

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR (II)'NİN KALSİYUM KARBONAT ÜZERİNE
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Kimya Mühendisi Serhan GALİP

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR (II)'NİN KALSİYUM KARBONAT ÜZERİNE
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Kimya Mühendisi Serhan GALİP

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN (YTÜ)

Prof. Dr. Mualla Öner

Doç. Dr. Nevrim SAN

İSTANBUL, 2010

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ÖNSÖZ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. ATIK SULAR.....	3
3. AĞIR METALLER.....	4
3.1 Bakır.....	7
3.1.1 Bakırın Özellikleri.....	7
3.1.2 Bakırın Fizyolojisi ve Toksisitesi.....	9
3.2 Ağır Metallerin Arıtım Yöntemleri.....	9
3.2.1 Kimyasal Çöktürme.....	9
3.2.2 İyon Değişirme.....	10
3.2.3 Ultrafiltrasyon.....	10
3.2.4 Hiperfiltrasyon (Ters Osmoz).....	10
3.2.5 Elektrodializ.....	10
3.3 Sulardan Bakırın Uzaklaştırılması.....	10
4. ADSORPSİYON.....	12
4.1 Adsorpsiyon Oluşumu.....	12
4.2 Adsorpsiyon Türleri.....	12
4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	12
4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	13
4.2.3 Değişim Adsorpsiyonu.....	14
4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	14
4.3.1 Adsorbatın Yapısının Etkisi.....	14
4.3.2 Adsorbanın Yapısının Etkisi.....	14
4.3.3 pH'ın Etkisi.....	15
4.3.4 Sıcaklığın Etkisi.....	15

4.3.5	Temas Süresinin Etkisi.....	15
4.4	Adsorpsiyon Kinetikleri	15
4.5	Adsorpsiyon İzotermi.....	18
4.5.1	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	19
4.5.2	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	21
5.	KALSİYUM KARBONATIN KULLANIMI ve ÖNEMİ.....	22
5.1	Kalsiyum Karbonat Polimorfları ve Hidratları	22
5.2	Kalsiyum Karbonatın Kullanım Alanları	24
6.	KALSİYUM KARBONAT ve BAKIR ile ÖNCEDEDEN YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
7.1	Kullanılan Kimyasallar	30
7.2	Kullanılan Adsorbanların (CaCO ₃ Kristallerinin) Elde Edilmesi	30
7.3	Elde Edilen Adsorbanların (CaCO ₃ Kristallerinin) Karakterizasyonu.....	30
7.3.1	Kalitatif Faz (mineralojik) Analizi (XRD).....	31
7.3.2	Yüzey Alanı Ölçümü (BET)	31
7.3.3	Elektron Tarama Mikroskobu (SEM)	31
7.4	Adsorpsiyon Deneyleri.....	31
8.	SONUÇLAR	33
8.1	Sentetik CaCO ₃ Kristallerinin Karakterizasyonu.....	33
8.2	Farklı Adsorbanların Bakır(II) Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi ve Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması.....	36
8.3	pH' ın Bakır(II) Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi	66
8.4	Başlangıç bakır(II) Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi ve Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması	72
8.5	Adsorpsiyon İzotermilerinin İncelenmesi	86
9.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	89
	KAYNAKLAR.....	90
	ÖZGEÇMİŞ.....	95

SİMGE LİSTESİ

- a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg) (Langmuir İzotermi)
 C_0 : Başlangıçtaki madde konsantrasyonu (mg/L)
 C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
 K : Adsorpsiyon için geliştirilmiş Freundlich hız sabiti (L/g.dk)
 k_1 : Adsorpsiyon için birinci derece reaksiyon hız sabiti, (dk⁻¹)
 k_2 : Adsorpsiyon için ikinci derece reaksiyon hız sabiti, (g/mg.dk)
 K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g) (Freundlich İzotermi)
 K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g) (Langmuir İzotermi)
 M : İlave edilen adsorban miktarı (g/L)
 m : Kuo- Lotse sabiti (birimsiz)
 n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)
 q_e : Denge halinde birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 Q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
 q : Herhangi bir t zamanında adsorplanan Cu miktarı, (mg/g)
 R^2 : Korelasyon katsayısı
 t : Temas süresi (dk)

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BET	Spesifik Yüzey Alanı Ölçümü (Brunauer-Emmett-Teller)
GCC	Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat (Ground Calcium Carbonate)
PCC	Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (Precipitated Calcium Carbonate)
SEM	Elektron Tarama Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
XRD	X-Işını Analizi (X-Ray Diffraction)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Atık su dağılımı.....	3
Şekil 4.1 Adsorbat ile katı faz konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	18
Şekil 4.2 Langmuir izotermi.....	20
Şekil 4.3 Freundlich izotermi	21
Şekil 8.1 CaCO ₃ kristallerinin X-ışınları difraktometre diyagramı.....	33
Şekil 8.2 CaCO ₃ kristallerinin SEM fotoğrafları (a) sintersiz saf CaCO ₃ (b) sinterli saf CaCO ₃ (c) sintersiz C-M2000 (d) sinterli C-M2000 (e) sintersiz C-L2000 (f) sinterli C-L2000.	35
Şekil 8.3 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C, T=25°C)	37
Şekil 8.4 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C, T=25°C).....	37
Şekil 8.5 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C, T=25°C).....	38
Şekil 8.6 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C, T=25°C).....	38
Şekil 8.7 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-S, T=25°C).....	40
Şekil 8.8 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-S, T=25°C)	40
Şekil 8.9 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-S, T=25°C).....	41
Şekil 8.10Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-S, T=25°C).....	41
Şekil 8.11 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-S, T=25°C).....	42
Şekil 8.12 Katkı maddesi olmadan elde edilmiş CaCO ₃ kullanılan deneylerde, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi.	43
Şekil 8.13 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-L1000, T=25°C).....	44
Şekil 8.14 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-L1000, T=25°C).....	44
Şekil 8.15 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1000, T=25°C).....	45

Şekil 8.16 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1000, T=25°C).	45
Şekil 8.17 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1000, T=25°C).	46
Şekil 8.18 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-L1500, T=25°C).....	47
Şekil 8.19 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-L1500, T=25°C).	48
Şekil 8.20 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1500, T=25°C).	48
Şekil 8.21 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1500, T=25°C).	49
Şekil 8.22 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1500, T=25°C).	49
Şekil 8.23 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-L2000, T=25°C).....	51
Şekil 8.24 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-L2000, T=25°C).	51
Şekil 8.25 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L2000, T=25°C).	52
Şekil 8.26 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L2000, T=25°C).	52
Şekil 8.27 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L2000, T=25°C).	53
Şekil 8.28 Endüstriyel polimer varlığında elde edilmiş CaCO ₃ kristalleri ile gerçekleştirilen deneysel 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi.....	54
Şekil 8.29 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-M1000, T=25°C).....	55
Şekil 8.30 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-M1000, T=25°C).	55
Şekil 8.31 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M1000, T=25°C).	56
Şekil 8.32 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M1000, T=25°C).	56
Şekil 8.33 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M1000, T=25°C).	57
Şekil 8.34 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-M2000, T=25°C).....	58

Şekil 8.35 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-M2000, T=25°C).....	59
Şekil 8.36 Bakır(II) adsorpsiyonun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M2000, T=25°C).....	60
Şekil 8.37 Bakır(II) adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu..... (adsorban: C-M2000, T=25°C).....	60
Şekil 8.38 Bakır(II) adsorpsiyonun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M2000, T=25°C).....	61
Şekil 8.39 Biyopolimer varlığında elde edilmiş ve sinterlenmiş CaCO ₃ ile yapılan deneylerde 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi.	61
Şekil 8.40 Bakır(II) konsantrasyonun zamanla değişimi (adsorban: C-E, T=25°C).....	62
Şekil 8.41 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-E, T=25°C).....	63
Şekil 8.42 Bakır(II) adsorpsiyonun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-E, T=25°C).....	64
Şekil 8.43 Bakır(II) adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-E, T=25°C).....	64
Şekil 8.44 Bakır(II) adsorpsiyonun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-E, T=25°C).....	65
Şekil 8.45 Farklı adsorbanların kullanıldığı deneylerde 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi.	65
Şekil 8.46 Bakır(II) konsantrasyonun zamanla değişimi (pH=2, T=25°C).	66
Şekil 8.47 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (pH=2, T=25°C).....	67
Şekil 8.48 Bakır(II) konsantrasyonun zamanla değişimi (pH=3, T=25°C).	68
Şekil 8.49 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (pH=3, T=25°C).....	68
Şekil 8.50 Bakır(II) konsantrasyonun zamanla değişimi (pH=7, T=25°C).	69
Şekil 8.51 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (pH=7, T=25°C).....	70
Şekil 8.52 Bakır(II) konsantrasyonun zamanla değişimi (pH=9, T=25°C).	71
Şekil 8.53 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (pH=9, T=25°C).....	71

Şekil 8.54 Farklı pH'larda 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi	72
Şekil 8.55 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 1 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	73
Şekil 8.56 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0= 1 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	74
Şekil 8.57 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 1 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	75
Şekil 8.58 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 1 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	75
Şekil 8.59 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 1 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	76
Şekil 8.60 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 2.5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	77
Şekil 8.61 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0= 2.5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	78
Şekil 8.62 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 2.5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	78
Şekil 8.63 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 2.5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	79
Şekil 8.64 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 4 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	80
Şekil 8.65 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0= 4 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	81
Şekil 8.66 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 4 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	81
Şekil 8.67 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 4 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	82
Şekil 8.68 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	83
Şekil 8.69 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0= 5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	84
Şekil 8.70 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	85
Şekil 8.71 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	85
Şekil 8.72 Farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi	86

Şekil 8.73 Langmuir izotermi.....	87
Şekil 8.74 Freundlich izotermi	87

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Temel endüstrilerden atılan metal türleri	5
Çizelge 3.2 Bazı ağır metaller ve etkileri	6
Çizelge 3.3 İnsan tarafından alınan metaller	7
Çizelge 3.4 Bakırın bazı fiziksel özellikleri	7
Çizelge 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar	14
Çizelge 4.2 R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri	20
Çizelge 5.1 Biyolojik ve biyolojik olmayan ortamda kalsiyum karbonat dağılımı	23
Çizelge 8.1 $CaCO_3$ kristallerinin X-ışınları difraktometre değerleri.....	33
Çizelge 8.2 Kullanılan adsorbanların spesifik yüzey alanları	34
Çizelge 8.3 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C, $T=25^\circ C$)	36
Çizelge 8.4 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (adsorban: C, $T=25^\circ C$).....	39
Çizelge 8.5 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-S, $T=25^\circ C$).....	39
Çizelge 8.6 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (adsorban: C-S, $T=25^\circ C$)	42
Çizelge 8.7 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-L1000, $T=25^\circ C$)	43
Çizelge 8.8 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (adsorban: C-L1000, $T=25^\circ C$)... ..	46
Çizelge 8.9 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-L1500, $T=25^\circ C$)	47
Çizelge 8.10 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (adsorban: C-L1500, $T=25^\circ C$).. ..	50
Çizelge 8.11 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-L2000, $T=25^\circ C$)	50
Çizelge 8.12 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (adsorban: C-L2000, $T=25^\circ C$).. ..	53
Çizelge 8.13 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-M1000, $T=25^\circ C$)	54
Çizelge 8.14 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (adsorban: C-M1000, $T=25^\circ C$).. ..	57
Çizelge 8.15 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-M2000, $T=25^\circ C$)	58
Çizelge 8.16 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (adsorban: C-M2000, $T=25^\circ C$).. ..	59

Çizelge 8.17 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-E, T=25°C)	62
Çizelge 8.18 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (adsorban: C-E, T=25°C).	63
Çizelge 8.19 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (pH=2, T=25°C)	66
Çizelge 8.20 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (pH=3, T=25°C)	67
Çizelge 8.21 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (pH=7, T=25°C).	69
Çizelge 8.22 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (pH=9, T=25°C)	70
Çizelge 8.23 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (C ₀ = 1 mg/L, T=25°C).	73
Çizelge 8.24 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (C ₀ = 1 mg/L, T=25°C).	76
Çizelge 8.25 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (C ₀ = 2.5 mg/L, T=25°C).	77
Çizelge 8.26 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (C ₀ = 2.5 mg/L, T=25°C).	79
Çizelge 8.27 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (C ₀ = 4 mg/L, T=25°C).	80
Çizelge 8.28 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (C ₀ = 4 mg/L, T=25°C).	82
Çizelge 8.29 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (C ₀ = 5 mg/L, T=25°C).	83
Çizelge 8.30 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri (C ₀ = 5 mg/L, T=25°C).	84
Çizelge 8.31 Denge değerleri	86
Çizelge 8.32 Langmuir ve Freundlich sabitleri	88
Çizelge 8.33 Değişik adsorbanlar üzerine bakır(II) adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalarda hesaplanan izoterm sabitleri.	88

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan görüş ve önerileriyle beni yönlendiren, saygıdeğer danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN'a katkılarından dolayı içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmam boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen görüş ve önerileriyle çalışmama büyük katkıyı sağlayan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mualla Öner başta olmak üzere Sayın Arş. Gör. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ ve yardımlarını gördüğüm tüm hocalarıma, gösterdikleri ilgi ve sabırları için teşekkür ederim.

Tüm üniversite öğrenimim boyunca her aşamada, en zor dönemlerimde maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, anlayışıyla bana katlanan ve hep yanımda olan sevgili ve değerli arkadaşım Esin AY'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında yardım ve desteklerini gördüğüm Sayın Arş. Gör. Bora AKIN ve Sayın Arş. Gör. Umut UYSAL'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam esnasında yanımda olan ve bana moral veren sevgili arkadaşlarım Özge ARAS, Koray AYDIN ve Çağrı ŞENOL ERDEMİR'e teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmamda da beni destekleyen, bana güvenen ve her zaman yanımda olan, tüm özverileri ve sonsuz sevgileri için annem Hüsniye GALİP, babam Mustafa GALİP ve sevgili kardeşim Salih GALİP'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2010

Serhan GALİP

ÖZET

Bu çalışmada, adsorban olarak kullanılan kalsiyum karbonat (CaCO_3) kristalleri polimerik katkı maddesi varlığında üretilmiş ve SEM, BET ve X-ışınları toz difraksiyon metotları ile karakterize edilmiştir. CaCO_3 kristallerinin sulu çözeltilerden bakır(II) iyonu adsorpsiyonuna temas süresi, başlangıç çözelti pH'ı, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve adsorban olarak kullanılan kristallerinin polimer içeriğinin etkisi incelenmiştir. Yapılan tüm deneylerde denge süresi yaklaşık 40 dakika olarak bulunmuştur. Çözelti başlangıç pH'nın 5.5–7 arasında en uygun olduğu görülmüştür. Endüstriyel polimer konsantrasyonunun 1000 mg/L'den 2000 mg/L'ye artması ile adsorbanın bakır (II) iyonunu adsorplama kapasitesi %16 artmıştır.

Bakır(II) adsorpsiyonu geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetik modelleri ile açıklanmıştır. Deneysel sonuçlara göre bakır(II) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece kinetiğine daha fazla uyduğu görülmüştür.

Denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Çalışma şartlarında bakır(II)'nin adsorpsiyon izotermine Freundlich adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal, bakır(II), kalsiyum karbonat, kinetik.

ABSTRACT

In this work CaCO_3 crystals used as adsorbent were obtained in the presence of polymeric additives and characterized by SEM, BET, X-Ray powder diffraction methods. The effects of contact time, initial solution pH, initial solution concentration and polymer content of crystals used as adsorbent on the adsorption capacity of CaCO_3 crystals that used for ion removal from aqueous solution were investigated. As a result of the experiments performed, the equilibrium time was found as approximately 40 minutes. The optimum initial solution pH range was obtained as 5.5-7.0. The adsorption capacity of adsorbent increased 16% when the industrial polymer concentration increased from 1000 mg/L to 2000 mg/L.

The modified Freundlich, pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models were used to establish copper(II) adsorption. Evaluation of the data showed that the pseudo-first-order kinetic model is the most convenient model to represent the adsorption kinetic.

The convenience of the equilibrium data to the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were analyzed. It was determined that the Freundlich isotherm fit well the adsorption isotherm of copper(II).

Keywords: Adsorption, heavy metal, copper(II), calcium carbonate, kinetic.

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, sanayileşme, düzensiz şehirleşme ve bilinçsiz bir şekilde tüketim atık su miktarını ve ağır metal yükünü arttırmıştır. Endüstrinin faaliyetleri sonucunda açığa çıkan atık suların arıtılmadan çevreye salınması suların kirlenmesinin en büyük nedenidir. Madencilik, metal sanayi, petrol rafinerileri ve deri sanayi ağır metal kirliliğine katkıda bulunan başlıca kaynaklardan bazılarıdır. Ayrıca evsel atık sular, depolama alanları sızıntı suları, tarım arazilerinin yağış ile yıkanması ve asit yağmurları da atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır (Şencan 2006).

Suda bulunabilecek bütün ağır metaller belli konsantrasyonlar üzerindeki değerlerde insan ve çevre sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. Çok yaygın olarak kullanılan bir madde olan bakırın aşırı dozda alınması, kişilerde mukozal tahrişe, merkezi sinir sisteminde tahribatlara, karaciğer ve akciğerde dokusal değişimlere ve bunun gibi birçok rahatsızlığa neden olabilir. Bu nedenle, atık sulardan metalik türlerin geri kazanımı ve giderimi için çeşitli teknikleri geliştirmek amacıyla yapılan araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ters osmoz ve adsorpsiyon gibi teknikler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde az çamur oluşumu ve işletilebilmesinin kolay oluşu avantaj oluşturmaktadır.

Adsorpsiyon prosesi, fiziksel çekme, iyon değişimi ve kimyasal bağlarla etkili bir şekilde molekülleri bağlayan katı olarak bilinen bir adsorbanın varlığında meydana gelen bir prosestir. Adsorbanın büyük miktarda ve kolayca bulunabilmesi, düşük maliyetli olması ve kolaylıkla elde edilebilir olması tercih edilir. Bu nedenle de bu tarz materyalleri keşfetmek ve yüzey özelliklerini test etmek de genellikle önem taşır (Arris vd., 2003; Gherbi vd., 2004; Larous vd., 2005).

Yer kabuğunda bulunan mineraller içinde endüstriyel alanda en çok kullanılanı kalsiyum karbonattır. Kalsiyum karbonat'ın dünyanın çeşitli bölgelerinde geniş çaplı üretimi mevcuttur. Kalsiyum karbonat minerali doğada mermer, kireçtaşı (limestone), kalsit, talk, aragonit gibi çok çeşitli şekillerde bulunur. Kalsiyum karbonat minerali, kolay temin edilebilme, geniş tane büyüklüğü, çeşitleri ve düşük fiyatıyla diğer malzemelerin önüne geçmektedir (Ertürk, 2007).

Bu çalışmada, polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen kalsiyum karbonat kristallerinin sulu çözeltilerden bakır(II) iyonunu adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Bakır(II) adsorpsiyonu üzerine; temas süresi, başlangıç çözelti pH'ı, başlangıç çözelti konsantrasyonu

ve adsorban olarak kullanılan kalsiyum karbonat kristallerinin polimer içeriğinin etkisi incelenmiştir. Bakır(II) iyonun sulu çözülden giderimi esnasında adsorpsiyon prosesine ait denge ve kinetik parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. ATIK SULAR

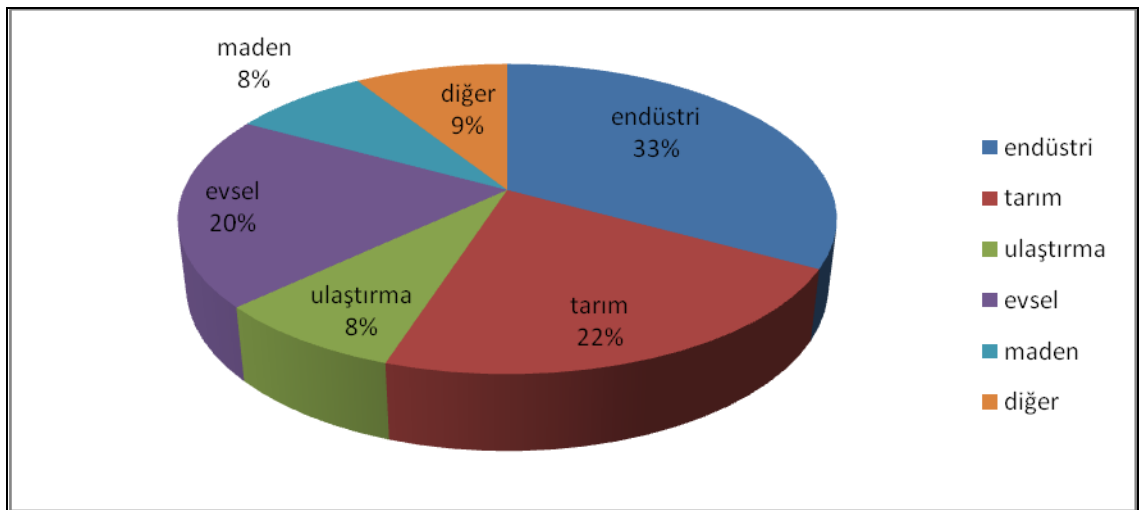
Birbirlerine ayrılmaz bir şekilde bağı ve biri diğerine sürekli tesir eden toprak, hava ve su yaşadığımız çevreyi meydana getirir. Evrenin bir parçasının herhangi bir sebeple bozulması diğer parçalarını da aynı şekilde etkilemektedir. Yüzeysel sularında meydana gelecek her türlü değişme, yeni duruma adapte olmuş organizma topluluklarını ve bu topluluğu meydana getiren mikroorganizma türlerini ortaya çıkarmaktadır (Karpuzcu, 1991).

Artan nüfus ve hızlı kalkınma ile yaygınlaşan ve gelişen sanayileşme gittikçe büyüyen, güncel bir çevre sorununu da beraberinde getirmektedir. Evsel ve endüstriyel atıkların miktarlarının yanında özellikle endüstriyel atıkların içerdikleri ağır metallere birlikte zehirli maddelerin yüzeysel ve yeraltı suları için oluşturdukları tehlike insan yaşamını da etkilemektedir.

Atık sularındaki kirleticilerin çeşitleri ve derişimleri su kaynağına bağlıdır. Endüstriyel ve evsel atık sular olmak üzere iki tür atık su kaynağı vardır (Bailey ve Ollis, 1986).

Endüstriyel atık su; evsel atık su dışında kalan endüstrilerin, imalathanelerin, küçük ticari işletmelerin ve küçük sanayi sitelerinin her türlü üretim, işletim ve prosesinden kaynaklanan sulardır. Endüstriyel atık sular; çevresel açıdan, evsel atık sulara oranla daha büyük tehlike oluşturmaktadır. Ayrışmaz ya da güç ayrışabilir türden maddelerin yanı sıra toksik bileşenleri de içerebilen bu sular, zaman zaman oldukça fazla kirlilik konsantrasyonu içerebilirler.

Endüstriyel atık sular teknolojik gelişmelere paralel olarak atık su dağılımı içerisinde önemli bir yere sahiptir. Şekil 2.1'den görülebileceği gibi atık su dağılımının en büyük kısmını oluşturmaktadır. Her endüstriyel proses, doğal su sistemlerine zararlı olabilecek artıklar verir. Bu maddeler arasında ağır metallere oldukça önemli bir yere sahiptir (Dönmez, 2006).



Şekil 2.1 Atık su dağılımı (Dönmez, 2006).

3. AĞIR METALLER

Metaller, doğal olarak yer kabuğunun yapısında bulunan elementlerdir. Periyodik cetvelde hidrojenden uranyuma kadar 90'ın üzerinde element mevcuttur ve bunların 20'si hariç diğerleri metal olarak karakterize edilmektedir. Ancak bu metallerin 59 tanesi "ağır metaller" olarak sınıflandırılmaktadır (Krenkel ve Novotny, 1980).

Antik çağlarda bu metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan hareketlerinin sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere ve hidrosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu gibi çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliğinin aşırı boyutlara ulaşmasına ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmelerin Japonya'da ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Bu yaygın kaniya, ağır metaller belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallere kıyasla daha fazla birikir ve olumsuz etkinin giderek artması yol açar (Alloway ve Ayres, 1997).

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko gibi metaller dahildir. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya ve gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu 3.65 g/cm^3 olan baryumun veya 4.51 g/cm^3 olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum (8.65 g/cm^3), kurşun (11.34 g/cm^3) veya lantanit grubu metallerden ($5.25-9.84 \text{ g/cm}^3$) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır (Martin ve Coughtrey, 1985).

Ağır metallerin çevreye yayımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 3.1'de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Temel endüstrilerden atılan metal türleri (Gündüz, 1994).

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir- Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Doğal veya yapay yollardan ağır metal birikimi günümüzde önemli sorunlar arasına girmiştir. Ağır metaller sularda çözünme şeklinde toplanacağı gibi çözünmeden suların dibinde de toplanabilir. Metalik ve organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar ve bir metal bileşiğinden bir başka bileşiğe dönüşürler. Dönüşme şekli ne olursa olsun metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bir bileşiği de meydana gelebilir ve bu metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yere sürüklenebilirler (Gündüz, 1994).

Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara ve ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarları bile toksik etkisi yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Se, Ni, V, Zn gibi elementler oluşmaktadır. Bu elementlerin toksik etkisi olabileceği gibi canlı organizmada birikmesi de söz konusudur (Çizelge 3.2). Krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri halinde bulunmaktadır. Bunların sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Atık suyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilirler. Bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilirler. Sulama sularında izin verilebilir maksimum ağır metal ve toksik konsantrasyonları Başbakanlık Çevre Müsteşarlığınca tebliğ edilmiştir. Mangan ve demir ağır metaller arasında en zehirsiz metaller sayılırlar (Alacabey, 2006).

Denizde yapılan araştırmalar Se, Fe, Mn, Co gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını; Mg, K ve Ca elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup hava ortamına deniz yoluyla geçtiğini gösterir. Buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, Sb, Ag, As, Pb, Cr ve Se gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin ise atmosfere insan eliyle karıştığı anlaşılmaktadır (Şengül, 2001).

Çizelge 3.2 Bazı ağır metaller ve etkileri (Okumuş, 2007).

Element	Kaynak	Etki ve Özellik
Bakır	Metal kaplama, madencilik, endüstriyel atıklar	Canlı yaşamı için gerekli bir ağır metal ancak yüksek konsantrasyonlarda alg ve bitkiler için toksik
Berilyum	Kömür, endüstriyel atıklar	Toksik
Civa	Endüstriyel atık, madencilik, kömür	Toksik, anaerobik bakterilerce metil civa haline getirilebilir
Çinko	Endüstriyel atık, metal kaplama, boru tesisatı	Canlı yaşamı için gerekli bir metal ancak yüksek konsantrasyonlarda bitkiler için toksik
Kadmiyum	Madencilik, metal kaplama, endüstriyel deşarjlar	Toksik
Krom	Metal kaplama	Cr(III) olarak gerekliyken Cr(VI) olarak toksik
Mangan	Endüstriyel atıklar, maden suları, mikrobiyal aktiviteler	Bitkiler için toksik, eşya yüzeylerinde lekeler oluşturarak zarar verir
Kurşun	Madencilik, petrol, endüstriyel atıklar	Toksik ve vahşi yaşam için zararlı

En önemli konulardan birisi de, toksik metallerin gıda yapısında birikmesidir. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonları su ve havadaki çok üstüne çıkabilir. Böyle büyük oranda toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir. Ayrıca insan vücudunun bazı toksik metalleri biriktirme özelliği de vardır. Çizelge 3.3.'te toksik metallerin insan vücuduna giriş şekilleri ve vücuttaki yarılanma ömürleri verilmiştir. Örneğin, kurşunun insan vücudundaki yarılanma ömrü 1460, bakırın 80, çinkonunki ise 933 gündür (Şengül, 2001).

Çizelge 3.3 İnsan tarafından alınan metaller (Şengül, 2001).

Metaller	Günlük alınan miktar (mg)		Zehirleyici miktar (mg)	Vücuttaki toplam miktar (mg)	Vücuttaki yarılanma ömrü (gün)
	Besin ve su	Hava			
Antimon	0,1	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1,325	0,0014	250-500	72	80
Baryum	0,735	0,03	200	22	65
Berilyum	0,012	0,00004	—	0,03	180
Bizmut	0,02	0,00076	—	0,23	5
Civa	0,025	—	—	—	70
Çinko	14,5	0,0168	—	2300	933
Demir	15	0,084	—	4200	800
Gümüş	0,6	—	60	1	5
Kadmiyum	0,16	0,0074	3	50	200
Kalay	7,3	0,0006	2000	17	35
Kobalt	0,39	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,3	0,046	—	12	1460
Krom	0,245	0,0011	200	1,8	616
Mangan	4,4	0,0288	—	12	17
Molibden	0,335	0,006	—	9,3	5
Nikel	0,6	0,00236	—	10	667
Titan	1,375	0,0014	—	9	320
Uranyum	0,05	—	—	0,7	100
Vanadin	0,116	0,00916	—	22	42
Zirkonyum	0,49	—	—	420	450

3.1 Bakır

3.1.1 Bakırın Özellikleri

Bakır insanlar tarafından eski çağlardan beri kullanılan en eski metallere aittir. Bakır ve alaşımları ilk olarak MÖ.1800'lü yıllarda görünüşlerinin güzel ve sağlam olması sebebiyle kullanılmaya başlanmıştır. Bakırın bazı özellikleri Çizelge 3.4'te özetlenmiştir (Kirk-Othmer, 1971).

Çizelge 3.4 Bakırın bazı fiziksel özellikleri (Kirk-Othmer, 1971)

Atom no	29
Atom ağırlığı (g/mol)	63,57
Oksidasyon basamağı	+1,+2
Yoğunluğu, (g/cm ³)	8,93
Erime noktası,(°C)	1083
Kaynama noktası, (°C)	2325
Isı iletkenliği (20 °C), (w/m °C)	395

Saf bakır iletkenlik bakımından gümüşten sonra ikinci sırayı alır. Metalik bakır kuru havadan etkilenmez, fakat havada ısıtılırsa yüzeyi oksitlenmeye başlayarak Cu(I) oksit tabakasıyla kaplanır bu durum bakırın daha fazla yükseltgenmesini önler. Basınç altında oksijen gazı ile ısıtılırsa Cu(II) oksit oluşur.



Karbondioksit içeren atmosferde bakırın yüzeyi, yeşil renkli bir bazik Cu(II) karbonat tabakasıyla kaplanır ve bu tabaka bakırın daha fazla yükseltgenmesine engel olur. Periyodik sistemin IB grubu elementi olan bakır korozyona maruz kalan yüzeylerde ince bir oksit filmi oluşturur. Bu madde kuvvetli mineral asitleri ile amonyak dışında kalan asit ve alkalilerin büyük bir kısmına karşı oldukça dayanıklıdır.

Normal şartlarda ve havasız ortamda bakır seyreltik hidroklorik asit ve asetik asitten etkilenmez. Ancak derişik nitrik asitte kolaylıkla çözünerek azot oksitlerle birlikte Cu(II) nitratı verir. Sülfürik asit sıcakta bakırı hızla çözerek Cu(II) sülfatı oluşturur. Bakırın sülfürik asitte çözünmesi olayı iki kademedede oluşur. İlk olarak Cu(II) oksit teşekkül eder.



Daha sonra oluşan Cu(II) oksit sülfürik asitte çözünerek Cu(II) sülfatı verir.



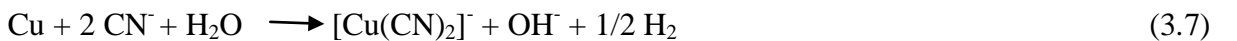
Bakır hidroklorik asidin seyreltik çözeltilisinde çözünmez, fakat gaz halindeki hidrojen klorürden etkilenerek Cu(II) klorürü oluşturur.



Bakır iyonu karbonat, amonyum, siyanür, sülfat ve hidroksil iyonu içeren çözeltilerde bir kompleks oluşumu yönünde reaksiyon verir. Ayrıca bakır, etilen diamin, amonyak ve piridin gibi nötral ligantlarla kuvvetli kompleksler meydana getirir. Örneğin tetramin Cu(II) kompleksi Cu(II) çözeltilerinin amonyak ile muamelesinden elde edilir (Ün, 1968).



Bakırın siyanür ile kompleks reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



3.1.2 Bakırın Fizyolojisi ve Toksikitesi

Yetişkin bir insanın vücudundaki bakır miktarı 100-150 mg arasında değişmektedir. Bunun büyük bir kısmı karaciğer, böbrek, kalp, saç ve beyindedir. Dalak, akciğer, kalp ve kemikler orta derecede bakır içerirken hipofiz ve tiroid bezleri çok düşük konsantrasyonda bakır ihtiva ederler. Vücuttaki bakır bazı hayati rollere sahiptir. Bakır bazı enzimlerde de bulunur. Hemoglobin sentezinde katalizör görevi yaparak, kırmızı kan hücrelerinin oluşumuna yardım eder. Yani bakırın eksikliği demirin adsorpsiyonunu düşürerek hemoglobin sentezini azaltır (Wholl ve Goodhart, 1968).

Yetişkin insanlarda günlük bakır ihtiyacı 2.5-5.0 mg arasında değişmektedir. Çocuklar için ise günlük ihtiyaç vücut ağırlığı başına 0.05-0.01 mg'dır. Alınan bakırın yaklaşık %'i adsorplanır. Karaciğer ve beyindeki miktarın artmasıyla Wilson hastalığı ortaya çıkar (Sodeman ve Sodeman, 1985).

Bakırın insan vücudu için akut bir toksik madde ve kanserojen olmadığı belirtilmektedir. Fakat bazik bakır karbonatın zehirli olduğu çok eskiden beri bilinmektedir. Bu nedenle bakır kaplar kalaylanarak kullanılır. Aşırı miktarda bakır tuzlarının, özellikle bakır sülfatın ağız yoluyla alınması ölümlü sonuçlanabilir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Avustralya'da koyunlarda görülen bakır zehirlenmesi olayında, bakırın eksikliğinin diyetteki molibden ve sülfatla ilgili olduğu açıklanmıştır. Bu bulgu bakır, çinko ve diğer eser elementler arasında da ilişkiler bulunduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, bakır eksikliği ve bakır toksisitesi sadece bakırın alımına değil aynı zamanda Zn, Fe ve Ca'un diyetdeki seviyesine de bağlıdır. Bakır toksisitesi Mo, Zn ve SO_4^{2-} alınımındaki düşme ile artar (Forstner ve Wittmann, 1983).

3.2 Ağır Metallerin Arıtım Yöntemleri

Ağır metaller, elektrolizle kaplama, pigment ve boya üretim endüstrileri gibi sanayide birçok alanda kullanılır. Endüstriyel atık suların çevreye gönderilip insan ve hayvan reseptörlerine etkisini azaltmak için metallerin, bu sulardan ayrılması istenir. Ağır metal içeren atık suların arıtımında en genel metot, fiziksel ve kimyasal ayırma teknikleridir (Chen vd., 2007).

3.2.1 Kimyasal Çöktürme

Bazı ağır metallerin, çeşitli inorganik iyonların ve fosforun çöktürülmesi genellikle alüminyum veya demir tuzları gibi koagülantların ilavesiyle yapılır (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Kimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve ters osmoz gibi bazı geleneksel yöntemler ekonomik olarak uygun değildir veya atıklar ile ilgili güncel standartları sağlamayabilirler. Örneğin, atık sularda bulunan farklı metallerin minimum çözünebilirlikleri farklı pH değerlerindedir. Maksimum uzaklaştırma verimine tek bir pH seviyesinde ulaşılmaz. Bu nedenle, metallerin çöktürülmesi yönteminin kontrolü ve atık limitinin 0.1-5 mg/L aralığında olması zordur (Chen vd., 2007).

3.2.2 İyon Değiştirme

Çözünmeyen bir değiştirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirmesine dayanan bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

3.2.3 Ultrafiltrasyon

Çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran prosestir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

3.2.4 Hiperfiltrasyon (Ters Osmoz)

Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

3.2.5 Elektrodializ

Yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

3.3 Sulardan Bakırın Uzaklaştırılması

Atık sulardaki bakırın en önemli kaynağı metal kaplama banyolarının atık sularıdır. Çeşitli alanlarda kullanılan pirinç ve bakır parçalarının yüzeylerinde meydana gelen oksit tabakaları kuvvetli asit banyolarına daldırılmak suretiyle uzaklaştırılır. Bu atıklar bakırla birlikte başka metalleri de içermektedir. Bakır tuzları bakır katalizörlerle çalışan kimyasal üretim proseslerinden de atık sulara geçmektedir.

Birçok ağır metal iyonları gibi çözünmüş halde bulunan bakırın uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme ve geri kazanma prosesleri olan iyon değiştirme, adsorpsiyon, buharlaştırma ve elektrolitik ayırma gibi prosesler uygulanır. Bakır değerli bir metal olduğundan genellikle geri kazanma prosesleri kullanılır.

Birçok ağır metal için standart arıtma alkali bir ortamda nispeten çözünmeyen metal

hidroksitlerin çöktürülmesi şeklindedir. Çoğu ağır metal atıkları başlangıçta asidiktir. Metal hidroksitleri çöktürmek için pH ayarlaması genellikle ucuz bir madde olan kireç ile yapılmaktadır. Bakır hidroksitin çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığı 9.0-10.3'tür. pH 10'da maksimum çözünürlüğünün 0.01 mg/L olduğu belirtilmiştir. Bu değer çöktürme ile ulaşılabilecek minimum seviyedir. Reaksiyon hızlarının yavaş olması, pH dalgalanması ve diğer iyonların etkisinden dolayı teorik olarak belirtilen noktaya ulaşılmaz. Ortamdaki bakır, hidroksit halinde çöktürüldükten sonra konsantrasyonu 0.02 ile 0.07 mg/L seviyesine düşürülür (Sittig, 1973).

Çöktürmenin dışında bakırı atık su sistemlerden uzaklaştırmak için uygulanan diğer bir yöntem de iyon değişimidir. İyon değiştirme sulu çözeltilerde çözülmüş halde bulunan inorganik maddelerin uzaklaştırılması için uygulanan bir yöntemdir. Bu metot özellikle atık sularındaki metal konsantrasyonunun az olduğu durumlarda kullanılır. İyon değiştirme işleminde iyon değiştirici reçineler kullanılır. İşlem, reçine ile doldurulmuş bir kolondan atık suyun geçirilmesi ile yapılır (Lanouette, 1977).

Bakırın buharlaştırma ile kazanılması uzun yıllardan beri uygulanmaktadır. Bu proses, metal kaplama çözeltilerinin ve durulama sularının buharlaştırılarak değerlendirilmesi için kullanılır. Enerji gereksinimi fazla olması nedeniyle pahalı bir yöntemdir. Genellikle konsantrasyon seviyesini yükseltmek için bir ön işlem olarak uygulanır (Sittig, 1973).

4. ADSORPSİYON

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilir. Adsorpsiyon, malzemelerin derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye adsorplanan madde (adsorbat) ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya adsorban ismi verilmektedir (Filiz, 2007).

4.1 Adsorpsiyon Oluşumu

Çözelti içindeki maddelerin adsorpsiyonu çözücü-çözünen-katı ilişkisine bağlıdır. Adsorpsiyon etkileyen en önemli faktörlerden biri çözünenin liyofobik-hidrofobik (çözücünden-sudan hoşlanmama) karakteri veya çözünenin katı faza daha fazla geçme isteğidir. Adsorpsiyon genellikle bu iki kuvvetin birada bulunmasının sonucudur. Her iki kuvveti de etkileyen faktörler vardır.

Maddenin çözünlüğü, maddenin hidrofilik veya hidrofobik yapıya sahip olması ve maddenin amfoterik-çözünlük karakterine sahip olması, liyofobik karakteri etkileyen faktörlerdir.

Adsorban ile sıvı içindeki çözünmüş madde arasındaki elektriksel çekim kuvveti, fiziksel çekim kuvvetleri, kimyasal yapı ise katı faza geçme yatkınlığını etkileyen faktörlerdir.

Hidrofilik yapıdaki madde sıvının içinde kalmaya eğilimlidir; bu yüzden adsorpsiyonu zordur. Hidrofobik yapıdaki madde ise suda kalmaya eğilimli olmadığı için adsorbe olması kolaydır. Eğer madde amfoterik çözünlüğe sahip ise hidrofobik kısmı sıvının ara yüzeyinde adsorplanacak, hidrofilik kısmı ise sıvıda kalacaktır (Al-Degs, 2006).

4.2 Adsorpsiyon Türleri

4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbe edilen malzeme zayıf Van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla

yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10 kcal. gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren "negatif adsorpsiyon" ile de sıkça karşılaşılmaktadır. Bu işlem "desorpsiyon" olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, konsantrasyon) negatif adsorpsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) "sorpsiyon" terimi ile ifade edilmektedir (Filiz, 2007).

4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, adsorplanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon ile genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılr. Adsorpsiyon enerjisi 1 mol adsorbat başına 20-100 kcal. arasındadır. Olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak bu değer, kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısı ile yaklaşık aynı değerdedir.

Kıyaslama yapıldığında; kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (konsantrasyon, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir.

Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük konsantrasyon aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kimyasal adsorpsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır (Filiz, 2007).

4.2.3 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların yüklü bölgelere tutunmasını ifade eder. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonla ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Filiz, 2007).

Çizelge 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar (İnanç, 2006).

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorplanan Madde	Çözünmüş maddeler ve kritik sıcaklık altındaki tüm gazlar	Çözünmüş maddeler ve bazı reaktif gazlar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Desorpsiyon Hızı	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz

4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

4.3.1 Adsorbatın Yapısının Etkisi

Adsorpsiyon olayında en önemli etkenlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Maddenin adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü ile maddenin adsorpsiyonu arasında ters bir ilişki vardır. Adsorpsiyon, adsorbat-çözücü arasındaki bağların kırılmasına bağlı olarak gerçekleşir. Yani; çözünürlük ne kadar büyükse adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur, adsorpsiyon miktarı azalır. Adsorbatın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkiler. Adsorbat moleküllerinin, adsorban gözeneklerine göre büyük olması gözeneklerin tıkanmasına ve bu gözeneklerdeki aktif merkezlerin işlev görememesine neden olabilir. Bu durumda adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyona etki eden diğer bir özellik ise adsorbatın iyonizasyonudur. Su ve atık su bileşiklerinin çoğu iyonik halde bulunurlar. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olmaktadır. Adsorbatın polaritesi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Polar bir adsorban, polar olmayan bir çözelti içerisindeki polar bir maddeyi daha kuvvetli şekilde adsorplar (Şencan,2006).

4.3.2 Adsorbanın Yapısının Etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için adsorbanın en önemli özelliği yüzey alanıdır. Her katı madde adsorban olabilir; ancak adsorbanın yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini

değiştirmektedir. Uygun adsorban, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik arttıkça adsorpsiyon da artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorpsiyona etki eden diğer önemli bir özellik de adsorbanın parçacık boyutudur. Birçok çalışma parçacık boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir (Şencan,2006).

4.3.3 pH'ın Etkisi

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkiler; dolayısıyla adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH değerlerinde gerçekleşir (Şencan,2006).

4.3.4 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık adsorpsiyonda önemli bir etkidir. Genellikle adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Adsorpsiyon miktarı genellikle azalan sıcaklıkla artış gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilemez. Normal sıcaklık değişimleri ise su ve atık su arıtımında adsorpsiyon işleminde çok küçük etkilere yol açar (Şencan,2006).

4.3.5 Temas Süresinin Etkisi

Adsorban ile çözeltinin temas süresi önemlidir. Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban ve adsorbata ait optimum sürenin bulunması, özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir (Şencan,2006).

4.4 Adsorpsiyon Kinetikleri

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılabilmesinde deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir. Kinetik çalışma adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorban-adsorbat temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur (Ateş, 2006).

Bir çözeltilde bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işlemi başlıca dört aşamada gerçekleşmektedir:

- 1- Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (*bulk solution transport*).
- 2- Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (*film mass transfer/ boundary layer diffusion*).
- 3- Adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*intraparticle diffusion*).
- 4- En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (*sorption*).

Bazı kaynaklara göre 2. ve 3. basamakların çok hızlı gerçekleşmelerinden dolayı her iki basamağı tek basamakta göstermek mümkündür. Buna göre ilk basamak makrotaşınım, ikinci ve üçüncü basamaklar mikrotaşınım, son basamak ise sorpsiyon ismini almaktadır. Adsorbanın yüzeyinde yer alan merkezlerde yüzey fonksiyonel gruplarının elektronlarını adsorbat molekülleri ile paylaşmaları ya da moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Sorpsiyon terimi, çoğunlukla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada gerçekleşmesi ve birbirlerinden zor ayırt edilebilmeleri dolayısıyla kullanılır (McKay, 1996).

Geliştirilmiş Freundlich (The modified Freundlich), yalancı birinci (The pseudo-first-order) ve yalancı ikinci derece (The pseudo-second-order) reaksiyon hız modelleri denge süresine kadar gerçekleşen adsorpsiyon hızını açıklamada kullanılabilir.

Geliştirilmiş Freundlich denklemi Kuo ve Lotse tarafından geliştirilmiştir ve aşağıda Eşitlik 4.1 ile verilmiştir.

$$q = KC_0 t^m \quad (4.1)$$

Burada;

q : herhangi bir t zamanında adsorplanan Cu miktar (mg/g),

C_0 : başlangıçtaki Cu konsantrasyonu (mg/L),

t : Temas süresi (dk),

K : görünen hız sabiti (L/g.dk),

m : Kuo- Lotse sabiti'dir (Weng vd, 2006).

Yalancı birinci derece reaksiyon hızını temel alarak adsorpsiyon kinetiği için bir model

geliştirmiştir. Bu model Eşitlik 4.2 ile verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2, $t=0$ ile t aralığında ve $q=0$, $q=q$ sınırları dahilinde integrali alınır Eşitlik 4.3 elde edilir.

$$\log\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) = \left(\frac{k_1}{2.3}\right)t \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3 doğrusal ve doğrusal olmayan durumlar için yeniden düzenlenebilir. Doğrusal olmayan durumlar için Eşitlik 4.3, Eşitlik 4.4 ve doğrusal durumlar için Eşitlik 4.5 şeklini alır.

$$q = q_e - q_e \exp(-k_1 t) \quad (4.4)$$

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.3}\right)t \quad (4.5)$$

Burada;

k_1 : Adsorpsiyon için hız sabiti, (dk^{-1}),

q_e : Denge halinde adsorbe edilen Cu iyonlarının miktarı, (mg/g),

q : Herhangi bir t zamanında adsorplanan Cu miktar, (mg/g).

t : Temas süresi (dk)'dır (Weng vd, 2006).

Yalancı ikinci derece reaksiyon hız eşitliği denklemi Eşitlik 4.6 ile verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6 integrasyon ile Eşitlik 4.7 halini alır.

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (4.7)$$

Burada;

k_2 : Adsorpsiyon için ikinci derece reaksiyon hız sabiti, (g/mg.dk).

q_e : Denge halinde adsorbe edilen Cu iyonlarının miktarı, (mg/g).

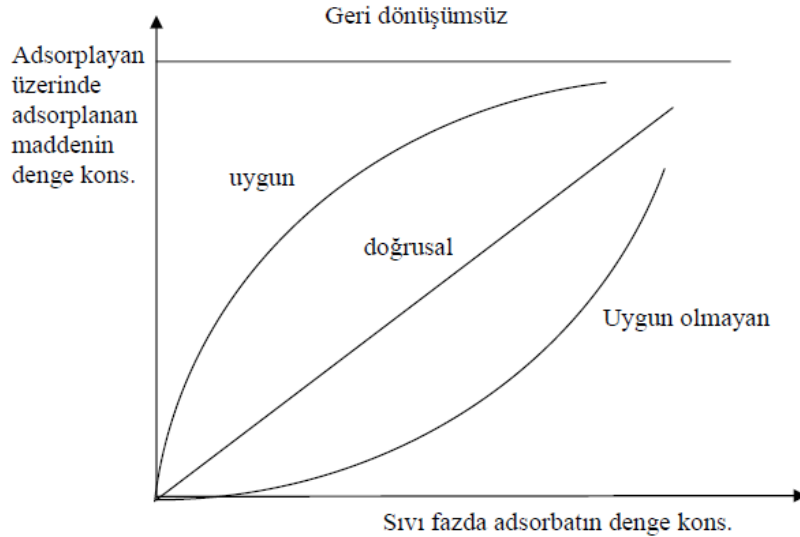
q : Herhangi bir t zamanında adsorplanan Cu miktar, (mg/g).

t : Temas süresi (dk)'dır (Weng vd, 2006).

4.5 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar.

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorplayan maddenin konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorplayan ile adsorplanan maddenin konsantrasyonunu dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Dene sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır. Bu şekilde elde edilen izoterm üç tipte olabilir (Şekil 4.1). Birinci tipteki izoterm dışbükey (konveks) şeklinde olan izotermeldir. Bu izotermde bir adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu, düşük denge konsantrasyonundan yüksek denge konsantrasyonuna keskin bir şekilde artar. Bu tip adsorpsiyona uygun adsorpsiyon denir. Adsorplanan maddenin denge katı faz konsantrasyonu sıvı fazdaki bir adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu ile doğrusal olarak artıyorsa, izoterm doğrusal izoterm olarak adlandırılır. Buna ikinci tip izoterm de denir. İzoterm içbükey (konkav) şeklinde olduğu zaman adsorpsiyon uygun değildir ve bu izoterm üçüncü tip izoterm olarak adlandırılır (Şencan, 2006).



Şekil 4.1 Adsorbat ile katı faz konsantrasyonu arasındaki ilişki

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Bakırın adsorpsiyonu için kullanılan izoterm; Freundlich ve Langmuir denklemleridir.

4.5.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahiptir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz (Tok, 2009).

Langmuir denklemi aşağıda Eşitlik 4.8 ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (4.8)$$

$Q_{\max} a_L$ çarpımı K_L biçiminde yazılırsa Eşitlik 4.9 elde edilir.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (4.9)$$

Langmuir denklemi lineer formda yazılırsa Eşitlik 4.10 elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) C_e \quad (4.10)$$

Burada:

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

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

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

Q_{\max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

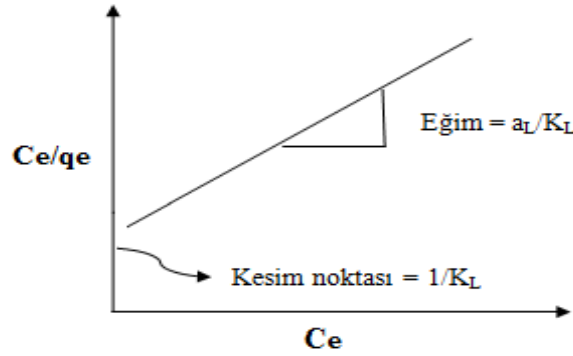
Burada $\frac{C_e}{q_e}$ değerinin, C_e değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle (Şekil 4.2) elde

edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $\frac{a_L}{K_L}$ ve $\frac{1}{K_L}$ sabitlerinin değerini

verecektir. Q_{max} ve $\frac{a_L}{K_L}$ tek tabanlı adsorban kapasitesini göstermekle birlikte adsorbanın

maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasasının geçerli olduğu durumlarda C_e çok küçüktür. O zaman Eşitlik 4.9, Eşitlik 4.11 halini alır.

$$q_e = K_L C_e \quad (4.11)$$



Şekil 4.2 Langmuir izotermi

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik 4.12) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L değerleri ve izoterm tipleri Çizelge 4.2’de verilmiştir (Mall vd., 2005).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (4.12)$$

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 4.2 R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri (Mall vd.,2005)

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

4.5.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklemden oluşmaktadır. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılmış, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak bu eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez.

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için Eşitlik 4.13'ü türetmiştir;

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.13)$$

Burada

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

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

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

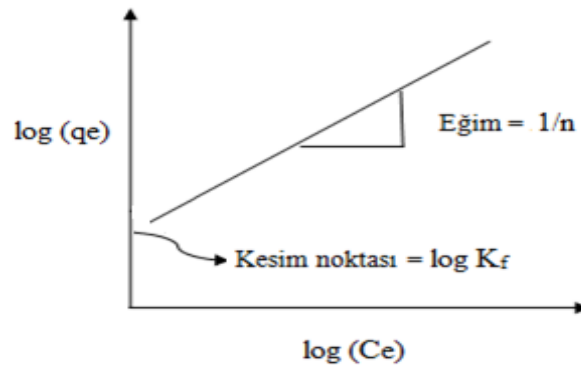
n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde Eşitlik 4.13'ün her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilmesi Eşitlik 4.14'te gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.14)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $\frac{1}{n}$ 'i verir (Şekil5.3).

$n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Tok, 2009).



Şekil 4.3 Freundlich izotermi

5. KALSİYUM KARBONATIN KULLANIMI ve ÖNEMİ

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) iskelet ve kabuklarda yapı taşı oluşturması, küresel CO_2 değişimini sağlaması ve endüstriyel su arıtımı ve enerji depolanması gibi alanlarda kullanılması nedeniyle önemli minerallerden biridir (Chen vd., 2008).

Kalsiyum karbonatın kalsit, aragonit ve vaterit olmak üzere üç kristal şekli mevcuttur. Kalsit, genellikle mineral yapıda bulunur ve sızdırmaz kaplama ve adesif uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Sızdırmaz kaplamada dolgu maddesi olarak kalsiyum karbonat, biçimlendirme masraflarını azaltmak için inert bir inceltici (reolojik bir tamamlayıcı, destekleyici bir etmen ya da opaklaştırıcı bir etmen) olarak görev alır. Öğütülmüş kireçtaşı, inceltici olarak kullanıldığından dolayı çoğunlukla aralıkları kaplamak ve biçimlendirme masraflarını azaltmak için kullanılır. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat ise özellikle çok ince tanecik boyutunda olduğunda fonksiyonel bir dolgu maddesidir. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC), temel maddesi kireçtaşı olan sentetik bir kalsiyum karbonat cinsidir. CaCO_3 'ün saf olması, tanecik şekli ve sızdırmaz kaplama uygulamaları için en önemli özellik olan tanecik boyutu üretim yöntemine bağlıdır (Armsted, 1997).

Doğal sularda kalsiyum karbonat konsantrasyonunun doygunluk sınırını geçmesiyle oluşan kalsit, endüstriyel kazanlarda taşıma borularında ve deniz suyu arıtım tesislerinde büyük problem yaratır. Bu nedenle katkı maddelerinin morfolojiyi nasıl etkilediği önemlidir. Birçok araştırma bakır ve manganez, demir ve diğer divalent katyonlar, lityum, fosfat türleri veya organik malzemeler gibi yabancı iyonların reaksiyon çözeltisine katılması üzerine yoğunlaşmıştır. Morfoloji değişimlerini hızlandıran diğer yöntemler, kullanılan maddeye göre farklı yüzeyler gösteren kalsit veya vateritin olağandışı şekillerini aragonite dönüştürmek için β -çitin veya amonyum surfaktan gibi organiklerin kullanıldığı kristal büyütme yöntemleridir (Leeuw ve Parker, 1998).

5.1 Kalsiyum Karbonat Polimorfları ve Hidratları

Kalsiyum karbonat en önemli temel kimyasal bileşiklerden olmasına rağmen farklı polimorf fazlarının oluşum prosesleri şimdiye kadar tam anlamıyla anlaşılmamıştır. Non-kristalin kalsiyum karbonatın dışında bilinen üç kristalin polimorfa sahiptir. Termodinamik açıdan en kararlı kalsite ek olarak metastabil modifikasyonlar aragonit ve vaterittir. Addadi ve arkadaşları doğal kalsiyum karbonat katı fazlarının biyolojik ve biyolojik olmayan ortamda dağılımını aşağıdaki gibi vermiştir (Çizelge 5.1) (Addadi vd., 1995).

Çizelge 5.1 Biyolojik ve biyolojik olmayan ortamda kalsiyum karbonat dağılımı.

	<u>Biyolojik</u>	<u>Biyolojik olmayan</u>
Kalsit	çok yaygın	çok yaygın
Aragonit	çok yaygın	nadir
Vaterit	nadir	ender
Non-kristalin CaCO ₃	nadir	bulunmaz

Vaterit ve aragonit yapılar düşük spesifik gravitesinden dolayı dolgu maddesi olarak plastik ve kağıt endüstrisi gibi birçok uygulamada daha yüksek performans göstermektedir. Düşük spesifik gravite aynı ağırlık miktarı için yüksek hacim olanağı sağlamaktadır. Sertlik gibi mekanik özellikleri de bu yapılarda daha iyidir. Lüminesans özelliği ve kırılma indeksinin daha iyi olmasından dolayı kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak bu morfolojik yapıların kullanımı ile yüksek kalitede kağıt üretilebilir. Aragonit yapısı yarı kararlıdır ve 100°C gibi yüksek sıcaklıklarda oluşur (Agarwal, 2002).

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan kalsiyum karbonat kaynağına göre iki sınıfa ayrılabilir:

a) Öğütülmüş doğal kalsiyum karbonat (Ground Calcium Carbonate-GCC)

GCC maden kazma prosesiyle (mining process) direk elde edilir. Bu üretim yöntemiyle elde edilen kalsiyum karbonat orijinal halini muhafaza eder. GCC esas olarak oda sıcaklığında termodinamik açıdan en kararlı olan kalsit polimorfudur (Agarwal, 2002).

Polimorfizm aynı molekülün iki ya da daha fazla farklı kristal yapısının bir arada var olmasıdır. Herhangi bir sistemdeki çeşitli polimorfların çalışmasının önemi, özelliklerindeki değişikliklerle vurgulanmaktadır. Polimorflar kristal dolguda farklıdır ve molar hacmi, yoğunluğu, kırılma indeksi ve iletkenlik gibi fiziksel özellikleri farklıdır. Polimorfların uzaysal diziliş farklılıkları infrared (IR), UV, nükleer magnetik rezonans (NMR) ve Raman ölçümleri gibi farklı spektroskopik özelliklere sahip olmasına neden olur. Bunun yanı sıra polimorflarda sertlik ve gerilme kuvveti gibi mekanik özellikler de farklıdır (Agarwal, 2002).

b) Çöktürülmüş (sentetik) kalsiyum karbonat (Precipitated Calcium Carbonate-PCC)

PCC re-karbonizasyon prosesi ya da Solvay metodu ya da kostik soda üretimi vb. kimyasal proseslerde yan ürün olarak üretilebilir. PCC yöntemi ile farklı morfolojik yapıda ürün elde etmek mümkündür (Agarwal, 2002).

Yapı ve morfoloji çeşitliliğinden bağımsız olarak, katı karbonatların oluşumunda farklı düzenler göz önünde bulundurulmuştur. Özellikle biyolojik sistemde modifikasyonların oluşması seçici kimyasallar ile belirlenir. Faz oluşumları inhibe veya aktive edilebilir. Ayrıca metastabil formda fazların kararlılığı enerji dağılımıyla korunabilir. Kalsiyum karbonatın non-kristalin fazı çok önemlidir. Çünkü biyolojik sistemlerde ilk olarak oluşan fazdır. (Wolf ve Günther, 2001).

Kalsiyum karbonat fazlarının değişimi farklı şekillerde aktive edilebilir. Literatürde kalsiyum karbonatın 25 ve 100°C sıcaklık aralığında 1 gün boyunca doymuş çözeltide bekletilerek daha kararlı bir yapıya dönüşebileceği belirtilmiştir. Kristalizasyon, mineralizasyon proseslerinde faz değişim proseslerine aktivatör ve inhibitörlerin etkisini incelemek için uygundur. Kristalizasyon yeterince hassas, kararlı ve uzun süreli gerçekleştiriliyorsa faz değişimi süresince ısı gücü değişimi prosesin görüntülenmesinde kullanılabilir (Wolf ve Günther, 2001).

5.2 Kalsiyum Karbonatın Kullanım Alanları

Kalsiyum karbonat kimyasal endüstriler tarafından yüksek miktarda tüketilen önemli bir maddedir. Plastik, ilaç, kağıt, kauçuk, boya, cam eşya üretimi ve yapı gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılan önemli bir inorganik maddedir. Oldukça yumuşak karakteristiği ve yüksek sıcaklıkta çökme eğiliminden dolayı kalsiyum karbonat gözenek boşluğuyla yapı inşasında nadiren incelenmiştir. Atık sudan ağır metallerin giderilmesi, sülfür dioksitin tutulması gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Leeuw ve Parker, 1998; Agarwal, 2002).

6. KALSİYUM KARBONAT ve BAKIR ile ÖNCE DEN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Staszczuk vd. (1997) dolomitin 800°C'de kısmi bozunmasından sonra, ponza ve kalsiyum karbonat yapısından elde edilen dolomitik adsorbanın fizikokimyasal özelliklerinin ham malzemeninkilerden farklı olduğunu belirtmiş ve spesifik yüzey alanınının 37 kat, SO₂ için adsorpsiyon kapasitesininin 15 kat arttığını göstererek çevre korunmasında kullanışlı bir adsorban olabileceğini önermişlerdir.

Cave ve Talens-Alesson (2005) Cu⁺², Mn⁺², Fe⁺³ ve Cr⁺² gibi metallerin hidroksit oluşturarak kalsit üzerine adsorplandığını, bazı durumlarda CuCO₃ ya da hidroksikarbonat olarak çöktüklerini belirtmişlerdir. Kimyasal olarak proses, yığın fazdan ve parçacıkların sınır tabakasından yüzeydeki reaksiyonu ile kütle transferidir. Proses, iyon değişimi/çökme, parçacıklar etrafında hidrodinamik sınıra difüzyon ya da parçacıklar etrafında moleküler difüzyon tabakası (sınır tabaka ve por tabaka) ile sınırlıdır. Başlangıçta iki tabaka aynı olacaktır fakat tortu hidroksitin kabuğunda yer alır. Karbonat difüzyona direnç göstermek için ya da daha gelişmiş reaktif yüzey sağlamak için eklenmiştir.

Chen vd. (2008) yaptıkları çalışmada, silikajel (15.9 w/w%), kalsiyum silikat hidrat jel (8.2 w/w%) ve kalsit (75.9 w/w%)'ten oluşan, trikalsiyum silikatın (Ca₃S, Ca₃SiO₅) hızlandırılmış karbonatlanmasıyla üretilen mikro ölçekli kompozit adsorbanın hazırlanması, karakterizasyonu ve performansı incelemiştir. Kalsiyum silikat hidrat jelin Ca/Si oranı 0.12 (DTA/TG), 0.17 (29Si solid-state MAS/NMR) ve 0.18 (SEM/EDS) olarak tanımlanmıştır. Cu(II), Pb(II), Zn(II) ve Cr(III) metallerinin tutma kapasitesi, nitrat çözeltilerinin kolon ve kesikli adsorpsiyon uygulamalarında belirlenmiştir. Metal iyon konsantrasyonunun, pH'ın ve temas süresinin bağlanma yeteneğine etkileri, kinetik ve denge adsorpsiyon izoterm çalışmalarında incelenmiştir. Pb(II), Cr(III), Zn(II) ve Cu(II)'ın adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 94.4 mg/g, 83.0 mg/g, 52.1 mg/g ve 31.4 mg/g olarak bulunmuş ve kompozit adsorbanın ağır metal içeren atık suların arıtımında önemli bir potansiyele sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Darban vd.(2000) farklı bileşenlerle kirlenmiş çamurdan kompleks ajanlarla ağır metalin tutulma potansiyelini araştırmışlardır. Sırasıyla EDTA'nın ve sodyum klorürün, organik ve inorganik etkilerini incelemişlerdir. Kaolinit ve kaolinit karışımları (silikajel ve kalsiyum karbonat ile karışık kaolinit içerir) artan klorür ve EDTA konsantrasyonlarına sahip çinko ve kurşun içeren iki tür metal çözelti oluşturur. Her karışım için metalin tutulması ölçülmüştür. EDTA gibi kompleks bileşenlerin konsantrasyonlarının artmasıyla, her tür kirlenme

modelinde, metal kalıntının tutulması önemli ölçüde azalmıştır. Sonuçlar aynı zamanda SEM ve XRD analizleriyle doğrulanmıştır. Aynı zamanda klorür konsantrasyonunun yükselmesi, adsorpsiyon için düşük afinite ile kaolinitte metal kalıntılarının tutulmasını etkilediği görülmüştür. Bu tutulma çamur bileşenleri, katyon değişim kapasitesi, yüzey alanı ve kirletici solüsyonun pH'ı ile değiştiği belirtilmiştir.

Aziz vd. (2008), sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için yeni bir yaklaşım olarak kullanılan düşük maliyetli, iri taneli adsorbanlar ile sudan ağır metallerin uzaklaştırılmasını incelemiştir. Kesikli çalışmalar, her bir metalin uzaklaşma davranışını görmek için farklı pH'lardaki metal çözeltileri ile farklı partikül boyutuna sahip kireç taşları (partikül boyutu 2.36–4.75 mm) ile yapılmıştır. Cd, Pb, Zn, Ni, Cu ve Cr çözeltilerinin konsantrasyonları 2 mg/L'dir. Son pH 8.5'te kireçtaşı metallerin %90'dan fazlası uzaklaştırmıştır. Ezilmiş tuğla ve çakıl kullanımıyla metalin %80, %65'i uzaklaştırılmıştır. Katı malzeme kullanmadan havalandırmayla ve çökme metotlarıyla uzaklaştırma %30'dan çok daha azdır. Sonuçlar ağır metallerin uzaklaştırılmasının kullanılan malzemeye göre değiştiğini ancak pH'tan direkt etkilenmediğini göstermiştir. Bu metallerin uzaklaşma davranışlarıyla ilgili araştırmalar, karbonat içeren, pürüzlü katı maddenin uzaklaştırma işleminde yararlı olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon ve metal oksit veya metal karbonat olarak çökme, çözeltilerden metallerin uzaklaştırılmasına yardım eden iki mekanizma arasındadır.

Karageorgiou vd. (2007) doğal adsorban olarak kullanılan kalsit üzerine adsorpsiyonla fosfat türlerinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Fosfat çözeltileri suya belli miktarda K_2HPO_4 eklenerek suni olarak hazırlanmıştır. Denge pH'ının, fosfat/mineral oranının ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Sonuçlar pH'ın fosfat türlerinin uzaklaştırılmasında önemli bir rolü olduğunu ve bazik pH aralığında daha etkili uzaklaştırma gerçekleştiğini göstermiştir. Deneysel sonuçlar adsorpsiyonun yüksek fosfat/adsorban oranları için de etkili olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak adsorpsiyon prosesi zamana bağlıdır. Deneysel verilere dayanarak kalsit yüzeyi üzerine olası bir fosfat uzaklaştırma prosesi önerilmiştir.

Pehlivan vd. (2009) Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının dolomit tozu üzerine adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada doğal Türk dolomitinin sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Pb^{2+} uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmüştür. Dolomit tozunun metal adsorpsiyonunda verimliliği için pH, istenen doz, başlangıç metal konsantrasyonu, dolomit tozunun adsorpsiyon kapasitesi gibi parametreler değerlendirilmiştir. Dolomit denenilen tüm başlangıç metal konsantrasyonlarında (0.04–0.32 mmol, 20 mL) Cu^{2+} ve Pb^{2+} 'nin uzaklaştırılmasında iyi sonuç vermiştir. Sulu çözeltilerden (0.2mmol/20 mL) metal iyonlarını uzaklaştırılması için 1

saatin yeterli olduğu ve metal iyonlarının en etkin uzaklaştırılması pH=5 değerlerinde görülmüştür. Dolomitin adsorpsiyon davranışı, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden üretilen uygun verilerle tanımlanmıştır. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri hesabından dolomitin adsorpsiyon kapasitesi Cu^{2+} için 8.26 mg, Pb^{2+} için 21.74 mg olarak bulunmuştur. %85'in üzerinde çalışmış katyonlar sulu çözeltilerden dolomitte tek adımda uzaklaştırılmıştır.

Santos Yabe ve Oliveria (2003) tarafından yapılan çalışma; kum, silika, kömür ve alumina gibi katı adsorbanlar kullanılarak ön muamele gerekmeksizin sulu sistemlerden ağır metal giderimini değerlendirmek için ele alınmıştır. Adsorpsiyon prosesinden sonra, Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ve Cu^{2+} konsantrasyonları gibi Pb^{2+} konsantrasyonunun da mevcut konsantrasyonlarının altına düştüğü görülmüştür. Alumina kullanılarak giderim oranları yaklaşık olarak; Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Mn^{2+} için %20-30, Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} için %80'in üzerinde bulunmuştur.

Sen vd. (2002) çalışmalarında, Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden demir oksit, kaolin ve kum üzerine adsorpsiyon dengesi ve kinetiğini araştırmışlardır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, Cu^{2+} ve Ni^{2+} 'in koloidal parçacıklar, demir oksit ve kaolin üzerinde kuma nispeten daha kuvvetli adsorplandığını göstermiştir. Cu^{2+} ve Ni^{2+} adsorpsiyonunun, sistem pH'ı ve katı adsorban konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Denge verileri, yaygın olarak kullanılan Freundlich izotermi denge modeline uymaktadır, "n" nin adsorban yapısına bağlı olduğu; ancak pH gibi ortam şartlarına hemen hemen hiç bağlı olmadığı, diğer parametre " K_F " nin çözelti pH'ına bağlı olarak değiştiği bulunmuştur.

Vázquez vd. (1994), asidik formaldehit çözeltisi ile muamele edilmiş Pinus fındık çamı kabukları üzerine çinko, bakır ve kurşun adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkilerini incelemiştir. Denge verilerinin Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Kabuğun piyasadaki adsorbanlarla karşılaştırılabilir etkinlikte ve daha düşük maliyetle atık sudaki toksik iyonları uzaklaştırılabilir mükemmel bir adsorban olduğu belirtilmiştir.

Yang ve Shao (2000), kitinin sülfürik asit katalizörlüğünde sülfhidril asetik asitle muamelesi ile suda çözünemeyen bir adsorban olan s-kitin in hazırlanmasını çalışmışlardır. Yapısı, elementel analiz, FTIR spektra analiz ve yakın-IR spektra analizleriyle doğrulanmıştır. Ayrıca, s-kitinin Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , Cr(III) ve Ni(II) için adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi araştırma sonuçlarına dayanarak, pH değerinin adsorpsiyona etkisi, adsorpsiyon kinetiği deneyleri ve seçici adsorpsiyon deneyleri incelenmiştir. Pb(II) , Cu(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunda s-kitinin, kitinden daha etkili olduğu gösterilmiştir. s-kitinin, Pb(II) , Cu(II) ve Cd(II) için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 108,3;

94,7 ve 57,1 mg/g olarak bulunmuştur. Aynı zamanda ağır metal iyonları için de iyi bir adsorban olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin aynı zamanda ortamın asiditesinden de etkilendiği tespit edilmiştir. Adsorplanan Pb(II), Cu(II) ve Cd (II) iyonlarının, seyreltik hidroklorik asitle geriye alınabileceği ifade edilmiştir.

Nourbakhsh vd. (2002) yaptıkları çalışmada, kesikli sistemde farklı konsantrasyonlardaki Cr^{6+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} 'nin metal iyonlarının birlikte buldukları biyosorpsiyon prosesini incelemişler ve optimum koşulları belirlemişlerdir. Çalışılan ortam koşulları $27^{\circ}C$, pH: 2-7 aralığıdır. Ayrıca, aynı ortam koşulları sağlanarak bu metallerin tek başlarına buldukları biyosorpsiyon sistemi uygulanmıştır. Çalışmanın sonucunda Pb^{2+} iyonun biyosorpsiyonun tek başına çalışılmış sisteme göre biyosorpsiyon kapasitesi artmış, aksine Cr^{6+} iyonu ve Cu^{2+} iyonlarında biyosorpsiyon kapasitelerinde azalma gözlemlenmiştir. En uygun pH değerleri Pb^{2+} iyonu için 4.5 ve Cr^{6+} iyonu 2.0 ve Cu^{2+} iyonu için 4.0'dır. Metallerin birlikte buldukları durumda iken Pb^{2+} iyonu biyosorpsiyon kapasitesi 2.5 kat artmış fakat Cr^{6+} iyonu ve Cu^{2+} iyonlarının biyosorpsiyon kapasitesi 2.5 kat azalmıştır.

Matheickal ve Yu (1999) yaptıkları çalışmada, biyosorbent olarak kullanılan *Durvillaea potatorum* ve *Ecklonia radiata* ile yapılan biyosorpsiyon işlemi sonucu, adsorpsiyon kapasitesi, doğal zeolit ve aktif karbonla yapılan adsorpsiyon işlemindeki kapasiteden daha yüksektir. Yüksek pH' larda adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir. Bu yöntem teknolojide kullanılan diğer yöntemlere göre oldukça kolay ve ucuzdur. Düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında adsorpsiyon hızı oldukça yüksektir. Kesikli sistemde yapılan çalışmanın ilk 10 dakikasında kurşun(II) iyonu ve bakır(II) iyonunun %90'ı adsorplanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH 4.5 değerinde ulaşılmışlardır.

Allessia ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, sentetik hidroksiapatit ile sudan Cu(II) ve Zn(II) giderimi incelenmiştir. Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda metal iyon konsantrasyon aralığı 0-8 mmol/L ve çalışılan sıcaklık oda sıcaklığıdır ($25^{\circ}C \pm 2$). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) iyonu için 0.764 mmol/L ve Zn(II) iyonu için 0.725 mmol/L'dir. Giderim yüzdeleri ise Cu(II) iyonu için %97.3–98.6 ve Zn(II) iyonu için ise %94.2–97.7 aralığındadır.

Zheng vd. (2007) yumurta kabuğundan elde ettikleri Ca esaslı kalsiyum hidroksiapatit (CaHAP) ile Cd(II) ve Cu(II) giderimini incelemişlerdir. Kesikli yapılan çalışmalarda metal iyon konsantrasyonu Cd(II) için 80 mg/L ve Cu(II) için 60 mg/L'dir. Giderim yüzdeleri Cd(II) için %94, Cu(II) için ise %93.17'dir.

Bouزيد ve arkadaşları (2008) sulu çözeltilerden bakır iyonlarının atık çamur ve elma kabuğu ile giderimini ve bu iki adsorbanın giderim verimlerini karşılaştıran bir çalışma

gerçekleştirmişlerdir. Deneyle kesikli olarak yapılmış, temas süresinin, pH'ın, elma kabuğu miktarının ve sıcaklığın Cu^{+2} giderimine etkisi araştırılmıştır. Kesikli deneyle sonucunda pH'ın adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkisi olduğu, pH ve adsorban miktarının artmasıyla bakır gideriminin arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleleri atık çamur ve elma kabuğu için yapılmıştır ve her iki adsorban için Langmuir izoterminin uygun olduğu tespit edilmiştir. Atık çamur ve elma kabuğunun bakır adsorplama kapasiteleri sırayla maksimum 5.71 mg/g ve 6.98 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, yüksek pH ve sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha elverişli olduğunu göstermiştir. Bakır giderimi mekanizmasının adsorpsiyon ve çökeltme ile gerçekleştiği sonuç olarak tespit edilmiştir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Kullanılan Kimyasallar

- Kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merck)
- Sodyum karbonat (Na_2CO_3) (Merck)
- Sodyum klorür (NaCl) (J.T. Baker)
- Potasyum hidroksit (KOH) (Sigma-Aldrich)
- Bakır(II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich)
- Hidroklorik asit (HCl) (Merck); Nitrik asit (HNO_3) (Merck)
- Biyopolimer (karboksimetil inülin)
- Endüstriyel polimer
- Endüstriyel CaCO_3

7.2 Kullanılan Adsorbanların (CaCO_3 Kristallerinin) Elde Edilmesi

Toz halindeki CaCO_3 kristalleri eşit hacimde 0.2 M kalsiyum klorür (CaCl_2) ve 0.2 M ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltilerinin oda sıcaklığında karıştırılması ile elde edilmiştir. Üretim esnasında Na_2CO_3 çözeltisi reaksiyon kabına damla damla eklenmiştir. CO_2 'i uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı geçişi sağlanmıştır. Katkı maddesi varlığında gerçekleştirilen elde edilmesinde, polimer çözeltisi CaCl_2 çözeltisi ile beraber reaksiyon kabına ilave edilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra çözelti süzülüp, reaksiyona girmeyen iyonları uzaklaştırmak amacıyla kristaller dört gün boyunca distile su ile yıkanmış ve filtre edilerek etüvde kurutulmuştur. Elde edilen kristaller organik bileşikleri uzaklaştırmak için kül fırınında (Lenton) sinterlenmiştir.

7.3 Elde Edilen Adsorbanların (CaCO_3 Kristallerinin) Karakterizasyonu

Çözeltide katkı maddesi varlığında ve katkı maddesi olmaksızın gerçekleştirilen kristalizasyon deneylerinde elde edilen kristaller etüvde kurutulmuş olarak karakterizasyon işlemleri için desikatörde saklanmıştır.

7.3.1 Kalitatif Faz (mineralojik) Analizi (XRD)

CaCO₃ kristallerinin Phillips Panalytical X'Rert Pro cihazı ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılan analizleri sonucunda elde edilen kristallerin CaCO₃ olduğu doğrulanmıştır.

7.3.2 Yüzey Alanı Ölçümü (BET)

Toz halindeki CaCO₃ kristallerinin BET yüzey analiz cihazı (Costech Sorptometer 1042) ile yapılan yüzey analizleri ile kristallerin spesifik yüzey alanları belirlenmiştir. Analizler tam izoterm olarak gerçekleştirilmiştir.

7.3.3 Elektron Tarama Mikroskobu (SEM)

Kullanılan katkı maddelerinin kristalizasyon prosesine etkilerini gözlemek amacıyla tarama elektron mikroskobu (JEOL-JSM-6390) kullanılmıştır.

7.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Üretilen sentetik kalsiyum karbonatın adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri için, laboratuvar ortamında hazırlanan ve bakır(II) ağır metal iyonu içeren sentetik atık su çözeltisi kullanılmıştır. Adsorplanan ağır metal miktarının ölçülmesinde AAS-Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Perkin Elmer, AAnalyst 200) kullanılmıştır.

250 ml'lik belirli konsantrasyonda bakır(II) çözeltisine iyonik kuvvetin istenen değerde olması için NaCl (0.01 M) ilave edilmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'ı ölçülmüş ve sonra 2 g/L adsorban ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 300 rpm'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında, bu karışımdan 10 ml'lik numuneler alınmış, 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Süzüntüde kalan Cu⁺² konsantrasyonu hazırlanan kalibrasyon eğrisi vasıtasıyla AAS'de ölçülmüştür. Temas süresinde (t) adsorplanan miktar q (mg/g) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$q = \frac{C_0 - C}{M} \quad (7)$$

C_0 : Başlangıç Cu²⁺ konsantrasyonu (mg/L)

C : t anında süzüntüde kalan Cu²⁺ konsantrasyonu (mg/L)

M : İlave edilen adsorban miktarı (g/L)

Adsorpsiyon işleminin analizinde önemli bir etken olan çözelti pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmıştır. Çözelti pH'ı 0.01 M HCl veya NaOH ile çalışılmak istenen pH değerine ayarlanmıştır.

8. SONUÇLAR

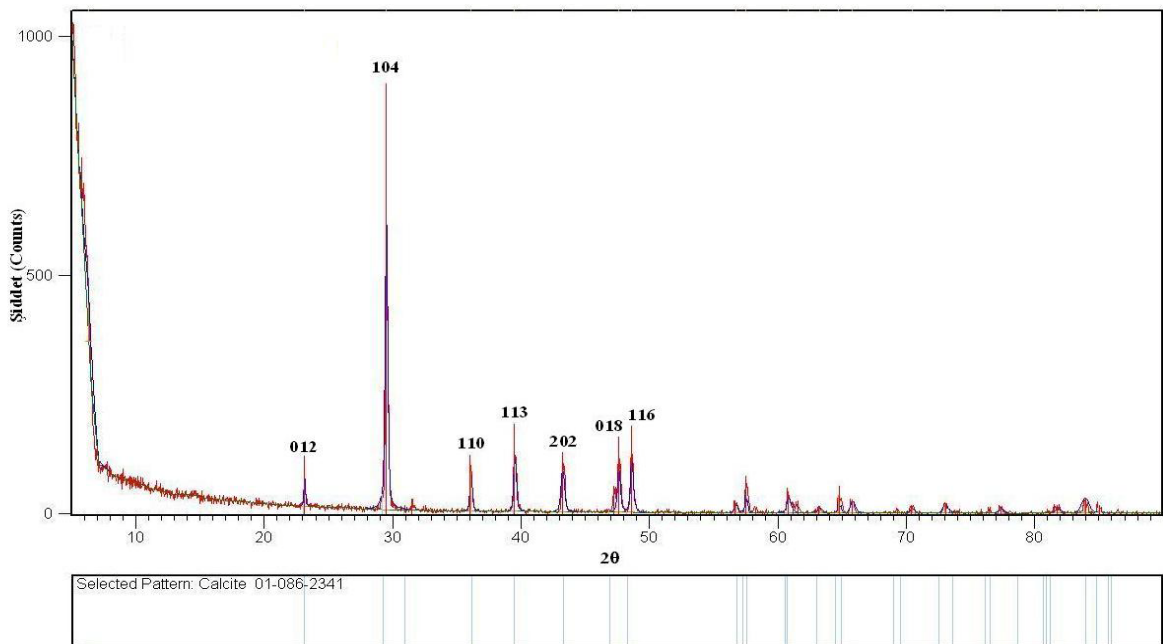
8.1 Sentetik CaCO₃ Kristallerinin Karakterizasyonu

Üretilen CaCO₃ kristalleri filtre edilip kurutulduktan sonra organik komponenti uzaklaştırmak için kül fırınında (Lenton) sinterlenmiştir. Elde edilen CaCO₃ kristallerinin karakterizasyonu yapılmıştır.

Katkı maddesi olmadan elde edilen CaCO₃ kristallerinin X-ışınları difraktometre analizi sonuçları Çizelge 8.1 ve Şekil 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1 CaCO₃ kristallerinin X-ışınları difraktometre değerleri

CaCO ₃ kristalleri				Ref no: 01-086-2341			
2θ	d (Å)	Int (%)	hkl	2θ	d (Å)	Int (%)	hkl
23.1368	3.84435	5.5	012	23.032	3.85840	9.9	012
29.4856	3.02945	100.0	104	29.369	3.03867	100.0	104
36.0696	2.49015	11.9	110	35.937	2.49700	14.0	110
39.4946	2.28174	16.5	113	39.270	2.28676	17.7	113
43.2113	2.09371	16.8	202	43.118	2.09631	14.9	202
47.5812	1.91112	16.5	018	47.450	1.91453	18.8	018
48.5969	1.87353	19.8	116	48.452	1.87722	19.5	116



Şekil 8.1 CaCO₃ kristallerinin X-ışınları difraktometre diyagramı.

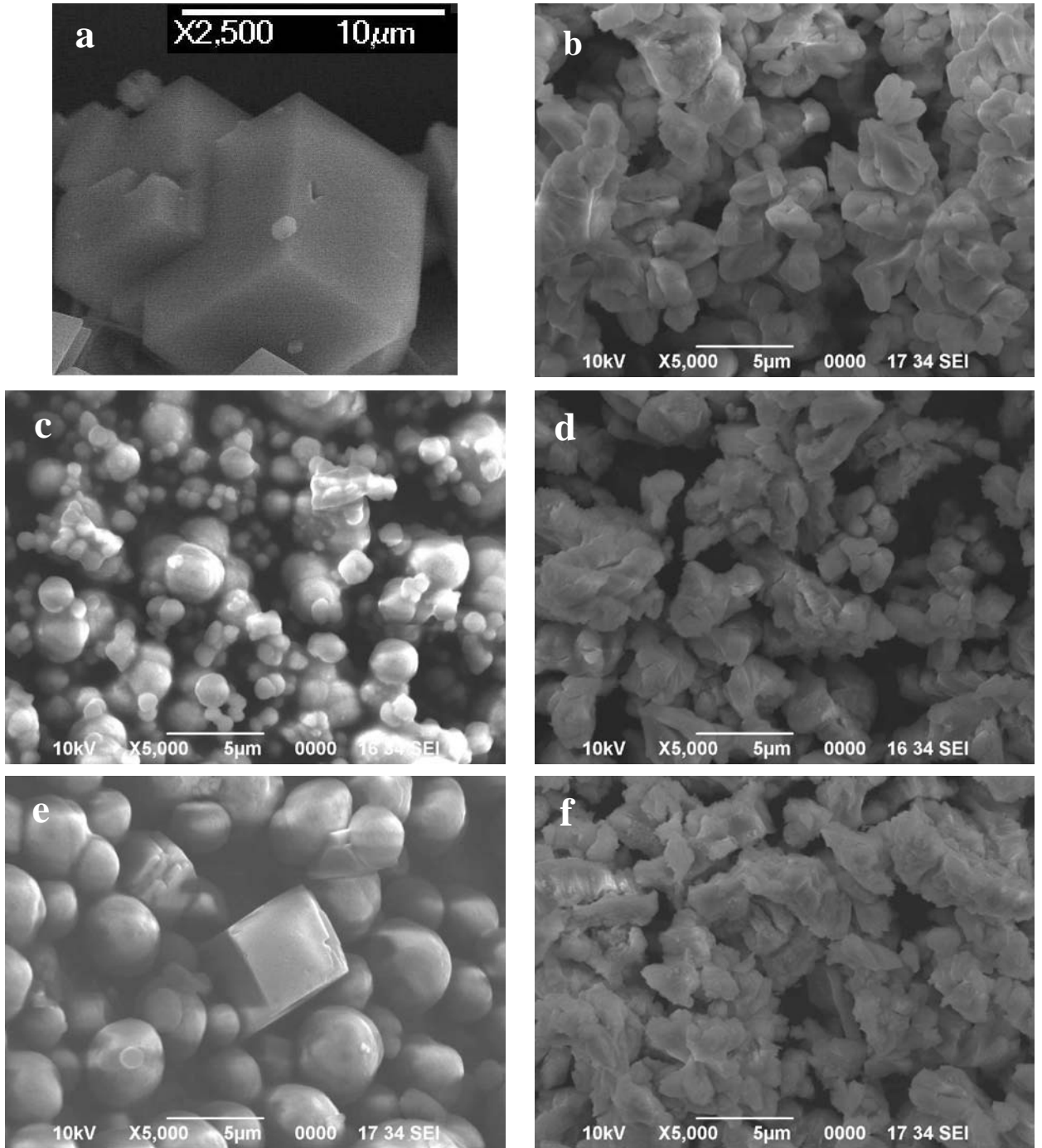
Sinterlenmiş kristallerin çok noktalı birim yüzey analizleri sonucunda belirlenen spesifik yüzey alanları Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.2 Kullanılan adsorbanların spesifik yüzey alanları

Adsorban	Katkı Maddesi	Polimer	Spesifik Yüzey
		Konsantrasyonu(mg/L)	Alanı (m ² /g)
C-S	---	---	3.26
C-M1000	Biyopolimer	1000	2.80
C-M2000	Biyopolimer	2000	3.34
C-L1000	Endüstriyel Polimer	1000	3.26
C-L2000	Endüstriyel Polimer	2000	4.02
C-E	---	---	10.26
(Endüstriyel CaCO ₃)			

Şekil 8.2’de CaCO₃ kristallerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. Saf olarak elde edilmiş ve sinterleme işlemine tabi tutulmamış CaCO₃ kristallerinin SEM fotoğrafı incelendiğinde (Şekil 8.2a) elde edilen kristallerin rombohedral şeklinde olduğu görülmektedir.

Polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen kristallerin SEM fotoğraflarına (Şekil 8.2c ve e) baktığımızda polimerlerin kristal yapıyı değiştirdiği ve düzensiz küresel şekline dönüştürdüğü bulunmuştur. Yu vd. (2004) kalsiyum karbonat kristallerinin morfolojisine poliakrilik asitin (PAA) etsini inceledikleri çalışmalarında, PAA’nın kristalleri rombohedral yapıdan düzensiz küresel yapıya dönüştürdüğünü bulmuşlardır.



Şekil 8.2 CaCO₃ kristallerinin SEM fotoğrafları (a) sintersiz saf CaCO₃ (b) sinterli saf CaCO₃ (c) sintersiz C-M2000 (d) sinterli C-M2000 (e) sintersiz C-L2000 (f) sinterli C-L2000.

Şekil 8.2c'de SEM fotoğraflarında biyopolimer varlığında kristal boyutunun küçüldüğü ve ikizlenmeler olduğu görülmektedir.

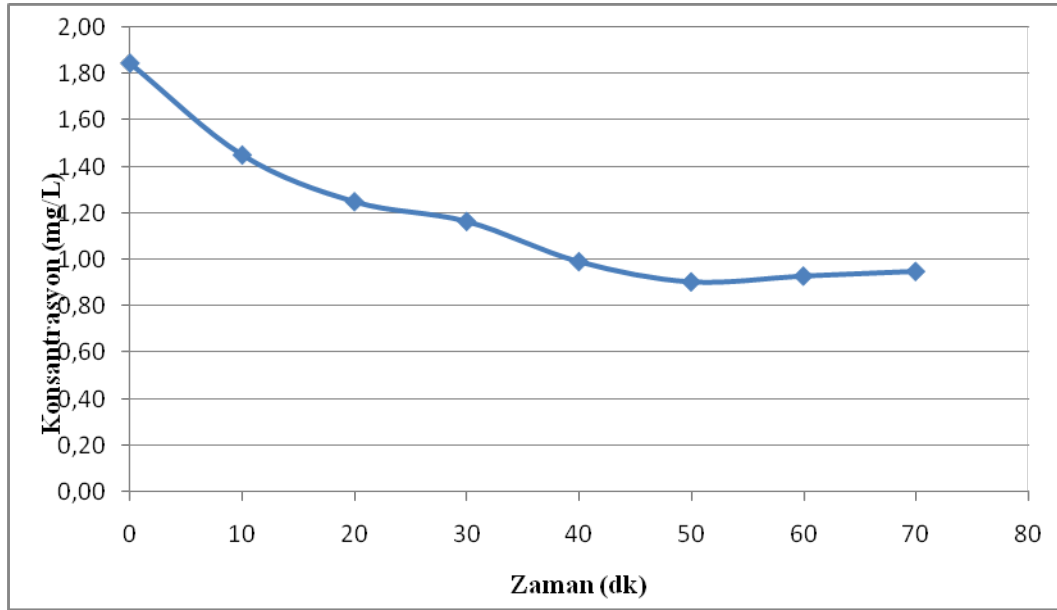
8.2 Farklı Adsorbanların Bakır(II) Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi ve Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Farklı adsorbanların sulu çözeltilerden bakır(II) giderimine etkisinin incelendiği deneylerde, adsorban olarak; saf olarak elde edilmiş sintersiz ve sinterli CaCO₃ kristalleri, polimerik katkı maddesi varlığında elde edilmiş sintersiz ve sinterli CaCO₃ kristalleri kullanılmıştır. Deneylerde bakır(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonları 2 mg/L, başlangıç çözelti pH'ı 5.5, adsorban miktarı 2 g/L, temas süresi 70 dakika, karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak alınmıştır.

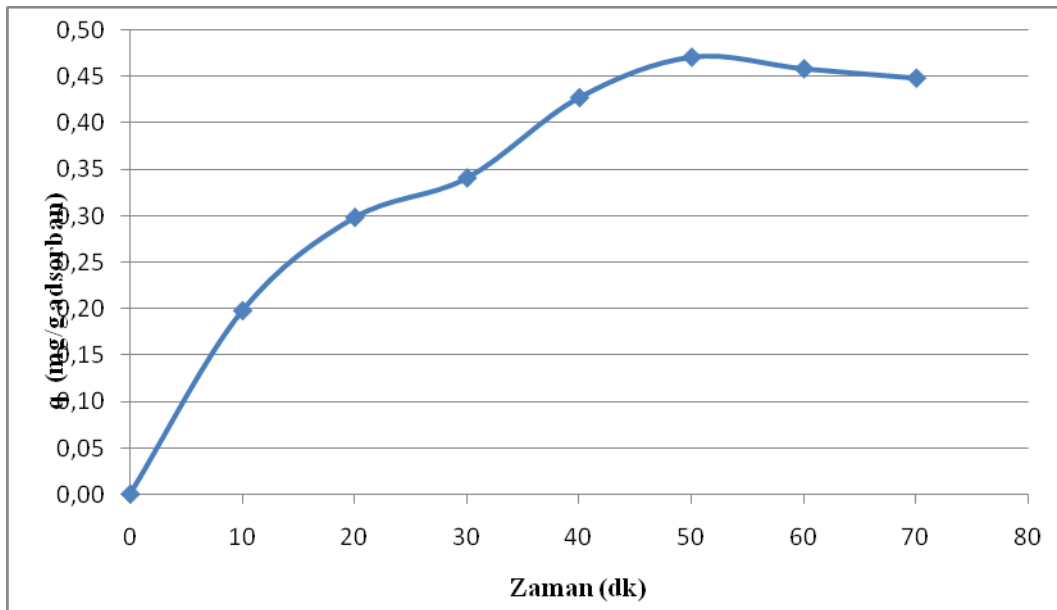
Adsorban olarak C kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 8.3'te verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.3'te, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 8.3 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C, T=25°C)

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	1.846	0.0000	0.00
10	1.451	0.1975	21.40
20	1.250	0.2980	32.29
30	1.165	0.3405	36.89
40	0.992	0.4270	46.26
50	0.905	0.4705	50.98
60	0.930	0.4580	49.62
70	0.950	0.4480	48.54



Şekil 8.3 Bakır (II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C, T=25°C)

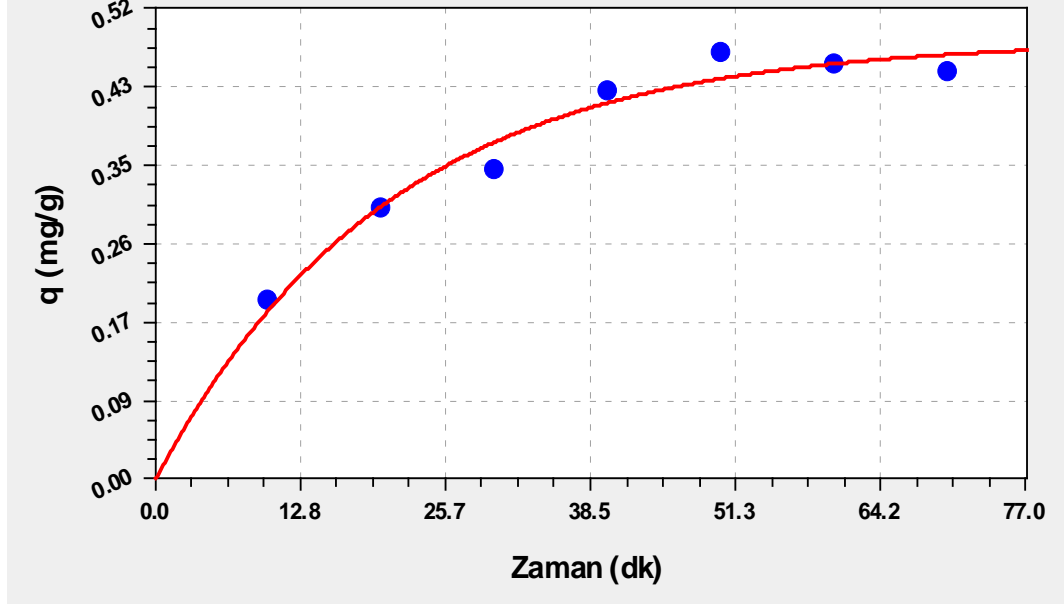


Şekil 8.4 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C, T=25°C)

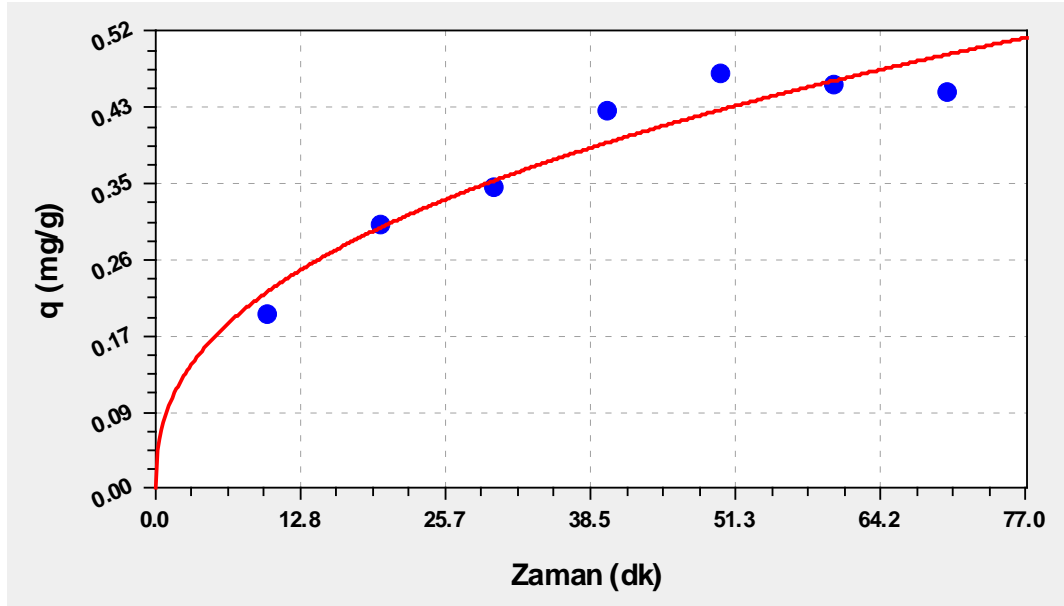
Şekil 8.3 ve Şekil 8.4'ten görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

Adsorban olarak C kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Yalancı birinci derece ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modellerine uygunluğu Şekil 8.5 ve Şekil 8.6'da gösterilmiştir. Her üç kinetik model

denkleminde dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.4'te verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında yalancı birinci derece modeline en uygun olduğu (R^2 yalancı birinci derece = 0.9933), yalancı ikinci derece modeline ise uymadığı (R^2 yalancı ikinci derece = 0.8156) görülmüştür.



Şekil 8.5 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C, T=25°C).



Şekil 8.6 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C, T=25°C).

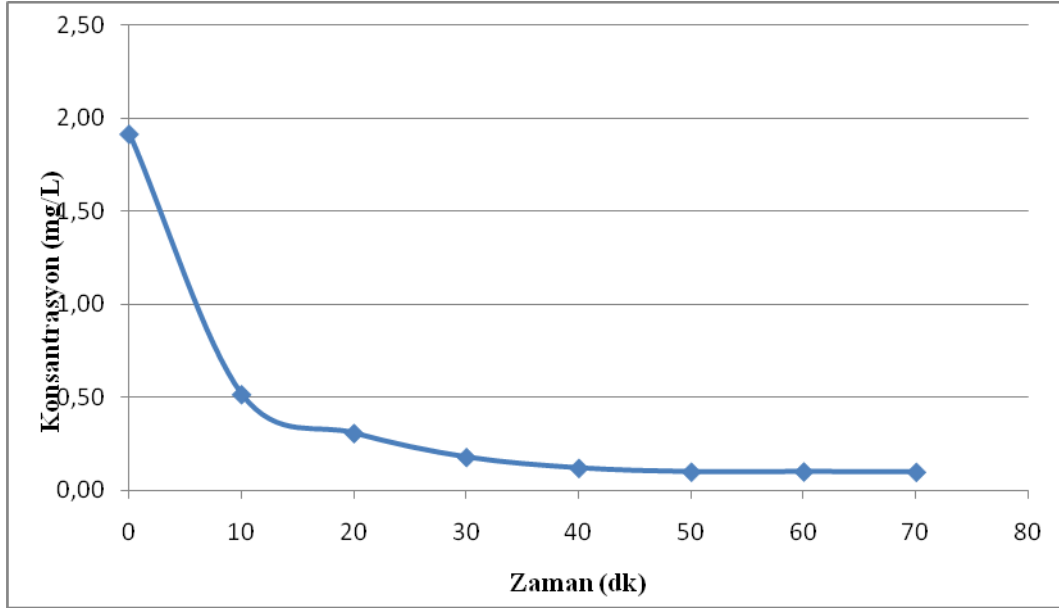
Çizelge 8.4 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (adsorban: C, T=25°C).

Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
qe (deneysel) (mg/g adsorban)	0.4588	qe (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.4830	qe (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.3770
m	0.4040				
K (L/g.dk)	0.0478	k ₁ (dk ⁻¹)	0.0487	k ₂ (g/mg.dk)	2.47x10 ¹³
R ²	0.9840	R ²	0.9933	R ²	0.8155
s	0.0306	s	0.0203	s	0.1021

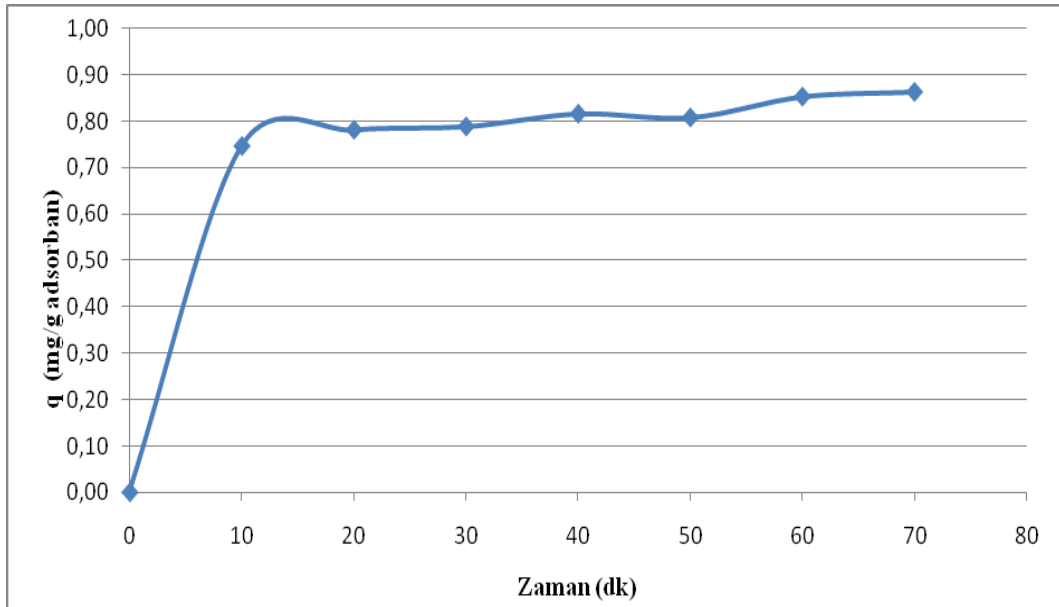
Adsorban olarak C-S kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 8.5'te verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.7'de, 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.5 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-S, T=25°C)

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	1.837	0.0000	0.00
10	0.345	0.7460	81.22
20	0.275	0.7810	85.03
30	0.261	0.7880	85.79
40	0.206	0.8155	88.79
50	0.222	0.8075	87.92
60	0.132	0.8525	92.81
70	0.112	0.8625	93.90



Şekil 8.7 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-S, T=25°C).

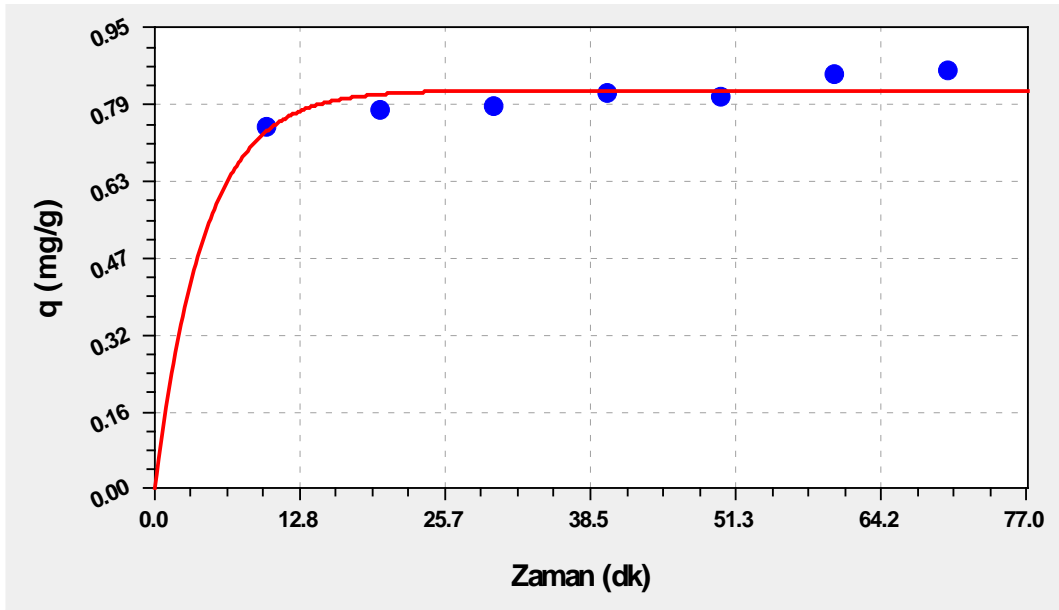


Şekil 8.8 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-S, T=25°C)

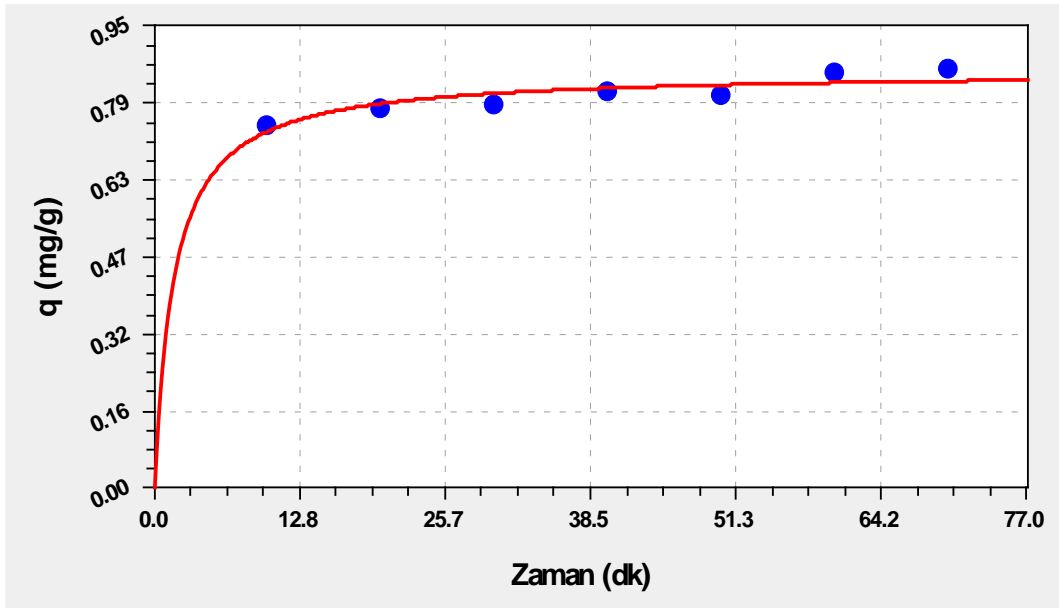
Şekil 8.7 ve Şekil 8.8'den görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 60. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

Adsorban olarak C-S kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.9'da, yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil

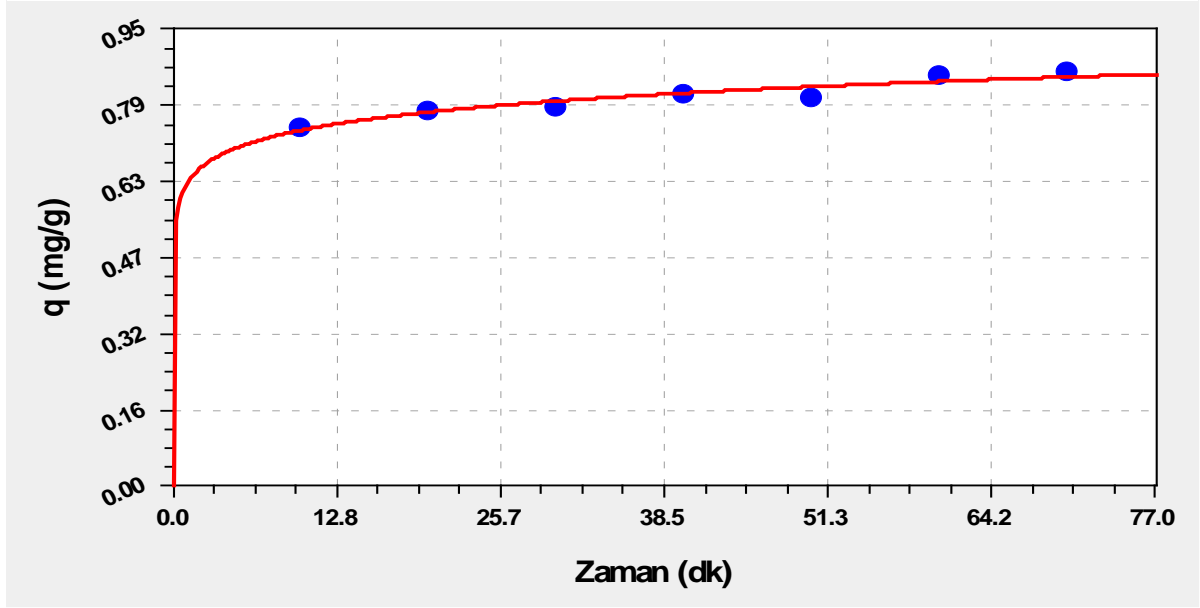
8.10'da ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.11'de gösterilmiştir. Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.6'da verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin her üç modele de uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 8.9 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-S, T=25°C).



Şekil 8.10 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-S, T=25°C).

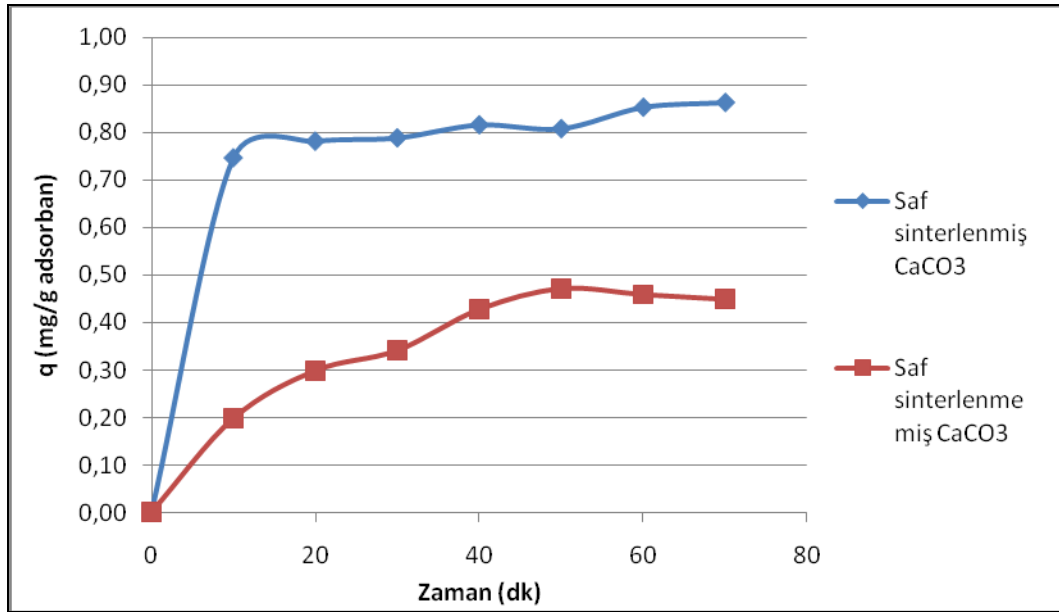


Şekil 8.11 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-S, T=25°C).

Çizelge 8.6 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (adsorban: C-S, T=25°C).

Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
qe (deneysel) (mg/g adsorban)	0.8408	qe (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.8205	qe (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.8559
m	0.0714				
K (L/g.dk)	0.3415	k ₁ (dk ⁻¹)	0.2306	k ₂ (g/mg.dk)	0.6996
R ²	0.9991	R ²	0.9956	R ²	0.9980
s	0.0129	s	0.0289	s	0.0197

Sinterlenmiş CaCO₃ (C-S) ve sinterlenmemiş CaCO₃ (C) kristallerinin sulu çözeltilerden bakır(II) giderimi Şekil 8.12'de gösterilmiştir. Sinterleme işleminin kristallerin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı görülmüştür.

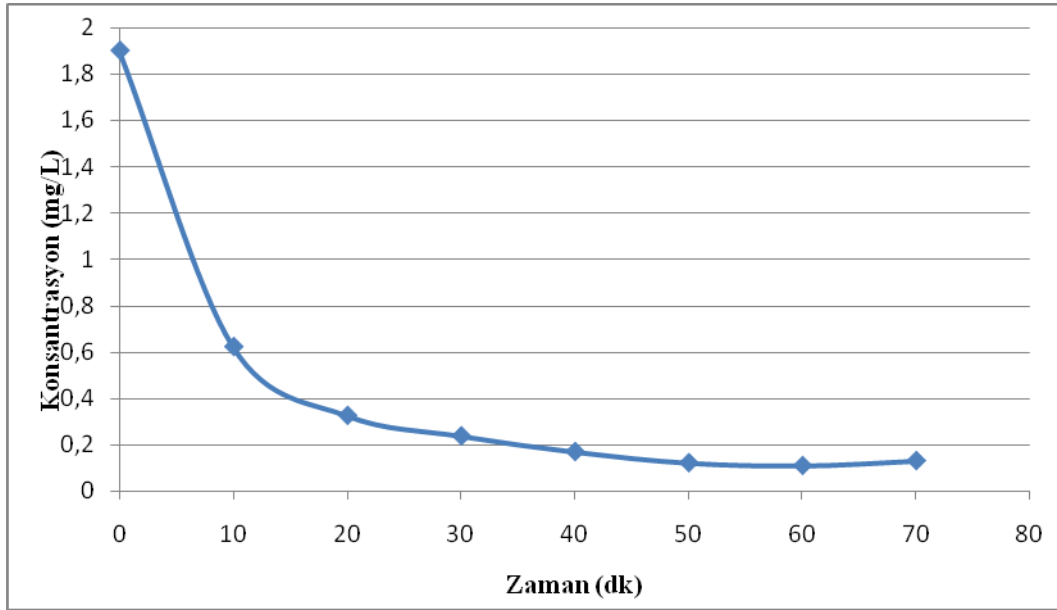


Şekil 8.12 Katkı maddesi olmadan elde edilmiş CaCO_3 kullanılan deneylerde, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi.

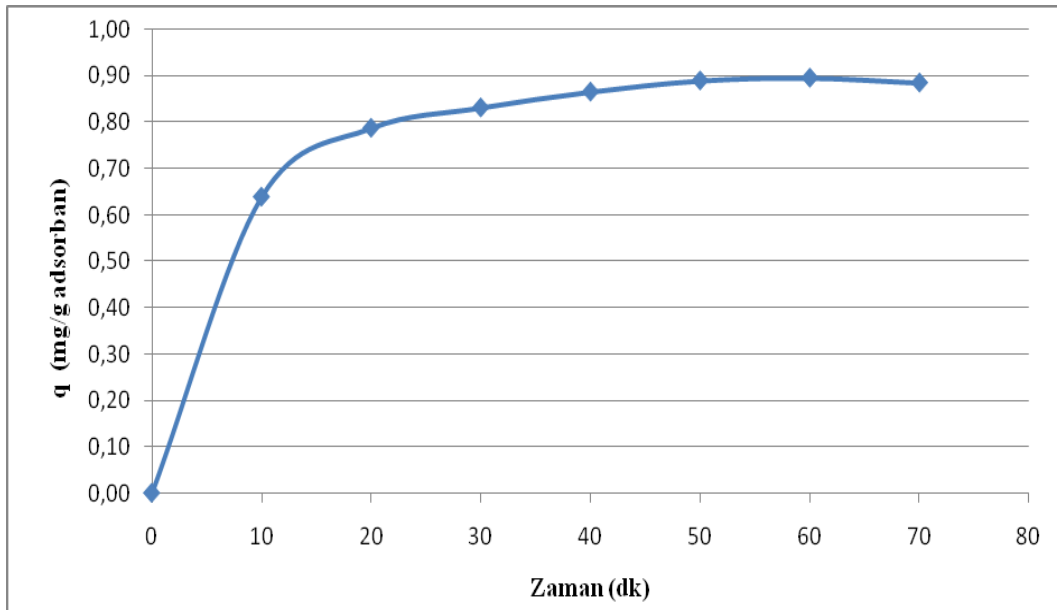
Adsorban olarak C-L1000 kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 8.7’de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.13’te, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.14’te gösterilmiştir.

Çizelge 8.7 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-L1000, $T=25^\circ\text{C}$)

Zaman(dk)	Konsantrasyon mg/L	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	1.901	0.0000	0.00
10	0.624	0.6385	67.18
20	0.327	0.7870	82.80
30	0.239	0.8310	87.43
40	0.171	0.8650	91.00
50	0.123	0.8890	93.53
60	0.111	0.8950	94.16
70	0.132	0.8845	93.06



Şekil 8.13 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-L1000, T=25°C).

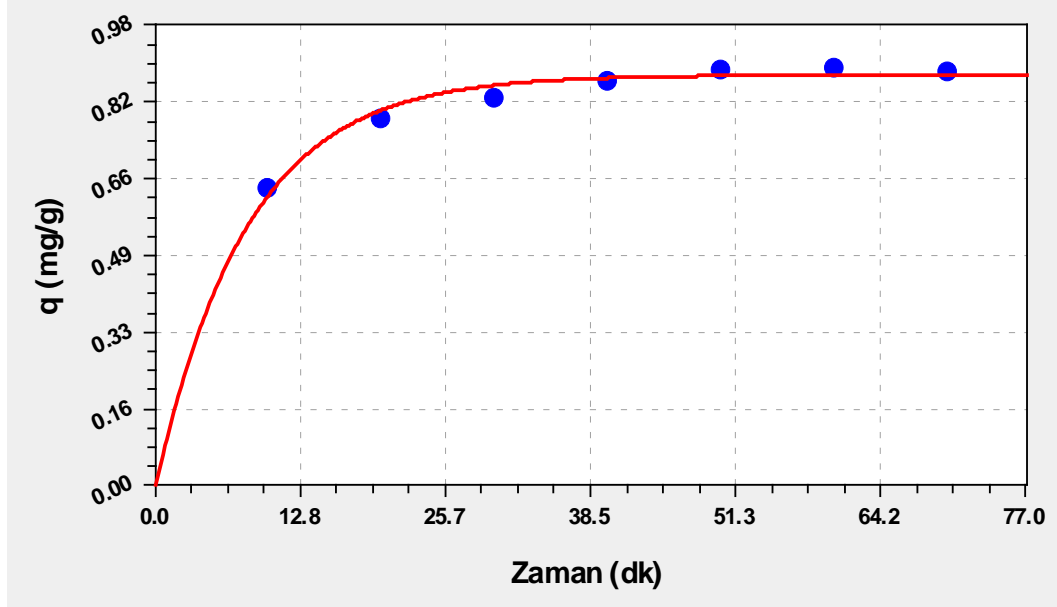


Şekil 8.14 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-L1000, T=25°C).

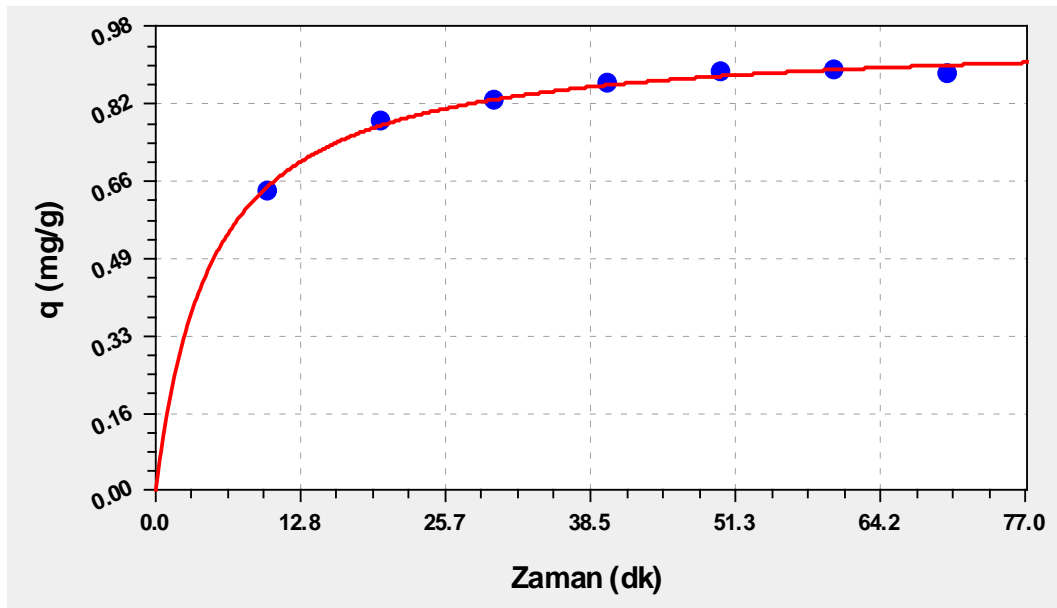
Şekil 8.13 ve Şekil 8.14'ten görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 50. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

Adsorban olarak C-L1000 kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.15'te, yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.16'da ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.17'de gösterilmiştir.

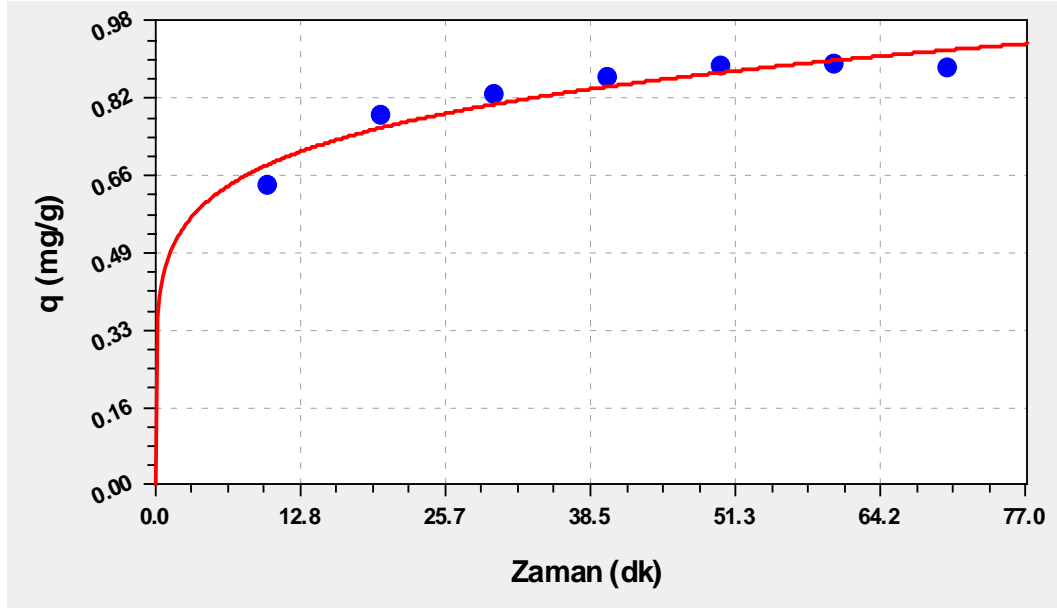
Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.8'de verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin her üç modele de uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 8.15 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1000, T=25°C).



Şekil 8.16 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1000, T=25°C).



Şekil 8.17 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1000, T=25°C).

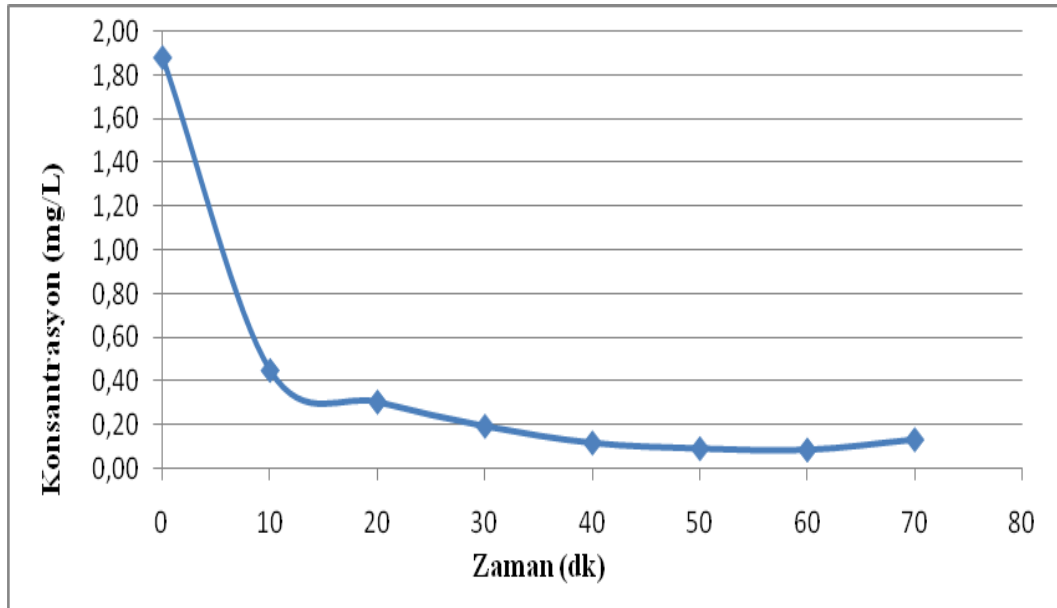
Çizelge 8.8 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (adsorban: C-L1000, T=25°C).

Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
q _e (deneysel) (mg/g adsorban)	0,889	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0,878	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0,9665
m	0,156				
K (L/g.dk)	0,249	k ₁ (dk ⁻¹)	0,123	k ₂ (g/mg.dk)	0,210
R ²	0,996	R ²	0,9986	R ²	0,9995
s	0,0293	s	0,0170	s	0,0105

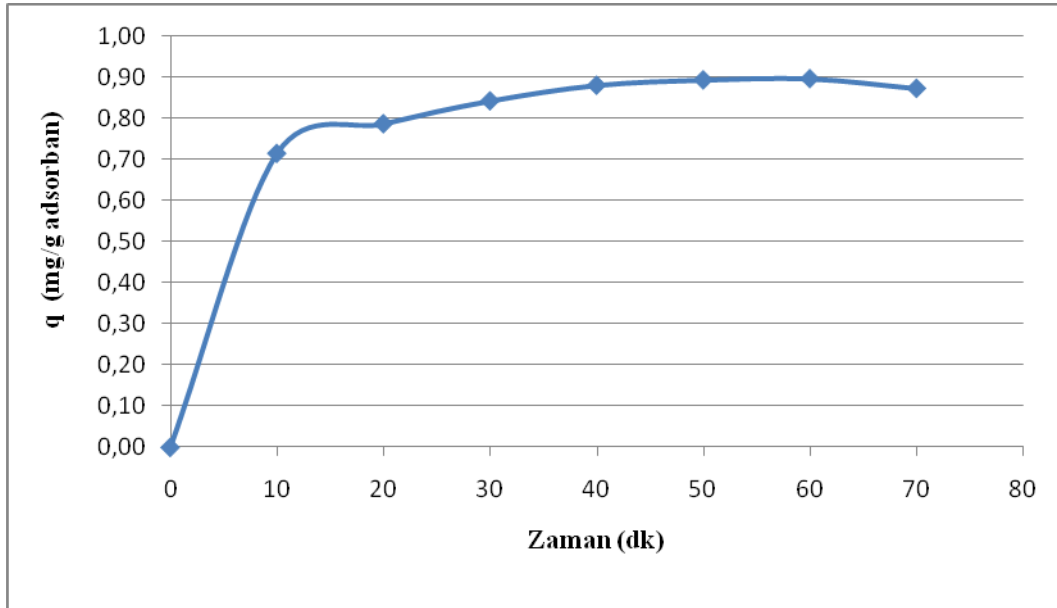
Adsorban olarak C-L1500 kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 8.9'da verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.18'de, 1 g adsorbannın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 8.9 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-L1500, T=25°C).

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	1.880	0.0000	0.00
10	0.451	0.7145	76.01
20	0.307	0.7865	83.67
30	0.196	0.8420	89.57
40	0.120	0.8800	93.62
50	0.094	0.8930	95.00
60	0.088	0.8960	95.32
70	0.135	0.8725	92.82



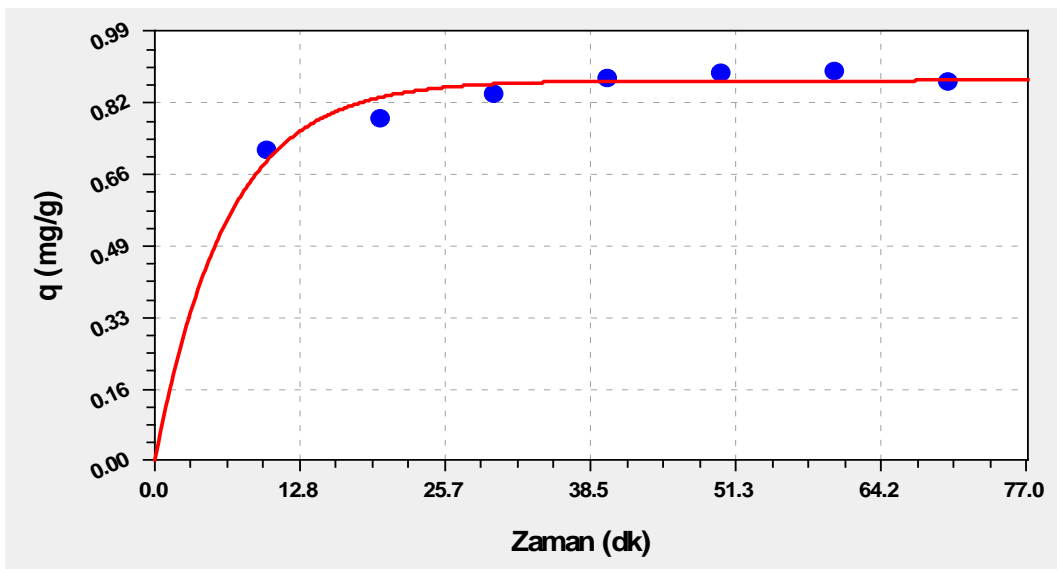
Şekil 8.18 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-L1500, T=25°C).



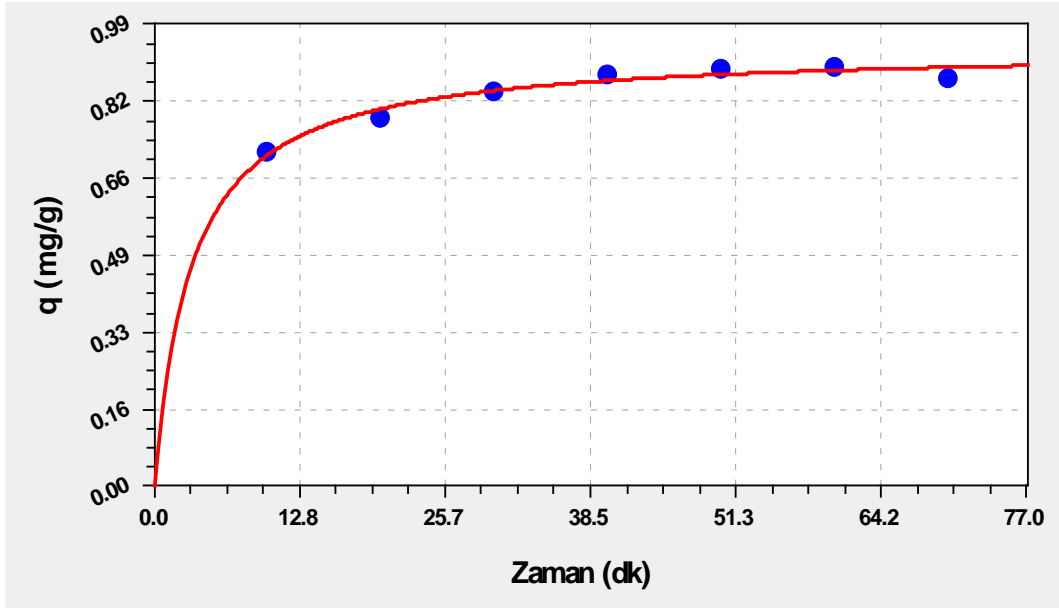
Şekil 8.19 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-L1500, T=25°C).

Şekil 8.18 ve Şekil 8.19'dan görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

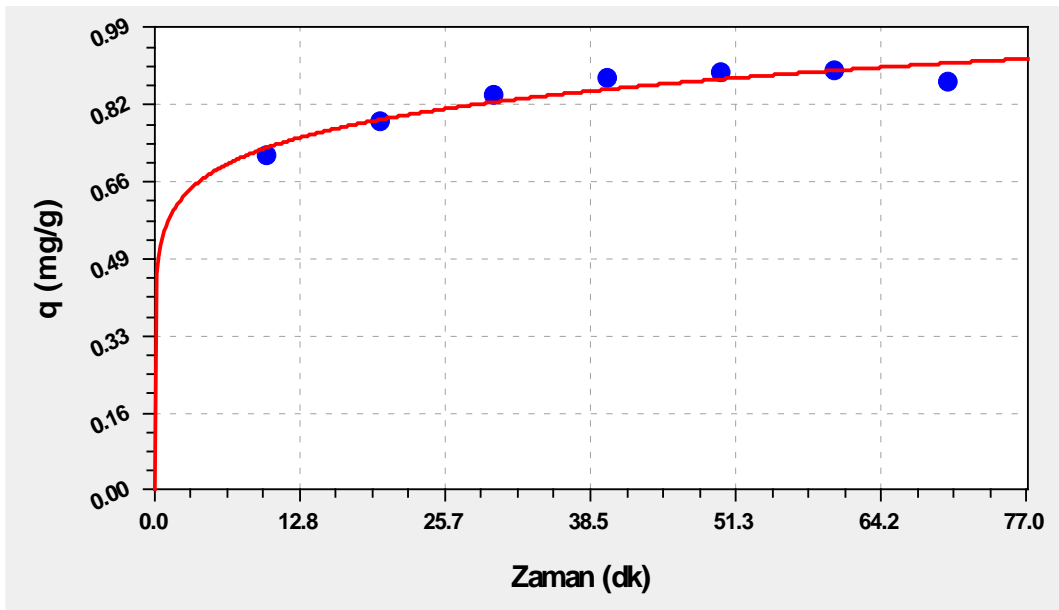
Adsorban olarak C-L1500 kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Bakır(II) adsorpsiyonun; yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.20'de, yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.21'de ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.22'de gösterilmiştir



Şekil 8.20 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1500, T=25°C).



Şekil 8.21 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1500, T=25°C).



Şekil 8.22 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L1500, T=25°C).

Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.10'da verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin her üç modele de uygun olduğu görülmüştür.

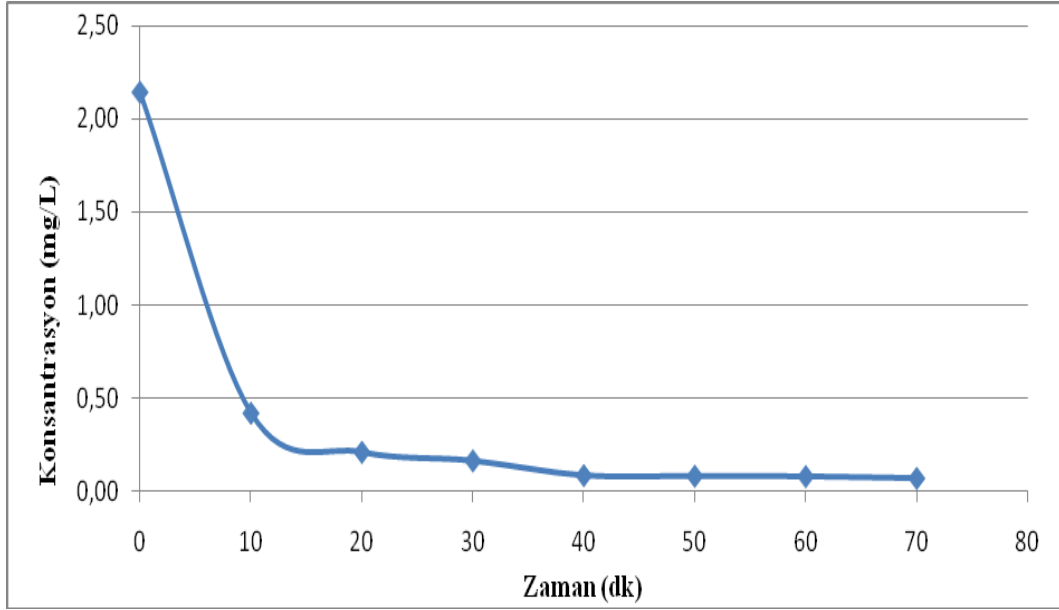
Çizelge 8.10 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (adsorban: C-L1500, T=25°C).

Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
qe (deneysel) (mg/g adsorban)	0.8877	qe (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.873	qe (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.9352
m	0.1127				
K (L/g.dk)	0.3	$k_1(\text{dk}^{-1})$	0.1571	$k_2(\text{g/mg.dk})$	0.3327
R^2	0.9978	R^2	0.9965	R^2	0.9989
s	0.0218	s	0.0273	s	0.0151

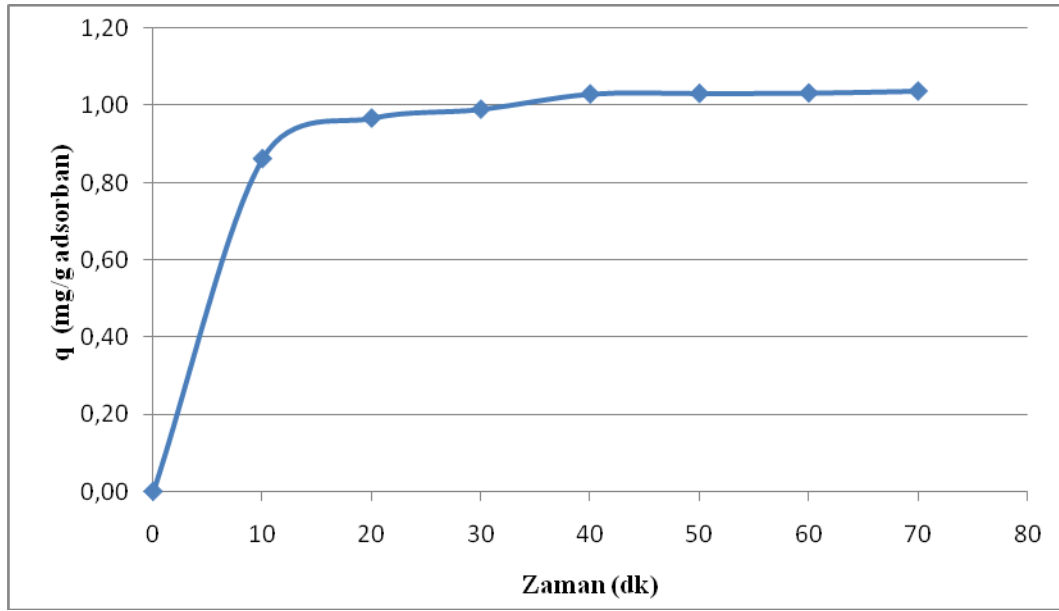
Adsorban olarak C-L2000 kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 8.11’de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.23’te, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.24’te gösterilmiştir.

Çizelge 8.11 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-L2000, T=25°C)

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	2.143	0.0000	0.00
10	0.420	0.8615	80.40
20	0.210	0.9665	90.20
30	0.164	0.9895	92.35
40	0.085	1.0290	96.03
50	0.082	1.0305	96.17
60	0.080	1.0315	96.27
70	0.070	1.0365	96.73



Şekil 8.23 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-L2000, T=25°C).

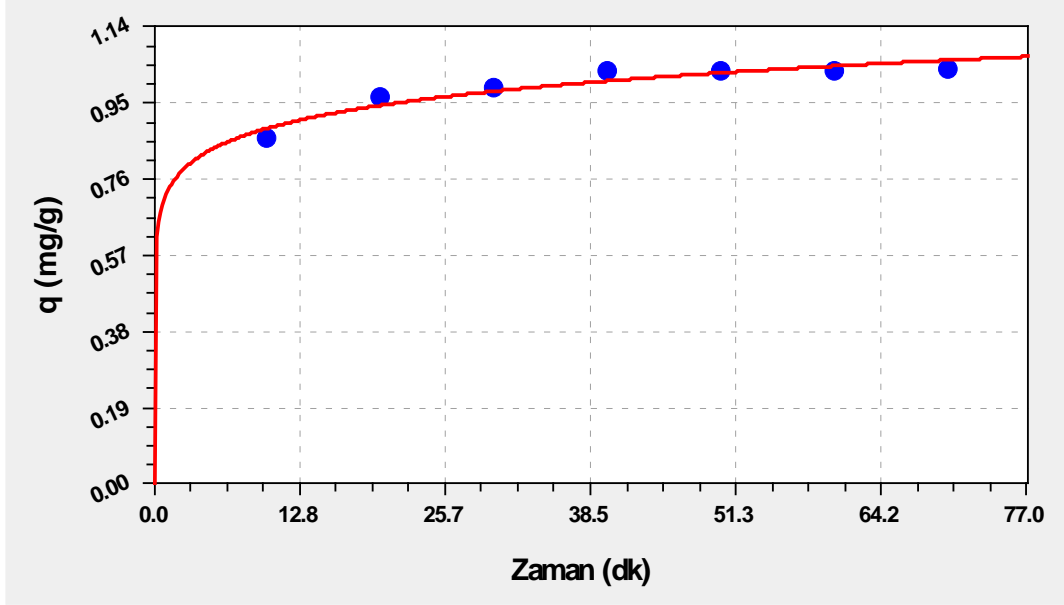


Şekil 8.24 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-L2000, T=25°C).

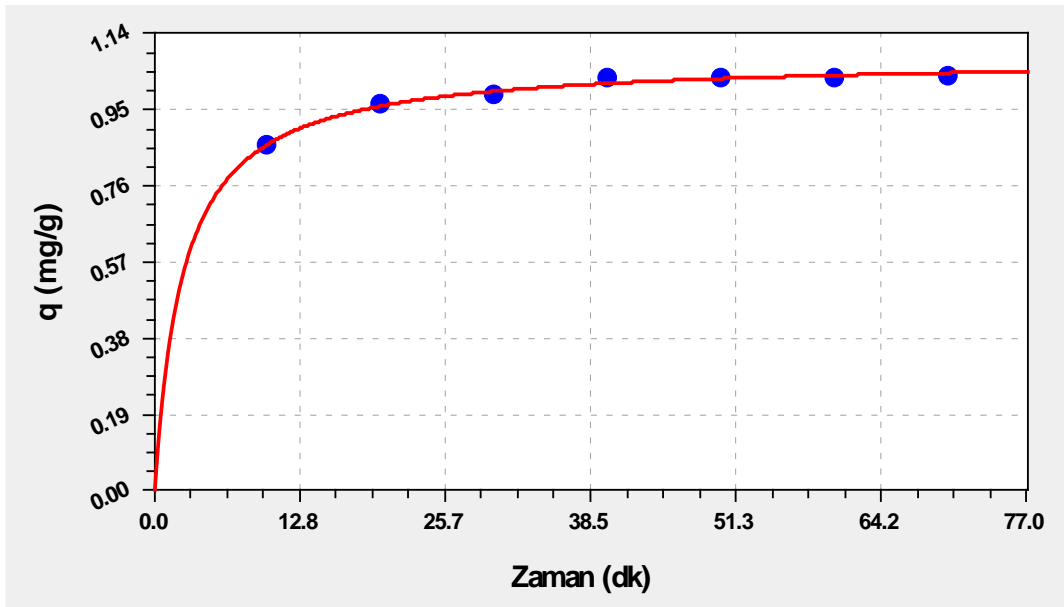
Şekil 8.23 ve Şekil 8.24'ten görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

Adsorban olarak C-L2000 kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik

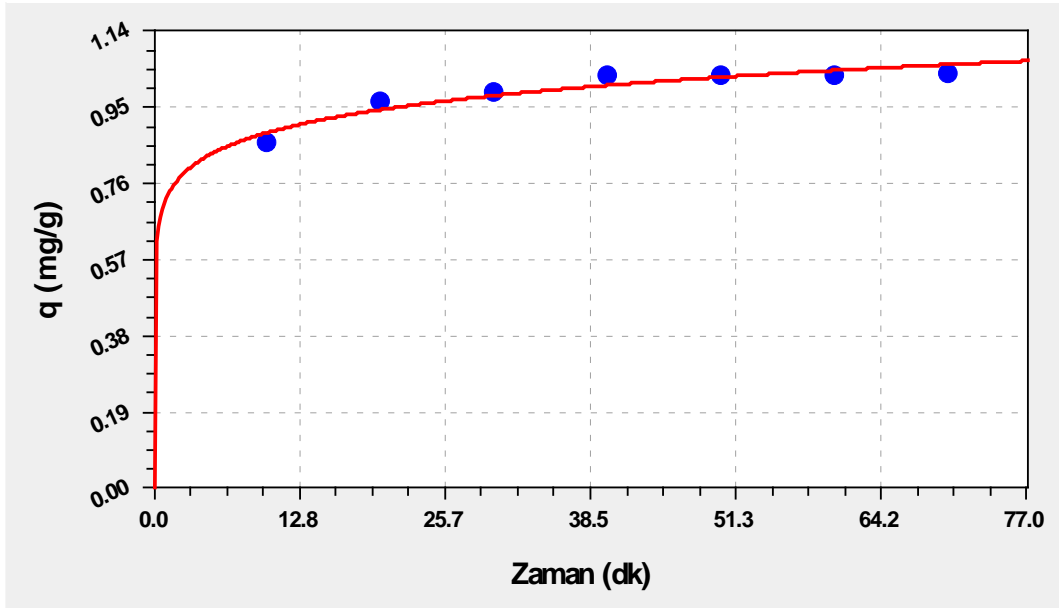
modeline uygunluğu Şekil 8.25'te, yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.26'da ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.27'de gösterilmiştir. Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değeri Çizelge 8.12'de verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin her üç modele de uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 8.25 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L2000, T=25°C).



Şekil 8.26 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L2000, T=25°C).

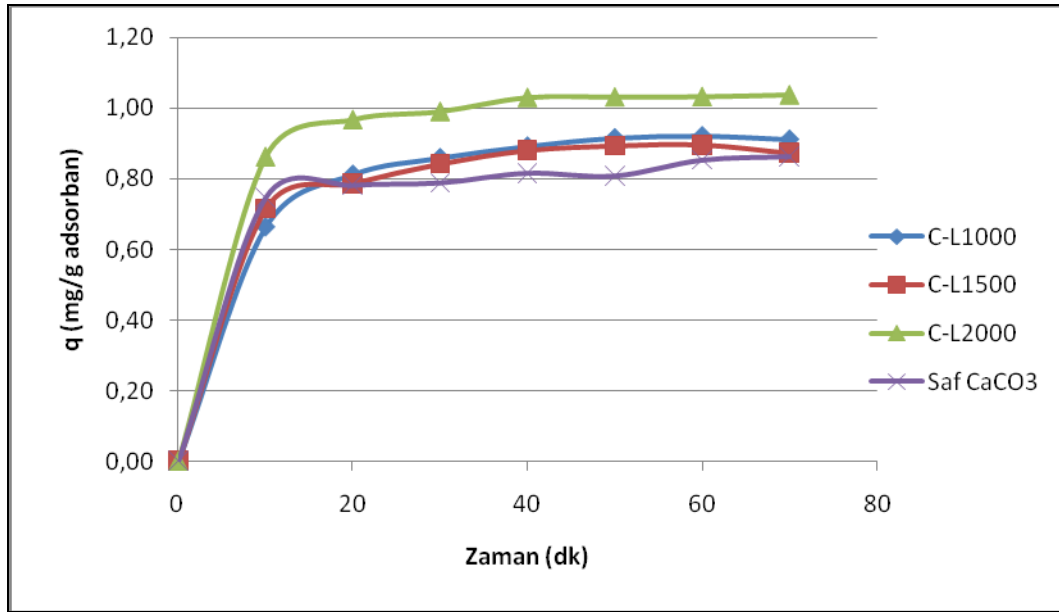


Şekil 8.27 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-L2000, T=25°C).

Çizelge 8.12 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (adsorban: C-L2000, T=25°C).

Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
q _e (deneysel) (mg/g adsorban)	1.0328	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	1.0213	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	1.0792
m	0.0896				
K (L/g.dk)	0.3395	k ₁ (dk ⁻¹)	0.1789	k ₂ (g/mg.dk)	0.3736
R ²	0.9986	R ²	0.9988	R ²	0.9998
s	0.0199	s	0.0184	s	0.0074

Endüstriyel polimer varlığında elde edilmiş ve sinterlenmiş CaCO₃ kristalleri ile gerçekleştirilen deneylerde endüstriyel polimer konsantrasyonunun sulu çözeltilerden bakır(II) giderimine etkisi Şekil 8.28’de gösterilmiştir. CaCO₃ kristallerinin elde edilmesinde endüstriyel polimerik katkı maddesinin varlığı kristallerin adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Polimer konsantrasyonu 1000 mg/L’den 1500 mg/L’ye arttırıldığında adsorpsiyon kapasitesi değişmemiştir. Polimer konsantrasyonu 1000 mg/L’den 2000 mg/L’ye arttırıldığında ise adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık %16 artmıştır.

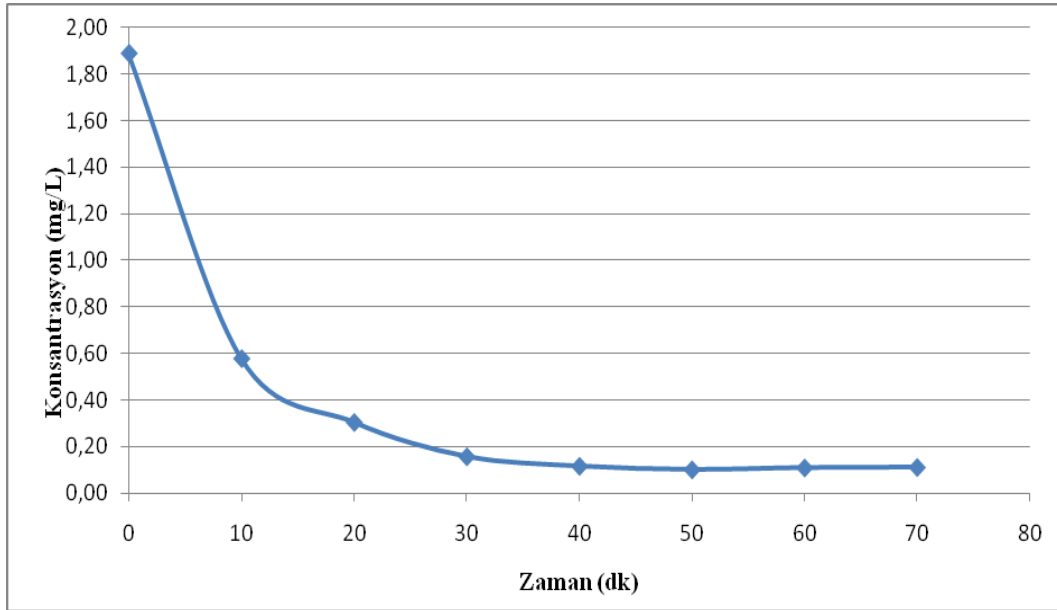


Şekil 8.28 Endüstriyel polimer varlığında elde edilmiş CaCO_3 kristalleri ile gerçekleştirilen deneylerde 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi.

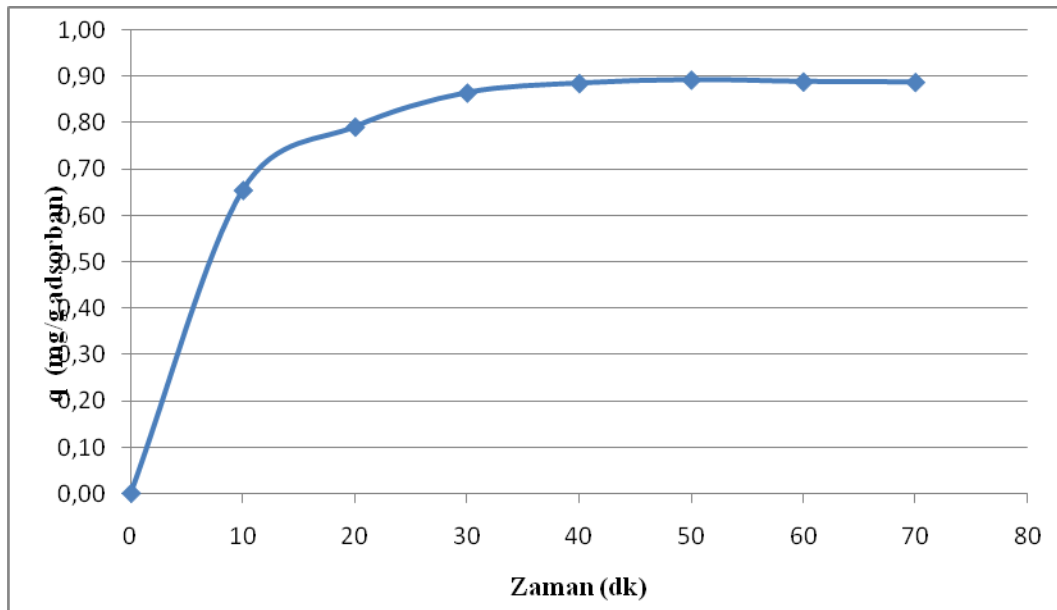
Adsorban olarak C-M1000 kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 8.13'te verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.29'da, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.30'da gösterilmiştir.

Çizelge 8.13 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-M1000, $T=25^\circ\text{C}$)

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	1.880	0	0
10	0.5790	0.6545	69.33
20	0.3050	0.7915	83.85
30	0.1580	0.8650	91.63
40	0.1170	0.8855	93.80
50	0.1020	0.8930	94.60
60	0.1100	0.8890	94.17
70	0.1120	0.8880	94.07



Şekil 8.29 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-M1000, T=25°C).

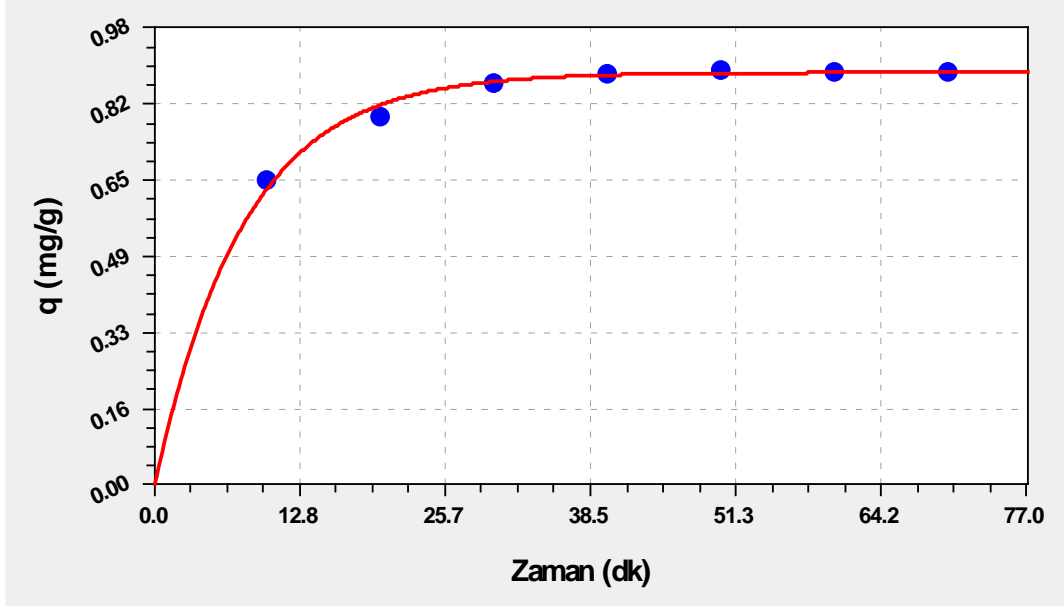


Şekil 8.30 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-M1000, T=25°C).

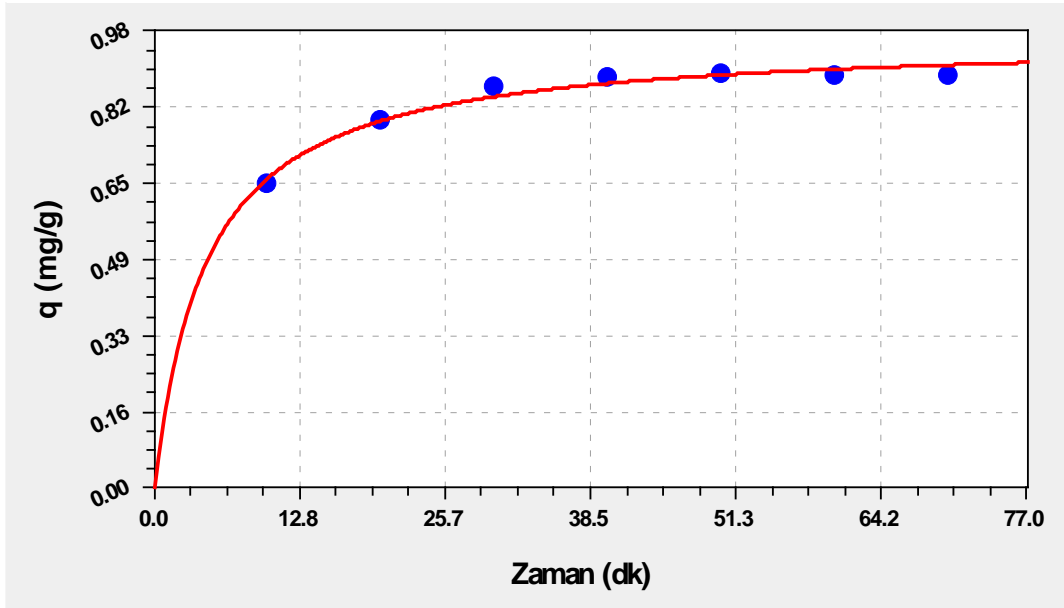
Şekil 8.29 ve Şekil 8.30'dan görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

Adsorban olarak C-M1000 kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.31'de, yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil

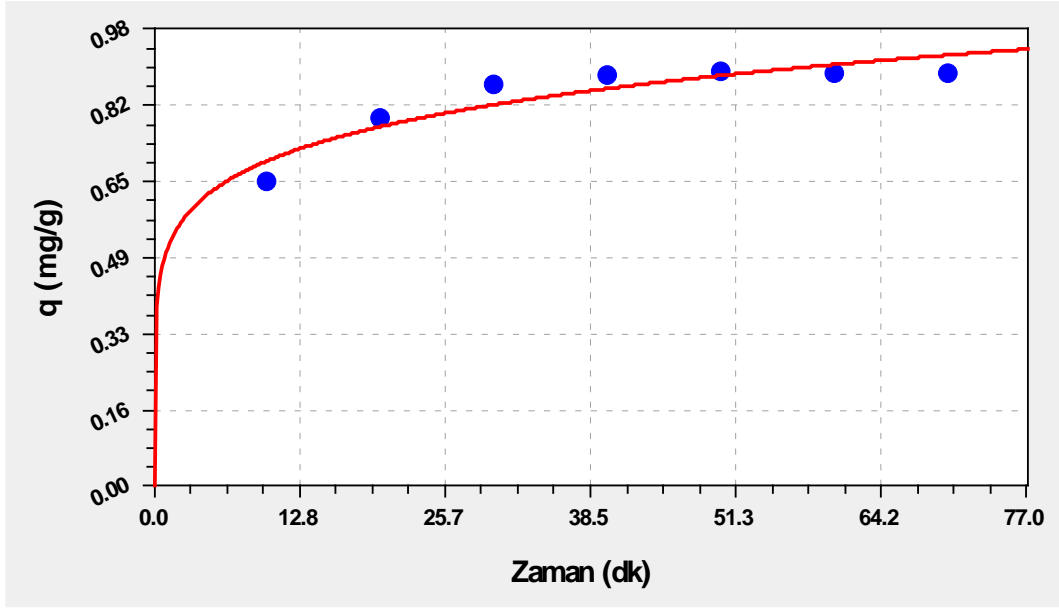
8.32’de ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.33’te gösterilmiştir. Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.14’te verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin her üç modele de uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 8.31 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M1000, T=25°C).



Şekil 8.32 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M1000, T=25°C).



Şekil 8.33 Bakır (II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M1000, T=25°C).

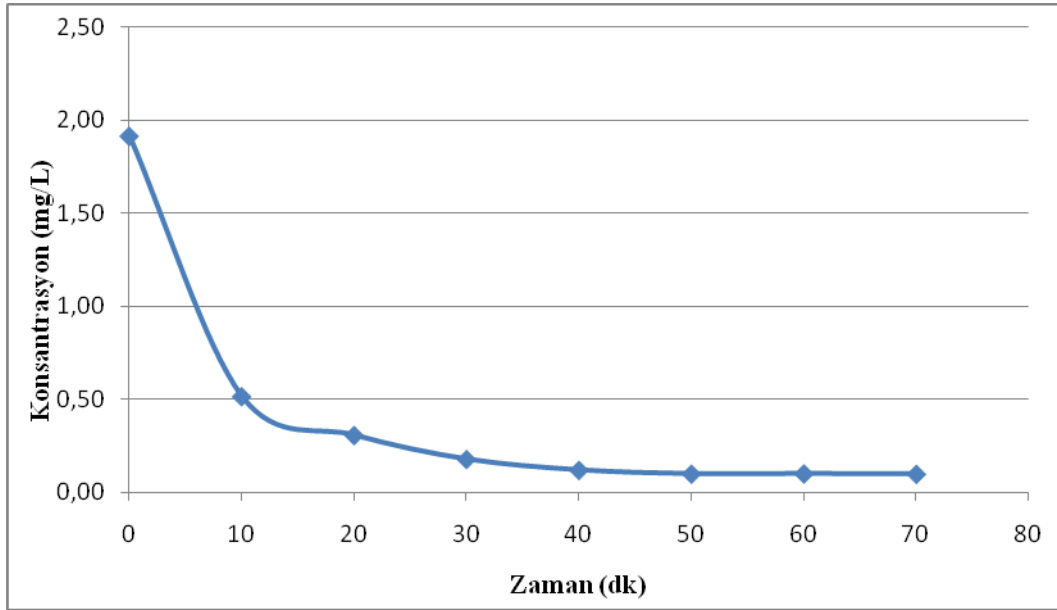
Çizelge 8.14 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (adsorban: C-M1000, T=25°C).

Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
q _e (deneysel) (mg/g adsorban)	0.8900	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.8866	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.9685
m	0.1440				
K (L/g.dk)	0.2663	k ₁ (dk ⁻¹)	0.1213	k ₂ (g/mg.dk)	0.2283
R ²	0.9945	R ²	0.9992	R ²	0.9988
s	0.9347	s	0.0129	s	0.0162

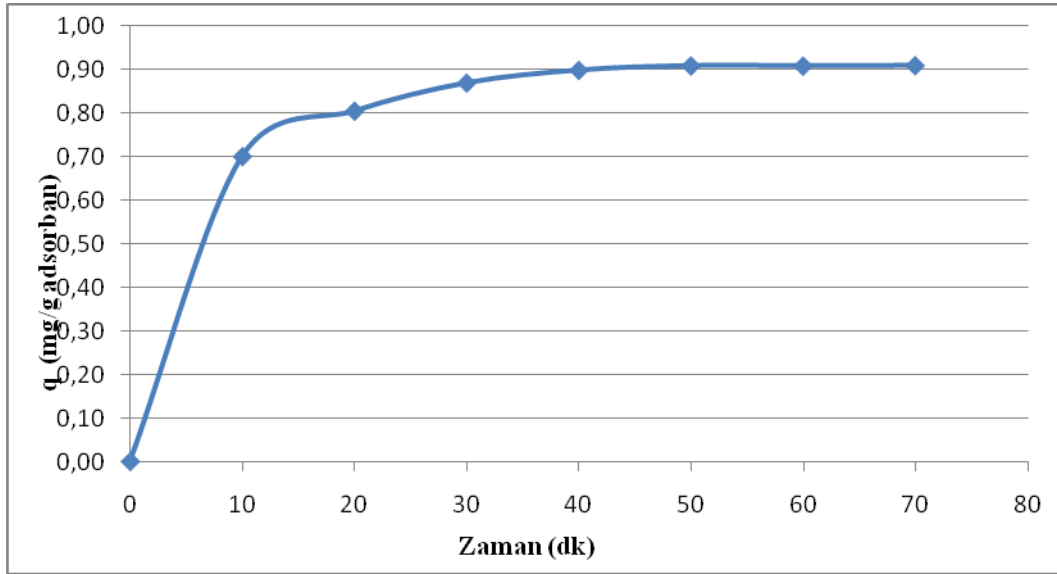
Adsorban olarak C-M2000 kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 8.15'te verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.34'te, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.35'te gösterilmiştir.

Çizelge 8.15 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-M2000, T=25°C).

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	1.917	0.0000	0.00
10	0.515	0.7008	73.13
20	0.306	0.8053	84.03
30	0.177	0.8698	90.76
40	0.119	0.8990	93.82
50	0.098	0.9093	94.89
60	0.099	0.9088	94.83
70	0.097	0.9098	94.94



Şekil 8.34 Bakır (II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-M2000, T=25°C).



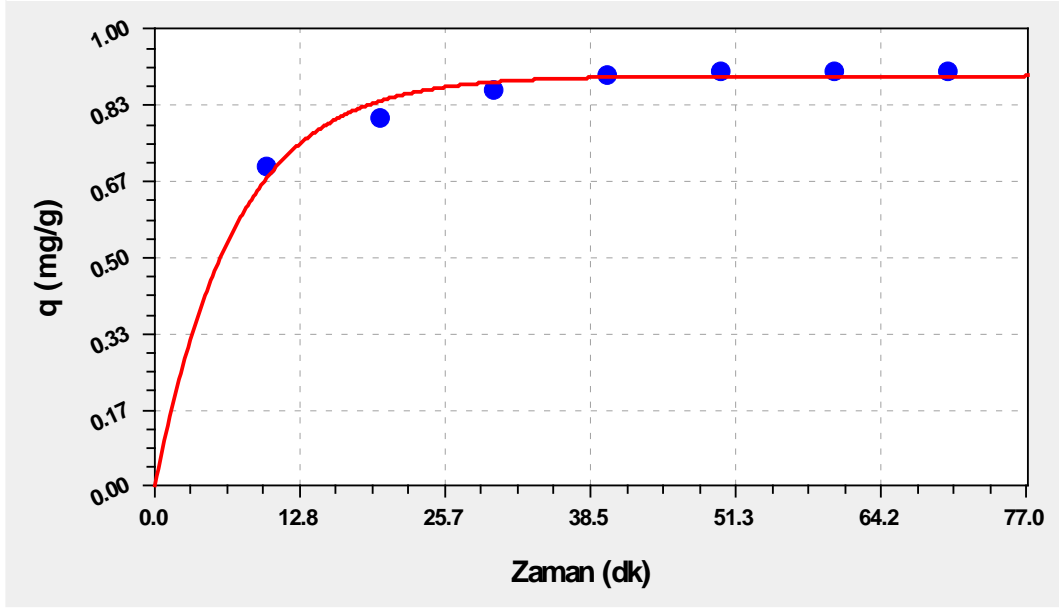
Şekil 8.35 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-M2000, T=25°C).

Şekil 8.34 ve Şekil 8.35'ten görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

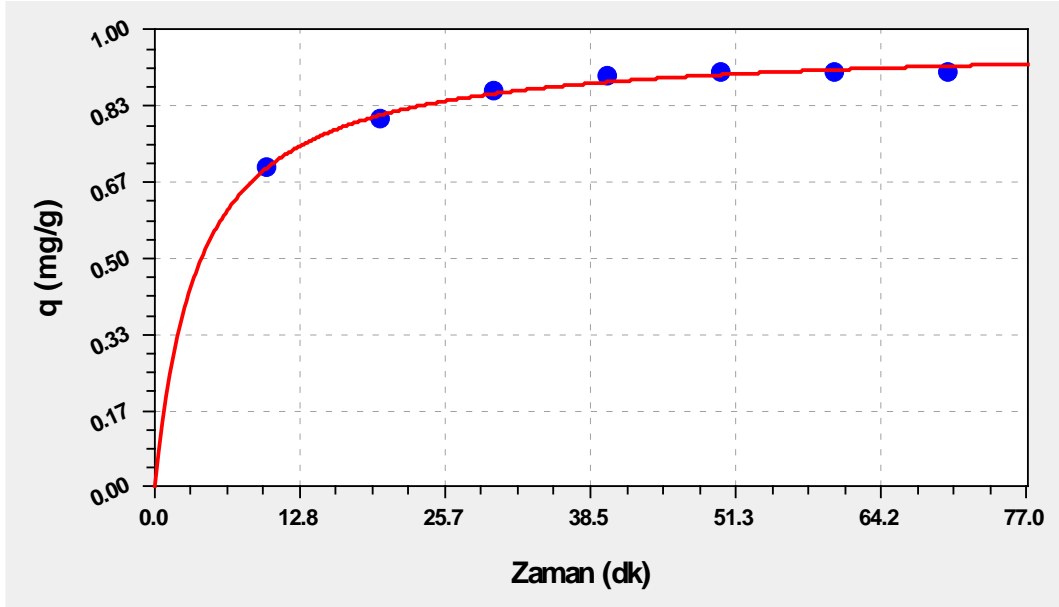
Adsorban olarak C-M2000 kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.36'da, yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.37'de ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.38'de gösterilmiştir. Her üç kinetik model denkleminde dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.16'da verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin her üç modele de uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 8.16 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (adsorban: C-M2000, T=25°C).

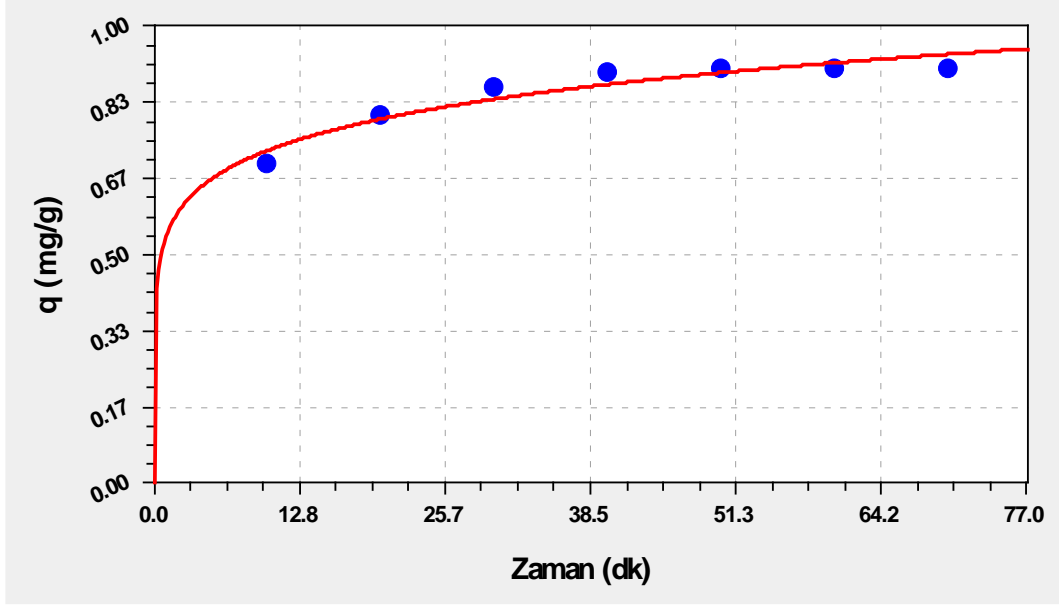
Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
q _e (deneysel) (mg/g adsorban)	0.9093	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.8987	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.9729
m	0.1300				
K (L/g.dk)	0.2820	k ₁ (dk ⁻¹)	0.1409	k ₂ (g/mg.dk)	0.2651
R ²	0.9975	R ²	0.9980	R ²	0.9996
s	0.0240	s	0.0211	s	0.0093



Şekil 8.36 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M2000, T=25°C).

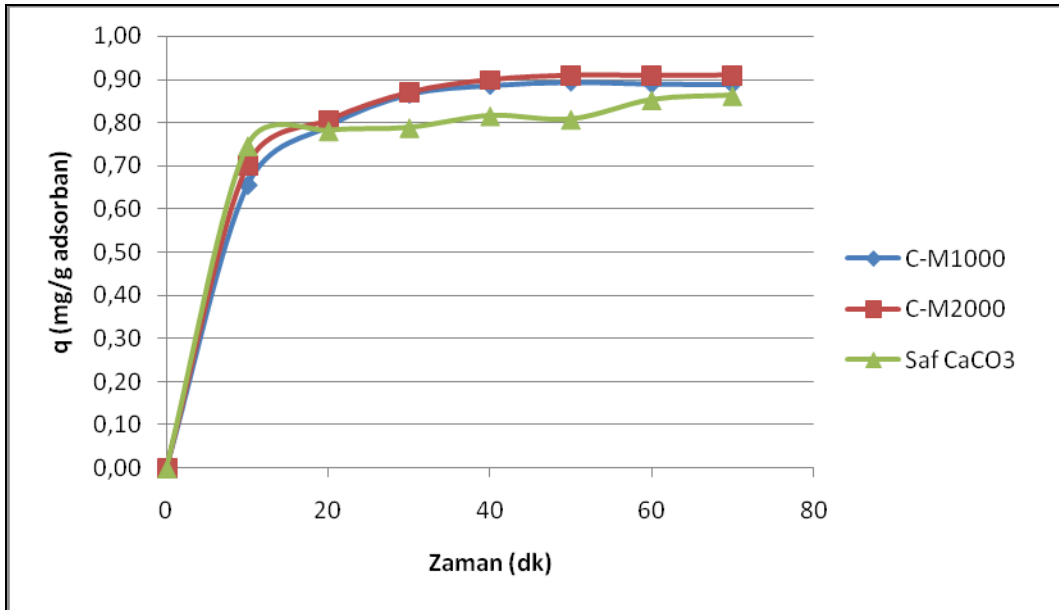


Şekil 8.37 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M2000, T=25°C).



Şekil 8.38 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-M2000, T=25°C).

Biyopolimer varlığında elde edilmiş ve sinterlenmiş CaCO_3 kristalleri ile gerçekleştirilen deneylerde biyopolimer konsantrasyonunun sulu çözeltilerden bakır(II) giderimine etkisi Şekil 8.39'da gösterilmiştir. CaCO_3 kristallerinin elde edilmesinde biyopolimerik katkı maddesinin varlığı kristallerin adsorpsiyon kapasitesini çok az artırmıştır. Polimer konsantrasyonu 1000 mg/L'dan 2000 mg/L'ye arttırıldığında adsorpsiyon kapasitesi değişmemiştir.

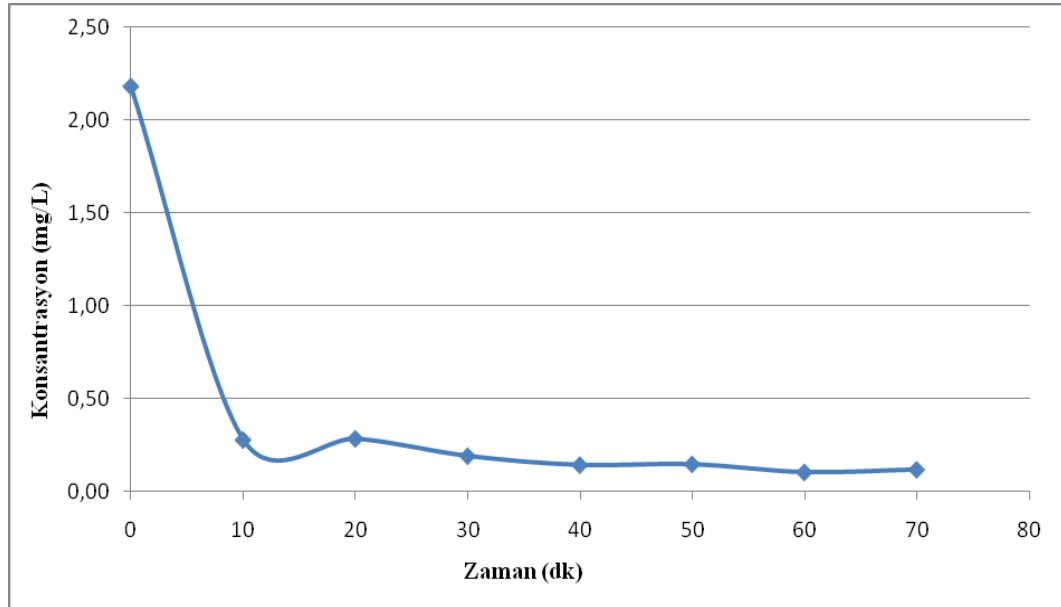


Şekil 8.39 Biyopolimer varlığında elde edilmiş ve sinterlenmiş CaCO_3 ile yapılan deneylerde 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi.

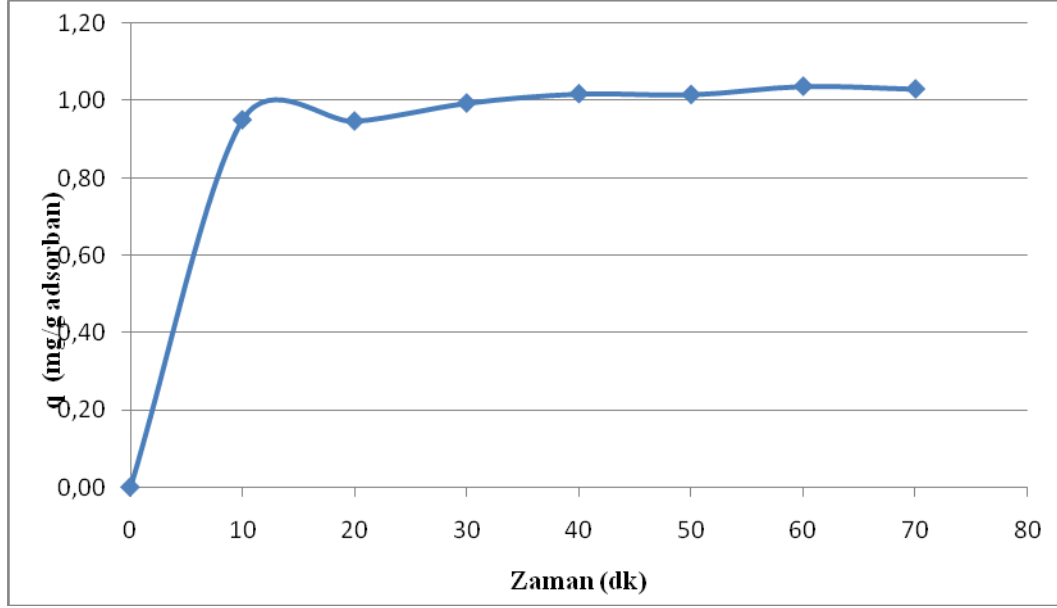
Adsorban olarak C-E kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 8.17’de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.40’ta, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.41’de gösterilmiştir.

Çizelge 8.17 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (adsorban: C-E, T=25°C)

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	2.179	0.0000	0.00
10	0.278	0.9505	87.24
20	0.284	0.9475	86.97
30	0.191	0.9940	91.23
40	0.143	1.0180	93.44
50	0.147	1.0160	93.25
60	0.104	1.0375	95.23
70	0.118	1.0305	94.58



Şekil 8.40 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (adsorban: C-E, T=25°C).



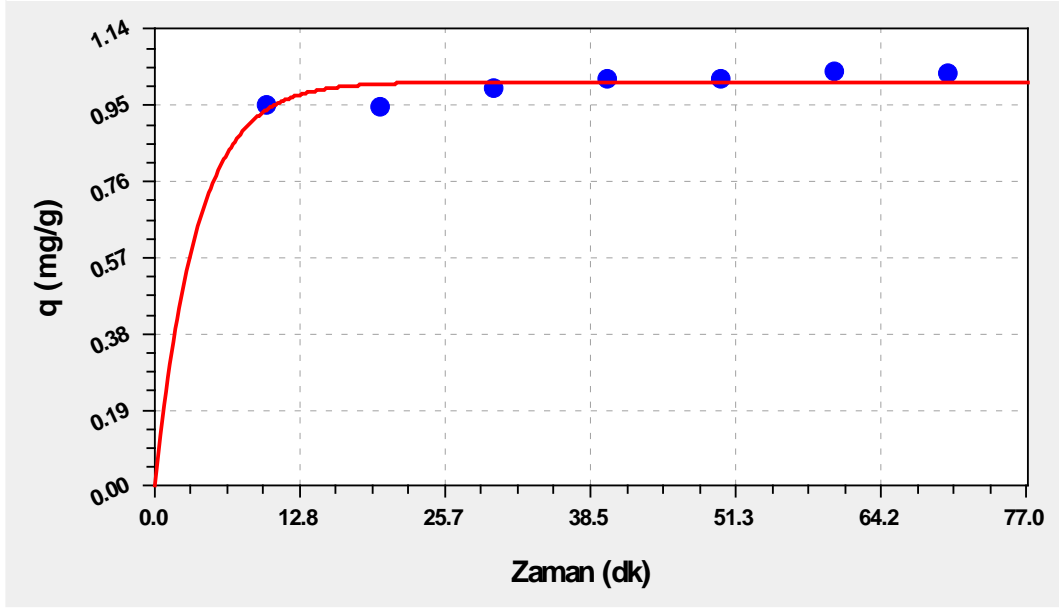
Şekil 8.41 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (adsorban: C-E, T=25°C).

Şekil 8.40 ve Şekil 8.41'den görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 60. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

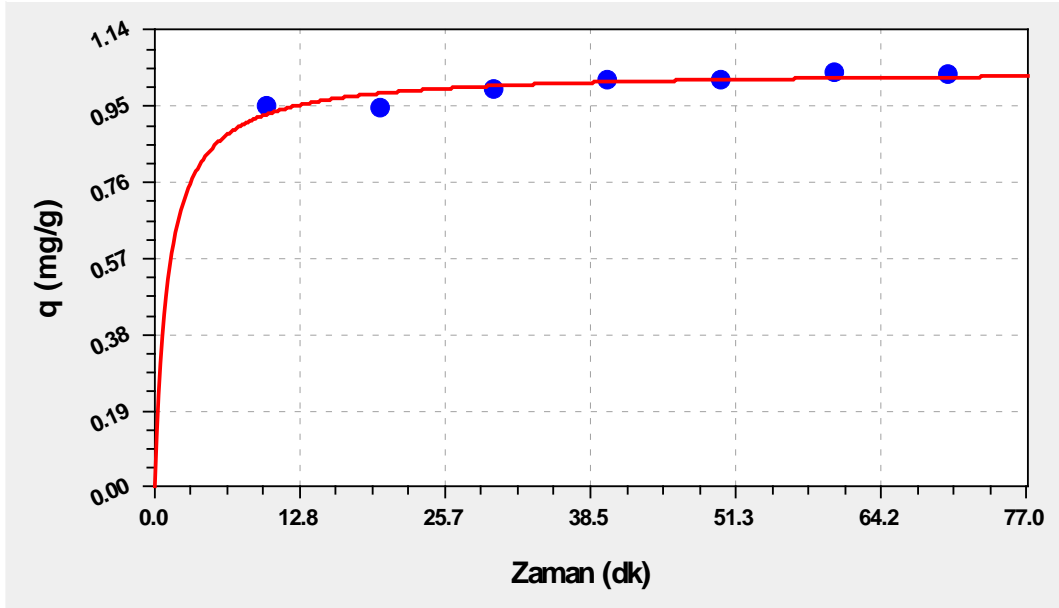
Adsorban olarak C-E kullanılarak yapılan deneylerin adsorpsiyon kinetiği; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.42'de, yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.43'te ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.44'te gösterilmiştir. Her üç kinetik model denkleminde dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve % standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.18'de verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyon kinetiğinin her üç modele de uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 8.18 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (adsorban: C-E, T=25°C).

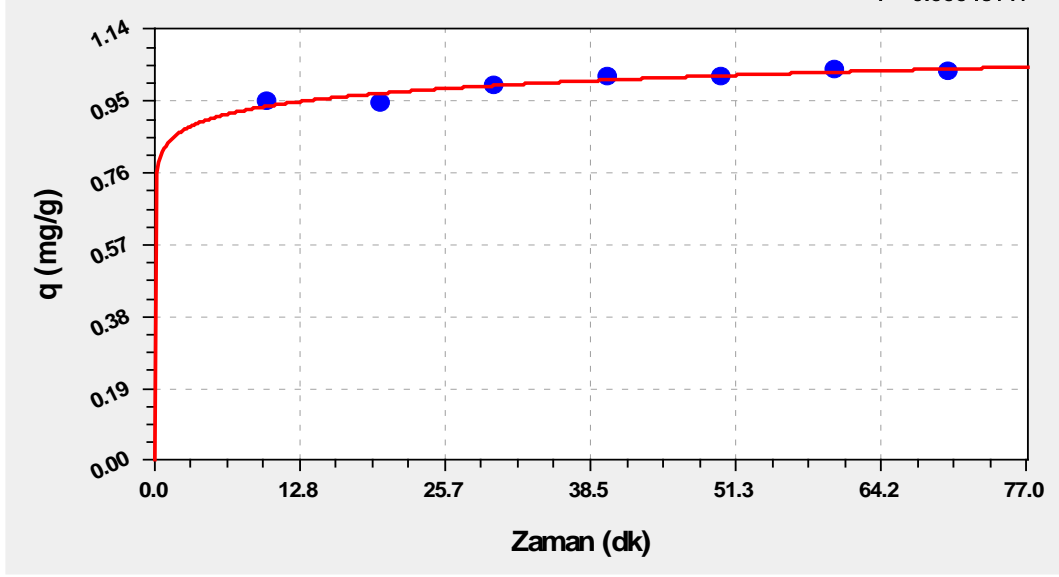
Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
q_e (deneysel) (mg/g adsorban)	1.0280	q_e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	1.0093	q_e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	1.0412
m	0.0512				
K (L/g.dk)	0.3827	k_1 (dk ⁻¹)	0.2717	k_2 (g/mg.dk)	0.8265
R^2	0.9994	R^2	0.9972	R^2	0.9988
s	0.0129	s	0.0287	s	0.0185



Şekil 8.42 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-E, $T=25^{\circ}\text{C}$).

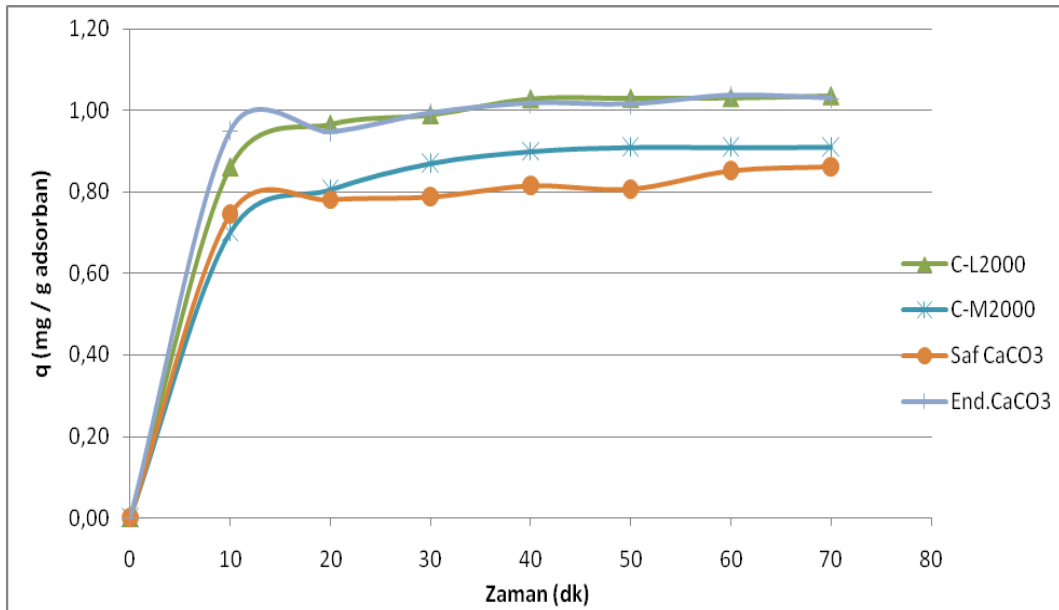


Şekil 8.43 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-E, $T=25^{\circ}\text{C}$).



Şekil 8.44 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu (adsorban: C-E, T=25°C).

Farklı adsorbanların sulu çözeltilerden bakır(II) giderimi Şekil 8.45'te gösterilmiştir. Spesifik yüzey alanı 4.02 m²/g (C-L2000) adsorbanı ile spesifik yüzey alanı 10.26 m²/g olan (C-E) adsorbanı yaklaşık olarak aynı adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu sonuç endüstriyel CaCO₃'ün saf olmamasından kaynaklanabilir. Doğal adsorban olan karbonat mineralleri toprakta saf olarak değil genellikle karışım halinde bulunurlar. Bu nedenle kompleks adsorban gibi davranan doğal adsorbanların metal adsorplama mekanizmasının tam olarak belirlenmesi karışık bir prosedürdür (Al-Degs vd., 2006).



Şekil 8.45 Farklı adsorbanların kullanıldığı deneylerde 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi.

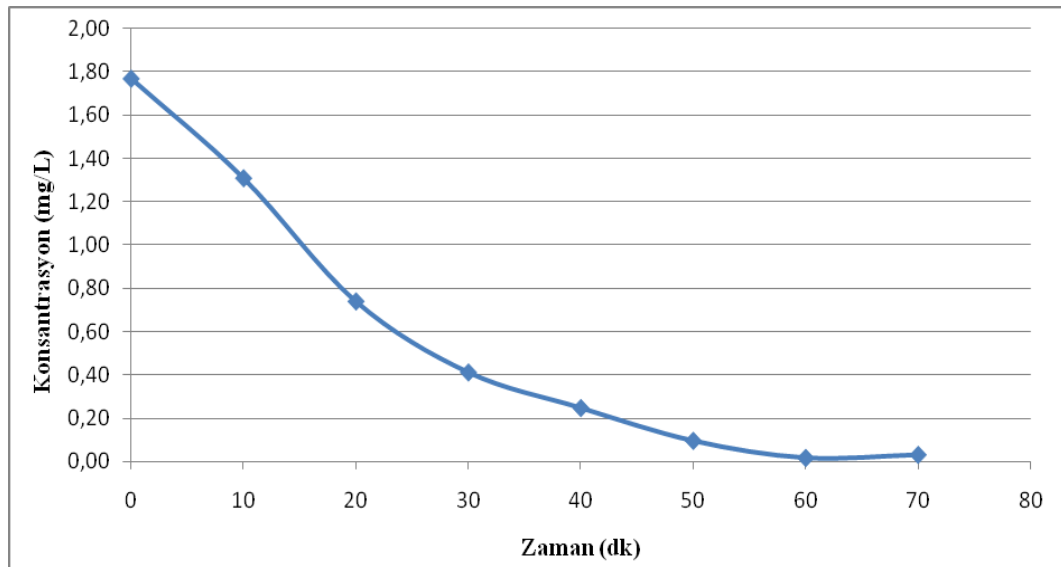
8.3 pH' ın Bakır(II) Adsorpsiyonuna Etkisinin İncelenmesi

Bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde, başlangıç pH'ları 2 , 3 , 5 5, 7 ve 9 olan bakır(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Deneylerde 2 g/L (C-L2000) adsorbantı kullanılmıştır. Bakır(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonları 2 mg/L, temas süresi 70 dakika, karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak alınmıştır.

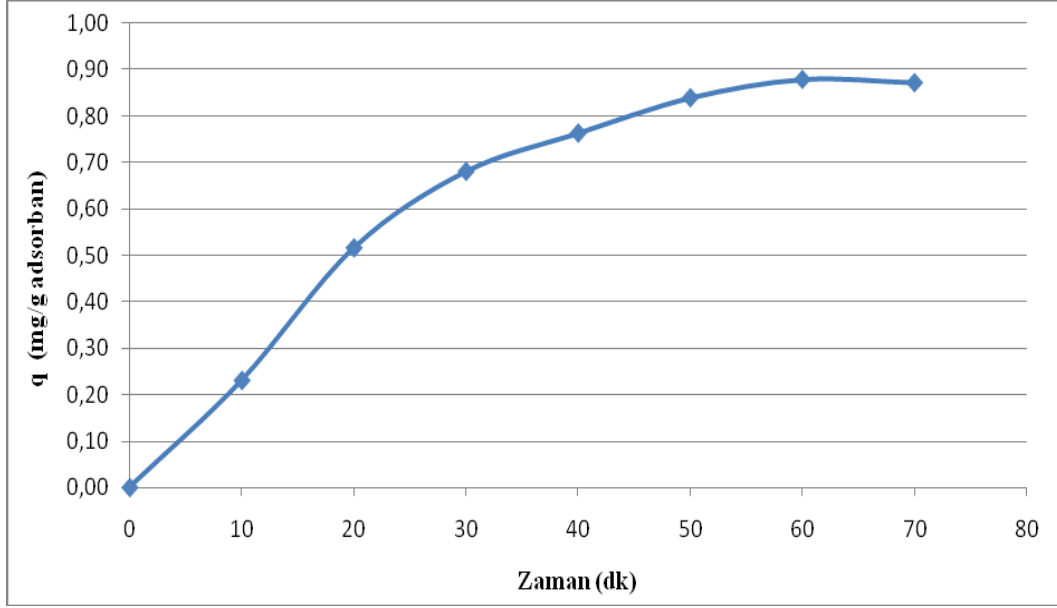
Çizelge 8.19 1 g adsorbantın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (pH=2, T=25°C)

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorbant)	Giderim (%)
0	1.771	0.0000	0.00
10	1.310	0.2305	26.03
20	0.739	0.5160	58.27
30	0.410	0.6805	76.85
40	0.245	0.7630	86.17
50	0.093	0.8390	94.75
60	0.014	0.8785	99.21
70	0.028	0.8715	98.42

Çözelti pH'ı 2 alındığında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.19'da verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.46'da, 1 g adsorbantın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.47'de gösterilmiştir.



Şekil 8.46 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (pH=2, T=25°C).



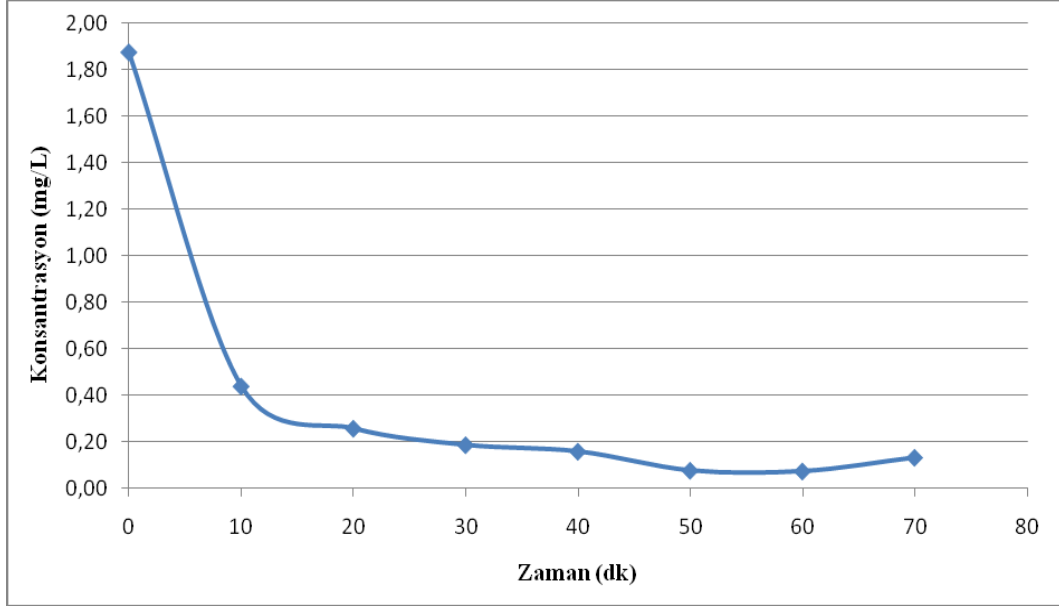
Şekil 8.47 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (pH=2, T=25°C).

Şekil 8.46 ve Şekil 8.47’den görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 60. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

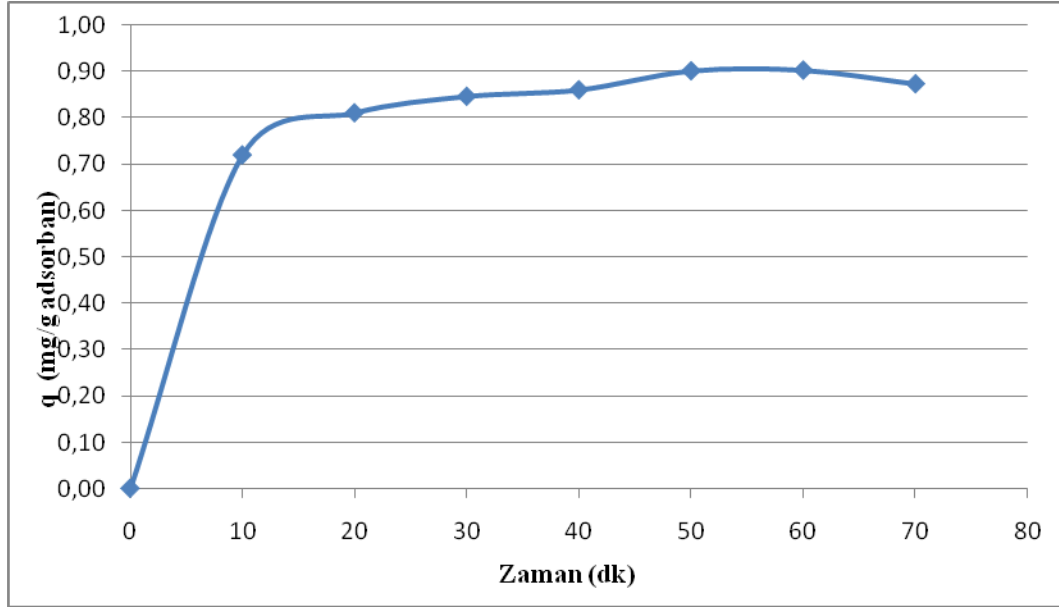
Çözelti pH’ı 3 alındığında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.20’de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.48’de, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.49’da gösterilmiştir.

Çizelge 8.20 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (pH=3, T=25°C)

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	1.876	0.0000	0.00
10	0.437	0.7195	76.71
20	0.255	0.8105	86.41
30	0.184	0.8460	90.19
40	0.156	0.8600	91.68
50	0.074	0.9010	96.06
60	0.071	0.9025	96.22
70	0.130	0.8730	93.07



Şekil 8.48 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (pH=3, T=25°C).



Şekil 8.49 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (pH=3, T=25°C).

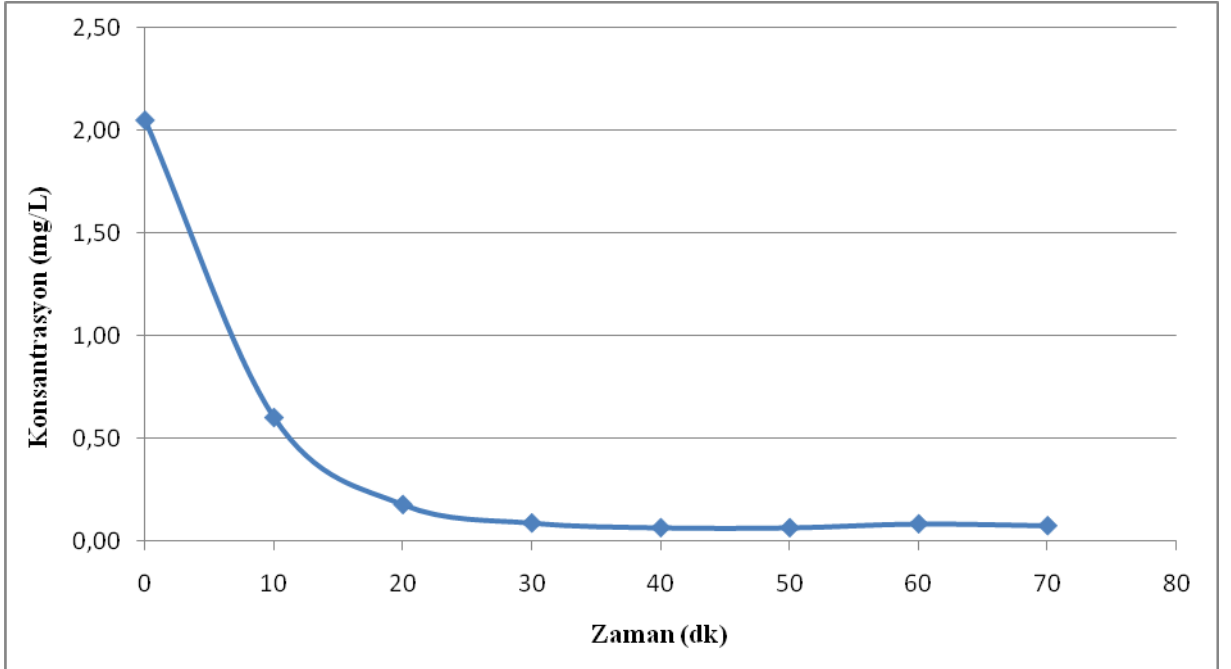
Şekil 8.48 ve Şekil 8.49'dan görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 50. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

Çözelti pH'ı 5.5 alındığında elde edilen sonuçlar daha önce Çizelge 8.11'de verilmişti. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.23'te, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.24'te gösterilmiştir.

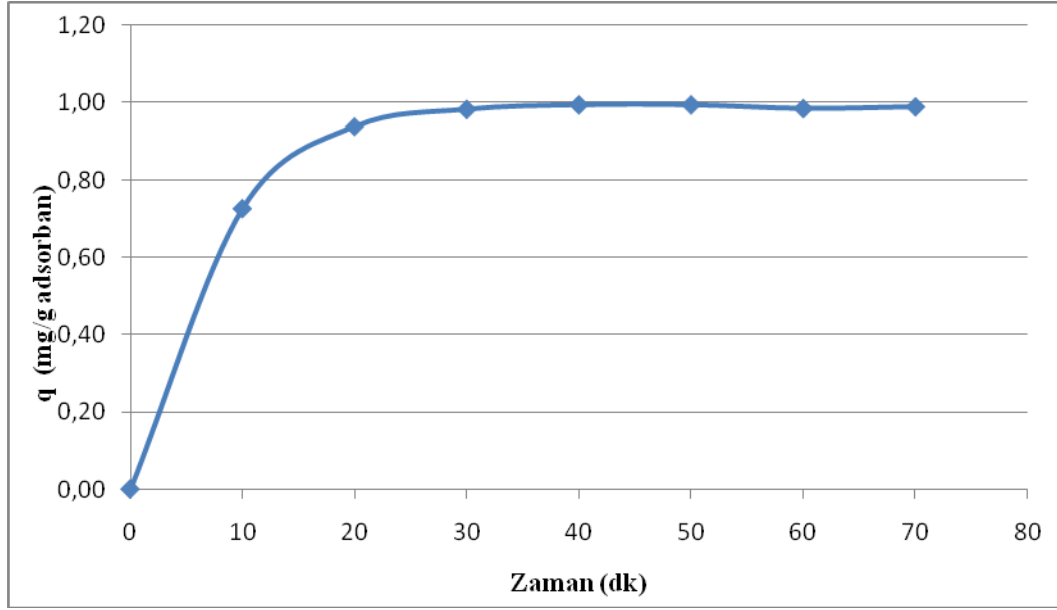
Çözelti pH'ı 7 alındığında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.21'de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.50'de, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.51'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.21 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (pH=7, T=25°C).

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	2.050	0.0000	0.00
10	0.600	0.7250	70.73
20	0.176	0.9370	91.41
30	0.086	0.9820	95.80
40	0.063	0.9935	96.93
50	0.063	0.9935	96.93
60	0.082	0.9840	96.00
70	0.073	0.9885	96.44



Şekil 8.50 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (pH=7, T=25°C).



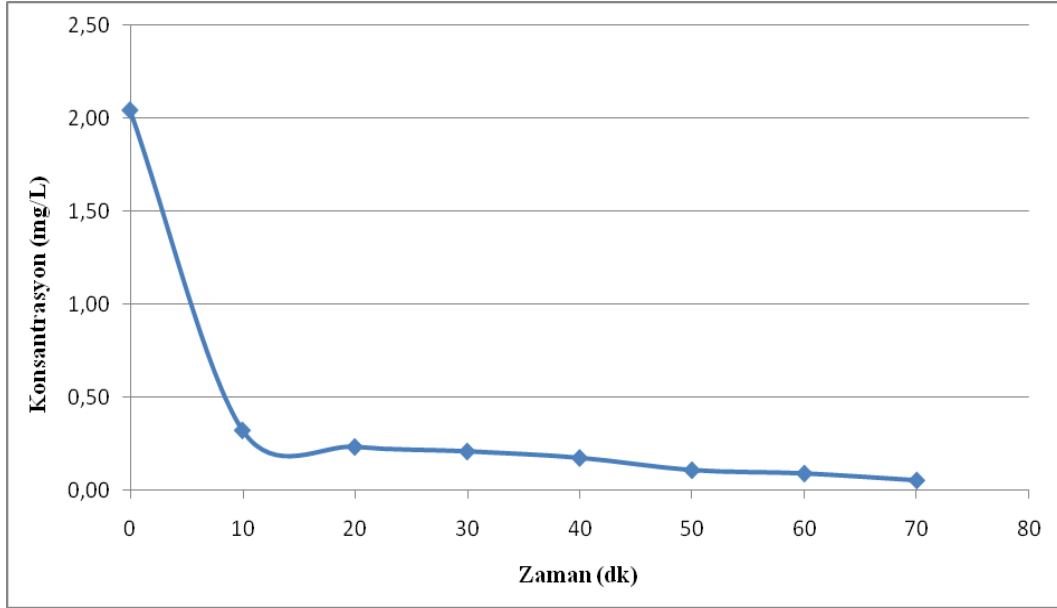
Şekil 8.51 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (pH=7, T=25°C).

Şekil 8.50 ve Şekil 8.51'den görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir

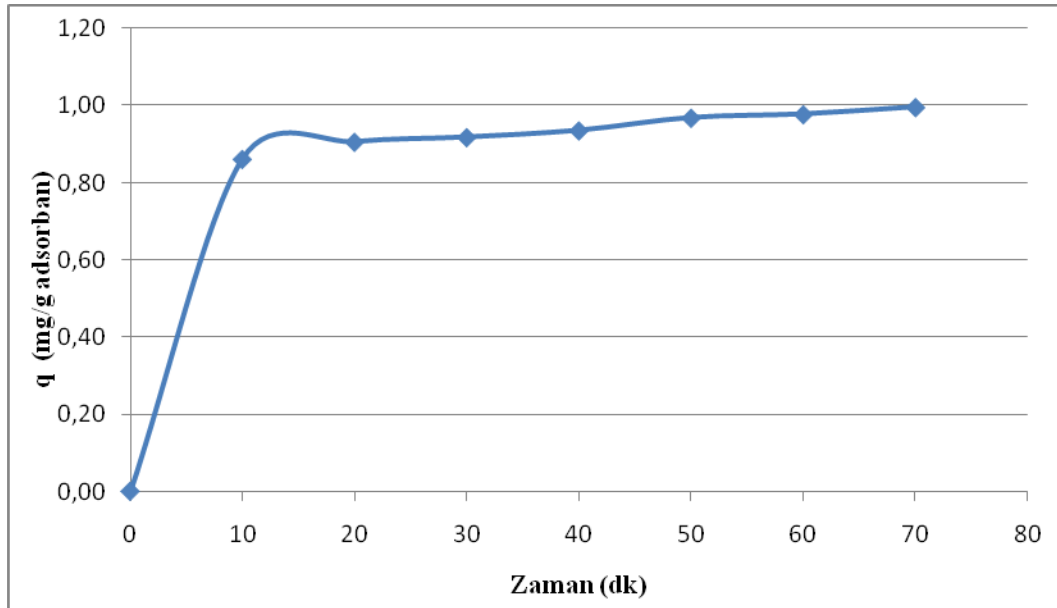
Çözelti pH'ı 9 alındığında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.22'de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.52'de, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.53'te gösterilmiştir.

Çizelge 8.22 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi (pH=9, T=25°C) .

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorbant)	Giderim (%)
0	2.043	0.0000	0.00
10	0.321	0.8610	84.29
20	0.232	0.9055	88.64
30	0.208	0.9175	89.82
40	0.173	0.9350	91.53
50	0.107	0.9680	94.76
60	0.089	0.9770	95.64
70	0.052	0.9955	97.45



Şekil 8.52 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi (pH=9, T=25°C).

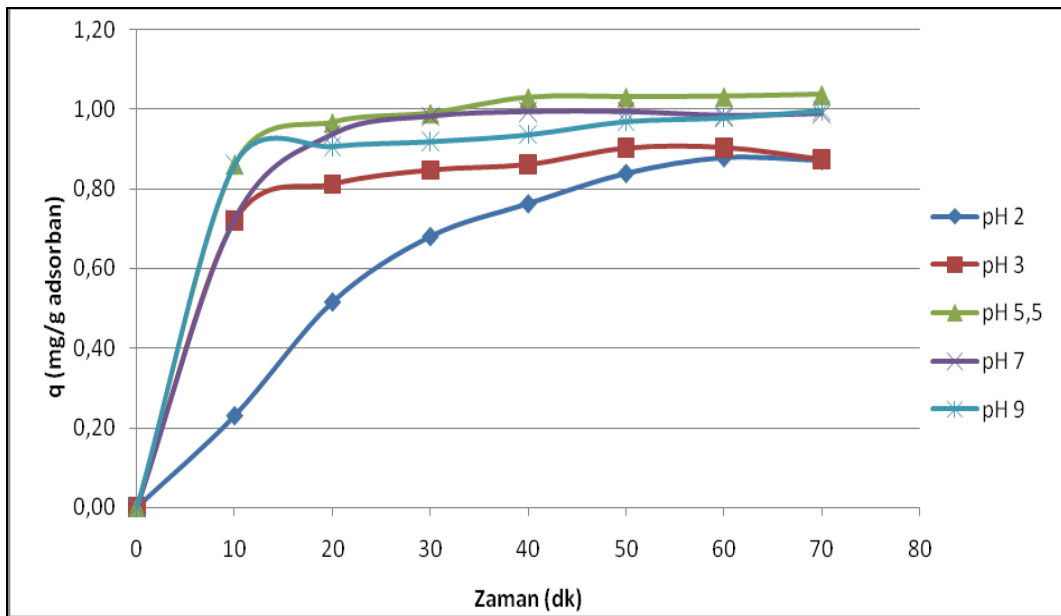


Şekil 8.53 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi (pH=9, T=25°C).

Şekil 8.52 ve Şekil 8.53'ten görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 30. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

Farklı pH'larda gerçekleştirilen deneylerde çözeltinin başlangıç pH'mın bakır(II) adsorpsiyonunda etkili olduğu gözlenmiştir. Şekil 8.54'de görüldüğü gibi 1 g adsorbanın giderdiği bakır(II) miktarının pH 5.5'da en yüksek değere ulaştığı bulunmuştur. Pehlivan vd.(2009) yaptıkları çalışmada Cu^{2+} 'nin dolomit üzerine adsorpsiyonunda en fazla adsorpsiyonun pH 5 olduğunu belirtmişlerdir. Zheng vd., (2007) ise adsorban olarak

kullanılan karbonat hidroksiapatitin Cu^{2+} adsorpsiyonunda optimum pH değerinin pH 6 olduğunu vurgulamışlardır. Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon ve kimyasal çöktürme gibi giderme proseslerinde pH'a bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve adsorbanın yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbanların yüzeyleri H^+ konsantrasyonu bakımından daha yoğundur. Bu nedenle hidrojen iyonları ile aynı yüke sahip metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır (Müjde ve Özer, 2003). Ortamın bazik hale gelmesiyle yani pH değerinin 7'nin üzerine çıkmasıyla Cu^{2+} iyonlarının $\text{Cu}(\text{OH})_2$ şeklinde çökmesi olasılığı olduğundan Cu^{2+} 'nin adsorpsiyonu yavaşlamaktadır (Koby vd. 2005).



Şekil 8.54 Farklı pH'larda 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi

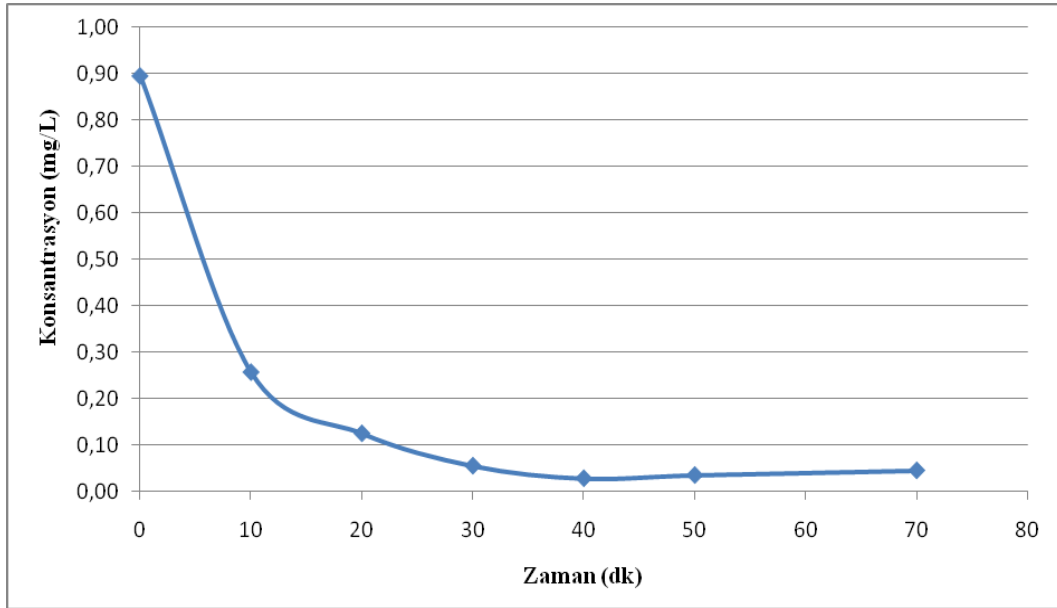
8.4 Başlangıç Bakır(II) Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi ve Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Çözelti başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelendiği çalışmalarda, başlangıç konsantrasyonları 1, 2, 2.5, 4 ve 5 mg/L bakır(II) olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Deney bürde 2 g/L (C-L1500) adsorbanı kullanılmıştır. Çözeltinin başlangıç pH'ı 5.5, temas süresi 70 dakika, karıştırma hızı 300 rpm ve sıcaklık 25 °C olarak alınmıştır.

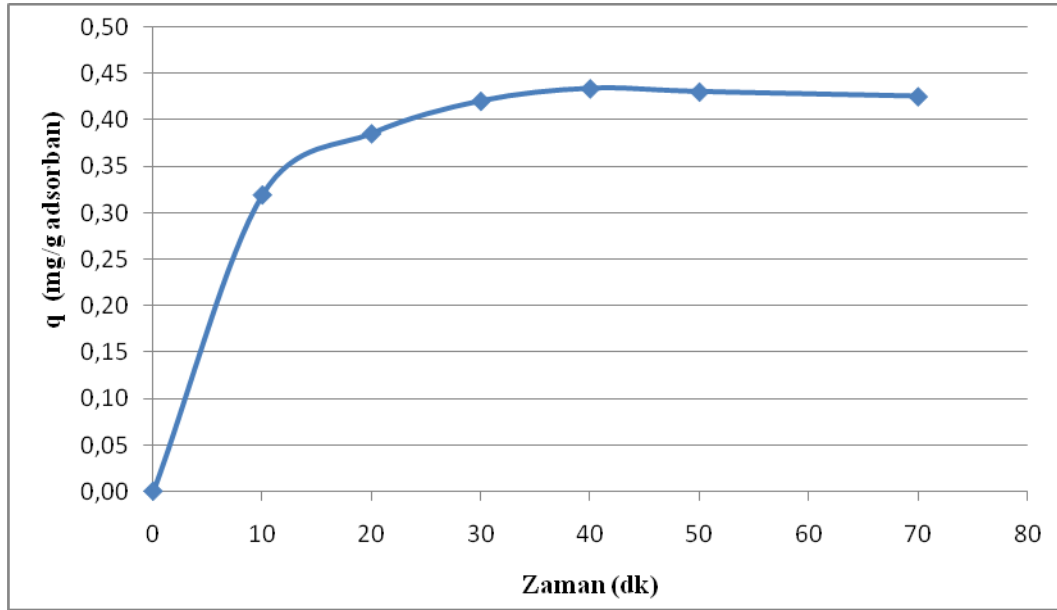
Başlangıç bakır(II) konsantrasyonu 1 mg/L alındığında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.23'te verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.55'te, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.56'da gösterilmiştir.

Çizelge 8.23 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi ($C_0= 1 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	0.896	0.0000	0.00
10	0.257	0.3195	71.32
20	0.125	0.3855	86.05
30	0.055	0.4205	93.86
40	0.028	0.4340	96.88
50	0.035	0.4305	96.09
60	0.105	0.4055	88.28
70	0.045	0.4255	94.98



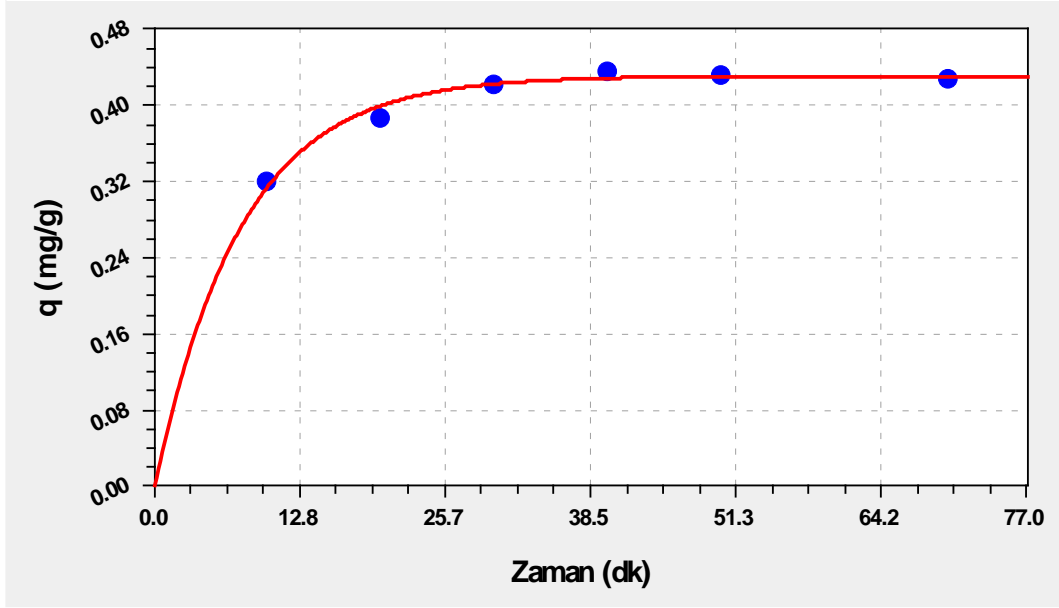
Şekil 8.55 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 1 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).



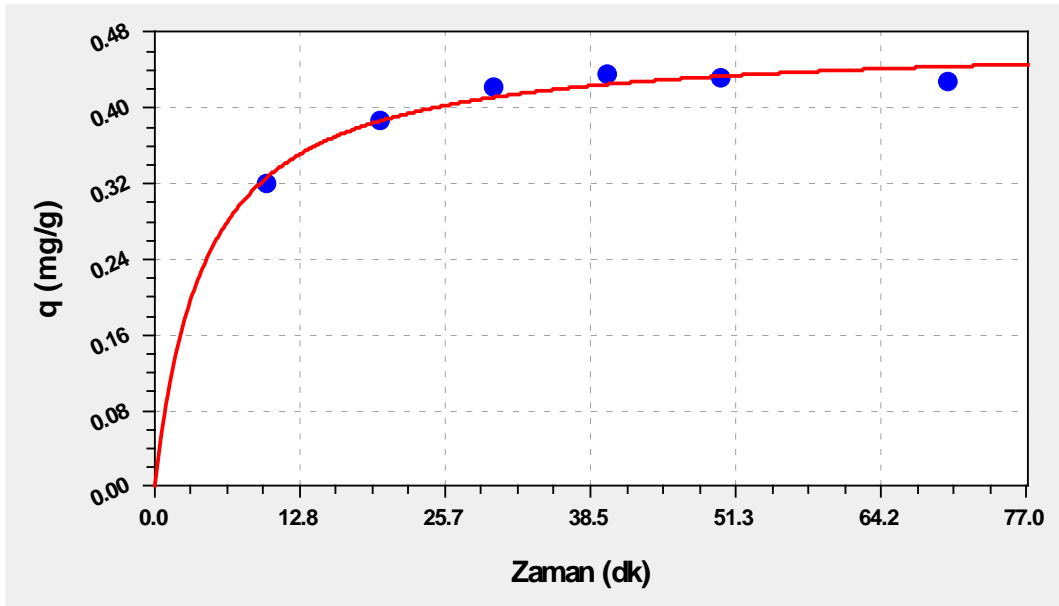
Şekil 8.56 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0= 1 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).

Şekil 8.55 ve Şekil 8.56'dan görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 40. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

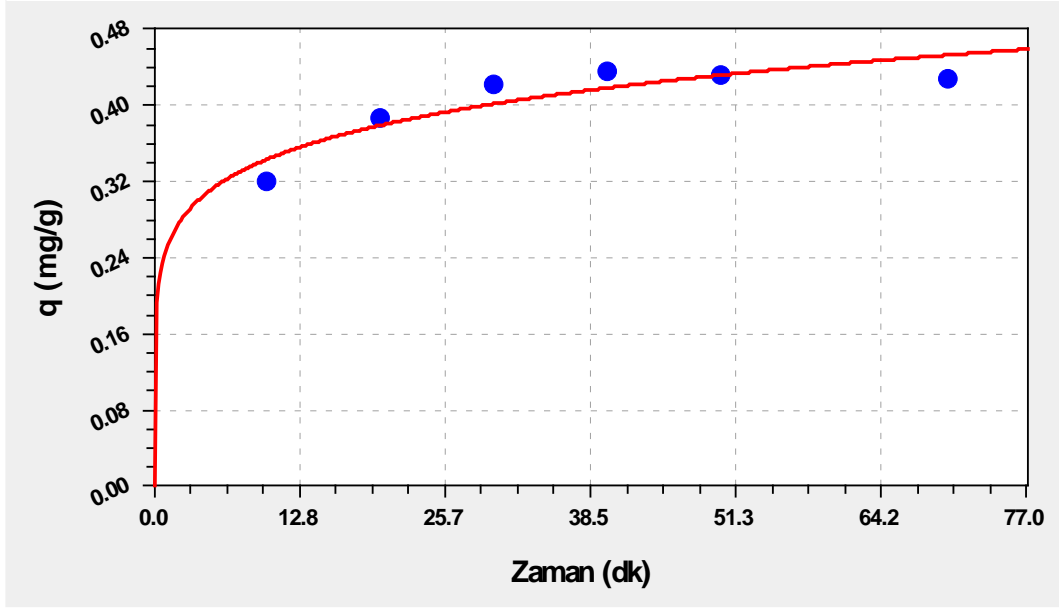
Başlangıç bakır(II) konsantrasyonu 1 mg/L alındığında C-L1500 üzerine bakır(II) adsorpsiyonunun adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.57'de, yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.58'de ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.59'da gösterilmiştir. Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan $q(\text{mg/g adsorban})$, $K (\text{L/g.dk})$, $k_1(\text{dk}^{-1})$, $k_2(\text{g/mg.dk})$, korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.24'te verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında yalancı birinci derece modeline en uygun olduğu görülmüştür ($R^2_{\text{yalancı birinci derece}} = 0.9991$).



Şekil 8.57 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0=1$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).



Şekil 8.58 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0=1$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).



Şekil 8.59 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu ($C_0=1$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Çizelge 8.24 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri ($C_0=1$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

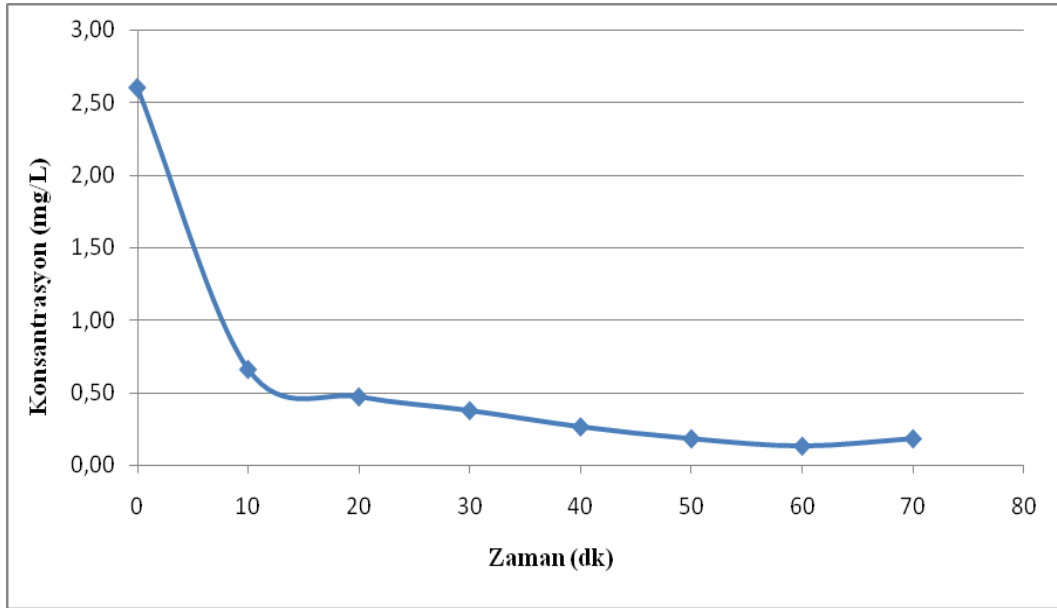
Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
q _e (deneysel) (mg/g adsorban)	0.4232	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.4286	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	0.4692
m	0.0141				
K (L/g.dk)	0.2757	k ₁ (dk ⁻¹)	0.1315	k ₂ (g/mg.dk)	0.4856
R ²	0.9934	R ²	0.9991	R ²	0.9981
s	0.0198	s	0.0072	s	0.0105

Başlangıç bakır(II) konsantrasyonu 2 mg/L alındığında elde edilen sonuçlar daha önce Çizelge 8.9'da verilmişti. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.18'de, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.19'da gösterilmiştir.

Başlangıç bakır(II) konsantrasyonu 2.5 mg/L alındığında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.25'te verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.60'ta, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.61'de gösterilmiştir.

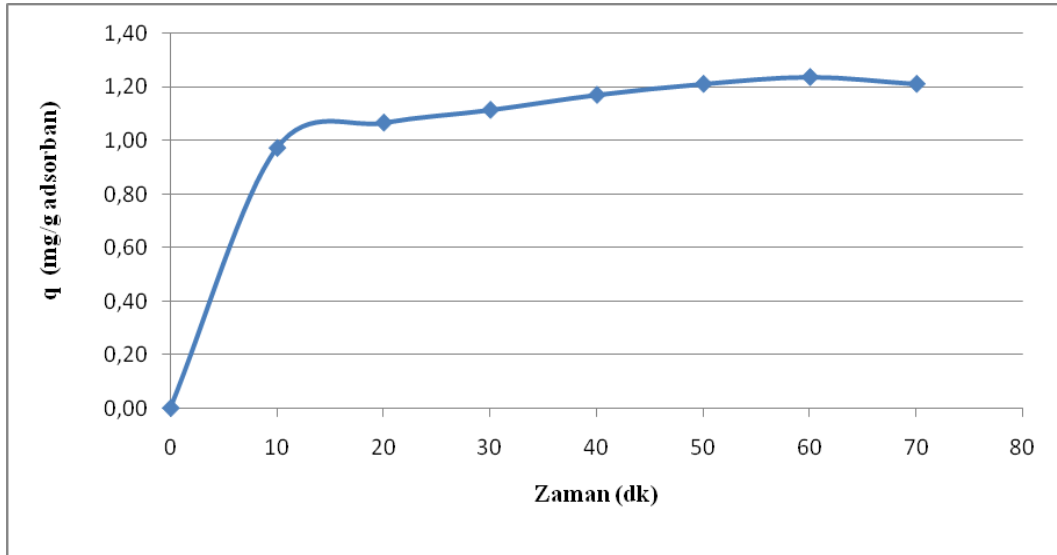
Çizelge 8.25 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi ($C_0= 2.5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	2.602	0.0000	0.00
10	0.661	0.9705	74.60
20	0.472	1.0650	81.86
30	0.377	1.1125	85.51
40	0.265	1.1685	89.82
50	0.183	1.2095	92.97
60	0.132	1.2350	94.93
70	0.183	1.2095	92.97



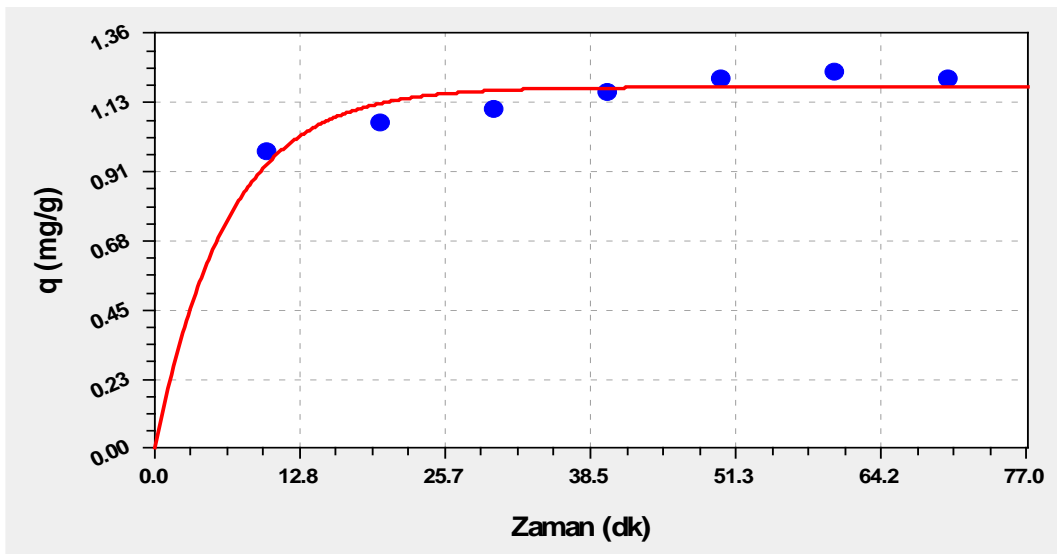
Şekil 8.60 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 2.5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Şekil 8.60 ve Şekil 8.61'den görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 50. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.

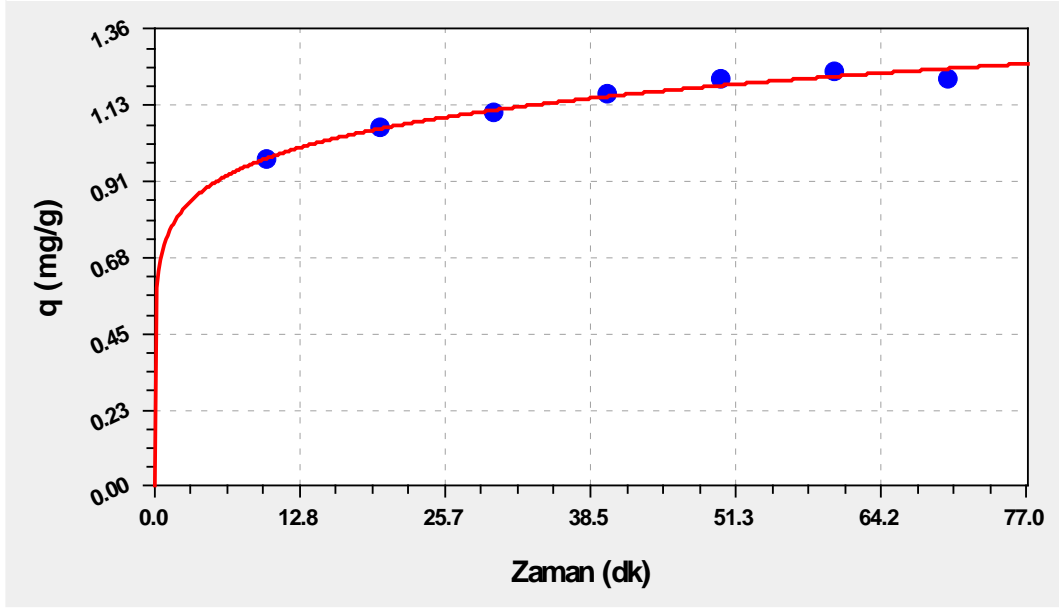


Şekil 8.61 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0= 2.5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Bakır(II) konsantrasyonu 2.5 mg/L alındığında C-L1500 üzerine bakır(II) adsorpsiyonun adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Yalancı birinci derece ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.62 ve Şekil 8.63'te gösterilmiştir. Her üç kinetik model denkleminde dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.26'da verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında geliştirilmiş Freundlich modeline en uygun olduğu görülmüştür ($R^2_{\text{düzenlenmiş Freundlich}} = 0.9992$).



Şekil 8.62 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0= 2.5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).



Şekil 8.63 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu ($C_0=2.5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

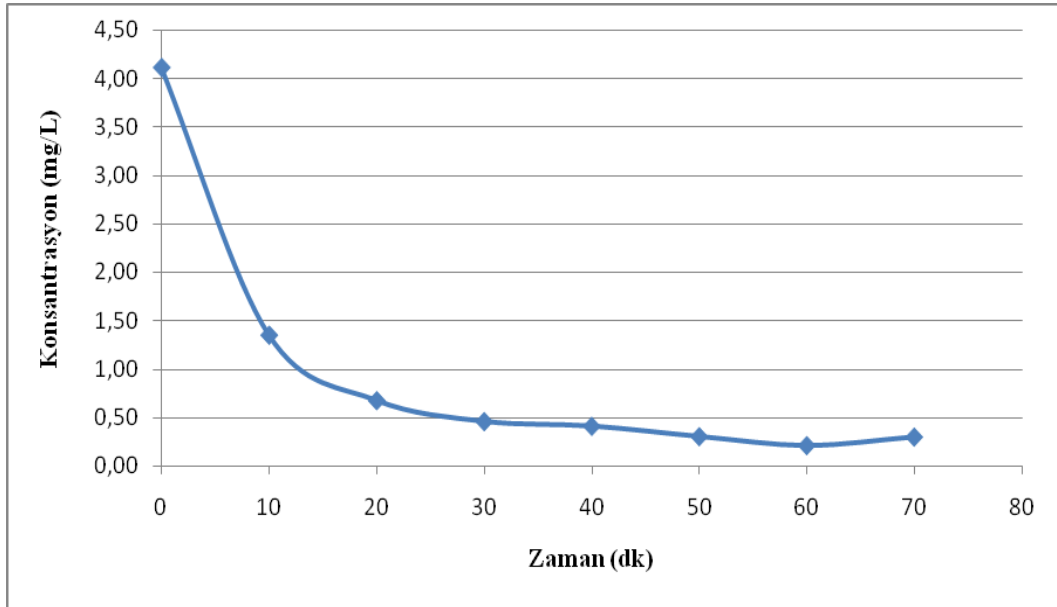
Çizelge 8.26 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri ($C_0=2.5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
q _e (deneysel) (mg/g adsorban)	1.2187	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	1.1829	q _e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	1.1384
m	0.1234				
K (L/g.dk)	0.2825	k ₁ (dk ⁻¹)	0.1562	k ₂ (g/mg.dk)	-9.34x10 ¹⁰
R ²	0.9992	R ²	0.9943	R ²	0.9768
s	0.0174	s	0.0474	s	0.0953

Başlangıç bakır(II) konsantrasyonu 4 mg/L alındığında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.27'de verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.64'te, 1 g adsorbantın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.65'te gösterilmiştir.

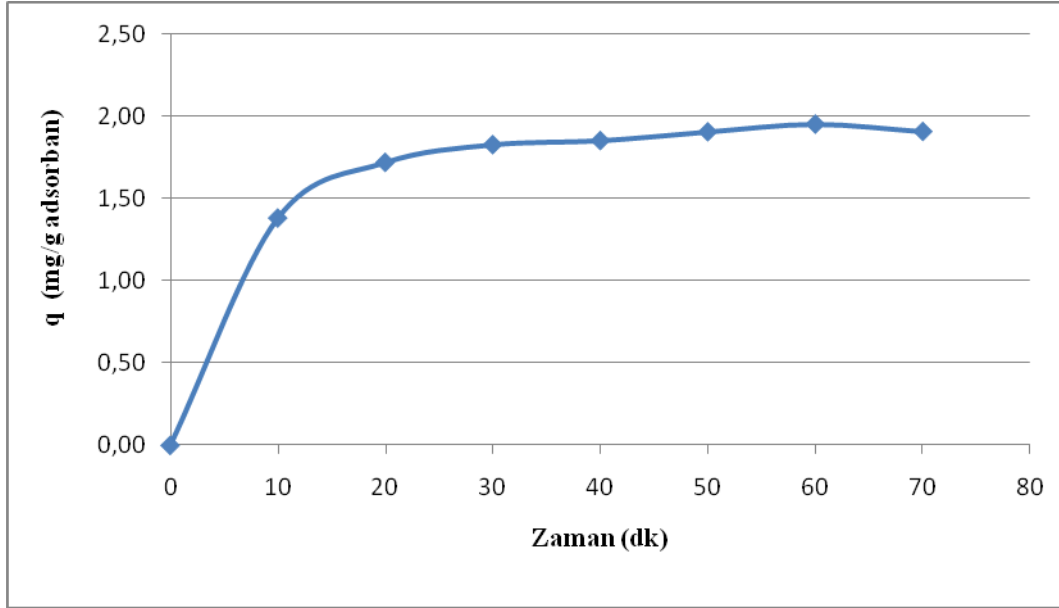
Çizelge 8.27 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi ($C_0= 4$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	4.119	0.0000	0.00
10	1.353	1.3830	67.15
20	0.676	1.7215	83.59
30	0.460	1.8295	88.83
40	0.411	1.8540	90.02
50	0.304	1.9075	92.62
60	0.211	1.9540	94.88
70	0.300	1.9095	92.72



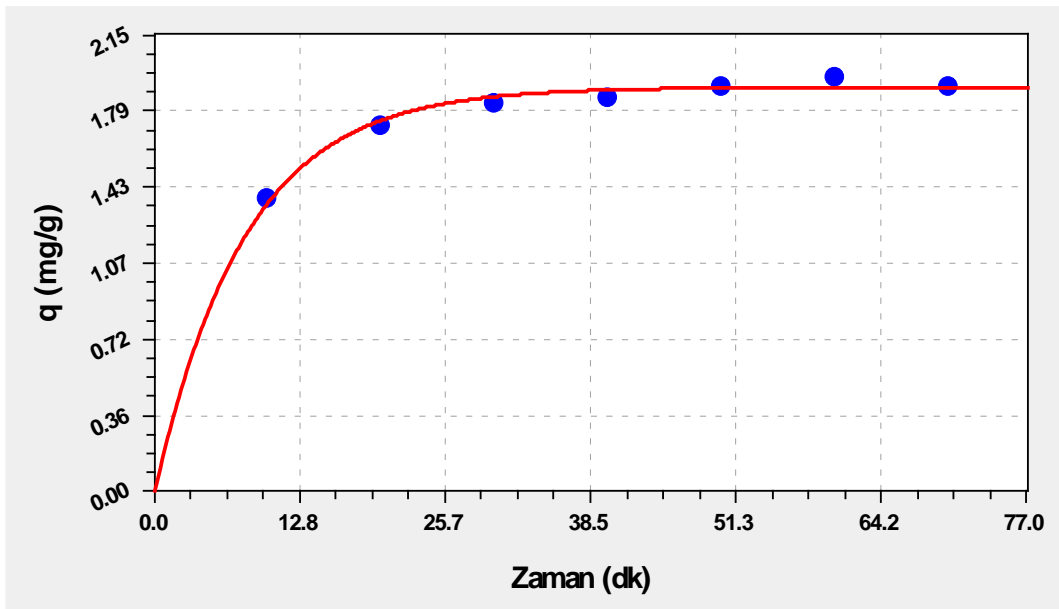
Şekil 8.64 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0= 4$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Şekil 8.64 ve Şekil 8.65'ten görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 50. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.



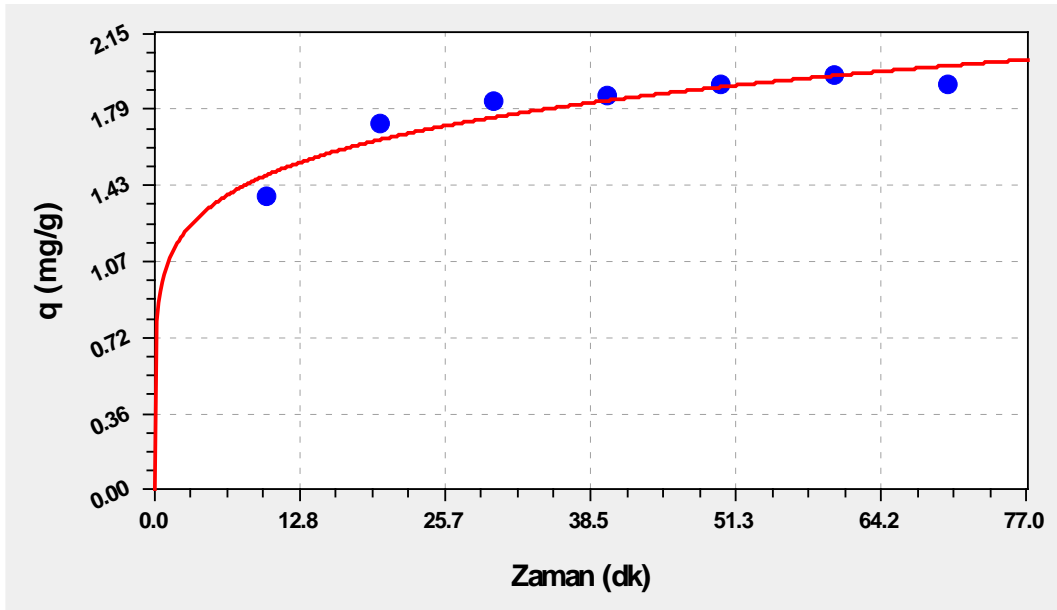
Şekil 8.65 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($C_0=4$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Bakır(II) konsantrasyonu 4 mg/L alındığında C-L1500 üzerine bakır(II) adsorpsiyonunun adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 8.66 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0=4$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Yalancı birinci derece ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.66 ve Şekil 8.67’de gösterilmiştir. Her üç kinetik model denkleminde dayanılarak hesaplanan q (mg/g adsorban), K (L/g.dk), k_1 (dk⁻¹), k_2 (g/mg.dk), korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.28’de verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında yalancı birinci derece modeline en uygun olduğu görülmüştür ($R^2_{\text{yalancı birinci derece}} = 0.9989$).



Şekil 8.67 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu ($C_0 = 4$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$).

Çizelge 8.28 Bakır(II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri ($C_0 = 4$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$).

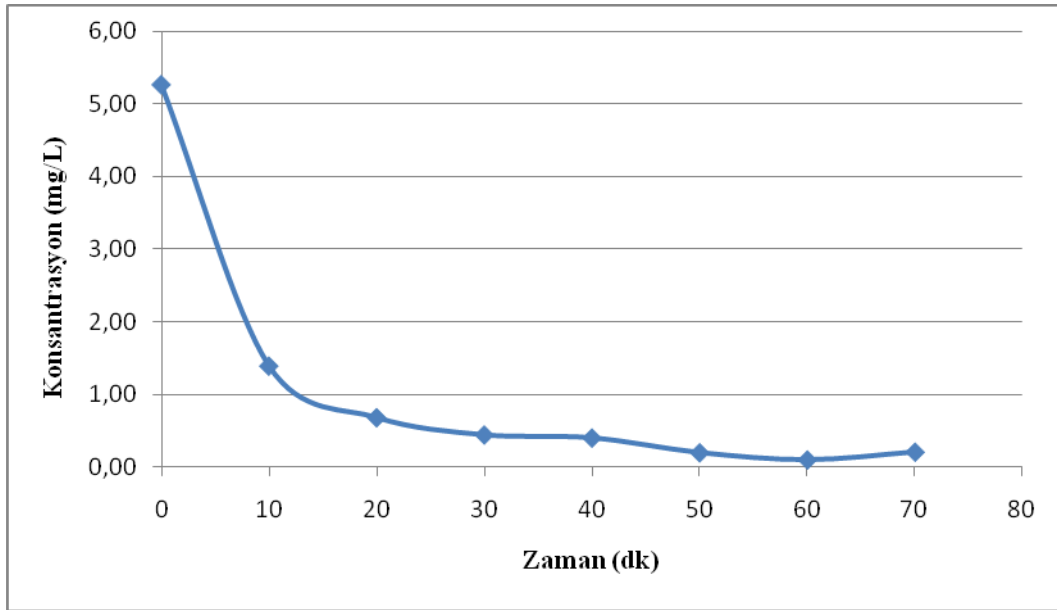
Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
q_e (deneysel) (mg/g adsorban)	1.9236	q_e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	1.9022	q_e (hesaplanan) (mg/g adsorban)	1.7941
m	0.1521				
K (L/g.dk)	0.2538	k_1 (dk ⁻¹)	0.1253	k_2 (g/mg.dk)	-8.28×10^{10}
R^2	0.9952	R^2	0.9989	R^2	0.9613
s	0.0697	s	0.0322	s	0.01961

Başlangıç bakır(II) konsantrasyonu 5 mg/L alındığında elde edilen sonuçlar Çizelge 8.29’da verilmiştir. Çözeltideki bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 8.68’de, 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi ise Şekil 8.69’da gösterilmiştir.

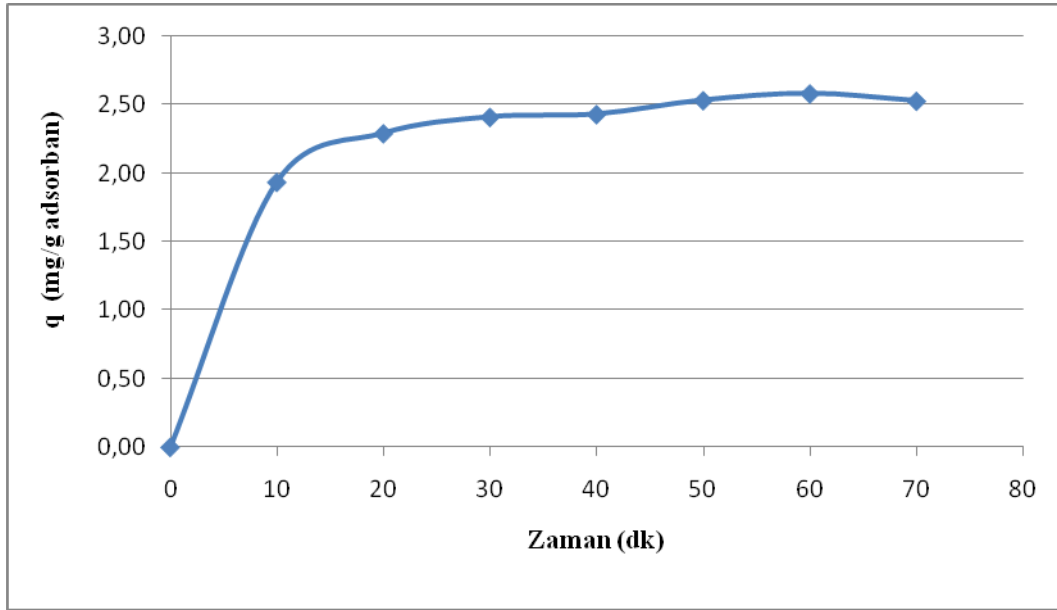
Çizelge 8.29 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarlarının zamanla değişimi ($C_0=5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Zaman(dk)	Konsantrasyon (mg/L)	q (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0	5.263	0.0000	0.00
10	1.394	1.9345	73.51
20	0.684	2.2895	87.00
30	0.446	2.4085	91.53
40	0.405	2.4290	92.30
50	0.201	2.5310	96.18
60	0.103	2.5800	98.04
70	0.210	2.5265	96.01

Şekil 8.68 ve Şekil 8.69'dan görüldüğü gibi adsorpsiyonun yaklaşık 50. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 8.68 Bakır(II) konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

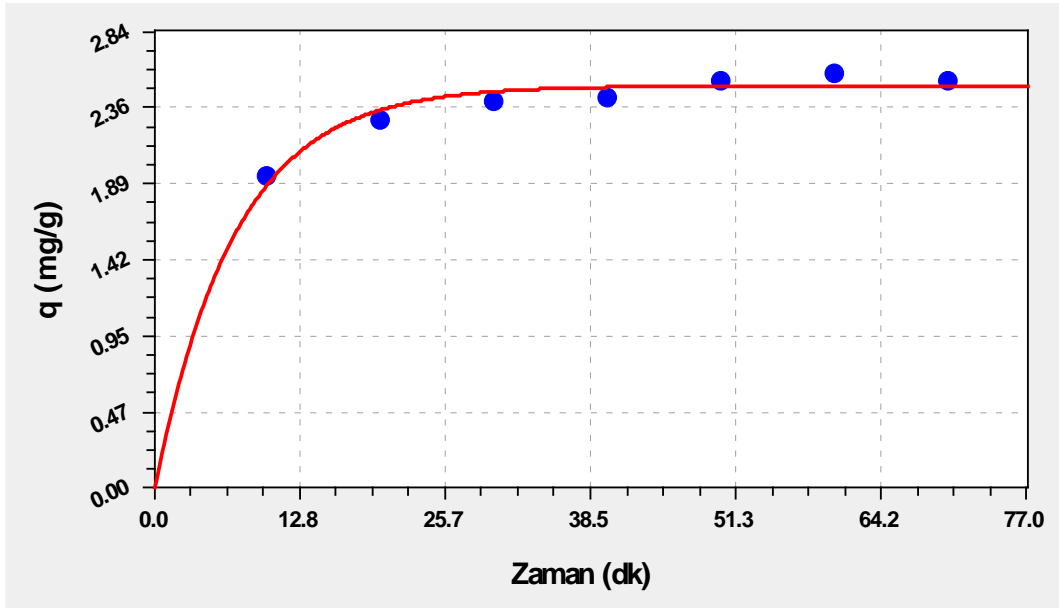


Şekil 8.69 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi($C_0= 5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).

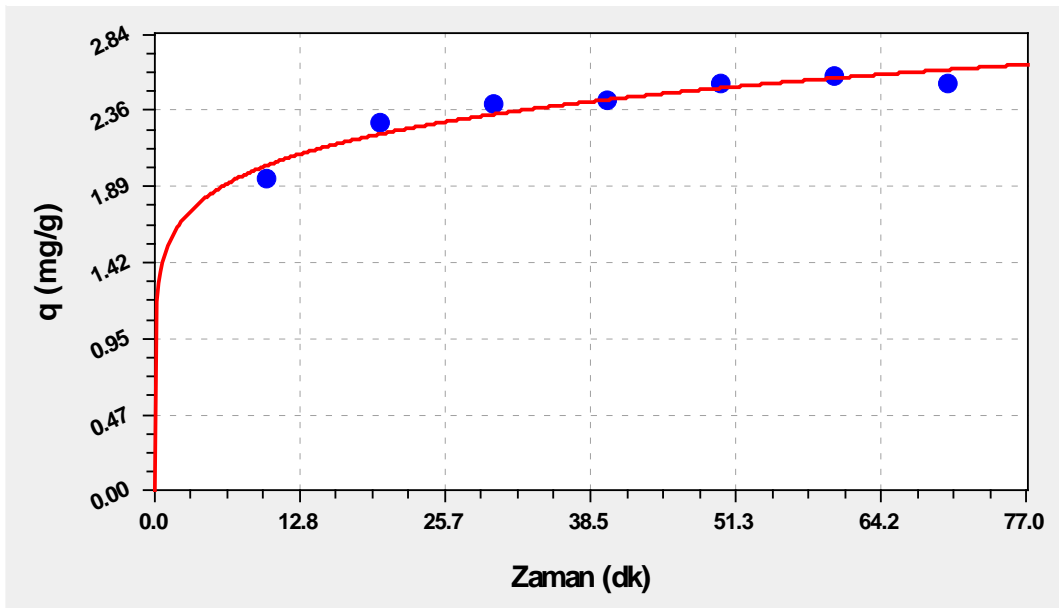
Bakır(II) konsantrasyonu 5 mg/L alındığında C-L1500 üzerine bakır(II) adsorpsiyonun adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve geliştirilmiş Freundlich adsorpsiyon kinetik model denklemleri kullanılarak incelenmiştir. Yalancı birinci derece ve geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu Şekil 8.70 ve Şekil 8.71’de gösterilmiştir. Her üç kinetik model denklemine dayanılarak hesaplanan $q(\text{mg/g adsorbant})$, $K (\text{L/g.dk})$, $k_1(\text{dk}^{-1})$, $k_2(\text{g/mg.dk})$, korelasyon katsayısı (R^2) ve standart sapma (s) değerleri Çizelge 8.30’da verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında yalancı birinci derece modeline en uygun olduğu görülmüştür ($R^2_{\text{yalancı birinci derece}} = 0.998$).

Çizelge 8.30 Bakır(II) adsorpsiyonun kinetik parametreleri ($C_0= 5 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$).

Geliştirilmiş Freundlich		Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
q_e (deneysel) (mg/g adsorbant)	2.5458	q_e (hesaplanan) (mg/g adsorbant)	2.4999	q_e (hesaplanan) (mg/g adsorbant)	2.3856
m	0.1312				
K (L/g.dk)	0.2842	$k_1(\text{dk}^{-1})$	0.1415	$k_2(\text{g/mg.dk})$	1.80×10^{11}
R^2	0.9974	R^2	0.998	R^2	0.9717
s	0.0671	s	0.0591	s	0.2213



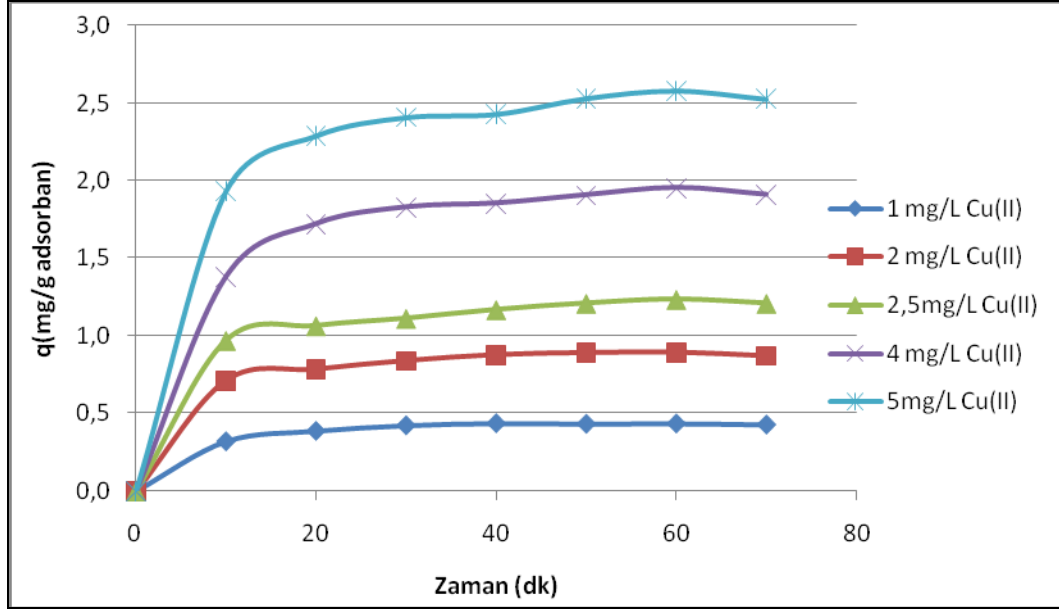
Şekil 8.70 Bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik modeline uygunluğu ($C_0=5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).



Şekil 8.71 Bakır(II) adsorpsiyonunun geliştirilmiş Freundlich kinetik modeline uygunluğu ($C_0=5$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerde, çözeltinin başlangıç konsantrasyonunun bakır(II) adsorpsiyonunda etkili olduğu gözlenmiştir. Şekil 8.72'de görüldüğü gibi 1 g adsorbantın giderdiği bakır(II) miktarının artan konsantrasyon değeri ile birlikte arttığı bulunmuştur. Zheng vd, (2007) karbonat hidroksiapatit ile Cd (II) ve Cu (II) gideriminde artan başlangıç konsantrasyonu ile 1 g adsorbantın giderdiği metal iyonu miktarının arttığını bulmuşlardır. Buna benzer olarak Salih vd.(1997) dithizone-anchored poli

(EGDMA-HEMA) mikro tanecikleri ile metal iyonu adsorpsiyonunda başlangıç iyon konsantrasyonu artışı ile 1 gram adsorbanın giderdiği metal iyonu miktarının arttığını bulmuşlardır.



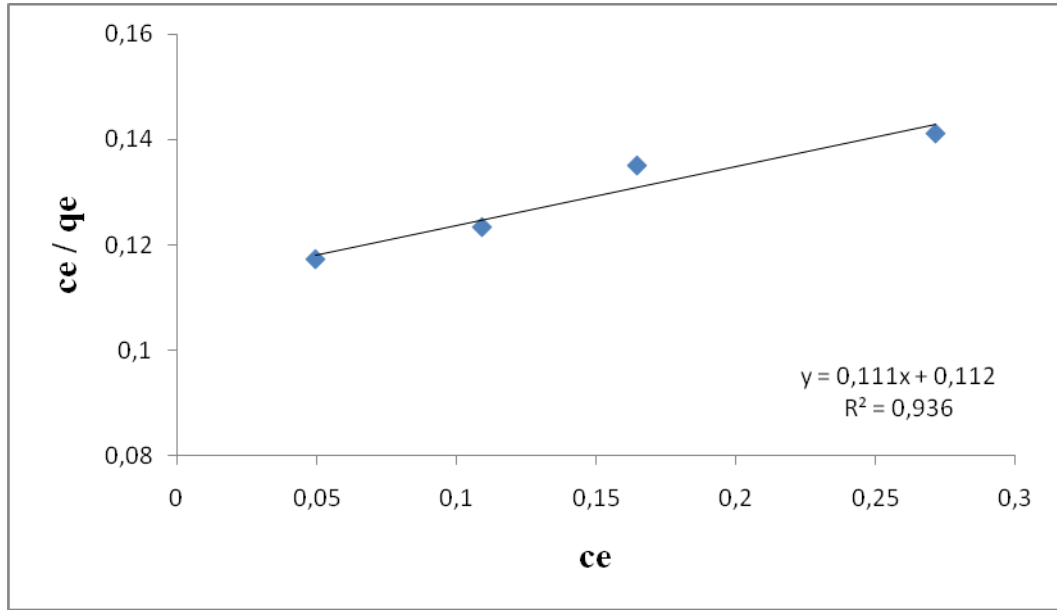
Şekil 8.72 Farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1 g adsorbanın adsorbladığı bakır(II) miktarının zamanla değişimi.

8.5 Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi

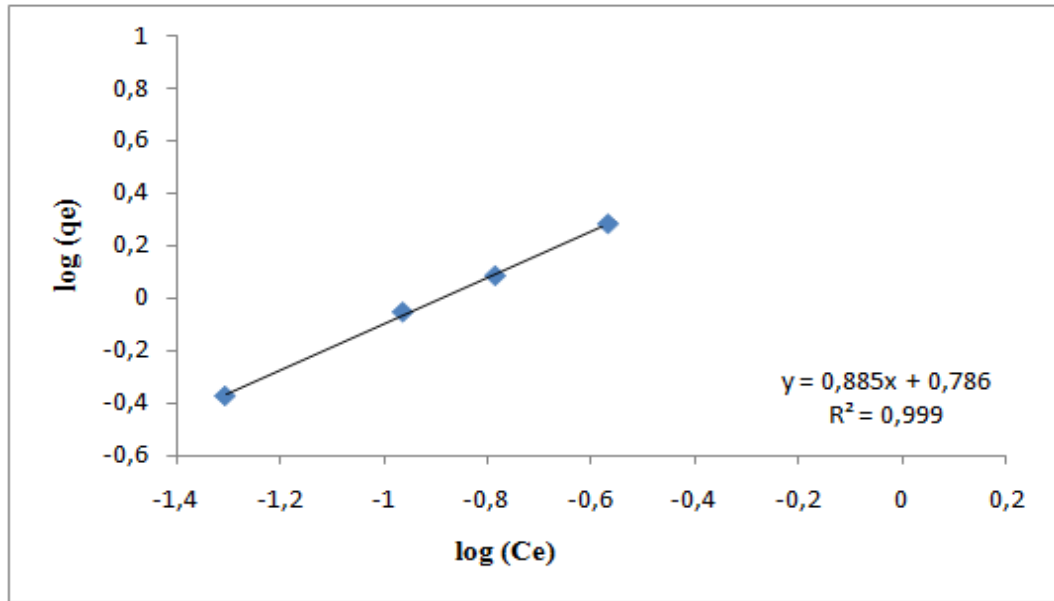
Bakır (II) iyonlarının C-L1500'e adsorpsiyonunda, pH 5.5'te ve farklı başlangıç bakır(II) (1, 2, 2.5 ve 4 mg/L) konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen denge değerleri Çizelge 8.31'da verilmiştir. Denge değerlerine göre çizilen Langmuir ve Freundlich izotermeleri Şekil 8.73 ve Şekil 8.74'te gösterilmiştir.

Çizelge 8.31 Denge değerleri

Cu(II) konsantrasyonu (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g adsorban)	Ce/qe	log Ce	log qe
0.8960	0.0496	0.4232	0.117202	-1.30452	-0.37345
1.8800	0.1092	0.8854	0.123334	-0.96178	-0.05286
2.6020	0.1646	1.2187	0.135062	-0.78357	0.085897
4.1190	0.2716	1.9237	0.141186	-0.56607	0.284137



Şekil 8.73 Langmuir izotermi.



Şekil 8.74 Freundlich izotermi

Çizelge 8.32'de Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden hesaplanan sabitler verilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun Langmuir izoterminden çok Freundlich izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir. Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeylerdeki farklı aktif tutunma bölgelerini içerdiğinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Sağ ve Aktay, 2000). Freundlich izoterm modelinde k_f değeri 6.11, n değeri 1.13 olarak bulunmuştur. n ve k_f değerlerinin büyük olması adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Çizelge 8.32 Langmuir ve Freundlich sabitleri

Langmuir İzotermi		Freundlich İzotermi	
K_L (L/g)	8.93	K_F (L/g)	6.11
a_L (L/mg)	0.99	1/n	0.885
Q_{max} (mg/g)	9.02	n	1.13
R^2	0.936	R^2	0.999

Değişik adsorbanlar üzerine bakır(II) adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalarda hesaplanan izoterm sabitleri Çizelge 8.33'te verilmiştir. Pehlivan vd. (2009) 25°C'de ve pH=5'te dolomit tozu üzerine bakır (II) adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında, adsorban miktarını 10 g/L, bakır(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu 127-1016 mg/L arasında almışlardır. Zheng vd. (2007) 25°C'de ve pH=5'te karbonat hidroksiapatit üzerine bakır (II) adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında, adsorban miktarını 2.5 g/L, bakır(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu 100-200 mg/L arasında almışlardır.

Çizelge 8.33 Değişik adsorbanlar üzerine bakır(II) adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalarda hesaplanan izoterm sabitleri.

Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			Kaynak
K_F (L/g)	1/n	R^2	a_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2	
6.11	0.885	0.999	0.99	9.02	0.934	Bu Çalışma
0.801	0.55	0.936	2.914	0.0145	0.989	Aziz vd. (2008)
7.62	0.37	0.92	69	8.255	0.98	Pehlivan vd (2009)
7.925	0.899	0.922	0.084	142.9	0.994	Zheng vd. (2007)
0.86	0.39	0.97	0.06	5.71	0.99	Bouzid vd.(2008)
21.38	0.07	0.79	0.23	31.35	0.84	Chen vd. (2008)
3.34	1.18	-	-	-	-	Sen vd. (2002)
-	-	-	0.565	70.18	-	Metheickal vd. (1999)
-	-	-	0.08	95.88	0.976	Alessia vd. (2007)

9. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kalsiyum karbonat adsorbanlarının sulu çözeltilerden 25°C’de bakır(II) iyonunun giderebilme kapasiteleri incelenmiştir.

Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kinetik modelleri (geliştirilmiş Freundlich, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece) ve adsorpsiyon izoterm modelleri (Freundlich ve Langmuir) ile açıklanmıştır.

Endüstriyel polimer katkılı elde edilen ve sinterlenen CaCO₃ kristallerinin bakır(II) iyonunu adsorplama kapasitesini arttırdığı görülmüştür. Polimer konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon kapasitesi %16 artmıştır. Polimer konsantrasyonu daha da arttırılarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilebilir.

Biyopolimer katkılı elde edilen ve sinterlenen CaCO₃ kristallerinin bakır(II) iyonunu adsorplama kapasitesini pek değiştirmedığı görülmüştür.

pH’ın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda, çözelti başlangıç pH’nın 5.5–7 arasında en uygun olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyona başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmalarda; başlangıç bakır(II) konsantrasyonu arttırıldıkça 1 g adsorbanın adsorpladığı bakır(II) miktarı artmıştır.

Yapılan tüm deneylerde denge süresi yaklaşık 40 dakika olarak bulunmuştur.

Elde edilen deney sonuçlarının adsorpsiyon kinetik modelleri ile açıklanması çalışmalarında, bakır(II) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece kinetiğine daha fazla uyduğu görülmüştür.

Deney sonuçlarına adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmış ve çalışma şartlarında adsorpsiyon dengesini Freundlich adsorpsiyon izoterminin ($R^2=0.999$) Langmuir adsorpsiyon izotermine ($R^2=0.934$) göre daha iyi açıkladığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

Addadi, L., Aizenberg, J., Albeck, S., Falini, G. ve Weiner, S., (1995), *Supramolecular Tereochemistry*, Kluwer Academic Publishers.

Agarwal, P., (2002), *Calcium Carbonate Crystallization in The Presence of Polymeric Additives*, Doktora Tezi, Michigan State University.

Alacabey, İ., (2006), *Bazı Ağır Metallerin (Kobalt, Krom, Kadmiyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları*, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A. ve Walker, G. M., (2006), "Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) Using Natural Sorbents: Equilibrium and Kinetic Studies", *Water Research*, 40 (14): 2645-2658.

Alessia, C., Mignardi, S. ve Ferrini, V., (2007), "Copper and Zinc Decontamination from Single- and Binary-Metal Solutions Using Hydroxyapatite", *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2):164-170.

Alloway, B. J. ve Ayres, D. C., (1997), *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Chapman and Hall, 2nd edition, London.

Armsted, J. C., (1997), *Precipitated Calcium Carbonate's Partical Size, Surface Treatment Affect Sealant Rheology*, Specialty Minerals Inc., Easton, Pa.

Arris, S., Bencheikh, M.-Lehocine, Meniai, A.-H., Morcellet, M., Bacquet, M., Martel, B. ve Mansri, A., (2003), "Study and Identification of Retention Process of Heavy Metals by Adsorption on Agricultural By-Products", *Chemical Engineering & Technology. Eng. Life Sci.*, 3(9): 351-360.

Ateş, A., (2006), *Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya.

Aziz, H. A., Adlan, M. N. ve Arifin, K. S., (2008), "Heavy Metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) Removal from Water in Malaysia: Post Treatment by High Quality Limestone", *Bioresource Technology*, 99:1578–1583.

Bailey, J. E., ve Ollis, D.F., (1986), *Biochemical Engineering Fundamentals*. McGraw-Hill, New York.

Bouزيد, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M. ve Montiel, A., (2008), "A Study on Removal Characteristics of Copper from Aqueous Solution by Sewage Sludge and Pomace Ashes", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 838–845.

Cave, K., ve Talens-Alesson, F. I., (2005), "Comparative Effect of Mn(II) and Fe(III) as Activators and Inhibitors of The Adsorption of Other Heavy Metals on Calcite", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 268:19–23.

Chen, Q., Hills, C. D., Yuan, M., Liu, H. ve Tyrer, M., (2008), "Characterization of Carbonated Tricalcium Silicate And its Sorption Capacity for Heavy Metals: A Micron-Scale Composite Adsorbent of Active Silicate Gel and Calcite", *Journal of Hazardous Materials*, 153:775–783.

Chih-Huang Weng, Cha-Zen Tsai, Sue-Hua Chu ve Yogesh C. Sharma, (2006), "Adsorption Characteristics of Copper(II) onto Spent Activated Clay", *Separation and Purification Technology* 54 :187–19.

Darban, A. K., Foriero, A. ve Yong, R. N., (2000), "Concentration Effects of EDTA and Chloride on The Retention of Trace Metals in Clays", *Engineering Geology*, 57:81–94.

Dönmez , R, (2006), Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

Eroğlu, V., (1995), Su Tasfiyesi, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.

Ertürk, A., (2007), PE Malzemelerde CaCO₃ Katkısının Termal ve Mekanik Özelliklere Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Filiz, Y.,(2007), Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Forstner, U. ve Wittmann, G.T.W., (1983), *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2nd Edition, Springer Verlag Co., Berlin.

Gherbi, N., Meniai, A.-H., Bencheikh M.-Lehocine, Mansri, A., Morcellet, M., Bellir, K., Bacquet, M. ve Martel, M., (2004), "Study of The Retention Phenomena of Copper II by Calcinated Wheat Byproducts", *Desalination*, 166: 363–369.

Gündüz, T., (1994), Çevre Sorunları, A.Ü. Fen Fak.Kimya Bölümü, Ankara.

İnanç, İ., (2006), Doğal Kaynak Suların Zeolitlerle (Klinoptilolit) Arıtılmasının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Karageorgiou, K., Paschalis, M. ve Anastassakis G., N., (2007), "Removal of Phosphate Species from Solution by Adsorption onto Calcite Used as Natural Adsorbent", *Journal of Hazardous Materials*, 139a: 447-452.

Karpuzcu, M., (1991), *Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü, Kubbealtı İktisadi İşletmesi*, İstanbul.

Kirk-Othmer, (1971), *Encyclopedia of Chemical Technology 2th Edition*, Interscience Publishers, Johan Wiley, New York.

Kobyay, M., Demirbaş, E., Şentürk, E. ve İnce, M., (2005), "Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Apricot Stone", *Bioresource Technology*, 96: 1518-1521.

Krenkel, P. A. ve Novotny, V., (1980), *Water Quality Management*, Academic Press, New York.

Lanouette, H.K. ve Paulson, G.E., (1977), *Heavy Metal Removal*, Chemical Engineering Deskbook Issue , Industrial Pollution Control Inc.

Larous, S., Meniai, A.H. ve Bencheikh Lehocine, M., (2005), "Experimental Study of The Removal of Copper from Aqueous Solutions by Adsorption Using Sawdust", *Desalination*, 185:483-490.

Leeuw, N. H. ve Parker, S. C., (1998), "Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach" *J. Phys. Chem. B*, 102 (16): 2914-2922.

Mall, I., Srivastava, V.C., Agarwal, N. K. ve Mishra, I.M., (2005), "Adsorptive Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon- Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses ", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 264:17–28.

Martin, M. H. ve Coughtrey, P. J., (1985), *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution, Land and Air*, Applied Science Publishers, England.

Matheickal, J.T ve Yu, Q., (1999), "Biosorption of Lead(II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Australian Marine Algae", *Bioresource Technology*, 69: 223-229.

McKay, G., 1996. *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, CRC Press, USA.

Moore, J.W. ve Ramamoorthy, S. (1984), *Heavy Metals in Natural Waters*. Springer Verlag, New York.

Müjde, B. ve Özer, A., (2003) “Seker Pancarı Küspesi Karbonizasyon Ürünü ile Sulu Çözeltilerden Cd(II) iyonlarının Adsorpsiyonu”, *F.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(2):233-243.

Nourbakhsh, M.N., Kiliçarslan, S.I. ve Ozdag, H., (2002), “Biosorption of Cr^{6+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} Industrial Waste Water on *Bacillus* sp.”, *Chemical Engineering Journal*, 85:351-355.

Okumuş, E., (2007), *Küçükçekmece Gölü Sedimentinde Ağır Metal (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Pehlivan, E., Özkan, A. M., Dinc, S. ve Parlayıcı, Ş., (2009) “Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} Ion on Dolomite Powder”, *Journal of Hazardous Materials*, 167:1044-1049.

Santos Yabe, M.J. ve Oliveria, E., (2003), “Heavy Metals Removal in Industrial Effluents by Sequential Adsorbent Treatment”, *Advances in Environmental Research*, 7(2):263-272.

Sen, K. T., Mahajan, S. P. ve Khilar K. C., 2002, “Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on Iron Oxide and Kaolin and its Importance on Ni^{2+} Transport in Porous Media”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211(1): 91-102.

Sittig, M., (1973), *Pollutant Removal Handbook*, Noyes Data Corporation, England

Sodeman, W.A. ve Sodeman, T.M., (1985). *Sodeman's Pathologic Physiology-Mechanisms of Disease 7th Edition*, W.B. Sanders Co., Philadelphia.

Staszczuk, P., Stefaniak, E., Bilifiski, B., Szymafiski, E., Dobrowolski, R. ve Jayaweera, S. A. A., (1997), “Investigations on The Adsorption Properties and Porosity of Natural and Thermally Treated Dolomite Samples”, *Powder Technology*, 92:253–257.

Şencan, A., (2006), *Sulu Çözelti ve Deri Atıksuyundan Cr^{+6} İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi ile Biyosorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A., (2001). *Çevre Kimyası 4. Baskı*, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.

Tchobanoglous, G. ve Burton, F.L., (1991), *Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and reuse*, McGraw-Hill, Inc., Singapore.

- Tok, S., (2000), Doğal Zeolit (Klinoptilit) ile Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tulgar, H.E., (1974) (Dennis, W.H.'dan çeviri), Demirden Gayrı Metaller Metalürjisi, KısımII, 1. Baskı, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.
- Ün, R., (1968), Metal Kimyası Dersleri, İstanbul Üniversitesi Yayınlan, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul.
- Vázquez, G., Antorrena, G., Gonzales, J. ve Doval M. D., (1994), "Adsorption of Heavy Metal Ions by Chemically Modified Pinus Pinaster Bark", *Bioresource Technology*, 48(3): 251-255.
- Wholl. M.G. ve Goodhart, R.S., (1968), *Modern Nutrition in Health and Disease, Diestotherapy*, 4th Edition, Lea and Febiger, Philadelphia.
- Wolf, G. ve Günther, C., (2001), "Thermophysical Investigations of The Polymorphous Phases of Calcium Carbonate", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65: 687-698.
- Yang, Y.M. ve Shao, J., (2000), "Synthesis of Sulfhydryl Chitin and Its Adsorption Properties for Heavy Metal Ions", *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (1):151-155.
- Yu, J., Lei, M., Cheng B., ve Zhao, X., (2004), "Effects of PAA Additive and Temperature on Morphology of Calcium Carbonate", *Journal of Solid State Chemistry*, 177(3): 681-689.
- Zheng, W., Li, X. M., Yang, Q., Zeng, G. M., Shen, X. X., Zhang, Y. ve Liu, J. J., (2007), "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from Aqueous Solution by Carbonate Hydroxyapatite Derived from Eggshell Waste", *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2): 534-539.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	18.06.1984	
Doğum yeri	Bulgaristan	
Lise	1998-2002	Mimar Sinan Lisesi
Lisans	2003-2008	Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2008-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı