

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

GÖZDE İNAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ÖZLEM DOĞAN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Gözde İNAN tarafından hazırlanan tez çalışması 06.02.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatma KARACA ALBAYRAK

Marmara Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İnci SALT

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Su kaynakları çevre ve canlı hayatı için büyük önem taşımaktadır. Günümüzde sanayileşme ile birlikte kullanımı artan ağır metaller su kirliliğine sebep olmaktadır. Kirliliğin ortadan kaldırılması ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalarda öne çıkan yöntem adsorpsiyondur. Bu yöntemin endüstriyel alanda uygulanabilirliği için kolay ve düşük maliyetli, yüksek adsorplama kapasitesine sahip adsorbanlar tercih edilmelidir.

Bu çalışmada, ıslak çöktürme yöntemi ile elde edilen kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat numunelerinin Cu(II) adsorpsiyonu araştırılmıştır.

Çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Lisans ve yüksek lisans eğitimimde desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e teşekkür ederim.

Analizlerimin yapılmasında yardım ve desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. İnci SALT'a, Arş. Gör. Dr. M. Bora AKIN'a ve Uzman Dr. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a ve Kimya Yüksek Mühendisi Büşra BODUR'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Trakya Bölge Şubesi Yönetim Kurulu Başkanı Sayın S. Zeki DEĞİRMENCİ'ye teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen, bana güvenen, maddi ve manevi daima yanımda olan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Şubat, 2013

Gözde İNAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	
ATIK SULAR, AĞIR METALLER VE ADSORBANLAR	6
2.1 Atık Sular	6
2.2 Ağır Metaller	7
2.2.1 Ağır Metallerin Etkileri.....	9
2.2.2 Ağır Metallerin Arıtma Yöntemleri	10
2.2.3 Bakır Metali ve Özellikleri	11
2.3 Kalsiyum Karbonat ve Kalsiyum Fosfat Tuzları	12
2.3.1 Kalsiyum Karbonat (CaCO ₃) ve Özellikleri.....	12
2.3.2 Kalsiyum Fosfat Tuzları ve Özellikleri	13
BÖLÜM 3	
ADSORPSİYON	15
3.1 Adsorpsiyon Oluşumu	15

3.2	Adsorpsiyon Türleri.....	16
3.2.1	Fiziksel Adsorpsiyon.....	17
3.2.2	Kimyasal Adsorpsiyon.....	17
3.2.3	Değişim Adsorpsiyonu	18
3.2.4	Biyolojik Adsorpsiyon	18
3.3	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	19
3.3.1	Adsorbat Özelliklerinin Etkisi	19
3.3.2	Adsorban Özelliklerinin Etkisi	19
3.3.3	pH'ın Etkisi	19
3.3.4	Sıcaklığın Etkisi.....	20
3.3.5	Temas Süresinin Etkisi	20
3.4	Adsorpsiyon İzotermi.....	20
3.4.1	Langmuir İzotermi	21
3.4.2	Freundlich İzotermi.....	23
3.4.3	BET İzotermi.....	24
3.5	Adsorpsiyon Termodinamiği	25

BÖLÜM 4

ADSORBAN ÜRETİMİ VE Cu(II) ADSORPSİYON DENEYLERİ	27
4.1 Materyal ve Yöntem	27
4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	27
4.3 Kullanılan Cihazlar	28
4.4 Deneysel Yöntem	28
4.4.1 Kalsiyum Karbonat Numunelerinin Eldesi	28
4.4.2 Kalsiyum Fosfat Numunelerinin Eldesi	29
4.5 Karakterizasyon İşlemleri.....	30
4.5.1 FT-IR Spektroskopisi	30
4.5.2 Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA)	30
4.5.3 Yüzey Alanı Ölçümü (BET).....	30
4.6 Adsorpsiyon Deneyleri	30
4.6.1 CaCO ₃ Numuneleri ile Gerçekleştirilen Cu(II) Adsorpsiyonu	30
4.6.2 Kalsiyum Fosfat Numuneleri ile Gerçekleştirilen Cu(II) Adsorpsiyonu.....	31

BÖLÜM 5

SONUÇLAR.....	32
5.1 CaCO ₃ Numunelerinin Karakterizasyonu	32
5.1.1 FT-IR Sonuçları	32
5.1.2 Termal Analiz Sonuçları	42
5.1.3 BET Analiz Sonuçları	44
5.2 Kalsiyum Fosfat Numunelerinin Karakterizasyonu	45
5.2.1 FT-IR Sonuçları	45
5.2.2 BET Analiz Sonuçları	47
5.3 CaCO ₃ ile Gerçekleştirilen Cu(II) Adsorpsiyonu Deney Sonuçları	47
5.3.1 Başlangıç Cu(II) Konsantrasyonunun Adsorpsiyonuna Etkisi.....	48

5.3.2	Adsorban Miktarının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	49
5.4	Kalsiyum Fosfat Numuneleri ile Gerçekleştirilen Cu(II) Adsorpsiyonu	
	Deney Sonuçları	50
5.4.1	Başlangıç Cu(II) Konsantrasyonunun Adsorpsiyonuna Etkisi.....	50
5.4.2	Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	51
5.4.3	pH'ın Adsorpsiyona Etkisi	58
5.4.4	Adsorban Üretim Sıcaklığının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi	64
5.5	Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi	67
5.5.1	CaCO ₃ ile Yapılan Deneylerin Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi.	67
5.5.2	Kalsiyum Fosfat Numuneleri ile Yapılan Deneylerin Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi	70
5.5.2.1	Sıcaklığın Adsorpsiyon İzotermine Etkisi.....	70
5.5.2.2	pH'ın Adsorpsiyon İzotermlerine Etkisi.....	82
5.6	Adsorpsiyon Verilerinin Termodinamik Olarak İncelenmesi	95
BÖLÜM 6		
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		97
KAYNAKLAR		99
ÖZGEÇMİŞ		103

SİMGE LİSTESİ

a_L	Adsorpsiyon enerjisine bağlı bir sabit (L/mg)
C_0	Adsorbatın çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)
ΔG°	Gibbs serbest enerjisi değışimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değışimi (kJ/mol)
K	Denge sabiti
K_F	Freundlich izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesine bağlı bir sabit (L/g)
K_L	Langmuir izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesine bağlı bir sabit (L/g)
m	İlave edilen adsorban miktarı (g/L)
n	Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)
q_e	Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_{e,F}$	Freundlich izoterm modeli için birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_{e,L}$	Freundlich izoterm modeli için birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$Q_{\max}$	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
R	Gaz sabiti
R^2	Korelasyon katsayısı
R_L	Dağılma sabiti (boyutsuz)
ΔS°	Entropi değışimi (kJ/molK)
T	Sıcaklık

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi
ACP	Amorf kalsiyum fosfat
BET	Brauner Emmett Teller Spesifik Yüzey Alanı Ölçümü
DCPD	Dikalsiyum fosfat dihidrat
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Kızılötesi Titreşim Spektroskopisi (Fourier Transform-Infrared Spektrometresi)
HAP	Hidroksiapatit
LS	Endüstriyel polimer (Stiren-Akrilik Kopolimeri)
OCP	Oktakalsiyum fosfat
TCP	Trikalsiyum fosfat
TG	Termo Gravimetrik Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1	Langmuir izotermi 22
Şekil 3.2	Freundlich izotermi 24
Şekil 3.3	Termodinamik verilerin hesaplanması..... 26
Şekil 5.1	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 24 saat) 33
Şekil 5.2	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 34
Şekil 5.3	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 30 gün) 34
Şekil 5.4	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 35
Şekil 5.5	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 0.5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 36
Şekil 5.6	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.05 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 36
Şekil 5.7	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.1 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 0.5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 37
Şekil 5.8	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.1 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 38
Şekil 5.9	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.1 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 38
Şekil 5.10	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.4 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 0.5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 39
Şekil 5.11	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.4 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 39
Şekil 5.12	CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.4 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 40
Şekil 5.13	Polimerik katkı maddeli CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün) 41
Şekil 5.14	Polimerik katkı maddeli CaCO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na ₂ CO ₃ besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 14 gün) 41

Şekil 5.15	Polimerik katkı maddeli CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na_2CO_3 besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 30 gün)	42
Şekil 5.16	Saf CaCO_3 numunelerinin TG/DTA diyagramları	43
Şekil 5.17	Polimerik katkı maddeli CaCO_3 numunelerinin TG/DTA diyagramları	44
Şekil 5.18	CP-70 numunelerinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 5.19	CP-50 numunelerinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 5.20	CP-25 numunelerinin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 5.21	CaCO_3 ile Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun etkisi ..	48
Şekil 5.22	CaCO_3 ile Cu(II) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	49
Şekil 5.23	CP-70 ile Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun etkisi ...	51
Şekil 5.24	CP-70 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)	53
Şekil 5.25	CP-70 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)..	53
Şekil 5.26	CP-50 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)	55
Şekil 5.27	CP-50 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)	55
Şekil 5.28	CP-25 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)	57
Şekil 5.29	CP-25 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)	57
Şekil 5.30	CP-70 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının pH ile değişimi (T=25°C)..	59
Şekil 5.31	CP-70 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin pH ile değişimi (T=25°C).....	59
Şekil 5.32	CP-50 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının pH ile değişimi (T=25°C)..	61
Şekil 5.33	CP-50 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin pH ile değişimi (T=25°C).....	61
Şekil 5.34	CP-25 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının pH ile değişimi (T=25°C)	63
Şekil 5.35	CP-25 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin pH ile değişimi (T=25°C).....	63
Şekil 5.36	Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (T=25°C, pH=5.6)	64
Şekil 5.37	Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (T=35°C, pH=5.6)	64
Şekil 5.38	Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (T=45°C, pH=5.6)	65
Şekil 5.39	Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (pH=4, T=25°C)	66
Şekil 5.40	Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (pH=5, T=25°C)	66
Şekil 5.41	Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (pH=6, T=25°C)	67

Şekil 5.42	CaCO ₃ adsorbanı için Langmuir izotermi	69
Şekil 5.43	CaCO ₃ adsorbanı için Freundlich izotermi	69
Şekil 5.44	CaCO ₃ adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması....	69
Şekil 5.45	CP-70 adsorbanı için Langmuir izotermi (pH=5.6)	72
Şekil 5.46	CP-70 adsorbanı için Freundlich izotermi (pH=5.6)	72
Şekil 5.47	CP-70 adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması (pH=5.6, a) T=25°C, b) T=35°C, c) T=45°C)	73
Şekil 5.48	CP-50 adsorbanı için Langmuir izotermi (pH=5.6)	76
Şekil 5.49	CP-50 adsorbanı için Freundlich izotermi (pH=5.6)	76
Şekil 5.50	CP-50 adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması (pH=5.6, a) T=25°C, b) T=35°C, c) T=45°C)	77
Şekil 5.51	CP-25 adsorbanı için Langmuir izotermi (pH=5.6)	80
Şekil 5.52	CP-25 adsorbanı için Freundlich izotermi (pH=5.6)	80
Şekil 5.53	CP-25 adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması (pH=5.6, a) T=25°C, b) T=35°C, c) T=45°C)	81
Şekil 5.54	CP-70 adsorbanı için Langmuir izotermi (T=25°C)	85
Şekil 5.55	CP-70 adsorbanı için Freundlich izotermi (T=25°C)	85
Şekil 5.56	CP-70 adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması (T=25°C, a) pH=4, b) pH=5, c) pH=6)	86
Şekil 5.57	CP-50 adsorbanı için Langmuir izotermi (T=25°C)	89
Şekil 5.58	CP-50 adsorbanı için Freundlich izotermi (T=25°C)	89
Şekil 5.59	CP-50 adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması (T=25°C, a) pH=4, b) pH=5, c) pH=6)	90
Şekil 5.60	CP-25 adsorbanı için Langmuir izotermi (T=25°C)	93
Şekil 5.61	CP-25 adsorbanı için Freundlich izotermi (T=25°C)	93
Şekil 5.62	CP-25 adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması (T=25°C, a) pH=4, b) pH=5, c) pH=6)	94

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Çeşitli endüstrilerde kullanılan ve atık sularda rastlanan ağır metaller.... 8
Çizelge 2.2	İnsan vücudu tarafından alınan metaller ve yarılanma ömürleri 10
Çizelge 2.3	Bakırın bazı fiziksel özellikleri 12
Çizelge 2.4	Kalsiyum karbonatın fiziksel özellikleri 13
Çizelge 2.5	Hidroksiapatitin fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri..... 14
Çizelge 3.1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar 18
Çizelge 3.2	R_L değerleri ve elverişlilik durumları..... 23
Çizelge 4.1	Kalsiyum fosfat numuneleri 29
Çizelge 5.1	Reaktan konsantrasyonuna bağlı $CaCO_3$ numunelerinin spesifik yüzey alanı değerleri..... 44
Çizelge 5.2	Sinterli kalsiyum fosfat numunelerinin spesifik yüzey alanı değerleri.... 47
Çizelge 5.3	$CaCO_3$ ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi 48
Çizelge 5.4	Farklı miktarlardaki $CaCO_3$ adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarı.....49
Çizelge 5.5	CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi 50
Çizelge 5.6	CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi (pH=5.6) 52
Çizelge 5.7	CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi (pH=5.6) 54
Çizelge 5.8	CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi (pH=5.6) 56
Çizelge 5.9	CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi (T=25°C) 58
Çizelge 5.10	CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi (T=25°C) 60
Çizelge 5.11	CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi (T=25°C) 62
Çizelge 5.12	$CaCO_3$ adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu denge değerleri..... 68
Çizelge 5.13	$CaCO_3$ adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri 68

Çizelge 5.14	CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunu denge değerleri (pH=5.6)	71
Çizelge 5.15	CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=5.6)	71
Çizelge 5.16	CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunu denge değerleri (pH=5.6)	74
Çizelge 5.17	CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=5.6)	75
Çizelge 5.18	CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunu denge değerleri (pH=5.6)	78
Çizelge 5.19	CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=5.6)	79
Çizelge 5.20	CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu denge değerleri (T=25°C)	83
Çizelge 5.21	CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (T=25°C)	84
Çizelge 5.22	CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu denge değerleri (T=25°C)	87
Çizelge 5.23	CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (T=25°C)	88
Çizelge 5.24	CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu denge değerleri (T=25°C)	91
Çizelge 5.25	CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (T=25°C)	92
Çizelge 5.26	CP-70 adsorbanı ile Cu(II) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler	95
Çizelge 5.27	CP-50 adsorbanı ile Cu(II) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler	96
Çizelge 5.28	CP-25 adsorbanı ile Cu(II) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler	96

SULU ÇÖZELTİLERDEN Cu(II) ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Gözde İNAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN

Bu çalışmada, adsorban olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kalsiyum fosfat numuneleri ıslak çöktürme yöntemi ile üretilmiş ve FT-IR, BET ve TG/DTA analizleri ile karakterize edilmiştir. Üretilen adsorbanların Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç Cu(II) konsantrasyonu, adsorban miktarı, sıcaklık ve pH gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Kalsiyum karbonat adsorbanı için maksimum Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi 1.11 mg/g olarak 5 mg/L Cu(II) konsantrasyonunda elde edilmiştir. Kalsiyum fosfat numuneleri için maksimum Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi 35°C'de ve pH 5.6'da 22.05 mg/g olarak elde edilmiştir.

Denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere daha uygun olduğu görülmüştür.

Hesaplanan termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, bakır, izoterm, termodinamik

ABSTRACT

INVESTIGATION OF Cu(II) ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Gözde İNAN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Özlem DOĞAN

In this study, calcium carbonate (CaCO_3) and calcium phosphate samples, which were used as adsorbent, were produced by wet precipitation and characterized by FT-IR, BET, TG/DTA methods. The adsorption of Cu(II) onto produced adsorbents has been investigated using different process parameters like initial Cu(II) concentration, adsorbent dosage, temperature and pH. Maximum Cu(II) adsorption capacity of CaCO_3 was obtained as 1.11 mg/g at 5 mg/L initial Cu(II) concentration. Maximum Cu(II) adsorption capacity of calcium phosphate samples was obtained as 22.05 mg/L at pH 5.6 and 35°C.

The convenience of the equilibrium data to the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were analyzed. Langmuir isotherm represented the experimental data very well.

The calculated thermodynamics parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°) suggest that the adsorption process is spontaneous and endothermic.

Keywords: Adsorption, copper, isotherm, thermodynamic

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Gelişen teknoloji, sanayileşme, düzensiz şehirleşme ve bilinçsiz tüketim atık su miktarını ve ağır metal yükünü artırmıştır. Kanalizasyon ve atık suların arıtılmadan çevreye verilmesi su kirliliğine sebep olmaktadır. Atık suların taşıdığı ağır metal miktarındaki artış insan sağlığını, doğal kaynakları ve ekolojik sistemi önemli ölçüde etkilemektedir. Bazı metallerin düşük konsantrasyonları yaşamsal faaliyetler için gerekliyken, yüksek konsantrasyonda toksik etki gösterirler. Bazıları ise düşük miktarda dahi zararlı hastalıklara ve ölümlere sebep olmaktadır [1].

Çevre ve insan sağlığı için toksik etkiler gösteren ağır metallerin uzaklaştırılmasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılacak yöntem metalin cinsine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterir [2].

Yer kabuğunda bulunan mineraller içinde endüstriyel alanda en çok kullanılanı kalsiyum karbonattır. Kalsiyum karbonat minerali doğada mermer, kireçtaşı, kalsit, aragonit gibi çok çeşitli şekillerde bulunur. Kolay temin edilebilirliği, geniş tane büyüklüğü ve düşük fiyatı adsorban olarak kullanımı için yapılan çalışmaları artırmıştır [3].

Kalsiyum fosfat tuzları ailesine ait en önemli bileşik yapısal ve kimyasal olarak az çözünen hidroksiapatittir. Mükemmel biyoyumluluğunun biyomedikal malzeme olarak kullanımını artırmasının yanı sıra, geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle adsorban olarak da tercih edilmektedir [4].

Adsorpsiyon prosesi, fiziksel çekim, iyon değişimi ve kimyasal bağlarla etkili bir şekilde molekülleri bağlayan katı olarak bilinen bir adsorbanın varlığında meydana gelen bir prosestir. Atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yönteminin kullanımı uygulama kolaylığı, düşük maliyeti, yüksek etkinliği ve farklı adsorban türlerinin kolaylıkla bulunabilmeleri açılarından tercih edilir [4].

Plastik, kağıt, ilaç, boya ve cam gibi kimyasal endüstriler tarafından yaygın olarak kullanılan kalsiyum karbonat, gözenek boşlukları sayesinde atık sulardan ağır metallerin gideriminde son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Buna ek olarak, kalsiyum fosfat bileşiklerinin çeşitli ilaç etken maddeleri, boyarmaddeler, enzimler, proteinler gibi maddeleri adsorplaması üzerine yapılan çalışmalar metal giderimi için büyük önem taşımaktadır.

Ağır metallerin sudan uzaklaştırılması ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Kullanılan farklı yöntemler arasından en dikkat çekici olanı adsorpsiyondur. Adsorban olarak aktif karbon yıllarca kullanılmış, fakat aktif karbonun pahalı oluşu nedeniyle farklı adsorbanlara yönelim artmıştır. Son yıllarda ise kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat bileşiklerinin adsorban olarak kullanımı araştırılmaktadır.

Aziz ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada düşük maliyetli, iri taneli adsorbanlar ile sudan ağır metallerin uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Farklı pH değerlerinde ve 2 mg/L konsantrasyonda Cd, Pb, Zn, Ni, Cu ve Cr çözeltileri hazırlanmıştır. pH 8.5 değerinde kireçtaşı, metallerin %90'dan fazlasını uzaklaştırmıştır. Ezilmiş tuğla ile metallerin %80'i, çakıl kullanımıyla ise %65'i giderilmiştir. Katı malzeme kullanmadan havalandırma ve çöktürme metodlarıyla metallerin uzaklaştırılması %30'dan düşüktür. Sonuçlar, sulardan ağır metallerin gideriminin farklı pH değerlerinden direkt etkilenmediğini, kullanılan malzemeye göre değiştiğini ve karbonat içeren pürüzlü katı maddenin uzaklaştırma işleminde yararlı olduğunu göstermiştir [6].

Pehlivan ve arkadaşları 2009 yılında Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının dolomit tozu üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarında doğal dolomitin sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Pb^{+2} uzaklaştırılmasında etkili olduğunu göstermişlerdir. Metal adsorpsiyonunda dolomitin verimliliği için pH, adsorban miktarı, başlangıç metal konsantrasyonu parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. 0.04-0.32 mmol/20 mL çözelti konsantrasyonu aralığında yapılan deneylerde dolomit, Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının giderimi için iyi sonuç vermiştir. Sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için 1 saatin yeterli ve etkin pH değerinin pH 5 olduğu görülmüştür. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle tanımlanmıştır. İzoterm eşitliklerinde dolomitin adsorpsiyon kapasitesinin Cu^{+2} için 8.26 mg, Pb^{+2} için 21.74 mg olduğu bulunmuştur [7].

Cave ve Talens-Alessen 2005 yılında Cu^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+3} ve Cr^{+2} ağır metal iyonlarının hidroksit oluşturarak kalsit yüzeyine adsorplandığını, bazı durumlarda CuCO_3 ya da hidroksikarbonat olarak çöktüklerini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon prosesi, yığın fazdan ve parçacıkların sınır tabakasından yüzeydeki reaksiyonu ile kütle transferidir. Proses, parçacıklar etrafında hidrodinamik veya moleküler difüzyon tabakası ile sınırlıdır. Karbonat, difüzyona direnç göstermek için ya da daha gelişmiş reaktif yüzey sağlamak için eklenmiştir [8].

Gbureck ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada hidroksiapatitin iyon adsorpsiyon kapasitesinin kristallik oranı ile değişimini incelemişlerdir. HAP, kristalinitesi artırılmak amacıyla 1 saat boyunca 700-1000°C sıcaklık aralığında kalsine edilmiştir. 700°C’de kalsine edilen HAP tozlarının kristalinitesinin artışıyla adsorpsiyon kapasitesi %99.5’e ulaşmış iken, 1000°C’de kalsine edilen tozların adsorpsiyon kapasitesi %55’e düşmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının artışıyla HAP’ın kristalinitesi arttığı için iyon adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. HAP tozlarının iyon uzaklaştırma kapasitesi aktif karbondan yaklaşık bir kat fazla olduğu için atık sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde oldukça ilgi çekici olduğu belirtilmiştir [9].

Allessia ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada sentetik hidroksiapatit ile sudan Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda sıcaklık $25\pm 2^\circ\text{C}$ ve metal iyonunun konsantrasyon aralığı 0-8 mmol/L'dir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu^{+2} iyonu için 0.764 mmol/g ve Zn^{+2} iyonu için 0.725 mmol/g'dır [10].

Ko ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları çalışmada ağırlıkça %70-76 CaHAP içeren kemik ile sulu çözeltilerden Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Kolon ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında metal iyonlarının çoklu bileşimleri (Cu-Cd, Cu-Zn, Cd-Zn) kullanılmıştır. Adsorplanabilme kapasiteleri kıyaslandığında maksimum adsorplanabilen metal iyonunun Cu^{+2} , en az adsorplanabilen metal iyonunun ise Zn^{+2} olduğu görülmüştür [11].

Zheng ve arkadaşları 2007 yılında yumurta kabuğundan elde ettikleri Ca esaslı kalsiyum hidroksiapatit (CaHAP) ile Cd^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Kesikli yapılan çalışmalarda metal iyon konsantrasyonu Cd^{+2} için 80 mg/L ve Cu^{+2} için 60 mg/L'dir. Giderim yüzdeleri Cd^{+2} için %94, Cu^{+2} için ise % 93,17'dir [12].

Filiz, 2007 yılında atık olarak nitelendirilen hayvan kemiklerinden elde edilen HAP ile yumurta ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen kalsiyum esaslı maddelerin ağır metallerin giderilmesinde adsorban olarak kullanılabilirliği konusunda çalışma yapmıştır. Cu^{+2} iyonları için en yüksek giderim, yumurta kabuğundan elde edilen Ca esaslı adsorban ile sağlanmıştır. Yapılan deneylerle Ca esaslı adsorbanların, HAP'a göre daha fazla adsorplama kapasitelerinin olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler incelendiğinde çözelti konsantrasyonunun artmasıyla Cu^{+2} iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve giderimin azaldığı görülmüştür [13].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, ıslak çöktürme yöntemi ile üretilen kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat numunelerinin sulu çözeltilerden Cu(II) gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorban özellikleri ve miktarı, pH, sıcaklık gibi deneysel parametrelerin adsorpsiyon prosesine etkisi incelenmiştir.

1.3 Hipotez

Yapılan çalışmalarla ağır metallerin giderilmesinde hem çevresel hem ekonomik açıdan uygun adsorban olarak tespit edilen kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfatın üretim şartları, sulu çözelti­lerden Cu(II) giderim kapasitesini etkiler.

ATIK SULAR, AĞIR METALLER VE ADSORBANLAR

2.1 Atık Sular

Bulunduğumuz yüzyılda nüfusun hızla artması, teknoloji ve sanayinin gelişmesi beraberinde yaşadığımız çevre için bir takım sorunlar meydana getirmiştir. Özellikle sanayi tesislerinin sıklıkla bulunduğu yerlerde nüfusun yoğunlaşmasıyla birlikte su, hava ve toprak kirliliklerine çok sık rastlanmakta ve bu kirliliklerin giderimi için maliyeti yüksek, karmaşık tesislere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple yaşanabilir bir çevre için kirleticilerin arındırılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Dünya su kaynaklarının yaklaşık olarak %3'lük kısmının kullanılabilir olması araştırmacıları su kirliliği ile çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir [14].

Sular fiziksel (suyun renk, koku, tat gibi fiziksel özelliklerinin değişimi), kimyasal (ağır metaller ve inorganik atıklardan kaynaklanan kirlilik) veya biyolojik (organik atıkların etkisiyle üreyen alg, küf ve bakteriler) olarak kirlenir [15].

Atık sular; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş, özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sulardır [1]. 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 oldukça fazla kirlilik konsantrasyonu içerebilirler [16].

Endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atık suların içerdikleri ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce giderilmeleri gerekmektedir [17].

Atık sulardan ağır metal gideriminde günümüzde kullanılan en yaygın yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrodializ ve adsorpsiyondur. Özellikle aktif karbon, sulu çözeltilerden metal iyonları gideriminde oldukça etkili bir adsorban olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması araştırmacıları maliyeti daha düşük adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir [18].

2.2 Ağır Metaller

Solunum, sindirim veya deri adsorpsiyonu ile canlı bünyesine giren ve dışarı atılamayarak girdiği ortamda birikerek uzun sürede kronik toksisite ve kanserojen etki gösteren, biyolojik arıtmaya karşı dirençli olan, yeraltı ve yüzeysel suları kirletmemeleri için kesin önlem alınması gereken atıklar tehlikeli ve zararlı atıklar sınıfındadır. Bu sınıfa girenler arasında toksisitenin asıl kaynağının ağır metaller olduğu belirtilmektedir [19].

Zehir etkisi gösteren maddeler suda düşük konsantrasyonlarda bulunsalar bile insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara yol açabilmektedir. Eser miktarları bile toksik etkiye sebep olan bu maddeler; Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Se, Ni, Zn gibi elementlerden oluşmaktadır. Bu elementler doğada genellikle oksit, karbonat, sülfür ve silikat halinde bulunmaktadır [20].

Ağır metaller, endüstriyel faaliyetler sonrasında oluşan atık sularında, çöp sızıntı sularında ve maden sahalarından yağmur gibi nedenler ile sızan sularda bulunur. Suda çözünerek birikebilecekleri gibi çözünmeden suyun dibinde de toplanabilirler. Metalik kirlenmeler, kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamaz. Metal bileşiği başka bir bileşiğe dönüşebilir, fakat dönüşüm sonucunda da metal iyonu kaybolmaz. Bazen metalin, toksisitesi oldukça yüksek ve suda çözünen bir bileşiği de meydana gelebilir. Bu metalik kirlenmeler rüzgarlar ve suların taşınımıyla bulundukları yerden başka bir yere sürüklenebildikleri için kilometrelerce uzakta bile kirlilik değerlerini kaybetmeden korurlar [15].

Bazı ağır metallerin yaygın kullanımları onların atık su içerisinde istenmeyen derişimlerde olmasına yol açar. Çeşitli endüstrilerin atık sularında bünyesinde yüksek miktarda bulunan bu ağır metaller öncelikli kirleticiler listelerinde yer almaktadır. Özellikle kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrilerinde atık ve atık sularında ağır metal konsantrasyonları yüksektir. Çeşitli endüstrilerde kullanılan ve atık sularında rastlanılan ağır metaller Çizelge 2.1’de verilmiştir [21].

Çizelge 2.1 Çeşitli endüstrilerde kullanılan ve atık sularda rastlanan ağır metaller [21]

Endüstri Adı	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Ti	Tl	V	Zn
Metal Alaşımı	*		*	*	*	*			*		*	*	*	*		*			*
Bateri ve Pil Üretimi		*						*	*		*	*		*					*
Tarım	*							*	*						*	*			
Seramik ve Cam Üretimi	*			*							*	*		*			*		
Kimya, İlaç, Dişçilik	*		*		*	*		*		*		*	*	*	*			*	*
Kaplama			*		*	*				*		*			*				*
Elektronik Cihaz Üretimi		*						*					*						
Gübre	*		*		*			*	*		*	*							*
Fosil Yakıt Yakımı	*		*					*				*	*	*					
Madencilik	*	*	*		*	*		*	*		*	*	*	*		*	*		*
Boya ve Pigment	*		*	*	*	*					*	*	*	*		*			*
Petrol Rafinasyonu	*			*	*	*					*	*						*	*
Makine						*	*					*							
Plastik Üretimi			*									*							
Kağıt Üretimi					*	*		*				*							
Tekstil	*				*	*													

2.2.1 Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metallerin önemli bir kirletici grubu oluşturdıkları bilinmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi (biyobirikim) de söz konusudur. Biyobirikim, zamanla biyolojik bir organizmada kimyasal konsantrasyonun, doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir. Biyobirikime sebep olan ağır metallerin sulama suları ile tarım ürünlerine geçtiğinin tespit edilmesi besin zincirine girdiklerini göstermektedir [22].

Ağır metallerin belirli dozlarda organizma üzerinde zehir etkisi gösterdiği bilinmektedir. Toksik madde veya zehir, küçük miktarlarda dahi alındığında hayatı ve ona yön veren temel metabolik ve fizyolojik süreçleri olumsuz etkileyen bileşiklerdir. Toksik bir madde mutlak surette ölüme neden olan madde değildir. Etkisi hızlı veya yavaş bir şekilde ortaya çıkabilir [15].

