

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**VAN BÖLGESİNDEKİ DOĞAL POMZA TAŞININ BAZI AĞIR METALLERİN
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Veysel BENEK
1. DANIŞMAN: Doç. Dr. Salih ALKAN
2. DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL

VAN-2015

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**VAN BÖLGESİNDEKİ DOĞAL POMZA TAŞININ BAZI AĞIR METALLERİN
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Veysel BENEK

VAN-2015

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2013 – FBE –
YL073 No’lu proje olarak desteklenmiştir

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Salih ALKAN'danışmanlığında, Veysel BENEK tarafından sunulan "Van Bölgesindeki Doğal Pomza Taşının Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Kullanılması" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 19/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:
Yrd. Doç. Dr. Ali SAVRAN

İmza:

Üye:
Yrd. Doç. Dr. Sevda OCAK

İmza:

Üye:
Doç. Dr. Salih ALKAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Veysel BENEK

ÖZET

VAN BÖLGESİNDEKİ DOĞAL POMZA TAŞININ BAZI AĞIR METALLERİN ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

BENEK, Veysel

Yükseklisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanları: 1. DANIŞMAN: Doç. Dr. Salih ALKAN

2. DANIŞMAN: Yrd. Doç Dr. Ali Rıza KUL

Ocak 2015, 101 sayfa

Doğada bulunan ancak hızla artan endüstriyel faaliyetler sonucu su, toprak, hava ortamındaki miktarları her geçen gün artan ağır metallerin toksik etkileri ve çevreye verdiği zararlar nedeniyle önem arz etmektedir. Doğal sulak alanlarda kontrolsüz endüstriyel atıkların sonucu olarak karşımıza çıkan ağır metaller yalnızca su kütlesinde değil, sulak alanların yapısında birikebilir. Buldukları ortamlarda birikebilen ağır metaller, canlı yaşamı için toksik etkiler gösterebilmektedir.

Pomza, kimyasal etkenlere karşı dayanıklı olan ve volkanik olaylar sonucunda meydana gelmesi nedeniyle gözenekli yapıya sahip bir kayadır. Volkanik olaylar sonucunda oluşan kayacın ani soğuması ve gazların hızlı terk etmesi ile pomzalar gözenekli bir yapı kazanmıştır. Bu gözenekler sayesinde ısı ve ses yalıtımı oldukça yüksek kayalardır. Pomzayı diğer kayalardan ayıran en önemli özelliği farklı renklerde bulunabilmesi, gözenekli yapıları ve yapısında kristal suyunun olmamasıdır.

Adsorpsiyon çalışmaları, Van Pomzası ile yapılmıştır. Suyun önemli fizikokimyasal özelliklerinden biri olan pH=5'deki adsorpsiyon mekanizması üzerinde değişen metal konsantrasyonlarının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Böylelikle pH 5'de ağır metaller ile Van Pomzası arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ağır metal, Adsorpsiyon, İzoterm, Van pomzası, Termodinamik

ABSTRACT

USING NATURAL STONE PUMICE IN VAN REGION ON ADSORPTION OF SOME HEAVY METALS

BENEK, Veysel

Master of Science, Chemistry Science

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Salih ALKAN

Asst. Prof. Dr. Ali Rıza KUL

Jan 2015, 101 pages

Toxic effect of heavy metals their increasing quantities in air, soil and water environments, because of growing of industrial actives, must take into consideration since they harm to environment. We come across heavy metals in natural wetlands as result of uncontrolled industrial wasted. Heavy metals that can accumulate easily in their environments may show toxic effects.

Pumice, accruing as result of volcanic events and durable against chemical factors, is a rock that has porous structure. Pumices have a porous structure because of sudden cooling of the rock and sudden leaving of gases a result of volcanic events. Thanks to these pores, pumices heat and sound insulation are quite high. The most distinctive feature of pumice from other rocks is that it has different colors and there is not crystal water in its porous structure.

Adsorption studies are applied with Van Pumiceat pH = 5, the adsorption mechanism and changing metal concentration. As result of these researches, it has been found that there are different adsorption movements at pH 5 between heavy metals and Van Pumice.

Keywords: Heavy Metals, Adsorption, Isotherm, Van Pumice, Thermodynamic

ÖN SÖZ

Bu tezin oluşmasında ve çalışmalarımın her anında yanımda bulunan, tezimin oluşum aşamasının her basamağında ve çalışma süresince bana yardımlarını ve desteklerini hiç esirgemeyen danışman hocalarım Sayın Doç. Dr. Salih ALKAN'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin oluşmasında titizlikle çalışan ve bu konuda yardımlarını hiç esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. İhsan ALACABEY'e çok teşekkür ederim.

Okul hayatım boyunca hep yanımda olan Sevgili Anneme, Sevgili Babama ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her an benimle olan yüreğimin tek sahibi, biricik eşime herşey için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazma sırasında bana desteklerini sunan arkadaşlarımdan hepsine ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2013 – FBE – YL073 nolu proje ile desteklenmiştir, finansal yönden destekleyen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

2015

Veysel BENEK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Pomza.....	1
1.1.1.Pomza Hakkında Genel Bilgi.....	1
1.1.2.Pomzanın Oluşumu	3
1.1.3.Pomza Kullanım Alanları.....	5
1.1.3.1.Tekstil Sektöründe Pomza	5
1.1.3.2.Tarım Sektöründe Pomza.....	5
1.1.3.3.Kimya Sektöründe Pomza	6
1.1.3.4.Endüstriyel ve Teknolojik Alanlarda Pomza.....	6
1.2.Ağır Metaller ve Etkileri.....	7
1.2.1. AğırMetallerin Çevreye Yayılması	11
1.3. İncelenen Metallerin Özellikleri ve Toksik Etkileri.....	13
1.3.1. Kobalt (Co).....	13
1.3.2. Bakır (Cu)	14
1.4. Adsorpsiyon	16
1.4.1.Fiziksel adsorpsiyon.....	18
1.4.2. Kimyasal adsorpsiyon	18
1.4.3. Yerdeğiştirme (iyon değişim) adsorpsiyonu	19
1.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler	19
1.5.1. Yüzey alanı.....	19
1.5.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri.....	19

1.5.3. Yabancı çözünenlerin etkisi.....	20
1.5.4. Ortam pH'ı	20
1.5.5. Sıcaklık	20
1.5.6. Adsorbanın Cinsi	21
1.6. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler.....	21
1.7. Adsorban Maddeler	23
1.8. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler.....	24
1.9. Adsorpsiyon Eşitlikleri.....	25
1.9.1. Langmuir Modeli	25
1.9.2. Freundlich Modeli	27
1.10. Adsorpsiyon Kinetiği	28
1.11. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	31
1.12. Adsorbanlar	34
1.13. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS).....	35
1.13.1. Temel kavramlar.....	35
1.13.2. Engellemeler	44
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	48
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	51
3. 1. Materyal	51
3. 1. 1. Kullanılan araç ve gereçler.....	51
3. 1. 3. Adsorbanlar	51
3. 2. Yöntem	51
4.BULGULAR	53
4.1. Van Pomzası Üzerinde Cu(II) ve Co(II) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi	53
4.2. Adsorpsiyon İzotermeleri	62
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	68
4.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	87
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	93
KAYNAKLAR.....	94
ÖZ GEÇMİŞ.....	101

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1. 1. Ağır Metallerin Kullanıldıkları ve Atıldıkları Endüstriler	9
Çizelge 1. 2. Boyutsuz ayırma sabiti (RL) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki	27
Çizelge 1. 3. ASS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri.....	40
Çizelge 4.1. Cu(II) iyonlarının pomza üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri.	66
Çizelge 4.2. Co(II) iyonlarının pomza üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri.	68
Çizelge 4.3. Cu(II) iyonlarının pomza üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	90
Çizelge 4.4. Co(II) iyonlarının pomza üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	92

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Pomzanın Oluşum Evreleri	4
Şekil 1. 2. Ağır Metal Etkilerinin Derişimle Değişimi.....	10
Şekil 1.3. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi.....	12
Şekil 1.4. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi	16
Şekil 1.5. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı	32
Şekil 1.6. Oyuk Katot Lambası	36
Şekil 1.7. AAS' de absorpsiyondan önce ve sonra spektral dağılım.....	37
Şekil 1.8. Ön karıştırmasız yakıcı.....	38
Şekil 1.9.Ön-karıştırmalı yakıcı.....	39
Şekil 1.10. Elektro termal atomlaştırıcı	41
Şekil 1.11. Platform tekniği.....	42
Şekil 1.12. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri.....	43
Şekil 1.13. Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü.....	47
Şekil 4.1. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 75ppm, T: 298K]	53
Şekil 4.2. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 100 ppm, T: 298K]	54
Şekil 4.1. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C0: 125 ppm, T: 298K]	54
Şekil 4.2. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II), pH:5,C1: 75ppm, T1: 308K]	55
Şekil 4.5. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II), pH:5,C1: 100ppm, T1: 308K]	55
Şekil 4.3. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II), pH:5,C1: 125ppm, T1: 308K]	56

Şekil 4.7. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II), pH:5,C1: 75ppm, T1: 318K]	56
Şekil 4.8. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II), pH:5,C1: 100ppm, T1: 318K]	57
Şekil 4.9. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II), pH:5,C1: 125ppm, T1: 318K]	57
Şekil 4.10. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II), pH:5,C1: 75ppm, T1: 298K]	58
Şekil 4.11. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II), pH:5,C1: 100ppm, T1: 298K]	58
Şekil 4.12. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II), pH:5,C1: 125ppm, T1: 298K]	59
Şekil 4.13. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II), pH:5,C1: 75ppm, T1: 308K]	59
Şekil 4.4. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II), pH:5,C1: 100ppm, T1: 308K]	60
Şekil 4.15. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II), pH:5,C1: 125ppm, T1: 308K]	60
Şekil 4.16. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II), pH:5,C1: 75ppm, T1: 318K]	61
Şekil 4.17. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II), pH:5,C1: 100ppm, T1: 318K]	61
Şekil 4.18. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II), pH:5,C1: 125ppm, T1: 318K]	62
Şekil 4.19. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (298 K). 64	
Şekil 4.20. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (308 K). 64	
Şekil 4.21. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (318 K). 65	
Şekil 4.22. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (298 K).65	
Şekil 4.23. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (308 K).66	
Şekil 4.24. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (318 K).66	

- Şekil 4.25. Pomza üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (298 K).67
- Şekil 4.26. Pomza üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (308 K).67
- Şekil 4.27. Pomza üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (318 K).68
- Şekil 4.28. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 69
- Şekil 4.29. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 70
- Şekil 4.30. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 70
- Şekil 4.31. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 71
- Şekil 4.32. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 71
- Şekil 4.33. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 72
- Şekil 4.34. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 72
- Şekil 4.35. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 73
- Şekil 4.36. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 73
- Şekil 4.37. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 74
- Şekil 4.38. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 74
- Şekil 4.39. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 75
- Şekil 4.40. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 75
- Şekil 4.41. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 76

- Şekil 4.42. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 76
- Şekil 4.43. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 77
- Şekil 4.44. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 77
- Şekil 4.45. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 78
- Şekil 4.46. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 78
- Şekil 4.47. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 79
- Şekil 4.48. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 79
- Şekil 4.49. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 80
- Şekil 4.50. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 80
- Şekil 4.51. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 81
- Şekil 4.52. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 81
- Şekil 4.53. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 82
- Şekil 4.54. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 82
- Şekil 4.55. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 83
- Şekil 4.56. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 83
- Şekil 4.57. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi 84

Şekil 4.58. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi	84
Şekil 4.59. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi	85
Şekil 4.60. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 308 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi	85
Şekil 4.61. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi	86
Şekil 4.62. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi	86
Şekil 4.63. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi	87
Şekil 4.63. 298 K'de Cu(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği	89
Şekil 4.64. 308 K'de Cu(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği	89
Şekil 4.65. 318 K'de Cu(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği	90
Şekil 4.66. Cu(II) iyonları için $\ln K_c \rightarrow 1/T$ grafiği	90
Şekil 4.67. 298 K'de Co(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği	91
Şekil 4.68. 308 K'de Co(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği	91
Şekil 4.68. 318 K'de Co(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği	92
Şekil 4.66. Co(II) iyonları için $\ln K_c \rightarrow 1/T$ değerinin grafiği	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Standart entropi değişimi (kJ/mol K)
Å^0	Angström
b	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabiti (kJ/mol)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan ağır metal derişimi (mg/L)
C_o	Başlangıç Konsantrasyonu
d Θ	Adsorban yüzey örtülmesindeki değişim
pH	Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
R	İdeal Gaz sabiti
R^2	Korelasyon Katsayısı
μg	Mikrogram
μm	Mikrometre
q_m	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
k_a	Adsorpsiyon sabiti
k_d	Desorpsiyon sabiti
K_F	Freundlich denklem sabiti

K_p	Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika ^{0.5})
T	Mutlak sıcaklık
Θ	Adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
HDTMA	Hexadecyltrimethyl ammonium bromide
ICP-AES	İndüktif Çiftli Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1.GİRİŞ

1.1. Pomza

1.1.1. Pomza hakkında genel bilgi

Pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik kayalar sonucu oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli camsı volkanik bir kayadır (Sarıışık vd., 1998). Pomza veya Pomza adı İtalyancadan gelir. Değişik dillerde farklı adlandırılır. Fransızca'da "Ponce", İngilizcede orta taneli olanlarına "Pumice", doğal olarak ince taneli olanlarına "Pumicite" denir. Almancada ise, iri taneli olanlarına "Bimstein", küçük taneli olanlarına "Bims" adı verilir. Türkçe de ise "Süngertaşı", "Köpüktaşı", "Topuktaşı" gibi adlarla bilinmektedir (Çevikbaş ve İlgin, 1997).

Pomzanın fazlaca gözenekliliğinden dolayı, ısı ve ses yalıtkanlığı oldukça yüksektir. Sertliği Mohs skalasına göre 5-6'dır. Bünyesinde kristal suyu yoktur. Kimyasal bileşimi; %60-70 SiO₂, %13-15 Al₂O₃, %1-4 Fe₂O₃, %1-2 CaO, %1-2 MgO, %2-5 Na₂O, %3-4 K₂O olup eser miktarda TiO₂, SO₃ ve Cl içerir (İlhan vd., 1997; Tözüm, 2009).

Oluşumu sırasında, bünyesindeki gazların, ani olarak bünyeyi terk etmesi ve ani soğuma nedeniyle, makro ölçekten mikro ölçeğe kadar sayısız gözenek içerir. Gözenekler arası genelde (özellikle mikro gözenekler) bağlantısız boşlukludur. Pomzada gözenekler, çoğunlukla birbirleriyle bağlantılı değildir. İçerdiği gözeneklerin, her biri diğerinden camsı bir zarla yalıtılmıştır. Bu özelliklerinden dolayı pomza iyi bir adsorbanttır (Bardakçı ve Çiçek, 2005; Tözüm, 2009).

Pomzadaki gözenekler, 1 mm den küçük boyutludur. Gözenekler, düzensiz ve küresel, oval, uzamış boru şeklindedir (Geitgey, 1994; Aksay, 2005).

Pomza tanesi büyüdükçe tane özgül ağırlığı azalmaktadır. Tane boyutları arttıkça gözenek yüzdesi de artmaktadır. Pomzanın gözenek yüzdesinin yüksekliği ve buna bağlı olarak düşük özgül ağırlığı, izolasyon amaçları için dökme malzemesi olarak kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca aynı özellikleri nedeniyle hazır su hazırlama tesislerinde filtre malzemesi ve hafif duvar harcı için katkı maddesi olarak da

kullanılmaktadır. Yüksek gözeneklilik derecesi nedeniyle, pomza tanelerinin büyük dayanıklılıkları yoktur. Ancak bu dayanıklılık, taşıyıcı duvar yapımında kullanılan taş dayanıklılıklarına uygundur (6 kat inşaata kadar). Pomza çok iyi bir ısı izolatörüdür. Bu özelliği, bims blok imalinde "yığın gözenekliliği" denilen ve özellikle ulaşılmaya çalışılan olayla daha da arttırılır. Yığın gözenekliliği için betonun oldukça az ince harçla yapılarak sadece pomza tanelerinin etrafını ince kaplaması sağlanır. Pomza taneleri arasındaki boşluklar sadece izolasyon için faydalı olmayıp, aynı zamanda kapiler özelliği kaldırıcı olduğu için pomza yapı elemanları çok daha emici olabilmektedir. Pomza, volkanik cam olduğu için kolay öğütülür. Öğütülmüş pomza, taşlama ve parlatma amacıyla kullanıldığı gibi kibrit fabrikalarında ateşleme malzemesi ve dolgu maddesi, sabun ve kozmetik sanayinde de aynı amaçlarla kullanılabilir (Reyhanoğlu, 1988; Yanık, 2007).

Gözenekler arası genelde bağlantısız boşluklu olduğundan hafif, suda uzun süre yüzebilen, permabilitesi düşük ve izolasyonu (ısı - ses yalıtımı) oldukça yüksektir. Sertliği Mohs skalasına göre 5-6 dır. Kimyasal olarak % 75' e varan silis içeriği bulunabilmektedir. Kayacın içerdiği SiO_2 oranı, kayaca abrasif özellik kazandırmaktadır. Bu yüzden çeliği rahatlıkla aşındırabilecek bir kimyasal yapı sergilemektedir. Al_2O_3 bileşimi ise ateş ve ısıya yüksek dayanım özelliği kazandırır. Na_2O ve K_2O tekstil sanayinde reaksiyon özellikleri veren mineraller olarak bilinmektedir (Yanık, 2007).

Ekonomik olarak işletilen yataklar genellikle Tersiyer sonrası yataklardır. Daha yaşlı olanlarda killeşme yaygındır. Dünya pomza rezervleri 16 milyar tondan fazladır. En büyük yataklar A.B.D.'de bulunmaktadır. Diğer başlıca üreticiler İtalya, Yunanistan, İspanya, Türkiye, A.B.D., Fransa, Yugoslavya ve Almanya'dır. Türkiye toplam pomza rezervleri bakımından dünyada ikinci sıradadır. Önemli yataklar Tatvan ve Ahlat, Niğde-Nevşehir civarı, Iğdır ve Kars, Mollakasım (Van), Erciş (Van), Güdül (Ankara), Doğubeyazıt (Ağrı) ve Cumaovası' (İzmir) nda bulunmaktadır (Çiftçi, 2003; Yanık, 2007).

Pomza taşları son yıllarda ülkemizde çeşitli sanayi dallarının kurulup gelişmesine paralel olarak aranılan bir endüstriyel hammadde olarak güncellik kazanmaya başlamıştır. Pomza, başlıca hafif yapı malzemesi, çimento üretimi, filtre malzemesi, aşındırıcı ve parlatıcı olarak endüstride geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Ülkemizde ise çoğunlukla kot giysilerin ağartılması ve hafif yapı malzemesi olarak briket imalinde uygulama alanı bulunmuştur (Gedikoğlu ve Kuşçu, 1990; Tözüm, 2009).

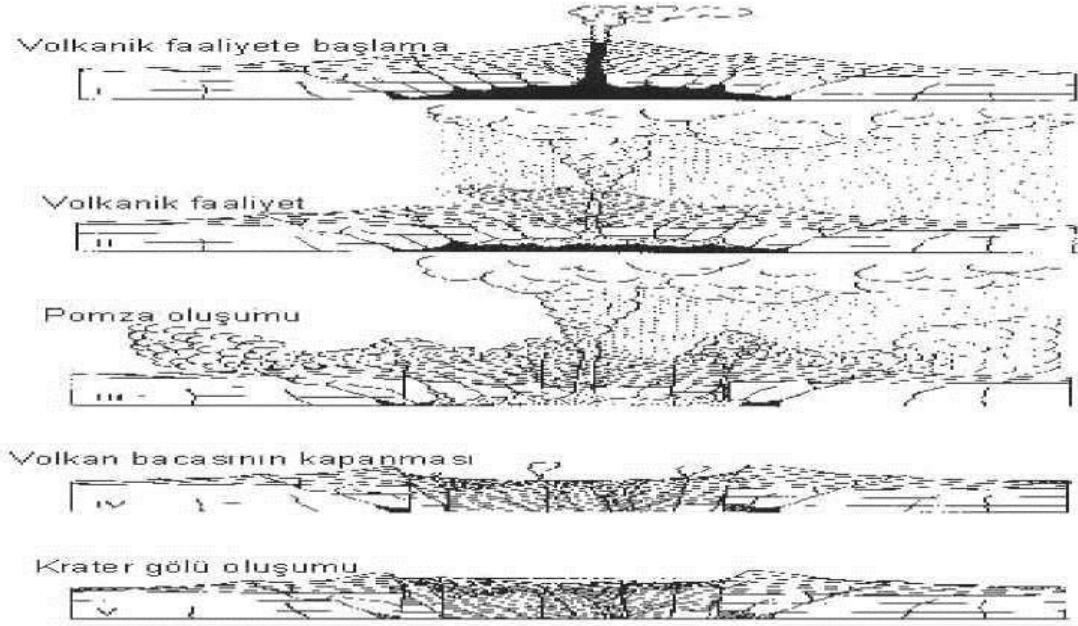
1.1.2. Pomzanın oluşumu

Pomza, kendisine özgü bazı özellikleri ile perlit, obsidyen, pekstayn (Pechstein) gibi benzer volkanik camı kayaçlardan ayrılır. Bunlardan; rengi, gözenekliliği ve kristal suyunun olmaması ile pratik olarak ayrılmaktadır. Özellikle asidik pomza en çok renk benzerliği ve yakın kimyasal bileşimi bakımından perlit ile karıştırılmakta olup, bazı durumlarda perlitten ayırt edilmesi zorlaşabilmektedir. Pomzalı perlit, pomzatic perlit veya perlitik pomza olarak adlandırılabilen geçişli kayaçlarla, petrografik analizle ve gözenekli yapısı itibariyle ayrılabilir (Gündüz, 1998).

Asidik pomza, daha yüksek miktarlarda silisyum, alüminyum, potasyum ve sodyum içermektedirler. Bu nedenle rengi ve yoğunluğu, yüksek kalsiyum, magnezyum ve demir içeriğine sahip olan bazik pomzadan oldukça açık, beyaz renkli ve düşük yoğunluktur (Chang, 2002; Aksay, 2005).

Asidik magma bazik magmaya nazaran daha viskozdur ve yüksek silis içerir. Bazik magmanın sıvı olduğu sıcaklıklarda asidik magma katı halde bulunur. Basıncın artmasıyla asidik malzemeye birlikte magmadaki erimiş gazlar büyük patlamalar şeklinde bacadan püskürmeye başlar. Ani basınç sertleşmesi ani genişmeleri oluşturur. Bu esnada bünyedeki uçucu bileşenlerin ani olarak kaçmasına neden olur.

Uçucuları takiben, arkada kalan erimiş küresel parçalar, atmosferle temas eder etmez hızla soğurlar. Böylelikle pomza oluşur ve volkan aktivitesi sonrasında genellikle volkan krateri zamanla bir krater gölü şekline dönüşebilmektedir. Burada pomza oluşumunu kontrol eden faktörler; püskürme süresi, ara süreler, magmanın ısısı, magmadaki erimiş gaz miktarı, püsküren malzemenin soğuma zamanıdır (Şekil 1.1) (Rittmann, 1976).



Şekil 1.1. Pomzanın Oluşum Evreleri (Rittmann, 1976)

Pomzada taşınma mekaniği; düşme (buluttan çökme) ile yığılma, fırlatma ile yığılma, akma ile yığılma olarak 3 ana grupta alınabilmektedir. Düşme ile yığılmada sınıflandırma iyi bir değişim sergilemekte, tane büyüklükleri de dar aralıklarda kalmaktadır.

Pomza oluşumlarının tabaka kalınlıkları çok ince olup, santimetre veya desimetre mertebeleri ile simgelenabilmektedir. Ayrıca, tabaka kalınlıkları tepelerde ve düzlüklerde aynı kalınlıkları göstermektedir.

Fırlatma ile yığılma şeklinde oluşmuş pomza oluşumlarında ise, bazen düzgün ve yer yer birbiri içine itilmiş tabakalar ve arada bazik kayaç sokulumları ve patlama-çarpmanın etkisi ile yapıda parçalanma ve sıkışma görülür.

Akma ile yığılma şeklinde oluşmuş pomza yataklarında ise, genel olarak masif strüktür, tabakalarda yoğun kötü bir ayrışma ve boyut sınıflandırması yok denilecek kadar az bir olgu izlenebilmektedir. Bu oluşumun en açık göstergesi ise, gang (yabancı taşların) minerallerinin alt katmanda kaldığı, pomzanın ise serbest halde üst katmanda yer almasıdır (Rittmann, 1976; Yanık, 2007).

Pomza, Isı yalıtımı ve dolgu malzemesi olarak inşaat sektöründe kullanımının yanı sıra, katalizör taşıyıcı olarak tarımda, diş macunlarında emici ve bazı boyalarda

dolgu maddesi olarak ise kimya sanayiinde kullanılmaktadır.

1.1.3. Pomza kullanım alanları

Günümüzde bazik pomzanın kullanım alanları çok geniş olmakla birlikte ana sektörü inşaat sektörüdür. Kullanıldıkları yerlere göre tekstil, tarım, kimya, endüstri - teknoloji ve inşaat sektörü olmak üzere 5 ayrı grupta değerlendirilebilir (Reyhanoğlu, 1988).

1.1.3.1. Tekstil sektöründe pomza

Tekstil sektörü, günümüzde ülkemiz endüstrisinde en önemli paya sahip sektör olma konumuna gelmiştir. Tekstil sektörünün bazı dallarında pomza, aranan ve azımsanmayacak miktarlarda tüketilen önemli girdi hammaddelerinden biri olmuştur. Yaygın olarak kot taşlama olarak bilinen bu işlemde ve kot kumaşlarının renklerinin açılması (ağartılması) ve kumaşın yumuşatılması yapılmaktadır. Bu sektörde pomzanın belirli fiziko-kimyasal özellikleri taşıması aranır (Reyhanoğlu, 1988).

1.1.3.2. Tarım sektöründe pomza

Pomza gelişmiş ülkelerin çoğunda tarımda kuraklığa çare olarak başvurulan seçeneklerden bir tanesidir. Bünyesine aldığı suyu uzun müddet muhafaza ederek sürekli olarak nemli bir ortamın oluşmasını temin ettiğinden, kuraklığa çare olarak kısmi bir çözüm getirirse de yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bugün su kaynakları yetersiz olan İsrail, Suudi Arabistan, Kuveyt gibi ülkeler, iklimin sıcak olması ve sulama suyunun da aşırı buharlaşmadan kaynaklanan su kaybının önüne geçilebilmesi için, toprağın altında belirli bir derinlikte ve, belirli bir kalınlıkta serilen pomza tabakası içerisine (yastıklama), toprak altından su vererek, bitkilerin ihtiyacı olan suyun direkt olarak köklere ulaşması sağlanmakta ve buharlaşmadan kaynaklanan su kaybının önüne geçilmektedir (Reyhanoğlu, 1988).

1.1.3.3.Kimya sektöründe pomza

Günümüzde pomza aşağıda sunulan kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tarım ilaçları ve kibrit sanayisinde taşıyıcı olarak, gübre sanayisinde gübrenin topaklaşmasının önlenmesinde antikek maddesi olarak, diş macunlarında ve dişçilikte parlatma keki ve tozu olarak, birçok sektörde absorban malzeme olarak, temizlik ve deterjan sanayisinde katkı malzemesi olarak, özel tip boyalarda (akustik ve yalıtımlı boyalarda, pürüzlü duvar kaplamalarında, trafik boyalarında, kaymaz tip boyalarda) katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Reyhanoğlu, 1988).

1.1.3.4.Endüstriyel ve teknolojik alanlarda pomza

Kuyumculuk, metal, cam ve plastik sanayinde abrasif (aşındırıcı), televizyon tüpleri, elektronik devre ve çiplerin üretiminde hassas temizleme maddesi, yol tutucu-kaymaz tip oto lastikleri üretiminde katkı, asfalt kaplamalarda (özellikle sıcak iklimli bölgelerde) yüzeye bitüm kusmayı engelleyici katkı maddesi, karayollarında; buzlanmaları kontrol altına almada, dekoratif ve yalıtımlı, hafif tavan kaplama malzemelerinin imalinde, gibi pek çok sektörde kullanım imkanı bulmaktadır. Ayrıca günümüzde seramik malzemelerin sır tabakalarının yapımında, refrakter malzeme, hafif-izo-akustik sıva imalinde, biyoteknoloji alanlarında absorban malzeme olarak ve su arıtım teknolojisi gibi pek çok alanda kullanımına ilişkin çalışmaların da sürdürüldüğü bilinmektedir (Reyhanoğlu, 1988).

Pomza, ülkemizde ve dünyada geniş anlamda inşaat sanayinde kullanılmaktadır. Ülkemizde üretilen pomzanın %80'i iç piyasada inşaat endüstrisinde hafif beton agregası olarak tüketilmektedir. Pomza, perlitin kullanıldığı alanların genellikle tümünde kullanılmaktadır. Pomza normal kum ve çakılın 1/3- 2/3'ü kadar yoğunluğa sahiptir. Aynı durum pomza ile yapılan betonlarda da görülür. Pomza betonu normal betondan hafif olması sebebiyle zaman ve işçilikten tasarruf sağlamaktadır.

Ayrıca zemin mekaniği açısından, temele iletilen yükler dikkate alındığında % 17 civarında inşaat demirinden tasarruf sağlar. Pomzanın ısı iletkenlik katsayısı dikkate alındığında, normal betondan 6 kat daha fazla izolasyon sağladığı tespit edilmiştir. Bu

özelliğinden dolayı yaşam ve iş mekânlarında kullanımı ile büyük çapta enerji tasarrufu sağlamaktadır. Pomzalı betonun normal betona kıyasla önemli bir avantajı da deprem yüklerine karşı daha elastik davranış gösterebilmesidir. Ayrıca pomzalı beton ve yapı elemanları dondan etkilenmemektedir.

Konutlarda hafif veya yarı hafif beton kullanmakla, enerji yönünden kazanç sağlanmaktadır. Konutlarda kullanılacak hafif agregalı taşıyıcı betonlar ses yutuculuğu bakımından daha iyi sonuçlar verebilmektedir. Konut yapımı için kurulabilecek prefabrik elemanların üretilmesiyle ısı tasarrufu yönünden büyük yararlar sağlayabileceği gibi hafif beton yapı elemanlarının sağlayacağı ekonomi yanında, kendi ağırlığının azalması dolayısıyla deprem kuşağında bulunan yörelerde kullanımının yaygın olduğu görülmektedir.

Günümüzde malzemelerin teknik olarak daha fazla yüke mukavemetli ve emniyetli olmasının yanı sıra hafif olma özelliği de aranmaktadır. Bu aranan şartlar hafif doğal agregaların içerisinde pomzadan mamul edilen inşaat elemanlarında mevcut olduğu tespit edilmiştir. Pomza hammaddesi, inşaat sektöründe birçok üstün vasıflardan dolayı kullanmaya başlanmış olup, her geçen gün daha da artan miktarlarda kullanımı devam etmektedir (Yanık, 2007).

