

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

**BOYAR MADDE İLE MODİFİYE EDİLMİŞ SELÜLOZİK
ADSORPLAYICILARLA
SULU ÇÖZELTİDEN METAL UZAKLAŞTIRILMASI**

Çiğdem YERLİKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

(Kimya Anabilim Dalı)

DİYARBAKIR

TEMMUZ - 2006

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DIYARBAKIR

Çiğdem YERLİKAYA tarafından yapılan "Boyarmadde İle Modifiye Edilmiş Selülozik Adsorblayıcılarla Sulu Çözeltilerden Metal Uzaklaştırılması" konulu bu çalışma , jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Doç.Dr. Ömer YAVUZ.....
Üye : Yrd. Doç. Dr. Haluk AYDIN.....
Üye : Yrd. Doç. Dr. Yasemin BULUT.....

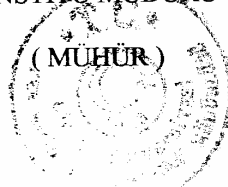
Tez Savunma Sınavı Tarihi: 14/07/2006

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

14.08.2006

N. Pirinççioğlu
Prof. Dr. Necmettin Pirinççioğlu

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ



TEŞEKKÜR

Bu çalışma Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda, Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Yrd. Doç. Dr. Haluk AYDIN' nın danışmanlığında yürütülmüştür. Çalışmalarım esnasında göstermiş olduğu destek ve hoşgörüsü için teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yine tüm çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen ve sıcak dostluğunu gördüğüm Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda Yrd. Doç. Dr. Yasemin BULUT'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve desteklerini eksiltmeyen aileme, eşim Özgür Fırat Yakut'a, arkadaşlarım Nevin Arslan ve Nermin Meriç'e de teşekkür ederim.

Çiğdem YERLİKAYA

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|----|
| TEŞEKKÜR | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| AMAC | iv |
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| 1. GİRİŞ | |
| 1.1. Genel Bilgiler..... | 1 |
| 1.2. Önceki Çalışmalar..... | 4 |
| 2. ÇEVRE KİRLİLİĞİ | |
| 2.1.Çevre Kirliliğine Genel Bakış..... | 5 |
| 2.2.Su ve Su Kirliliği..... | 6 |
| 2.2.1. Su,Suyun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 6 |
| 2.2.2. Su Kirliliği | 6 |
| 2.2.3. Su Standartları | 7 |
| 2.2.4. İçme Sularında Aranacak Başlıca Kriterler | 8 |
| 3. AĞIR METALLER | |
| 3.1.Genel özellikleri..... | 8 |
| 3.2. Ağır Metallerin Biyokimyasal Özellikleri | 9 |
| 3.3.Metal Kirlenmeleri ve Sonuçları..... | 10 |
| 3.4. Bakır ve Özellikleri | 11 |
| 3.4.1.Bakırın Sağlık üzerine Etkisi | 12 |
| 3.4.2.Bakırın Çevre Üzerine Etkisi..... | 13 |
| 4. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER | |
| 4.1.Giriş..... | 13 |
| 4.2. Adsorpsiyon Dengesi..... | 15 |
| 4.3. Adsorpsiyon İzotermi..... | 15 |
| 4.3.1.Freundlich Adsorpsiyon İzotermi..... | 17 |
| 4.3.2.Langmuir Adsorpsiyon İzotermi..... | 19 |
| 4.3.3.Brunauer,Emmett ve Teller(B.E.T.)Adsorpsiyon İzotermi | 21 |
| 4.4. Adsorplanan Madde..... | 22 |
| 4.5. Adsorplayıcı Katılar..... | 22 |

| | |
|--|----|
| 4.6. Çözünmüş maddelerin katılar tarafından adsorpsiyonu..... | 24 |
| 4.7.Adsorpsiyon uygulamaları..... | 25 |
| 5. DENEYSEL KISIM | |
| 5.1.Kullanılan adsorplayıcılar..... | 26 |
| 5.1.1.Modifikasyon işleminin yapılışı..... | 26 |
| 5.1.2.Adsorplayıcıların bazı özelliklerinin belirlenmesi..... | 26 |
| 5.2.Kullanılan kimyasal maddeler..... | 28 |
| 5.3.Kullanılan alet ve cihazlar..... | 28 |
| 5.4.Kinetik çalışmalar..... | 28 |
| 5.5.Adsorpsiyon izotermelerinin çizimi..... | 28 |
| 5.5.1.Adsorpsiyon üzerine pH etkisi..... | 29 |
| 5.5.2.Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi..... | 29 |
| 6. SONUÇ VE TARTIŞMA | |
| 6.1.Kinetik çalışmaların değerlendirilmesi..... | 30 |
| 6.1.1.Adsorpsiyona temas süresinin etkisi..... | 30 |
| 6.1.2.Adsorpsiyon hız sabitinin hesaplanması..... | 31 |
| 6.1.3.Parçacık içi kütle transfer katsayısının hesaplanması..... | 35 |
| 6.2.Adsorpsiyon izotermelerinin değerlendirilmesi..... | 40 |
| 6.2.1.Adsorpsiyona modifikasyon etkisi..... | 46 |
| 6.3.pH etkisinin değerlendirilmesi..... | 47 |
| 6.4.Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisi..... | 48 |
| 6.5.Termodinamik parametrelerin yorumlanması..... | 49 |
| 7.SONUÇ..... | 50 |
| KAYNAKLAR..... | 51 |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | 53 |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | 54 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 55 |

AMAÇ

Günümüzde çevre hızla kirlenmekte ve ekolojik denge bozulmaktadır. Bazıları buna son zamanlarda hızla artan nüfusun neden olduğunu ileri sürmektedir. Ancak yapılan çalışmalar çevre sorunlarının insanların sayıca artmasından çok, tüketim ihtiyaçlarının artmasından ileri geldiğini göstermektedir. Zamanımızda çevre sorunlarının yaklaşık % 90 nı aşırı tüketimden ileri gelmektedir. Endüstri her yıl yaklaşık 2000 çeşit yeni maddeyi insanlığın hizmetine sunmakta ve bunları kullanmak için toplumu teşvik etmektedir. İnsanlığın hizmetine sunulan her yeni madde çevrenin bir miktar daha kirlenmesi anlamına gelmektedir (1).

Endüstriyel atık su yoluyla çevreye verilen zehirli ağır metallerle suyun kirlenmesi, tüm Dünyada önde gelen çevresel bir problemdir. Bu metallerin sudaki varlıkları insan, hayvan ve bitki sağlığına zarar vermektedir. Bu bağlamda, bakır yaygın olarak kullanılan bir materyal olması sebebiyle, çevre için potansiyel bir tehdit oluşturmaktadır. Metal iyonlarının sulu çözüldüden uzaklaştırılması iyon değiştirme, filtrasyon, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon gibi yöntemler yardımıyla yapılabilir. Toksik metallerin uzaklaştırılmasında, diğer yöntemlere göre uygulama üstünlüğü ve kullanılan materyale bağlı olarak daha ucuz olabilen adsorpsiyon bu amaçla yaygınca kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Son yıllarda bu yöntemin kullanıldığı çalışmalarda, aktif karbon gibi pahalı adsorplayıcılar yerine, doğal ve daha ucuz adsorplayıcılara yönelim artmıştır. Özellikle doğada bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler (sanayi, tarım, evsel gibi) sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanılmaları hem ekonomiye hem de çevre korumasına katkı yapmaktadır.

Bu çalışmada, fındık ve buğday kabuklarının ham ve reactive orange 122 boyarmaddesiyle modifiye edilmiş halleri ile sulu çözüldüden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması amaçlandı. Bu amaçlardan ilki, optimum uzaklaştırmanın temas süresine, sıcaklığa, pH'a, adsorplayıcının türüne bağlılığını incelenmesi dışında adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi ve adsorpsiyonun doğasını yorumlamada kullanılmak üzere termodinamik parametrelerin hesaplanmasıydı. İkincisi ise, adsorplayıcıların ham ve modifiye edilmiş halleri arasındaki etkinlik farkını görebilmek ve aynı adsorplayıcı ile hem boyarmadde hem de metal uzaklaştırmayı başarabilmektir.

ÖZET

Bu çalışmada, çok ucuz doğal adsorplayıcıların kullanımı, sulu çözeltiden metal uzaklaştırmada mevcut pahalı yöntemlere alternatif olarak incelendi. Bu amaç için, ham fındık (HF), modifiye fındık (MF), ham buğday (HB) ve modifiye buğday (MB) kabukları gibi farklı doğal adsorplayıcılar kullanıldı. Sulu çözeltiden bu adsorplayıcılarla Cu (II) iyonlarının uzaklaştırılması temas süresi, sıcaklık ve pH gibi parametrelerle incelendi. Adsorpsiyon süreci 60 dakikada dengeye vardı. Cu(II)'nin uzaklaştırma derecesi temas süresi, sıcaklık ve pH'nın artmasıyla arttı ve yine adsorplayıcıların reactive orange 122 modifikasyonu da arttı. Cu(II) adsorpsiyonu için optimum pH değeri 4-5 arasında belirlendi. Denel verilerin Langmuir ve Freundlich modellerinde analiz edilmesi sonucu Langmuir modeli Freundlich modelinden daha iyi uyum sağladığı görüldü. HF, MF, HB ve MB üzerinde Cu(II)'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298, 308 ve 318 K sıcaklıkta sırasıyla 3.95, 4.65 ve 4.74; 7.00, 8.12 ve 7.61; 9.51, 9.63 ve 11.78; 15.22, 15.29 ve 17.42 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. İlâveten, adsorplayıcılarla Cu(II)'nin farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon verileri pseudo first-order, pseudo second-order ve Weber-Morris denklemlerinde kullanarak sırasıyla pseudo first-order adsorpsiyon hız sabitleri (k₁), pseudo second-order adsorpsiyon hız sabitleri (k₂) ve intraparticle difüzyon hız sabitleri (k₃) hesaplandı. Adsorpsiyon hızının iyi bir korelasyonla (R² ≥ 0.991) pseudo second-order modeline uyduğu bulundu. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermelerinde elde edilen veriler adsorpsiyonun serbest entalpisi (ΔG^o), entalpisi (ΔH^o) ve entropisi (ΔS^o) gibi termodinamik büyüklükleri hesaplamada kullanıldı. Beklendiği gibi ΔG^o değerlerin negatif olması adsorpsiyon doğasının kendiliğinde olduğunu gösterir. ΔH^o'ın pozitifliği adsorplayıcılar üzerinde Cu(II)'nin adsorpsiyonunun endotermik süreç olduğuna işarettir. ΔS^o'nın pozitif değerleri ise Cu(II) için adsorplayıcının affinitesini yansıtır. Sonuç olarak, ucuz ve kolaylıkla temin edilebilen fındık ve buğday kabuklarının ham ve modifiye halleri sulu çözeltiden Cu(II)'nin uzaklaştırılmasında kullanılan daha pahalı adsorplayıcılara bir alternatif olabilir.

SUMMARY

In this study, the use of natural low-cost adsorbents was investigated as a replacement for current costly methods of removing metals from aqueous solution. For this aim, different natural adsorbents such as shells of raw wheat (HF), modified wheat (MF), raw hazelnut (HB), and modified hazelnut (MB) was used. The removal of Cu(II) by these adsorbents from aqueous solution was investigated using parameters such as contact time, temperature and pH. The adsorption process attained equilibrium within 60 min. The extend of Cu(II) removal increased with increasing contact time, temperature and pH and also increased with modification by reactive orange 122 of adsorbents. Optimum pH value for Cu(II) adsorption was determined between 4-5. The experimental data were analysed by the Langmuir and Freundlich models of adsorption. It was found that the Langmuir equation fit better than the Freundlich equation. The maximum adsorption capacities for Cu (II) onto HF, MF, HB, and MB at 298, 308 and 318 K temperature were found to be 3.95, 4.65, and 4.74; 7.00, 8.12, and 7.61; 9.51, 9.63, and 11.78; 15.22, 15.29, and 17.42 mg g⁻¹, respectively. In addition, the adsorption data obtained at different temperatures of Cu(II) by adsorbents were applied to pseudo first-order, pseudo second-order and Weber-Morris equations, and the rate constants of first-order adsorption (k_1), the rate constants of second-order adsorption (k_2) and intraparticle diffusion rate constants (k_3) at these temperatures were calculated, respectively. The rates of adsorption were found to conform to pseudo second-order kinetics with good correlation ($R^2 \geq 0.991$). The data obtained from adsorption isotherms at different temperatures have been used to calculate some thermodynamic quantities such as free energy of adsorption (ΔG°), enthalpy (ΔH°), and entropy (ΔS°). It is expected that ΔG° is negative, indicating that the nature of adsorption process for Cu(II) is spontaneous. The positive value of ΔH° indicates that the adsorption of Cu(II) onto adsorbents is an endothermic process. The positive value of ΔS° reflects the affinity of the adsorbent for Cu(II). In the result, the forms raw and modified of shells of hazelnut and wheat, being a cheap, and easily available material, can be an alternative for more costly adsorbents used for removal of Cu(II) from aqueous solution

1. GİRİŞ

1.1. Genel bilgiler

Endüstri; tahmin edilemeyen bir şekilde çevreye ağır metal kirliliğini bulaştırmakta ve bu oran hızla artmaktadır. Bu durum suda olduğu kadar toprak üzerindeki yaşam içinde tehlike teşkil etmektedir. Metal kirliliğinin toksikliği yavaştır ve bu metal iyonlarının biyokimyasal bozunması uzun zaman alır (2).

Ağır metaller volkanik aktiviteler ve kayaların aşınması gibi doğal olaylarla da sürekli

olarak çevreye ve su ortamına taşınmaktadır. Bunun yanı sıra endüstriyel işlemlerde ağır metal kirliliğini artırmaktadır. Ağır metallerin büyük bir kısmı maden ocağı atıkları ve endüstriyel işlemlerin yan ürünü olarak aquatik ekosistem içine girmektedir. Ağır metaller iyon veya bileşik formlarda bulunup bunlardan bazılarının zehirli oldukları ya da bir çok yaşam formları üzerinde zararlı etki gösterdikleri iyi bilinmektedir. Aynı zamanda suda çözünebilirler ve canlı organizmalar tarafından kolaylıkla absorplanabilirler. Absorplandıktan sonra bu metaller organizma içindeki nükleik asit, enzim, protein gibi hayati yapılara bağlanarak önemli tahribatlara yol açmaktadır (3). Çevre ve insan sağlığı üzerinde toksik etkiye sahip olan bu metallere örnek olarak Cu, Sb, Cr, Cd, Hg ve Pb verilebilir. Bakır yaygınca kullanılan bir element olduğu için bakır kirliliğinin potansiyel kaynağında büyüktür. Bakır yiyeceklerde özellikle deniz ürünlerinde, karaciğerde, mantarda, fındıkta ve çikolatada bulunur.

Çevreyle ilgili sıkı yasaların çıkartılması ve çevre bilincinde olan insan sayısının artmasından dolayı son zamanlarda çevre kirliliğini giderme konusunda çok önemli çalışmalar yapılmaktadır. Atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması ve suların temizlenmesi için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran ile ayırma işlemleri ve elektrokimyasal çöktürme gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1. 1'de verilmiştir (4).

Selüloz içerikli zirai atıklar iyon değiştirme özelliğine sahip doğal polimerlerdir. Doğada bol bulunur, ucuzdur ve kolay şekilde modifiye edilebilirler. Modifikasyon işlemi ile adsorplayıcının kimyasal yapısı değiştirilerek adsorpsiyon kapasitesi artırılır.

Adsorpsiyon olayında selülozik maddeler dışında başka adsorplayıcılarda kullanılır. Bu adsorplayıcıların avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.2 'de verilmiştir (5).

Çizelge 1.1. Temizleme metodlarının bazı avantaj ve dezavantajları

| Metot | Avantajları | Dezavantajları | M ³ başına tüketilen enerji, kWh |
|-----------------------------------|---|--|---|
| Etkisizleştirme/ Çöktürme | *Önemli konsantrasyonlarda metal iyonlarını yüksek akış hızlı akımlara uygulanabilir. | * %50 nem içeren büyük hacimli çamurların ürünü *Çözünür olduğundan, 0,13 ppm kalıcı iyon konsantrasyonuyla sınırlıdır Çöktürmeden önce Cr(+6)' yı Cr(+2)'ye indirmek gerekir *organometalik bileşiklerin aralığında etkisi azalır | 2,1-3,7 |
| İyon değiştirme | *Metal iyonlarını seçici olarak ekstrakte eder. *Akımları temizleme hızı yüksektir. *Rejenerasyonu kolaydır. | *Yüksek akış hızı ya da yüksek metal içeriğinde etkisi daha azdır *Tanecikler, yükseltgenler vb. içeriklerin öncelikle temizlenmesi gerekir *Yüksek fiyat *Bazı iyon değiştiricilerin çevirim ömürleri sonunda atılan atık olması | 0,3 |
| Aktif karbon kullanımı | *Akımlardaki organik kirliliklerin temizlenmesi için etkilidir. | *Bir saatte işlenen akımın hacmi kullanılan aktif karbonun 3 katı kadardır. *Pirolizle karbonun rejenerasyonu sırasında yaklaşık %10'u kaybolur. *Maliyeti, doğal adsorplayıcılardan yüksektir. | 0,3 |
| Membran ile ayırma | *Düşük metal iyonu içeren akımlar için etkilidir. | *Yüksek metal konsantrasyonlu akımlar için uygun değil *Membranı korumak için süspansaneciklerin filtre edilmesi gerekir M ² başına akış hızı 1-10L/h ile sınırlıdır | 2,1-2,6 |
| Elektroliz/ Elektrodiyaliz | *Yüksek metal iyonu içeren akımlar için etkilidir. *Düşük işletme maliyeti | *Yüksek sermaye maliyeti *Yüksek laboratuvar şartları *Akış hızı 0,2 M ³ /h'ten daha azdır * Seyreltik çözeltiler için düşük etki gösterir (150-1500 ppm içeren akımlar için %40) *5-150 ppm limitlerinde arıtma daha azdır | 2-10 |
| Biyolojik | *Akımların nitratlaştırılması ya da nitrat giderilmesi için etkilidir. *Diğer metotlarla işlenmiş akımlar için daha etkili bir metot olarak kullanılabilir | * Yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarını içeren akımlara uygulanmaz *Kolayca yükseltgenen bileşikler gibi kirleticiler sistemin biyolojik dengesini bozabilirler. *Bakterinin beslenmesi ucuz değil. | 0,3 |

