

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

112640

**SULU ORTAMDA PERLİT'İN YÜZEY YÜKÜNÜN
VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Mehmet DOĞAN

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahir ALKAN

Sınav Tarihi : 20/04/2001

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mahir ALKAN (Danışman)

Prof. Dr. Ahmet Gürses

Prof. Dr. Salih YILDIZ

Doç Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER

Balıkesir, Nisan-2001

ÖZ

SULU ORTAMDA PERLİT'İN YÜZEY YÜKÜNÜN VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet DOĞAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2001

Bu çalışmada genleşmemiş (orjinal) ve genleşmiş perlit örneklerinin yüzey özellikleri ve adsorbent olarak kullanılabilirliğinin ortaya konması amacıyla adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

KNO_3 ve $NaCl$ çözeltilerindeki genleşmemiş ve genleşmiş perlit örneklerinin $pH=3-10$ aralığında sıfır yük noktasına sahip olmadıkları ve negatif yüzey yüküne sahip oldukları bulunmuştur. James, Davis ve Lackie tarafından geliştirilen çift-ekstrapolasyon metodu ile basit ve kompleks iyonlaşma reaksiyonlarına ait gerçek denge sabitleri hesaplanmıştır. Genleşmemiş perlit için KNO_3 çözeltilisinde elde edilen değerler $pK_{a_2}^{int} = 2.5$ ve $p^*K_{K^+}^{int} = 2.3$; $NaCl$ çözeltilisinde elde edilen değerler $pK_{a_2}^{int} = 3.0$ ve $p^*K_{Na^+}^{int} = 2.4$ 'dir. Genleşmiş perlit için KNO_3 çözeltilisinde elde edilen değerler $pK_{a_2}^{int} = 2.6$ ve $p^*K_{K^+}^{int} = 2.4$; $NaCl$ çözeltilisinde elde edilen değerler $pK_{a_2}^{int} = 2.7$ ve $p^*K_{Na^+}^{int} = 2.4$ 'dir.

H_2SO_4 ile aktive edilmiş genleşmemiş ve genleşmiş perlit örnekleri üzerine sulu çözeltilerden metil violet ve $Cu(II)$ 'nin adsorpsiyonu incelenmiştir. Metil

violetin adsorpsiyon kapasitesine genişmenin, asit aktivasyonunun, pH'nın ve sıcaklığın etkileri; Cu(II)'nin adsorpsiyon kapasitesine ise genişmenin, asit aktivasyonunun, pH'nın, iyon şiddetinin ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Her iki adsorbata karşı genişmeyle ve artan asit aktivasyonu ile perlit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesi azalırken, pH ile perlit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bulunmuştur. Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonu artan sıcaklıkla artarken Cu(II)'nin adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir. Deneysel verilerin, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum içinde olduğu saptanmış ve izoterm parametreleri (Q_m ve K) belirlenmiştir. Boyutsuz ayırma faktörü (R), perlitin sulu çözeltilerden metil violet ve Cu(II)'nin giderimi için kullanılabileceğini, fakat genişmemiş perlitin daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca elde edilen izoterm verilerinden batch adsorpsiyon sisteminin tasarımı yapılmış, çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden termodinamik veriler hesaplanmış ve Cu (II) iyonu için farklı pH'lardaki adsorpsiyon verilerinden proton stokiyometrisi belirlenmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Perlit; yüzey yükü; yüzey titrasyonu; gerçek denge sabitleri; adsorpsiyon izotermi; metil violet; bakır; metal iyonu; proton stokiyometrisi; boyar madde.

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF SURFACE CHARGE AND ADSORPTION PROPERTIES OF PERLITE IN WATER MEDIA

Mehmet DOĞAN

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Ph. D. Thesis / Supervisor: Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2001

In this study, the surface properties of unexpanded and expanded perlite samples have been investigated and then the adsorption properties to use as a adsorbent.

It has been confirmed that the unexpanded and expanded perlite samples in KNO_3 and NaCl solutions have no the point of zero charge and was negatively charged in the pH range of 3-10. The double extrapolation method developed by James, Davis and Leckie have been used for determining the intrinsic equilibrium constants for simple ionization and complex ionization reactions. The values obtained are $pK_{a_2}^{\text{int}} = 2.5$ and $p^*K_{K^+}^{\text{int}} = 2.3$ in KNO_3 solutions and $pK_{a_2}^{\text{int}} = 3.0$ and $p^*K_{Na^+}^{\text{int}} = 2.4$ in NaCl solutions for unexpanded perlite, and $pK_{a_2}^{\text{int}} = 2.6$ and $p^*K_{K^+}^{\text{int}} = 2.4$ in KNO_3 solutions and $pK_{a_2}^{\text{int}} = 2.7$ and $p^*K_{Na^+}^{\text{int}} = 2.4$ in NaCl solutions for expanded perlite.

Adsorption of methyl violet and Cu(II) from aqueous solutions onto unexpanded and expanded perlite samples activated by H_2SO_4 solutions has been investigated. The effects of thermal treatment, acid activation, pH and adsorption temperature on the adsorption capacity of methyl violet, and thermal treatment, acid

activation, pH, ionic strength and adsorption temperature on the adsorption capacity of Cu(II) have been evaluated. It has been found that the adsorption capacity of unexpanded perlite is greater than that of expanded perlite for both of the adsorbate. The adsorbed amount of methyl violet and Cu(II) slightly decreased with increasing concentration of H₂SO₄ used for the acid activation. The adsorbed amounts of methyl violet and Cu(II) increase with increasing pH. While the adsorbed amount of methyl violet has increased with increase in temperature, it has decreased with increase in temperature. The adsorbed amount of Cu²⁺ ion has slightly decrease with increase in ionic strength for both of perlite samples. The experimental data has been correlated reasonably well by the Langmuir adsorption isotherm and the isotherm parameters (Q_m and K) have been calculated. Dimensionless separation factor (R) has showed that perlite can be used for removal of methyl violet and Cu(II) from aqueous solutions, but unexpanded perlite is more effective. Furthermore, the results obtained have been applied to a batch design for the removal of methyl violet and Cu²⁺ ion from aqueous media by using perlite samples, thermodynamic parameters from adsorption data at different temperatures and proton stoichiometry from the amount of Cu (II) adsorbed at different pH have been calculated

KEY WORDS: Perlite; surface charge; surface titrations; intrinsic equilibrium constants; adsorption isotherms; methyl violet; copper; metal ion; proton stoichiometry; dye.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER	i
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	v
SEMBOL LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖNSÖZ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1 Perlit	1
1.1.1 Perlitin Kullanım Alanları	1
1.1.2 Perlitin Teknik Özellikleri	3
1.1.2.1 Gözeneklilik	3
1.1.2.2 Hafiflik	3
1.1.2.3 Isı ve Ses Yalıtıcılık	3
1.1.2.4 Kimyasal İnertlik	3
1.1.2.5 Yanmazlık	4
1.2 Katı-Sıvı Ara Yüzeyinde Yüzey İyonlaşması ve Kompleksleşmesi	4
1.2.1 Elektriksel Çift Tabaka	4
1.2.2 Potansiyel Tayin Eden İyonlar	10
1.2.3 Sıfır Yük Noktası	10
1.2.4 Zeta Potansiyeli	11
1.2.5 Yüzey İyonlaşma Dengesi	12
1.2.6 Gerçek İyonlaşma ve Kompleksleşme Sabitlerinin Tayini	18

1.2.7 Yüzey Titrasyonu ile İlgili Çalışmalar	22
1.3 Adsorpsiyon	25
1.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon	25
1.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon	25
1.4 Adsorpsiyon İzotermi	26
1.4.1 Freundlich İzotermi	26
1.4.2 Langmuir İzotermi	27
1.5 Boyar Madde Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar	29
1.6 Metal Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar	30
1.7 Çalışmanın Amacı	32
2. MATERYAL VE YÖNTEM	34
2.1. Perlit Örneklerinin Temini	34
2.2 Perlit Örneklerinin Arındırılması	34
2.3 Asit Aktivasyonu	34
2.4 Potansiyometrik Titrasyon	38
2.5 Yüzey Nokta Yoğunluğu	40
2.6 Metil Violet Adsorpsiyonu	40
2.7 Bakır (II) Adsorpsiyonu	41
2.8 Kullanılan Kimyasal Maddeler	41
3. BULGULAR	42
3.1 Perlit-Su Ara Yüzeyinde Yüzey İyonlaşması ve Kompleksleşmesi	42
3.1.1 Perlit Örneklerinin Yüzey Yüküne Elektrolitlerin Etkisi	42
3.1.2 Perlit Örneklerinin Yüzey Yüküne Kullanılan Bazın Etkisi	50
3.2 Metil Violet'in Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu	56
3.2.1 Genleşmenin Etkisi	56
3.2.2 Asit Aktivasyonunun Etkisi	58
3.2.3 pH'nın Etkisi	63
3.2.4 Sıcaklığın Etkisi	68
3.3 Cu(II)'nin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu	73
3.3.1 Genleşmenin Etkisi	73
3.3.2 Asit Aktivasyonunun Etkisi	75

3.3.3 pH'nın Etkisi	81
3.3.4 İyon Şiddetinin Etkisi	87
3.3.5 Sıcaklığın Etkisi	95
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	105
4.1.1 Perlit-Su Ara Yüzeyinde Yüzey İyonlaşması ve Kompleksleşmesi	105
4.2 Metil Violet'in Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu	121
4.2.1 Genleşmenin Etkisi	121
4.2.2 Asit Aktivasyonunun Etkisi	121
4.2.3 pH'nın Etkisi	122
4.2.4 Sıcaklığın Etkisi	122
4.3 Cu(II)'nin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu	123
4.3.1 Genleşmenin Etkisi	123
4.3.2 Asit Aktivasyonunun Etkisi	123
4.3.3 pH'nın Etkisi	123
4.3.4 İyon Şiddetinin Etkisi	124
4.3.5 Sıcaklığın Etkisi	124
4.4 İzoterm Analizleri	125
4.4.1 Metil Violet'in Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu İçin İzoterm Analizi	125
4.4.2 Cu(II)'nin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu İçin İzoterm Analizi	133
4.5 Adsorpsiyon Isısı	142
4.5.1 Metil Violet'in Adsorpsiyon Isısı	142
4.5.2 Cu(II)'nin Adsorpsiyon Isısı	143
4.6 İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı	143
4.6.1 Metil Violet'in Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı	145
4.6.2 Cu(II)'nin Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı	145
4.7 Proton Stokiyometrisi	148
4.8 Sonuçlar	153
4.8.1 Yüzey Titrasyonu Sonuçları	153
4.8.2 Metil Violet Adsorpsiyonunun Sonuçları	153
4.8.3 Cu(II) Adsorpsiyonunun Sonuçları	154
5. KAYNAKÇA	156

SEMBOL LİSTESİ

Simge	Adı	Birimi
pH_{pzc}	Sıfır yük noktası	---
pH_{iep}	İzoelektrik nokta	---
Ψ_0	Yüzey potansiyeli	mV
Ψ_β	Dengeleyici iyonlar düzlemindeki ortalama potansiyel	mV
Ψ_d	Difüz tabaka potansiyel	mV
σ_0	Oksidin yüzey yükü	C/m ²
σ_β	Dengeleyici iyonlar düzlemindeki yük	C/m ²
σ_d	Difüz tabaka yükü	C/m ²
ζ	Zeta potansiyeli	mV
F	Faraday sabiti	C/mol
Γ_{H^+}	Süspansiyon yüzeyindeki H ⁺ 'nin konsantrasyonu	mol.m ⁻²
Γ_{OH^-}	Süspansiyon yüzeyindeki OH ⁻ 'nin konsantrasyonu	mol.m ⁻²
C_A	Süspansiyona ilave edilen asidin konsantrasyonu	M
C_B	Süspansiyona ilave edilen bazın konsantrasyonu	M
A	Adsorbentin yüzey alanı	m ² /g
d	Tanecik yüzeyinden uzaklık	m
k	Boltzmann sabiti	J/K
T	Mutlak sıcaklık	K
B	Yüzey yükünü mol/L'den C/m ² 'ye dönüştürmek için bir faktör	---
z	Elektrolitin değeri	---
N_s	Yüzey nokta yoğunluğu	C/m ²

e	Elektronun yükü	C
α_-	Negatif bir yüzey için yüklü noktaların kesri	---
α_+	Pozitif bir yüzey için yüklü noktaların kesri	---
Q_{a2}	Görünür asitlik sabiti	---
pK_{a2}^{int}	Basit iyonlaşma denge sabiti	---
$p^*K_{K^+}^{int}$	KNO ₃ için kompleks iyonlaşma denge sabiti	---
$p^*K_{Na^+}^{int}$	NaCl için kompleks iyonlaşma denge sabiti	---
n	Freundlich sabiti	---
K_F	Freundlich sabiti	mol/g
C_0	Adsorbat çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu	M
C_e	Adsorbatın denge konsantrasyonu	M
Q_e	Adsorbentın gramı başına adsorplanan adsorbatın mol sayısı	mol/g
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti	---
k_d	Desorpsiyon hız sabiti	---
θ	Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	---
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g/mol
Q_m	Adsorbentın tek tabaka kapasitesi	mol/g
R	Boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi	---
R_g	Gaz sabiti	J/mol K
ΔH	Adsorpsiyon ısısı	kJ/mol
V	Sulu çözeltinin hacmi	L
W	Adsorbentın kütlesi	g
Q_0	Adsorbentın gramı başına başlangıçtaki adsorbatın konsantrasyonu	mol/g
C_A^s	Süspansiyona eklenen asitin konsantrasyonu	M
C_A^k	Kör örneğe eklenen asidin konsantrasyonu	M
C_B^s	Süspansiyona eklenen bazın konsantrasyonu	M
C_B^k	Kör örneğe eklenen bazın konsantrasyonu	M
KDK	Katyon değişim kapasitesi	meg/100g

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Sulu çözeltideki bir mineral üzerinde elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma	5
Şekil 1.2	Elektriksel çift tabaka ve özellikleri	6
Şekil 1.3	Stern'e göre elektriksel çift tabaka modeli: a) Pozitif bir oksit yüzeyi ve b) negatif bir oksit yüzeyi	7
Şekil 1.4	Difüz tabakadaki iyon yoğunluğunun değişimi: a) Seyreltik yada tek değerli elektrolit çözeltisi, b) derişik yada çok değerli elektrolit çözeltisi	9
Şekil 1.5	Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi	12
Şekil 1.6	İdealleştirilmiş bir düzlem yüzeyinde yük dağılımının ve yüzeyden uzaklıkla potansiyel azalışının şematik gösterimi	14
Şekil 2.1	Asit aktivasyon düzeneği	36
Şekil 2.2	Potansiyometrik titrasyon deneylerinin yapıldığı düzenek	39
Şekil 3.1	NaCl elektroliti için perlit örneklerinin yüzey yükünün pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	45
Şekil 3.2	KNO ₃ elektroliti için perlit örneklerinin yüzey yükünün pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	49
Şekil 3.3	NaOH ve KOH ile perlitin NaCl'li ortamdaki yüzey yükünün pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	52

Şekil 3.4	NaOH ve KOH ile perlitin KNO ₃ 'lü ortamdaki yüzey yükünün pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	55
Şekil 3.5	Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun genleşme ile değişimi	56
Şekil 3.6	Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	62
Şekil 3.7	Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	67
Şekil 3.8	Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	72
Şekil 3.9	Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun genleşmeyle değişimi	73
Şekil 3.10	Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	80
Şekil 3.11	Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	86
Şekil 3.12	Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	94
Şekil 3.13	Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	104
Şekil 4.1	Elektrolit çözeltisinin konsantrasyonu (NaCl) ve yüzey yükünün bir fonksiyonu olarak yüzey iyonlaşması aktiflik kesrinin ($pQ_{a_2}^{int}$) değişimi. $\sigma_0=(C)^{1/2}$ olduğu durumda $pK_{a_2}^{int}$ elde edilir: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	112
Şekil 4.2	Elektrolit çözeltisinin konsantrasyonu (KNO ₃) ve yüzey yükünün bir fonksiyonu olarak yüzey iyonlaşması aktiflik	116

kesrinin ($pQ_{a_2}^{int}$) değişimi. $\sigma_0=(C)^{1/2}$ olduğu durumda $pK_{a_2}^{int}$ elde edilir: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

- şekil 4.3 Elektrolit konsantrasyonunun logaritması (NaCl) ve yzey 118
yknun bir fonksiyonu olarak yzey iyonlaşması aktiflik
kesrinin ($pQ_{a_2}^{int}$) değişimi. $\sigma_0= \log C= 0$ olduğunda yzey
kompleksleşmesi asitlik sabiti ($p^*K_{Na^+}^{int}$) elde edilir: a)
Genleşmemiş, b) Genleşmiş
- şekil 4.4 Elektrolit konsantrasyonunun logaritması (KNO₃) ve yzey 119
yknun bir fonksiyonu olarak yzey iyonlaşması aktiflik
kesrinin ($pQ_{a_2}^{int}$) değişimi. $\sigma_0 = \log C = 0$ olduğunda yzey
kompleksleşmesi asitlik sabiti ($p^*K_K^{int}$) elde edilir: a)
Genleşmemiş, b) Genleşmiş
- şekil 4.5 şekil 3.5'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermleri 126
- şekil 4.6 şekil 3.6'daki verilere ait Langmuir adsorpsiyon 127
izotermleri: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş
- şekil 4.7 şekil 3.7'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon 128
izotermleri: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş
- şekil 4.8 şekil 3.8'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon 129
izotermleri: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş
- şekil 4.9 şekil 3.9'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermleri 133
- şekil 4.10 şekil 3.10'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon 134
izotermleri: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş
- şekil 4.11 şekil 3.11'yn verileri iyn Langmuir adsorpsiyon 135
izotermleri: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş
- şekil 4.12 şekil 3.12'nin verileri iyn Langmuir adsorpsiyon 136
izotermleri: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

Şekil 4.13	Şekil 3.13'ün verileri için Langmuir adsorpsiyon izotermi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	137
Şekil 4.14	Perlit yüzeyine metil violetin adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi	142
Şekil 4.15	Perlit yüzeyine Cu^{2+} adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi	143
Şekil 4.16	Kesikli Çalışan Reaktörün Dizaynı	144
Şekil 4.17	Metil violetin farklı giderim yüzdeleri için çözelti hacminin (V), adsorbent kütlesine (W) karşı eğrileri: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	146
Şekil 4.18	$Cu(II)$ 'nin farklı giderim yüzdeleri için çözelti hacminin (V), adsorbent kütlesine (W) karşı eğrileri: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	147
Şekil 4.19	Proton stokiyometrisi için Kurbatov eğrisi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş	152

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Çizelge 1.1	Dünya perlit rezervi	1
Çizelge 2.1	Perlitin kimyasal bileşimi	35
Çizelge 2.2	Perlitin bazı fiziksel özellikleri	36
Çizelge 2.3	Çalışmada kullanılan perlit örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri	37
Çizelge 3.1	Genleşmemiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler	42
Çizelge 3.2	Genleşmiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler	43
Çizelge 3.3	Genleşmemiş perlitin KNO ₃ 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler	46
Çizelge 3.4	Genleşmiş perlitin KNO ₃ 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler	47
Çizelge 3.5	NaOH ve KOH ile genleşmemiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler	50
Çizelge 3.6	NaOH ve KOH ile genleşmiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler	51
Çizelge 3.7	NaOH ve KOH ile genleşmemiş perlitin KNO ₃ 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler	53

Çizelge 3.8	NaOH ve KOH ile genişmiş perlitin KNO_3 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler	54
Çizelge 3.9	Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun genişme ile değişimine ait veriler	57
Çizelge 3.10	Metil violetin genişmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait veriler	58
Çizelge 3.11	Metil violetin genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait veriler	60
Çizelge 3.12	Metil violetin genişmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler	63
Çizelge 3.13	Metil violetin genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler	65
Çizelge 3.14	Metil violetin genişmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler	68
Çizelge 3.15	Metil violetin genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler	70
Çizelge 3.16	Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun genişmeyle değişimine ait veriler	74
Çizelge 3.17	Cu(II)'nin genişmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait veriler	76
Çizelge 3.18	Cu(II)'nin genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait veriler	78
Çizelge 3.19	Cu(II)'nin genişmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler	82
Çizelge 3.20	Cu(II)'nin genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler	84

Çizelge 3.21	Cu(II)'nin genleşmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait veriler	88
Çizelge 3.22	Cu(II)'nin genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait veriler	91
Çizelge 3.23	Cu(II)'nin genleşmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler	96
Çizelge 3.24	Cu(II)'nin genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler	100
Çizelge 4.1	Genleşmemiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonundan hesaplanmış yüzey nokta yoğunluğu, asitlik kesri ve fraksiyonel iyonlaşma değerleri	109
Çizelge 4.2	Genleşmiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonundan hesaplanmış yüzey nokta yoğunluğu, asitlik kesri ve fraksiyonel iyonlaşma değerleri	110
Çizelge 4.3	Genleşmemiş perlitin KNO ₃ 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonundan hesaplanmış yüzey nokta yoğunluğu, asitlik kesri ve fraksiyonel iyonlaşma değerleri	113
Çizelge 4.4	Genleşmiş perlitin KNO ₃ 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonundan hesaplanmış yüzey nokta yoğunluğu, asitlik kesri ve fraksiyonel iyonlaşma değerleri	114
Çizelge 4.5	Perlit örnekleri ve diğer oksitler için gerçek denge sabitleri	117
Çizelge 4.6	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş perlit örneklerinin izoterm sabitleri	130
Çizelge 4.7	Farklı çözelti pH'ları için perlit örneklerinin izoterm sabitleri	131

Çizelge 4.8	Farklı sıcaklıklar için perlit örneklerinin izoterm sabitleri	132
Çizelge 4.9	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş perlit örneklerinin izoterm sabitleri	138
Çizelge 4.10	Farklı çözelti pH'ları için perlit örneklerinin izoterm sabitleri	139
Çizelge 4.11	Farklı iyon şiddetli çözeltiler için perlit örneklerinin izoterm sabitleri	140
Çizelge 4.12	Farklı sıcaklıklar için perlit örneklerinin izoterm sabitleri	141
Çizelge 4.13	Metil violet içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları	145
Çizelge 4.14	Cu(II) içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları	145
Çizelge 4.15	Farklı adsorbentler üzerinde adsorplanmış her metal iyonu için salıverilen protonlar	150

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca büyük yardımlarını gördüğüm, gerek insan olarak gerekse bilim adamı olarak kendime örnek edindiğim çok kıymetli danışmanım Prof. Dr. Mahir ALKAN'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi öncelikle belirtmek isterim.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Doç. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA, Yrd. Doç. Dr. Taner TANRISEVER, Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN, Doç. Dr. Yaşar Kemal YILDIZ, Doç. Dr. Ümit ÇAKIR, Doç. Dr. Oktay ARSLAN ve Yrd. Doç. Dr. Hilmi NAMLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Sağladığı maddi destekten dolayı Üniversitemiz Araştırma Fonu'na (Proje No: 99/6) ve doktora süresi boyunca verdiği burstan dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca tezimin her aşamasında destek olan eşim Serap DOĞAN'a ve bu günlere gelmemde her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen babam Behçet DOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi belirtmek isterim.

Balıkesir, 2001

Mehmet DOĞAN

1. GİRİŞ

1.1 Perlit

Yirminci yüzyılın başlarında araştırmacılar perlit içeren bazı kayaların hızlı bir şekilde ısıtıldığında genleştiğini buldular. İnci parlaklığında amorf yapılı camsı volkanik bir kayaç olan perlit yumuşama sıcaklığı aralığı olan 760-1090 °C'ye ısıtıldığında orijinal hacminin yaklaşık 20 katı kadar genleşir[1,2]. Bu genleşme ham perlit kayasının yapısındaki % 2-5 oranındaki hapsedilmiş suyun varlığından dolaydır. Genleşme sonucunda sıcak yumuşamış camsı parçacıklar şeklinde sayısız ufak tanecikler oluşur. Genleşmiş perlitin şaşırtıcı hafifliğe ve diğer olağanüstü özelliklere sahip olmasının nedeni bu ufak camsı taneciklerdir[3].

Perlit yataklarının bulunduğu ülkeler makro düzeyde genç volkanik faaliyetlerin yer aldığı bölgeler olmaktadır. Dünya perlit rezervleri izelge 1.1'de görölmektedir[4,5]. 1946'da İkinci Dünya Savaşı'ndan hemen sonra perlit üretimine başlanmış[6,7] ve o zamandan beri perlit üretimi sürekli olarak artmıştır. 1994'te Dünya üretiminin 1.7 milyon tona ulaştığı sanılmaktadır. En önemli perlit üretici ülkeler Türkiye, Yunanistan ve ABD'dir. Dünya perlit rezervinin yaklaşık olarak 700 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye, Dünya perlit rezervinin yaklaşık % 70'ine sahiptir [4,5].

1.1.1 Perlitin Kullanım Alanları

Ham perlitin uygulama alanı çok az ve sınırlı olmasına rağmen genleşmiş perlitin uygulama alanı çok ve çeşitlidir ve esas olarak perlitin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Genleşmiş perlit ısıya dayanıklı mükemmel bir ısı ve ses izolatörü ve çok hafif bir malzemedir. Düşük termal iletkenliği, yüksek ses absorpsiyonu, düşük bulk yoğunluğu ve ateşe dayanıklılığından dolayı perlit karışımlı sıvalar geleneksel sıvalar üzerinde birçok avantajlara sahiptir. Üretilen

perlitin yarısından fazlası yapı endüstrisinde, özellikle yalıtım döşemeleri, sıvaları ve betonlarında, agregat olarak kullanılmaktadır. Kriyojenik uygulamalarda (çok düşük sıcaklıklarda) sıvılaştırılmış gaz için kullanılacak kapları izole etmede, perlit kullanılmaktadır. Genleşmiş perlit köklendirme ortamı ve toprak şartlandırıcısı olarak, ayrıca bitki öldürücü ilaç, böcek öldürücü ve kimyasal gübreler için bir taşıyıcı olarak da kullanılmaktadır. Tam olarak boyutlandırılmış perlit gıda endüstrisinde su ve diğer sıvılar için süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Perlit genellikle % 70'den fazla silika içerdiğinden, adsorpsiyon özelliği gösterir; kimyasal açıdan bir çok ortamda inert olduğu için bir çok proste mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Genleşmiş perlit

Çizelge 1.1 Dünya perlit rezervi[8]

ÜLKE	Rezerv (x10 ⁶ ton)	Diğer(x10 ⁶ ton)	Toplam (x10 ⁶ ton)
Kuzey Amerika			
A.B.D.	200	500	700
Meksika	5	5	10
Toplam	205	505	710
Avrupa			
Türkiye	1000	3000	4000
Yunanistan	100	100	200
Macaristan	5	5	10
İtalya	5	5	10
Sovyetler Birliği	500	1000	1500
Diğer	15	55	70
Toplam	1625	4165	5790
Asya, Afrika, Okyanusya			
Japonya	10	25	35
Yeni Zelanda	10	15	25
Diğer	10	30	40
Toplam	30	70	100
Dünya toplam	1860	4740	6600

boyada, parlatıcı boyada, cilalamada, plastiklerde, reçinelerde ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır[8].

1.1.2 Perlitin Teknik Özellikleri

Bazı uygulama alanlarında, perlitin yalnız bir özelliği önem kazanmakla beraber uygulama alanlarının çoğunda birden fazla özelliğinin etkili olduğu bilinmektedir. Genleştirilmiş perlit, çeşitli uygulama alanlarında istenen şu özelliklere sahiptir[9].

1.1.2.1 Gözeneklilik

Gözeneklilik, perlite emicilik ve yüzeyde adsorpsiyon özelliği verir. Bu özellik perlit taneciklerindeki boşluk hacminin toplam tanecik hacmine oranının ortalaması olarak tanımlanır.

1.1.2.2 Hafiflik

Hafiflik gözenekliliğin bir sonucu olarak ortaya çıkmakta ve özellikle prefabrik yapı malzemesi ve dolgu malzemelerinde önem taşımaktadır.

1.1.2.3 Isı ve Ses Yalıtıcılık

Isı ve ses yalıtıcılık özelliği, hafiflik gibi gözenekli yapının sonucu olarak belirir ve kendi başına perlit kullanımını özendiren en önemli faktördür.

1.1.2.4 Kimyasal İnertlik

Perlit kararlı kimyasal yapısı ile, kimyasal reaksiyonlara girmeyen ve suda çözünmeyen bir maddedir. Bu özelliğinden dolayı perlit çeşitli kimyasal maddelerle birlikte, onları etkilemeden kullanılabilen, ayrıca fiziksel özellikleriyle de katkıda bulunmaktadır.

1.1.2.5 Yanmazlık

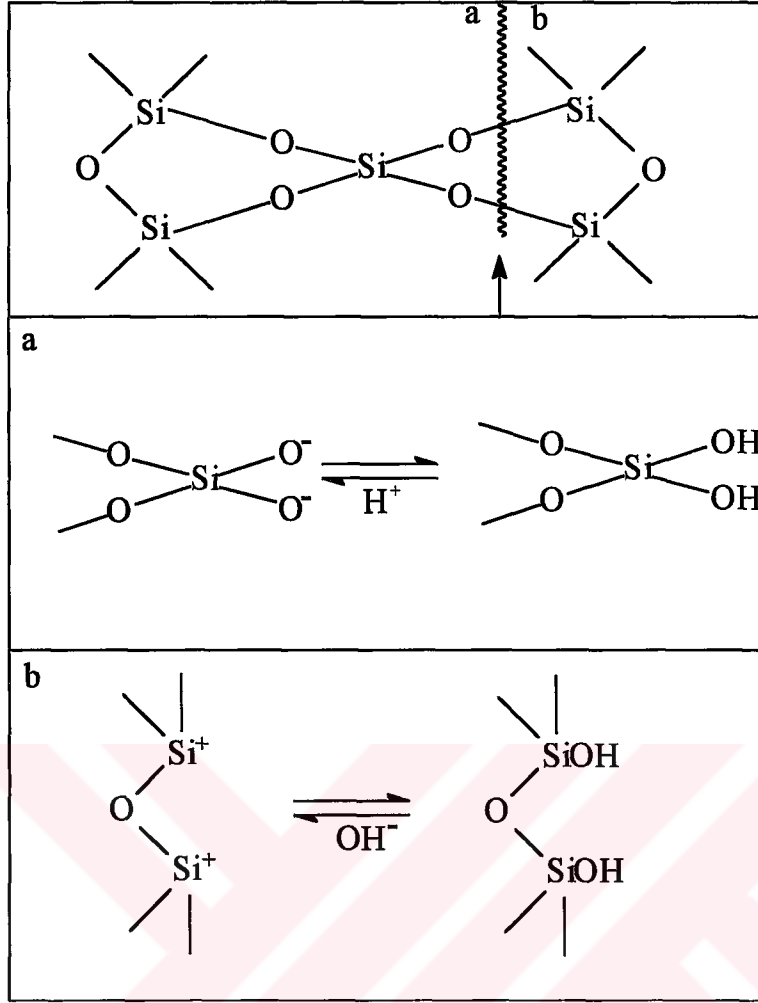
Anorganik bir yapıya sahip olan perlit, özellikle hafiflik ve yalıtıcılıkta kendisine rekabet edebilecek organik kökenli yapay malzemelere oranla yanmazlık üstünlüğüne sahiptir. Yanmazlık özelliği yanında, yüksek sıcaklıklara uzun süre bozulmadan dayanabilme ve ısı yalıtıcılık özellikleri bulunduğundan, yangında zarar görmesi istenmeyen önemli yapı elemanlarının korunmasında kullanılır.

1.2 Katı-Sıvı Ara Yüzeyinde Yüzey İyonlaşması ve Kompleksleşmesi

1.2.1 Elektriksel Çift Tabaka

Yüzey asitliği, hidroksil içeren katıların önemli bir özelliği olup, adsorpsiyon ve koagülasyon gibi yüzey reaksiyonları ile yakından ilgilidir[10]. Oksitleri içeren prosesleri daha iyi anlamak için oksit yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek gereklidir[11,12]. Oksit/çözelti ara yüzeyindeki çift tabaka, potansiyel belirleyici iyonların (yani $[H^+]$ ve $[OH^-]$) denge dağılımlarının incelenmesi ile araştırılabilir. Böylece çift tabakanın yapısı, yük yoğunlukları, sıfır yük noktası (pH_{pzc}), çift tabakanın diferansiyel kapasitesi ve ara yüzey gerilimi gibi bilgiler çift tabaka özelliklerine dayanarak elde edilebilir[13].

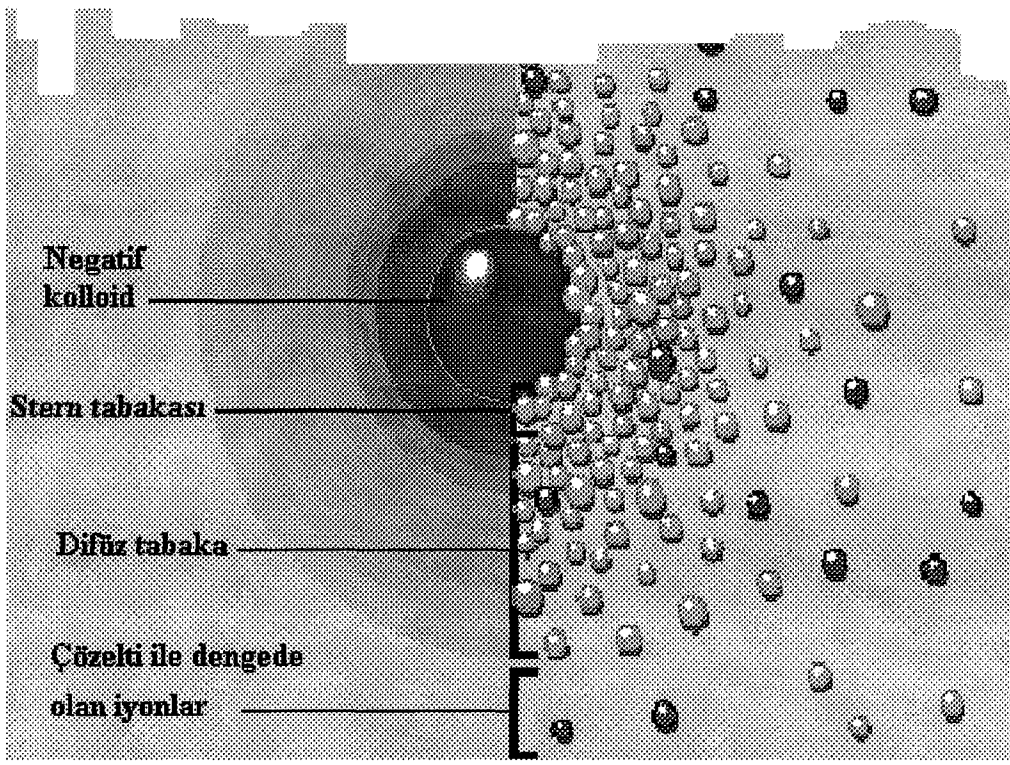
Elektriksel çift tabaka modeli, yüklü bir kolloidin çevresindeki iyonik atmosferi anlamak ve elektriksel itme kuvvetlerinin nasıl meydana geldiğini açıklamak için kullanılır[14]. Katı madde kırılıp suya konulduğu zaman, su içinde başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren H^+ ve OH^- iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır ve bunu çevreleyen su, çeşitli iyonları içeren bir çözelti durumunu alır (Şekil 1.1). Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilirler. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artarken, bazılarının ki ise azalır[11].



Şekil 1.1 Sulu çözeltideki bir mineral üzerinde elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma

Su veya bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyel tayin eden iyonlar dolayısı ile meydana gelmektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara *dengeleyici iyonlar (counter ions)* adı verilir[11] (Şekil 1.2).

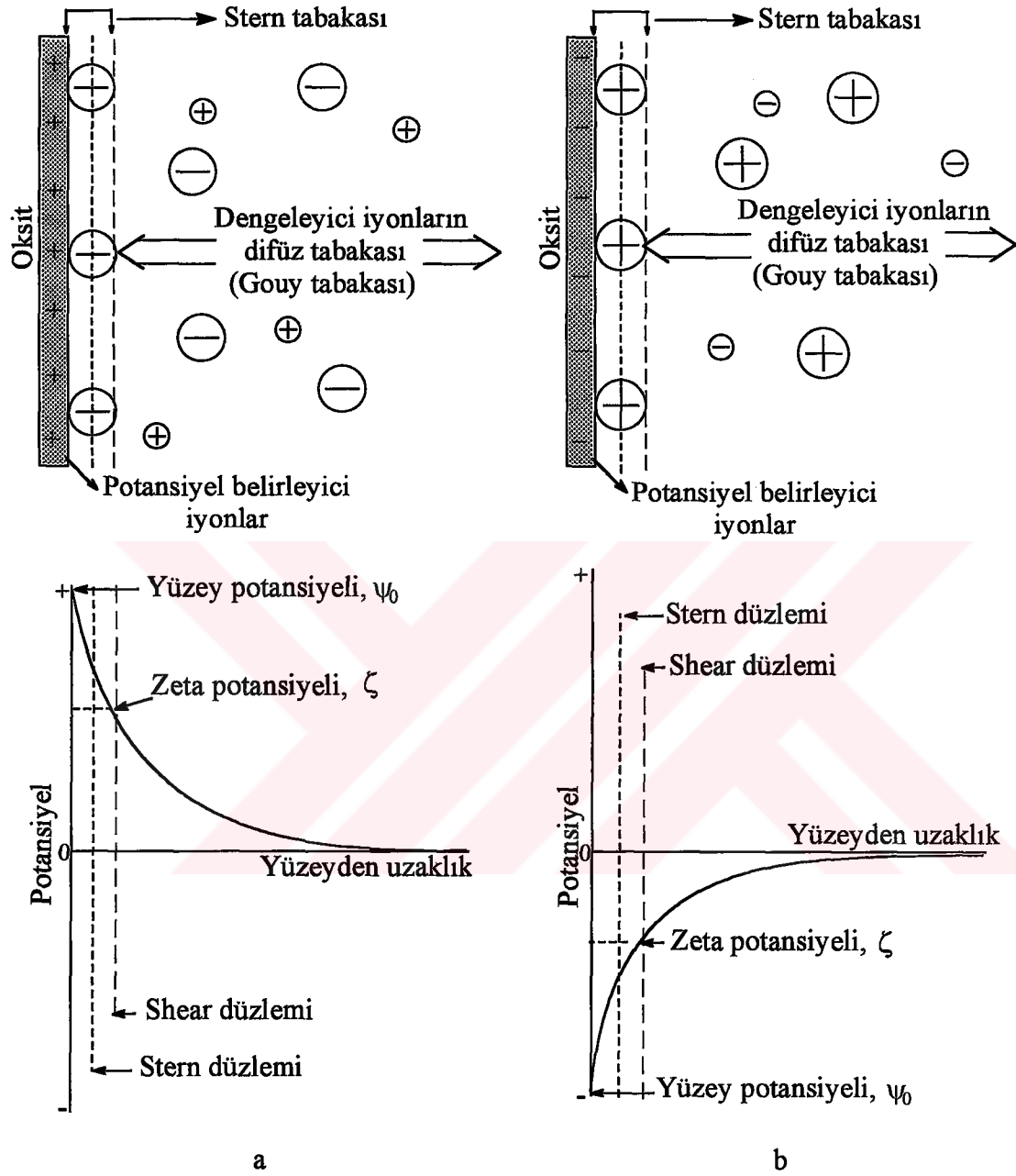
Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Dengeleyici iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzeyi potansiyeli (ψ_0) yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü (σ_0) difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü (σ_d) ile dengelenmiş



Şekil 1.2 Elektriksel çift tabaka ve özellikleri

Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidrasyon kütesinin müsaade edeceği kadar yaklaşabilir. Yüzeye komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem *Stern düzlemi* olarak tanımlanır. Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar, yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar. Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olup buna yaygın olarak *Gouy tabakası* denilmekle beraber *Difüz*, *Gouy-Chapman* veya *Shear tabakası* da denilmektedir. Gouy tabakasında potansiyel azalışı doğrusal değildir. Daha uzun mesafede azalarak

sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir[11,15] (Şekil 1.3).



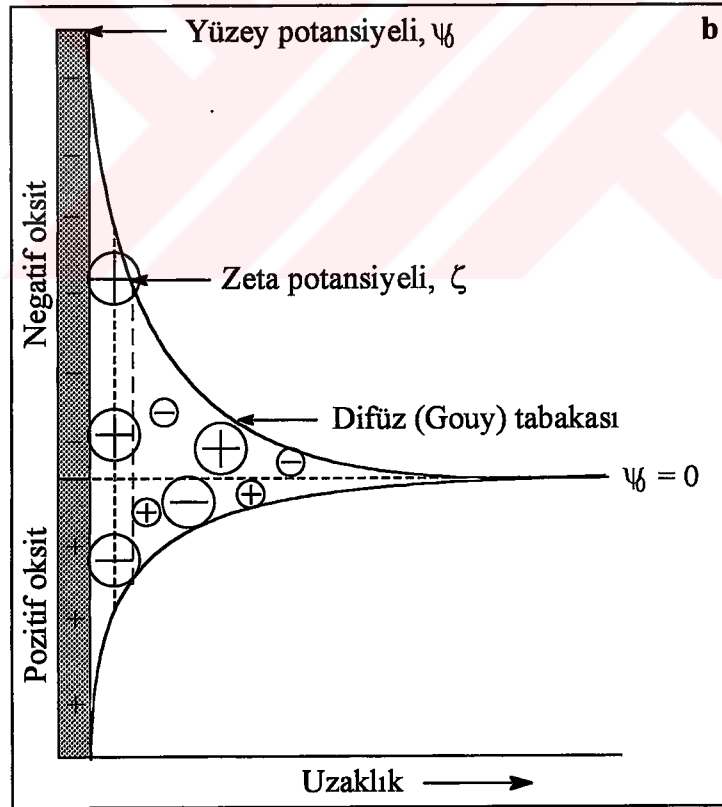
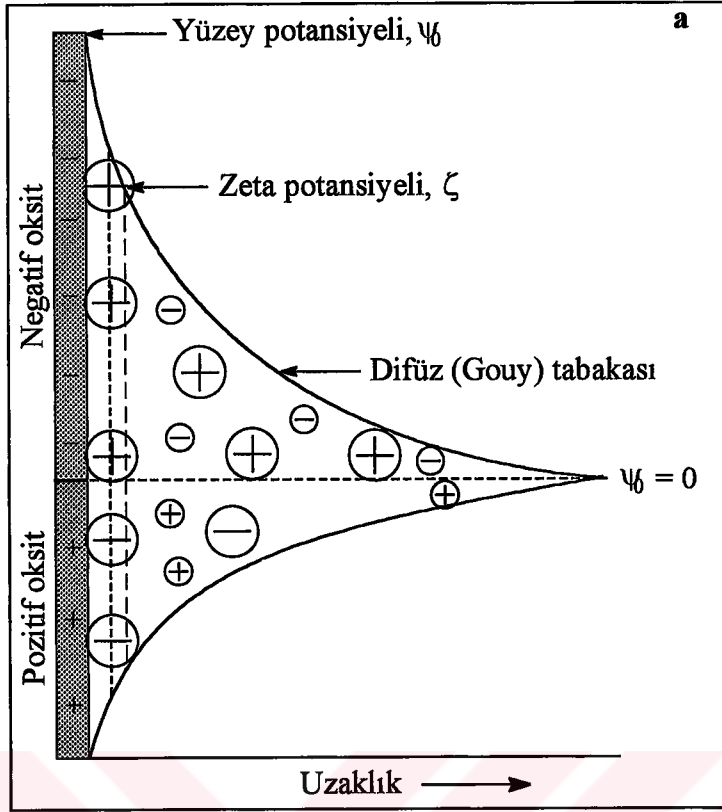
Şekil 1.3 Stern'e göre elektriksel çift tabaka modeli: a) Pozitif bir oksit yüzeyi ve b) negatif bir oksit yüzeyi

Bir çift tabakaya sonsuz sayıda katyon giremez. Çünkü; negatif yüklü tanecik, katyonları kendine çekerken, sayıları artan katyonlar arasında bir itme kuvveti oluşmaktadır. Bir süre sonra çift tabakada bir iyon değişimi oluşur ve bu o

noktadaki elektrik yüküne bağlıdır. Negatif yüklü tanecik yüzeyinde katyon konsantrasyonu en yüksek değere sahip iken, anyon konsantrasyonu en düşük değere sahiptir[16].

Genel olarak, katı yüzeyindeki difüz tabakasının kalınlığı iyon konsantrasyonuna ve iyonların değerliklerine göre değişir. Difüz tabakasında bulunan iyonlar, potansiyeli tayin eden iyonların yüzeyde meydana getirdiği potansiyeli, elektriksel çift tabaka içinde azaltarak sıfıra indirirler. İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun kolloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunun sonucunda daha ince bir çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıkça, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır[14] (Şekil 1.4). İyon konsantrasyonunun azalması (örneğin seyreltme ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift tabaka elde edilir. Ayrıca dengeleyici iyonların değeri de çift tabaka kalınlığını etkileyecektir. Örneğin alüminyum iyonlarının eş değer konsantrasyonu kolloid yükünü nötralize eden sodyum iyonlarından çok daha fazla etkin olacaktır ve daha ince bir çift tabaka ile sonuçlanacaktır. İyonların konsantrasyonundaki veya değerliklerindeki artış sonucu gözlenen bu olaylar çift tabaka sıkışması olarak da tanımlanır[14] (Şekil 1.4).

Elektriksel çift tabakadaki dengeleyici iyonlar, potansiyel tayin edici iyonların kemisorpsiyonundan sonra mineral yüzeyine gelip tutunan bütün iyonlar olabilir. Eğer dengeleyici iyonlar sadece elektrostatik çekim ile adsorplanırlarsa bunların çözültideki kaynağı *indifferent elektrolitler* olarak adlandırılır. Eğer dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine karşı özel bir ilgiye sahipse, bunlar *spesifik olarak adsorplanmış iyonlar* olarak adlandırılır. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yüzeyde kuvvetli bir şekilde tutunurlar. Çünkü, kovalent bağ oluşumu ve solvasyon etkileri gibi olaylar meydana gelir. Hidrate olmuş çok değerlikli metal katyonları ve bunların hidroksi kompleksleri ile bazı flotasyon kollektörlerinin adsorpsiyonu spesifik adsorpsiyonun bazı örnekleridir[11].



Şekil 1.4 Difüz tabakadaki iyon yoğunluğunun değişimi: a) Seyreltik yada tek değerli elektrolit çözeltisi, b) derişik yada çok değerli elektrolit çözeltisi

1.2.2 Potansiyel Tayin Eden İyonlar

Su içine konulmuş bir katının yüzeyinden, elektrik yüklü kısımlar (iyonlar) ara yüzey boyunca denge durumuna erişinceye kadar sıvı faza geçerler. İyonların çözeltilere geçmesi, çözeltinin doymuş duruma geçişine kadar devam eder. Katı ve çözelti fazı arasındaki ara yüzey, sadece elektrik yüklü kısımların katı ve çözelti fazına geçmesine müsaade eden yarı geçirgen bir zar gibi düşünülebilir. İyonların katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya geçişi, katı yüzeyinin belirli işaret ve değerlerde elektrik yükü kazanmasına sebep olur. Yüzey elektrik yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlara *potansiyel tayin eden iyonlar* denir[11,15]. Potansiyel tayin eden iyonlar; minerali oluşturan iyonlar, H^+ ve OH^- iyonları, mineral yüzeyindeki iyonlar ile çözünmeyen tuzlar oluşturan kollektör (toplayıcı) iyonlar veya mineral yüzeyindeki iyonlar ile kompleks iyonlar oluşturabilen iyonlar olabilir[15].

1.2.3 Sıfır Yük Noktası

Bir oksit üzerindeki yüzey yükü, potansiyel belirleyici iyonların oksit yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon yoğunluğu ile belirlenir[11]. Yüzey yükünün sıfır olduğu noktada potansiyel belirleyici iyonun aktifliği, mineralin *sıfır yük noktası (point of zero charge, pzc)* olarak adlandırılır ve bu noktadaki pH, elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. pzc değerinin altındaki pH'larda katının yüzeyi pozitif işaretli, bunun üstündeki pH'larda ise yüzey negatif işaretlidir[11,16]. H^+ ve OH^- oksitler için potansiyel belirleyici türler oldukları için alkalimetrik-asidimetrik titrasyonla yüzey yükünü belirlemek uygundur[10]. Oksitler tek bir sıfır yük noktasına sahip olmamalarına rağmen, sıfır yük noktası (pH_{pzc}) titrasyonla yüzey asitliğini belirlemek için bilinmesi gereken en önemli verilerden biridir ve tam değeri örneğin orijinine bağlıdır. Çoğu zaman aynı kimyasal bileşimli oksitler farklı kristal yapılarından, sentetik proseslerden ve hidrasyon periyodunun uzunluğundan dolayı farklı pH_{pzc} gösterirler.

