der)	D_{XRD} (nm)	α (nm)	d_{hkl} (nm)
Fe₃O₄	35.42	0.734	11.24	0.8397	0.2532
Fe₃O₄@SiO₂	35.38	0.711	11.60	0.8407	0.2535

Çizelgede hesaplanan değerlerin her iki örnek için de birbirine çok yakın olması, silika kaplama ile yapılan yüzey modifikasyonunun manyetit nano-taneciklerinin kristal yapısına veya boyut değişikliğine herhangi bir etkisi olmadığı ile ilişkilendirilebilir.

4.1.4 BET

Brunauer, Emmett ve Teller Brunauer, Emmett ve Teller yöntemi kullanarak, Micromeritics marka Gemini 2360 model cihaz ile -198 °C deki sıvı azot ortamına bırakılan toz halindeki numunelerin azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak m²/g olarak spesifik yüzey alanları ölçülmüştür (Brunauer *et al.* 1938).

BET analizleri ile elde edilen veriler yardımıyla Denklem 4.3'de verilen eşitlik yardımıyla toz numunelerin tane boyu hesaplanmıştır.

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{sp} * \rho} * 1000 \quad (4.3)$$

Burada;

D_{BET} : Ortalama tane boyutu (nm),

S_{sp} : Spesifik yüzey alanı (m²/g),

ρ : Manyetit yoğunluğu (5.18 g/cm³).

Spesifik yüzey alanı ölçümü sonuçları ve Denklem 4.3 yardımıyla elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

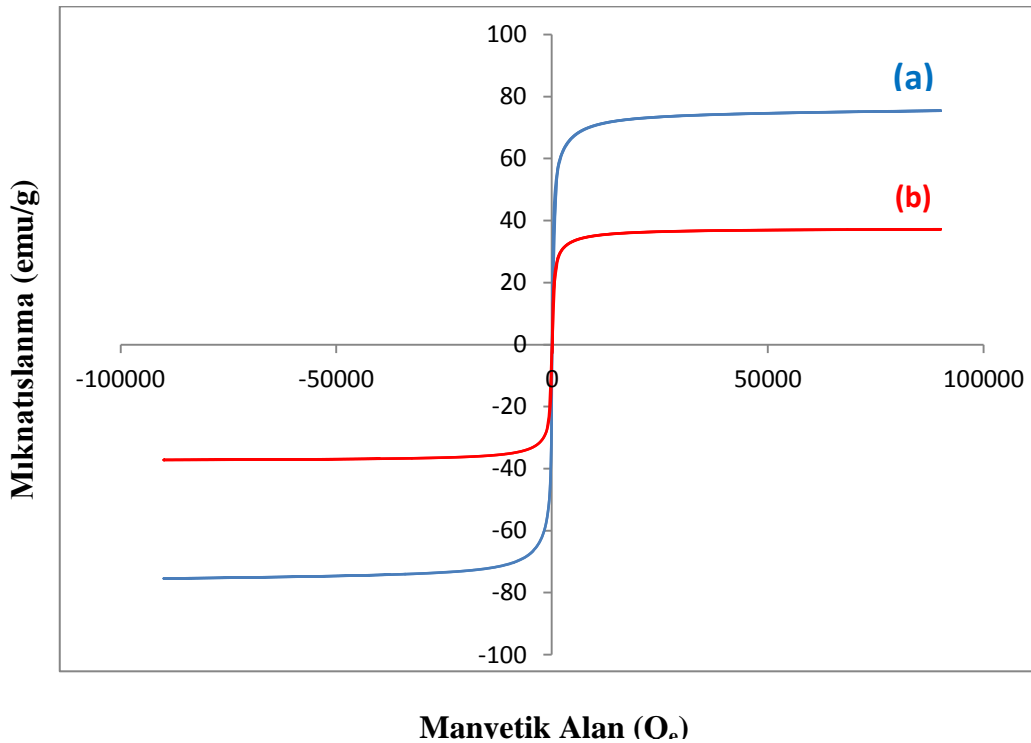
Çizelge 4.2. BET analizleri ile elde edilen sonuçlar.

	S_{BET}, (m²/g)	D_{BET}, (nm)
Fe₃O₄	89.5	12.9
Fe₃O₄@SiO₂	99.3	11.7

Çizelge 4.2’de verilen sonuçlarda da görüldüğü gibi manyetit (Fe_3O_4) ve silika kaplı manyetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) nano-taneciklerinin ortalama spesifik yüzey alanları (S_{BET}) sırasıyla $89.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $99.3 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Yüzey alanında önemli bir değişikliğin görülmemesi manyetit nano-taneciklerin silika ile kaplanmasıyla morfolojisinde önemli bir değişikliğin olmadığına bir göstergesidir.

4.1.5 VSM

Sentezlenen numunelerinin ayrıca manyetik özelliklerini aydınlatmak için VSM (Titreşimli Örnek Manyetometresi) analizleri yapılmıştır. Şekil 4.4’de Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ numunelerinin oda sıcaklığındaki histeris eğrisi verilmiştir. Mıknatıslanma doygunluğu yığın manyetitte ortalama 90 emu/g^{-1} iken Şekil 4.4’ de görüldüğü gibi sentezlenen manyetit nano-taneciklerinin mıknatıslanma doygunluğu 75 emu/g^{-1} olarak ölçülmüştür. Silika kaplı manyetit nano-taneciklerin mıknatıslanma doygunluğu ise beklendiği gibi daha düşük değerlerde (37 emu/g^{-1}) ölçülmüştür. Manyetit nano-taneciklerinin boyutu 30 nm altında olduğu zaman süperparamanyetik özellik gösterirler (Watson *et al.* 2000).



Şekil 4.4 Sentezlenen nano-taneciklerin mıknatıslanma (histeris) eğrisi; Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b)

Şekil 4.4’de görülen diğer bir sonuç ise mıknatıslanma eğrisinin tam olarak orjinden geçmesidir. Mıknatıslanma eğrisinin orjinden geçmesi, harici bir manyetik alan uygulaması olmadığında koersivite alanı (H_c) ve kalıcı mıknatıslanmanın (M_r) ihmal edilebilir düzeyde olduğunu ve bu sebeple sentezlenen manyetit/modifiye manyetit nano-taneciklerinin oda sıcaklığında süperparamanyetik özellikte olduğunu bir göstergesidir. Süperparamanyetik özellikte olan maddelerdeki her bir tanecik bir manyetik alanı (domain) gösterir ve termal enerji ile spinlerin yönünü tersine çevirmek için anizotropi enerji bariyeri aşılabılır (Mo *et al.* 2011).

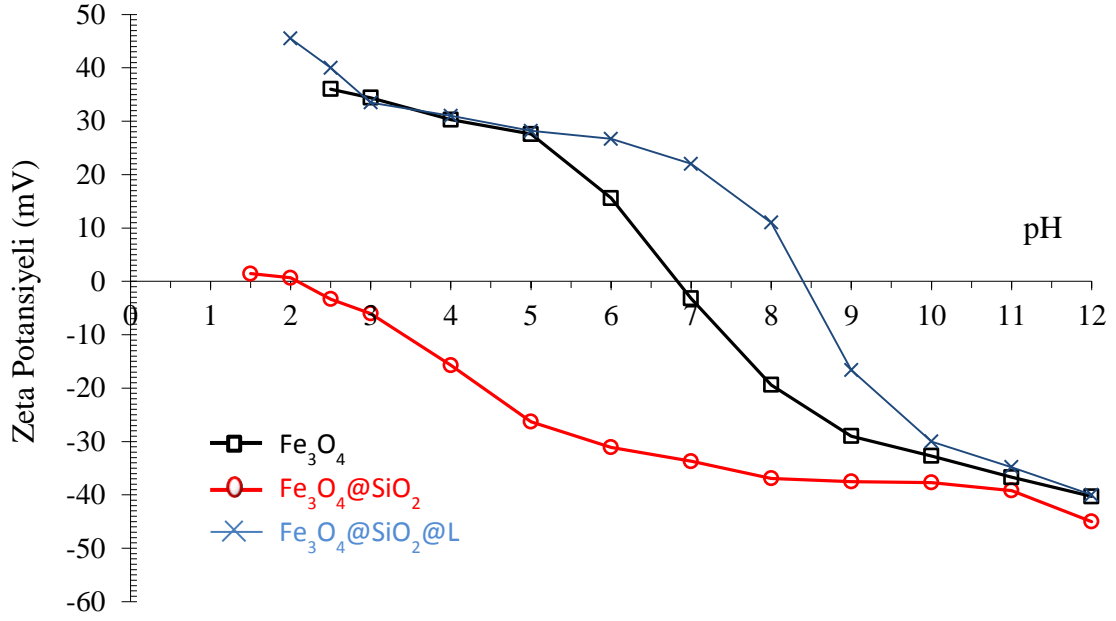
Nano-taneciklerde görülen ölü yüzey tabakaları oluşumu sonucu manyetik doygunluk doğal yığın haldeki manyetite göre daha düşük çıkar ve bu durum Denklem 4.5 ile açıklanır (Jun *et al.* 2008).

$$M_s = M_{s(bulk)}[(r-d)/r]^3 \quad (4.4)$$

Burada r tane boyutu ve d ölü yüzey tabakasının kalınlığıdır. Bu duruma bir başka açıklamada ise tane boyutu düşmesiyle artan yüzey alanı sebebiyle nano-taneciklerin mıknatıslanmasına yüzey tabakalarındaki katkı tanenin iç kısımlarındaki katkıdan daha fazladır. Bu sebeple tane boyutu ne kadar düşük ise mıknatıslanma doygunluğu da o kadar düşük olur (Liu *et al.* 2002).