Çizelge 1.2 Çözümlenenden kirlilikleri uzaklaştırmak için kullanılan bazı adsorplayıcıların avantaj ve dezavantajları

| Adsorplayıcı | Avantajları | Dezavantajları |
|---------------------------|--|--|
| Aktif karbon | <ul style="list-style-type: none"> -En etkili adsorplayıcı -Çok büyük yüzey alanına sahip -Gözenekli -Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi yüksek - Birçok kirleniciyi adsorplayacak yüksek kapasite -Hızlı kinetik -Yüksek kalitede işlem görmüş madde elde edilmesi | <ul style="list-style-type: none"> -Pahalıdır -Daha yüksek kalite daha yüksek maliyet -Performansı kullanılan karbon türüne bağlı -Performansını artırmak için kompleksleştirici maddelerin gerekmesi -Seçici olmaması -Hidrofilik maddelerle problem yaratması -Vat ve Disperse boyalarda etkisiz olması -Yüksek reaktivasyon maliyeti -Reaktivasyon sonucu karbon kaybı |
| İyon-değiştirme reçinesi | <ul style="list-style-type: none"> -Fizikokimyasal karakterizasyon ve gözenek yapısı -İyi yüzey alanı -Etkili bir adsorplayıcı -Aromatik maddelere karşı mükemmel seçicilik -Rejenerasyonda adsorplayıcı kaybı olmaması | <ul style="list-style-type: none"> -Pahalıdır -Petrol kaynaklı ham maddelerden elde edilmesi -Taneciklere karşı hasas -Performansı kullanılan reçinenin türüne bağlı -Bütün boyalar için etkili olmaması -pH'ya bağlı -Su kirliliği ile zayıf etkileşim -Suyla etkileşimini artırmak için kimyasal modifikasyon gerekmesi |
| Çitosan kaynaklı maddeler | <ul style="list-style-type: none"> -Düşük maliyetli doğal polimer -Çevre dostu -Yüksek verim -Metal ve boya bağlama kapasitesi yüksek -Kolay rejenerasyon -Çok yönlü adsorplayıcı -Yüksek kalitede işlem görmüş madde elde edilmesi -Hem seyreltik hemde derişik çözümlenendenlerin temizlenmesinde seçicilik ve yüksek verimlilik | <ul style="list-style-type: none"> -Gözeneksiz adsorplayıcı -Sorpisyon kapasitesi polisakaritin t N-asetilasyonun derecesine bağlı -pH'ya bağlı -Performansını artırmak için kimyasal modifikasyon gerekmesi -Bazik boyalara karşı düşük ilgi |
| Nişasta kaynaklı maddeler | <ul style="list-style-type: none"> -Çok bol bulunan biyopolimer -Yenilenebilir kaynak -Ekonomik -Pahalı olmayan reaktivlerle kolayca hazırlanabilme -Suda yüksek şişme kapasitesi -Büyük çaplı kirlilikleri iyi gidermesi -Farklı konsantrasyonlar için önemli seçicilik | <ul style="list-style-type: none"> -Küçük yüzey alanı -Sorpisyon kapasitesini artırmak için kimyasal işlemler gerekmesi -Karakteristik parçacıkların hidrodinamik sınırlamalar ve kolon kirliliği getirdiği için sorpsiyon kolonlarındaki kullanımının sınırlılığı |

1.2. Önceki çalışmalar

Bugüne kadar ağır metal kirliliğiyle ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları; S.R.Shukla ve Roshan S. Pai boyayla modifiye edilmiş hint keneviri üzerinde Cu(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin adsorpsiyonu (2), S.R.Shukla, Roshan S. Pai ve Amit D. Shendarkar modifiye edilmiş hindistan cevizi kabuğu üzerinde Fe(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin adsorpsiyonu (3), Sandhya Babel, Tonni Agustiono Kurniawan kirli sudan düşük maliyetli adsorplayıcılarla ağır metallerin uzaklaştırılması(5), S.R.Shukla ve Roshan S. Pai boyayla modifiye edilmiş talaş ve yerfıstığı üzerinde Cu(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin adsorpsiyonu (6), Marina sciban, Mile Klasnja ve Biljana Skrbic modifiye edilmiş kozalak ağacı talaşı ile sudan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması(7), Bin Yu, Y.Zhang ve arkadaşları talaş adsorpsiyonu ile sulu çözeltilerden ağır metal(Cu) uzaklaştırılması(8), Renmin Gong, Yingzhi Sun ve arkadaşları yerfıstığının boya adsorpsiyonu üzerine kimyasal modifikasyonunun etkisi(9), Graciela Palma ve arkadaşları modifiye edilmiş *Pinus radiata* ağaç kabuğu ve tanin ile sulu çözeltiden metal iyonlarının uzaklaştırılması(10), S.R.Shukla ve Roshan S. Pai ham ve modifiye edilmiş hindistan cevizi kabuğu ile doldurulmuş kolon yardımıyla Pb' nun uzaklaştırılması(11), Yasemin Bulut ve Zübeyde Baysal buğday kabuğu kullanılarak sulu çözeltiden Pb' nun uzaklaştırılması(12) şeklinde özetlenmiştir.

Çizelge 1.3. Daha önce yapılan çalışmalar

| Kullanılan adsorplayıcılar | Modifiye edici madde | $Q_m(\text{mg g}^{-1})$ Ham hali için | $Q_m(\text{mg g}^{-1})$ Modifiye hali için | Kaynak |
|----------------------------|----------------------|--|---|--------------|
| Talaş | Reactive orange 13 | 4,94 | 8,07 | 6 |
| Yerfıstığı | Reactive orange 13 | 4,46 | 7,60 | 9 |
| Hint keneviri | Reactive orange 13 | 4,23 | 8,40 | 2 |
| Kavak ağacı | NaOH | 4,10 | 10,9 | 7 |
| Çınar ağacı | NaOH | 3,7 | 20 | 7 |
| Buğday talaşı | Reactive orange 122 | 9,5 | 15,2 | Bu çalışmada |
| Fındık kabuğu | Reactive orange 122 | 3,9 | 7,6 | Bu çalışmada |

2. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

2.1. Çevre kirliliğine genel bakış

Çevre, bir organizmanın var olduğu ortam ya da koşullardır ve yeryüzünde ilk canlı ile var olmuştur. Uzun süre çevre ile ilgili uyumlu bir yaşam sürdüren ve yaklaşık 150 yıl öncesine kadar tüketici ve bozucu etkinliklerde bulunmayan insanlar, hızlı sanayileşme ile beraber çevrenin hızla kirlenmesi ve bozulması tehlikesi ile karşı karşıya kalmış ve bu sınırsız tehlikenin boyutunu son zamanlarda fark edebilmişlerdir.

İnsan ve diğer canlıların varlık ve gelişmelerini sürdürebilmeleri için gerekli olan şartların bütününe ekolojik denge denir. Çevre kirliliği insanların her türlü faaliyetleri sonucu havada, suda ve toprakta meydana gelen gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve aynı faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilemeyen sonuçları ifade eder(13).

Çevre sorunları ilk defa 1869 yılında Massachusetts (ABD) Halk Sağlığı komitesince ele alınmış ve bu konuda çok önemli bir de bildiri yayınlanmıştır. Bu bildiride her insanın temiz havaya, suya ve toprağa ihtiyacı olduğu ve bunların sadece bir grup insanın değil, bütün insanların ortak hazineleri olduğu, bir kimsenin bilmeyerek de olsa bunları kirletmeyeceği vurgulanmıştır. Ancak bu bildirinin gerekleri ilgili otoritelerce yeterince uygulanamamıştır. Birleşmiş Milletler Teşkilatı tarafından 1972 yılında Stockholm’de düzenlenen “Dünya Çevre Sorunları Konferansı” ile çevre konusu ilk kez uluslar arası düzeyde ele alınmış olup bu konferansın sonucunda çevre konuları tüm dünyada iyice duyulmuş ve bu sorunlara değinilmeye başlanmıştır (1). Çevreye zarar veren atıklar, kaynakları bakımından üç grup altında toplanabilir;

1. Tehlikeli atıklar
2. Evsel atıklar
3. Özel atıklar

Ülkemizde son yıllarda nüfusun hızlı artışı ve endüstrileşme çabaları sonucunda çevre kirliliği önemli bir sorun olmaya başlamıştır. Ülkemizde çevre kirlenmesinin en önemli iki etkeni düzensiz kentleşme ve bilinçsiz endüstrileşmedir. Ülkenin kalkınması için teşvik edilen fabrikalar bazen kanun açıklarından istifade ederek, bazen de bilgisizlikten dolayı endüstriyel atıkları insafsız bir şekilde çevreye vermeye başlamışlardır.

2.2. Su ve su kirliliği

2.2.1. Su, suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yeryüzünü saran ve okyanuslarda, denizlerde, göllerde, akarsularda ve yeraltı sularında bulunan sularla atmosferdeki su buharının tümüne hidrosfer (suküre) denir. Su doğada katı, sıvı ve gaz halinde bulunur. Bilinen tüm sıvılar içinde en yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Yine tüm sıvılar içinde suyun buharlaşma ısısı en yüksektir. Yüksek özgül ısısı ile birlikte bu özellikler suyu yeryüzündeki iklimsel farklılıkların belirleyicisi durumuna getirir. Su hayatın varlığı ve devamlılığı için vazgeçilmez kaynaktır. İçerdiği biyolojik potansiyel ile gıda ihtiyacının çok büyük kısmını da karşılamaktadır. Ayrıca pek çok madde için iyi bir çözücüdür (14).

Su enerji elde etme bakımından da çok önemlidir. Şöyle ki: yapısında bozulma olmadan kendisinden enerji elde edilen tek madde sudur. Su bu yönüyle de eşsiz bir maddedir.

Yeryüzünde su pek çoktur. Ancak içme suyu azdır. Mevcut içme suyu kaynakları da artan nüfus, hızla gelişen endüstri ve yok olan ormanlar nedeniyle günden güne ihtiyacı karşılaşmaktan uzak kalmaktadır. İçme suları yeraltı ve yerüstü kaynakları olmak üzere ikiye ayrılır. Yeraltı suları, genellikle alınıp doğrudan içilebilen sulardır. Yer üstü suları ise nehir, dere, çay, göl ve baraj sularıdır. Bunlar genellikle kirlidir. Kirlilik bulunan fabrikalara ve yerleşim birimlerine bağlıdır. Özellikle büyük yerleşim birimlerine yakın olanları önemli ölçüde kirlidir. Deniz suyu gibi, bunlar da alınıp doğrudan içilemezler. İçilebilmeleri için bir takım işlemlerden geçmeleri gerekir. Ancak genelde bunlardan içilebilir su elde etme prosesleri, denizlerden içilebilir su elde etme proseslerinden daha çok gelişmiş ve ucuzdur (1).

2.2.2. Su Kirliliği

Su kirliliği, su kaynağından kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde kısaca kullanma amacına bağlı olarak, su kalitesinde düşme ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından verilen sınıflandırmaya göre, yüzeysel sularda kirliliğe neden olabilecek unsurlar şunlardır:

1. Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar
2. Organik maddeler
3. Endüstriyel atıklar
4. Yağlar ve benzeri maddeler
5. Sentetik deterjanlar
6. Radyoaktivite
7. Zirai mücadele ilaçları
8. Yapay organik kimyasal maddeler
9. İnorganik kirleticiler
10. Yapay ve doğal tarımsal gübreler
11. Atık ısı

Başlıca 11 grup halinde verilen bu kirleticiler toplam dört ana kaynaktan oluştuğu kabul edilir (15). Bunlar

1. Endüstriyel işlem ve atıklar
2. Tarımsal faaliyetler
3. Evsel atıklar
4. Diğer birçok kaynaklar

2.2.3. Su standartları

Halen elde su standartları esas alınacak bir belge yoktur. Bunun başlıca nedeni, konunun çok karmaşık ve çok yönlü olmasıdır. Buna rağmen yerel de olsa bir şeyler yapılmış ve bazı standartlar çıkarılmıştır. Bu standartlar başlıca iki gruba ayrılır.

1. Akarsulardaki su kalitesini dikkate alan standartlar
2. Atık suların kalitesini dikkate alan standartlar

Temiz su kavramı, suyun kullanımını amacına bağlı olarak değişir. Su başlıca beş alanda kullanılır:

1. Bilimsel araştırma ve sağlık (kimyaca saf su ve özel çözeltiler)
2. İçme ve kullanma suyu
3. Tarımsal sulama suyu
4. Endüstriyel amaçlarla kullanılan su
5. Doğal çevre-balık-vahşi yaşam suyu

Herhangi bir su örneği, bu amaçlardan biri için kirli olabilirken, diğer amaçlı kullanıma uygun düşebilir (15).

2.2.4.İçme sularında aranacak başlıca kriterler

Suyun içmeye uygunluğu fiziksel, bakteriyolojik ve kimyasal olmak üzere üç yönden ele alınmalıdır. Suyun fiziksel analizi bulanıklık, renk, koku, tat, sıcaklık ve katı madde yönlerinden yapılır. Bakteriyolojik yönden incelenmesinde koliformlar, kimyasal yönden incelenmesinde ise elementler ve iyonlar dikkate alınır. Çözünmüş minarelerin bazıları sağlık için gereklidir ancak bir kısmı da suda çok fazla olması halinde zehirli olabilmekte ve tat ve koku problemi meydana getirebilmektedir. İçme sularında inorganik bileşikler için önerilen limit değerler Çizelge 3.1’de yer almaktadır.

Çizelge 2.1 İçme sularında inorganik bileşikler için önerilen limit değerler(mg L⁻¹)

| <u>Kabul edilebilir maddeler</u> | | <u>Potansiyel tehlikeli</u> | |
|---|------|------------------------------------|-------|
| <u>maddeler</u> | | | |
| Alüminyum | 0,2 | Arsenik | 0,02 |
| Amonyum | 1,5 | Baryum | 0,7 |
| Klor | 250 | Bor | 0,3 |
| Sülfür | 0,05 | Kadmiyum | 0,003 |
| Demir | 0,3 | Krom | 0,05 |
| Manganez | 0,05 | Bakır | 2 |
| Sodyum | 200 | Flor | 1,5 |
| Sülfat | 250 | Kurşun | 0,01 |
| Çinko | 3.0 | Cıva | 0,001 |

3. AĞIR METALLER

3.1. Genel özellikleri

Ağır metaller terimi yoğunluğu 6 g/cm³’den daha büyük olan metaller ve yarı metaller için kullanılan bir terimdir. Basit bir tanım olmasına rağmen, çok bilinen ve genel olarak kirlenme ve zehirlenme problemleri ile birlikte görülen Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, ve Zn gibi elementlere uygulanır. Bu grup elementler için teorik olarak daha çok kabul gören eser elementler ismi pek yaygın olarak kullanılmamaktadır. Organoklor bileşikleri gibi pek çok organik kirleticilerin aksine, ağır metaller kayaların bileşiminde ve mineral filizlerinde doğal olarak bulunurlar. Bu yüzden toprakta, suda, canlılarda ve tortul kayalarda normal konsantrasyonlarda bulunur. Kirlenme bu elementlerin normal bulunması gereken düzeye göre anormal bir yüksek konsantrasyona neden olur, bu yüzden metalin bulunuşu kirlenme

için yetersiz bir delildir, bağıl konsantrasyonu önemlidir. Atmosferdeki aerosoller ve doğrudan su içine boşalmanın dışında ağır metallerin karadaki, sudaki ve denizdeki canlılardaki bulunan konsantrasyonları (yani onların biyolojik bulunabilirliği); topraktaki ve tortulardaki çökme reaksiyonları, kayaları oluşturan minerallerden metallerin salıverilmesi ve çözünürlükleri tarafından tayin edilir. Adsorplanan metallerin bulunuşu, metallerin özelliklerine (yani değerliğine, hidratlaşma derecesine oksijen ile koordinasyona), fizikokimyasal çevreye (pH ve redoks durumu), adsorplayıcının doğal özelliklerine (kalıcı pH'a bağlı yüke, kompleks yapıcı liganda) veya diğer bulunan metallere ve onların konsantrasyonlarına, suda bulunan çözünebilir liganda çevre sulardaki bulunuşuna bağlıdır.

Ağır metallerin kimyasal özellikleri bakımından çok farklı olmalarına rağmen, elektronikte, makinelerde, günlük hayattaki sanat eserlerinde yüksek teknolojiye geniş olarak kullanılır. Bazı metal bileşikler kullanımları gereği direkt ve doğal jeokimyasal olaylar sonucu çevreye yayılır ve çevreyi kirletirler. Metal kaynaklı kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma, sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu kirlenmeler organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanmazlar. Ancak, bir metal bileşiği bir başka bileşiğe dönüşür. Dönüşme ne olursa olsun metal iyonu kaybolmaz bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bileşiği de meydana gelebilir. Bunlara ilave olarak metal kaynaklı kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden bir başka yere sürüklenirler. Bu şekilde birdağılmanın yararlı yönleri (konsantrasyonun azalması) yanında zararlı yönleri de vardır. Çünkü hiç kirlenmemiş bölgeler de böylece kirlenir(1,16).

3.2. Ağır metallerin biyokimyasal özellikleri

Ağır metallerden bazıları normal bir büyüme için küçük ama kritik konsantrasyonlarda gereklidir. Önemli iz elementleri ya da mikrobelerin olarak işaret edilirler ve bilinirler, ancak aşırı konsantrasyonları zehirlenmeye neden olur. Cu, Mn, Fe ve Zn (hayvanlar ve bitkiler için), Co, Cr, Se ve I (hayvanlar için), B, Mo (bitkiler için) gibi metallerin eksikliklerinde hastalıklara neden oldukları için şüphesiz canlılar için gereklidir. Mikrobelerin çoğu, enzimlerin ve metabolik reaksiyonlarda yer alan önemli proteinlerin bileşiminde girdikleri için gereklidirler. Bu yüzden mikrobelerin yetersizliği hastalığa neden olan metabolik bozukluktan dolayı enzimlerin azalmasıyla sonuçlanır.

Bazı elementlerin eksiklikleri bozukluğa neden olmaktadır. Biyokimyasal olarak bilinen bir görevi olmayan elementler önemsiz elementler olarak adlandırılırlar. As, Cd, Hg, Pb, Sb, Pu, Tl ve U gibi elementler, canlıların toleransını aştıklarında zehirlenmeye

neden olurlar. Ama düşük konsantrasyonlarda mikroblesinler gibi herhangi bir bozukluğa neden olmazlar.

Biyokimyasal seviyede, toksik etkileri bu metallerin metabolitlerin gruplarıyla yarışları, önemli (hayati) iyonların yerlerini alması, -SH gruplarıyla reaksiyonları, hücre zarlarını hasara uğratmaları, ADP ve ATP'nin fosfat grupları ile reaksiyonların sonucu ortaya çıkar. Organizmaların küçük derişimleri ile tolere etme yetenekleri vardır. Ancak uzun dönemli aşırı alınımların sistemin kapasitesini aşar ve zehirlenme görülür. Bu zehirlenme organizmanın ölümüne sebep olur (16).

3.3. Metal kirlenmeleri ve sonuçları

Metaller, bilinen en değerli maddeler arasındadır. İnsanoğlu bunları çok eski zamanlardan beri kullanmaktadır. Başka bir deyimle, metaller, medeniyetlerin gelişmesinde büyük rolü olan maddelerdir. Zamanımızda bile insanlar büyük problemlerinin çözümünde yine metallere başvurmaktadır .