Tanelerin yüzey yüklerini değiştirmek için üç yöntem kullanılmaktadır[16]:

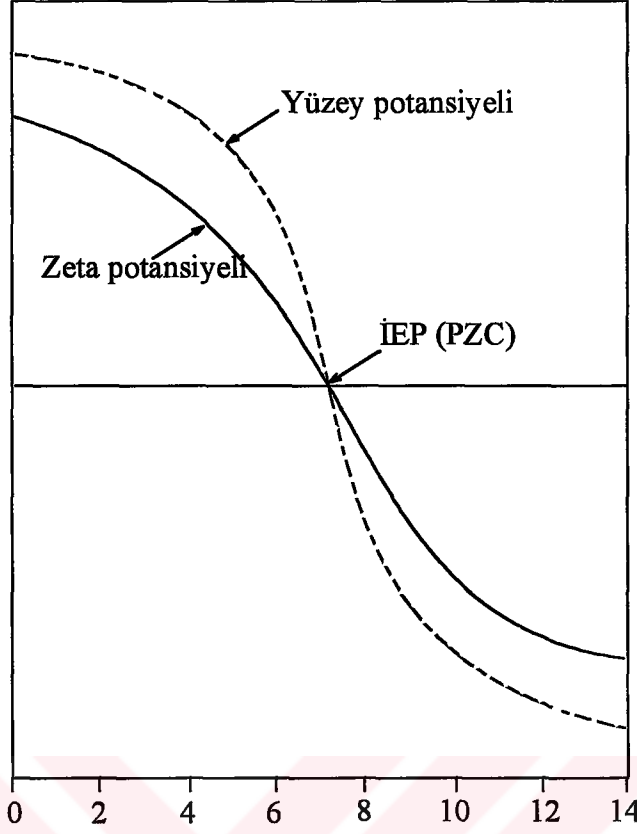
- a. pH değişimi,
- b. Çeşitli iyonların ilavesi,
- c. Yüzey aktif maddelerin ilavesi.

1.2.4 Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli koloidal süspansiyonların anlaşılmasına ve kontrol edilmesine yardım eder[16]. Negatif kolloid ve onun pozitif yüklü atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu yüzey de en yüksek olur ve uzaklıkla devamlı olarak azalarak difüz tabakanın dışında sifıra yaklaşır[14]. Yüzeyden uzaklaştıkça zeta potansiyel Stern tabakasında doğrusal olarak ve daha sonra difüz tabaka da üstel olarak azalarak sifıra yaklaşır[14].

Yüzey potansiyeli ölçülememesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür[11]. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli *zeta potansiyeli* yada *elektrokinetik potansiyel* olarak adlandırılır[11,15,16]. Zeta potansiyeli Shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir. Şekil 1.5'den görüldüğü gibi zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür[11]. Zeta potansiyelinin çözelti pH'sı ile genel olarak değişimi Şekil 1.5'de verilmiştir[11,15,16]. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, *izoelektrik nokta* (pH_{iep}) olarak tanımlanır[11].

Küçük tanelerin oluşturduğu süspansiyon sistemleri elektrokinetik ölçümler ile anlaşılır ve kontrol edilebilir. Örneğin; zeta potansiyeli değerleri ± 15 mV'dan yüksek olan taneler dispersiyon (dağılma) özelliği, ± 15 mV'un altındaki yüklerde ise aglomogerasyon yani çökme özelliği gösterirler[16].



Şekil 1.5 Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi

1.2.5 Yüzey İyonlaşma Dengesi

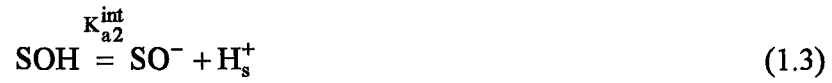
Bolt[17] ve Parks ve De Bruyn[18], oksit-su ara yüzeyindeki elektriksel çift tabakaya ve asit-baz dengelerine potansiyometrik titrasyon metodunu uygulayan ilk kişiler arasındadırlar. Bu metot oksit/su ara yüzeyindeki elektrikselsel çift tabakanın oluşumunda H^+ ve OH^- 'in önemini ortaya koymuştur. Yüzey yükü, pH'nın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki eşitlikten belirlenebilir[19]:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \text{ C/m}^2$$

$$\sigma_0 = F(C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]) / A \quad (1.1)$$

Burada σ_0 , yüzey yük yoğunluğu ($C m^{-2}$); F , Faraday sabiti ($C mol^{-1}$); Γ_{H^+,OH^-} , süspansiyon yüzeyindeki H^+ yada OH^- 'in mol sayıları ($mol m^{-2}$); C_A ve C_B , titrasyon süresince her bir ilaveden sonra kuvvetli asit yada kuvvetli bazın konsantrasyonları ve A , süspansiyonun yüzey alanı ($m^2 L^{-1}$)'dir.

Yüzey iyonlaşma reaksiyonları için denge reaksiyonları ve denge sabitleri aşağıdaki gibi yazılabilir[20]:



$$K_{a1}^{int} = \frac{[SOH][H^+]_s}{[SOH_2^+]} \quad (1.4)$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[SO^-][H^+]_s}{[SOH]} \quad (1.5)$$

Burada s indisi yüzeyi göstermektedir.

Elektriksel çift tabaka içindeki proton konsantrasyonunun, Boltzmann dağılımına göre, bulk çözelti konsantrasyonu ile bağımlı olduğu farz edilirse,

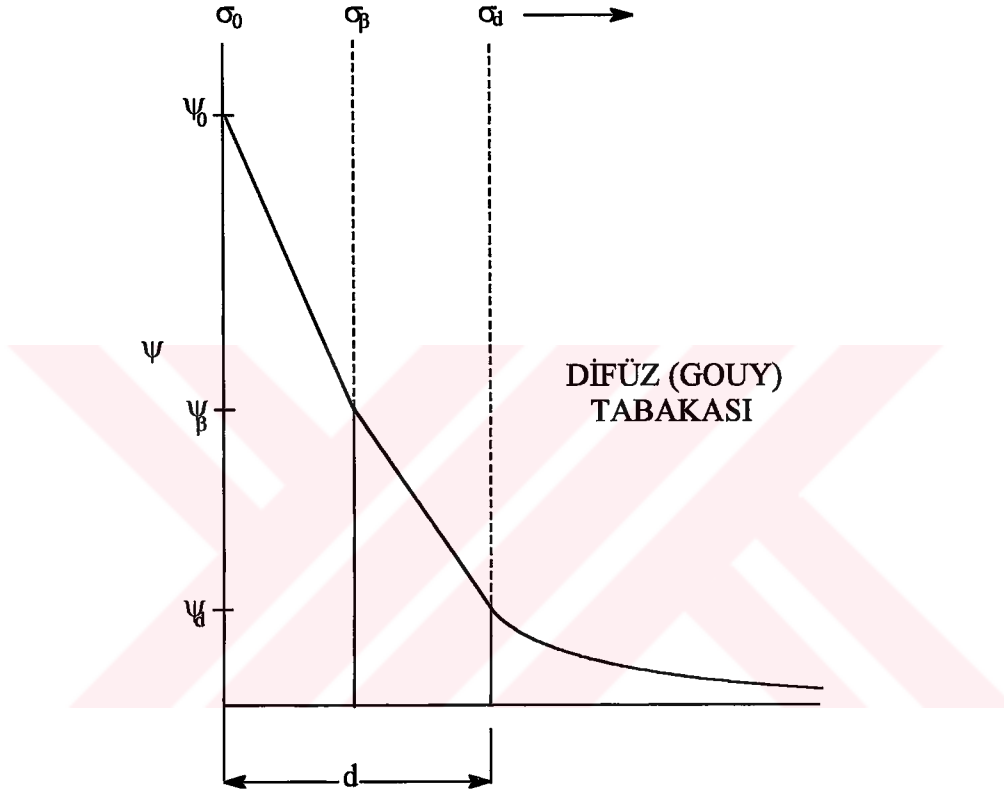
$$[H^+]_i = [H^+] \exp(-e\Psi_i / kT) \quad (1.6)$$

elde edilir. Buradan K_{a1}^{int} ve K_{a2}^{int} için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$K_{a1}^{int} = \frac{[SOH][H^+]}{[SOH_2^+]} \exp(-e\Psi_0 / kT) \quad (1.7)$$

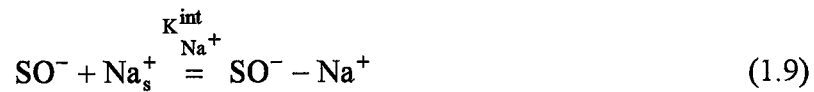
$$K_{a2}^{int} = \frac{[SO^-][H^+]}{[SOH]} \exp(-e\Psi_0/kT) \quad (1.8)$$

İdealleştirilmiş düzlem yüzey modelinde (Şekil 1.6) yüzey potansiyeli (Ψ_0), potansiyel belirleyici iyonların ($[H^+]$ ve $[OH^-]$) amfoterik reaksiyonları ile (eşitlik (1.2) ve (1.3)) oluşturulan yüzey yükü (σ_0) düzlemindeki ortalama potansiyeldir.



Şekil 1.6 İdealleştirilmiş bir düzlem yüzeyinde yük dağılımının ve yüzeyden uzaklıkla potansiyel azalışının şematik gösterimi

Elektrolit iyonlarının spesifik adsorpsiyonu yüklü yüzey noktalarında “iyon çiftlerinin” oluşumu ile açıklanır. Örneğin yüzey grupları ile NaCl çözeltisinin reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir[19]:





Elektriksel çift tabakadaki iyonların ve iyon çiftlerinin konsantrasyonları Boltzmann dağılımına göre aşağıdaki gibi verilebilir[19]:

$$[\text{Na}^+]_i = [\text{Na}^+] \exp(-e\Psi_i / kT) \quad (1.11)$$

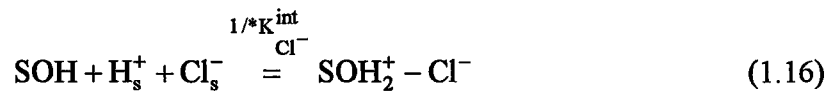
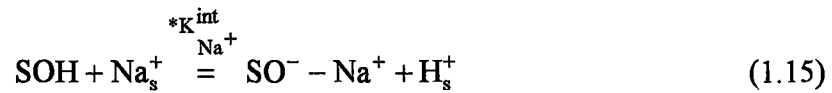
$$[\text{Cl}^-]_i = [\text{Cl}^-] \exp(+e\Psi_i / kT) \quad (1.12)$$

$$[\text{SO}^- - \text{Na}^+] = K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} [\text{SO}^-] [\text{Na}^+] \exp(-e\Psi_\beta / kT) \quad (1.13)$$

$$[\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-] = K_{\text{Cl}^-}^{\text{int}} [\text{SOH}_2^+] [\text{Cl}^-] \exp(+e\Psi_\beta / kT) \quad (1.14)$$

Burada ψ_β , spesifik olarak adsorplanmış dengeleyici iyonlar düzlemindeki (Stern tabakası) ortalama potansiyeldir (Şekil 1.6).

Dengeleyici iyonların yüzey noktaları ile oluşturduğu bu yüzey türlerini, yüzey kompleksleri halinde yazmanın daha uygun olduğu belirtilmektedir[19]:



Böylece,

$$*K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} = K_{a2}^{\text{int}} \cdot K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} \quad (1.17)$$

$$* K_{Cl^-}^{int} = K_{al}^{int} / K_{Cl^-}^{int} \quad (1.18)$$

yazılabilir.

Yüzey komplekslerinin oluşumu asit-baz reaksiyonlarında yüzey türlerinin denge dağılımlarını yeniden ayarlar ve yüzey yükünü etkiler. Proton dengesinden belirlenen yüzey yükü (σ_o) tüm yüzey reaksiyonları tarafından açığa çıkartılan veya tüketilen protonların net sayısını gösterir ve tam olarak iyonlaşmış (SO^- ve SOH_2^+) yüzey türlerinin oluşumunu göstermez. Elektrolit konsantrasyonundaki artışlar denge yeniden kuruluncaya kadar elektrostatik alan etkisi ile dengeleyici iyonların biraz daha bağlanmalarına neden olur. Yüzey yükü (σ_o), $[H^+]$ ve $[OH^-]$ iyonlarını içeren tüm reaksiyonların sayısı gösterdiğinden yüzey yükü için aşağıdaki eşitlik yazılabilir[19]:

$$\sigma_o = B([SOH_2^+] + [SOH_2^+ - Cl^-] - [SO^-] - [SO^- - Na^+]) \quad (1.19)$$

Spesifik olarak adsorplanmış dengeleyici iyonların düzlemindeki yük için ise şu eşitlik yazılabilir:

$$\sigma_\beta = B([SO^- - Na^+] - [SOH_2^+ - Cl^-]) \quad (1.20)$$

ve

$$B = 10^6 F / A \quad (1.21)$$

Burada B, yüzey yükünü mol/L'den C/m^2 'ye dönüştürmek için bir faktördür.

Karışık bir elektrolit çözeltisi için σ_o ve σ_β 'ya ait denklemler geneldir ve tüm iyonların yüzey reaksiyonlarını içermektedir[19]. Örneğin,

$$\sigma_0 = B([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-] + [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] - [\text{SO}^-] - [\text{SO}^- - \text{Na}^+] - [\text{SO}^- - \text{K}^+] + \dots) \quad (1.22)$$

$$\sigma_\beta = B([\text{SO}^- - \text{Na}^+] + [\text{SO}^- - \text{K}^+] - [\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-] - [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] + \dots) \quad (1.23)$$

Elektronötrallite,

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (1.24)$$

şartını gerektirir. Gouy-Chapman difüz tabakası teorisinden difüz tabakası yükü (σ_d)

$$\sigma_d = -11.74C^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\Psi_d}{2kT}\right) C/m^2 \quad (1.25)$$

eşitliğinden hesaplanmaktadır. Burada C ve z, sırasıyla bulk konsantrasyonu ve difüz tabakadaki dengeleyici iyonun yüküdür. Ψ_d , difüz tabakasının başlangıcındaki ortalama potansiyeldir.

Yüzey nokta yoğunluğu, mevcut yüzey noktalarının toplam sayısı olarak ifade edilebilir[19]:

$$N_s = B([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] + [\text{SO}^- - \text{Na}^+]) \quad (1.26)$$

(1.22) ve (1.23) eşitliklerindeki her bir yüzey türünün konsantrasyonu, çözelti konsantrasyonlarından, gerçek kararlılık sabitlerinden ve elektrostatik etkileşme enerjisinin üstel ifadesinden hesaplanabilir[19]:

$$[\text{SOH}_2^+] = [\text{SOH}][\text{H}^+][\exp(-e\Psi_0/kT)]/K_{a1}^{int} \quad (1.27)$$

$$[\text{SO}^-] = \frac{[\text{SOH}]}{[\text{H}^+]}[\exp(e\Psi_0/kT)]K_{a2}^{int} \quad (1.28)$$

$$[\text{SO}^- - \text{Na}^+] = \frac{[\text{SOH}][\text{Na}^+]}{[\text{H}^+]} \cdot \exp[(e\Psi_0 - e\Psi_\beta)/kT] * K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} \quad (1.29)$$

$$[\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-] = [\text{SOH}][\text{H}^+][\text{Cl}^-] \cdot \exp[(e\Psi_\beta - e\Psi_0)/kT]/* K_{\text{Cl}^-}^{\text{int}} \quad (1.30)$$

Denklemlerin tümü, herhangi bir pH (veya ilave edilen asit veya bazın miktarının bilinmesi ile) ve elektrolit konsantrasyonunda N_s , K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} , $*K_{\text{Na}^+}^{\text{int}}$, $*K_{\text{Cl}^-}^{\text{int}}$, C_1 , C_2 için bilinen değerlerle sayısal olarak çözülebilir.

1.2.6 Gerçek İyonlaşma ve Kompleksleşme Sabitlerinin Tayini

Yüzey komplekslerinin oluşumu, sulu elektrolit çözeltilerinde birçok oksit yüzeyi tarafından protonların salıverildiği veya tüketildiği mekanizmalar ile verilmektedir. İyonlaşmış yüzey noktalarının ($[\text{SO}^-]$ ve $[\text{SOH}_2^+]$) konsantrasyonu genellikle yüzey komplekslerine oranla küçüktür. Bu kısmen elektrostatik alan tarafından yüzey dengelerinin bozulmasının sonucudur. Yüzey yükü ve potansiyeli daha negatif hale geldikçe basit ayrışma reaksiyonu ile bir protonun serbest hale geçmesi, azalan bir elektrostatik terim ($\exp [e\psi_0/kT]$) ile ifade edilir[19]:

$$[\text{SO}^-] = \frac{[\text{SOH}]}{[\text{H}^+]} K_{a2}^{\text{int}} \exp(e\Psi_0/kT) \quad (1.28)$$

Bununla beraber yüzey komplekslerinin oluşumu (örneğin $\text{SO}^- \text{-Na}^+$), dengeleyici iyon için elektrostatik çekime ait terim $[\exp(-e\psi_\beta/kT)]$ 'den dolayı aynı oranda azalmaz.

$$[\text{SO}^- - \text{Na}^+] = \frac{[\text{SOH}][\text{Na}^+]}{[\text{H}^+]} \cdot \exp[(e\Psi_0 - e\Psi_\beta)/kT] * K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} \quad (1.29)$$

Benzer bir tartışma pozitif olarak yüklü yüzeyler için de yapılabilir ((1.27) ve (1.30) eşitlikleri).

Gerçek asitlik sabitlerini hesaplama yöntemi, yüzey noktalarının basit iyonlaşmasına ve difüz çift tabaka teorisine dayandırılır. Yüzey noktalarının iyonlaşması ve kompleksleşmesi, bir dengeleyici iyonlar tabakasının ve bir difüz yük tabakasının varlığını gerektirir. Bu yöntemde negatif yüklü bir yüzey için $[SO^-]$, yaklaşık olarak $(-\sigma_0/B)$ 'ye eşit alınabilir ve $[SOH]$ da, toplam yüzey noktaları sayısından (N_s), $[SO^-]$ 'nin çıkarılmasıyla hesaplanır $[(N_s - |\sigma_0|)/B]$. Yüzey negatif olduğu için $[SOH_2^+]$ 'nin konsantrasyonu kütle denkleğinde ihmal edilebilir. Bu durumda yüklü noktaların kesri şu şekilde verilebilir[19]:

$$\alpha_- = -\sigma_0 / N_s \quad (\text{negatif bir yüzey için}) \quad (1.31)$$

$$\alpha_+ = \sigma_0 / N_s \quad (\text{pozitif bir yüzey için}) \quad (1.32)$$

(1.28) eşitliğinden,

$$K_{a2}^{int} = \frac{[SO^-][H^+]}{[SOH]} \exp(-e\Psi_0/kT) \quad (1.33)$$

$$K_{a2}^{int} = Q_{a2} \exp(-e\Psi_0/kT) \quad (1.34)$$

Burada Q_{a2} , bulk çözelti konsantrasyonlarından elde edilen görünür asitlik sabitidir. Yukarıdaki yaklaşımlar (1.33) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$K_{a2}^{int} = \frac{-\sigma_0[H^+]}{N_s - |\sigma_0|} \exp(-e\Psi_0/kT) \quad (1.35)$$

$$K_{a2}^{int} = \left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-} \right) [H^+] \exp(-e\Psi_0/kT) \quad (1.36)$$

elde edilir ve bu eşitliğin her iki tarafının negatif logaritması alınır ve yeniden düzenlenirse aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$pK_{a2}^{int} = pH - \log\left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) + e\Psi_0 / 2.3kT \quad (1.37)$$

$$pK_{a2}^{int} = pQ_{a2} + e\Psi_0 / 2.3kT \quad (1.38)$$

Benzer şekilde pozitif yüklü bir yüzey için,

$$pK_{a1}^{int} = pH + \log\left(\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+}\right) + e\Psi_0 / 2.3kT \quad (1.39)$$

$$pK_{a1}^{int} = pQ_{a1} + e\Psi_0 / 2.3kT \quad (1.40)$$

yazılabilir.

Eğer yüzey kompleksleşmesi önemli ise yukarıdaki yöntemde önemli bir hata olur. Negatif bir yüzey için yüzey yükü ($-\sigma_0/B$), yaklaşık olarak ($[SO^-] + [SO^- - Na^+]$)'ya eşit alınabilir. Çünkü, her bir yüzey türünün oluşumu çözeltiye bir proton verir. Bu durumda negatif bir yüzey için yüzey yükü (σ_0) aşağıdaki eşitlikle verilebilir[19]:

$$-\sigma_0 / B = [SO^-] + [SO^- - Na^+] \quad (1.41)$$

$$[SOH] = (N_s - |\sigma_0|) / B = N_s / B - [SO^-] - [SO^- - Na^+] \quad (1.42)$$

(1.13) denklemi (1.41) denkleminde yerine konur ve yeniden düzenlenirse

$$-\sigma_0 / B = [SO^-](1 + [Na^+]) \exp(-e\Psi_0 / kT) K_{Na}^{int} \quad (1.43)$$

elde edilir. Bu da (1.28) denkleminde yerine yazılırsa,

$$K_{a2}^{int} = \frac{-\sigma_0 [H^+] \exp(-e\Psi_0 / kT)}{(N_s - |\sigma_0|) [1 + [Na^+] K_{Na^+}^{int} \cdot \exp(-e\Psi_\beta / kT)]} \quad (1.44)$$

elde edilir. Bu eşitlik negatif logaritmik formda yazıldığında,

$$pK_{a2}^{int} = pH - \log\left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) + e\Psi_0 / 2.3kT + \log(1 + [Na^+] \cdot K_{Na^+}^{int} \exp(-e\Psi_\beta / kT)) \quad (1.45)$$

elde edilir. Benzer şekilde pozitif bir yüzey için ise aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$pK_{a1}^{int} = pH + \log\left(\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+}\right) + e\Psi_0 / 2.3kT - \log(1 + [Cl^-] \cdot K_{Cl^-}^{int} \exp(e\Psi_\beta / kT)) \quad (1.46)$$

Buna göre yüzey kompleksleşmesinin önemli olması durumunda hesaplanan asitlik kesirleri (pQ_{ai}) ve ekstrapolasyon ile bulunan asitlik sabitleri pQ_{ai} ($\alpha_i=0$), elektrolit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olacaktır.

Yüksek elektrolit konsantrasyonlarında yüzey kompleksleri yüzey yükü oluşumuna katkıda bulunurlar. Bu durumda yüzey yükü negatif yüklü bir yüzey için aşağıdaki eşitliğe indirgenebilir[19]:

$$-\sigma_0 / B = [SO^- - Na^+] \quad (1.47)$$

ve pozitif yüklü bir yüzey için,

$$\sigma_0 / B = [SOH_2^+ - Cl^-] \quad (1.48)$$

Kasyon (örneğin Na^+) için, (1.29) eşitliğinden yüzey kompleksleşme dengesi için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$*K_{Na^+}^{int} = \frac{[SO^- - Na^+][H^+]}{[SOH][Na^+]} \exp[(e\Psi_\beta - e\Psi_0)/kT] \quad (1.49)$$

$$*K_{Na^+}^{int} = *Q_{Na^+} \exp[(e\Psi_\beta - e\Psi_0)/kT] \quad (1.50)$$

Buradan,

$$p *K_{Na^+}^{int} = pH - \log\left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) + \log[Na^+] + (e\Psi_0 - e\Psi_\beta)/2.3kT \quad (1.51)$$

$$p *K_{Na^+}^{int} = p *Q_{Na^+} + (e\Psi_0 - e\Psi_\beta)/2.3kT \quad (1.52)$$

elde edilir. Bu eşitliklerden de görüldüğü gibi $\sigma_o=0$ olduğunda $\psi_o=\psi_\beta$ ve $p*K_{Na^+}=p*Q_{Na^+}$ ($\sigma_o=0$)' dir.

Benzer şekilde anyon için (örneğin Cl^-) yüzey kompleksleşme dengesi,

$$p *K_{Cl^-}^{int} = pH + \log\left(\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+}\right) + \log[Cl^-] + (e\Psi_0 - e\Psi_\beta)/2.3kT \quad (1.53)$$

$$p *K_{Cl^-}^{int} = p *Q_{Cl^-} + (e\Psi_0 - e\Psi_\beta)/2.3kT \quad (1.54)$$

şeklinde yazılabilir. Yüksek elektrolit konsantrasyonlarında yüzey kompleksleri yada spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yüzey yükü oluşumuna katkıda bulunurlar[19].

1.2.7 Yüzey Titrasyonu ile İlgili Çalışmalar

Bir çok araştırmacı oksitlerin karakterizasyonu için elektrokinetik tekniği kullanmaktadır; bununla birlikte son yıllarda, potansiyometrik titrasyon metodunun

kullanıldığı çalışmaların sayısında bir artma olmuştur[12]. Bolt[17] ve Parks ve De Bruyn[18], oksitlerin yüzey dengelerinin incelenmesinde potansiyometrik titrasyonu uygulayan ilk kişiler arasındadırlar ve oksit/su ara yüzeyindeki elektriksel çift tabakanın oluşumunda H^+ ve OH^- 'in önemini vurgulamışlardır. Böyle katların titrasyonu konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Atkinson ve arkadaşları[21] ile Parks ve De Bruyn[18] tarafından Fe_2O_3 ; Atkinson ve arkadaşları[21] tarafından $FeOOH(s)$; Bolt[17], Abendorth[22], Breeuwsma ve Lyklema[23], ve Schindler ve Kamber[24] tarafından SiO_2 ; Huang ve Stumm[25] ve Hohl ve Stumm[26] tarafından $\gamma-Al_2O_3$; Berube ve De Bruyn[27] ve Yates[28] tarafından TiO_2 ; Ahmed[29] tarafından ZrO_2 ; Ahmed ve Maksimov[30] tarafından Fe_3O_4 ; Huang[10] tarafından $CaCO_3$ 'ün; Bell ve arkadaşları[10] tarafından $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ ve $Ca_{10}(OH)(PO_4)_6$ 'nın; Güçlü ve Apak[31] tarafından kırmızı çamurun; Machesky ve arkadaşları[32] tarafından rutil'in; Zhang ve arkadaşları[33], sphalerite-su ara yüzeyinde yüzey iyonlaşması ve kompleksleşmesini; Altun ve Hisarlı[34], kırmızı çamurun titrasyonunu; Hunter ve Alexander[35], kaolinitin yüzey yükünü; Damaskin ve arkadaşları[36], oksit/su elektrolit çözeltisi ara yüzeyinde, adsorpsiyon parametrelerinin tayinini; James ve arkadaşları[12], iyonlaşabilen lateks yüzeylerinde yüzey gruplarının kondüktiyometrik ve potansiyometrik titrasyonlarının bilgisayar simülasyonunu; Schindler ve arkadaşları[37], yüzey silanol gruplarının ligand özelliklerini; Braggs ve arkadaşları[38], kaolinitin elektrokimyasal özellikleri üzerine bir organosilanla yüzey modifikasyonun etkisini; Lyklema[39], spesifik adsorpsiyonun varlığında sıfır yük noktasını; Koopal ve arkadaşları[40], yüzey iyonlaşma ve kompleksleşme modellerini; Spryca, elektrolit çözeltileri içinde anatasein yüzey yükünü[41], alumina yüzeyine elektrolit iyonlarının adsorpsiyonunu[42] ve zeta potansiyelini[43] ve ayrıca elektrolit çözeltileri içindeki anatasein zeta potansiyelini[44]; Yates ve arkadaşları[45], oksit/su ara yüzeyinde ki elektriksel çift tabakayı; Houchin ve Warren[46], kalay oksit süspansiyonlarının yüzey titrasyonlarını ve elektrokinetik ölçümlerini; Ahmed ve Maksimov[13], cassiterite ve rutil yüzeyindeki çift tabakayı; Bowden ve arkadaşları[47], değişken yüklü mineral yüzeylerinde iyon adsorpsiyonunu; Ahmed[48], oksit/çözelti ara yüzeyindeki çift tabakayı; Blesa ve arkadaşları[49], magnetit-sulu elektrolit çözeltisi ara yüzeyine sıcaklığın etkisini; Regazzoni ve arkadaşları[50], sudaki çinko dioksit ve magnetitin ara yüzey özelliklerini; Davis ve Leckie[51], oksit/su ara yüzeyinde

yüzey iyonlaşması ve kompleksleşmesini; Ludwig[52], TiO₂ yüzeyinde yüzey kompleksleşmesini; Sonnefeld[53], liner bir dönüşüm kullanılarak küresel silika taneciklerinin yüzey yük yoğunluğu sabitlerinin tayinini; Gorichev ve arkadaşları[54], potansiyometrik titrasyonla oksit/çözelti ara yüzeylerinde asit-baz denge sabitlerinin tayinini; Kleijn[55], oksit yüzeylerindeki elektriksel çift tabakayı; Ohshima[56], elektrolit çözeltilerindeki küresel kolloidal taneciklerin yüzey yük yoğunluklarını ve yüzey potansiyel ilişkisini; Davis ve arkadaşları[19], oksit/su ara yüzeyinde yüzey iyonlaşmasını ve kompleksleşmesini; Benjamin ve Leckie[57], amorf demir oksihidroksit yüzeyinde metal iyonlarının adsorpsiyonunu ve yüzey yükünü; Spanos ve arkadaşları[58], potansiyometrik titrasyon ve mikroeletroforezi kullanarak rutil, anatase ve endüstriyel titania/su çözelti ara yüzeylerini; Kosmulski[59], oksitlerin yüzey yükünün oluşumunda yüzey gruplarının aktiflik katsayılarının rolünü; Fokkink ve arkadaşları[60], oksit yüzeylerinde ki elektriksel çift tabakanın sıcaklığa bağlılığını; Kleijn ve Lyklema[61], oksit yüzeylerinde ki elektriksel çift tabakayı; Yopps ve Fuerstenau[62], alfa-alüminanın zıfır yük noktasını ve Esumi ve arkadaşları[63], TCNQ'nun adsorpsiyonu ile metal oksitlerin yüzey yüklerinin karakterizasyonunu incelediler. Önceden 500 °C de ısıtma işlemi tabii tutulan yedi farklı bileşimdeki silika-alümina oksit karışımı serisinin pH_{pzc}'si, Schwarz ve arkadaşları tarafından potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak belirlendi. Bu homolog serinin pH_{pzc}'si, saf bileşenlerin ağırlık kesri ile değişmektedir. Schwarz ve arkadaşları her bir oksitin, aşağıdaki eşitliklerin birisinin kullanılmasıyla ikili karışımdaki oksit ağırlığına göre pH_{pzc}'ye katkıda bulunacağını farz ederek oksit karışımlarının pH_{pzc}'sini hesapladılar.

$$\text{pH}_{\text{pzc}(\text{karışım})} = 4.1 + 3.08f_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (1.55)$$

$$\text{pH}_{\text{pzc}(\text{karışım})} = 7.18 - 3.08f_{\text{SiO}_2} \quad (1.56)$$

Burada $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ve f_{SiO_2} sırasıyla karışımdaki Al₂O₃ ve SiO₂'nin ağırlık kesridir[64].

1.3 Adsorpsiyon

Bir adsorbat, adsorbentle temasa getirildiğinde adsorbatın bir kısmı adsorbent tarafından tutulur. Adsorbat molekülleri adsorbentin iç kısımlarına nüfuz ediyorsa absorpsiyon; adsorbentin yüzeyine tutunuyorsa adsorpsiyon ve her iki olay birlikte meydana geliyorsa sorpsiyon olayından söz edilir. Adsorbat molekülü adsorbent yüzeyine zayıf veya kuvvetli bir şekilde tutunabilir. Bu durumda fiziksel yada kimyasal adsorpsiyondan söz edilir.

1.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşme zayıftır. Bu tür etkileşimler van der Waals türü etkileşimler olarak ifade edilir. Fiziksel adsorpsiyon için ΔH 'ın değeri 35 kJ/mol'den küçüktür. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların ve metanın adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Fiziksel olarak adsorplanmış sistemlerdeki bağlanma zayıf olduğu için gazın basıncını yada çözünenin konsantrasyonunu düşürmekle olay kolaylıkla tersine çevrilebilir. Argon ve kripton gibi fiziksel olarak adsorplanmış gaz molekülleri, Langmuir ve BET izotermi vasıtasıyla adsorbentlerin yüzey alanını belirlemede çok sıklıkla kullanılan moleküllerdir.

1.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerir. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan reaksiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılarak ayırt edilir. Genel olarak bir adsorpsiyon olayının reaksiyon entalpsi 35 kJ/mol'den büyük ise adsorpsiyon olayının kimyasal olarak meydana geldiği söylenebilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasındaki bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersine çevrilemez. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron değişimi ile karakterize edildiği için spektrofotometrik metotlar, yüzey bağlarının yapısını aydınlatmak için kullanılabilir[65].

1.4 Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla yada konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır[66,67] ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartlarını tanımlar[68]. Düşük konsantrasyonlarda yada düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Çözeltiden adsorpsiyonla elde edilen deneysel verileri yorumlamak için sıklıkla kullanılan izotermier Freundlich ve Langmuir izotermieridir.

1.4.1 Freundlich İzotermi

Çözeltiden adsorpsiyon için kullanılan fakat gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılan bir izotermidir. İlk kez 1907 yılında H. Freundlich tarafından verilmiştir.

Dengede adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı Q_e ve adsorbatın konsantrasyonu C_e ile verilirse Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.57)$$

Burada K_F ve n , Freundlich sabitleridir. Bu sabitler yukarıdaki eşitliğin her iki tarafının logaritmasının alınması ile tayin edilebilir[69].

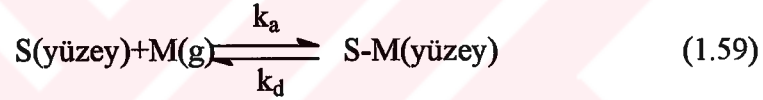
$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.58)$$

$\log Q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiği, eğimi $1/n$ ve kayması $\log K_F$ olan düz bir doğru verecektir.

1.4.2 Langmuir İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemli bağıntılardan biri Langmuir İzotermi'dir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu eşitlik adsorpsiyon olayının izotermal olarak meydana geldiğini ve adsorbent yüzeyinin adsorbatın tek tabakası ile kaplandığını farz eder. Ayrıca adsorplanmış moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığını ve mevcut tüm noktaların adsorbat için aynı ilgiye sahip olduğunu da varsayar[70,71].

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:



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

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentin alanı A ve adsorbat tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmamış kesir $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1-\theta)C \quad (1.60)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir (θ) ile orantılı olacaktır

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1.61)$$

yazılabilir. (1.61) eşitliğine göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat θ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.62)$$

yazılabilir. Burada C_e , çözeltinin denge konsantrasyonudur. Bu eşitlikte

$$K = k_a / k_d \quad (1.63)$$

yazılır ve düzenlenirse

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1.64)$$

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

$$Q_e = Q_m \theta \quad (1.65)$$

ile verilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (1.66)$$

elde edilir. Burada Q_m , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir. C_e/Q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiği, eğimi $1/Q_m$ ve kayması $1/Q_m K$ olan düz bir doğru verecektir[70,71].

1.5 Boyar Madde Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Renk, maddelerin önemli bir karakteristiğidir. Bazı boyar maddeler biyolojik parçalanmaya karşı kararlıdır ve metal içeren boyar maddeler zehirlidirler[69]. Granül yada toz halinde bulunan aktif karbon yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir ve organik moleküllerin adsorpsiyonu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak oldukça pahalı olup, yenilenmesi ayrıca harcama gerektirmektedir. Bu nedenle aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz adsorbentler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan bazıları uçucu kül, tuğla fırını külü, uçucu kül-kil (1:1), uçucu kül-wollastonite, linyit, turba, toprak, wollastonite, wollastonite-kül (1:1)'dür[72]. McKay ve arkadaşları asidik (Telon Blue) ve bazik (Astrozen blue) boyar maddelerin adsorpsiyonu için Fuller toprağını inceledi ve ticari amaçla, boyar maddeler için bir adsorbent olarak kullanılabileceğini gösterdiler[69]. Aktif karbon ve uçucu kül ile sulu çözeltilerden fenol ve kresol ve bunların karışımının adsorpsiyonu Kumar ve arkadaşları tarafından incelendi ve incelenen tüm sistem için Freundlich izoterminin daha uygun olduğu belirlendi[72]. Gomez-Jimenez ve arkadaşları sulu çözeltiden aktif karbon üzerine 2,4,5-triklorasetikasitin adsorpsiyonunu incelediler ve Langmuir izoterminin daha iyi uyum gösterdiğini, fakat adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlandırıldığında, BET ve López-González eşitliklerinin benzer sonuçlar verdiğini buldular. Gomez-Jimenez ve arkadaşları, adsorpsiyon prosesleri için bazı termodinamik veriler de hesapladılar[73]. Asfour ve arkadaşları meşe üzerine bazik boyar maddelerin adsorpsiyonunun, Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğunu buldular[74]. Sulu çözeltilerden bazik boyar maddelerin adsorpsiyonu için Allen ve arkadaşları Linyit'i bir adsorbent olarak kullandılar[66]. Kharer ve arkadaşları farklı konsantrasyonlardaki ve pH'daki sulu çözeltilerden Victoria Blue'nun geri kazanımı için uçucu külün kullanımını incelediler[75]. Kimyasal olarak modifiye edilmiş bentonit[76], sepiolit[77] ve modifiye edilmiş killer[78], sulu çözeltilerden organik atıkların giderilmesi için adsorbent olarak kullanılan diğer maddelerdir. Potgieter, aktif karbon üzerine Metilen Blue'nun adsorpsiyon kinetiğini inceledi[79]. İnel ve Kayıkçı, bentonit örnekleri üzerine Metilen Blue'nun adsorpsiyonunu inceledi ve Langmuir sabitlerini belirledi[80]. İnel, Metilen Blue'nun geri kazanımı için bir adsorbent olarak zeoliti kullandı[81]. Jain ve arkadaşları[82], okzalik asidin giderimi

için aktif karbon yerine uçucu külün kullanımını; Arvanitoyannis[83] ve arkadaşları, farklı bentonitlerle boyar madde atıklarının adsorpsiyon yolu ile giderimine pH'nın etkisini; Allen[84], turbanın denge adsorpsiyon izotermelerini; McKay[85], aktif karbon ile sulu çözeltilerden boyar madde atıklarının adsorpsiyonunu; Leyva-Ramos[86], aktif karbon yüzeyine anyonik deterjan adsorpsiyonuna sıcaklık ve pH'nın etkisini; McKay ve arkadaşları[87], farklı adsorbentler kullanarak atık maddelerin renk giderimini; Yenkie ve Natarajan[88], aktif kömür örnekleri yüzeyine bazı sulu aromatik kirleticilerin adsorpsiyon dengesini; McKay ve Poots[89], odunun adsorbent olarak kullanılmasıyla atıkların renk gideriminde kinetik ve difüzyon proseslerini; McKay ve arkadaşları[90], turba tanecikleri ile renkli iyonların sorpsiyonunu; Soto ve Machula[91], aktif kömür yüzeyine altın-tiyöre kompleksinin adsorpsiyonunu; Dai[92], aktif kömür yüzeyine sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin (Metilen Yeşili ve Metil Violet) adsorpsiyonunu ve zeta potansiyelini inceledi ve Langmuir sabitlerini hesapladı.

1.6 Metal Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Oksit yüzeylerinde ağır metal katyonlarının adsorpsiyonu son yıllarda çok sayıda araştırmanın konusu olmuştur[93,94]. Bununla birlikte son zamanlarda oksitlerin asit baz davranışlarına büyük bir ilgi olmuştur. Bu gelişmeler oksit-çözelti ara yüzeyindeki elektriksel çift tabaka modellerine ilgiyi arttırmıştır. Aynı zamanda, çok sayıda metal iyonunun çevre kimyasında önemli bir rol oynadığı konusunda da gelişmeler olmuştur[95].

Adsorpsiyon prosesi özellikle sulu ortamlarda kullanılır ve araştırmalar ucuz ve iyi adsorbentler bulmak için yapılmaktadır. Sulu çözeltilerden metal iyonlarının giderimi için en yaygın olarak kullanılan adsorbentler alumina[96-98], magnetit[96,99], pyrolusite[96], rutil[97,100], zirconia[97], hidroz mangan oksit[101], silika[102-106], geothit[107-111], hematit[112], amorf demir oksit[113], bentonit[80,93], aktif karbon[114], sphalerit[33,115], anatase[52,116], kırmızı çamur[31,117], mika[118], illit[119], kaolinit[120] ve kil[121]'dir. Bu tür adsorbentlerin adsorpsiyonu ile ilgili çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Du ve arkadaşları illit yüzeyine bakırın adsorpsiyonunu[119]; Yang ve Davis, TiO₂

üzerinde Cu(II)-EDTA ve Cd(II)-EDTA'nın yarışmalı adsorpsiyonunu[116]; Schlegel ve arkadaşları, kil mineralleri üzerine metal iyonlarının sorpsiyonunu[121]; Farquhar ve arkadaşları, mika yüzeyine Cu(II)'nin adsorpsiyonunu[118]; Rodda ve arkadaşları goethit üzerine Cu(II), Pb(II) ve Zn(II)'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın ve pH'nın etkisini[109]; Bereket ve arkadaşları bentonit yüzeyine adsorpsiyonla sulu çözeltilerden Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin giderimini[93]; Baumgarten ve Düsing, alumina üzerine metal iyonlarının sorpsiyonunu[98]; Apak ve arkadaşları kırmızı çamur üzerine Cu(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyonunu[117]; Ludwig ve Schindler, TiO₂ üzerine H⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunu[52]; El-Batouti ve arkadaşları, asetonitril ve dimetilformamit içerisindeki sodyum montmorilinit kil minerali yüzeyinde Cu(II)'nin adsorpsiyon kinetiğini[122]; Filho, 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel yüzeyinde bakırın adsorpsiyonunu[123]; Rodda ve arkadaşları goethit yüzeyinde Cu(II)'nin adsorpsiyonunu[111]; Teker ve arkadaşları pirinç kabuğundan elde edilmiş aktif karbon üzerine Cu(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonunu[124]; Park ve arkadaşları, silika jel yüzeyine metal(II) iyonlarının adsorpsiyonuna o-fenilantrolin ve 2,2'-bipridinin hidrofobik etkisini[125] ve yine silika jel yüzeyine Cu(II)'nin adsorpsiyonuna kompleks ligandların etkisini[126]; Moreira ve arkadaşları 1,4-diazobisiklo(2,2,2)oktan ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel yüzeyinde MCl₂ kompleks türlerinin adsorpsiyonunu ve yapısını[127]; Mac Naughton ve James[128], oksit/su ara yüzeyinde sulu civa komplekslerinin adsorpsiyonunu; Breeuwsma ve Lyklema[129], hematit yüzeyine elektriksel çift tabakadaki iyonların fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu; James ve Healy[130], oksit/su ara yüzeyinde hidrolize olabilen metal iyonlarının adsorpsiyonunu; Hardalaç ve arkadaşları[131], bazı ağır metal iyonlarının aktifleştirilmiş bentonit ile adsorpsiyonunu; Yiacoumi ve Tien[132] sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonunu; James ve

iyonlarının adsorpsiyonunu; Kosmulski[139], alumina ve silika yüzeyine kadmiyumun adsorpsiyonunu ve Riemsdijk ve arkadaşları[140], heterojen yüzeylerde metal iyon adsorpsiyonunu incelediler.

1.7 Çalışmanın Amacı

Günümüzde daha çok endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal iyonları ve bazı boyar maddeler; toprak, hava ve su için önemli kirleticiler arasındadır. Kirlenen bu sahalar bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisleri gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu nedenle su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır. Yukarıda işaret edilen sahalardan en önemlisi su kirliliğidir. Çünkü; toprak ve havada kirlilik yaratan materyaller de zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle suya geçmektedir. Ayrıca zararlı maddeler canlı organizmalar tarafından su ile bir çok yoldan kolaylıkla alınabilmektedir. Suda bulunan ağır metaller bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilirler. Böylece insanlar bütün yiyecek ve içecekler ile birlikte belirli miktarlarda metalleri bünyelerine alırlar[131]. Özellikle zehirli organik atıkların metaller ile birleşerek veya başka bileşiklere dönüşerek daha zehirli hale geçmeleri önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle tarım, hayvancılık ve içme suyu olarak kullanılacak suların ağır metal kirliliğini dünyaca kabul edilen limite indirmek gerekmektedir. Ayrıca tekstil atıklarının büyük bir kısmını oluşturan bazı organik maddelerinde çevre kirliliğine önemli bir katkıda bulunduğu söylenebilir[141].

Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının ve organik maddelerin giderimi için

nedenle de perlit hakkındaki araştırmalar inşaat malzemelerinin üretimi ve bu malzemelerin özelliklerinin incelenmesi konularında yoğunlaşmıştır[147-152]. Adsorbent olarak perlitin kullanımı konusunda çok az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Antonacci ve arkadaşları modifiye edilmiş perlit üzerine 1,2,3,4-tetrahidronaftalin, o-diklorobenzen, metilnonilketon ve borneol gibi organik maddelerin adsorpsiyonunu incelemiş ve sudan organik maddelerin gideriminde oldukça etkili olduğunu bulmuşlardır[153]. Conti ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada, modifiye edilmiş perlit-aktif kömür karışımı organik maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmıştır[154].

Bu çalışmada bazı ağır metal iyonlarının ve boyar maddelerin gideriminde diğer adsorbentlere kıyasla oldukça düşük maliyetle elde edilen perlitin kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlandı. Önce perlit örneklerinin KNO_3 ve $NaCl$ elektrolit çözeltilerindeki yüzey yükü potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılarak pH ve iyon şiddetinin bir fonksiyonu olarak ölçüldü ve bu şartlardaki uygun yüzey iyonlaşma sabitleri hesaplandı. Daha sonra sulu çözeltilerden metil violet ve $Cu(II)$ 'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiştir. Metil violetin adsorpsiyon kapasitesine genişlemenin, asit aktivasyonunun, pH'nın ve sıcaklığın; $Cu(II)$ 'nin adsorpsiyon kapasitesine ise genişlemenin, asit aktivasyonunun, pH'nın, iyon şiddetinin ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Deneysel verilerden ilgili izoterm eşitliği belirlenerek izoterm parametreleri ve boyutsuz ayırma faktörü tayin edildi. Elde edilen izoterm verilerinden kesikli çalışan reaktör sisteminin tasarımı yapılarak çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden termodinamik veriler hesaplandı. Ayrıca $Cu(II)$ iyonu için farklı pH'daki adsorpsiyon verilerinden proton stokiyometrisi belirlendi.

Çalışmada kullanılan genleşmemiş ve genleşmiş perlit örnekleri Cumaovası Etibank Perlit İşletme Müdürlüğü'nden (Cumaovası, İzmir) temin edilmiştir. Perlitin kimyasal analizi ve bazı fiziksel özellikleri Uluatam[4] ve bazı fizikokimyasal özellikleri Doğan ve arkadaşları tarafından[5,155,156] incelenmiş olup sonuçlar Çizelge 2.1, 2.2 ve 2.3'de verilmektedir.

2.2 Perlit Örneklerinin Arındırılması

Perlit örneklerini safsızlıklardan ayırmak için % 1'lik perlit süspansiyonu hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 1-2 dakika dinlendirilmeye bırakılmış ve bunun ardından dekantasyon işlemi ile orta kısmındaki faz, bir başka kaba aktarılmıştır. Böylece perlit örnekleri dibe çöken safsızlıklardan ayrılmış ve daha sonra su trompu yardımı ile beyaz band süzgeç kağıdından süzölmüş ve 110 °C'de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler daha sonra 100 mesh'lik elekten elenmiştir[78,157].

2.3 Asit Aktivasyonu

Asit aktivasyonu, mineralde zaten bulunan özelliklerin mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan iyileştirilmesi işlemidir. Asit işleminde amaç, gözenek yarıçapının adsorplanacak madde moleküllerinin gözenekten içeriye girmesini engellemeyecek ölçüde büyük olmasını sağlayacak biçimde gözenek boyutu dağılımını değiştirmektir[158,159].

Asit aktivasyonu sırasında kristal örgüde bulunan K^+ , Na^+ ve Ca^{2+} katyonlarının yanında, Al^{3+} , Fe^{3+} ve Mg^{2+} katyonlarının da H^+ iyonları ile yer değiştirerek uzaklaştığı bulunmuştur[158].

Asit ile aktifleştirme işlemi, yaş ve kuru yöntem olmak üzere iki şekilde yürütülür[158]. Bu çalışmada asit aktivasyonu işlemi H_2SO_4 çözeltisi ile yaş yöntemine göre yapılmıştır. Perlit örnekleri asit aktivasyonundan önce $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat ısı aktivasyona uğratılmıştır.

