İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKONUN PERLİT VE KİTOSAN MODİFİYE PERLİT İLE ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayça ELMAS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKONUN PERLİT VE KİTOSAN MODİFİYE PERLİT İLE ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayça ELMAS

(506101034)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülhayat NASUN SAYGILI

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101034 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ayça ELMAS**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ÇİNKONUN PERLİT VE KİTOSAN MODİFİYE PERLİT İLE ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gülhayat NASUN SAYGILI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Fatoş Yüksel Güvenilir**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05 Mayıs 2014**

Savunma Tarihi : **16 Mayıs 2014**

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her türlü desteğini ve zamanını esirgemeden bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tecrübeleriyle çalışmamı kolaylaştıran ve yardımlarını esirgemeyen Ar. Gör. Pelin DEMİRÇİVİ'ye; laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü desteği gösteren Ar. Gör. Tuğba BAŞARGAN ÖZSAĞIROĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Değerli arkadaşlarım Ar. Gör. Nilay BAYLAN, Kimya Yük. Müh. Ayşen AKTÜRK, Kimya Yük. Müh. Seza Özge GÖNEN ve Genetikçi ve Moleküler Biyolog Gözde DALKIRAN'a laboratuvar çalışmalarım boyunca bana verdikleri manevi destekten dolayı teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2014

Ayça Elmas
(Kimya Mühendisliği)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ... **iii**
İÇİNDEKİLER ... **v**
KISALTMALAR ... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ... **xi**
ÖZET ... **xv**
SUMMARY ... **xvii**
1. GİRİŞ VE AMAÇ ... **1**
2 PERLİT VE KİTOSANIN KULLANIMI VE ADSORBSİYON ÖZELLİKLERİ ... **3**
2.1 Perlit ... 3
2.1.2 Kimyasal özellikleri ... 4
2.1.3 Kullanım alanları ... 5
2.1.4 Rezervler ... 6
2.1.5 Ürünün Türkiye'de bulunuş şekilleri ... 7
2.1.6 Perlite adsorpsiyon özelliği veren gruplar ... 9
2.1.7 Perlitin yüzey yüklerine pH'nin etkisi ... 10
2.2 Kitosan ... 11
2.2.1 Kitosan hakkında genel bilgi ... 11
2.2.2 Kitosanın Yapısı ... 12
2.2.3 Kitosanın özellikleri ... 13
2.2.4 Kitosanın endüstriyel uygulamaları ... 14
2.2.5 Kitosanın metal uzaklaştırılmasında kullanımı ... 16
3 ÇİNKO ÖZELLİKLERİ, KULLANIM ALANLARI, KİRLİLİĞİ VE ARITIMI ... **17**
3.1 Çinko Tarihi ve Bulunma Şekli ... 17
3.2 Çinkonun Kullanım Alanları ... 18
3.3 Çinko kirliliğinin kaynakları ve etkileri ... 18
3.4 Çinko Kirliliğinin Standartları ... 19
3.5 Atık Sulardaki Çinko Metal iyonlarını Giderme Yöntemleri ... 20

3.5.1 İyon değiştirme yöntemi 20
3.5.2 Kimyasal çöktürme yöntemi 20
3.5.3 Membran prosesleri 21
3.5.4 Biyolojik sistemler 21
3.5.5 Adsorpsiyon 21
4 SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ÇİNKO İYONLARININ ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ 23
4.1 Adsorpsiyon Tanımı 23
4.2 Adsorpsiyon Türleri 25
4.2.1 Fiziksel adsorpsiyon 25
4.2.2 Kimyasal adsorpsiyon 25
4.2.3 Değişim adsorpsiyonu 26
4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler 26
4.4 Adsorbat özellikleri 27
4.5 Adsorban özellikleri 27
4.6 Adsorpsiyon ortamının özellikleri 28
4.7 Adsorban Türleri ve Özellikleri 30
5 İZOTERM MODELLERİNİN BELİRLENMESİ 31
5.1 Langmuir İzoterm Modeli 31
5.2 Freundlich İzoterm Modeli 32
5.3 Temkin İzoterm Modeli 33
5.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi 34
6 DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 35
6.1 Materyal ve Metot 35
6.1.1 Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar 35
6.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metot 36
6.1.3 Kitosan modifiye perlitin hazırlanışı 37
6.2 Perlit ile Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi 38
6.2.1 Zn^{+2} iyonunun perlitle zamana bağlı adsorpsiyonu 38
6.2.2 Zn^{+2} iyonunun perlitle ortam pH' ına bağlı adsorpsiyonu 39
6.2.3 Farklı miktardaki perlit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu 41
6.2.4 Farklı Zn^{+2} Başlangıç Konsantrasyonlarıyla Adsorpsiyon 43
6.2.5 Perlit ile Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyon izoterm modellerinin türetilmesi 44
6.3 Kitosan Modifiye Perlitle ile Zn^{+2} İyonunun Adsorpsiyonu 47
6.3.1 Zn^{+2} iyonunun kitosan modifiye perlitle zamana bağlı adsorpsiyonu 47

6.3.2 Zn^{+2} iyonunun kitosan modifiye perlitle ortam pH' ına bağlı adsorpsiyon 49
6.3.3 Farklı miktardaki kitosan modifiye perlit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu 51
6.3.4 Farklı başlangıç konsantrasyonundaki Zn^{+2} iyonunun kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu 52
7 SONUÇLAR VE ÖNERiLER 59
7.1Sonuçlar 59
7.2 Öneriler 60
KAYNAKLAR 61
EKLER 67
EK A 67
EK B 69

KISALTMALAR

IUPAC **:** International Union of Pure and Applied Chemistry

EPA **:** Environmental Protection Agency

WHO **:** World of Health Organization

DPT **:** Devlet Planlama Teşkilatı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : 2002-2003 yıllarında Dünya'daki perlit üretimi. 6
Şekil 2.2 : Perlite adsorpsiyon özelliği veren gruplar 8
Şekil 2.3 : Perlitin yüzey yüklerinin oluşum mekanizması. 8
Şekil 2.4 : Adsorplanan madde ile adsorban arasındaki elektrostatik etkileşim 9
Şekil 2.5 : Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları.. 11
Şekil 4.1 : Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon.. 21
Şekil 4.2 : Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları.. 22
Şekil 6.1 : Perlit, kitosan karışımı ve drop-wise yöntemi ile damlacıkların elde edilişi ……38
Şekil 6.2 : Kitosan Modifiye Perlit Tanecikleri…… 38

Şekil 6.3 : Zamanın perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 41
Şekil 6.4 : Ortam pH'ının perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 43
Şekil 6.5 : Adsorban miktarının perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 44
Şekil 6.6 : Adsorban miktarının perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyon verimine etkisi 46
Şekil 6.7 : Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonunun perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 48
Şekil 6.8 : Perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait izoterm modeli eğrileri 49
Şekil 6.9 : Perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait izoterm modeli eğrileri (Langmuir izoterm modeli eğrisi hariç) 50
Şekil 6.10 : Zamanın kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2}adsorpsiyonuna etkisi 51
Şekil 6.11 : Ortam pH'ının kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 53
Şekil 6.12 : Adsorban miktarının kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 54
Şekil 6.13 : Adsorban miktarının kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyon verimine etkisi 55
Şekil 6.14 : Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonunun kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 56
Şekil 6.15 : Kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait izoterm modeli eğrileri 56
Şekil 6.16 : Kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait izoterm modeli eğrileri (Langmuir izoterm modeli eğrisi hariç) 57
Şekil A.1 : Perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait sonuçların Freundlich izoterm modeli ile uyumu. 69
Şekil A.2 : Perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait sonuçların Langmuir izoterm modeli ile uyumu. 69
Şekil A.3 : Perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait sonuçların Temkin

izoterm modeli ile uyumu. 70

Şekil A.4 : Perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait sonuçların Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ile uyumu. 70
Şekil B.1 : Kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait sonuçların Freundlich izoterm modeli ile uyumu. 71
Şekil B.2 : Kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait sonuçların Langmuir izoterm modeli ile uyumu. 71
Şekil B.3 : Kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait sonuçların Temkin izoterm modeli ile uyumu. 72
Şekil B.4 : Kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait sonuçların Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ile uyumu. 72

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Perlitin fiziksel özellikleri 4
Çizelge 2.2 : Perlitin kimyasal bileşimi 4
Çizelge 2.3 : Ham perlit agregasının asit ve bazlara karsı dayanıklılığı 4
Çizelge 2.4 : Dünya'daki perlit rezervleri (milyon ton) 5
Çizelge 2.5 : Türkiye'deki perlit rezervleri 7
Çizelge 2.6 : Kitosanın bazı fiziksel özellikleri 12
Çizelge 2.7 : Kitosanın endüstrideki bazı kullanım alanları ve uygulamaları 13
Çizelge 6.1 : Zamanın perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 37
Çizelge 6.2 : Ortam pH'ının perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi ….. 39
Çizelge 6.3 : Adsorban miktarının perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 40
Çizelge 6.4 : Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonunun perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 41
Çizelge 6.5 : Perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait izoterm modeli katsayıları 43
Çizelge 6.6 : Zamanın kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 46
Çizelge 6.7 : Ortam pH'ının kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 47
Çizelge 6.8 : Adsorban miktarının kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 48
Çizelge 6.9 : Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonunun kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 49
Çizelge 6.10 : Kitosan modifiye perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna ait izoterm modeli katsayıları 51

ÇİNKONUN PERLİT VE KİTOSAN MODİFİYE PERLİT İLE ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZET

Hızla ilerleyen sanayileşme ile doğru orantılı olarak miktarları giderek artan çeşitli endüstriyel atıklar çevre kirliliğine sebep olmakta ve toprak, su ve atmosfere karışarak canlı organizmaların yaşamını etkilemektedir. Özellikle endüstriyel atık sularda bulunan ağır metaller, organik kirleticilerden farklı olarak biyolojik olarak parçalanıp yok olmadıkları için organizmalarda depolanmakta, besin zincirlerine girmekte ve sınır değerleri aştığında canlı yaşamını tehdit edebilmektedir.

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sular önemli ölçüde çinko bileşiklerini içermektedirler. İnsan sağlığına zehirli etkisi olduğu bilinen çinkonun vücuda alınması halinde, böbrekler, sinir ve üreme sistemleri, ciğerler ve beyin önemli ölçüde zarar görmektedir. Bu yüzden endüstriyel işlemler sonrasında açığa çıkan atık sular bir takım işlemlerden geçirilerek standartlara uygun hale getirilmelidir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen içme sularındaki kabul edilebilir çinko iyonu derişimi (5 mg/L) dikkate alındığında, yüksek miktarda çinko iyonları içeren endüstriyel atık sulardan bu iyonların ekonomik bir yöntemle giderilmesi gerekmektedir.

Atık suların içerdiği ağır metallerin giderilmesi için, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, adsorpsiyon, solvent ekstraksiyonu ve biyolojik prosesler gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin birçoğunun yüksek yatırım ve işletme maliyeti, fazla enerji tüketimi ve karmaşık proses aşamaları gibi dezavantajları olması nedeniyle atık sulardan ağır metallerin gideriminde daha ekonomik yöntemlerin tasarlanması gerekmektedir. Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak diğer yöntemlere oranla daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Atık sulardan ağır metal gideriminde en verimli ve etkin yöntem olan adsorpsiyon, kısaca iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen tutunma olayı olarak tanımlanmaktadır.

Çinkonun, perlit ve kitosan modifiye perlit tarafından adsorplanarak giderilmesi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Reduschkevich izoterm modellerinin deney sonuçları ile olan uyumu araştırılmıştır. Son olarak; kullanılan adsorbanların adsorpsiyon

kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin, çözelti pH ının, adsorban miktarının ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon vermini etkilediği görülmüştür.

En fazla adsorpsiyonu yaptığı süreç, pH, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu belirlenmiştir. Adsorbanların adsorpsiyon verimi karşılaştırılmıştır.

ZINC ADSORPTION BY PERLITE AND CHITOSAN MODIFIED PERLITE AND COMPARISON OF THEIR ADSORPTION PROPERTIES

SUMMARY

The amount of various industrial wastes increases proportionally with the rapid industrialization and causes environmental pollution which negatively effects living organism by getting into the soil, water and atmosphere. Heavy metals, that are exist in industrial waste waters, are one of the most important contaminants. Heavy metal contaminants are present in the waste waters of metallurgical/metal manufacturing and electroplating, chemicals, printing, dye and paint, pulp and paper, textile, refinery and petrochemicals, leather, fertilizer, pesticides and other industries. Unlike most organic pollutants, the heavy metals present in industrial waste waters, do not undergo biological degradation and tend to accumulate in the organisms, thereby eventually entering the food chains. Thus, these contaminants threat the life if they increased beyond the permissible level.

Waste waters originating from different industries contain considerably high amounts of zinc compounds. The uptake zinc by human body cause severe damage to the kidney, nervous system, reproductive system, liver and brain. Therefore, some operations should be applied to reduced the heavy metal ion concentration to the standard limit values. The permissible ion concentration level in drinking water as set by World Health Organization (WHO) is 5 mg/L for zinc.

Several methods, such as chemical precipitation, ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange, adsorption, solvent exraction and biological treatment, are often used to remove the heavy metals from waste waters. Because most of these methods have some disadvantages such as high investment and operating costs, high energy consumption and complicated operation steps, there is a need to design more economical methods for the removal of heavy metals from waste waters.

Adsorption has been universally accepted as one of the most widely used methods for removing heavy metals from aqueous solution. Removal of heavy metals from waste waters by adsorption can be economic and efficient in comparison with the

other methods depending on the on adsorbent used. On the other hand, adsorption effectively removes contaminants in waste waters with high solute loadings and even at dilute concentrations (<0.01 M). Adsorption is briefly a holding event realized between the surfaces from each other that set apart from two phases. The adsorption process is governed by a number of parameters that determine the efficiency level of an adsorbent. However, appropriate properties and cost of adsorbent materials are the key aspects for practical applications when dealing with heavy metal removal from waste waters. By the usage of the adsorbants perlite and chitosan modified perlite,the adsorption of zinc metal in is observed. And the experiment results are used in isotherm models such as Freundlich, Temkin, Langmuir and it is observed which model is more suitable for the system.Also the capasities of perlite and chitosan modified perlite is compared.Adsorption time interval, solution pH and initial concentration is observed as a parameter that affects the adsorption percentage.

In this study, perlite and chitosan dispersed perlite were used as the adsorbent. Perlite is a naturally occurring dense glassy volcanic rock which includes mainly fused sodium potassium aluminium silicate (greater than 70%) and 3–5% water. Silanol groups can form on the perlite surface providing various adsorption properties. Chitosan, poly(D-glucosamine), is obtained by deacetylation of chitin. Chitosan is a natural biopolymer, hydrophilic, and has the ability to form complexes with metals. It is also a non-toxic, biodegradable and biocompatible material. It contains primary amino groups, which are useful for chemical modifications. In this study, batch studies were performed to investigate the effects of various experimental parameters on zinc removal such as pH, initial zinc concentration, contact time, adsorbent ratio. Equilibrium isotherms of batch system were also analyzed by Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Redushkevich isotherm models.

In this study, chitosan was dispersed on perlite to enhance the accessibility of OH and amine groups for adsorption of zinc ions. Chitosan coated perlite was prepared as spherical beads. Batch studies were performed to investigate the effects of various experimental parameters on zinc removal. From 0.5g/L to 12.5 g/L perlit and chitosan dispersed perlite were used as adsorbent to find the optimum zinc removal. Contact time experiments were run between 3-72 h. pH experiments were run between pH 4-10. To obtain the adsorption isotherms, initial zinc solution concentration was changed between 0.005-0.04 M. Zinc concentrations were

measured by spectrophotometer (Jenway 6305 UV Spectrophotometer) according to zincon method.

The amount of ions retained in the adsorbent phase at equilibrium qe (mg/g) was calculated by using the following equation

$$qe = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M}\right] * V$$

The adsorbtion capacity was calculated by using the following equation

$$\%\text{Adsorbtion} = (1 - \frac{Ce}{Co}) * 100$$

where C_0 and C_e are the initial and final concentrations of ions in solution (mg/L), M is the mass of the adsorbent (g) and V is the volume of the solution (L).

Langmuir, Freundlich , Temkin and Dubinin-Redushkevich isotherm models have been employed extensively by many researchers to explain the adsorption mechanism of Zn^{+2} ions due to their simplicity and applicability. Therefore, the fitting between the experimental results and Langmuir, Freundlich and Temkin, Dubinin-Redushkevich isotherm equations were studied to describe the adsorption mechanism.

Adsorption capacity of perlite was found %54 according to zincon method. 72 h end-over-end shaking was enough to reach the adsorption equilibrium. The maximum zinc adsorption was occurred at pH 7.5-8.0. Whereas with chitosan dispersed perlite, zinc was adsorbed at the range of %78 and zinc adsorption with chitosan dispersed perlite was reached maximum at pH =5.5-6. Zinc adsorption isotherm was obtained by changing the initial zinc concentration. Temkin isotherm model was fitted well with experimental parameters for both of the adsorbents. Maximum zinc uptake was found 1197 mg/L and 1941 mg/L for perlite and chitosan dispersed perlite, respectively

.Maximum zinc removal was observed in the presence of chitosan dispersed perlite. Temkin isotherm model described well zinc removal on the both perlite and chitosan dispersed perlite single layer zinc adsorption. Chitosan coated perlite was showed higher zinc adsorption compared with perlite.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atık sular bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek derişimlerde ağır metal içermektedirler. Bu metallerin bir kısmı biyolojik yaşamda gerekli olmalarına ragmen; yüksek derişimlerde bulunmaları zehirli etki oluşturmakta ve çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Özellikle içme sularında insan sağlığı açısından belirlenen sınır değerlerin sağlanması gerektiğinden; sulardan ağır metal iyonlarının giderimi, dünyada araştırılan önemli konulardan biri olmuştur.

Atık sulardaki çinko (Zn^{+2}) iyonları canlılar üzerindeki toksik etkileri nedeniyle, doğaya atılmadan önce etkin bir şekilde uzaklaştırılmalıdır. Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında sıklıkla tercih edilen yöntemler; kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, biyolojik prosesler, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak, diğer ayırma yöntemlerine oranla daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine tutunması ya da sınır yüzeydeki derişim değişmesi sonucu faz ara yüzeyinde meydana gelen tutunma olayıdır. Adsorpsiyon olayı ya katı-sıvı ya da katı-gaz fazları arasında gerçekleşmektedir. Katı-sıvı adsorpsiyonu, içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynamaktadır. Su arıtımında kolay bulunabilen ve atık sulardaki ağır metalleri tutabilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinin ekonomik olabilmesi, bol miktarlarda bulunan, kolay elde edilebilen ve üretim maliyetleri düşük olan adsorbanların kullanılması ile mümkün olabilmektedir. Bu nedenle, endüstriyel uygulamalarda daha çok doğal adsorbanlar tercih edilirken, bunlara alternatif oluşturarak adsorpsiyon faaliyetlerini daha geniş uygulama alanlarında daha ekonomik gerçekleştirebilecek adsorbanların geliştirilmesi konusunda çalışmalar da yapılmaktadır. Özellikle endüstriyel ve bitkisel bazı atıkların adsorban olarak değerlendirilmeleri ile hem atık yönetimi alanında mevcut sorunlara çözüm bulunmakta hem de daha düşük maliyetli adsorbanlar elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada; adsorban olarak, perlit ve kitosanla modife edilmiş perlit kullanılmış olup öncelikle sadece çinko iyonları içeren ve başlangıç iyon derişimleri farklı olan çözeltiler ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve iki adsorban için adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Ardından, elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyonu temsil eden izoterm modeli belirlenmiştir.

2 PERLİT VE KİTOSANIN KULLANIMI VE ADSORBSİYON ÖZELLİKLERİ

2.1 Perlit

Perlit asidik bir volkanik camdır. Perlit ismi bazı perlit tiplerinin kırıldığı zaman inci parlaklığında küçük küreler elde edilmesi nedeni ile inci anlamına gelen perle kelimesinden türetilmiştir.

Perlit, ısıyla genleşme özelliği olan, genleştirildiğinde çok hafif ve gözenekli bir hale geçen bir kayaçtır.

Çeşitli perlit kayaçlarının renkleri ve yapıları birbirinden çok farklı olabilir. Bu bakımdan perliti gözle tanımak oldukça zordur. Ham perlitin rengi saydam açık griden parlak siyaha kadar değişmekte olup, genleştiğinde renk tamamen beyazlaşır. Perlitte en önemli özellik %2 ile 6 oranında değişen içeriğindeki sudur ve bu su perlitin kararlılığını sağlamaktadır [1].

Genleşmiş perlit mükemmel bir termal ve akustik yalıtıcı, atese karsı dirençli ve çok düşük ağırlıkta bir materyaldir. Çoğu perlit genellikle %70'den daha fazla silika içeriğine ve adsorban özelliğine sahiptir.

Ham perlitin 0.0 – 2.5 mm'lik aralıklarla da kırılıp, değişik aralıklı eleklerden geçirilerek boyutlandırılmasına kırılmış-elenmiş denir. Kırılmış elenmiş perlitin 850^{o}C – 1150 ^{o}C deki alev sokunda bünye suyunu kaybederek patlaması sonucunda tane hacminin 10-35 misli kadar büyümesi haline genleştirilmiş perlit denir [2].

Genleştirilmiş perlit inert ve yanmayan bir madde olup düşük nem absorpsiyon karakteristiklerine sahiptir.

Çizelge 2.1: Perlitin fiziksel özellikleri [64].

Perlitin Fiziksel Özellikleri	
Tanım	Konkoidal, sferidal kırıklı camsı volkanik kayaç
Renk	Beyaz, gri ve tonları, genleşince tümüyle beyaz
Sertlik (Mohs)	5-6
Özgül ağırlık	2200-2400 kg/m3
Gevşek Yoğunluk	32-400 kg/m^3
Yumuşama noktası	871-1093˚C
Ergime noktası	1260-1343 ˚C
Özgül ısı	0.2 cal/g˚C
Isı iletkenliği	0.04 W/Mk
Refraktif indeks	1.5
PH	6.5-8
Serbest nem (%)	Maksimum 0.5
Asitte erime özelliği	Konsantre sıcak alkali ve hidrolik asitte erir. Konsantre mineral asitlerinde az erir. (%2) Seyreltik mineral veya konsantre zayıf asitlerde çok az erir (%0,1).

2.1.2 Kimyasal özellikleri

Farklı türdeki perlitler (genleşmiş-genleşmemiş) ve farklı orjinli perlitler bileşimlerindeki farklılıklar nedeniyle farklı özelliklere sahiptirler. Nitrat, sülfat, fosfor, ağır metal, radyoaktif element ve organik madde içermez. Dolayısıyla kimyasal olarak oldukça saftır.

Çizelge 2.2: Perlitin yüzde kimyasal bilesimi.

Perlit İçinde bulunan Kimyasal Gruplar	% Miktarları
SiO_2	71.0 - 75.0
Cr	0.0 - 0.1
AlO_3	12.5-18
Ba	0.0 - 0.05
Na_2O_3	2.9 - 4.0
PbO	0.0 - 0.03
K_2O	0.5 - 5.0
CaO	0.5 - 0.2
Fe2O3	0.1 - 1.5
MgO	0.02 - 0.5
TiO2	0.03 - 0.2
Serbest silis	0.0 - 0.2
MnO2	0.0 - 0.1
SO3	0.0 - 0.2
FeO	0.0 - 0.1

Ham perlit agregasının asit ve bazlara karsı dayanıklılığı:

Asitlerde çözünürlük

Hidroflorik asit (sıcak derisik) : %94.94 çözünür.

Hidroklorik asit (1/10'luk sıcak) : %3.32 çözünür.

Hidroklorik asit (1/10 N sıcak) : %2.55 çözünür.

Bazlarda çözünürlük

Sodyum hidroksit (doygun sıcak çözelti) : %9.13 çözünür.

Sodyum hidroksit (1 N sıcak) : %8.77 çözünür.

Sodyum hidroksit (0,1 N sıcak) : %2.64 çözünür[65].

2.1.3 Kullanım alanları

Genleştirilmiş perlitin kullanım alanları (inşaatlarda, tarımda, gıda sanayiinde ve dökümcülükte) çok ve çeşitli olup bundaki en önemli etken fiziksel ve kimyasal özelliklerdir.

Perlit en yaygın olarak kullanıldığı alan inşaat sektörüdür. Bu nedenle perlit talebi inşaat alanındaki gelişme ve durgunluklara paralel bir durum arz etmektedir.

Genleşmiş perlit bitki öldürücü ilaç, böcek öldürücü ve kimyasal gübreler için bir taşıyıcı olarak da kullanılmaktadır. Perlit genellikle %70'den daha fazla silika içerdiğinden, adsorpsiyon özelliği gösterir; kimyasal açıdan inert olduğu için birçok proseste mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır. Genleşmiş perlit boyada, cilalamada, plastiklerde, reçinelerde ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Kullanılan perlitin özellikleri, kullanım alanlarındaki potansiyelini teknik olarak tanımlama olanağını vermektedir. Bu noktadan hareketle, perlitin yalıtım malzemesi, dolgu maddesi, kimyasal madde, taşıyıcı olarak tüketilebilmesi için hafiflik, yanmazlık, gözeneklilik, kimyasal pasiflik gibi özelliklerinin hangi tatbik alanında gerekli olduğunun bilinmesini gerekli kılmaktadır.

2.1.4 Rezervler

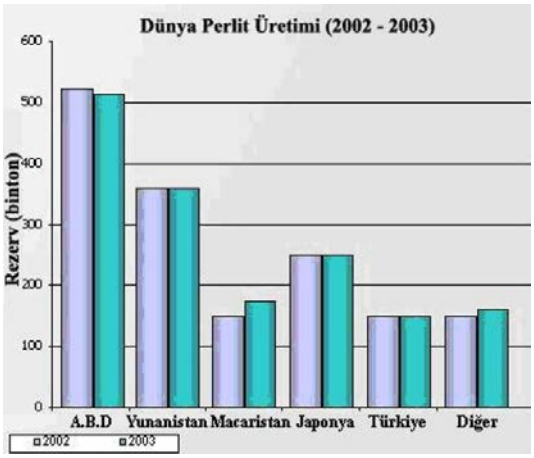
Dünya Perlit rezervleri volkanik kusak içindeki bölgelerde bulunmaktadır. ABD, Ermenistan, Japonya, İtalya, Türkiye ve Yunanistan perlit kaynakları bakımından zengin ülkelerdir. Dünya görünür rezervi 700 milyon ton'dur. Dünya toplam rezervi (görünür+ muhtemel + mümkün) 7.700 milyon ton olup; bu rezervin 5.700 milyon tonu (%74'ü) Türkiye'de bulunmaktadır. Ülkeler ve bölgeler için perlit rezervleri Çizelge 2.3'de verilmistir.

Çizelge 2.3: Dünya perlit rezervleri (Milyon Ton) [1].

Ülke	Görünen Rezervler	Toplam Rezervler
ABD	50	200
Türkiye	30	5. 700
Yunanistan	50	300
Diğer	600	1. 500
Dünya Toplamı	700	7. 700

Mevcut durumda ham perlit ve işlenmemiş perlit ürünlerini en çok üreten ve tüketen ülke ABD'dir. Üretimde söz sahibi diğer ülkeler ise Yunanistan, Japonya, Türkiye, Macaristan ve Meksika'dır. 2003 yılında, dünyada 1.63 milyon ton perlit üretilmiş olup, Türkiye perlit üretimi yıllık ortalama olarak 150000 ton civarındadır.

Türkiye'de isletilen perlit ocaklarının çok büyük bir kısmı Batı Anadolu'daki yataklardır. Bunlar genellikle İzmir-Manisa-Balıkesir ve Çanakkale illeri civarında yoğunlaşmış durumdadır.



Şekil 2.1 :2002-2003 yıllarında Dünya'daki perlit üretimi [1].

2.1.5 Ürünün Türkiye'de bulunuş şekilleri

Ülkemizdeki önemli perlit rezervleri Tersiyer-Erken orta Kuvaterner yaşlı volkanik bölgelerde yoğunlaşmıştır. Genel olarak riyolitik volkanizmalarla ilgilidir. Ege bölgesi perlitleri, Menderes ve Karaburun Masifleri arasında kalan mesozoik bir kıvrımın, miyosen riyolitik volkanizmaları ile ilgilidir. Perlit doğrudan dogruya lav akıntılarıyla meydana gelmiştir. Bölgeyi riyolit, riyolitik tüfler, perlit ve volkanik tortular kaplamaktadır. Cumaovası mevkiindeki perlit cevherleşmesi, Murat tepenin kuzey eteklerinden başlayıp takriben 10 km boyunca Murattepe, Mezarkaya, Aktaş, Güllüktepe ve Karadağ'a kadar uzanmaktadır. Perlit cevheri tamamen satıhta olup, bazı kısımlarda 1.5 metreyi bulan nebati örtü tabakasıyla kaplıdır. Bazı yataklarda ve yatakların bazı kısımlarında perlit üzerinde riyolitik tüfler ve perlitik bresler mevcuttur. Cevher yataklarının derinliği 25-90 metre arasında değişmektedir [1] .

Çizelge 2. 4: Türkiye perlit rezervleri [1].

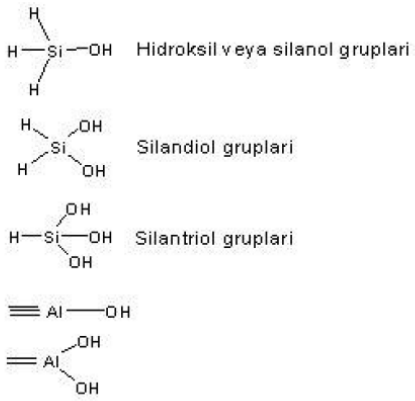
Bölge	Rezerv (mümkün) bin ton
Ankara- Çamlıdere	8000
Ankara-Çubuk	32000
Ankara- Kızılcaham	34200
Balıkesir-Evrindi	25000
Balıkesir- Savastepe-Sındırga	47000
Bitlis-Adilcevaz-Tatvan-(Van-Ercis)	1400000
Çankırı-Orta	30000
Çanakkale-Biga	3400
Eskisehir-Seyitgazi	20000
Erzincan-Merkez	27000
Erzurum-Pasinler	100000
İzmir-Bergama	16500
İzmir-Dikili	8000
İzmir-Foça	16500
İzmir-Menderes (Cuma Ovası)	60000
Kars –Sarıkamıs	1500000
Manisa-Demirci-Soma	18600
Manisa-Saruhanlı	18000
Nevsehir-Acıgöl	862000
Nevsehir-Derinkuyu (Niğde-Gölcük)	350000
Toplam	**4576200**

Çizelge 2.4'de belirtilen rezervlerden ayrı olarak Kars-Göle civarında önemli ölçüde perlit varlığı bilinmektedir.

2.1.6 Perlite adsorpsiyon özelliği veren gruplar

Perlitin adsorpsiyon kapasitesini olusturan özelliklerinden biri üzerindeki yüzey hidroksil gruplarıdır.

Yüzey hidroksil gruplarında, silisyum atomları oksijenle tetrahedral koordinasyonlarını muhafaza etme eğilimi gösterirler.



Şekil 2.2: Perlite adsorpsiyon özelliği veren gruplar [64].

Tek değerli hidroksil gruplarının eklenmesiyle oda sıcaklığında koordinasyonlarını tamamlarlar ve silanol gruplarını oluştururlar. Farklı türdeki silanol grupları yukarıda gösterilmektedir.

Teorik olarak bir silisyum atomunun iki ya da üç hidroksil grubuna bağlanıp silandiol ve silantriol gruplarını vermesi mümkündür. Fakat yüzeyde silantriol gruplarının var olması olanaksızdır [5].

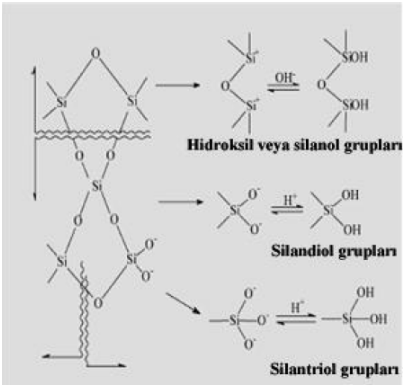
Oksitler üzerindeki yüzey hidroksil gruplarının asidik iyonlasmasından kaynaklanan negatif yüzey yükü, oksitler üzerine katyonların adsorpsiyonuna sebep olur.

Aluminadaki hidroksit yüzey grupları da Şekil 2.3'te verilmistir.

2.1.7 Perlitin yüzey yüklerine pH'nin etkisi

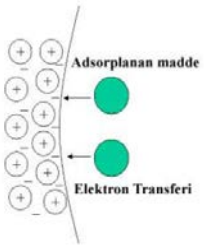
Perlit yüzeyindeki silanol gruplarının iyonizasyonu perlit üzerine katyonların adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar.

Perlit örneklerinin negatif yüzey yükünün pH arttıkça arttığı bulunmuştur.



Şekil 2. 3: Perlitin yüzey yüklerinin olusum mekanizması[6].

pH artısıyla perlit örneklerinin yüzey yük yoğunluğunun değişimi, yüzeydeki silanol gruplarının iyonizasyonunun bir sonucu olabilir [6].



Şekil 2.4: Adsorplanan madde ile adsorban arasındaki elektrostatik etkileşim [6].

Perlitin elektrokinetik özelliklerinin incelendiği bir çalısmada perlit örneklerinin sıfır yükü noktasına sahip olmadığı ve zeta potansiyel ve yüzey yükü değerlerinden perlit yüzeyinin geniş bir pH aralığında (3-11) negatif olarak yüklü olduğu belirlenmiştir.

$SiOH^- + OH^-SiO^- + H_2O$

pH değerlerinin artısıyla katyonların perlit üzerine adsorpsiyonunun artış eğilimi göstermesi artı yüklü iyonlarla negatif yüklü yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanabilir[7]

$SiOH^- + Y+ SiO^- Y + H^+$

2.2 Kitosan

2.2.1 Kitosan hakkında genel bilgi

Kitosan, selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan biyopolimer kitinin alkali ortamda N-deasetilasyonu ile elde edilen önemli bir aminopolisakkarittir [8]. Kitin ıstakoz, karides, yengeç gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuğundan, bazı omurgazıslardan ve fungilerden elde edilir ve yaygın olarak kullanılır [9]. Kitinin yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda destilasyonu sonucu yapı kitosana dönüşür. Kitosan ucuz, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir [10]. Biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir.
Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Ucuz adsorbantlara duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlalaşan sorunları, sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atıksu arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir.
Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon isleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin baslıca sebebidir. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri su faktörler ile desteklenmektedir:

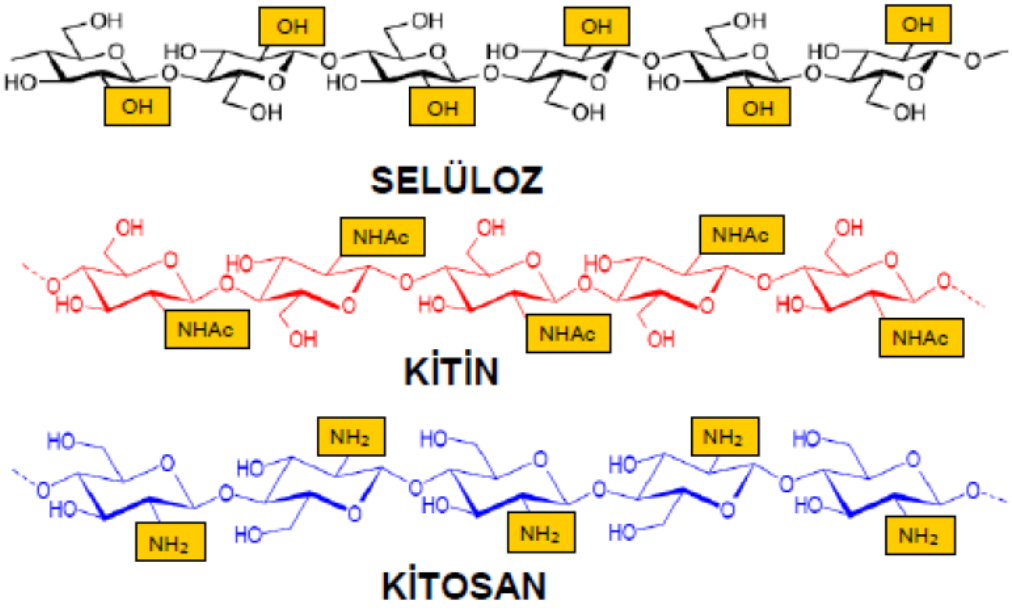
- Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofilikliği vardır.
- Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.

Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile komplekslesmede uygun yönlenmelere izin verecek özelliktedir. Bununla birlikte kitosan gibi selat olusturan aminopolimerlerin düşük pH'a sahip atık sularda amin gruplarının protonlanması nedeniyle metal uzaklaştırılmasındaki verimlilikleri düşmektedir. Ayrıca kitosan gibi aminopolimerler asidik ortamda çözünür
olmaları nedeni ile adsorbent olarak kullanılmamaktadır. Kitosanın asidik ortamlarda çözünürlüğünün engellenmesi ve kimyasal kararlılığını artırmak amacı ile çapraz

bağlanması gerekmektedir. Bu dezavantajın üstesinden gelebilmek için bir metalle kompleksleşmiş kitosanın çapraz bağlanması ile reçine hazırlanması önerilmektedir. Bazı çalışmalarda ise kitosanın üzerine bazı ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karsı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendisine özgü adsopsiyonunun daha da arttırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği savunulmuştur. Yapılan çeşitli çalışmalarda, bazı metal iyonlarının kitosan üzerinde tutulması incelenmiştir. (Hg^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Cr^{+6}, Cd^{+2} ve Zn^{+})

2.2.2 Kitosanın Yapısı

Kitinin en önemli ürünü olan kitosan bazik ortamda kitinin deasetillenmesiyle elde edilir. Kitosan, ilk kez 1811 yılında Henri Bracannot tarafından keşfedilmiştir. 1894'de Hoppe-Seyler, kitini potasyum hidroksit içerisinde 180oC'de işleme sokmuş (deasetilasyon) ve asetil içeriği azaltılmış bir ürün olan kitosanı elde etmiştir. Kitin ve kitosan polisakkaridleri, kimyasal olarak selüloza benzemekle birlikte kendi aralarında birtakım farklılıklar göstermektedir. Selülozda, ikinci karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulunurken, kitinde asetamid (-NHCOCH3), kitosanda ise amin (-NH2) grubu bulunmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.5: Selüloz, kitin, kitosanın kimyasal yapıları [11].

Kitosan, her tekrarlayan birimdeki primer (C-6), ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2)grubu olmak üzere toplam üç tane reaktif gruba sahiptir. Bu reaktif gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmekte ve kitosanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri ile çözünürlüğünü değiştirmektedir [11].

2.2.3 Kitosanın özellikleri

Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kilo Dalton (kDa) arasında değişebilmektedir. Molekül ağırlığına göre düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı kitosan diye sınıflandırılır. Kitinin deasetillenmesi sonucu elde edildiği için kitosanın deasetilasyon derecesinden de bahsedilir. DD, % 40-100 aralığında gerçekleştirilebilir. Kitosan suda çözünmez, ancak asidik ortamda (pH<6.5) oldukça iyi çözünür. Fosforik, sülfürik ve sebasik asit gibi asidik çözeltiler kitosan için iyi çözücüler değillerdir, ancak kitosan; formik, sitearik ve asetik asidin seyreltik çözeltilerinde iyi çözünür. Standart çözücü olarak genellikle asetik asit çözeltisi kullanılır. Çözünürlük deasitilasyon derecesine derişime, asitin cinsine ve pH'a bağlıdır. Asit derişiminin azalması ile çözünürlük azalmaktadır. Kitosanın kitin ve selülozdan farklı olarak sahip olduğu amin gurubu, çözünme sırasında protonlanır ve bundan dolayı da kitosan pozitif yüklenmiş olur [12]. Bu özelik, kitosanın katyonik bir polisakkarit olduğunu gösterir. Diğer polimerlerin aksine kitosan, pozitif yüklü (zayıf bazik gruplardan dolayı) hidrofilik bir polimerdir. Sahip olduğu bu özeliklerden dolayı, negatif yüklü polimerlerle, makromoleküllerle, polianyonlarla vs. etkileşme yeteneğine sahiptir. .