İnsanlar metal filizlerinin yer kabuğundan çıkarılması, depo edilmesi, taşınması, kırılması, flote edilmesi, eritilmesi, rafine edilmesi, kullanılacak şekle getirilmesi, kullanılması, korrode olması, eskimesi ve çevreye atılması esnasında metallerle hep karşı karşıyadır. Ayrıca bir metal filizinin çıkarılmasından rafine edilmesine kadar geçen süre içinde insanlar genel olarak canlılar, sadece o metalle değil, filizinde o metalden daha az oranlarda bulunan öteki metallerle karşı karşıya gelir.

Bazı metal bileşikleri de kullanımları gereği direkt çevreye yayılır ve çevreyi kirletir. Buna tipik örnekler bazı kurşun ve cıva bileşiklerinin kullanılmasıdır. Kurşun, tetraetil kurşun halinde kalite iyileştirici olarak benzine katılır ve motordaki yanma sonucu çeşitli bileşikleri halinde eksoz gazlarıyla çevreye atılır. Cıva ise, fenilcıva asetat bileşiği halinde fungusit olarak kullanılır ve çevreye yayılır.

Metalik kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu şekilde bir kirlenme şehir endüstriyel ve zirai atıklardan ileri geldiği gibi herhangi bir atmosfere verilen metalik maddelerden de gelebilir. Atmosfere verilen metalik maddeler sonunda yeryüzüne geri dönerler ve akarsular vasıtasıyla su yataklarına sürüklenirler. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanmazlar. Olsa olsa, bir metal bileşiği bir başka bileşiğine dönüşür. Dönüşme ne olursa olsun, metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bileşiğinde meydana gelebilir(metil cıva gibi). Bütün bunlara ilave olarak metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir

yere sürüklenirler. Bu şekilde bir dağılmanın yararlı yönleri yanında (konsantrasyon azalması) zararlı yönleri de vardır. Çünkü, hiç kirlenmemiş temiz bölgeler böylece kirlenmiş olur. Yeryüzüne inen toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü sularına (deniz, göl, gölet, baraj gibi) ulaştırıldığı gibi yağmur ve kar sularıyla topraktan sızma suretiyle eser oranda da olsa yeraltı sularına da karışabilir. Bu nedenle bazen yeraltı suları da çeşitli toksik metaller ihtiva edebilir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden, içlerinde çeşitli toksik metaller bulunabilir. En önemli konulardan biriside, toksik metallerin gıda yapısında birikmesidir. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonları sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Böyle büyük oranda toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan bir insan ya da hayvan zehirlenebilir. Ayrıca insan vücudunun bazı toksik metalleri biriktirme özelliğide vardır (1).

3.4. Bakır ve özellikleri

Kırmızımsı bir metal olan bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur. Kolayca şekil alabilmesi ve bükülebilmesi nedeniyle bozuk paraların, elektrik tellerinin ve su borularının yapımında kullanılmaktadır. Elektronik eşyalarda % 60 çatı ve tesisat gibi yapı işlerinde %20 endüstriyel makinelerde örneğin ısı aktarıcılarda % 15 ve alaşımlarda % 5 bakır kullanılır. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır. Bakır ayrıca doğada bitkilerde ve hayvanların vücudunda bulunur. Hayvan ve insanda özellikle karaciğerde depolanır (1.5 gram kadar). Tarımda çok fazla miktarda kullanılırsa bitkilerin büyümesini engeller, bunu demirin yerine geçerek yapar. Bilinen tüm canlılar için esansiyel (olmazsa olmaz) bir elementtir.

Bakır doğada cevher olarak bulunur ve genelde diğer elementlerle birlikte dir. Genel olarak doğada bulunan sulardaki bakır miktarı litrede 4 mikrogramı ($4 \cdot 10^{-3} \text{mg L}^{-1}$) geçmez. Ancak bazı sularda daha yüksek oranlarda saptandığıda olmuştur. Su tesisatındaki su, asiditesi yüksek ise ve 6 saat veya daha uzun süre sabit (akmadan) kalırsa sudaki bakır miktarı 1.000 mg L^{-1} üzerine çıkabilir. Bu nedenle musluk ilk açıldığında akan su kullanılmamalı, 15-30 sn akması beklenmelidir.

Suda Maksimum Bakır Seviyesi 1.3 mg L^{-1} 'ün üzerinde olmamalıdır. Ancak suya bakır karışımı, genelde kullanılan su tesisatındaki bakırdan yapılmış parçaların eskimesinden kaynaklandığından, her evdeki suyun bakır açısından kontrolü mümkün olamamaktadır, bu nedenle genel olarak kabul gören yaklaşım şebekeye verilen sudaki bakır düzeyinin 1.3 mg L^{-1} ün üzerinde çıkmamasıdır.

Nadir olmakla birlikte bakır madenin çıkarıldığı yerlerden geçen sulara ve bakırın işlendiği fabrikaların yakınından geçen sulara bakır miktarı yüksek olabilir. Sulara bakır bulaşma riski bulunan diğer bir durum da, işlenmiş bakırlı bileşiklerin atıldığı/gömüldüğü topraklardır. Yağmur suları bu bakır atıklarını taşıyarak yer altı sularına ve içme suyu sağlanan göl ve ırmaklara ulaşabilmektedir. Bakır suya dayanıklı olarak bilinmekle birlikte her çeşit su az bir miktar, asidik özellikte olan sular ise bakırını çok iyi çözerler.

En çok bakır atık üreten endüstri kolları (Bakır atıklar toprağa veya suya boşaltılmaktadır). Sırasıyla:

1. Bakır madenini işleyen ve eriten fabrikalar
2. Demir-dışı madenlerin eritildiği endüstriler
3. Plastik endüstrisi
4. Patlama ocakları, çelik endüstrisi
5. Kümes hayvanları kesimi yapılan yerler
6. Bakır madeni çıkartılması
7. Organik kimya endüstrisi
8. Yem sanayi

Yüksek miktarda bakır almanın en olası yolu, içme suların bakır ile kirlenmesi olduğundan, sularımızda ne kadar bakır olduğunu bilmemiz gerekir. Ancak kişisel olarak evlerdeki musluklardan akan sudaki bakır seviyesini bilme şansımız bulunmamaktadır. İçme suyunda bakır çok yüksek miktarda ise, suyun tadı metaliktir. Bardağın dibinde mavimtrak veya mavimsi-yeşil çökelti görülür. Ancak bunlar sadece çok yüksek miktarlarda bakır suya karışmışsa meydana gelir, kesin sonuç laboratuvar analizi ile saptanabilir (17).

3.4.1. Bakırın sağlık üzerine etkisi

Bilinen tüm canlılar için olmazsa olmaz bir elementtir. Ancak çok yüksek dozda uzun süre veya bir defada alındığında sağlık açısından zararlı olur. Bakırın sağlık açısından risk taşımasının nedeni su tesisatında kullanılan çeşitli malzemelerde bakır kullanılması ve bakır veya bakır kaplı kapların bazı toplumlarda yemek pişirme amacıyla kullanılmasıdır. Havada veya suda bulunan bakır veya bakır bileşikleri daima toz parçacıklarına bağlı bulunur; dolayısıyla solunum yollarında veya sindirim sisteminde kolayca tutunurlar veya suda bulduklarında filtrasyon işlemi ile kolayca sudan uzaklaştırılabilirler. Toz veya zerreciklere bağlı olmayan bakır ise suda çözünmeyen formdur ve asıl olarak sağlığı etkileyen bakır budur. Sağlıklı bir yaşam için her gün bakır almak gerekir. Normalde

yetişkin bir insan günde 1.000 mikrogram bakır alabilir. İçtiğimiz sularla günde yaklaşık 150 mikrogram bakır alırız.

Ancak kısa süreli de olsa yukarıda belirtilen miktarın üzerinde alındığında çeşitli sağlık sorunları ortaya çıkabilmektedir. Bunlar: mide ve barsaklarda rahatsızlık hissi, karaciğer ve böbrek hasarı, anemi (kansızlık). Wilson hastalığı olan kişiler ve karaciğer rahatsızlığı olanlar 1.3 ppm den daha düşük seviyelerdeki bakırlara duyarlıdırlar. Bir yaşın altındaki bebekler bakıra daha duyarlıdırlar. 14 günden daha uzun süreli bakıra maruz kalmak, yeni doğanlarda böbrek ve karaciğer hasarına neden olabilmektedir (17).

3.4.2 Bakırın çevre üzerine etkisi

Bakır çevreye bırakıldığında organik maddelere ve minerallere kuvvetli bir şekilde bağlanır. Bu nedenle bırakıldıktan sonra pek uzağa gitmez ve yeraltı sularına karışmaz. Yüzey sularında ise bakır çok uzağa gidebilir.

Bakır çevrede bozunmaz ve bu nedenle toprakta bulunuyorsa bitki ve hayvanlarda birikebilir. Bakırca zengin topraklarda sadece az sayıda bitkinin hayatta kalma şansı olabilir. Bu nedenle bakır atan fabrikaların yanında pek fazla bitki yetişmez. Bitkilere olan etkileri nedeni ile bakır tarımsal üretim için ciddi bir tehdit oluşturur. Toprağın asitliğine ve organik madde varlığına bağlı olarak bakır, bazı bitkilerin gelişmesini ciddi olarak etkiler buna rağmen bakır içeren gübreler hala kullanılmaktadır.

4.ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

4.1.GİRİŞ

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına adsorpsiyon, bu maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, tutunan maddeye de adsorplanan denir. Adsorpsiyon, bir karışımın ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak da tanımlanabilir. Konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon meydana gelir. Bazı hallerde çözücü adsorplanır, buna negatif adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında absorplanan madde absorplayıcının içine doğru yayılır. Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısı içine

girmesine absorpsiyon denir. Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa buna sorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeylerden ayrılmasına ise desorpsiyon denir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG° , eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi, ΔS° , çoğu zaman eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin çoğu zaman eksi işaretli olması, $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$ eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi, ΔH° , çoğu zaman eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Kimyasal etkileşmenin güçlü olduğu ve düzensizliğin arttığı adsorpsiyon sistemlerinde endotermik adsorpsiyona da rastlanmaktadır. Adsorpsiyon ısısı -20 k j mol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, $-200 \text{ k j mol}^{-1}$ civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ısısı bir kimyasal reaksiyonun mertebesindedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı (monomoleküler) olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı (multimoleküler) olabilir. Bir çok hallerde, kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) katının bütün yüzeyinde değil, aktif merkezlerde kendini gösterir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

Bir çok adsorpsiyon hallerinde bu iki tip adsorpsiyon birlikte olur. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifik ve gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri doğası gereği özgül olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir.

4.2.Adsorpsiyon dengesi

Adsorplanan miktar, çeşitli birimlerde verilebilir. Bir adsorplayıcının birim kütleinde adsorplanan miktar, yalnızca denge basıncının ya da derişiminin ve sıcaklığın fonksiyonudur. Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik eğriler elde edilir.

Sıcaklık sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren eğriye **adsorpsiyon izotermi** denir.

Basınç sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda , adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren eğrilere **adsorpsiyon izobarı** denir.

Adsorplanan gaz hacmi sabit tutulduğunda adsorpsiyon basıncının sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren eğrilere ise **adsorpsiyon izokoru** denir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir.

4.3.Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğidir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiilerden anlaşılabilir, ama izotermiilerden adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez. Ayrıca bir adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğini anlamak için de adsorpsiyon izotermiilerinden yararlanılır(4).

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermiiler şekil 4.1'de görüldüğü gibi şematik olarak çizilen 6 tip İzoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermiilerin bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/P^0 bağlı denge basıncını, C/C^0 ise bağlı denge değişimini göstermektedir. Buradaki P^0 doygun buhar basıncını C^0 ise doygun çözültinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izotermiiler P/P^0 yerine P denge basıncı ve C/C^0 yerine de C denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P/P^0=1$ yada $C/C^0=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığında izoterm eğriiiler dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tiplerini sırayla daha yakından incelemeye çalışacağız.

1. Monomoleküler olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan , mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine , makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri mono moleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro-ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi arasındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözültiden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkar.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmını uzantısından nm tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

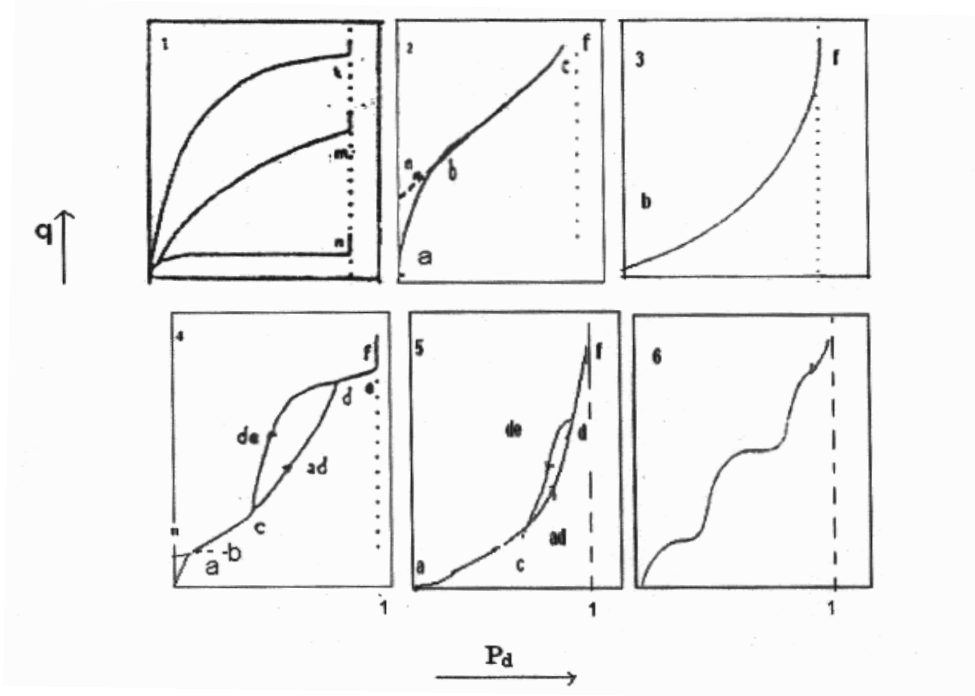
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden nm tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlılardan dolan gözeneklerin tam olarak boşalmamasıyla açıklanabilmektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boylu boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve makrogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermilerden de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilir.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye

benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözeneler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (17).



Şekil 4.1 Adsorpsiyon izotermi tipinin karakteristik tipleri

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri veya birkaçı daha uygun olmaktadır. Burada en çok kullanılan adsorpsiyon izotermi inceleyeceğiz.

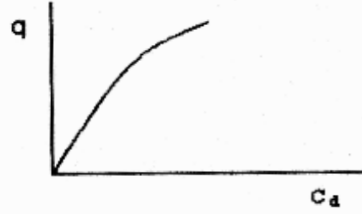
4.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich denklemi kullanılır.

$$q=k.C_d^n \quad (4.1)$$

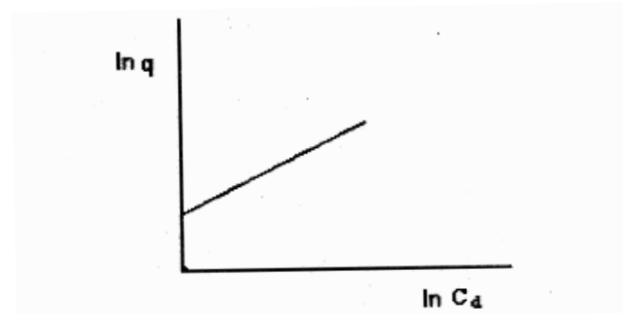
veya

$$q=k.P_d^n \quad (4.2)$$



Şekil 4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

şeklindedir. Bunlardan birincisi çözültiden adsorpsiyona, ikincisi ise gaz fazından adsorpsiyona uygulanır. Burada q adsorplanan madde miktarını C_e ve P_e sırasıyla adsorplayıcı ile dengede bulunan çözültinin derişimi ve gazın basıncıdır. k ve n terimleri sabit olup, k terimi adsorplayıcının adsorplama kapasitesi ile n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile oranlıdır. k 'nin büyük olması, adsorpsiyon izoterminin daha yüksekten seyretmesi ile, n 'nin büyük olması ise izotermin düşük denge basıncında keskin köşe yapması ile sonuçlanır. k ve n terimleri denklemin çizgisel halinden hesaplanabilir (17).



Şekil 4.3 Freundlich adsorpsiyon izoterminin çizgisel şekli

$$\log q_e = \log k + n \log C_e \quad (4.3)$$

$\log C_e$ değerlerine karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse , eğimi n , kayma değeri $\log k$ olan bir doğru elde edilir.

4.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bir çok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; adsorplanan miktar bir limite erişir ki , bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz.

1932'deki Nobel kimya ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir ve aşağıdaki kabulleri kapsamaktadır.

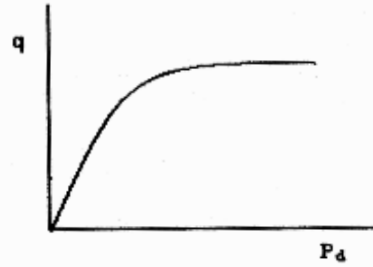
1. Adsorplanmış tabaka monomolekülerdir
2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır.
4. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir: dissosiyon halinde teori genelleştirilebilir.

Adsorplayıcının toplam yüzeyi S , kaplanan yüzeyi kesri Θ ise; kaplanan yüzey ΘS ; serbest yüzey de $(1 - \Theta)S$ 'dir. P_d , gazın denge basıncı, k_1 ve k_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitlerini göstermek üzere dt zamanında

$$k_1 \cdot P_d (1 - \theta) Sdt = k_2 \cdot \theta \cdot Sdt \quad (4.4)$$

$$\theta = k_1 \cdot P_d / k_2 + k_1 P_d \quad (k_1/k_2 = b) \quad (4.5)$$

$$\theta = b P_d / 1 + b P_d \quad (4.6)$$



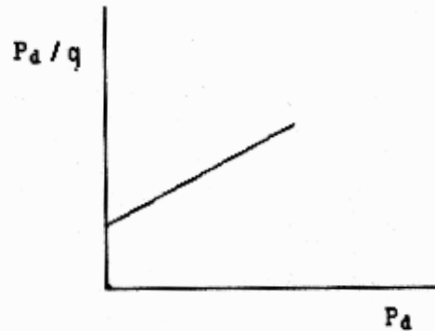
Şekil 4 .4.Langmuir adsorpsiyon izotermi

Adsorplayıcının birim alanı tarafından adsorplanan gaz miktarı q , örtülen yüzey kesri ile orantılıdır.

$$q = Q_m \theta = Q_m b P_d / 1 + b P_d \quad (4.7)$$

Bu denklem çığışel hale dönüştürülebilir ve P_d değerlerine karşılık P_d / q değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $1/Q_m b$ ve kayması $1/Q_m$ olan bir doğru elde edilir.

$$P_d / q = 1/Q_m b + P_d / Q_m$$



Q_m sıcaklığa bağlı değildir. b sabiti ise Arrhenius denklemi fonksiyonelliğindeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklığa bağlıdır ve; Langmuir denklemindeki b sabiti büyük ise adsorpsiyon düşük basınçlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar. Bu durumda adsorplayıcının adsorplama yeteneği, düşük denge basıncı aralığında iyi demektir. Q_m büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey

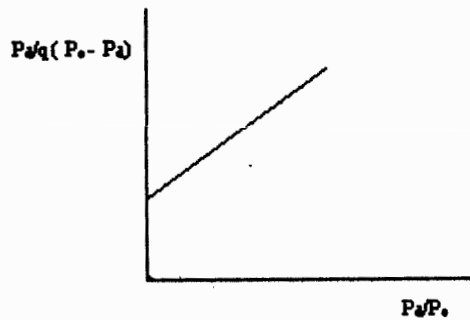
alanına sahip ise Q_m büyük olur. Aynı durum Freundlich izoterm denklemindeki k ve n sabitleri içinde geçerlidir. Q_m terimi k 'ya, b ise n terimine karşılık gelir.