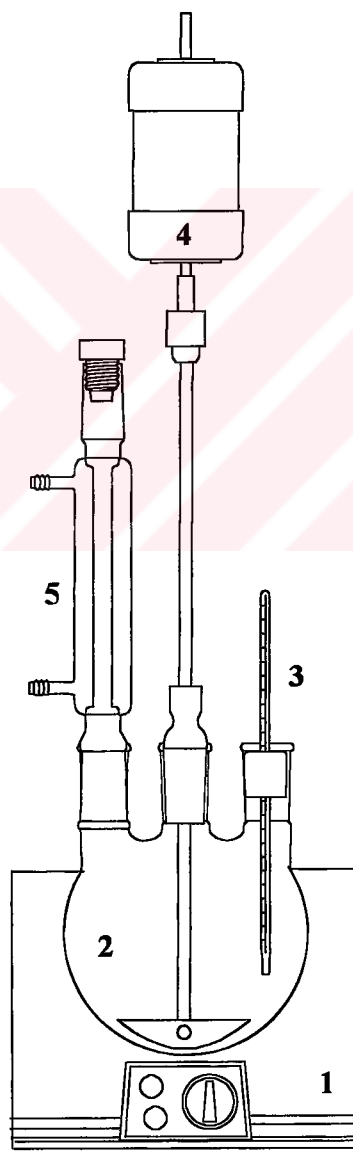
Perlit örnekleri, asit/katı oranı 0.2, 0.4 ve 0.6 mol/g olacak şekilde, % 98'lik H_2SO_4 ile karıştırılmış ve üzerine son hacim 500 mL olacak şekilde saf su eklenmiştir. Karışım Şekil 2.1'de görülen üç boyunlu, geri soğutuculu ve karıştırmalı sistemde $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kaynatılmıştır. Daha sonra su trompu yardımı ile süzülen örnekler SO_4^{2-} iyonu içermeyene kadar saf su ile yıkanmıştır. SO_4^{2-} testi,

Çizelge 2.1 Perlitin kimyasal bileşimi

Bileşenler	Yüzde miktarı
SiO_2	71-75
Al_2O_3	12.5-18
Na_2O	2.9-4.0
K_2O	4.0-5.0
CaO	0.5-2.0
Fe_2O_3	0.1-1.5
MgO	0.03-0.5
TiO_2	0.03-0.2
MnO_2	0.0-0.1
SO_3	0.0-0.1
FeO	0.0-0.1
Ba	0.0-0.1
PbO	0.0-0.5
Cr	0.0-0.1

Çizelge 2.2 Perlitin bazı fiziksel özellikleri

Parametre	Veri
Renk	Gri, beyaz, siyah
Yumuşama noktası	800-1000 °C
Erime noktası	1.315-1.390 °C
pH	6.6-8.0
Özgül ısısı	0.2 kcal/kg°C
Maksimum serbest nem	% 0.5



- 1 : Mantolu ısıtıcı
- 2 : Üçboyunlu balon
- 3 : Termometre
- 4 : Mekanik karıştırıcı
- 5 : Soğutucu

Şekil 2.1 Asit aktivasyon düzeneği

Çizelge 2.3 Çalışmada kullanılan perlit örneklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri

Örnek	Kısaltma	KDK (meg/100g)	Yoğunluk (g/cm ³)	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Zeta Potansiyeli (mV)
Genleşmiş, suda saflaştırılmış	EP	33.30	2.24	2.30	-46.8
Genleşmiş, 0.2-M asitle aktive edilmiş	EHP(0.2)	38.20	2.10	----	-47.1
Genleşmiş, 0.4-M asitle aktive edilmiş	EHP(0.4)	43.38	2.04	----	-46.3
Genleşmiş, 0.6-M asitle aktive edilmiş	EHP(0.6)	54.24	1.93	2.33	-44.0
Genleşmemiş, suda saflaştırılmış	UP	25.97	2.30	1.22	-23.5
Genleşmemiş, 0.2-M asitle aktive edilmiş	UHP(0.2)	32.79	2.32	----	-21.8
Genleşmemiş, 0.4-M asitle aktive edilmiş	UHP(0.4)	35.00	2.38	----	-22.0
Genleşmemiş, 0.6-M asitle aktive edilmiş	UHP(0.6)	36.56	2.46	1.99	-21.1

1 mL süzüntüye birkaç damla BaCl₂ çözeltisinden damlatılarak bulanıklık oluşumu gözlenerek yapılmıştır. Sülfat iyonları giderilen pasta halindeki aktiflenmiş örnekler 105 °C'de etüvde 24 saat kurutulduktan sonra öğütülerek 100 mesh'lik elekten elenmiştir[78,157,158,160-162].

2.4 Potansiyometrik Titrasyon

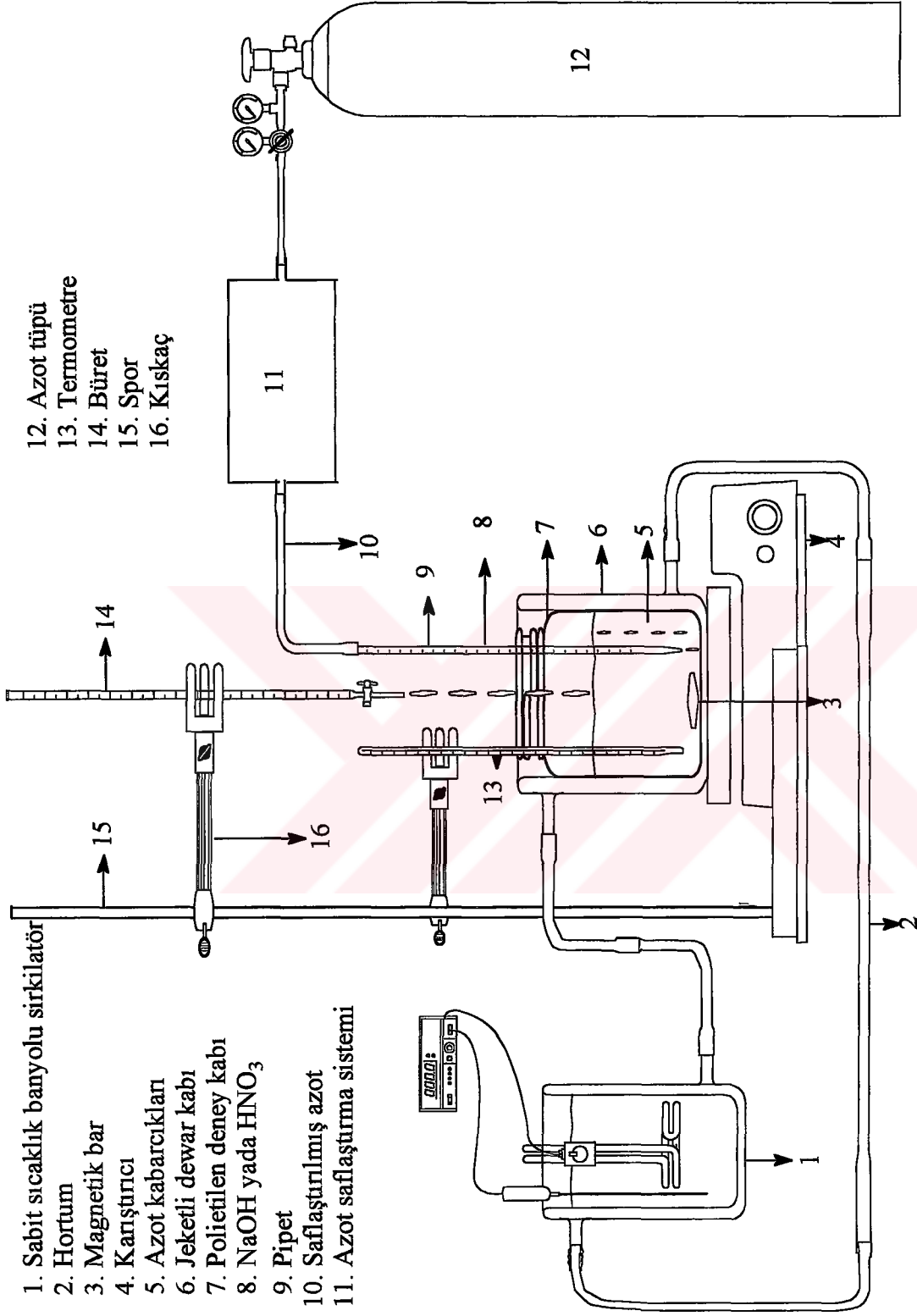
Oksitler üzerindeki yüzey yük yoğunluğu (σ_0), yüzey boyunca protonların net sayısı olarak tanımlanır ve potansiyometrik titrasyon metodu kullanılarak yüzeyde adsorplanmış potansiyel belirleyici iyonların (H^+ ve OH^-) konsantrasyonlarının belirlenmesi ile hesaplanır:

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \\ &= F(C_A - C_B + [OH^-] - [H^+])/A\end{aligned}\quad (1.1)$$

$$= F((C_A^s - C_A^k) - (C_B^s - C_B^k) + [OH^-] - [H^+])/A\quad (2.1)$$

Burada C_A^s ve C_A^k , sırasıyla süspansiyonun ve kör örneğinin tabii pH'sını 2'ye indirmek için ilave edilmesi gereken asitin konsantrasyonu; C_B^s ve C_B^k , sırasıyla süspansiyonun ve kör örneğinin pH'sını yükseltmek için ilave edilmesi gereken bazın konsantrasyonudur[64].

Yüzey yükünün sıfır olduğu noktada potansiyel belirleyici iyonların aktifliği oksidin sıfır yük noktası (pzc) olarak adlandırılır. Eğer H^+ ve OH^- iyonları potansiyel belirleyici iyonlar ise pzc, pH'ya göre ifade edilir[11]. Perlit örneklerinin pH_{pzc} 'lerini belirlemek için potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanıldı. Bu amaçla 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} ve 1 M'lık NaCl ve KNO₃ çözeltileri içindeki perlit örnekleri, 0.1 M NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile titre edildi. Perlit miktarı 1 g, çözelti hacmi 100 mL olarak sabit tutuldu. Titrasyondan önce, çözelti 24 saat süreyle azot atmosferinde tutuldu. Kör titrasyonları istenen konsantrasyondaki elektrolit çözeltisinin 100



Şekil 2.2 Potansiyometrik titrasyon deneylerinin yapıldığı düzenek

mL'sinin kullanılmasıyla yapıldı. Titrasyon süspansiyonlarının sıcaklığı 25 °C'de sabit tutuldu. Titrasyon verileri bir kombine pH elektrotu ile donatılmış bir Orion 920A pH metre kullanılarak elde edildi[64]. Potansiyometrik titrasyon deneylerinin yapıldığı düzenek Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

2.5 Yüzey Nokta Yoğunluğu

Yüzey nokta yoğunluğu (N_s), oksitler için çok önemli bir özelliktir. Yüzey nokta yoğunluğu, mevcut yüzey noktaların toplam sayısı olarak ifade edilebilir[19]:

$$N_s = B([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] + [\text{SO}^- - \text{Na}^+]) \quad (1.26)$$

Yüzey nokta yoğunluğu değişik metotlarla deneysel olarak tayin edilebilir. Bu çalışmada Hohl ve Stumm tarafından verilen metot kullanılmıştır. Bu amaçla 1 g perlit ve 0.1 N 50 mL NaOH içeren süspansiyon 24 saat süre ile azot atmosferinde çalkalandı. 10 dakika dinlendirildi ve beyaz band süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntüden 10'ar mL'lik hacimler alınarak azot atmosferinde 0.1 N HCl ile geri titre edildi. Titrasyon verilerinden yüzey nokta yoğunluğu genleşmemiş perlit için 43 C/m² ve genleşmiş perlit için 21 C/m² olarak hesaplandı.

2.6 Metil Violet Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon deneyleri, metil violetin 50 mL sulu çözeltisinin 0.5 g perlit örneği ile farklı sıcaklık ve pH'larda arzu edilen konsantrasyonlarda 1 saat çalkalamasıyla yapılmıştır. Ön denemeler 1 saatlik bir çalkalama periyodunun metil violet çözeltilerinin dengeye erişmeleri için yeterli olduğunu gösterdi. Çalkalayıcı su banyosu ile sıcaklık sabit tutulmuştur. Deneylerde metil violetin 10⁻³ M'lık stok çözeltisi kullanıldı. Genleşmemiş ve genleşmiş perlit örnekleri için metil violet çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları, 5x10⁻⁷-3.0x10⁻⁴ mol/L aralığında değiştirildi. Çözelti pH'sının ve sıcaklığının etkilerinin incelendiği deneyler dışında, tüm adsorpsiyon deneyleri pH=11'de ve 30 °C'de gerçekleştirildi. Çözeltinin pH'sı kombine elektrod ile donatılmış bir Orion 920A pH metre kullanılarak NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile

kalibre edildi. Adsorpsiyondan önce, çözelti 10 dakika süreyle azot atmosferinde tutuldu. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözelti 3000 rpm de 15 dakika santrifüj edildi ve daha sonra geri kalan metil violet çözeltisinin konsantrasyonu bir Cary |1E| UV-Visible spektroskopisi ile belirlendi. Ölçümler maksimum absorbansa karşılık gelen 584 nm dalga boyunda alındı. Metil violetin bulunmadığı kör içeriği her deney serisi için kullanıldı. Adsorplanmış metil violetin konsantrasyonu, adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözeltilerin konsantrasyonlarından hesaplandı. Her bir deneysel nokta 2 bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır.

2.7 Bakır (II) Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon deneyleri, sırasıyla sıcaklık, pH ve iyonik şiddetin değişen şartlarının incelendiği deneyler hariç 30 °C'de, çözelti pH'sında (6.1±0.3) ve sabit iyon şiddetinde (0.2 M NaCl) Cu²⁺ (CuCl₂·2H₂O) çözeltilerinin değişen uygun miktarları ile 0.5 g perlit örneğinin 100 mL'lik polietilen kaplarda çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. Her iki perlit örneği için Cu²⁺ çözeltilerinin konsantrasyonu 1.575x10⁻⁵-23.6x10⁻⁵ mol/L aralığında değiştirildi. Ön denemeler 15 saatlik bir çalkalama periyodunun Cu²⁺ çözeltilerinin dengeye erişmesi için yeterli olduğunu gösterdi. Adsorpsiyondan önce, çözelti 10 dakika süreyle azot atmosferinde tutuldu. Polietilen kaplar 30±0.2 °C'de 15 saat mekaniksel olarak çalkalandı. Çözelti Whatmann 42 süzgeç kağıdından süzüldü. Her bir deney en az iki defa tekrarlandı. Termostatlı bir çalkalayıcı su banyosu ile sıcaklık sabit tutuldu. Çözeltinin iyonik şiddeti NaCl ile ayarlandı. Çözeltinin pH'sı kombine elektrod ile donatılmış bir Orion 920A pH metre kullanılarak NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre edildi. Süzüntüdeki Cu²⁺ iyonlarının konsantrasyonu AAS (Unicam 929) ile belirlendi. Her seri deney için Cu²⁺ içermeyen körler kullanıldı. Cu²⁺'nin adsorplanmış miktarı adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözeltideki konsantrasyonlarından hesaplandı.

2.8 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda Merck yapımı kimyasal maddeler kullanılmıştır.

3. BULGULAR

3.1 Perlit-Su Ara Yüzeyinde Yüze İyonlaşması ve Kompleksleşmesi

3.1.1 Perlit Örneklerinin Yüze Yüküne Elektrolitlerin Etkisi

Perlit örneklerinin yüze yükünün pH ile değışimi, 25 °C'de azot atmosferinde $1 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyon aralığında KNO_3 ve $NaCl$ elektrolitleri kullanılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1-3.4'de verilmiş ve Şekil 3.1 ve 3.2'de grafik edilmiştir. Çizelge 3.1-3.4 ve Şekil 3.1 ve 3.2'de verilen sonuçlar perlit örneklerinin incelenen pH aralığında negatif yüze yükü sergilediğini ve sıfır yük noktasının bulunmadığını göstermektedir.

Çizelge 3.1 Genleşmemiş perlitin $NaCl$ 'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler

C_0 (M)	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
1	1.24343	0.85087	1.0055	0.68995	3	-1.82
			1.1504	0.73729	4	-2.42
			1.1879	0.76078	5	-2.81
			1.2081	0.77637	6	-3.10
			1.2178	0.78415	7	-3.25
			1.2431	0.80740	8	-3.41
			1.2759	0.83822	9	-3.49
			1.3617	0.91438	10	-3.54
1×10^{-1}	1.38674	1.02334	1.1233	0.83882	3	-1.67
			1.2671	0.88380	4	-2.36
			1.3022	0.90612	5	-2.66
			1.3214	0.92095	6	-2.94
			1.3308	0.92834	7	-3.09
			1.3552	0.95045	8	-3.26
			1.3867	0.97976	9	-3.37
			1.4686	1.05221	10	-3.40

Çizelge 3.1'in devamı

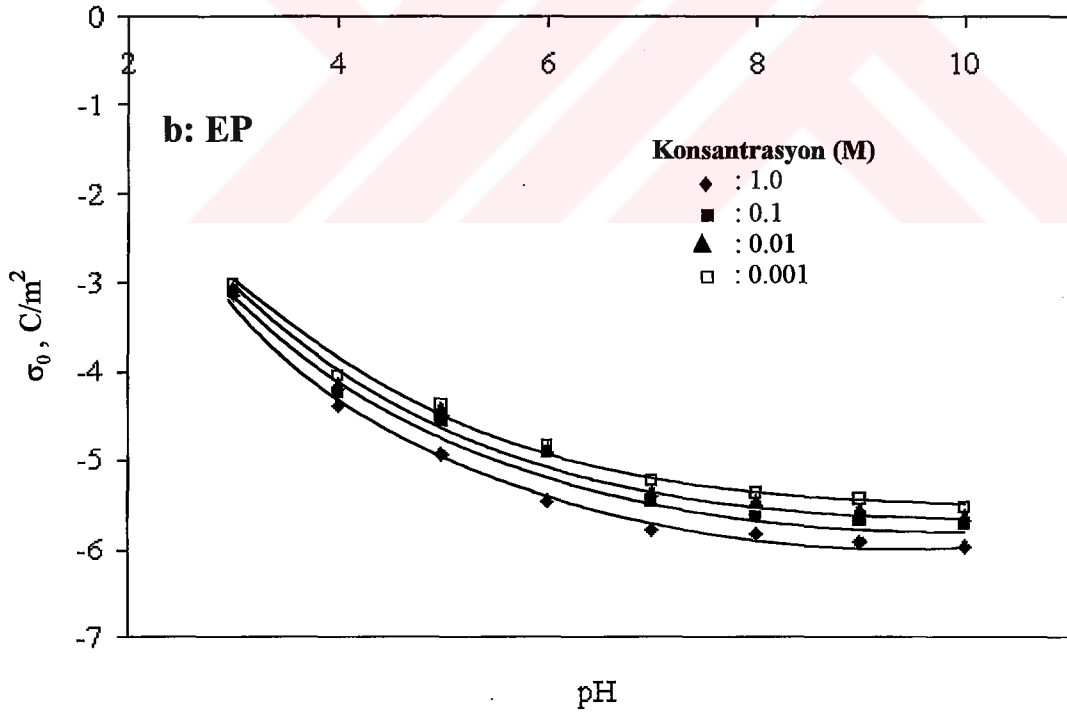
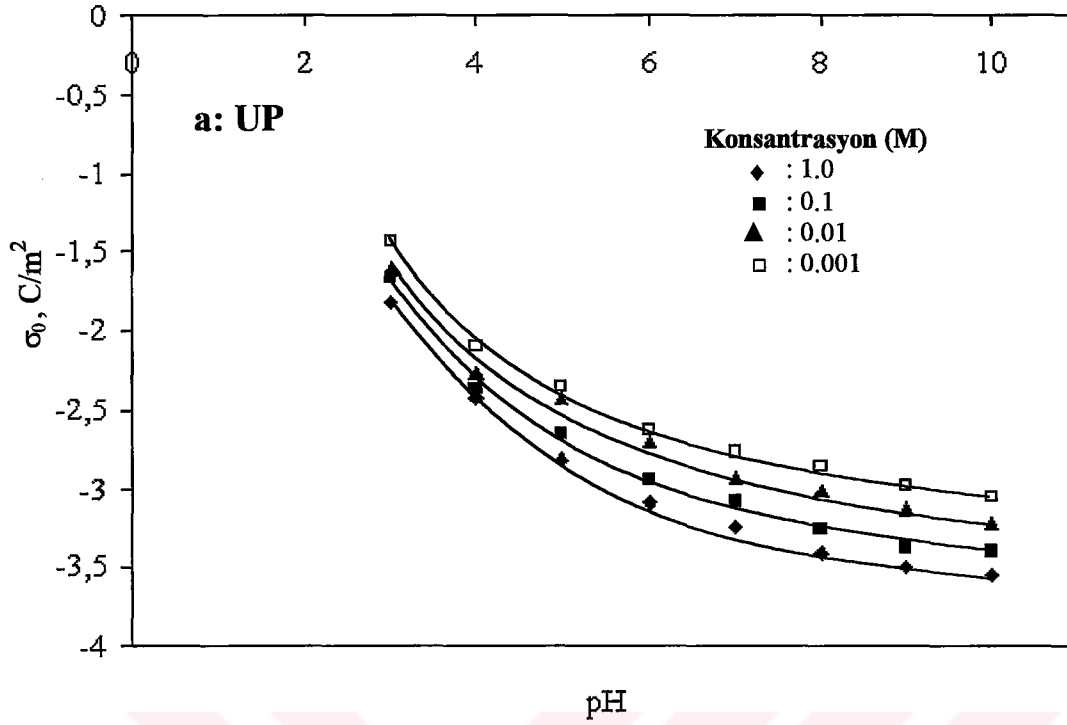
C_0 (M)	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
1×10^{-2}	1.51104	1.11111	1.2109	0.89069	3	-1.61
			1.3532	0.93473	4	-2.26
			1.3862	0.95659	5	-2.43
			1.4051	0.97111	6	-2.70
			1.4154	0.97835	7	-2.93
			1.4382	1.00000	8	-3.02
			1.4693	1.02871	9	-3.14
			1.5503	1.09968	10	-3.22
1×10^{-3}	1.56118	1.15044	1.2962	0.96723	3	-1.44
			1.4377	1.01034	4	-2.10
			1.4711	1.03175	5	-2.35
			1.4898	1.04596	6	-2.62
			1.4988	1.05305	7	-2.77
			1.5213	1.07425	8	-2.86
			1.5518	1.10236	9	-2.98
			1.6314	1.17188	10	-3.06

Çizelge 3.2 Genleşmiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler

C_0 (M)	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
1	1.18943	0.85087	1.0035	0.68995	3	-3.15
			1.1701	0.73729	4	-4.37
			1.2159	0.76078	5	-4.93
			1.2450	0.77637	6	-5.46
			1.2607	0.78415	7	-5.79
			1.2853	0.80740	8	-5.84
			1.3188	0.83822	9	-5.92
			1.4054	0.91438	10	-5.98

Çizelge 3.2'nin devamı

C_0 (M)	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
1×10^{-1}	1.35696	1.02334	1.1467	0.83882	3	-3.11
			1.3085	0.88380	4	-4.24
			1.3473	0.90612	5	-4.56
			1.3717	0.92095	6	-4.92
			1.3920	0.92834	7	-5.46
			1.4184	0.95045	8	-5.63
			1.4499	0.97976	9	-5.69
			1.5319	1.05221	10	-5.71
1×10^{-2}	1.46758	1.11111	1.2199	0.89069	3	-3.05
			1.3798	0.93473	4	-4.29
			1.4177	0.95659	5	-4.81
			1.4432	0.97111	6	-5.25
			1.4623	0.97835	7	-5.46
			1.4868	1.00000	8	-5.63
			1.5183	1.02871	9	-5.65
			1.5998	1.09968	10	-5.68
1×10^{-3}	1.52542	1.15044	1.3139	0.96723	3	-3.01
			1.4715	1.01034	4	-4.04
			1.5104	1.03175	5	-4.39
			1.5359	1.04596	6	-4.83
			1.5531	1.05305	7	-5.25
			1.5774	1.07425	8	-5.38
			1.6080	1.10236	9	-5.44
			1.6884	1.17188	10	-5.52



Şekil 3.1 NaCl elektroliti için perlit örneklerinin yüzey yükünün pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

Çizelge 3.3 Genleşmemiş perlitin KNO_3 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna

ait veriler

C_0 (M)	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
1	1.23576	0.84249	0.9123	0.61049	3	-0.68
			1.0835	0.68259	4	-1.40
			1.1120	0.69847	5	-1.68
			1.1192	0.70401	6	-1.75
			1.1250	0.70876	7	-1.82
			1.1328	0.71429	8	-1.99
			1.1437	0.72218	9	-2.16
			1.1698	0.73791	10	-2.27
1×10^{-1}	1.43836	1.07939	1.0635	0.79639	3	-0.65
			1.2302	0.86390	4	-1.37
			1.2578	0.88025	5	-1.55
			1.2639	0.88396	6	-1.67
			1.2726	0.89062	7	-1.82
			1.2761	0.89284	8	-1.91
			1.2801	0.89358	9	-2.10
			1.3025	0.90614	10	-2.17
1×10^{-2}	1.51104	1.12058	1.1244	0.82675	3	-0.57
			1.2925	0.89645	4	-1.23
			1.3177	0.90968	5	-1.47
			1.3253	0.91481	6	-1.59
			1.3294	0.91701	7	-1.74
			1.3410	0.92725	8	-1.83
			1.3447	0.92872	9	-1.94
			1.3653	0.93820	10	-2.11

Çizelge 3.3'ün devamı

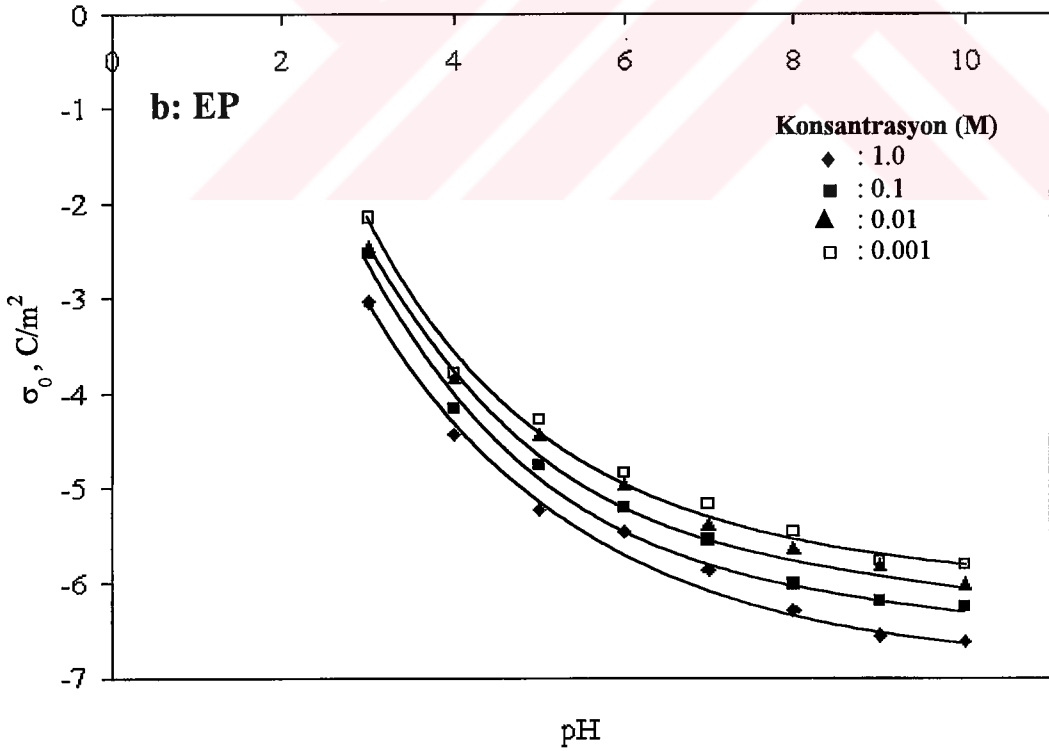
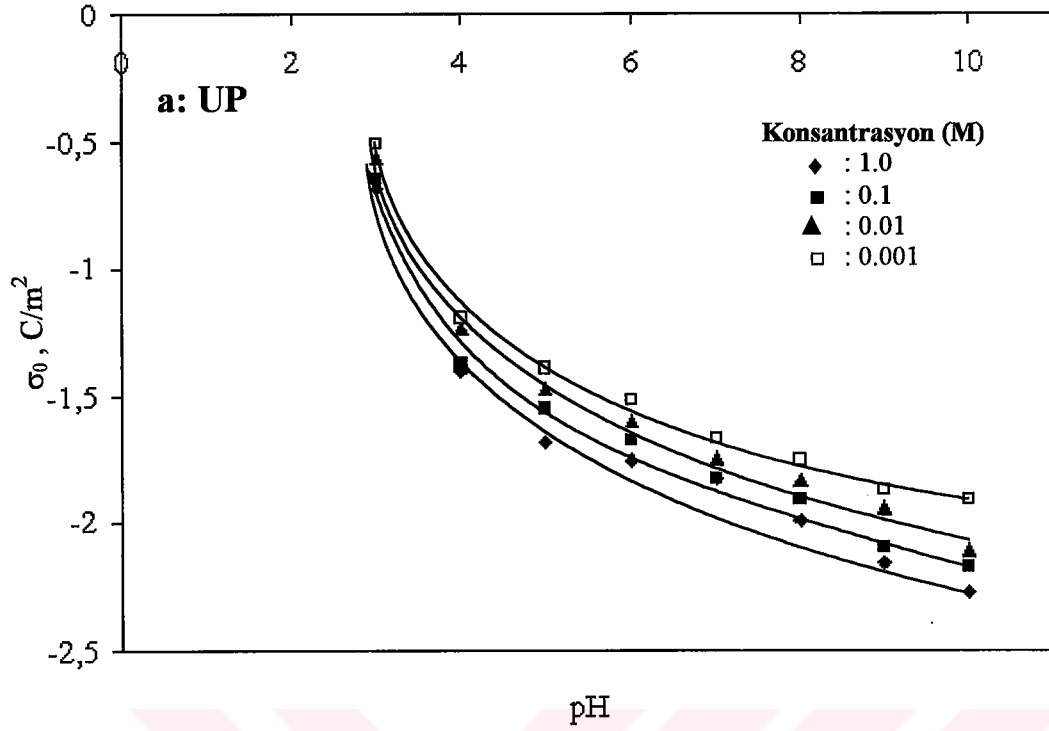
C_0 (M)	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
1×10^{-3}	1.56118	1.21265	1.1554	0.90037	3	-0.51
			1.3219	0.96825	4	-1.19
			1.3440	0.97899	5	-1.39
			1.3502	0.98257	6	-1.52
			1.3592	0.98971	7	-1.66
			1.3640	0.99327	8	-1.75
			1.3700	0.99684	9	-1.87
			1.3901	1.00751	10	-1.91

Çizelge 3.4 Genleşmiş perlitin KNO₃'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler

C_0 (M)	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
1	1.15044	0.84249	0.8908	0.61049	3	-3.03
			1.0862	0.68259	4	-4.43
			1.1296	0.69847	5	-5.21
			1.1420	0.70401	6	-5.46
			1.1567	0.70876	7	-5.87
			1.1726	0.71429	8	-6.30
			1.1876	0.72218	9	-6.56
			1.2137	0.73791	10	-6.62
1×10^{-1}	1.39415	1.07939	1.0712	0.79639	3	-2.52
			1.2676	0.86390	4	-4.15
			1.3075	0.88025	5	-4.76
			1.3227	0.88396	6	-5.21
			1.3374	0.89062	7	-5.54
			1.3509	0.89284	8	-6.01
			1.3569	0.89358	9	-6.19
			1.3798	0.90614	10	-6.25

Çizelge 3.4'ün devamı

C_0 (M)	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
1×10^{-2}	1.48211	1.11901	1.1483	0.82688	3	-2.45
			1.3407	0.89660	4	-3.82
			1.3776	0.90982	5	-4.43
			1.3961	0.91496	6	-4.96
			1.4083	0.91716	7	-5.37
			1.4247	0.92740	8	-5.63
			1.4314	0.92886	9	-5.81
			1.4544	0.93836	10	-6.00
1×10^{-3}	1.53260	1.21265	1.1716	0.90037	3	-2.15
			1.3682	0.96825	4	-3.78
			1.3995	0.97899	5	-4.26
			1.4175	0.98257	6	-4.83
			1.4325	0.98971	7	-5.16
			1.4435	0.99327	8	-5.46
			1.4552	0.99684	9	-5.77
			1.4758	1.00751	10	-5.80



Şekil 3.2 KNO_3 elektroliti için perlit örneklerinin yüzey yükünün pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

3.1.2 Perlit Örneklerinin Yüzey Yüküne Kullanılan Bazın Etkisi

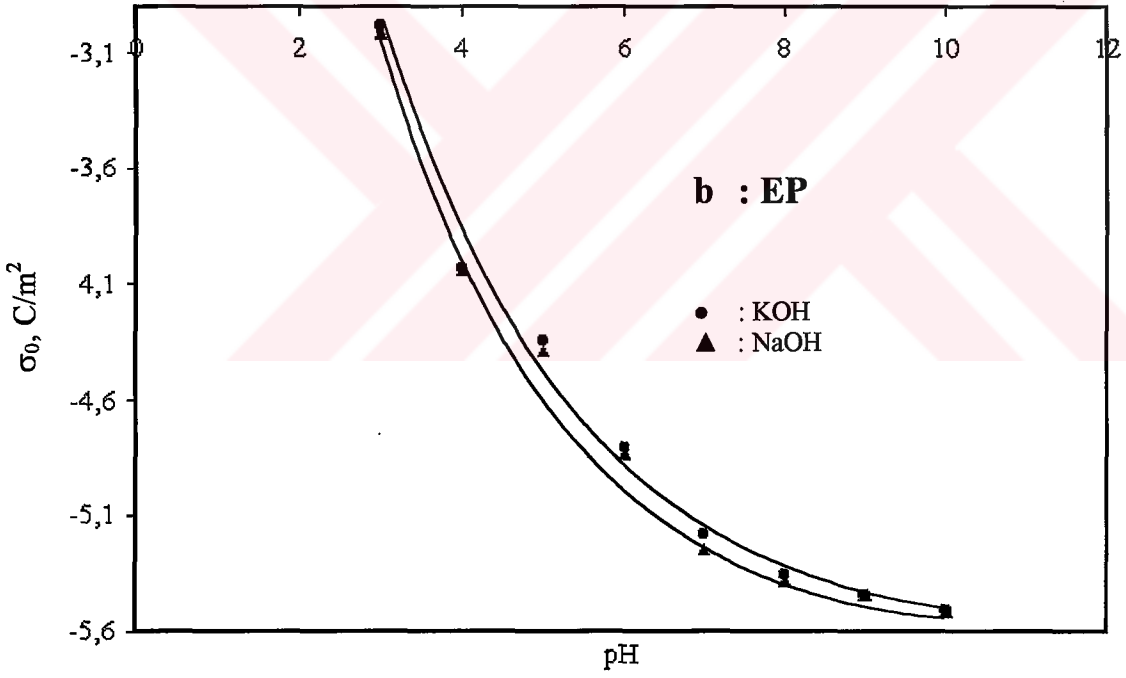
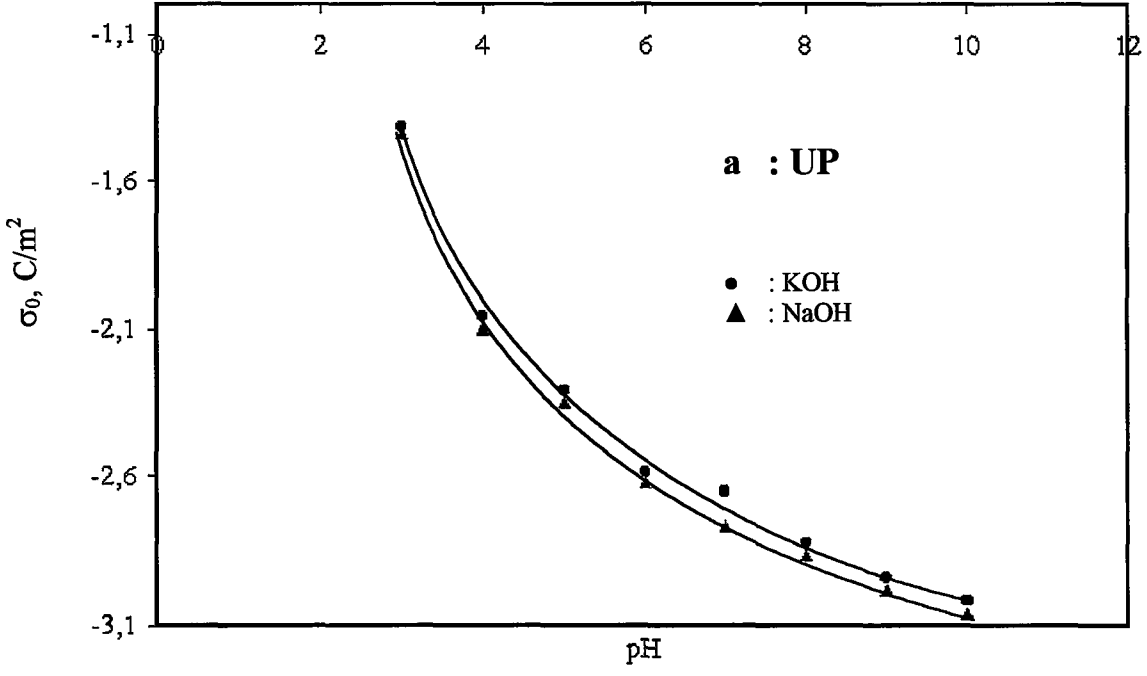
Perlit örneklerinin yüzey yüküne kullanılan bazın etkisini incelemek için 0.1 N NaOH ve 0.1 N KOH kullanıldı. Elektrolit çözeltisinin konsantrasyonu 1×10^{-3} M'da sabit tutuldu. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.5-3.8'de verilmiş olup Şekil 3.3 ve 3.4'de grafik edilmiştir. Süspansiyonun farklı bazlarla titrasyonunda yüzey yükünün yaklaşık olarak değişmediği bulunmuştur.

Çizelge 3.5 NaOH ve KOH ile genleşmemiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler

Baz	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
NaOH	1.56118	1.15044	1.2962	0.96723	3	-1.44
			1.4377	1.01034	4	-2.10
			1.4711	1.03175	5	-2.35
			1.4898	1.04596	6	-2.62
			1.4988	1.05305	7	-2.77
			1.5213	1.07425	8	-2.86
			1.5518	1.10236	9	-2.98
			1.6314	1.17188	10	-3.06
KOH	1.56118	1.15044	1.2157	0.88710	3	-1.41
			1.3578	0.93098	4	-2.06
			1.3917	0.95276	5	-2.31
			1.4104	0.96723	6	-2.58
			1.4186	0.97444	7	-2.65
			1.4426	0.99602	8	-2.82
			1.4736	1.02462	9	-2.94
			1.5543	1.09535	10	-3.02

Çizelge 3.6 NaOH ve KOH ile genişmiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler

Baz	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
NaOH	1.52542	1.15044	1.3139	0.96723	3	-3.01
			1.4715	1.01034	4	-4.04
			1.5104	1.03175	5	-4.39
			1.5359	1.04596	6	-4.83
			1.5531	1.05305	7	-5.25
			1.5774	1.07425	8	-5.38
			1.6080	1.10236	9	-5.44
			1.6884	1.17188	10	-5.52
KOH	1.56118	1.15044	1.2688	0.88710	3	-2.98
			1.4280	0.93098	4	-4.04
			1.4662	0.95276	5	-4.35
			1.4926	0.96723	6	-4.81
			1.5086	0.97444	7	-5.18
			1.5345	0.99602	8	-5.36
			1.5660	1.02462	9	-5.44
			1.6475	1.09535	10	-5.51



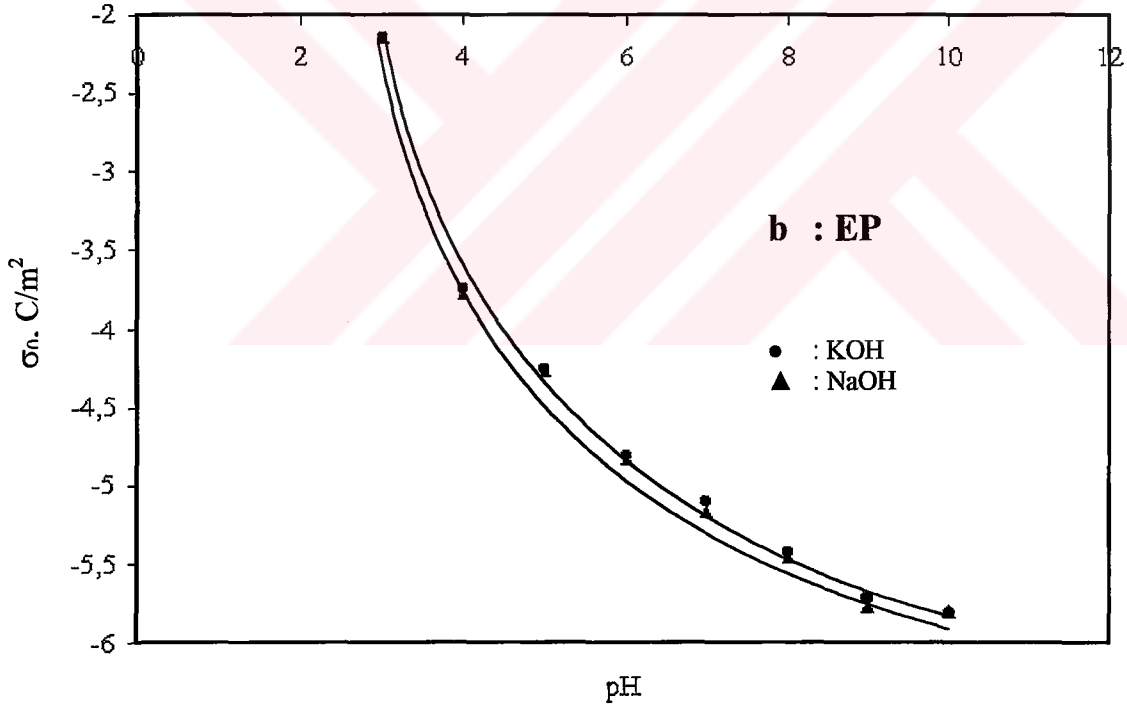
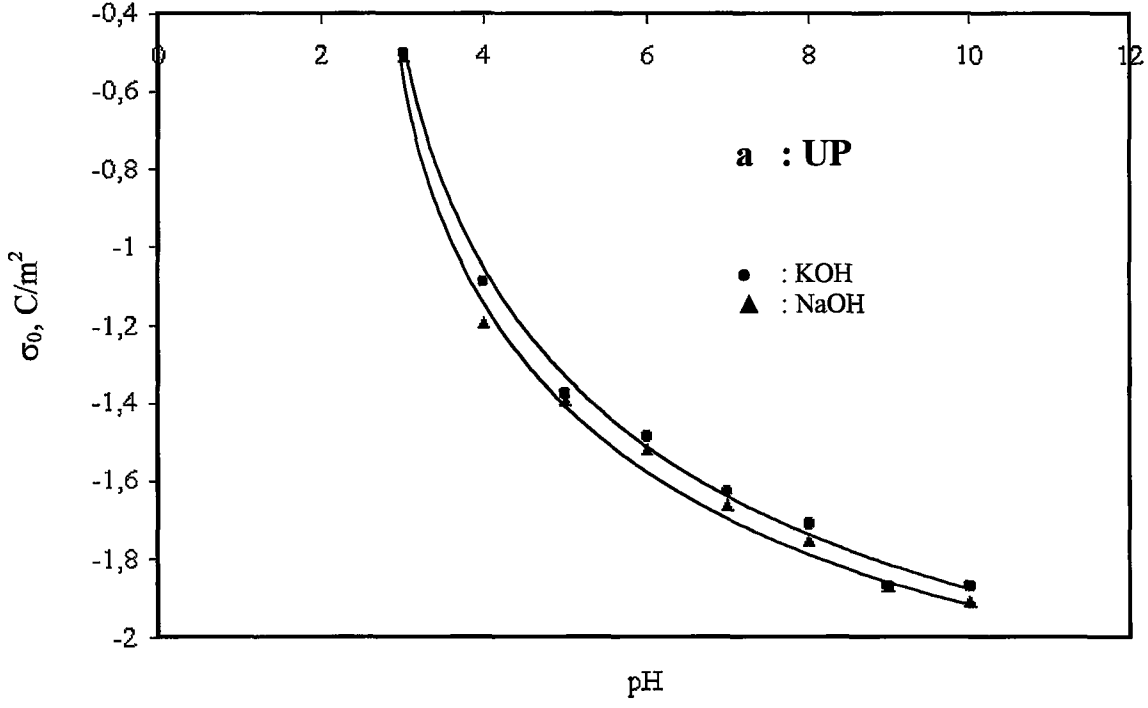
Şekil 3.3 NaOH ve KOH ile perlitin NaCl'li ortamdaki yüzey yükünün pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

Çizelge 3.7 NaOH ve KOH ile genişmemiş perlitin KNO_3 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler

Baz	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
NaOH	1.56118	1.21265	1.1554	0.90037	3	-0.51
			1.3219	0.96825	4	-1.19
			1.3440	0.97899	5	-1.39
			1.3502	0.98257	6	-1.52
			1.3592	0.98971	7	-1.66
			1.3640	0.99327	8	-1.75
			1.3700	0.99684	9	-1.87
			1.3901	1.00751	10	-1.91
KOH	1.56118	1.21265	1.0743	0.90037	3	-0.49
			1.2410	0.96825	4	-1.09
			1.2647	0.97899	5	-1.38
			1.2705	0.98257	6	-1.48
			1.2796	0.98971	7	-1.62
			1.2844	0.99327	8	-1.71
			1.2910	0.99684	9	-1.87
			1.3108	1.00751	10	-1.87

Çizelge 3.8 NaOH ve KOH ile genişmiş perlitin KNO_3 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonuna ait veriler

Baz	$C_A^s \times 10^2$ (M)	$C_A^k \times 10^2$ (M)	$C_B^s \times 10^2$ (M)	$C_B^k \times 10^2$ (M)	pH	σ_0 (C/m ²)
NaOH	1.53260	1.21265	1.1716	0.90037	3	-2.15
			1.3682	0.96825	4	-3.78
			1.3995	0.97899	5	-4.26
			1.4175	0.98257	6	-4.83
			1.4325	0.98971	7	-5.16
			1.4435	0.99327	8	-5.46
			1.4552	0.99684	9	-5.77
			1.4758	1.00751	10	-5.80
KOH	1.53260	1.21265	1.0906	0.90037	3	-2.14
			1.2880	0.96825	4	-3.75
			1.3200	0.97899	5	-4.26
			1.3375	0.98257	6	-4.80
			1.3520	0.98971	7	-5.10
			1.3635	0.99327	8	-5.42
			1.3752	0.99684	9	-5.72
			1.3971	1.00751	10	-5.81



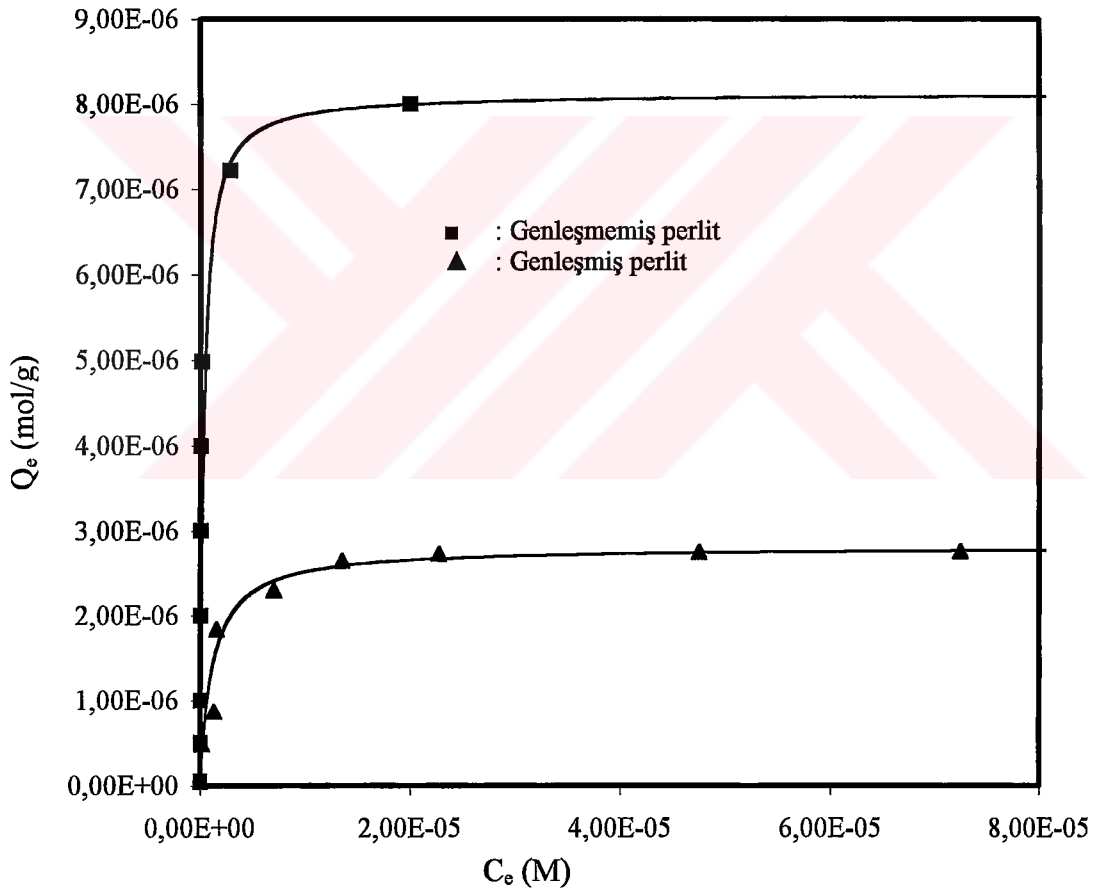
Şekil 3.4 NaOH ve KOH ile perlitin KNO_3 'lü ortamdaki yüzey yükünün pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

3.2 Metil Violet'in Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

Perlit örnekleri yüzeyine metil violetin adsorpsiyonu üzerine genişlemenin, asit aktivasyonunun, pH'nın ve sıcaklığın etkileri incelendi.

3.2.1 Genleşmenin Etkisi

Genleşmemiş ve genişmiş perlit örnekleri yüzeyine metil violetin adsorpsiyonu, çeşitli başlangıç çözelti konsantrasyonlarında 30 °C'de ve pH=11'de incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.9'da verildi ve Şekil 3.5'de grafik edildi. Genleşme ile perlit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı bulundu.