Ağır metaller, biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal olan ve olmayan olarak iki sınıfa ayrılırlar. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin; nikel, bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlara iz elementi olarak bulunması gerekir. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekir. Bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıkları için düzenli olarak besin yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin; bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin, birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez bir parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır [18].

Ağır metaller zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir; dolayısıyla insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur [13].

Çizelge 2.2’de toksik metallerin insan vücuduna giriş şekilleri ve vücuttaki yarılanma ömürleri verilmiştir. Örneğin, bakırın insan vücudundaki yarılanma ömrü 80 gündür [15].

Çizelge 2.2 İnsan vücudu tarafından alınan metaller ve yarılanma ömürleri [15]

Metaller	Besin ve Su (mg)	Hava (mg)	Zehirleyici Miktar (mg)	Vücuttaki Toplam Miktar (mg)	Vücuttaki Yarılanma Ömrü (gün)
Antimon	0.100	0.0017	100	7.9	38
Bakır	1.325	0.0014	250-500	72	80
Baryum	0.735	0.0300	200	22	65
Civa	0.025	-	-	-	70
Çinko	14.500	0.0168	-	2300	933
Demir	15	0.084	-	4200	800
Gümüş	0.600	-	60	1.0	5
Kadmiyum	0.1600	0.0074	3	50	200
Kalay	7.3	0.0006	200	17	35
Kobalt	0.3900	0.00012	500	1.5	9.5
Kurşun	0.300	0.046	-	12	1460
Krom	0.245	0.0011	200	1.8	616
Mangan	4.400	0.0288	-	12	17
Nikel	0.600	0.00236	-	10	667
Uranyum	0.050	-	-	0.7	100

2.2.2 Ağır Metallerin Arıtma Yöntemleri

Atık sulardan ağır metal giderimi için çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran filtrasyonu, elektrodializ, hiperfiltrasyon ve adsorpsiyon gibi tekniklerle giderim mümkündür. Uygulanacak teknik; metalin cinsine, suda bulunma şekline ve konsantrasyonuna bağlıdır.

Kimyasal çöktürme işleminde, ağır metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlüklerinin çok düşük olmasından yararlanılarak atık suya ilave işlemiyle çökeltme meydana gelmesi sağlanır. Büyük alan gereksinimi ve ekonomik açıdan uygun olmaması gibi dezavantajlara sahiptir [23].

İyon değiştirme yöntemi; ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde çözünmeyen iyon değiştirici reçinelerin yüzeyinde tutunarak ortamda bulunan farklı türdeki iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanır. Özellikle düşük metal içeriğine sahip atık sular için pahalı ve yetersiz bir uygulamadır [15].

Membranlar, delik çapları çok küçük olan ince zarlardır ve basınç altında çalışan bir çeşit filtre olarak düşünülebilir. Membranın fonksiyonunu yerine getirmesini sağlayan etmenler konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve gerilim farkıdır. Proses, bu faktörlerden hangisinin ağırlık kazandığına göre değişir. Çözücünün membrandan geçmesini gerektiren prosesler osmoz, çözünebilir maddenin membrandan geçmesini sağlayan prosesler ise diyaliz olarak adlandırılır. İçme suyu arıtımında hiperfiltrasyon, ultrafiltrasyon ve elektrodializ, atık su arıtımında ise bu proseslerin tamamı sınırlı da olsa kullanılmaktadır.

Membran filtrasyonu, yarı geçirgen bir membrana g uygulanarak maddeleri sudan ayırma işlemidir. Günümüzde sudan tuzu ayırmanın yanı sıra partikülleri, renk ve kokuya neden olan, tadı etkileyen organik maddeleri, bakteri ve mikroorganizmaları da temizleme amacıyla giderek artan oranda tercih edilmektedir. Etkin bir yöntem olmasına karşın atığını bertaraf etmeknn önemli bir problemidir [1].

Adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal giderimi ise, uygun ve etkili bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorban olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olmasız birnn önem taşımaktadır. Adsorban olarak kullanılan aktif karbonun pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son yıllarda, metal gideriminde aktif karbonun yerini alabilecek ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, doğal nitelikli maddelerin kullanım olanakları arttırılmıştır [24].

2.2.3 Bakır Metali ve zellikleri

İnsanlar tarafından eski çağlardan beri sağlam olması sebebiyle kullanılan bakırın bazız özellikleri izelge 2.3'te verilmiştir [25].

Çizelge 2.3 Bakırın bazı fiziksel özellikleri [25]

Özellik	Değer
Atom numarası	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

Yetişkin bir insanın vücudundaki bakır miktarı 100-150 mg arasında değişmektedir. Bunun büyük bir kısmı karaciğer, böbrek, kalp, saç ve beyindedir. Dalak, karaciğer, kalp ve kemikler orta derecede bakır içerirken hipofiz ve tiroid bezleri çok düşük konsantrasyonda bakır bulundururlar. Vücuttaki bakır bazı hayati rollere sahiptir. Örneğin, hemoglobin sentezinde katalizör görevi yaparak, kırmızı kan hücrelerinin oluşumuna yardım eder [26].

İnsanlarda günlük bakır ihtiyacı 2.5-5.0 mg arasında değişmektedir. Çocuklar için ise günlük ihtiyaç vücudun ağırlığı başına 0.05-0.1 mg'dır. Alınan bakırın yaklaşık %1'i adsorplanır. Bu sebeple, fazla miktarda alınan bakır karaciğer ve böbreklere hasar verir [27].

2.3 Kalsiyum Karbonat ve Kalsiyum Fosfat Tuzları

2.3.1 Kalsiyum Karbonat (CaCO₃) ve Özellikleri

Kalsiyum karbonat (CaCO₃), iskelet ve kabuklarda yapı taşı oluşturur ve endüstriyel su arıtımında kullanılan önemli minerallerden biridir. Çizelge 2.4'te kalsiyum karbonatın fiziksel özellikleri verilmiştir [28].

Çizelge 2.4 Kalsiyum karbonatın fiziksel özellikleri [28]

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı (g/mol)	100.09
Erime sıcaklığı (°C)	825
pH (doymuş çözelti)	9.3 – 9.8
Kristal yapısı	Trigonal

Kalsiyum karbonat önemli bir kimyasal bileşik olmasına rağmen farklı polimorf fazlarının oluşum prosesleri yeteri kadar anlaşılamamıştır. Termodinamik açıdan en kararlı kristalin yapısı kalsittir. Aragonit ve vaterit polimorfları daha düşük kararlılığa sahiptirler. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda kalsit yapısı oluşurken aragonitin oluşumu yaklaşık 60°C’de gerçekleşir [5].

Kalsiyum karbonat kimyasal endüstriler tarafından yüksek miktarda tüketilen önemli bir maddedir. Yumuşak karakteristiği ve yüksek sıcaklıkta çökme eğiliminden dolayı yapı inşasında nadiren incelenmiştir. Son yıllarda, atık sulardan ağır metallerin giderilmesi konusunda araştırmalar yapılmaktadır [5].

2.3.2 Kalsiyum Fosfat Tuzları ve Özellikleri

Apatitlerin genel formülü $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ şeklindedir; hidroksiapatit (HAP) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ formülüne, amorf kalsiyum fosfat ise $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ formülüne sahiptir [29]. Kalsiyum fosfat bileşikleri başlangıçta amorf halde iken, daha sonra ortam koşullarına bağlı olarak bileşim ve özelliklerde değişimler gösterebilmektedir [30]. HAP, apatit ve hidroksil gruplarından meydana gelen en yaygın kalsiyum fosfat tuzudur. Doğada elmadan sonra bilinen en sert moleküldür [31]. Çizelge 2.5’te hidroksiapatitin fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri verilmiştir [32].

Çizelge 2.5 Hidroksiapatitin fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri [32]

Özellik	Değer
Kristal yapı	Hegzagonal
Bozunma sıcaklığı (°C)	>1000
Erime sıcaklığı (°C)	1614
Biyouyumluluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

Kalsiyum apatitler bilim adamları arasında özel bir ilgiye sahiptir; çünkü hem doğadaki inorganik fosforun en önemli kaynağıdır hem de insanoğlunun kemik ve dişleri biyolojik apatitten oluşmaktadır. Hidroksiapatit, yapısal ve kimyasal olarak az çözünen kalsiyum fosfat tuzları ailesine aittir. İyi tanımlanmış HAP, mükemmel biyouyumluluğa sahiptir ve biyomedikal malzeme olarak geniş bir şekilde kullanılmaktadır. HAP, en çok yüksek biyouyumluluğu ve kemik iletkenliği ile bilinir ve yaygın olarak kemiği temsil eden malzeme olarak kullanılır. HAP; kemik ve diş gibi doğal kaynaklardan doğrudan ayrıştırılabildiği gibi, midye kabuğu, yumurta kabuğu veya kalsiyum içeren doğal olmayan başka malzemelerin fosfat bileşikleriyle reaksiyonu yoluyla anorganik olarak da elde edilebilmektedir [10].

Farklı katıların adsorban olarak denenmesi sırasında geçtiğimiz yıllarda özellikle fosfatlı bileşiklerin kullanılması önem kazanmıştır. Yapılan birçok çalışma göstermiştir ki sudan ağır metal gideriminde ve su kalitesinin iyileştirilmesinde fosfatlı bileşiklerin etkinliği yüksektir. HAP, çift çekirdekli metal iyonlarını gidermede yüksek etkinliğe sahip tek inorganik bileşiktir [20].

Hidroksiapatit ile ağır metallerin adsorpsiyonu sırasında ilk aşama HAP'ın yüzeyinde hızlı bir şekilde gerçekleşen kısmi bozulma, ikinci aşama ise metal iyonunun HAP içerisine difüze olmasıdır. HAP içindeki Ca^{+2} iyonlarının diğer metal iyonları ile yer değiştirmesi ve metal iyonlarının HAP bünyesine tekrar yerleşmesi son aşamadır [10].

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir yüzey veya yüzey arakesiti (iki veya daha fazla fazın bulunduğu bölge) üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişiminin artması olayıdır. Su ve atık su arıtımında adsorpsiyon bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorbat, bunu yüzeyine çeken maddeye de adsorban denir. İyi bir adsorbanın temel özelliğı, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyonun ana mekanizması ise, adsorbatın adsorbana duyduğu ilgiye bağlıdır.

3.1 Adsorpsiyon Oluşumu

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

Liyofobik karakteri etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Maddenin çözünürlüğü,
- Maddenin hidrofilik veya hidrofobik yapıya sahip olması,
- Maddenin amfoterik-çözünürlük karakterine sahip olması.

Katı faza geçme yatkınlığını etkileyen faktörler ise şöyle sıralanabilir:

- Adsorban ile sıvı içindeki nmş madde arasındaki elektriksel çekim kuvveti,
- Fiziksel ekim kuvvetleri,
- Kimyasal yapı.

Hidrofilik yapıdaki madde sıvının içinde kalmaya meyillidir; bu yüzden adsorpsiyonu zordur. Hidrofobik yapıdaki madde ise suda kalmaya meyilli olmadığı için adsorbe olması kolaydır. Eğer madde amfoterik nrlğe sahip ise hidrofobik kısmı sıvının ara yüzeyinde adsorplanacak, hidrofilik kısmı ise sıvıda kalacaktır [33].

3.2 Adsorpsiyon Türleri

Bir zeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işlemi başlıca 4 aşamada gerçekleşmektedir:

- Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir (film tabakası difüzyonu).
- Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu).
- Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (gözenek difüzyonu).
- Son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Adsorpsiyon hızı artırılmak istendiğinde adsorbatın bulunduğu çözelti karıştırılarak adsorban-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenir ve difüzyon ile taşınım hızlandırılmış olur. Ancak, karıştırma işlemi adsorbanın gözeneklerindeki difüzyonu hızlandırmamaktadır [34].

Adsorbatın bir fazdan diğ er fazın yüzeyinde birikecek Şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki iliŐkinin önemini ortaya koyar. Yüzey tepkimeleri faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak Şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği y zeve ve sınırlara bağlıdır. Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur, bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda parçacıklar bağlar vasıtasıyla yerleŐirler. Fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır [35].

3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyi ile adsorbat arasında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonda y zeve tutunmayı sağlayan zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve ekzotermik bir olaydır. Denge için enerji gereksinimi az olduğundan tersinirdir ve işlem çok hızlıdır. Atık sulardaki birçok kirleticinin ve gazların aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu bu adsorpsiyon türüne örnektir [15].

3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbatın adsorban yüzeyindeki atomlar ile kimyasal bağ oluŐturduĐu adsorpsiyon türüdür. Genellikle kovalent bağ ile gerçekleşir. Yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Adsorpsiyon enerjisi adsorbatın mol  başına 20–100 kcal arasındadır. Olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak bu değer, kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Bu tür adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [13].

Çizelge 3.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar verilmiştir [36].

Çizelge 3.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [36]

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Çözünmüş maddeler ve kritik sıcaklık altındaki tüm gazlar	Çözünmüş maddeler ve bazı reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Desorpsiyon hızı	Yüksek tersinirlik	Tersinmez

3.2.3 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, iyonların elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle yüklü bölgelerin yüzeyinde birikmesidir. İyon değişimi bu adsorpsiyon türüne güzel bir örnektir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyon yükü, değişim adsorpsiyonunda belirleyici faktördür. Bir ve iki değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, iki değerlikli iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir [15].

3.2.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon, atık sulardan ağır metallerin giderimi için ölü veya canlı mikroorganizmaların kullanılmasıdır. Fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşturma, çökme ve biyolojik adsorpsiyon olmak üzere dört aşamada gerçekleşir. Ölü mikroorganizmaların kullanımı daha avantajlıdır; çünkü bunlar toksik atıklardan etkilenmezler, sürekli besin maddesi temini gerektirmezler ve rejenere edilip birçok kez kullanılabilirler [37].

3.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.3.1 Adsorbat Özelliklerinin Etkisi

Adsorbatın çözünürlüğü, molekül büyüklüğü ve iyonik özellikleri adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerdendir. Adsorbatın adsorpsiyon ortamındaki çözünürlüğü ile adsorpsiyonu arasında ters bir ilişki vardır. Buna göre, adsorbatın çözünürlüğü ne kadar büyükse adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur ve maddenin adsorpsiyonu azalır. Adsorbatın molekül büyüklüğü adsorpsiyon için bir başka önemli parametredir. Adsorbat moleküllerinin adsorban gözeneklerine kıyasla büyük olması gözeneklerin tıkanmasına, aktif merkezlerin görevini yerine getirememesine neden olur ve adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyona etki eden diğer özellik ise adsorbatın iyonizasyonudur. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olmaktadır [38].

3.3.2 Adsorban Özelliklerinin Etkisi

Adsorbanın en önemli özelliği yüzey alanıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmıdır. Uygun adsorban, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik arttıkça adsorplama kapasitesi artacaktır. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır [15].

3.3.3 pH'ın Etkisi

Adsorbatın içinde bulunduğu çözeltinin pH değeri adsorpsiyonu etkiler. Adsorbanın yüzey yüküne bağlı olarak ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. 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 [38].

3.3.4 Sıcaklığın Etkisi

Genellikle adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermiktir. Açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları büyüklüğündedir. Adsorpsiyon miktarı sıcaklığın azalmasıyla artar [38].

3.3.5 Temas Süresinin Etkisi

Adsorban ile çözeltinin temas süresi önemlidir. İlk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban ve adsorbata ait en uygun temas sürenin bulunması, özellikle endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir [38].

3.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde çözeltiden adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorban yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Dengenin kurulmasında adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olması gerekmektedir. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorbatın çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Adsorban ile adsorbatın madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumunda, çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonuna karşı, birim adsorban ağırlığında, adsorplanan adsorbat miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermi, atık suyun arıtımında kullanılan adsorbanın ekonomik olup olmayacağını ve adsorbe edebileceği maksimum adsorbat miktarını belirlemek için kullanılır.

Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorpladığı madde miktarı konsantrasyonla artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda adsorbat içeren atık sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir. Küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir. Birçok araştırmacı deneysel çalışmaları sonrasında farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En fazla kullanılan izoterm; Langmuir, Freundlich ve BET (Brauner, Emmet, Teller) izotermidir [15].

3.4.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile lineer olarak artar. Adsorbat adsorban yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulur ve oluşan film tek tabaka olarak kabul edilir. Irving Langmuir tarafından oluşturulan bu bağtıda kabul edilen varsayımlar şöyledir:

- Adsorpsiyon, yüzeyde tek tabaka üzerinde gerçekleşir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir; belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, adsorbatın konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır.
- Adsorbat molekülleri arasında herhangi bir etkileşim yoktur [39].

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir denklemi Eşitlik (3.1) ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot a_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e} \quad (3.1)$$

$Q_{\max} \cdot a_L$ ifadesi K_L biçiminde yazılırsa Eşitlik (3.2) halini alır.

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e} \quad (3.2)$$

Eşitlik (3.2) lineer biçime dönüştürülürse Eşitlik (3.3) elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) \cdot C_e \quad (3.3)$$

Burada;

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

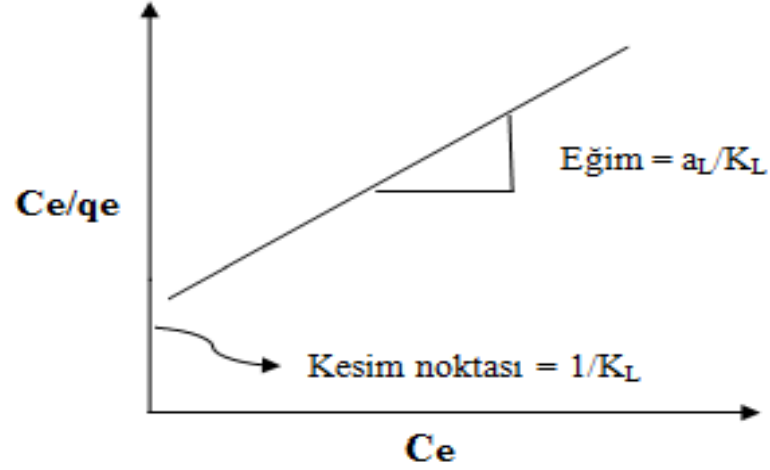
q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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

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

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

C_e değerinin $\frac{C_e}{q_e}$ değerine göre değişiminin grafiği çizildiğinde (Şekil 3.1) elde edilen doğrunun eğimi $\frac{a_L}{K_L}$ ve kesim noktası $\frac{1}{K_L}$ sabitlerinin değerini verir.



Şekil 3.1 Langmuir izotermi [38]

Adsorpsiyonun elverişliliği boyutsuz R_L (dağılma) sabiti ile belirlenir (Eşitlik 3.4). R_L değerleri ve elverişlilik durumları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir [40].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3.4)$$

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

C_0 : Adsorbatın çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 3.2 R_L değerleri ve elverişlilik durumları [40]

R_L Değerleri	Elverişlilik Durumu
$R_L > 1$	Elverişsiz
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

3.4.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, belli bir miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır. Freundlich'e göre, bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Freundlich izotermi Langmuir izoterminden yola çıkılarak oluşturulmuş ve çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için Eşitlik (3.5) türetilmiştir.

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

Eşitlik (3.5) lineer biçimde yazılırsa Eşitlik (3.6) halini alır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.6)$$

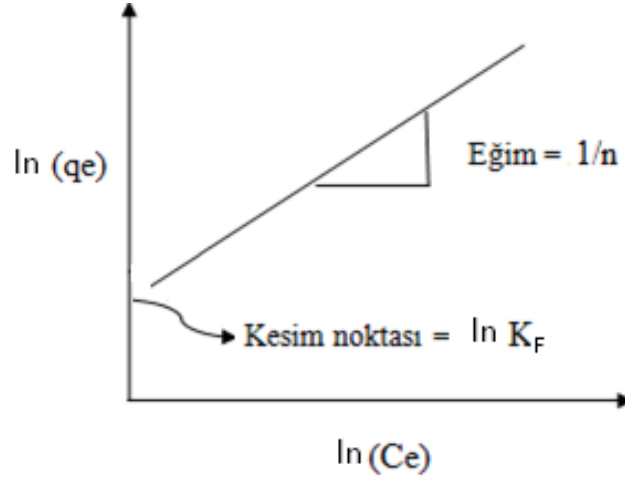
q_e : Denge halinde adsorbe edilen iyonların miktarı (mg/g)

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

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

$\ln q_e$ değerinin $\ln C_e$ değerine göre değişiminin grafiği çizildiğinde (Şekil 3.2) elde edilen doğrunun eğimi $\frac{1}{n}$ ve kesim noktası $\ln K_F$ sabitlerinin değerini verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [40].



Şekil 3.2 Freundlich izotermi [40]

3.4.3 BET İzotermi

BET izotermi, Brauner, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği kabul edilen bu izoterm türünde ilk adsorplanan molekül tabakası üzerinde farklı moleküler tabakaların oluştuğu düşünülür. Her bir adsorplanan tabaka Langmuir modelindeki tek tabaka olarak değerlendirilir. Bu izotermde şu varsayımlar kabul edilir:

- Adsorbanın yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce multimoleküler tabakalar oluşur.
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir [41].

3.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği ve dengesi hakkında bilgi verir. Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına entalpi (ΔH°) denir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü entropi (ΔS°) ifade eder. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu ise serbest enerji (ΔG°) olarak adlandırılır.

Sabit basınç ve sıcaklıkta Gibbs serbest enerjisi değişimi Eşitlik (3.7) ile hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T * \Delta S^\circ \quad (3.7)$$

ΔG° : Gibbs serbest enerjisi değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/molK)

T : Mutlak sıcaklık (K)

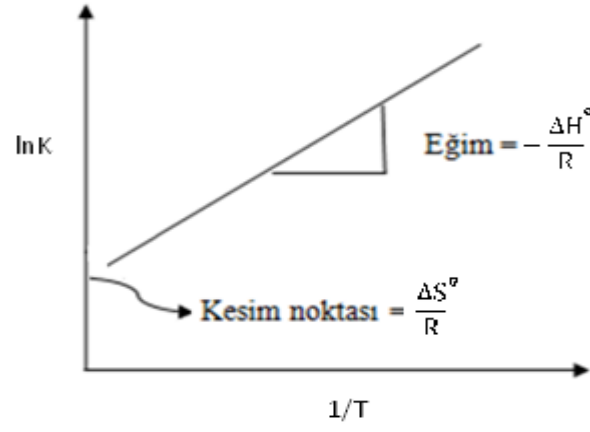
Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisi değişim değeri denge sabiti (K) kullanılarak Eşitlik (3.8) ile hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = -R * T * \ln K \quad (3.8)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R*T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.9)$$

$\ln K$ değerinin $1/T$ değerine göre değişiminin grafiği çizildiğinde (Şekil 3.3) elde edilen doğrunun eğimi ΔH değerini ve kesim noktası ΔS değerini verir (Eşitlik 3.9) [42].

R : Gaz sabiti (8.314 J/molK)



Şekil 3.3 Termodinamik verilerin hesaplanması [42]

ADSORBAN ÜRETİMİ VE Cu(II) ADSORPSİYON DENEYLERİ

4.1 Materyal ve Yöntem

Yapılan çalışmada kalsiyum karbonat numuneleri katkısız ve polimerik katkı maddesi varlığında, farklı yaşlandırma sürelerinde ve farklı çözelti konsantrasyonlarında, kalsiyum fosfat numuneleri de katkısız olarak farklı sıcaklıklarda ıslak çöktürme yöntemiyle üretilmiştir.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında üretilen kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat numunelerinin sulu çözeltilerden Cu(II)'nin giderimi araştırılmış, ağır metal konsantrasyonunun ölçülmesinde AAS-Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır. Bu bölümde deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar ile deneysel yöntemler ve yapılan analizler yer almaktadır.

4.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merck)

Potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) (Sigma – Aldrich)

Potasyum hidroksit (KOH) (Sigma – Aldrich)

Sodyum karbonat (Na_2CO_3) (Merck)

Endüstriyel polimer (Stiren-Akrilik Kopolimeri, LS26)

Bakır (II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich)

4.3 Kullanılan Cihazlar

Analitik terazi: Ohaus Pioneer

Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (AAS): Perkin Emler Analyst 200

BET: Costech Soptometer 1042

Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) Cihazı: Perkin Elmer Pyris Diamond

Etüv: MMM Ecocell

Fırın: Lenton

FT-IR Spektroskopisi: Bruker Alpha P

Manyetik karıştırıcı: Heidolph MR Hei-Standard

Peristaltik pompa: Cole Parmer Instrument 7518-00

pH kontrol ünitesi: Eutech Instruments Alpha pH 1000

Santrifüj: Sigma Santrifüj

Sirkülasyonlu su banyosu: Polyscience - GFL 1083

Ultrasonik: Bandelin Sonorex

Vakum pompası: KNF Lab Laboport

4.4 Deneysel Yöntem

4.4.1 Kalsiyum Karbonat Numunelerinin Eldesi

CaCO_3 numunelerinin üretimi ıslak çöktürme yöntemi ile eşit konsantrasyonda ve eşit hacimde kalsiyum klorür (CaCl_2) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltilerinin 25°C 'de karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Reaktöre CaCl_2 çözeltisi konurken, Na_2CO_3 çözeltisi peristaltik pompa ile belirlenen hızla sisteme beslenmiştir. Polimerik katkı maddesi varlığında gerçekleştirilen deneylerde, polimer CaCl_2 ve Na_2CO_3 çözeltileri ile birlikte sisteme ilave edilmiştir.

CaCO_3 numuneleri elde edilirken 0.05; 0.1; 0.2 ve 0.4 M konsantrasyonlardaki çözeltilerle çalışılmış, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 0.5; 1 ve 5 mL/dak olarak alınmıştır. CaCO_3 numuneleri belirtilen şartlarda elde edildikten sonra filtre edilip destile suyla yıkanmış, 2 saat boyunca etüvde 100°C 'de kurutulmuştur.

4.4.2 Kalsiyum Fosfat Numunelerinin Eldesi

Kalsiyum fosfat numuneleri eşit hacimde 0.5 M kalsiyum klorür (CaCl_2) ve 0.3 M potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Çift cidarlı reaktöre CaCl_2 çözeltisi konulmuş, KH_2PO_4 çözeltisi 1 mL/dak hızla peristaltik pompa ile sisteme verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 70 ± 0.2 ; 50 ± 0.2 ve $25\pm 0.2^\circ\text{C}$ 'de sirkülasyonlu su banyosu yardımı ile sabit tutulmuştur. 300 rpm'de sürekli olarak karıştırılan çözeltinin pH'ı 9-9.3 olacak şekilde pH kontrol ünitesine bağlı bir peristaltik pompa ile 0.1 M potasyum hidroksit (KOH) 10 mL/dak debide reaktöre ilave edilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan CO_2 'i ortamdan uzaklaştırmak için sistemden sürekli azot gazı (N_2) geçirilmiştir. Elde edilen numuneler 24 saat boyunca doymuş çözeltisinde bekletilmiştir. Daha sonra vakum pompası ile filtre edilen numuneler 110°C 'de 2 saat etüvde kurutulmuştur. Numuneler 650°C sıcaklıkta kül fırınında $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla 3 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

Elde edilen sinterli kalsiyum fosfat numuneleri ve reaksiyon koşulları Çizelge 4.1'de yer almaktadır.

Çizelge 4.1 Kalsiyum fosfat numuneleri

Numune	Reaksiyon Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)
CP-70	70
CP-50	50
CP-25	25

4.5 Karakterizasyon İşlemleri

4.5.1 FT-IR Spektroskopisi

Moleküllerin kızılötesi (IR) ışığını absorplayıp titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Sentezlenen numunelerin analizinde Bruker Alpha P cihazı ve bu cihazın ATR özelliği kullanılmıştır. $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında numunelerdeki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve elde edilen karakteristik piklerden kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat numunelerinin yapısı analiz edilmiştir.

4.5.2 Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA)

Sıcaklık değişimlerine bağlı olarak numune özelliklerindeki değişimin analiz edilmesidir. Elde edilen kalsiyum karbonat numunelerinin ısısal bozunmaları ve kütle kayıp analizleri Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA cihazında gerçekleştirilmiştir.

4.5.3 Yüzey Alanı Ölçümü (BET)

-198°C 'deki sıvı azot ortamında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların m^2/g olarak yüzey alanları ölçülebilmektedir. Toz halindeki kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat numunelerinin yüzey alanları Costech Saptometer 1042 cihazı ile belirlenmiştir.

4.6 Adsorpsiyon Deneyleri

4.6.1 CaCO_3 Numuneleri ile Gerçekleştirilen Cu(II) Adsorpsiyonu

50 mg/L Cu(II) stok çözeltisinden saf su ile seyreltme yapılarak istenen konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden alınan 25 mL'lik numunelere belirli miktarlarda adsorban ilave edilerek 2 saat boyunca oda sıcaklığındaki su banyosunda 300 rpm'de karıştırılmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda numuneler 5000 rpm'de 15 dakika santrifüj işlemine tabi tutularak çözelti ayrılmıştır. Çözelti içerisindeki Cu(II) konsantrasyonu hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla Atomik Adsorpsiyon (AAS) cihazında ölçülmüştür.

4.6.2 Kalsiyum Fosfat Numuneleri ile Gerçekleştirilen Cu(II) Adsorpsiyonu

50 mg/L Cu(II) stok çözeltisinden saf su ile seyreltme yapılarak istenen konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden alınan 25 mL'lik numunelere belirli miktarlarda adsorban ilave edilerek 75 dakika boyunca çalışma sıcaklığındaki su banyosunda 300 rpm'de karıştırılmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda numuneler 5000 rpm'de 15 dakika santrifüj işlemine tabi tutularak çözelti ayrılmıştır. Çözelti içerisindeki Cu(II) konsantrasyonu hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla Atomik Adsorpsiyon (AAS) cihazında ölçülmüştür.

pH'ın adsorpsiyona etkisinin incelendiği çalışmalarda, 20 mg/L Cu(II) stok çözeltisinden alınan 25 mL'lik numunelerin pH'ı istenen değere 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile ayarlanmıştır. Daha sonra belirli miktarlarda adsorban ilave edilmiş ve 75 dakika boyunca oda sıcaklığındaki su banyosunda 300 rpm'de karıştırılmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda numuneler 5000 rpm'de 15 dakika santrifüj işlemine tabi tutularak çözelti ayrılmıştır. Çözelti içerisindeki Cu(II) konsantrasyonu hazırlanan kalibrasyon eğrisi yardımıyla Atomik Adsorpsiyon (AAS) cihazında ölçülmüştür.