4.3.3. J.Brunauer,Emmett ve Teller (B.E.T.) adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermlerinin çoğu şekil 4.4.1' de gösterilen 6 tipte gruplandırılır. B.E.T. izotermi Tip 2 biçimindedir. B.E.T. kuranıma göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolabilmektedir. Orta çizgisel bölgenin başlangıcı olan nokta Brunauer ve Emmett tarafından tek tabaka örtüsünün tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyon başlamak üzere olduğu durum olarak tanımlanmıştır.

B.E.T. izoterm denklemleri genellikle,

$$P_d/q(P_o - P_d) = 1/Q_m C + (C-1) P_d / Q_m C P_o \quad (4.9)$$



Şekil.4.6.BET adsorpsiyon izotermi'nin çizgisel şekli

çizgisel biçimine verilir. Burada P_o adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, P_d adsorpsiyonun ölçüldüğü esnada ki buhar basıncı, Q_m tek tabaka kapasitesi, C ise;

$$C = e^{(E_1 - E_L) / RT} \quad (4.10)$$

Bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir $e^{(E_1 - E_L) / RT}$ ise net adsorpsiyon ısısıdır.

4.4. Adsorplanan madde

Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da adsorplananın kütlesindeki azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözültiden adsorpsiyon sırasında çözeltinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan yada sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan adsorplanan madde miktarına kolaylıkla geçilebilmektedir. Büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve basım değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağlıdır. Gaz fazından adsorpsiyon sırasında basıncın işlevi ne ise çözeltiden adsorpsiyon sırasında da derişimin işlevi de olur.

4.5. Adsorplayıcı katılar

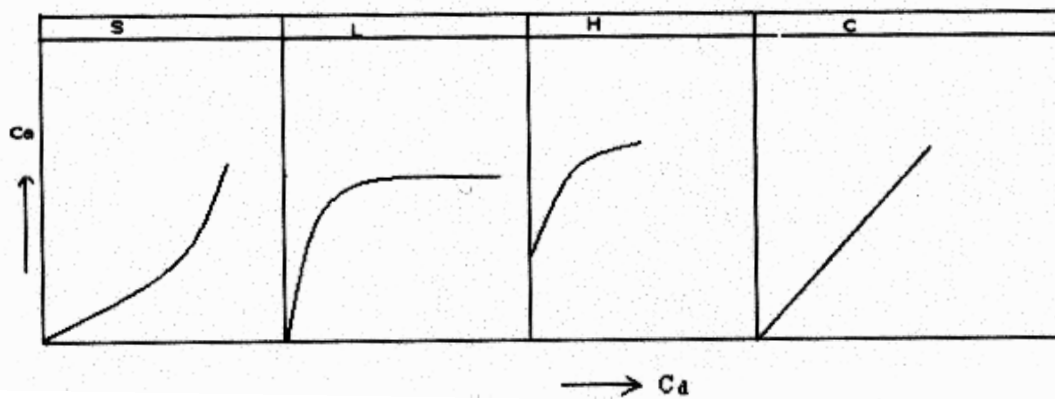
Metaller ve plastiklerde dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler selülozik kökenli atıklar ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitler , ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Bir adsorplayıcının endüstriyel işlemlerde kullanılabilmesi için , genellikle şu özelliklere sahip olması istenir.

1. Bol miktarda bulunabilmeli ve ucuz olmalı
2. Adsorplaması arzu edinilen maddeye karşı yüksek kapasitesi olmalı
3. Bir karışımdan, belirli bir veya birkaç madde ayrılmak isleniyorsa bu maddelere karşı seçici olmalı
4. Rejenere edilerek tekrar kullanılır olmalı
5. Kimyasal tepkimelere girmemeli

Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilir. İç yüzey alanı, dış yüzey alanı özgül yüzey alanı gibi değişik yüzey alanı kavramları vardır. Dış yüzey alanı ya da geometrik yüzey alanı adsorpsiyon açısından ikinci derecede önemlidir. Kataliz ve adsorpsiyon olayında etkili olan iç yüzey alanıdır(18).

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler arttıkça duvar sayısı da artacağından özgül yüzey alanı da artar. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin artışına bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının adsorplama doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Katıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde yüzey alanı önemli rol oynar. Katıların özgül yüzey alanı temelde, gazın katı üzerindeki fizisorpsiyonuna dayanır. Yüzey alanı belirlemede standart metot, uygun herhangi bir buhar yada gazın adsorpsiyon izotermi ile belirlenen Brunauer-Emmett-Teller(BET) metodudur. Genelde 77 K'de N₂ gazı kullanılmasına rağmen, bu metot sadece azot gazı ile sınırlı değildir, çeşitli uygun adsorplananlar da benzer sonuçları verir. Uygun adsorplananlar kimyasal olarak inert olmalıdırlar. Yüzey alanı adsorpsiyon veya daldırma (imersiyon) ısısından da belirlenebilir. Yüzey alanı, ayrıca çözültiden adsorpsiyonla da belirlenebilmektedir. Giles tarafından önerilen bu metotta, adsorpsiyon çalışmalarında (analitik tekniklerin aralığında)yağ asitleri, aromatik asitler, esterler, fenoller, iyot, polimerler ve boyarmaddeler kullanılmaktadır. Boyarmaddeler olarak metilen mavisi, orange-II ve viktorya mavisi gibi maddeler kullanılmaktadır. Çözültiden adsorpsiyonla yüzey alanı belirleme ikincil önem taşır. Ancak, diğer metotların gerektirdiğinden çok daha basit işlemleri kapsadığı için hala ilgi çekmektedir. Giles, çözülmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı çözültiden adsorpsiyonu şekil 4.7'de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır(18).



Şekil 4.7. Sulu çözültiden adsorpsiyon İzotermine ilişkin Gilles sınıflandırılması

S-Tipi: Bu tip izotermier apsis eksenine doğru dış bükedir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşmenin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L-Tipi: Langmuir tipi olup apsis eksenine iç bükedir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H-Tipi: Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir noktada olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C-Tipi: Orjinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile arasındaki dağılımı sabittir.

4.6. Çözünmüş maddelerin katılar tarafından adsorpsiyonu

Bir çözeltide hem çözünmüş madde hem de çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu ikiye ayrılabilir.

- a) Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon
- b) Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

a) Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Bir çözeltide çözünmüş bir madde, yüzey tabakasında ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W.Gibbs bununla ilgili şu sonucu vermiştir. Yüzey gerilimi azaltan cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içindekinden fazla, yüzey gerilimi artıran cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içindekinden azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. Aynı olay iki sıvının ve bir katı ile sıvının temas yüzeyinde de kendini gösterir. Pozitif adsorpsiyonda şu genel özellikler görülür(19).

1. Adsorplayıcının birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorplayıcı doygunluğa ulaştığında adsorpsiyon durur.

2. Adsorpsiyon iki yönlüdür; ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir.

3. Bir cisim, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetle adsorplanır.

4. Adsorplanmış bir tanecik, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir başka tanecik tarafından adsorplayıcı yüzünden alınabilir.

b) Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon

Eğer farklı kimyasal iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark ara yüzeyin bir tarafını pozitif diğer

tarafını negatif yükleyerek yük ayırması yapar. Yüzeydeki bu elektrik yükü ,diğer fazdaki zıt işaretli iyonları adsorplar.

4.7.Adsorpsiyon uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyondan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde v.b.yararlanılır. Çöktürme olaylarında da adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı cisimler bazı iyonları üstünlükle adsorplar. Birçok çözeltide (şeker ve yağların)renklerin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorplayıcıdır. Kum filtreleri ile suların temizlenmesi, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan maddeleri adsorplamasına dayanır. Katı-gaz,katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-gaz ,sıvı-sıvı adsorpsiyonlarıda önemlidir. Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon, köpük oluşumu ve stabilizasyonu bakımında önemlidir. Köpük bir gaz yada buharın sıvıdaki çözeltisidir. Köpük, sabunun köpürmesi, köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyecekleri hazırlanmasında, bir arada istenilen köpüğün sağlanmasında çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesiyle kararlı köpükler elde edilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde hasıl edilen karbondioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu cisimler gaz sıvı yüzeyinde adsorplanır ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlar.

5.DENEYSEL KISIM VE SONUÇLARI

5.1.Kullanılan adsorplayıcılar

Adsorplayıcı olarak buğday talaşı ve Karadeniz Bölgesinde yetişen fındık kabuklarının ham ve modifiye halleri kullanıldı. Fındık kabukları saf su ile yıkanarak suda çözünen safsızlıklardan arındırılıp etüvde 100 °C’de 24 saat süreyle kurutuldu. Daha sonra laboratuvar öğütücüsü ile öğütüldü ve tanecik boyutunun aynı olması amacı ile 2 mm boyutundaki eleklerden geçirildi. (HF:Ham fındık kabukları, HB:Ham buğday kabukları).

5.1.1. Modifikasyon işleminin yapılışı:

100 g adsorplayıcı 1g L⁻¹ lik sabunlu su ile 15 dakika süreyle karıştırıcı üzerinde saf su ile yıkandı ve etüvde 50°C’de bir gece bekletilerek kurutuldu. Kuruyan bu adsorplayıcılardan 25 g alınarak 1000 mL %1’lik stok reaktif orange 122 boya çözeltisi ile karıştırıldı. Bu karışım 2 saat geri soğutucu sistemde 85°C’ye kadar ısıtıldı. Isıtma işlemi devam ederken 20 mL 65 g L⁻¹ Na₂SO₄, 20mL 15 g L⁻¹ Na₂CO₃ ilave edildi. Daha sonra süzülen adsorplayıcılar birkaç defa saf su ile yıkandı; etüvde 50°C ‘de 24 saat süreyle bekletildi. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde soğumaya bırakıldı ve modifiye adsorplayıcı olarak kullanıldı(2,6).

(MF:Modifiye fındık kabukları, MB:Modifiye buğday kabukları).

5.1.2. Adsorplayıcıların bazı özelliklerinin belirlenmesi(20)

Nem Yüzdesinin Hesaplanması:

Her bir adsorplayıcıdan 2,0 g alınarak 110 C° ‘de 2 saat kurutuldu. Daha sonra desikatörde soğutulularak tartımı alındı. Aradaki fark nem miktarı olarak ölçüldü.

Yığın Yoğunluğunun Hesaplanması:

5 ml ‘lik mezürün darası alındı ve içine adsorplayıcı sıkıştırıldı. Dolu tartım alındı ve bu işlem üç defa tekrarlandı. Boş ve dolu tartımlar arasındaki fark kütle olarak kabul edilerek yoğunluk hesaplandı.

Toplam Yanan Madde Yüzdeleri :

Krozeler 800 C°’de 1 saat süreyle yakıldı. Yakma işlemi bittikten sonra krozeler desikatöre alındı ve soğutulduktan sonra tartıldı. İlk tartım ile kalan kül arasındaki fark uçan bileşenler olarak hesaplandı. Başlangıç miktarı (A), Yanmadan sonraki kül (B) ve uçucu bileşen (C), olmak üzere, % Uçucu = C/A 100 ve Yanmayan kül =B/A 100 şeklinde hesaplandı.

Suda Çözünen Miktar:

Her bir adsorplayıcıdan 2 g alınarak 110 C° 'de 2 saat boyunca kurutulularak, desikatörde soğumaya bırakıldı. Aradaki fark toplam organik ve inorganik madde miktarını verir. Başlangıçta kurutmadan önceki miktar (A), Yıkama ve kurutmadan sonraki miktar(B) ve fark (C) olmak üzere, % Organik ve İnorganik madde = $C/A \cdot 100$ şeklinde hesaplandı. Geriye kalan miktar ise suda çözünmeyen miktara tekabül eder.

Yüzey Alan: Adsorplayıcıların yüzey alanı Tübitak M armara Araştırma Merkezinde, N₂ gazı tek nokta yöntemiyle belirlendi.

Element Analizi:

EA 1108 Fisons aleti ile yapıldı.

Adsorplayıcılara ilişkin belirlenen özelliklerin sayısal değerleri Çizelge 5.1.' de yer almaktadır

Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan adsorplayıcıların fiziksel ve kimyasal özellikleri

| | (%) | |
|---------------------------------------|-------|-------|
| Kimyasal özellikler | HF | HB |
| Yüzde nem oranı | 5.49 | 6.40 |
| Yanabilen miktar | 81.10 | 88.45 |
| Suda çözünen bileşenler | 7.41 | 22.33 |
| Suda çözünmeyen bileşenler | 86.68 | 75.14 |
| Kül içeriği | 2.10 | 2.58 |
| C içeriği | 42.67 | 4.59 |
| H içeriği | 4.74 | 6.56 |
| pH içeriği | 4.99 | 6.05 |
| Fiziksel özellikler | | |
| Yüzey alanı(BET) (m g ⁻¹) | 4.31 | 0.67 |
| Yığın yoğunluk (g cm ⁻³) | 0.46 | 0.36 |
| Partikül büyüklüğü (mm) | - | 0.60 |

5.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada modifikasyon işleminde kimyasal madde olarak kullanılan Reactiv Orange 122 Aldrich firmasından. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , HCl, NaOH Merck firmasından temin edildi.

5.3. Kullanılan alet ve cihazlar

Kabukların öğütülmesinde Waring Commercial marka laboratuvar blendırı, Çalkalama işleminde Memert markalı çalkalayıcı, pH ayarlamada Jenway 3010 pH-metresi, element analizi EA 1108 Fisons aleti ve yüzey alanı Flow Sorb II. 2300 ile yapıldı. Süzme işlemleri Acrodisc LC 25 mm şırınga filtreler ile yapıldı. Metal iyonunun analizleri için Unicam 929 Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanıldı.

5.4. Kinetik çalışmalar

Stok çözülden başlangıç derişimi 100 mg L^{-1} olan metal çözeltinin 50 ml'si 1 g adsorplayıcı ile farklı sıcaklıklarda (298, 308, 318 K) daha önce belirlenen optimum zamanda (60 dak) termostatlı çalkalayıcıda 75 rpm hızla çalkalandı. Belirli zaman aralıklarında (5, 15, 25, 35, 45, 65, 85, 105 dak) karışımdan 5 ml alınıp santrifüjlenerek AAS'de denge derişimi (C_e) belirlendi. Bu veriler yardımıyla şekil 6.1.'de yer alan grafikler çizildi. Elde edilen kinetik verilerle şekil 6.2.-6.8.'daki tüm grafikler çizildi.

5.5. Adsorpsiyon izotermelerinin çizimi

Stok çözülden başlangıç derişimleri belli olan (75, 100, 125, 150, 175, 200 ve 225 mg L^{-1}) 50 ml lik metal çözümleri 1.0 g adsorplayıcıyla farklı sıcaklıklarda (298, 308, 318 K.) daha önce belirlenen optimum zamanda (60 dak) termostatlı çalkalayıcıda 75 rpm hızla çalkalandı. Çözümleri santrifüjledikten sonra denge derişimleri (C_e) AAS' de okundu. Başlangıç derişiminden (C_0) denge derişimini çıkarmakla adsorplanan miktar q_e hesaplandı. Elde edilen bu veriler Çizelge 6.8. ve 6.9.'da görülmektedir. Denge derişimine karşı adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermeleri elde edildi(şekil 6.7.). Elde edilen bu veriler Langmiur ve Freundlich çizgisel denklemlerinde (denklem 4.3 ve 4.8) değerlendirerek şekil 6.6. ve şekil 6.7.'deki grafikler elde edildi. Bu grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden de Langmiur ve Freundlich sabitleri hesaplandı. Elde edilen bu değerler Çizelge 6.10.'da yer almaktadır.

5.5.1. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi

Başlangıç pH ları (1, 2, 3, 4, 5) ayarlı 0.1 N NaOH ve 0.5 N HCl ile ayarlanan 100 mg L⁻¹derişimli metal çözeltileri 1.0 g adsorplayıcıyla sabit sıcaklıkta ve 60 dak süreyle çalkalandı. Denge derişimleri ve adsorplanan miktar yukarıda söz edildiği gibi hesaplandı. (Çizelge 6.1.) Bu veriler yardımıyla elde edilen izoterm şekil 6.9. de görölmektedir.

5.5.2.Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi

Daha önce 5.5' te söz edildi.