Şekil 3.5 Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun genişleme ile değişimi

Çizelge 3.9 Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun genişleme ile değişimine ait veriler

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0012	0.4988	0.024
	1.00			0.0014	0.9986	0.014
	2.00			0.0016	1.9984	0.008
	3.00			0.0021	2.9979	0.007
	4.00			0.0024	3.9976	0.006
	5.00			0.0170	4.9830	0.034
	7.50			0.2870	7.2130	0.398
	10.00			2.0000	8.0000	2.500
EP	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0138	0.4862	0.284
	1.00			0.1300	0.8700	1.490
	2.00			0.1550	1.8450	0.840
	3.00			0.7000	2.3000	3.040
	4.00			1.3500	2.6500	5.090
	5.00			2.2700	2.7300	8.320
	7.50			4.7500	2.7500	17.300
	10.00			7.2400	2.7600	26.200

3.2.2 Asit Aktivasyonun Etkisi

Genleşmemiş ve genişmiş perlit örnekleri yüzeyine metil violetin adsorpsiyonuna asit aktivasyonun etkisi 30 °C ve pH=11'de 0.2, 0.4 ve 0.6 M konsantrasyonlarında hazırlanan H₂SO₄ çözeltileri ile aktifleştirilmiş perlit örnekleri kullanılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.10 ve 3.11'de verilmiş ve Şekil 3.6'da grafik edilmiştir. Şekil 3.6'dan da görüldüğü gibi asit aktivasyonu ile perlit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı bulunmuştur.

Çizelge 3.10 Metil violetin genişmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait veriler

Örnek	C ₀ (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C _e (M) x10 ⁵	Q _e (mol/g)x10 ⁶	C _e /Q _e (g/L)
UP	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0012	0.4988	0.024
	1.00			0.0014	0.9986	0.014
	2.00			0.0016	1.9984	0.008
	3.00			0.0021	2.9979	0.007
	4.00			0.0024	3.9976	0.006
	5.00			0.0170	4.9830	0.034
	7.50			0.2870	7.2130	0.398
	10.00			2.0000	8.0000	2.500
UHP(0.2)	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0020	0.4980	0.040
	1.00			0.0025	0.9975	0.025
	2.00			0.0029	1.9970	0.014
	3.00			0.0036	2.9996	0.012
	4.00			0.0720	3.9930	0.018
	5.00			0.0900	4.9100	0.183
	7.50			0.6000	6.9000	0.870
	10.00			3.0000	7.0000	4.290

Çizelge 3.10'un devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UHP(0.4)	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0026	0.4970	0.052
	1.00			0.0027	0.9970	0.027
	2.00			0.0030	2.0000	0.015
	3.00			0.1070	2.8900	0.370
	4.00			0.1140	3.8900	0.293
	5.00			0.1670	4.8300	0.346
	7.50			1.1000	6.4000	1.720
	10.00			3.5000	6.5000	5.380
UHP(0.6)	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0026	0.4970	0.052
	1.00			0.0030	0.9970	0.030
	2.00			0.0740	1.9300	0.384
	3.00			0.1320	2.8700	0.460
	4.00			0.2870	3.7100	0.773
	5.00			0.4410	4.5600	0.967
	7.50			1.6000	5.9000	2.710
	10.00			4.0000	6.0000	6.670

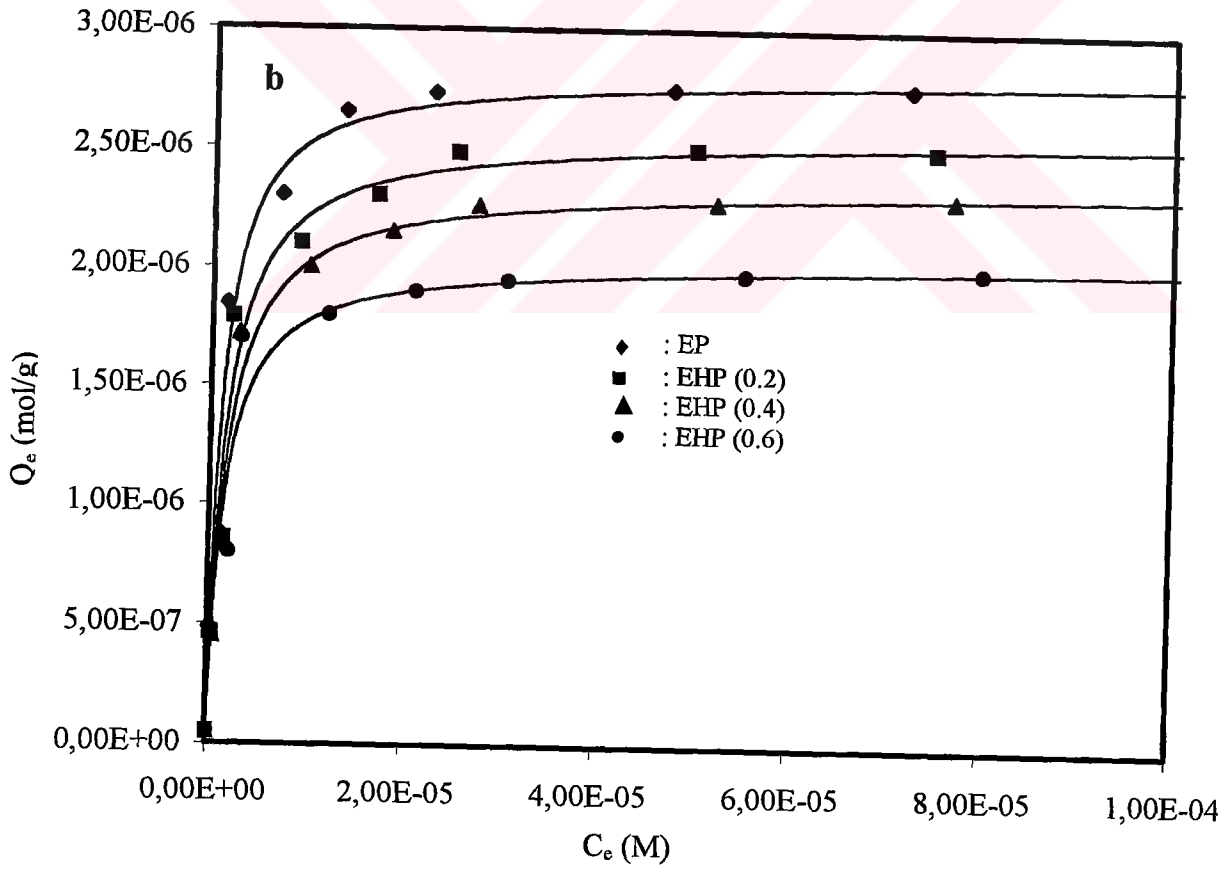
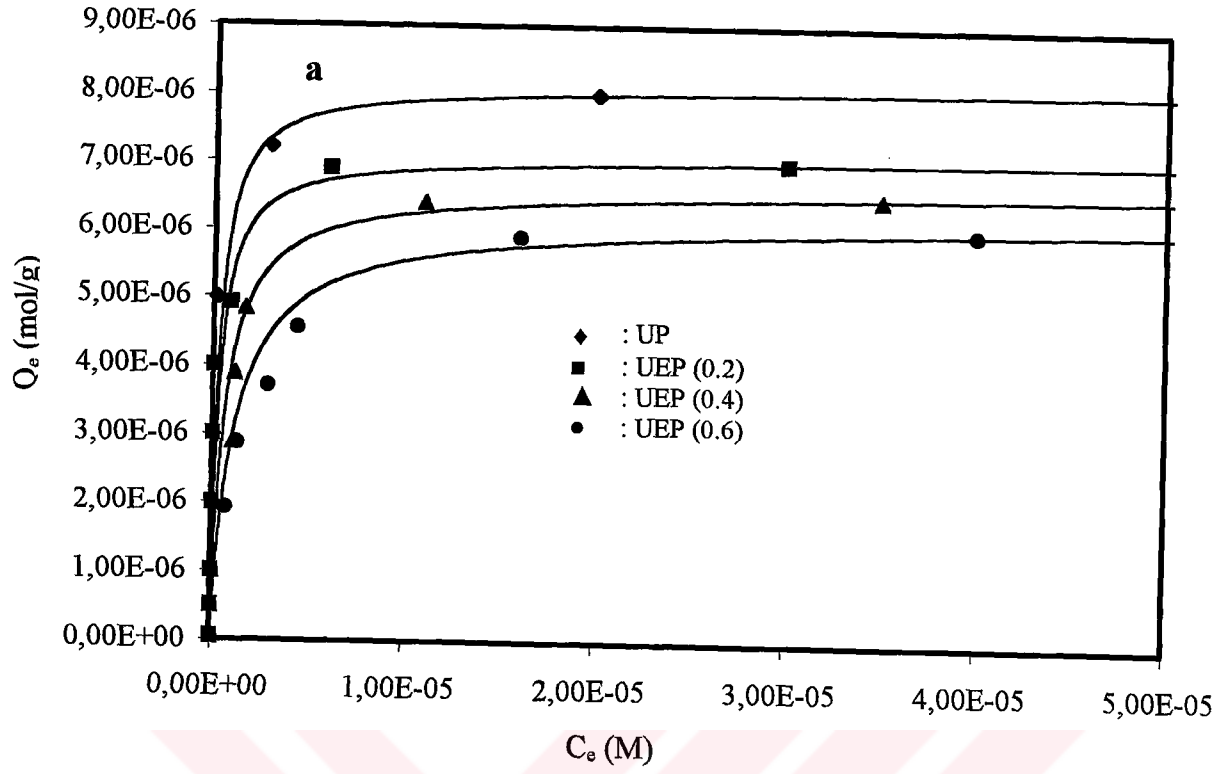
Çizelge 3.11 Metil violetin genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait veriler

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EP	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0138	0.4862	0.284
	1.00			0.1300	0.8700	1.490
	2.00			0.1550	1.8450	0.840
	3.00			0.7000	2.3000	3.040
	4.00			1.3500	2.6500	5.090
	5.00			2.2700	2.7300	8.320
	7.50			4.7500	2.7500	17.300
	10.00			7.2400	2.7600	26.200
EHP(0.2)	0.05	11	30	0.0010	0.0409	0.204
	0.50			0.0380	0.4620	0.823
	1.00			0.1460	0.8540	1.710
	2.00			0.2120	1.7880	1.190
	3.00			0.9000	2.1000	4.290
	4.00			1.7000	2.3000	7.390
	5.00			2.5200	2.4800	10.200
	7.50			5.0000	2.5000	20.000
	10.00			7.5000	2.5000	30.000
EHP(0.4)	0.05	11	30	0.0011	0.0489	0.225
	0.50			0.0490	0.4510	1.090
	1.00			0.1720	0.8280	2.080
	2.00			0.2820	1.7200	1.640
	3.00			1.0000	2.0000	5.000
	4.00			1.8500	2.1500	8.600
	5.00			2.7400	2.2600	12.100
	7.50			5.2200	2.2800	22.900
	10.00			7.7000	2.3000	33.500

Çizelge 3.11'in devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EHP(0.6)	0.05	11	30	0.0011	0.0489	0.225
	0.50			0.0500	0.4500	1.110
	1.00			0.2000	0.8000	2.500
	2.00			0.3000	1.7000	1.760
	3.00			1.2000	1.8000	6.670
	4.00			2.1000	1.9000	11.100
	5.00			3.0500	1.9500	15.600
	7.50			5.5200	1.9800	27.900
	10.00			8.0000	2.0000	40.000





Şekil 3.6 Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimi: a) Genleşmemiş , b) Genleşmiş

3.2.3 pH'nın Etkisi

Metil violetin genleşmemiş ve genleşmiş perlit örnekleri yüzeyine adsorpsiyonu, çeşitli başlangıç çözelti pH'larında ve 30 °C'de incelendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.12 ve 3.13'de verildi ve Şekil 3.7'de grafik edildi. Çözelti pH'sının artmasıyla adsorpsiyonun arttığı gözlemlendi.

Çizelge 3.12 Metil violetin genleşmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonununun pH ile değişimine ait veriler

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	0.05	3	30	0.0040	0.0460	0.870
	0.50			0.0041	0.4959	0.083
	1.00			0.0042	0.9958	0.042
	2.00			0.0043	1.9957	0.022
	3.00			0.0044	2.9956	0.015
	4.00			0.2540	3.7460	0.678
	5.00			0.9040	4.0960	2.210
	7.50			3.4000	4.1000	8.290
	10.00			5.7200	4.2800	13.400
UP	0.05	5	30	0.0018	0.0482	0.373
	0.50			0.0038	0.4960	0.077
	1.00			0.0040	0.9960	0.040
	2.00			0.0041	2.0000	0.021
	3.00			0.0042	3.0000	0.014
	4.00			0.2000	3.8000	0.526

Çizelge 3.12'nin devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	0.05	7	30	0.0018	0.0482	0.373
	0.50			0.0023	0.4980	0.046
	1.00			0.0030	0.9970	0.030
	2.00			0.0035	2.0000	0.018
	3.00			0.0040	3.0000	0.013
	4.00			0.0050	4.0000	0.016
	5.00			0.3310	4.6700	0.709
	7.50			2.0600	5.4400	3.790
	10.00			4.2900	5.7100	7.510
UP	0.05	9	30	0.0011	0.0489	0.225
	0.50			0.0013	0.4990	0.026
	1.00			0.0015	0.9990	0.015
	2.00			0.0020	2.0000	0.010
	3.00			0.0030	3.0000	0.010
	4.00			0.0209	3.9800	0.052
	5.00			0.1000	4.9000	0.204
	7.50			1.2200	6.2800	1.940
	10.00			2.6900	7.3100	3.680
UP	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0012	0.4988	0.024
	1.00			0.0014	0.9986	0.014
	2.00			0.0016	1.9984	0.008
	3.00			0.0021	2.9979	0.007
	4.00			0.0024	3.9976	0.006
	5.00			0.0170	4.9830	0.034
	7.50			0.2870	7.2130	0.398
	10.00			2.0000	8.0000	2.500

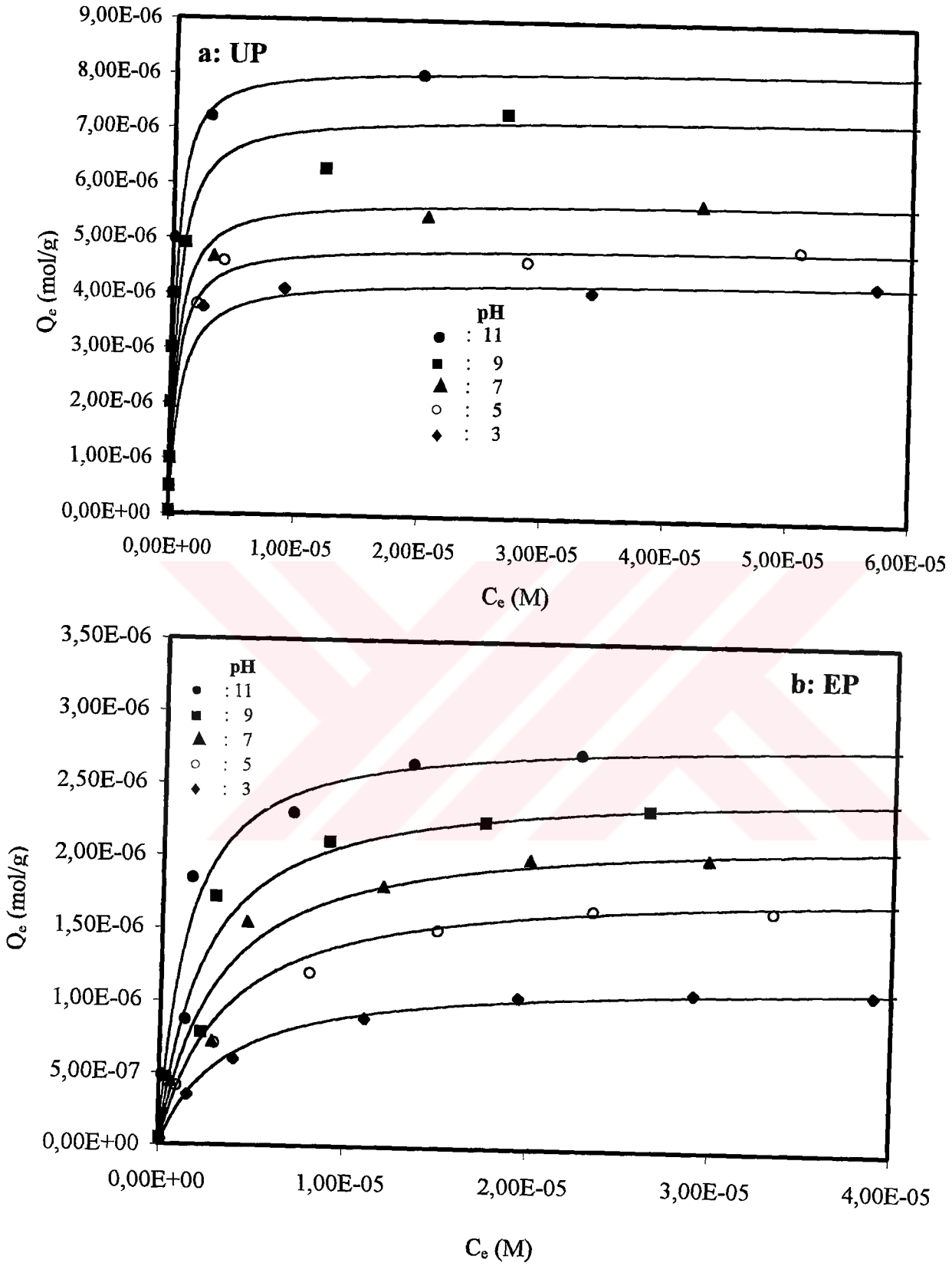
Çizelge 3.13 Metil violetin genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EP	0.05	3	30	0.0100	0.4000	2.500
	0.50			0.1500	0.3500	4.290
	1.00			0.4000	0.6000	6.670
	2.00			1.1100	0.8900	12.500
	3.00			1.9500	1.0500	18.600
	4.00			2.9100	1.0900	26.700
	5.00			3.9000	1.1000	35.500
EP	0.05	5	30	0.0050	0.0450	1.110
	0.50			0.0900	0.4100	2.200
	1.00			0.2900	0.7100	4.080
	2.00			0.8030	1.2000	6.710
	3.00			1.5000	1.5000	10.000
	4.00			2.3500	1.6500	14.200
	5.00			3.3400	1.6600	20.100
EP	0.05	7	30	0.0037	0.0463	0.799
	0.50			0.0610	0.4390	1.390
	1.00			0.2800	0.7200	3.890
	2.00			0.4600	1.5400	2.990
	3.00			1.2000	1.8000	6.670
	4.00			2.0000	2.0000	10.000
	5.00			2.9800	2.0200	14.800
EP	0.05	9	30	0.0029	0.0471	0.616
	0.50			0.0337	0.4660	0.723
	1.00			0.2180	0.7820	2.790
	2.00			0.2850	1.7200	1.660
	3.00			0.9000	2.1000	4.290
	4.00			1.7500	2.2500	7.780
	5.00			2.6500	2.3500	11.300

Çizelge 3.13'ün devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EP	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0138	0.4862	0.284
	1.00			0.1300	0.8700	1.490
	2.00			0.1550	1.8400	0.840
	3.00			0.7000	2.3000	3.040
	4.00			1.3500	2.6500	5.090
	5.00			2.2700	2.7300	8.320





Şekil 3.7 Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

3.2.4 Sıcaklığın Etkisi

Metil violetin genişmemiş ve genişmiş perlit örnekleri yüzeyine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C'de ve pH=11'de incelendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.14 ve 3.15'de verildi ve Şekil 3.8'de grafik edildi. Artan sıcaklıkla metil violet adsorpsiyonunun arttığı bulundu.

Çizelge 3.14 Metil violetin genişmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0012	0.4988	0.024
	1.00			0.0014	0.9986	0.014
	2.00			0.0016	1.9984	0.008
	3.00			0.0021	2.9979	0.007
	4.00			0.0024	3.9976	0.006
	5.00			0.0170	4.9830	0.034
	7.50			0.2870	7.2130	0.398
	10.00			2.0000	8.0000	2.500
UP	0.05	11	40	0.0002	0.0498	0.046
	0.50			0.0003	0.4997	0.005
	1.00			0.0003	0.9997	0.003
	2.00			0.0003	2.0000	0.002
	3.00			0.0004	3.0000	0.001
	4.00			0.0007	3.9990	0.002
	5.00			0.0100	4.9900	0.020
	7.50			0.1000	7.4000	0.135
	10.00			0.5000	9.5000	0.526
	15.00			2.5000	12.5000	2.000
	20.00			6.5000	13.5000	4.810
	25.00			11.0000	14.0000	7.860
	30.00			16.0000	14.0000	11.400

Çizelge 3.14'ün devamı

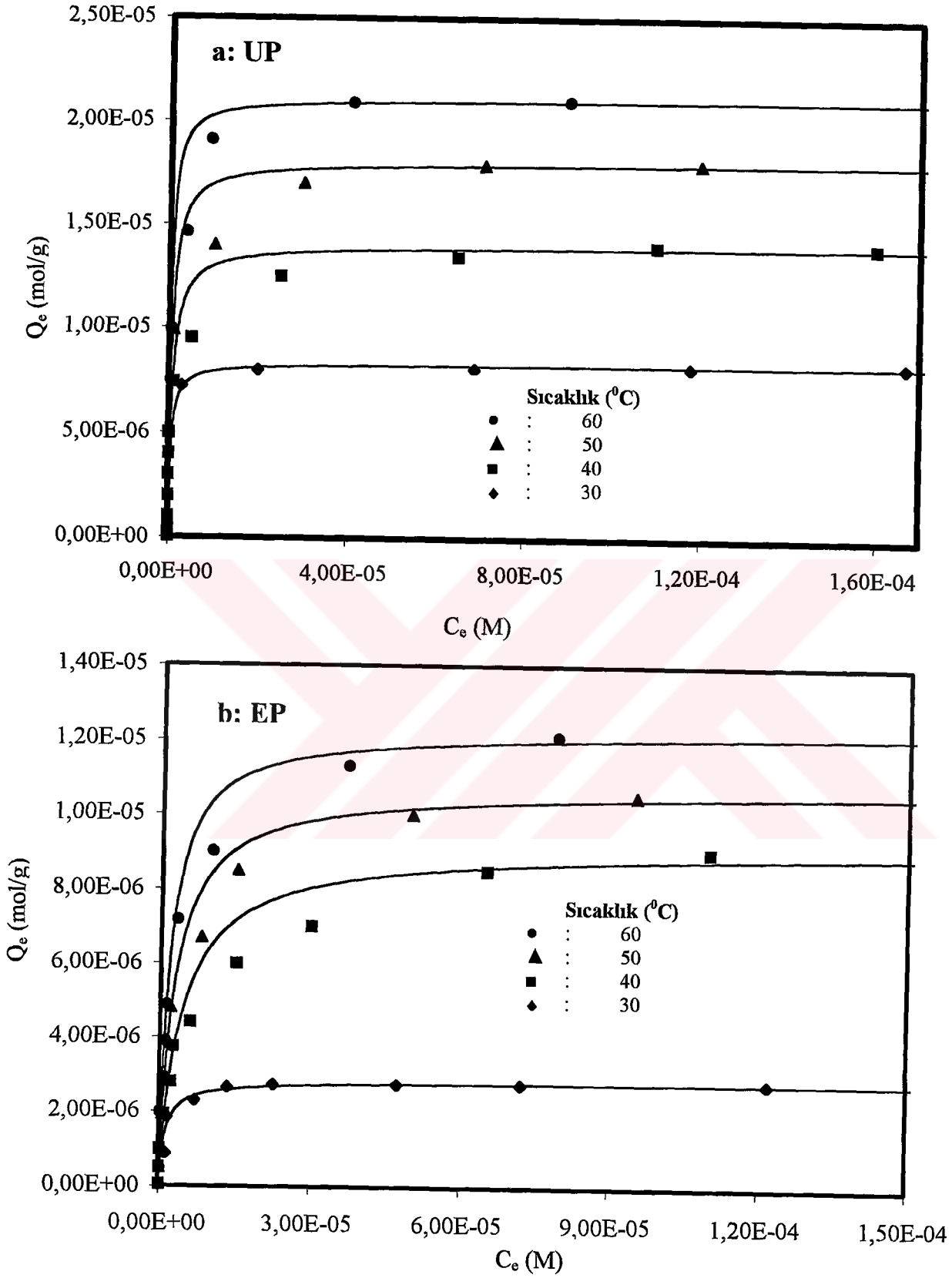
Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	0.05	11	50	0.0001	0.0499	0.022
	0.50			0.0001	0.5000	0.003
	1.00			0.0002	1.0000	0.002
	2.00			0.0003	2.0000	0.001
	3.00			0.0003	3.0000	0.001
	4.00			0.0005	4.0000	0.001
	5.00			0.0050	5.0000	0.010
	7.50			0.0800	7.4200	0.108
	10.00			0.1000	9.9000	0.101
	15.00			1.0000	14.5000	0.714
	20.00			3.0000	17.0000	1.760
	25.00			7.1000	17.9000	3.970
	30.00			12.0000	18.0000	6.670
UP	0.05	11	60	0.0001	0.0499	0.020
	0.50			0.0001	0.5000	0.002
	1.00			0.0001	1.0000	0.001
	2.00			0.0002	2.0000	0.001
	3.00			0.0002	3.0000	0.001
	4.00			0.0003	4.0000	0.001
	5.00			0.0013	5.0000	0.003
	7.50			0.0323	7.4700	0.043
	10.00			0.0500	9.9500	0.050
	15.00			0.3750	14.6000	0.256
	20.00			0.9000	19.1000	0.471
	25.00			4.1000	20.9000	1.960
	30.00			9.0000	21.0000	4.290

Çizelge 3.15 Metil violetin genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EP	0.05	11	30	0.0010	0.0490	0.204
	0.50			0.0138	0.4862	0.284
	1.00			0.1300	0.8700	1.490
	2.00			0.1550	1.8450	0.840
	3.00			0.7000	2.3000	3.040
	4.00			1.3500	2.6500	5.090
	5.00			2.2700	2.7300	8.320
	7.50			4.7500	2.7500	17.300
	10.00			7.2400	2.7600	26.200
EP	0.05	11	40	0.0003	0.0497	0.067
	0.50			0.0063	0.4937	0.128
	1.00			0.0149	0.9851	0.151
	2.00			0.0900	1.9100	0.471
	3.00			0.2170	2.7830	0.780
	4.00			0.2610	3.7390	0.698
	5.00			0.6000	4.4000	1.360
	7.50			1.5000	6.0000	2.500
	10.00			3.0000	7.0000	4.290
	15.00			6.5000	8.5000	7.650
	20.00			11.0000	9.0000	12.200

Çizelge 3.15'in devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EP	0.05	11	50	0.0003	0.0497	0.052
	0.50			0.0051	0.4950	0.103
	1.00			0.0095	0.9910	0.096
	2.00			0.0660	1.9300	0.341
	3.00			0.1500	2.8500	0.526
	4.00			0.1820	3.8200	0.477
	5.00			0.2000	4.8000	0.417
	7.50			0.8000	6.7000	1.190
	10.00			1.5000	8.5000	1.760
	15.00			5.0000	10.0000	5.000
	20.00			9.5000	10.5000	9.050
EP	0.05	11	60	0.0001	0.0499	0.020
	0.50			0.0036	0.4960	0.073
	1.00			0.0060	0.9940	0.060
	2.00			0.0153	1.9800	0.077
	3.00			0.1000	2.9000	0.345
	4.00			0.1100	3.8900	0.283
	5.00			0.1250	4.8800	0.256
	7.50			0.3230	7.1800	0.450
	10.00			1.0000	9.0000	11.100
	15.00			3.7000	11.300	32.700
	20.00			7.9000	12.1000	65.300



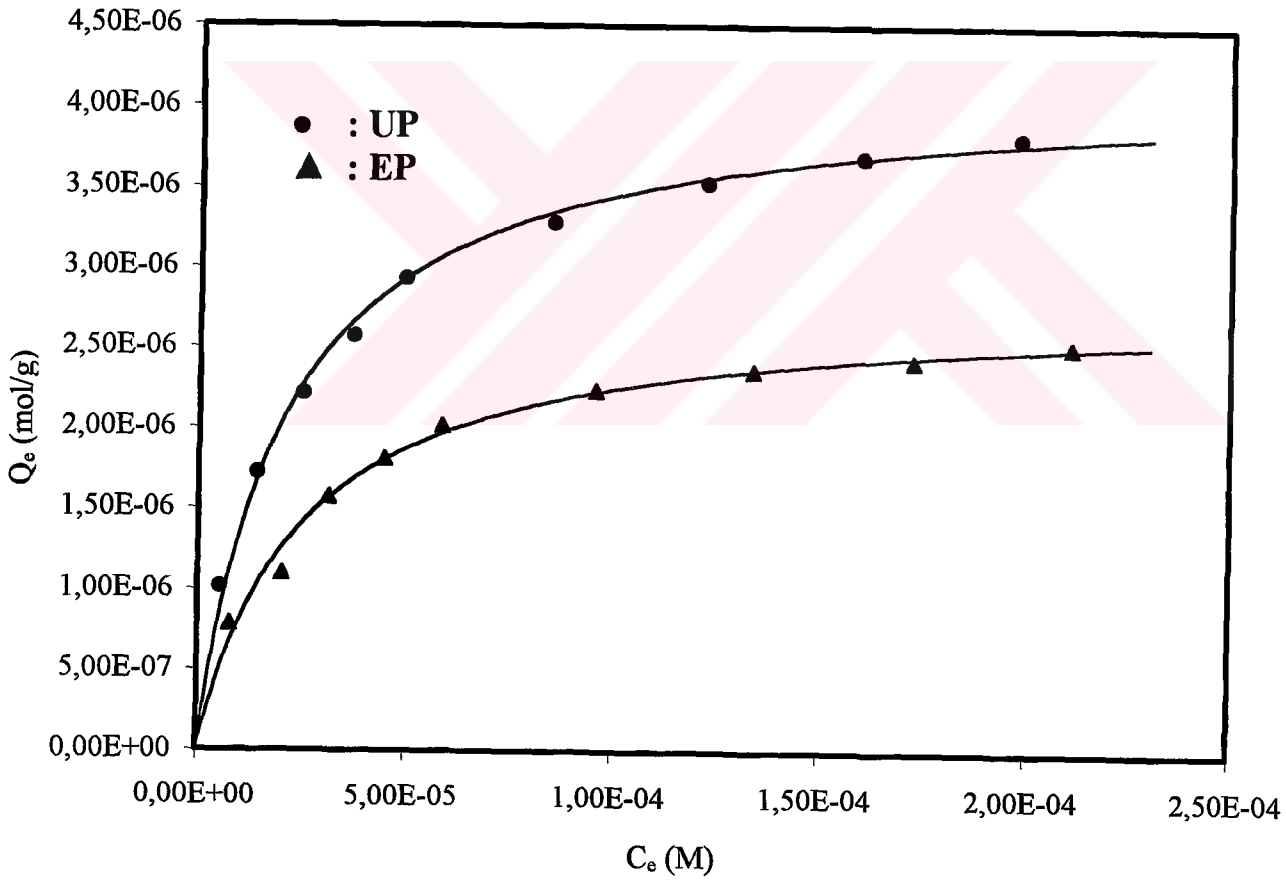
Şekil 3.8 Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

3.3 Cu(II)'nin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

Cu(II)'nin perlit örnekleri yüzeyine adsorpsiyonu üzerine genişlemenin, asit aktivasyonunun, pH'nın, iyon şiddetinin ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir.

3.3.1 Genleşmenin Etkisi

Cu(II)'nin genişmemiş ve genişmiş perlit örnekleri yüzeyine adsorpsiyonu, çeşitli başlangıç çözelti konsantrasyonlarında, 30 °C'de, 0.2 M NaCl iyon şiddetinde ve çözeltinin doğal pH'sında (6.1 ± 0.3) incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.16'da verildi ve Şekil 3.9'da grafik edildi. Genleşme ile perlit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı bulundu.



Şekil 3.9 Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonununun genişlemeyle değişimi

Çizelge 3.16 Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun genişlemeye ait veriler

Örnek	$C_0 (M) \times 10^5$	I (M)	pH	t (°C)	$C_e (M) \times 10^5$	$Q_e (mol/g) \times 10^6$	$C_e/Q_e (g/L)$
UP	1.575	0.2	Tabii	30	0.5559	1.0190	5.4559
	3.150				1.7246	8.2648	
	4.725				2.2129	11.3523	
	6.300				2.5751	14.4648	
	7.875				2.9327	16.8528	
	11.813				3.2839	25.9712	
	15.750				3.5312	34.6030	
	19.687				3.6887	43.3732	
23.625	3.8112	51.9835					
EP	1.575	0.2	Tabii	30	0.7875	0.7880	10.0000
	3.150				1.1025	18.5714	
	4.725				1.5750	20.0000	
	6.300				1.8113	24.7826	
	7.875				2.0160	29.0625	
	11.813				2.2365	42.8169	
	15.750				2.3625	56.6666	
	19.687				2.4255	71.1688	
23.625	2.5200	83.7500					

3.3.2 Asit Aktivasyonunun Etkisi

Cu(II)'nin genleşmemiş ve genişmiş perlit örnekleri yüzeyine adsorpsiyonuna, asit aktivasyonunun etkisi 30 °C'de, 0.2 M NaCl iyon şiddetinde ve çözeltinin doğal pH'sında (6.1 ± 0.3) 0.2, 0.4 ve 0.6 M konsantrasyonlarında hazırlanan H₂SO₄ çözeltileri ile aktifleştirilmiş perlit örnekleri kullanılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.17 ve 3.18'de verilmiş ve Şekil 3.10'da grafik edilmiştir. Şekil 3.10'dan da görüldüğü gibi asit aktivasyonu ile perlit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı bulunmuştur.



Çizelge 3.17 Cu(II)'nin genleşmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait veriler

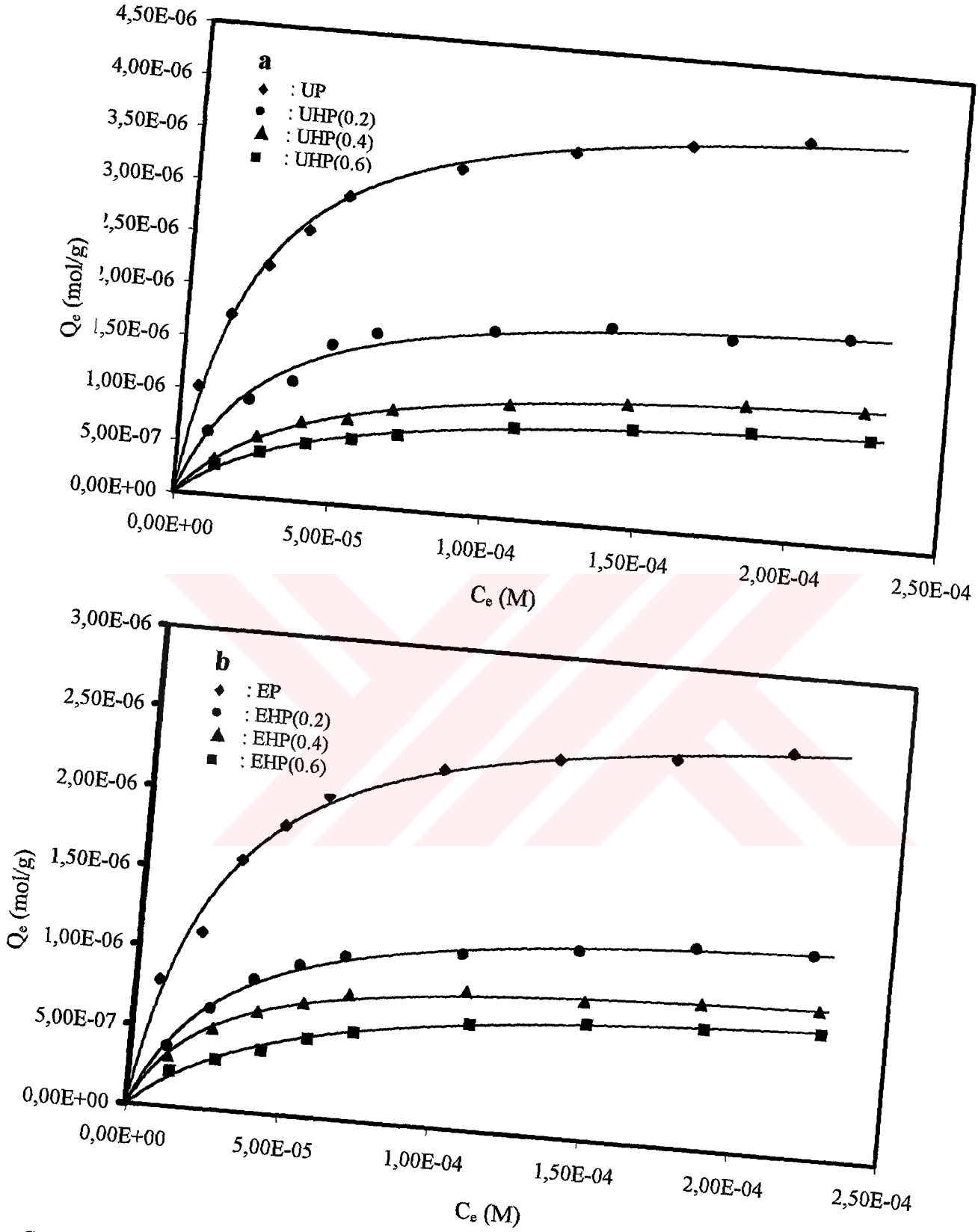
Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	1.575	0.2	Tabii	30	0.5560	1.0190	5.45591
	3.150				1.7246	8.26484	
	4.725				2.2129	11.35231	
	6.300				2.5751	14.46483	
	7.875				2.9327	16.85285	
	11.813				3.2839	25.97122	
	15.750				3.5312	34.60303	
	19.687				3.6887	43.37319	
23.625	3.8112	51.98347					
UHP(0.2)	1.575	0.2	Tabii	30	0.9765	0.5985	16.3158
	3.150				0.9293	23.8983	
	4.725				1.1340	31.6667	
	6.300				1.5120	31.6667	
	7.875				1.6538	37.6191	
	11.813				1.7640	56.9643	
	15.750				1.8900	73.3333	
	19.687				1.8743	95.0420	
23.625	1.9688	110.000					

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UHP(0.4)	1.575	0.2	Tabii	30	1.2364	0.3386	36.5116
	3.150				2.5673	0.5828	44.0541
	4.725				3.9690	0.7560	52.5000
	6.300				5.4810	0.8190	66.9231
	7.875				6.9300	0.9450	73.3333
	11.813				10.7258	1.0868	98.6957
	15.750				14.5688	1.1813	123.3333
	19.687				18.4275	1.2600	146.2500
23.625	22.3335	1.2915	172.9268				
UHP(0.6)	1.575	0.2	Tabii	30	1.2836	0.2914	44.0541
	3.150				2.7090	0.4410	61.4286
	4.725				4.1738	0.5513	75.7143
	6.300				5.6700	0.6300	90.0000
	7.875				7.1663	0.7088	101.1111
	11.813				10.9463	0.8663	126.3636
	15.750				14.8050	0.9450	156.6667
	19.687				18.6795	1.0080	185.3125
23.625	22.6013	1.0238	220.7692				

Çizelge 3.18 Cu(II)'nin genişmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimine ait veriler

Örnek	$C_0 (M) \times 10^5$	I (M)	pH	t ($^{\circ}C$)	$C_e (M) \times 10^5$	$Q_e (mol/$
EP	1.575	0.2	Tabii	30	0.7875	0.78
	3.150				1.102	
	4.725				1.575	
	6.300				1.811	
	7.875				2.016	
	11.813				2.236	
	15.750				2.362	
	19.687				2.425	
23.625	2.520					
EHP(0.2)	1.575	0.2	Tabii	30	1.1970	0.378
	3.150				0.630	
	4.725				0.834	
	6.300				0.945	
	7.875				1.022	
	11.813				1.102	
	15.750				1.181	
	19.687				1.260	
23.625	1.275					

Örnek	C_0 (M)x 10^5	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x 10^5	Q_e (mol/g)x 10^6	C_e/Q_e (g/L)
EHP(0.4)	1.575	0.2	Tabii	30	1.2600	0.3150	40.0000
	3.150				2.6460	0.5040	52.5000
	4.725				4.0950	0.6300	65.0000
	6.300				5.5912	0.7088	78.8889
	7.875				7.0875	0.7875	90.0000
	11.813				10.9463	0.8663	126.3636
	15.750				14.8838	0.8663	171.1818
19.687	18.7740	0.9135	205.5173				
23.625	22.6958	0.9293	244.2373				
EHP(0.6)	1.575	0.2	Tabii	30	1.3545	0.2205	61.4286
	3.150				2.8350	0.3150	90.0000
	4.725				4.3313	0.3938	110.0000
	6.300				5.8118	0.4883	119.0323
	7.875				7.3238	0.5513	132.8571
	11.813				11.1510	0.6615	168.5714
	15.750				15.0260	0.7245	207.3913
19.687	18.9320	0.756	250.4167				
23.625	22.8380	0.7875	290.0000				



Şekil 3.10 Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun asit aktivasyonu ile değişimi:
a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

3.3.3 pH'nın Etkisi

Cu(II)'nin genleşmemiş ve genleşmiş perlit örnekleri yüzeyine adsorpsiyonu, çeşitli başlangıç çözelti pH'larında, 30 °C'de ve 0.2 M NaCl iyon şiddetinde incelendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.19 ve 3.20'de verildi ve Şekil 3.11'de grafik edildi. Çözelti pH'sının artmasıyla adsorpsiyonun arttığı ve pH=5'in altında adsorpsiyonun gerçekleşmediği bulundu.



Çizelge 3.19 Cu(II)'nin genleşmemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	$C_e Q_e$ (g/L)
UP	1.575	0.2	5	30	1.3703	0.2048	66.9231
	3.150				2.8193	0.3308	85.2381
	4.725				4.2998	0.4253	101.1111
	6.300				5.7960	0.5040	115.0000
	7.875				7.3080	0.5670	128.8889
	11.813				11.1510	0.6615	168.5714
	15.750				15.0570	0.693	217.2727
	19.687				18.9630	0.7245	261.7391
	23.625				22.8690	0.7560	302.5000
	1.575				0.2	6	30
3.150	2.2491	0.9009	24.9650				
4.725	3.5626	1.1624	30.6504				
6.300	4.9344	1.3655	36.1361				
7.875	6.4575	1.4175	45.5556				
11.813	10.2533	1.5593	65.7576				
15.750	14.0963	1.6538	85.2381				
19.687	17.9550	1.7325	103.6364				
23.625	21.8138	1.8113	120.4348				

Çizelge 3.19'un devamı

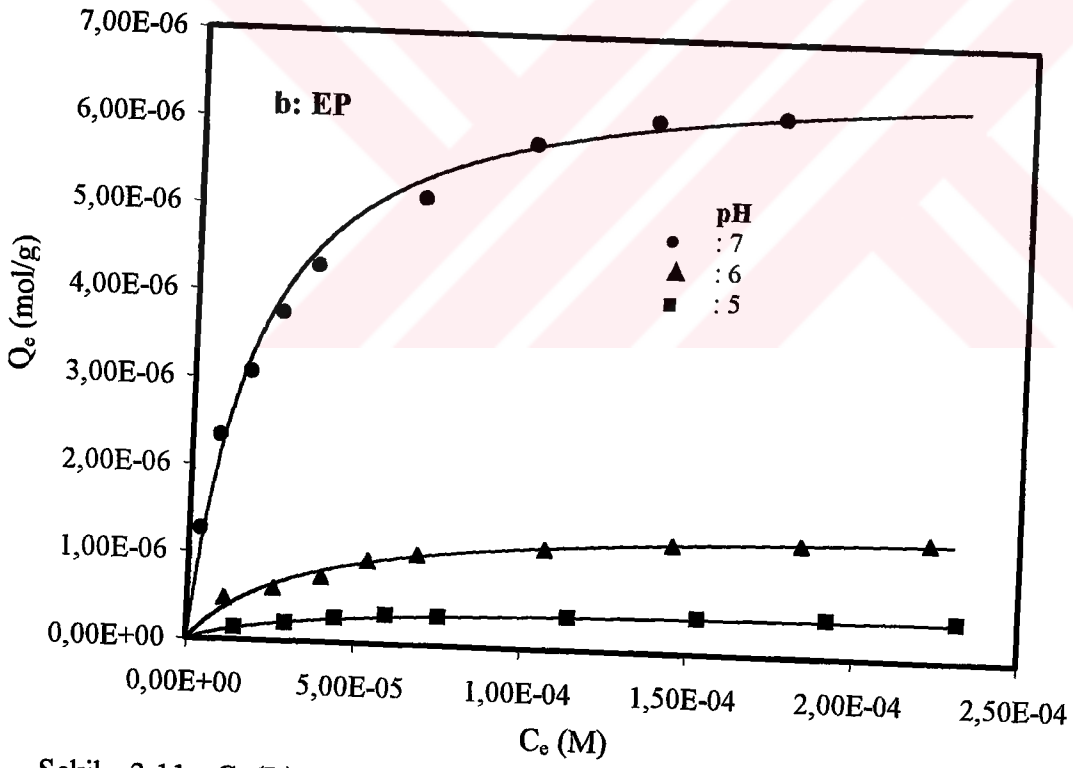
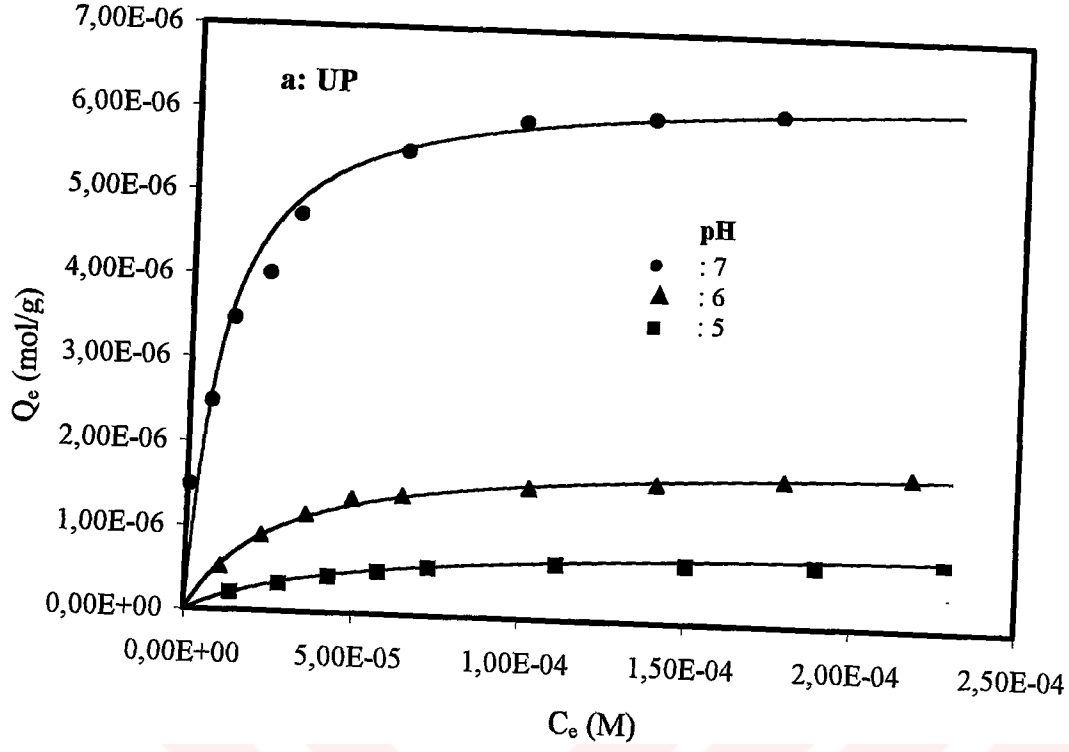
Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	1.575	0.2	7	30	0.0914	1.4837	0.6157
	3.150				0.6694	2.4806	2.6984
	4.725				1.2600	3.4650	3.6363
	6.300				2.2838	4.0163	5.6863
	7.875				3.1500	4.7250	6.6667
	11.813				6.3000	5.5125	11.4285
	15.750				9.8438	5.9063	16.6667
	19.687				13.7025	5.9850	22.8947
	23.625				17.5613	6.0638	28.9610

Çizelge 3.20 Cu(II)'nin genleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EP	1.575	0.2	5	30	1.4333	0.1418	101.1111
	3.150				2.9453	0.2048	143.8462
	4.725				4.4115	0.2835	156.6667
	6.300				5.9693	0.3308	180.4762
	7.875				7.4558	0.3292	229.2344
	11.813				11.4350	0.3780	302.5000
	15.750				15.3410	0.4095	374.6154
	19.687				19.2470	0.4410	436.4286
23.625	23.1760	0.4488	516.3158				
EP	1.575	0.2	6	30	1.1025	0.4725	23.3333
	3.150				2.5515	0.5985	42.6316
	4.725				3.9848	0.7403	53.8298
	6.300				5.3613	0.9387	57.1141
	7.875				6.8512	1.0238	66.9231
	11.813				10.6722	1.1403	93.5911
	15.750				14.5215	1.2285	118.2051
	19.687				18.4118	1.2757	144.3210
23.625	22.2941	1.3309	167.5148				

ii

10^5	I (M)	pH	t ($^{\circ}$ C)	C_e (M) $\times 10^5$	Q_e (mol/g) $\times 10^6$	C_e/Q_e (g/L)
				0.3150	1.2600	2.5000
				0.8159	2.3342	3.4953
				1.6538	3.0713	5.3846
				2.5499	3.7500	6.7997
	0.2	7	30	3.5721	4.3029	8.3016
				6.7095	5.1030	13.1482
				9.9855	5.7645	17.3224
				13.6238	6.0638	22.4675
				17.4825	6.1425	28.4615



Şekil 3.11 Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

3.3.4 İyon Şiddetinin Etkisi

Cu(II)'nin genleşmemiş ve genleşmiş perlit örnekleri yüzeyine adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 0.0, 0.1, 0.2, 0.5 ve 1.0 M NaCl konsantrasyonlarında, 30 °C'de ve çözeltinin doğal pH'sında (6.1 ± 0.3) incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.21 ve 3.22'de verildi ve Şekil 3.12'de grafik edildi. İyon şiddetinin artmasıyla Cu^{2+} iyonun adsorpsiyonunun azaldığı bulundu.