Atomik adsorpsiyon cihazından elde edilen veriler ile adsorpsiyon süresi sonunda adsorplanan Cu(II) miktarı (mg/g) (4.1) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (4.1)$$

q_e : Adsorpsiyon süresi sonunda adsorplanan Cu(II) miktarı (mg/g)

C_0 : Başlangıç Cu(II) konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon süresi sonunda çözeltide kalan Cu(II) konsantrasyonu (mg/L)

m : İlave edilen adsorban miktarı (g/L)

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

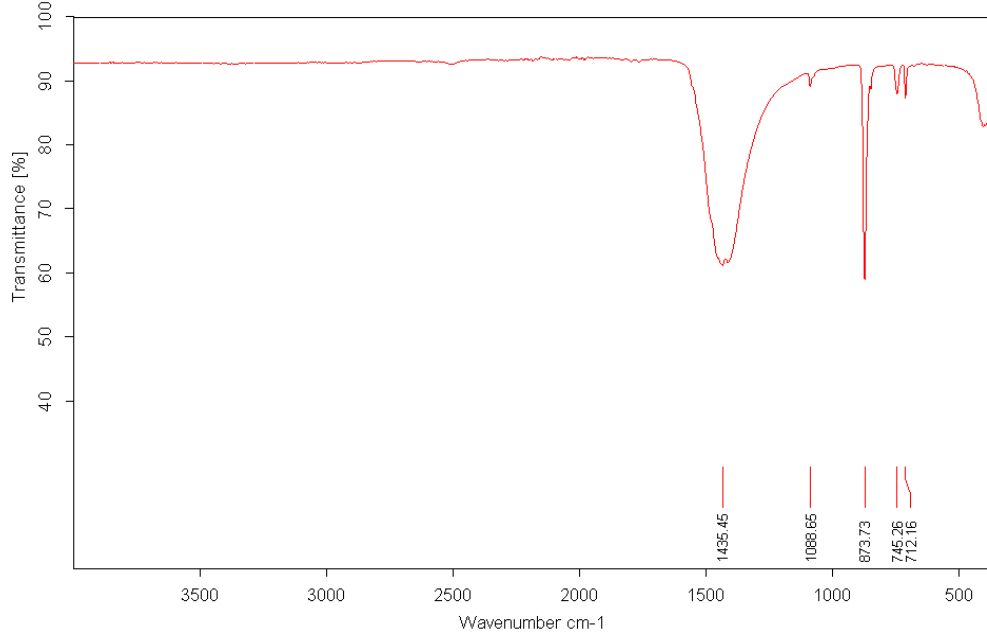
Yapılan çalışmada üretilen CaCO_3 ve kalsiyum fosfat numunelerinin karakterizasyonu ve numunelerin adsorban olarak kullanılıp sulu çözeltilerden Cu(II) 'nin uzaklaştırılması incelenmiştir. Bu bölümde deneylerden elde edilen sonuçlar yer almaktadır.

5.1 CaCO_3 Numunelerinin Karakterizasyonu

5.1.1 FT-IR Sonuçları

Üretilen CaCO_3 numunelerinin yapısı Bruker Alpha P Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisiyle dalga boyu aralığı $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ olacak şekilde analiz edilmiştir.

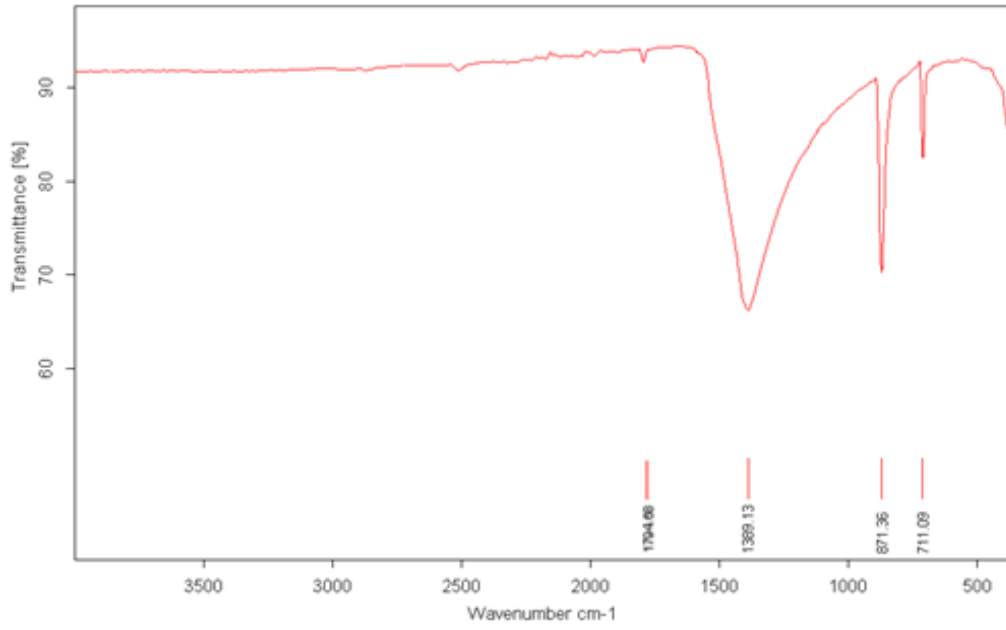
Reaktan konsantrasyonları 0.2 M , Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 1 mL/dak ve yaşlandırma süresi 24 saat alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.1' de gösterilmiştir.



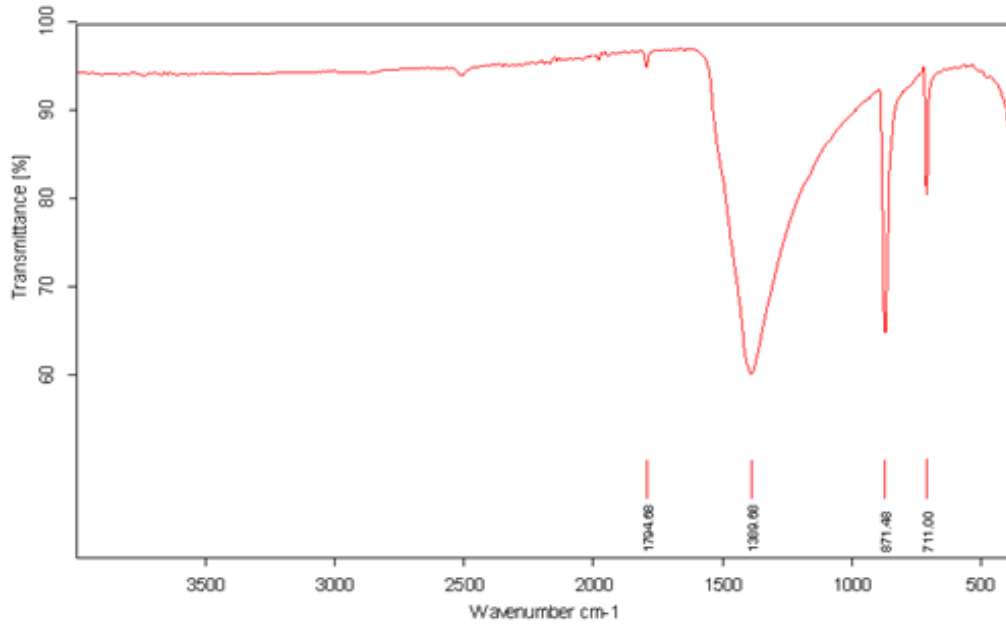
Şekil 5.1 CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na_2CO_3 besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 24 saat)

24 saat yaşlandırılan CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (Şekil 5.1) incelendiğinde 1435 cm^{-1} , 873 cm^{-1} ve 712 cm^{-1} 'deki pikler numunelerin yapısında kalsit formun, 1088 cm^{-1} ve 745 cm^{-1} 'deki pikler ise yapıda vaterit formun bulunduğunu göstermektedir. 24 saat yaşlandırma CaCO_3 numunelerinin kalsit yapıya dönüşümü için yeterli olmamıştır [43, 44, 45].

Reaktan konsantrasyonları 0.2 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün (Şekil 5.2) ve 30 gün (Şekil 5.3) alınarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.2 CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na_2CO_3 besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

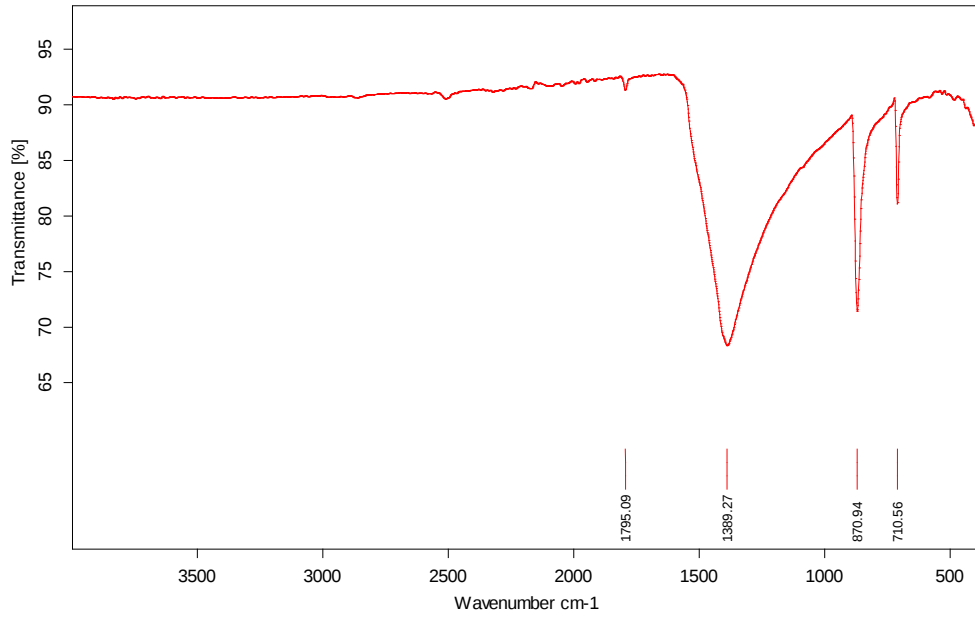


Şekil 5.3 CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na_2CO_3 besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 30 gün)

7 gün ve 30 gün yaşlandırılan CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları (Şekil 5.2 ve Şekil 5.3) incelendiğinde 1088 cm^{-1} ve 745 cm^{-1} 'deki piklerin kaybolduğu görülmektedir. Yaşlandırma süresi 24 saatten 7 gün ve 30 güne çıkarıldığında numuneler tamamen kalsite dönüşmüştür.

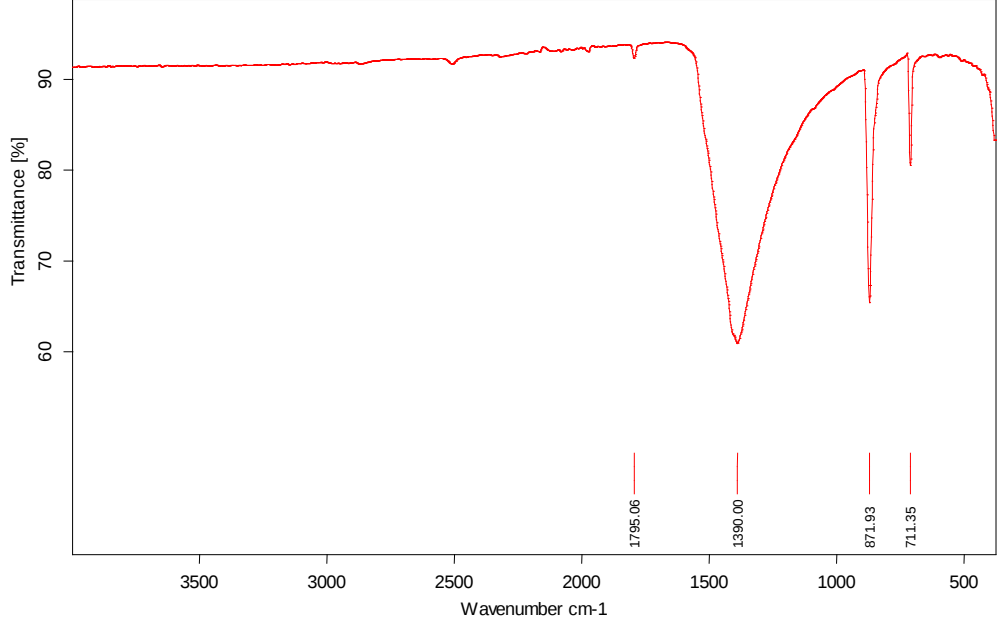
Bu aşamadan sonra farklı reaktan konsantrasyonlarında ve değişen Na_2CO_3 besleme debilerinde gerçekleştirilen deneylerde CaCO_3 numunelerinin yaşlandırma süresi 7 gün olarak alınmıştır.

Reaktan konsantrasyonları 0.2 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



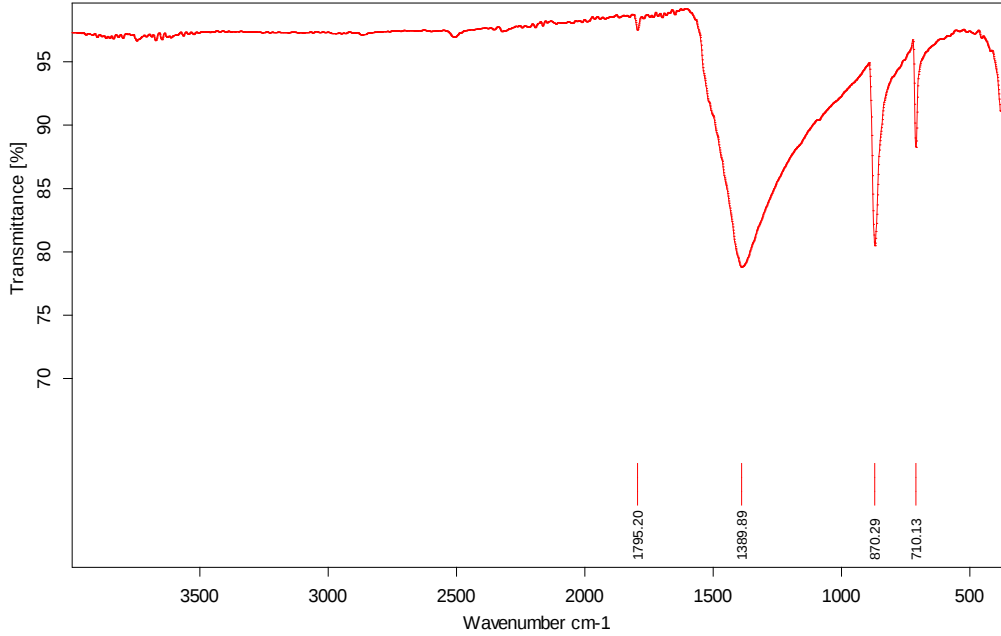
Şekil 5.4 CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na_2CO_3 besleme debisi 5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

Reaktan konsantrasyonları 0.2 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 0.5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



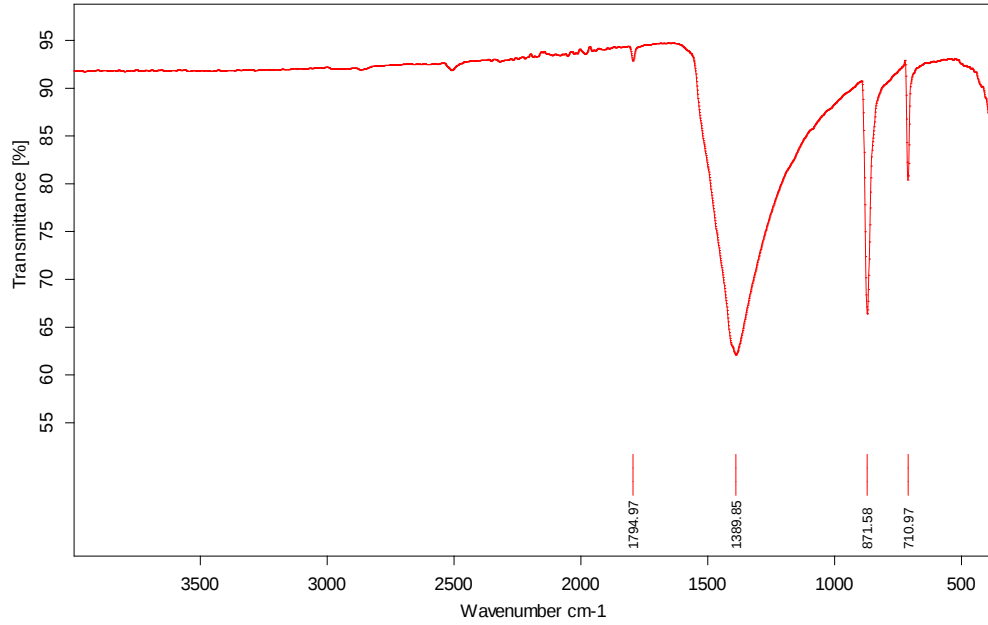
Şekil 5.5 CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na_2CO_3 besleme debisi 0.5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

Reaktan konsantrasyonları 0.05 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



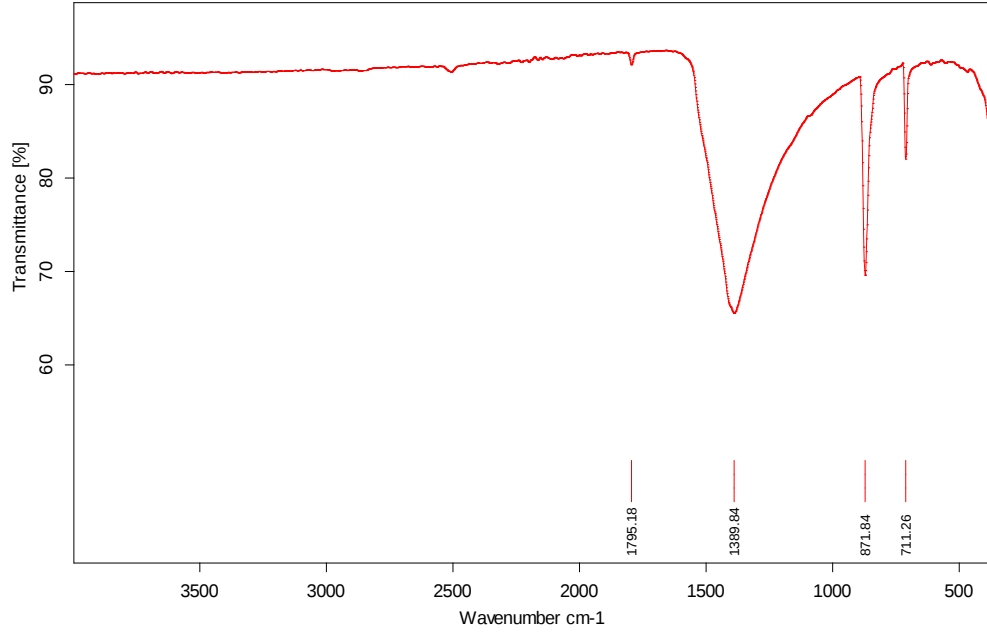
Şekil 5.6 CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.05 M, Na_2CO_3 besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

Reaktan konsantrasyonları 0.1 M, Na₂CO₃ çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 0.5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO₃ numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.7’de gösterilmiştir.



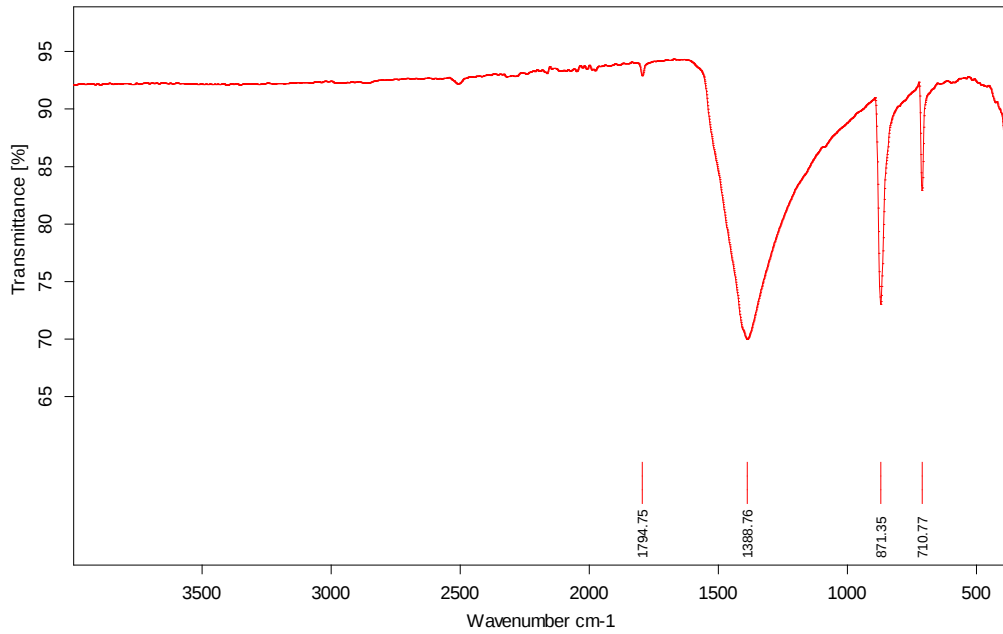
Şekil 5.7 CaCO₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.1 M, Na₂CO₃ besleme debisi 0.5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

Reaktan konsantrasyonları 0.1 M, Na₂CO₃ çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO₃ numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.8’de gösterilmiştir.



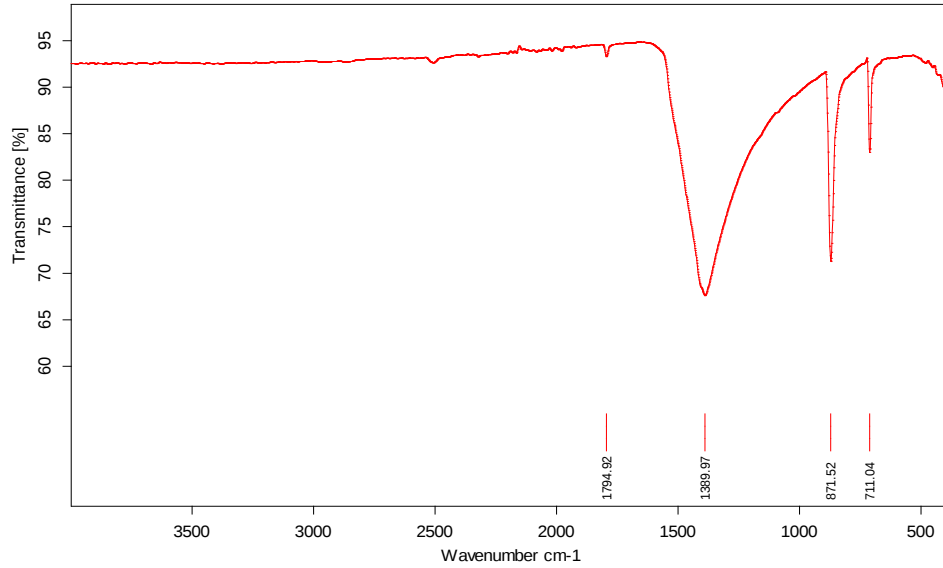
Şekil 5.8 CaCO₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.1 M, Na₂CO₃ besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

Reaktan konsantrasyonları 0.1 M, Na₂CO₃ çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO₃ numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.9’da gösterilmiştir.



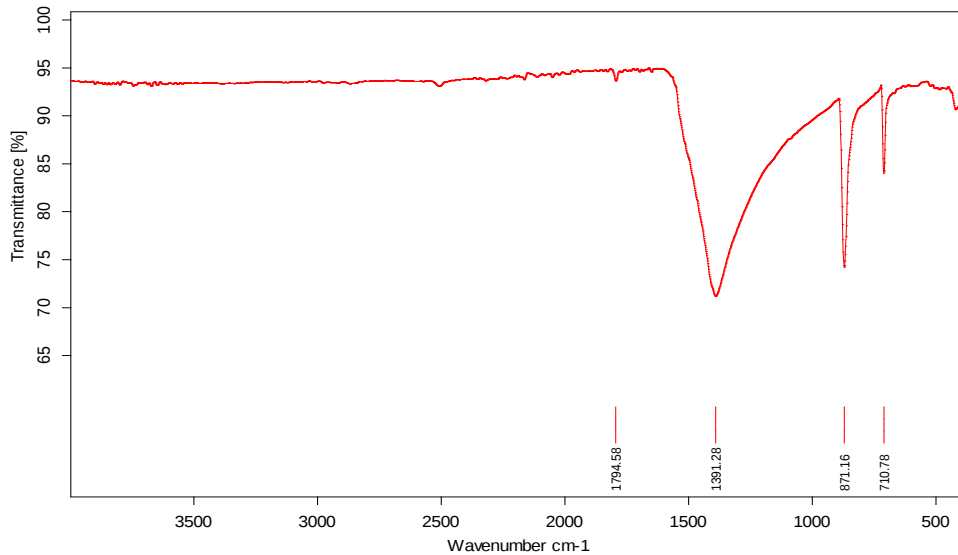
Şekil 5.9 CaCO₃ numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.1 M, Na₂CO₃ besleme debisi 5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

Reaktan konsantrasyonları 0.4 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 0.5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



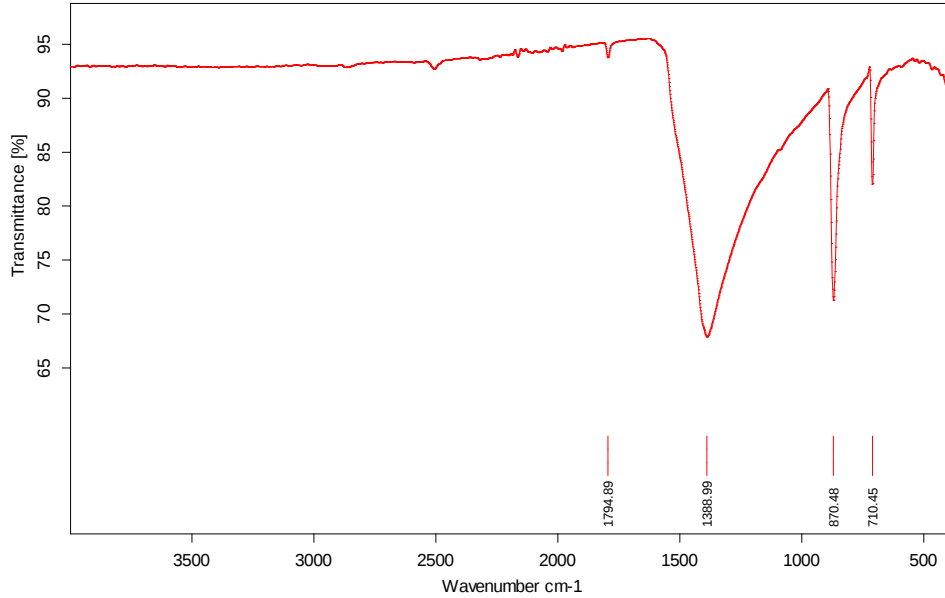
Şekil 5.10 CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.4 M, Na_2CO_3 besleme debisi 0.5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

Reaktan konsantrasyonları 0.4 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.11'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11 CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.4 M, Na_2CO_3 besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

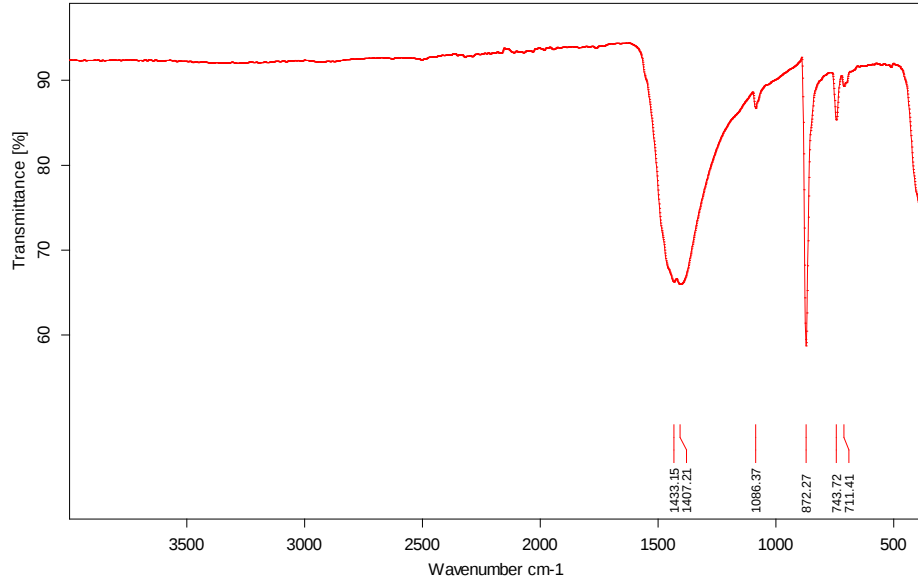
Reaktan konsantrasyonları 0.4 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.12’de gösterilmiştir.



Şekil 5.12 CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.4 M, Na_2CO_3 besleme debisi 5 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

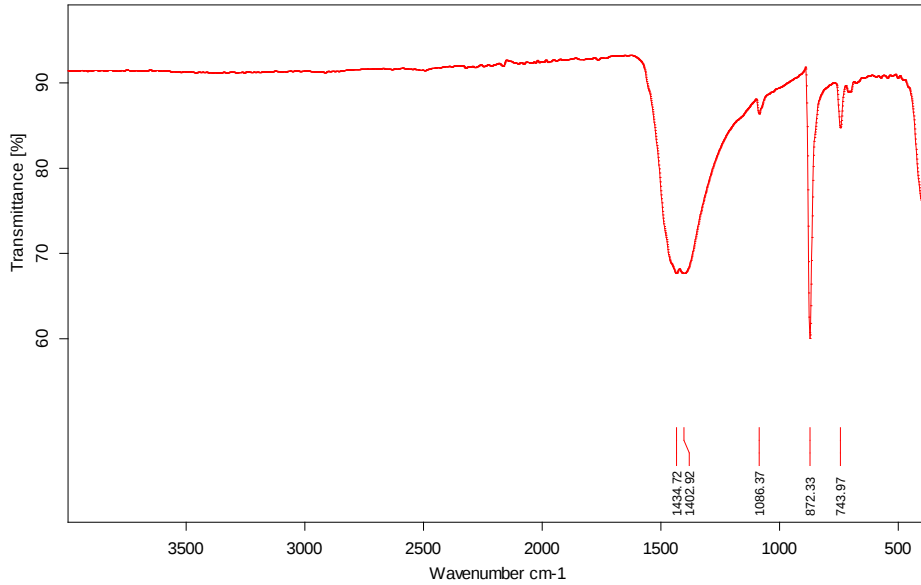
Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de görüldüğü gibi 7 gün yaşlandırma süresi ile farklı reaktan konsantrasyonlarında ve besleme debilerinde elde edilen CaCO_3 numunelerinin kalsit yapıda olduğu görülmektedir.

Reaktan konsantrasyonları 0.2 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 1 mL/dak, 1000 mg/L polimerik katkı maddesi varlığında yaşlandırma süresi 7 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.13’te gösterilmiştir. Şekil 5.13 incelendiğinde 1435 cm^{-1} , 873 cm^{-1} ve 712 cm^{-1} ’deki pikler numunelerinin kalsit yapısından, 1088 cm^{-1} ve 745 cm^{-1} ’deki pikler ise vaterit formundan gelmektedir. 7 gün yaşlandırma polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen CaCO_3 numunelerinin kalsit yapıya dönüşümü için yeterli olmamıştır.



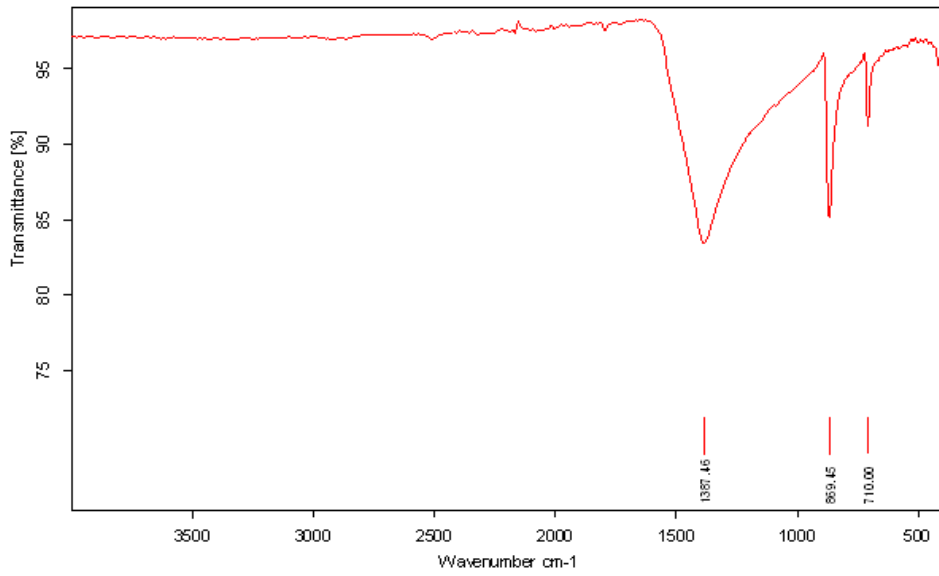
Şekil 5.13 Polimerik katkı maddeli CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na_2CO_3 besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 7 gün)

Reaktan konsantrasyonları 0.2 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 1 mL/dak, 1000 mg/L polimerik katkı maddesi varlığında yaşlandırma süresi 14 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.14'te gösterilmiştir. 14 gün yaşlandırma süresi de katkı maddeli CaCO_3 numunelerinin kalsit yapıya dönüşümü için yeterli olmamıştır.



Şekil 5.14 Polimerik katkı maddeli CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na_2CO_3 besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 14 gün)

Reaktan konsantrasyonları 0.2 M, Na_2CO_3 çözeltisinin reaktöre beslenme debisi 1 mL/dak, 1000 mg/L polimerik katkı maddesi varlığında yaşlandırma süresi 30 gün alınarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.15'te gösterilmiştir. Şekil 5.15 incelendiğinde 1435 cm^{-1} , 873 cm^{-1} ve 712 cm^{-1} 'deki pikler katkı maddeli numunelerinin kalsit yapıda olduğunu göstermektedir. 30 gün yaşlandırma süresi polimerik katkı maddesi varlığında elde edilen CaCO_3 numunelerinin kalsit yapıya dönüşümü için yeterli olmuştur.

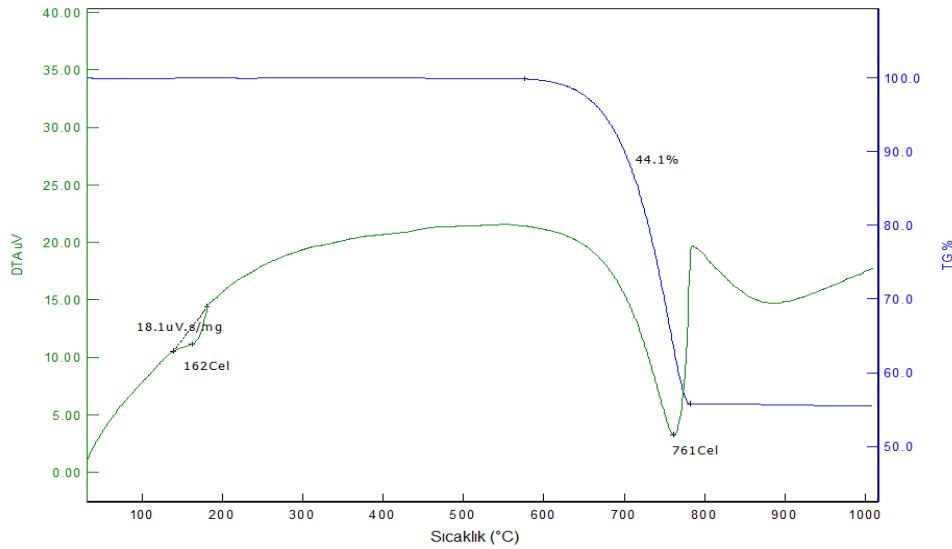


Şekil 5.15 Polimerik katkı maddeli CaCO_3 numunelerinin FT-IR spektrumu (reaktan konsantrasyonu 0.2 M, Na_2CO_3 besleme debisi 1 mL/dak, yaşlandırma süresi 30 gün)

5.1.2 Termal Analiz Sonuçları

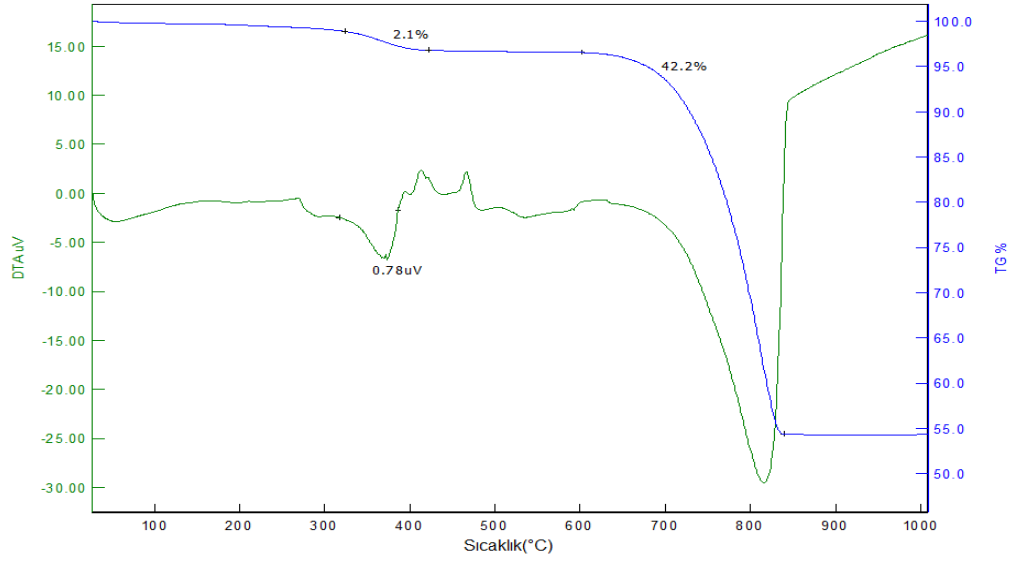
Islak çöktürme yöntemiyle eşit konsantrasyonda ve eşit çözelti hacminde üretilen CaCO_3 numunelerinin ısısal bozunmaları ve kütle kayıp analizleri Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA cihazında azot gazı (N_2) atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında 1000°C 'de platin krozede gerçekleştirilmiştir.

Saf CaCO_3 numunelerinin TG/DTA diyagramları Şekil 5.16'da verilmiştir. Yaklaşık 580°C 'ye kadar numunelerin yapısında herhangi bir değişim olmamıştır. Yaklaşık 580°C - 790°C sıcaklık aralığında numunelerin yapısında meydana gelen %44.1'lik kütle kaybı CaCO_3 numunelerinin yapısından CO_2 gazının uzaklaşıp CaO yapısına dönüştüğünü göstermektedir [45]. Bu dönüşümün ekzotermik olarak gerçekleştiği DTA diyagramından anlaşılmaktadır.



Şekil 5.16 Saf CaCO_3 numunelerinin TG/DTA diyagramları

Polimerik katkı maddesi varlığında üretilen CaCO_3 numunelerinin TG/DTA diyagramları Şekil 5.17'de verilmiştir. Diyagram incelendiğinde 320°C - 420°C sıcaklık aralığında meydana gelen %2.1'lik kütle kaybı numune yapısındaki polimerden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 580°C - 830°C sıcaklık aralığında meydana gelen %42.2'lik kütle kaybı CaCO_3 numunelerinin yapısından CO_2 gazının uzaklaşıp CaO yapısına dönüştüğünü gösterir. Bu dönüşüm ekzotermik olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 5.17 Polimerik katkı maddeli CaCO_3 numunelerinin TG/DTA diyagramları

5.1.3 BET Analiz Sonuçları

CaCO_3 numunelerinin yüzey analizleri Costech Sorptometer 1042 BET yüzey analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Numunelerin spesifik yüzey alanı değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Reaktan konsantrasyonunun değişimi numunelerin spesifik yüzey alanı değerlerini önemli ölçüde etkilememiştir.

Çizelge 5.1 Reaktan konsantrasyonuna bağlı CaCO_3 numunelerinin spesifik yüzey alanı değerleri

Reaktan Konsantrasyonu (M)	Pompa Hızı (mL/dak)	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)
0.05	1	0.49
0.1	1	0.51
0.2	1	0.47
0.2*	1	0.50
0.4	1	0.45

*Polimerik katkı maddeli CaCO_3 üretimi

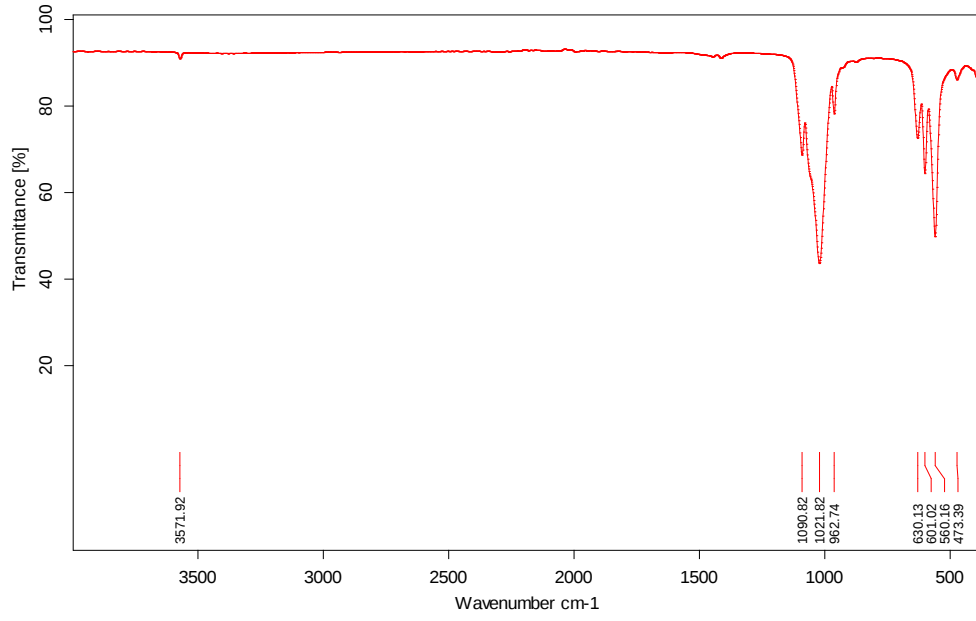
5.2 Kalsiyum Fosfat Numunelerinin Karakterizasyonu

5.2.1 FT-IR Sonuçları

Islak çöktürme yöntemiyle farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen ve 650°C'de sinterlenmiş kalsiyum fosfat numunelerinin yapısı, dalga boyu aralığı 400-4000 cm⁻¹ olan FT-IR spektrofotometresiyle analiz edilmiştir.

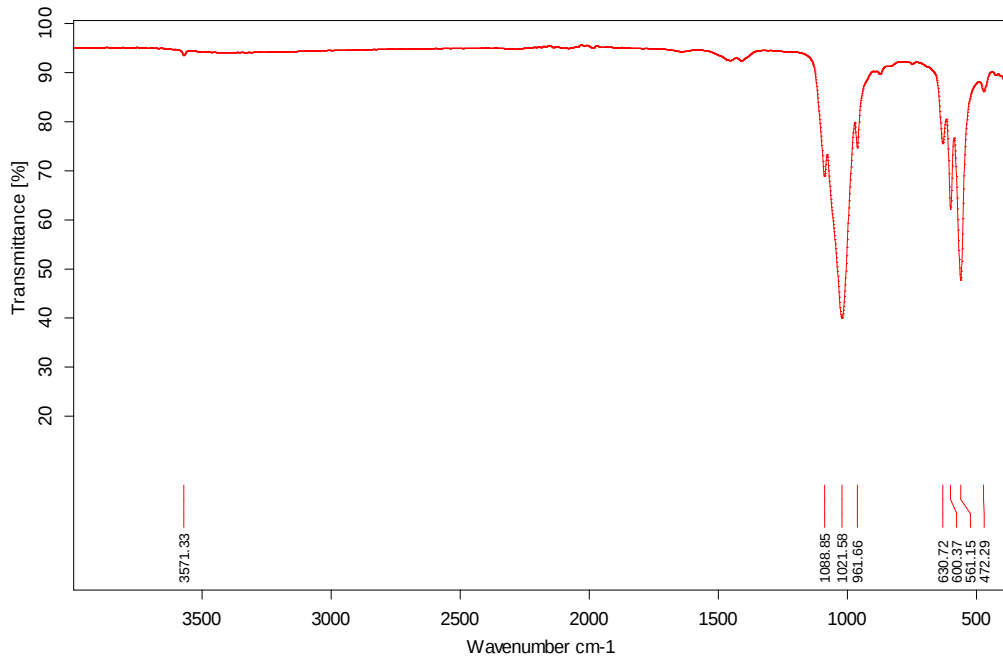
CP-70, CP-50 ve CP-25 numunelerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 3571 cm⁻¹ civarındaki pik O-H grubunu göstermektedir. 1085-1092 cm⁻¹; 1033-1000 cm⁻¹; 933-962 cm⁻¹; 602 cm⁻¹ ve 560 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler yapıda bulunan PO₄⁻³ grubunu belirtmektedir. 630 cm⁻¹ civarında görülen pik OH⁻ grubuna ait titreşimdir. Spektrumlarda yer alan pikler, CP-70 ve CP-50 numunelerinin hidroksiapatit olduğunu göstermektedir. 3571 cm⁻¹ dalga boyundaki zayıf pikin CP-25 numunesinde bulunmaması ve numunede sadece PO₄⁻³ grubuna ait piklerin varlığı ile yapının amorf kalsiyum fosfat numunesine dönüştüğü görülmüştür [46, 47]. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde aşırı doygunluk seviyesi, iyonik ortam ve pH'a bağlı olarak çözünürlük artışıyla farklı kalsiyum fosfat fazları oluşabilir. Bu fazlar çözünürlük sırasına göre hidroksiapatit (Ca₅(PO₄)₃OH, HAP), trikalsiyum fosfat (Ca₃(PO₄)₂, TCP), oktakalsiyum fosfat (Ca₈H₂(PO₄)₆.5H₂O, OCP) ve dikalsiyum fosfat dihidrattır (CaHPO₄.2H₂O, DCPD). TCP, OCP ve DCPD'nin termodinamik açıdan kararlılığı HAP'a göre düşüktür [48]. Nötral ve alkali pH aralıklarında termodinamik olarak kararlı HAP'ın oluşumundan önce yarı kararlı amorf kalsiyum fosfatın (ACP) oluşumu gözlenmiştir. Öncü ACP'nin yarı kararlılık zamanı aşırı doygunluk derecesi, sıcaklık, pH gibi çalışma şartlarına bağlıdır. Ayrıca bazı katkı maddelerinin ilavesi ile ACP kararlı hale getirilebilir [49].

70±0,2°C'de üretilen ve 650°C'de sinterlenen CP-70 numunelerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.18'de gösterilmiştir.



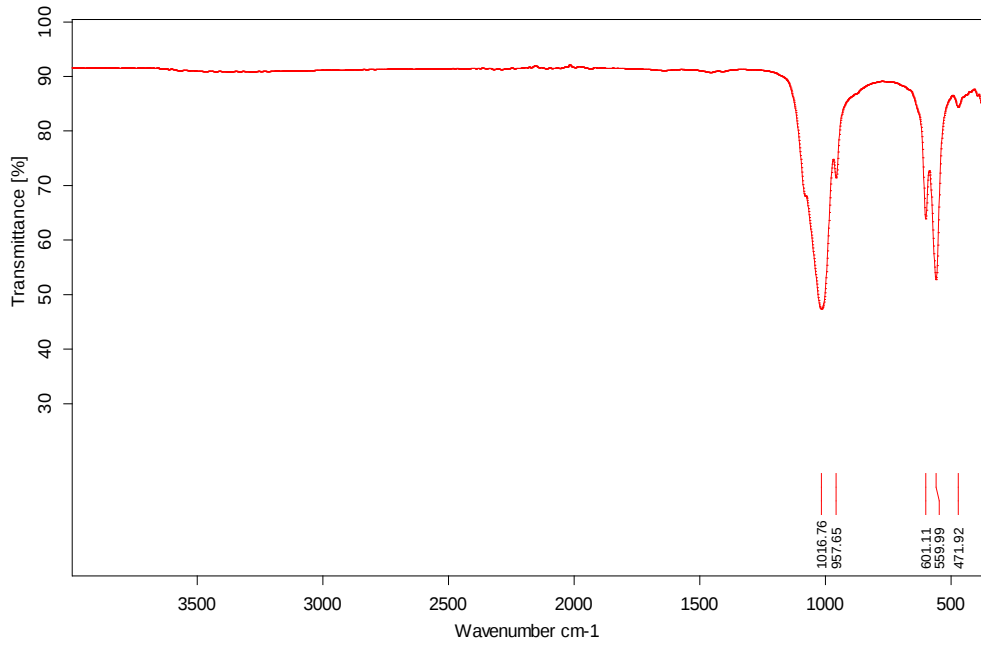
Şekil 5.18 CP-70 numunelerinin FT-IR spektrumu

50±0,2°C’de üretilen ve 650°C’de sinterlenen CP-50 numunelerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.19’da gösterilmiştir.



Şekil 5.19 CP-50 numunelerinin FT-IR spektrumu

25±0,2°C’de üretilen ve 650°C’de sinterlenen CP-25 numunelerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.20’de gösterilmiştir.



Şekil 5.20 CP-25 numunelerinin FT-IR spektrumu

5.2.2 BET Analiz Sonuçları

Kalsiyum fosfat numunelerinin BET yüzey analiz cihazıyla gerçekleştirilen analizleri sonucunda elde edilen spesifik yüzey alanı değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. En yüksek spesifik yüzey alanının CP-50 numunesinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.2 Sinterli kalsiyum fosfat numunelerinin spesifik yüzey alanı değerleri

Numune	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Hacim (mm ³ /g)
CP-70	15.82	1.66
CP-50	30.60	2.26
CP-25	17.50	1.33

5.3 CaCO₃ ile Gerçekleştirilen Cu(II) Adsorpsiyonu Deney Sonuçları

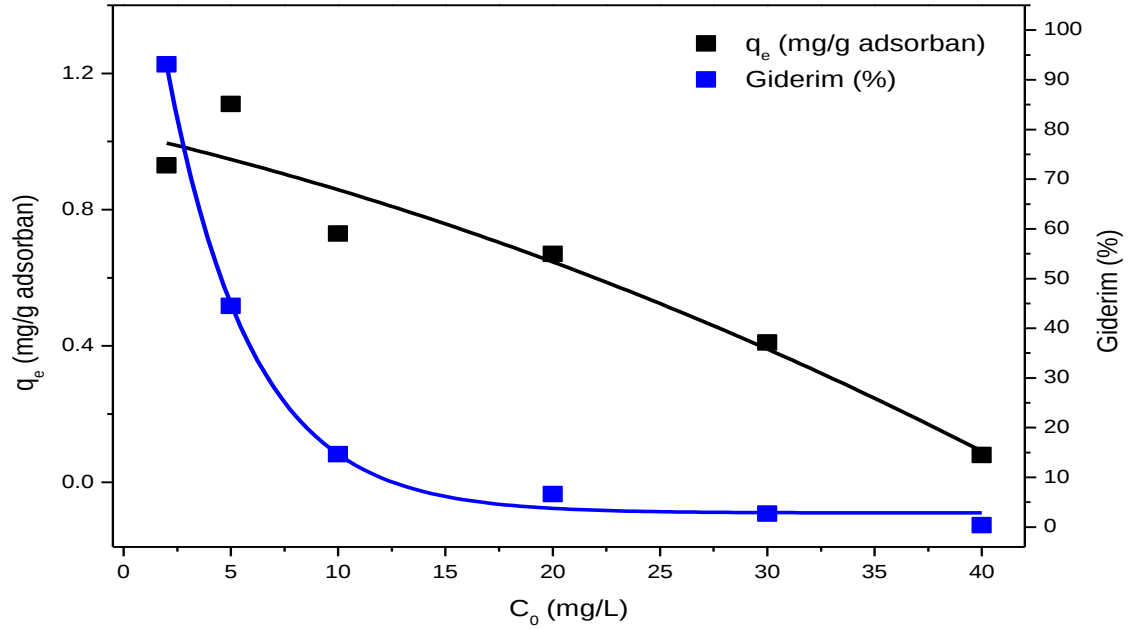
25°C’de üretilen CaCO₃ numuneleri sulu çözeltilerden Cu(II)’yi uzaklaştırmak amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır. 25°C’de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde temas süresi 2 saat, karıştırma hızı 300 rpm alınmıştır. Farklı çözelti konsantrasyonları ve adsorban miktarlarıyla deneyler gerçekleştirilmiştir.

5.3.1 Başlangıç Cu(II) Konsantrasyonunun Adsorpsiyonuna Etkisi

Başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneylerinde adsorban miktarı 2 g/L alınmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 5.3'te verilmiştir. 2 saatlik temas süresi sonunda adsorplanan Cu(II) miktarı ve % giderim miktarının başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ile değişimi Şekil 5.21'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 CaCO₃ ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g adsorban)	Giderim (%)
2	0.14	0.93	93.10
5	2.78	1.11	44.50
10	8.54	0.73	14.65
20	18.67	0.67	6.65
30	29.19	0.41	2.70
40	39.84	0.08	0.40



Şekil 5.21 CaCO₃ ile Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun etkisi

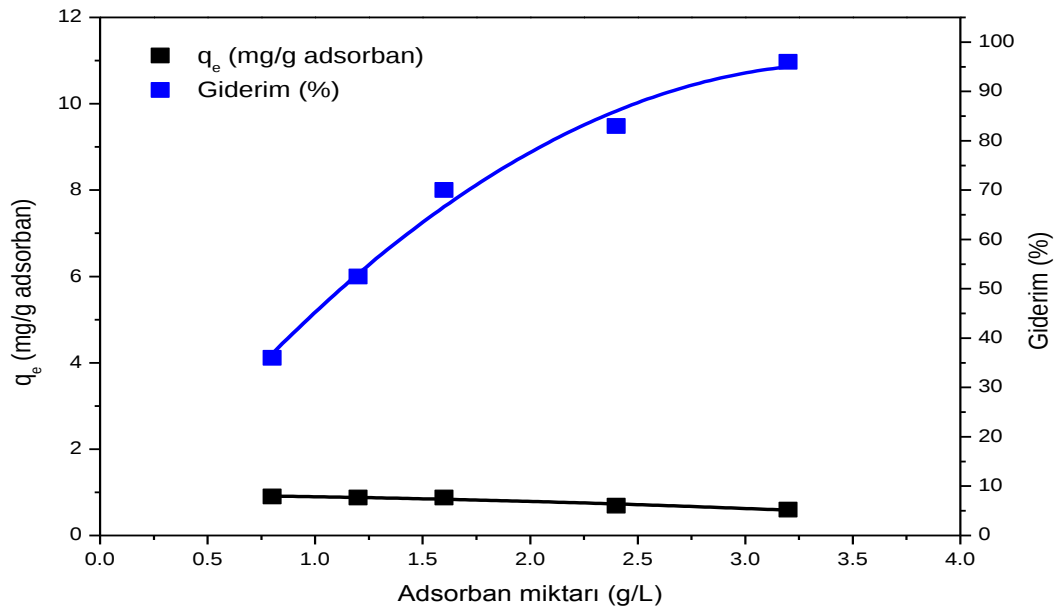
CaCO_3 adsorbanı kullanılarak farklı Cu(II) konsantrasyonlarında gerçekleştirilen bu çalışmada, 5 mg/L değerine kadar artan başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. 5 mg/L değerinden sonra artan başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır.

5.3.2 Adsorban Miktarının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneylerinde başlangıç Cu(II) konsantrasyonu yaklaşık 2 mg/L alınmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 5.4'te verilmiştir. 2 saatlik temas süresi sonunda adsorplanan Cu(II) miktarı ve % giderim miktarının adsorban miktarı ile değişimi Şekil 5.22'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.4 Farklı miktarlardaki CaCO_3 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarı

Adsorban Miktarı (g/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g adsorban)	Giderim (%)
0.80	1.28	0.90	36.00
1.20	0.95	0.88	52.50
1.60	0.60	0.88	70.00
2.40	0.34	0.69	83.00
3.20	0.08	0.60	96.00



Şekil 5.22 CaCO_3 ile Cu(II) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Çizelge 5.4 ve Şekil 5.22’de de görüldüğü gibi, CaCO_3 ’ın adsorpsiyon kapasitesi oldukça düşük bulunmuştur. 1.60 g adsorban miktarına kadar kapasite değeri çok fazla değişmemektedir. 1.60 g değerinden sonra artan adsorban miktarı ile adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır.

5.4 Kalsiyum Fosfat Numuneleri ile Gerçekleştirilen Cu(II) Adsorpsiyonu Deney Sonuçları

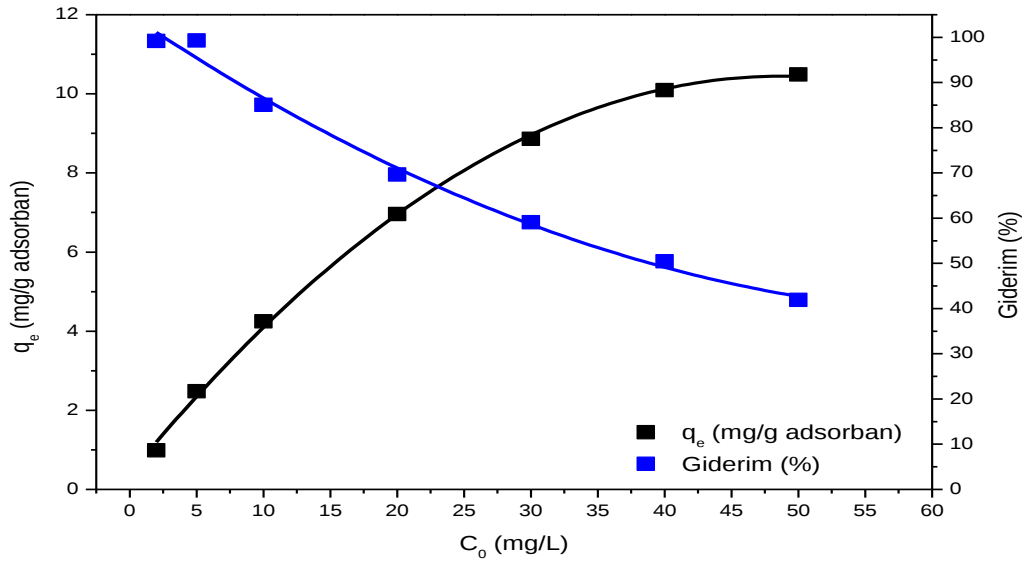
Sulu çözeltilerden Cu(II)’yi uzaklaştırmak için adsorban olarak farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numuneleri kullanılmıştır. Çözelti konsantrasyonları ve adsorban miktarları değiştirilerek gerçekleştirilen deneylerde temas süresi 75 dakika ve karıştırma hızı 300 rpm alınmıştır. Deneyler farklı sıcaklıklarda ve farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

5.4.1 Başlangıç Cu(II) Konsantrasyonunun Adsorpsiyonuna Etkisi

Başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneylerinde adsorban miktarı 2 g/L, pH 5.6 ve sıcaklık 25°C alınmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 5.5’te verilmiştir. 2 saatlik temas süresi sonunda adsorplanan Cu(II) miktarı ve % giderim miktarının başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ile değişimi Şekil 5.23’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.5 CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g adsorban)	Giderim (%)
2	0.02	0.99	99.20
5	0.04	2.48	99.30
10	1.50	4.25	85.03
20	6.07	6.96	69.64
30	12.28	8.86	59.07
40	19.83	10.09	50.43
50	29.03	10.49	41.94



Şekil 5.23 CP-70 ile Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun etkisi

Çizelge 5.5 ve Şekil 5.23'ten de görüldüğü gibi, başlangıç Cu(II) konsantrasyonu arttıkça adsorplama kapasitesi artmaktadır. CP-70'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 10 mg/g olarak bulunmuştur.

5.4.2 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

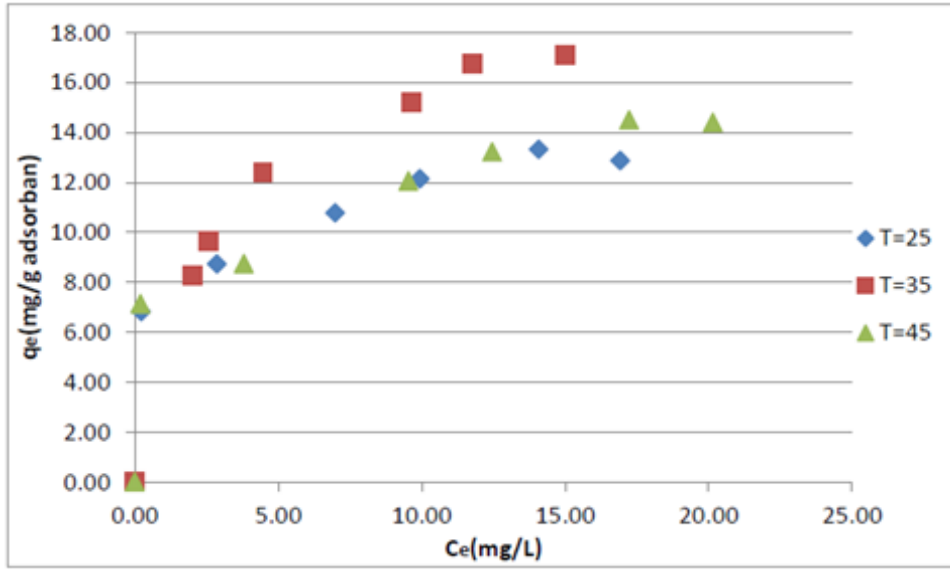
Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda çözeltinin pH ayarı için herhangi bir işlem yapılmamıştır. Başlangıç çözelti pH'ı ölçülerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Cu(II) konsantrasyonu yaklaşık 20 mg/L, başlangıç çözelti pH'ı 5.6, temas süresi 75 dakika alınarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak 70°C; 50°C ve 25°C'lerde üretilen ve 650°C'de sinterlenmiş kalsiyum fosfat numuneleri kullanılmıştır.

CP-70 numunelerinin adsorban olarak kullanıldığı ve adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir.

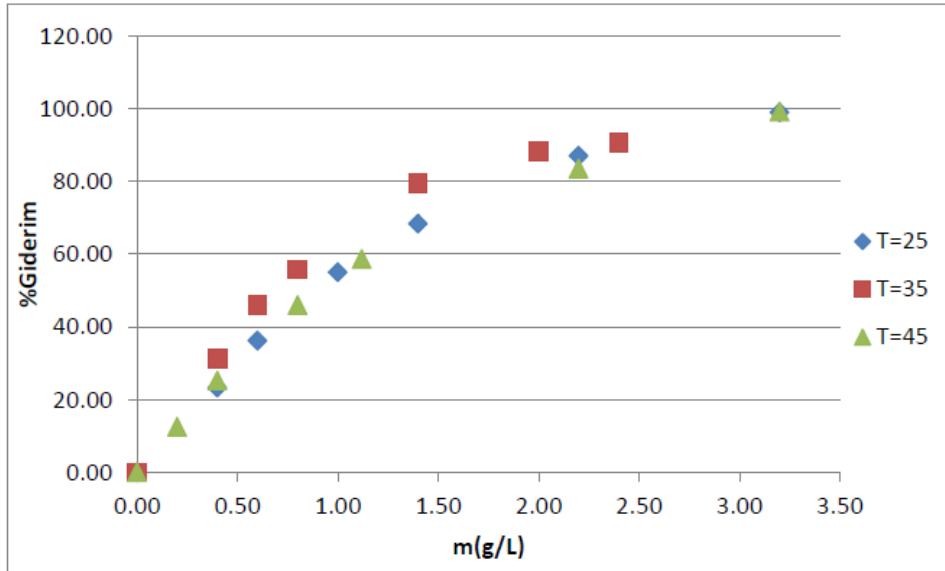
Çizelge 5.6 CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi (pH=5.6)

T (°C)	C ₀ (mg/L)	Adsorban Miktarı (g/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g adsorban)	Giderim (%)
25	22.08	0.40	16.93	12.88	23.32
		0.60	14.09	13.32	36.19
		1.00	9.94	12.14	54.98
		1.40	6.99	10.78	68.34
		2.20	2.87	8.73	87.00
		3.20	0.23	6.83	98.96
35	21.84	0.40	15.00	17.10	31.32
		0.60	11.79	16.75	46.02
		0.80	9.66	15.23	55.77
		1.40	4.47	12.41	79.53
		2.00	2.57	9.64	88.23
		2.40	2.02	8.26	90.75
45	23.04	0.20	20.16	14.40	12.50
		0.40	17.24	14.50	25.17
		0.80	12.46	13.23	45.92
		1.12	9.54	12.05	58.59
		2.20	3.81	8.74	83.46
		3.20	0.20	7.14	99.13

Şekil 5.24'te 1 g CP-70 adsorbanının farklı sıcaklıklarda adsorpladığı Cu(II) miktarının çözeltide kalan Cu(II) miktarı ile değişimi, Şekil 5.25'te ise adsorban miktarının Cu(II) giderimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.24 CP-70 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)



Şekil 5.25 CP-70 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)

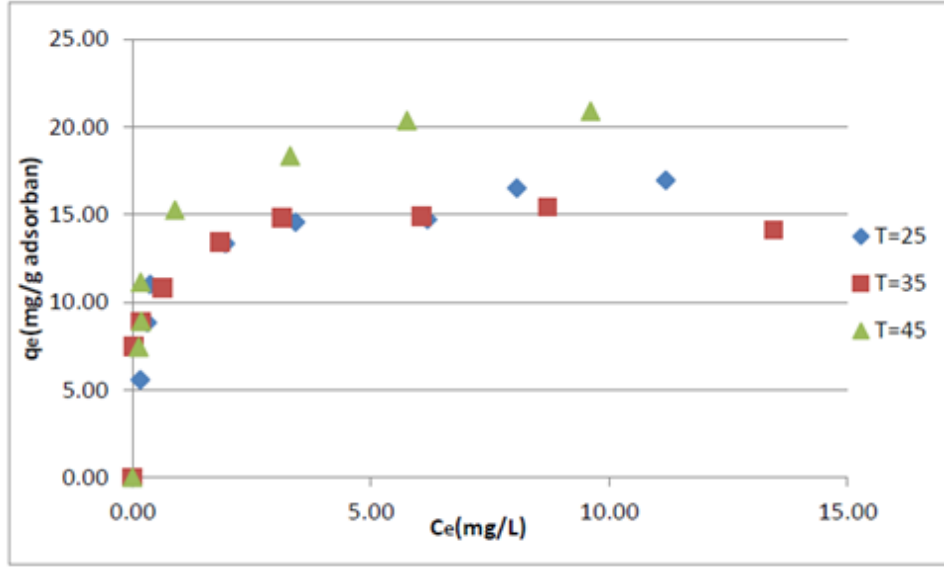
Şekil 5.24'ten de görüldüğü gibi, çalışılan bütün sıcaklıklarda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. CP-70 adsorbanının adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık 35°C'dir.

CP-50 numunelerinin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmiştir.

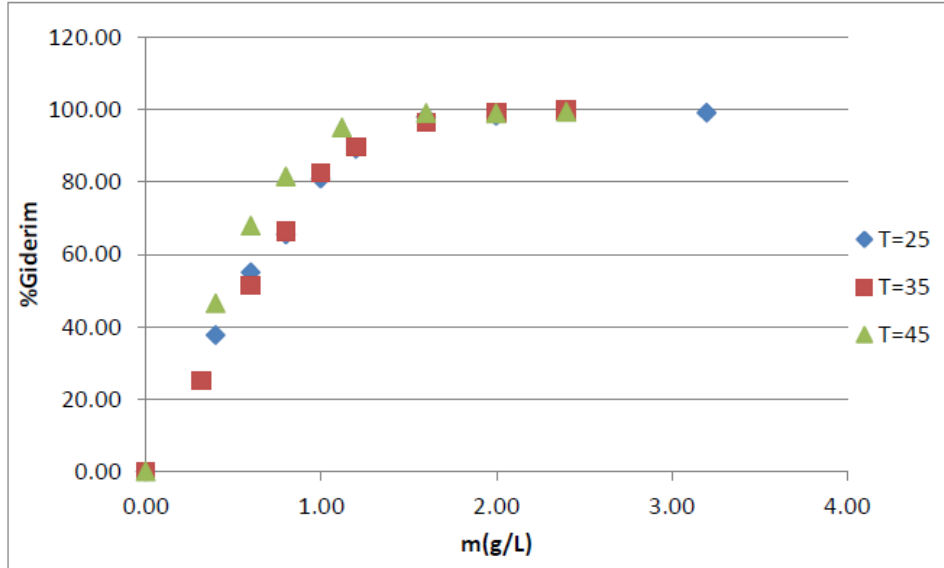
Çizelge 5.7 CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi (pH=5.6)

T (°C)	C ₀ (mg/L)	Adsorban Miktarı (g/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g adsorban)	Giderim (%)
25	17.96	0.40	11.19	16.93	37.69
		0.60	8.07	16.48	55.07
		0.80	6.19	14.71	65.53
		1.00	3.42	14.54	80.96
		1.20	1.95	13.34	89.14
		1.60	0.37	10.99	97.94
		2.00	0.31	8.83	98.27
		3.20	0.16	5.56	99.11
35	17.96	0.32	13.45	14.09	25.11
		0.60	8.71	15.42	51.50
		0.80	6.06	14.88	66.26
		1.00	3.13	14.83	82.57
		1.20	1.84	13.43	89.76
		1.60	0.62	10.84	96.55
		2.00	0.18	8.89	99.00
		2.40	0.02	7.48	99.89
45	17.96	0.40	9.61	20.88	46.49
		0.60	5.76	20.33	67.93
		0.80	3.31	18.31	81.57
		1.12	0.89	15.24	95.04
		1.60	0.17	11.12	99.05
		2.00	0.18	8.89	99.00
		2.40	0.13	7.43	99.28

Şekil 5.26’da 1 g CP-50 adsorbanının farklı sıcaklıklarda adsorpladığı Cu(II) miktarının çözeltide kalan Cu(II) miktarı ile değişimi, Şekil 5.27’de ise adsorban miktarının Cu(II) giderimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.26 CP-50 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)



Şekil 5.27 CP-50 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)

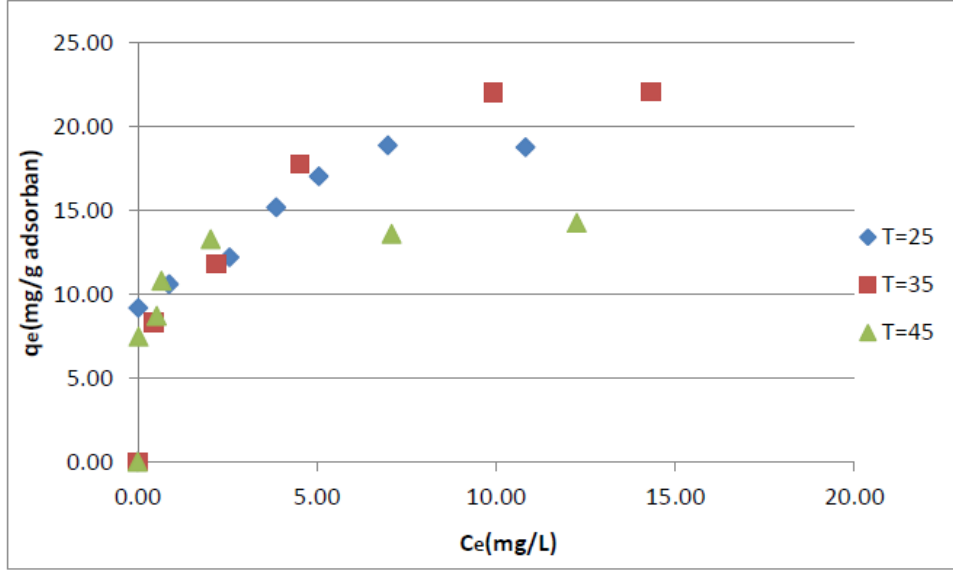
Şekil 5.26'tan da görüldüğü gibi, çalışılan bütün sıcaklıklarda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. CP-50 adsorbanının adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık 45°C'dir.

CP-25 numunelerinin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8'de verilmiştir.

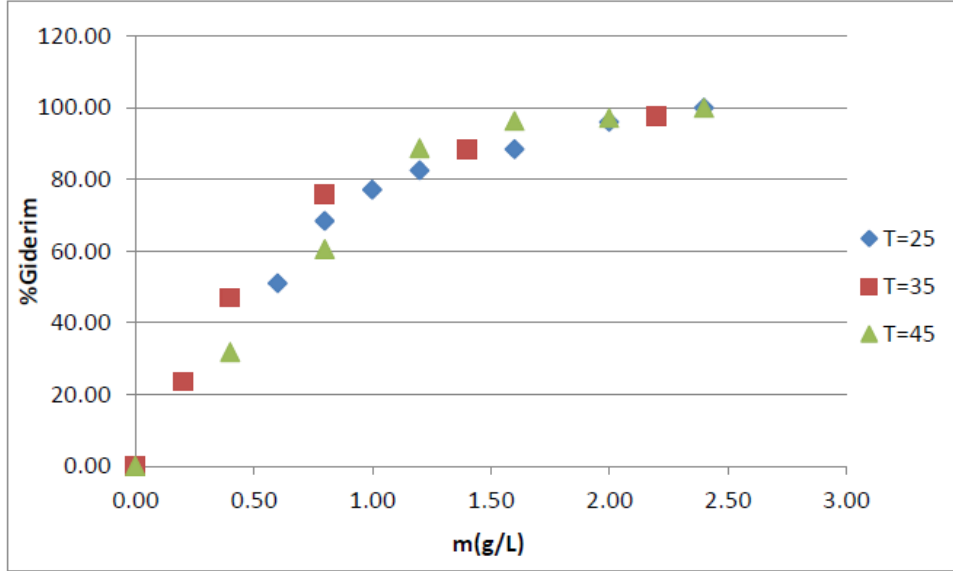
Çizelge 5.8 CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi (pH=5.6)

T (°C)	C ₀ (mg/L)	Adsorban Miktarı (g/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g adsorban)	Giderim (%)
25	22.08	0.60	10.83	18.75	50.95
		0.80	6.99	18.86	68.34
		1.00	5.06	17.02	77.08
		1.20	3.87	15.18	82.47
		1.60	2.57	12.19	88.36
		2.00	0.88	10.60	96.01
		2.40	0.02	9.19	99.91
35	18.73	0.20	14.32	22.05	23.55
		0.40	9.92	22.03	47.04
		0.80	4.53	17.75	75.81
		1.40	2.18	11.82	88.36
		2.20	0.46	8.30	97.54
45	17.96	0.40	12.26	14.25	31.74
		0.80	7.09	13.59	60.52
		1.20	2.04	13.27	88.64
		1.60	0.67	10.81	96.27
		2.00	0.53	8.72	97.05
		2.40	0.03	7.47	99.83

Şekil 5.28’de 1 g CP-25 adsorbanının farklı sıcaklıklarda adsorpladığı Cu(II) miktarının çözeltide kalan Cu(II) miktarı ile değişimi, Şekil 5.29’da ise adsorban miktarının Cu(II) giderimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.28 CP-25 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)



Şekil 5.29 CP-25 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin sıcaklıkla değişimi (pH=5.6)

Şekil 5.28'den de görüldüğü gibi, çalışılan bütün sıcaklıklarda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. CP-25 adsorbanının adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık 35°C'dir.

5.4.3 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

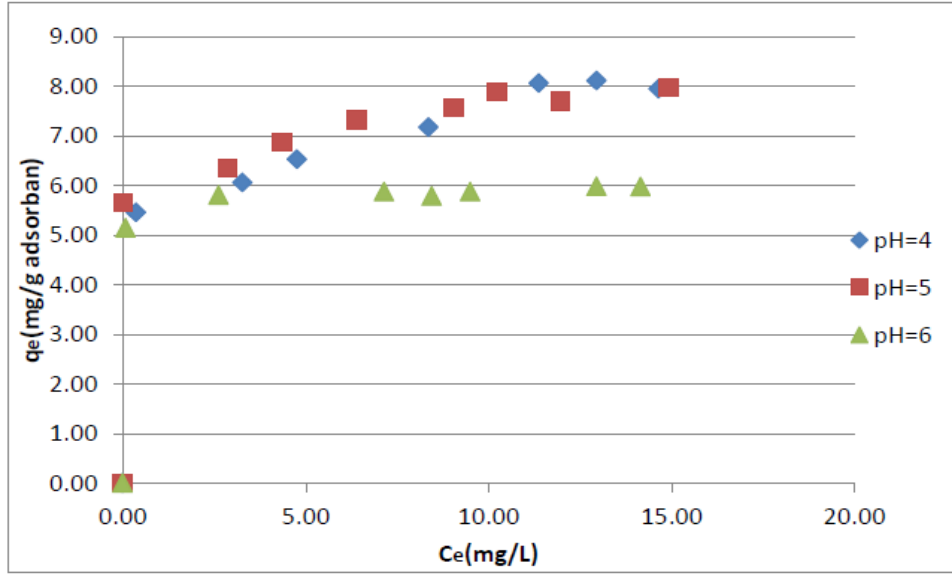
Başlangıç Cu(II) konsantrasyonu yaklaşık 20 mg/L, sıcaklık 25°C, temas süresi 75 dakika alınarak farklı çözelti pH'larında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak 70°C, 50°C ve 25°C'lerde üretilen ve 650°C'de sinterlenmiş kalsiyum fosfat numuneleri kullanılmıştır.

CP-70 numunelerinin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.9'da verilmiştir.

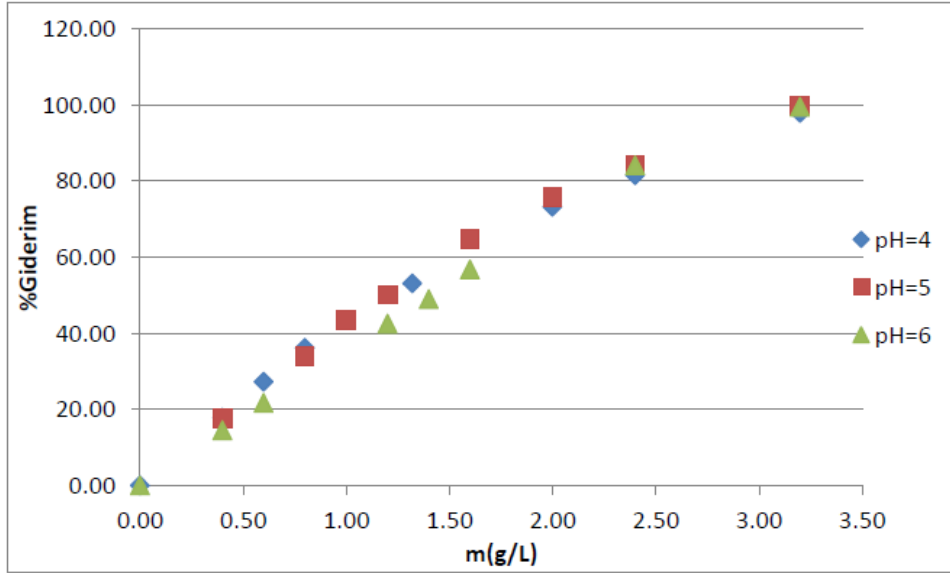
Çizelge 5.9 CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi (T=25°C)

pH	C ₀ (mg/L)	Adsorban Miktarı (g/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g adsorban)	Giderim (%)
4	17.83	0.40	14.65	7.95	17.84
		0.60	12.96	8.12	27.31
		0.80	11.38	8.06	36.17
		1.32	8.36	7.17	53.11
		2.00	4.77	6.53	73.25
		2.40	3.28	6.06	81.60
		3.20	0.37	5.46	97.92
5	18.12	0.40	14.93	7.98	17.60
		0.80	11.97	7.69	33.94
		1.00	10.23	7.89	43.54
		1.20	9.04	7.57	50.11
		1.60	6.40	7.33	64.68
		2.00	4.37	6.88	75.88
		2.40	2.87	6.35	84.16
6	16.55	3.20	0.02	5.66	99.89
		0.40	14.16	5.98	14.44
		0.60	12.96	5.98	21.69
		1.20	9.50	5.88	42.60
		1.40	8.45	5.79	48.94
		1.60	7.15	5.88	56.80
		2.40	2.62	5.80	84.17
		3.20	0.08	5.15	99.52

Şekil 5.30'da 1 g CP-70 adsorbanının farklı çözelti pH'larında adsorpladığı Cu(II) miktarının çözeltide kalan Cu(II) miktarı ile değişimi, Şekil 5.31'de ise adsorban miktarının Cu(II) giderimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.30 CP-70 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının pH ile değişimi (T=25°C)



Şekil 5.31 CP-70 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin pH ile değişimi (T=25°C)

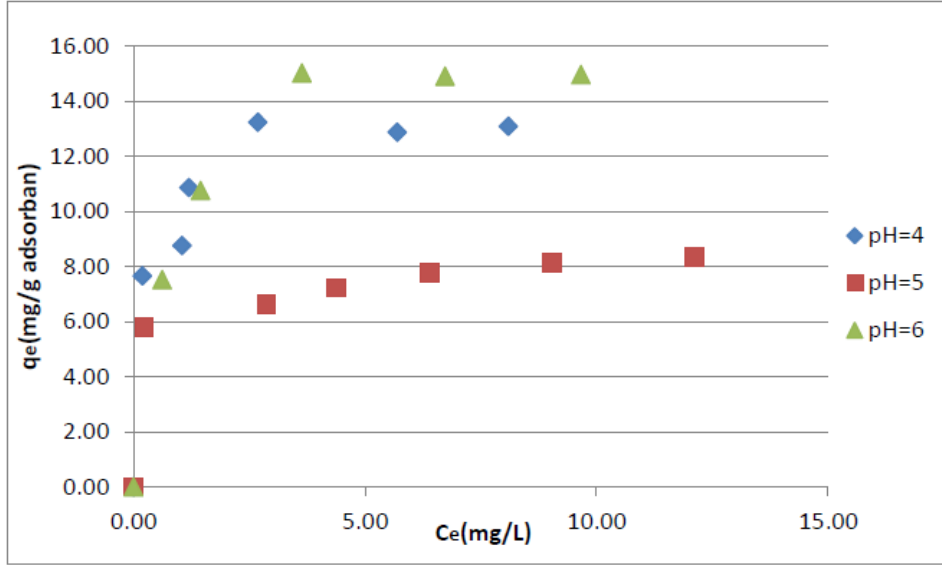
Şekil 5.30'dan da görüldüğü gibi, çalışılan bütün pH'larda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. CP-70 adsorbanının adsorpsiyon kapasitesi pH 4 ve pH 5 için yaklaşık 8 mg/g olarak bulunmuştur. pH 6 için ise bu değer düşüktür.

CP-50 numunelerinin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.10'da verilmiştir.

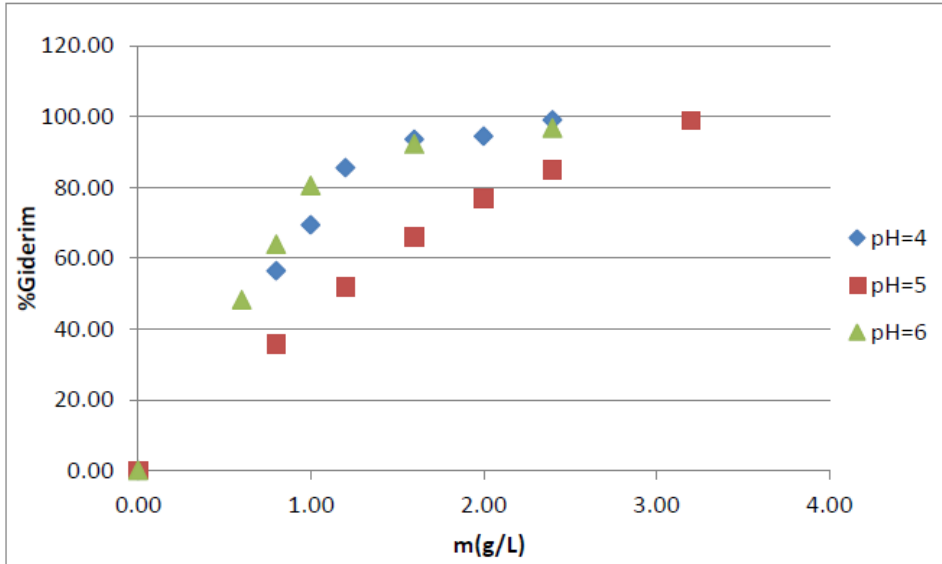
Çizelge 5.10 CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi (T=25°C)

pH	C ₀ (mg/L)	Adsorban Miktarı (g/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g adsorban)	Giderim (%)
4	18.56	0.80	8.10	13.08	56.36
		1.00	5.70	12.86	69.29
		1.20	2.69	13.23	85.51
		1.60	1.20	10.85	93.53
		2.00	1.05	8.76	94.34
		2.40	0.19	7.65	98.98
5	18.81	0.80	12.13	8.35	35.51
		1.20	9.04	8.14	51.94
		1.60	6.40	7.76	65.98
		2.00	4.37	7.22	76.77
		2.40	2.87	6.64	84.74
		3.20	0.23	5.81	98.78
6	18.64	0.60	9.67	14.95	48.12
		0.80	6.73	14.89	63.89
		1.00	3.64	15.00	80.47
		1.60	1.45	10.74	92.22
		2.40	0.62	7.51	96.67

Şekil 5.32’de 1 g CP-50 adsorbanının farklı çözelti pH’larında adsorpladığı Cu(II) miktarının çözeltide kalan Cu(II) miktarı ile değişimi, Şekil 5.33’te ise adsorban miktarının Cu(II) giderimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.32 CP-50 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının pH ile değişimi (T=25°C)



Şekil 5.33 CP-50 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin pH ile değişimi (T=25°C)

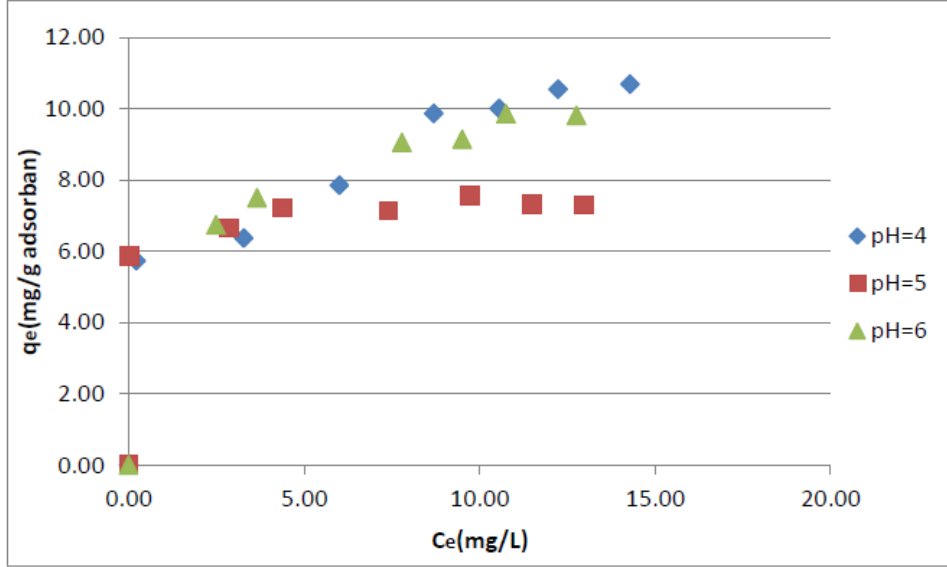
Şekil 5.32’den de görüldüğü gibi, çalışılan bütün pH’larda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. CP-50 adsorbanının adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH 6’dır.

CP-25 numunelerinin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11’de verilmiştir.

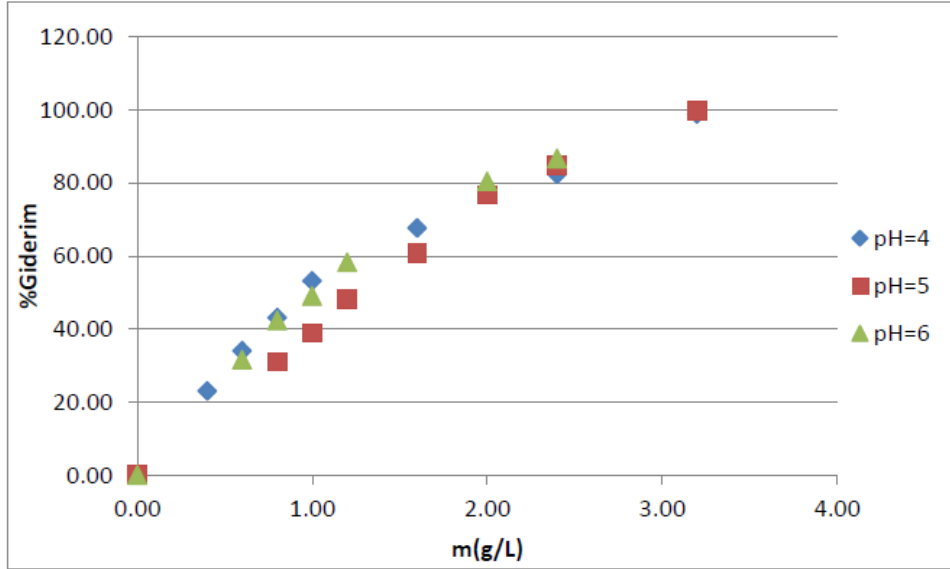
Çizelge 5.11 CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi (T=25°C)

pH	C ₀ (mg/L)	Adsorban Miktarı (g/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g adsorban)	Giderim (%)
4	18.56	0.40	14.29	10.68	23.01
		0.60	12.24	10.53	34.05
		0.80	10.56	10.00	43.10
		1.00	8.70	9.86	53.13
		1.60	6.01	7.84	67.62
		2.40	3.28	6.37	82.33
		3.20	0.22	5.73	98.81
5	18.81	0.80	12.97	7.30	31.05
		1.00	11.50	7.31	38.86
		1.20	9.74	7.56	48.22
		1.60	7.40	7.13	60.66
		2.00	4.37	7.22	76.77
		2.40	2.87	6.64	84.74
		3.20	0.03	5.87	99.84
6	18.64	0.60	12.76	9.80	31.55
		0.80	10.76	9.85	42.27
		1.00	9.51	9.13	48.98
		1.20	7.79	9.04	58.21
		2.00	3.66	7.49	80.36
		2.40	2.49	6.73	86.64

Şekil 5.34'te 1 g CP-25 adsorbanının farklı çözelti pH'larında adsorpladığı Cu(II) miktarının çözeltide kalan Cu(II) miktarı ile değişimi, Şekil 5.35'te ise adsorban miktarının Cu(II) giderimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.34 CP-25 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının pH ile değişimi (T=25°C)



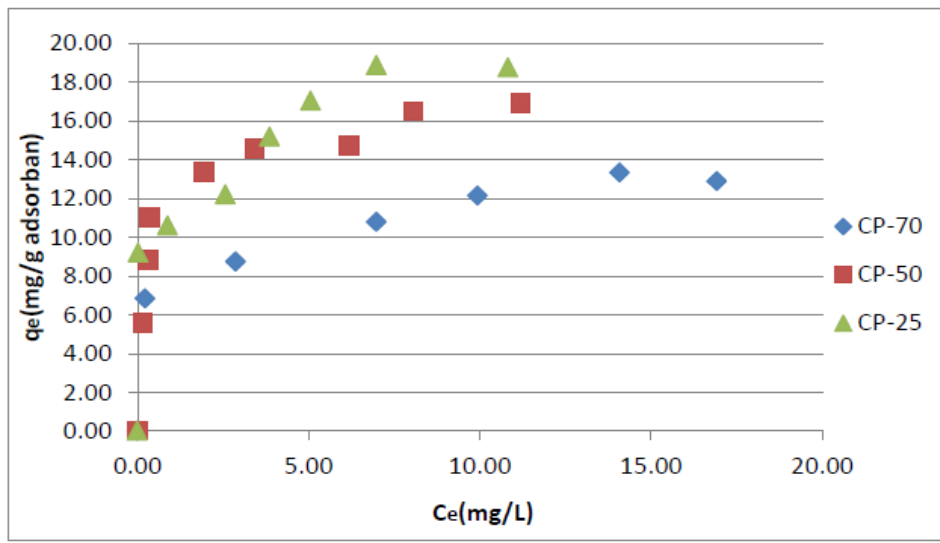
Şekil 5.35 CP-25 adsorbanının Cu(II) giderim yüzdesinin pH ile değişimi (T=25°C)

Şekil 5.34'ten te görüldüğü gibi, çalışılan bütün pH'larda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. CP-25 adsorbanının adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH 4'tür.