4.1.6 Zeta Potansiyel

Sentezlenen numunelerin zeta potansiyeli analiz sonuçları Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Ayrıca manyetitın izoelektrik noktası (i_{en}) yapılan diğer çalışmalarda olduğu gibi 6.8 olarak tespit edilmiştir (Wang *et al.* 2014, Farimani *et al.* 2013, Zhao *et al.* 2008). Silika kaplı manyetit nano-taneciklerinin izoelektrik noktası 2.2 ve amin ile modifiye edilmiş silika kaplı manyetit nano-taneciklerinin izoelektrik noktası ise 8.4 olarak tespit edilmiştir (Wang *et al.* 2010). Bu maddeler de yine izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde negatif ve altındaki pH değerlerinde ise pozitif yüklü yüzey özellikleri göstermiştir.

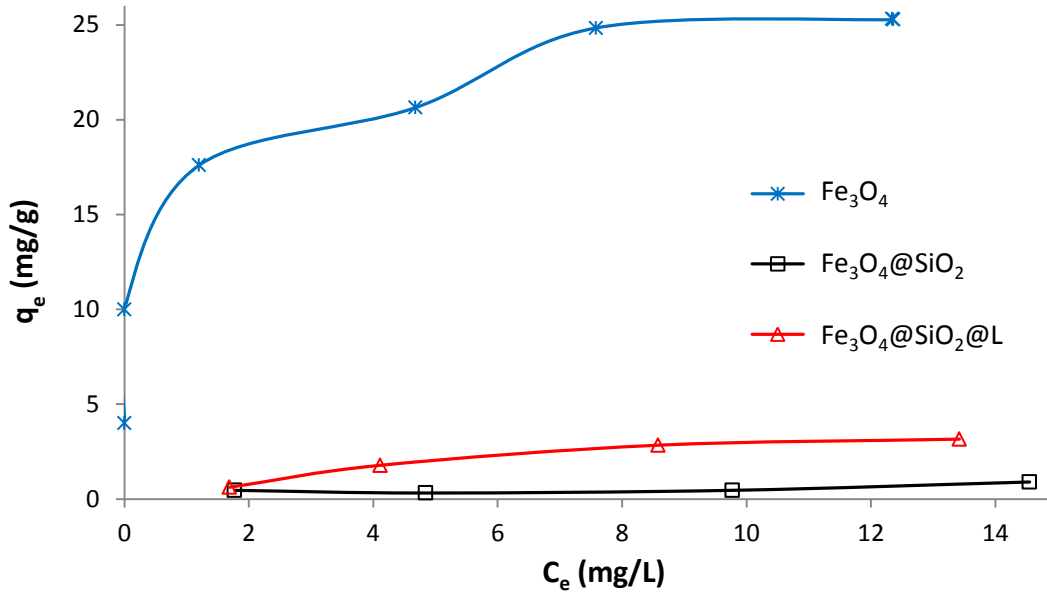


Şekil 4.5 Hazırlanan Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@L nano-taneciklerinin pH'nın fonksiyonu olarak zeta potansiyelleri.

Aynı pH değerlerinde yapılan ölçümlerde numunelerin zeta potansiyeli ve izoelektrik noktalarının farklı değerlerde çıkması manyetitin silika ile kaplanması ve sonrasında amin ile modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi ile yüzey kimyasının değiştiğinin bir sonucudur.

4.2 Manyetit/Modifiye Manyetit Nano-Taneciklerinin Cr(VI) Adsorpsiyon Miktarı Bakımından Karşılaştırılması

Sentezlenen nano-taneciklerin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak için hazırlanan manyetit, silika kaplı manyetit ve modifiye manyetit adsorbanları (Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@L) ile farklı Cr(VI) başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde sıcaklık;25 °C, süre;90 dk, adsorban derişimi; 0.5 g/L ve pH;2 olarak sabit tutuldu. Adsorpsiyon sonrası elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 Sentezlenen nano-taneciklerin Cr(VI) adsorplama kapasiteleri.

Şekil 4.6'dan da açıkça görüldüğü gibi Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@L adsorbanlarının Cr(VI) adsorpsiyon miktarları Fe₃O₄ nano-taneciklerine göre çok düşük seviyelerde kalmıştır. Adsorpsiyon verimleri de sırasıyla Fe₃O₄ adsorbanı için %88, Fe₃O₄@SiO₂@L için %14 ve Fe₃O₄@SiO₂ için de %3 olarak bulundu. Bu sonuçlara göre Cr(VI) metalinin sulu ortamlardan giderimi için yapılan adsorpsiyon denemelerinde adsorban olarak manyetit nano-tanecikleri (Fe₃O₄) seçilmiştir.

4.3 Manyetit Nano-Tanecikler (Fe₃O₄) ile Sulu Ortamlardan Cr(VI) Adsorpsiyonu

Bu bölümde Cr(VI)'nın sulu ortamlardan giderilmesi için yapılan adsorpsiyon deneylerine pH, adsorban derişimi, başlangıç Cr(VI) derişimi, temas süresi ve sıcaklığın etkisi araştırılmış ve optimum adsorpsiyon şartlarını belirlemek için yapılan deneylerin sonuçlarına yer verilmiştir.

Manyetit nano-tanecikler (Fe₃O₄) ile sulu ortamlardan Cr(VI) adsorpsiyonunun görsel olarak özeti Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7 Manyetit nano-tanecikler (Fe₃O₄) ile sulu ortamlardan Cr(VI) adsorpsiyonu

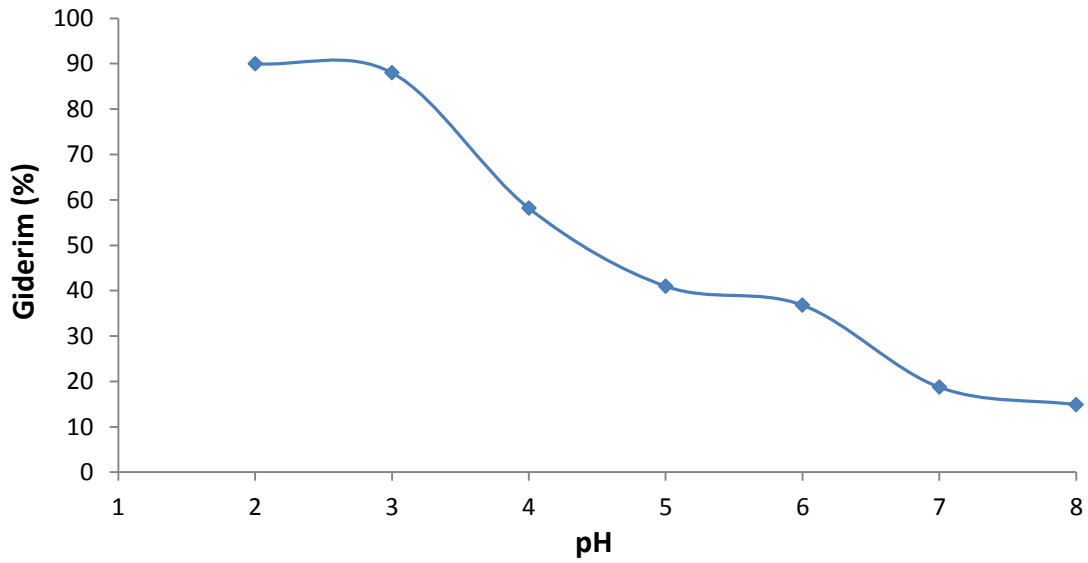
4.3.1 Optimum Adsorpsiyon Şartlarının Belirlenmesi

4.3.1.1 pH Etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde ortamın pH değeri, adsorban yüzey yükünü ve ortamda bulunan adsorbatın hangi iyonik formda ve derişimde olacağını belirlediği için Cr(VI) giderim denemelerine pH'nın etkisi büyük ölçüde önem arz eder. Cr(VI) giderimi denemelerinde optimum pH değerini belirlemek için adsorpsiyon deneyleri 2-8 pH aralığında yapıldı. Farklı pH değerlerinde yapılan Cr(VI) giderim denemelerinde temas süresi; 24 saat, Cr(VI) başlangıç derişimi; 10 ppm, adsorban derişimi 0.5 gL⁻¹ ve sıcaklık da 25 °C olacak şekilde tüm deneylerde sabit tutuldu. Şekil 4.8'da görüldüğü gibi Cr(VI) iyonlarının manyetit (Fe₃O₄) nano-tanecikleri üzerine adsorpsiyonunda pH'nın büyük etkisi vardır. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu pH:2'de %90 verim ile 18 mg/g olarak gerçekleşmiştir. Ortamın pH değeri artınca adsorpsiyon veriminde de hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Sulu ortamlarda Cr₂O₇²⁻, HCrO₄⁻ ve CrO₄²⁻ gibi değişik anyonik formlarda bulunabilen Cr(VI) anyonlarının ortamda bulunma oranları yine pH değerine ve Cr(VI) derişimine bağlıdır ve 2-20 ppm Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu ve pH değerinin 6.5'den küçük olduğu ortamlarda baskın olan Cr(VI)'nin aktif formu Cr₂O₇²⁻ iyonunun hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan HCrO₄⁻ iken aynı konsantrasyonda ve pH değerinin 6.5'den yüksek olduğu ortamlarda baskın tür CrO₄²⁻ anyonudur (Mohan and Pittman 2006).