1.2. Ağır Metaller ve Etkileri

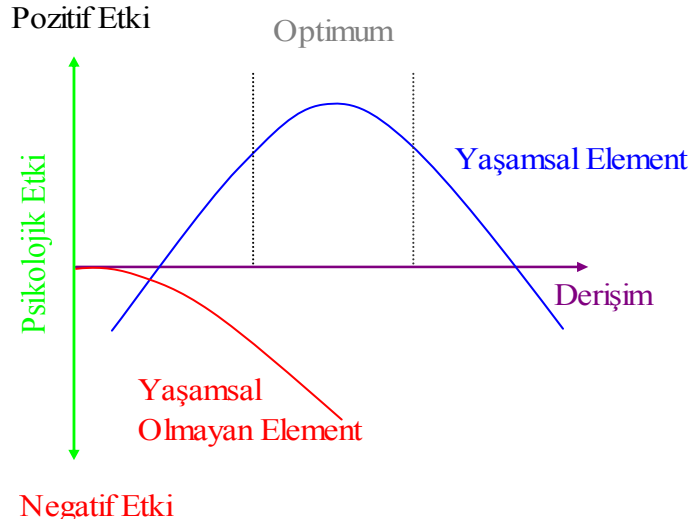
Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha büyük olan metaller için kullanılır. Bu grupta yer alan kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko başta olmak üzere altmıştan fazla metal doğaları gereği, yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde bulunurlar.

Ağır metallerin ekolojik sistemdeki yayınımları doğal çevrimlerden çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle olmaktadır. Ayrıca kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva, 332000 ton kurşun atmosfere salınmaktadır. İnsan aktivitelerinin katkısıyla bu miktarlar selenyum için 19 kat; kadmiyum için 8 kat; cıva, kurşun ve kalay için 6 kat; arsenik, nikel ve krom için 3 kat artmaktadır.

Ağır metallerin çevreye yayınımda etken olan en önemli endüstriyel etkinlikler imento üretimi, demir elik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Temel endüstrilerden atılan metal türleri her endüstride farklı türde ve miktarda olmaktadır (izelge 1.1).

Havaya salınan ağır metallere hayvan ve insanlar tarafından solunum yoluyla alındığı gibi, karaya ulaşan kesimi de bitkiler ve besin zinciri yoluyla alınır. Ağır metallere endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallere kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkili olurlar (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Biyolojik etkinliklere katılma derecelerine göre, ağır metallere yaşamsal ve yaşamsal olmayan metallere olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların; organizma yapısında belirli bir derişimde bulunması gereklidir. Ayrıca bu metallere biyolojik tepkimelere katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmalıdır. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yükseltgenme ve indirgenme tepkimesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın, yaşamsal olmayan ağır metallere çok düşük derişimler de dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler (Şekil 1.2). Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel, bitkilerde toksik etki gösterirken, hayvanlarda eserseviyede bulunması gereken bir elementtir.



Şekil 1. 2. Ağır Metal Etkilerinin Derişimle Değişimi (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması derişime bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin derişimi dikkate alınmalıdır. Şekil 1.2’de ağır metallerin vücut sıvısındaki derişimine bağlı olarak olumlu ve olumsuz etkileri şematik olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ağır metaller derişim sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum derişim sınır değerleri saptanmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmektedir. Şekil 1.2’deki genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde yalnızca derişimlerine bağlı olarak etki göstermezler, etkileri ayrıca canlı türüne ve metal iyonunun yapısına da bağlıdır (çözünürlüğü, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış biçimi, çevrede bulunma sıklığı, lokal pH değeri vb) (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etkiler ve etkin oldukları aşamalar ana sistemler açısından kısaca ele alınırsa bunlar;

- Kimyasal tepkimelere etki edenler,
- Fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler,
- Kanserojen ve kalıtsal olarak yapı taşlarına etki edenler,
- Allerjen olarak etki edenler
- Spesifik etki edenler olarak sıralanabilir (Alacabey, 2014).

1.2.1. Ağır metallerin çevreye yayılması

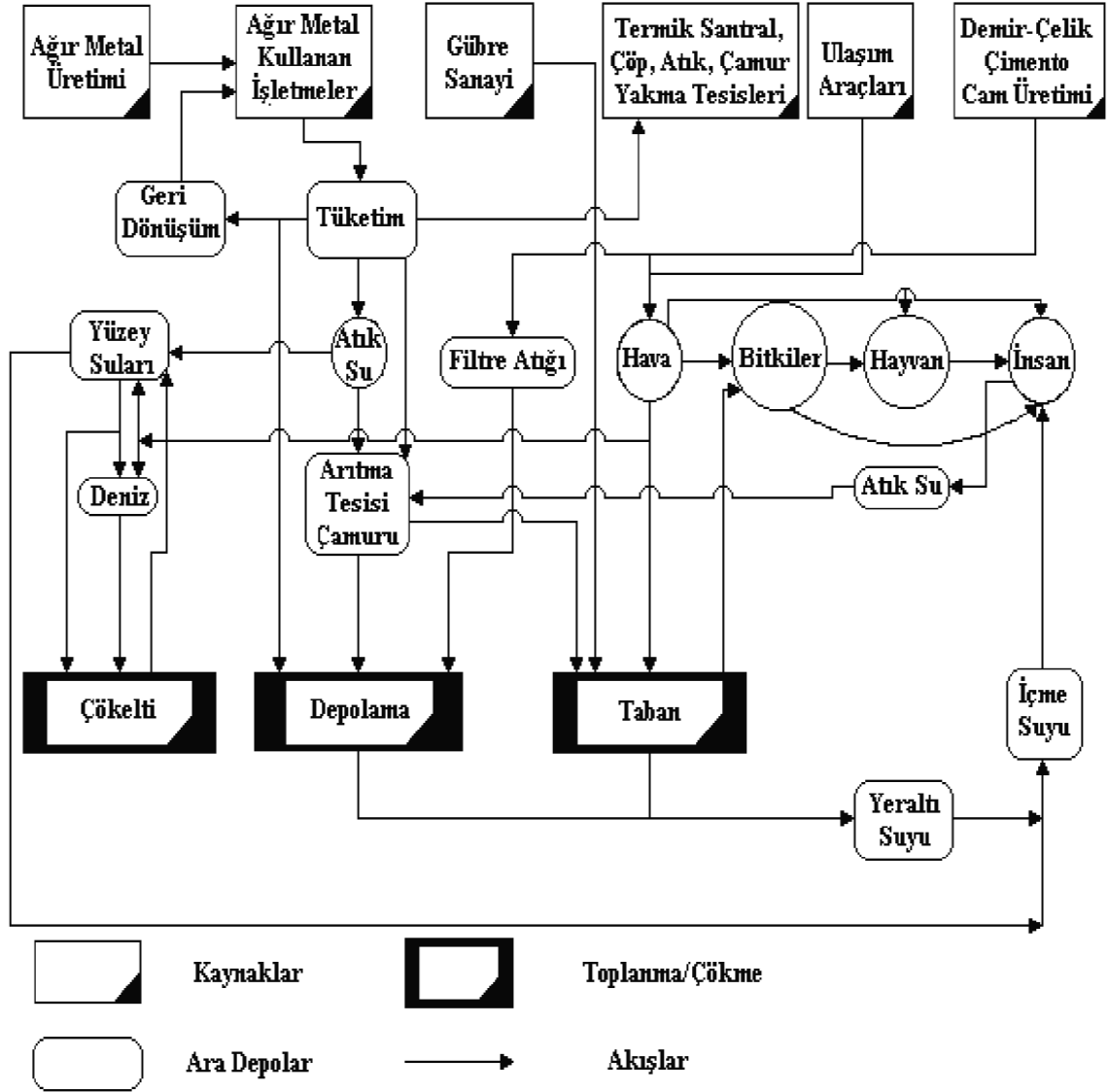
Ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 değerinden daha yüksek olan metalleri ifade etmektedir. Bu grup içerisinde kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır. Bu elementler doğaları gereği yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunabilmektedirler (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Ağır metaller çok çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmektedirler. Bu kaynaklar içerisinde ilk sırayı insanoğlunun yaptığı gündelik faaliyetler almaktadır. Maden faaliyetleri, sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren katı yakıtların çok miktarda tüketilmesi, eksoz emisyonları, endüstriyel ve evsel atıklar ağır metal kirliliğinin ciddi boyutlara ulaşmasının temel nedenleri olarak sıralanabilirler (Kahvecioğlu ve ark., 2003; Karabulut ve ark., 2000). Ağır metallerin yer üstü ve yer altı su kaynaklarına ulaşması endüstriyel ve evsel atıkların su kaynaklarına karışması ve asit yağmurları ile gerçekleşmektedir. Endüstriyel atıklar içerisinde yer alan ve çevreye zarar veren ağır metal türleri metal kaplamacılık, kömür, metal madenciliği, deri ve cila endüstrilerinin kaplama, yıkama ve durulama atık sularında bulunmaktadırlar (Kahvecioğlu ve ark., 2003; Wieder, 1990; Al-Asheh ve ark., 1999). Ayrıca, asit yağmurlarının toprağa ulaşması ile birlikte toprak bünyesinde bulunan ağır metallerin çözünmesi gerçekleşmektedir. Böylece çözünen ağır metaller ırmak, göl ve yer altı sularına karışarak su kirliliğine neden olmaktadır. Su kaynaklarına taşınmış olan ağır metaller aşırı derecede seyrelmiş olurlar ve kısmen karbonat, sülfat, sülfürleri halinde katı bileşik oluşturarak su tabanına çökerler, dolayısıyla bu bölgede toplanırlar. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı oluşu bu bölgede ağır metal derişiminin sürekli olarak artışına neden olmaktadır.

Ağır metallerin çevreye yayılmasında etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler arasında çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam sanayi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Genel olarak endüstri kuruluşlarından çevreye yayılan ağır metal türleri şekil1.3.'de verilmiştir.

Ağır metallerin çevreye yayılma süreci incelendiğinde, bu yayılmanın çeşitli sektörlerin farklı işlem kademelerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil

1.3.'de farklı sektörlerden çevreye ağır metal yayılması şematik olarak gösterilmiştir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).



Şekil 1.3. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi (Alacabey, 2014)

1.3. İncelenen Metallerin Özellikleri ve Toksik Etkileri

1.3.1. Kobalt (Co)

Kobalt adını ortaçağ Avrupa madencilerinin kursun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “Kobold” tanımlamasından almıştır. M.Ö. 2000’li yıllardan beri kobalt bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmasına rağmen, element olarak 1742 yılında İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından yeni bir metal olarak ve 1780’de Torbern Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır.

Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (% 0.25 Co) dışında, tahmini rezerv 5.7×10^6 ton olarak tahmin edilmektedir. Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Günümüzde kobaltın en büyük maden üretici ülke Zaire (% 52) ve en büyük metal kullanıcısı ise Amerika Birleşik Devletleri’ dir.

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Hayvanlarda yapılan deneylerde ince partiküllerin (20 nm) yarım saatte, kaba partiküllerin (11 µm) 3–4 günde yarı yarıya çözüldüğü ortaya konulmuştur. Suda çözünürlüğü olmayan kobalt oksit (Co_3O_4) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde bir kaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Suda çözünür kobalt bileşikleri ağız yolu ile alındığında % 75’ i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek,

testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar (eritem) şeklinde; özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar kobalt bileşikleriyle temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır.

Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmıştır ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır.

Günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden kobalt, kırmızı kan hücrelerini üretiminin ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B12 vitamininin bileşenidir. Kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 µg' dır ve kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır. Et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber kara sebzeleri (bakla tohumu, ıspanak, lahana, salata, pancar, incir) de kobalt içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır (Atanassova, 1999; Alacabey, 2014).

1.3.2. Bakır (Cu)

Bakır canlılar için gerekli olan bir elementtir (Stern ve ark. 2007). Ayrıca, bakır insanlar tarafından kullanılan ilk metallere biridir ve doğada doğal olarak bulunur. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir (Şener, 2010). Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan 2 metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır ve adını ilk bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın Latince'sinden (aes cyprium=Kıbrıs cevheri, cyprium ve daha sonra cuprum) almıştır (Kartal ve ark. 2004). Bakır 9:1 oranında kalay ile karıştırılması ile bronz alaşımı elde edilince bu buluş bronz çağının başlaması ile sonuçlanmıştır (Stern ve ark. 2007). İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen Cu, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri

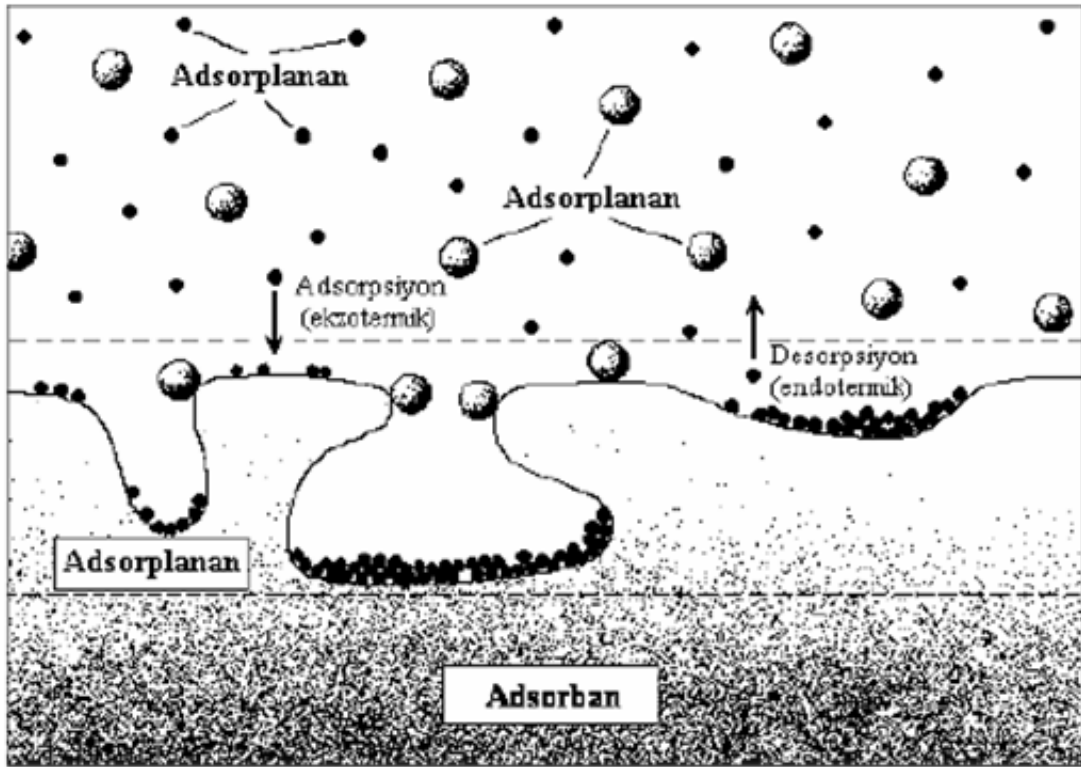
alaşım ile artırılarak kullanılmıştır. Endüstride Cu'nun önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona karşı direnci sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb) değişik amaçlı kullanılmaktadır (Kartal ve ark. 2004).

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıdaki canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle Cu ve bileşikleri fungusit, biyosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Örneğin % 1-2 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak bilinir ve üzüm tarımında fungusit olarak kullanılır (Kartal ve ark. 2004). Ayrıca bakır iyonu bitkilerde uzun süre kalabilir. Örneğin; elma ağaçlarında giderek azalmakla birlikte 12 hafta varlığını sürdürdüğü tespit edilmiştir (Şener, 2010). Fazla alınan Cu vücut için toksiktir ve vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engeller. Yine bakırın vücutta fazla birikmesi sonucunda "Wilson's Hastalığı" adı ile bilinen hastalık görülmektedir. Bu hastalığın belirtileri arasında sinir sistemi bozuklukları, karaciğer sirozu, gözde renk halkası oluşması gibi durumlar sayılabilir. Bu hastalığa bağlı olarak karaciğer işlevini tam olarak yapamamaktadır. Bunun sonucunda da Cu'nun dokular arasındaki dağılımı iyi olmayacağından büyüme geriliği, kemik ve sinir sisteminde bozukluklar görülür (Yaşar, 2008). Yüksek Cu düzeyi dolaylı olarak Alzheimer hastalığı ve prion hastalıkları gibi bazı nörolojik hastalıklarla da ilişkili bulunmuştur (Stern ve ark. 2007).

Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler Cu alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir. Akut Cu zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere Cu ihtiva eden kaplardan metalik bakırın oksitlenerek karışmasıyla veya kasten Cu tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bu durum "Bakır Çalığı" olarak bilinir (Kartal ve ark. 2004; Dağhan, 2011).

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözeltili ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (çözünen) adı verilir (Çiçek, 2005).



Şekil 1.4. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir adsorpsiyon sürecinde etkin olan parametreler, adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında derişim, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbanın yüzey özellikleridir. Adsorban yüzeyinde atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözeltilide çözülmüş maddeler, adsorban yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri

dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözümlerde çözülmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısı, adsorban yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleridir.

Yapay katılar ise; aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Atom veya moleküller katı bir cisim içerisinde kuvvetli iyonik bağlara göre daha zayıf van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetler etkisi altında bir arada dururlar. Katı cismin iç kısımlarında bulunan bir molekül, diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş, yani tüm çekim kuvvetleri her yönden dengelenmiş vaziyettedir. Oysa yüzeyde bulunan uzanmış kuvvetler tek başlarına hareket etmeyip, aynı zamanda sıvı moleküllerinin de çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddeti doğururlar. Bu ise daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekülün diğerine nazaran tercihli olarak tutulacağını gösterir.

Çözeltiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğinden birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Çözücü sistemi daha çok seven bir madde, adsorbe olacağı yüzeye doğru hareketinde daha az etkilidir. Tersine, bir hidrofobik madde, sulu çözeltiden daha fazla adsorbe olacaktır. Organik kirleticilerin çoğunun, hem hidrofobik hem de hidrofilik

gruplar içeren molekül yapıları vardır. Bu durumda, molekülün hidrofobik kısmı yüzeyde etkin olmaya ve adsorpsiyona eğilim gösterirken, hidrofilik kısmı mümkün olduğu kadar çözelti fazında kalmaya eğilim gösterir. Adsorpsiyonda ikincil ana sürücü güç katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbana elektriksel çekilmesinden, van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır. Çözeltiden adsorpsiyonu üç bölümde incelemek mümkündür (Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005).

1.4.1.Fiziksel adsorpsiyon

Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetlerle aynı tiptedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında verilen ısı, gaz yoğunlaşması işlemine verilen ısıнын miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Tanyıldızı, 1999).

1.4.2.Kimyasal adsorpsiyon

Eğer, çözünen ve adsorban kimyasal bağ yapıyorsa, olay kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküllerin ara yüzey içinde serbest olarak hareket etmeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorban ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır. Kimyasal adsorpsiyona, fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi kolayca etki yapılamaz ve tek tabakadan fazla adsorpsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha

yüksektir ve bir yüzey bileşimi oluşumu söz konusudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Tantekin, 2006).

1.4.3.Yerdeğiştirme (iyon değişim) adsorpsiyonu

Yer değiştirme adsorpsiyonu, yüzeyde yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözülmüş iyonik karakterdeki çözülmüş maddelerin çekilmesi olayıdır. Eşit yüklü iyonlar için, moleküler büyüklük adsorpsiyonun tercih şeklini belirler, genellikle daha küçük iyon tercih edilir (Tantekin, 2006).

Adsorpsiyon olaylarının çoğu, bu üç adsorpsiyon türünün bileşimidir. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek genel olarak kolay değildir (Çiçek, 2005).

1.5.Adsorpsiyona Etki eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri, yabancı çözünenlerin etkisi, ortam pH'ı, sıcaklık ve adsorban cinsi gibi faktörler aşağıda açıklanmaktadır.

1.5.1. Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alan, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır.

1.5.2.Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu Lundelius kuralıdır. Çözünürlük arttıkça,

çözücü-çözünen bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır. Lundelius kuralına uyan çok sayıda sisteme örnek gösterilebilmesine rağmen, istisnalarda çoktur. Dolayısıyla da bu kural yalnızca yarı nicel olarak düşünülebilir.

Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü bu karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir. Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler, tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon yüklü türler için minimum, nötral olanlar için maksimumdur. Çözücü polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisine ait genel kural şudur: polar çözünen, polar adsorban tarafından, apolar çözücüden daha aktif bir şekilde adsorplanırlar. Fakat polar çözücü apolar adsorbana tercih eder.

1.5.3.Yabancı çözünenlerin etkisi

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalmaktadır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlarda gözlenmiştir.

1.5.4.Ortam pH'ı

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı, adsorpsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorplanırlar. Diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ı tarafından etkilenir.

1.5.5. Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan

türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır (Tekir, 2006).

1.5.6.Adsorbanın cinsi

Adsorbanın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyon hızı ve kapasitesini büyük ölçüde etkilemektedir.

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının denge derişimi veya basıncıyla değişimini ifade etmek için geliştirilmiş adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bu izotermi türetilmesinde adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiğinden faydalanılmaktadır (Ruthven, 1984).

1.6.Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözümlerde kalan çözümlü derişimi, yüzeyde tutunan çözümlü derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşmaya kadar sürer. Bu denge durumunda, çözümlü katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılımı söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözümlü kalan çözümlü derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözümlü miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005).

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorplanacak madde ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonu için gereklidir.

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorplanacak madde derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi genel olarak,

bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorplanacak madde çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Bazı kaynaklarda da derişiminin sabit olduğu ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile izoterm hesapları yapılmıştır. Deney sonunda çözeltideki adsorplanacak madde derişimleri adsorban üzerindeki adsorplanan derişimlerine karşı noktalanır.

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 'nin 0.95'den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Kayacan, 2007).

Günümüzde adsorpsiyonun birçok uygulama alanı vardır. Sulardan istenmeyen koku ve lezzetin giderilmesinde, aromatik ve parafinik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin giderilmesinde, endüstriyel sulardan istenmeyen koku ve safsızlıkların giderilmesinde adsorpsiyon işlemi önem kazanmaktadır.

Adsorpsiyon düzenekleri kesikli ya da sürekli olarak çalıştırılabilmektedir. Kesikli süreçlerde adsorban ve atık su, çözünen derişimi istenilen seviyeye ininceye kadar karıştırılmaktadır. İşlem sonunda kullanılan adsorban türüne göre adsorban tekrar kullanılabilir duruma getirilebilmektedir.

Pek çok sürekli akım adsorpsiyon düzenekleri sabit yataklı adsorpsiyon kolonları olarak çalıştırılmaktadır. Bu düzenekler büyük hacimdeki hem endüstriyel hem de evsel atık suların arıtımında kullanılabilir. Sabit yataklı adsorplayıcılar tek kolon veya daha fazla kolon serileri halinde bulunabilmektedir. Bu kolonlar aşağı veya yukarı akışlı olarak çalıştırılmaktadır. Aşağı akışlı düzenekte adsorpsiyon daha etkilidir. Yukarı akışlı kolonlar sabit veya kabarmış yataklı olarak kullanılmaktadır. Kabarmış yataklı kolonlar sabit yataklı kolonlara göre daha avantajlıdır.

1.7. Adsorban Maddeler

Suarıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Silikajel, füller toprağı, gözenek boyutları büyük reçineler; bazik gözenek boyutları büyük iyon değıştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Füller toprağı (magnezyum aliminyum silikat); petrol fraksiyonlarının, bitkisel ve hayvansal yağların arıtılmasında kullanılmaktadır. Kilin ısıtılması ve kurutulmasından gözenekli bir yapı oluşmaktadır.

Boksit (Hidratlaşmış Al_2O_3); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formunda sıcaklığın $230\text{ }^{\circ}C$ 'den $815\text{ }^{\circ}C$ 'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş killer; bentonit ve diğerkillerdir. Asitle (H_2SO_4 veya HCl) ile aktifleştirilmedikleri zaman adsorptive özellikleri yoktur. H_2SO_4 veya HCl ile aktifleştirildikten sonra yıkanır, kurutulur ve ince toz halinde bir yapı kazanarak özellikle petrol ürünlerinin renk gideriminde kullanılır.

Alümina; sert bir yapıya sahiptir. Aktifleştirilen Hidrate Aliminyum Oksitinin, yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile oluşmaktadır. Gözenekli yapılu ürünü granüler veya toz halinde kullanılmaktadır.

Kemik kömürü; $600-900\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulmuş kömürden elde edilmektedir. Şekerin arıtılmasında, çözeltilerden külün giderilmesinde kullanılmaktadır.

Renk gidericiler; organik veya anorganik maddelerin giderilmesinde, saflaştırılmasında, şeker, bitkisel ve hayvansal yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Gaz adsorban karbon; hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür, linyit ve odunun karbonizasyonu ile elde edilmektedir. Sıcak hava veya alum ile işleme tabi tutularak kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmek zorundadır. Granül veya pelet formunda kullanılmaktadır. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı,

endüstriyel kokuların, CO₂ ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon; özel olarak yapılmaktadır. 5-5,5 Å'luk (Å=10⁻¹⁰m) açık gözenekli yapıdadır. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirebilir fakat büyük molekül çaplı izoparafinerleri geçirmemektedir. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehidleri ayırmada kullanılmaktadır.

Sentetik polimerik adsorbanlar (reçineler); 0,5 mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 10⁻⁴mm çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır.

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile çöktürülen jelden elde edilen çok gözenekli, sert ve granüler bir maddedir. Hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılmaktadır.

Moleküler elekler; gözenekli, sentetik zeolit kristalleri, gümüş alümina silikatlarıdır. Uniform gözeneklidirler ve diğer adsorbanlardan farklıdır. Farklı zeolitler, 3-10 Å por boyutuna sahiptirler. Zeolitler, kurutma, hidrokarbonların ayrılması ve bir çok uygulamalarda kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş karbon; odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikrokristalin yapısında bir maddedir. Ortalama gözenek çapı, 10-60 Å yüzey alanı 300-1200 m²/g'dır. Organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır.

1.8. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Prosesler

Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Noll ve ark., 1992; Önal, 2004). Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler, aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Özer, 2004).

- Gazların gazlardan ayrılması,
- Buharların gazlardan ayrılması,
- Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- Suyun sertliğinin giderilmesi,

- Sıvılarda çözülmüş gazların ve kolloidal taneciklerin ayrılması,
- Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması,
- Fraksiyonlama işlemlerinde kullanılır (Savcı, 2010).

1.9.Adsorpsiyon Eşitlikleri

1.9.1.Langmuir modeli

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi vardır ve bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler (Tanyıldızı, 1999).

Langmuir modelinde adsorpsiyon, adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi düzenlidir. Adsorpsiyon hızı adsorplanacak maddenin derişimi ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış madde miktarı ile doğru orantılıdır (Kayacan, 2007).

Langmuir modeli, şu denklem ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.1)$$

Langmuir denkleminin uygun doğrusal şekli;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.2)$$

Burada b ve q_m değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanırlar. Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/bq_m$, eğimi ise $1/q_m$ olur. Bulunan bu değerler de Langmuir izoterm

sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005). Bu sabitleri kısaca tanımlarsak:

q_m: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz.) mg adsorplanan/g adsorban şeklinde ifade edilir.

b: Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç arttırıldığında b sabiti de artacaktır.

b değerini basınç (P) ve adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri Θ değerinden yazacak olursak;

$$\Theta = bP/(1 + bP) \quad b = \Theta/(1 - \Theta)P \quad (1.3)$$

Adsorpsiyon miktarı gaz basıncı ve adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayısı ile orantılıdır. Yüzeydeki toplam aktif yerlerin sayısı N ise adsorpsiyon ve desorpsiyon, yüzey örtülmesindeki değişime göre denklemleri:

$$d\Theta / dt = k_a P N (1 - \Theta) \quad d\Theta / dt = -k_d P N \Theta \quad (1.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada b değeri de $b = k_a / k_d$ olacaktır.

- k_a ve k_d** : Adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri
 Θ : Adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri
d Θ : Adsorban yüzey örtülmesindeki değişim
dt : Zaman değişimi

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu

sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Genç, 2005; Kayacan, 2007). Adsorpsiyonun elverişlilik durumunu gösteren R_L değeri Çizelge 1.2.'de verilmiştir.

$$R_L = 1/(1+bC_0) \quad (1.5)$$

C_0 : Başlangıç Konsantrasyonu

Çizelge 1.2.Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki (Genç, 2005; Hameed and Daud, 2008)

R_L Değerleri	Adsorpsiyon
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

1.9.2.Freundlich modeli

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon sürecini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir.

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Kayacan, 2007).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.6)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan ağır metal derişimi (mg/L)

K_F : Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir $[(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}]$. K_F 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, değeri o kadar sifıra yakın olur. Bu izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.7)$$

$\log q_e$ 'nin, $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Kayacan, 2007; Alacabey, 2014).

1.10. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskinan ve ark., 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2.Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu) (film mass transfer/boundary layer diffusion).

3.Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon) (intraparticle diffusion).

4.En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002a,b; Keskinan ve ark., 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğunu söylenebilir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha uzun zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Keskinan ve ark., 2004; Keskinan ve ark., 2003). Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığını anlamak için (Denklem 1.8) $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana (ilk 5-10 dakikalık kısım için) karşı grafiği çıkartılır. Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise qt değerinin zamanın kareköküne (Denklem 1.9) karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir (Waranusantigul ve ark., 2003).

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad (1.8)$$

C_t : Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L).

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)

k : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (1.9)$$

q_t : t zamanında birim adsorban üzerene adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

k_p : Parçacık içi difüzyon jız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Aksu, 2001; Basibuyuk ve Forster, 2003; Keskinan ve ark., 2003; Keskinan ve ark., 2004; Benguella ve Benaissa, 2002, Raji ve Anirudhan, 1998; Zhang ve ark., 1998; Kapoor ve ark., 1999).

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (1.10)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (1.11)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (1.12)$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq} : Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı

grafikçekonulmalarıyla k_1, ad , k_2, ad ve k değerleri hesaplanır.

Deneylelerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur (Savcı, 2010).

1.11.Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, "thermo" yani sıcaklık ve "dynamic" yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal tepkime sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir.

Termodinamikte bir organizma, bir hücre veya birbiri ile tepkimeye giren iki madde, sistem olarak tanımlanır. Bir sistem, bir çevre içinde yer almaktadır. Sistem ve çevrenin ikisi birlikte de evreni oluştururlar.

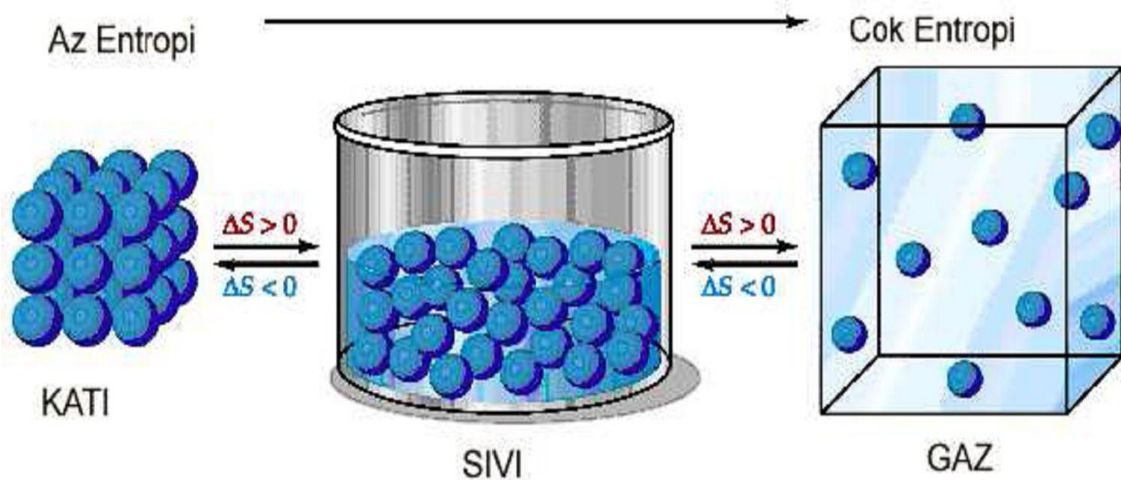
Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların tepkime şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısı olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısı özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin istemliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişimin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde

edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına "ısı kapsamı" ya da "entalpi" denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH° ile simgelenir. Standart ΔH° değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

"Entropi" terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer deyişle sistemdeki işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Daha değişik bir tanımla, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgideki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz; sadece entropi değişiklikleri incelenir. Şekil 1.5'den de görüleceği üzere, sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.



Şekil 1.5. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı

İç enerji değişimi ve entalpi değişimi tepkimenin kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir ölçüt olamaz. Entropi değişmesi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşmede olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge ölçütüdür. Fakat denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir. Genel olarak sabit basınç (Gibbs serbest enerji) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilir. Tez ile ilgili olarak bizi ilgilendiren Gibbs serbest enerjisidir. Buna göre, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister.

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG° negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG° sıfırdır. ΔG° 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise tepkimenin zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir.

Kısaca, enerjinin tamamı "entalpi (H)", kullanılabilen enerji "serbest enerji (G)" ve kullanılmayan enerji de "entropi (S)" ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.13)$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Standart entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti (J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = C_a / C_e \quad (1.14)$$

- K_c : Adsorpsiyon denge sabiti
 C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
 C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \quad (1.15)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff Eşitliği) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'yi verecektir.

$$\ln K_c = [\Delta S^\circ - \Delta H^\circ / T] / R \quad (1.16)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir (Kayacan, 2007; Alacabey, 2014).

1.12. Adsorbanlar

Atık su arıtımında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyonda kirletici maddeyi uzaklaştırmaya yarayan katı maddeye adsorban adı verilir. Adsorpsiyon süreçlerinde çok çeşitli maddeler denenmekle birlikte kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kabiliyetleri büyük ölçüde adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bir adsorbanın adsorplama kabiliyetini etkileyen faktörlerin başında adsorbanın gözenek hacmi, yüzey alanı ve yüzey özellikleri gelmektedir. Aktif karbon, kullanılan adsorbanlar arasında en geniş yüzey alanına sahip adsorbanlardan biridir ve bu özelliğinden dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması da

dahil bir çok sahada uygulama alanı bulmuştur. Adsorpsiyon işleminde aktif karbon dışında silika jel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkinleştirilmiş killer ve bazı boksitler de kullanılabilir. Ayrıca son yıllarda termik santral atığı olan uçucu küller de adsorban olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyonda adsorbanın rolü, adsorplanacak türleri seçici bir şekilde adsorplayabilecek yüzey alanı sağlamaktır. Seçiciliğin yüksek olması ilk istenilen şarttır. Ancak adsorbanın yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması da aranılan en önemli özelliklerdendir. Bu özellik, adsorpsiyon için gerekli adsorplayıcı tasarımının yapılmasında ve tesis maliyetinin belirlenmesinde yarar sağlayacaktır. Yüksek kapasiteli adsorbanlar elde etmek için genelde mikro gözenek boyuta sahip malzemeler kullanılır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları genellikle gözenekler içerisinde difüzyon ile kontrol edildiğinden, bu faktörlerin adsorban seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir (Çiçek, 2005; Alacabey, 2014).

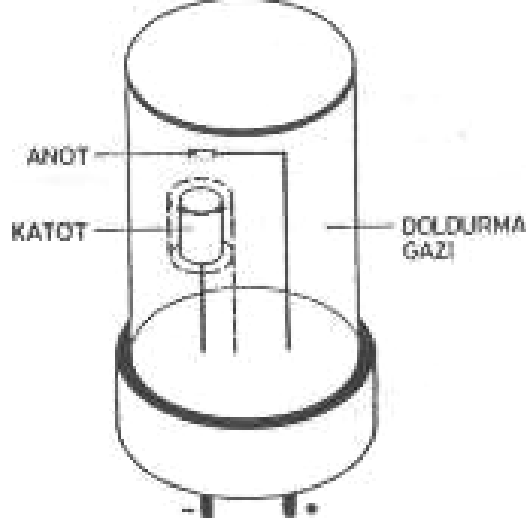
1.13. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

1.13.1. Temel kavramlar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengeye bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir. 3000 K'den düşük sıcaklıklarda, uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. İlke olarak diğer absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü detektördür.

Oyuk Katot Lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mm

Hg)neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir (Şekil 1.21).



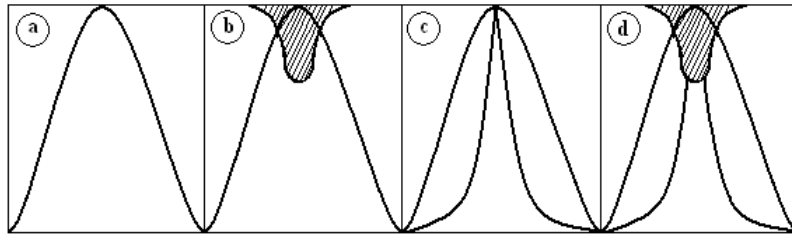
Şekil 1.6.Oyuk Katot Lambası

Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışığı yayarlar. Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılmıştır. Çok elementli lambalarda, ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir. Elektrotsuz Boşalım Lambaları olarak adlandırılan lambalar, As, Se, Sb gibi uçucu ve

küçük dalga boylarında ($<200\text{nm}$) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri, oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperlerine yerleştirilmiştir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuartz tüpe düşük basınçta argon gazı ile elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuvartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 Watt'lık bir güç ile uyarma sağlanır.

Daha önce gördüğümüz sürekli ışık kaynakları (hidrojen veya döteryum lambaları, yüksek basınçlı ksenon lambaları) atomik absorpsiyon için ilk bakışta çok çekici ışık kaynaklarıdır. Bu lambalar, çok iyi bir kararlılık gösterdikleri ve geniş bir dalga boyu aralığında ışımaya yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar. Fakat daha önce de belirtildiği gibi, atomlar çok dar bir frekans aralığında absorpsiyon yaparlar. Şekil 1.18'de (a),monokramatörün aralığını tamamen dolduran sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımayı,(b) ise bu ışımının şiddetinde atomların absorpsiyonu sonucu oluşan azalmayı göstermektedir. Görüldüğü gibi, bu azalma ihmal edilebilecek kadar azdır. (c) de ise, oyuk katot lambasından gelen ışımının aynı monokramatör aralığı kullanıldığı zaman elde edilen spektral dağılımı görülmektedir. Atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma (d), çok belirgin olup, kolayca ölçülebilir. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanımları uygun değildir.

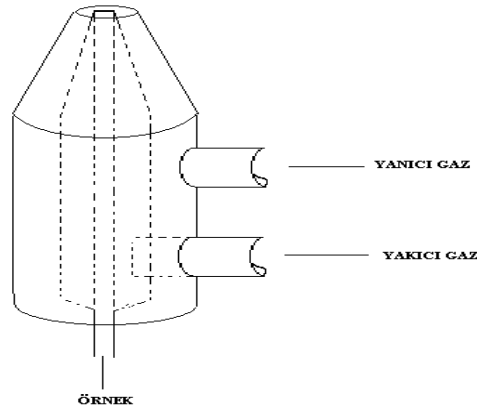


Şekil 1.7.AAS' de absorpsiyondan önce ve sonra spektral dağılım (a)Sürekli ışık kaynağının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (b) atomların absorpsiyonu sonucu bu ışık şiddetindeki azalma, (c) oyuk katot lambasının monokramatör aralığındaki spektral dağılımı, (d) atomların absorpsiyonu nedeniyle oyuk katot lambasının şiddetindeki azalma

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olarak adlandırılırlar.

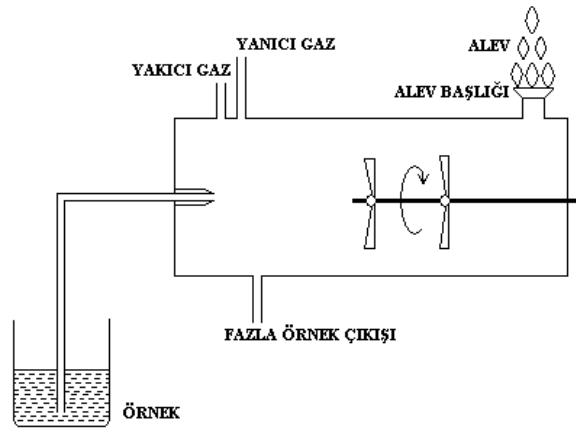
Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi alev havalı(pnömatik) bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti alev püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka, CO_2 , CO , C , H_2O , O_2 , H_2 , OH , NO , N_2 gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. Ön-karıştırmasız tür yakıcılarda, örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karşılaşırlar (Şekil 1.8).



Şekil 1.8.Ön karıştırmasız yakıcı

Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise, örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır (Şekil 1.20).



Şekil 1.9.Ön-karıştırmalı yakıcı

Çizelge 1.3'de, en çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen-hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksitler oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise, çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksik alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0.3-1.0 ml çözelti kullanılır.

Çizelge 1. 3.ASS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri

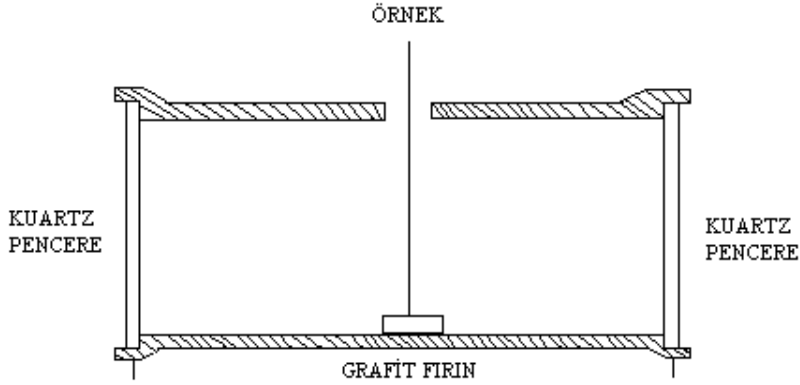
Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Diazotoksik(N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi, elektro termal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlarıdır. Elektro termal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat alev oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar, çok küçük örnek hacimleri (5–50 uL) gerektirirler; bunların kullanımı ile alevde püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlık alev oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektro termal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Bundan başka, elektro termal atomlaştırıcılarda bir küçük kaşıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.

Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 10 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen bu nedenle L'vov grafit fırını adı verilen bu düzeneğe, örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzeneğe, argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde en çok kullanılan elektro termal atomlaştırıcı türü, bulucusunun adından dolayı Massmann grafit fırını olarak adlandırılır. Bu atomlaştırıcı, uçlarına uygulanan düşük gerilimde (10V) yüksek akımla

(500A) ısıtılır ve bu tür ısıtma, atomlaştırıcının istenilen sıcaklığa ve çalışılan elementin atomlaşması için gerekli sıcaklığın ayarlanabilmesini sağlar. Massmann tipi grafit fırınlarda da sistemin içinden ve dışından sürekli azot veya argon gazı geçirilerek oksijenin etkisi engellenir. Şekil 1.21’de gösterilen elektro termal atomlaştırıcılara örnek çözeltisi, küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır.

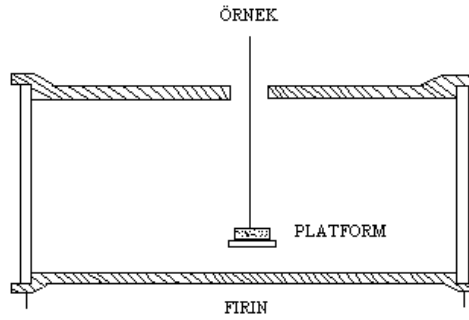


Şekil 1.10. Elektro termal atomlaştırıcı

Bu ısıtma programında, kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta, çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın, 30 s süreyle çözücünün kaynama noktasının bira üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık genellikle 110 °C seçilir. Külleme basamağı denilen ikinci basamakta ise, çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu basamak çok kritiktir çünkü sıcaklığın fazla artırılması, ilgilenilen elementin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşmasına yol açar. Örnek çözeltisinin özelliklerine göre bu sıcaklık, 350–1200 °C arasında seçilir ve fırın 45 s süreyle bu sıcaklıkta tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Sinyaller genellikle bir yazıcı kullanılarak alınır ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür. Son basamak olan temizleme basamağında sıcaklık, maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm artıkların uzaklaşması sağlanır.

Işık yolundaki atom derişimini arttırmak için atomlaşma basamağında fırının ısıtma hızı olabildiğince yüksek olmalıdır. İleride ayrıntılı olarak görüleceği gibi, özellikle grafit fırın atomlaştırıcılarda zemin absorpsiyonu ve örnek çözeltisinin

bulunduğu ortamın(matriks) etkisinden gelen engellemeler atomik absorpsiyon spektroskopisinde çok karşılaşılan sorunlardır. Bunun en önemli nedeni, atomlaşmanın başladığı anda fırın sıcaklığının sabit bir değere ulaşmamış olması ve fırının orta noktası ile uçları arasındaki sıcaklık farklarıdır. Bu sorunun önüne geçilebilmesi için, analiz elementinin sabit sıcaklıkta kullanılması ile sabit sıcaklıkta atomlaşma sağlanabilir. Modern atomik kaynakları kullanılmaktadır. Sabit sıcaklıkta atomlaşma için önerilen bir başka yöntem de platform tekniğidir. Şekil 1.22’de görüldüğü gibi bu teknikte, fırın içerisine yine grafitten yapılmış bir platform yerleştirilir ve örnek çözeltisi bu platformun üzerine enjekte edilir.



Şekil 1.11. Platform tekniği

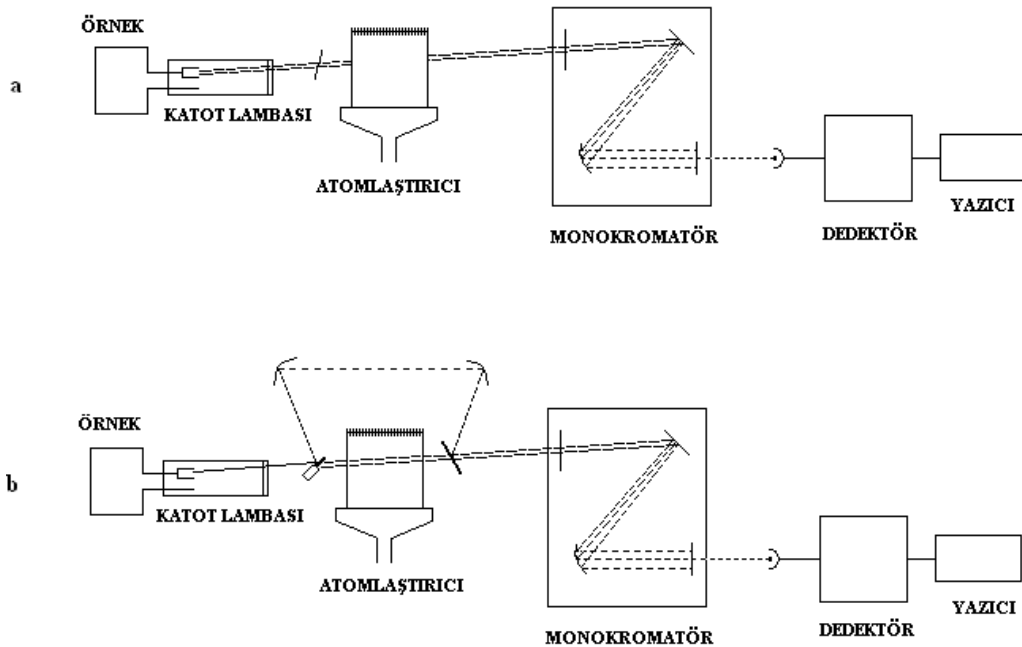
Platformun ısınması, grafit fırının duvarlarından yayılan ışımaya ile gerçekleştiğinden, platform sıcaklığı, grafit fırının duvar sıcaklığına oranla daha yavaş bir şekilde artar ve analiz elementinin atomlaşması fırının hemen hemen sabit kaldığı bir sıcaklığa kadar geciktirilmiş olur. Atomlaşmanın başladığı sıcaklıkta analiz elementinin atomlaşmasına etki eden ortam etkileri böylece ortadan kaldırılmış olur.

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü, doğrudan monokramatörün ayırım gücüne bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisinde, bu o kadar önemli değildir. Daha önce belirtildiği gibi, atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokramatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Çok basit bir monokramatör, emisyon spektrumu en karmaşık elementler için bile bu

ayırmayı sağlayabilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için, fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Ultraviyole ve görünür bölgenin tümünde yeterli duyarlığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak zordur. Bu nedenle ultraviyole bölge ile görünür bölgenin kısa dalgaboylarında CsSb, görünür bölgenin daha uzun dalgaboylarında ise Se katotlu tüpler kullanılır.,

Atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılan iki değişik tür spektrofotometre Şekil 1.12’de görülmektedir. Şekil 1.12(a)’da görülen alette, ışık kaynağından çıkan ışık kesikli olarak, atomlaştırıcıdan çıkan ışık ise kesiksiz olarak detektöre ulaşır. Kesikli ışık detektörde alternatif bir akım oluşturduğundan bu alete tek ışık yollu, alternatif akımlı spektrofotometre denir. Bu alette elektronik devreler yardımıyla sadece alternatif akım yükseltilir. Ve böylece atomlaştırıcıdan gelen ışık ihmal edilebilir bir değerde kalır. Şekil 1.12 (b)’de görülen alet ise, çift ışık yollu alternatif akım sistemidir. Burada kullanılan ışık bölücü, ışık kaynağından çıkan ışığı, sırayla, atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışık detektöre sırayla ulaşır ve detektör, ardı ardına gelen bu sinyallerin şiddetleri arasındaki farkı ölçer.



Şekil 1.12. Atomik absorpsiyon spektrofotometreleri: (a) Tek ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre, (b) Çift ışık yollu alternatif akımlı spektrofotometre

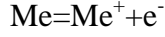
1.13.2. Engellemeler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engelleme ile karşılaşılır. Bu engellemeleri, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

1)Kimyasal engellemeler; Atomlaştırıcılardan oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur.Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması atom derişimin azalmasına, dolayısıyla absorban değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler, atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir, düşük sıcaklıktaki, alevlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Ayrıca bor, titan, tungsten, uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Örneğin hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal engellemeye neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasının önüne geçer. Örneğin, fosfat varlığında kalsiyumun analizi yapılırken, ortama lantan tuzu eklenir. Böylece, lantan iyonu fosfat ile tepkimeye girerek kalsiyum fosfatın oluşmasını engeller.

2)İyonlaşma engellemesi, atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalgaboylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle, IA ve IIA gruplarının elementleri, oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesiyle iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan-hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin

bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan bir diğer yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500–500 µg/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait;



Dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

3)Atomik adsorpsiyon spektroskopisi yönteminde spektral engellemeler, hücredeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalgaboyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalgaboyunda ışık adsorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar çünkü detektöre ulaşması gereken daha az ışığa ulaşır ve absorbans değeri büyür. Elementlerin dar adsorpsiyon hatları çok ender olarak birbiriyle çakışır. Spektral engellemelere yol açabilecek çakışmalar, Tb ve Mg için 285.52 nm, Cr ve Os için 290.0 nm, Ge ve Ca için 422.7 nm'deki hatlardır. Bunun önüne geçebilmenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin öteki element ile çakışmayan bir hattını kullanmaktır. Öte yandan, adsorpsiyon hücredeki türlerin yaydığı ışığa analiz için seçilen ile aynı dalga boyunda ise, be kez de negatif hatalar ortaya çıkar. Çünkü detektöre ulaşması gerekenden daha fazla ışığa ulaşır ve absorbans değeri küçülür. Bunun önüne geçmek için detektör, oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücüsünün frekansına ayarlanır ve böylece detektör bu frekans dışındaki ışıkları algılamaz.

4)Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin(moleküler ya da radikaller)ışığın absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu tür engellemeler,zemin engellemesiolarak adlandırılır.Zemin absorpsiyonu adı da verilen zemin engellemesi, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışımının tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti kullanılan dalgaboyunun dördüncü kuvveti ile ters

orantılıdır.

Absorbsiyon hücresinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir. Atomlaşma sıcaklığı küçük bir elementin alevli atomlaştırıcıda analizi sırasında alevde oluşan oksit, hidroksit, siyanür türü kararlı bileşikler, elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk katot lambasının yaydığı ışığı absorplar.

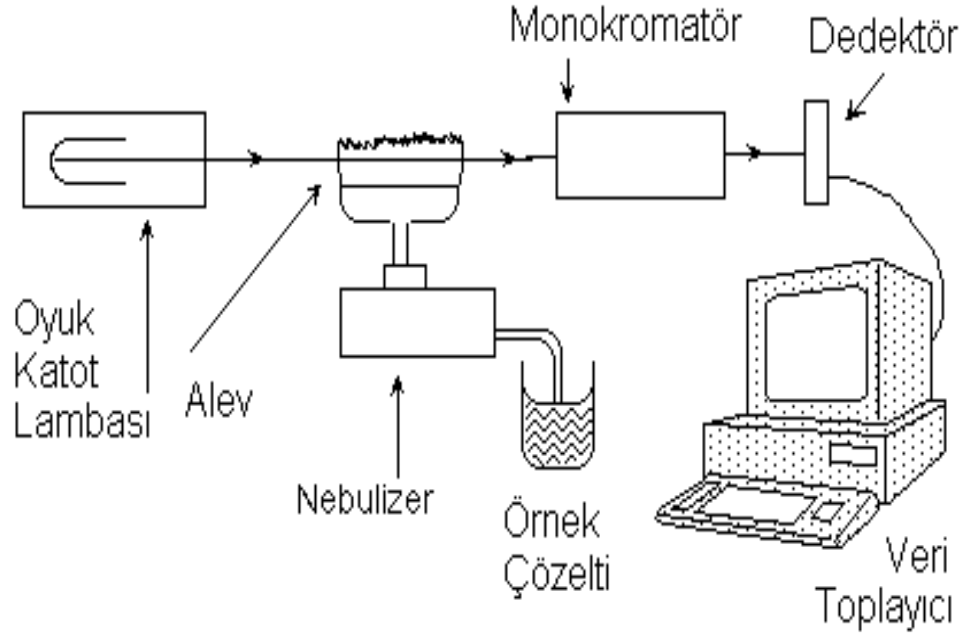
Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğundan grafit fırınlı atomlaştırıcılarla yapılan analizleri daha ciddi bir şekilde etkiler.

Bazı moleküllerin birkaç miligramının grafit fırında, dalgaboyuna bağlı olarak, 0.5-1.0 değerinde bir absorbans ölçümüne neden olduğu göz önüne alınırsa, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en önemli engellenmenin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olduğu daha iyi anlaşılır.

Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar, çift-hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Simth-Hieftje yöntemidir.

Çift-hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalgaboyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin atomlarının absorbans ile zemin engellemesine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise, analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyonu yapamayacağı fakat birinci dalgaboyuna çok yakın bir dalgaboyunda yapılır. Bu dalgaboyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasından elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalgaboyunda ölçülen absorbans, sadece zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbansdır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir. Bu yöntem iki ayrı ölçümün ardı ardına yapılmasını gerektirdiği için çok zaman alıcı bir yöntemdir. Fakat son yıllarda geliştirilen çift ışık yollu atomik absorpsiyon spektrofotometreleri ile bu sorun ortadan kaldırılabilir. Birinci ışık yolunun önüne konulan bir monokromatör analiz elementinin absorpsiyon hattına ayrılırken, ikinci ışık yoluna konulan ikinci bir monokromatör zemin etkilerinin düzeltilmesi için seçilen dalgaboyuna ayarlanır. Burada iki monokromatörün çıkış aralık genişliklerinin aynı

olmasına özen gösterilmelidir. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanımı yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi bir ışık kaynağı yerleştirilir(Yıldız ve ark. 1997; Alacabey, 2014).



Şekil 1.13.Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü (Kılıç, 2009)

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Birçok ülkede endüstriyel atık sularının oluşturduğu çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Çevre kirliliğine neden olan ve insan sağlığını tehdit eden inorganik ve organik atıkların giderilmesinde adsorpsiyon; kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon gibi etkin yöntemlerden biridir. Son yıllarda araştırmacılar atık suların adsorpsiyonuna dayalı arıtma proseslerinde ekonomik ve sağlığa zararsız olan adsorban kullanımı ile ilgili araştırmalar yapmaktadırlar. Ağır metaller, organik pigmentler, radyoaktif elementler gibi bazı kimyasalların adsorpsiyonunda killer adsorban olarak çalışılan materyallerdendir.

İnorganik kirlilikler, özellikle ağır metal iyonları su kirliliğinin büyük bir bölümünü oluştururlar. Pek çoğu toksik ve kanserojenözelliğe olup suya karıştıkları zaman insan sağlığını ve su kaynaklarındaki doğal yaşamı ciddi şekilde tehdit ederler. Sanayinin birçok dalında ham materyallerin işlenmesinde ağır metaller kullanılır (Alacabey, 2014).

İlhan ve Özdağ (1997), yaptıkları çalışmalarda -0,038 mm tane boyutunun altına öğütülen asidik karakterli Nevşehir pomzasının elektrokinetik davranışının, ortam pH'nın 5,5 olduğu durumda, -75 mV olarak ölçülmüştür. Pomzanın ortam pH'sına bağlı olmaksızın yüzey negatif yüklü olduğu tespit edilmiştir (Aksay, 2005).

Veli ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada cam endüstrisi atıksuyunun adsorpsiyon yöntemi ile arıtılabilirliğini incelemişler. Karakterizasyonu belirlenen atıksuya 16 farklı adsorbent (16, 40, 50, 80, 100, 200, >200 mesh boyutlu zeolitler (Aqua-Multalite), zeolit 13X, zeolit 4A, aktif karbon, reçine Dowexs HCR S/S, reçine Dowexs Marathon-C, mikrokristalin selüloz, Çankırı bentoniti, pomza taşı, klinoptilolit) uygulanarak adsorpsiyon kapasitelerini belirlenmeye çalışmışlar. Adsorpsiyon yönteminin verimliliği KOİ parametresi üzerinden değerlendirilmiş ve çalışmaya adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan aktif karbonla devam etmişler. Aktif karbon miktarı ve sürenin KOİ giderim verimine etkisini ve optimum koşulları belirlenmişler. Çalışmada atıksu için optimum koşulların; 3 gr aktif karbon ve 210 dak olarak seçim yapmışlar.

Kaya ve Bardakçı (2010), yaptıkları çalışmada doğa ve çevre kirliliğine engel olmak amacıyla Isparta pomzasına Cr geçiş elementi ile katkılandırmışlar ve daha sonra

anisidin türevleri adsorbe etmişlerdir. Pomzanın Cr ile modifikasyonun adsorpsiyonu etkilediği ve anisidin adsorpsiyonunu kolaylaştırdığını görülmüşler. Adsorpsiyon sonrası pomzalara ait FTIR spektrumlarının parmak izi bölgesinde anisidinlere ait karakteristik titreşim bantlarının varlığını gözlemlemişler ve tutunmalar olduğu sonucuna varmışlardır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki SEM analizi sonuçlarını incelenmişler, yüzey özelliklerindeki değişimlere bağlı olarak pomza tarafından anisidinlerin adsorbe edildiğini gözlemlemişler. SEM, FTIR ve ICP-OES analiz sonuçları birbirlerini destekler nitelikte bulmuşlar ve bununda amaçları doğrultusundaki adsorpsiyon işleminin gerçekleştirdiklerini kanıtlamışlardır. Yaptıkları deneysel çalışma sonuçlarının çevre kirliliği kontrolünde bir veri tabanı oluşturulmasına katkı sağlamışlar.

Demir anot-demir katot ve alüminyumanot-alüminyum katot elektrot çiftleri kullanılarak elektrokoagülasyon ile içme suyundan arsenik giderimini incelemiştir. Arsenik giderim verimi üzerine akım yoğunluğu, pH ve elektroliz süresi gibi parametrelerin etkisini araştırmış ve enerji tüketimlerini hesaplamıştır. Adsorpsiyon yöntemi, arsenik giderimi için en çok tercih edilen arıtım yöntemlerinden biridir. Yaptığı çalışmada limonit, demir oksitle kaplanmış pomza ve demir oksitle kaplanmış sepiyolit kullanarak adsorpsiyon ile içme suyundan arseniğin giderimini incelemiştir. Sonuçta; kimyasal koagülasyon, elektrokoagülasyon ve adsorpsiyon yöntemlerinin içme suyundan arsenik giderimi için uygulanabilir yöntemler olduğunu görmüştür (Dönmez ve ark., 2012).

Bardakçı (2005)'nin Trietanolaminin (TEA) pomza üzerinde adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir. Yalnızca saf pomza değil, aynı zamanda metal (Fe, Cr, Cd) katkılanmış pomzada TEA adsorpsiyonun sonunda, metal katkısının adsorpsiyona etkisini FTIR spektroskopisi ile incelemiştir. Deneysel Sonuçları, AAS, SEM ve EDX grafikleri ile desteklemiştir. Metal katkılanmış örneklere ait spektrumlarda 4000-3000 cm^{-1} aralığında görülen zayıf bandlar, TEA'nın titreşim kiplerine atfetmiştir. Pomza üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri farklılık göstermesine karşın, TEA'nın karakteristik dalga sayıları, spektrumda parmak izi bölgesinde mevcut olduğunu gözlemlemiştir.

Tözüm (2009)'ün, yaptığı çalışmasının amacı, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı içeren (KOİ) (64640 mg/L) zeytin endüstrisi atıksularından, ham pomza ve

hexadecyltrimethyl ammonium bromide ile modifiye edilmiş(HDTMA) pomza kullanarak KOİ giderimini araştırmıştır. Deneysel alışmalar ham pomzanın, HDTMA pomzadan daha yüksek bir adsorbent kapasitesine sahip olduğunu gözlemlemiştir. Kesikli kinetik çalışmalar adsorbent dozu, temas süresi, pH gibi değişen deneysel şartlar altında yürütmüştür. Organik madde adsorpsiyonu (KOİ), temas süresinin artmasıyla artmış, kullanılan adsorbent miktarının artmasıyla azalmış olduğunu belirlemiştir. Ham pomzanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine 5 saatte ulaştığını görmüştür. Sıcaklık değerinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin arttığını, Lineer ve non-lineer regrasyon analizlerin deneysel verilerinin en uygun kinetik modelleri belirlemek için kullanmıştır ve elde edilen sonuçları mukayese etmiştir. Non-lineer regrasyon metodunun kinetik parametrelerin hızını belirlemek için daha uygun bir metot olduğunu bulmuştur. Kolon çalışmasında ise, ham pomzanın adsorpsiyon kapasitesine, tane boyutu, yatak kalınlığı ve akış hızı gibi farklı adsorpsiyon parametrelerinin etkisini araştırmıştır. KOİ giderim veriminin, yatak kalınlığının artmasıyla arttığı fakat akış hızı ve tane boyutunun artmasıyla azaldığını bulmuştur. Kk tane boyutlu pomza, büyük tane boyutlu pomzadan daha iyi bir giderim verimi sağlamıştır. Kk ve büyük partikül boyutu için, 15 dakikalık temas süresi sırasındaki KOİ giderimi sırasıyla %80 ve %70 olarak bulmuştur.

Mindess ve Young (1981), yapmış oldukları çalışmada, M.Ö. 70-25 yılları arasındayaşamış olan Mimar Vitruvius “On Architecture” (Mimarlık zerine) adlı kitabından puzolanve kireç karışımlarının hidroluk özelliğinden şöyle bahsetmişlerdir; ‘Doğal sebeplerden dolayışaşırtıcı sonuçlar yaratan bir toz vardır. Bu toz Baeia yakınlarında ve Vezüv Dağıyakınlarındaki şehirlerde bulunmaktadır. Kireç ve kumla karıştırıldığında, yapılarındayanımını artırmakla kalmayıp, aynı zamanda deniz içinde bunlarla yapılan sütunlar sualtında sertleşmektedir (Yaşarer, 2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3. 1. Materyal

3. 1. 1. Kullanılan araç ve gereçler

- a) Termo Scientific marka ICE 300 Series AA model atomik adsorpsiyon spektrofotometresi
- b) Malzeme olarak; erlen, beher, pipet, mezür, balon joje, huni, mağnet, mağnetik karıştırıcı, piset, süzgeç kağıdı (mavi bantlı), su trompu, spatül
- c) Termostatlı karıştırıcı(624 Environmental incubator shaker)
- d) Elektronik terazi
- e) Santrifüj
- f) Elek (230 mesh)
- g) Etüv
- h) pH metre

3. 1. 2. Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılanan çözeltilerinpH 5'te olabilmesi için HCl kullanıldı. Deney için, ağır metallerin (Cu, Co) farklı konsantrasyonlarda (75 ppm, 100 ppm, 125 ppm) çözeltileri hazırlandı.

3. 1. 3. Adsorbanlar

Deney aşamasında adsorban olarak Van Pomzası kullanıldı.

3. 2. Yöntem

Bu çalışmada, kimyasal analiz sonuçları verilen Van Pomzası kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, Van Pomzası ile yapılmıştır.

Pomzanın;

a) Yıkama işlemi; değirmende öğütülen 230 mesh'lik elekten geçirilen Van Pomzası, etüvde 5,5 saat kurutuldu. 100 gram Van Pomzası 1,7 litre saf su ile karıştırıcıda 12 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra 12 saat bekletildi. Sulu faz ile katı faz birbirinden ayrıldığı gözlemlendi. Katı faz süzülerek ayrıldı. Katı fazı kuruması için 168 saat oda sıcaklığında bekletilmek suretiyle kuruması sağlandı. Kuruyan Van Pomzası 230 mesh'lik tekrar elekten geçirildi. Saklama kaplarına konularak, deneyde kullanılmak üzere desikatöre konuldu.

Van Pomzası değirmende öğütüldü. Daha sonra 230 mesh'lik elekten geçirilerek tanecik boyutu küçültüldü. Adsorpsiyon denge çalışmalarında pomza 1 gramı 300 ml ağır metal çözeltileri ile muamele edildi. 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm konsantrasyonlarında pH 5'te hazırlanan ağır metal (Cu, Co) çözeltileri 25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklıklarda Van Pomzasıyla farklı zaman (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 150, 180, 240 dakika) periyotlarında çalkalandı.

Van Pomzası örneğinin içinde Cu(II), Co(II) adsorpsiyonu pH'ı 5'te sabit tutularak derişim, sıcaklık ve zamana bağlı olarak incelendi. Tüm adsorpsiyon ölçümleri Termo Scientific marka ICE 300 Series AA model spektrometre ile yapıldı.

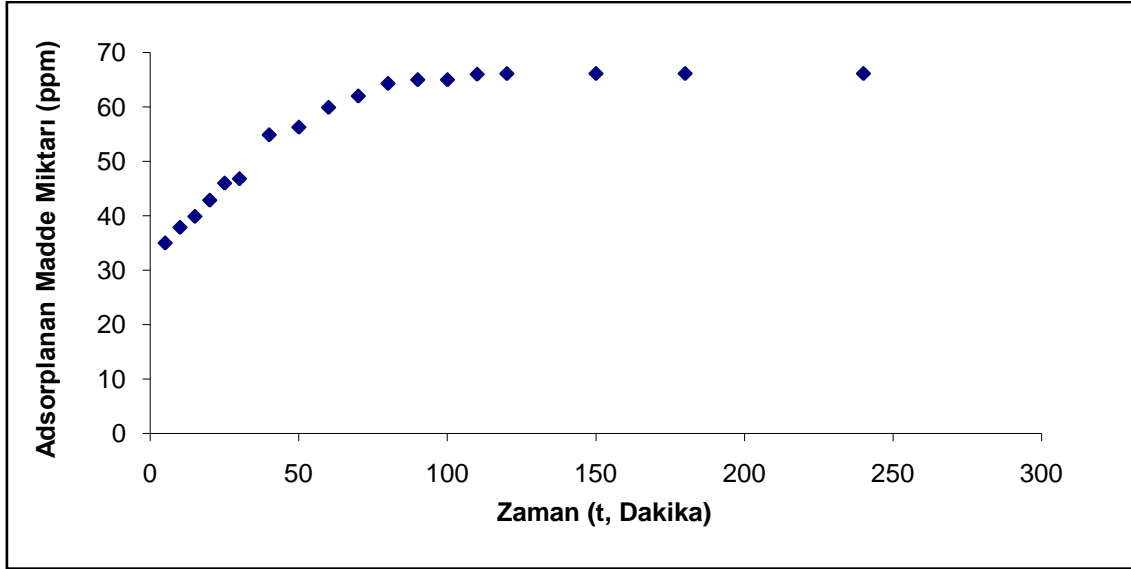
4.BULGULAR

Adsorbant Olarak Kullanılan Pomzanın Kimyasal Bileşenleri

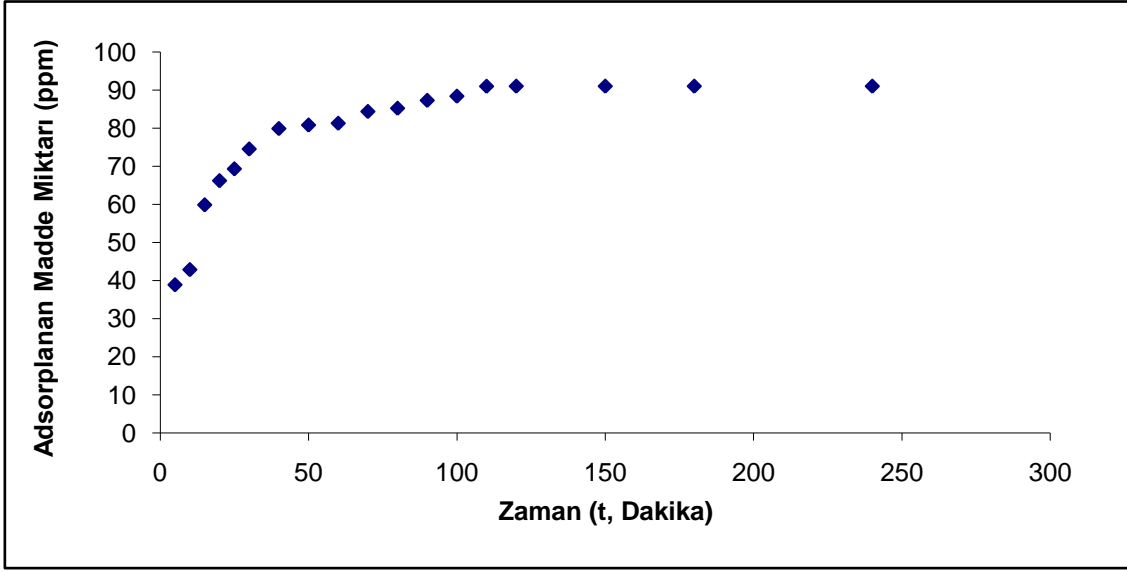
Van Pomzası	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	YanmaKaybı
	69.00	14.65	2.51	1.11	0.55	3.520	2.48	0.40	4.76

4.1. Van Pomzası Üzerinde Cu(II) ve Co(II) Çözeltilerinin Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi

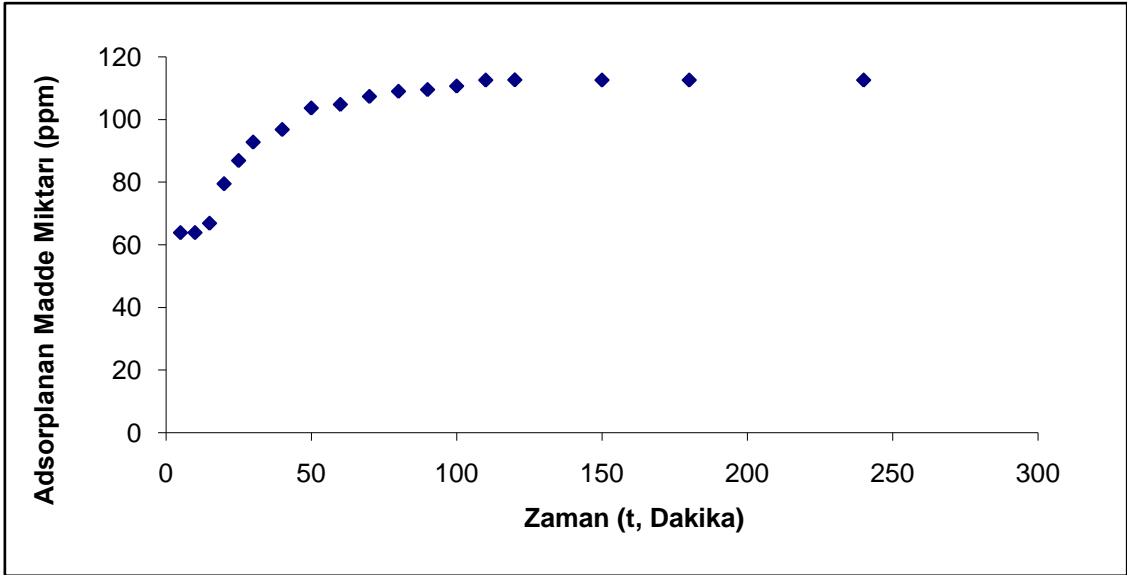
Van Pomzası adsorpsiyon kapasitesine derişimin etkisini belirlemek amacıyla çözelti 75.0-125.0 ppm aralığında farklı çözeltiler kullanılarak değiştirilmiştir. Van Pomzasının Cu(II) ve Co(II) adsorpsiyonunun derişim ile değişimi Şekil 4.1' de verilmiştir. Bu durum, Van Pomzasının üzerine Cu(II) ve Co(II) çözeltilerinin adsorpsiyonu içinde en yüksek adsorpsiyon sağlayan ağır metal iyonu sırasıyla Cu(II) > Co(II) olduğu görülmektedir.



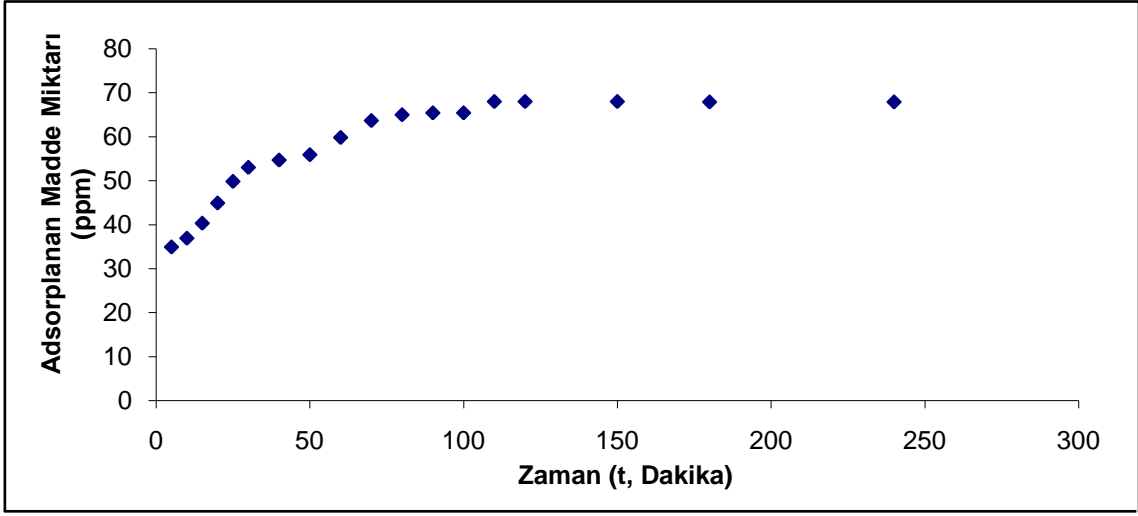
Şekil 4.1. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C_0 : 75ppm, T: 298K]



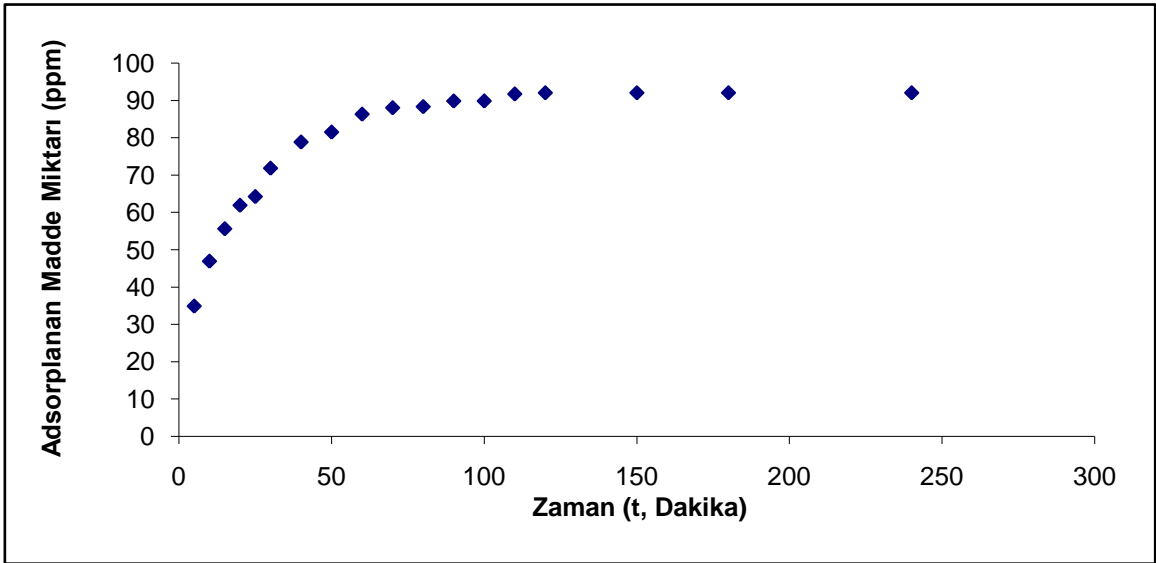
Şekil 4.2. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C_0 : 100 ppm, T: 298K]



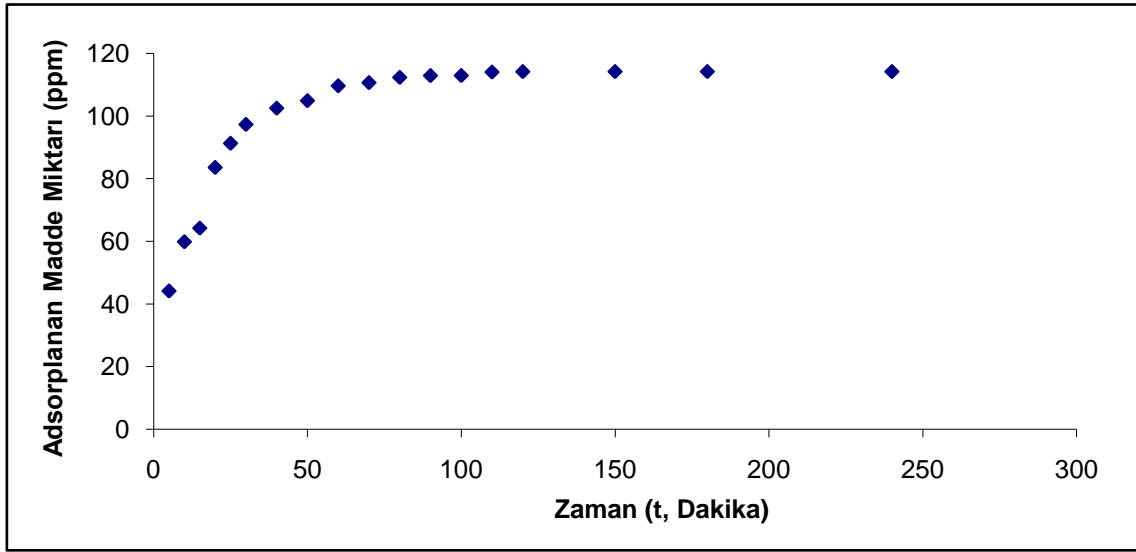
Şekil 4.3. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi [C_0 : 125 ppm, T: 298K]



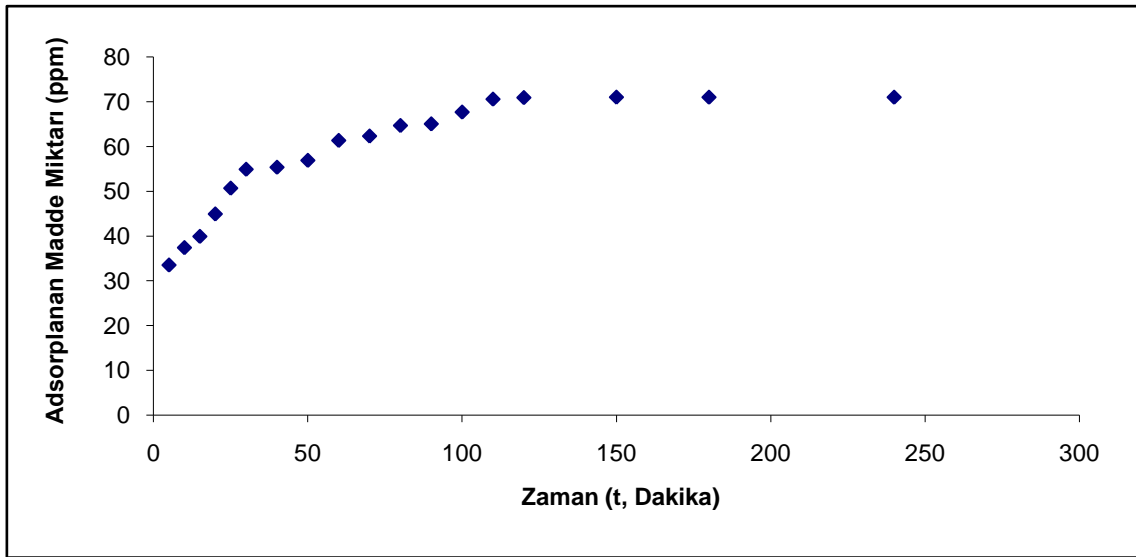
Şekil 4.4. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II),pH:5,C1: 75ppm, T1: 308K]



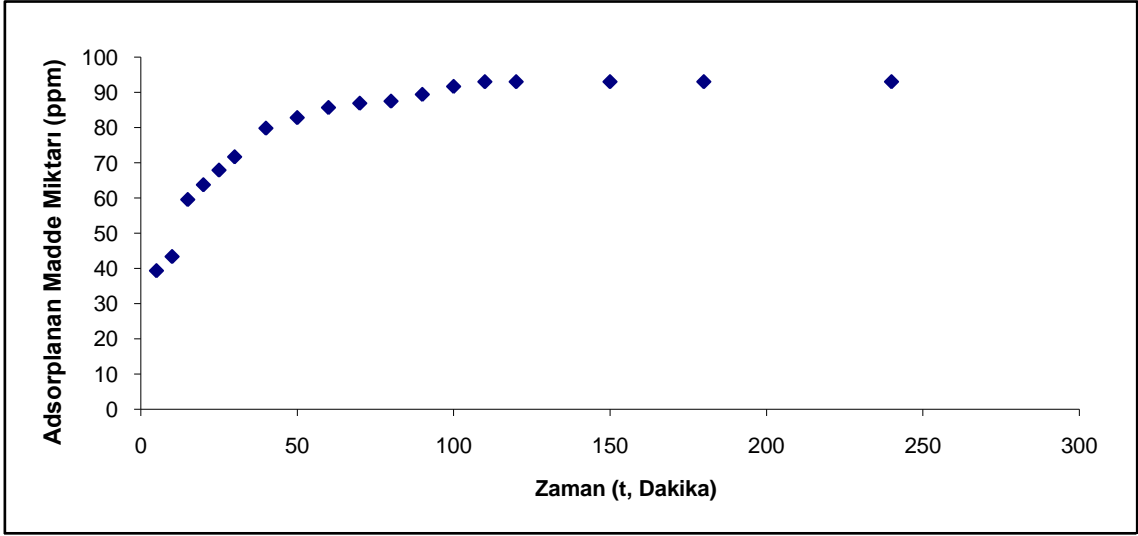
Şekil 4.5. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II),pH:5,C1: 100ppm, T1: 308K]



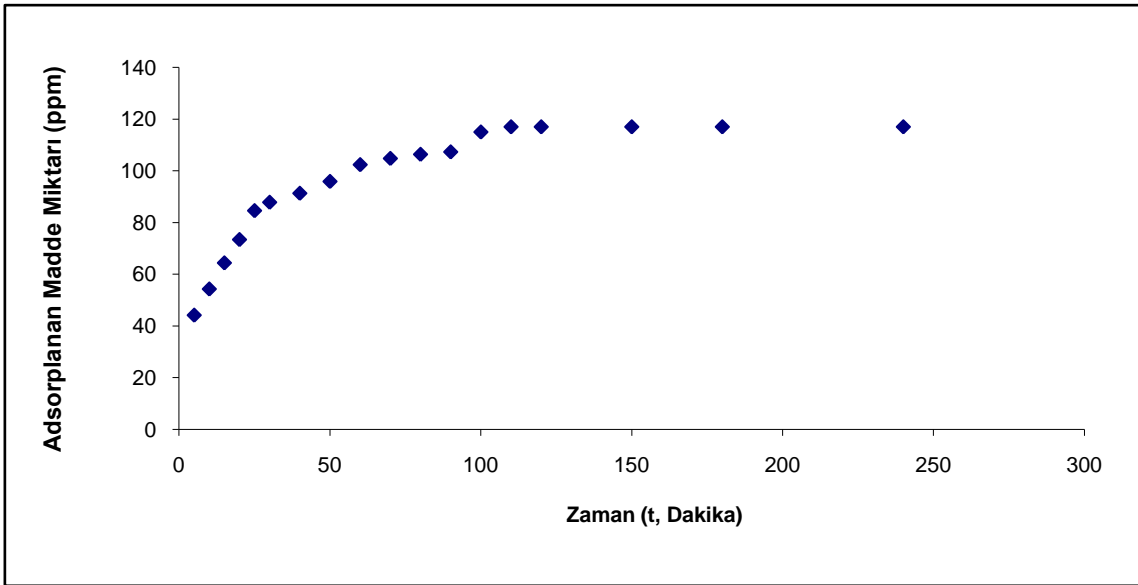
Şekil 4.6. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II),pH:5,C1: 125ppm, T1: 308K]



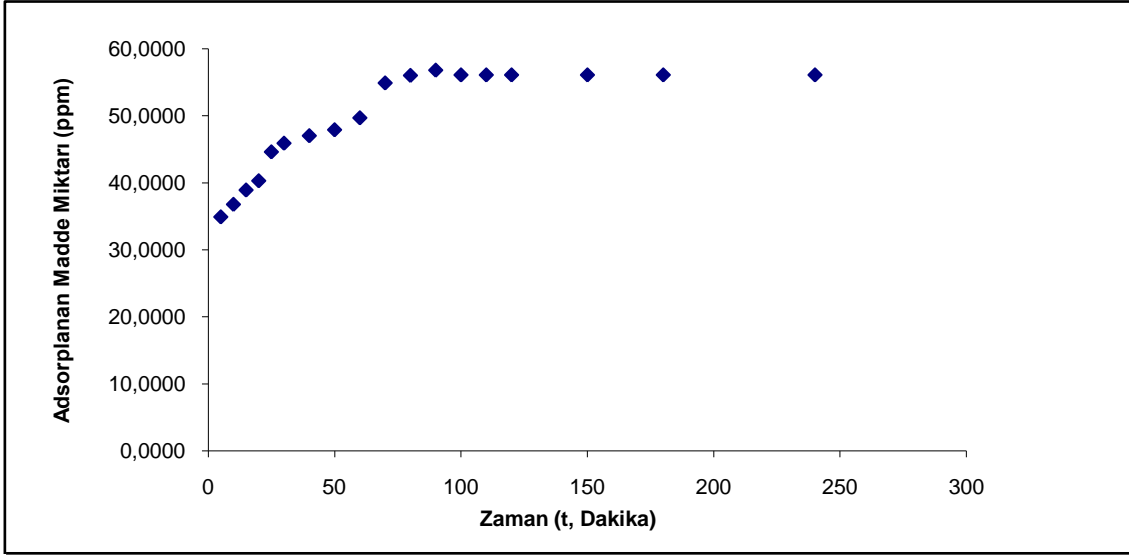
Şekil 4.7. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II),pH:5,C1: 75ppm, T1: 318K]



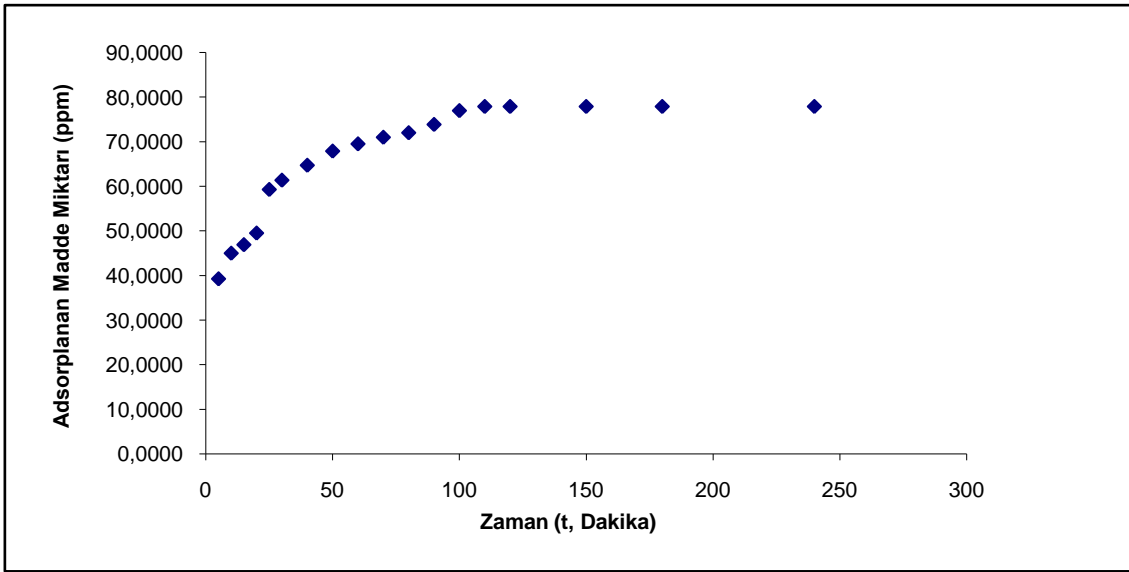
Şekil 4.8. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II),pH:5,C1: 100ppm, T1: 318K]



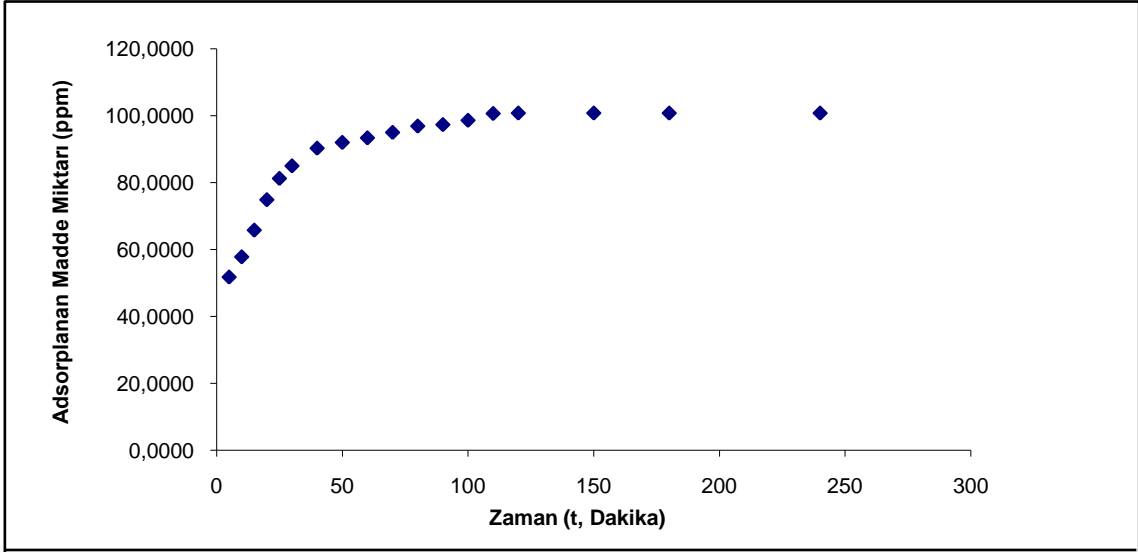
Şekil 4.9. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Cu(II),pH:5,C1: 125ppm, T1: 318K]



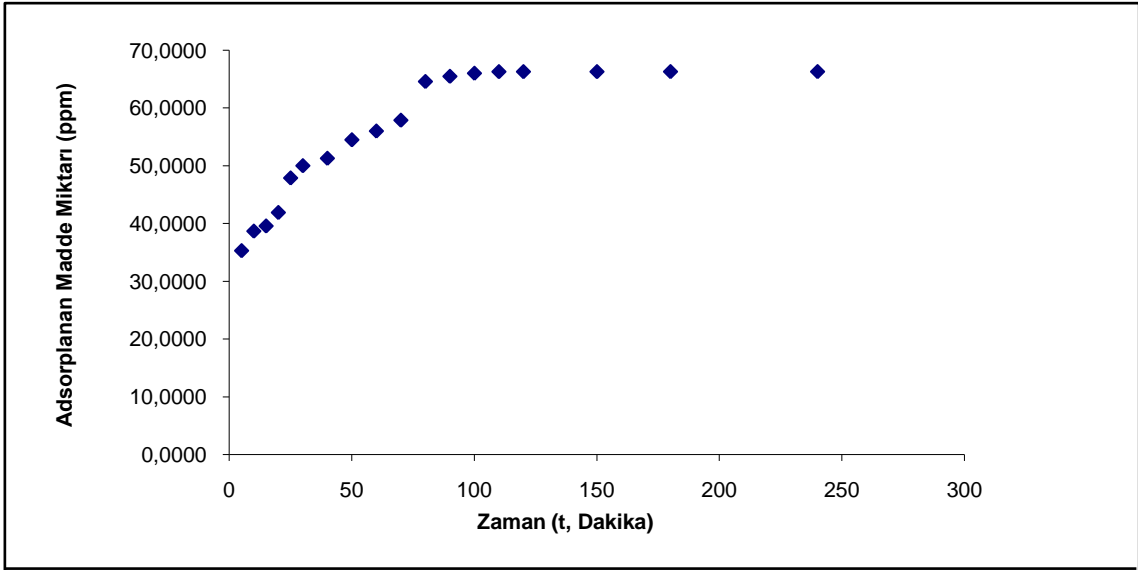
Şekil 4.10. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II),pH:5,C1: 75ppm, T1: 298K]



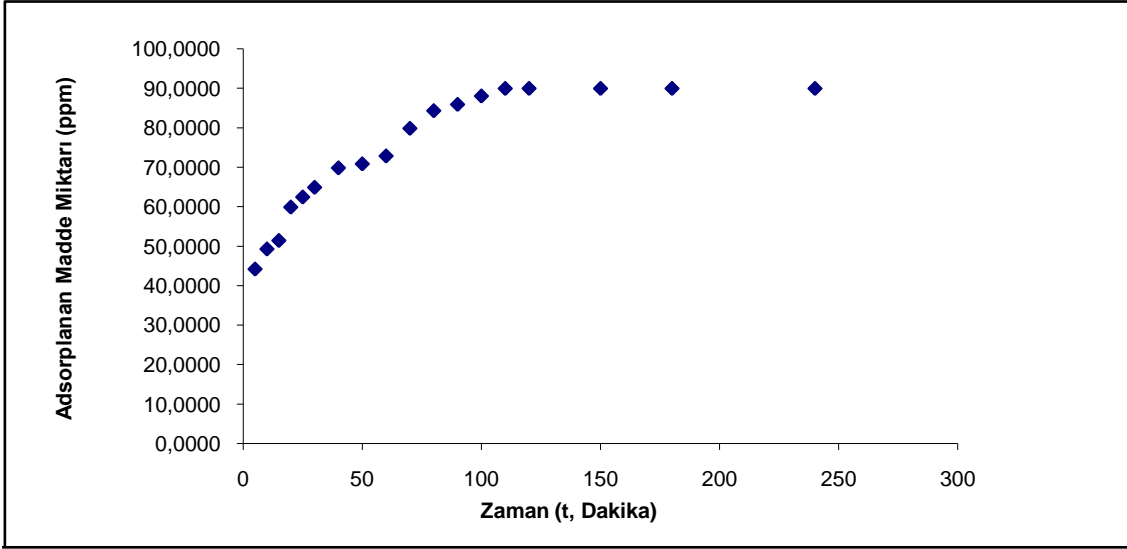
Şekil 4.11. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II),pH:5,C1: 100ppm, T1: 298K]



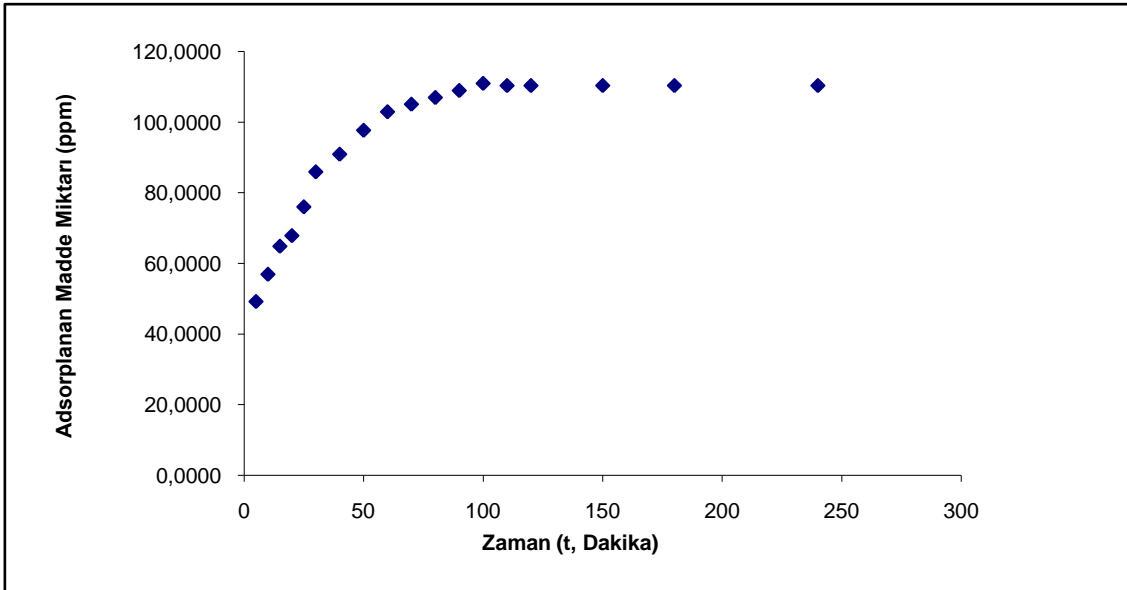
Şekil 4.12. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II),pH:5,C1: 125ppm, T1: 298K]



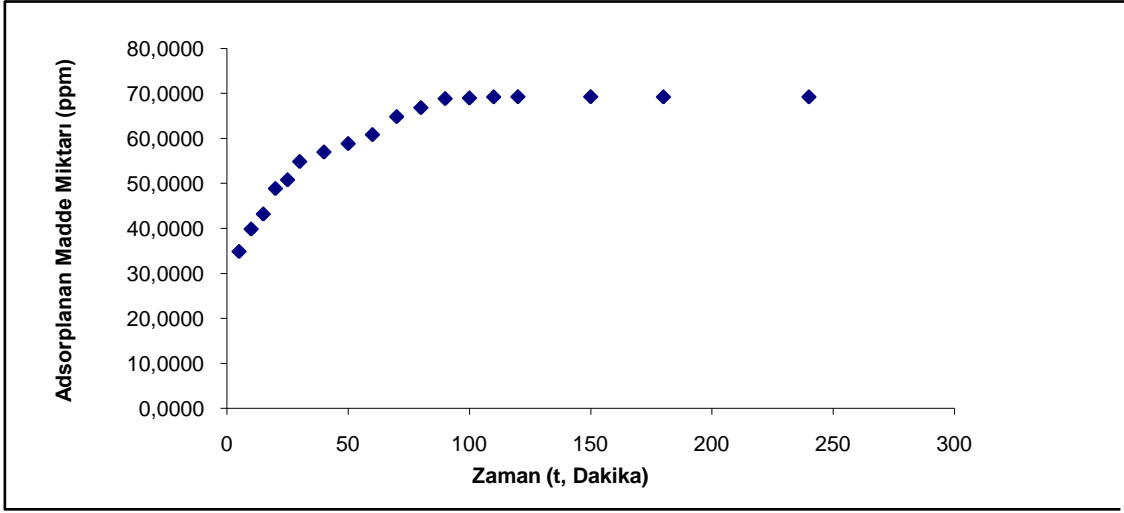
Şekil 4.13. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II),pH:5,C1: 75ppm, T1: 308K]



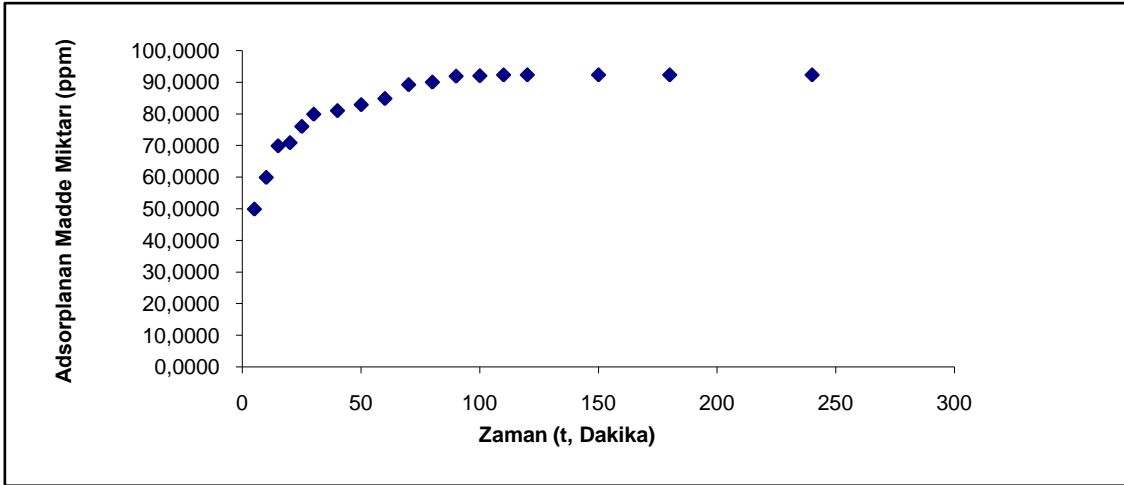
Şekil 4.14. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II),pH:5,C1: 100ppm, T1: 308K]



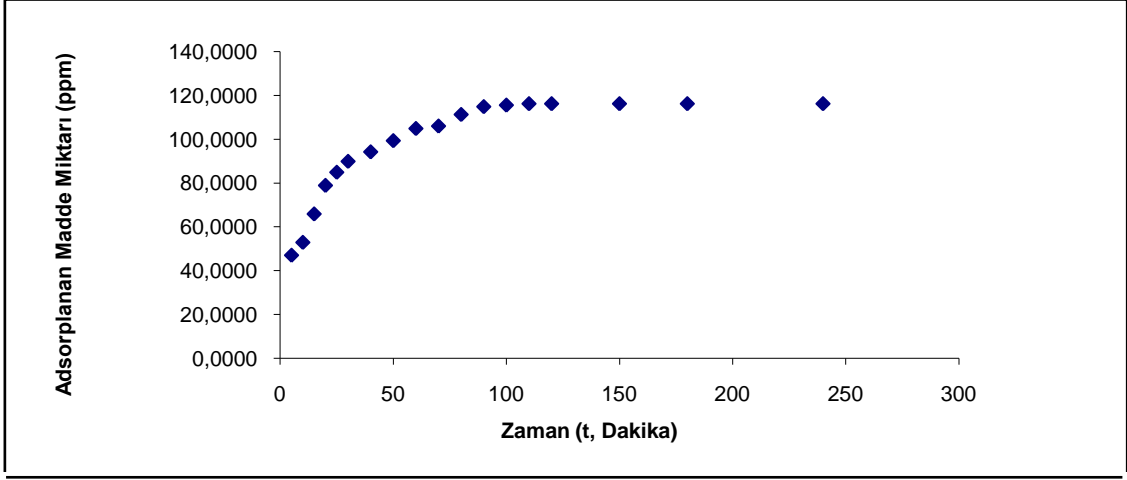
Şekil 4.15. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II),pH:5,C1: 125ppm, T1: 308K]



Şekil 4.16. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II),pH:5,C1: 75ppm, T1: 318K]



Şekil 4.17. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II),pH:5,C1: 100ppm, T1: 318K]



Şekil 4.18. Co(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonuna zamanla değişimi [Co(II),pH:5,C1: 125ppm, T1: 318K]

4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Ağır metal katyonlarının sıvı fazdan katı faza geçişi sırasında tersinir bir tepkime söz konusudur(Bereket ve ark., 1997). Böyle bir katı-sıvı sistemde adsorplama olayı, adsorplanan madde ile çözelti arasında dinamik denge oluşuncaya kadar devam eder. Denge halinde madde sıvı ve katı fazlarda belli bir dağılım gösterir. Katı ve sıvı fazlardaki madde oranı adsorpsiyon olayındaki denge durumunun ölçüsüdür.

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta çözültide kalan denge adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim miktarının adsorpladığı adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bir adsorpsiyon prosesinde kullanılması gereken adsorban ve adsorplanan miktarlarının önceden belirlenmesinde ve prosesin kapasite ve fizibilitesinin belirlenmesinde deneysel izotermi son derece önemlidir. Ayrıca, bu tür izotermi kuramsal modellemenin yapılabilmesi ve adsorpsiyon ısısı gibi termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için de önem taşımaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyon izotermi tanımlayan çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir(Atalay, 2007). Ancak Voice ve Weber (1983)'in belirttiği gibi, bu modeller bir deneysel veriye tam olarak uyabilirken bir diğerinde başarısız olabilmektedir. Genel olarak uygulanabilecek bir model henüz geliştirilememiştir.

Bu çalışmada; orijinal ve Asit ile Aktive edilmiş Sediment kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki kobalt, krom ve kadmiyum ağır metalleri T_1 : 298 K, T_2 : 303 K, T_3 : 313 K deki sıcaklıklarda çözeltilerden adsorpsiyonu ayrı ayrı incelenmiştir. 1 gram sediment numuneleri ve 250 mililitre çözelti her bir deneme (orijinal sediment, Asit ile aktive edilmiş Sediment, sıcaklık ve pH) için kullanılmıştır.

Denge çalışmalarının yapılması, adsorbentin kapasitesini belirlemede ve özellikle adsorbentin yüzey özelliklerinin açıklanmasında önem taşıyan adsorpsiyon izotermeleri sabitlerinin tayini için gereklidir.

Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilip, eşitlik (4.1)ve(4.2)'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich sabitleri belirlenmiştir ve hangi modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı araştırılmıştır.

Langmuir bağıntısının lineerformu;

$$C_{eq}/q_e = 1/(q_m \cdot b) + C_{eq}/q_m \quad (4.1)$$

Freundlich bağıntısının lineerformu;

$$\log q_e = \log k_f + n \log C_e \quad (4.2)$$

C_e : Çözeltinin denge derişimi (mg/L)

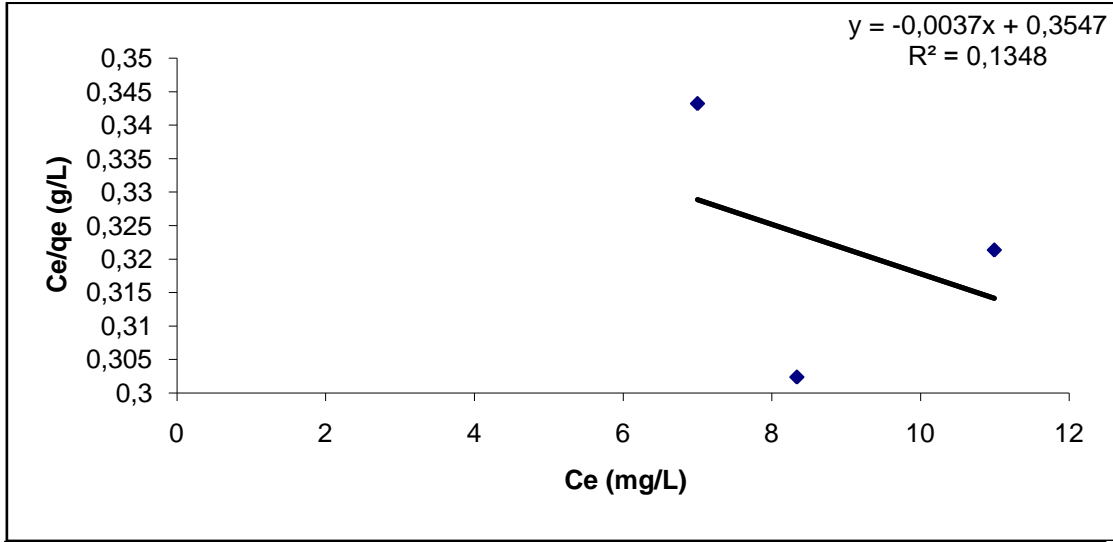
q_e : Denge de adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarı (mg/g)

q_m : Langmuir sabiti; dengede adsorbent yüzeyinde tutunan maksimum madde miktarı (mg/g)

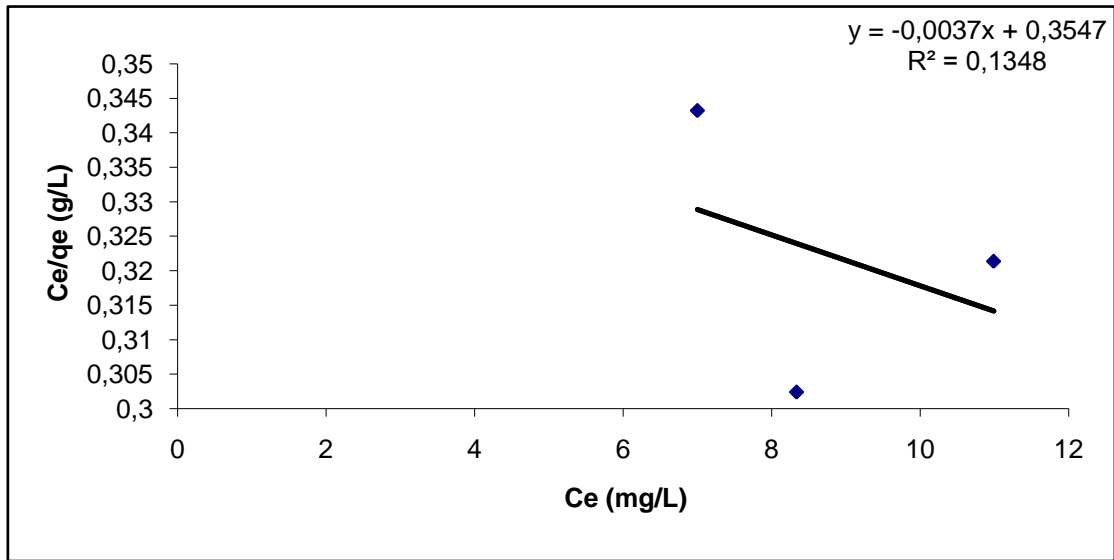
b : Langmuir sabiti; adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)

n : Freundlich sabiti

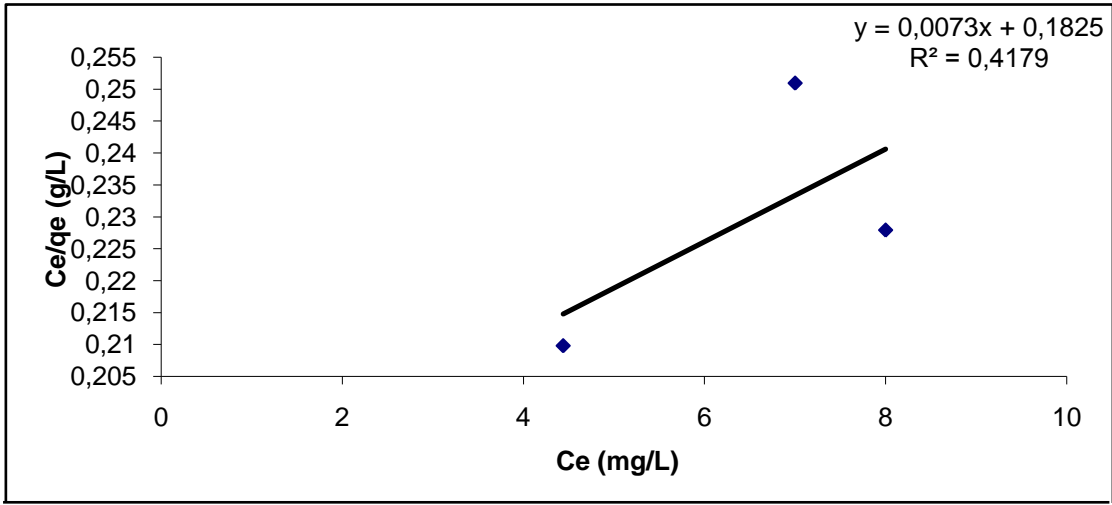
K_F : Freundlich sabiti (mg/g)



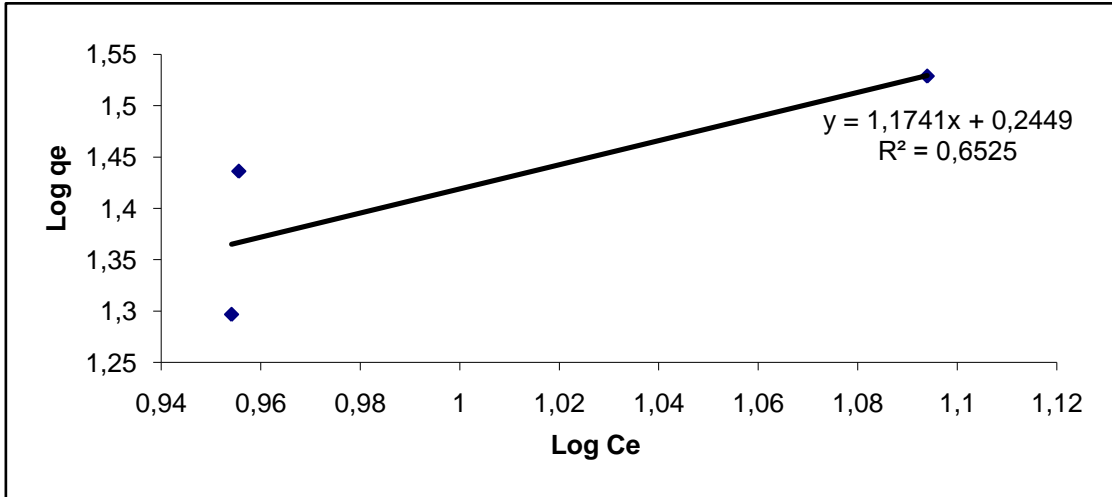
Şekil 4.19. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermini (298 K).



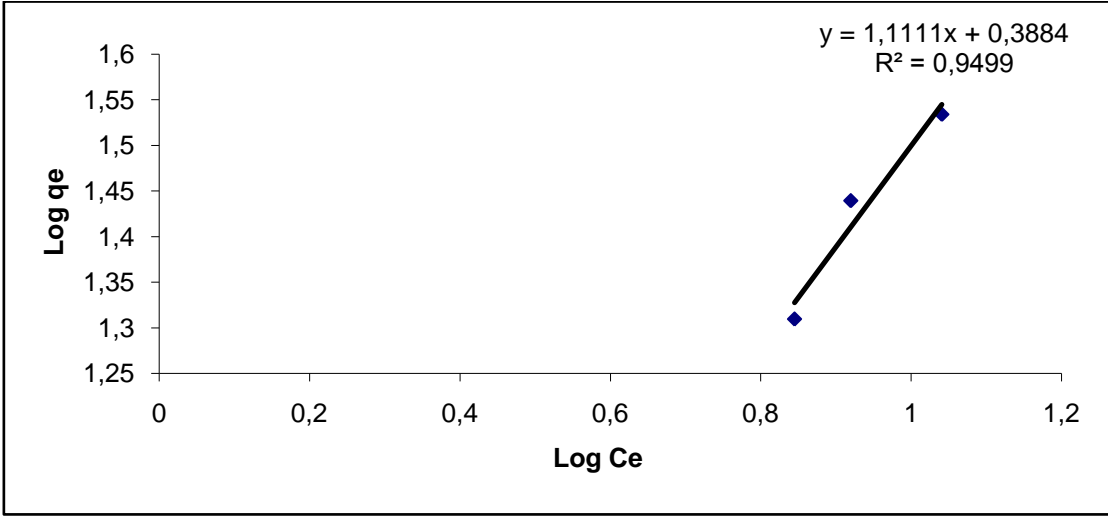
Şekil 4.20. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermini (308 K).



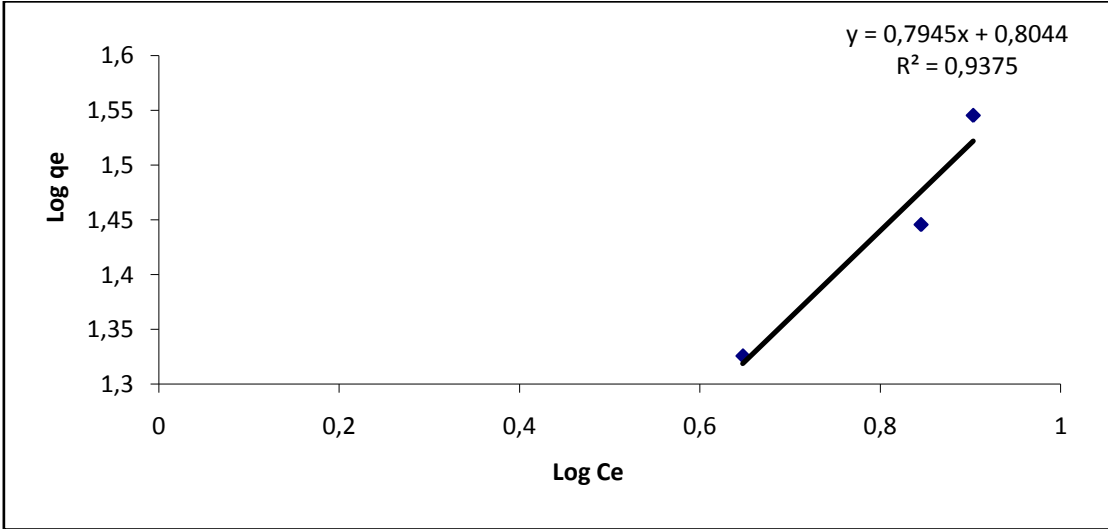
Şekil 4.21. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi (318 K).



Şekil 4.22. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (298 K).



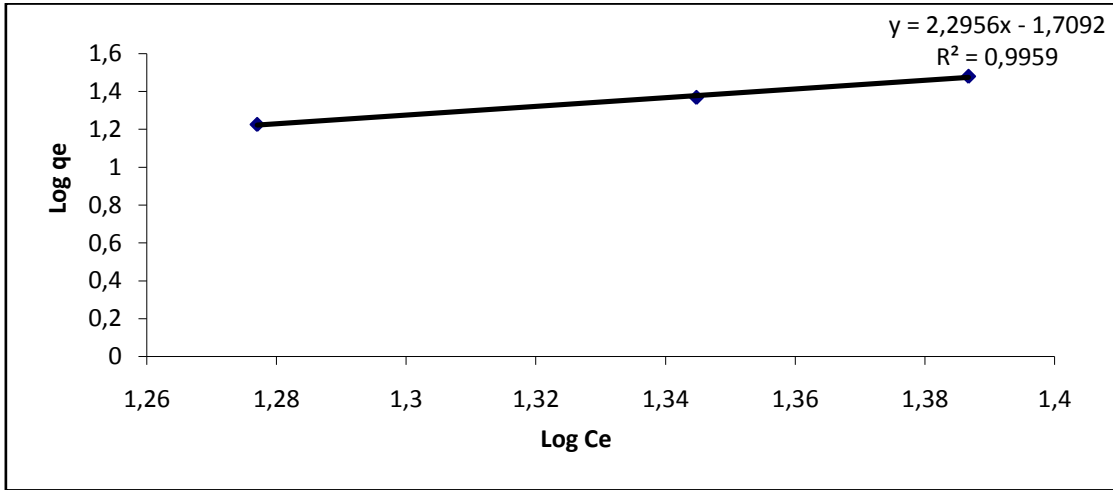
Şekil 4.23. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (308 K).



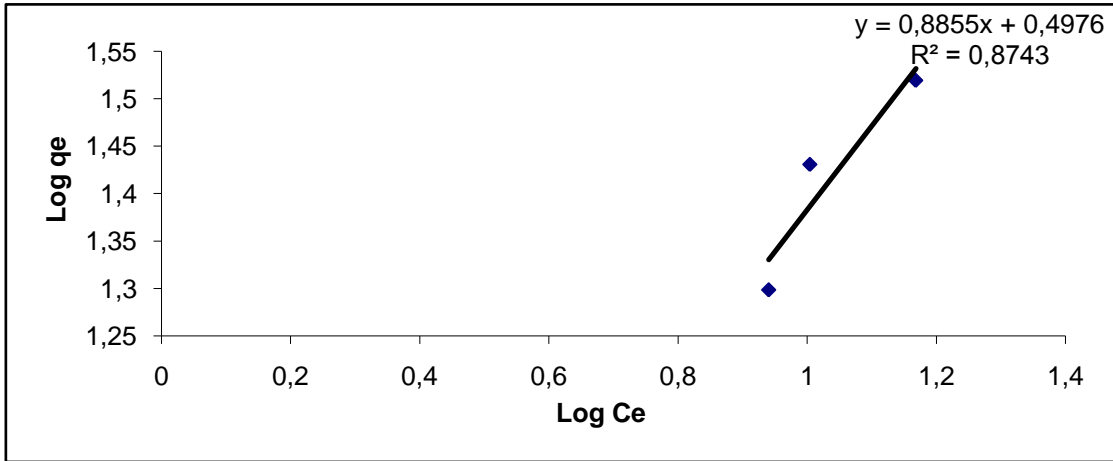
Şekil 4.24. Pomza üzerine Cu(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (318 K).

Çizelge 4.1. Cu(II) iyonlarının pomza üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri.

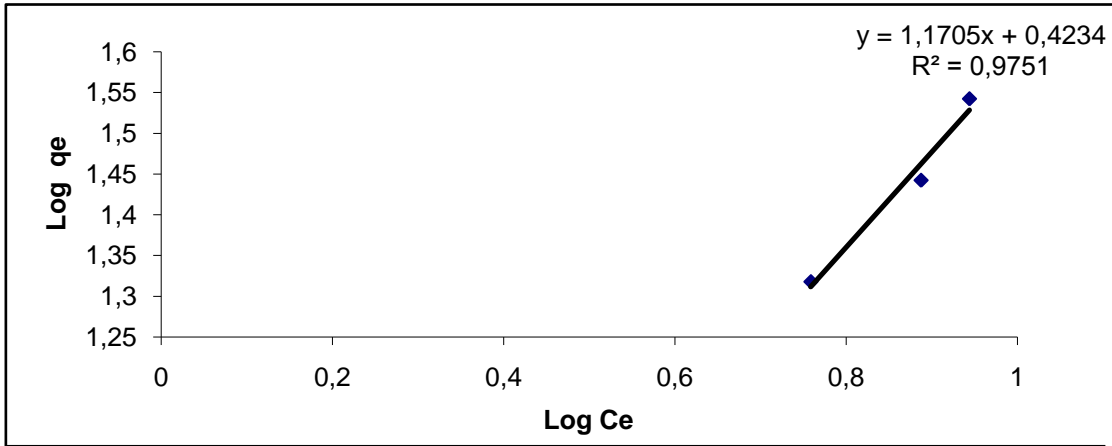
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
298	-0.0165	-131.5789	0.0552	0.8517	1.2775	0.6525
308	-0.0104	-270.2703	0.1311	0.9000	1.4746	0.9499
318	0.0400	136.9863	0.4179	1.2587	2,2354	0.9375



Şekil 4.25. Pomza üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (298 K).