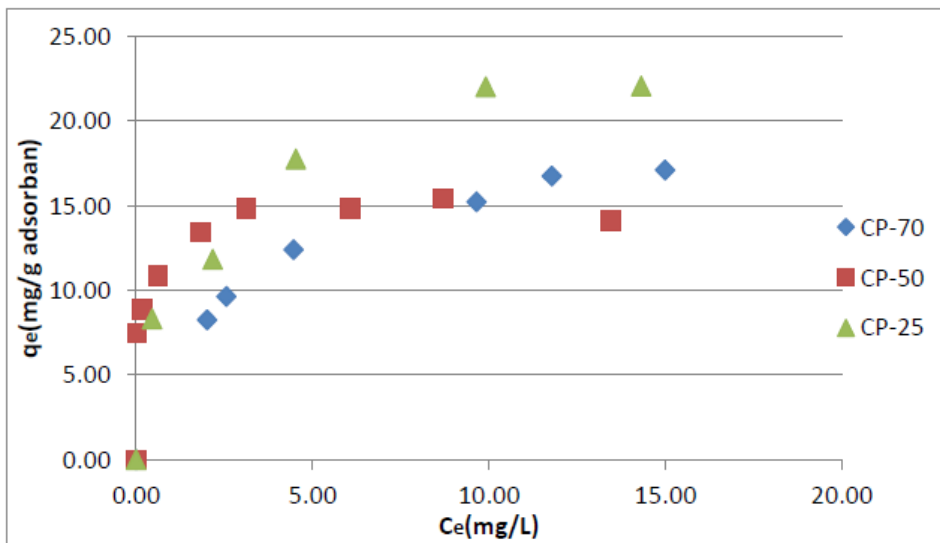
5.4.4 Adsorban Üretim Sıcaklığının Cu(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorban olarak farklı sıcaklıklarda üretilen ve 650°C’de sinterlenmiş kalsiyum fosfat numunelerinin kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde başlangıç Cu(II) konsantrasyonu yaklaşık 20 mg/L, başlangıç çözelti pH’ı 5.6, temas süresi 75 dakika ve karıştırma hızı 300 rpm olarak alınmıştır.

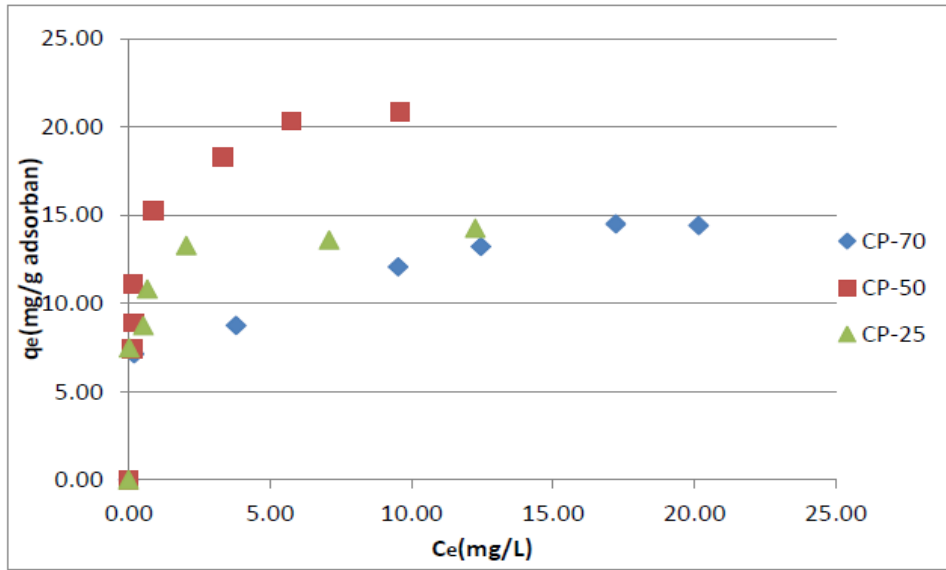
Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numuneleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 5.36, Şekil 5.37 ve Şekil 5.38’de gösterilmiştir.



Şekil 5.36 Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (T=25°C, pH=5.6)



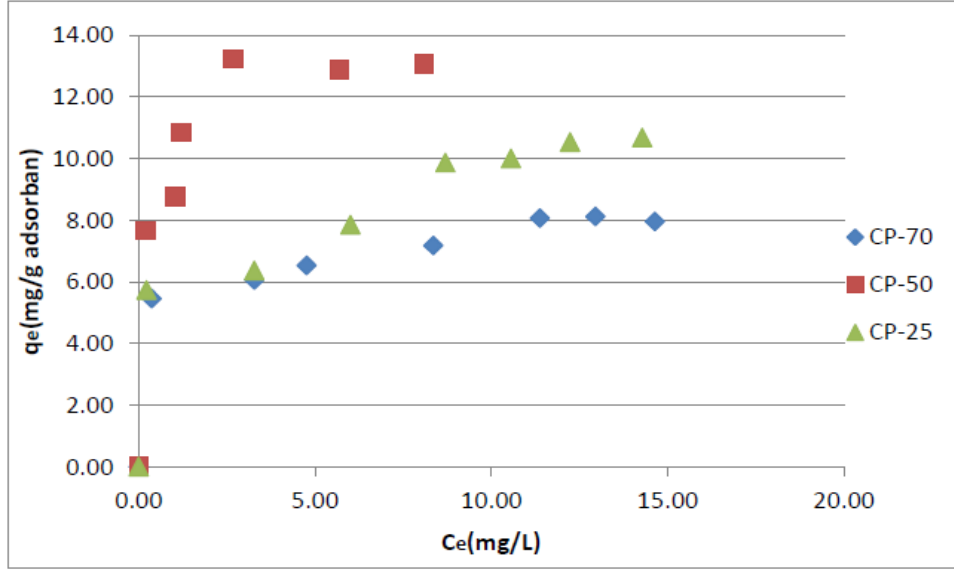
Şekil 5.37 Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (T=35°C, pH=5.6)



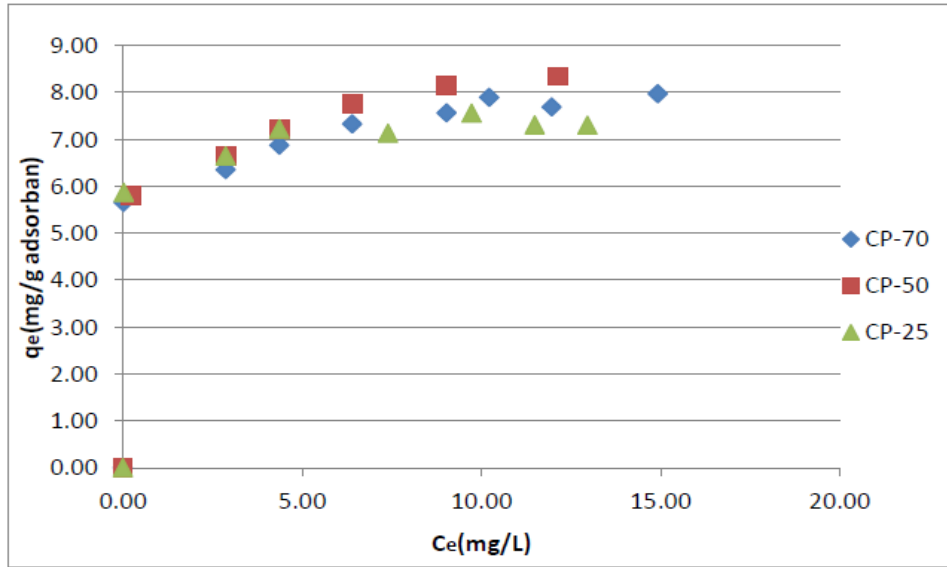
Şekil 5.38 Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (T=45°C, pH=5.6)

Şekil 5.36'dan da görüldüğü gibi, 25°C'de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde elde edilen adsorplama kapasitesi sonuçları CP-50 ve CP-25 numuneleri için daha yüksek bulunmuştur. Şekil 5.37 incelendiğinde, 35°C'de CP-70 ve CP-50 numuneleri için adsorplama kapasiteleri birbirine yakınken, CP-25 numunesi için bu değer daha yüksektir. Şekil 5.38'den de görüldüğü gibi 45°C için en yüksek adsorplama kapasitesi CP-50 numunesine aittir.

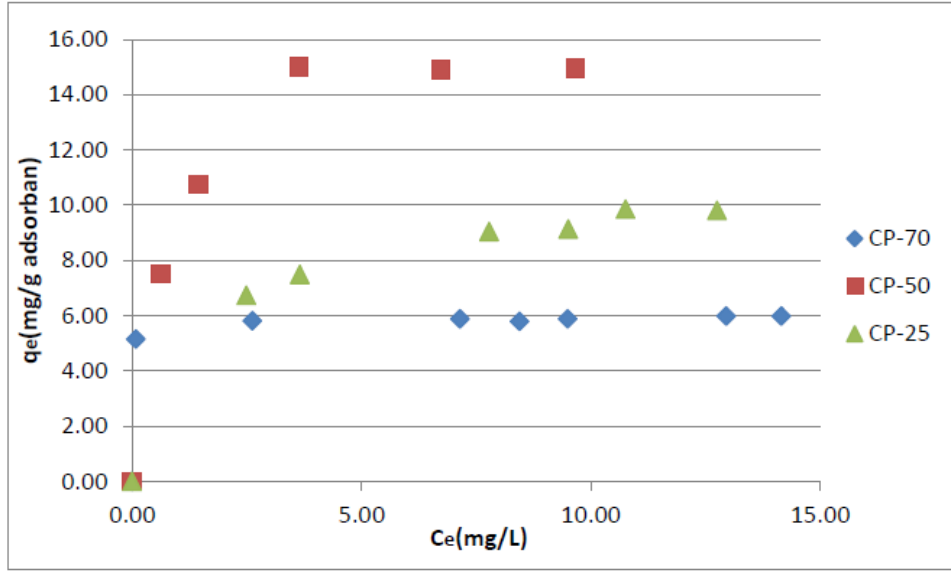
Farklı çözelti pH'larında, üretilen kalsiyum fosfat numuneleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri Şekil 5.39, Şekil 5.40 ve Şekil 5.41'de gösterilmiştir.



Şekil 5.39 Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (pH=4, T=25°C)



Şekil 5.40 Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (pH=5, T=25°C)



Şekil 5.41 Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinin adsorpladığı Cu(II) miktarı (pH=6, T=25°C)

Şekil 5.39 ve Şekil 5.41'den de görüldüğü gibi, pH 4 ve pH 6'da gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyinden elde edilen adsorplama kapasitesi değerleri CP-50 numunesi için en yüksek, CP-25 ve CP-70 numuneleri için daha düşük bulunmuştur. Şekil 5.40 incelendiğinde, pH 5'de CP-70, CP-50 ve CP-25 numuneleri için adsorplama kapasiteleri birbirine yakındır.

5.5 Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi

5.5.1 CaCO₃ ile Yapılan Deneylerin Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi

Adsorban olarak 0.05 M reaktan konsantrasyonlarında ve eşit hacimde çözeltilerin karıştırılmasıyla ve 7 gün yaşlandırma süresiyle elde edilen saf CaCO₃ numunelerinin kullanıldığı 25°C'de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri hesaplanmıştır.

CaCO₃ adsorbanının kullanıldığı deneylerden elde edilen veriler ile hesaplanan Langmuir ve Freundlich değerleri Çizelge 5.12'de, izoterm sabitleri ise Çizelge 5.13'te verilmiştir.

Çizelge 5.12 CaCO₃ adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu denge değerleri

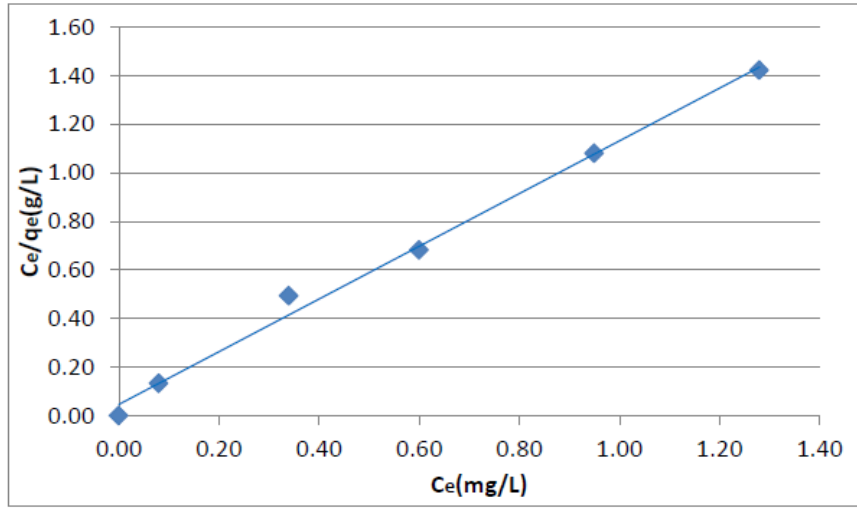
Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi			
C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	q _{e,L} (mg/g)	R ²	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	q _{e,F} (mg/g)	R ²
1.28	0.90	1.42	0.89	0.994	0.25	-0.11	0.92	0.907
0.95	0.88	1.08	0.88		-0.05	-0.13	0.88	
0.60	0.88	0.68	0.86		-0.51	-0.13	0.81	
0.34	0.69	0.49	0.82		-1.08	-0.37	0.74	
0.08	0.60	0.13	0.60		-2.53	-0.51	0.59	

Çizelge 5.13 CaCO₃ adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

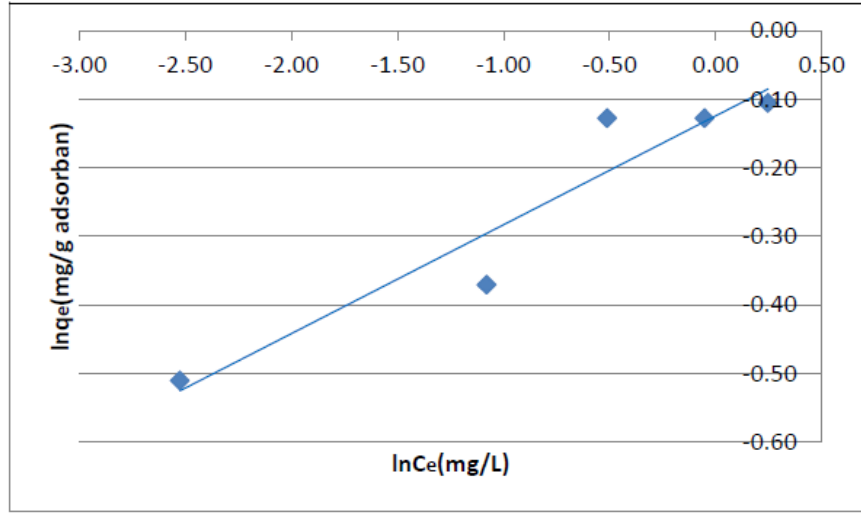
Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi	
K _L (L/g)	a _L (L/mg)	Q _{max} (mg/g)	R _L	K _F (L/g)	n
21.14	22.94	0.92	0.023	0.88	6.293

Çizelge 5.12’de elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modelinde maksimum adsorplama kapasitesi (Q_{max}) değeri 0.92 (mg/g), R_L değeri 0.023 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.13). R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

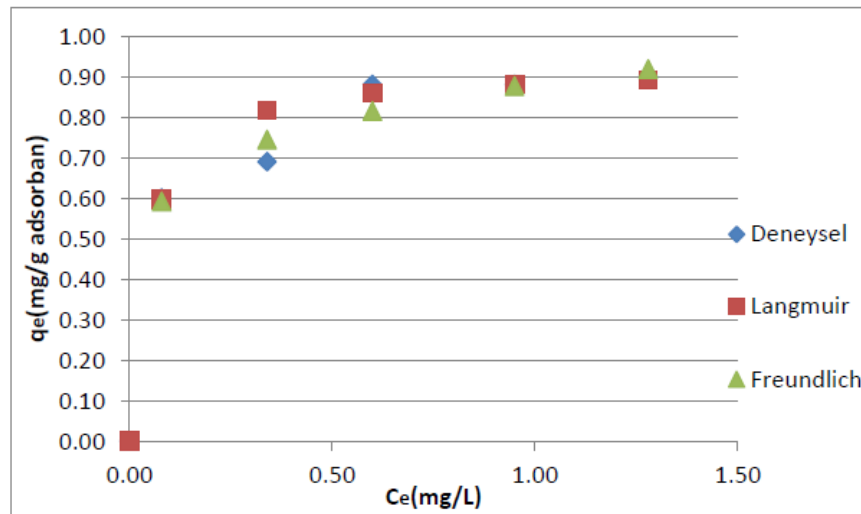
25°C’de CaCO₃ adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının Langmuir izotermi Şekil 5.42’de, Freundlich izotermi Şekil 5.43’te ve deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.44’te gösterilmiştir.



Şekil 5.42 CaCO₃ adsorbanı için Langmuir izotermi



Şekil 5.43 CaCO₃ adsorbanı için Freundlich izotermi



Şekil 5.44 CaCO₃ adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması

5.5.2 Kalsiyum Fosfat Numuneleri ile Yapılan Deneylerin Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi

5.5.2.1 Sıcaklığın Adsorpsiyon İzotermine Etkisi

Adsorban olarak 70°C, 50°C ve 25°C’lerde üretilenen sinterli kalsiyum fosfat numuneleri kullanılarak 5.6 çözelti pH’ında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri hesaplanmıştır.

CP-70 adsorbanı ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerden hesaplanan Langmuir ve Freundlich değerleri Çizelge 5.14’te, izoterm sabitleri ise Çizelge 5.15’te verilmiştir.

Çizelge 5.14’te elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.14 CP-70 adsorbantı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunu denge değerleri (pH=5.6)

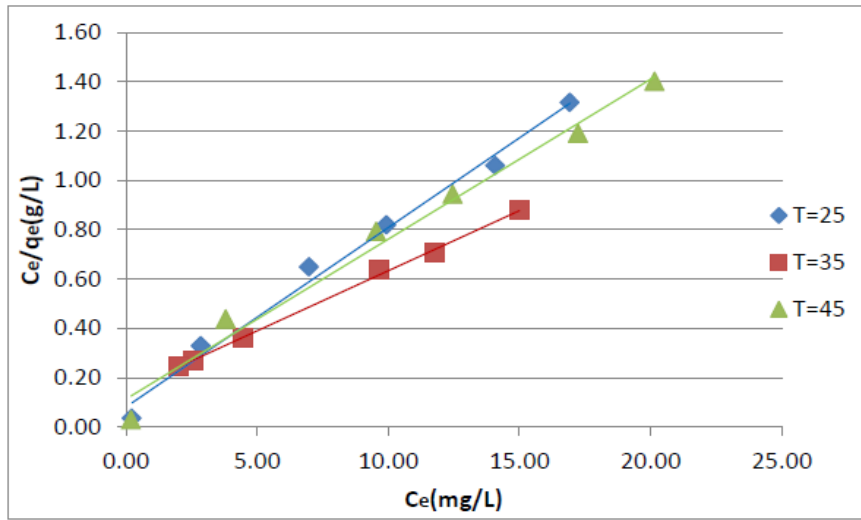
T (°C)	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi			
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	q _{e,L} (mg/g)	R ²	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	q _{e,F} (mg/g)	R ²
25	16.93	12.88	1.31	12.90	0.990	2.83	2.56	12.84	0.942
	14.09	13.32	1.06	12.74		2.65	2.59	12.47	
	9.94	12.14	0.82	12.36		2.30	2.50	11.81	
	6.99	10.78	0.65	11.85		1.94	2.38	11.17	
	2.87	8.73	0.33	9.89		1.05	2.17	9.71	
	0.23	6.83	0.03	2.32		-1.48	1.92	6.53	
35	15.00	17.10	0.88	17.14	0.998	2.71	2.84	17.88	0.978
	11.79	16.75	0.70	16.40		2.47	2.82	16.40	
	9.66	15.22	0.64	15.70		2.27	2.72	15.27	
	4.47	12.41	0.36	12.33		1.50	2.52	11.59	
	2.57	9.64	0.27	9.52		0.94	2.27	9.51	
	2.02	8.26	0.24	8.30		0.70	2.11	8.72	
45	20.16	14.40	1.40	14.19	0.983	3.00	2.67	13.82	0.881
	17.24	14.50	1.19	14.00		2.85	2.68	13.48	
	12.46	13.23	0.94	13.53		2.52	2.58	12.81	
	9.54	12.05	0.79	13.04		2.26	2.49	12.28	
	3.81	8.74	0.44	10.60		1.34	2.17	10.62	
	0.20	7.14	0.03	1.61		-1.60	1.97	6.67	

Çizelge 5.15 CP-70 adsorbantı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=5.6)

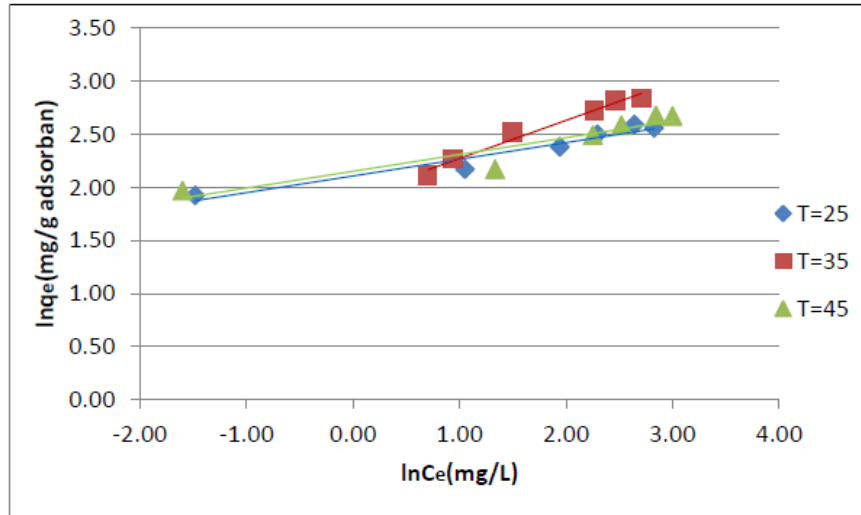
T (°C)	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi	
	K _L (L/g)	a _L (L/mg)	Q _{max} (mg/g)	R _L	K _F (L/g)	n
25	12.27	0.89	13.76	0.048	8.23	6.373
35	6.91	0.34	20.53	0.120	6.78	2.794
45	8.90	0.58	15.41	0.070	8.59	6.317

Çizelge 5.15'e bakıldığında Langmuir izoterm modeline göre en yüksek adsorplama kapasitesi ($Q_{\max}$) değeri 20.53 (mg/g) olarak 35°C'de bulunmuştur. Hesaplanan R_L değerleri 1'den küçüktür (0.048, 0.120, 0.070). R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

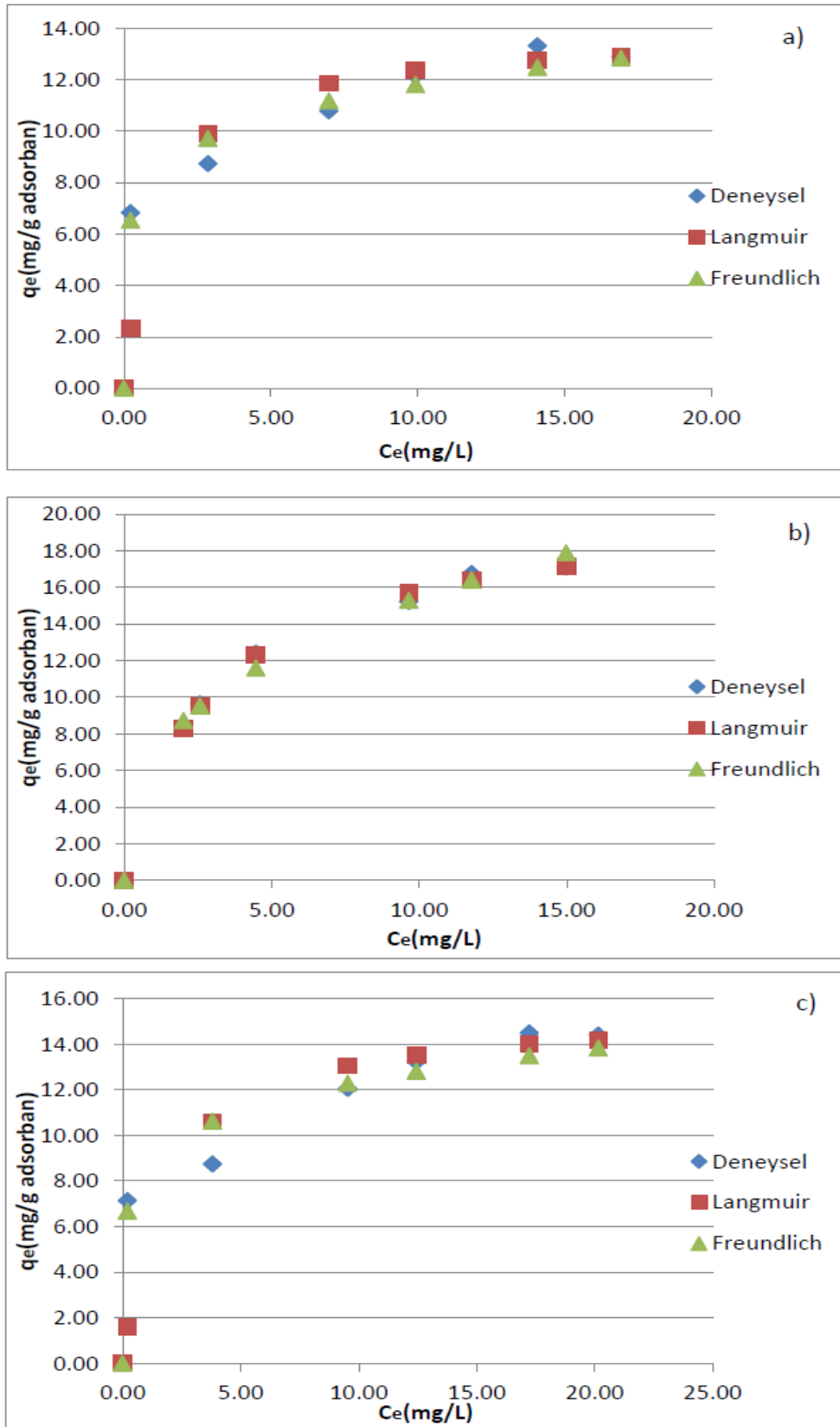
Farklı sıcaklıklarda CP-70 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının Langmuir izotermi Şekil 5.45'te, Freundlich izotermi Şekil 5.46'da ve deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.47'de gösterilmiştir.



Şekil 5.45 CP-70 adsorbanı için Langmuir izotermi (pH=5.6)



Şekil 5.46 CP-70 adsorbanı için Freundlich izotermi (pH=5.6)



Şekil 5.47 CP-70 adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması (pH=5.6, a) T=25°C, b) T=35°C, c) T=45°C)

CP-50 adsorbantı ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerden hesaplanan Langmuir ve Freundlich değerleri Çizelge 5.16’da, izoterm sabitleri ise Çizelge 5.17’de verilmiştir.