6.SONUÇ VE TARTIŞMA

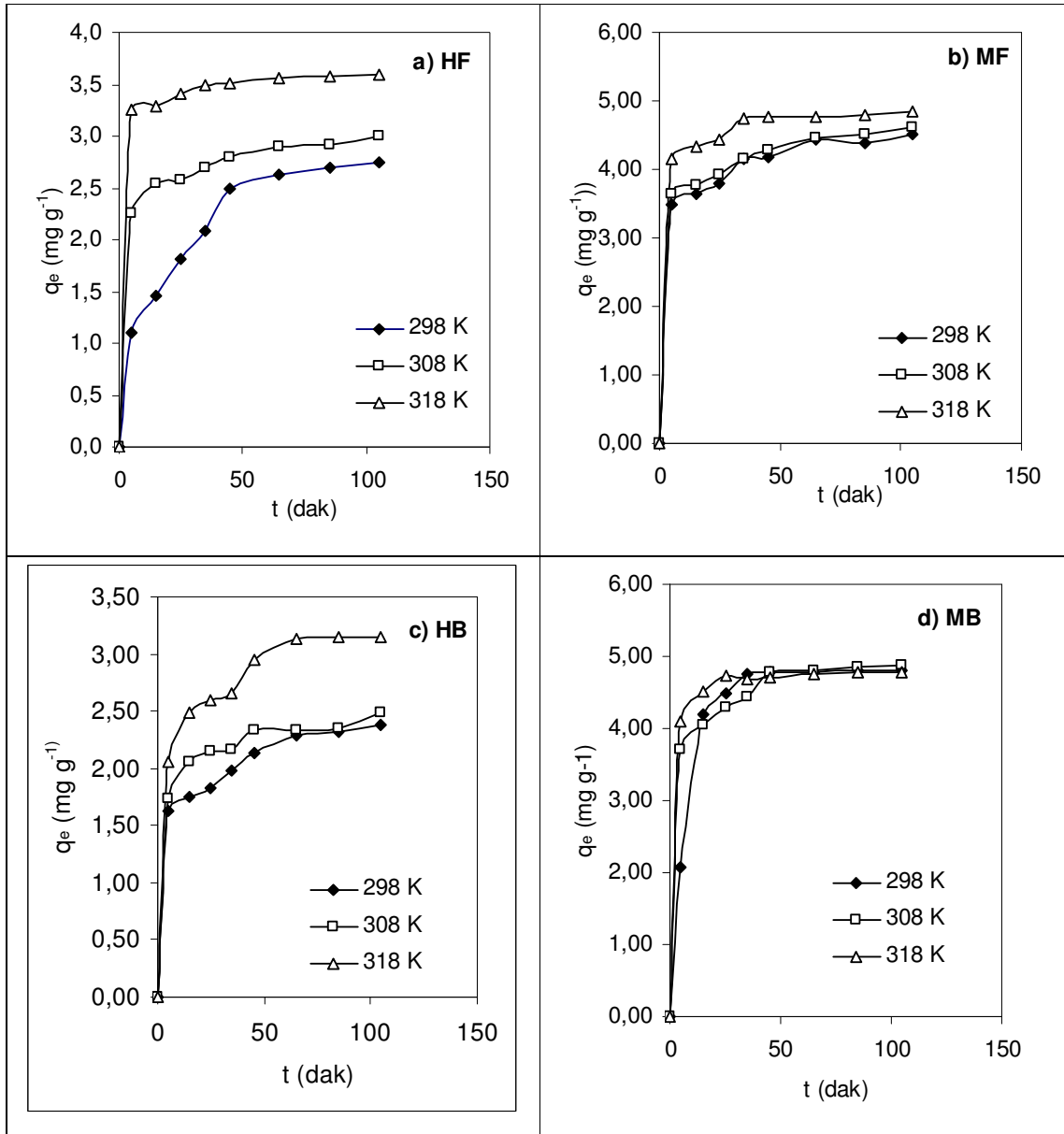
6.1.Adsorpsiyona temas süresinin etkisi

Öngördüğümüz bütün sistemler için adsorpsiyonun zamana bağlılığı çalışıldı. Çizelge 6.1’de Cu (II)’nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyona temas süresinin etkisi ile ilgili veriler verilmiştir. t’ye karşı q_e değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 6.1.’deki eğriler elde edilmiştir. Adsorplayıcıların çoğu 60 dak sonra adsorplayacakları miktarın hemen hemen yarısını ilk 10-15 dakikada adsorplamaktadırlar. 60 dak sonra adsorplama miktarında (denge derişiminde) önemli bir değişmenin olmadığı gözlenmiş ve bu süre adsorpsiyon deneyleri için denge süresi olarak belirtilmiştir.

Çizelge 6.1’deki veriler incelendiğinde sıcaklık artışı ile artan zaman aralıklarında q_e miktarlarında artmaktadır. Çalışılan sistemler için en iyi adsorplayıcı ilişkisi incelendiğinde MB>>MF>HF>HB şeklinde olmaktadır. Cu (II) iyonlarına karşı modifiye buğday kabuklarının daha etkin olduğu görülmektedir. Bu etkinliği adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilgi ve daha büyük yüzey alanı ile açıklayabiliriz.

Çizelge 6.1. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik verileri

| Adsorplayıcı | t (dak) | Ham | | | t (dak) | Modifiye | | |
|--------------|------------|-----------------------------|-------|-------|------------|-----------------------------|-------|-------|
| | | q_e (mg g ⁻¹) | | | | q_e (mg g ⁻¹) | | |
| | | 298 K | 308 K | 318 K | | 298 K | 308 K | 318 K |
| Fındık | 0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 5 | 1.11 | 2.26 | 3.25 | 5 | 3.50 | 3.64 | 4.16 |
| | 15 | 1.46 | 2.54 | 3.28 | 15 | 3.65 | 3.76 | 4.34 |
| | 25 | 1.82 | 2.58 | 3.40 | 25 | 3.80 | 3.92 | 4.43 |
| | 35 | 2.08 | 2.70 | 3.50 | 35 | 4.15 | 4.16 | 4.74 |
| | 45 | 2.49 | 2.80 | 3.51 | 45 | 4.18 | 4.29 | 4.77 |
| | 65 | 2.63 | 2.89 | 3.56 | 65 | 4.43 | 4.46 | 4.78 |
| | 85 | 2.70 | 2.91 | 3.57 | 85 | 4.39 | 4.52 | 4.80 |
| | 105 | 2.82 | 3.00 | 3.59 | 105 | 4.51 | 4.62 | 4.85 |
| Buğday | 0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 5 | 1.62 | 1.73 | 2.06 | 5 | 2.07 | 3.70 | 4.09 |
| | 15 | 1.75 | 2.06 | 2.48 | 15 | 4.19 | 4.05 | 4.52 |
| | 25 | 1.82 | 2.15 | 2.60 | 25 | 4.49 | 4.30 | 4.73 |
| | 35 | 1.98 | 2.16 | 2.65 | 35 | 4.75 | 4.45 | 4.69 |
| | 45 | 2,14 | 2.33 | 2.95 | 45 | 4.79 | 4.79 | 4.71 |
| | 65 | 2.28 | 2.34 | 3.13 | 65 | 4.79 | 4.80 | 4.75 |
| | 85 | 2.32 | 2.35 | 3.14 | 85 | 4.80 | 4.86 | 4.77 |
| | 105 | 2.45 | 2.48 | 3.15 | 105 | 4.81 | 4.88 | 4.78 |



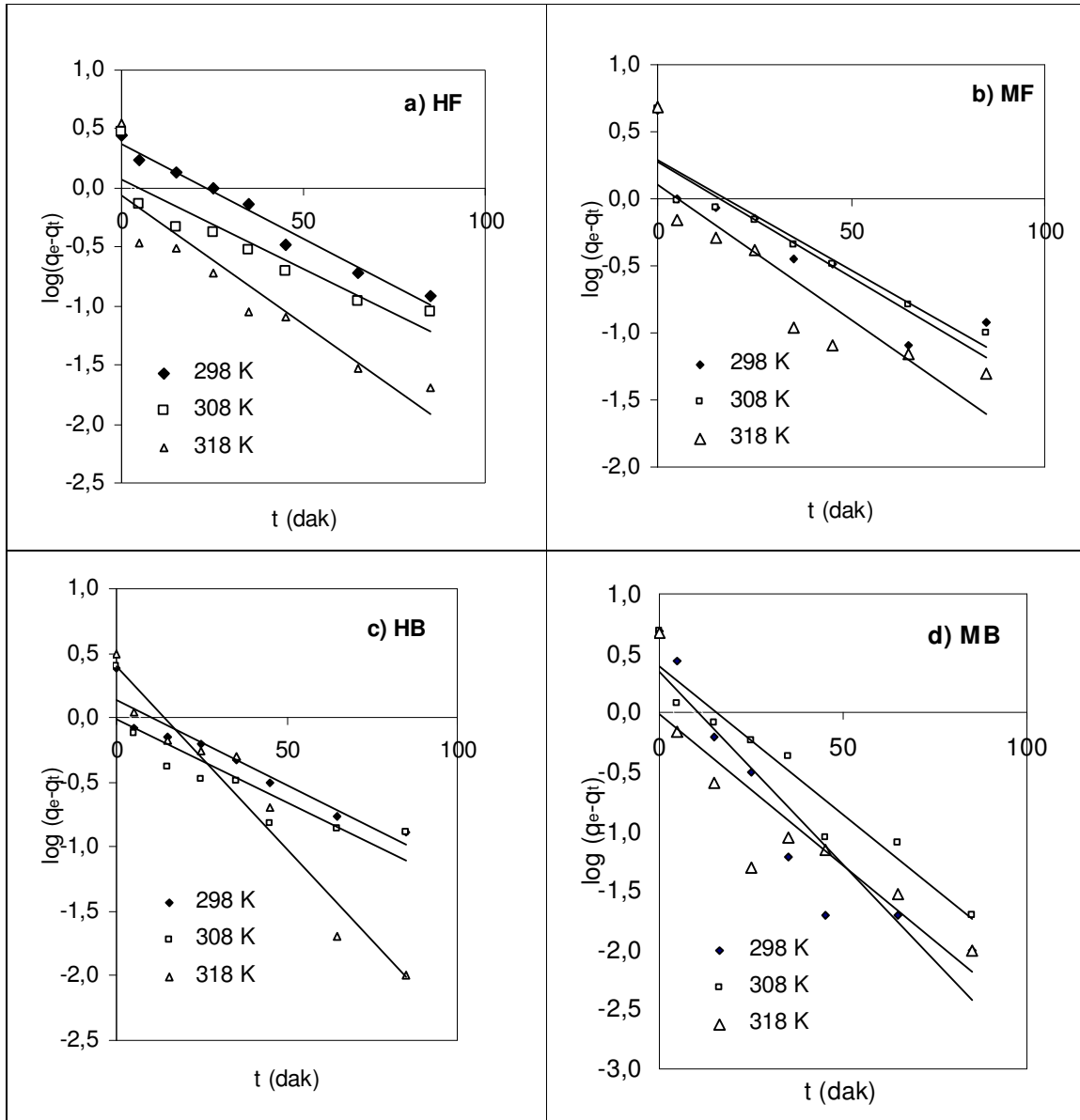
Şekil 6.1. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorptörler üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$. $t=105 \text{ dk}$. Adsorptör 1 g)

Metal uzaklaştırılması ile ilgili değişik adsorpsiyon kinetik modelleri vardır. Psödo-birinci mertebe kinetik işlemi tersinir reaksiyonlar ile sıvı ve katı faz arasında kurulan dengelerde kullanılır. Pseudo birinci-mertebe hız denklemi Lagergen tarafından geliştirilmiş ve yaygınca kullanılmıştır

6.1.2. Adsorpsiyon hız sabitinin hesaplanması

Elde edilen kinetik veriler pseudo birinci-mertebe hız denklemlerinde değerlendirilerek adsorpsiyon hız sabitleri bulundu.

Pseudo birinci-mertebe hız denklemi;



Şekil 6.2. Cu (II) nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorptörler üzerinde adsorpsiyon kinetik pseudo birinci-mertebe çizimleri($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$. $t=60 \text{ dk}$. Adsorptör =1 g)

Ancak son zamanlarda Ho ve McKay sorpsiyon sisteminin pseudo ikinci-mertebe hız denklemi ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Pseudo-birinci pseudo-ikinci mertebeye hız verileri Çizelge 6.2-6.4'de bu verilere ait çizimler Şekil 6.2-6.3'de verilmiştir. Bu şekillerdeki doğruların eğimlerinden denklem 6.1 ($\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_{pb} t / 2.303$) ve denklem 6.2 ($t / q_t = 1 / k_{pi} + t / q_e$) kullanılarak bu modellere ait adsorpsiyon hız sabitleri (k_{pb} ve k_{pi}) hesaplandı (Çizelge 6.3). Belirlenen hız sabitleri farklı birimlerde olduğunda kıyaslanamaz ancak iki modelin değerlerine bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin daha çok psödo-ikinci mertebeye modeline uyduğu ve psödo-ikinci mertebeye modelinde $R^2 > 0.99$ olduğu görüldü.

Pseudo ikinci-mertebe hız denklemi:

$$t /qt= 1/k_{pi} +t/q_e \quad (6.2)$$

şeklinde olup t zaman (dakika). k_{pi} adsorpsiyon hız sabiti ($g/mg \text{ dak}^{-1}$), q_e denge anında, qt ise t anında 1.0 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal miktarıdır [$mg \text{ g}^{-1}$]. Pseudo ikinci-mertebe hız verileri Çizelge 6.4 'de yer almaktadır. t'ye karşı t/qt değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 6.4) ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri ve q_e değerleri hesaplandı(Çizelge 6.5).Bu tablodaki adsorpsiyon hız sabitlerine baktığımızda adsorplayıcının

Çizelge 6.3.Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci merteye hız sabitleri

| Pseudo birinci-mertebe kinetic modeli | | | | |
|---------------------------------------|-----|-----------------------|------------------------|-------|
| A | T | k_{pb} | q_e | R^2 |
| | (K) | (dak^{-1}) | (mg g^{-1}) | |
| HF | 298 | 0.04 | 2.37 | 0.976 |
| | 308 | 0.03 | 1.29 | 0.842 |
| | 318 | 0.50 | 0.86 | 0.830 |
| MF | 298 | 0.04 | 2.14 | 0.840 |
| | 308 | 0.04 | 1.95 | 0.884 |
| | 318 | 0.05 | 1.29 | 0.783 |
| HB | 298 | 0.02 | 1.69 | 0.850 |
| | 308 | 0.03 | 1.04 | 0.756 |
| | 318 | 0.07 | 2.50 | 0.949 |
| MB | 298 | 0.08 | 2.22 | 0.880 |
| | 308 | 0.06 | 2.58 | 0.933 |
| | 318 | 0.06 | 0.97 | 0.797 |

Çizelge 6.4. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik pseudo ikinci merteye verileri

| Adsorplayıcı | t (dak) | Ham | | | t (dak) | Modifiye | | |
|--------------|------------|------------------|-------|-------|------------|------------------|-------|-------|
| | | t/q _t | | | | t/q _t | | |
| | | 298 K | 308 K | 318 K | | 298 K | 308 K | 318 K |
| Fındık | 0 | | | | 0 | | | |
| | 5 | 4.50 | 2.21 | 1.54 | 5 | 1.40 | 1.37 | 1.20 |
| | 15 | 10.27 | 5.91 | 4.57 | 15 | 4.45 | 3.99 | 3.46 |
| | 25 | 13.74 | 9.80 | 7.35 | 25 | 7.29 | 6.38 | 5.64 |
| | 35 | 16.83 | 13.67 | 10.00 | 35 | 8.43 | 8.41 | 7.38 |
| | 45 | 18.07 | 16.85 | 12.82 | 45 | 10.77 | 10.49 | 9.43 |
| | 65 | 24.71 | 22.49 | 18.26 | 65 | 14.67 | 14.57 | 13.60 |
| | 85 | 31.50 | 29.21 | 23.81 | 85 | 19.36 | 18.81 | 17.71 |
| | 105 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Buğday | 0 | | | | 0 | | | |
| | 5 | 3.09 | 2.89 | 2.43 | 5 | 2.42 | 1.35 | 1.22 |
| | 15 | 8.98 | 7.28 | 6.05 | 15 | 3.58 | 3.70 | 3.32 |
| | 25 | 14.45 | 11.63 | 9.62 | 25 | 5.57 | 6.10 | 5.29 |
| | 35 | 18.72 | 16.20 | 13.21 | 35 | 7.37 | 7.87 | 7.46 |
| | 45 | 22.61 | 19.31 | 15.25 | 45 | 9.39 | 9.39 | 9.55 |
| | 65 | 28.51 | 27.78 | 20.77 | 65 | 13.57 | 13.54 | 13.68 |
| | 85 | 36.64 | 36.17 | 27.07 | 85 | 17.71 | 17.49 | 17.82 |
| | 105 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

ham olması durumunda adsorpsiyon hız sabitlerinin HF>HB olduğu, adsorplayıcının modifiye olması durumunda MB>MF olduğu görülmektedir.

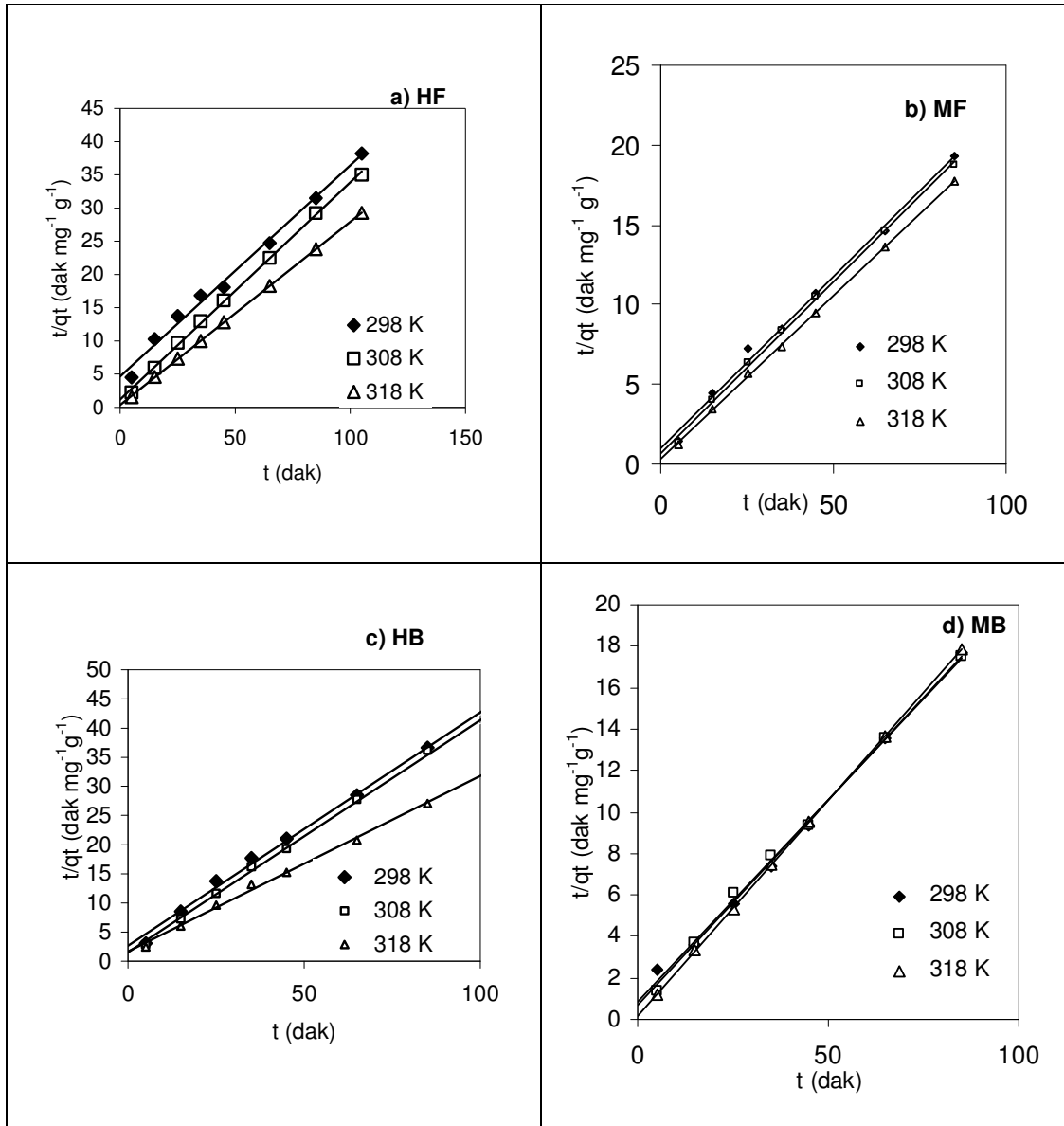
6.1.3. Parçacık İçi Kütle Transfer Katsayısının Hesaplanması

Elde edilen kinetik veriler Weber ve Morrisin parçacık içi kütle difüzyon denkleminde değerlendirilerek parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplandı. Weber-Morrisin parçacık içi kütle difüzyon denklemi

$$qt = k_{pik} \cdot t^{1/2} \quad (6.3)$$

Şeklinde olup t zaman(dak), k_{pik} parçacık içi kütle difüzyon hız sabiti($mg \text{ g}^{-1} \text{ dak}^{-1/2}$), qt ise t anında 1.0 g adsorplayıcı üzerinde adsorplanan metal miktarıdır[$mg \text{ g}^{-1}$].