Kitosan;

- Lipitler, proteinler ve birçok biyoaktif madde ile bağlanabilir
- Negatif yüklü polimerlerle (alginat gibi) ağ veya matris oluşumu gerçekleştirebilir
- Vücuttaki önemli fonksiyonel karbohidratlarla (hyalüronik asit, mukopolisakkaritler) uyumludur.

Bu özeliklerinin yanında su ve yağ bağlama kapasitesi oldukça fazla olup çok iyi film oluşturma özelliklerine sahiptir. Çizelge 2.5 'de kitosanın bazı fiziksel özelikleri verilmiştir. Genel olarak bakıldığında kitosan aşağıda belirtilen özeliklerden dolayı birçok endüstriyel uygulamada kullanıma sahiptir;

- Yenilenebilir özeliktedir, bol miktarda bulunmaktadır
- Toksik değildir, biyo uyumludur ve biyo bozunurdur
- Asit giderici, antiülser, antitümor, antimikrobiyal, antioksidant, antibakteriyel ve antifungal etki gibi biyoetkileri vardır
- Çözünmesi için zararlı organik çözücülere gerek duyulmaz
- Katyonik polimer olup negatif yüklü yüzeyler ile kolayca etkileşir.

Çizelge 2. 5: Kitosanın bazı fiziksel özellikleri.

Özellikler	Değer
Molekül Ağırlığı	50-2000 kDa
DD	%40-100
Viskozite	<2000 mPaS
Su Bağlama Kapasitesi	%450-1150
Yağ Bağlama Kapasitesi	%314-535
Yığın Yoğunluğu	0.06-0.39 g/cm3
Renk	Donuk Sarı
Çözünürlük(suda)	pH<6.5

2.2.4 Kitosanın endüstriyel uygulamaları

1990'ların başına kadar endüstride kitosan kullanımı bitkilerin büyümesi ve su arıtımı gibi alanlarla sınırlı kalmışken, ilerleyen yıllarda kitosan üzerine yapılan çalışmaların artması ve sonuç olarak kitosanın sahip olduğu yenilenebilirlik, toksik olmama, biyobozunurluk, biyouyumluluk, antibakteriyel, antimikrobiyel, antitümör etki vs. gibi çok önemli özeliklerinin keşfedilmesi ile kitosan birçok alanda umut vaat eden bir polimer haline gelmiştir. Kitosanın kullanıldığı endüstriyel alanlar ve bu alanlardaki bazı uygulamaları Çizelge 2.6' da verilmiştir. Yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplar, katyonik polimer olma avantajı ve nanoboyutta kitosan parçacıklarının hazırlanabilmesi özellikle; biyomedikal, kozmetik, gıda, farmasötik sektöründe oldukça ilgi uyandırmıştır [13].

Çizelge 2.6:Kitosanın endüstrideki bazı kullanım alanları ve uygulamaları[13].

Endüstriyel Alan	Uygulama
Atık su iyileştirme	-Metal iyonlarının uzaklaştırılması
	-Protein, boya, aminoasit ve organik bileşiklerin tutulması
Su Arıtma	-Gıda Prosesleri
	-Meşrubat/İçme Suyu
Çevresel Temizleme	-Radyoaktif Atıkların Uzaklaştırılması
Tarım	-Tohum kaplama
	-Gübre
	-Kontrollü toprak kimyasalı salınım
	-Böcek/Parazit öldürücüler
Kağıt-Kağıt Hamuru	-Yüzey iyileştirme
	-Kaplama ve Fiber
Gıda Endüstrisi	-Besleyici İlaçlar
	-Boyar Maddenin Uzaklaştırılması
	-Besin Koruması
Biyoteknoloji	-Enzimin immobilizasyon
	-Protein ayrılması
	-Kromatografi
	-Hücre Geri Kazanımı
Kozmetik	-Nemlendirici
	-Saç Bakımı
Membran	-Geçirgenlik Kontrolü
	-Ters Osmoz
Ürün Ayırımı ve Geri Kazanımı	-Membran Ayırımı
	-Koagülasyon
	-Kromatografik Kolonlar
	-Kapsülleme Adsorbentleri

2.2.5 Kitosanın metal uzaklaştırılmasında kullanımı

Biyopolimerin birçok alanda kullanımlarının yanısıra atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için düşük maliyetli adsorban olarak kullanımları araştırılmaktadır [14]. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin başlıca sebebidir. Kitosan biyopolimer zincirindeki her bir glukozaminde yer alan amino grubu, 3.grup geçiş metallerinin iyonları için seçici bağlayıcı bir konum görevi görür [4]. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile desteklenmektedir;

Çok sayıda hidroksil grubu olması dolayısıyla kitosanın yüksek hidrofilikliği vardır. Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.

Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönlenmelere izin verecek özelliktedir [16]. 1990 lardan sonra ağır metal iyonlarının seçici ayrımını yapabilecek ve yüksek verimlilikte adsorplayacak kitosandan türetilmiş çok fazla sayıda şelatlaştırıcı reçine sentezlenmiştir [17] .

3 ÇİNKO ÖZELLİKLERİ, KULLANIM ALANLARI, KİRLİLİĞİ VE ARITIMI

3.1 Çinko Tarihi ve Bulunma Şekli

Çinko metali 1746 yılında Andreas Maggrat tarafından keşfedilmiştir. Parlak açık gri renkli olan çinkonun atom ağırlığı 65,409 g/mol ve atom numarası 30'dur. Çinko, bileşiklerinde (+2) değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojenler ile kompleks bileşikler oluşturur[18].

Çinko yeryüzü kabuğunun %0,004'ünü oluşturur. En çok bulunan minerali sfalerit (ZnS) dir. Bu bileşik Pb, Cu, Cd ve demir sülfürle birlikte bulunur. Çinkonun diğer mineralleri smitsonit (çinko karbonat), hemimorfit (çinko silikat) ve franklinit ((Fe, Mn, Zn) $(Fe, Mn)_2O_4$) dir [19-20].

Çinko metali saf olarak çinko oksidin karbon veya karbon monoksit ile indirgenmesinden elde edilir. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda $ZnSO_4$ bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak eldesi tercih edilmektedir.

Türkiye'nin çinko metal tüketimi yılda 60.000 ton civarındadır. Önümüzdeki yıllar için çinko metal tüketiminde artış %4 civarında olacaktır. Buna karşılık Kayseri Zamantı bölgesindeki oksitli çinko rezervleri azalmakta ve bugün dahi yeterli tenor ve üretim olmadığı için dış ülkeden (İran) cevher gelmektedir. Süfürlü çinko yatakları ise, Türkiye'nin birçok yerinde görülmesine rağmen büyük üretim yapılacak rezervler henüz saptanamamıştır. Rize'de bulunan Çayeli Bakır İşletmeleri'nde bakırın yanında bulunan sülfür çinko selektif konsantre olarak alınmakta ve toplam 10 milyon ton rezervi ile Türkiye'nin şu anda en büyük cevher yatağını oluşturmaktadır [21].

3.2 Çinkonun Kullanım Alanları

Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı metalik çinkonun %50'sinden fazlası diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin korozyona karşı korumak amacı ile galvanizlemede kullanılmaktadır. İnşaat sektöründeki galvanizli saçlar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer hava hat direkleri galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlardır. Pirinç alaşımı ile özellikle otomotiv sanayinde döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinkonun kullanıldığı diğer önemli alanlardır [22-25].

Çinko demir konstrüksiyon malzemelerine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için korozyondan çok iyi korunma sağlamakta ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturmaktadır. Diğer taraftan, düşük ergime sıcaklığına sahip olması nedeniyle kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [35].

Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO) boya maddesi olarak yağlı boya ve lastik, kauçuk, kozmetik, plastik, sabun, yazıcı mürekkebi, ilaç, güneş koruyucu üretiminde kullanılmaktadır. Çinko oksit ayrıca tıbbi ilaçlarda deri ve kas yaşlanmasını önlemek amacıyla da kullanılmaktadır. Çinko sülfür (ZnS) bileşiği floresans özelliğe sahip olduğu için kol saatlerinde parlak kadranların yapımında, floresan ışıklarda, X-ışıkları ve televizyon ekranlarının yapımında kullanılır. Çinko klorür ($ZnCl_2$) ise deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır [24,22].

3.3 Çinko kirliliğinin kaynakları ve etkileri

Doğal sularda çinko az miktarda bulunur. Musluk suyunda çinko miktarı, galvanizli pirinç borular ve diğer çinkolu yapımlardan gelen çinko nedeniyle yüzey sularından daha fazladır. Musluk suyunda çinko miktarı 0,01-1,0 mg/L arasında değişmektedir. Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterir. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatin ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{+2} yüzünden değil anyonik CrO_4^{-2} bileşeninden kaynaklanmaktadır [31].

Çinko insan vücuduna yetersiz miktarda alındığı takdirde iştah kaybı, tat ve koku duyularında azalma, yara iyileşmesinde gecikme, bağışıklık sisteminde zayıflama, gençlerde büyüme sorunları, deri sorunları ve en önemlisi doğan bebeklerde doğum esnasında ve sonrasında sağlık sorunları meydana gelmektedir. Çinkonun gerekenden fazla alınması durumunda iştah ve bağışıklık sistem aktivitesinin azalması, yaraların geç iyileşmesi, derideki aşırı hassasiyetler, kolesterolün yükselmesi, karın ağrısı, ishal, sindirim sisteminde rahatsızlıklara neden olur [5] .

Biyokimyasal yönden çinkonun önemi bazı enzimlerin aktivasyonu için, vazgeçilmez bir madde oluşundan kaynaklanmaktadır. Çinko karbonik anhidraz, alkol ve laktat dehidrogenaz enzimlerinin önemli yapı taşlarından birini oluşturur. En fazla çinko prostat ve pankreansta bulunur. Pankreastaki çinko insülin ile birleşmiş haldedir. İnsülin pankreasta çinko bileşiği halinde depo edilir. Ayrıca çinko kemik, adale ve karaciğerde de bulunmaktadır [32].

Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmekle birlikte, besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. İnsanlarda çinko zehirlenmesinin belirtisi, kusma, su eksikliği, elektrolit dengesizliği, karın ağrısı, bulantı, uyuşukluk, baş dönmesi şeklinde görülür. Çinko klorürün neden olduğu böbrek yetersizliği de görülmüştür [35].

3.4 Çinko Kirliliğinin Standartları

1963 ve 1971 yıllarında yayınlanmış olan uluslararası standartlarda, 1958 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kabul edilen ve izin verilen içme suyundaki çinko iyonu derişiminin en yüksek değeri 15 mg/L olarak yer almıştır. Ancak, 1984 yılında yayınlanmış olan İçme Suyu Kalite Yönetmelikleri'nin birinci baskısında, suyun tat özellikleri düşünülenerek içme suyundaki çinko iyonu derişimi 5 mg/L'ye indirilmiştir. 1993 yılında yayınlanan baskısında ise, insanlar üzerinde yapılan çalışmalar da göz önüne alınarak bu değerin değiştirilmesine gerek duyulmamıştır. Ancak, içme suyundaki çinko iyonu derişiminin 3 mg/L'yi geçtiği taktirde tüketiciler tarafından kabul edilmemektedir [26] .

Çevre Koruma Örgütü (EPA) ya göre atıksuların tekrar uzun vadeli kullanımında çinko en fazla 2 mg/L olmalıdır. EPA'nın önemli derecede toksik ve zararlı maddeler listesinde çinko da yer almaktadır [27].

Demir-Çelik Sanayinde sinterleme ünitesinden sıvı atık olarak 0.1-29.36mg/L bulunmakta bunun yanı sıra filtre edilen bacalardan veya çamur atığının kütlece %10-20 ini çinko oluşturmaktadır.

3.5 Atık Sulardaki Çinko Metal iyonlarını Giderme Yöntemleri

Çinko Ağır Metali aşağıdaki yöntemlerle de arıtılabilmektedir.

3.5.1 İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme, çözünmeyen katı maddenin yüzeyindeki anyon ve katyonun çözeltideki aynı yüke sahip farklı iyonla yer değiştirmesi prensibine dayanan bir prosestir [29]. Bu amaçla sulu çözeltideki istenmeyen metallerin tutulması için alüminyum silikatlar, zeolitler, sentetik reçineler ve sülfotlanmış karbon malzemeler kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineler hafif ve gözenekli katılardır. Küçük küreler veya tabaka şeklinde olabilirler. İyon değiştiricilerin önemli bir karakteristiği seçici özellikler göstermeleridir.

İyon değiştirme yöntemi, endüstriyel atık su arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında, suların yumuşatılmasında ve deiyonizasyonunda kullanılmaktadır.

İyon değiştirme eser miktarda metallerin gideriminde ideal yöntemlerden biri olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır. İyon değiştirici reçinelerde yağ, gres, kum, kil, silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik meydana gelebilir ancak rejenerasyon işlemiyle bu kirlilik giderilerek seçicilik özelliği tekrar kazandırılabilmektedir [28-31].

3.5.2 Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme, atık sulardan ağır metal ve fosfor giderimi için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal çöktürme yöntemi, çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökelmeyi kolaylaştırma prensibine dayanmaktadır. Kimyasal çöktürme işleminde sulu çözeltiye $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$ ve polielektrolit ilave edilerek ağır metallerin suda çözünürlükleri az olan hidroksit ve sülfat bileşiklerine dönüşmesi sağlanmaktadır. Genellikle, ağır metaller çözünürlüklerinin en az olduğu pH değerinde kostik veya kireç ilavesi ile hidroksit bileşiği olarak çöktürülmektedir.

Kostik veya kireç ile çöktürme, ekonomik oluşu ve uygulanmasının kolay olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir [30].

3.5.3 Membran prosesleri

Membran prosesleri, ters ozmos ve ultrafiltrasyon şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Ters osmoz yönteminde, yüksek basınçta yarı geçirgen sentetik membran ile suyun içerisinde çözünmüş halde bulunan organik ve inorganik maddelerin, tuzların, ağır metallerin ve bakterilerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir[31] . Bir pompa ile ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında yarı geçirgen membran sadece saf suyun geçişine izin verirken, diğer parçacıklar gözeneklerden geçemez ve derişik çözelti halinde tutulur. Ters osmoz yönteminin, uygulandığı sistemlerde dengedeki ozmotik basıncın 4-20 katı basınç altında çalışılmaktadır [32].

Ultrafiltrasyon işlemi, yarı geçirgen membranların kullanıldığı, ters osmoz sistemine oranla daha düşük basınçlarda gerçekleştirilen, içerisinde kil, mikroorganizma, kolloid ve makromoleküllerin yer aldığı atık suların temizlenmesinde sıklıkla kullanılan bir ileri arıtma yöntemidir [33, 34].

3.5.4 Biyolojik sistemler

Biyolojik arıtma, atık suda bulunan çözünmüş ya da askıdaki organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını veya çökebilen biyolojik yumaklar haline dönüştürülmesi prensibine dayanmaktadır. Suda yaşayan çeşitli algler, bakteriler ve mayalar ağır metal iyonlarını ve radyoaktif elementleri adsorplayarak atık suların arıtılmasını sağlarlar. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ancak temel olarak ortamda oksijen varlığına ve yokluğuna göre aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılırlar [33].

3.5.5 Adsorpsiyon

Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla giderimi, özellikle maliyeti düşük olan adsorbanlar kullanıldığında diğer yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve etkin olabilmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde tercih edilen yöntemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada sulu çözeltilerdeki kurşun, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon yoluyla

giderilmesi incelendiği için Bölüm 4'de adsorpsiyon yöntemi ve adsorpsiyona etki eden faktörler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

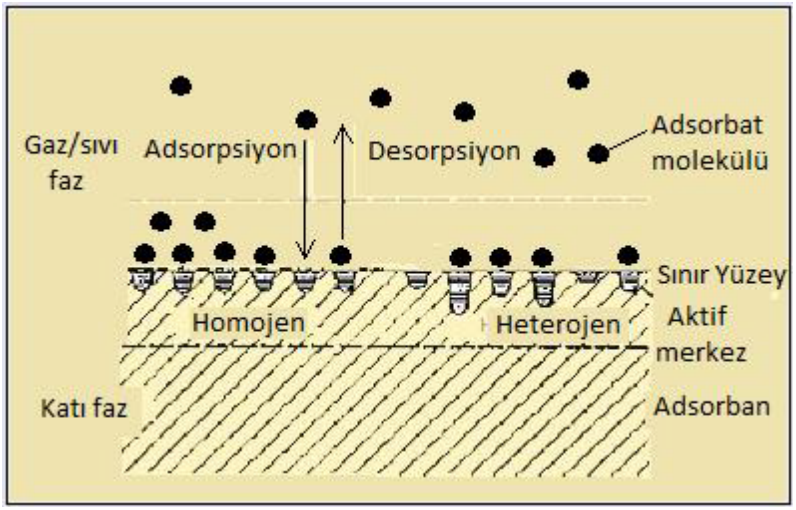
4 SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ÇİNKO İYONLARININ ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ

4.1 Adsorpsiyon Tanımı

Geniş bir uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon işlemi iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Bu tutunma işlemi sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı fazları ara yüzeylerinde gerçekleşebilmektedir. Adsorpsiyon prosesinin temeli fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesine dayanmaktadır [34].

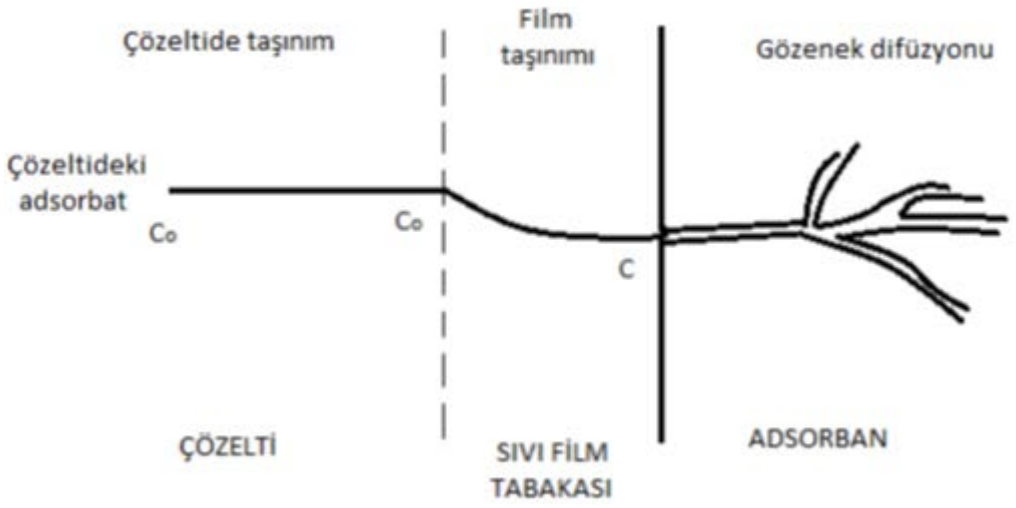
Adsorpsiyon proseslerinde, adsorplayan faz adsorban ve adsorplanan maddeler adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Sıvı ya da gaz çözeltiler içerisindeki kirleticilerin katı adsorban yüzeyi üzerinde tutularak giderilmesi şeklinde uygulanan adsorpsiyon işlemi, çevre kirliliğini azaltmada önemli bir yere sahiptir[35 ,36] .

Şekil 4.1'de gösterildiği gibi iyon ya da moleküllerin katı adsorban yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması, adsorpsiyon olarak adlandırılırken, tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [37].



Şekil 4.1:Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon [38].

Sıvı fazdaki adsorbatın katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu Şekil 4.2'de gösterildiği gibi dört aşamada gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminin ilk aşaması "bulk difüzyon" olarak adlandırılmakta ve sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin sıvı-katı ara yüzeyine doğru difüzyonu şeklinde tanımlanmaktadır. Film difüzyonu veya film taşınımı olarak adlandırılan ikinci aşamada, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımları söz konusudur. Son aşama olan ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği "sorpsiyon" basamağında ise, taşınan adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunması gerçekleşir [39].



Şekil 4.2: Adsorpsiyon işleminin basamakları [39].

Adsorpsiyon işleminin endüstrideki başlıca uygulamaları; su arıtımı, atık su arıtımı, hava ya da diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, tat, koku ve renk giderimi ile organik maddelerin, ağır metallerin giderimidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürt dioksit gibi safsızlıkların, gaz veya sıvı karışımlardan istemeyen kokuların, şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinden rengin giderilmesi, organik sıvılar

içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması adsorpsiyon işleminin endüstrideki uygulamalarına örnek olarak verilebilir .

4.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki etkili olan kuvvetler dikkate alındığında adsorpsiyon prosesi üç başlık altında incelenebilir.

4.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorbat molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu; ancak, adsorbat ve adsorban arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının söz konusu olmadığı bir adsorpsiyon çeşididir. Katı adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorbat molekülleri hareketli durumda kaldığından proses tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon için geçerli olan ve desorpsiyon olarak bilinen bu durumda katı yüzey üzerinde yüksek derişimde bulunan moleküller katı yüzeyinden diğer faza hareket edebilmektedirler [40].

Fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olduğundan adsorpsiyonun gerçekleşmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterli olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, katı adsorbanın kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; ancak yüzeyi tamamen kaplar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorban kolaylıkla rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelmekte ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir prosestir [41, 42, 43].

4.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine fiziksel adsorpsiyonda söz konusu olan Van der Waals kuvvetlerınden çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar ile bağlanmaktadırlar. Bu işlem sırasında adsorbatın elektronik konfigürasyonu önemli ölçüde değişerek adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzeyinin tamamı monomoleküler tabaka ile kaplandığında adsorbanın adsorplama kapasitesi

dolmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli bağlarla adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir işlemdir. Bu nedenle kullanılan adsorbanın ya da adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir.

Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisine kıyasla daha yüksektir. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip değillerdir. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir. Kimyasal adsorpsiyon özellikle kimyasal reaksiyonlardaki katı katalizör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır.

4.2.3 Değişim adsorpsiyonu

Kaynaklarda iyonik adsorpsiyon olarak da geçen değişim adsorpsiyonun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. Burada esas olan adsorbanla adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler.

Adsorpsiyon sürecinin yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden sadece biri ile açıklanması oldukça zordur. Birçok adsorpsiyon işleminde farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardı ardına görülebilmektedir.

4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Karmaşık bir proses olan adsorpsiyonda birçok parametre adsorpsiyon sürecine etki etmektedir. Gerek laboratuar ölçeğinde yapılan çalışmalar da gerekse endüstriyel uygulamalarda adsorban seçiminde ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde adsorpsiyon işleminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gereklidir.

Etkili olan bu parametreler genel olarak adsorbat, adsorban ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılabilir.

4.4 Adsorbat özellikleri

Adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli parametrelerden biri hiç kuşkusuz uzaklaştırılmak istenilen adsorbatın özellikleridir. Adsorbatın kimyasal yapısı ile doğrudan ilişkili olan çözünürlüğü sıvı fazdan adsorpsiyon ele alındığında, sadece adsorplanacak moleküllere bağlı olmayıp çözücüye ait bir özellik olarak da düşünülebilmektedir. Lundelius'a göre, çözünmüş maddenin çözünürlüğü ile adsorpsiyon süreci arasında ters orantılı bir ilişki mevcuttur. Traube ise, genel olarak organik bileşiklerin sudaki çözünürlüğünün artan zincir uzunluğu ile azaldığını ve dolayısıyla adsorpsiyonun arttığını ileri sürmektedir. Lundelius'un önerdiği ve sonrasında Traube'nin desteklediği yaklaşımlara göre, adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, yani adsorplanacak madde hidrofilik bir yapıda olduğunda, moleküllerin çözelti ortamında kalmak isteyip adsorban yüzeyine karşı daha az ilgi duyacağı kabul edilmektedir. Bu durum aynı zamanda aynı ortamda bulunan hidrofilik bir maddenin, hidrofobik bir maddeye oranla daha az adsorbe olacağını da kanıtlamaktadır. Yapısında farklı grupları barındıran bir molekülün katı adsorban yüzeyinde tutunması ise, ancak moleküldeki hidrofobik uçlar tarafından gerçekleştirilebilmektedir [44].

Adsorbata ait özelliklerden bir diğeri de adsorbat moleküllerinin büyüklüğüdür. Endüstriyel uygulamalarda sisteme en uygun adsorbanın seçilmesinde en başta dikkate alınması gereken özelliklerden biri ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanılmak istenen moleküllerin boyutlarıdır. Molekül büyüklüğü seçilen adsorbanın gözeneklerine göre büyük olan adsorbatın, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali düşüktür.

Yine adsorbata ait özelliklerden olan iyonizasyon etkisi ortamın pH değeri ile yakından ilgilidir. Bu durumda nötr olan basit moleküller, iyonlaşmış hallerine göre daha fazla adsorbe olur. Kompleks moleküllerde ise iyonizasyon etkisi basit moleküllerde olduğu kadar önemli değildir.

4.5 Adsorban özellikleri

Adsorbatta olduğu gibi adsorbanın hem kimyasal özellikleri hem de fiziksel özellikleri adsorpsiyonu doğrudan etkileyen parametrelerdir.

Adsorbanın fiziksel özelliklerinden yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorban, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutacak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artacaktır.

Adsorbanın gözenek yapısı adsorpsiyon mekanizmasına yön veren diğer bir önemli parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılmaktadır. Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) tarafından adsorban olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre dört sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek yarıçapı;

- 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 25 ile 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 1 ile 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- 0,4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli

olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorban içerisine girmesine, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesine olanak sağlarken mikro gözeneklerde genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşmektedir.

Adsorbanın yüzey alanı, gözenek dağılımının yanı sıra tanecik boyutu da adsorpsiyonda etkilidir. Belirli miktar adsorban daha küçük parçalar şeklinde adsorpsiyon prosesinde yer aldığında birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı molekül sayısı artacaktır. Ticari olarak toz, granül ve pelet şeklinde adsorbanlar farklı amaçlara yönelik kullanılmaktadırlar.

Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir. Özellikle yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin büyüklüğünü belirlemektedir [45] .

4.6 Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH değeri ve ortamda bulunan moleküllerin çeşitliliği adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir.

Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir. Endotermik adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıkla adsorbanın belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [46].

Ortam pH değeri özellikle adsorbatın çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Bilindiği gibi moleküller belirli pH aralığında bir çözücüde çözünürken bu aralığın dışına çıkıldığında çökebilmektedirler. pH ayrıca adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarını da etkileyeceğinden adsorbata olan ilgisini arttırarak ya da azaltarak da adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir.

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının bir fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanabilmekte ve bu durum çözeltideki diğer iyonların adsorplanmasını engelleyebilmektedir. Asidik pH değerlerinde adsorban yüzeyine pozitif yüklenme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonuna daha elverişli hale gelmektedir. Bazik pH değerlerinde ise bunun tam tersi gözlenmekte; yani pozitif yüklü iyonların adsorplanması kolaylaşmaktadır. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar bazik pH değerlerinde daha iyi adsorbe olmaktadır [23]. Genel olarak pH değeri yükseldiğinde metal iyonlarının adsorplanmasında artış görülmektedir. Çünkü çözeltide bulunan hidronyum ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki yarış azalmakta dolayısıyla adsorpsiyon artmaktadır [38].

Adsorpsiyon ortamının sahip olduğu bileşimin adsorpsiyona etkisi yarışan iyonların etkisi olarak tanımlanabilir. Çok bileşenli ortamda bulunan bir madde genellikle saf olarak bulunduğu hale göre daha az adsorplanmaktadır. Bunun nedeni ortamdaki diğer iyonlarda adsorban yüzeyine doğru yönelmeleri ve esas uzaklaştırılmak istenen iyonların daha az sayıdaki merkeze tutunmasının söz konusu olmasıdır [22].

Adsorpsiyonla ilgili gerçek uygulamalarda ortam bileşiminin önceden tespit edilip ona uygun adsorban seçilmesi önemlidir.

4.7 Adsorban Türleri ve Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde gözenekli her katı maddenin adsorban olarak kullanılabileceği düşünülse de endüstriyel uygulamalarda bir adsorbanın kullanılabilmesi için;

- Ekonomik olması,
- Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
- Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemesi,
- Adsorpsiyonu istenilen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekmektedir [47,48].

5 İZOTERM MODELLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmadaki deneysel sonuçların yorumlanmasında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanıldığı için, bu modellere ait ayrıntılı açıklama yapılmıştır.

5.1 Langmuir İzoterm Modeli

Kinetik teoriye göre; adsorpsiyon hızı, Ka [A] [B] ve desorpsiyon hızı, Kd [AB] olup denge anında iki hız birbirine eşittir. Bu durumda denge sabiti $K = \frac{Ka}{Kd} = \frac{[AB]}{[A]\,[B]}$ olur. Adsorban yüzeyinde gaz molekülleri ile kaplanmış olan aktif merkezlerin oranı Q ise adsorbatlarla doldurulmamış aktif merkezlerin oranı (1-Q) olacaktır. Adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşitlenir ise (5.1) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$K_a * p(1 - Q) = K_d * Q \tag{5.1}$$

$$Q = \frac{K_a * p}{K_a * p + K_a} \tag{5.2}$$

(5.2) numaralı denklemde pay ve payda Kd'ye bölünüp yerine $\frac{Ka}{Kd} = K$ konulursa Langmuir adsorpsiyon eşitliği olarak bilinen (5.5) numaralı eşitlik elde edilmektedir.

$$Q = \frac{K * p}{1 + K * p} \tag{5.3}$$

(5.3) numaralı Langmuir denkleminde yer alan p gaz fazındaki adsorbatın kısmi basıncını ve K adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren Langmuir sabitini temsil etmektedir.Langmuir izotermi katı-sıvı adsorpsiyon sistemleri için,

$$qe = \frac{Q_0 * b * C_e}{1 + b * C_e} \tag{5.4}$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Burada qe, denge anında adsorban yüzeyindeki adsorbat derişimi (mg/g), Ce denge anında sıvı fazdaki adsorbat derişimi (mg/L), Q0

birim ağırlıktaki adsorban yüzeyinin monomoleküler olarak tamamen dolması için gerekli adsorbat miktarı veya adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve b Langmuir sabitidir.

Langmuir denklemi lineerleştirildiğinde (5.5) ve (5.6) numaralı eşitlikler elde edilmektedir.

$$\frac{C_e}{qe} = \frac{1}{b * Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \tag{5.5}$$

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{Q_0} + \left(\frac{1}{b * Q_0}\right) * \left(\frac{1}{C_e}\right) \tag{5.6}$$

Deneysel veriler kullanılarak çizilen 1/qe-1/Ce ya da Ce/qe-Ce grafiklerine bakılarak incelenen adsorpsiyon sürecinin Langmuir modeline uyup uymadığı belirlenmektedir [43,44] .

5.2 Freundlich İzoterm Modeli

Genellikle adsorban ile adsorbat arasında meydana gelen kuvvetli bir bağ yani, kimyasal adsorpsiyon Langmuir izotermi ile tanımlanırken, basit fiziksel adsorpsiyon Freundlich izotermi ile ifade edilmektedir. Ayrıca, Freundlich izotermine uygunluk adsorban yüzeyinin heterojenliğini ifade etmektedir [46].

Freundlich eşitliği, adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabulu esas alınarak türetilmiştir. Freundlich izoterm denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlikle verilmektedir [45] .

$$qe = K_f * {C_e}^{1/n} \tag{5.7}$$

Eşitliklerde yer alan qe, denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve Ce adsorbatın sıvı fazdaki derişimidir (mg/L), Kf ve n, adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir

Freundlich eşitliği (5.8) aşağıdaki şekilde lineerleştirilmektedir.

$$\log qe = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{5.8}$$

Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen log qe – log Ce grafiğinden Freundlich izoterm sabitleri, Kf ve n, hesaplanmaktadır [47-49].

5.3 Temkin İzoterm Modeli

Temkin izoterm modelinde, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığı kabul edilmektedir. Ancak, Temkin modelinde adsorbanın her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir. Temkin izoterm modelinin, daha çok katı elektrolitik yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyona uyum göstermesi, kenar ve köşelerindeki enerjinin daha ortalardaki alanlardan farklı olmasından, başka bir ifade ile yüzey üzerinde birçok alanın farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmesinden kaynaklanmaktadır [50, 51].

Tüm bu kabuller göze alınarak türetilen Temkin izoterm denklemi aşağıdaki gibidir.

$$qe = \frac{R * T}{b} * \ln(K_t * C_e) \tag{5.9}$$

(5.9) numaralı eşitlikte yer alan qe denge anında birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g), b adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K), T ortam sıcaklığını (K), Kt Temkin izoterm sabitini (L/g) temsil etmektedir. Temkin izoterm model denklemi lineerleştirildiğinde (5.10) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$qe = B * \log K_t + B * \ln C_e, \qquad B = \frac{R * T}{b} \tag{5.10}$$

Deneysel çalışmalarda çizilen qe–ln Ce grafiği ile Kt ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanabilmektedir.

5.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi

D-R adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermlerin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözeltiden adsorbant tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonra Dubinin-Raushkevich tarafından, adsorpsiyon potansiyeli A ile uyumlu olan ampirik bir eşitlik geliştirilmiştir.

D-R izoterm modelinin matematiksel ifadesi;

$$q_e = Q_m \exp(-B\varepsilon^2) \qquad \textbf{(5.11)}$$

Eşitlik 5.11'de

q_e: birim adsorbanın denge halinde adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

Q_m: adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

B : adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit bir değer ($mmol^2/kJ^2$),

ε: Polanyi potansiyeli (J/mmol) olarak gösterilmektedir.

Eşitlik 2.10'un lineerleştirilmiş hali Eşitlik 5.12'de gösterilmiştir.

$$\ln q_e = \ln Q_m - B\varepsilon^2 \qquad \textbf{(5.12)}$$

ε^2'ye karşılık ln q_e grafiği çizildiğinde Q_m ve B değerleri hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon = RTln(1 + \frac{1}{C_e}) \qquad \textbf{(5.13)}$$

B değeri, her bir adsorbat molekülünün çözeltiden katı yüzeyine transferinde adsorpsiyon ortlama serbest enerjisini (E [kJ/mmol]) belirtmek için kullanılan bir sabittir. Burada ortalama serbest enerji (E) Eşitlik 5.14'de belirtildiği gibi hesaplanmaktadır [52-53].

$$E = \frac{1}{(2B)^{1/2}} \qquad \textbf{(5.14)}$$

6 DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Materyal ve Metot

6.1.1 Çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar

Farklı adsorbanların tekli adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği bu çalışmada kullanılan adsorban ve adsorbata ait özellikler, analizlerde kullanılan malzeme ve cihazların teknik ayrıntıları ile çalışmada izlenen yöntem sırasıyla bu bölümde açıklanmıştır.

Bu çalışmada adsorban olarak Genper adlı şirkette alınan genleştirilmiş tarım perliti kullanılmıştır. Genper firmasının satışını yaptığı tarım perliti Türkiye'nin Kütahya ilinden gelmektedir. Bu çalışmada kullanılan bir diğer adsorban olan kitosan modifiye perlitin eldesi için kullanılan kitosan ise, Sigma Aldrich 'in üretmiş olduğu kitosandır.

Bu çalışmada adsorbat olarak kullanılan çinko stok çözeltilerinin hazırlanmasında Merck firmasının üretmiş olduğu çinko (II) klorür kullanılmıştır. Çinko iyonu derişimi 0.005 M, 0.01M, 0.02M, 0.03 M, 0.04 M olan stok çözeltiler 1 L deiyonize saf su ile çözülerek hazırlanmıştır.

Çinko (Zn^{+2}) çözeltileri hazırlanırken stok çözelti deiyonize su ile seyreltilmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan adsorbat çözeltilerinin pH ayarları, seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri yapılmıştır. Inolab WTW markalı Series pH720 modeli ile de pH ölçümü yapılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri, oda sıcaklığında Buhler marka çalkalama cihazında 250 rpm hızda çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

Adsorbat çözeltilerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki çinko iyonu derişimleri Jenway firmasının 6305 model uv adsorpsiyon spektrometresi ve Zincon Metod ile belirlenmiştir. Zn(II) ölçüm aralığı 0 mg/L ile 14mg /L dir. Ölçümler 620 nm dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir.

6.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metot

Zn^{+2} iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği bu çalışmada, adsorban olarak perlit ve kitosan modifiye perlit kullanılmış, Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun koşul aranmış ve zaman, pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı değiştirilerek adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Deneyler, iki farklı adsorban için sabit sıcaklık ve pH değerlerinde başlangıç iyon derişimleri 0.005 M, 0.01M, 0.02M,0.03M, 0.04 M olan sulu çözeltiler kullanılarak tekli iyon sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla çinko (Zn^{+2}) iyonlarını içeren 20 ml adsorbat çözeltileri kullanılarak önce perlit ile ve daha sonra kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Adsorbat çözeltisinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki çinko iyonlarının derişimleri ölçülmüş ve (6.1) numaralı eşitlikten yararlanılarak %Adsorpsiyon hesaplanmıştır.

$$\%Adsorpsiyon = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100 \qquad \textbf{(6.1)}$$

Adsorbanların denge durumunda adsorpladığı iyon miktarı, qe (mg⁄g) ise Eşitlik 6.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

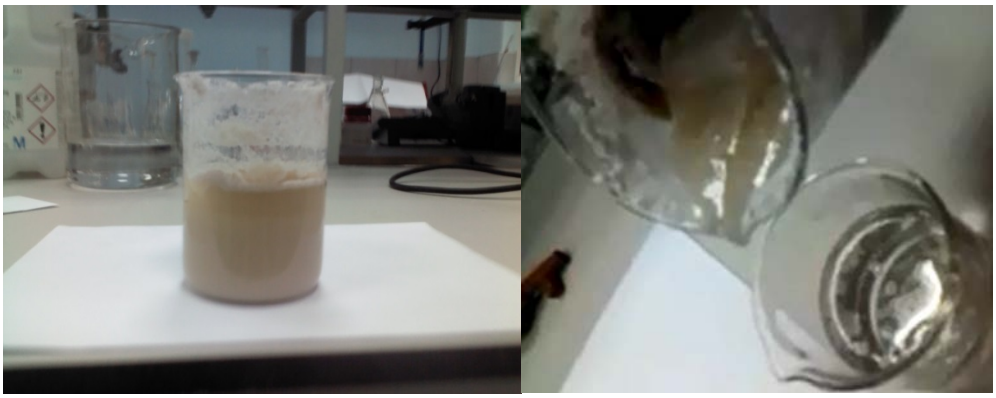
$$qe = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M}\right] * V \qquad \textbf{(6.2)}$$

Yukarıda verilen eşitliklerdeki C_0 ve C_t sırasıyla; adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında çözeltideki iyon derişimine (M), Ce denge anında çözeltideki iyon derişimine, M adsorpsiyonda kullanılan kuru adsorban miktarına (g) ve V ise çözelti hacmine (ml) eşittir.

6.1.3 Kitosan modifiye perlitin hazırlanışı

2mm parçacık büyüklüğündeki perlit 0,2 M oksalik asitte, içinde yer alan safsızlıklardan uzaklaştırmak için ve ayrıca asit gruplarının perlit yüzeyinde kitosanın yayılmasını kolaylaştırılacak şekilde yayılması için 4 saat bekletilir. Asitle muamele edilmiş perlit 12 saat boyunca kurutulur.

30 gr kitosan 0,2 M derişime sahih 1 L oksalik asitte jel oluşturmak üzere çözülür. Bu jele birinci aşamadan geçmiş olan perlit 60 gr eklenir.



Şekil 6.1: Perlit, kitosan karışımı ve drop-wise yöntemi ile damlacıkların elde edilişi.

Karışım 4 saat boyunca karıştırılarak (40-50 ˚C) 313-323 K sıcaklıkta karıştırılarak, homojen bir karışım elde edilir.(Şekil 6.1)

Homojen Karışım, 0,7 M NaOH çözeltisine, drop-wise metodunda yer aldığı gibi damlatılarak, kitosan modifiye perlit damlacıklar elde edilmiştir (Şekil6.1).



Şekil 6.2: Kitosan modifiye perlit tanecikleri

Son olarak 0.7M NaOH çözeltisine tümü damlatılmış olan karışım, süzülerek,elde edilmiş olan adsorban tanecikler kurutulmuş ve adsorpsiyon deneyleri için kullanılmıştır (Şekil 6.2).

6.2 Perlit ile Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

6.2.1 Zn^{+2} iyonunun perlitle zamana bağlı adsorpsiyonu

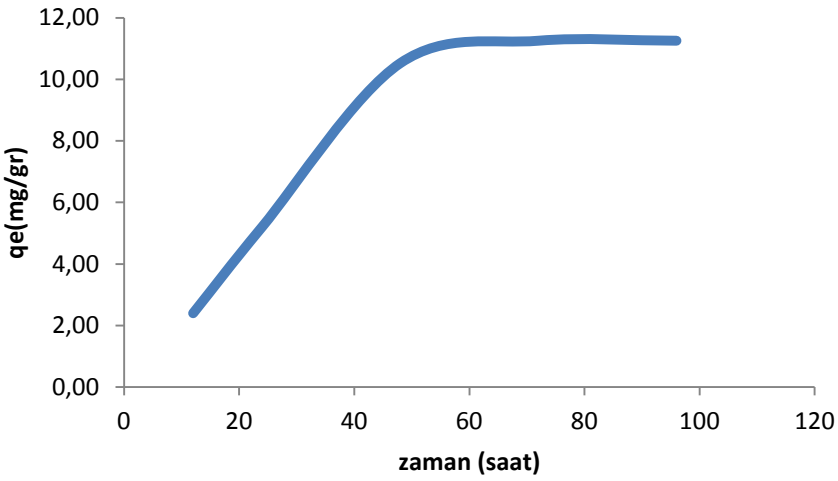
Perlitin farklı koşullarda Zn^{+2} iyonlarını adsorplama özelliklerinin incelendiği bu çalışmada öncelikle, zamanla değişimleri incelenmiş ve dengeye ulaştığı,en fazla adsorpsiyonun elde edildiği süre belirlenmiştir.

Daha önce yapılan çalışmalarda perlit adsorbanının pH =7-8 arasında en fazla metal adsorpsiyon özelliği gösterdiği ve bu pH aralığında çalışıldığı görülmüştür [53-54].Perlitle yapılan çalışmalarda 60 saat ve sonrasına kadar adsorpsiyon veriminin yükseldiği gözlemlenmiştir [54]. Adsorpsiyonun dengeye ulaştığı an başka bir ifade ile iyon giderim yüzdesinin zamanla değişmediği nokta, elde ettiğimiz en yüksek adsorpsiyon verimini elde ettiğimiz nokta olarak belirlenmiştir.Başlangıç iyon derişimi 0.02 M olan Zn^{+2} çözeltileri ile sırasıyla 12, 24, 48, 72, 96 saat olmak üzere 5 adet deneme gerçekleştirilmiştir.Deneylerde başlangıç çözelti konsantrasyonu 0.02M Zn^{+2} olarak seçilmiştir [55 -58].Çalışmalar esnasında ortam sıcaklığı 298 K dir.

Çizelge 6.1: Perlitin Zamana bağlı Zn^{+2} Adsorpsiyonu.

Zaman (saat)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)
0	1484.85	0
12	1244.2	2.39
24	963.22	5.20
48	431.16	10.52
72	358.13	11.25
96	358.11	11.25

Perlit ile Zn $^{+2}$ iyonlarının adsorpsiyonunun zamanla değişiminin yer aldığı Çizelge 6.1 ve Şekil 6.3 ilk 48 saate kadar adsorpsiyon kapasitesinin zamanla arttığı , 60.saatten itibaren en yüksek adsorpsiyon kapasitesi görülmüştür.Bu deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla değişmediği 60. Ve 96. Saatler arasındaki bir değer olan 72 saat sonraki deneyler için deney süresi olarak seçilmiştir.



Şekil.6.3: Perlitin Zn^{+2} İyonunu Zaman bağlı Adsorpsiyonu.

6.2.2 Zn^{+2} iyonunun perlitle ortam pH' ına bağlı adsorpsiyonu

Adsorpsiyon sürecini kontrol eden önemli parametrelerden biri de sıvı adsorbat çözeltisinin pH değeridir. Sıvı fazdan katı faza gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçlerinde, ortamdan uzaklaştırılmak istenen adsorbat moleküllerinin iyonik karakteri ile adsorpsiyon esnasındaki iyonlaşma derecesi ve adsorbanın yüzey fonksiyonel grupları ortamın pH değerinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Çözeltinin pH değerindeki değişim, özellikle metallerin sıvı ortamdan adsorpsiyonunda, kompleks bileşikler oluşturma, redoks tepkimeleri, hidroliz, çökme gibi etkilere sebep olabilmektedir. [73-74]

Adsorbat çözeltisinden Zn^{+2} iyonlarının giderilmesinde optimum pH değerini belirlemek ve çözelti pH değerindeki değişikliğin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini göstermek amacıyla; başlangıç iyon derişimleri 0.02 M olan Zn^{+2} çözeltileri kullanılarak, oda sıcaklığında 72 saat süreyle adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Perlit adsorbanının asidik ortamda metal adsorpsiyon özelliğinin azaldığı bilinmektedir [1-4] . Buna dayalı olarak pH 4-11 aralığında perlitle Zn^{+2} adsorpsiyon

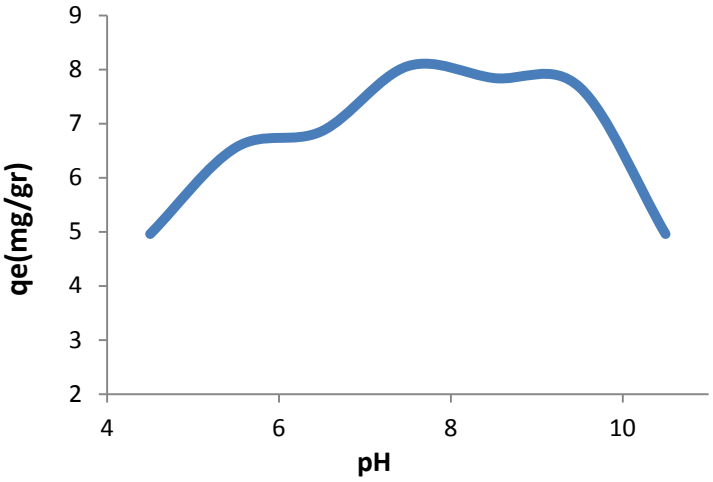
deneyi yapılmıştır. 20 ml 0.02 M Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonundaki 2 gr perlit adsorbanı içeren 6 örnek, 72 saat 298 K sıcaklıkta çalkalanarak bekletilmiştir. 72 saat sonundaki ölçümler Çizelge 6.2'de görüldüğü gibidir.

Her bir iyon için, (6.2) numaralı denklemden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç iyon değişimine bağlı olarak değişimi Şekil 6.4 ve Çizelge 6.2'de gösterilmiştir.

Şekil 6.4 ve Çizelge 6.2'de grafikler perlit tarafından Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna çözelti pH değerinin etkisini göstermektedir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi, düşük pH değerlerinde pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi hemen hemen hiç yoktur. Başlangıç derişimi 0.02 M olan adsorbat çözeltilerinde pH değeri 4.5'dan 7.5'a yükseldiğinde adsorblanan çinko miktarı artmıştır. Ancak pH 7.5-8.5'da adsorpsiyon kapasitesinde hemen hemen hiç değişim görülmemiştir. Düşük pH değerinde çözeltideki H^+ iyon derişimi yüksektir. Pozitif yüklü bu iyonlar ile pozitif yüklü Zn^{+2} iyonları arasında yarışan iyon etkisi oluştuğundan adsorpsiyon kapasitesinde azalma meydana gelmektedir. Düşük pH değerinde pozitif yüklü Zn^{+2} iyonları ile pozitif yüklenmiş adsorban yüzeyi arasındaki çekim azalmaktadır. Çözelti pH değeri arttıkça hidrojen iyonlarının derişimi azalmakta ve adsorplanan Zn^{+2} iyon miktarının artttığı görülmüştür. [69,68].Çizelge 6.2 Perlitle yapılan pH a göre farklılık gösteren adsorpsiyon verimleri

Çizelge 6.2: pH'ın perlit ile gerçekleştirilen Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.

pH(aralıkları)	Ce(mg/L)	qe(mg/gr)
4.5	987.99	4.96
5.5	827.88	6.56
6.5	798.81	6.86
7.5	678.78	8.06
8.5	699.88	7.84
9.5	717.13	7.67
10.5	794.78	4.96



Şekil 6.4: Perlitle yapılan, farklı pH larda Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu.

Çizelge 6.2'de ve Şekil 6.4' de açıkça görüldüğü gibi, perlit Zn $^{+2}$ iyonlarını adsorplama kapasitesine çözelti pH değerinin belirgin bir etkisi olmuştur. Bu durum, bölüm 2.1.7'de belirtildiği gibi Perlitin elektrokinetik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Perlit örneklerinin sıfır yükü noktasına sahip olmadığı ve zeta potansiyel ve yüzey yükü değerlerinden perlit yüzeyinin geniş bir pH aralığında (3-11) negatif olarak yüklü olduğu belirlenmiştir.

pH değerlerinin artmasıyla katyonların perlit üzerine adsorpsiyonunun artış eğilimi göstermesi artı yüklü iyonlarla negatif yüklü yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimle de açıklanabilir [7].

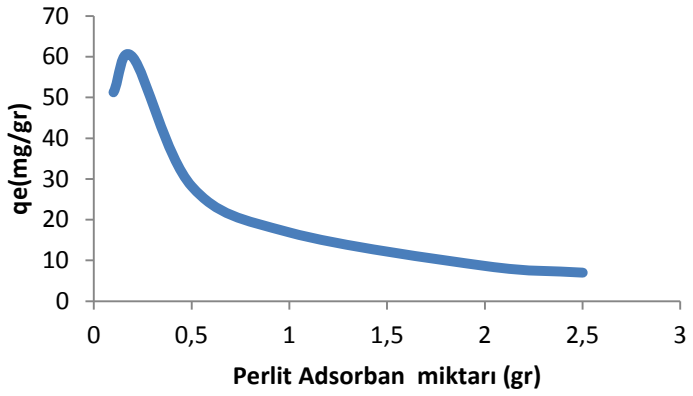
6.2.3 Farklı miktardaki perlit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu

Daha önce yapılan 6.2.1 ve 6.2.2 deneylerinde de görüldüğü üzere pH 7.5 'da ve 72 saat süre sonunda maksimum adsorpsiyon gözlemlenmiştir. Bu deneyler göz önünde bulundurularak pH 7.5 'da 20 ml 0.02 M Zn^{+2} iyon çözeltilerine sırasıyla 0.1, 0.2, 0.5, 1,2, 2.5 gr miktardaki perlit adsorbanı 5 ayrı erlene konulmuş 72 saat çalkalanarak bekletilmiş ve 72 saat sonunda adsorpsiyon değerleri ölçülmüştür. Deney sonuçları aşağıdaki çizelge 6.3'de verilmiştir.

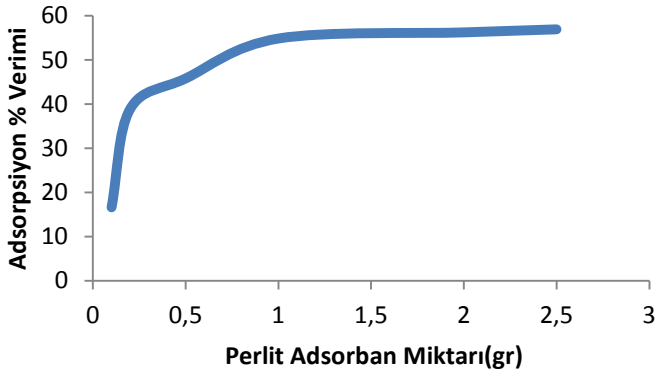
Çizelge 6.3: Farklı Miktardaki Perlit Adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonu.

Adsorban miktarı (g)	ce(mg/l)	qe (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)
0.1	1281.91	51.27	16.67
0.2	940.07	59.82	38.89
0.5	833.24	28.20	45.83
1	694.37	16.87	54.86
2	673.01	8.65	56.25
2.5	662.32	7.00	56.94

Çizelge 6.3de elde ettiğimiz qe değerleriyle, grafik oluşturduğumuzda, adsorpiyonun hangi adsorban miktarında dengeye ulaştığını Şekil 6.5'de gösterildiği üzere, 20 ml çözelti için 1gr adsorban miktarında dengeye geldiği, bu noktadan sonra adsorpsiyon kapasitesinde ciddi bir değişim olmadığı görülmektedir.



Şekil.6.5: Farklı Miktardaki Perlit Adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu qe değerlerine etkisi.



Şekil 6.6: Farklı miktardaki perlit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu % verimi.

Adsorban Miktarının adsorpsiyona olan etkisini şekil 6.6 ve şekil 6.5 deki grafiklerden görebilmekteyiz. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorban miktarında 0 ile 0.5 gr arasında olduğu durumlarda en yüksek olmakla beraber, 0.5 gr'dan sonra ciddi bir azalış göstermektedir. Buna karşın adsorpsiyon verimi 2 gr lık adsorban miktarına kadar artma göstermiştir. 2 gr adsorban örneğinden sonra, adsorpsiyonun dengeye vardığı ve çözeltinin Zn^{+2} konsantrasyonunda bir değişim olmadığı görülmektedir. En fazla adsorpsiyon verimi hangi ölçülerle yapılacağını aradığımızdan, bundan sonraki deneylerde adsorban miktarı 2 gr olarak alınmıştır.

6.2.4 Farklı Zn^{+2} Başlangıç Konsantrasyonlarıyla Adsorpsiyon

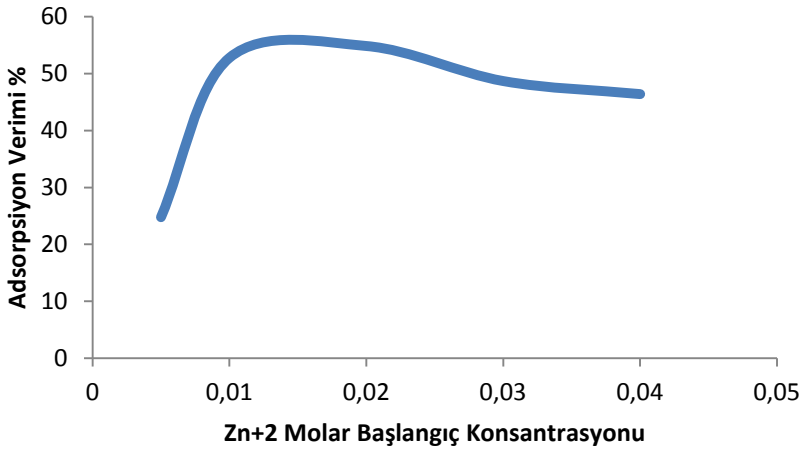
Adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli parametrelerden biri de konsantrasyondur. Perlit üzerine Zn^{+2} iyonlarının 0.005 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M, 0.04 M olmak üzere 5 farklı konsantrasyonda Zn^{+2} çözeltileri hazırlanmıs ve adsorpsiyon denemeleri gerçeklestirilmistir.

Çizelge 6.4: Perlitle farklı Zn^{+2} başlangıç konsantrayonlarında adsorpsiyon.

Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonu (M)	Co (mg/l)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)
0.005	355	267	0.88	24.78
0.01	678	320	3.58	52.80
0.02	1538	694	8.44	54.87
0.03	2457	1260	11.97	48.71
0.04	3076	1648	14.28	46.42

Çizelge 6.4 ve Şekil 6.7 ,den de görüldügü gibi adsorpsiyon verimi Zn(II) konsantrasyonunun 0.005 M 'den 0.02 M'e artması ile yükselmis daha sonra ise düsmüstür. 0.03 M ile 0.04 M konsantrasyon aralıgında adsorbanın doygunluga ulastıgı görülmüstür.

Düşük derişimlerde, metal iyonların adsorpsiyon sonucu yerleşebileceği yeterli yüzey alanı olduğundan adsorpsiyon sürecine derişimin etkisi olmamaktadır. Ancak yüksek derişimlerde çözeltideki metal iyonlarının tutunarak yerleşebileceği alanın oranı düşmekte ve bu durumda metal iyonu giderimi başlangıç iyon derişimine bağlı olarak azalmaktadır [50, 55, 86, 87, 90] . Bu nedenle en fazla konsantrasyon degeri 0.02 M'da en yüksek adsorpsiyon görülmektedir.



Şekil 6.7: Farklı Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan deneyin adsorpsiyon verimleri.

6.2.5 Perlit ile Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyon izoterm modellerinin türetilmesi

Farklı Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan perlit adsorpsiyonu deneyindeki Ce değerleri ve qe değerleri kullanılarak Freundlich izotermi(eşitlik 5.8),Langmuir izotermi (eşitlik 5.6),temkin izotermi (eşitlik 5.10) ve Dubinin Reduschkevich İzotermi (eşitlik 5.12) ye ait izoterm eğrileri Ek A 'da verilmiş olan grafiklerde de görüldüğü üzere çıkarılmış.İzoterm eğrilerinden 5.8, 5.6, 5.10, 5.12 izoterm eşitlikleri yardımıyla, izoterm katsayıları çıkarılmıştır. Aşağıdaki Çizelge 6.5'den de görüleceği gibi korelasyon sayıları en yüksek olan Temkin modelidir .Çıkarılan izoterm katsayılarıyla, deneye ait olan Ce değerlerini kullanılarak teorik qe değerleri elde edip Şekil 6.8 da her bir izoterm modeline ait eğriler elde edilmiştir.

Çizelge 6.5: Perltin Zn^{+2} iyon adsorpsiyonuna ait izoterm katsayıları.