Çizelge 5.16 CP-50 adsorbantı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunu denge değerleri (pH=5.6)

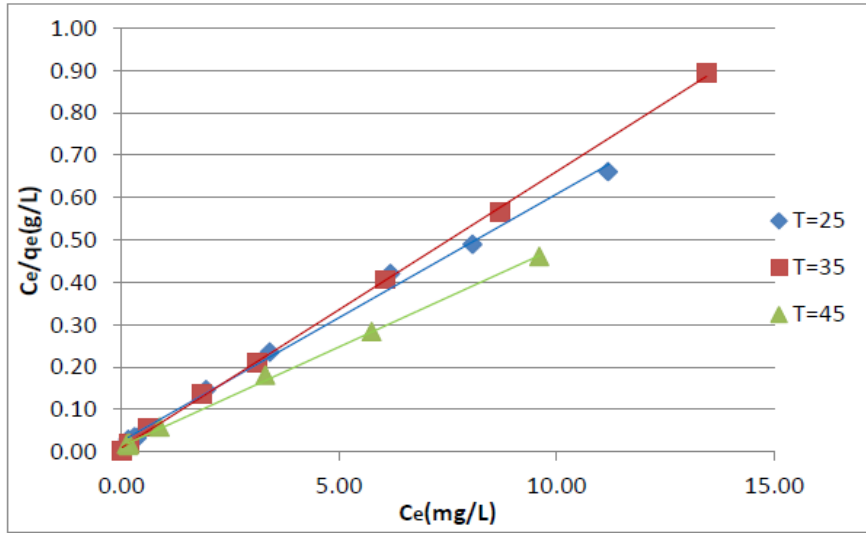
T (°C)	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi			
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	q _{e,L} (mg/g)	R ²	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	q _{e,F} (mg/g)	R ²
25	11.19	16.93	0.66	16.49	0.995	2.42	2.83	17.91	0.853
	8.07	16.48	0.49	16.26		2.09	2.80	16.71	
	6.19	14.71	0.42	16.01		1.82	2.69	15.80	
	3.42	14.54	0.24	15.21		1.23	2.68	13.93	
	1.95	13.34	0.15	14.04		0.67	2.59	12.37	
	0.37	11.00	0.03	7.86		-1.01	2.40	8.67	
	0.31	8.83	0.04	7.16		-1.17	2.18	8.37	
	0.16	5.56	0.03	4.62		-1.84	1.72	7.27	
35	13.45	15.05	0.89	15.16	0.999	2.60	2.71	16.25	0.958
	8.71	15.41	0.57	15.07		2.17	2.74	15.40	
	6.06	14.88	0.41	14.97		1.80	2.70	14.73	
	3.13	14.83	0.21	14.65		1.14	2.70	13.58	
	1.84	13.43	0.14	14.23		0.61	2.60	12.73	
	0.62	10.84	0.06	12.49		-0.48	2.38	11.14	
	0.18	8.89	0.02	8.51		-1.74	2.19	9.54	
	0.02	7.48	0.01	1.90		-3.91	2.01	7.31	
45	9.61	20.87	0.461	20.70	0.999	2.26	3.04	22.54	0.910
	5.76	20.34	0.283	20.31		1.75	3.01	20.21	
	3.31	18.31	0.181	19.62		1.20	2.91	17.95	
	0.89	15.24	0.058	16.10		-0.12	2.72	13.56	
	0.17	11.33	0.015	7.80		-1.80	2.43	9.48	
	0.18	9.07	0.020	8.23		-1.71	2.21	9.65	
	0.13	7.54	0.018	6.77		-2.01	2.02	9.05	

Çizelge 5.17 CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=5.6)

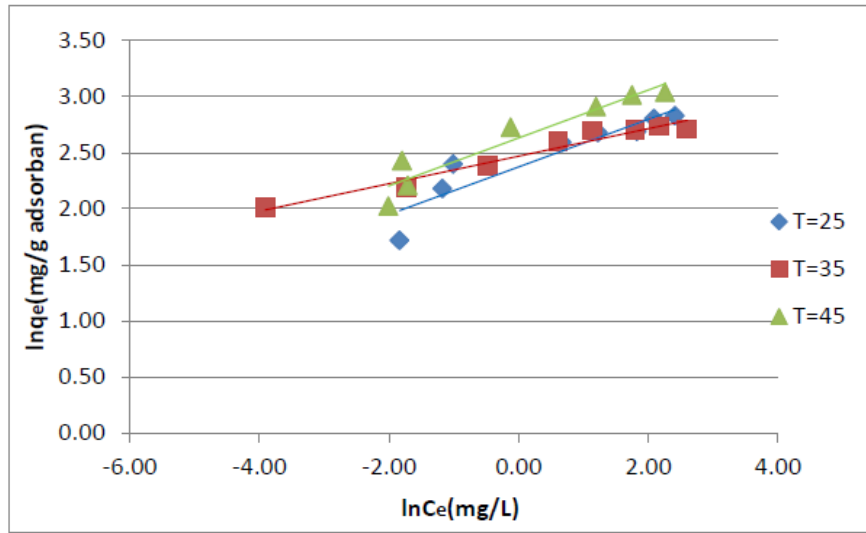
T (°C)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R_L	K_F (L/g)	n
25	39.84	2.33	17.12	0.023	10.74	4.719
35	108.70	7.10	15.31	0.008	11.81	8.150
45	74.07	3.47	21.32	0.016	13.90	4.684

Çizelge 5.16’da elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun Freundlich izoterminden çok Langmuir izoterminde uygulanabilir olduğu görülmektedir. Çizelge 5.17’ye bakıldığında Langmuir izoterm modeline göre en yüksek adsorplama kapasitesi (Q_{max}) değeri 21.32 (mg/g) olarak 45°C’de bulunmuştur. Hesaplanan R_L değerleri 1’den küçüktür (0.023, 0.008, 0.016). R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

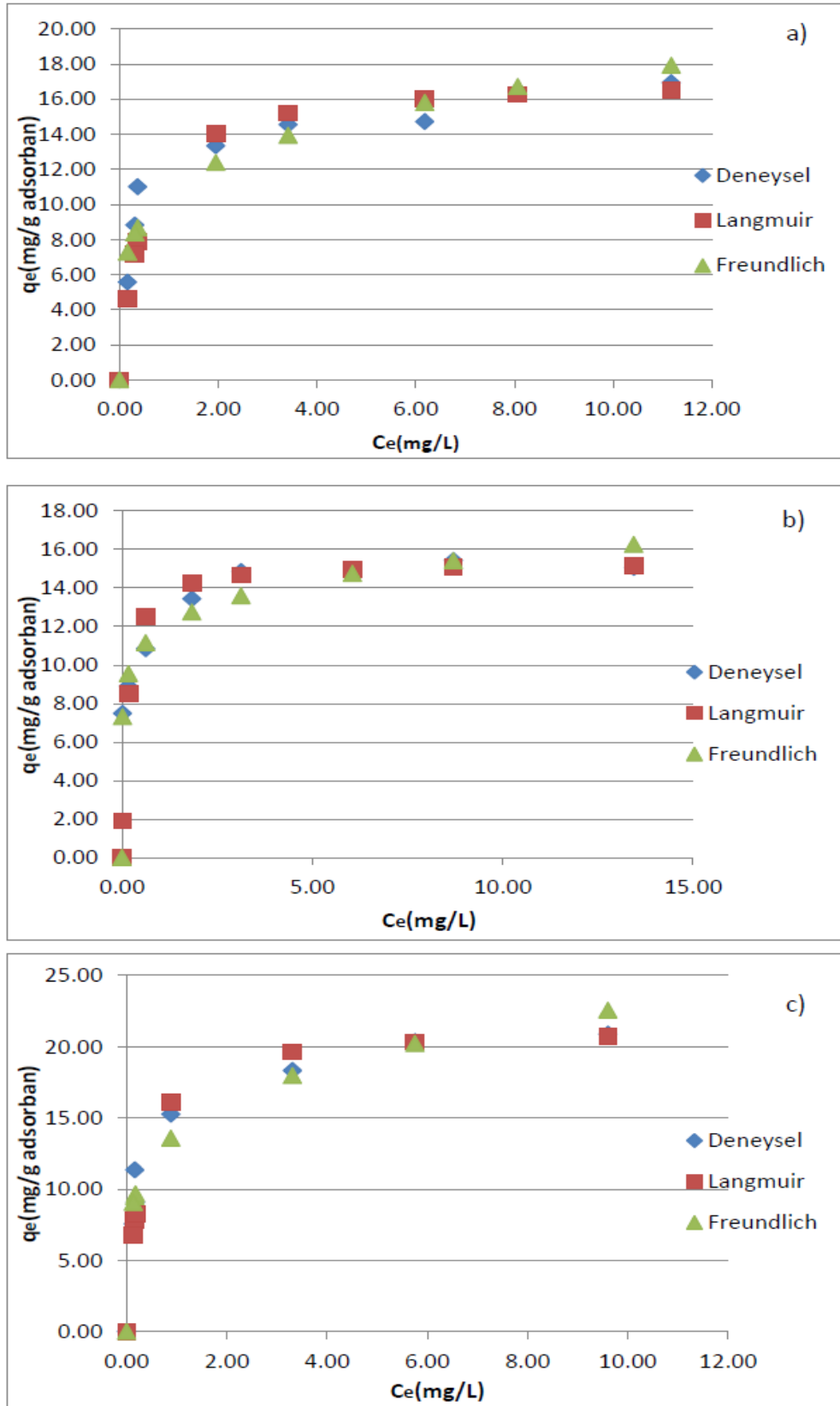
Farklı sıcaklıklarda CP-50 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının Langmuir izotermi Şekil 5.48’de, Freundlich izotermi Şekil 5.49’da ve deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.50’de gösterilmiştir.



Şekil 5.48 CP-50 adsorbantı için Langmuir izotermi (pH=5.6)



Şekil 5.49 CP-50 adsorbantı için Freundlich izotermi (pH=5.6)



Şekil 5.50 CP-50 adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması (pH=5.6, a) T=25°C, b) T=35°C, c) T=45°C)

CP-25 adsorbantı ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerden hesaplanan Langmuir ve Freundlich değerleri Çizelge 5.18’de, izoterm sabitleri ise Çizelge 5.19’da verilmiştir.

Çizelge 5.18 CP-25 adsorbantı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunu denge değerleri (pH=5.6)

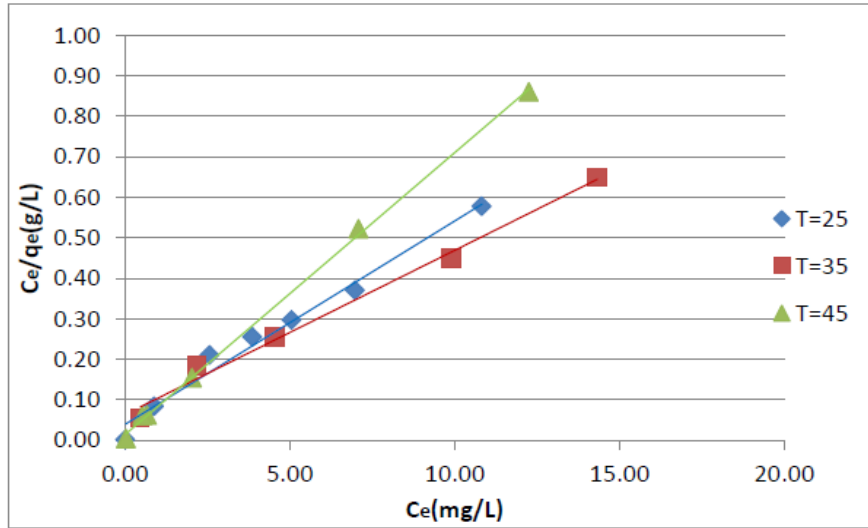
T (°C)	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi			
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	q _{e,L} (mg/g)	R ²	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	q _{e,F} (mg/g)	R ²
25	10.83	18.75	0.58	18.56	0.981	2.38	2.93	17.24	0.759
	6.99	18.87	0.37	17.88		1.94	2.94	16.41	
	5.06	17.02	0.30	17.21		1.62	2.84	15.82	
	3.87	15.18	0.26	16.52		1.35	2.72	15.35	
	2.57	12.20	0.21	15.20		0.94	2.50	14.66	
	0.88	10.60	0.08	10.48		-0.12	2.36	13.01	
	0.02	9.20	0.01	0.39		-4.14	2.22	8.29	
35	14.32	22.05	0.65	22.23	0.990	2.66	3.09	23.32	0.967
	9.92	22.04	0.45	21.28		2.29	3.09	20.84	
	4.53	17.75	0.26	18.29		1.51	2.88	16.39	
	2.18	11.82	0.19	14.30		0.78	2.47	13.11	
	0.46	8.31	0.06	5.50		-0.79	2.12	8.11	
45	12.26	14.25	0.86	14.12	0.999	2.51	2.66	14.55	0.889
	7.09	13.59	0.52	13.95		1.96	2.61	13.67	
	2.04	13.27	0.15	13.02		0.71	2.59	11.84	
	0.67	10.81	0.06	10.91		-0.41	2.38	10.41	
	0.53	8.71	0.06	10.29		-0.63	2.17	10.15	
	0.03	7.50	0.01	1.79		-3.51	2.01	7.29	

Çizelge 5.19 CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (pH=5.6)

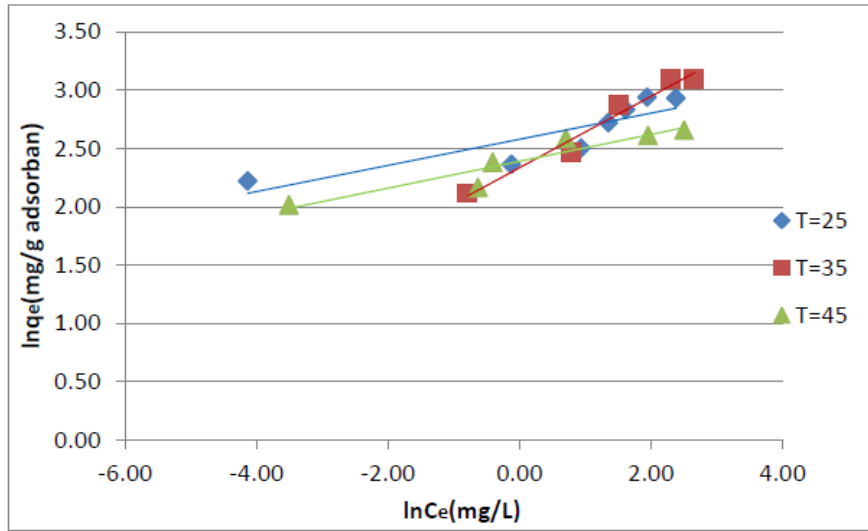
T (°C)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R_L	K_F (L/g)	n
25	25.00	1.26	19.92	0.035	13.19	8.905
35	15.55	0.63	24.69	0.078	10.32	3.266
45	68.02	4.74	14.37	0.012	10.91	8.696

Çizelge 5.18’de elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun Freundlich izoterminden çok Langmuir izoterminde uygulanabilir olduğu görülmektedir. Çizelge 5.19’a bakıldığında Langmuir izoterm modeline göre en yüksek adsorplama kapasitesi (Q_{max}) değeri 24.69 (mg/g) olarak 35°C’de bulunmuştur. Hesaplanan R_L değerleri 1’den küçüktür (0.035, 0.078, 0.012). R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

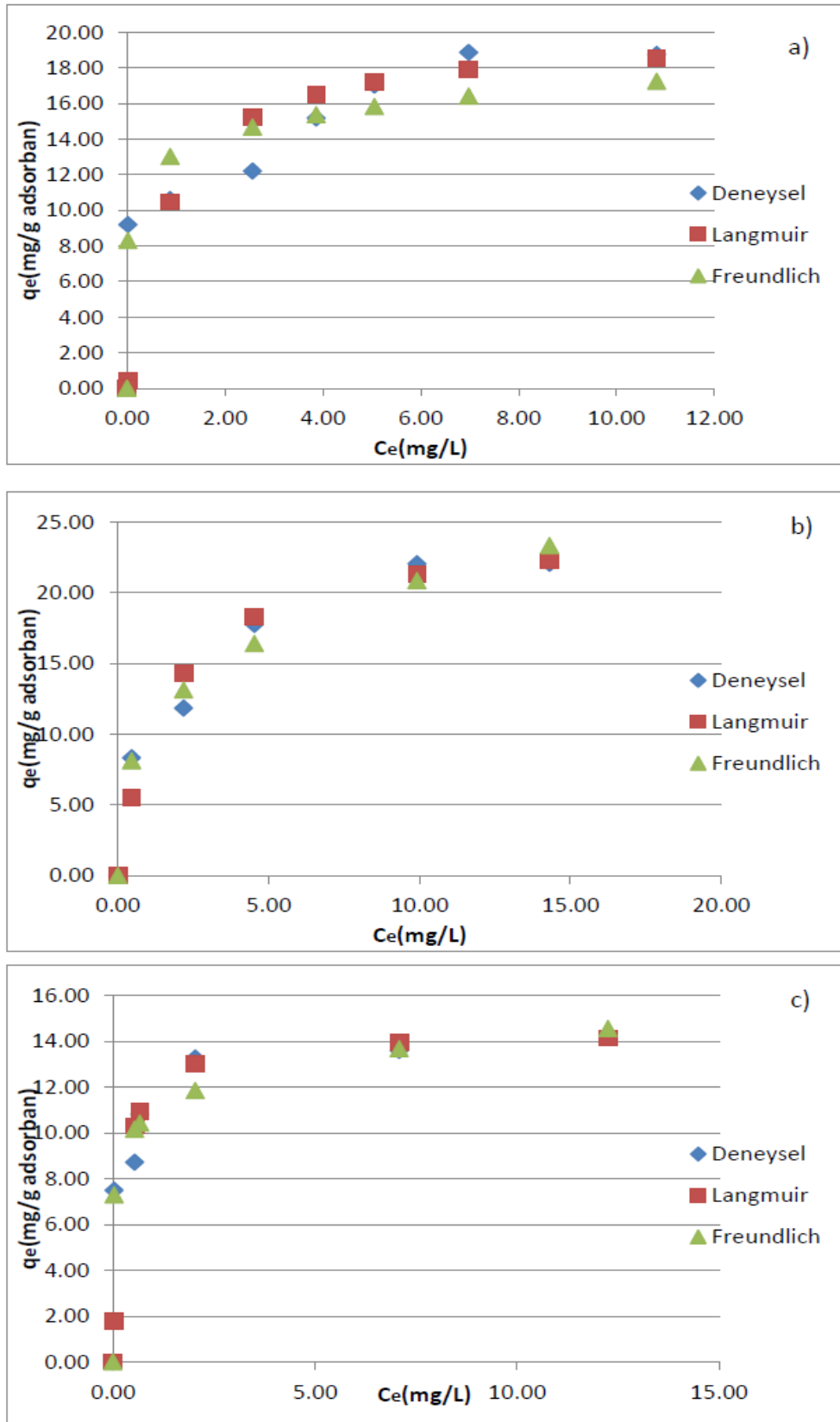
Farklı sıcaklıklarda CP-25 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının Langmuir izotermi Şekil 5.51’de, Freundlich izotermi Şekil 5.52’de ve deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.53’te gösterilmiştir.



Şekil 5.51 CP-25 adsorbantı için Langmuir izotermi (pH=5.6)



Şekil 5.52 CP-25 adsorbantı için Freundlich izotermi (pH=5.6)



Şekil 5.53 CP-25 adsorbantı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması (pH=5.6, a) T=25°C, b) T=35°C, c) T=45°C)

5.5.2.2 pH'ın Adsorpsiyon İzotermlerine Etkisi

Adsorban olarak 70°C, 50°C ve 25°C'lerde üretilen sinterli kalsiyum fosfat numuneleri kullanılarak 25°C'de, farklı çözelti pH'larında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri hesaplanmıştır.

CP-70 adsorbanı ile farklı çözelti pH'larında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerden hesaplanan Langmuir ve Freundlich değerleri Çizelge 5.20'de, izoterm sabitleri ise Çizelge 5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.20 CP-70 adsorbantı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu denge değerleri
(T=25°C)

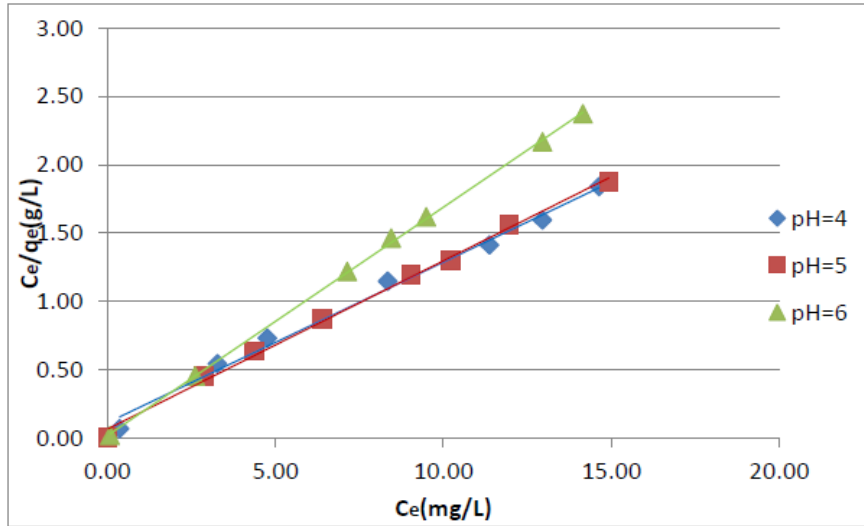
pH	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi			
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	q _{e,L} (mg/g)	R ²	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	q _{e,F} (mg/g)	R ²
4	14.65	7.96	1.84	7.99	0.992	2.68	2.08	7.87	0.866
	12.96	8.13	1.59	7.93		2.56	2.10	7.76	
	11.38	8.06	1.41	7.85		2.43	2.09	7.64	
	8.36	7.29	1.15	7.64		2.12	1.99	7.38	
	4.77	6.53	0.73	7.10		1.56	1.88	6.93	
	3.28	6.06	0.54	6.61		1.19	1.80	6.64	
	0.37	5.46	0.07	2.38		-1.01	1.70	5.18	
5	14.93	7.98	1.87	7.85	0.997	2.70	2.08	7.66	0.826
	11.97	7.69	1.56	7.78		2.48	2.04	7.58	
	10.23	7.89	1.30	7.73		2.33	2.07	7.51	
	9.04	7.56	1.20	7.68		2.20	2.02	7.47	
	6.40	7.33	0.87	7.51		1.86	1.99	7.33	
	4.37	6.87	0.64	7.25		1.48	1.93	7.19	
	2.87	6.36	0.45	6.86		1.05	1.85	7.03	
6	0.02	5.66	0.01	0.35	0.999	-3.73	1.73	5.49	0.954
	14.16	5.98	2.37	5.94		2.65	1.79	5.97	
	12.96	5.98	2.17	5.94		2.56	1.79	5.96	
	9.50	5.88	1.62	5.92		2.25	1.77	5.91	
	8.45	5.78	1.46	5.91		2.14	1.76	5.89	
	7.15	5.88	1.22	5.90		1.97	1.77	5.86	
	2.62	5.81	0.45	5.76		0.96	1.76	5.70	
6	0.08	5.15	0.02	2.68		-2.49	1.64	5.17	

Çizelge 5.21 CP-70 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (T=25°C)

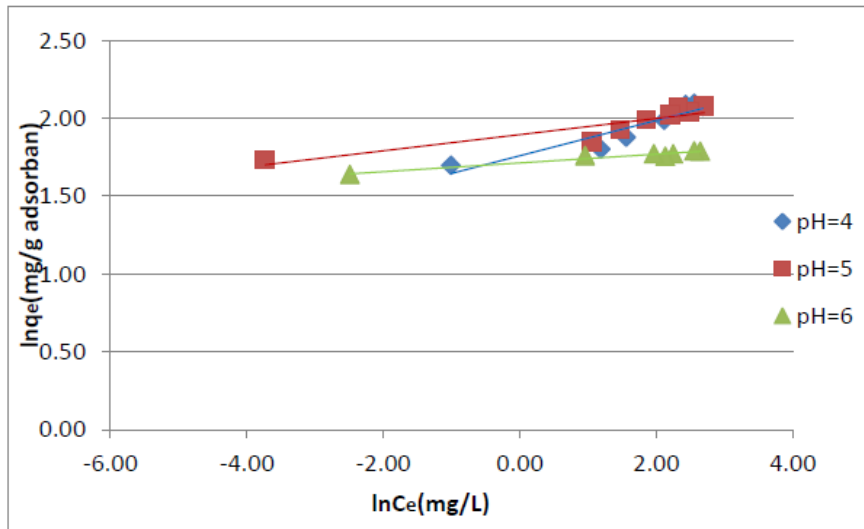
pH	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi	
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R_L	K_F (L/g)	n
4	9.03	1.06	8.50	0.050	5.81	8.842
5	15.41	1.90	8.12	0.028	6.66	19.268
6	58.48	9.77	5.98	0.006	5.54	35.587

Çizelge 5.20’de elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir. Çizelge 5.21’e bakıldığında Langmuir izoterm modeline göre en yüksek adsorplama kapasitesi (Q_{max}) değeri 8.50 (mg/g) olarak pH 4’te hesaplanmıştır. pH 5’te hesaplanan Q_{max} değeri ise 8.12 (mg/g)’dır ve pH 4’te hesaplanan değere yakındır. pH 6’da değer 5.98 (mg/g)’e düşmektedir. R_L değerleri 1’den küçük bulunmuştur (0.050, 0.028, 0.006). R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

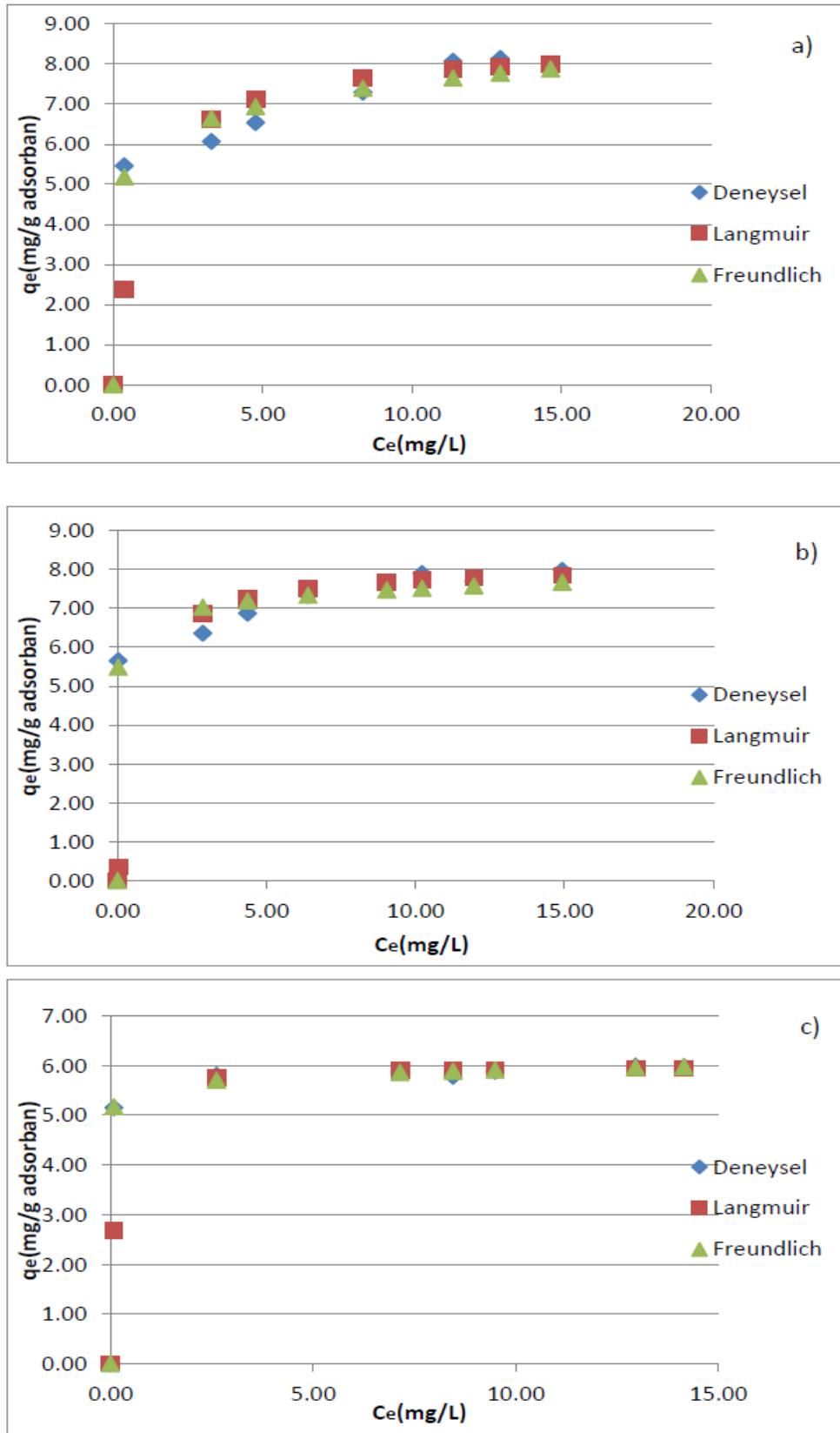
25°C’de farklı çözelti pH’larında CP-70 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının Langmuir izotermi Şekil 5.54’te, Freundlich izotermi Şekil 5.55’te ve deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.56’da gösterilmiştir.



Şekil 5.54 CP-70 adsorbantı için Langmuir izotermi (T=25°C)



Şekil 5.55 CP-70 adsorbantı için Freundlich izotermi (T=25°C)



Şekil 5.56 CP-70 adsorbanı için deneyisel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması
(T=25°C, a) pH=4, b) pH=5, c) pH=6)

CP-50 adsorbanı ile farklı çözelti pH'larında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerden hesaplanan Langmuir ve Freundlich değerleri Çizelge 5.22'de, izoterm sabitleri ise Çizelge 5.23'te verilmiştir.