Şekil 4.26. Pomza üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (308 K).



Şekil 4.27. Pomza üzerine Co(II) iyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi (318 K).

Çizelge 4.2. Co(II) iyonlarının pomza üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametreleri.

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
298	-0.0261	-0.0583	0.999	0.4356	0.1810	0.9959
308	0.0128	0.0047	0.1441	1.1293	1.6448	0.8743
318	-0.0210	-0.0067	0.5014	0.8543	1.5271	0.9751

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması elzemdir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat- adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon hızının hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

- Yalancı 1. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Lagergren eşitliği:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) t \quad (4.3)$$

Bu denklemi deneylerden elde edilen sonuçlarda kullanabilmek için, deneysel verilerin $t \rightarrow \infty$ için ekstrapolasyonunu hesaplanarak q_e (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır.

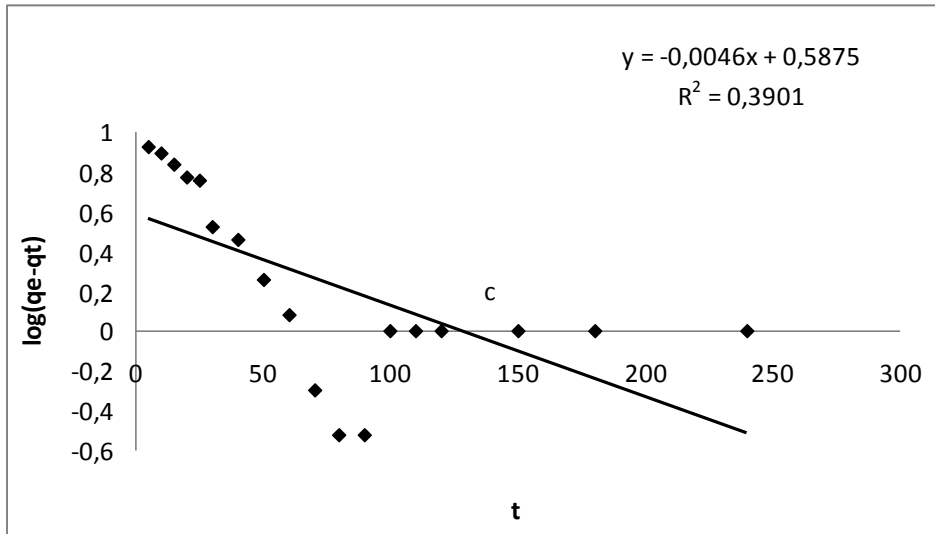
•Yalancı 2. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Ho eşitliği:

$$t/q_t = [1/k_2 q_e^2] + (1/q_e) t \quad (4.4)$$

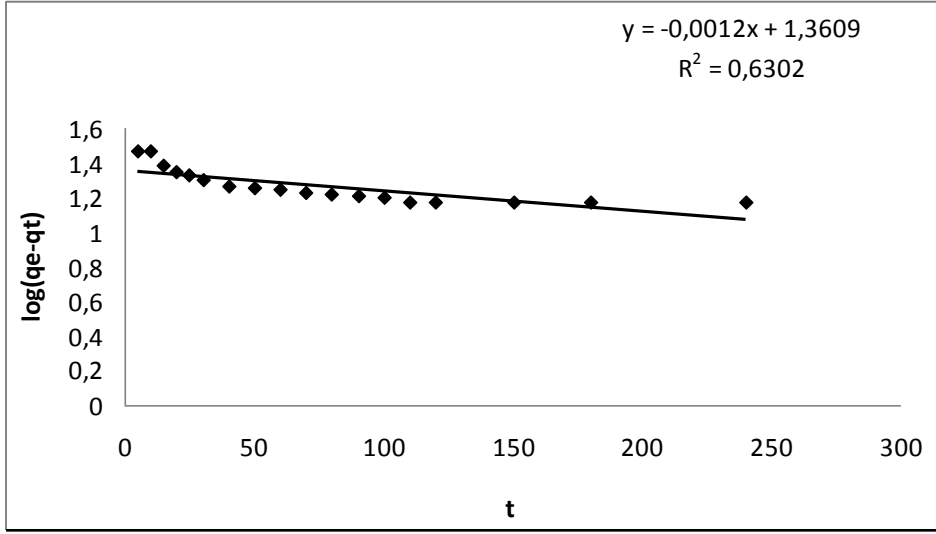
k_1 Lagergren, yalancı 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1}) k_2 Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)

q_e Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_t t zamanda adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

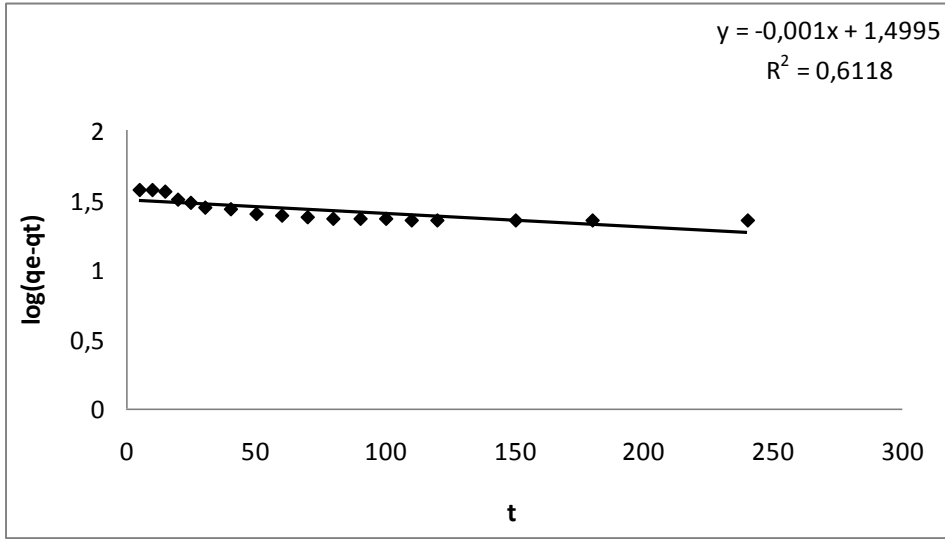
$\log(q_e - q_t)$ değerlerinin t ve t/q_t nin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır (Kayacan, 2007).



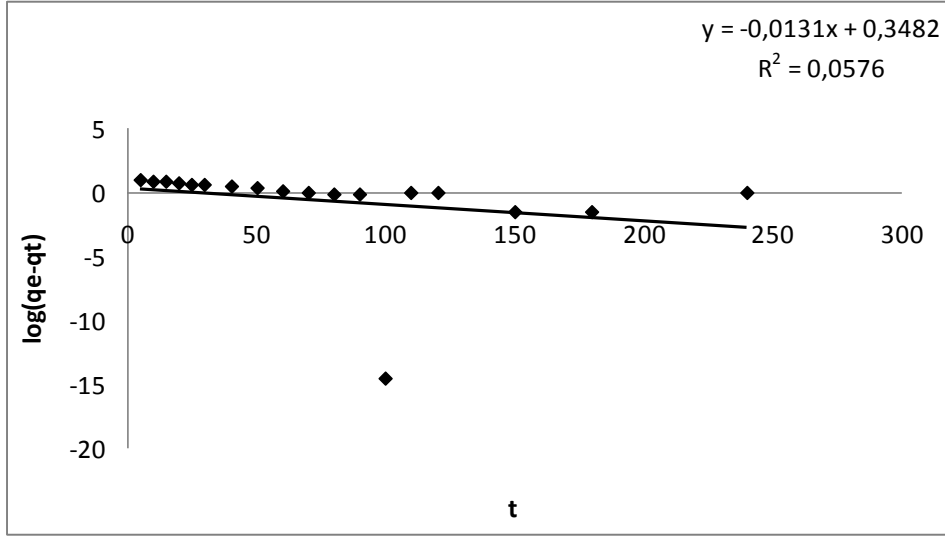
Şekil 4.28. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 298 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



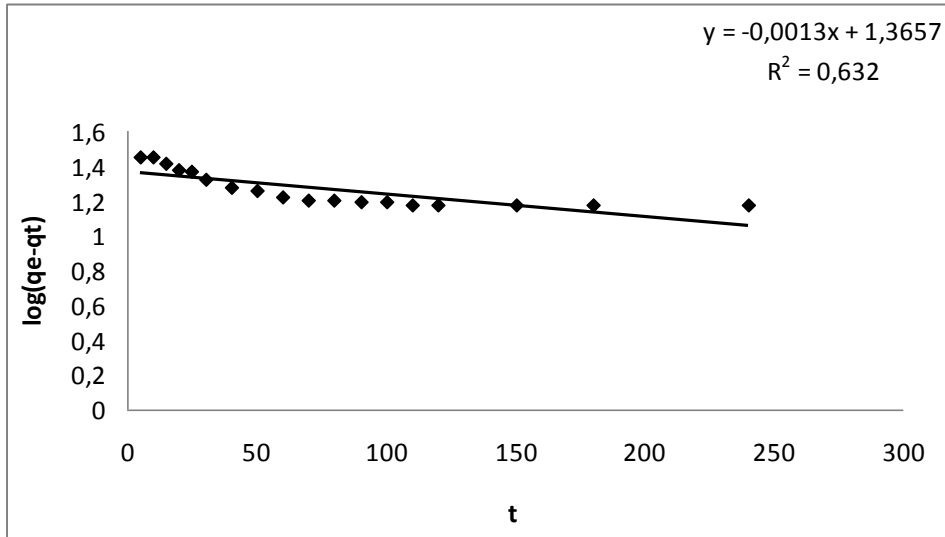
Şekil 4.29. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



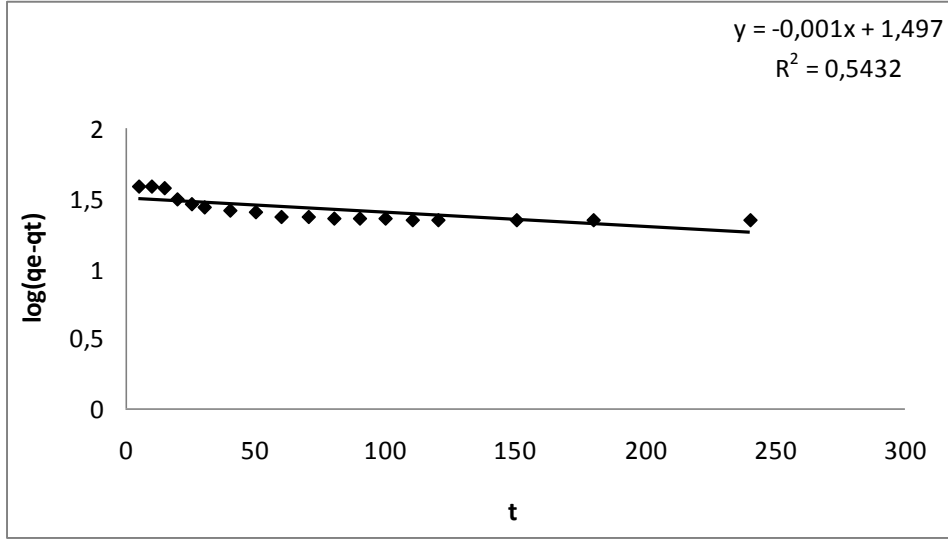
Şekil 4.30. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



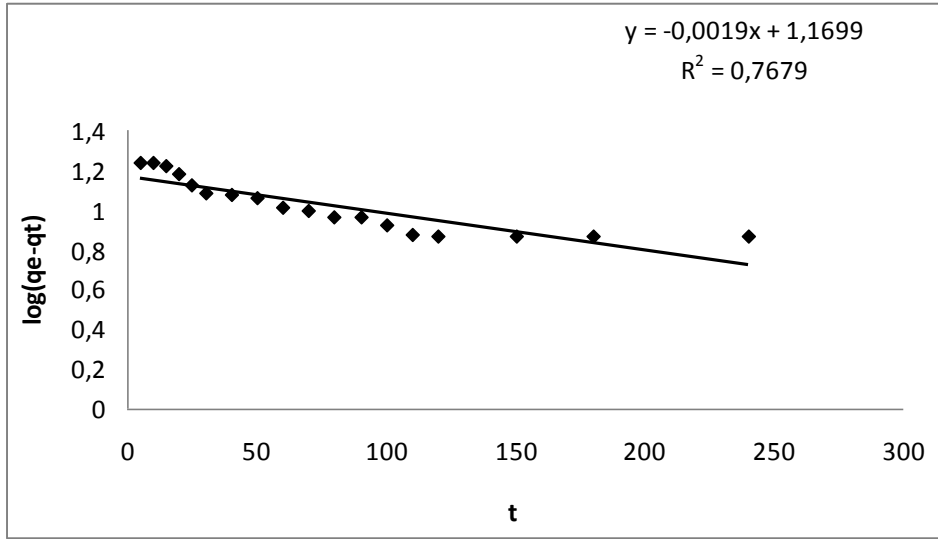
Şekil 4.31. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



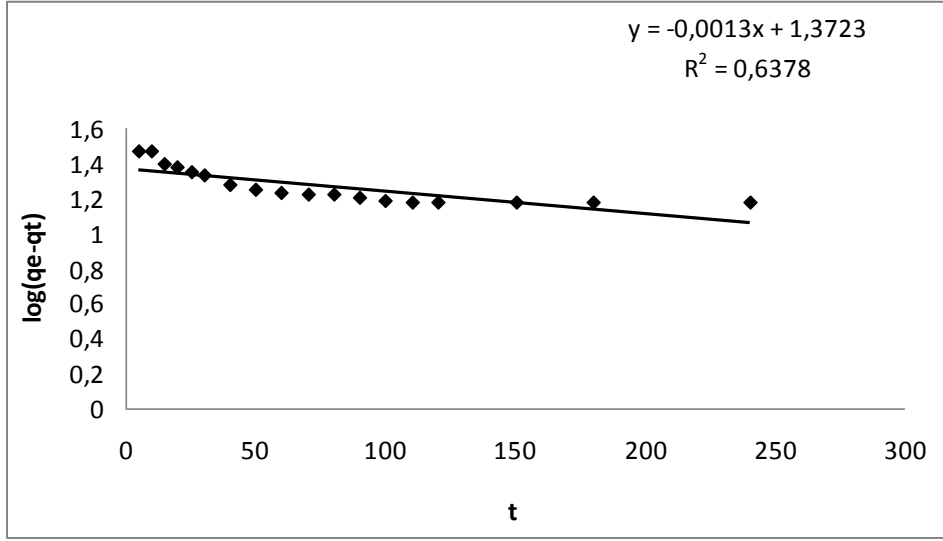
Şekil 4.32. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



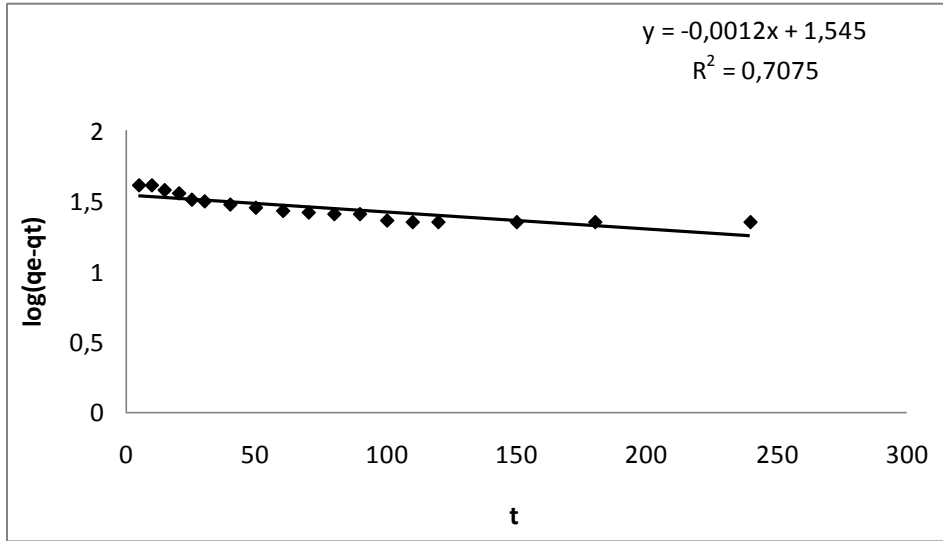
Şekil 4.33. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



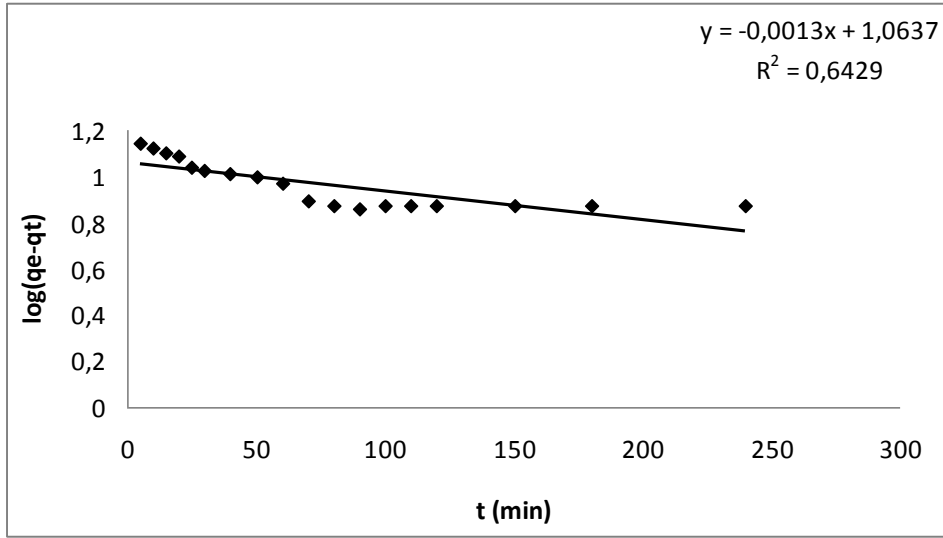
Şekil 4.34. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



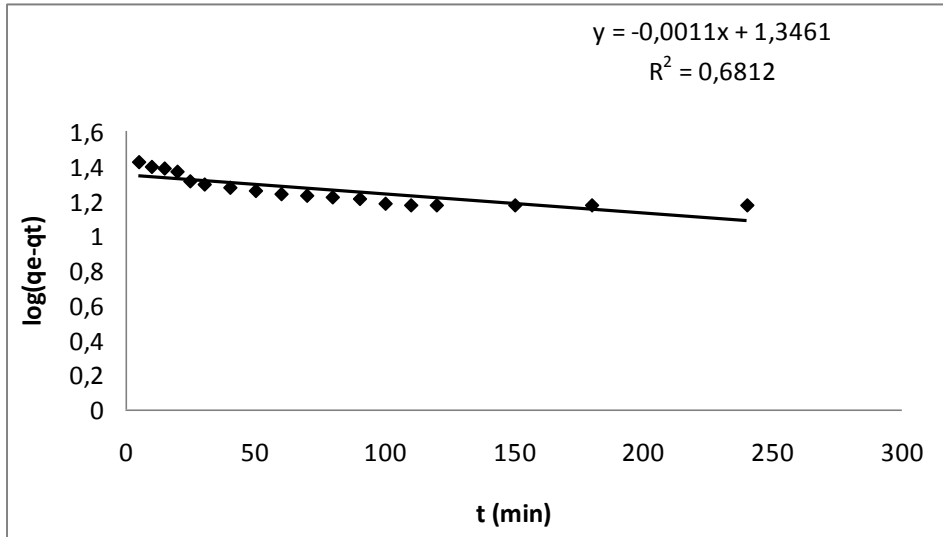
Şekil 4.35. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



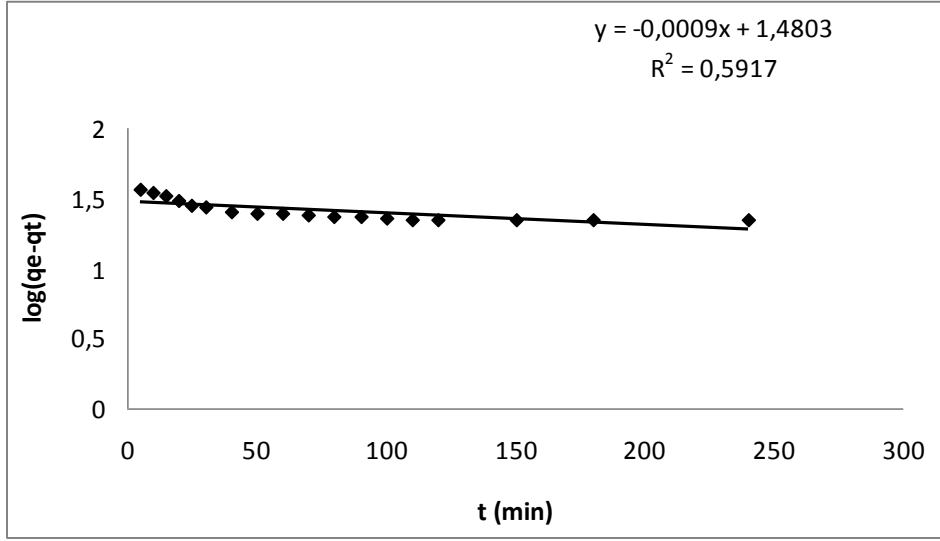
Şekil 4.36. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



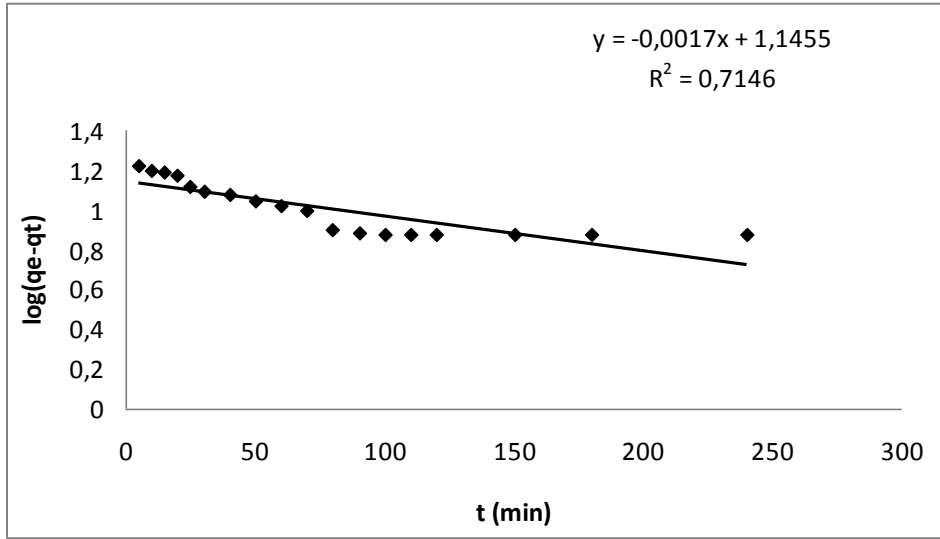
Şekil 4.37. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



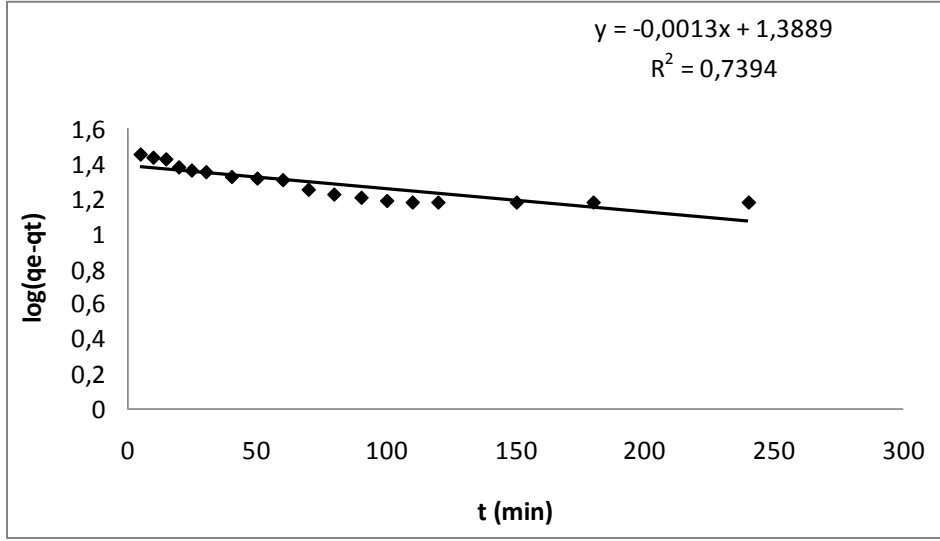
Şekil 4.38. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



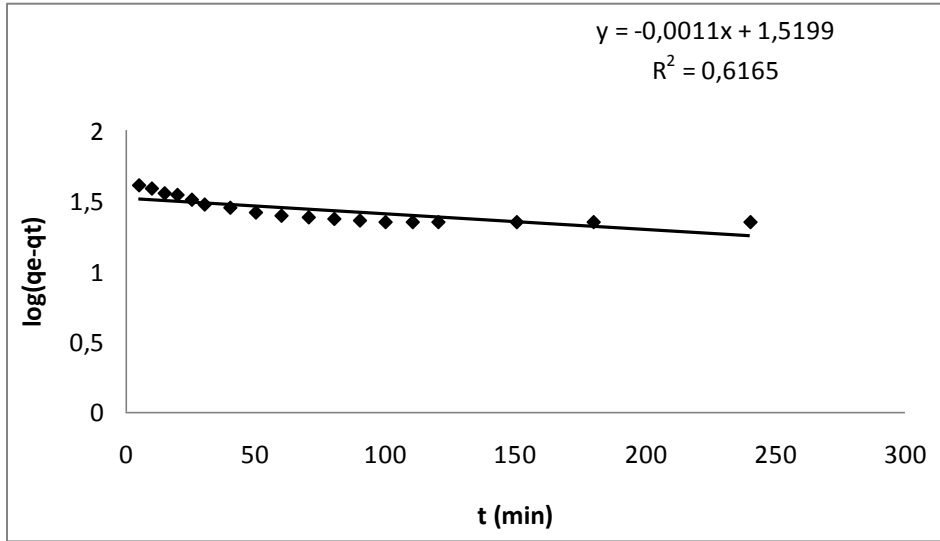
Şekil 4.39. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



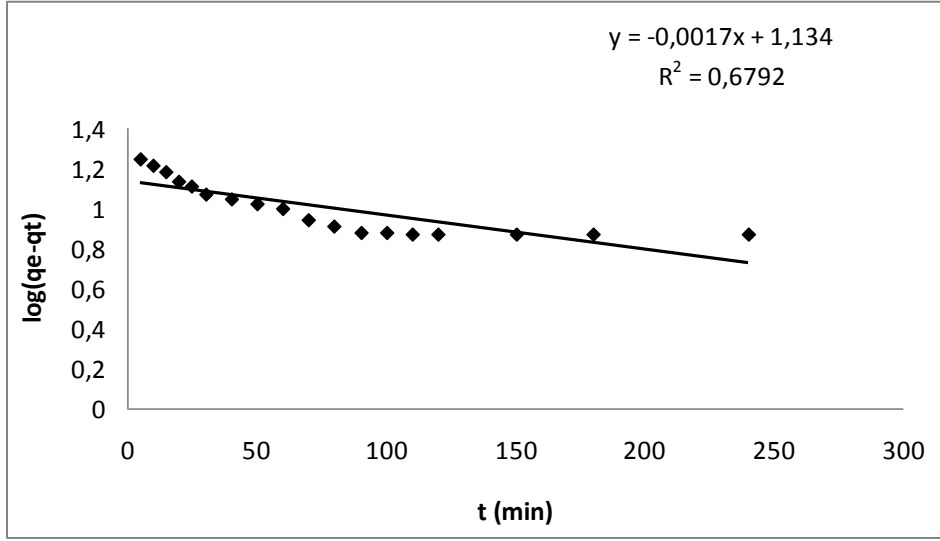
Şekil 4.40. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



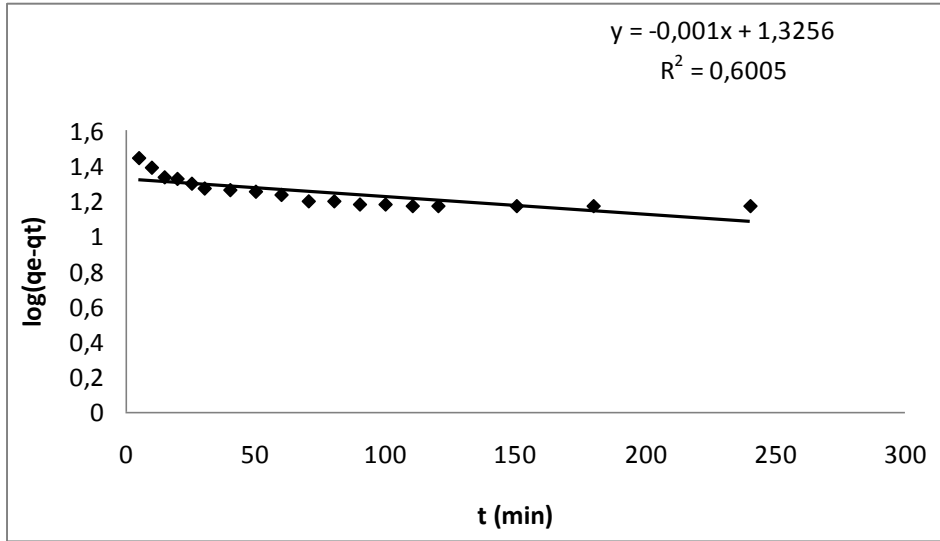
Şekil 4.41. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



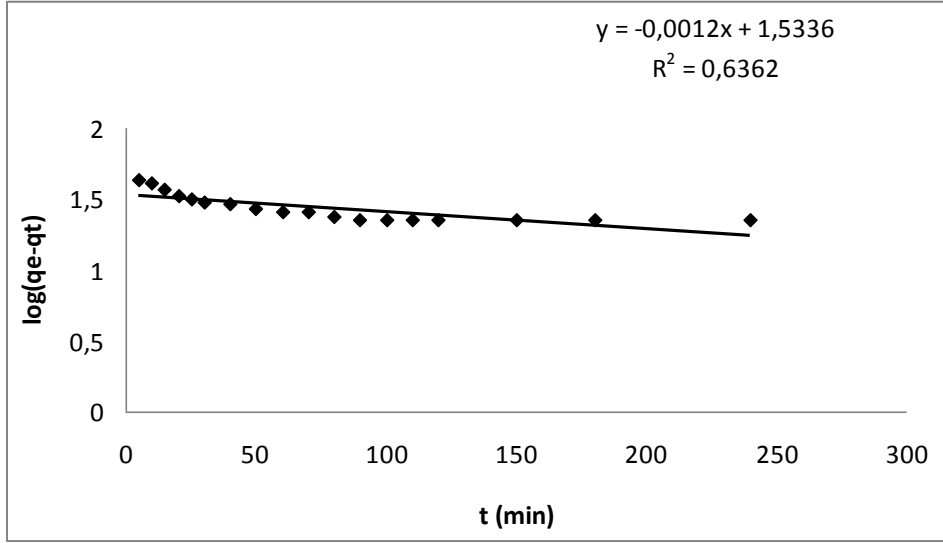
Şekil 4.42. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