İzoterm modellerine ait katsayılar ve R^2 değerleri							
Langmuir		Freundlich		Temkin		Dubinin-Reduschkevich	
Q_0	-5.57	K_f	19,143	B	6.9112	B	-0.0161
b	-0.000674	n	3,717	K_t	$4.41*10^{-6}$	Q_m	0.079412
R^2	0.6868	R^2	0,812	R^2	0,99	R^2	0.8135

Langmuir eşitliği adsorpsiyonu çok güçlü homojen yüzeylerde tarif etse de, doğal adsorbanlar için bu pek geçerli değildir. Çünkü doğal adsorbanlar, farklı fonksiyonel

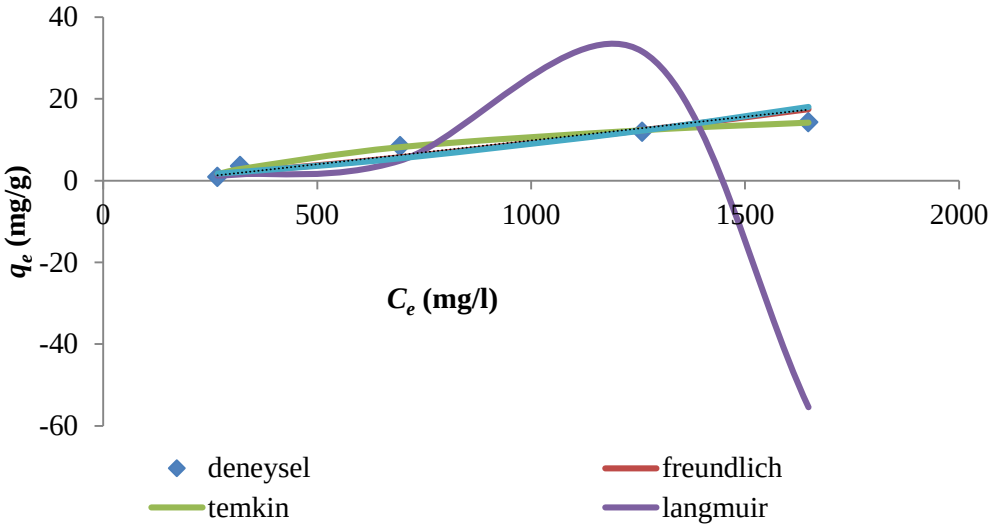
gruplarla gösterilen, kimyasal heterojenlik gösterirler. Langmuir izotermi açısından bakarsak, adsorban seçiminde b değerlerinin yüksek olması istenir.

Çalışmamızdan elde edilen sonuçlar Çizelge 6,5'de verilmiştir ve görüldüğü gibi b değeri oldukça düşüktür. Korelasyon sayısı R^2 'ye de bakıldığında, Langmuir izoterm sisteminin yaptığımız deneyi modellemek için uygun olmayan bir model olduğunu görmekteyiz. Langmuir izotermi daha çok kimyasal adsorpsiyon içeren sistemlerde uygun olduğu bilinmektedir. Genleşmiş perlite daha çok elektrostatik ve fiziksel bir adsorpsiyon sağlandığı bilinmektedir.

Çizelge 6.5'de yer alan R^2 değerleri incelendiğinde, adsorpsiyon sürecinin Freundlich izoterm modeline Langmuir modeline nispeten daha uyumlu olduğu görülmektedir. Bu da sistemde daha çok fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm modeli katsayılarından 1/n değerlerinin tüm koşullarda 0.1 ile 1 arasında yer alması adsorpsiyonun dışarıdan herhangi bir etki olmaksızın kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.5'de de görüldüğü gibi n=3.717 dir. 1/n değeri ise 0.269 dur, hiçbir etkiye gerek kalmaksızın adsorpsiyon gerçekleşme eğilimi gösterir.

Çizelge 6.5'de yer alan Korelasyon Katsayılarına (R^2) değerlerini incelediğimizde Zn(II) iyonunun perlit ile adsorpsiyonunu en iyi modelleyen modelin Temkin modeli olduğu görülmektedir.

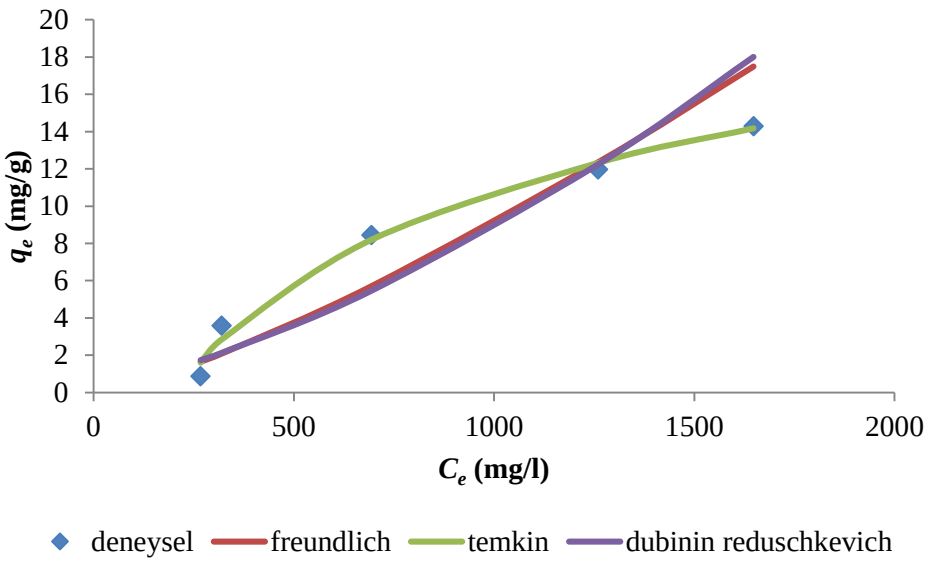
Langmuir izoterm modeli enerji düzeyi bakımından özdeş, homojen yüzeylerde tek tabakalı tutunmayı esas alan ve aktif merkezlere tutunan moleküller arasında etkileşimin olmadığı adsorpsiyon mekanizmalarını tanımlamaktadır. Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyonu önerirken, genel olarak adsorbat derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı adsorpsiyonu ifade etmektedir [70]. Temkin izoterm modeli, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğunu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığını kabul etmekte, ancak adsorban yüzeyinin Freundlich izoterm modelinde olduğu gibi heterojen yapıda olduğunu varsaymaktadır [69]. Bundan dolayı Langmuir Modeliyle uyumlu olmadığı halde, temkin bu sistemi çok iyi modellemektedir.



Şekil 6.8:Zn^{+2} iyonlarının, perlit adsorbanı ile adsorpsiyonuna ait izoterm model eğrileri.

Şekil 6.8'da da gördüğümüz gibi Langmuir izoterm modelinin korelasyon sayısı Çizelge 6.5'de görüldüğü gibi yüksek olmaması ve deneysel verilere ait eğriden oldukça farklı bir eğri modeli ortaya koyduğu görülmektedir. Langmuir eğrisini bu grafikten çıkartırsak diğer izoterm modellerine daha iyi inceleyebiliriz.

Hamid Ghassabzadeha ve arkadaşlarının, genleşmiş perlitle yapmış olduğu Co (II) ve Pb^{+2} iyonları adsorpsiyon çalışmasında, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Reduschkevich İzoterm Modelleriyie çalışmışlar. Bu deneye en uyumlu izoterm sisteminin Dubinin-Reduschkevich İzoterm modeli olduğunu belirlemişlerdir [72] .Dubinin-Reduschkevich izoterm modeli, gözenekli adsorbana sahip düzenekleri anlatmak için ideal bir izoterm modeli olup,R^2=0.813 korelasyon sayısına sahip olup Temkin modelinden sonra sistemimiz için en uygun izoterm modeli olduğu görülmektedir. B değeri, her bir adsorbat molekülünün çözeltiden katı yüzeyine transferinde adsorpsiyon ortalama serbest enerjisini (E [kJ/mmol]) belirtmek için kullanılan bir sabittir. Çizelge 6.5 ,de de görüldüğü gibi B=-0.0161 $mmol^2/kJ^2$ 'dir.



Şekil 6.9: Zn^{+2} iyonlarının perlit adsorpsiyonuna ait izoterm model eğrileri (Langmuir İzoterm eğrisi dışında).

Şekil 6.9'da de görebildiğimiz gibi deneysel verilere en yakın olan izoterm eğrisi Temkin İzoterm eğrisi olmaktadır. Bundan dolayı Zn^{+2} iyonlarının perlit tarafından adsorpsiyonunu modellemek için en uygun model Temkin izoterm modelidir.

6.3 Kitosan Modifiye Perlitle ile Zn^{+2} İyonunun Adsorpsiyonu

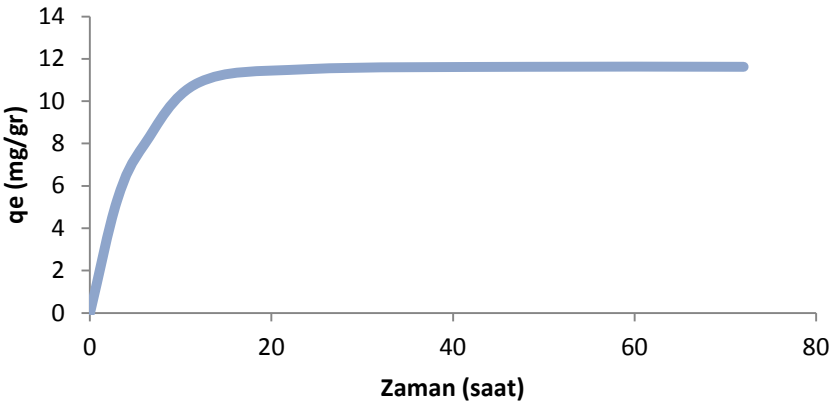
6.3.1 Zn^{+2} iyonunun kitosan modifiye perlitle zamana bağlı adsorpsiyonu

Kitosan Modifiye Perlitin farklı koşullarda Zn^{+2} iyonlarını adsorplama özelliklerinin incelendiği bu çalışmada öncelikle, zamanla değişimleri incelenmiş ve dengeye ulaştığı,en fazla adsorpsiyonun elde edildiği süre belirlenmiştir.

Kitosan Modifiye Perlitin ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı bakır için daha önce denenmiş olup maksimum Cu^{+2} adsorpsiyonu pH 4,5 'da gerçekleşmiştir [58] . Ancak Zn^{+2} nin perlit tarafından adsorpsiyonu maksimum pH 7,5'da gerçekleşmiştir.Bunun yanısıra, kitosanın Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu çalışamalarında maksimum adsorpsiyonun pH=6 'da görüldüğü bilinmektedir [59] . Bundan dolayı deneyler pH 6 'da perlit adsorbanıyla karşılaştırma amacıyla 72 saat'e kadar sürecek şekilde 6 ayrı erlene 20 ml 0,02 M Zn^{+2} iyon başlangıç çözelitisiyle sırasıyla 3, 6, 12, 24, 48, 72 saat süreleri adsorpsiyon gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.6: Kitosan Modifiye Perlitin Zn^{+2} İyonunu Zaman bağlı Adsorpsiyonu.

zaman(saat)	Ce(mg/Lt)	qe(mg/gr)	Adsorpsiyon Verimi (%)
0	1484	0	0
3	950.1	5.33	35.97
6	687.2	7.96	53.69
12	395.45	10.88	73.35
24	332.57	11.51	77.58
48	321.95	11.62	78.30
72	321.91	11.62	78.30



Şekil 6.10: Kitosan Modifiye Perlitin Zn^{+2} İyonunu Zamana bağlı Adsorpsiyonu.

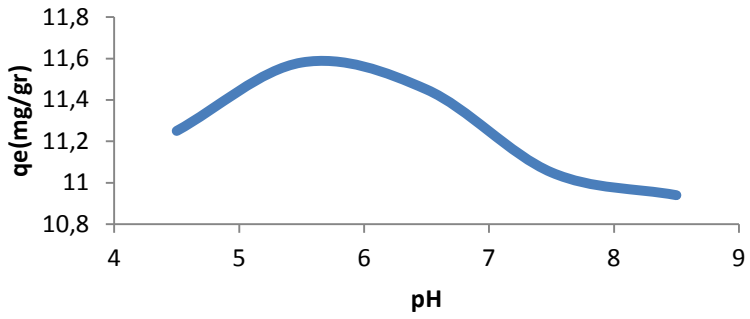
Perlit ile Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunun zamanla değişiminin yer aldığı Çizelge 6.1 ve Şekil 6.3 ilk 48 saate kadar adsorpsiyon kapasitesinin zamanla arttığı , 60.saatten itibaren en yüksek adsorpsiyon Şekil 6.10'den de görüldüğü gibi kapasitesi görülmüştür. Bu deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla değişmediği 60. Ve 96. Saatler arasındaki bir değer olan 72 saat sonraki deneyler için deney süresi olarak seçilmiştir.

6.3.2 Zn^{+2} iyonunun kitosan modifiye perlitle ortam pH' ına bağlı adsorpsiyon

Kitosan Modifiye perlit taneciklerinin pH<4 olduğu ortamda ağır metal adsorpsiyon veriminin düşük olduğu bilinmektedir [57] . Bunun yanısıra sadece kitosanla yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH<4 ve pH>7.5 olduğu ortamlarda ağır metal adsorpsiyonunun oldukça düşük olduğu bilinmektedir [60]. pH a bağlı adsorpsiyon deneyleri pH 4-9 arasında yapılmıştır. Sırasıyla 4.5, 5.5, 6.5, 7.5, 8.5 pH değerlerinde 2 gr kitosan modifiye perlit 20mL 0.02 M Zn+2 iyon başlangıç konsantrasyonunda çalışılmıştır. Deney sonucunda elde edilen qe ve Ce değerleri Çizelge 6.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.7: Zn^{+2} iyonunun kitosan modifiye perlit ile ortam pH ına bağlı adsorpsiyonu.

pH	Ce(mg/L)	qe(mg/gr)
4.5	359	11.25
5.5	326	11.58
6.5	339	11.45
7.5	379	11.05
8.5	390	10.94



Şekil 6.11: Ortam pH ına bağlı olarak Zn^{+2} iyonunun modifiye kitosan adsorbanı ile adsorpsiyonu.

Şekil 6.11 ve Çizelge 6.7'de de görüldüğü gibi Kitosan modifiye perlit ile Zn+2 adsorpsiyonunun en yüksek olduğu pH aralığı 5.5 ile 6 arasındadır. Buna bağlı olarak diyebiliriz ki, bundan önce yapılan Cu^{+2} çalışmasının en uygun pH'ı 4.5 olan Zn^{+2} iyon adsorpsiyonunun en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yer aldığı pH birbirinden farklıdır.

Bir çözeltinin pH'ı , o çözeltinin iyon konsantrasyonunu, yüzey yükünü etkiler. Bu etkenler de adsorpsiyonla doğrudan ilişkilidir. Kitosan modifiye perlitle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, her bir çözelti için 2 defa pH ölçümü gerçekleştirilmiştir. İlk ölçüm başlangıçta, 2. ölçüm deney sonunda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu pH ın azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun da sebebi literatürde bahsedildiği gibi NH_2 grubları katyonları kendine bağlarken , H^+ iyonlarını da ortama salmaları olarak ifade edilebilmektedir. H^+ iyonlar arttığında, çözeltide yer alan veya arıtılması uzaklaştırılması istenen katyonun, adsorbat yüzeyinde tutulmasını engellenmiş olur. adsorpsisyon verimi bu nedenle düşmektedir.

esnasında deney sonrası ölçü M. Rao ve arkadaşları Ceiba pentandra kabuklarından elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve pH değerinin adsorpsiyon süreci üzerinde etkisini incelemiştir. pH değeri arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı ancak pH 6 değerinden sonra sabitlendiği gözlenmiştir.

Mishra P.C. ve Patel R.K. tarafından kurşun ve çinko iyonlarının sudan giderimi amacıyla yapılan adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak aktif karbon, kaolin, bentonit, cüruf ve uçucu kül kullanılmıştır. Hazırlanan kurşun ve çinko çözeltilerinin derişim aralığı 50-100 mg/L'dir. Temas süresi, çözelti pH değeri ve adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine olan etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, optimum adsorpsiyon süresi, aktif karbon için 30 dakika, kaolin, bentonit, cüruf ve uçucu kül için 3 saat olarak tespit edilmiştir. Aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen kurşun ve çinko adsorpsiyonunda, optimum pH değeri 6 olarak bulunmuştur [71].

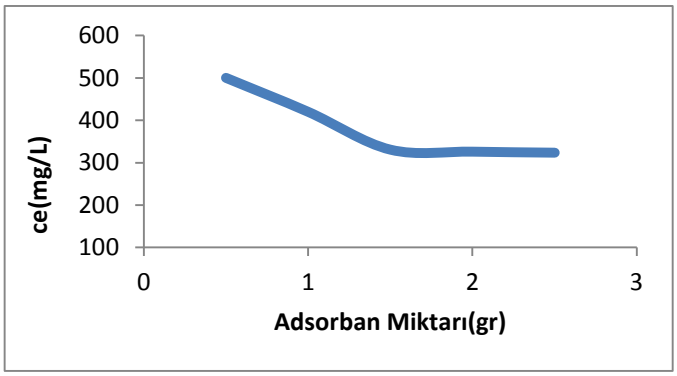
6.3.3 Farklı miktardaki kitosan modifiye perlit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu

Kitosan modifiye perlit adsorbanı kullanılarak 0.02M Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonundaki 5 farklı 0.2 L Zn^{+2} çözeltisiyle 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 gr adsorban kullanılarak ,adsorpsiyon gözlemlenmiştir Deney sonucunda elde edilen qe ve Ce değerleri Çizelge 6.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.8: Farklı miktardaki perlit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu.

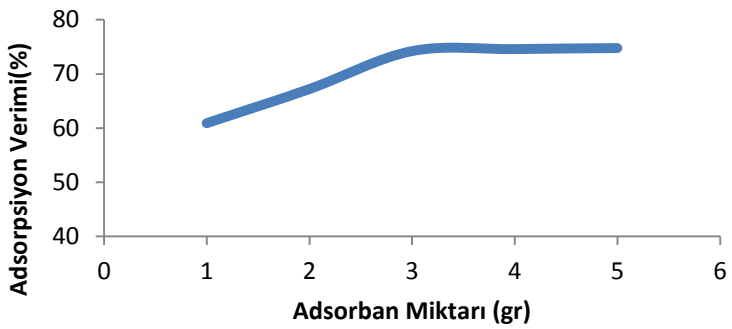
Adsorban Miktarı	Ce(mg/L)	qe(mg/g)	Adsorpsiyon Verimi(%)
0.5	500.54	39.33	60.92
1 gr	420.12	21.27	67.20
1.5 gr	330.67	15.37	74.18
2 gr	325.9	11.58	74.55
2.5 gr	323.5	9.28	74.74

Çizelge 6.8'de görüldüğü üzere 1.5 gr adsorbandan sonra adsorpsiyon verimi çok artmamış.Adsorpsiyon kapasitesi 1.5 gr adsorban varlığında yani. 7.5 gr/L adsorban varlığında adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.12: Farklı miktardaki perlit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu.

Şekil 6.12'de de görüldüğü üzere 1.5 gr adsorban 20 ml özeltidekinden sonra son konsantrasyon Ce dengeye ulaşmış, sabitlenmiştir.



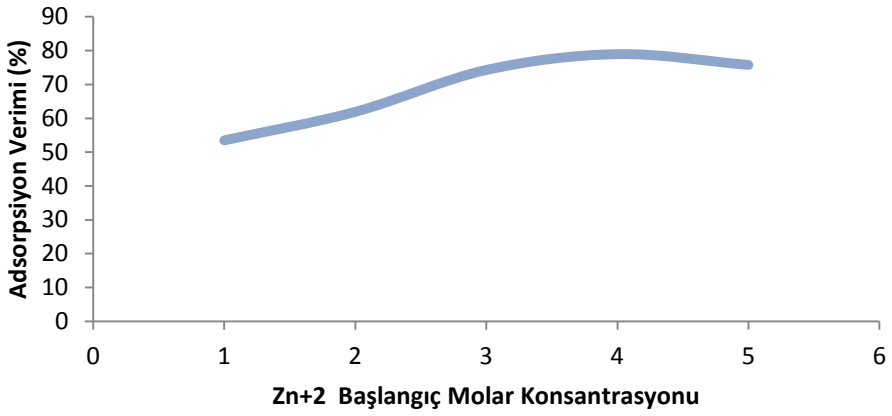
Şekil 6.13: Farklı miktardaki kitosan modife perlit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu verimine (%) etkisi.