Çizelge 5.22 CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu denge değerleri (T=25°C)

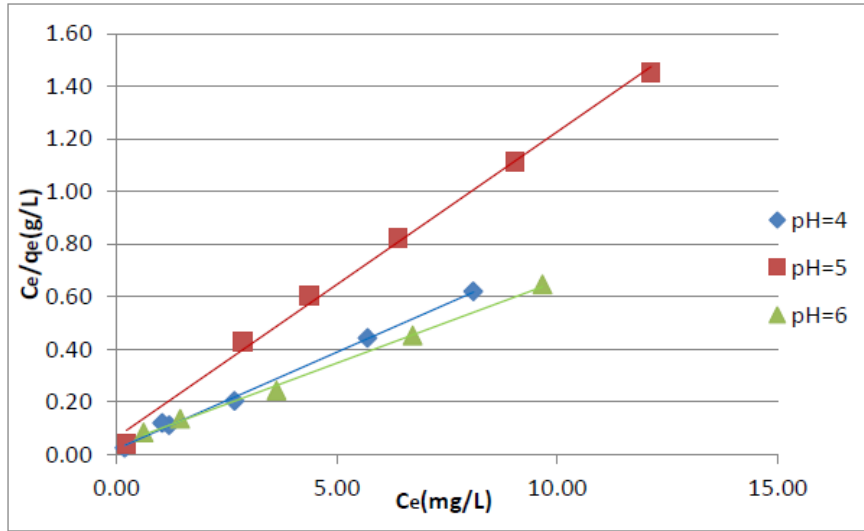
pH	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi			
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	q _{e,L} (mg/g)	R ²	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	q _{e,F} (mg/g)	R ²
4	8.10	13.07	0.62	13.10	0.997	2.09	2.57	13.77	0.845
	5.70	12.86	0.44	12.91		1.74	2.55	13.03	
	2.69	13.23	0.20	12.26		0.99	2.58	11.58	
	1.20	10.85	0.11	10.97		0.18	2.38	10.21	
	1.05	8.76	0.12	10.68		0.05	2.17	10.00	
	0.19	7.67	0.03	5.44		-1.67	2.04	7.64	
5	12.13	8.35	1.45	8.22	0.996	2.50	2.12	8.13	0.918
	9.04	8.14	1.11	8.10		2.20	2.10	7.91	
	6.40	7.76	0.82	7.91		1.86	2.05	7.67	
	4.37	7.22	0.61	7.62		1.48	1.98	7.40	
	2.87	6.64	0.43	7.19		1.05	1.89	7.12	
	0.23	5.81	0.04	2.51		-1.46	1.76	5.65	
6	9.67	14.95	0.65	15.15	0.997	2.27	2.71	16.56	0.883
	6.73	14.89	0.45	14.78		1.91	2.70	15.09	
	3.64	15.00	0.24	13.83		1.29	2.71	12.89	
	1.45	10.74	0.14	11.43		0.37	2.37	10.19	
	0.62	7.51	0.08	8.25		-0.47	2.02	8.20	

Çizelge 5.23 CP-50 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (T=25°C)

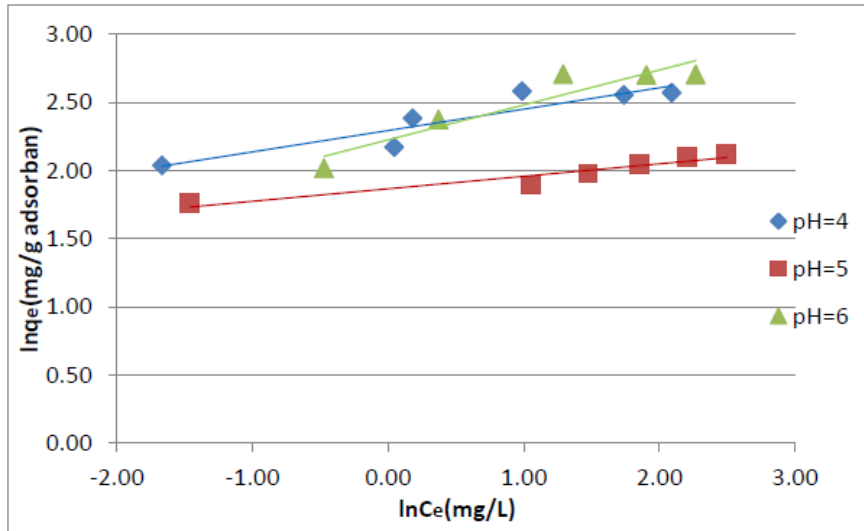
pH	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi	
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R_L	K_F (L/g)	n
4	48.08	3.55	13.55	0.015	9.92	6.382
5	15.27	1.77	8.61	0.029	6.46	10.858
6	27.17	1.69	16.08	0.031	9.26	3.902

Çizelge 5.22’de elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir. Çizelge 5.23’e bakıldığında Langmuir izoterm modeline göre en yüksek adsorplama kapasitesi (Q_{max}) değeri 16.08 (mg/g) olarak pH 6’da hesaplanmıştır. R_L değerleri 1’den küçük bulunmuştur (0.015, 0.029, 0.031). R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

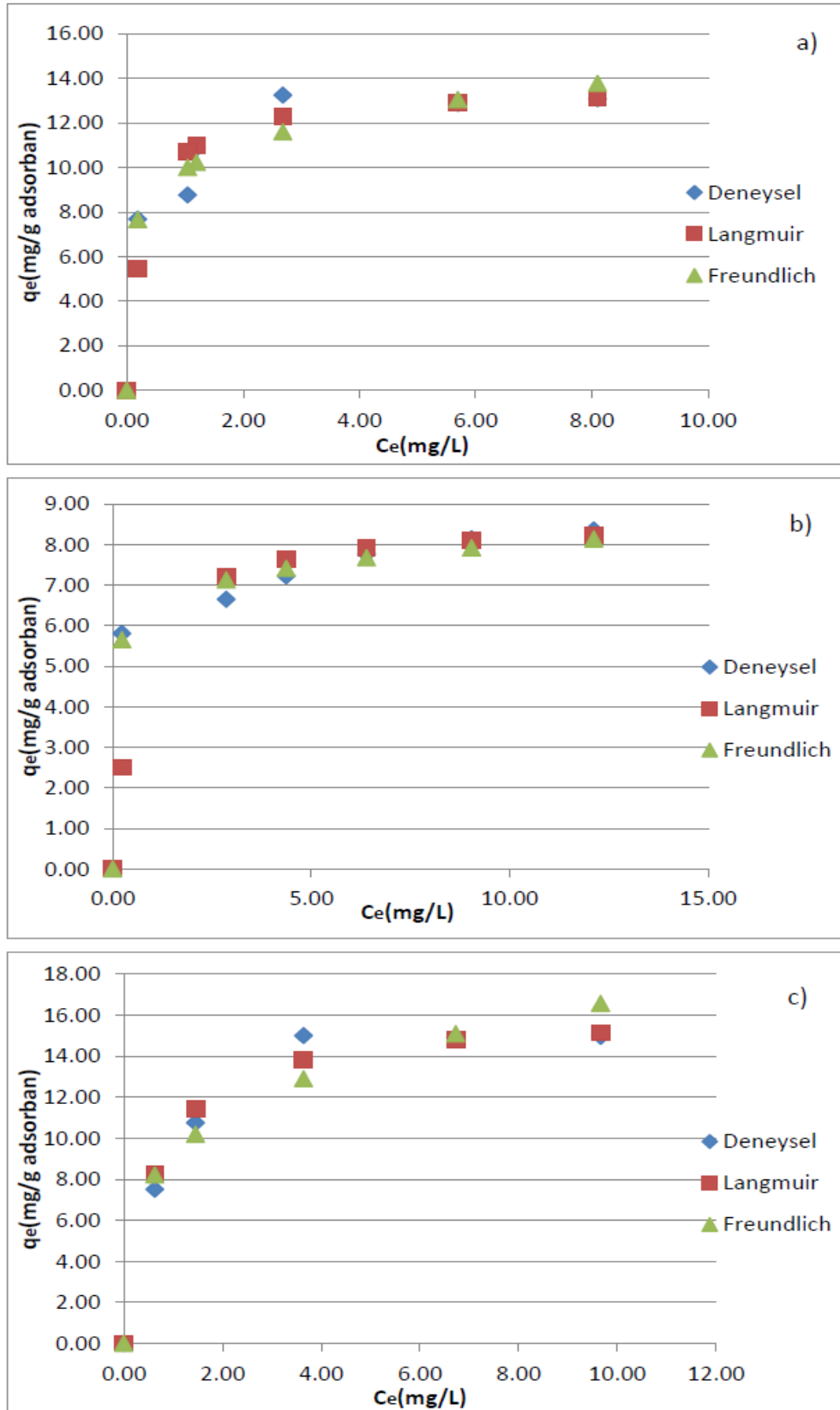
25°C’de farklı çözelti pH’larında CP-50 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının Langmuir izotermi Şekil 5.63’te, Freundlich izotermi Şekil 5.64’te ve deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.65’te gösterilmiştir.



Şekil 5.57 CP-50 adsorbantı için Langmuir izotermi (T=25°C)



Şekil 5.58 CP-50 adsorbantı için Freundlich izotermi (T=25°C)



Şekil 5.59 CP-50 adsorbanı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması
(T=25°C, a) pH=4, b) pH=5, c) pH=6)

CP-25 adsorbantı ile farklı çözelti pH'larında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerden hesaplanan Langmuir ve Freundlich değerleri Çizelge 5.24'te, izoterm sabitleri ise Çizelge 5.25'te verilmiştir.

Çizelge 5.24 CP-25 adsorbantı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu denge değerleri (T=25°C)

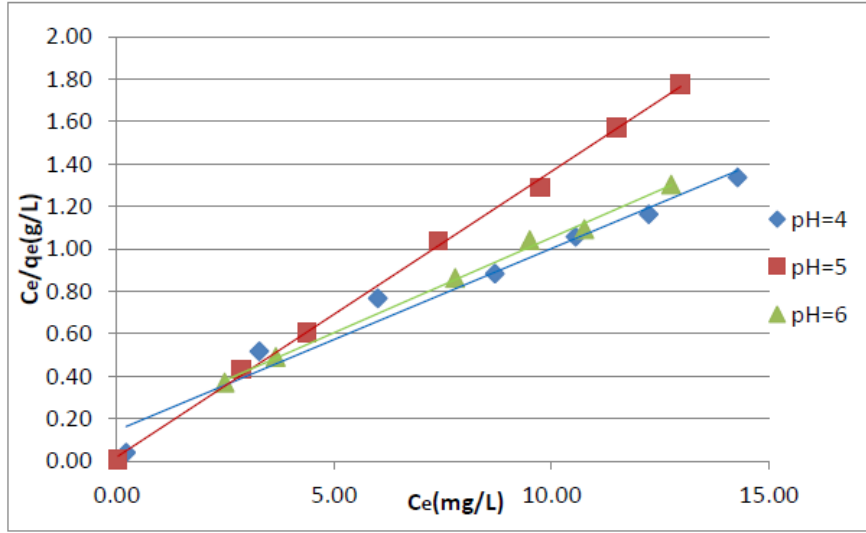
pH	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi			
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	q _{e,L} (mg/g)	R ²	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	q _{e,F} (mg/g)	R ²
4	14.29	10.69	1.34	10.42	0.968	2.66	2.37	9.57	0.779
	12.24	10.53	1.16	10.24		2.51	2.36	9.55	
	10.56	10.00	1.06	10.05		2.36	2.30	9.48	
	8.70	9.85	0.88	9.76		2.16	2.29	9.45	
	6.01	7.84	0.77	9.10		1.79	2.06	9.13	
	3.28	6.37	0.52	7.70		1.19	1.85	8.84	
	0.22	5.73	0.04	1.33		-1.52	1.75	8.69	
5	12.97	7.30	1.78	7.34	0.999	2.56	1.99	7.36	0.907
	11.50	7.31	1.57	7.33		2.44	1.99	7.33	
	9.74	7.56	1.29	7.32		2.28	2.02	7.28	
	7.40	7.13	1.04	7.29		2.00	1.97	7.21	
	4.37	7.22	0.61	7.19		1.48	1.98	7.06	
	2.87	6.64	0.43	7.08		1.05	1.89	6.95	
	0.03	5.87	0.01	1.16		-3.65	1.77	5.83	
6	12.76	9.80	1.30	9.80	0.997	2.55	2.28	9.99	0.985
	10.76	9.85	1.09	9.59		2.38	2.29	9.60	
	9.51	9.13	1.04	9.41		2.25	2.21	9.32	
	7.79	9.04	0.86	9.10		2.05	2.20	8.89	
	3.66	7.49	0.49	7.55		1.30	2.01	7.44	
	2.49	6.73	0.37	6.55		0.91	1.91	6.79	

Çizelge 5.25 CP-25 adsorbanı ile gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (T=25°C)

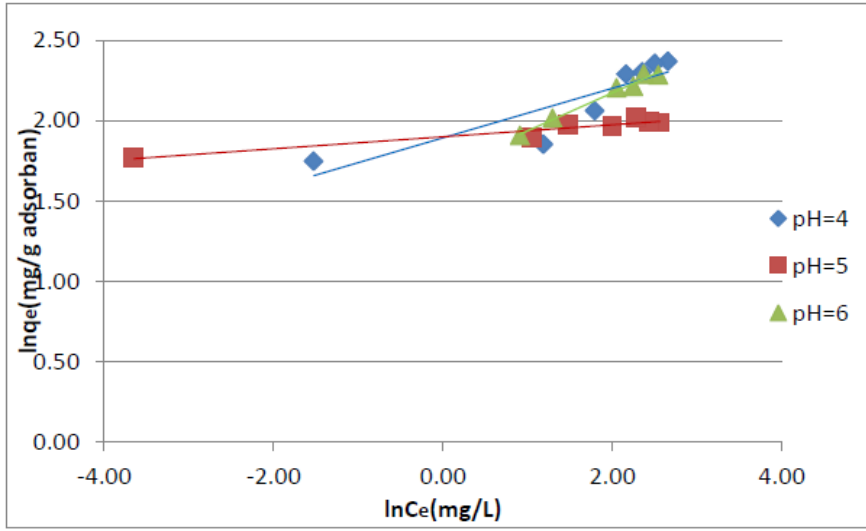
pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R_L	K_F (L/g)	n
4	6.91	0.59	11.66	0.083	6.64	6.468
5	52.63	7.09	7.42	0.007	6.69	26.738
6	6.40	0.58	11.14	0.085	5.47	4.232

Çizelge 5.24'te elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir. Çizelge 5.25'e bakıldığında Langmuir izoterm modeline göre en yüksek adsorplama kapasitesi (Q_{max}) değeri 11.66 (mg/g) olarak pH 4'te hesaplanmıştır. pH 6'da hesaplanan Q_{max} değeri ise 11.14 (mg/g)'dır ve pH 4'te hesaplanan değere yakındır. pH 5'te değer 7.42 (mg/g)'a düşmektedir. R_L değerleri 1'den küçük bulunmuştur (0.083, 0.007, 0.085). R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

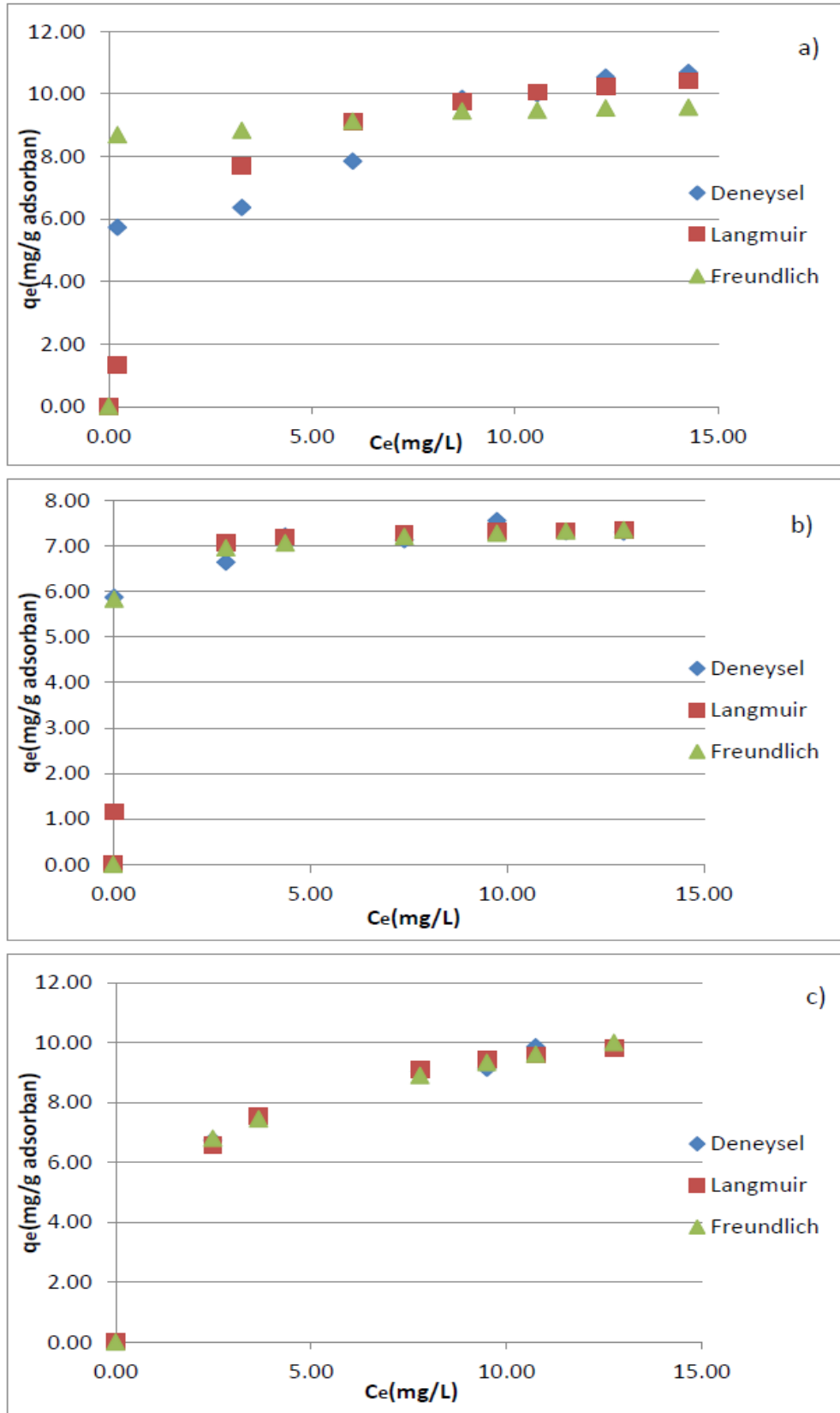
25°C'de farklı çözelti pH'larında CP-25 adsorbanının adsorpladığı Cu(II) miktarının Langmuir izotermi Şekil 5.60'ta, Freundlich izotermi Şekil 5.61'de ve deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.62'de gösterilmiştir.



Şekil 5.60 CP-25 adsorbantı için Langmuir izotermi ($T=25^{\circ}\text{C}$)



Şekil 5.61 CP-25 adsorbantı için Freundlich izotermi ($T=25^{\circ}\text{C}$)



Şekil 5.62 CP-25 adsorbantı için deneysel ve izoterm değerlerinin karşılaştırılması
(T=25°C, a) pH=4, b) pH=5, c) pH=6)

5.6 Adsorpsiyon Verilerinin Termodinamik Olarak İncelenmesi

Farklı sıcaklıklarda üretilen ve sinterlenmiş kalsiyum fosfat numuneleriyle pH 5.6'da, sulu çözeltilerden Cu(II) gideriminin gerçekleştirildiği adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler termodinamik açıdan incelenmiştir. Cu(II)'nin kalsiyum fosfat numuneleri ile adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sonuçları uygunluk gösterdiğinden termodinamik hesaplar yapılırken K_L değerleri kullanılmıştır. ΔG° değerleri Eşitlik (3.8)'den, ΔH° ve ΔS° değerleri ise $1/T$ ile $\ln K$ arasında çizilen grafikten hesaplanmıştır.

CP-70 adsorbanı ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden hesaplanan termodinamik değerler Çizelge 5.27'de verilmiştir. ΔG° değerlerinin çalışılan bütün sıcaklıklar için negatif çıkması CP-70 ile Cu(II) adsorpsiyonunun uygulanabilir olduğunu ve kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. ΔG° değerleri fiziksel adsorpsiyon için 0 kJ/mol ile -19.66 kJ/mol, kimyasal adsorpsiyon için -79.49 kJ/mol ile -397.48 kJ/mol arasında öngörülmektedir [50]. Artan sıcaklıkla ΔG° değeri azalmıştır, fakat değerler arasında çok büyük farklılık oluşmamıştır. ΔH° (31.55 kJ/mol) ve ΔS° (0.17 kJ/mol) değerlerinin pozitif olması CP-70 numunesi için Cu(II) adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Başka bir çalışmada, Weng ve arkadaşları, Cu(II) gideriminin aktive edilmiş kil adsorbanı ile gerçekleştirildiğinde adsorpsiyon prosesin endotermik olduğunu ifade etmişlerdir [51].

Çizelge 5.26 CP-70 adsorbanı ile Cu(II) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler

T (K)	$K \times 10^3$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)	R^2
298	1.24	-17.66			
308	1.63	-18.93	31.55	0.17	0.957
318	2.78	-20.97			

CP-50 adsorbanı ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden hesaplanan termodinamik değerler Çizelge 5.28’de verilmiştir. ΔG° değerlerinin çalışılan bütün sıcaklıklar için negatif çıkması CP-50 ile Cu(II) adsorpsiyonunun uygulanabilir olduğunu ve kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Artan sıcaklıkla ΔG° değerleri azalmaktadır. ΔH° (55.16 kJ/mol) ve ΔS° (0.25 kJ/mol) değerlerinin pozitif olması CP-50 için Cu(II) adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Çizelge 5.27 CP-50 adsorbanı ile Cu(II) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler

T (K)	Kx10 ³	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)	R ²
298	4.45	-20.82			
308	7.73	-22.93	55.16	0.25	0.980
318	18.13	-25.92			

CP-25 adsorbanı ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden hesaplanan termodinamik değerler Çizelge 5.29’da verilmiştir. ΔG° değerlerinin çalışılan bütün sıcaklıklar için negatif çıkması CP-25 ile Cu(II) adsorpsiyonunun uygulanabilir olduğunu ve kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Artan sıcaklıkla ΔG° değeri azalmaktadır. ΔH° (24.65 kJ/mol) ve ΔS° (0.15 kJ/mol) değerlerinin pozitif olması CP-25 için Cu(II) adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Çizelge 5.28 CP-25 adsorbanı ile Cu(II) adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler

T (K)	Kx10 ³	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)	R ²
298	3.40	-20.15			
308	4.04	-21.26	24.65	0.15	0.925
318	6.39	-23.17			

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ilk aşamada ıslak çöktürme yöntemi ile üretilen CaCO_3 ve kalsiyum fosfat numunelerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Numunelerin karakterizasyonu için FT-IR, TG/DTA ve BET analizleri yapılmıştır. İkinci aşamada ise, bu numunelerin adsorban olarak kullanılmasıyla sulu çözeltiden Cu(II) 'nin uzaklaştırılması incelenmiştir.

FT-IR analizleri sonucunda, 24 saat yaşlandırma süresinin saf CaCO_3 numunelerinin kalsite dönüşümü için yeterli olmadığı, bu dönüşümün saf CaCO_3 numuneleri için 7 gün, polimer katkılı üretilen CaCO_3 numuneleri için ise 30 gün olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda üretilen kalsiyum fosfat numunelerinden 70°C ve 50°C üretilen numunelerinin HAP karakteristik pikleriyle örtüştüğü FT-IR spektrumlarından görülmüştür. 25°C 'de üretilen numuneler ise, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin karakteristik piklerini vermiştir.

TG/DTA analizi katkısız ve polimer katkılı CaCO_3 numuneleri için gerçekleştirilmiştir. 580°C - 790°C sıcaklık aralığında saf CaCO_3 numunelerinin yapısından CO_2 gazı uzaklaşıp CaO yapısına dönüşüm gerçekleşmiştir. Polimer katkılı üretilen CaCO_3 numunelerinde, 320°C - 420°C sıcaklık aralığında yapıdan polimerin uzaklaştığı görülmüştür.

BET analizlerinde; reaktan konsantrasyonu değişiminin CaCO_3 numunelerinin spesifik yüzey alanını çok fazla değiştirmedeği görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda üretilen ve 650°C 'de sinterlenmiş kalsiyum fosfat numunelerinde en yüksek spesifik yüzey alanı CP-50 adsorbanı vermiştir.

Kalsiyum karbonat ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri denge değerlerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu incelenmiş ve tüm deney sonuçları Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermiştir.

Kalsiyum fosfat numuneleri ile Cu(II) adsorpsiyonuna sıcaklık ve pH'ın etkisi incelenmiştir.

Gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, CP-70 adsorbanının maksimum adsorplama kapasitesi 17.10 mg/g olarak pH 5.6'da, 35°C'de, CP-50 adsorbanının maksimum adsorplama kapasitesi 20.88 mg/g olarak pH 5.6'da, 45°C'de ve CP-25 adsorbanının maksimum adsorplama kapasitesi 22.05 mg/g olarak pH 5.6'da, 35°C'de elde edilmiştir.

Kalsiyum fosfat adsorbanları ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri denge değerlerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu incelenmiş ve tüm deney sonuçları Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermiştir.

Kalsiyum fosfat adsorbanı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin sonuçları kullanarak termodinamik değerler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında Cu(II) adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği ve endotermik olduğu grlmştir.

Yapılan deney sonuçlarına göre, endüstriyel açıdan basit ve düşük maliyetli olan, ıslak çöktürme yöntemi ile elde edilen kalsiyum fosfat numunelerinin Cu(II) adsorpsiyonu için iyi bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Fırat, B., (2007). Atık Sulardan Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [2] Arris, S., Bencheikh, M., Meniai, A., 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, 3(9): 351-360.
- [3] Ertürk, A., (2007). PE Malzemelerde CaCO_3 Katkısının Termal ve Mekanik Özelliklere Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [4] Zhu, R., Yu, R., Yao, J., Mao, D., Xing, C. ve Wang, D., (2008). "Removal of Cd^{+2} from Aqueous Solutions by Hydroxyapatite", Catalysis Today, 139: 94–99.
- [5] Agarwal, P., (2002). Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Polymeric Additives, Doktora Tezi, Michigan State University, East Lansing.
- [6] 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.
- [7] Pehlivan, E., Özkan, A. M., Dinc, S. ve Parlayici, S., (2009), "Adsorption of Cu^{+2} and Pb^{+2} Ion on Dolomite Powder", Journal of Hazardous Materials, 167: 1044-1049.
- [8] Cave, K. Ve Talens-Alessen, 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: Physicochemical Engineering Aspects, 268: 19-23.
- [9] Gbureck, U., Barralet, J. E., Niederdraenk, F., Reinert, F., Müller, F. A. ve Stötzel, C., (2009). "Ion Adsorption Behaviour of Hydroxyapatite with Different Crystallinities", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 74: 91-95.

- [10] Corami, A., Mignardi, S. ve Ferrini, V., (2007). "Copper and Zinc Decontamination from Single and Binary Metal Solutions Using Hydroxyapatite", *Journal of Hazardous Materials*, 146: 164-170.
- [11] Ko, D. C. K., Cheung, C. W., Choy, K. K. H., Porter, J. F. ve McKay, G., (2004). "Sorption Equilibria of Metal Ions on Bone Char", *Chemosphere*, 54: 273-281.
- [12] 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.
- [13] Filiz, Y., (2007). Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] Demirbaş, Ö., (2001). Viktorya Mavisinin Perlit Yüzeyine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [15] Taşkesen, Ş., (2009). Sulu Çözeltilerden Bakır İyonlarının Gideriminde Öğütülmüş Kemiğin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [16] Dönmez, R., (2006). Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [17] Eroğlu, V., (1995). Su Tasfiyesi, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [18] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., (2009). Metallerin Çevresel Etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Yayınları, İstanbul.
- [19] Gürbüz, M.G., (2006). Bakır (II) ve Nikel (II) İyonlarının Enteromorphaprolifera'ya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Mersin.
- [20] Alacabey, İ., (2006). Bazı Ağır Metallerin (Kobalt, Krom, Kadmiyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [21] Saltabaş, Ö., (1998). Ağır Metallerin Cansız Biyokütle ile Uzaklaştırılmasına Etki Eden Faktörler, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] Chubar, N., Carvalho, J.R. ve Correia, M.J.N., (2004). "Heavy Metals Biosorption on Cork Biomass: Effect of the Pretreatment", *Colloids and Surface A: Physiochemical Engineers Aspects*, 238: 51-58.
- [23] Bilgin, A., (2003). Atık Sudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- [24] Demirbas, O., Karadag, A., Alkan, M. ve Dogan M., (2008). "Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions by Hazelnut Shell", Journal of Hazardous Materials, 153:677-684.
- [25] Kirk-Othmer, (1971). Encyclopedia of Chemical Technology, 2th Edition, Interscience Publishers, New York.
- [26] Wholl, M.G. ve Goodhart, R.S., (1968). Modern Nutrition in Health and Disease, 4th Edition, Lea and Febiger, Philadelphia.
- [27] Sodeman, W.A. ve Sodeman, T.M., (1985). Sodemans Pathologic Physiology Mechanism of Disease, 7th Edition, W.B.Sanders Co., Philadelphia.
- [28] 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.
- [29] Combes, C. ve Rey, C., (2010). "Amorphous Calcium Phosphates: Synthesis, Properties and Uses in Biomaterials", Acta Biomaterials, 6: 3362-3378.
- [30] Blumenthal, N. C., Betts, F. Ve Posner, A.S., (1981). "Formation and Structure of Ca-Deficient Hydroxyapatite", Calcified Tissue International, 33: 111-117.
- [31] Miyateke, S., Hara, Y., Maeda, K., Akamine, A., Eto, M., Yamada, K. ve Aono, M., (1989). "Hydroxyapatite Implant for Human Periodontal Osseous Defects", Journal of the Japanese Society of Periodontology, 31: 318-326.
- [32] Murugan, R. Ve Ramakrishna, S., (2005). "Development of Nanocomposites for Bone Grafting", Composites Science and Technology, 65: 2385-2406.
- [33] Ho, Y. S. ve Mckay, G., (1999). "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes", Process Biochemistry, 34: 451-465.
- [34] 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 Resources, 40: 2645-2658.
- [35] Yılmaz, N., (2007). Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [36] İnanç, İ., (2006). Doğal Kaynak Suların Zeolitlerle (Klinoptilolit) Arıtılmasının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Sakarya.
- [37] Aksu, Z., (2005). "Aplication of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants", Process Biochemistry, 40: 997-1026.
- [38] Şencan, A., (2006). Sulu Çözelti ve Deri Atık Suyundan Cr^{+6} iyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi ile Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [39] Tok, S., (2009). Doğal Zeolit (Klinoptilit) ile Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [40] 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: Physicochemical Engineering*, 264: 17-28.
- [41] Özdemir, Y., (2005). Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [42] Sönmezay, A., (2011). Mangan Oksit Minerali Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [43] Chen, Z., Xiao, S., Chen, F., Chen, D., Fang, J. ve Zhao, M., (2011). "Calsium Carbonate Phase Transformations During the Carbonation Reaction of Calcium Heavy Alkylbenzene Sulfonate Overbased Nanodetergents Preparation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 359: 56-67.
- [44] Loste, E., Wilson, R. M., Seshadri, R. Ve Meldrum, F. C., (2003). "The Role of Magnesium in Stabilising Amorphous Calcium Carbonate and Controlling Calcite Morphologies", *Journal of Crystal Growth*, 254: 206-218.
- [45] Yang, X. ve Xu, G., (2011). "The Influence of Xanthan on the Crystallization of Calsium Carbonate", *Journal of Crystal Growth*, 314: 231-238.
- [46] Eslami, H., Solati-Hashjin, M. ve Tahriri, M., (2008). "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanocrystals Via Chemical Precipitation Technique", *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 4(2): 127-134.
- [47] Yoruç, A. B. H. ve Koca, Y., (2009). "Double Step Stirring: A Novel Method for Precipitation of Nano-Sized Hydroxyapatite Powder", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 4(1): 73 – 81.
- [48] Amjad, Z., (1987). "The Influence of Polyphosphates, Phosphonates and Poly(carboxylic acids) on the Crystal Growth of Hydroxyapatite", *American Chemical Society*, 3: 1063-1069.
- [49] Amjad, Z., (1990). "Influence of Polyelectrolytes on the Precipitation of Amorphous Calcium Phosphate", *Colloids and Surfaces*, 48: 95-106.
- [50] Bouzid, 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.
- [51] Weng, C. H., Tsai, C. Z., Chu, S. H. ve Sharma, Y. C., (2007), "Adsorption Characteristics of Copper(II) onto Spent Activated Clay", *Seperation and Purification Technology*, 54: 187-197.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gözde İNAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 15.01.1988 / TEKİRDAĞ
Yabancı Dili : İNGİLİZCE
E-posta : gozde.inan@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Tuğlacılar (Y.D.A.) Lisesi	2006