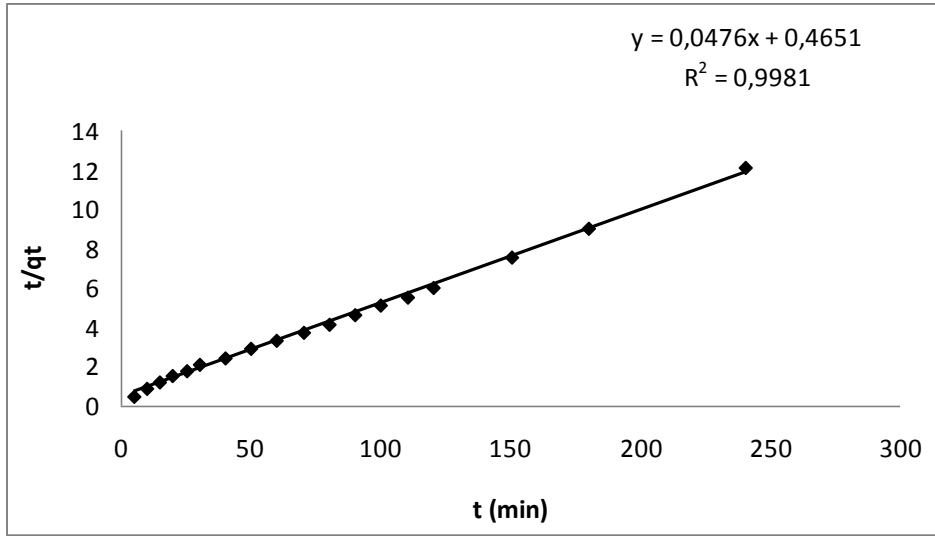
Şekil 4.43. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



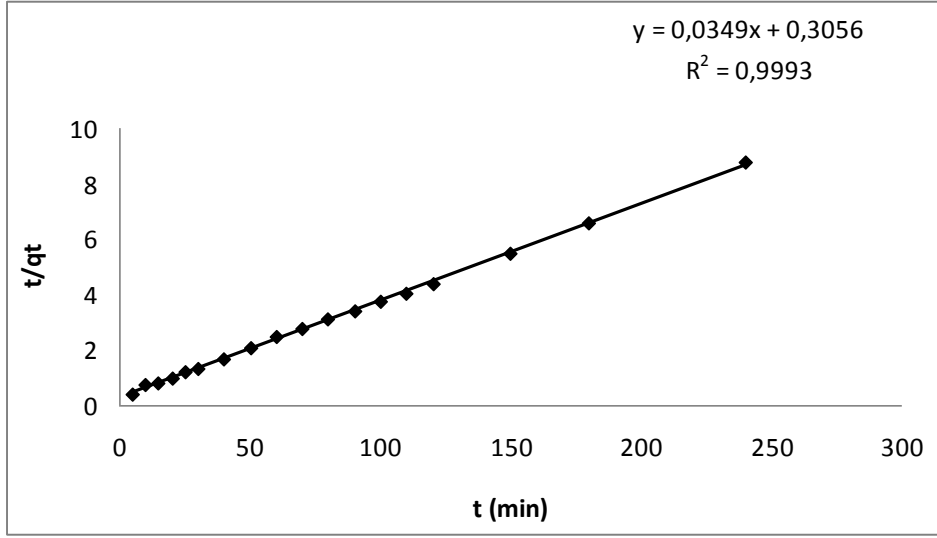
Şekil 4.44. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



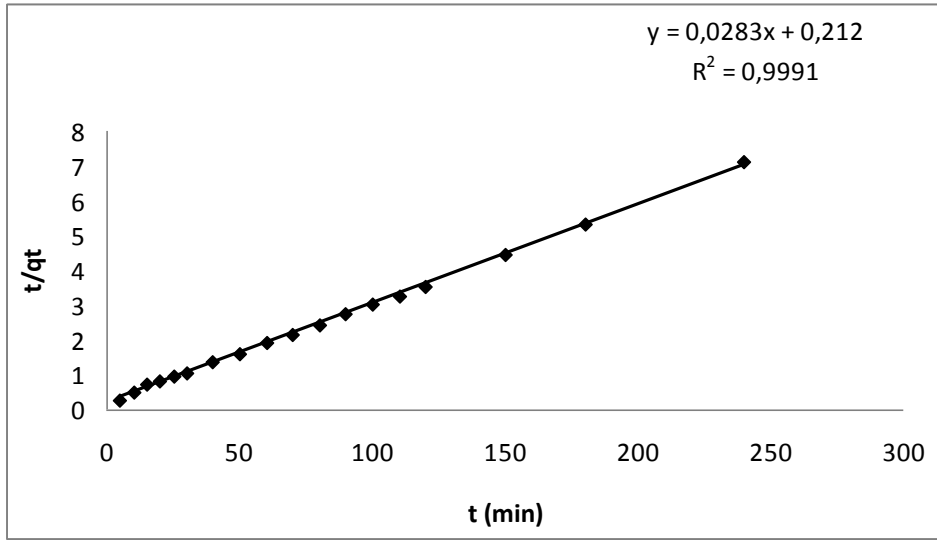
Şekil 4.45. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış Birinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



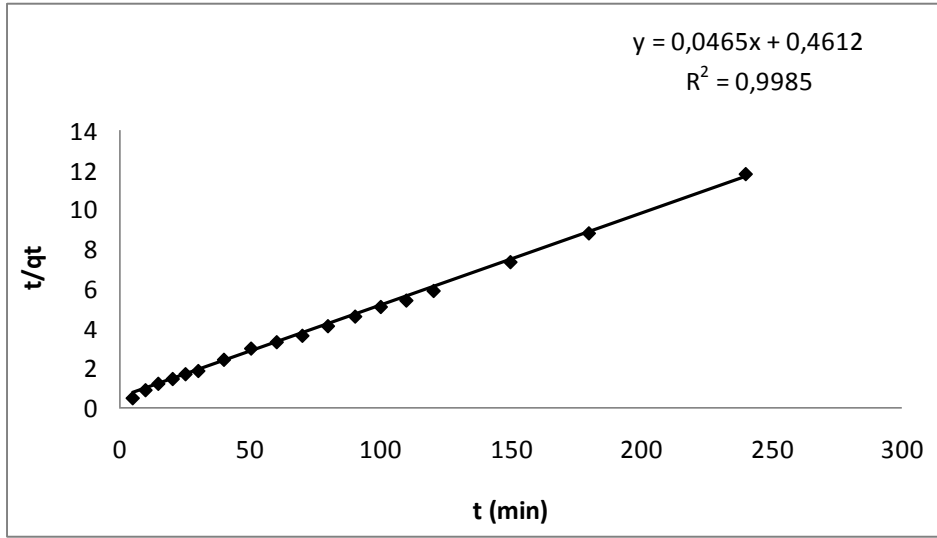
Şekil 4.46. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



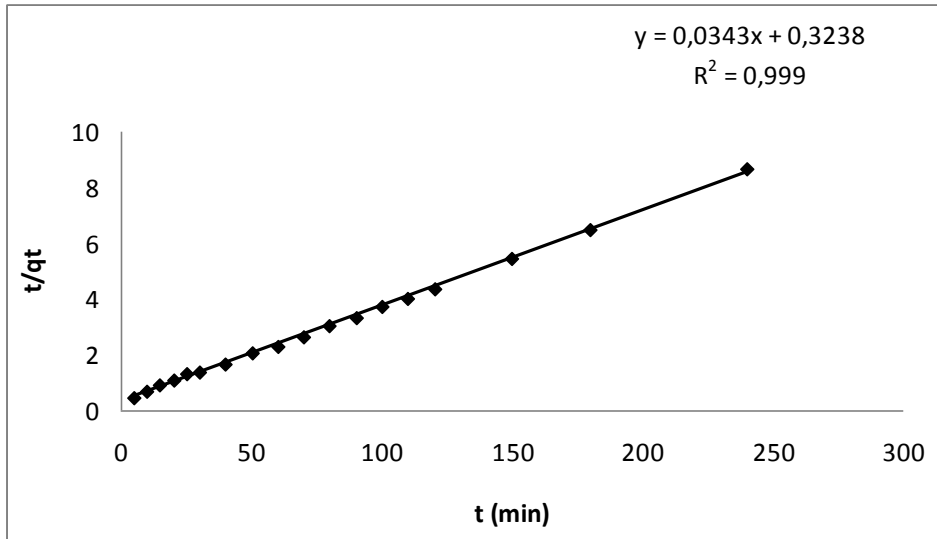
Şekil 4.47. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



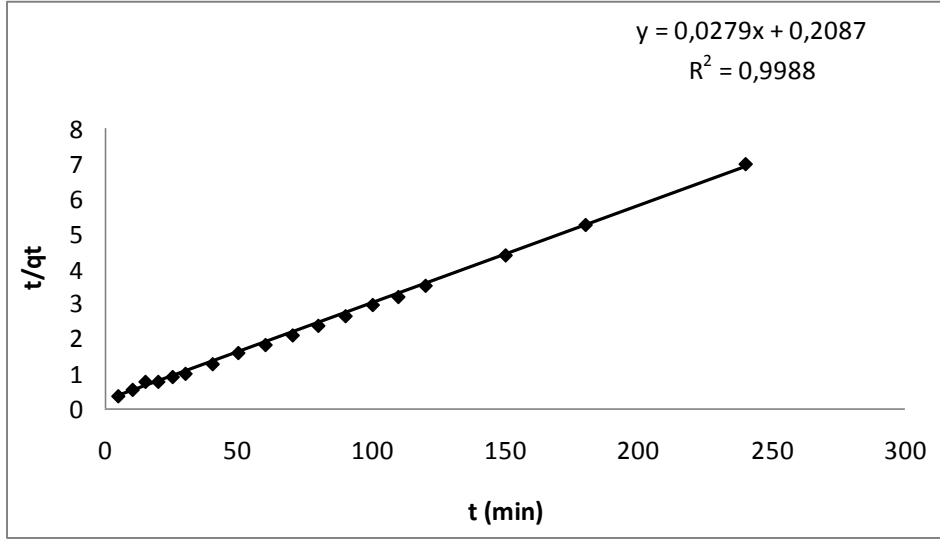
Şekil 4.48. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



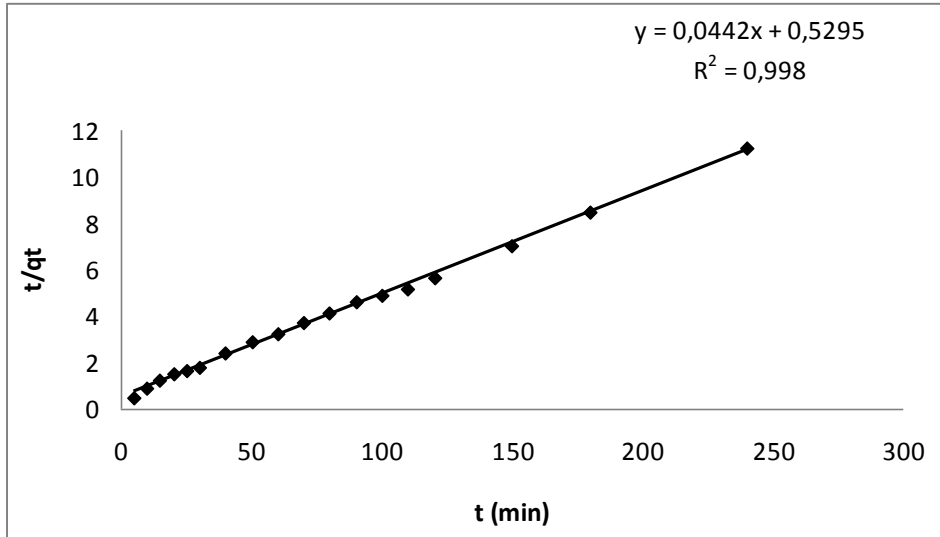
Şekil 4.49. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



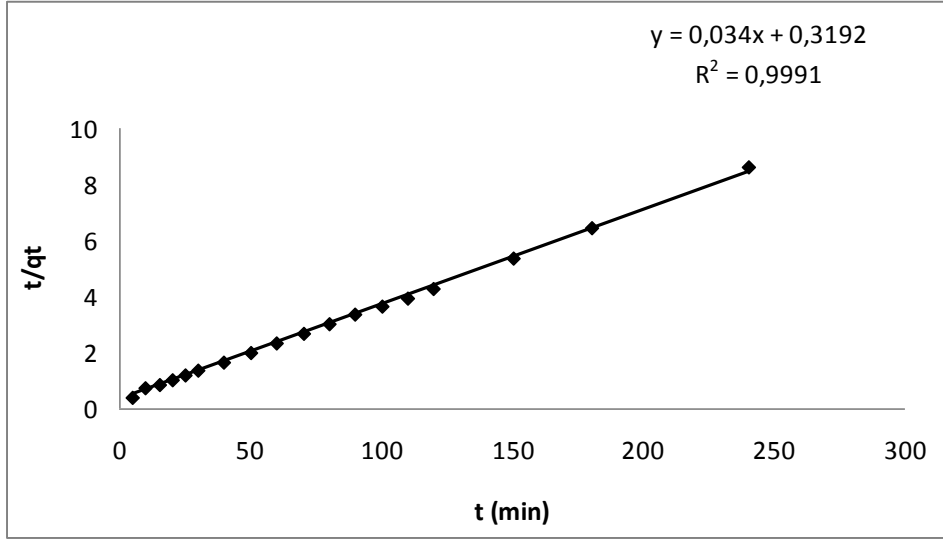
Şekil 4.50. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



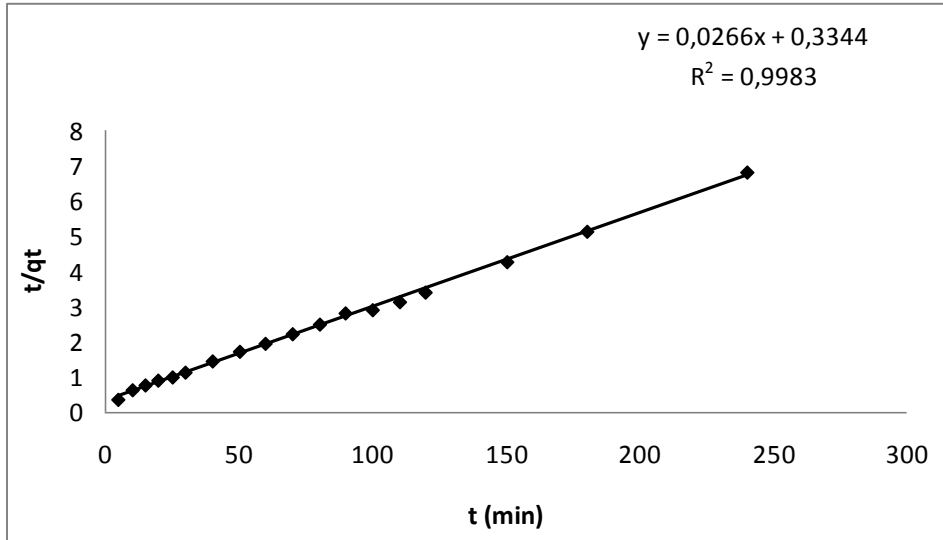
Şekil 4.51. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



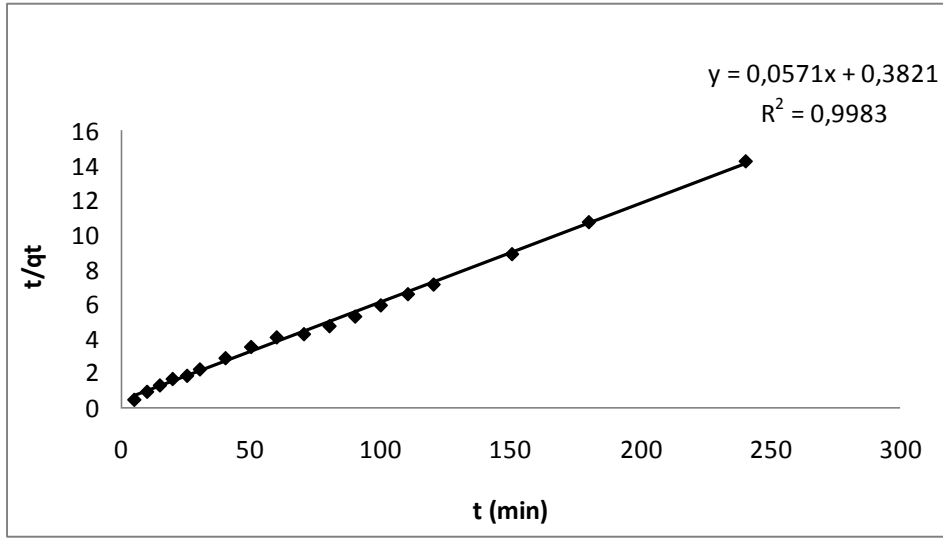
Şekil 4.52. Cu(II) İyonlarının (75 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



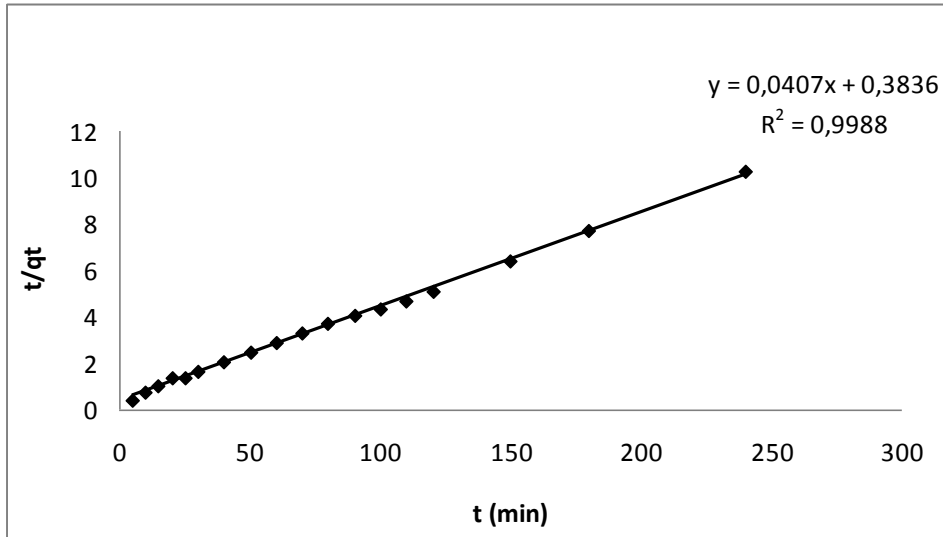
Şekil 4.53. Cu(II) İyonlarının (100 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



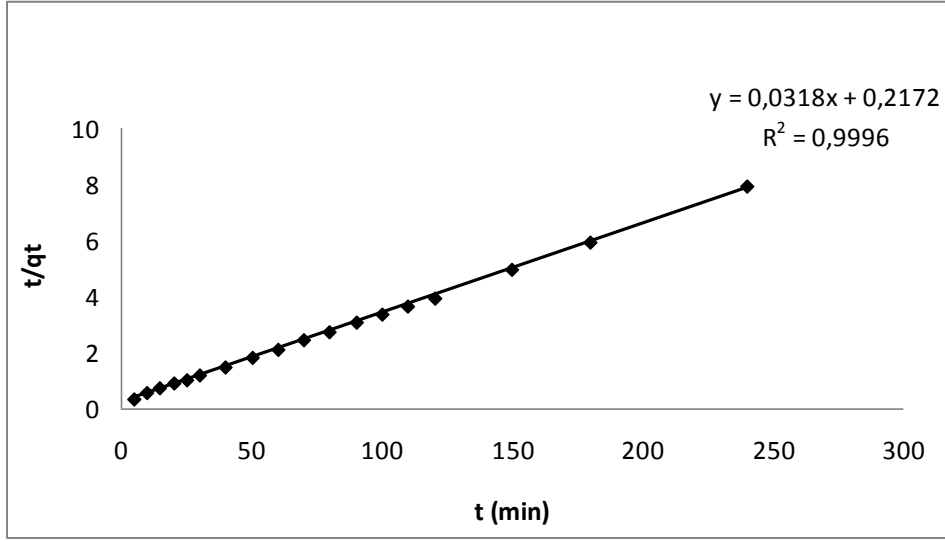
Şekil 4.54. Cu(II) İyonlarının (125 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



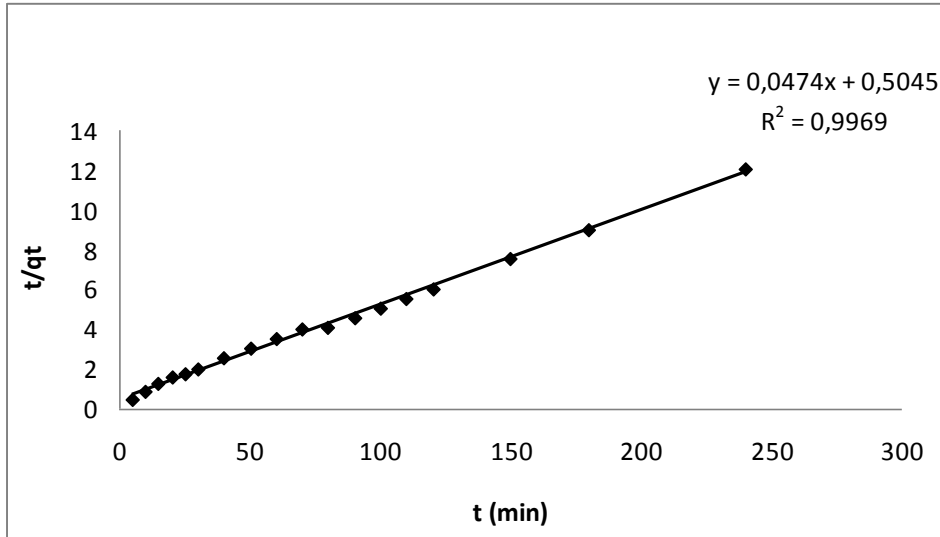
Şekil 4.55. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



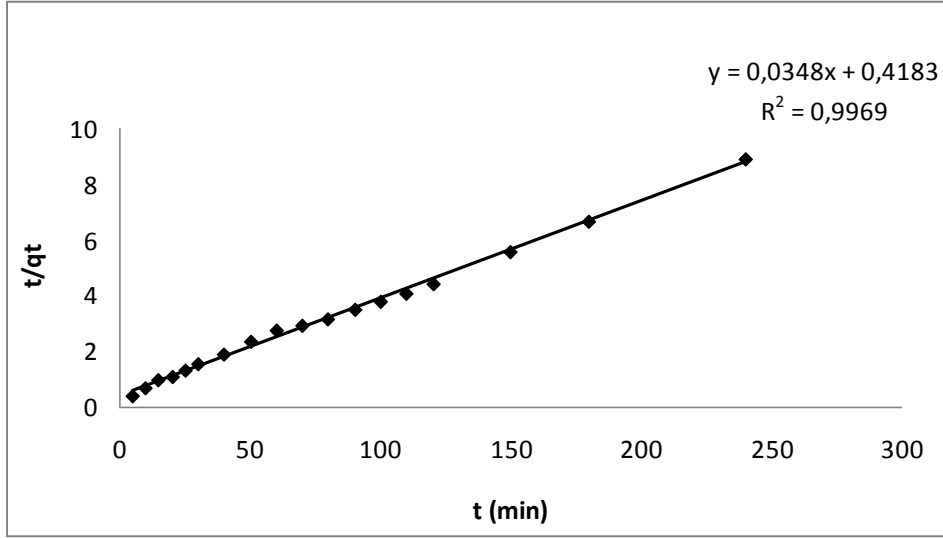
Şekil 4.56. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



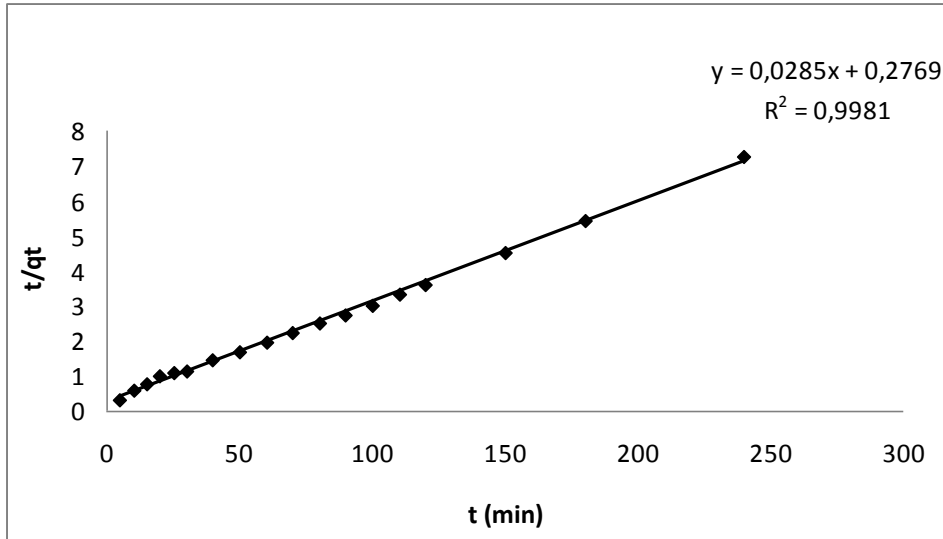
Şekil 4.57. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 298 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



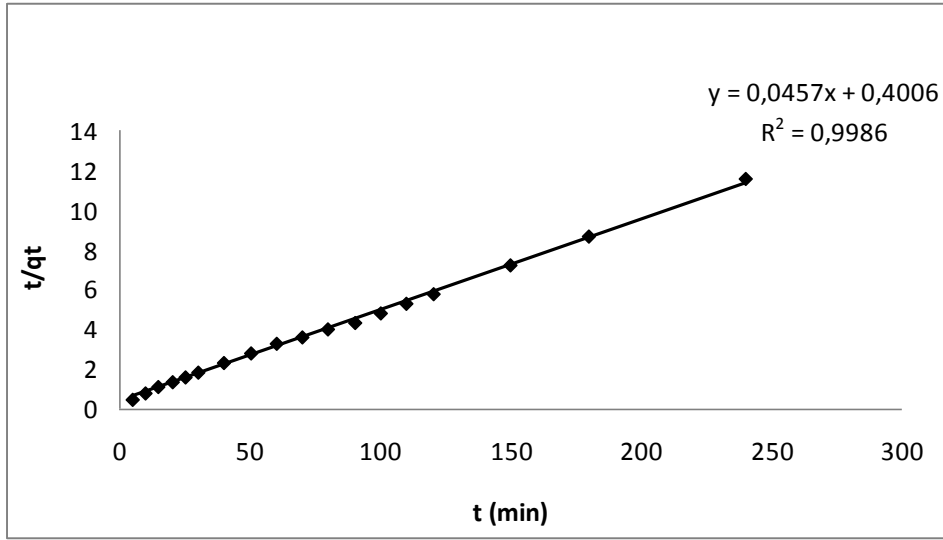
Şekil 4.58. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



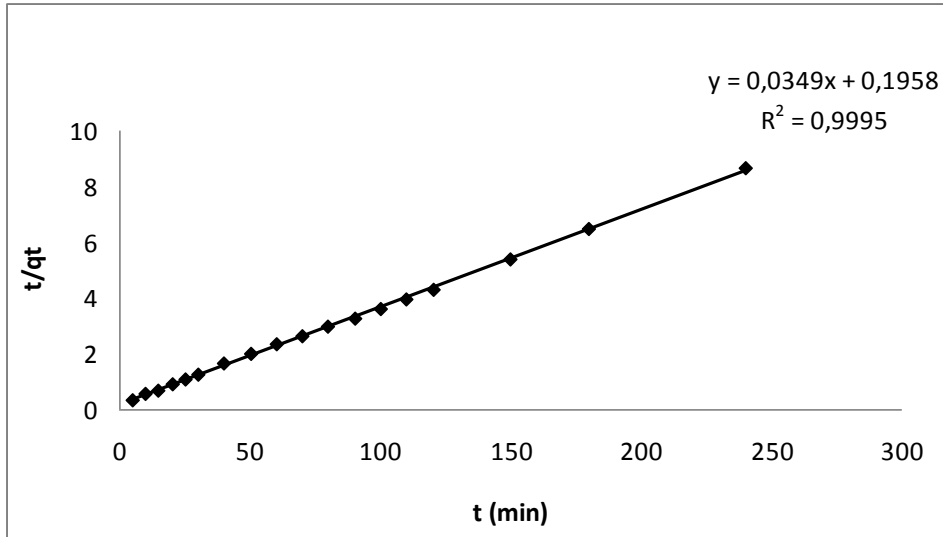
Şekil 4.59. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



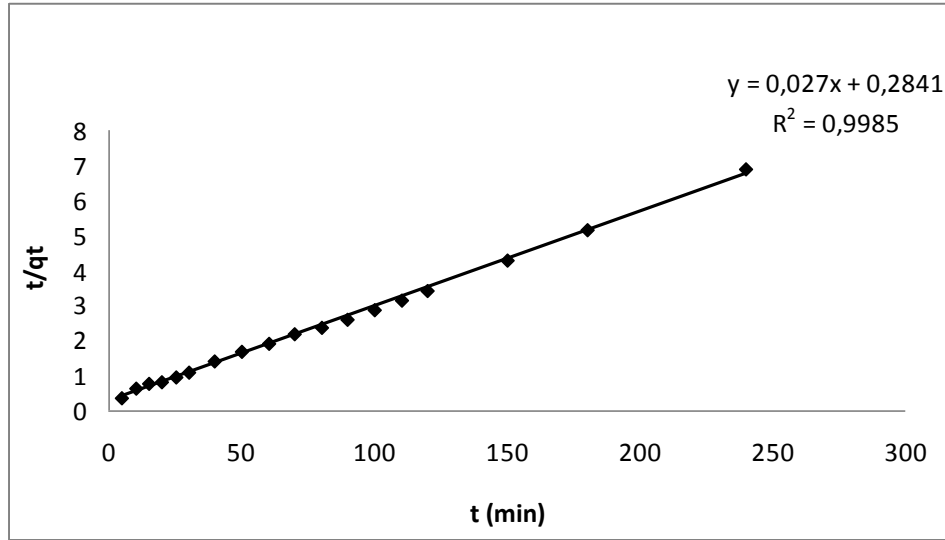
Şekil 4.60. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 308 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.61. Co(II) İyonlarının (75 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.62. Co(II) İyonlarının (100 ppm, 318 K) Van Pomzasi Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.63. Co(II) İyonlarının (125 ppm, 318 K) Van Pomzası Üzerindeki Adsorpsiyonu İçin Yakınlaştırılmış İkinci Mertebe Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi

4.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon tipinin belirlenmesinde Gibbs serbest entalpi (ΔG°) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS°), adsorpsiyon entalpi (ΔH°) değerleri önemli yer tutar. Bu nicelikler sırayla eşitlik (4.5), (4.6), (4.7), (4.8)'de yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.5)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerji (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c , eşitlik 4.6yardımı ile hesaplanır.