Ortamın pH değeri 2-3 olduğunda güçlü adsorpsiyon olayının gerçekleşmesine asıl sebep olan pozitif yüzey yüklü adsorban ile anyonik karakterde olan adsorbat (HCrO₄⁻) arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleridir. Diğer taraftan zeta potansiyeli analizlerinden elde edilen sonuçlara manyetit nano-taneciklerin izoelektrik noktası (ien)

5.8 olarak tespit edilmiş ve bu sebeple pH değerinin 5.8'den yüksek olduğu ortamda bulunan taneciklerin yüzeyi negatif yüklenir ve aktif yüzeylerin OH⁻ iyonları tarafından işgal edilmesi sonucu kromat iyonlarının (CrO₄²⁻) difüzyonu engellenir ve anyonik formda bulunan Cr(VI) iyonları (CrO₄²⁻) negatif yüklü yüzey tarafından elektrostatik kuvvet ile itilirler ve adsorpsiyon verimi ortamın pH değeri arttıkça hızlıca sıfıra doğru düşer.

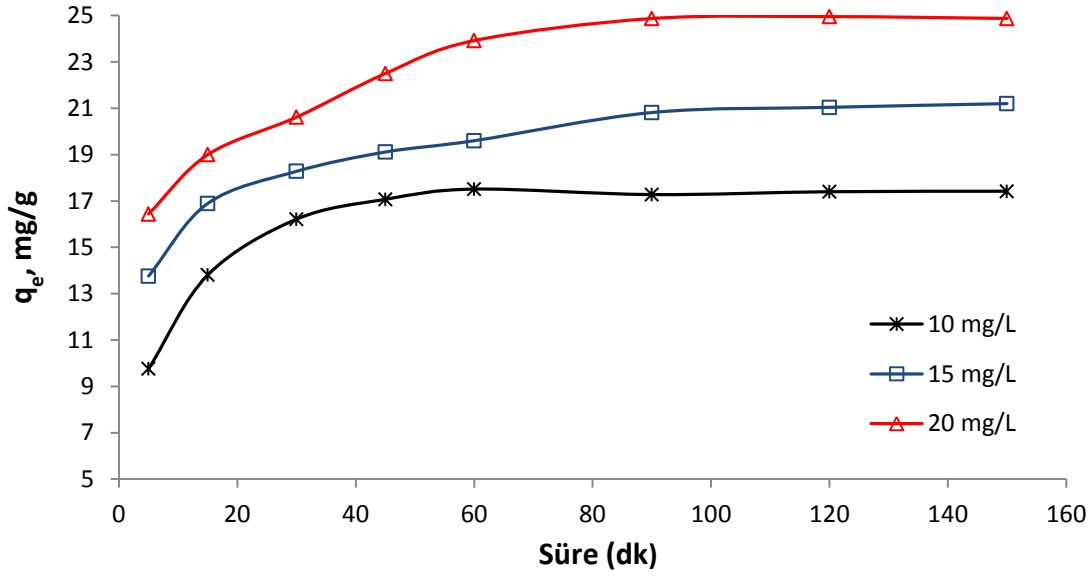


Şekil 4.8 Cr(VI) iyonlarının Fe₃O₄ ile adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.

Şekil 4.8'de de görüldüğü üzere ortamın pH değişimine bağlı olarak adsorpsiyon verimindeki böyle büyük bir değişiklik adsorban (Fe₃O₄) yüzeyinin pozitif veya negatif yüklenmesi sonucu elektrostatik itme veya çekme kuvvetlerinin ortaya çıkması ile ilişkilendirilir. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon verimi ortamın pH değerine bağlı olarak yüksek derecede değişiklik gösterirken, ortamın iyonik şiddetinin adsorpsiyon miktarına önemli bir etkisi yoktur (Albadarin *et al.* 2012).

4.3.1.2 Cr(VI) Başlangıç Derişimi ve Temas Süresinin Etkisi

Temas süresi ve başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi incelenirken 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L Cr(VI) başlangıç derişimindeki adsorpsiyon denemeleri 5-150 dk arasında değişen temas sürelerinde yapılmıştır. Cr(VI) alım denemelerinde pH değeri 3, sıcaklık 25 °C ve adsorban derişimi de 0.5 g/L olarak sabit tutuldu. Sonuçlar Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



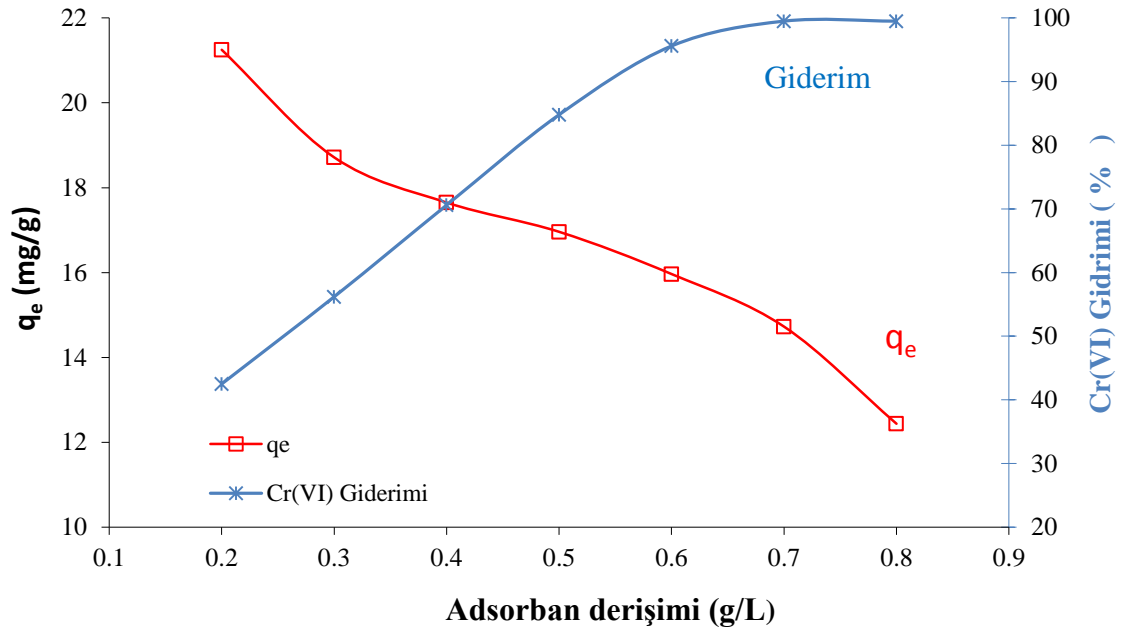
Şekil 4.9 Cr(VI) iyonlarının Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonuna başlangıç metal derişimi ve temas süresinin etkisi.

Şekil 4.9'dan da açıkça görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyon miktarı ilk aşamada hızlı bir şekilde artmış ve sonra denge süresine ulaşınca kadar yavaşlamıştır. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça Cr(VI) adsorpsiyon miktarı da, q_e (mg/g), artmıştır. Manyetit nano-tanecikleri üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için denge süresi 90 dk olduğu sonucuna varılmıştır ve bu sonuç, adsorpsiyon denge süresinin başlangıç derişimine bağlı olmadığını göstermektedir. Eğriler aynı zamanda adsorpsiyonun bir dengeye ulaştığını ve dolayısıyla bu da adsorban üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun tek tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Namasivayam and Sangeetha 2006).

Başlangıç derişimi 10'den 20 mg/L'ye doğru arttıkça Cr (VI) adsorpsiyon miktarı 17.4'den 24.9 mg/g'a kadar artmış ve Cr (VI) giderimi ise %87.5'den %62.2'ye kadar düşmüştür. Sonuç olarak düşük Cr(VI) konsantrasyonlarında etkin adsorban yüzeyinin başlangıç konsantrasyonuna oranı yüksek olduğundan adsorpsiyon verimi (%) yüksek iken metal konsantrasyonu arttığında ise adsorpsiyon verimi düşmektedir. Cr(VI) başlangıç derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin (mg/g) artması, itici güç konsantrasyonu artması ile sonuçlanan kütle transfer oranının artması ile açıklanır (Garg *et al.* 2008).

4.3.1.3 Adsorban Derişiminin Etkisi

Sulu ortamda Cr(VI) metal iyonlarının (Fe_3O_4) nano-tanecikleri ile giderimi için farklı adsorban derişimleri (0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 g/L) ile denemeler yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Cr(VI) giderim denemelerinde temas süresi; 90 dk, Cr(VI) başlangıç derişimi; 10 mg/L, pH: 3 ve sıcaklık da 25 °C olacak şekilde tüm deneylerde sabit tutuldu.