Parçacık içi kütle transfer katsayısının hesaplama verileri Çizelge 6.6'de yer almaktadır. $t^{1/2}$ 'ye karşı qt değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 6.4) ve doğruların eğim ve kayma değerlerinden hız sabitleri hesaplandı (Çizelge 6.7).



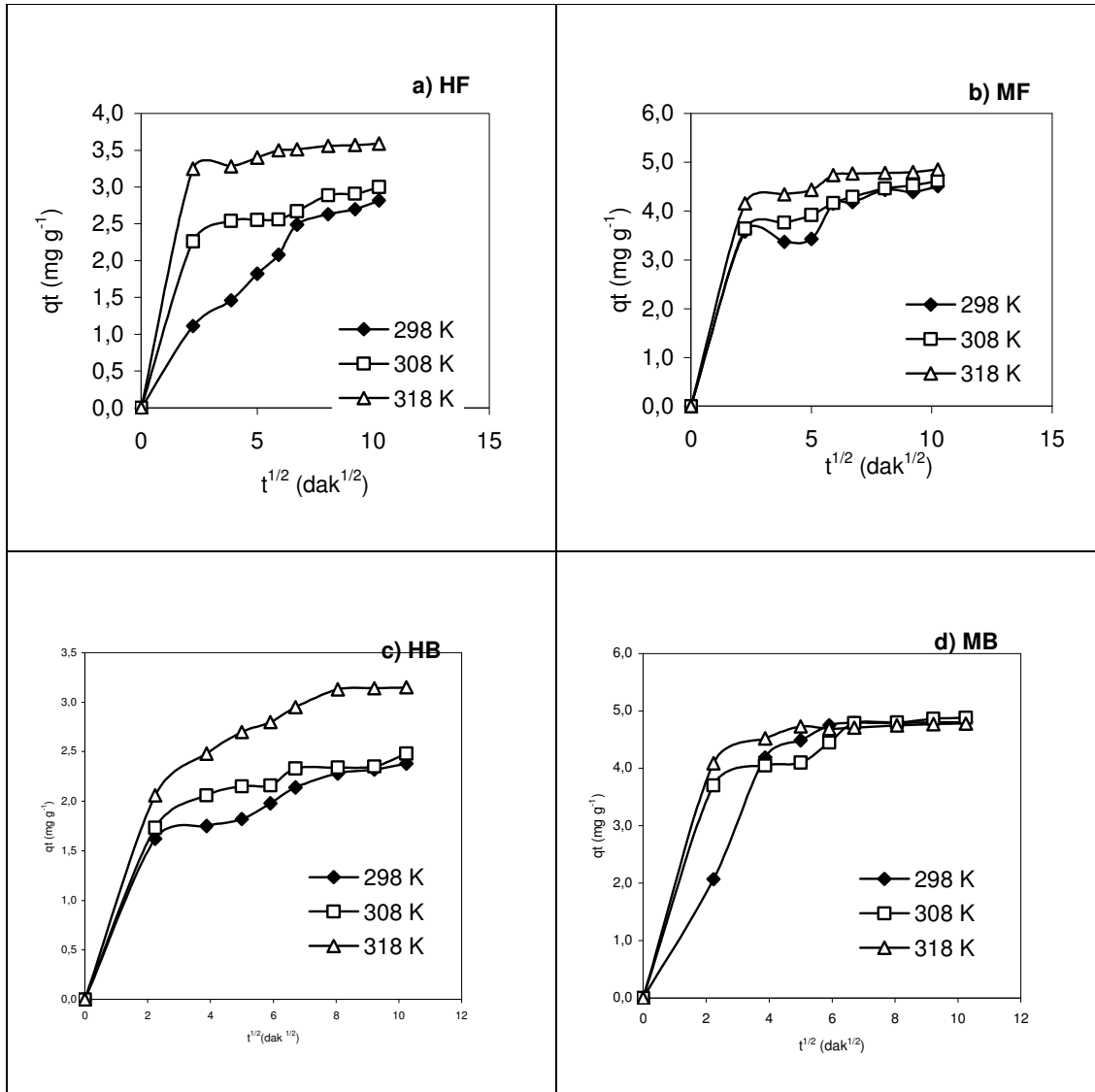
Şekil 6.3. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik pseudo ikinci-mertebe çizimleri($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$. $t=60 \text{ dk}$. Adsorplayıcı =1 g)

Çizelge 6.5. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği pseudo ikinci-mertebe hız sabitleri

| Pseudo ikinci-mertebe kinetic modeli | | | | |
|--------------------------------------|-----|-------------------------|-----------------|--------|
| A | T | k_{pi} | q_e | R^2 |
| | (K) | ($gmg^{-1} dak^{-1}$) | ($mg g^{-1}$) | |
| HF | 298 | 0.02 | 3.21 | 0.9911 |
| | 308 | 0.07 | 3.07 | 0.9971 |
| | 318 | 0.22 | 3.63 | 0.9999 |
| MF | 298 | 0.05 | 4.64 | 0.9935 |
| | 308 | 0.06 | 4.66 | 0.9985 |
| | 318 | 0.13 | 4.89 | 0.9996 |
| HB | 298 | 0.02 | 3.97 | 0.9887 |
| | 308 | 0.10 | 4.01 | 0.9979 |
| | 318 | 0.05 | 4.2 | 0.9974 |
| MB | 298 | 0.04 | 5.12 | 0.9965 |
| | 308 | 0.05 | 5.35 | 0.9978 |
| | 318 | 0.25 | 4.81 | 0.9999 |

Çizelge 6.6. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik parçacık içi kütle difüzyon katsayısı verileri

| Adsorplayıcı | $t^{1/2}$ ($dak^{1/2}$) | Ham | | | $t^{1/2}$ ($dak^{1/2}$) | Modifiye | | |
|--------------|------------------------------|-------|-------|-------|------------------------------|----------|-------|-------|
| | | qt | | | | qt | | |
| | | 298 K | 308 K | 318 K | | 298 K | 308 K | 318 K |
| Fındık | 0.00 | | | | | | | 0.00 |
| | 2.24 | 1.11 | 2.26 | 3.25 | 2.24 | 3.58 | 3.64 | 4.16 |
| | 3.87 | 1.46 | 2.54 | 3.28 | 3.87 | 3.37 | 3.76 | 4.34 |
| | 5.00 | 1.82 | 2.55 | 3.40 | 5.00 | 3.43 | 3.92 | 4.43 |
| | 5.92 | 2.08 | 2.56 | 3.50 | 5.92 | 4.15 | 4.16 | 4.74 |
| | 6.71 | 2.49 | 2.67 | 3.51 | 6.71 | 4.18 | 4.29 | 4.77 |
| | 8.06 | 2.63 | 2.89 | 3.56 | 8.06 | 4.43 | 4.46 | 4.78 |
| | 9.22 | 2.70 | 2.91 | 3.57 | 9.22 | 4.39 | 4.52 | 4.80 |
| | 10.25 | 2.82 | 3.00 | 3.59 | 10.25 | 4.51 | 4.62 | 4.85 |
| Buğday | | | | | | | | |
| | 2.24 | 1.62 | 1.73 | 2.06 | 2.24 | 2.07 | 3.70 | 4.09 |
| | 3.87 | 1.67 | 2.06 | 2.48 | 3.87 | 4.19 | 4.05 | 4.52 |
| | 5.00 | 1.73 | 2.15 | 2.70 | 5.00 | 4.49 | 4.10 | 4.73 |
| | 5.92 | 1.87 | 2.16 | 2.80 | 5.92 | 4.75 | 4.45 | 4.69 |
| | 6.71 | 1.99 | 2.33 | 2.95 | 6.71 | 4.79 | 4.79 | 4.71 |
| | 8.06 | 2.28 | 2.34 | 3.13 | 8.06 | 4.79 | 4.80 | 4.75 |
| | 9.22 | 2.32 | 2.35 | 3.14 | 9.22 | 4.80 | 4.86 | 4.77 |
| 10.25 | 2.45 | 2.48 | 3.15 | 10.25 | 4.81 | 4.88 | 4.78 | |



Şekil 6.4. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplarııcılar üzerinde adsorpsiyon parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $t=60 \text{ dk}$, Adsorplarııcı =1 g)

Çizelge 6.7.Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği parçacık içi kütle transfer katsayısı hesaplama verileri

| Parçacık içi kütle difüzyon modeli | | | |
|------------------------------------|-----|------------------------------|--------|
| Adsorplayıcı | T | k_{pik} | R^2 |
| | (K) | ($mg\ g^{-1}\ dak^{-1/2}$) | |
| HF | 298 | 0.23 | 0.9435 |
| | 308 | 0.09 | 0.9502 |
| | 318 | 0.05 | 0.8972 |
| MF | 298 | 0.15 | 0.7803 |
| | 308 | 0.13 | 0.9691 |
| | 318 | 0.09 | 0.8445 |
| HB | 298 | 0.141 | 0.9476 |
| | 308 | 0.08 | 0.886 |
| | 318 | 0.04 | 0.9214 |
| MB | 298 | 0.26 | 0.563 |
| | 308 | 0.16 | 0.8912 |
| | 318 | 0.07 | 0.6445 |

Çizelge 6.6.'daki Cu (II) iyonlarının farklı sıcaklıkta farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama verileri kullanılarak Şekil 6.4'deki eğriler çizildi. Bu eğrilerin genellikle aynı biçimde olduğu ve başlangıçta eğrisel, daha sonra lineer olmak üzere iki kısımdan oluştuğu görüldü. HF için 298 K de önce eğrisel sonra lineer sonra tekrar eğrisel, 308 K de önce eğrisel sonra lineer, 318 K de önce eğrisel sonra lineer, MF için 298 K de önce eğrisel sonra lineer, 308 K de önce eğrisel sonra lineer, 318 K de önce eğrisel sonra lineer, HB için 298 K de önce eğrisel sonra lineer sonra tekrar eğrisel. 308 K de önce eğrisel sonra lineer, 318 K de önce eğrisel sonra lineer sonra tekrar eğrisel devam ettiği görülmektedir. Eğrisel kısım adsorplayıcının yüzeyindeki adsorpsiyona uygun yerlerin ani bir şekilde kullanıldığını, lineer kısım parçacık içi kütle difüzyonuna tekabül ettiğini gösterir. Bu kısımda çizilen doğrunun eğimi hız kontrolünün parçacık içi kütle difüzyonu ile ilgili olduğu bölgedeki hız sabitini verir. Yani bu kısım adsorplanan iyonların adsorplayıcının yüzey tabakasından makro-gözeneklere difüzyonuna (gözenek difüzyonu veya parçacık içi kütle difüzyonu) tekabül eden ilave bir adsorpsiyonu gösterir(4).

Şekil 6.4'deki Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri kullanılarak elde edilen eğrilerin lineer kısmından çizilen doğruların eğimlerinden denklem 6.3 kullanılarak parçacık içi kütle difüzyon hız sabiti (k_{pik}) hesaplandı.

6.2.Adsorpsiyon izotermelerinin değerlendirilmesi

Adsorpsiyon izotermi denge anındaki adsorpsiyon sürecinde adsorplanan taneciklerin sıvı ve katı faz arasındaki dağılımını gösterir(21). Cu (II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon verileri (Çizelge 6.8 ve 6.9) kullanılarak adsorpsiyon izotermeleri çizildi(Şekil 6.5).

Şekil 6.5’da görüldüğü gibi genelde sıcaklık 298 K’den 318 K ‘e yükseldiği zaman hemen hemen bütün izotermelerde metal iyonlarının adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. Bunun nedeni sıcaklık artmasıyla taneciklerin difüzyon hızının artması ve gözeneklere girebilme kabiliyetlerinin artmasından dolayı olduğunu düşünüyoruz.

Doğal adsorplayıcıların yapısındaki proteinler, karbonhidratlar ve fenolik bileşiklerin metal iyonlarını adsoplamada rol aldıklarına inanılmaktadır. Bu bileşikler.metal iyonunu bağlayabilen karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat amino grublarını içerirler. Sulu çözeltilerden bu materyallerin varlığında metal iyonlarının azalması. bu gruplar ile metal iyonlarının kompleks oluşturmalarından kaynaklandığı ya da metal iyonlarının uzaklaştırılmasında temel mekanizmanın iyon değiştirmeye dayandığı öne sürülmektedir(4).

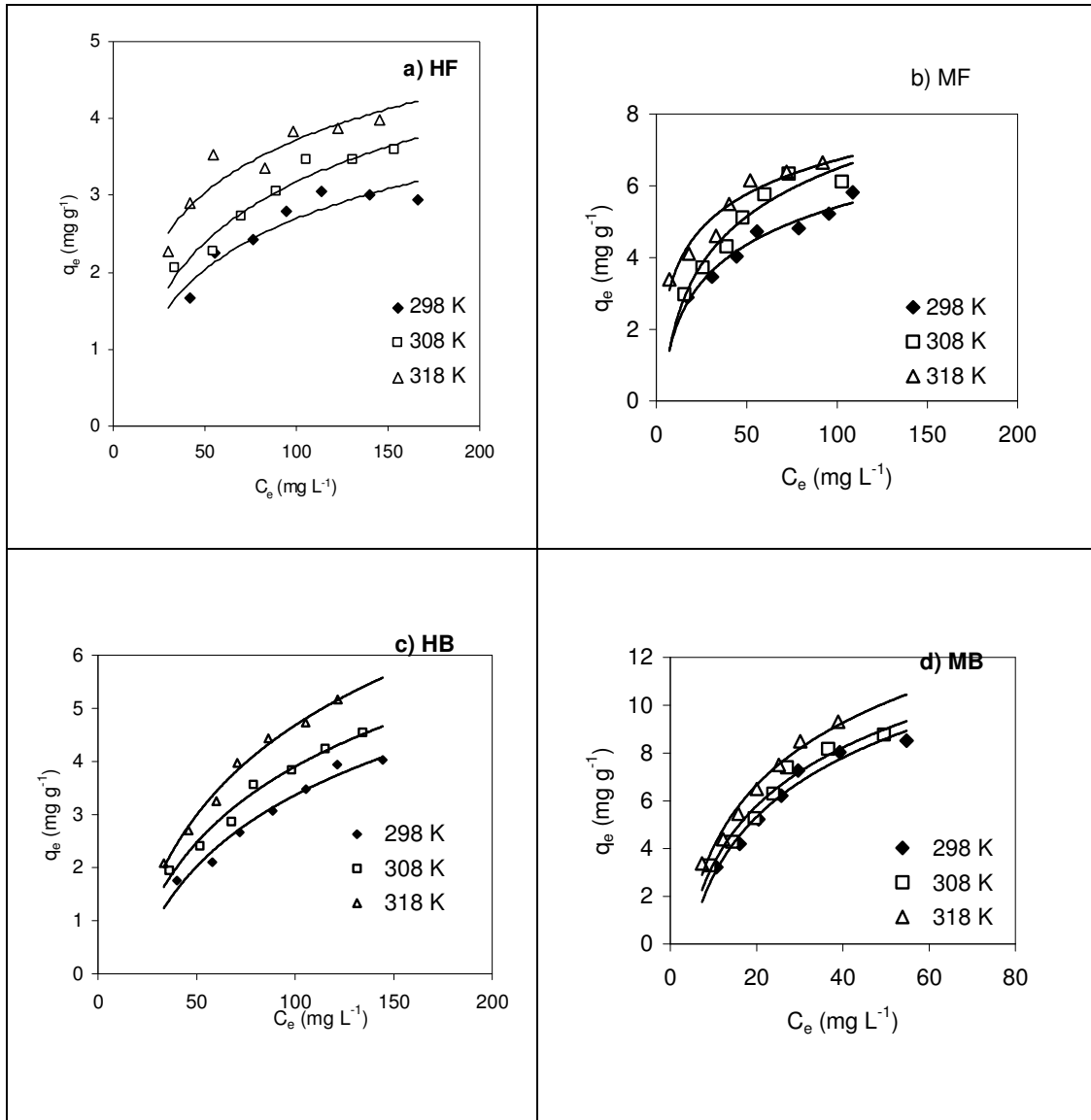
Cu (II) iyonlarına farklı sıcaklık ve farklı adsorplayıcı üzerindeki adsorpsiyon verileri (Çizelge 6.8 ve 6.9) Langmiur ve Freundlich çizgisel denklemlerinde (Denklem 4.3 ve 4.8) değerlendirilerek Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’deki grafikler elde edildi. Bu grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden Çizelge 6.10’daki Freundlich ve Langmiur sabitleri elde edildi. Her iki izoterm modeli için bulunan R^2 değerleri incelendiğinde adsorpsiyon sürecinin HF ve MF’de Langmiur adsorpsiyon modeline uyduğu görülmektedir. Langmiur izoterm modeline olan bu uyum, adsorplayıcının yüzeyindeki aktif merkezlerin homojen dağılımıyla açıklanabilir(22). Langmiur izoterm modeli genellikle belirli sayıda benzer yerler içeren yüzeyler üzerinde tek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir. Moleküller arasındaki etkileşimin ihmal edilmesiyle tamamen homojen bir yüzey alanı adsorpsiyonu olarak da tanımlanabilmektedir