Çizelge 3.21 Cu(II)'nin genişlemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait veriler

Örnek	$C_0 (M) \times 10^5$	I (M)	pH	t (°C)	$C_e (M) \times 10^5$	$Q_e (mol/g) \times 10^6$	$C_e Q_e (g/L)$
UP	1.575	0.0	Tabii	30	0.0063	1.5687	0.0402
	3.150				3.0255	0.4112	
	4.725				4.5722	0.3341	
	6.300				5.8874	0.7009	
	7.875				7.0087	1.2359	
	11.813				9.9745	1.8427	
	15.750				12.8520	2.2549	
	19.687				14.5861	3.4975	
23.625	15.0161	5.7331					
UP	1.575	0.1	Tabii	30	0.1764	1.3990	1.2613
	3.150				2.8350	1.1111	
	4.725				4.0950	1.5385	
	6.300				5.2760	1.9403	
	7.875				6.0640	2.9870	
	11.813				6.7730	7.4419	
	15.750				7.2293	11.7865	
	19.687				7.5285	16.1506	
23.625	7.6388	20.9278					

Çizelge 3.21'in devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	1.575	0.2	Tabii	30	0.5560	1.0190	5.45591
	3.150				1.7246	8.26484	
	4.725				2.2129	11.35231	
	6.300				2.5751	14.46483	
	7.875				2.9327	16.85285	
	11.813				3.2839	25.97122	
	15.750				3.5280	34.64270	
	19.687				3.6887	43.37319	
23.625	3.8112	51.98347					
UP	1.575	0.5	Tabii	30	0.9087	0.6662	13.6406
	3.150				1.2915	14.3902	
	4.725				1.5593	20.3030	
	6.300				1.7483	26.0360	
	7.875				1.8900	31.6666	
	11.813				2.0633	47.2519	
	15.750				2.0790	65.7576	
	19.687				2.1893	79.9280	
23.625	2.2680	94.1666					

Çizelge 3.21'in devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	1.575	1.0	Tabii	30	1.0238	0.5513	18.5714
	3.150				2.3467	0.8033	29.2160
	4.725				3.7958	0.9293	40.8475
	6.300				5.2132	1.0867	47.9710
	7.875				6.6938	1.1813	56.6666
	11.813				10.4738	1.3387	78.2353
	15.750				14.2538	1.4963	95.2631
	19.687				18.0495	1.6380	110.1923
	23.625				22.0185	1.6065	137.0588

Çizelge 3.22 Cu(II)'nin genişmiş perfit yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait veriler

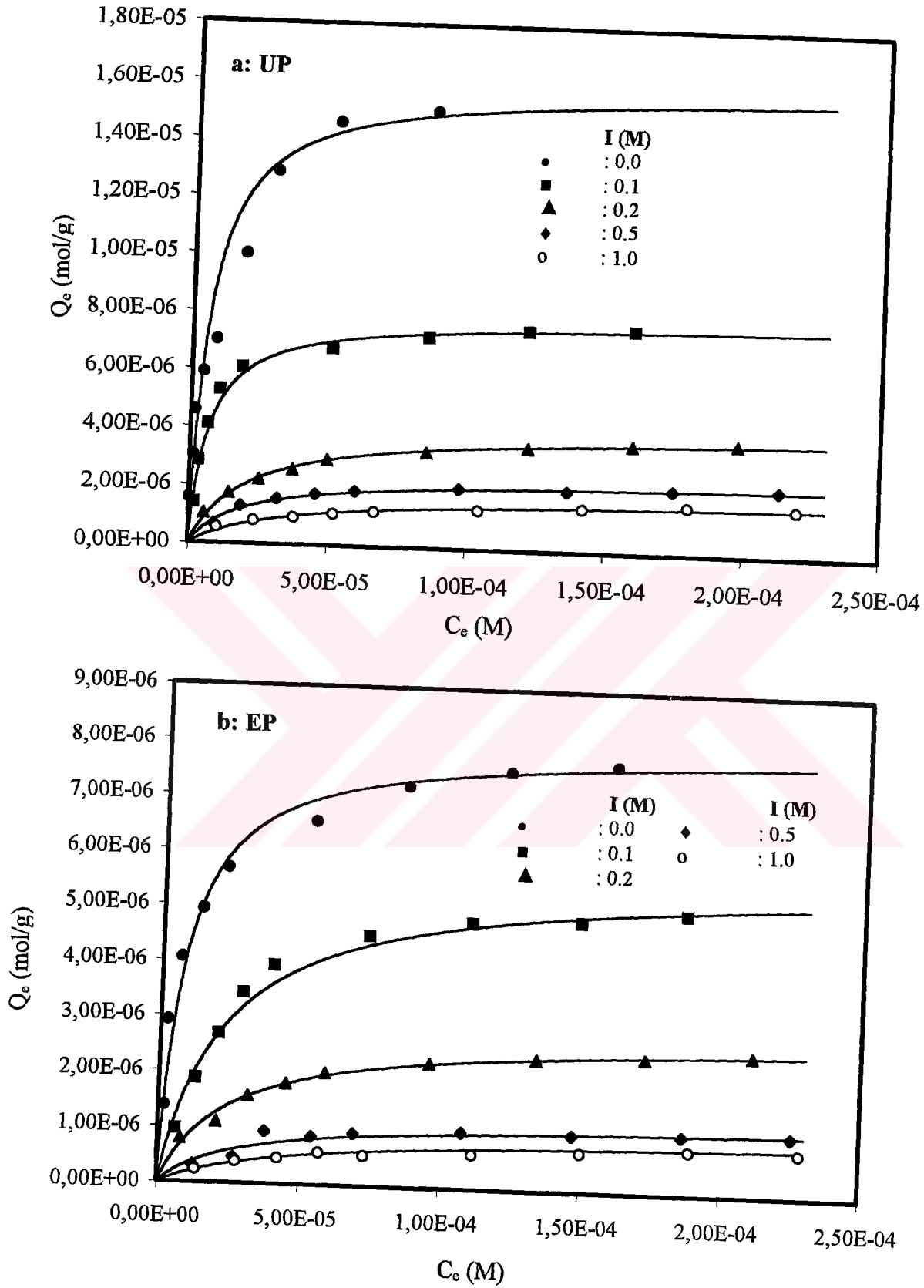
Örnek	$C_0 (M) \times 10^5$	I (M)	pH	t ($^{\circ}C$)	$C_e (M) \times 10^5$	$Q_e (mol/g) \times 10^6$	$C_e/Q_e (g/L)$
EP	1.575	0.0	Tabii	30	0.1968	1.3781	1.4286
	3.150				0.2363	2.9137	0.8108
	4.725				0.6694	4.0556	1.6504
	6.300				1.3639	4.9360	2.7632
	7.875				2.2018	5.6731	3.8811
	11.813				5.2763	6.5363	8.0722
	15.750				8.5365	7.2135	11.8340
	19.687				12.1748	7.5127	16.2054
EP	23.625	0.1	Tabii	30	15.9548	7.6703	20.8008
	1.575				0.6143	0.9607	6.3937
	3.150				1.2773	1.8727	6.8208
	4.725				2.0412	2.6838	7.6056
	6.300				2.8649	3.4351	8.3402
	7.875				3.9375	3.9375	10.0000
	11.813				7.3080	4.5045	16.2238
	15.750				10.9620	4.7880	22.8947
19.687	14.8365	4.8510	30.5844				
23.625	18.6008	5.0242	37.0219				

Çizelge 3.22' nin devamı

Örnek	$C_0 (M) \times 10^5$	I (M)	pH	t (°C)	$C_e (M) \times 10^5$	$Q_e (mol/g) \times 10^6$	$C_e/Q_e (g/L)$
EP	1.575	0.2	Tabii	30	0.7875	0.7875	10.0000
	3.150				2.0475	1.1025	18.5714
	4.725				3.1500	1.5750	20.0000
	6.300				4.4888	1.8113	24.7826
	7.875				5.8590	2.0160	29.0625
	11.813				9.5760	2.2365	42.8169
	15.750				13.3875	2.3625	56.6666
	19.687				17.2620	2.4255	71.1688
	23.625				21.1050	2.5100	83.7500
	1.575				0.5	Tabii	30
3.150	2.6775	0.4725	56.6667				
4.725	3.7800	0.9450	40.0000				
6.300	5.4338	0.8663	62.7273				
7.875	6.9300	0.9450	73.3333				
11.813	10.7888	1.0237	105.3846				
15.750	14.7260	1.0237	143.8460				
19.687	18.3200	1.0553	176.5670				
23.625	22.5383	1.0867	207.3913				

Çizelge 3.22'nin devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EP	1.575	1.0	Tabii	30	1.3388	0.2363	56.6667
	3.150				2.7563	0.3938	70.0000
	4.725				4.2525	0.4725	90.0000
	6.300				5.7173	0.5828	98.1081
	7.875				7.3238	0.5513	132.8570
	11.813				11.1830	0.6300	177.5000
	15.750				15.0410	0.7088	212.2222
	19.687				18.9000	0.7875	240.0000
	23.625				22.8380	0.7875	290.0000



Şekil 3.12 Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

3.3.5 Sıcaklığın Etkisi

Cu(II)'nin genleşmemiş ve genişmiş perlit örnekleri yüzeyine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C'de, 0.2 M NaCl iyon şiddetinde ve çözeltinin doğal pH'sında (6.1 ± 0.3) incelendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.23 ve 3.24'de verildi ve Şekil 3.13'de grafik edildi. Artan sıcaklıkla Cu(II)'nin adsorpsiyonununun azaldığı bulundu.



Çizelge 3.23 Cu(II)'nin genişlemiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	1.575	0.2	Tabii	30	0.5559	1.01903	5.4559
	3.150				1.4254	1.72463	8.2648
	4.725				2.5121	2.21288	11.3523
	6.300				3.7249	2.57513	14.4648
	7.875				4.9424	2.93265	16.8528
	11.813				8.5286	3.28388	25.9712
	15.750				12.2189	3.53115	34.6030
	19.687				15.9989	3.68865	43.3732
	23.625				19.8135	3.81115	51.9835

Çizelge 3.23'ün devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
UP	0.7875	0.2	Tabii	40	0.3620	0.4253	8.5200
	1.5750				0.6620	0.9135	7.2400
	2.3625				1.1000	1.2600	8.7500
	3.1500				1.5800	1.5750	10.0000
	3.9375				2.0500	1.8900	10.8000
	4.7250				2.6800	2.0475	13.1000
	5.5125				3.1500	2.3625	13.3000
	6.3000				3.8600	2.4413	15.8000
	7.0875				4.4900	2.5988	17.3000
	7.8750				5.2000	2.6775	19.4000
	11.8125				8.6600	3.1500	27.5000
	15.7500				12.6000	3.1185	40.5000
	19.6875				16.3000	3.3863	48.1000
	23.6250				20.2000	3.4650	58.2000

Çizelge 3.23'ün devamı

Örnek	$C_0 (M) \times 10^5$	I (M)	pH	t (°C)	$C_e (M) \times 10^5$	$Q_e (mol/g) \times 10^6$	$C_e/Q_e (g/L)$
UP	0.7875	0.2	Tabii	50	0.3940	0.3937	10.0000
	1.5750				0.7880	0.7875	10.0000
	2.3625				1.1800	1.1813	10.0000
	3.1500				1.7300	1.4175	12.2000
	3.9375				2.1814	1.7561	12.4215
	4.7250				2.8271	1.8978	14.8963
	5.5125				3.4728	2.0396	17.0270
	6.3000				4.1895	2.1105	19.8507
	7.0875				4.8636	2.2239	21.8696
	7.8750				5.5991	2.2758	24.6021
	11.8125				8.9800	2.8390	31.7000
	15.7500				12.8000	2.9136	44.1000
	19.6875				16.7000	2.9610	56.5000
	23.6250				20.6000	2.9925	68.9000

Çizelge 3.23'ün devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)
UP	0.7875	0.2	Tabii	60	0.4100	0.378
	1.5750				0.8660	0.708
	2.3625				1.4200	0.945
	3.1500				1.9800	1.165
	3.9375				2.6000	1.338
	4.7250				3.1500	1.575
	5.5125				3.8600	1.653
	6.3000				4.4300	1.874
	7.0875				5.1200	1.968
	7.8750				5.7800	2.094
	11.8125				9.4000	2.409
	15.7500				13.3000	2.472
	19.6875				17.2000	2.488
	23.6250				21.1000	2.520

Çizelge 3.24 Cu(II)'nin genişleşmiş perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimine ait veriler

Örnek	$C_0 (M) \times 10^5$	I (M)	pH	t ($^{\circ}C$)	$C_e (M) \times 10^5$	$Q_e (mol/g) \times 10^6$	$C_e/Q_e (g/L)$
EP	1.575	0.2	Tabii	30	0.7875	0.788	10.0000
	3.150				2.0475	1.1025	18.5714
	4.725				3.1500	1.5750	20.0000
	6.300				4.4888	1.8113	24.7826
	7.875				5.8590	2.0160	29.0625
	11.813				9.5760	2.2365	42.8169
	15.750				13.3875	2.3625	56.6666
	19.687				17.2620	2.4255	71.1688
	23.625				21.1050	2.5200	83.7500

Çizelge 3.24'ün devamı

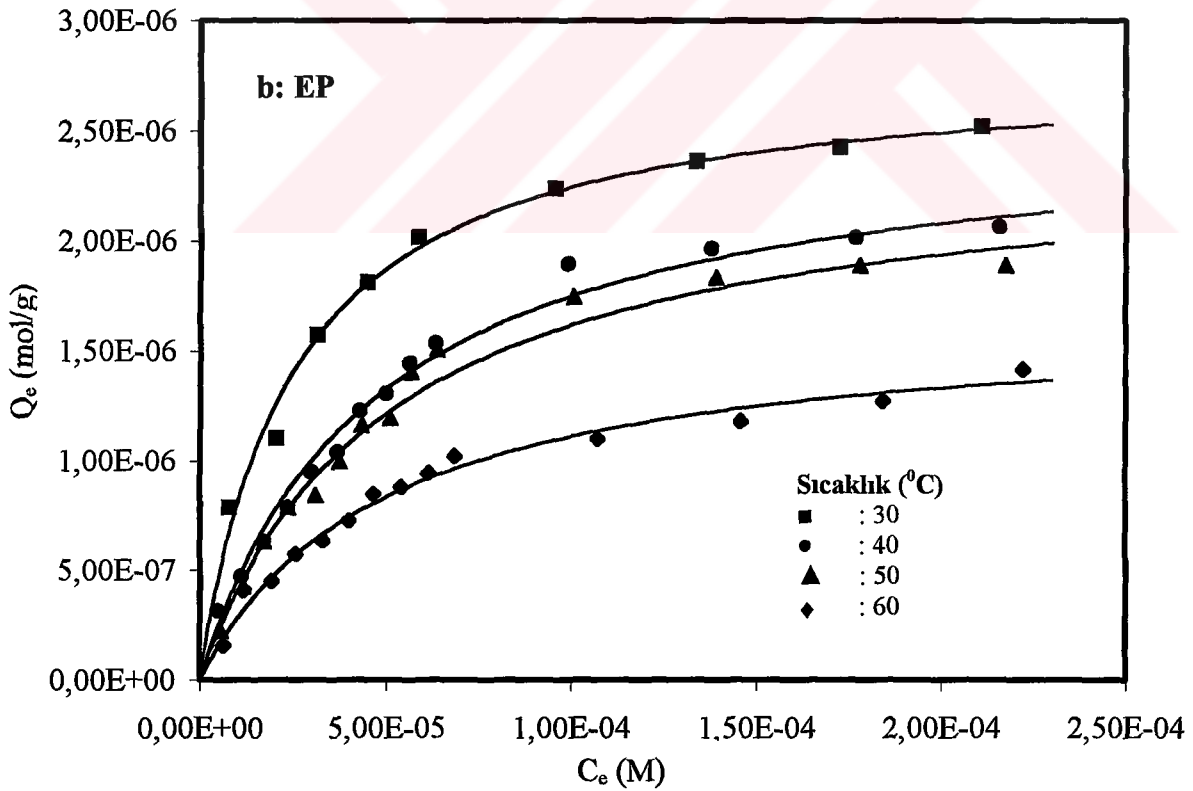
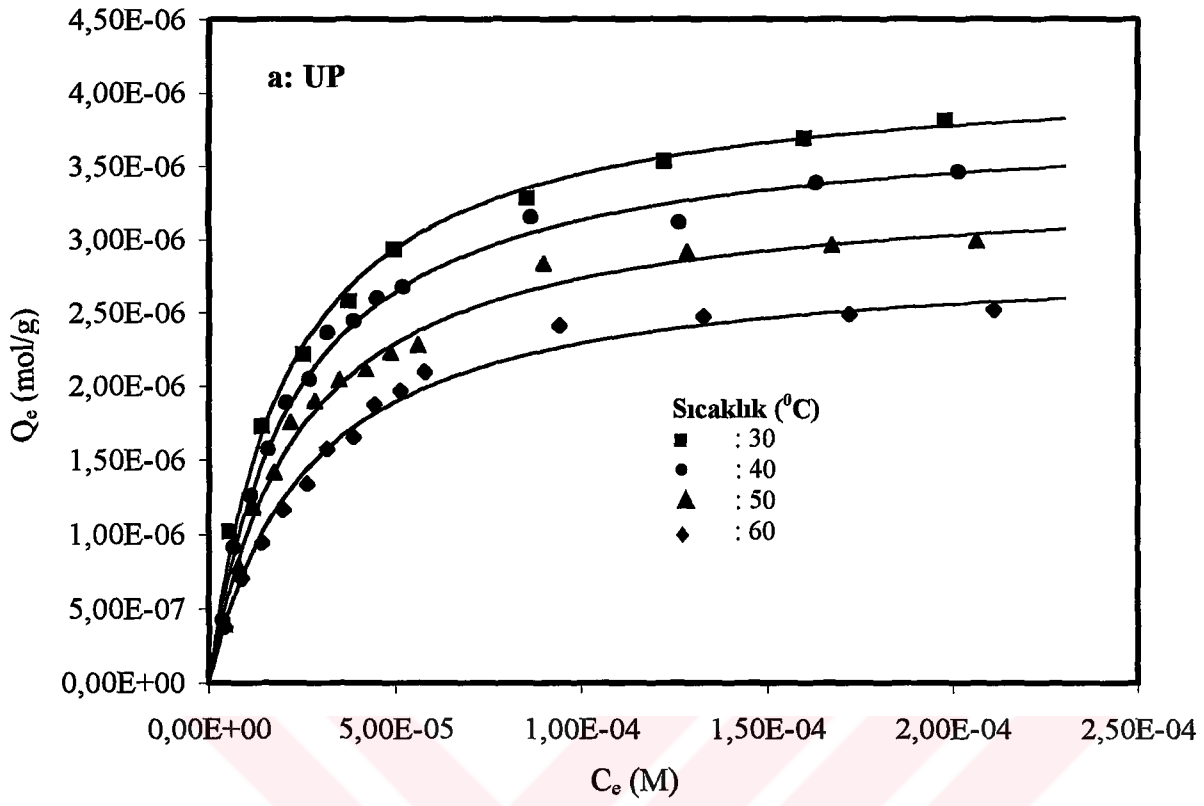
Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EP	0.7875	0.2	Tabii	40	0.4725	0.3150	15.000
	1.5750				1.1025	0.4725	23.3333
	2.3625				1.7325	0.6300	27.5000
	3.1500				2.3625	0.7875	30.0000
	3.9375				2.9846	0.9528	31.3223
	4.7250				3.6824	1.0426	35.3172
	5.5125				4.2840	1.2285	34.8718
	6.3000				4.9928	1.3073	38.1928
	7.0875				5.6416	1.4458	39.0196
	7.8750				6.3394	1.5356	41.2821
	11.8125				9.9162	1.8963	52.2924
	15.7500				13.78440	1.9656	70.1282
	19.6875				17.6715	2.0160	87.6563
	23.6250				21.5618	2.0633	104.5038

Çizelge 3.24'ün devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁶	C_e/Q_e (g/L)
EP	0.7875	0.2	Tabii	50	0.5670	0.2205	25.7143
	1.5750				1.1497	0.4252	27.0370
	2.3625				1.7325	0.6300	27.5000
	3.1500				2.3625	0.7875	30.0000
	3.9375				3.0948	0.8426	36.7289
	4.7250				3.7280	0.9969	37.3933
	5.5125				4.3486	1.1639	37.3613
	6.3000				5.1030	1.1970	42.6316
	7.0875				5.6826	1.4049	40.4484
	7.8750				6.3677	1.5073	42.2466
	11.8125				10.0674	1.7451	57.6895
	15.7500				13.9151	1.8348	75.8369
	19.6875				17.7975	1.8900	94.1666
23.6250	21.7350	1.8900	115.0000				

Çizelge 3.24'ün devamı

Örnek	C_0 (M)x10 ⁵	I (M)	pH	t (°C)	C_e (M) x10 ⁵	Q_e (mol/g)x10 ⁵	C_e/Q_e (g/L)
EP	0.7875	0.2	Tabii	60	0.6300	0.1575	40.0000
	1.5750				1.1655	0.4095	28.4615
	2.3625				1.9120	0.4505	42.4475
	3.1500				2.5767	0.5733	44.9450
	3.9375				3.3027	0.6347	52.0347
	4.7250				3.9974	0.7276	54.9350
	5.5125				4.6620	0.8505	54.8148
	6.3000				5.4180	0.8820	61.4285
	7.0875				6.1425	0.9450	65.0000
	7.8750				6.8512	1.0237	66.9231
	11.8125				10.7100	1.1025	97.1428
	15.7500				14.5688	1.1812	123.3333
	19.6875				18.4118	1.2757	144.3210
	23.6250				22.2075	1.4175	156.6667

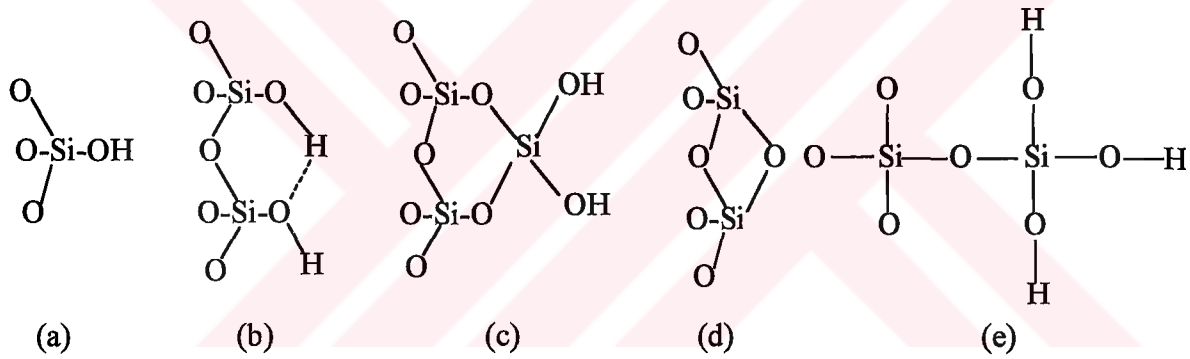


Şekil 3.13 Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 Perlit-Su Ara Yüzeyinde Yüzey İyonlaşması ve Kompleksleşmesi

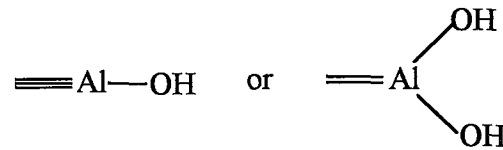
Perlit, esas olarak kaolinit gibi SiO_2 ve Al_2O_3 'den meydana gelen bir oksit karışımı olarak düşünülebilir. Bu durumda silika ve alumina yapılarının, perlitin iskeletini oluşturduğu söylenebilir. Yüzeydeki silisyum atomları, oksijenle tetrahedral koordinasyonlarını koruma eğilimindedirler. Silisyum atomları oda sıcaklığında koordinasyonlarını, silanol grupları oluşturmak üzere tek değerli hidroksil gruplarına tutunmak suretiyle tamamlarlar. Teorik olarak, bir silisyum atomunun iki yada üç hidroksil grubuna bağlandığı ve silandiol ve silantriol gruplarının olduğu bir model düşünmek mümkündür. Ancak silantriol gruplarının silisyum yüzeyinde bulunmalarının imkansız olduğu belirtilmektedir. Silanol gruplarının tipleri aşağıda görülmektedir[5,155,163-166]:



(a) serbest OH grupları; (b) visinal (köprülü) OH grubu; (c) geminal OH grubu; (d) siloksan köprüsü; (e) silantriol grubu.

Üçlü hidroksil grubu yada silantriol grupları

Alüminadaki hidroksit yüzey grupları şöyle verilmektedir[5,26,155,163]:



Farklı elektrolitler için çözeltinin pH'sı üzerine genleşmemiş ve genleşmiş perlit örneklerinin yüzey yükünün değişimi, Şekil 3.1 ve 3.2'de verilmektedir. Her ne kadar perlit esas itibarıyla SiO_2 ve Al_2O_3 'den meydana gelen bir oksit karışımı ise de elde edilen sonuçlar, pH_{pzc} 'nin çeşitli alümina-silika fazlarının oluşma ihtimalinden dolayı saf bileşenlerin pH_{pzc} 'sinin doğrusal bir fonksiyonu olmadığını göstermektedir. Perlitin yüzey yükünün, örneğin kaynağına ve incelemeden önce yüzey temizliği için kullanılan yöntemle ilgili olarak değiştiği sanılmakla birlikte perlit sürekli bir negatif yük taşımaktadır. Bunun sonucu olarak oksitler üzerindeki yüzey hidroksil gruplarının asidik iyonlaşmasından kaynaklanan negatif yüzey yükü, oksitler üzerine katyonların adsorpsiyonuna sebep olur[167]. Perlit yüzeylerindeki negatif yüklerin kaynağı, Hunter ve Alexander'ın[35] kaolinit için yaptıkları tartışma ile açıklanabilir: yüzeydeki yük tamamen izomorf yer değiştirmelerle açıklanamaz. Yüzey gruplarının iyonlaşması yüksek pH'da önemlidir. Ancak bu mekanizma düşük pH'da gözlenmiş negatif yükü açıklayamaz. Bunu açıklayan mekanizma, kristalin kenarlarında kırılmış bağların oluşumudur. Bu, öğütmede katyon değişim kapasitesinde meydana gelen artmayı açıklamasına rağmen, bu mekanizma düşük pH'da negatif yüklerin varlığını açıklayamaz. Negatif yükün en iyi bilinen kaynağı, bazı türlerin kristal yapı kusurlarının ortaya çıkmasıdır. Silika tetrahedra ve alümina oktahedra yapıları birbiri ardınca gelen tabakalarda meydana gelir. Bununla birlikte hemen hemen bu yapılar aynı kalınlığa sahiptir ve bu nedenle silika tabakaları arasına bir dereceye kadar alüminyum tabakaları geçebilir. Ayrıca, alüminyum atomlarının sayısı gerekenden ($\sim 0.15\%$) daha az ise, gözlenen yük ortaya çıkabilir. Buna ilaveten, kristal örgüdeki bazı alüminyum atomları oksijen atomları tarafından sarılırsa, oktahedral yerine tetrahedral yapı tercih edilir ve böylece aynı sonuç elde edilir[35].

Yüzey yükü, (1.2) ve (1.3) reaksiyonlarına göre yüzey hidroksil gruplarının amfoterik iyonlaşması ile meydana gelmektedir. Yüzey noktalarının basit amfoterik iyonlaşma reaksiyonlarının denge sabitleri (1.4) ve (1.5) eşitlikleri ile verilmiştir[12,19]. Proton yada hidroksil iyonlarını içeren (1.2) ve (1.3) reaksiyonlarına ilaveten, dengeleyici elektrolit iyonları, yüzey yükünü nötralize etmek için iyon çiftleri olarak adsorplanabilir. Bu reaksiyonlar NaCl durumunda (1.9) ve (1.10) reaksiyonları ile verilmiştir[45]. Davis ve arkadaşları (1.9) ve (1.10)

reaksiyonlarını, yüzey kompleks iyonlaşma reaksiyonları şeklinde yazmanın daha doğru olacağını ifade etmişler ve bunu (1.15) ve (1.16) reaksiyonları ile vermişlerdir[19].

Yüzey komplekslerinin oluşumu asit-baz dengesini yeniden düzenler ve yüzey yükünü etkiler. Proton dengesinden belirlenmiş yüzey yükü (σ_0), tüm yüzey reaksiyonları tarafından tüketilmiş olan protonların net sayısını temsil eder ve iyonlaşmış yüzey türlerinin ($[SO^-]$ ve $[SOH_2^+]$) oluşumunu göstermez. Elektrolit konsantrasyonundaki artma denge yeniden kuruluncaya kadar, elektriksel alan etkileri nedeniyle, dengeleyici iyonların biraz daha bağlanmasına neden olur. Bu yolla, yüzey kompleksleşmesi, proton ve hidroksil iyonlarının rolüne ek olarak yüzey yükünün gelişimi için bir mekanizma ortaya koyar. Tanımlanmış yüzey türleri ile, yüzey yükü (σ_0) ve spesifik olarak adsorplanmış dengeleyici iyonların bulunduğu ana düzlemdeki yükü temsil eden σ_β için ilgili eşitlikler, (1.19) ve (1.20) eşitlikleri ile verilmiştir[19].

Perlit yüzeyinin, sıfır yük noktasına sahip olmadığı dikkate alınırsa, σ_0 'ın, yüklü noktaların bir sonucu olarak meydana geldiği düşünülebilir:

$$\sigma_0 = B([SO^-] + [SO^- - Na^+]) \quad (4.1)$$

Düşük elektrolit konsantrasyonlarında (yani spesifik adsorpsiyonun, toplam yük dengesine daha az miktarda katkı yaptığı zaman) yüzey yükünün basit iyonlaşma reaksiyonu (Eşitlik 1.3) sonucu ortaya çıktığını kabul edebiliriz.

Bu durumda, (4.1) eşitliği;

$$\sigma_0 = B([SO^-]) \quad (4.2)$$

şeklinde yazılabilir.

Negatif yüklü bir yüzey için, toplam fraksiyonel iyonlaşma (1.31) eşitliği ile verilmiştir[12,19].

(1.38) eşitliğine göre, $pQ_{a_2}^{int} = pH - \log(\alpha_- / 1 - \alpha_-)$ terimi, hem yüzey yükünün ve hem de elektrolit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğundan, James, Davis and Leckie (JDL), $pK_{a_2}^{int}$ 'i elde etmek için yeni bir çift-ekstrapolasyon tekniği önerdi[12]. Titrasyon verilerinden denge sabitlerini belirlemek için, Westall ve arkadaşları sayısal işlemleri kullanarak sabitlerin optimizasyonu esasına dayanan başka bir yöntem geliştirdiler[168,169]. Koopal ve arkadaşları, $\sigma_0 < 0$ için sadece ΔpK_i 'nin, yeterince büyük olması durumunda $[SOH_2^+]$ ve $[SOH_2^+NO_3^-]$ yoğunluklarının ihmal edilebileceğini ifade ettiler[40]. Sadece titrasyon eğrileri mevcutsa genel olarak çift-ekstrapolasyon tekniği denge sabitlerini elde etmek için mevcut en iyi grafiksel belirleme metodudur[12,170]. Buna ilaveten sadece negatif veya pozitif yüzey gruplarını içeren yüzeyler için, çift-ekstrapolasyon tekniğinin oldukça uygun olduğu ifade edilmektedir[12]. Yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı bu çalışmada denge sabitlerini hesaplamak için JDL[12] tarafından önerilen çift-ekstrapolasyon tekniği kullanılmıştır.

Asitlik kesri ($pQ_{a_2}^{int}$), genleşmemiş ve genleşmiş perlit örnekleri için farklı iyonik şiddetlerde gerçekleştirilen deneysel titrasyon verilerinden hesaplandı ve Çizelge 4.1-4.4'de verildi, ve daha sonra Şekil 4.1 ve 4.2'de görüldüğü gibi $\alpha_- + (C_{tuz})^{1/2}$ 'nin bir fonksiyonu olarak grafik edildi. Her bir iyonik şiddet için, bu eğriler $\alpha_- = 0$ noktalarından geçirilerek $\alpha_- = 0$ 'a ekstrapole edildi. Elde edilen ekstrapolasyon noktaları daha sonra $C = 0$ 'a (böylece $\alpha_- = 0$, $C = 0$ olur) ekstrapole edildi. Buradan elde edilmiş $pK_{a_2}^{int}$ değerleri, Çizelge 4.5'de verilmektedir. Yüzey komplekslerinin oluşumu sulu elektrolit çözeltilerinde birçok oksit yüzeyi tarafından protonların salıverildiği yada tüketildiği temel mekanizmadır. Çizelge 4.5'den görüldüğü gibi, bu çalışmada farklı oksitler için literatürde verilenlerden daha yüksek $K_{a_2}^{int}$ değerleri elde edilmiştir. Genel olarak oksitler için $pK_{a_1}^{int}$ ve $pK_{a_2}^{int}$ arttığında her iki yüzey türünün asitliği de ($S-OH_2^+$ ve $S-OH$) azalır. Bu anlamda pK_a^{int} değerleri, yüzey asitliğinin bir ölçüsü olarak düşünülebilir. Perlit örneklerinin $pK_{a_2}^{int}$ değerleri Çizelge 4.5'de verilen diğer oksitlerin $pK_{a_2}^{int}$ değerlerinden daha küçük olduğu için,

perlit yüzeyindeki yüzey hidroksil gruplarının diğer oksitlerinkinden daha asidik olduğu söylenebilir. İncelenen pH aralığında (3-10) yüzeyin negatif olarak yüklendiği göz önüne alındığında bu sonuç düşük elektrolit konsantrasyonlarında (1.3) reaksiyonunun sağ tarafın lehine olduğunu gösterir.

Çizelge 4.1 Genleşmemiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonundan hesaplanmış yüzey nokta yoğunluğu, asitlik kesri ve fraksiyonel iyonlaşma değerleri

C_0 (M)	N_s (C/m ²)	pH	α	pQ_{a2}
1	43	3	0.0424	4.35
		4	0.0564	5.22
		5	0.0654	6.15
		6	0.0720	7.11
		7	0.0755	8.09
		8	0.0794	9.06
		9	0.0813	10.10
		10	0.0824	11.00
1x10 ⁻¹	43	3	0.0387	4.39
		4	0.0550	5.24
		5	0.0618	6.18
		6	0.0684	7.13
		7	0.0718	8.11
		8	0.0757	9.09
		9	0.0784	10.10
		10	0.0791	11.10

Çizelge 4.1'in devamı

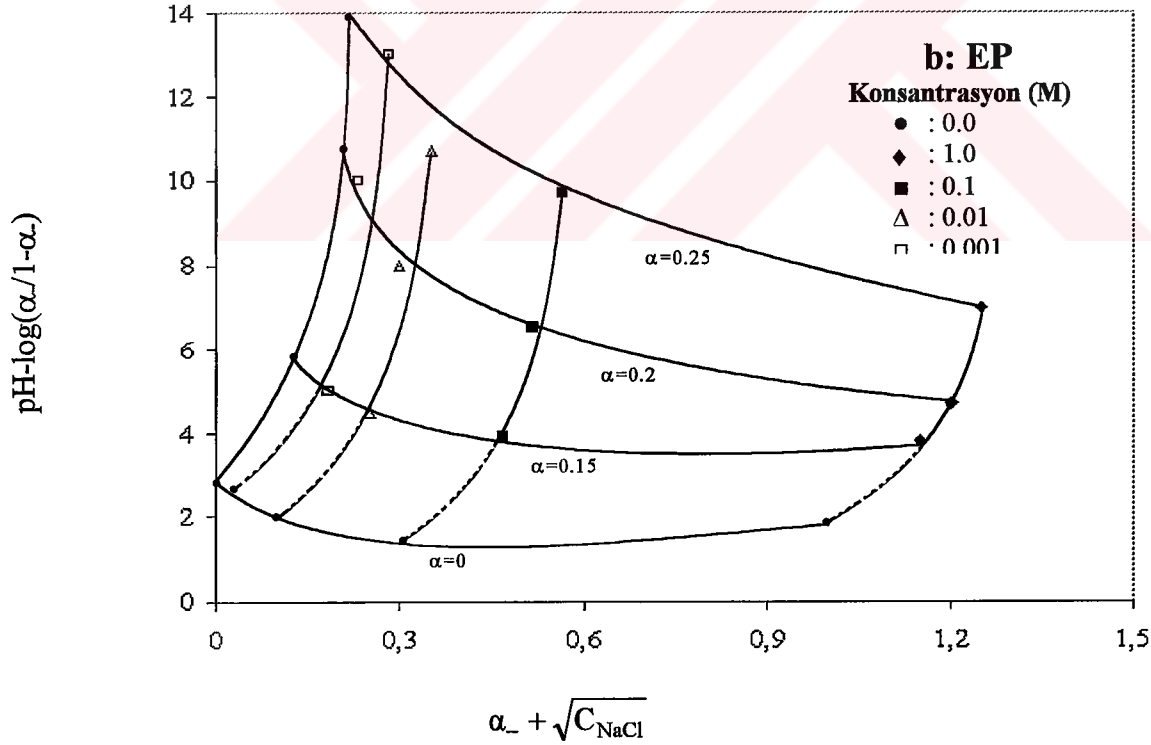
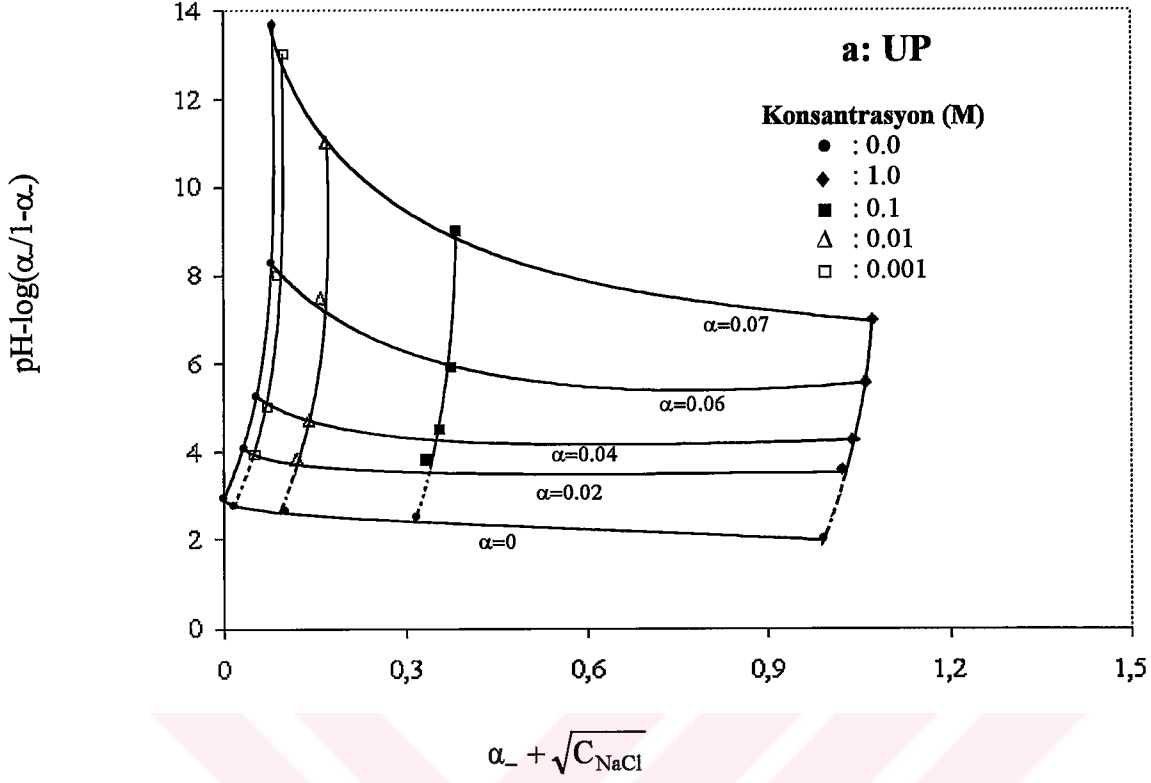
C_0 (M)	N_s (C/m ²)	pH	α	pQ_{a2}
1×10^{-2}	43	3	0.0375	4.41
		4	0.0526	5.26
		5	0.0564	6.22
		6	0.0629	7.17
		7	0.0681	8.14
		8	0.0702	9.12
		9	0.0730	10.10
		10	0.0749	11.10
1×10^{-3}	43	3	0.0334	4.46
		4	0.0489	5.29
		5	0.0546	6.24
		6	0.0610	7.19
		7	0.0644	8.16
		8	0.0665	9.15
		9	0.0693	10.10
		10	0.0712	11.10

Çizelge 4.2 Genleşmiş perlitin NaCl'li ortamdaki potansiyometrik titrasyonunundan hesaplanmış yüzey nokta yoğunluğu, asitlik kesri ve fraksiyonel iyonlaşma değerleri

C_0 (M)	N_s (C/m ²)	pH	α	pQ_{a2}
1	21	3	0.150	3.75
		4	0.208	4.58
		5	0.235	5.51
		6	0.260	6.45
		7	0.276	7.42
		8	0.278	8.41
		9	0.282	9.41
		10	0.285	10.40

Çizelge 4.2'nin devamı

C_0 (M)	N_s (C/m ²)	pH	α	pQ_{a2}
1×10^{-1}	21	3	0.148	3.76
		4	0.202	4.60
		5	0.217	5.56
		6	0.234	6.51
		7	0.260	7.45
		8	0.268	8.44
		9	0.271	9.43
		10	0.272	10.40
1×10^{-2}	21	3	0.145	3.77
		4	0.197	4.61
		5	0.211	5.57
		6	0.231	6.52
		7	0.255	7.47
		8	0.260	8.45
		9	0.264	9.44
		10	0.267	10.43
1×10^{-3}	21	3	0.143	3.78
		4	0.193	4.62
		5	0.209	5.58
		6	0.230	6.52
		7	0.250	7.48
		8	0.256	8.45
		9	0.259	9.46
		10	0.263	10.40



Şekil 4.1 Elektrolit çözeltisi konsantrasyonunun ($NaCl$) ve yüzey yükünün bir fonksiyonu olarak yüzey iyonlaşması aktiflik kesrinin ($pQ_{a_2}^{int}$) değişimi. $\sigma_0=(C)^{1/2}$ olduğu durumda $pK_{a_2}^{int}$ elde edilir: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

Çizelge 4.3 Genleşmemiş perlitin KNO_3 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonundan hesaplanmış yüzey nokta yoğunluğu, asitlik kesri ve fraksiyonel iyonlaşma değerleri

C_0 (M)	N_s (C/m^2)	pH	α	pQ_{a2}
1	43	3	0.0159	4.79
		4	0.0325	5.47
		5	0.0391	6.39
		6	0.0407	7.37
		7	0.0424	8.35
		8	0.0462	9.31
		9	0.0502	10.3
		10	0.0529	11.30
1×10^{-1}	43	3	0.0150	4.82
		4	0.0319	5.48
		5	0.0359	6.43
		6	0.0389	7.39
		7	0.0424	8.35
		8	0.0444	9.33
		9	0.0488	10.30
		10	0.0504	11.30
1×10^{-2}	43	3	0.0132	4.87
		4	0.0286	5.53
		5	0.0341	6.45
		6	0.0371	7.41
		7	0.0405	8.37
		8	0.0426	9.35
		9	0.0452	10.30
		10	0.0490	11.30

Çizelge 4.3'ün devamı

C_0 (M)	N_s (C/m ²)	pH	α	pQ_{a2}
1×10^{-3}	43	3	0.0118	4.92
		4	0.0278	5.54
		5	0.0324	6.48
		6	0.0353	7.44
		7	0.0387	8.40
		8	0.0408	9.37
		9	0.0434	10.30
		10	0.0444	11.30

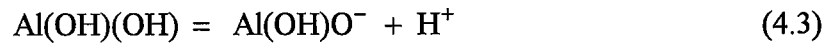
Çizelge 4.4 Genleşmiş perlitin KNO_3 'lü ortamdaki potansiyometrik titrasyonunundan hesaplanmış yüzey nokta yoğunluğu, asitlik kesri ve fraksiyonel iyonlaşma değerleri

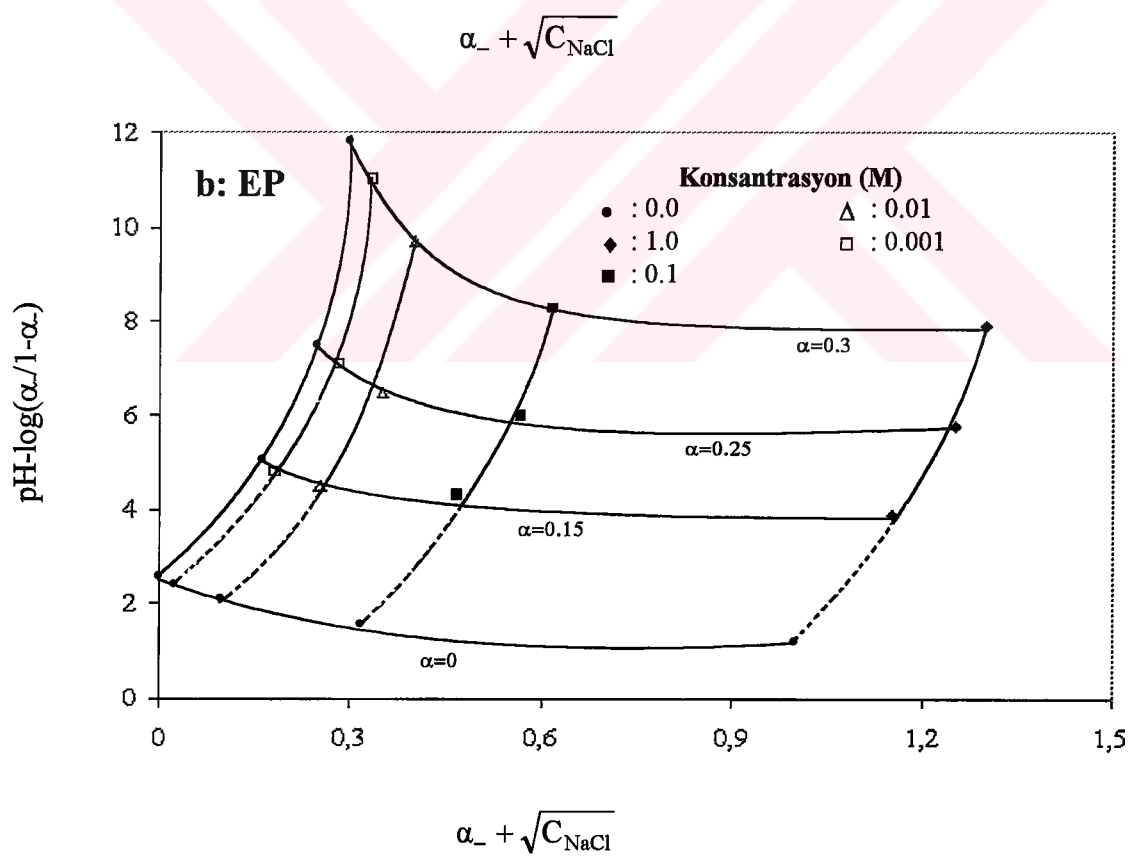
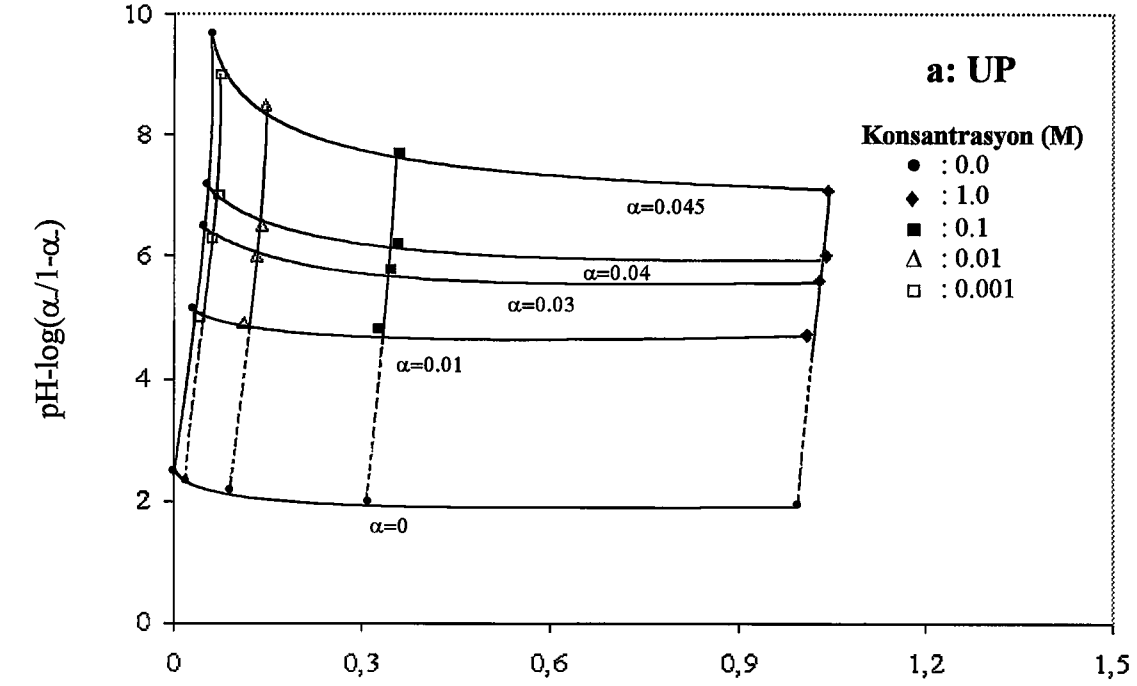
C_0 (M)	N_s (C/m ²)	pH	α	pQ_{a2}
1	21	3	0.144	3.77
		4	0.211	4.57
		5	0.248	5.48
		6	0.260	6.45
		7	0.280	7.41
		8	0.300	8.37
		9	0.312	9.34
		10	0.315	10.30
1×10^{-1}	21	3	0.120	3.86
		4	0.198	4.61
		5	0.227	5.53
		6	0.248	6.48
		7	0.264	7.45
		8	0.286	8.40
		9	0.295	9.38
		10	0.298	10.40

Çizelge 4.4'ün devamı

C_0 (M)	N_s (C/m ²)	pH	α	pQ_{s2}
1×10^{-2}	21	3	0.117	3.88
		4	0.182	4.65
		5	0.211	5.57
		6	0.236	6.51
		7	0.256	7.46
		8	0.268	8.44
		9	0.277	9.42
		10	0.286	10.40
1×10^{-3}	21	3	0.102	3.94
		4	0.180	4.66
		5	0.203	5.59
		6	0.230	6.52
		7	0.246	7.49
		8	0.260	8.45
		9	0.275	9.42
		10	0.276	10.40

Kil minerallerinin, iki tür asidik yüzey noktalarına sahip olduğu ileri sürülmüştür: a) kuvvetli asidik noktalar (SOH), ve b) daha zayıf asidik noktalar (TOH). Bu modelde kil yüzeylerinde pozitif bir yük oluşmayacağı ve incelenen pH aralığında (3.5-11) sıfır yük noktasının bulunamayacağı kabul edilmektedir[170]. Bu sonuç, elde ettiğimiz veriler ile de uyumludur. Böylece yüzey noktalarının iyonlaşma reaksiyonları aşağıdaki gibi temsil edilebilir:





Şekil 4.2 Elektrolit çözeltisi konsantrasyonunun (KNO_3) ve yüzey yükünün bir fonksiyonu olarak yüzey iyonlaşması aktiflik kesrinin ($\text{p}Q_{a_2}^{\text{int}}$) değişimi. $\sigma_0=(C)^{1/2}$ olduğu durumda $\text{p}K_{a_2}^{\text{int}}$ elde edilir: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

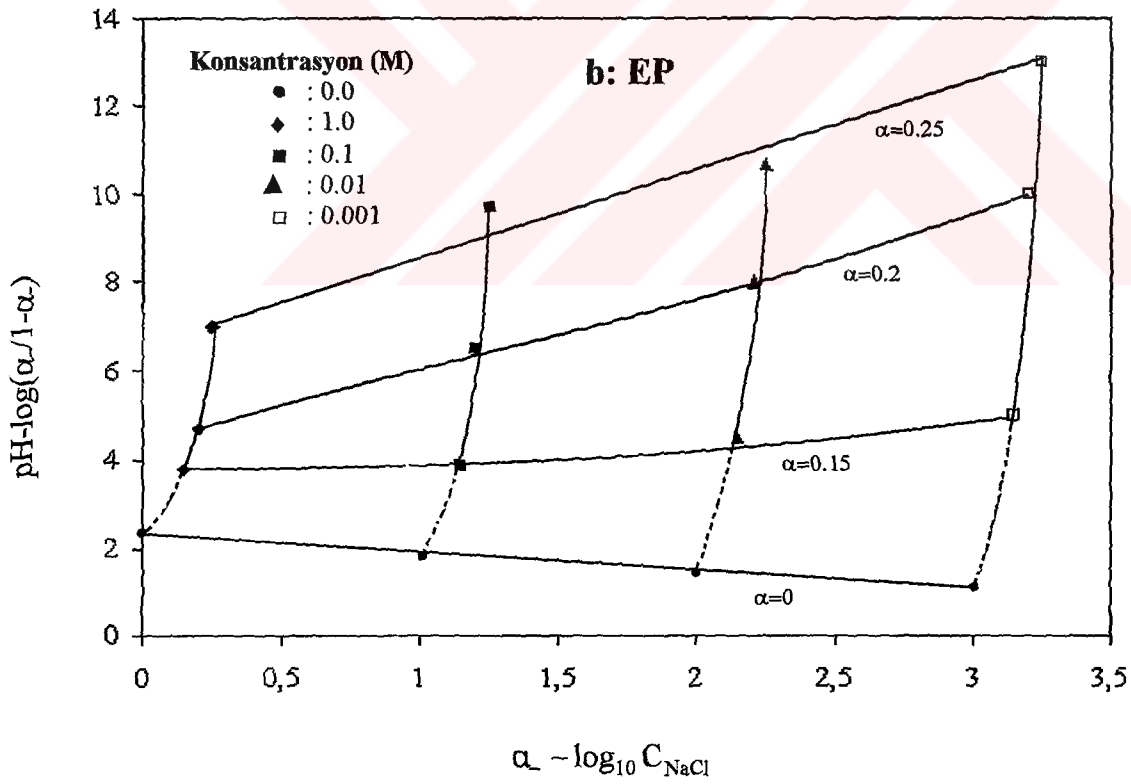
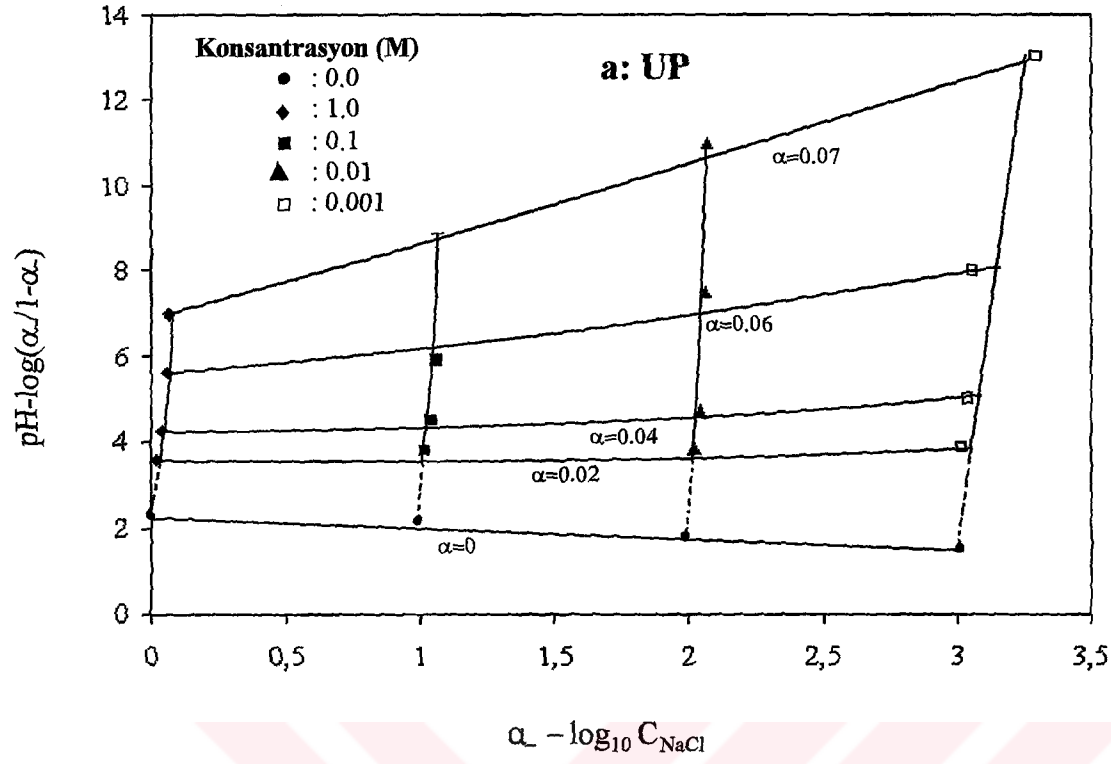
Çizelge 4.5 Perlit örnekleri ve diğer oksitler için gerçek denge sabitleri

Örnekler	Elektrolitler	$pK_{a_2}^{int}$	$p^*K_{K^+}^{int}$	$p^*K_{Na^+}^{int}$	Kaynaklar
γ - Al_2O_3	NaCl			8.6 ± 0.1	42
ZrO ₂	KNO ₃	8.6	7.6		50
Fe ₃ O ₄	KNO ₃	9.0	7.2		50
Magnetite	KNO ₃	9.00	7.07		49
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	NaCl	10.7		9.0	51
SnO ₂	KNO ₃	7.9	6.3		46
TiO ₂	NaCl	8.9 ± 0.2		5.8	41
U-kaolin	KNO ₃	4.1	0		38
C18-kaolin	KNO ₃	6.7	2.9		38
EP	KNO ₃	2.6	2.4		Bu çalışmada
EP	NaCl	2.7		2.4	Bu çalışmada
UP	KNO ₃	2.5	2.3		Bu çalışmada
UP	NaCl	3.0		2.4	Bu çalışmada

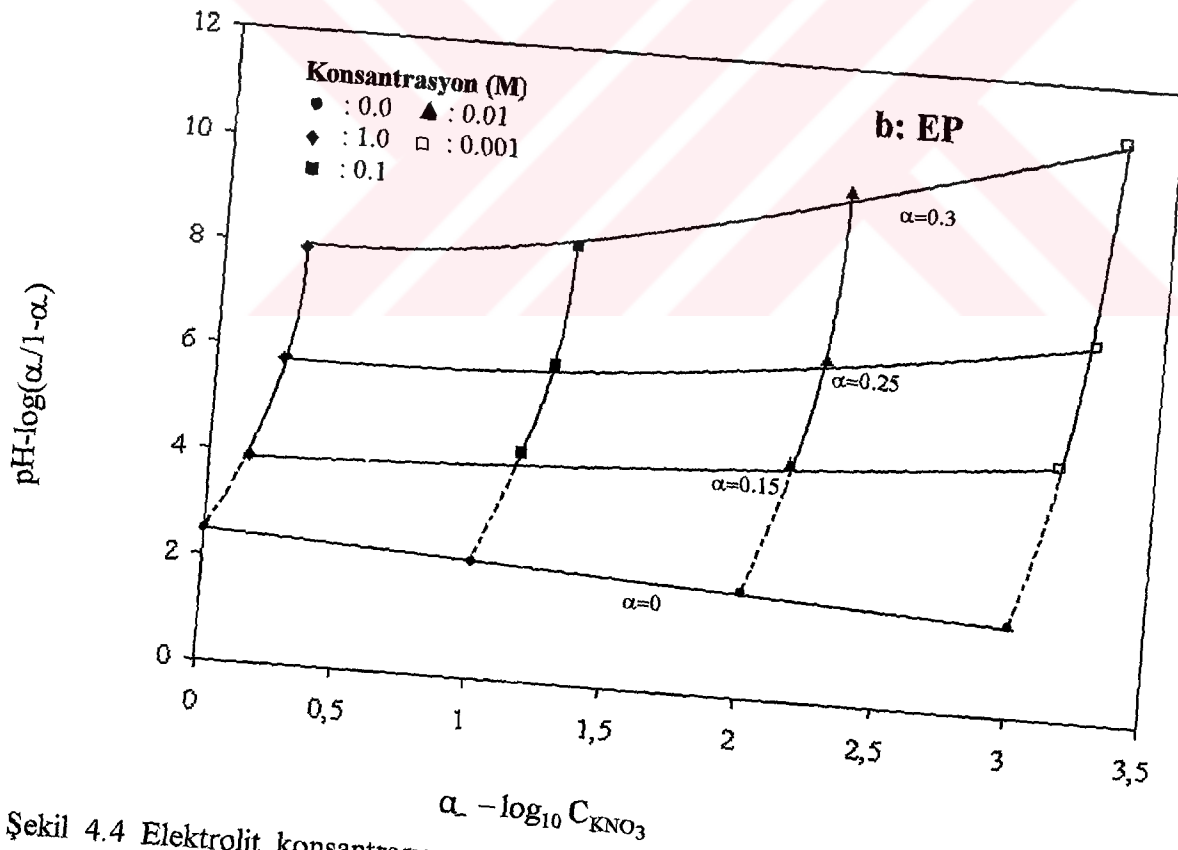
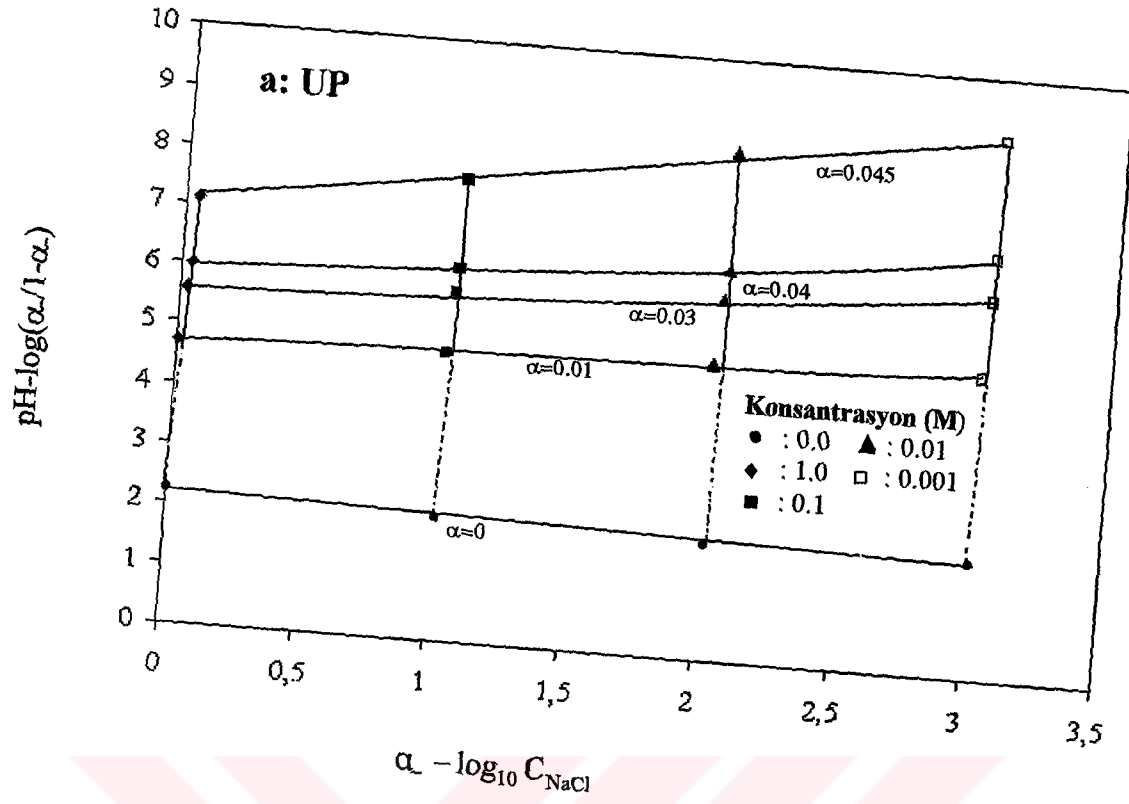
Yüksek elektrolit konsantrasyonlarında ise yüzey kompleksleri yüzey yükü oluşumuna (1.47) eşitliğine göre katkıda bulunurlar.

Yine $pQ_{a_2} = pH - \log(\alpha_- / 1 - \alpha_-)$, $\log[Na^+]$ ve σ_0 'ın bir fonksiyonudur. Yüklü noktaların yüzey kompleksi oluşumu için gerçek iyonlaşma sabiti (1.51) eşitliği ile verilmiştir.

Çizelge 4.1-4.4'deki verilerin kullanılmasıyla $pH - \log(\alpha_- / 1 - \alpha_-)$ 'nin $\alpha_- - \log[Na^+]$ karşı eğrileri Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir. Çift-ekstrapolasyon tekniği ile (yani sabit konsantrasyonda $\alpha=0$ 'a ekstrapolasyon; daha sonra $\log C=0$ 'a ekstrapolasyon) Çizelge 4.5'de verilen $p^*K_{Na^+}^{int}$ değerleri hesaplandı. İyonlaşmış yüzey noktalarının (SO^- ve SOH_2^+) konsantrasyonu, yüzey komplekslerine kıyasla genelde küçüktür. Bu, kısmen elektrostatik alan tarafından yüzey dengesinin bozulmasının sonucudur. Yüzey yükü ve potansiyeli daha negatif hale geldikçe,



Şekil 4.3 Elektrolit konsantrasyonunun logaritması ($NaCl$) ve yüzey yükünün bir fonksiyonu olarak yüzey iyonlaşması aktiflik kesrinin ($pQ_{a_2}^{int}$) değişimi. $\sigma_0 = \log C = 0$ olduğunda yüzey kompleksleşmesi asitlik sabiti ($p^*K_{Na^+}^{int}$) elde edilir: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş



Şekil 4.4 Elektrolit konsantrasyonunun logaritması (KNO_3) ve yüzey yükünün bir fonksiyonu olarak yüzey iyonlaşması aktiflik kesrinin ($\text{p}Q_{a_2}^{\text{int}}$) değişimi. $\sigma_0 = \log C \approx 0$ olduğunda yüzey kompleksleşmesi asitlik sabiti ($\text{p}^*K_K^{\text{int}}$) elde edilir: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

basit ayrışma reaksiyonları ile bir protonun serbest hale geçmesi (1.28) eşitliği ile verilmiştir.

Elde edilen ${}^*K_{Na^+}^{int}$ ve ${}^*K_{K^+}^{int}$ değerlerinin yüksek olması, yüksek derecede negatif olarak yüklenmiş oksit yüzeyleri ve pozitif olarak yüklenmiş iyonlar (yani Na^+ yada K^+) arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin şiddetine dayandırılabilir.



4.2 Metil Violet'in Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

4.2.1 Genleşmenin Etkisi

Genleşmemiş ve genişmiş perlit örneklerinin Infrared spektrumu, hidroksil gruplarının miktarının genleşmemiş perlitten genişmiş perlitin üretimi sırasında genişlemeyle birlikte azaldığını göstermektedir[5,164].

Şekil 3.5, genleşmemiş ve genişmiş perlit örnekleri üzerine metil violetin adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Şekil 3.5'den görüldüğü gibi, genleşmemiş perlit için metil violetin adsorplanmış miktarı, genişmiş perlit için olandan daha büyüktür. Genleşme ile adsorpsiyon miktarındaki azalma, kalsinasyon süresince meydana gelen birkaç olayın sonucu olabilir; i) hidroksil gruplarının miktarındaki azalma[5], ii) örneği ısıtmadan dolayı mikrogözeneklerin çoğunun yok olması[5].

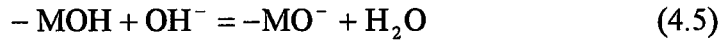
Genleşmiş perlit, genleşmemiş perlitten daha büyük kation değişim kapasitesine, zeta potansiyeline ve spesifik yüzey alanına sahip olmasına rağmen perlitin genişmesi sırasında, adsorpsiyon için esas etkili noktalar olan hidroksil gruplarının miktarındaki azalma, adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya sebep olduğu düşünülmüştür[5].

4.2.2 Asit Aktivasyonun Etkisi

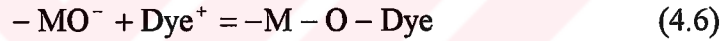
Metil violetin perlit yüzeyine adsorpsiyonuna asit aktivasyonun etkisi Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.6, perlit örneklerinin her ikisi için metil violetin adsorplanmış miktarının, asit aktivasyonu için kullanılan H_2SO_4 'ün konsantrasyonu ile hafif bir şekilde azaldığını göstermektedir. Gözlenen bu azalma; i) Pradas ve arkadaşları[76] ve Lopez-Gonzalez ve Gonzalez-Garcia[171] tarafından bentonit için gösterildiği gibi perlitin yapısının kısmi çöküşünden dolayı ve, IR spektrumunu kullanan Doğan[5] tarafından gösterildiği gibi aktivasyon süresince perlitteki hidroksil gruplarının azalmasından dolayı olabilir.

4.2.3 pH'nın Etkisi

Metil violet için perlitin adsorpsiyon kapasitesine pH'nın etkisini incelemek için, deneyler farklı başlangıç çözelti pH'sı değerleri (3-11) kullanılarak yapıldı. Sonuçlar Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Perlit üzerine metil violetin adsorplanmış miktarının yüksek pH'da daha yüksek olduğu görülmektedir. Perlit örneklerinin sıfır yük noktasına sahip olmadıkları ve incelenen tüm pH aralığında (3-11) negatif zeta potansiyeli sergiledikleri gösterilmiştir[155].



Boyar madde çözeltisinin pH'sı yükseldikçe, daha negatif yüklü hale gelecek olan perlit yüzeyi üzerine, boyar madde kationlarının tutunması çok daha kolay meydana gelebilir[75]. Bu durumda



yazılabilir.

4.2.4 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon izotermi üzerine sıcaklığın etkisi her iki perlit örneği için 30, 40, 50 ve 60 °C'de bir seri izotermilerin elde edilmesiyle incelendi ve Şekil 3.8'de gösterildi. Sonuçlar metil violet için genleşmemiş ve genleşmiş perlitin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıktaki artış ile arttığını göstermektedir. Artan sıcaklıkla perlit örnekleri üzerinde metil violetin adsorplanmış miktarının artması, sıcaklıkla büyük boyar madde iyonlarının hareketindeki artmanın bir sonucu olabilir. Bundan başka, artan sıcaklık meşe üzerine bazik boyar maddelerin adsorpsiyonu için Asfour ve arkadaşlarının bulduğu gibi boyar maddelerin daha iç kısımlara nüfuz etmelerine imkan veren perlitin iç yapısında bir şişme etkisi sağlayabilir. Moleküllerin artan sayısı, yüzeydeki aktif noktalar ile bir etkileşim için yeterli enerji de sağlayabilir.

4.3 Cu(II)'nin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu

4.3.1 Genleşmenin Etkisi

Adsorbentin yüzey hidroksil grupları perlit yüzeyinde Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda önemli etkiye sahiptir. Metal oksitlerle katyonların adsorpsiyonun çoğu zaman birkaç dakika içinde çok hızlı bir şekilde meydana geldiği bulunmuştur. Bu hızlı adsorpsiyon, adsorpsiyonun bir yüzey olayı olduğunu gösterir. Özellikle ısıtmayla elde edilmiş mikrogözenekli oksit sistemlerinde dengeye biraz daha yavaş erişilir[95]. Genel olarak değişim hızı tanecik içindeki iyon difüzyon hızıyla kontrol edilir ve bu taneciğin büyüklüğü, şekli ve gözeneklerin kısmi dağılımı ile ilgilidir. Oksitlerdeki mikrogözeneklerin dağılımının ısıtma işlemine çok duyarlı olduğu bulunmuştur. Bazı belli sıcaklıklarda gözeneklilik ve spesifik yüzey alanının genel olarak bir maksimuma eriştiği bulunmuş ve daha sonra spesifik yüzey alanı, sinterleşmenin bir sonucu olarak artan sıcaklıkla azalmıştır[95]. Şekil 3.9, genleşmemiş ve genleşmiş perlit örnekleri için Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Genleşmemiş perlit için Cu^{2+} iyonlarının adsorplanmış miktarı genleşmiş perlit için elde edilenden daha büyüktür. Bölüm 4.2.1'de açıklandığı gibi genleşme ile adsorpsiyon miktarındaki azalma, kalsinasyon süresince meydana gelen perlit örneklerinin hidroksil gruplarının miktarındaki azalmadan dolayı olduğu sonucuna varılmıştır[156].

4.3.2 Asit Aktivasyonunun Etkisi

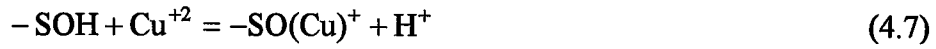
Perlit örnekleri yüzeyinde Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna asit aktivasyonunun etkisi Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.10, Cu^{2+} 'nin adsorplanmış miktarının perlit örneklerinin her ikisi için asit aktivasyonu için kullanılan H_2SO_4 'ün konsantrasyonu ile hafif bir şekilde azaldığını göstermektedir. Gözlenen bu azalma, Bölüm 4.2.2'de belirtildiği gibi perlitin yapısının kısmi çöküşünden dolayı[76] ve aktivasyon prosesi sırasında perlitteki hidroksil gruplarının azalmasının bir sonucu olduğu[5,156] düşünülmüştür.

4.3.3 pH'nın Etkisi

Katı yüzeylerindeki adsorpsiyon, çözeltilerden safsızlıkların ve çok sayıda eser elementin giderimi için kullanılır. Özellikle demir, alüminyum ve mangan oksit gibi

adsorbentler bu amaç için çok sıklıkla kullanılmaktadır. Metal iyonların adsorpsiyonunda hızlı bir artış çoğu zaman dar bir pH aralığında meydana gelir. Cu^{2+} iyonu için perlit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesine pH'nın etkisini incelemek için deneyler 5-7 aralığında değişen çeşitli başlangıç çözelti pH değerleri kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 3.11). Adsorpsiyon kapasitesinin bu pH aralığında artan pH ile arttığı ve pH=5'in altında adsorpsiyonun gerçekleşmediği bulunmuştur.

Bölüm 4.7'de açıklanacağı gibi Eşitlik (4.11)'deki x değerinin yaklaşık 1'e eşit bulunduğu dikkate alınrsa, Cu^{2+} çözeltisinin pH'sı daha yükseldikçe Cu^{2+} iyonlarının daha negatif yüklü hale gelmiş perlit yüzeyi ile etkileşimlerinin daha kolay meydana gelebileceği söylenebilir ve adsorpsiyon denklemi şöyle yazılabilir:



4.3.4 İyon Şiddetinin Etkisi

İyon şiddeti OH^- , H_3O^+ ve spesifik olarak adsorplanmış iyonların aktiflik katsayılarını etkiler. Şekil 3.12'den görüldüğü gibi çözeltinin iyon şiddetindeki artma perlit yüzeyinde Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda azalmaya sebep olmuştur. Bu, pH=3-11 aralığında sıfır yük noktasına sahip olmayan perlit yüzeyinin negatif yükünün artan iyonik şiddetle azaldığını gösterir[5,156].

4.3.5 Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlılığını araştırmak, adsorpsiyon olayının entalpi değişimi hakkında önemli bilgiler verir. Adsorpsiyon izotermi üzerine sıcaklığın etkisi her iki perlit örneği için 30, 40, 50 ve 60 °C de bir seri izotermilerin elde edilmesiyle incelendi ve Şekil 3.13'de gösterildi. Sonuçlar Cu^{2+} iyonu için her iki perlit örneğinin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıktaki artış ile hafif bir şekilde azaldığını göstermektedir. Sıcaklıktaki artış reaksiyonun dengeye erişme hızında bir artmaya sebep olur. Desorpsiyon hız sabitinde sıcaklıkla meydana gelen artışın adsorpsiyon hız sabitinden daha büyük olduğu söylenebilir[172].

4.4 İzoterm Analizleri

Denge adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynında esas öneme sahiptir. Birkaç izoterm eşitliği mevcut olmakla beraber bu çalışmada en yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich eşitlikleri seçilmiştir.

Langmuir izotermi, belirli sayıda özdeş noktaları içeren bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir ve izoterm, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve yüzey düzleminde adsorplanan moleküllerin hareketsiz olduğunu kabul eder. Langmuir izotermi (1.66) eşitliği ile Freundlich izotermi ise (1.58) eşitliği ile verilmiştir.

İzotermin şekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılabilir. McKay ve arkadaşları tarafından açıklanan boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi R'ye göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak mümkündür[89].

$$R = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.8)$$

Burada R, Langmuir sabitinin (K) bir fonksiyonudur. R değerlerine göre, izotermin eğimi açıklanabilir.

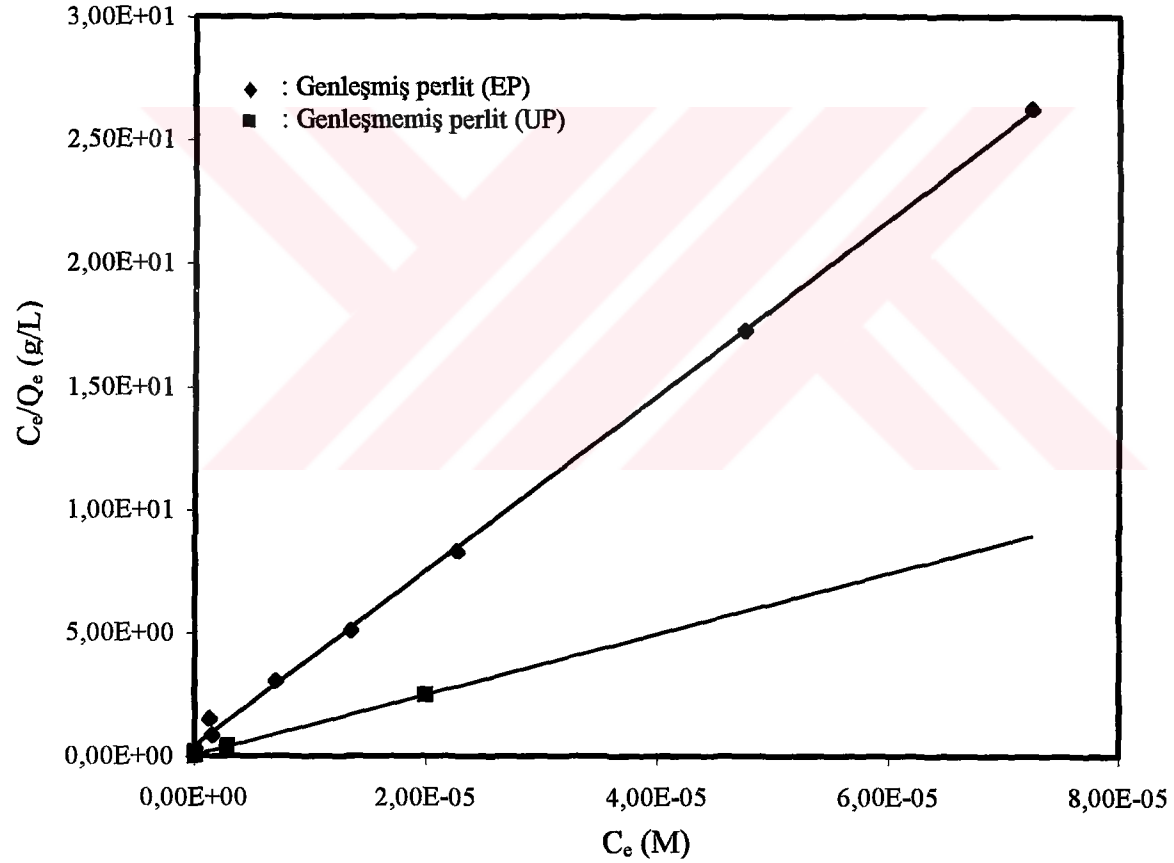
R değeri	Adsorpsiyon Tipi
R>1.0	Uygun değil
R=1.0	Çizgisel
0<R<1.0	Uygun
R=0	Tersinmez

4.4.1 Metil Violet'in Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu İçin İzoterm Analizi

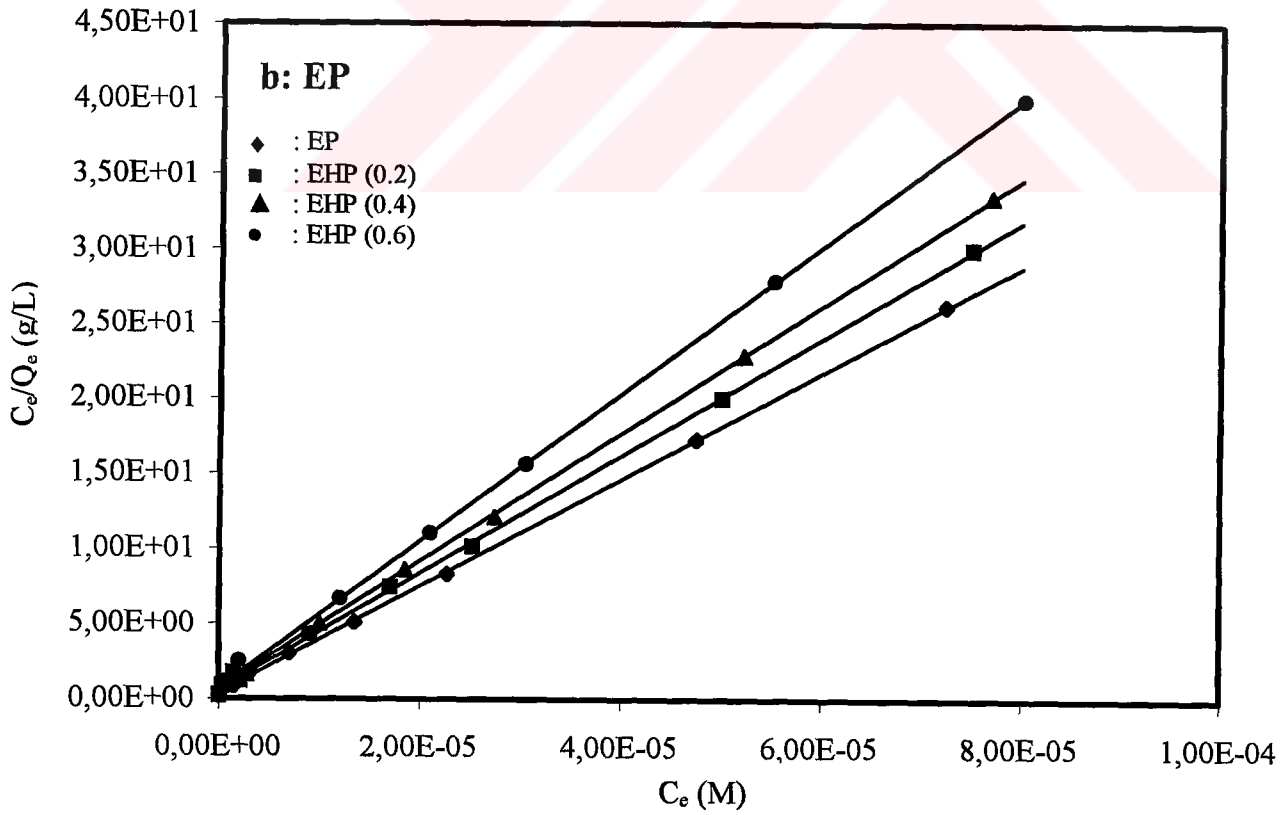
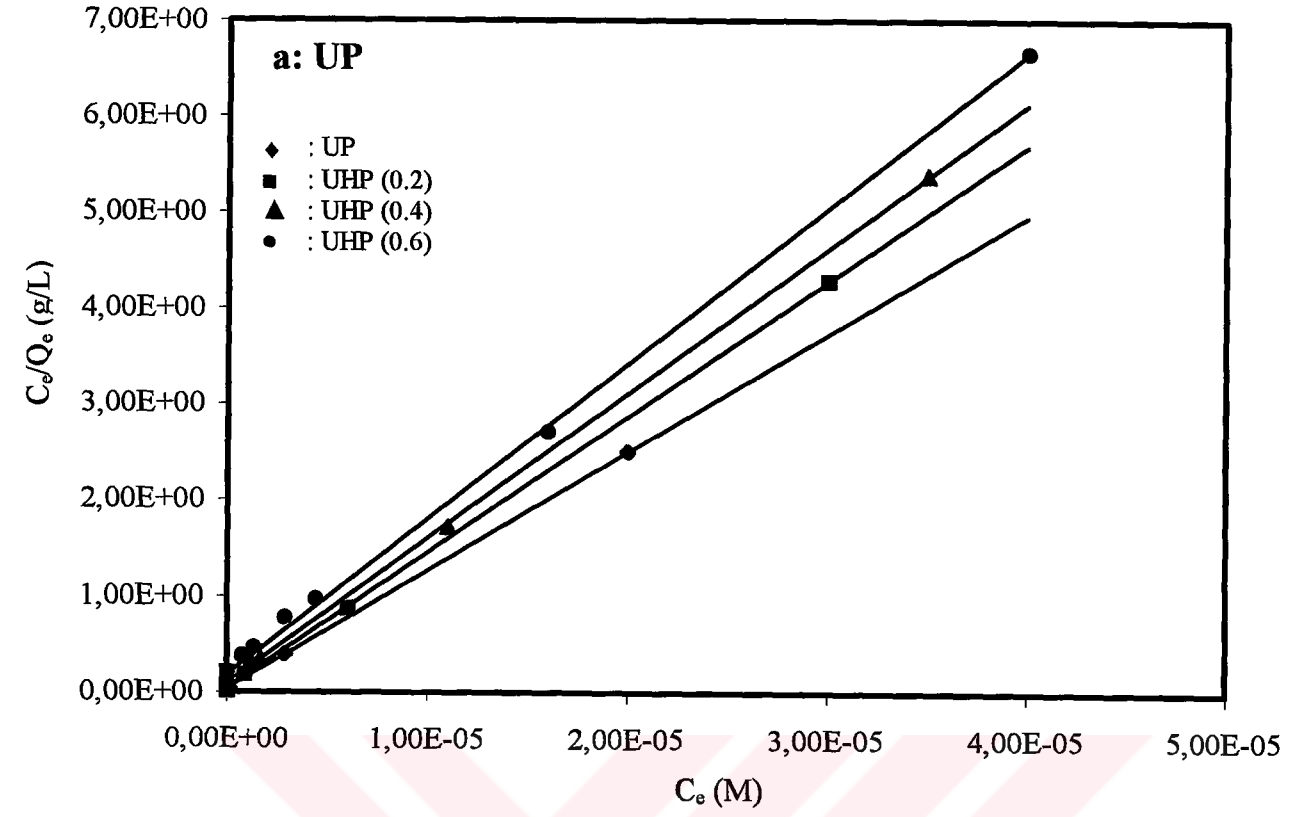
Adsorpsiyon izoterm verileri, deneysel adsorpsiyon sonuçlarının (1.58) ve (1.66) eşitliklerinde kullanılmasıyla elde edildi ve sonuçlar Çizelge 4.6-4.8'de

verildi. Veriler, en küçük kareler metodundan hesaplandı ve ilgili korelasyon sabitleri (r değerleri) aynı tablolarda verilmiştir. Tablolardan görüldüğü gibi, çok iyi uyum gösteren r değerlerinin tümünün 0.99'dan daha yüksek olması nedeniyle Langmuir eşitliği, adsorpsiyon prosesini çok iyi temsil eder. Şekil 3.5-3.8'deki verilerin kullanılmasıyla Langmuir izotermine göre elde edilmiş olan doğrular Şekil 4.5-4.8'de verildi. Langmuir izoterminin deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, perlit yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir eşitliği, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder[69,76].

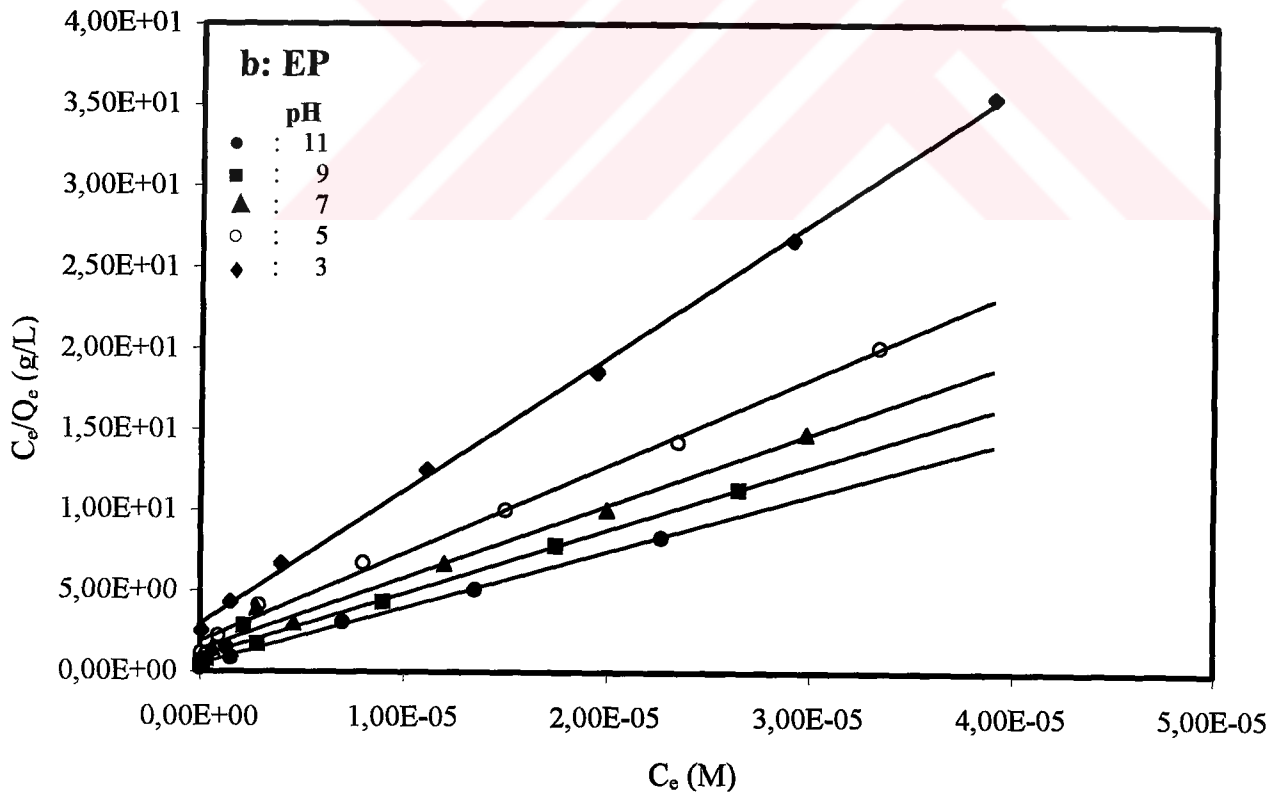
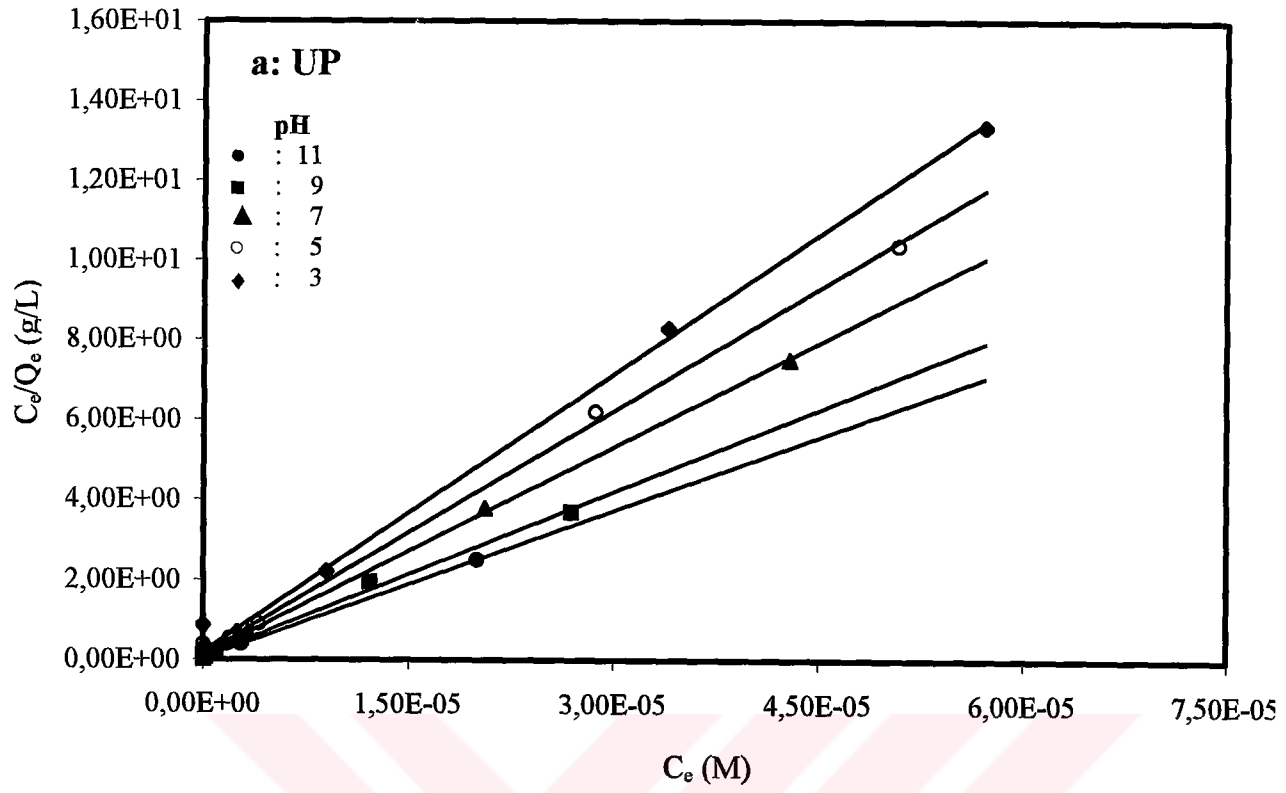
Elde edilen R değerleri (Çizelge 4.6-4.8) $0 < R < 1.0$ şartını sağladığından metil violetin adsorpsiyonu için perlitin uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.