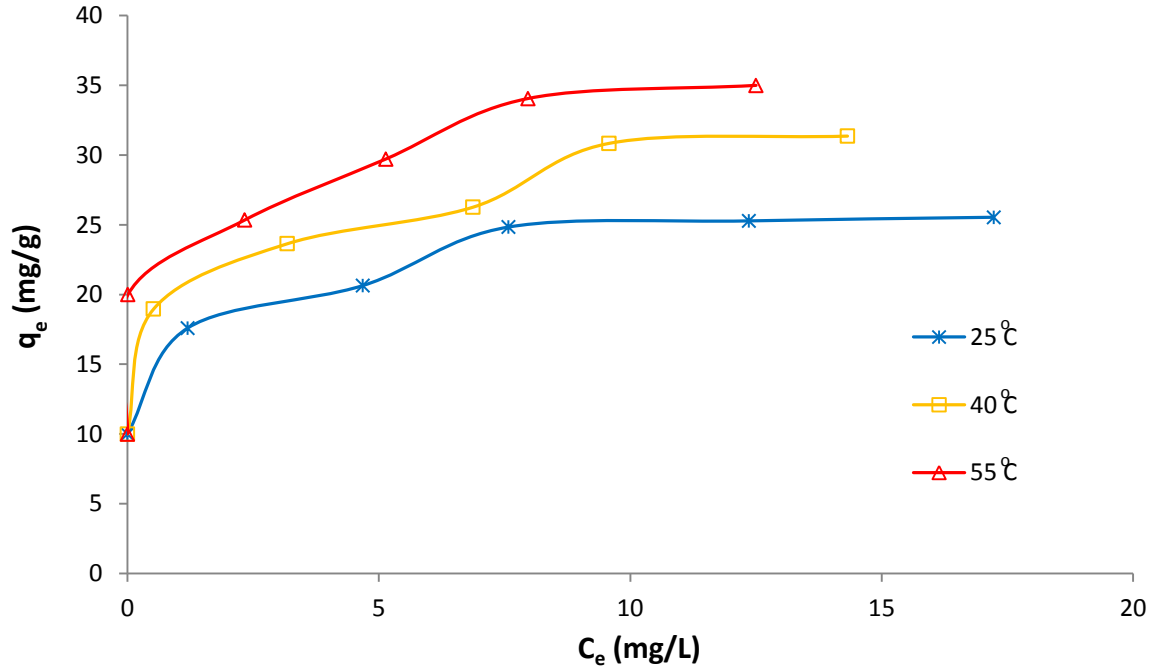


Şekil 4.10 Cr(VI) iyonlarının Fe_3O_4 ile adsorpsiyonuna adsorban derişiminin etkisi.

Şekilden de açıkça görüldüğü gibi adsorban derişimi arttıkça Cr(VI) giderim oranı da artmaktadır. Adsorban derişimi 0.2 g/L iken giderim miktarı %42.5, derişim 0.8 g/L olduğunda Cr(VI) giderimi de %100'e kadar artmıştır. Bu sonuç, adsorban miktarının artmasıyla metal iyonlarının adsorban yüzeyine adsorplanacağı etkin yüzey alanının artması ile açıklanır. Diğer yandan adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) düşmektedir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu düşüş adsorpsiyon prosesi boyunca adsorban yüzeyindeki aktif yüzeylerin doyunluğa ulaşmadan kalması ile açıklanır. Benzer sonuçlar Cr(VI) giderimi için kullanılan başka adsorban denemelerinde de görülmüştür (Li *et al.* 2008, Zhang *et al.* 2010). Ekonomik yönden bakıldığında diğer adsorpsiyon çalışmalarında adsorban derişimi optimum seviyede olan 0.5 g/L seçildi.

4.3.1.4 Sıcaklık Etkisi

Cr(VI) giderim denemelerine sıcaklığın etkisini incelemek için başlangıç derişiminin bir fonksiyonu olarak üç farklı sıcaklıkta adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

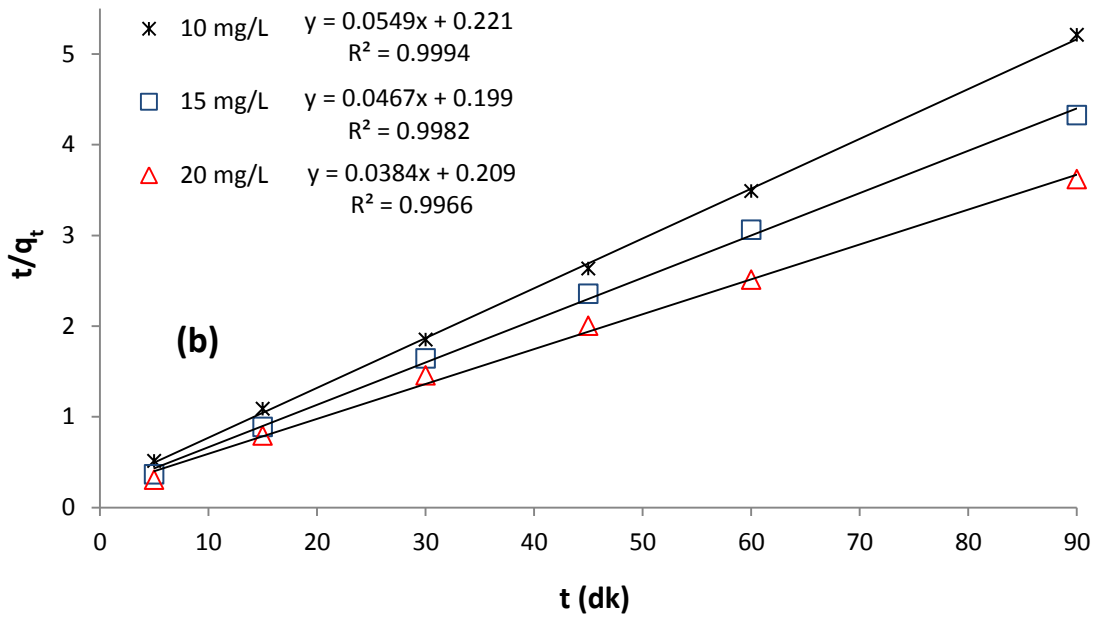
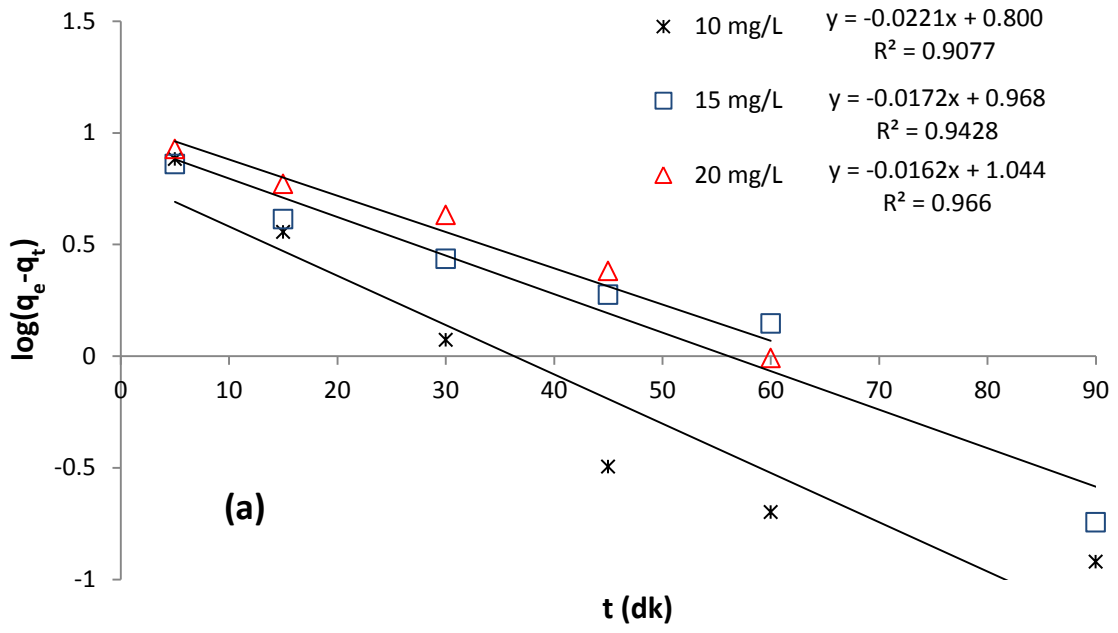


Şekil 4.11 Cr(VI) iyonlarının Fe₃O₄ ile adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Şekilden de açıkça görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesi de (mg/g) artmıştır ve bu sonuç Cr(VI) iyonlarının Fe₃O₄ nano-tanecikleri üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir olay olduğunu gösterir.

4.3.2 Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Cr(VI) iyonlarının Fe₃O₄ adsorbantı üzerine adsorpsiyonunun mekanizmasının incelemek için temas süresine bağlı farklı başlangıç derişimleri ile yapılan giderim denemelerinden elde edilen verilere Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modelleri uygulandı. Denklem 2.10 ve 2.13'deki eşitlikleri kullanarak elde edilen lineer formdaki eğriler Şekil 4.10'da verilmiştir ve elde edilen kinetik modellerin parametreleri Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.



Şekil 4.12 Cr(VI) iyonlarının Fe₃O₄ ile adsorpsiyonunun kinetikleri, (a) Pseudo birinci derece kinetik model, (b) Pseudo ikinci derece kinetik model.

Kinetik modellere göre hesaplanan ve Çizelge 4.3’de verilen q_e değerlerine bakıldığında Pseudo ikinci derece kinetik modelden hesaplanan q_e değerleri deneysel yollarla hesaplanan q_e değerlerine çok yakın olduğu ve R²’nin 0.99 üzerinde olmasıyla tam bir lineer korelasyonun sağlandığı görülmektedir. Böylece Cr(VI) iyonlarının Fe₃O₄

adsorbani üzerine adsorpsiyonunun Pseudo ikinci derece kinetik modelini takip ettiği söylenebilir.