Çizelge 6.8.Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda HF ve MF üzerinde adsorpsiyon verileri

| Adsorplayıcı | T (K) | C_0 (mg L ⁻¹) | C_e (mg L ⁻¹) | q_e (mg g ⁻¹) | C_e/q_e | log C_e | log q_e |
|--------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| HF | 298 | 75 | 41.85 | 1.66 | 25.25 | 1.62 | 0.22 |
| | | 100 | 55.04 | 2.25 | 24.48 | 1.74 | 0.35 |
| | | 125 | 76.50 | 2.43 | 31.55 | 1.88 | 0.38 |
| | | 150 | 94.26 | 2.79 | 33.82 | 1.97 | 0.45 |
| | | 175 | 114.00 | 3.05 | 37.38 | 2.06 | 0.48 |
| | | 200 | 140.00 | 3.00 | 46.67 | 2.15 | 0.48 |
| | | 225 | 166.30 | 2.94 | 56.64 | 2.22 | 0.47 |
| | 308 | 75 | 33.82 | 2.06 | 16.43 | 1.53 | 0.31 |
| | | 100 | 54.67 | 2.27 | 24.12 | 1.74 | 0.36 |
| | | 125 | 70.32 | 2.73 | 25.72 | 1.85 | 0.44 |
| | | 150 | 89.14 | 3.04 | 29.29 | 1.95 | 0.48 |
| | | 175 | 105.60 | 3.47 | 30.43 | 2.02 | 0.54 |
| | | 200 | 134.70 | 3.27 | 41.26 | 2.13 | 0.51 |
| | | 225 | 153.20 | 3.59 | 42.67 | 2.19 | 0.56 |
| | 318 | 75 | 29.71 | 2.26 | 13.12 | 1.47 | 0.35 |
| | | 100 | 41.82 | 2.91 | 14.38 | 1.62 | 0.46 |
| | | 125 | 67.54 | 2.87 | 23.51 | 1.83 | 0.46 |
| | | 150 | 82.97 | 3.35 | 24.76 | 1.92 | 0.53 |
| | | 175 | 98.40 | 3.83 | 25.69 | 1.99 | 0.58 |
| | | 200 | 128.00 | 3.60 | 35.56 | 2.11 | 0.56 |
| | | 225 | 145.30 | 3.99 | 36.46 | 2.16 | 0.60 |
| MF | 298 | 75 | 17.17 | 2.89 | 5.94 | 1.23 | 0.46 |
| | | 100 | 30.71 | 3.46 | 8.86 | 1.49 | 0.54 |
| | | 125 | 44.32 | 4.03 | 10.99 | 1.65 | 0.61 |
| | | 150 | 55.56 | 4.72 | 11.77 | 1.74 | 0.67 |
| | | 175 | 78.68 | 4.82 | 16.34 | 1.90 | 0.68 |
| | | 200 | 95.60 | 5.22 | 18.31 | 1.98 | 0.72 |
| | | 225 | 108.60 | 5.82 | 18.66 | 2.04 | 0.76 |
| | 308 | 75 | 15.51 | 2.97 | 5.22 | 1.19 | 0.47 |
| | | 100 | 25.52 | 3.72 | 6.86 | 1.41 | 0.57 |
| | | 125 | 38.85 | 4.31 | 9.01 | 1.59 | 0.63 |
| | | 150 | 47.74 | 5.11 | 9.34 | 1.68 | 0.71 |
| | | 175 | 59.79 | 5.76 | 10.38 | 1.78 | 0.76 |
| | | 200 | 73.28 | 6.34 | 11.56 | 1.86 | 0.80 |
| | | 225 | 102.60 | 6.12 | 16.76 | 2.01 | 0.79 |
| | 318 | 75 | 7.17 | 3.39 | 2.11 | 0.86 | 0.53 |
| | | 100 | 17.94 | 4.1 | 4.38 | 1.25 | 0.61 |
| | | 125 | 32.96 | 4.6 | 7.17 | 1.52 | 0.66 |
| | | 150 | 40.18 | 5.49 | 7.32 | 1.60 | 0.74 |
| | | 175 | 51.94 | 6.15 | 8.45 | 1.72 | 0.79 |
| | | 200 | 72.05 | 6.4 | 11.26 | 1.86 | 0.81 |
| | | 225 | 91.99 | 6.6 | 13.94 | 1.96 | 0.82 |

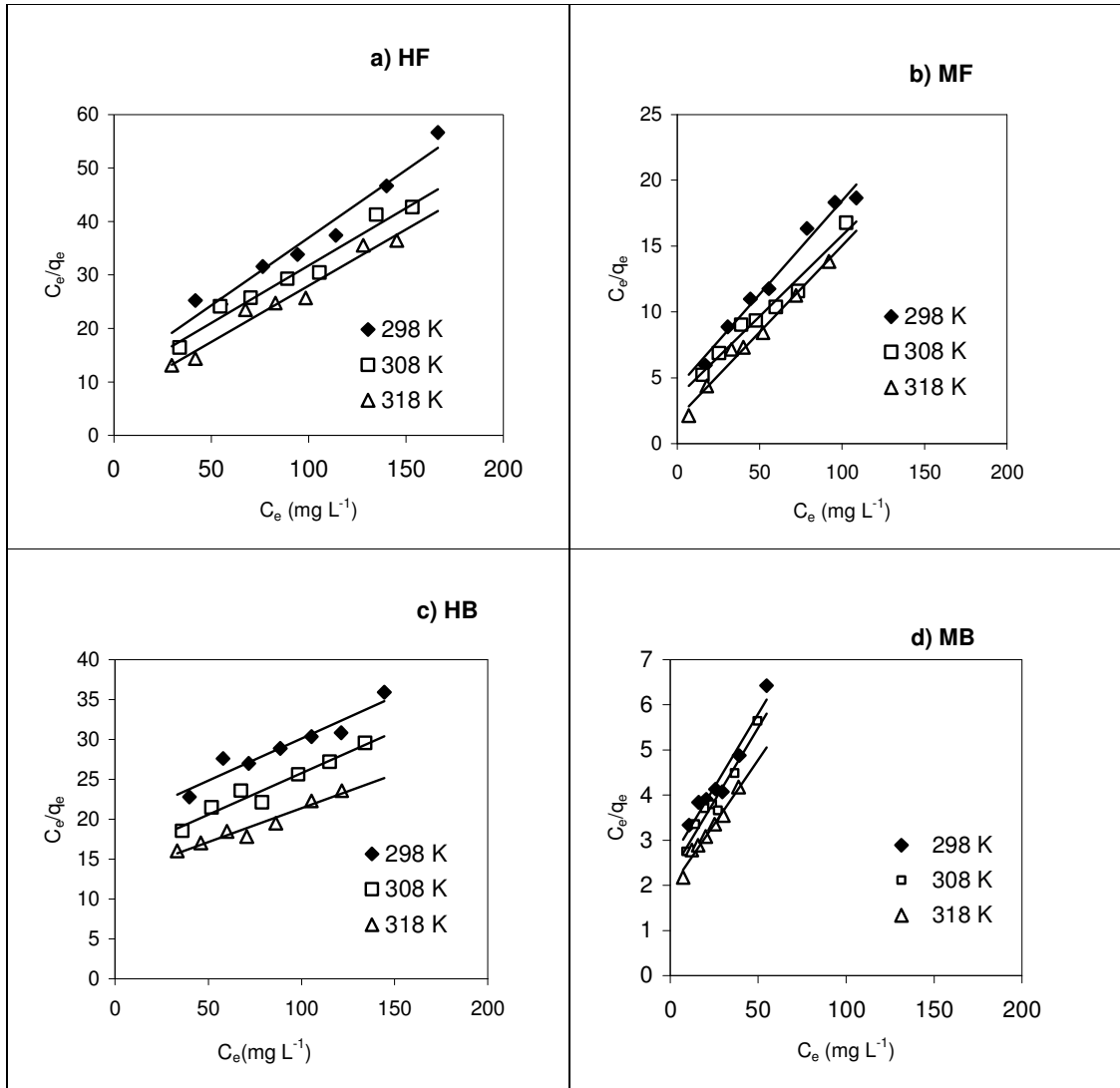
Çizelge 6.9. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda HB ve MB üzerinde adsorpsiyon verileri

| A | T (K) | C_0 (mg L ⁻¹) | C_e (mg L ⁻¹) | q_e (mg g ⁻¹) | C_e/q_e | log C_e | log q_e |
|----|-------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| HB | 298 | 75 | 39.95 | 1.75 | 22.80 | 1.60 | 0.24 |
| | | 100 | 57.97 | 2.10 | 27.59 | 1.76 | 0.32 |
| | | 125 | 71.78 | 2.66 | 26.97 | 1.86 | 0.43 |
| | | 150 | 88.62 | 3.07 | 28.88 | 1.95 | 0.49 |
| | | 175 | 105.47 | 3.48 | 30.34 | 2.02 | 0.54 |
| | | 200 | 121.30 | 3.94 | 30.83 | 2.08 | 0.59 |
| | | 225 | 144.50 | 4.03 | 35.90 | 2.16 | 0.60 |
| | 308 | 75 | 36.08 | 1.95 | 18.54 | 1.56 | 0.29 |
| | | 100 | 51.77 | 2.41 | 21.47 | 1.71 | 0.38 |
| | | 125 | 67.64 | 2.87 | 23.58 | 1.83 | 0.46 |
| | | 150 | 78.78 | 3.56 | 22.12 | 1.90 | 0.55 |
| | | 175 | 98.25 | 3.84 | 25.60 | 1.99 | 0.58 |
| | | 200 | 115.24 | 4.24 | 27.19 | 2.06 | 0.63 |
| | | 225 | 134.18 | 4.54 | 29.55 | 2.13 | 0.66 |
| | 318 | 75 | 33.35 | 2.08 | 16.01 | 1.52 | 0.32 |
| | | 100 | 45.97 | 2.70 | 17.02 | 1.66 | 0.43 |
| | | 125 | 59.99 | 3.25 | 18.46 | 1.78 | 0.51 |
| | | 150 | 70.64 | 3.97 | 17.80 | 1.85 | 0.60 |
| | | 175 | 86.30 | 4.44 | 19.46 | 1.94 | 0.65 |
| | | 200 | 105.40 | 4.73 | 22.28 | 2.02 | 0.67 |
| | | 225 | 121.70 | 5.17 | 23.56 | 2.09 | 0.71 |
| MB | 298 | 75 | 10.72 | 3.21 | 3.34 | 1.03 | 0.51 |
| | | 100 | 16.12 | 4.19 | 3.84 | 1.21 | 0.62 |
| | | 125 | 20.43 | 5.23 | 3.91 | 1.31 | 0.72 |
| | | 150 | 25.70 | 6.22 | 4.14 | 1.41 | 0.79 |
| | | 175 | 29.62 | 7.27 | 4.07 | 1.47 | 0.86 |
| | | 200 | 39.24 | 8.04 | 4.88 | 1.59 | 0.91 |
| | | 225 | 54.73 | 8.51 | 6.43 | 1.74 | 0.93 |
| | 308 | 75 | 9.08 | 3.30 | 2.75 | 0.96 | 0.52 |
| | | 100 | 14.38 | 4.28 | 3.36 | 1.16 | 0.63 |
| | | 125 | 19.57 | 5.27 | 3.71 | 1.29 | 0.72 |
| | | 150 | 23.91 | 6.30 | 3.79 | 1.38 | 0.80 |
| | | 175 | 27.08 | 7.40 | 3.66 | 1.43 | 0.87 |
| | | 200 | 36.63 | 8.17 | 4.48 | 1.56 | 0.91 |
| | | 225 | 49.54 | 8.77 | 5.65 | 1.69 | 0.94 |
| | 318 | 75 | 7.37 | 3.38 | 2.18 | 0.87 | 0.53 |
| | | 100 | 12.22 | 4.39 | 2.78 | 1.09 | 0.64 |
| | | 125 | 15.78 | 5.46 | 2.89 | 1.20 | 0.74 |
| | | 150 | 20.04 | 6.50 | 3.08 | 1.30 | 0.81 |
| | | 175 | 25.15 | 7.49 | 3.36 | 1.40 | 0.87 |
| | | 200 | 30.15 | 8.49 | 3.55 | 1.48 | 0.93 |
| | | 225 | 38.91 | 9.30 | 4.18 | 1.59 | 0.97 |



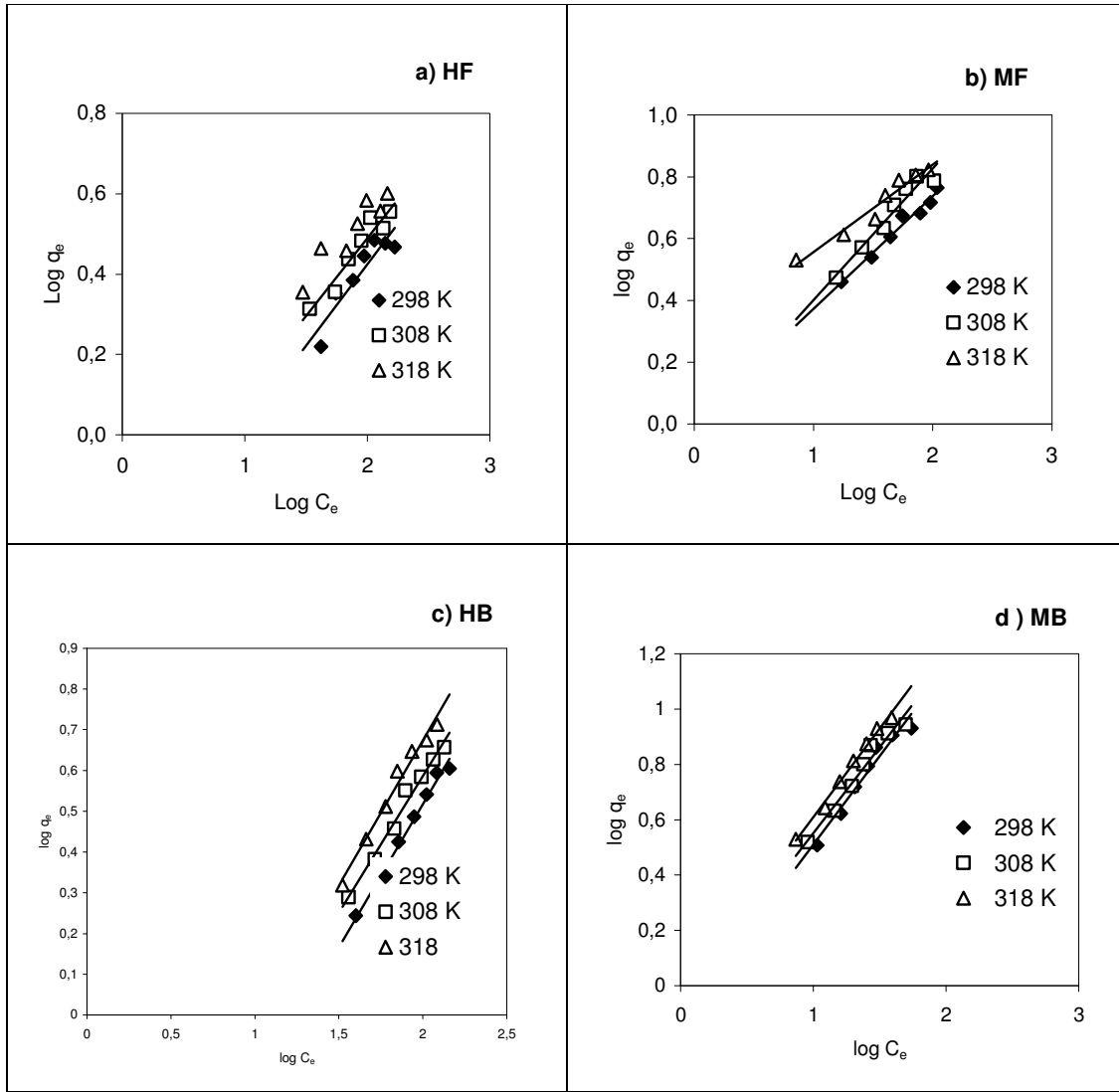
Şekil 6.5 Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsopsiyon izotermi ($C_0=100$ mg L⁻¹, $t=60$ dk, Adsorplayıcı =1 g)

HB ve MB'nin de Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu görülmektedir. Freundlich modeli yaygın olarak izotermal adsorpsiyon için geçerlidir. Langmuir tipi adsorpsiyon yüzeyin homojenliğine karşılık gelmesine rağmen Freundlich tipi adsorpsiyon izotermi ise yüzeyin heterojenliğini gösterir(23).



Şekil 6.6. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorptörler üzerinde adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi çizgisel halleri ($C_0=100$ mg L⁻¹, $t=60$ dk. Adsorptör = 1 g)

Adsorptörün adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesi olan Q_m 'in (tek tabaka kapasitesi) farklı sıcaklıklardaki değerleri (Çizelge 6.10) görülmektedir. Modifiye adsorptörlerin Q_m değerlerinin, ham adsorptörlerin Q_m değerlerinden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir ($MB > MF$, $HB > HF$). Uzaklaştırılmak istenen metal iyonlarına karşı MB daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Sıcaklığın artmasıyla Q_m değerinin de genellikle arttığı görülmektedir.



Şekil 6.7. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich tipi çizgisel halleri ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$, $t=60 \text{ dk}$, Adsorplayıcı =1g)

Adsorplayıcıyla adsorplanan arasındaki tutunmanın veya ilginin gücünü gösteren b değerleri (Çizelge 6.10'da) arasında mukayese yaptığımızda en büyük ilginin 318 K'de MF'de olduğu görülmektedir. Adsorplayıcıların genelinde sıralama yapılırsa $MF > MB > HF > HB$ şeklindedir.

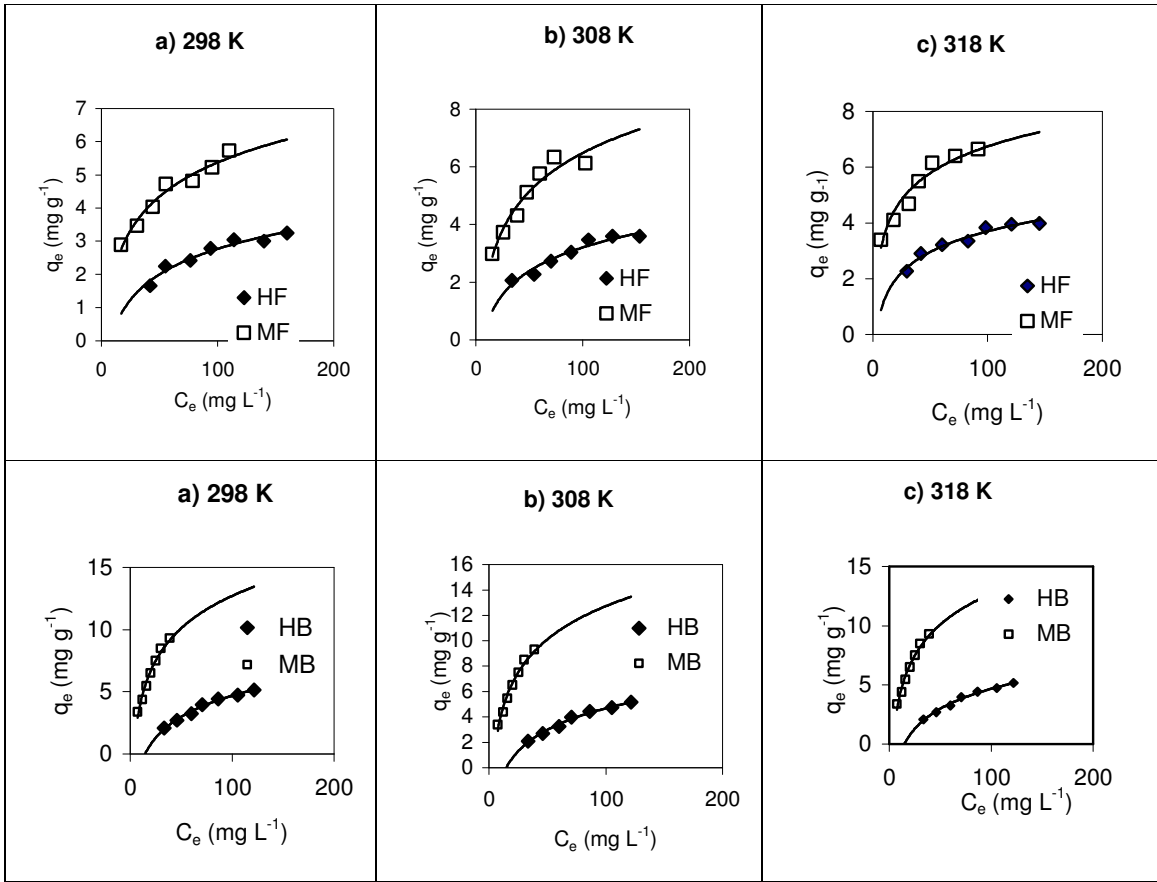
Freundlich sabiti n ise bütün adsorplayıcılarda 1'den büyüktür (Çizelge 6.10). $1/n$ değerinin 1'den küçük olması adsorpsiyon olayının tercih edildiğini gösterir.

Çizelge 6.10 Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon izoterm sabitleri

| Adsorplayıcı | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|--------------|----------|------------------------|--------------------------------------|----------------|------------|-------|----------------|
| | T (K) | b(L mg ⁻¹) | Q _m (mg g ⁻¹) | R ² | k | n | R ² |
| HF | 298 | 0.022 | 3.95 | 0.9608 | 0.408 | 2.456 | 0.8484 |
| | 308 | 0.021 | 4.65 | 0.9684 | 0.514 | 2.569 | 0.9276 |
| | 318 | 0.031 | 4.74 | 0.9694 | 0.801 | 3.108 | 0.882 |
| MF | 298 | 0.034 | 7.01 | 0.9788 | 1.016 | 2.735 | 0.9754 |
| | 308 | 0.035 | 8.12 | 0.9737 | 0.939 | 2.338 | 0.9486 |
| | 318 | 0.070 | 7.60 | 0.9835 | 1.874 | 3.525 | 0.956 |
| HB | 298 | 0.002 | 8.51 | 0.9148 | 0.129 | 1.424 | 0.9824 |
| | 308 | 0.004 | 12.44 | 0.811 | 0.175 | 1.491 | 0.9837 |
| | 318 | 0.006 | 13.61 | 0.877 | 5.595 | 1.408 | 0.981 |
| MB | 298 | 0.026 | 15.22 | 0.9376 | 0.740 | 1.561 | 0.9529 |
| | 308 | 0.029 | 15.30 | 0.9514 | 0.852 | 1.611 | 0.9675 |
| | 318 | 0.030 | 17.42 | 0.9717 | 0.926 | 1.559 | 0.9919 |

6.2.1.Adsorpsiyona modifikasyonun etkisi

Şekil 6.8 'da Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerindeki modifikasyon etkisi görülmektedir. Ham adsorplayıcılar üzerine yapılan modifikasyon işleminin adsorpsiyonu artırdığı gözlemlendi. Bunun sebebi muhtemelen modifikasyon işlemi esnasında adsorplayıcılardaki gözeneklerin açılmasına ya da adsorplayıcı yüzeyindeki negatif merkezlerin boyarmadde anyonlarını adsorplayıp, gelen Cu (II) iyonlarına bir aktif merkez oluşturarak adsorplama kapasitelerini artırmalarına bağlanabilir. Ham buğday kabukları ve fındık kabukları metal iyonu çözeltileri ile karıştırıldığında kendileri çözeltileri renklendirerek çözeltiyi kirletirken modifiye edilmiş adsorplayıcılarda bu renklenme görülmedi. Bunun nedeni bu ham adsorplayıcılarda suda çözünen ve renklenmeye sebep olan bileşiklerin bulunmasına bağlanabilir.



Şekil 6.8. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde modifikasyon etkisi($C_0=100$ mg L⁻¹, $t=60$ dk, Adsorplayıcı =1 g)

6.3.pH etkisinin değerlendirilmesi

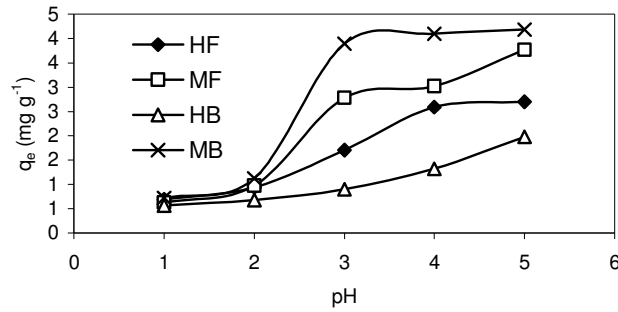
pH adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyon yöntemini kullanarak metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması adsorplayıcının yüzey alanına, adsorplayıcının iyonlaşma derecesine ve çözeltinin pH değerine bağlılığı göstermektedir. Çizelge 6.11 'de görüldüğü gibi 1-5 arasında olmak üzere farklı pH değerlerinde çalışılmış olup adsorplama kapasitesi ölçülmüştür ve pH değeri arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde artma görülmüştür. Bunun sebebi şöyle açıklanabilir: pH arttıkça çözelti ortamındaki proton sayısı azalacağından adsorplayıcı yüzeyindeki protonlar artan OH⁻ler tarafından kopararak çözelti ortamına geçerek, yüzeydeki (-) yük sayısını artırır. Bu da pozitif yüklü Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonunun artmasına neden olur.

Şekil 6.9'de Cu (II) iyonlarının sabit sıcaklıkta farklı adsorplayıcılar üzerinde farklı pH değerlerine karşılık gelen adsorpsiyon çizimleri verilmiştir. Grafikte'de görüldüğü gibi

Cu (II) iyonlarının MF, MB, HB ve HF tarafından pH= 5'te maximum adsorpsiyonu gözlemlendi.

Çizelge 6.11 Farklı pH değerlerinde farklı adsorplayıcılar üzerinde Cu (II) iyonlarını adsorpsiyon verileri

| C_e (mg L ⁻¹) | | | | |
|-----------------------------|-------|--------|-------|-------|
| pH | HF | MF | HB | MB |
| 1 | 86.11 | 87.37 | 88.57 | 85.54 |
| 2 | 81.24 | 80.46 | 86.4 | 77.56 |
| 3 | 65.89 | 44.4 | 81.98 | 22.13 |
| 4 | 48.17 | 39.533 | 73.56 | 18.02 |
| 5 | 53.61 | 24.6 | 60.44 | 16.33 |



Şekil 6.9'de Cu (II) iyonlarının farklı adsorplayıcılar üzerinde farklı pH değerlerine karşılık gelen adsorpsiyon çizimleri ($C_o=100$ mg L⁻¹, T= 298 K)

6.4. Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık faktörü adsorpsiyon olayında başlıca iki önemli etkiye sahiptir. Sıcaklığın artması, sınır tabakasının dışında kalan adsorplayıcı moleküllerinin difüzyon hızını artırır ve adsorplayıcı taneciklerinin akıcılığını artırarak, viskozitenin azalmasına neden olur. Buna ilaveten sıcaklığın değişmesi adsorplanan tanecikler için adsorplayıcının denge kapasitesini etkileyen bir faktördür. Adsorpsiyon izotermelerinde görüldüğü gibi üç farklı sıcaklıkta çalışıldı (Çizelge 6.8 ve 6.9)Yapılan çalışmalarda sıcaklık artışı ile tüm adsorplayıcılarda Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonunun da arttığı görülmektedir. Düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa gidildikçe adsorplananın tanecik içi difüzyon kat sayısının, gözenek boyutunun değişmesi ve adsorpsiyon türünün desolvatasyonundan dolayı metal iyonları hareketlilik kazanabilmektedir. Aynı zamanda hareketli molekül sayısının

artmasıyla yüzey alanı aktivasyonunun artarak oluşan yüzey enerjisinde adsorplanan madde miktarını arttıran nedenlerden biridir

6.5. Termodinamik parametrelerin yorumlanması

Çizelge 6.12’de metal iyonlarının farklı adsorplayıcılar üzerinde hesaplanmış Langmuir izotermine ait b sabitleri mol başına dönüştürüldü. Denge sabiti (K) yerine adsorpsiyon ve desorpsiyon hız oranına karşılık gelen (denklem 4.5) Langmuir sabiti b (birimindeki miligramı mola çevirerek) kullanıldı. Serbest entalpi değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°), ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri aşağıdaki denklemlerde hesaplandı(3).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (6.5)$$

$$\ln b = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / R \cdot 1/T \quad (6.6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6.7)$$

Elde edilen termodinamik parametreler Çizelge 6.12’de görülmektedir. ΔG° değerlerinin negatif oluşu adsorpsiyon olayının kendiliğinden oluştuğunu, ΔH° değerlerinin pozitif oluşu ise adsorpsiyon sürecinin endotermikliğini gösterir. ΔS° nin pozitif olması adsorplayıcının adsorplanana karşı affinitesini gösterir. Adsorpsiyon işlemi sadece fizisorpsiyon olsaydı sistemin entalpi değişimi ekzotermik olurdu. Ancak gerçekte enerji:

1. Metal iyonlarının ve adsorbe edilen türlerin adsorplayıcının yüzeyindeki (oksijenlenmiş komplekslerin) dehidrasyonunda;
2. Adsorbe edilenlerin desorpsiyonunda;
3. Gözeneklerin ölçülerinin değişmesinde;
4. İçsel kütle difüzyon hızının artmasında kullanıldığı varsayıldığından ΔH° değeri pozitif çıkmaktadır. ΔS° ’in pozitif olması ise hem adsorplayıcının aktif merkezindeki hem de adsorplananı saran ve düzenli bir yapı teşkil eden çözücü moleküllerinin (negatif ΔS°).iyon adsorpsiyonu sonucu ana çözücüye salınmasına (pozitif ΔS°) bağlanabilir.Ya da sürecin endotermik ve kendiliğinden oluşumu, enerjinin entropiye baskın olmasını sağlıyor.

Çizelge 6.12. Cu (II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyonun termodinamik parametreleri

| Adsorplayıcı | T (K) | b(L mg ⁻¹) | b(L mol ⁻¹) | ΔG (kJ mol ⁻¹) | ΔH (kJ mol ⁻¹) | ΔS (j mol ⁻¹ k ⁻¹) |
|--------------|-------|------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|
| HF | 298 | 0.022 | 1384.237 | -17.920 | | |
| | 308 | 0.020 | 1270.000 | -18.301 | 12.3654 | 100.957 |
| | 318 | 0.030 | 1905.000 | -19.967 | | |
| MF | 298 | 0.033 | 2095.500 | -18.947 | | |
| | 308 | 0.035 | 2222.500 | -19.734 | 28.7822 | 159.305 |
| | 318 | 0.069 | 4381.500 | -22.169 | | |
| HB | 298 | 0.002 | 127.000 | -12.001 | | |
| | 308 | 0.004 | 254.000 | -14.179 | 10.0080 | 76.240 |
| | 318 | 0.006 | 381.000 | -15.711 | | |
| MB | 298 | 0.026 | 1651.000 | -18.357 | | |
| | 308 | 0.029 | 1841.500 | -19.252 | 4.3467 | 76.547 |
| | 318 | 0.039 | 2476.500 | -20.660 | | |

7. SONUÇ

Elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucu :

- 1) Adsorpsiyonun sıcaklıkla arttığı dolayısıyla sürecin endotermik olduğu
- 2) Adsorpsiyon kinetiğinin pseudo-ikinci mertebeye uyduğu
- 3) Reactive orange 122 modifikasyonunun adsorpsiyonun lehinde olduğu
- 4) Çözeltinin pH sınır artmasıyla adsorpsiyonun arttığı
- 5) Adsorpsiyonun ΔG° değerinin negatif olması nedeniyle kendiliğinden gerçekleşen, keza ΔH° değerinin pozitifliği adsorpsiyonun endotermikliğinin bir göstergesi olduğu
- 6) Aynı adsorplayıcıyla sulu çözeltiden hem boyarmadde hem de Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasının mümkün olabileceği
- 7) Kullanılan adsorplayıcıların ticari dolayısıyla daha maliyetli adsorplayıcılara alternatif olabileceği sonucuna varıldı.

8. KAYNAKLAR

1. Gündüz, T. , 1998. Çevre Sorunları, Gazi Kitapevi, Ankara
2. Shukla S.R. and Pai Roshan S., Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres, *Bioresource Technology* 96 (2005) 1430-1438
3. Shukla S.R. Pai Roshan S. , Shendarkar Amit D., Adsorption of , Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres, *Separation and Purification Technology* 47 (2006) 141 -147
4. Bulut Y. , Çeşitli bitkisel atıklar üzerinde ağır metal adsorpsiyon kinetiği ve dengesinin incelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır (2003) 19-30
5. Babel Sandhya and Kurniawan Tonni Agustiono, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials* B97 (2003) 219-243
6. Shukla S.R. and Pai Roshan S., Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust, *Separation and Purification Technology*-43 (2005) 1-8
7. Sciban Marina, Klasnja Mile, Skrbic Bilijana, Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, *Journal of Hazardous Materials* xxx-xxx
8. Yu Bin, Zhang Y. , Shukla Alka, Shukla Shyam S. , Dorris Kenneth L. , The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of copper, *Journal of Hazardous Materials* B80 (2000) 33-42
9. Gong Renmin, Sun Yingzhi, Chen Jian , Liu Huijun, Yang Chao, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull, *Dyes and Pigments* 67 (2005) 175-181
10. Palma Graciela, Frer Juanita, Baeza Jaime, Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions, *Water Research* 37 (2003) 4974-4980
11. Shukla S.R. and Pai Roshan S. , Comparison of Pb(II) uptake by coir and dye loaded coir fibres in a fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials* B125 (2005) 147-153
12. Bulut Y. and Baysal Z. , Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran, *Journal of Environmental Management* xx (xxxx) 1-7
13. Kocasoy, G. , 1991. Atık Su Arıtma Sistemleri, TMMOB, Kimya Mühendisler Odası İstanbul Şubesi, İstanbul
14. Çevre Notları, T.C. Çevre Bakanlığı, Mart 1998, Ankara
- 15 GAP Bölgesel Çevre Araştırması-Dicle Havzası Projesi-I. Aşama Nihai Raporu, Aralık 1993 Dicle Üniversitesi Diyarbakır

16. Allow, B. , j. , Ayres, D. , C. , Chemical Principles of Enviromental Pollution
17. Baysal Gülay., Doğal Selülozik Adsorplayıcılarla Boyarmadde Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır (2005) .
18. Aydın H., Bitkisel kökenli aktif karbonların endüstriyel kullanımına ilişkin standart test reaksiyonlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır (1990) 5-7
19. Berkem AR., Baykut S., Berkem ML., Fizikokimya Cilt II, İstanbul Üniversitesi, İletişim Fakültesi Basımevi Ve Film Merkezi, İstanbul(1994)
20. Ricordel S.,Taha S, Cisse I, Dorange G., Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon:Characterization,kinetic study and modeling.Sep.Purif.Technol., 24,(2001)389-401.
21. Al-Qoadah Z., Adsorption of dyes using shale oil ash, Water Res., 34(17), (2000)4295-4303.
22. Alkan M.,Demirbaş Ö.,Çelikçapa S.and Doğan M., Sorption onto sepiolite, Journal of Hazardous Materials, B116,(2004)135-145.
23. A.Mohammed, K.H.Akhtar, A.Shamim and A.Anees, Role of Sawdust In The Removal of Copper(II)From Industrial Wastes,What.Res.,S0043-1345(98)0067-0.
24. Jain A.K., Gupta V.K.Bhatnager A. And Suhas, Utilization of industrial waste products as adsorbants for the removal of dyes, Journal of Hazardous Materials,B101,(2003)31-42.

ÇİZELGE LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 1.1. Temizleme metodlarının bazı avantaj ve dezavantajları..... | 2 |
| Çizelge 1.2. Çözüldüden kirlilikleri uzaklaştırmak için kullanılan bazı adsorplayıcıların avantaj ve dezavantajları..... | 3 |
| Çizelge 1.3. Daha önce yapılan çalışmalar..... | 4 |
| Çizelge 2.1 İçme sularında inorganik bileşikler için önerilen limit değerler..... | 8 |
| Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan adsorplayıcıların fiziksel ve kimyasal özellikleri..... | 27 |
| Çizelge 6.1. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik verileri..... | 30 |
| Çizelge 6.2. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği pseudo birinci merteye verileri..... | 32 |
| Çizelge 6.3. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci merteye hız sabitleri..... | 34 |
| Çizelge 6.4. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik pseudo ikinci merteye verileri..... | 35 |
| Çizelge 6.5. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği psödo- ikinci merteye hız sabitleri..... | 37 |
| Çizelge 6.6. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik parçacık içi kütle difüzyon katsayısı verileri..... | 37 |
| Çizelge 6.7. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetiği parçacık içi kütle transfer katsayısı hesaplama verileri..... | 39 |
| Çizelge 6.8. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda HF ve MF üzerinde adsorpsiyon verileri..... | 41 |
| Çizelge 6.9. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda HB ve MB üzerinde adsorpsiyon verileri... | 42 |
| Çizelge 6.10 Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon izoterm sabitleri..... | 46 |
| Çizelge 6.11 Farklı pH değerlerinde farklı adsorplayıcılar üzerinde Cu (II) iyonlarını adsorpsiyon verileri..... | 48 |
| Çizelge 6.12. Cu (II)'nin farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyonun termodinamik parametreleri..... | 50 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 4.1. Adsorpsiyon izotermlerinin karakteristik tipleri..... | 17 |
| Şekil 4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi..... | 18 |
| Şekil 4.3. Freundlich adsorpsiyon izotermi'nin çizgisel hali..... | 18 |
| Şekil 4 .4. Langmuir adsorpsiyon izotermi | 20 |
| Şekil 4 .6. BET adsorpsiyon izotermi'nin çizgisel hali | 21 |
| Şekil 4.7. Sulu çözeltilerden adsorpsiyon İzotermine ilişkin Gilles sınıflandırılması..... | 23 |
| Şekil 6.1. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi..... | 31 |
| Şekil 6.2. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebeye çizimleri..... | 33 |
| Şekil.6.3. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon kinetik psödo-birinci mertebeye çizimleri..... | 36 |
| Şekil 6.4. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon parçacık içi kütle difüzyon katsayısı hesaplama çizimleri..... | 38 |
| Şekil 6.5 Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon izotermi..... | 43 |
| Şekil 6.6. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon izotermi'nin Langmuir tipi çizgisel halleri..... | 44 |
| Şekil 6.7. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde adsorpsiyon izotermi'nin Freundlich tipi çizgisel halleri..... | 45 |
| Şekil 6.8. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklarda farklı adsorplayıcılar üzerinde modifikasyon etkisi | 47 |
| Şekil 6.9' de Cu (II) iyonlarının farklı adsorplayıcılar üzerinde farklı pH değerlerine karşılık gelen adsorpsiyon çizimleri..... | 48 |

ÖZGEÇMİŞ

1980 Diyarbakır / Kulp doğumluyum. İlk ve orta öğrenimimi Diyarbakır'da tamamladım.1999-2003 yılları arasında Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimimi tamamladım. 2004 yılında Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Yrd. Doç. Dr. Haluk AYDIN'nın danışmanlığında "Boyarmaddeyle modifiye edilmiş selülozik adsorplayıcılarla sulu çözeltiden metal uzaklaştırılması" adlı yüksek lisans çalışmama başladım. 12.06.2005 tarihinden itibaren de Özel Gelişim Tıp Merkezi'nin laboratuvarında çalışmaktayım.