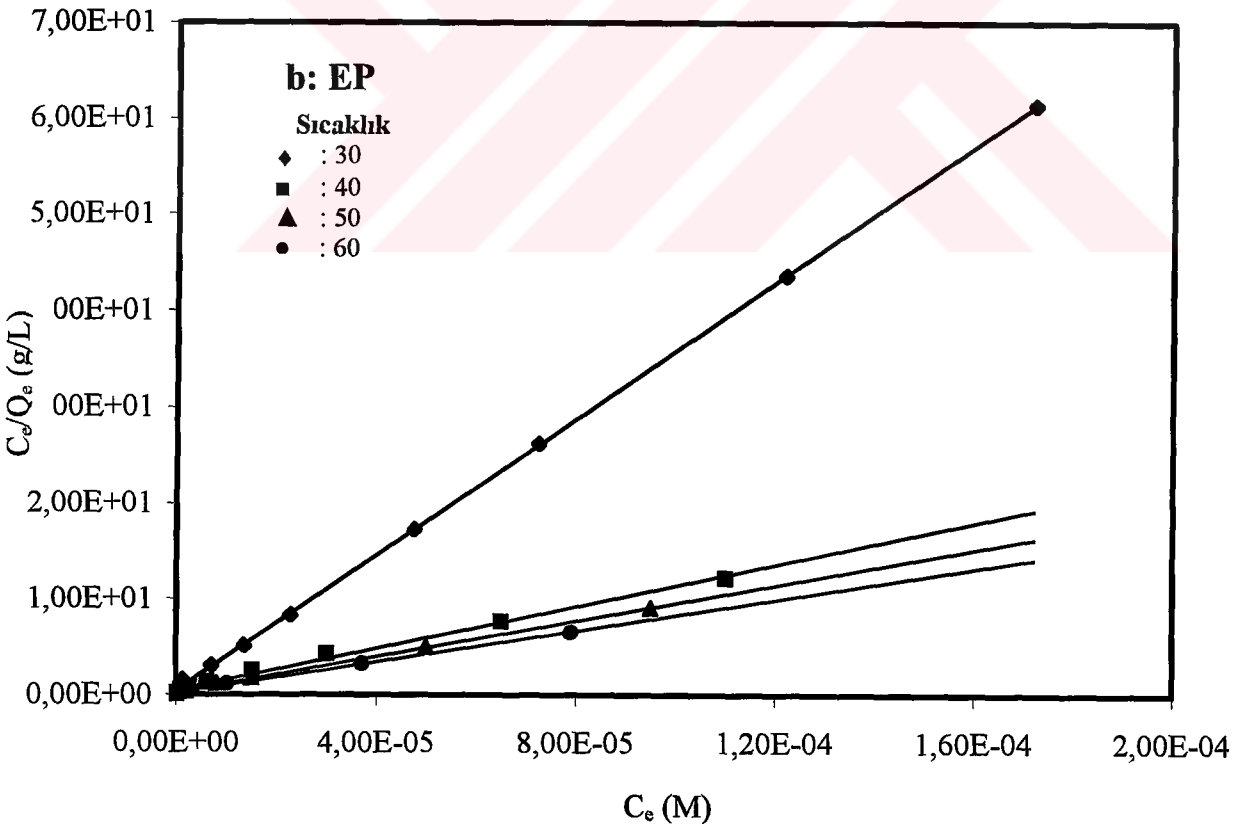
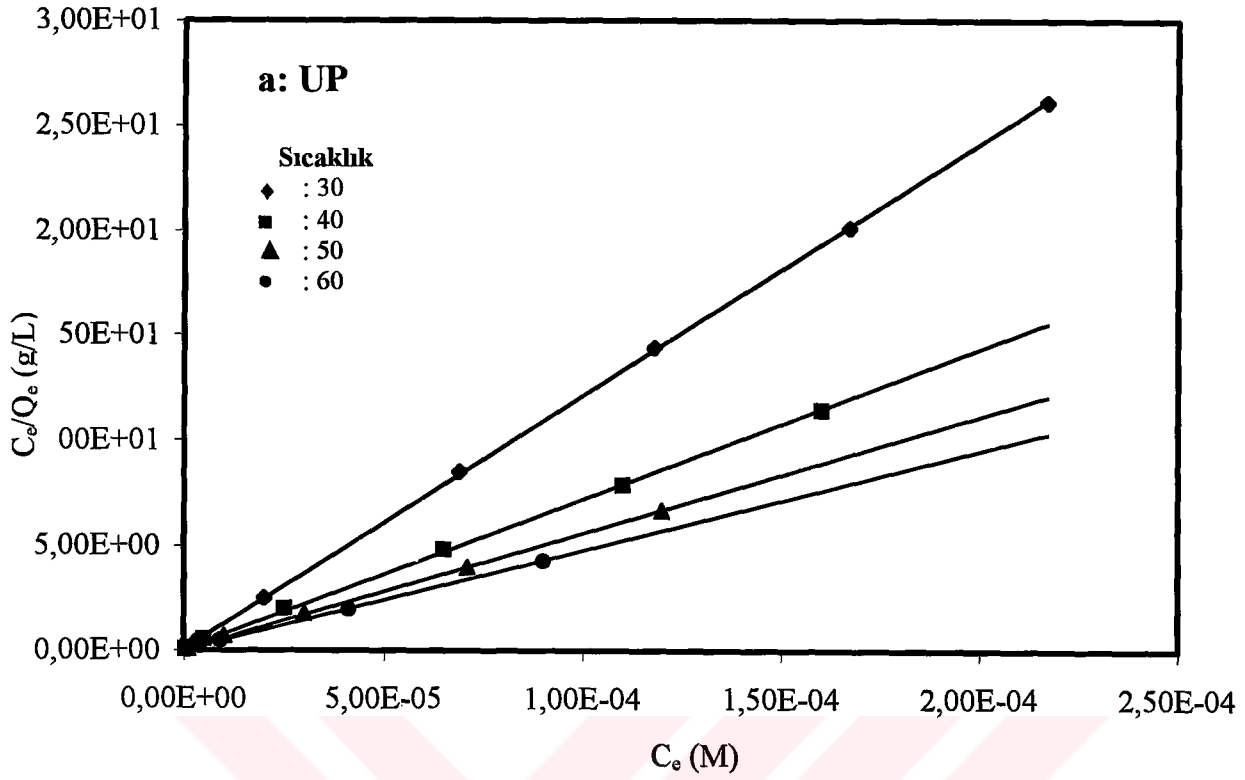
Şekil 4.5 Şekil 3.5'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.6 Şekil 3.6'daki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş



Şekil 4.7 Şekil 3.7'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş



Şekil 4.8 Şekil 3.8'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

Çizelge 4.6 H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit örneklerinin izoterm sabitleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	pH	Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi			R	
			Q _m 10 ⁶ (mol/g)	K _x 10 ⁻⁵ (L/mol)	r	n	K _F 10 ⁴		r
UP	30	11	8.12	31.89	0.9969	2.62	8.95	0.6465	0.969-0.015
UHP(0.2)	30	11	7.08	30.49	0.9990	2.50	9.04	0.7098	0.969-0.011
UHP(0.4)	30	11	6.63	15.57	0.9991	2.28	10.98	0.8204	0.985-0.018
UHP(0.6)	30	11	6.18	8.79	0.9989	2.14	12.00	0.8934	0.991-0.028
EP	30	11	2.81	8.61	0.9996	2.31	2.88	0.9369	0.991-0.016
EHP(0.2)	30	11	2.56	6.48	0.9996	2.25	2.73	0.9527	0.994-0.020
EHP(0.4)	30	11	2.35	6.05	0.9996	2.27	2.41	0.9566	0.993-0.021
EHP(0.6)	30	11	2.04	6.75	0.9996	2.38	1.63	0.9498	0.993-0.018

Çizelge 4.7 Farklı çözelti pH'ları için perlit örneklerinin izoterm sabitleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			R
			$Q_{mx}10^6$ (mol/g)	$Kx10^5$ (L/mol)	r	n	K_Fx10^4	r	
UP	30	3	4.30	12.73	0.9982	3.44	0.98	0.6196	0.952-0.014
UP	30	5	4.90	18.56	0.9992	3.02	1.99	0.6895	0.968-0.010
UP	30	7	5.74	18.96	0.9988	3.22	1.85	0.6282	0.967-0.012
UP	30	9	7.27	20.41	0.9968	2.68	5.83	0.7136	0.978-0.018
UP	30	11	8.12	31.89	0.9969	2.62	8.96	0.6465	0.969-0.015
EP	30	3	1.21	2.84	0.9994	1.80	4.23	0.9710	0.972-0.083
EP	30	5	1.84	2.97	0.9975	1.79	7.18	0.9823	0.985-0.092
EP	30	7	2.24	3.36	0.9925	1.75	11.07	0.9751	0.988-0.091
EP	30	9	2.55	4.43	0.9927	1.77	13.34	0.9606	0.987-0.079
EP	30	11	2.88	7.55	0.9953	1.97	9.12	0.9603	0.993-0.055

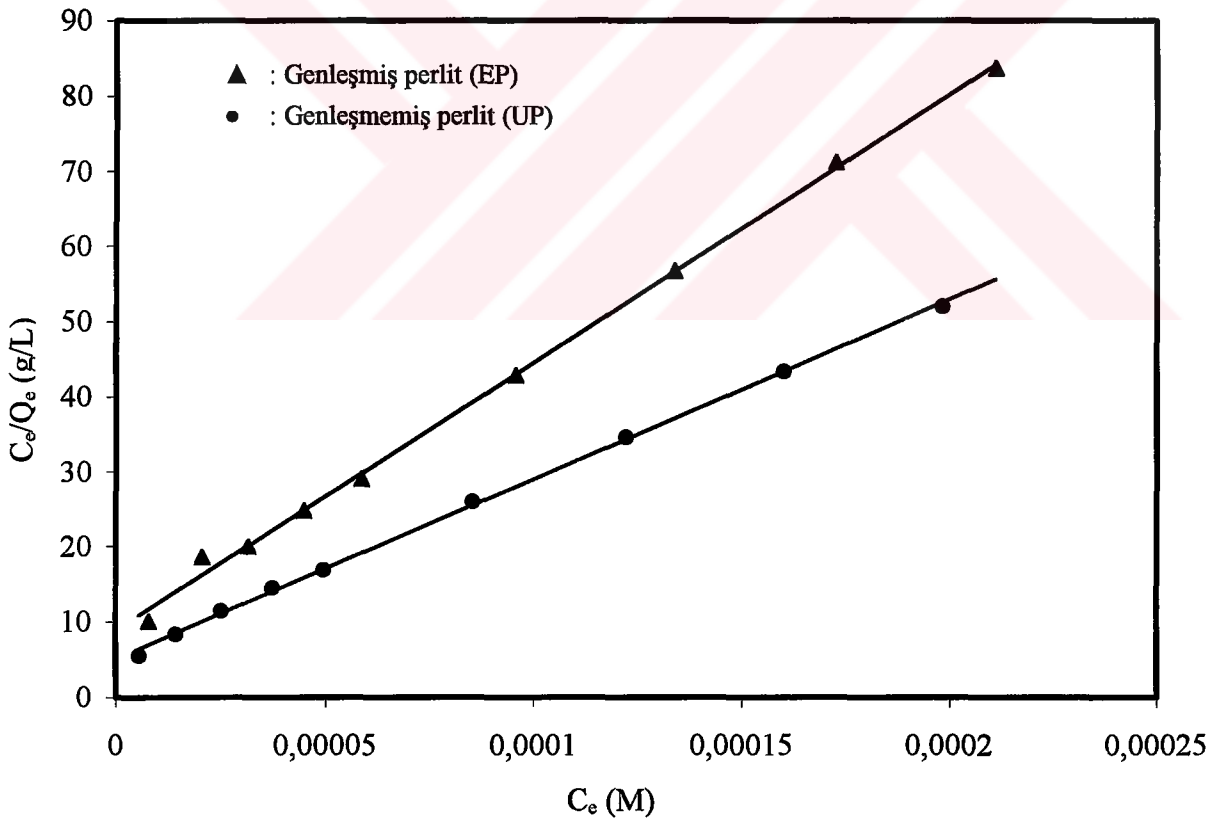
Çizelge 4.8 Farklı sıcaklıklar için perlit örneklerinin izoterm sabitleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	pH	Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi			R	
			$Q_m \times 10^6$ (mol/g)	$K \times 10^{-5}$ (L/mol)	r	n	$K_F \times 10^4$		r
UP	30	11	8.12	31.89	0.9969	2.62	8.95	0.6465	0.969-0.001
UP	40	11	14.01	13.02	0.9998	3.55	2.41	0.7841	0.997-0.005
UP	50	11	18.03	16.22	0.9997	3.21	4.82	0.8169	0.998-0.005
UP	60	11	21.07	26.37	0.9998	3.08	7.56	0.8068	0.997-0.004
EP	30	11	2.81	8.61	0.9996	2.31	2.88	0.9369	0.991-0.007
EP	40	11	9.13	2.45	0.9967	2.10	11.16	0.9705	0.999-0.004
EP	50	11	10.70	3.74	0.9988	2.01	20.01	0.9661	0.999-0.027
EP	60	11	12.25	5.50	0.9988	2.07	22.41	0.9647	0.999-0.001

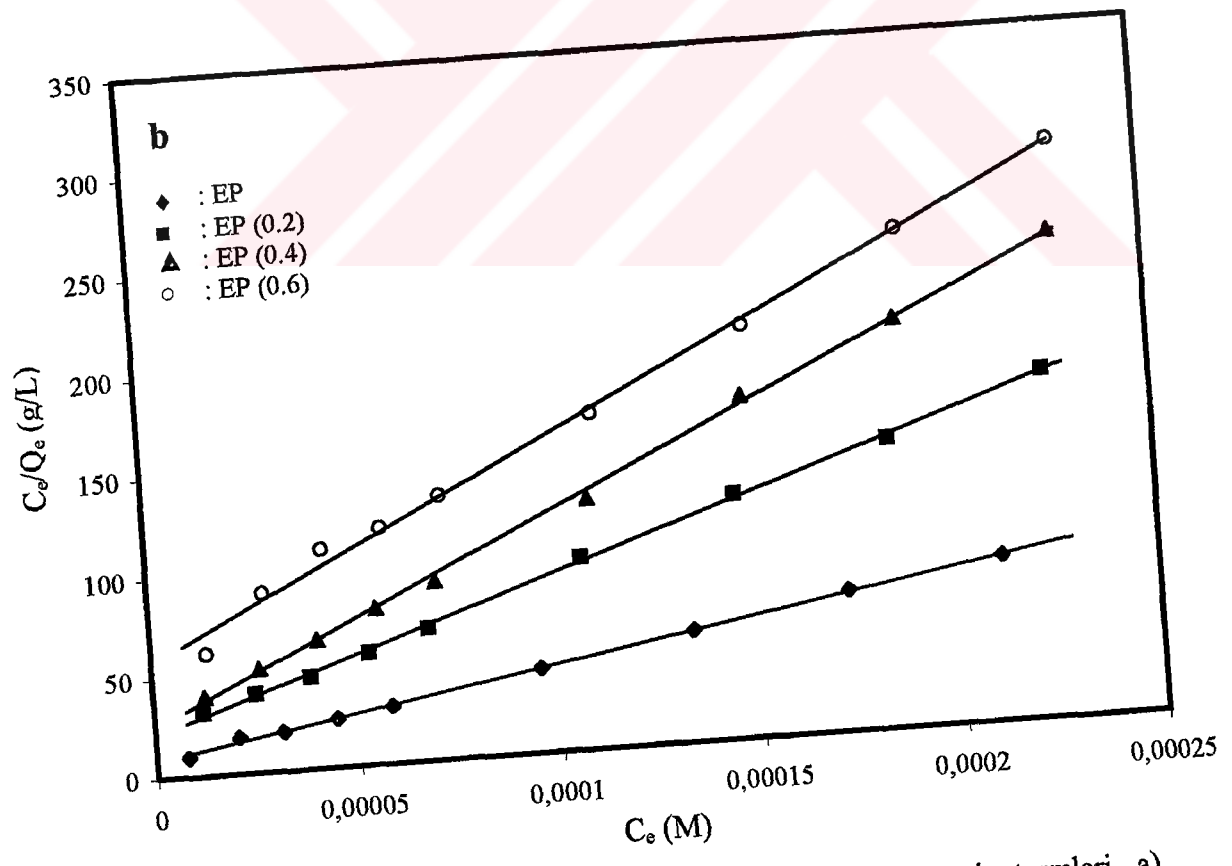
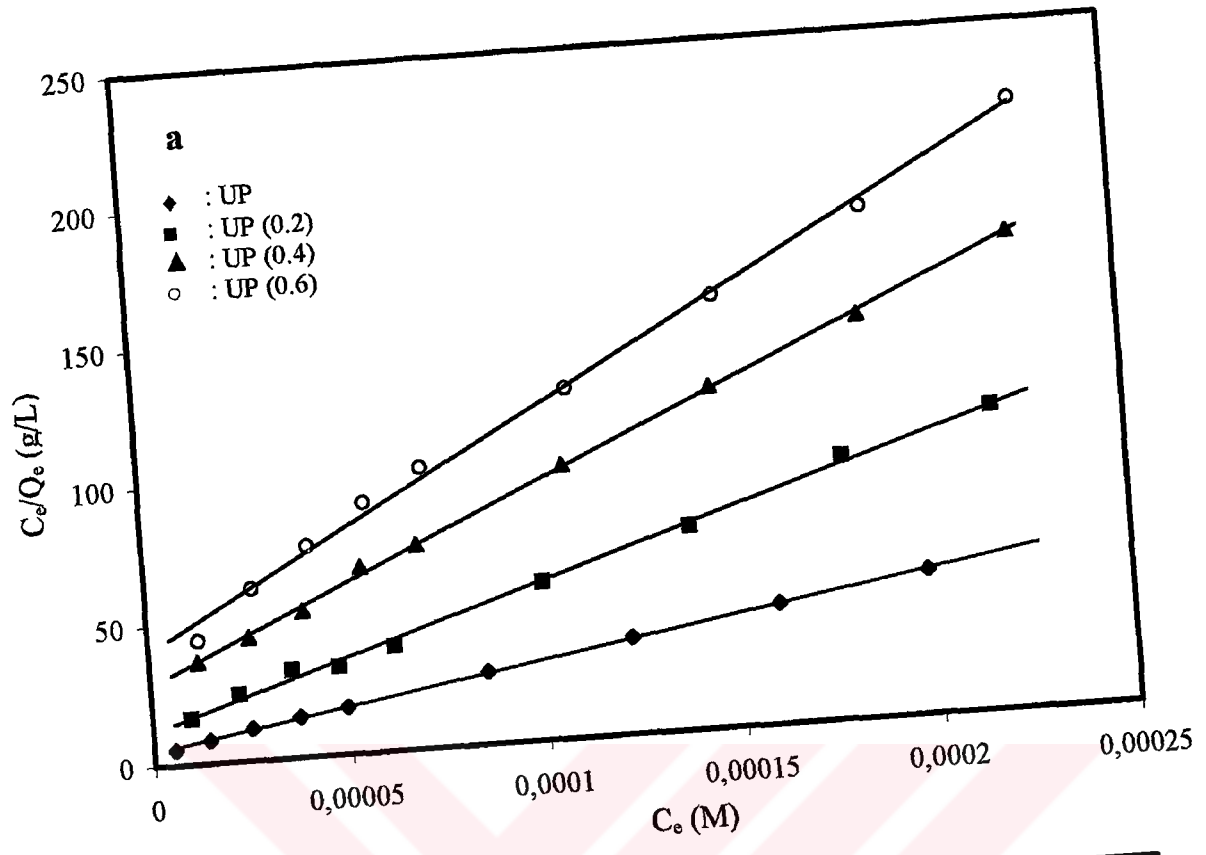
4.4.2 Cu(II)'nin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu İçin İzoterm Analizi

Eşitlik (1.66)'ya göre, C_e/Q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiği eğimi $1/Q_m$ ve kayması $1/Q_m K$ olan bir doğru verecektir. Şekil 4.9-4.13'de görülen doğrular eşitlik (1.66)'nın iyi bir şekilde adsorpsiyon prosesini temsil ettiğini göstermektedir. Q_m ve K için değerler Çizelge 4.9-4.12'de özetlenmiştir. İzoterm verileri, en küçük kareler metoduna göre hesaplandı ve ilgili korelasyon sabitleri (r değerleri) aynı Çizelge'lerde verildi. Çizelge 4.9-4.12'den görüldüğü gibi, r değerlerinin tümünün 0.99'dan daha yüksek olması nedeniyle Langmuir eşitliğinin, Cu(II)'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonu için de uygun olduğu anlaşılmaktadır[69,76].

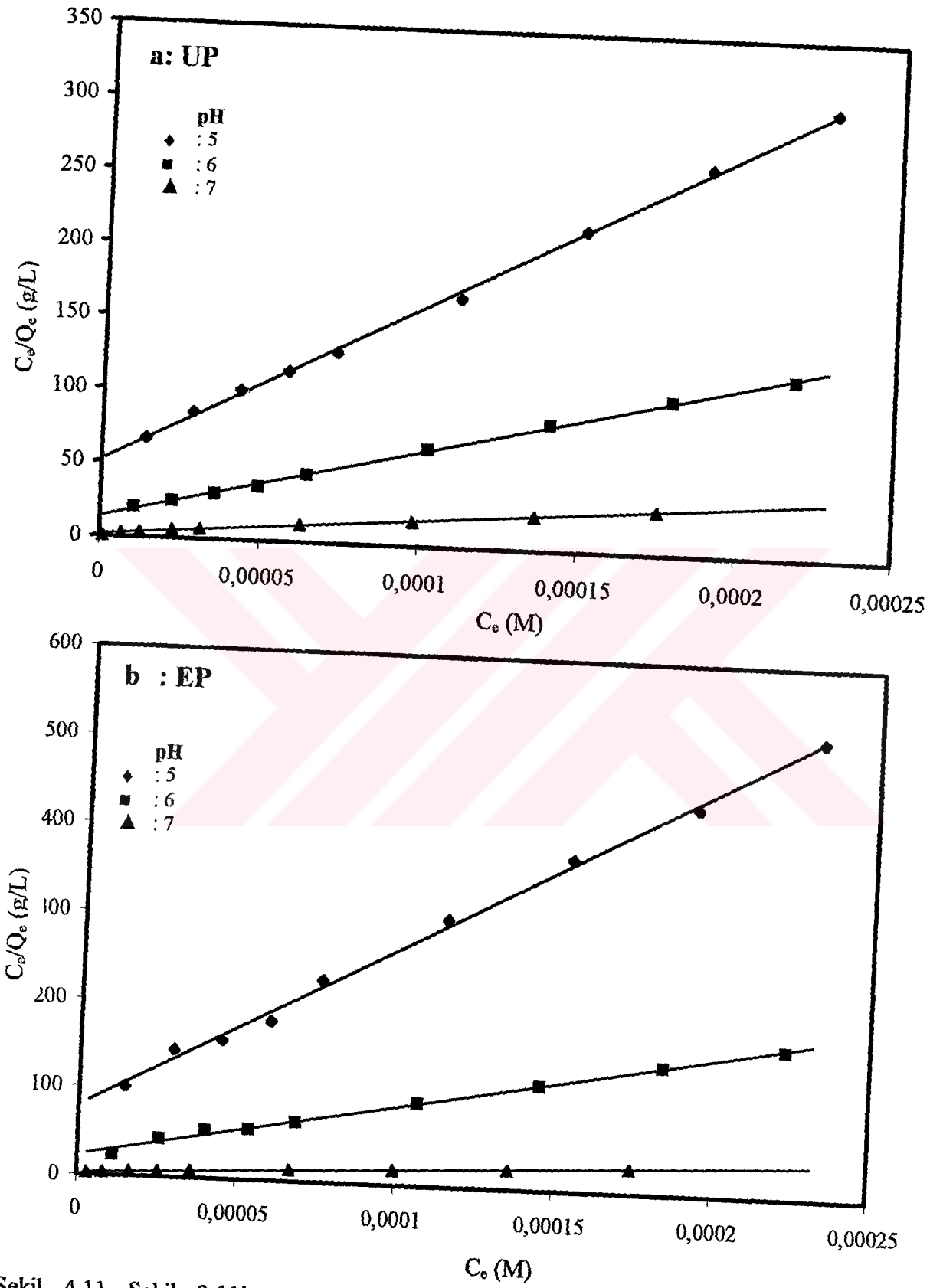
Elde edilen R değerleri (Çizelge 4.9-4.12) $0 < R < 1.0$ şartını sağladığından perlit üzerine Cu^{2+} adsorpsiyonunun uygun olduğu söylenebilir.



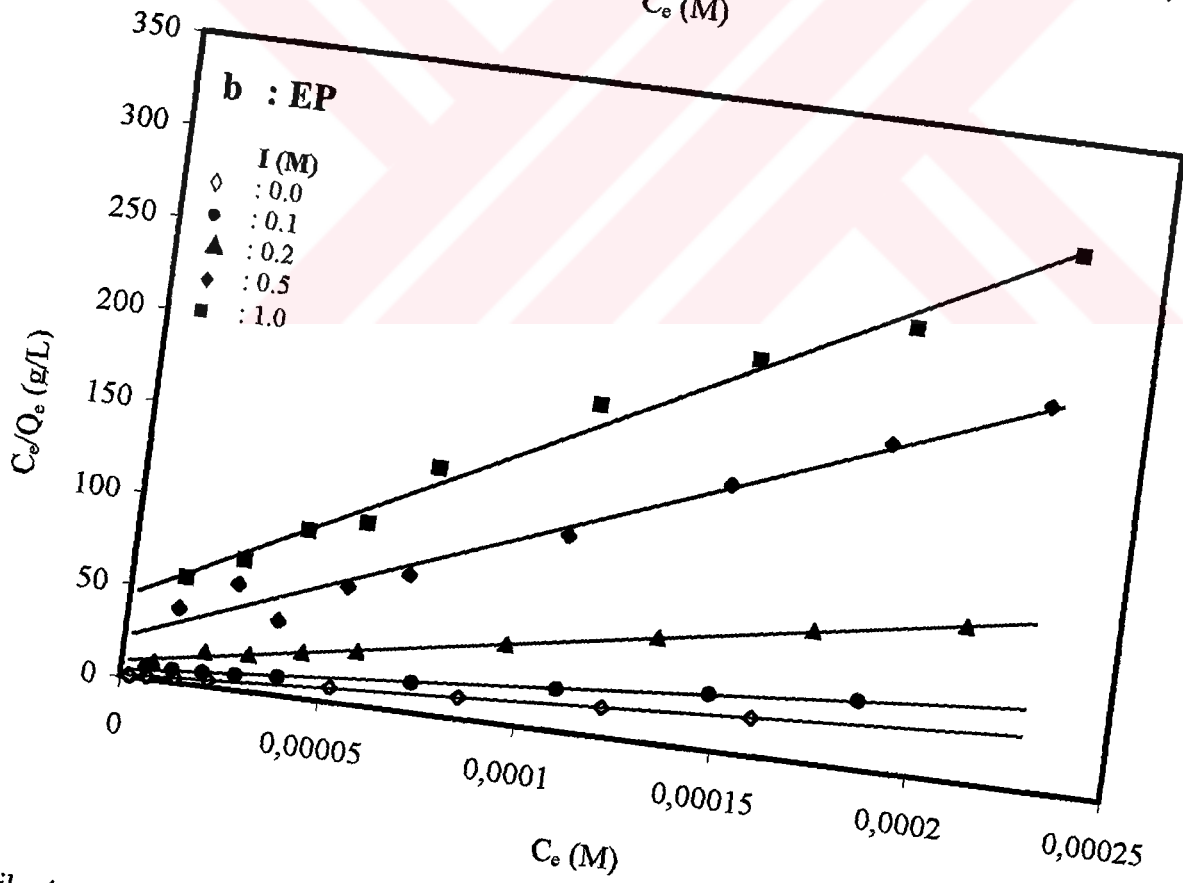
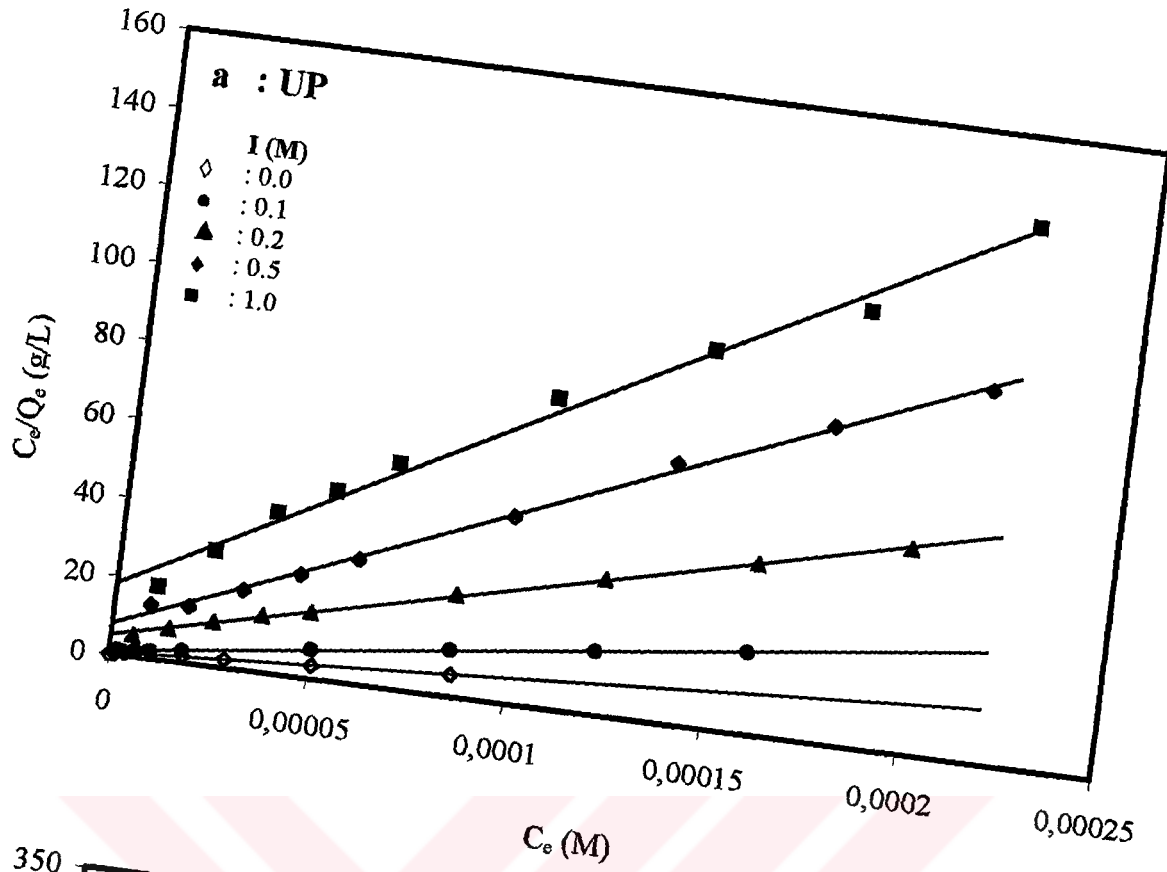
Şekil 4.9 Şekil 3.9'daki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



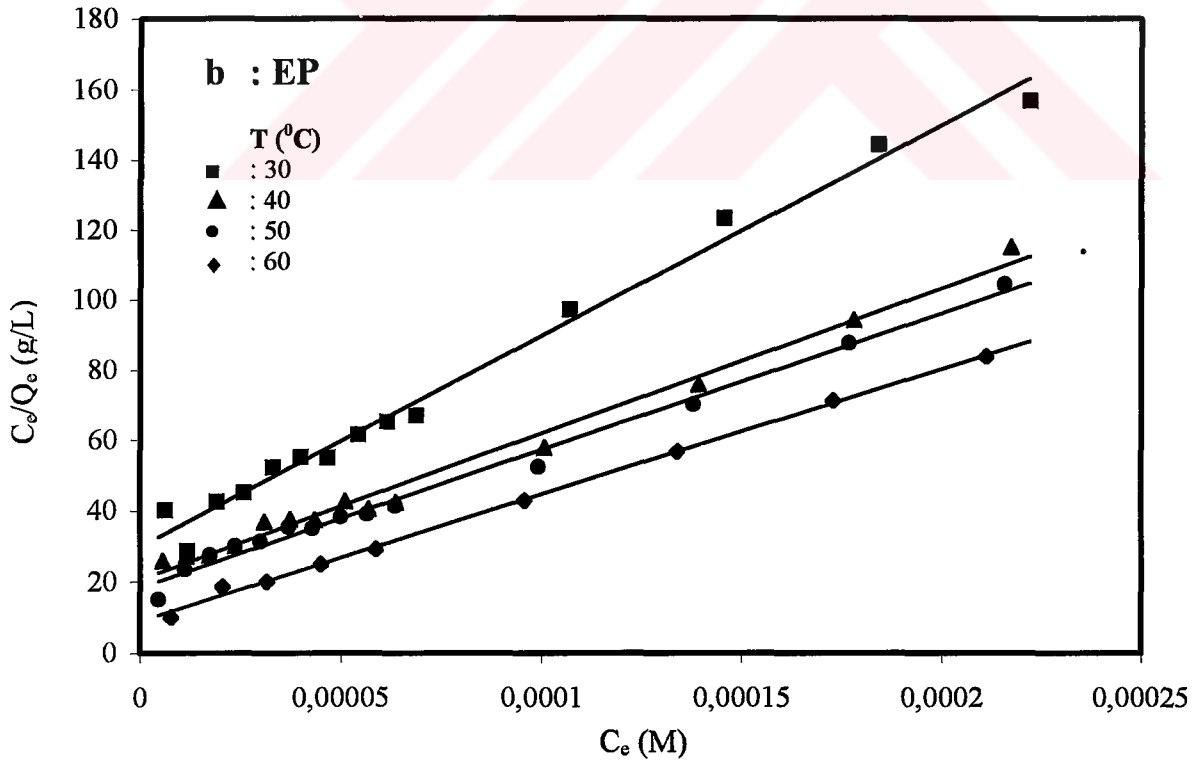
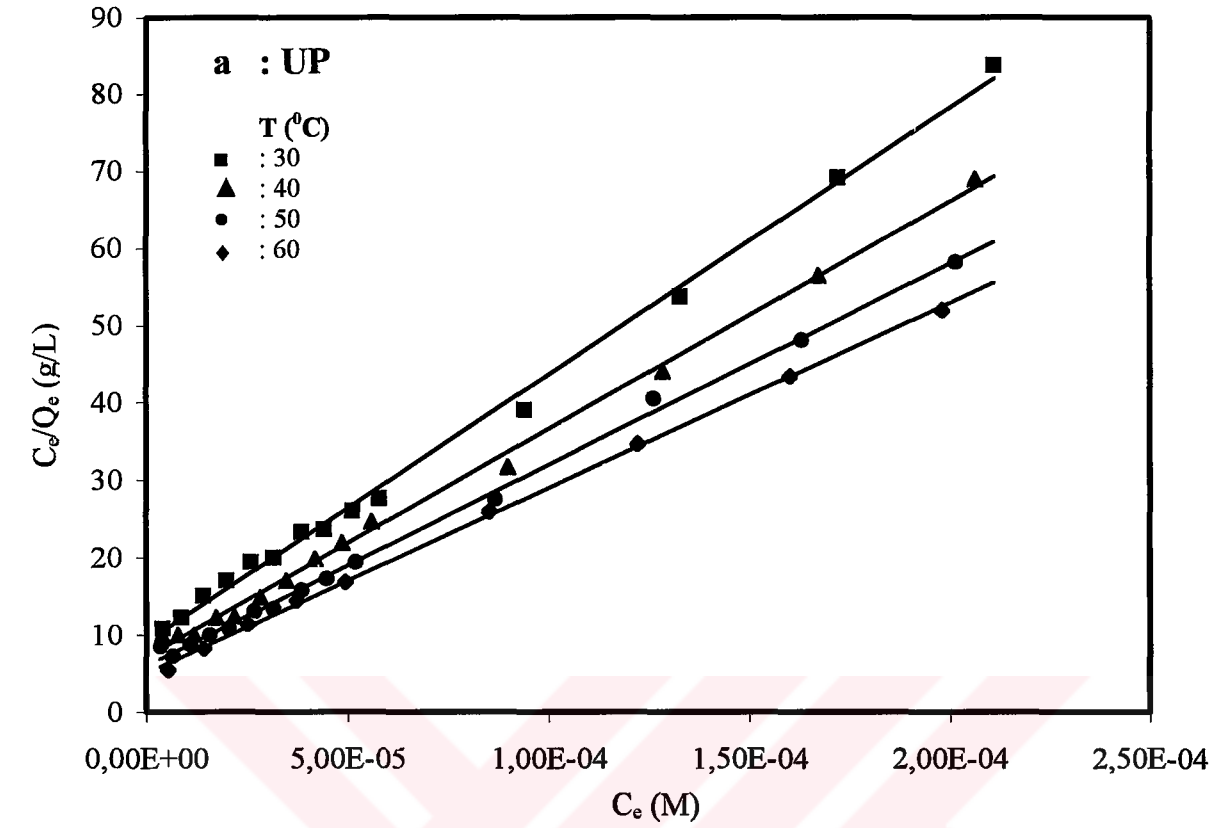
Şekil 4.10 Şekil 3.10'daki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş



Şekil 4.11 Şekil 3.11'ün verileri için Langmuir adsorpsiyon izotermi a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş



Şekil 4.12 Şekil 3.12'nin verileri için Langmuir adsorpsiyon izotermi a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş



Şekil 4.13 Şekil 3.13'ün verileri için Langmuir adsorpsiyon izotermi: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

Çizelge 4.9 H₂SO₄ ile aktive edilmiş perlit örneklerinin izoterm sabitleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	I (M)	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			R
				Q _m 10 ⁶ (mol/g)	K _L 10 ⁻⁴ (L/mol)	r	n	K _F 10 ⁵	r	
UP	30	0.2	Tabii	4.17	4.75	0.9996	2.81	8.87	0.9749	0.791-0.096
UHP(0.2)	30	0.2	Tabii	2.21	3.73	0.9981	2.64	5.44	0.9562	0.733-0.110
UHP(0.4)	30	0.2	Tabii	1.55	2.26	0.9995	2.26	5.91	0.9754	0.782-0.165
UHP(0.6)	30	0.2	Tabii	1.26	1.96	0.9982	2.25	4.70	0.9916	0.822-0.207
EP	30	0.2	Tabii	2.80	4.04	0.9990	2.79	5.82	0.9683	0.759-0.105
EHP(0.2)	30	0.2	Tabii	1.46	3.16	0.9995	2.57	3.79	0.9552	0.726-0.124
EHP(0.4)	30	0.2	Tabii	1.04	3.76	0.9994	2.83	2.03	0.9519	0.679-0.105
EHP(0.6)	30	0.2	Tabii	1.00	1.73	0.9978	2.15	4.30	0.9901	0.810-0.202

Çizelge 4.10 Farklı çözelti pH'ları için perlit örneklerinin izoterm sabitleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	I (M)	pH	Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi			R	
				$Q_{mx}10^6$ (mol/g)	K_x10^{-4} (L/mol)	r	n	K_Fx10^5		r
UP	30	0.2	5	1.00	1.93	0.9995	2.21	3.80	0.9752	0.791-0.185
UP	30	0.2	6	2.02	3.59	0.9994	2.66	4.79	0.9527	0.725-0.113
UP	30	0.2	7	6.39	10.52	0.9989	3.55	7.83	0.9853	0.912-0.051
EP	30	0.2	5	0.50	2.54	0.9986	2.47	1.47	0.9718	0.733-0.145
EP	30	0.2	6	1.52	2.88	0.9978	2.76	3.02	0.9832	0.759-0.135
EP	30	0.2	7	6.78	5.48	0.9989	2.61	19.52	0.9791	0.853-0.095

Çizelge 4.11 Farklı iyon şiddetli çözeltiler için perlit örneklerinin izoterm sabitleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	I (M)	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			R
				Qmx10 ⁶ (mol/g)	Kx10 ⁴ (L/mol)	r	n	K _{fx} 10 ⁵	r	
UP	30	0.0	Tabii	15.94	16.13	0.9936	2.97	38.13	0.9021	0.990-0.067
UP	30	0.1	Tabii	7.91	15.39	0.9998	3.20	14.15	0.9878	0.786-0.039
UP	30	0.2	Tabii	4.17	4.75	0.9996	2.81	8.87	0.9749	0.791-0.096
UP	30	0.5	Tabii	2.45	5.15	0.9991	3.00	4.28	0.9197	0.681-0.083
UP	30	1.0	Tabii	1.86	2.95	0.9967	2.82	3.44	0.9935	0.768-0.133
EP	30	0.0	Tabii	7.98	12.44	0.9993	3.21	13.66	0.9148	0.803-0.048
EP	30	0.1	Tabii	5.69	4.38	0.9979	2.25	28.19	0.9305	0.788-0.109
EP	30	0.2	Tabii	2.80	4.04	0.9990	2.79	5.82	0.9683	0.759-0.105
EP	30	0.5	Tabii	1.22	3.69	0.9924	2.54	3.50	0.8723	0.683-0.107
EP	30	1.0	Tabii	1.00	2.25	0.9960	2.52	2.40	0.9698	0.769-0.163

Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklar için perlit örneklerinin izoterm sabitleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	I (M)	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			R
				$Q_m \times 10^6$ (mol/g)	$K_x \times 10^{-4}$ (L/mol)	r	n	$K_F \times 10^5$	r	
UP	30	0.2	Tabii	4.17	4.75	0.9996	2.81	8.87	0.9749	0.791-0.096
UP	40	0.2	Tabii	3.84	4.41	0.9988	2.16	23.17	0.9357	0.774-0.101
UP	50	0.2	Tabii	3.39	4.15	0.9986	2.15	20.63	0.9372	0.754-0.105
UP	60	0.2	Tabii	2.89	3.78	0.9984	2.13	17.65	0.9568	0.753-0.111
EP	30	0.2	Tabii	2.80	4.04	0.9990	2.79	5.82	0.9683	0.759-0.105
EP	40	0.2	Tabii	2.56	2.15	0.9951	1.89	22.23	0.9805	0.808-0.177
EP	50	0.2	Tabii	2.41	2.03	0.9944	1.72	34.12	0.9630	0.811-0.185
EP	60	0.2	Tabii	1.66	2.02	0.9941	1.86	15.58	0.9537	0.809-0.182

4.5 Adsorpsiyon Isısı

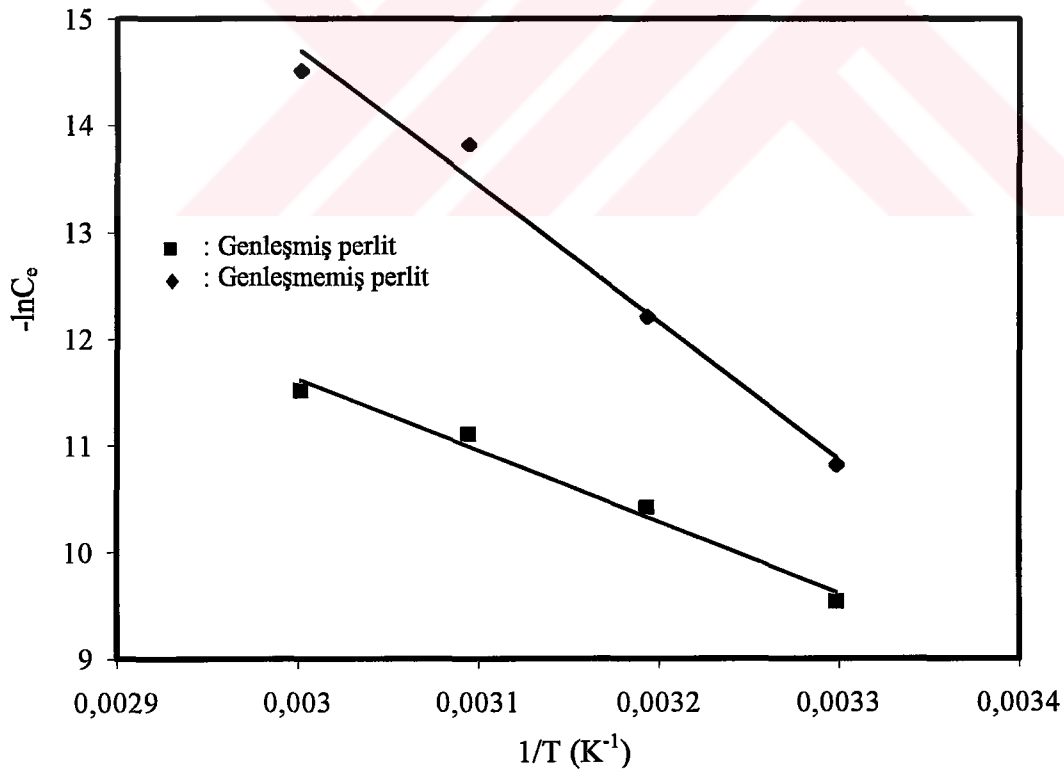
Çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden, örtülme kesrinin ($\theta=Q_e/Q_m$) bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon ısısı (ΔH), aşağıdaki eşitlikten belirlenebilir[77]:

$$\frac{\Delta H}{R_g} = \left[\frac{d(\ln C_e)}{d(1/T)} \right]_{\theta} \quad (4.9)$$

Burada R_g , gaz sabitidir.

4.5.1 Metil Violet'in Adsorpsiyon Isısı

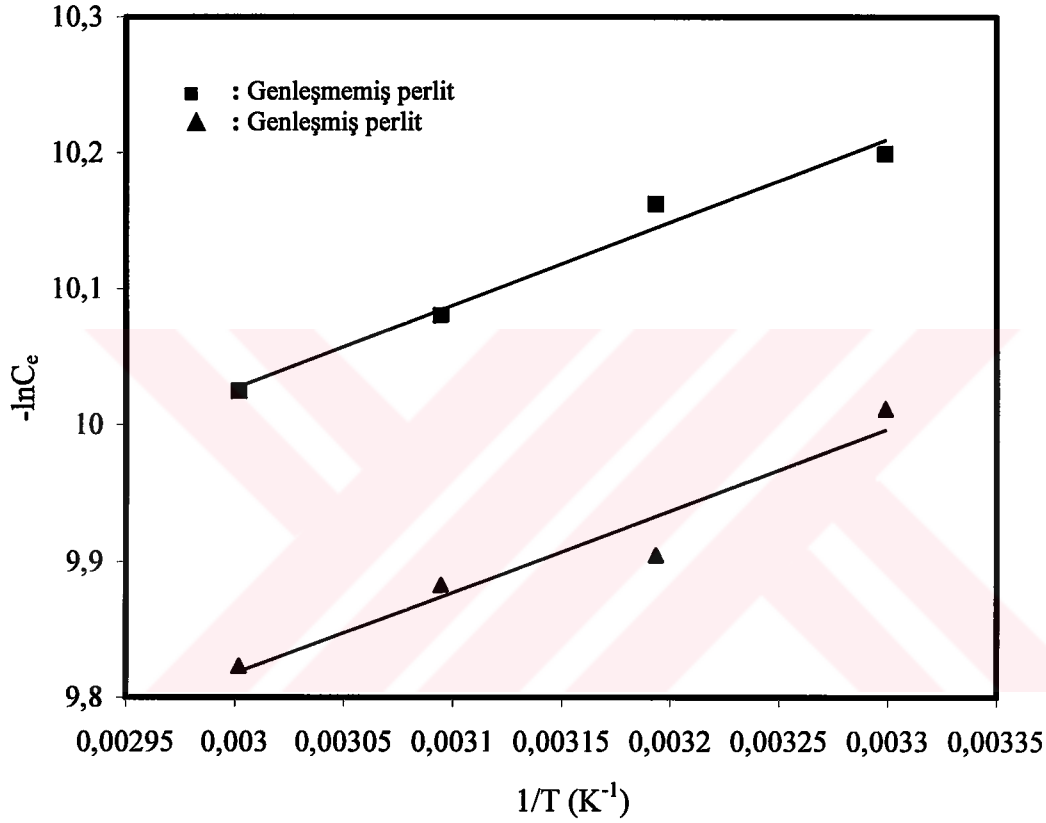
Langmuir eşitliğinden 0.5'lik yüzey örtülme kesrinde C_e 'nin değeri $1/K$ 'ya eşittir. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi, ΔH 'ın değerleri $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğinden genleşmemiş perlit için 69 ± 1 kJ/mol ve genleşmiş perlit için 56 ± 1 kJ/mol olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar metil violet ile perlit arasındaki etkileşimin kimyasal etkileşim olduğunu göstermektedir[65,173].



Şekil 4.14 Perlit yüzeyine metil violetin adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi

4.5.2 Cu(II)'nin Adsorpsiyon Isısı

Şekil 4.15'den görüldüğü gibi, ΔH 'ın değerleri $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğinden genleşmemiş perlit için -5.14 ± 1 kJ/mol ve genleşmiş perlit için -4.38 ± 1 kJ/mol olarak hesaplandı. Adsorpsiyon ısısı göz önüne alındığında Cu(II)'nin perlit yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığı söylenebilir[65].



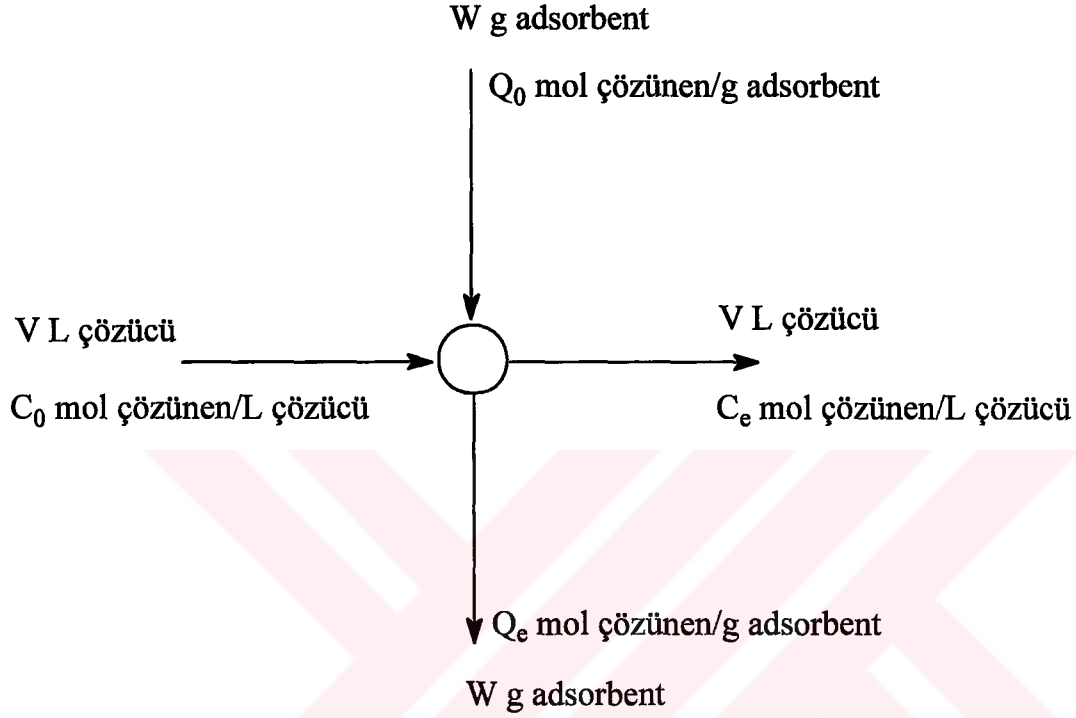
Şekil 4.15 Perlit yüzeyine Cu²⁺ adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi

4.6 İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı

Kesikli çalışan reaktör sistemlerinin dizaynını belirlemede, adsorpsiyon izotermeleri kullanılmaktadır[69] ve sistemin basit bir dizaynı Şekil 4.16'da verilmektedir. Çözelti hacmi V ve adsorbatın başlangıç konsantrasyonu C_0 ise işlem sırasında, W g perlit çözeltiye ilave edildiğinde, çözeltinin konsantrasyonu C_0 'dan C_e 'ye azalacaktır. Sıvı çözeltilerden uzaklaştırılan adsorbatın konsantrasyonu, katı

tarafından adsorplanmış olan adsorbatın konsantrasyonuna eşit olacaktır. Buna göre eşitlik şöyle verilebilir:

$$V(C_0 - C_e) = W(Q_e - Q_0) = WQ_e \quad (4.10)$$



Şekil 4.16 Kesikli Çalışan Reaktörün Dizaynı

Genleşmemiş ve genişmiş perlit örnekleri yüzeyine metil violet ve Cu(II)'nin adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin uygun olduğu Bölüm 4.4'de ifade edildi. Sonuç olarak (1.66) eşitliğindeki Q_e 'nin (4.10) denkleminde yerine konulması ve düzenlenmesi ile,

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_e}{Q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left(\frac{Q_m K C_e}{1 + K C_e} \right)} \quad (4.11)$$

eşitliği elde edilir.