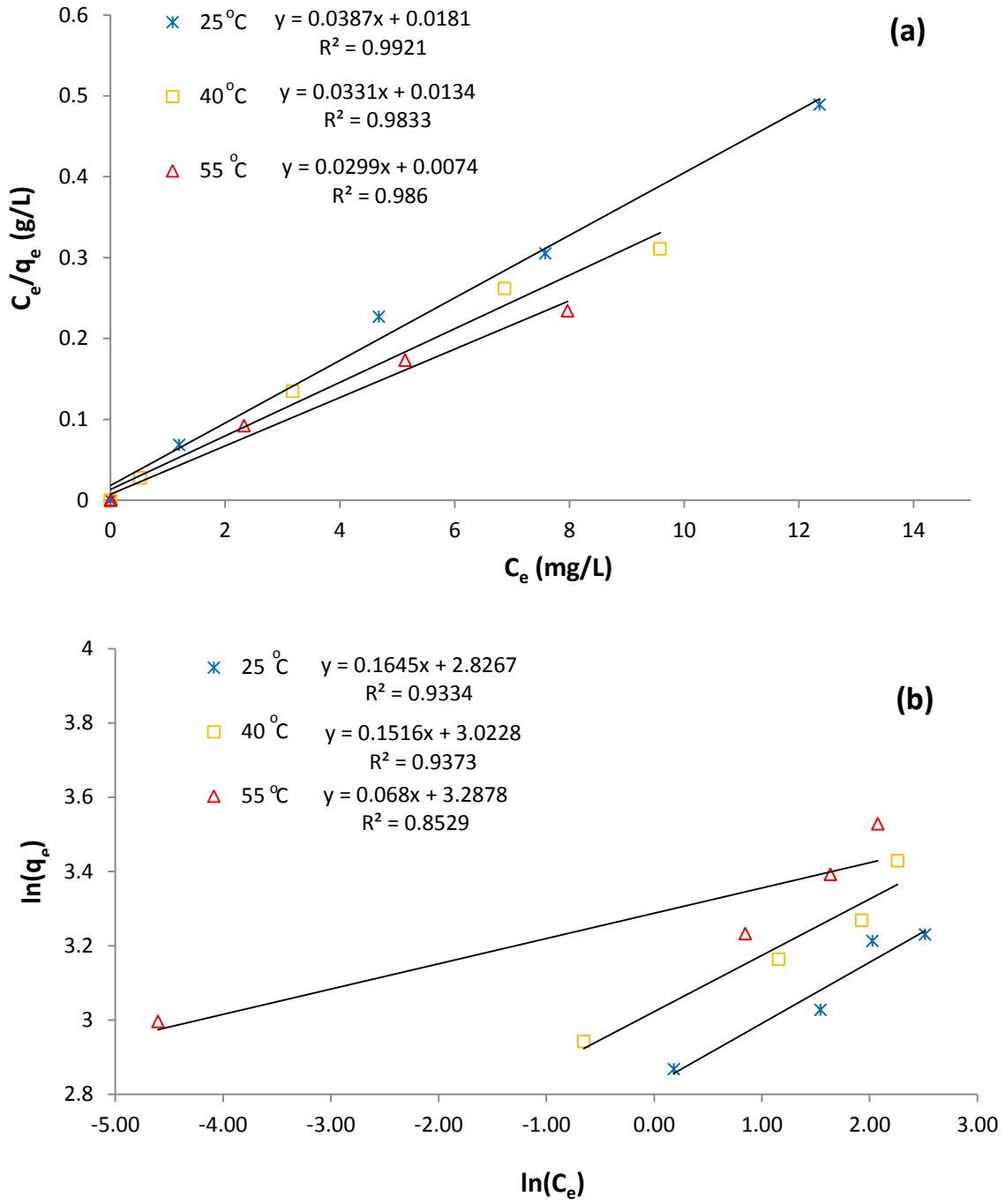
Çizelge 4.3. Fe₃O₄ adsorbani ile Cr(VI) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.

C ₀ (mg/L)	q _e , (mg/g)	Pseudo birinci derece kinetik model			Pseudo ikinci derece kinetik model		
		k ₁ (1/dk)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mgdk)	q _e (mg/g)	R ²
10	17.4	0.0509	6.32	0.908	0.01363	18.21	0.999
15	21.0	0.0396	9.29	0.943	0.01094	21.41	0.998
20	24.9	0.0373	11.06	0.966	0.00704	26.04	0.997

4.3.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon mekanizmasını en iyi anlamanın yollarından biri de sabit sıcaklık altında adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarının adsorpsiyon miktarı ile değişimini gösteren adsorpsiyon izotermidir. Şekil 4.14’de farklı üç sıcaklıkta (25°C, 40°C ve 55°C) elde edilen adsorpsiyon izotermi verilmektedir.

Deneysel adsorpsiyon ile elde edilen izoterm verileri en çok kullanılan ve 2.1-2.5 denklemleri ile ifade edilen Freundlich ve Langmuir izoterm modellerini kullanarak incelendi. Şekil 4.12’ de farklı üç sıcaklıkta elde edilen veriler ile lineer hale getirilmiş Langmuir ve Freundlich izotermi verilmektedir.



Şekil 4.13 Adsorpsiyon denge verileri ile elde edilen Langmuir izoterm eğrisi (a), Freundlich izoterm eğrisi (b).

Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri Denklem 2.2 ve 2.5’de verilen lineer eşitliklerin ve Şekil 4.14’de verilen eğrilerin eğim ve kesim noktalarından hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.5’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.4. Cr (VI) iyonlarının Fe₃O₄ ile adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi sabitleri.

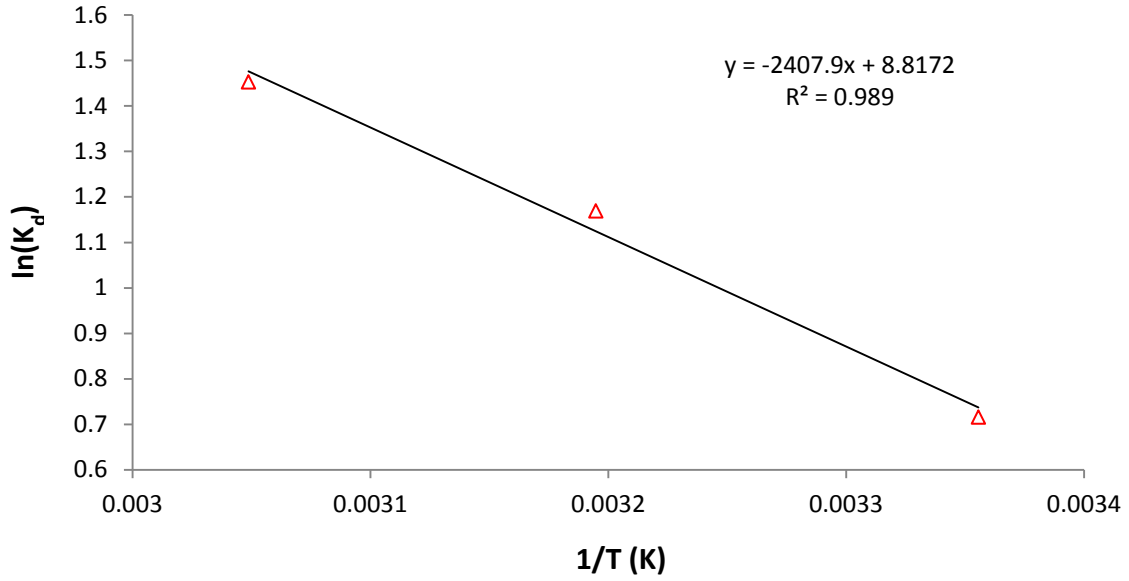
Sıcaklık (°C)	Langmuir Sabitleri				Freundlich Sabitleri		
	q _m (mg/g)	b (L/g)	R _L	R ²	K _f (mg/g)	n	R ²
25	25.84	2.14	0.045	0.992	16.89	6.08	0.933
40	30.21	2.47	0.039	0.983	20.55	6.60	0.937
55	33.45	4.04	0.024	0.986	26.78	14.71	0.853

Çizelge 4.5’den de açıkça görüldüğü gibi Langmuir izoterm modeli daha yüksek korelasyon katsayıları ile (0.99) Freundlich izoterm modeline göre Cr(VI) İyonlarının Fe₃O₄ ile adsorpsiyonu ile daha uyumludur ve bu sonuca göre adsorpsiyon olayı tek tabakalı olarak gerçekleşir. Şöyle ki; adsorpsiyon olayı adsorban yüzeyindeki spesifik homojen alanlarında gerçekleşir ve bu alanların her birini sadece bir metal iyonu işgal eder, daha fazla iyon bu bölgeye adsorplanamaz. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarları da (q_m ve K_f) arttığından proses endotermiktir.

Bölüm 2’de verilen Denklem 2.3 ile R_L değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir. Bulunan değerler 0 ile 1 arasında olduğu için Cr(VI) metal iyonlarının Fe₃O₄ nano-tanecikleri üzerine adsorpsiyonu olayı istenilen seviyede elverişlidir.

4.3.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi süresince termodinamik parametrelerdeki (ΔG° , ΔH° , ΔS°) değişimler Denklem 2.12-2.14’ deki eşitlikler yardımıyla hesaplandı. ΔH° ve ΔS° değerleri Şekil 4.13’de verilen eğrinin eğim ve kesme noktasından bulunur. Bulunan termodinamik parametreler Çizelge 4.4’de özetlenmiştir.