$$K_c = C_a / C_e \quad (4.6)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantasyonu (mg/L)

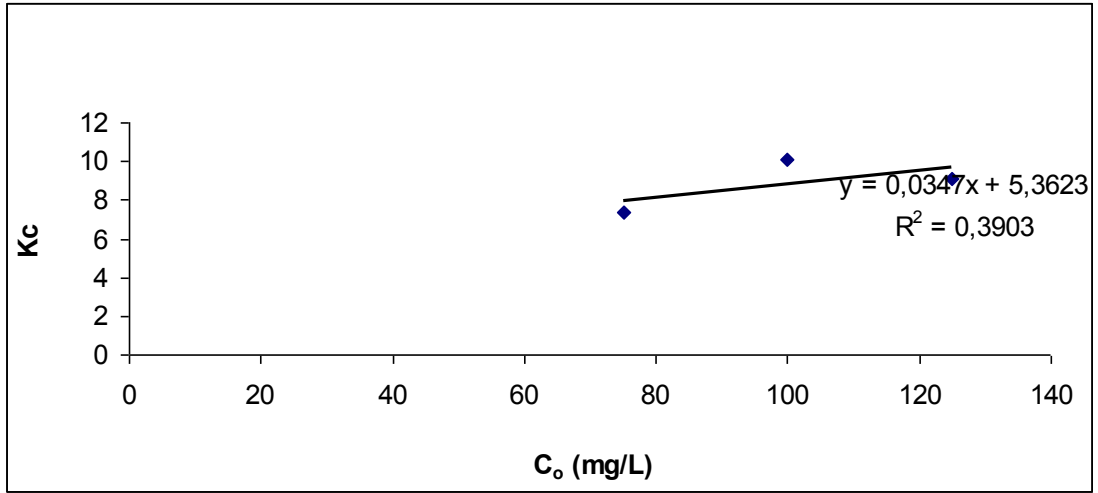
Eşitlik 4.6 yardımı ile bulunan K_c 'nin başlangıç madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı çizilen grafikten bulunan (doğrunun kesim noktası) (K_c^0), Eşitlik 4.7'de yerine yazılırsa adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_c^0 \quad (4.7)$$

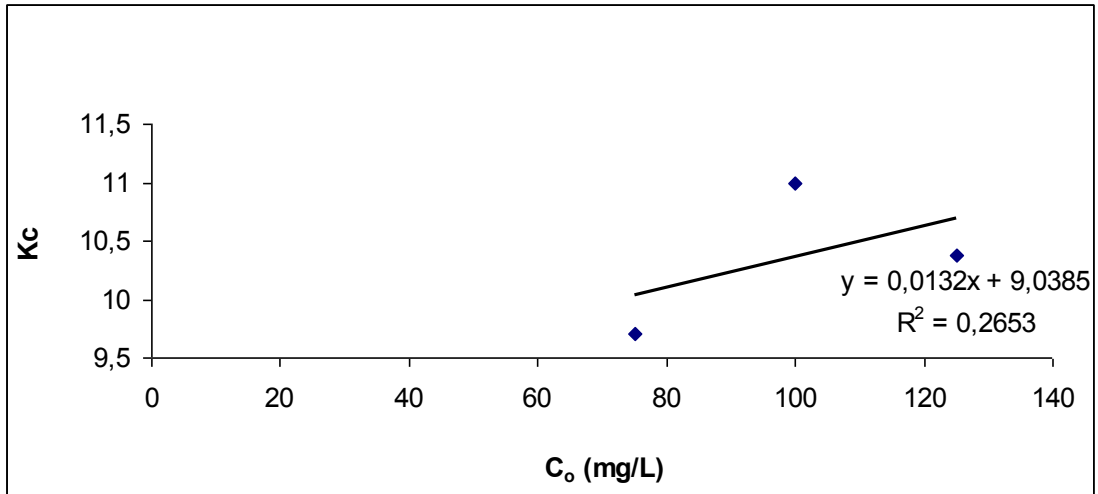
$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

R : Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

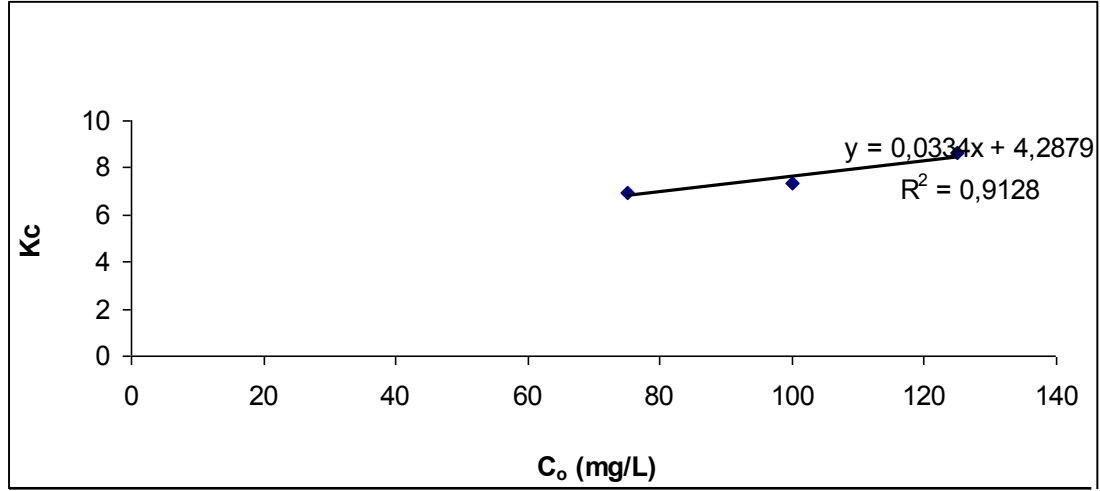
Eşitlik.4.8 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 'ı ve kesim noktası ΔS^0 'ı vermektedir. ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Kabak, 2008).



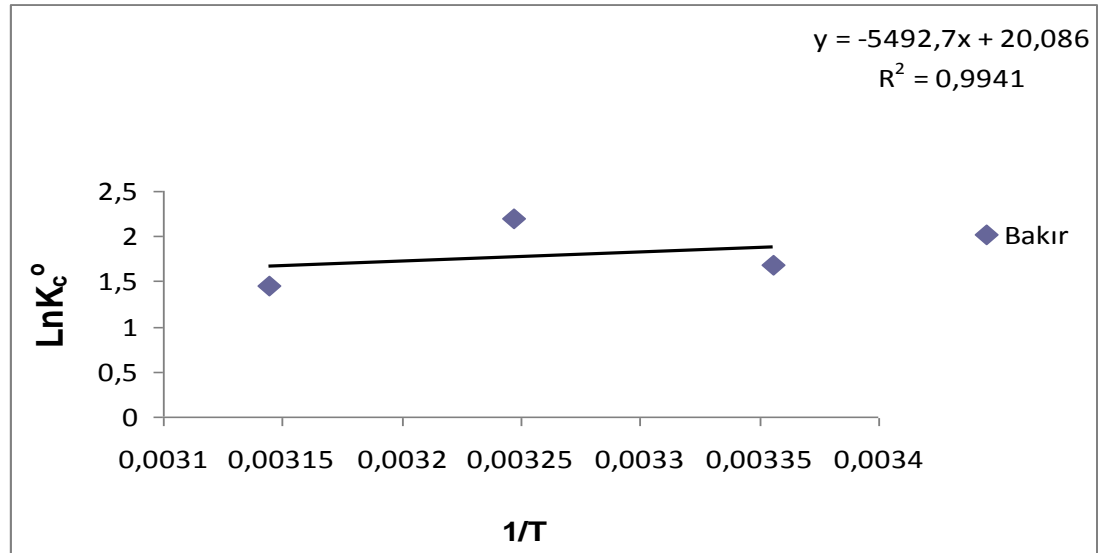
Şekil 4.64. 298 K'de Cu(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği



Şekil 4.65. 308 K'de Cu(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği



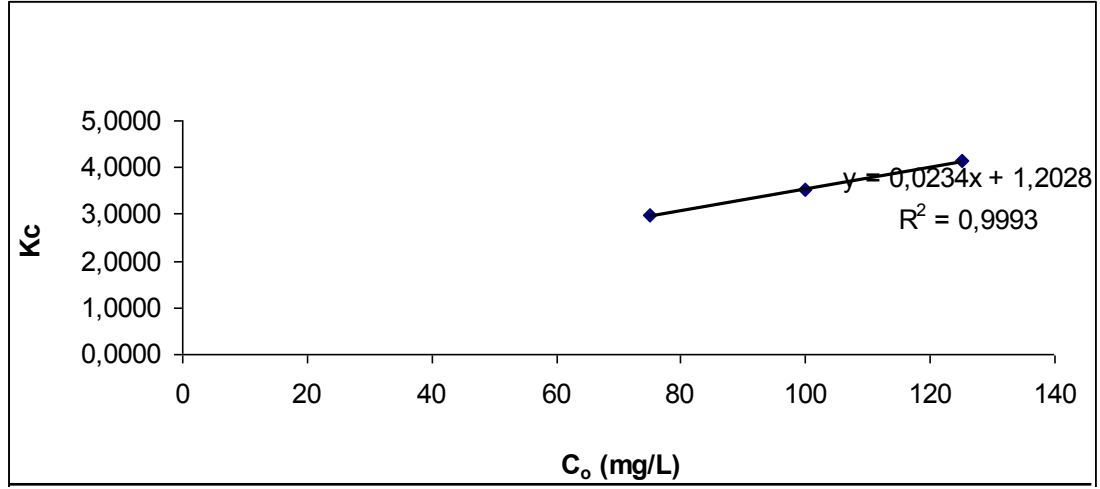
Şekil 4.66. 318 K'de Cu(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği



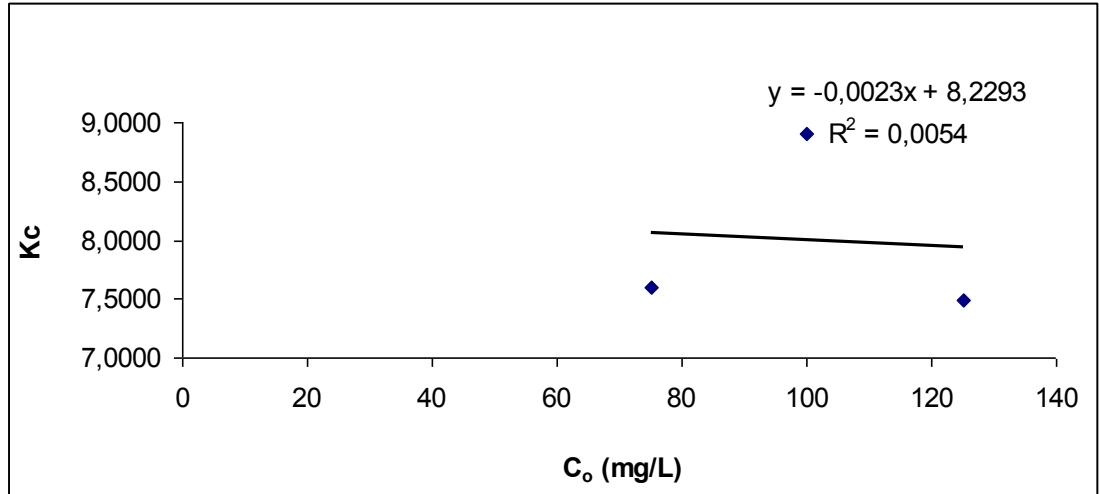
Şekil 4.67. Cu(II) iyonları için $\ln K_c^0 \rightarrow 1/T$ grafiği

Çizelge 4.3. Cu(II) iyonlarının pomza üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.

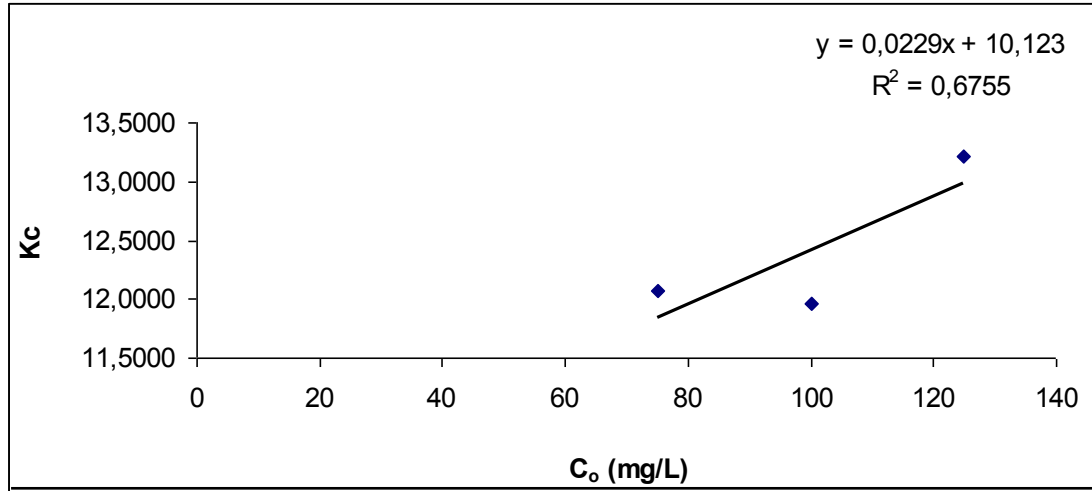
Sıcaklık (K)	K_c^0 , Sabit	ΔG^0 , kJ/mol	ΔH^0 , kJ/mol	ΔS^0 , kJ/mol
298	5,3623	-4,1608		
308	9,0385	-5,6374	-45,6663	0,1670
318	4,2879	-3,8489		



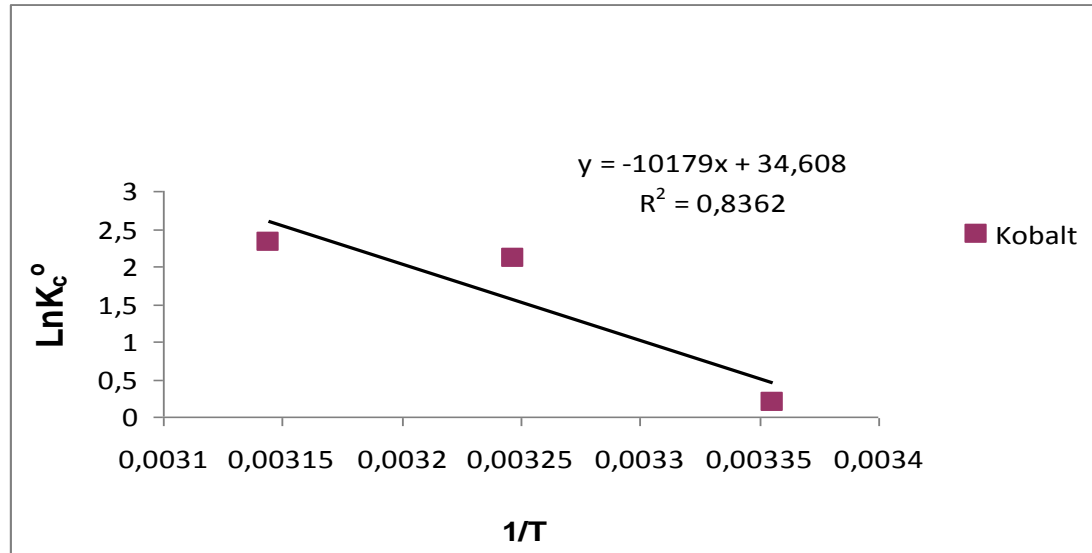
Şekil 4.68. 298 K'de Co(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği



Şekil 4.69. 308 K'de Co(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği



Şekil 4.70. 318 K'de Co(II) iyonlarının $K_c \rightarrow C_0$ grafiği



Şekil 4.71. Co(II) iyonları için $\ln K_c^0 \rightarrow 1/T$ değerinin grafiği

Çizelge 4.4. Co(II) iyonlarının pomza üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	K _c ⁰ , Sabit	ΔG ⁰ , kJ/mol	ΔH ⁰ , kJ/mol	ΔS ⁰ , kJ/mol
298	1,2028	-0,4575		
308	8,2293	-5,3972	-84,6282	0,2877
318	10,123	-6,1200		

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bakır ve kobalt iyonlarının Van Pomzası üzerinde ki adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklık ve derişimlerde (75 ppm, 100 ppm, 125ppm) değerde araştırılmıştır. Bakır ve kobalt iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak değerlendirildiğinde, adsorplanan ağır metallerin miktarının sabit değere ulaşması için geçen süre denge süresidir ve yapılan deneylerde adsorpsiyonun yaklaşık 110 dakika gibi bir sürede dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Sulu çözeltilerden bakır ve kobalt ağır metal iyonlarının Van Pomzasının üzerindeki adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Adsorpsiyon veriminin ağır metal iyonlarının konsantrasyonu karıştırma süresi ve sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. Van Pomzası örneklerinin farklı ağır metallere alım verimlilikleri ve dağılım katsayıları karşılaştırılmıştır.

Langmuir izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde pH 5'de çalışılmıştır. Cu(II) iyonunun Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.0552$; $T_2 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.1311$; $T_3 = 318 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.4179$ ve Co(II) iyonunun Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.999$; $T_2 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.1441$; $T_3 = 318 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.5014$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanmıştır. Çizilen eğrilerde Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.6525$; $T_2 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9499$; $T_3 = 318 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9375$ ve Co(II) iyonunun Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9959$; $T_2 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.8743$; $T_3 = 318 \text{ K}$ 'de $R^2 > 0.9751$ olarak hesaplanmıştır. Korelasyon faktörleri incelendiğinde ağır metallerin (Cu, Co), Van Pomzası üzerindeki sorpsiyonunun lineer olmaması nedeniyle Freundlich adsorpsiyon izotermine daha iyi uyum sağladığı hesaplanmıştır.

Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyon için hesaplanan termodinamik parametrelerden biri olan ΔH^0 değerinin negatif bulunması da prosesin ekzotermik olduğunu işaret etmektedir. Cu(II) iyonlarının Van Pomzası üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu ΔH^0 değerlerinin pozitif işaretli bulunmasından anlaşılmaktadır (Bkz. Çizlege 4.3 ve Çizelge 4.4).

ΔS^0 'nin pozitif değeri sorpsiyon sırasında ağır metal (Cu ve Co) çözeltileri ve Van pomzası arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Sorpsiyon prosesleri entalpik ve entropik katkılarla oluşur ki bu tepkimenin kendiliğinden olup olmadığını açıklar.

Gibbs serbest enerjisi ΔG 'lerin negatif çıkması adsorpsiyonun Van Pomzası üzerinde de kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir (Bkz.Çizelge 4.3 – Çizelge 4.4).

Adsorpsiyon verimliliklerine bakıldığında orijinal Van Pomzası üzerinde en çok adsorbe edilen sırasıyla Cu(II)>Co(II) iyon çözeltilerinin olduğu gözlenmiştir. Aynı şekilde Van Pomzası üzerinde en çok sırasıyla Cu(II)>Co(II) iyon çözeltilerinin olduğu gözlenmiştir.

Çözeltideki ağır metal iyon konsantrasyonunun artmasıyla iyon miktarlarının arttığı ve aynı zamanda ağır metal iyonlarının çözeltisinin Van Pomzası ile temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon olayının çoğunlukla arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun karışma zamanı ile doğru orantılı olarak arttığı ve bu artışın ilk dakikalarda hızlı daha sonra sabitleştiği görüldü. Bu adsorpsiyon olayında beklenen bir durumdur. Literatürdeki bilgilerde bu durumu desteklemektedir (Koyuncu ve ark., 2005; Çalışkan ve ark., 2005; Çokadar ve ark., 2003; Abollino ve ark., 2003; Akyüz ve ark., 2001; Kul, 1999).

Bilindiği gibi adsorpsiyon proseslerinde ortamın pH'ı çok önemli bir faktördür. Çünkü pH, adsorbentin yüzey yüküne ve adsorbantın iyonlaşma derecesine etki etmektedir. Yaptığımız çalışmada farklı ağır metallerin Van Pomzası üzerindeki sorpsiyonuna pH = 5'deki etkisi incelenmiştir. Farklı pH'larda tekrarlanacak çalışmalarla bu sorpsiyon proseslerine daha fazla açıklık getirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, **37** (7) : 1619-1627.
- Alacabey, İ., 2014. *Doğal ve Aktive Edilmiş Van Gölü Sediment (Dip Çamuru) Örneklerinin Bazı Ağır Metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi* (doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Van.
- Aksay, E.K., 2005. *İzmir-Menderes Yöresi Pomza Cevherinin Kullanımına Yönelik Teknolojik Özelliklerinin Araştırılması*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Aksu, Z., 2001. Biosorption Of Reactive Dyes By Dried Activated Sludge: Equilibrium And Kinetic Modelling. *Biochemical Engineering Journal*, **7**:79-84.
- Akyüz, S., Akyüz, T., Ozer N.M., 2001. FT-IR spectroscopic investigations of benzidine and bipyridyls adsorbed on diatomite from Anatolia. *Journal of Molecular Structure*, **565-566**: 493-496.
- Al-Asheh, S., Banat, F., Mohai, F., 1999. Sorption of copper and nickel by spent animal bones. *Chemosphere*, **39** (12): 2087-2096.
- Atalay, N., 2007. *Ni(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Atanassova, I., 1999. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. *Water, Air and Soil Pollution*, **113** : 115 - 125.
- Bardakçı, B., Çiçek, E., 2005. Isparta Pomzasının Radyoaktif Atıkların Adsorblanmasında Kullanımı. *Türkiye Pomza Sempozyumu ve Sergisi*, 15-17 Eylül 2005, Isparta, 335-338.
- Bardakçı, B., Kaya, N., 2010. *Ansidin İzomerlerinin Katkılanmış Isparta Pomzası Üzerinde Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Burdur.
- Basibuyuk, M. and Forster, C. F, 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics

- Of A Basic Dye (Maxilon Red BL-N) On To Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, **38**:1311-1316.
- Benguella, B. and Benaissa, H., 2002. Cadmium Removal From Aqueous Solutions By Chitin: Kinetic And Equilibrium Studies. *Water Res.*, **36**(10):2463- 2474.
- Bereket, G., Aroğuz, A. Z., Özel, M. Z., 1997. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **187**(2); 338-343.
- Berkem , A.R., Baykut, S, 1980. *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 42, İstanbul. s:1111.
- Chang, L.L.Y., 2002. *Industrial Mineralogy, Minerals, Processes and Uses*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Chu, H. C. and Chen, K. M., 2002. Reuse Of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes From Wastewater By Biomass. *Process Bio.*, **37**:595-600.
- Çalışkan, E., 2005. *Asi Nehri'nde Su, Sediment ve Karabalık(Clarias gariepinus burchell, 1822)'ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması* (yüksek lisans tezi). Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Çevikbaş, A., İlgün, F., 1997. Türkiye Pomza Yataklarının Jeolojisi ve Ekonomisi. **I. Isparta Pomza Sempozyumu**, 26 – 28 Haziran 1997, Isparta, 13-18.
- Çiçek, H., 2005. *Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması (Yüksek Lisans Tezi)*. Fırat Ü., Fen Bil. Ens.,Elazığ, 114 s.
- Çiftçi, E., 2003. *Yer Bilimleri Teknik Terim Sözlüğü*. Niğde.
- Çokadar, H., İleri R., Ateş, A., İzgi B.,2003. Nikel(II) iyonunun sulu ortamdaki granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. *Çev-Kor Dergisi*,**12,46** : 38-42.
- Dağhan, H., (2011). Doğal Kaynaklarda Ağır Metal Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, **16**(2):15-25.
- Dönmez, M., Akbal, F., 2012. *Traditional and Alternative Technologies for Arsenic Removal From Drinking Waters*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun.
- Geitgey, R.P., (1994): “**Industrial Minerals and Rocks**”, 6. th Edition, Society for Mining,

- Metalurgy and Exploration, Inc. Littleton, p.803-813, Colorado.
- Genç, N., 2005. Applicability Of Agricultural By-Product As Adsorbent in Wastewater Treatment. **Journal of Engineering and Natural Sciences**, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi,2.
- Gündüz, L. (ed.), Sarıışık, A., Tozaçan, B., Davraz, M., Uğur, İ. ve Çankıran, O., 1998. **Pomza Teknolojisi (Pomza Karakterizasyonu)**, Cilt 1, Isparta, s285.
- Hameed, B. H. and Daud, F. B. M., 2008. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat. **Chemical Engineering Journal**, **139**:48-55.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption By Peat. **Chemical Engineering Journal**, **70**:115-124.
- İlhan, S., Nurbaş, M., Ekmekçi, S., Özdağ, H., 1997. Pomzanın Biyoteknolojide Adsorbant Olarak Kullanımı, **I. Isparta Pomza Sempozyumu**, 26-28 Haziran 1997, 39-46.
- Kabak, H., 2008. **Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi** (doktora tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., 2003. Metallerin Çevresel Etkileri. **Tmmob Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi**, **136**: 47 – 53.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R., 1999. Removal Of Heavy Metals Using The Fungus *Aspergillus niger*. **Bioresource Techno.**, **70**:95-104.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., 2000. Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. **Separation and Purification Technology**, **18**: 177-184.
- Kartal G., A. Güven, Ö. Kahvecioğlu ve S. Timur, 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-II. **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi**, Sayı: **137**:46-531. http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf
- Kayacan, S., 2007. **Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması (Yüksek Lisans Tezi)**. Ankara Ü., Fen Bil. Ens., Ankara.
- Keskinkan, O., Göksu, M. Z.L., Yuceer, A., Başbüyük, M., Forster, C.F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum*

- spicatum). *Process Biochem.*, **39** (2):179-183.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2004. Heavy Metal Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant (Ceratophyllum demersum). *Bioresource Technology*, **92**(2):197-200.
- Kılıç, M., 2009. *Euphorbia rigida'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin ve Kinetiğinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, Eskişehir.
- Koyuncu, H., Kul, A., Ceylan, H., Yıldız, N., Çalımlı, A., 2005. 3-Hidroksibenzaldehitin Doğal ve Aktive Edilmiş Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları. *12. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri*. 05-09 Eylül 2005, Van. 243-244.
- Kul, A.R., 1999. *Çözelti ortamında bulunan bazı organik maddelerin ticari aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonlarının incelenmesi*, (doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Van.
- Kuşçu, M. ve Gedikoğlu., 1990. Isparta-Gölcük Yöresi Pomza Yataklarının Jeolojik Konumu. *Jeoloji Müh. Dergisi*, **37**: 69-78.
- Mindes, S., Young, J.F., 1981. Beton, New Jersey, Prentice-Hall, inc.,
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992. *Adsorption Techonology For Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
- Önal, G., 2004. Ham Kilve Ticari Kilile Sulu Çözeltiden Boyar Madde Uzaklaştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Van.
- Özer, A., 2004. *Mersin Üniversitesi Kimya Bölümü, Adasorpsiyon Kinetikleri Ders Notları*.
- Raji, C., Anirudhan, T. S., 1998. Batch Cr (VI) Removal By Polyacrylamide- Grafled Sawdust: Kinetics And Thermodynamics. *Water Res.*, **32** (12): 3772- 3780.
- Reyhanoğlu M., 1988. *Pomza ve Kullanım Alanları* (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Rittmann A. L., 1976, *Volcanoes, Orbis Publishing*, London.
- Ruthven, D.M., 1984. *Principles Of Adsorption Annd Adsorption Process, John Wiley And Sons*, New York.
- Sarıışık, A., Tozaçan, B., Davraz, M., Uğur, İ., Çankiran, O., 1998. *Pomza Teknolojisi*, S.D.Ü. Müh. Fak.-İsbaş, Isparta

- Sarıkaya, Y., 1993. *Fizikokimya*, Gazi Kitapevi, Ankara, s.633-653.
- Savcı, S., 2010. *Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmosötüklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Sawyer, C. N., Mccarty P. L., 1978. *Chemistry For Environmental Engineering*. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.
- Siegel, F. R., 2002. *Enironmental Geochemistry of Potentiall Toxic Metals*. Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Stern, B.R., M. Solioz, D. Krewski, P. Aggett, T.C. Aw, S. Baker, K. Crump, M. Dourson, L. Haber, R. Hertzberg, C. Keen, B. Meek, L. Rudenko, R. Schoeny, W. Slob, and T. Starr, 2007. *Copper and Human Health: Biochemistry, Genetics, and Strategies for Modeling Dose-response Relationships*. J of Toxicol and Environ Health B Crit Rev., Apr-May;10(3):157-222.
- Şener, Ş., 2010. Ağır Metallerin Çevresel Etkileri. *SDUGEO (Online: www.geo.sdu.edu.tr), e-dergisi (Süleyman Demirel Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği)*, Yıl:1, Sayı 3:33-36, ISSN 1309-6656.
- Tantekin, T., 2006. *Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi*(yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Tanyıldızı, M.Ş., 1999. *Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması*(yüksek lisans tezi). Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Tekir, O.,2006. *Fındık Zürafundan Aktif Karbon Eldesi Ve Bazı Ağır Metallerin İyonlarının Adsorpsiyonu*(Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Tözüm, S., 2009. *Pomza ile Zeytin Atıksularından (Karasu) Adsorpsiyonla Kirleticilerin Giderimi* (Yükseklisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstütisi, Isparta.
- Voice, T. C. and Weber, W. J., 1983. Jr., *Water Research*, 17, 1433.
- Waranusantigul, P., Pokethitinyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2003. Kinetics

- Of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (Spirodela polyrrhiza). *Environmental Pollution*, **125**: 385-392.
- Wieder, R.K., 1990. Metal cation binding to Sphagnum peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. *Water, Air and Soil Pollution*, **53**: 391-400.
- Veli, S., Arslan, A., Olgun, A.Z., 2012. Adsorpsiyon Yöntemi ile Cam Kırığı Üretim Atık Suyunda KOİ Gideriminin İncelenmesi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi /Karaelmas Science and Engineering Journal*, **2** (1): 41-46.
- Yanık, S., 2007. *Bazik Pomzuların Beton Agregası Olarak Kullanılabilirliği* (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Yaşar, Y., 2008. *Polimerik Şelatlaştırıcıların Sorpsiyon Yöntemiyle Eser Ağır Metallerin Tayininde Kullanımı*. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, Konya, 80 sf.
- Yaşarer, F., 2008. *Pomzalı Boyalarla Kaplanan ve Deniz Suyunda Bekletilen Betonların Performansı*(Yüksek Lisans Tezi). Sütçü İmam Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, İkinci Baskı. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara. 64(1):93-95.
- Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C., 1998. Removal Of Lead From Aqueous Solution By Non-Living Rhizopus Nigricans. *Water Res.*, **32**(5): 1437-44.

ÖZ GEÇMİŞ

1981 yılında Van'da doğdu. İlk-Orta ve Lise eğitimini Van'da tamamladı. 2001 yılında girdiği Yüzüncüyıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fenbilgisi Öğretmenliği Bölümünden, 2005 yılında Fenbilgisi Öğretmeni olarak mezun oldu. 2006 yılında Vakıfbank Ortaokulunda göreve başladı ve orada halen görevini yapmaktadır.