4.6.1 Metil Violet'in Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı

Genleşmemiş ve genişmiş perlit yüzeyinde metil violetin adsorpsiyonu için (4.10) eşitliğinden elde edilmiş olan veriler Çizelge 4.13'de verilmiş ve Şekil 4.17'de grafik edilmiştir. Grafikler, pH=11'de 30 °C'de ve başlangıç konsantrasyonunun 5.0×10^{-5} mol/L olması durumunda, adsorbentin farklı kütlelerinin kullanılmasıyla metil violetin içeriğini % 50-90 aralığında azaltmak için ilave edilmesi gereken çözeltinin miktarını göstermektedir.

Çizelge 4.13 Metil violet içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları

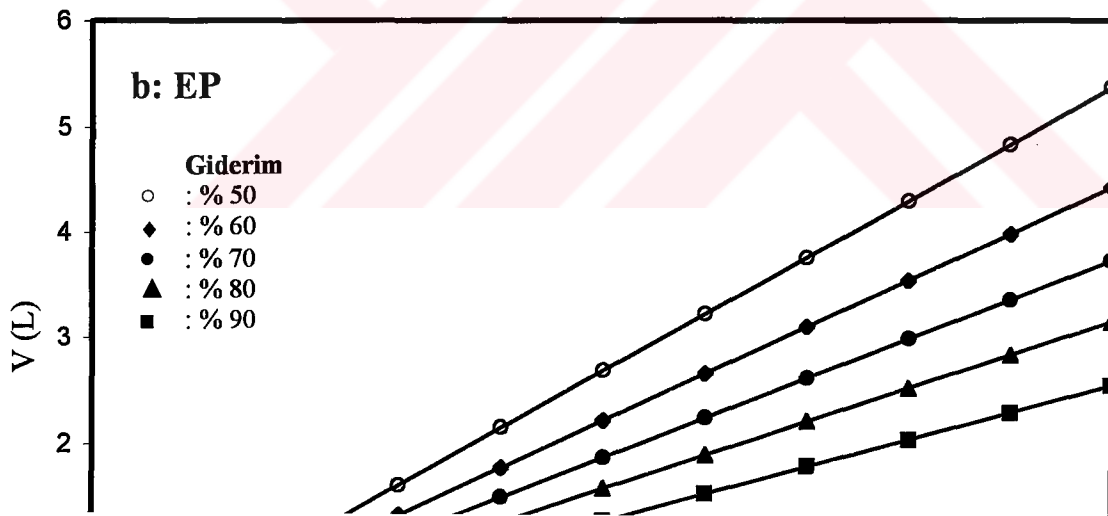
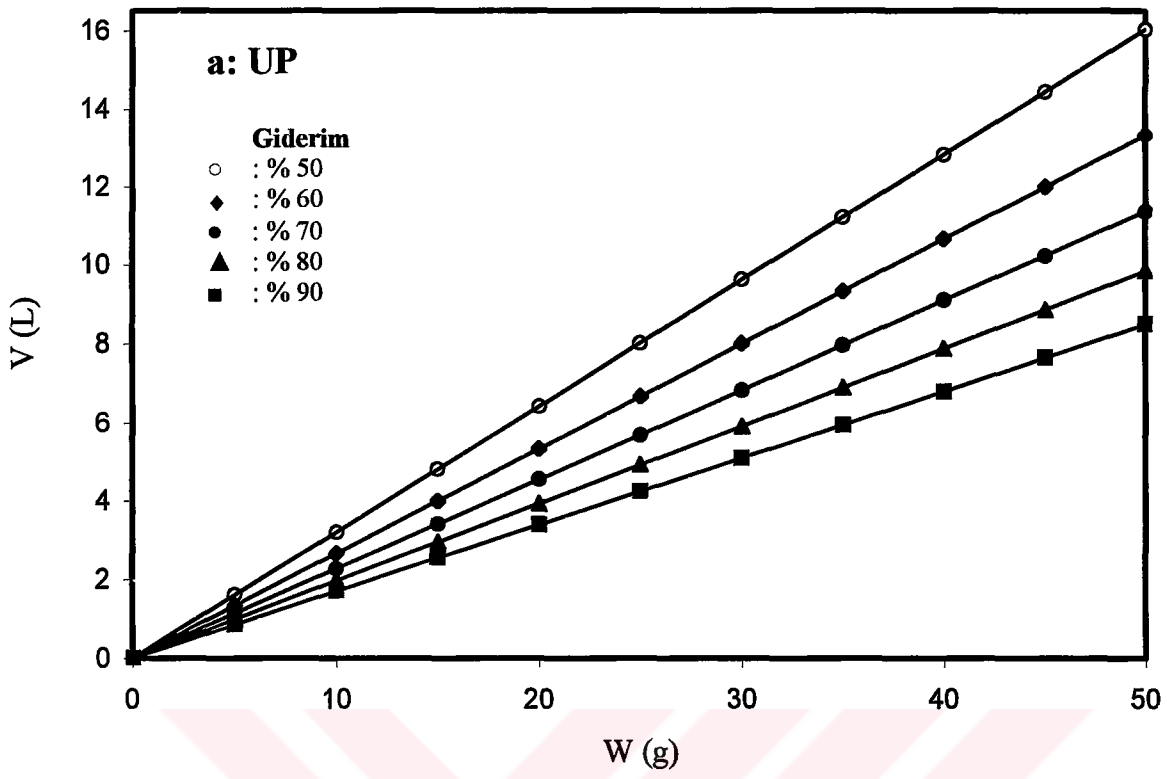
Genleşmemiş perlit	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	3.12	3.75	4.40	5.08	5.89
Genleşmiş perlit	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	9.31	11.3	13.4	15.9	19.7

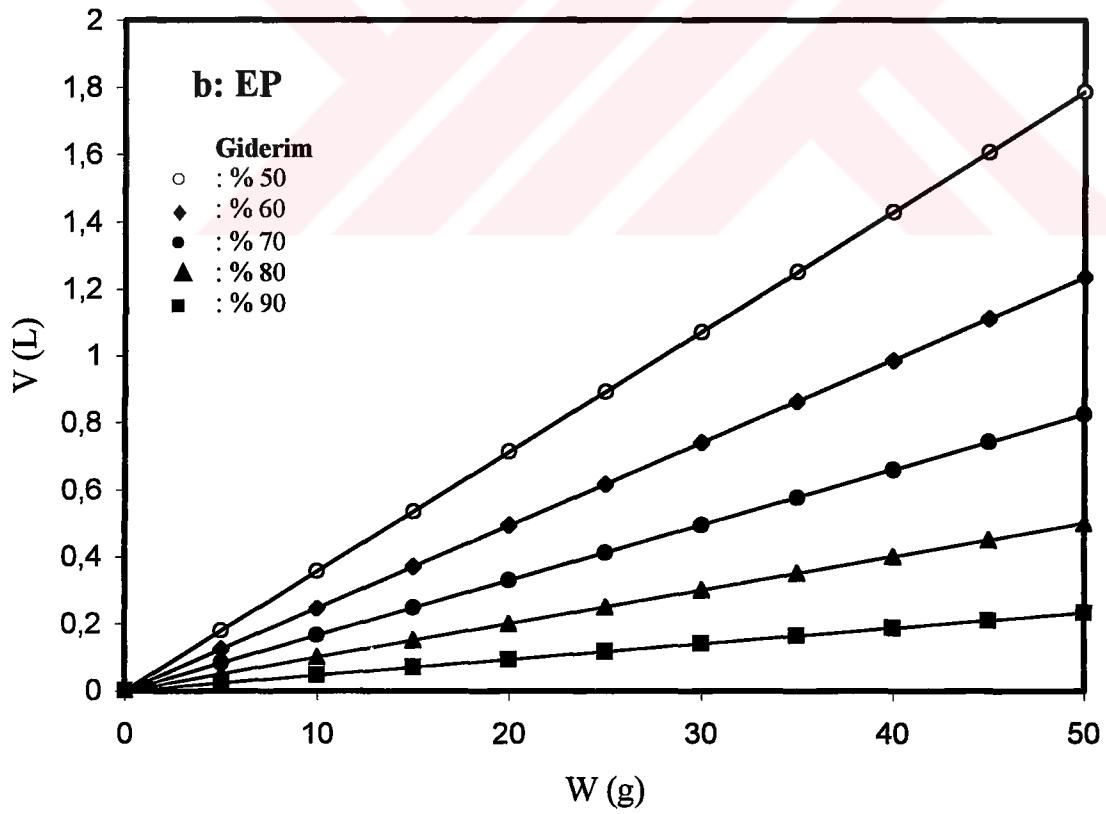
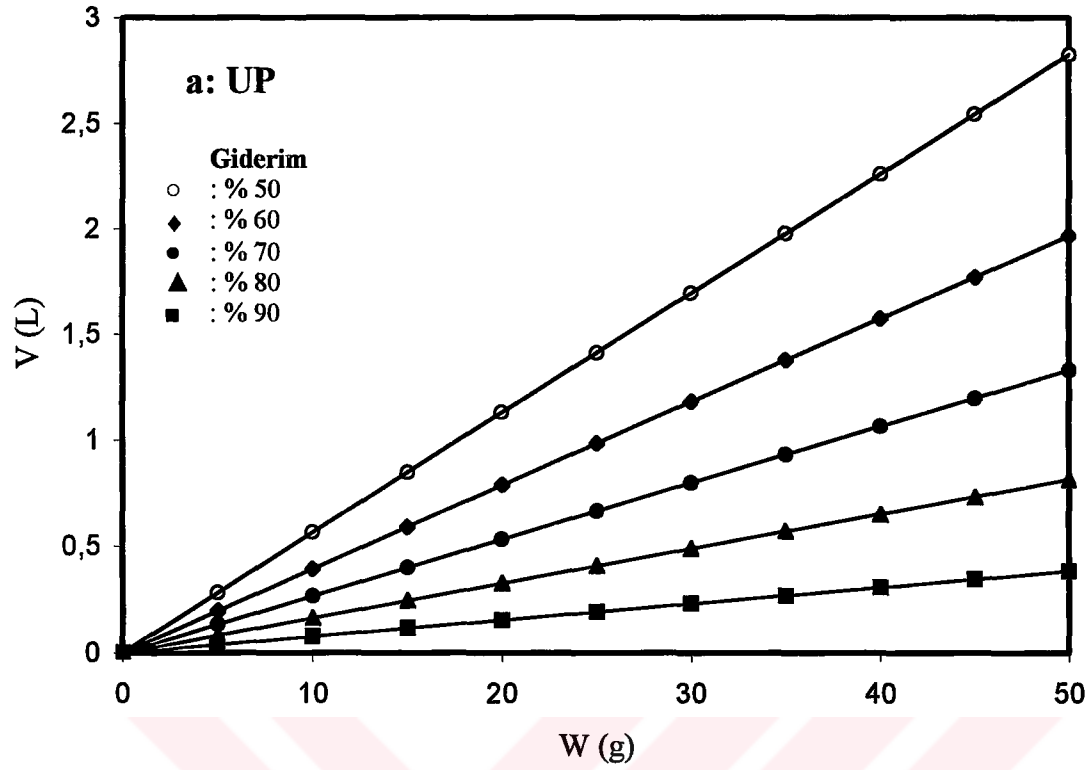
4.6.2 Cu(II)'nin Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı

Genleşmemiş ve genişmiş perlit yüzeyinde Cu^{2+} 'nin adsorpsiyonu için (4.10) eşitliğinden elde edilmiş olan veriler Çizelge 4.14'de verilmiş ve Şekil 4.18'de grafik edilmiştir. Grafikler, pH=6'da 30 °C'de $I=0.2$ M'da ve başlangıç konsantrasyonunun 1.575×10^{-5} mol/L olması durumunda, adsorbentin farklı kütlelerinin kullanılmasıyla Cu(II) içeriğini % 50-90 aralığında azaltmak için ilave edilmesi gereken çözeltinin miktarını göstermektedir.

Çizelge 4.14 Cu(II) içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları

Genleşmemiş perlit	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	17.7	25.4	37.6	61.4	131
Genleşmiş perlit	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	28.0	40.5	60.6	99.7	215.0

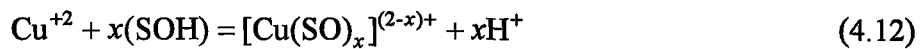




Şekil 4.18 Cu(II)'nin farklı giderim yüzdeleri için çözelti hacminin (V), adsorbentin kütlesine (W) karşı eğrileri: a) Genleşmemiş, b) Genleşmiş

4.7 Proton Stokiyometrisi

Bazı araştırmacılar, adsorplanmış metal iyonu başına salıverilen hidrojen iyonlarının sayısını ölçmek suretiyle yüzey komplekslerinin stokiyometrisini incelediler. Çok değerli katyonların spesifik adsorpsiyonu proton değişimini içerdiiği için adsorpsiyon proseslerinin önemli bir özelliği, adsorplanmış her katyon için salıverilen protonların yada adsorplanmış hidroksil iyonlarının sayısıdır[95]. Uygun adsorpsiyon modelini tanımlamak için önce net H⁺ değişimini karakterize eden reaksiyonun stokiyometrisini belirlemek gereklidir[174]. Reaksiyonun stokiyometrisi, pH ve yüzeyin adsorbatla kaplanması ile değişir[175]. 10⁻⁴ M'dan daha düşük metal iyon konsantrasyonlarında batch titrasyon verilerinin adsorplanmış M²⁺ başına salıverilen protonların çok yüksek bir oranını verdiği gözlenmiştir. Gerçekten [M²⁺] ile (C_B-C_A) korelasyonu ile ilgili yayınlanmış tüm veriler 10⁻³-10⁻⁴ M konsantrasyon aralığındadır. Bu nedenle titrimetrik metot düşük metal iyon konsantrasyonlarında reaksiyonun stokiyometrisini belirlemek için uygun değildir[95]. Son zamanlarda Fokkink ve çalışma arkadaşları proton katsayısının değerini belirlemek için basit bir çift tabaka modeli önerdiler. Bu araştırmacılar çoğu deneysel şartlar altında x için 1 ile 2 aralığında değerler buldular. Özel olan bu sonuç esas olarak ΔpH = (pH_{pzc} - pH) ile belirlenir[111,176]. Perlit örneklerinin pH=3-11 aralığında negatif zeta potansiyeli sergiledikleri Doğan ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir[5]. Ayrıca bu çalışmada sıfır yük noktasına sahip olmadıkları ve negatif yüzey yüküne sahip oldukları bulunmuştur. Sonuç olarak, deneysel verilerden x'i hesaplamak için bu metot uygun değildir. Yüzey etkileşim stokiyometrisini belirlemek için alternatif bir metod olarak kütle yasası ifadesi kullanılabilir[95,174]. Oksit yüzeyi ve metal iyonu arasındaki etkileşim aşağıdaki gibi verilebilir[174]:



Eşitlik (4.12)'de, sabit pH'daki metal adsorpsiyonunun artan adsorpsiyon yoğunluğunun sebep olduğu yüzey yükündeki değişimlerle etkilenmeyeceği farz edilmiştir. Sadece metal iyonunun (Mⁿ⁺) düşük konsantrasyonları için değil aynı

zamanda kompleksleşmiş yüzey türlerinin düşük konsantrasyonları için aktiflik katsayısı ihmal edildiğinde denge sabiti aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$K_e = \frac{[\text{Cu}(\text{SO})_x]^{(2-x)+} [\text{H}^+]^x}{[\text{Cu}^{2+}]_e [\text{SOH}]^x} \quad (4.13)$$

Yukarıdaki eşitliğin logaritması alınır ve yeniden düzenlenirse Kurbatov Eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ad}}}{[\text{Cu}^{2+}]_e} = (\log K_e + x \log [\text{SOH}]) + x \text{pH} \quad (4.14)$$

Burada $[\text{Cu}(\text{SO})_x]_e^{(2-x)+} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ad}}$, adsorplanmış Cu^{2+} konsantrasyonunu; $[\text{Cu}^{2+}]_e$, çözültideki Cu^{2+} 'nin denge konsantrasyonunu; $[\text{SOH}]$, aktif yüzey noktalarının konsantrasyonunu ve x , adsorplanmış Cu^{2+} iyonu başına salıverilen protonların sayısını göstermektedir.

(4.14) eşitliğine göre, sol tarafın pH'ya karşı eğrisi eğimi x 'e eşit olan düz bir doğru vermelidir. $\log([\text{Cu}^{2+}]_{\text{ad}}/[\text{Cu}^{2+}]_e)$ 'nin pH'ya karşı eğrisi Şekil 1.19'da gösterilmiştir. Şekil 4.19'daki herbir eğrinin eğiminden perlit örnekleri üzerinde adsorplanmış Cu^{2+} iyonu başına salıverilen protonların sayısının sırasıyla genişlememiş perlit için 1.08 ve genişlemiş perlit için 0.96 olduğu bulunmuştur. Farklı adsorbentler ve metal iyonları için x değerleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.

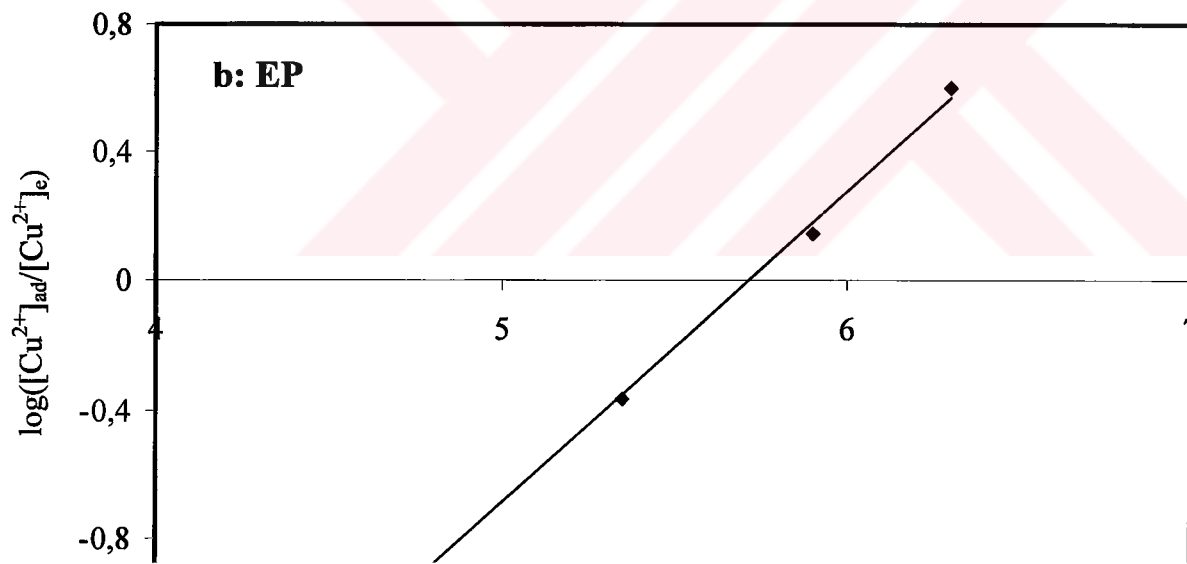
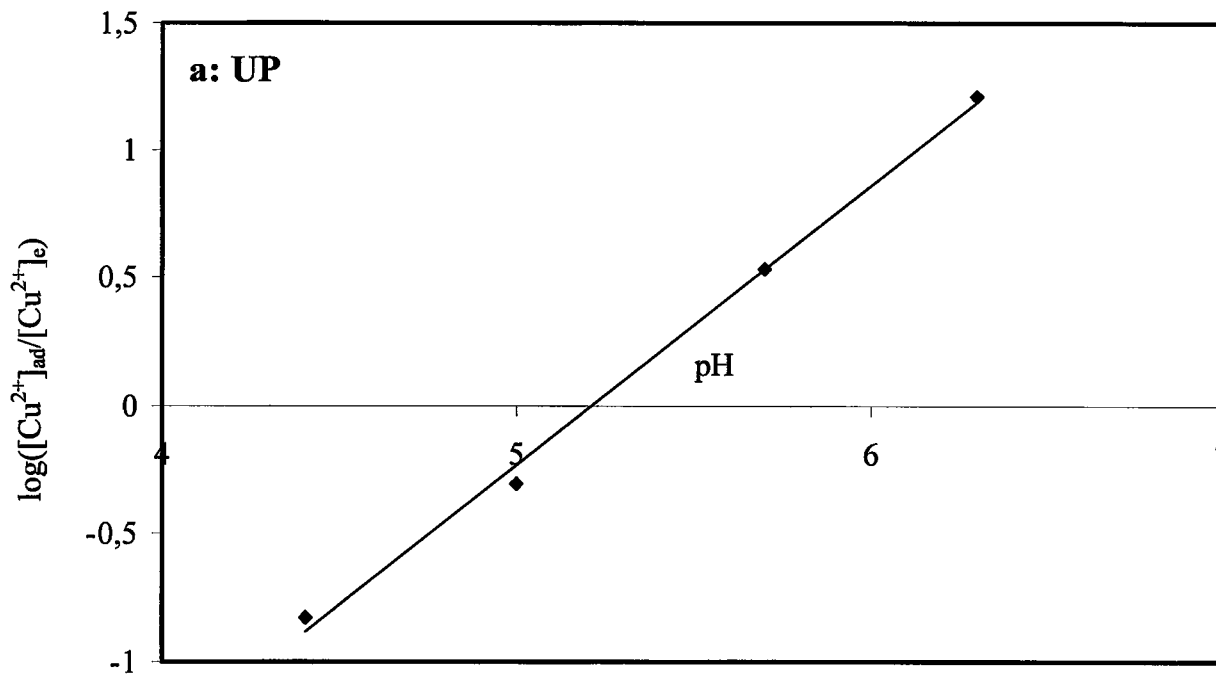
Çizelge 4.15 Farklı adsorbentler üzerinde adsorplanmış metal iyonu başına salıverilen protonlar

Adsorbentler	Metal İyonları	x	Kaynaklar
δ -MnO ₂	Pb ⁺²	1.4	95
	Cd ⁺²	1.3	95
	Zn ⁺²	1.1	95
	Tl ⁺	0.38	95
δ -MnO ₂	Mn ⁺²	1.0-1.7 ^a	95
	Co ⁺²	2.1±0.26	95
	Zn ⁺²	2.1±0.05	95
SiO ₂	Ca ⁺²	1.0	95
	Co ⁺²	1.1-1.7 ^a	95
	Fe ⁺²	1-2 ^a	95
MnO ₂	Mg ⁺²	0.05-0.25	95
	Ca ⁺²	0.12-0.35	95
MnO ₂	Sr ⁺²	0.45	95
	Ba ⁺²	0.50	95
	Co ⁺²	1.03	95
	Mn ⁺²	0.90	95
	Ni ⁺²	1.18	95
	Zn ⁺²	0.14	95
Al ₂ O ₃	Ca ⁺²	1.0-1.3 ^b	95
	Pb ⁺²	1.5 ^b	95
α -FeOOH	Cu ⁺²	1.5-2.0 ^a	95
α -FeOOH	Cu ⁺²	2.4±0.5	95
	Pb ⁺²	2.0±0.5	95
	Co ⁺²	2.3±0.6	95

Çizelge 4.15'in devamı

Adsorbentler	Metal İyonları	x	Kaynaklar
α -FeOOH	Zn ⁺²	2.2±0.3	95
F gel	Zn ⁺²	1.65	95
	Ca ⁺²	0.95	95
	Pb ⁺²	1.2-1.6 ^a	95
Geothite	Cu ⁺²	1.66	111
Geothite	Cu ⁺²	1.1	177
UP	Cu ⁺²	1.08	Bu çalışma
EP	Cu ⁺²	0.98	Bu çalışma

(^apH ile artar, ^bpH ile değişmez)



4.8 SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:

4.8.1 Yüzey Titrasyonu Sonuçları

1. Perlit örneklerinin pH=3-10 aralığında sıfır yük noktasına sahip olmadıkları ve negatif yüzey yükü sergiledikleri bulundu.
2. Basit ve kompleks iyonlaşma reaksiyonlarına ait gerçek denge sabitleri çift-ekstrapolasyon metodu ile hesaplandı. Genleşmemiş perlit için KNO₃ çözeltisinde $pK_{a_2}^{int} = 2.5$ ve $pK_{K^+}^{int} = 2.3$; NaCl çözeltisinde $pK_{a_2}^{int} = 3.0$ ve $pK_{Na^+}^{int} = 2.4$ ve genişmiş perlit için KNO₃ çözeltisinde $pK_{a_2}^{int} = 2.6$ ve $pK_{K^+}^{int} = 2.4$; NaCl çözeltisinde $pK_{a_2}^{int} = 2.7$ ve $pK_{Na^+}^{int} = 2.4$ değerleri bulundu.
3. Perlit yüzeyindeki yüzey hidroksil gruplarının diğer oksitlerinkinden daha asidik olduğu bulundu.
4. $K_{Na^+}^{int}$ ve $K_{K^+}^{int}$ değerlerinin yüksek olması, negatif yüklü oksit yüzeyleri ile pozitif yüklü iyonlar (yani Na⁺ yada K⁺) arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin şiddetli olduğunu gösterir.
5. Yüzey yükünün, farklı bazlarla değişmediği bulundu.

4.8.2 Metil Violet Adsorpsiyonunun Sonuçları

1. Deneysel verilerin, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum içinde olduğu saptanmış ve izoterm parametreleri (Q_m ve K) hesaplandı.
2. Her iki perlit örneği için metil violetin adsorplanmış miktarının asit aktivasyonu için kullanılan H₂SO₄'ün artan konsantrasyonu ile azaldığı bulundu.

3. Her iki perlit örneği için metil violetin adsorplanmış miktarının artan pH ile arttığı bulundu.
4. Her iki perlit örneği için metil violetin adsorplanmış miktarının artan sıcaklıkla arttığı bulundu.
5. Boyutsuz ayırma faktörü (R), perlitin sulu çözeltilerden metil violetin giderimi için kullanılabileceğini, fakat genleşmemiş perlitin daha etkili olduğunu gösterdi.
6. Genleşmemiş ve genleşmiş perlit örneklerinin ΔH değerleri sırasıyla 69 ± 1 kJ/mol ve 56 ± 1 kJ/mol olarak hesaplandı.

4.8.3 Cu(II) Adsorpsiyonunun Sonuçları

1. Perlit örnekleri üzerinde adsorplanmış Cu^{2+} iyonu başına salıverilen protonların sayısının yaklaşık 1 olduğu bulundu.
2. Deneysel verilerin, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum içinde olduğu saptanmış ve izoterm parametreleri (Q_m ve K) hesaplandı.
3. Her iki perlit örneği için Cu^{2+} 'nin adsorplanmış miktarının asit aktivasyonu için kullanılan H_2SO_4 'ün artan konsantrasyonu ile azaldığı bulundu.
4. Her iki perlit örneği için Cu^{2+} 'nin adsorplanmış miktarının artan pH ile arttığı bulundu.
5. Her iki perlit örneği için Cu^{2+} 'nin adsorplanmış miktarının artan iyonik şiddetle azaldığı bulundu.
6. Her iki perlit örneği için Cu^{2+} 'nin adsorplanmış miktarının artan sıcaklıkla azaldığı görüldü.

7. Boyutsuz ayırma faktörü (R), perlitin sulu çözeltilerden Cu^{2+} iyonun giderimi için kullanılabileceğini, fakat genleşmemiş perlitin daha etkili olduğunu gösterdi.
8. Genleşmemiş ve genleşmiş perlit örneklerinin ΔH değerleri sırasıyla -5.14 ± 1 kJ/mol ve -4.38 ± 1 kJ/mol olarak hesaplandı.
9. Perlit ucuz olmasından dolayı bir adsorbent olarak ticari sistemde metal iyonlarının gideriminde önemli bir potansiyele sahiptir.



5. KAYNAKÇA

- [1] Bolen, P.W. Perlite. *American Ceramice Society Bulletin*, 70(5), 879-880 (1991).
- [2] Bolen, P.W. Perlite. *American Ceramice Society Bulletin*, 72(6), 111-112 (1993).
- [3] Ananymous. Perlite: Origine and characteristics (typical chemical and physical properties of perlite). *Technical Data Sheet*, Perlite Institute Inc.; New York, 1 (1974).
- [4] Uluatam, S.S., *Journal AWWA*, June, 70 (1991).
- [5] Doğan, M., M.Sc. Thesis, University of Balıkesir Faculty of Science and Literature, Balıkesir, Turkey(1997), (in Turkish).
- [6] Holroyd, B. Perlite. *American Ceramice Society Bulletin*, 74 (6), 143-144 (1995).
- [7] Meisinger, C.A. Perlite. *Mineral Facts and Problems*, 781-792 (1980).
- [8] Chesterman, C.W. Perlite. *Industrial Minerals and Rocks*, Fourth Edition; AIME and Pet.: New York, 927-934 (1975).
- [9] Öztürk, A.E., Bazı boyar maddelerin sulu çözeltilerinden perlit yüzeyine adsorpsiyonu, M. Sc. Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (1989).
- [10] Huang, C.P., in “Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interfaces” (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.), p. 181, Ann Arbor, MI, 1981.
- [11] Kelly, E.G., and Spottiswood, D.J., in “Introduction to Mineral Processing” p.95. Wiley, New York, (1982).
- [12] James, R.O., Davis, J.A., and Leckie, J.O., *Journal of Colloid and Interface Science*, 65 (2), 331(1978).
- [13] Ahmed, S.M., and Maksimov, D., *Journal of Colloid and Interface Science*, 29(1), 97-104(1969).
- [14] Ananymous., Everything you want to know about coagulation and flocculation..., 1-37, Zeta-Meter, Inc., USA, (1993).

- [15] Atak, S., Flotasyon ilkeleri ve uygulaması, İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Sayı: 101, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, (1974).
- [16] Gülgönül, İ., Bor minerallerinin flotasyonunda şlamın etki mekanizması, M. Sc. Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1995)
- [17] Bolt, G.H., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1166 (1957).
- [18] Parks, G.A., and de Bruyn, P.L., *J. Phys. Chem.*, **66**, 967 (1962).
- [19] Davis, J.A., James, R.O., and Leckie, J.O., *Journal of Colloid and Interface Science*, **63**(3), 480-499(1978).
- [20] Chan, D., Perram, J.W., White, L.R., and Healy, T.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 1046 (1975).
- [21] Atkinson, R.J., Posner, A.M., and Quirk, J.P., *The Journal of Physical Chemistry*, **71**(3), 550-558(1967).
- [22] Abendroth, R.J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **34**, 591(1970).
- [23] Breeuwsma, A., and Lyklema, J., *Disc. Faraday Soc.*, **52**, 324(1971).
- [24] Schindler, P.W., and Kamber, H.R., *Helv. Chim. Acta.*, **51**, 1781(1968).
- [25] Huang, C.P., and Stumm, W., *Journal of Colloid and Interface Science*, **43**, 409(1973).
- [26] Hohl, H., and Stumm, W., *Journal of Colloid and Interface Science*, **55**(2), 281-288(1976).
- [27] Berube, Y.G., and De Bruyn, P.L., *J. Colloid and Interface Science*, **28**(1), 92-105(1968).
- [28] Yates, D.E., and Healy, T.W., *Journal of Colloid and Interface Science*, **52**, 222 (1975).

- [33] Zhang, Q., Xu, Z., and Finch, J.A., *J. Colloid and Interface Science*, **175**, 61-67 (1995).
- [34] Altun, G., and Hisarli, G., *Journal of Colloid and Interface Science*, **228**, 40-45 (2000).
- [35] Hunter, R.J., and Alexander, A.E., *J. Colloid and Interface Science*, **18**, 833-845(1963).
- [36] Damaskin, B.B., Vitins, A., and Petril, O.A., *Elketrokhimiya*, **27**(4), 435-441(1991).
- [37] Schidnler, P.W., Fürst, B., Dick, R., and Wolf, P.U., *J. Colloid and Interface Science*, **55**(2), 469-475 (1976).
- [38] Braggs, B., Fornasiero, D., Ralston, J., and Smart, R.S., *Clays and Clay Minerals*, **42**(2), 123-136(1994).
- [39] Lyklema, J., *J. Colloid and Interface Science*, **99**(1), 109-117(1984).
- [40] Koopal, L.K., Riemsdijk, W.H.V., Roffey, M.G., *J. Colloid and Interface Science*, **118**(1), 117-135(1987).
- [41] Sprycha, R., *J. Colloid and Interface Science*, **102**(1), 173-185(1984).
- [42] Sprycha, R., *J. Colloid and Interface Science*, **127**(1), 12-25(1989).
- [43] Sprycha, R., *J. Colloid and Interface Science*, **127**(1), 1-10(1989).
- [44] Sprycha, R., *J. Colloid and Interface Science*, **110**(1), 278-281(1986).
- [45] Yates, D.E., Levine, S., and Healy, T.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **70**, 1807-1818(1974).
- [46] Houchin, M.R., and Warren, L.J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **100**(1), 278-286(1984).
- [47] Bowden, J.W., Posner, A.M., and Quirk, J.P., *Aust. J. Soil Res.*, **15**, 121-136 (1977).
- [48] Ahmed, S.M., and Van Cleave, A.B., *Can. J. Chem.*, **43**, 23 (1965).
- [49] Blesa, M.A., Figliolia, N.M., Marato, A.J.G., and Regazzoni, A.E., *Journal of Colloid and Interface Science*, **101**(2), 410-418(1984).
- [50] Regazzoni, A.E., Blesa, M.A., and Marato, A.J.G., *Journal of Colloid and Interface Science*, **91**(2), 560-569(1983).
- [51] Davis, J.A., and Leckie, J.O., *J. Colloid and Interface Science*, **74**(1), 32-

- 43(1980).
- [52] Ludwig, C., Schindler, P.W., *J. Colloid and Interface Science*, **169**, 291-299(1995).
- [53] Sonnefeld, J., *J. Colloid and Interface Science*, **183**, 597-599(1996).
- [54] Gorichev, I.G., Kon'kov, S.A., and Batrakov, V.V., *Elektrokhimiya*, **29**(3), 310-314(1993)
- [55] Kleijn, J.M., *Colloid and Surfaces*, **51**, 371-388(1990).
- [56] Ohshima, H., *J. Colloid and Interface Science*, **171**, 525-527(1995).
- [57] Benjamin, M.M., and Leckie, J.O., *J. Colloid and Interface Science*, **79**(1), 209-221 (1981).
- [58] Spanos, N., Georgiadou, I., and Lycourghiotis, A., *J. Colloid and Interface Science*, **172**, 374-382(1995).
- [59] Kosmulski, M., *Colloid & Polymer Science*, **271**, 1076-1082(1993).
- [60] Fokkink, L.G.J., DeKeizer, A. and Lyklema, L., *J. Colloid and Interface Science*, **127**(1), 116-131 (1989).
- [61] Kleijn, J.M., and Lyklema, J., *J. Colloid and Interface Science*, **120**(2), 511-522(1987).
- [62] Yopps, J.A., and Fuerstenau, D.W., *Journal of Colloid Science*, **19**, 61-71(1964).
- [63] Esumi, K., Magara, K., and Meguro, K., *Journal of Colloid and Interface Science*, **578**(2), 578-580(1991).
- [64] Schwarz, J.A., Driscoll, C.T., and Bhanot, A.K., *Journal of Colloid and Interface Science*, **97** (1), 55(1984).
- [65] Attard, G., and Barnes, C., *Surfaces*. 1-36, Oxford Science Publications, England, Oxford, (1998).
- [66] Allen, S.J., McKay, G., & Khader, K.Y.H., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **45**, 291(1989).
- [67] Hiemenz, P.C., and Rajagopalan, R., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 405-456, Marcel Dekker, USA., New York, (1997).
- [68] Langmuir, I., *J. American Chemical Society*, **38**, 2221-2295 (1916).
- [69] McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J., *Water, Air and Soil Pollution*, **24**,

307(1985).

- [70] Rubin, A.J., and Mercer, D.L., in "Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interfaces" (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.), pp. 295-348, Ann Arbor, MI, 1981.
- [71] House, J.E., Principles of Chemical Kinetics, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA., 117-118 (1997).
- [72] Kumar, S., Upadhyay, S.N., and Upadhyay, Y.D., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **37**, 281(1987).
- [73] Gómez-Jimenez, L., García-Rodríguez, A., de Dios, J., López-González, U., and Navarrete-Guijosa, A., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **38**, 113(1987).
- [74] Asfour, H.M., Fadali, O.A., Nassar, M.M., and El-Geundi, M.S., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **35A**, 21(1985).
- [75] Kharer, S.K., Panday, K.K., Srivastava, R.M., and Singh, V.N., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **38**, 99(1987).
- [76] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Valverde-García, A., and Socias-Viciano, M., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **42**, 105(1988).
- [77] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., and Socias-Viciano, M., del-Rey-Bueno, F., and García-Rodríguez, A., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **39**, 19(1987).
- [78] Çakır, Ü., and Tez, Z., *Doğa-Türk Kimya Dergisi*, **16**, 59(1992).
- [79] Potgieter, J.M., *Colloids and Surfaces*, **50**, 393(1990).
- [80] İnel, O., and Kayıkçı, N., *Doğa-TR.T. of Engineering and Environmental Sciences*, 332(1990).
- [81] İnel, O., *Tr. J. of Chemistry*, **19**, 323(1995).
- [82] Jain, K.K., Prasad, G., and Singh, V.N., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **29**, 36-38(1979).
- [83] Arvanitoyannis, I., Eleftheriadis, I., and Tsatsaroni, E., *Chemosphere*, **18**, 1707-1711(1989).
- [84] Allen, S.J., *Fuel*, **66**, 1171-1175(1987).
- [85] McKay, G., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **33A**, 205-218(1983).
- [86] Leyva-Ramos, R., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 231-240(1988).

- [87] McKay, G., Otterburn, M.S., and Sweeney, A.G., *Water Research*, **14**, 21-27(1980).
- [88] Yenkie, M.K.N., Natarajan, G.S., *Separation Science and Technology*, **26**(5), 661-674(1991).
- [89] McKay, G., Poots, V.J.P., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **30**, 279-292(1980).
- [90] McKay, G., Allen, S.J., McConvey, I.F., and Otterburn, M.S., *Journal of Colloid and Interface Science*, **80**(2), 323-338(1991).
- [91] Soto, A.M., and Machuca, R.A., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **44**, 219-223(1989).
- [92] Dai, M., *Journal of Colloid and Interface Science*, **164**, 223-228 (1994).
- [93] Bereket, G., Aroğuz, A.Z., and Özel, M.Z., *Journal of Colloid and Interface Science*, **187**, 338-343 (1997).
- [94] Irwing Sax, N., "Handbook of Dangerous Materials", pp. 218-222, 236. Reinhold, New York, (1951).
- [95] Kinniburgh, D.G., and Jackson, M.L., in "Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interfaces" (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.), pp. 91-160, Ann Arbor, MI, (1981).
- [96] Tewari, P.H., Campbell, A.B., and Lee, W., *Can. J. Chem.* **50**, 1642 (1972).
- [97] Tewari, P.H., and Lee, W., *J. Colloid and Interface Science*, **52**, 77 (1975).
- [98] Baumgarten, E., Kirchhausen-Düsing, U., *J. Colloid and Interface Science*, **194**, 1-9 (1997).
- [99] Tamura, H., Matijevic, E., Meites, L., *J. Colloid and Interface Science*, **92**, 303 (1983).
- [100] Fokkink, L.G.J., De Keizer, A., and Lyklema, J., *J. Colloid and Interface Science*, **135**, 118 (1990).
- [101] Gray, M.J., and Malati, M.A., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **29**, 135 (1979).
- [102] Malati, M.A., Mcevoy, M., and Harvey, C.R., *Surf. Technol.*, **17**, 165 (1982).
- [103] Bye, G.C., McEvoy, M., and Malati, M.A., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **32**, 781 (1982).
- [104] Bye, G.C., McEvoy, M., and Malati, M.A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **79**, 2311 (1983).

- [105] Kosmulski, M., *J. Colloid and Interface Science*, **195**, 395-403 (1997).
- [106] Kosmulski, M., *J. Colloid and Interface Science*, **211**, 410-412 (1999).
- [107] Bruemmer, G.W., Gerth, J., and Tiller, K.G., *J. Soil. Sci.*, **39**, 37 (1988).
- [108] Johnson, B.B., *Environ. Sci. Technol.* **24**, 112 (1990).
- [109] Rodda, D.P., Johnson, B.B., and Wells, J.D., *J. Colloid and Interface Science*, **161**, 57-62 (1993).
- [110] Angove, M.J., Wells, J.D., and Johnson, B.B., *J. Colloid and Interface Science*, **211**, 281-290 (1999).
- [111] Rodda, D.P., Wells, J.D., and Johnson, B.B., *J. Colloid and Interface Science*, **184**, 564-569 (1996).
- [112] Kobal, I., Hesleitner, P., and Matijevic, E., *Colloids Surf.* **33**, 167 (1988).
- [113] Srivastava, A., and Srivastava, P.C., *Environ. Pollut.* **68**, 171 (1990).
- [114] Onganer, Y., and Temur, Ç., *J. Colloid and Interface Science*, **205(2)**, 241-244(1998).
- [115] Zhang, Q., Xu, Z., and Finch, J.A., *J. Colloid and Interface Science*, **169**, 414-421 (1995).
- [116] Yang, J-K., and Davis, A.P., *J. Colloid and Interface Science*, **216**, 77-85 (1999).
- [117] Apak, R., Güçlü, K., and Turgut, M.H., *J. Colloid and Interface Science*, **203**, 122-130 (1998).
- [118] Farquhar, M.L., Charnock, J.M., England, K.E.R., and Vaughan, D.J., *J. Colloid and Interface Science*, **177**, 561-567 (1996).
- [119] Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., Tang, H., *J. Colloid and Interface Science*, **187**, 232-242 (1997).
- [120] Angove, M.J., Johnson, B.B., Wells, J.D., *J. Colloid and Interface Science*, **204**, 93-103 (1998).
- [121] Schlegel, M.L., Manceau, A., Chateigner, D., and Charlet, L., *J. Colloid and Interface Science*, **215**, 140-158 (1999).
- [122] El-Batouti, M., Zaghoul, A.A. and Hanna, M.T., *J. Colloid and Interface Science*, **180**, 106-110 (1996).
- [123] Filho, N.L.D., *J. Colloid and Interface Science*, **206**, 131-137 (1998).

- [124] Teker, M., İmamoğlu, M., ve Saltabaş, Ö., *Türk J. Chem.*, **23**, 185-191 (1999).
- [125] Park, Y.J., and Jung, K.H., *J. Colloid and Interface Science*, **160**, 324-331 (1993).
- [126] Park, Y.J., Jung, K.H., and Park, K.K., *J. Colloid and Interface Science*, **172**, 447-458 (1995).
- [127] Moreira, W.C., Gushikem, Y., and Nascimento, O.R., *J. Colloid and Interface Science*, **150(1)**, 115-120 (1992).
- [128] Mac Naughton, M.G., and James, R.O., *J. Colloid and Interface Science*, **47(22)**, 431-440(1974).
- [129] Breeuwsma, A., and Lyklema, J., *J. Colloid and Interface Science*, **48(2)**, 437-448 (1972).
- [130] James, R.O., and Healy, T.W., *J. Colloid and Interface Science*, **40(1)**, 53-63 (1972).
- [131] Hardalaç, D., Kaya, M., and Alkan, C., *Türk Kimya Dergisi*, **19**, 36-40(1995).
- [132] Yiacoumi, S., and Tien, C., *J. Colloid and Interface Science*, **175**, 347-357(1995).
- [133] James, R.O., and Healy, T.W., *J. Colloid and Interface Science*, **40(1)**, 65-81(1972).
- [134] Kohler, M., Honeyman, B.D., and Leckie, J.O., *Radiochim. Acta*, **85**, 33-48(1999).
- [135] Dajun, L., and Guanghui, B., *Hydrometallurgy*, **28**, 95-109(1992).
- [136] Wilkie, J.A., and Hering, J.G., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **107**, 97-110(1996).
- [137] James, R.O., and Healy, T.W., *J. Colloid and Interface Science*, **40(1)**, 42-52(1972).
- [138] Misak, N.Z., Ghoneimy, H.F., and Morcos, T.N., *J. Colloid and Interface Science*, **184**, 31-43(1996).
- [139] Kosmulski, M., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **117**, 201-214(1996).
- [140] Riemsdijk, W.H.V., De Wit, J.C.M., Koopal, L.K., and Bolt, G.H., *J. Colloid and Interface Science*, **116(2)**, 511-522(1996).

- [141] Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.İ., Aksu, Z., Kutsal, T., Çağlar, A., *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, **3**, 183-189(1997).
- [142] Gonzales-Davila, M., Santana-Casino, J.M., and Millero, F.J., *J. Colloid Sci.* **137**(1) (1990).
- [143] Huang, C.D., and Blankenship, D.W., *Water Res.* **18**, 37-46 (1984).
- [144] Naylor, L.M., and Dauge, R.R., *J. Am. Water Works Assoc.* **67**, 560-564 (1975).
- [145] Kahashi, Y.Y., and Imai, H., *Soil Sci. Plant Nutr.* **29**(2), 111-122 (1983).
- [146] Battacharya, A.K., and Venkobachor, *J. Environ. Eng.* **110**, 110 (1984).
- [147] Erdem, E., Effect of various additives on the hydration of perlite-gypsum plaster and perlite-portland cement pastes. *Tr. J. of Chemistry*, **21**, 209-214 (1997).
- [148] Özdeniz, B.M., Hygrothermal performance of a new briquette design. *Building and Environment*, **31** (1), 59-65 (1996).
- [149] Akin-Öktem, G., Tinçer, T., A study on the yield stress of perlite-filled high-density polyethylenes. *Journal of Materials Science*, **28**, 6313-6317 (1993).
- [150] Akin-Öktem, G., Tinçer, T., Preparation and characterization of perlite-filled high-density polyethylenes. III. Impact properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **55**, 1093-1099 (1995).
- [151] Akin-Öktem, G., Tinçer, T., Preparation and characterization of perlite-filled high-density polyethylenes. II. Thermal and flow properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **54**, 1115-1122 (1994).
- [152] Akin-Öktem, G., Tinçer, T., Preparation and characterization of perlite-filled high-density polyethylenes. I. Mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **54**, 1103-1114 (1994).
- [153] Antonacci, G., Goretti, G., Lagana, A., and Petronio, B.M., *Annali di Chimica*, **66**, 477 (1976).
- [154] Conti, F., Goretti, G., Lagana, A., and Petronio, B.M., *Annali di Chimica*, **68**, 783 (1978).
- [155] Doğan, M., Alkan, M., & Çakır, Ü., *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 114 (1997).
- [156] Doğan, M., Alkan, M., and Onganer, Y., *Water, Air and Soil Pollution*, **120**, 229-248 (2000).
- [157] Çakır, Ü., Organik bileşiklerle modifiye edilmiş kil minerallerinde değişik

- karakterli organik maddelerin sorpsiyonun incelenmesi, Ph. D. Thesis, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, (1991).
- [158] Yurdakoç, M.K., Bazı yerli kil örneklerinin fizikokimyasal özelliklerinin ve Ni/Kil katalizörler üzerinden benzen hidrojenasyonun incelenmesi, Ph. D. Thesis, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, (1987).
- [159] Teichner, S., *J. Chim. Phys.*, **47**, 118 (1950).
- [160] Perkins, A.T., *Soil. Sci.*, **74**, 443 (1952).
- [161] Mortland, M.M., and Mellor, J.L., *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **18**, 363 (1954).
- [162] Mackenzie, R.C., *J. Colloid Science*, **6**, 219 (1951).
- [163] Alkan, M., and Doğan, M., “Perlite Surfaces”, “Encyclopedia of Surface and Colloid Science” Marcel Dekker, Inc., New York, 2001, in press.
- [164] Karakaş, R., Ph.D. Thesis, University of Ege Faculty of Science and Literature, İzmir, Turkey(1996), (in English).
- [165] Scott, R.P.W. Silica gel-its history and formation. *Silica Gel and Bonded Phase: Their Production, Properties and Use in LC*; Scott, R.P.W., Simpson, C., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, England, 1-22 (1993).
- [166] Laskowski, J.S., *J. of Colloid and Interface Science*, **159**, 349-353 (1993).
- [167] Ahmed, S.M., *The Journal of Physical Chemistry*, **73**, 3546-3555(1969).
- [168] Westall, J., and Hohl, H., *Adv. Colloid Interface Science*, **12**, 265(1980).
- [169] Westall, J., and Morel, F., “FITEQL: A General Algorithm for the Interpretation of Experimental Data” Technical Note No. 19, Ralph M. Parsons Laboratory, MIT, Cambridge, MA, 1977.
- [170] James, R.O., and Parks, G.A., (1982) Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties: in *Surface and Colloid Colloid Science*” (E. Matijevic, Ed.), Vol. 12, p. 119. Plenum, New York, 1982.
- [171] López-González, J.D., & González-García, S., *An. Fis. Quim.*, **50-B**(1954)465.
- [172] Mac Kay, G., and McConvey, I.F., *Chem. Eng. Process*, **19**, 287-95(1985).
- [173] Gürses, A., Bayrakçeken, S., and Gülaboğlu, M.Ş., *Colloids and Surfaces*, **64**, 7 (1992).
- [174] Kanungo, S.B., *J. Colloid and Interface Science*, **162**, 93-102 (1994).

- [175] Müller, B., and Sigg, L., *J. Colloid and Interface Science*, **148**(2), 517-532 (1991).
- [176] Fokkink, L.G.J., DeKeizer, A., and Lyklema, L., *J. Colloid and Interface Science*, **118**, 454 (1987).
- [177] Balistrieri, L.S., and Murray, J.W., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1091 (1983).