Şekil 4.14 Cr(VI) iyonlarının Fe₃O₄ ile adsorpsiyonunda lnK_d'ye karşı 1/T eğrisi.

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi negatif ΔG° değerleri adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden yani doğal olduğunu, pozitif ΔH° değerleri ise adsorpsiyon prosesinin endotermik bir olay olduğunu gösterir. Entropi (ΔS°) değerinin negatif yönde değişmesi de düzensiz bir yapıdan daha düzenli bir hale geçildiğini yani adsorpsiyon olayının gerçekleştiği anlaşılır.

Çizelge 4.5. Cr(VI) iyonlarının Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

Sıcaklık, (°C)	ΔG° , (J mol ⁻¹)	ΔH° , (J mol ⁻¹)	$-\Delta S^\circ$, (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
25	-1772.82		
40	-3042.42	23449.9	84.0
55	-3960.79		

Cr(VI) iyonlarının farklı adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu denemelerinde değişken parametreler için elde edilen optimum değerler Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı adsorbanlar ile Cr(VI) giderim denemelerinde belirlenen optimum ortam şartları.

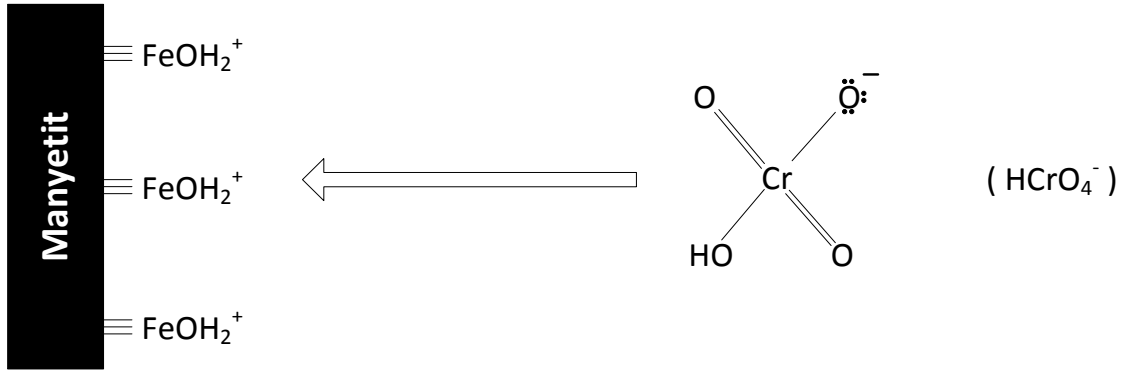
Adsorban	pH	Cr(VI) derişimi (ppm)	Adsorban derişimi (g/L)	Kapasite (mg/g)	Verim (%)	Referans
Manyetit (Fe ₃ O ₄)	3	10	0.5	33.45	88	Bu çalışma
Manyetit-Maghemite karışımı	2	1	0.4	2.4	99	Chowdhury and Yanful, 2010
Montmorillonit destekli manyetit	2.5	50	5	15.3	99.8	Yuan <i>et al.</i> , 2009
Diyatomit destekli manyetit	2.5	50	0.5	11.4	99.8	Yuan <i>et al.</i> , 2010
Toz aktif karbon	2	50	2	25	100	Anupam <i>et al.</i> , 2011
Biyo-fonk manyetik boncuk	1	40	80	5.79	95-100	Li <i>et al.</i> 2008
Modifiye aktif karbon	4	20	1.5	15.47	86	Babel and Kurniawan, 2004
Çok duvarlı karbon nanotüpler	2.9	3	1.4	2.6	95-100	Hu <i>et al.</i> 2009
Çitosan kaplı uçucu kül	5	50	2	33.27	90	Wen <i>et al.</i> 2011

Çizelge 4.6'da da görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonu için birçok farklı adsorban denemelerinde maksimum adsorplama kapasitesi için optimum pH değeri 2-3 arasında tespit edilmiştir. Asidik ortamlarda Cr(VI) anyonik karakterde ve adsorban yüzeyleri de pozitif yüklendiği için Cr(VI) adsorpsiyonuna sebep olan asıl kuvvetlerin elektrostatik çekim kuvvetleri olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada % 88 verim ile elde edilen 33.45 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Cr(VI) metalinin sulu ortamdan giderimi için Çizelge 5.2'de verilen birçok adsorbandan daha çok adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

4.3.5 Adsorpsiyon Mekanizması

Cr(VI) iyonlarının manyetit nano-tanecikleri üzerine adsorpsiyonu yapılan diğer çalışmalar gibi fiziko-kimyasal bir prosestir. Şöyle ki; Cr(VI) iyonları öncelikle manyetit nano-tanecikleri üzerine elektrostatik çekim kuvvetleri ile fiziksel olarak adsorbe olur ve sonrasında redoks tepkimesi ile Cr(III)' e indirgenir (Yuan *et al.* 2009, Yuan *et al.* 2010, Jung *et al.* 2007).



Şekil 4.15 Cr(VI) iyonlarının Fe_3O_4 ile adsorpsiyon mekanizması.

Sulu ortamlarda, manyetit (Fe_3O_4) yüzeyinde Şekil 4.14'de gösterildiği gibi $FeOH_2^+$ grupları oluşur (Fukushi and Sato 2005). Bu çalışmadaki pH:3'de yapılan adsorpsiyon deneylerinde kullanılan derişimlerde (10-25 mg/L) ve Cr(VI) iyonları da bikromat ($HCrO_4^-$) formunda bulunur. Yani manyetit nano-tanecikler ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde hedef iyonlar bikromat iyonlarıdır. Şekil 4.14'de de görüldüğü gibi bikromat ($HCrO_4^-$) iyonları elektron verici, $FeOH_2^+$ grupları ise elektron alıcıdır. Adsorpsiyon prosesinin fiziksel aşamasından sonra bu gruplar arasında elektron alışverişi ile kimyasal adsorpsiyon gerçekleşerek Cr(VI) iyonları toksik olmayan Cr(III) iyonlarına indirgenir.

Adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olduğunu anlamamanın bir diğer yolu ise adsorpsiyon enerjisinin hesaplanmasıdır. Adsorpsiyon enerjisi prosesin gerçekleşmesi gerekli minimum enerji miktarını ifade eder. Adsorpsiyon enerjisi 1-20 kJ/mol aralığında olması fiziksel adsorpsiyon, 20-40 kJ/mol aralığında olması ise kimyasal adsorpsiyonun olduğunu gösterir (Rieman and Walton 1970). Sıcaklık ve

Cr(VI) konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen veriler yardımıyla aşağıda verilen denklem ile adsorpsiyon enerjisi hesaplanabilir.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.5)$$

Burada;

k_1, k_2 : Denge sabitleri,

E_a : Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol),

R : Gaz sabiti (8.314 J/mol K),

T : Sıcaklık (K).

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler Denklem 4.6'da yerine koyulduğunda adsorpsiyon enerjisi (E_a) 23.45 kJ/mol olarak bulundu. Bu sonuca göre Cr(VI) iyonlarının nano-manyetit ile giderim prosesi kimyasal bir adsorpsiyondur.

5. SONUÇLAR

Sunulan bu tez çalışmasında sulu ortamlardan Cr(VI)'nın giderilmesi için adsorpsiyon tekniği önerilmiş ve uygulanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılmak üzere manyetit, silika kaplı manyetit ve modifiye edilmiş silika kaplı manyetit nano-tanecikleri adsorpsiyon miktarları bakımından karşılaştırılmış ve sonuç olarak adsorpsiyon miktarı diğer iki adsorbana kıyasla çok daha yüksek olduğundan devam eden adsorpsiyon deneylerinde manyetit nano-tanecikleri (Fe_3O_4) kullanılmıştır.

Manyetit nano-tanecikleri (Fe_3O_4) ikili çöktürme tekniği kullanarak küresel şekilde sentezlendikten sonra karakterizasyon testleri yapıldı. Sonuç olarak sentezlenen adsorbanın (Fe_3O_4) sıfır yük noktası 6.8, spesifik yüzey alanı $89.5 \text{ m}^2/\text{g}$, manyetik doyumluğu 50 emu/g ve ortalama tane boyutu 12 nm olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon yöntemi kullanarak yapılan Cr(VI) giderim denemelerine pH, sıcaklık, temas süresi, Cr(VI) başlangıç derişimi ve adsorban derişiminin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde ortamın pH'sı arttıkça adsorpsiyon verimi de düşmüştür. Farklı sıcaklıklarda yapılan Cr(VI) giderim denemelerinde sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorplama kapasitesi de artmıştır. Yapılan tüm adsorpsiyon deneyleri sonucunda Fe_3O_4 nano-tanecikleri üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için belirlenen optimum ortam şartları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Cr(VI) giderim denemelerinde belirlenen optimum ortam şartları.

Adsorban	pH	Cr(VI) derişimi (ppm)	Adsorban derişimi (g/L)	Süre (dk)	Kapasite (mg/g)	Verim (%)
Fe_3O_4	3	10	0.5	90	33.45	88

Deneylerden elde edilen veriler yardımıyla Cr(VI) giderim prosesi kinetik olarak incelendi, prosesin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu araştırıldı ve termodinamik hesaplar yapıldı. Elde edilen adsorpsiyon verilerini kullanarak adsorpsiyon izotermi oluşturuldu ve adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermi

modeline uygun ilerlediği sonucuna varıldı. Van't Hoff denklemi kullanarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen Gibbs serbest enerjisindeki negatif yönde değişim adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gösterir. Adsorpsiyon sonucu pozitif serbest entalpi değişimi gözlenmiştir ve buna göre adsorpsiyon prosesi endotermiktir. Yapılan adsorpsiyon kinetikleri hesabında Cr(VI)'nın sentezlenen adsorban (Fe_3O_4) üzerine adsorpsiyonunun Pseödo ikinci derece kinetik modele uygun olduğu sonucunu göstermiştir.

Adsorpsiyon enerjisinin (E_a) 23.45 kJ/mol olarak bulunması, Cr(VI) iyonlarının manyetit nano-tanecikleri ile giderilmesi mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda;

- Kesikli sistem ile elde edilen optimum ortam şartları sürekli sistem adsorpsiyon tekniğine uygulanarak sonuçlar değerlendirilebilir.
- Adsorban sentezleme aşamasında silika kaplama kalınlığı değiştirilebilir, farklı amin grupları ve teknikleri ile modifikasyon işlemi değiştirilerek adsorpsiyon verimine ve kapasitesine etkisi araştırılabilir.
- Manyetit nano-taneciklerinin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için çeşitli kimyasal işlemler ile yüzey modifikasyonu yapılabilir.
- Silika kaplı manyetit nano-tanecikleri yüzeyi negatif yüklü olduğu için katyonik formda olan metallerin adsorpsiyonu için verimli ve pratik bir adsorban olarak kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Amin, M.M., Khodabakhshi, A., Mozafari, M., Bina, B. and Kheiri, S. (2010). Removal of Cr(VI) from simulated electroplating wastewater by magnetite nanoparticles, *Environ. Eng. Manag. J.*, **9**: 921–927.
- Anupam, K., Dutta, S., Bhattacharjee, C. and Datta, S. (2011). Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: Optimisation through response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, **173**: 135– 143
- APHA, (1995) “Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater”, 19th Ed., *American Public Health Association*, Washington DC.
- Babel, S. and Kurniawan T.A. (2004). Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, **54**: 951–967.
- Baetjer, A.M., Lowney, J.F., Steffee, H., et al. (1959). Effects of chromium on incidence of lung tumors in mice and rats, *Archives of Industrial Health*, **20**: 124–135.
- Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M. and Khoshsafar, H. (2012). Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **97**: 87–95.
- Benefield, L.D., Judkins, J.F. and Weand, B.L. (1982). *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, vol. 366–399, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, pp. 433–435.
- Bhaumik, M., Maity, A., Srinivasu, V.V. and Onyango, M.S (2012). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers, *Chemical Engineering Journal*, **181– 182**: 323– 333.
- Bragg, W. H. (1915). The structure of magnetite and the spinels, *Nature*, **95**: 561.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in

- multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, **60**: 309-19.
- Cheraghipour, E., Tamaddon, A.M., Javadpour, S. and Bruce, I.J. (2013). PEG conjugated citrate-capped magnetite nanoparticles for biomedical applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **328**: 91-95.
- Chiou, M.S. (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross linked chitosan beads, *Chemosphere*, **50**: 1095-1105.
- Chowdhury, S.R., Yanful, E.K. (2010). Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal, *Journal of Environmental Management*, **91**: 2238-2247.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: Structures, properties, reactions, occurrences and uses, 2nd edition. Weinheim, *Wiley-VCH*.
- Costa, M. (1997). Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Critical Rev., Toxicol.*, **27(5)**: 431-442.
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E. and Ozkan, T. (2004). Adsorption kinetics for removal of chromium(VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA.*, **30 (4)**: 533-539.
- Deng, L., Zhang, Y., Qin, J., Wang, X. and Zhu, X. (2009). Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albida*, *Minerals Engineering*, **22**: 372-377.
- Deng, Y.H., Wang, C.C., Hu, J.H., Yang, W.L. and Fu, S.K. (2005). Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **262**: 87-93.
- Dhungana, T.P. and Yadav, P.N. (2009). Determination of Chromium in Tannery Effluent and Study of Adsorption of Cr(VI) on Sawdust and Charcoal from Sugarcane Bagasses, *J. Nepal Chem. Soc.*, Vol. **23**: 2008/2009.
- Dubinin, M.M. (1960) The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non uniform surfaces, *Chemical Reviews*, **60**: 235-241.
- Edebali, S. and Pehlivan, E. (2010). Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8

- ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, **161**: 161–166.
- Fajaroh, F., Setyawan, H., Nur, A. and Lenggoro, W. (2013). Thermal stability of silica-coated magnetite nanoparticles prepared by an electrochemical method, *Advanced Powder Technology*, **24**: 507–511.
- Farimani, M.H., Shahtahmasebi, N., RezaeeRoknabadi, M., Ghows, N. and Kazemi, A. (2013). Study of structural and magnetic properties of superparamagnetic Fe₃O₄/SiO₂ core-shell nano composites synthesized with hydrophilic citrate-modified Fe₃O₄ seeds via a sol-gel approach, *Physica E*, **53**: 207–216.
- Förstner, U., G.T.W. Wittmann (1981). Metal Pollution in the Aquatic Environment, 2nd rev. ed., Springer-Verlag, Berlin/New York.
- Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry*, **57(385)**: 292.
- Fukushi, K. and Sato, T. (2005). Using a Surface Complexation Model To Predict the Nature and Stability of Nanoparticles”, *Environ. Sci. Technol.*, **39**:1250-1256.
- Gao, M., Jingwei Dong W.L., Zhang, Z. and Yang, B. (2011). Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ Core-Shell Composite Nanoparticles, *World Journal of Condensed Matter Physics*, **1**: 49-54.
- Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K. and Sud, D. (2008). Removal of nickel (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach, *Bioresour. Technol.*, **99 (5)**: 1325–1331.
- Ghandoor, H.E., Zidan, H.M., Khali, M.H. and Ismail, M.I.M. (2012). Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**: 5734 – 5745.
- Gorski, C.A. and Scherer, M.M. (2010). Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review, *American Mineralogist*, **95**: 1017–1026.
- Guertin, J., Jacobs, J.A. and Avakian, C.P. (2005). Chromium (VI) Handbook, IETEG, CRC Press, Boca Raton London New York Washington, D.C.

- Hagg, G. (1935). Die Kristallstruktur des manetischen Ferrioxyds, γ -Fe₂O₃. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie, **29**: 95–103.
- Hariani, P.L., Faizal, M., Ridwan, Marsi, Setiabudidaya, D. (2013). Synthesis and Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles by Co-precipitation Method to Removal Procion Dye, *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. **4**: No. 3.
- Harris, L.A. (2002). Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene Dimethacrylate Networks, Doctor of Philosophy in Chemistry, Blacksburg, Virginia.
- Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1962). Geochemistry in Mineral Exploration, Harper and Row, New York, 415 p.
- Hawley, E.L., Deeb, R.R., Kavanaugh, M.C. and Jacobs, J. (2005). Treatment Technologies for Chromium(VI), In: Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., (Eds.), Chromium (Cr⁶⁺) Handbook, CRC Press, USA, 23-93.
- Hendriksen, P.V., Linderoth, S. and Lindgird, P.A. (1993). Finite-size modifications of the magnetic properties of clusters, *Physical Review B*, **48 (10)**: 7259–7273.
- Hu, J., Chen, C., Zhu, X. and Wang, X. (2009). Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, **162**: 1542–1550
- Hu, J., Lo, I.M.C. and Chen, G. (2004). Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticle, *Water Sci. Technol.*, **50 (12)**: 139–146.
- Ho Y.S. and McKay G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Wat. Res.*, **34(3)**: 735-742.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, **34(5)**: 451-465.
- Jun, Y.W., Seo, J.W. and Cheon, J. (2008). Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences accounts of chemical research, **41**: 179.

- Jung, Y., Choi, J., Lee, W. (2007). Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of hexavalent chromium, *Chemosphere*, **68**: 1968–1975.
- Karge, H.G. and Weitkamp J. (2008). Molecular Sieves; Adsorption and Diffusion, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Miranda, L.R. (2005). Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea brasiliensis sawdust activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, **124**: 192–199.
- Keller, J.Ü. and Reiner, S, (2005). Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms, *Springer*, New York.
- Kim, K.D., Kim, S.S., Choa, Y.H. and Kim, H.T. (2007). Formation and surface modification of Fe_3O_4 nanoparticles by co-precipitation and sol-gel method, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13-7**: 1137-1141.
- Kirschvink, J.L., Jones, D.S. and MacFadden, B.J. (1985). Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms, Plenum Press, New York.
- Kwei, G.H., von Dreele, R.B., Williams, A., Goldstone, J.A., Lawson, A.C. and Warburton, W.K. (1990). *Journal of Molecular Structure*, **223**: 383-406.
- Kobyas, M. (2004). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, **91**: 317-321.
- Kumar, C. (2009). Magnetic Nanomaterials. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24(4)**: 1-39.
- Langmuir I. (1918). the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society*, **40(9)**: 1361-1403.
- Landner, L. and Reuther, R. (2004). A critical review of current knowledge on fluxes, speciation, bioavailability and risk for adverse effects of copper, chromium, nickel and zinc. In: Alloway, B.J., Trevors, J.T., (Eds.), *Metals in society and in the environment*, Canada, Kluwer Academic Publishers, Canada, 139-271.

- Lakshmanan, R., Okoli, C., Boutonnet, M., Jara, S. and Rajarao, G.K. (2014). Microemulsion prepared magnetic nanoparticles for phosphate removal: Time efficient studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**: 185–189.
- Lan, Y., Li, C., Mao, J. and Sun, J. (2008). Influence of clay minerals on the reduction of Cr⁶⁺ by citric acid, *Chemosphere*, **71**: 781–787.
- Leslie-Pelecky, D.L. and Rieke, R.D. (1996). Magnetic properties of nanostructured materials, *Chemistry of Materials*, **8**: 1770.
- Li, H., Li, Z., Liu, T., Xiao, X., Peng, Z. and Deng, L. (2008). A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads, *Bioresour. Technol*, **99**: 6271–6279.
- Li, Y.S., Church, J.S., Woodhead, A.L. and Moussa, F. (2010). Preparation and characterization of silica coated iron oxide magnetic nano-particles, *Spectrochimica Acta Part A*, **76**: 484–489.
- Liu, Z.L., Liu, Y.J., Yao, K.L., Ding, Z.H., Tao, J. and Wang, X. (2002). Synthesis and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **10-2**: 83-87.
- Mahmed, N. (2013). Development of Multifunctional Magnetic Coreshell Particles, Aalto University publication series Doctorial Dissertations, 58.
- Massart, R. (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media, *IEEE Transactions on Magnetics*, **17**: 1247.
- Mascolo, M.C., Pei, Y. and Ring, T.A. (2013). Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large ph window with different bases, *Materials*, **6**: 5549-5567.
- Masel, A.I. (1996). Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, Wiley, New York.
- Matijevic, E., Partsch, R.E. (2000). Sythesis of monodispersed colloids by chemical reactions. In: Sugimoto, T., (ed.), *Fine Particles: Sythesis, Characterization and Mechanism of Growth*. Marcel Dekker, New York.
- Mo, Z., Zhang, C., Guo, R., Meng, S. and Zhang, J. (2011). Synthesis of

- Fe₃O₄ nanoparticles using controlled ammonia vapor diffusion under ultrasonic irradiation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **50**: 3534.
- Mohan, D. and Pittman Jr., C.U. (2006). Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**: 762–811.
- Mohammad, E., Khosroshahi, M.E. and Ghazanfari, L. (2012). Synthesis and functionalization of SiO₂ coated Fe₃O₄ nanoparticles with amine groups based on self-assembly, *Materials Science and Engineering C*, **32**: 1043–1049.
- Mohana, D. and Pittman, C.U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**: 762–811.
- Motzer, W.E. (2005). Chemistry, Geochemistry, and Geology of Chromium and Chromium Compounds. In: Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., (Eds.), Chromium (Cr⁶⁺) Handbook, CRC Press, USA, 23-93.
- Nakamoto, K. (1970). Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed., Wiley, London, UK.
- Namasivayam, C., Sangeetha, D. (2006). Recycling of agricultural solid waste coir pith: removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, *J. Hazard. Mater.*, **135**: 449–452.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), (1999). Online pocket guide to chemical hazards, NIOSH, <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npg.html>.
- Perova, T.M., Fachikov, L. and Hristov, J. (2011). The magnetite as adsorbent for some hazardous species from aqueous solutions: a review, *Int. Rev. Chem. Eng. (IRECHE)*, **3 (2)**: 134.
- Rahmani, A.R., Samadi, M.T. and Noroozi, R. (2011). Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorption onto synthetic nano size zerovalent iron (nZVI), *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **5**: 02-21.
- Rai, E., Sass, B.M. and Moore, D.A. (1987). Cr(III) hydrolysis constants and solubility of Cr(III) hydroxide, *Inorganic Chemistry*, **26**: 345–349.

- Rengaraj, S., Yeon, K.H. and Moon, S.H. (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.*, **87** (1–3): 273–287.
- Riani, P., Napoletano, M. and Canepa, F. (2011). Synthesis, characterization and a.c. magnetic analysis of magnetite nanoparticles, *J Nanopart Res.*, **13**: 7013–7020.
- Richard, F.C. and Bourg, A.C.M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: a review, *Water Resources*, **25-7**: 807–816.
- Rieman, W. and Walton, H. (1970). Ion-exchange in analytical chemistry, International Series of Monographs in Analytical Chemistry, 38. Pergamon Press, Oxford.
- Sadeghi, S., Azhdari, H., Arabi, H. and Moghaddam, A.Z. (2012). Surface modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a selective sorbent for solid phase extraction of uranyl ions from water samples, *Journal of Hazardous Materials*, 208–216.
- Sarıkaya, Y. (2000). Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 6. Baskı, Ankara.
- Sharma, D.C. and Forster, C.F. (1996). A comparison of the sorptive characteristics of leaf mould and activated carbon columns for the removal of hexavalent chromium, *Process Biochem*, **31-3**: 213–218.
- Schwertmann, U. and Cornell, M.R. (2000). Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization, Germany: WILEY-VHC, Verlag GmbH.
- Shishehbore, M.,R., Afkhami, A. and Bagheri, H. (2011). Salicylic acid functionalized silica-coated magnetite nanoparticles for solid phase extraction and preconcentration of some heavy metal ions from various real samples, *Chemistry Central Journal*, **5**: 41.
- Sidhu, P.S., Gilkes, R.J. and Posner, A.M. (1977). Mechanism of the low temperature oxidation synthetic magnetites, *J. inorg. nucl. Chem.*, **39**: 1953 – 1958.
- Sikaily, A.E., Nemr, A.E., Khaled, A. and Abdelwehab, O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon, *J. Hazard. Mater*, **148**: 216–228.
- Slooff W. (1989). Integrated criteria document chromium. Bilthoven, Netherlands, National Institute of Public Health and Environmental Protection, (Report no.

758701002).

- Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, **26-1**: 62–69.
- Sun, S. and Zeng, H. (2002). Size-controlled synthesis of magnetite nano-particles, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 8204–8205.
- Sundar, S., Mariappan, R. and Piraman, S. (2014). Synthesis and characterization of amine modified magnetite nanoparticles as carriers of curcumin-anticancer drug, *Powder Technology*, **266**: 321-328.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. and Hameed, B.H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **164(2)**: 473-482.
- Tóth, J. (2001). Adsorption Theory, Modeling, and Analysis, Marcel Dekker Inc., NewYork, Basel.
- USGS (United States Geological Survey), (1984). Element Concentrations in Soils and Other Surficial Materials of the Conterminous United States, USGS Professional Paper 1270, Washington, DC. U.S. Government Printing Office.
- Uzun, P. (2013). Yüzey Aktif Maddeler ile Modifiye edilen Klinoptilolit Atık Sulardan Hekzavalent Krom Giderimde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Wanga, S., Tang, J., Zhao, H., Wana, J. and Chen, K. (2014). Synthesis of magnetite–silica core–shell nanoparticles via direct silicon oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **432**: 43–46.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z. and Zhu, D. (2010). Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, **349**: 293–299.
- Watson, J.H.P. and Cressey, B.A. (2000). Structural and magnetic studies on heavy-

metal-adsorbing iron sulphide nanoparticles produced by sulphate-reducing bacteria, *J. Magn. Magn. Mater.*, **214**: 13–30.

Wen, Y., Tang, Z., Chena, Y. and Gu, Y. (2011). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, **175**: 110–116

World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, (2004). 3rd ed., Geneva, **1**: 334.

World Health Organization, (1988). Chromium, Environmental Health Criteria, No 61, Geneva.

Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., et al. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review, *Science of the Total Environment*, **424**: 1–10.

Xu, Y., Zhou, Y. and Ma, W. (2013). Functionalized magnetic core–shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for sensitive detection and removal of Hg²⁺, *J Nanopart Res*, **15**: 1716.

Yuan, P., Liua, D., Fan, M., Yang, D., Zhuc, R., Gec, F., Zhua, J.X., He, H. (2010). Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, **173**: 614–621.

Yuan, P., Fana, M., Yanga, D., Hea, H., Liua, D., Yuanc, A., Zhua, J. and Chend, T. (2009). Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, **166**: 821–829.

Zhang, S., Liu, X., Zhou, L. and Peng, W. (2012). Magnetite nanostructures: One-pot synthesis, superparamagnetic property and application in magnetic resonance imaging, *Materials Letters*, **68**: 243–246.

Zhang, H., Tang, Y., Cai, D., Liu, X., Wang, X., Huang, Q. and Yu, Z. (2010). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, **181**: 801–808.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hakan ÇİFTÇİ
Doğum Yeri ve Tarihi : 15.12.1986
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0545 363 4957 / hakanciftci86@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kazım Karabekir Lisesi (YDA), 2005.
Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, 2011.
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2015.

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Şetat Madencilik, Proses Mühendisi, 2011.
Üçel Madencilik, Üretim Mühendisi, 2011-2012.
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Araştırma Görevlisi, 2012 -

Yayımları (SCI ve diğer) :

Z. Arsoy, B. Ersoy, S. Dikmen, A. Evcin, H. Çiftçi, M. Müdüroğlu “Öğütülmüş Talkın Damla Yayınım Yöntemiyle Temas Açısı Ölçümleri ve Serbest Yüzey Enerjisi Hesaplamaları” *9.Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, pp.451-463, 14-15 Mayıs 2015, İzmir-Türkiye

H. Çiftçi, H. Ergin, “Van Çimento Fabrikası Öğütme Sistemlerinin Performans Analizi ve Optimizasyonu” *Enerji Sektöründe Yerbilimleri Mühendislik Araştırmaları Sempozyumu*, Poster sunumu, 2011, İTÜ-İstanbul.