6.3.4 Farklı başlangıç konsantrasyonundaki Zn^{+2} iyonunun kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu

Farklı başlangıç konsantrasyonundaki Zn^{+2} iyonu çözeltileriyle 2 gr /mol kitosan modifiye perlit karşılaştırılmıştır. Kitosan modifiye perlitin en yüksek adsorpsiyon kapsaitesi 1,5 gr/L olmasına rağmen perlitle kitosan modifiye perlitin karşılaştırılması hedeflendiği için 2 gr /lt adsorban alınmasına karar verilmiş ve deneyler bu şekilde sürdürülmüştür. Başlangıç konsantrasyonu olarak da perlitte de kullanmış olduğumuz sırasıyla 0.005 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M, 0.04 M başlangıç konsantrasyonundaki çözeltilerle adsorpsiyon verimi gözlemlenmiştir. Çizelge 6.9'da elde edilen Ce ve qe değerleri yer almaktadır.

Çizelge 6.9: Farklı başlangıç konsantrasyonundaki Zn^{+2} iyonunun kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu.

Zn^{+2} Molarite	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	qe(mg/gr)	Adsorpsiyon Verimi(%)
0.005 M	355	165	1.9	53.52
0.01 M	678	258	4.2	61.94
0.02 M	1538	395	11.43	74.31
0.03 M	2457	516	19.41	78.99
0.04 M	3076	744	23.32	75.81



Şekil 6.14: Farklı Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan deneyin adsorpsiyon

Çizelge 6.9 ‘da ve Şekil 6.14’ de görüldüğü üzere en yüksek adsorpsiyon verimi 0.03 M başlangıç çözeltisinde görülmektedir. Ancak adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu başlangıç konsantrasyonu 0.04M dır.

Perlitte ki adsorpsiyon verimi Çizelge 6.4 ‘de ve şekil 6.9’de de görüldüğü üzere en fazla %54 olmasına karşın, kitosan modifiye perlitte adsorpsiyon %78 oranına kadar çıkabilmektedir. Bu değere kitosan modifiye perlit adsorbanıyla pH 5.5 da ulaşılmıştır.

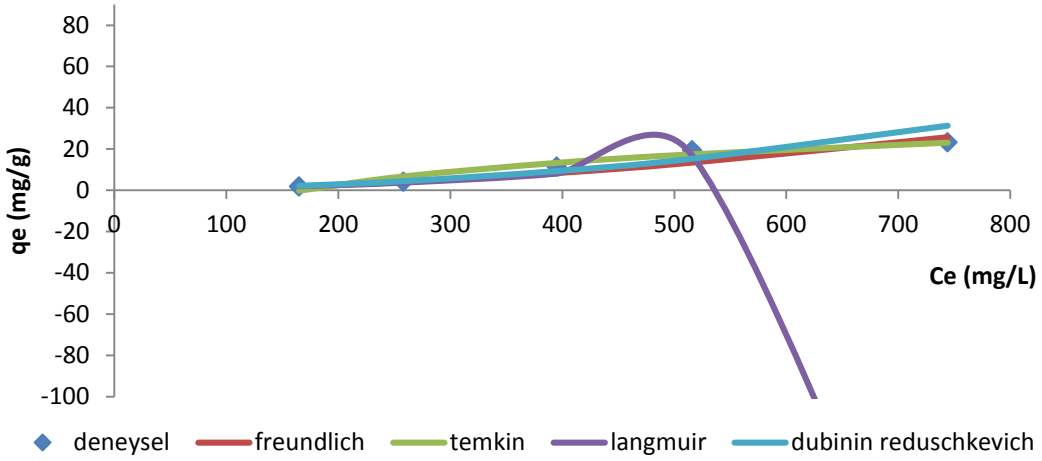
6.3.5 Kitosan modifiye perlit ile Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyon izotermlerinin türetilmesi

Farklı Zn^{+2} başlangıç konsantarsyonlarıyla yapılan kitosan modifiye perlit adsorbanı ile yapılan adsorpsiyon deneyindeki Ce değerleri ve qe değerleri kullanılarak Freundlich izotermi(eşitlik 5.8),Langmuir izotermi (eşitlik 5.6),temkin izotermi (eşitlik 5.10) ve Dubinin Reduschkevich İzotermi (eşitlik 5.12) ye ait izoterm eğrileri Ek B ‘de verilmiş olan grafiklerde de görüldüğü üzere çıkarılmış.İzoterm eğrilerinden elde edilen eşitliklerle, eşitlik 5.8, 5.6, 5.10, 5.12 yardımıyla izoterm katsayıları çıkarılmıştır. Çizelge 6.10’da Ek B ‘deki eğriler yardımıyla hesaplanan izoterm katsayıları gösterilmektedir.Çizelge 6.10’da yer alan korelasyon sayıları arasında en yüksek olan Langmuir ve Freundlich izotermlerine aittir.

Çizelge 6.10: Kitosan modifiye perlitin Zn^{+2} iyon adsorpsiyonuna ait izoterm katsayıları.

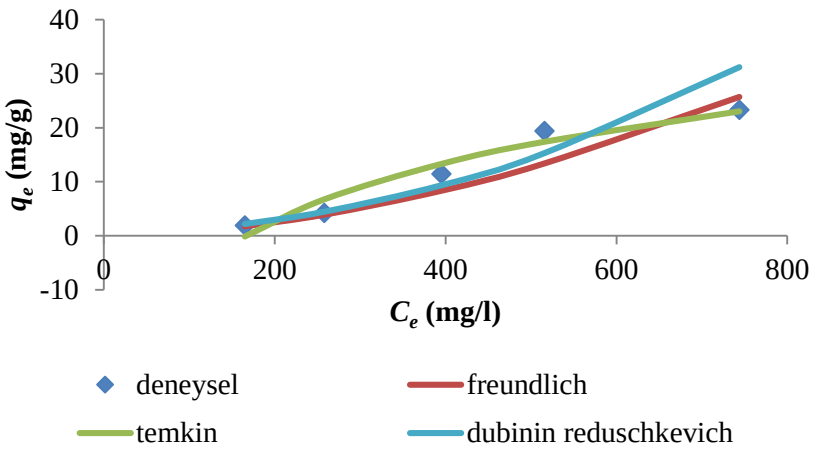
İzoterm modellerine ait katsayılar ve R^2 değerleri							
Langmuir		Freundlich		Temkin		Dubinin-Reduschkevich	
Q_0	-6.76	K_f	0.0002	B	15.39	B	-0.0247
b	-0.0013	n	0.5621	K_t	$7.65*10^{-6}$	Q_m	0.0411
R^2	0.9699	R^2	0,9671	b_t	1646.227	R^2	0.9554
				R^2	0.9475		

Çizelge üzerinden izotermi incelemek, deneye hangi izoterm modelinin daha uygun olduğu anlamak mümkün olmayacağından dolayı,çıkardığımız izoterm katsayılarıyla, deneye ait olan Ce değerlerini kullanarak teorik qe değerleri elde edip Ek B'de izoterm modeline ait eğriler elde edilmiştir.



Şekil 6.15: Zn^{+2} iyonlarının ,kitosan modifiye perlit adsorbanı ile adsorpsiyonuna ait izoterm model eğrileri.

Şekil 6.16'da görüldüğü üzere korelasyon sayıları dikkate alındığında Langmuir deneyi modellemek için uygun gibi gözükürken , teorik qe sayılarında yer alan 2 değer, deney izoterm eğrisinden çok farklı bir izoterm eğrisi oluşturmaktadır.İzoterm Modeli olarak Langmuir Modeli bundan dolayı Zn^{+2} nin kitosan modifiye perlit adsorbanıyla adsorpsiyonu deneyi için uygun bir izoterm modeli değildir.



Şekil 6.17: Zn^{+2} iyonlarının perlit adsorpsiyonuna ait izoterm model eğrileri (Langmuir İzoterm eğrisi dışında).

Şekil 6.16. 'deki Langmuir izoterm eğrisini çıkardığımızda ,şekil 6.17'de görüleceği gibi Dubinin Reduschkevich le Freundlichin birbirine paralel temkin izoterm eğirisinin ise deneysel veriye oldukça yakın olduğunu görmekteyiz. Buna bağlı olarak korelasyon katsayılarını göz önüne aldığımızda kitosan modifiye perlit sisteminde adsorpsiyonu en iyi temkin izoterm modeline uygun olduğunu söyleyebiliriz

Kitosan Modifiye Perlit elde edildikten sonra perlit ile gerçekleşen ağırlıklı fiziksel adsorpsiyona, kitosana ait amino grupların metal tutma kapasitesinden dolayı kimyasal adsorpsiyon da gözlemlenmiştir.

Ayrıca Kitosan modifiye perlit adsorbanının, sadece kitosan adsorbanına göre [68] daha çok adsorpsiyon yaptığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise:

1) Kitosanın perlit yüzeyine modifikasyonu sonucu yüzey alanının artması
2) Daha gözenekli bir adsorban yapısının elde edilmesi.

Olarak açıklanır.

Kitosan biyopolimer zincirindeki her bir glukozaminde yer alan amino grubu, 3.grup geçiş metallerinin iyonları için seçici bağlayıcı bir konum görevi görür [15] . Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile desteklenmektedir.

Çok sayıda hidroksil grubu olması dolayısıyla kitosanın yüksek hidrofilikliği vardır. Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.

Bunun sonucu olarak, perlitle yapılan Zn^{+2} adsorpsiyonu izotermlerinde Langmuir İzoterm katsayısı R^2 0.68 iken Kitosan modifiye perlit ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında korelasyon katsayısı R^2 0.96 olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeli kimyasal etkileşim olduğunu varsayan tek tabakalı yüzey varsayımı ile oluşturulmuş izoterm modelidir.

Dubinin-Reduschkevich izoterm modeli daha gözenekli sistemler için uygun bir adsorpsiyon modelidir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözeltiden adsorbant tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. B değeri, her bir adsorbat molekülünün çözeltiden katı yüzeyine transferinde adsorpsiyon ortlama serbest enerjisini (E [kJ/mmol]) belirtmek için kullanılan bir sabittir. B değeri -0.0247 olarak hesaplanmıştır.

R^2 Değeri=0.955, oldukça yüksek ve şekil 6.17'de de görüldüğü üzere deneysel izoterm eğrisine yakın q değerlerine sahiptir.

Şekil 6.17'de yer alan izoterm eğrilerini değerlerini incelediğimizde Zn^{+2} iyonunun perlit ile adsorpsiyonunu en iyi modelleyen modelin Temkin modeli olduğu görülmektedir.

Langmuir izoterm modeli enerji düzeyi bakımından özdeş, homojen yüzeylerde tek tabakalı tutunmayı esas alan ve aktif merkezlere tutunan moleküller arasında etkileşimin olmadığı adsorpsiyon mekanizmalarını tanımlamaktadır. Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyonu önerirken, genel olarak adsorbat derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı adsorpsiyonu ifade etmektedir [70]. Temkin izoterm modeli, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğunu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığını kabul etmekte, ancak adsorban yüzeyinin Freundlich izoterm modelinde olduğu gibi heterojen yapıda olduğunu varsaymaktadır [69].

B.I. Olu-Owolabi ve arkadaşlarının [66] fosfat ve sülfat ile modifiye ettikleri bentonit ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada ise

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini incelemişler ve en iyi uyan izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu görmüşlerdir. C.M. Futalan ve arkadaşları [67] kitosan kaplı bentonit ile kurşun, bakır ve nikel iyonlarının tekli ve ikili sistemdeki adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada da çinko iyonları için Freundlich izoterm modeli uyumlu bulunmuştur.

Veera M. Boddub ve arkadaşları kitosan modifiye perlit ile Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmada ise Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini incelemişler ve en iyi uyan izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu görmüşlerdir [61]. Veera M. Boddub ve arkadaşlarının kitosan modifiye perlit ile yaptığı başka bir çalışmada ise Cu^{+2}, Co^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonunu Langmuir ve Freundlich izoterm modeliyle incelemişler. Ve 2 izoterm modelinin de sistem için uyumlu olduğunu göstermişlerdir [68].

7 SONUÇLAR VE ÖNERiLER

7.1Sonuçlar

Kütahya yöresine ait olan ve GENPER firmasından alınan perlit, sigma aldrich e ait kitosanla Oksalik asit yardımıyla drop-wise yöntemiyle elde edilmiş modifiye perlitin Zn+2 iyonu adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve deneysel sonuçlarının izoterm modelleri çıkarılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1.Perlit ile yapılan Zn+2 adsorbsiyonun da ,adsorbsiyonun 60 saat da denegeye geldiği görülmüştür. Kitosan Modifiye perlitle yapılan adsorbsiyon çalışmasında 15 satte en çok adsorbsiyon görülmüştür.

2.Perlitle yapılan Zn^{+2} adsorbsiyonun da ,en çok adsorbsiyon pH 7,5 'da görülmüştür. Literatürdeki bilgiye göre pH arttıkça perlit yüzeyindeki negatif yükün arttığı bilinmektedir. Negatif yükün artması da katyon adsorbsiyonunda önemli bir rol oynar. Kitosan modifiye perlit ile yapılan adsorbsiyonda en fazla pH 5.5'da adsorbsiyon görülmüştür.

3.Farklı miktardaki perlit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonunun adsorbsiyonu deneyinde adsorban miktarı arttıkça , Zn^{+2} adsorbsiyonunun da arttığı gözlemlenmiş,ancak 2,5 gr 'dan fazla perlit 20 ml suyu da adsorbe ettiği için 2,5 gr'dan fazla adsorbanla çalışılamamıştır.

4.Kitosan modifiye perlit ile yapılan farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki Zn^{+2} çözeltisi en fazla 0.03 M 'da adsorbsiyon gözlemlenmiştir.Deneylerde Zn^{+2} iyonu 0.2 L çözeltisi, 2 gr kitosan modifiye perlit kullanılmıştır. Adsorbsiyon verimi %78 dir**.**

5.Kitosan modifiye perlitin adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ,deney sonuçları Freundlich,Temkin,Langmuir ,Dubinin Redusckevich modelleri ile uyumu incelenmiş Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu için Temkin izoterm modeli en uygun izoterm olarak belirlenmiştir.

6.Perlitin çeşitli pH larda adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ,en yüksek adsorpsiyon özelliği pH 7.5 'de olduğu gözlemlenmiştir.

7.Kitosan modifiye perlitin çeşitli pH larda adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ,en yüksek adsorpsiyon özelliği pH 5.5 'de olduğu gözlemlenmiştir.

8.Perlit adsorban miktarı arttırıldığında adsorpsiyon veriminin arttığı 10 gr/L adsorban miktarında maksimum adsorpsiyon görülmüş ancak qe adsorpsiyon kapasitesinin adsorban miktarının artışı ile ters orantılı olduğu görülmüştür.

9.Kitosan modifiye perlit adsorban miktarı arttırıldığında adsorpsiyon veriminin arttığı 7.5 gr/L adsorban miktarında maksimum adsorpsiyon görülmüş ancak qe adsorpsiyon kapasitesinin adsorban miktarının artışı ile ters orantılı olduğu görülmüştür.

10. Perlit adsorbanının 0.02M Zn^{+2} iyonu başlangıç konsantrasyonu ile süreye bağlı adsorpsiyonu gözlemlenmiş,maksimum adsorpsiyona 72 saat sonrası ulaşılabilmiştir.

7.2 Öneriler

1.Çalışmada kullanılan perlit ve kitosan modifiye perlitin, endüstriyel atık sulardaki farklı ağır metal iyonlarını giderme özellikleri incelenebilir.
2.İkili ve çoklu iyon sistemlerinde perlit ve kitosan modifiye perlitin adsorpsiyon özellikleri ve izoterm özellikleri incelenebilir.
3.Adsorpsiyon deneyleri farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek adsorpsiyon kinetiği incelenebilir**.**
4. Literatürde Perlit kili dışında,montmorillonit,bentonit,zeolit,vermikülit killeriyle de Zn^{+2} adsorpsiyonunun çalışıldığı bilinmektedir.Bu killerin perlit gibi kitosan ile modifikasyonu gerçekleştirilip,adsorpsiyon verimi arttırılabilir**.**Ve bu modifiye edilen killerle iyon adsorpsiyonu çalışması yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] DPT, (2004). Yapı Malzemeleri III (Pomza-Perlit-Vermikülit-Flogopit-Genleşen Killer) , *8. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyon Raporu,* 24-49

[2] Alkan M., Doğan M. ,(2001), Adsorption of Copper+2 onto Perlite, *Journal of Colloid and Interface Sciences,* 243, 280-291p

[3]Alkan M., Alkan, M. Karadas, Doğan, Mehmet, Ö. Demirbaş , (2005), Adsorption of CTAB onto Perlite Samples from Aquous Solutions, Journal of Colloid and Interface Sciences, Langmuir, 291, 309-318

[4]E.Guıbal, M. Jansson-Charrier, I. Saucedo,ve P. Lecroirec ,(1995),Enhancement of metal ion sorption performances of chitosan-effect of the structure on the diffusion properties 591-598

[5]Kawamura Y. ,Yoshida H. ,Asai S. ,Kurahashi I. Ve Tanıbe H. ,Effect of chitosan concentration and precipitation bath concentration and precipitation bath concentration on the material properties of porous crosslinked chitosan beads ,*Seperation Science and Technology* ,32,1959-1974

[6]Rodrıgues ,C.A.,Laranjeira,M.C.M.,De Favere,V.T.,ve Stadler E., (1998), Interaction of Cu+2 on N-(2-pyridylmethyl) and N-(4-pyridylmethyl) chitosan ,*Polymer Journal,*39,5121-5126

[7] A. Demir, N. Seventekin. , (2009) , Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 92-103

[8] T. Özbelge ,(1992) ,Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Bölüm 1, Tmmob Kimya Mühendisliği Odası Yayınları, 1-28.

[9] F. Shahidi , J.K.V. Arachchi Jeon, (1999). Food Applications of chitin and chitosans, Trends in Food Science &Technology , 10, 37-51.

[10] Volesky ,B.,veHolan ,Z.R.,(1995) , Biosorption of heavy metals ,Biotechnology Progress,11,235-250

[11] K. Inoue, K. Yshızuka ,ve K. Ohta ,(1999) , Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan ,Analytica Chimica Acta ,338,209-218

[12]B. Alyüz ve Veli S. (2005).Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences,* 3, 94-105.

[13]Casas, J. S., and Sordo, J. (2006), Chemistry, Analytical Aspescts, *Environmental Impact and Health Effects,* 1.Baskı, Elsevier

[14]Ç. Güler, (1997). Su Kalitesi, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi

[15]Resmi Gazete, (2004), Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 25687 sayılı nüsha.

[16] DPT. (2001). Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadminyum Çalışma Grubu Raporu*, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu.*

[17] Üstün, N. (2005). Uçucu küllerin peletlenmesi ve çinko(II), bakır(I) ve krom(III) adsorpsiyonunda kulanılması, *Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

[18]Deveci, T. , (2012) , Gaziantep'te atık sulardan etkilenen toprak ve bitkilerde eser element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe konsantrasyonlarının ICP-MS ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kilis

[19]Fawell, J. K., Giddings, M., Magara, Y., Ohanian, E., and Toft, P. (2006). Guidelines for Drinking-Water Quality,*World of Health Organization*, Singapur

[20]EPA US, Guidelines for Water (2004), Reuse EPA/625/R-04/108,*U.S.Agency for International Development*, Washington DC USA

[21]Kołodynska, D., Skwarek, E., Hubicki, Z., and Janusz, W. , (2009), Effect of adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions in the presence of EDTA on the characteristics of electrical double layers at the ion exchanger/NaCl electrolyte solution interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, 448–456.

[22]Eroğlu, V. ,(2002), Atık suların tasfiyesi, *Su Vakfi Yayınları* , İstanbul.

[23]Ford, D. L. (1992). Toxicity Reduction: Evaluation and Control, Vol. 3, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, PA.

[24]Cooke, M., and Poole, C. F. (2000). Encyclopedia of Separation Science, Vol. 7, Academic Press, London.

[25]European Comission (2009) Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries.

[26]Temelli, T.Y. (2005). Bazı doğal kil minerallerinin aktivasyonunun ağır metal iyonu tutma kapasitesine etkisi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

[27]Resmi Gazete,(1991), Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, *20748 sayılı nüsha.*

[28]Drinan, J.E. (2001). Water & Waste Water Treatment, *A Guide for the Nonengineering Professional, CRC Press*, USA.

[29]Weber, W. J. (1972). Physicochemical Processes: For Water Quality Control, *Wiley Interscience*, NY. pp.199-255

[30]Noll, K. E., Gounaris, V., and Hou, W. S. (1991). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, CRC Press

[31]Beler Baykal, B. , (2014) , Adsorption and Ion Exchange in Environmental Engineering, Environmental Sciences and Engineering Program, (ders notları) Istanbul Technical University, Istanbul.

[32]Sarıkaya, Y. (2003). Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.

[33]Url-4 < http://www.kimyaevi.org >, alındığı tarih: 26.03.2013.

[34]Singh, V. P., and Yadava, R. N. (2003). Wastewater Treatment and Waste Management, Allied Publishers, New Delhi.

[35]Dinçer, A. (2007). Sepiyolit ve genleşmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[36]Başural, Y. (1996). Çeşitli adsorbanlarla fosfat giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[37]Bozkaya, O. (2010). Civa iyonlarının çinko ve nikel iyonları içeren sulu ortamda 4-vinil piridin aşılanmış poli(etilen tereftalat) lifler ile seçimli adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[38]Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H., and Wuc, C. (2009). Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd2+ by Streptomyces sp. K33 and HL-12, Journal of Hazardous Materials, 164, 423–431.

[39]Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., and Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algaebiosorbents, Spirogyra condensata and Rhizoclonium hieroglyphicum, Journal of Hazardous Materials, 158 , 605–614.

[40]Florence, A. T., and Siepmann, J. (2009). Modern Pharmaceutics, Volume 1: Basic Principles and Systems, 5. Baskı, Informa Healthcare, New York, ABD

[41]Othmer, K., (2008). Seperation Technology, Second Edition, Vol.1, John *Wiley&Sons, USA.* pp.85-156.

[42]Özçimen, D. (2007). Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, *Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

[43]Filiz E. (2007). Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[44]Aygün, A.(2002). Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[45]Gerhartz, W. (1986). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, A5, 124-140, VCH, Almanya.

[46]E. Voudrias, F. Fytianos and E. Bozani (2002). Sorption Description isotherms of Dyes from aqueous solutions and Waste Waters with Different Sorbent materials, *Global Nest*, The Int.J. 4(1),75-83

[47]T.N Webber and R.K. Chakravarti (1974) Pore and Solid Diffusion Models for fixed bed adsorbers. J. Am . *Inst.Chem.Eng*. 20:228-238

[48]H.M.F. Freundlich, Uber die adsorption in Losungen, *Z. Phys. Chem*. 57 (1906)385–470.

[46] S. Goldberg. (2005) Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils‘‘. Soil Science Society of America, 677 S. Segoe Road, Madison, WI 53711, USA. *Chemical Processes in Soils*. SSSA Book Series,) no. 8

[47] R. Guadalupe, H.E Reynel-Avila, A. Bonilla-Petriciolet, I. Cano-Rodríguez, C. Velasco-Santos, and A.L. Martínez-Hernández.(2008), Recycling poultry feathers for Pb removal from wastewater: kinetic and equilibrium studies‖. Proceedings of World Academy Of Science, *Engineering And Technology* Volume 30

[48] N.D. Hutson and R.T. Yang (2000) Adsorption., J. *Colloid Interf Sci*, sayfa 189

[49] M.I. Tempkin, V. Pyzhev (1940), Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim*. USSR 12 ,327–356.

[50] C. Aharoni, M. Ungarish (1977) Kinetics of activated chemisorption , Part 2. Theoretical models, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. 73 456–464

[51] A. Gunay, E. Arslankaya, I. Tosun, (2007) Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, J.Hazard. Mater. 146 362–371.

[52] A. Dabrowski, (2001) , Adsorption from theory to practice, Adv. Colloid Interface Sci.93 ,135–224.

[53] A.Silber,B.Bar-Yosef,I.Levkovitch, S.soryana , (2010) ,pH dependent surface properties of perlite ,Effects of Plant Growth , Geoderma 158,275-281

[54] A.Silber,B.Bar-Yosef,I.Levkovitch, S.soryana, (2012) Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, ionic strength, temperature, and pre-use as growth substrate, *Geoderma* 170 ,159–167

[55] N. Caliskan, A. Kul, S. Alkan , E. Gokırmak Sogut, İ. Alacabey, (2011) Adsorption of Zinc on diamonite and manganese oxide modified a kinetic an equilibrium study, *Journal of Hazardous Material* 193,27-36

[56] S.Tangkawanit, K.Rangsriwatananon, (2005) ,A.Dyer, Ion Exchange of Cu+2,Ni+2,Pb+2 and Zn+2 in analcime (ANA) synthesized from Thai Perlite, Microporous and Mesoporous Materials 79 171-175

[57] A.Hawari, Z.Rawajfih, N.Nsour (2009) Equilibrium and Thermodynamic analysis of zinc ions adsorption by olive oil mill solid residues, *Journal of Hazardous Materials 168* ,1284-1289

[58] S.Hasan , T. Ghosh, D. Viswanath , V. Boddu (2008) ,Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity, *Journal of Hazardous* Materials 152 826–837

[59] T. Beckera, M. Schlaaka, H. Strasdeit, (2000) Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives, *Reactive & Functional Polymers* 44, 289–298

[60] N. Milosavljevi, M. Risti , A. Peri, J. Filipovi ,S.Strbacb , Z.Rako, M. Kalagasidis , (2011) Sorption of zinc by novel pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid, *Journal of Hazardous Materials* 192 846–854

[61]S.Hasan, T. Ghosha, D. Viswanath, V. Boddu, (2008) Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper(II) adsorption capacity, *Journal of Hazardous Materials* 152 ,826–837

[62] S.Tangkawanit, K. Rangsriwatananon, A. Dyer, Ion exchange of Cu2+, Ni2+, Pb2+ and Zn2+ in analcime(ANA) synthesized from Thai perlite, Microporous and Mesoporous Materials 79, 171–175

[63] A. Silber, B. Yosef, S. Suryano, I. Levkovitch (2012) Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, ionic strength, temperature, and pre-use as growth substrate, *Geoderma* 170, 159–167

[64]Url-2 USBM Mineral Yearbooks (1995), < http://minerals. usgs.gov alındığı tarih: 15.09.2006

[65] Url-3(t.y) < http://www.euromines.org/industrial_minerals/neu/perlite.jpg > alındığı tarih: 24.02.2006

[66] Olu-Owolabi, B. I., and Unuabonah, E. I. (2011). Adsorption of Zn^{2+} and Cu^{2+} onto sulphate and phosphate-modified bentonite, *Applied Clay Science*, **51**, 170–173.

[67] Futalan, C. M., Kan, C., Dalida, M. L., Hsien, K., Pascua, C., and Wan, M. (2011). Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate Polymers*, **83**, 528–536.

[68] Veera M. Boddub ,Nadavala, S. K. , Krishnaiah A , *(200)*Competitive Adsorption of Cu $^{+2}$ Co^{+2} and $Ni^{+2}$from their binary and tertiary

aqueous solutions using chitosan coated perlite beads as biosorbent, *Journal of Hazardous Materials* 170 , 680–689

[69] Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N., and Gamboa-Aldeco, M. (2000). Modern Chemistry 2A: Fundamentals of Electrodics, Cilt:2, Kluwer Academics/Plenum Publishers, New York, ABD.

[70] Yener, J., ve Aksu, Z. (1999). Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu, *Engineering and Environmental Science*, **23**, 93-104.

[71] Sekar, M., Sakthi, V., and Rengaraj, S. (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**, 307-313

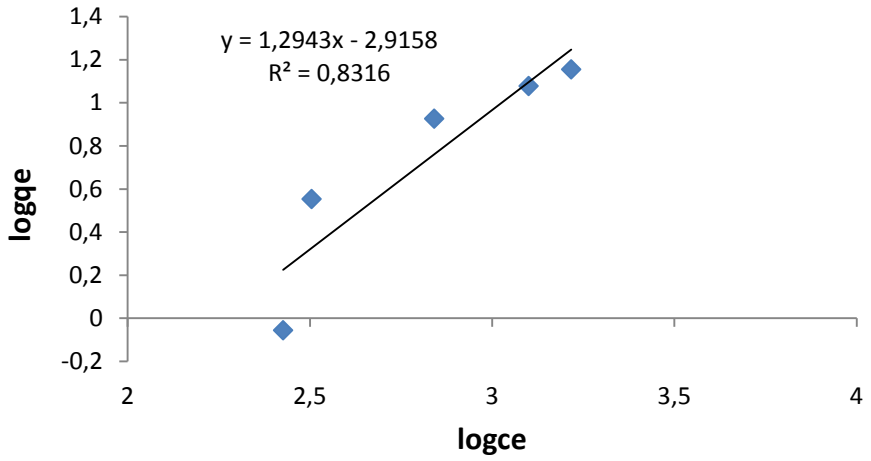
[72] Condon, J. B. (2006). Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherlands.

[73] Mishra, P. C., and Patel, R. K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **168,** 319-325.

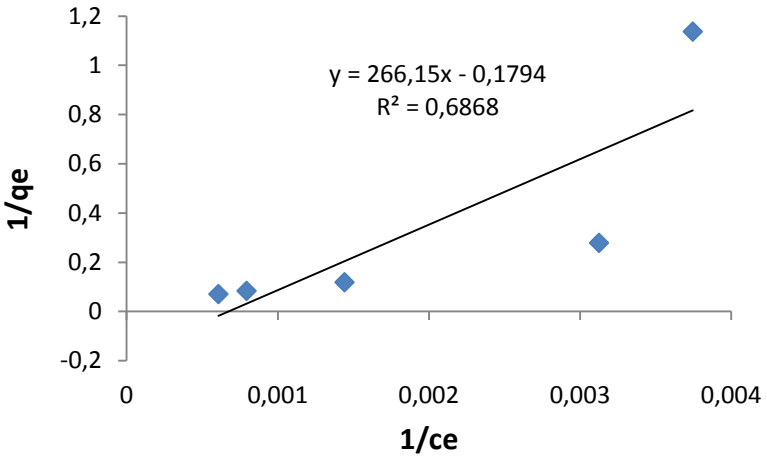
[74] Anirudhan, T.S., and Ramachandran, M. (2008). Synthesis and Characterization of Amidoximated Polyacrylonitrille/ Organobentonite Composite for Cu(II), Zn(II), and Cd(II) Adsorption from Aqueous Solutions and Industry Wastewaters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 6175-6184

EKLER

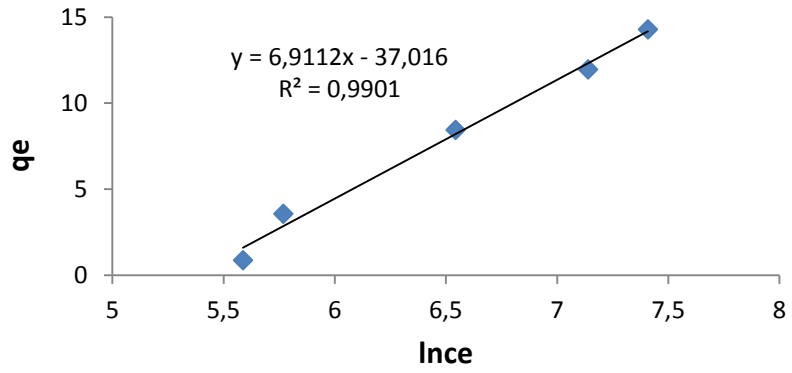
EK A



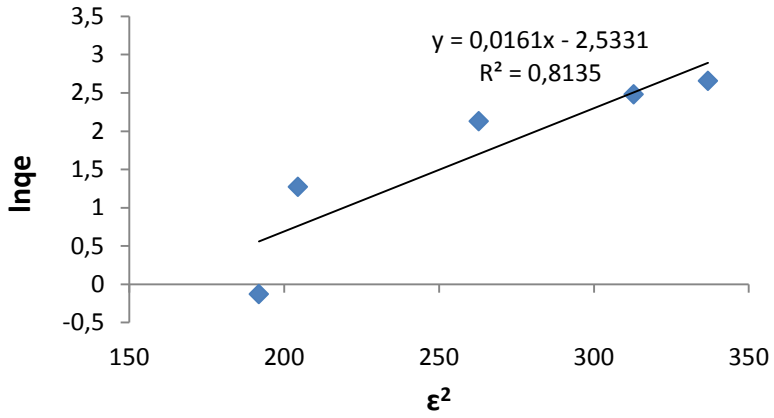
Şekil A.1 : Perlitin Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



Şekil A.2 : Perlitin ,Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu .

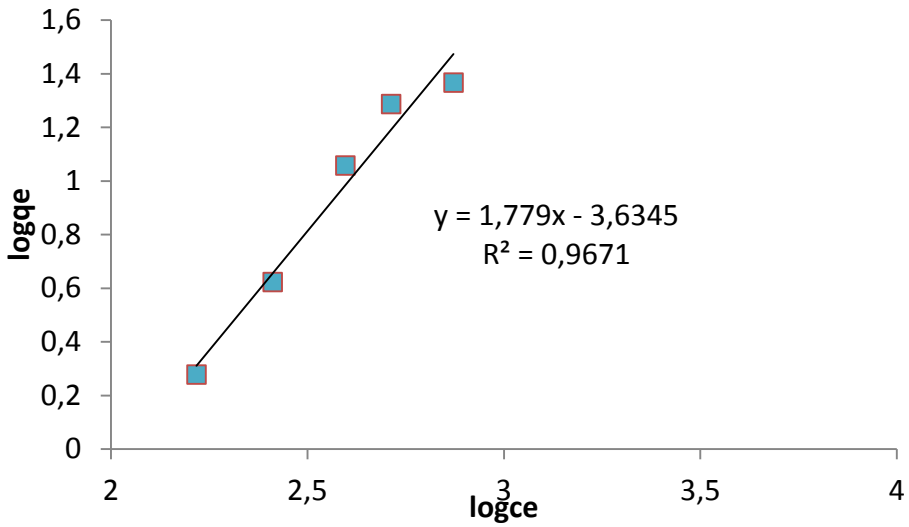


Şekil A.3 : Perlitin Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu.

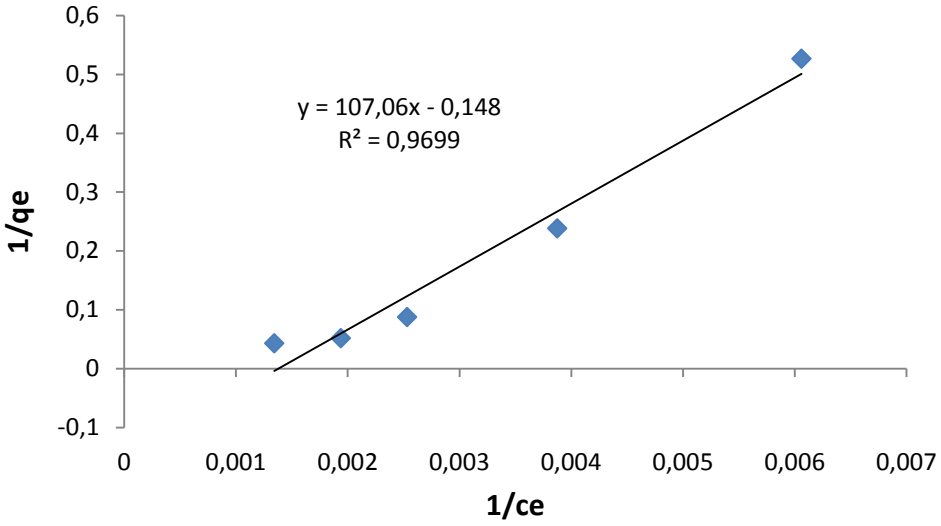


Şekil A.4 : Perlitin Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Dubinin Reduschkevich izotermi ile uyumu.

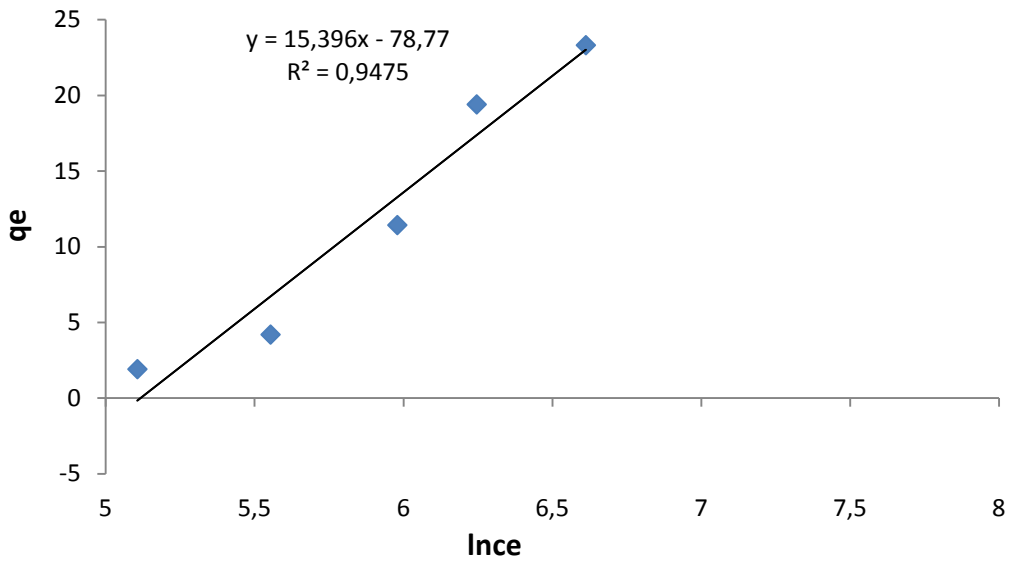
EK B



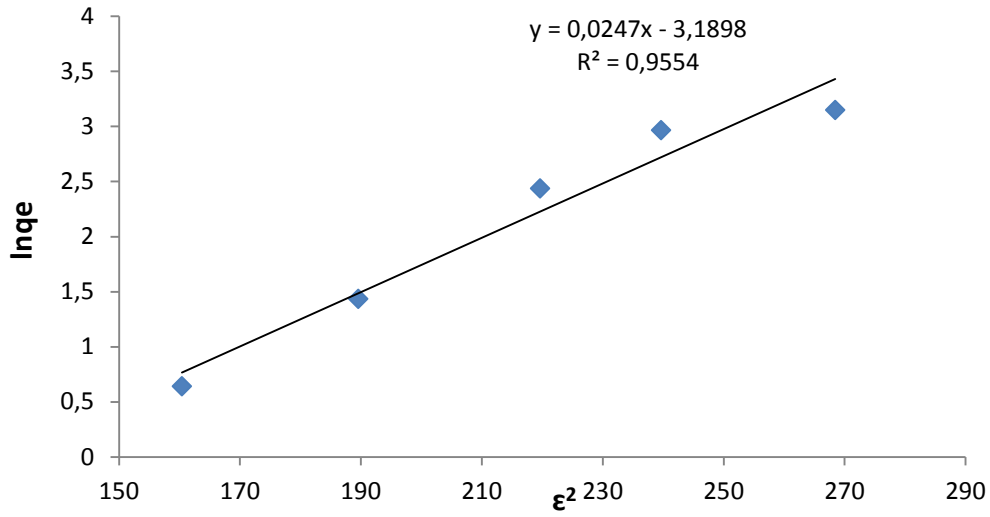
Şekil B.1 : Kitosan Modifiye Perlitin Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu.



Şekil B.2 : Kitosan Modifiye Perlitin Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



Şekil B.3 : Kitosan Modifiye Perlitin Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



Şekil B.4 : Kitosan Modifiye Perlitin Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonu deney sonuçlarının Dubinin Reduschkevich izotermi ile uyumu.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad **:** Ayça ELMAS

Doğum Yeri ve Tarihi **:** İstanbul, 1988

E-posta : aycaelmas@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans **:** 2010, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü