

T.C

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SERYUM'UN POMZA BAZLI INORGANİK VE ORGANİK KOMPOZİTLER İLE
ADSORPSİYONU**

MERVE ÖZKER

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. SÜREYYA MERİÇ PAGANO

EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. BETÜL TAŞDELEN

TEKİRDAĞ-2019

Her hakkı saklıdır.

Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO danışmanlığında, Merve ÖZKER tarafından hazırlanan “Seryum’un Pomza Bazlı İnorganik ve Organik Kompozitler ile Adsorpsiyonu” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof .Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

İmza :

Üye : Prof. Dr. Betül TAŞDELEN (Eş Danışman)

İmza :

Üye : Prof.Dr. Gülen İSKENDER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Adına

Doç. Dr. Bahar UYMAZ

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SERİYUM'UN POMZA BAZLI INORGANİK VE ORGANİK KOMPOZİTLER İLE ADSORPSİYONU

Merve ÖZKER

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO
Eş Danışman: Prof. Dr. Betül TAŞDELEN

Yeni teknolojik gelişmeler ile Teknoloji Kritik Elementler (TKE)'ler çok önemli ticari anlam kazanmıştır. Kullanım alanlarının başında güneş pilleri ve elektronik sektörü sayılabilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında Nadir Toprak Elementlerinden Seryum 'un (Ce) pomza bazlı inorganik ve organik kompozitler ile adsorpsiyonu ve desorpsiyonun prosesi ile geri kazanımı incelenmiştir. Organik kompozitler olarak, yaygın olarak kullanılan poliakrilamid hidrojeller sentezlenmiştir. Şişme ve difüzyon hesapları ile en iyi sonucu veren pomza kaplı poliakrilamid jel ile adsorpsiyon çalışmaları yürütülüp optimum koşullar belirlenmiştir. Manyetik pomza ve poliakrilamid-pomza hidrojeli ile Ce adsorpsiyon verimleri hesaplanarak adsorpsiyon izoterm modelleri çıkarılmıştır. Desorpsiyon ile geri kazanılan seryum 'un aynı kompozitler ile tekrar adsorpsiyon ve geri kazanım verimleri belirlenmiştir. Buna göre, seryum yüksek oranda adsorpsiyon (>95%) ile giderilirken optimize edilmiş şartlarda desorpsiyonun da yüksek verimle (>%70) ile sağlanabilmektedir. Ancak, 3. geri kazanma sonrası desorpsiyon %40'ın altına inmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Manyetik Pomza, Poliakrilamid Jel, Pomza İçerikli Poliakrilamid jel, Seryum

2019, 54 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

ADSORPTION OF CERIUM USING PUMICE BASED INORGANIC AND ORGANIC COMPOSITES

Merve ÖZKER

Tekirdağ Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO
Co-supervisor: Prof. Dr. Betül TAŞDELEN

Technology Critical Elements (TCEs) have gained a high commercial importance in our daily life. They are in intensive use in the sectors of solar panels and many electronic devices. In this thesis, adsorption and recovery by desorption process of cerium (one of rare earth elements) using pumice based inorganic and organic composites have been investigated. Polyacrylamid organic hydrogels have been synthesized. According to high performance of swelling and diffusions calculated for each hydrogel, adsorption and desorption studies were performed with pumice embedded-polyacrylamide hydrogel that yielded the best performance. Accordingly, adsorption studies were conducted using magnetic pumice and pumice-polyacrylamide composites to obtain adsorption isotherms. Desorption process was optimized for the composites and after recovery process by desorption, removal of cerium by adsorption and sequential desorption was investigated too. The results showed that cerium was removed at the highest rate (>95%) by adsorption while desorption could be achieved at around 70%. After recycling and reuse the composites the adsorption, in particular desorption efficiency decreased below 40% for polyamide hydrogel after 3. recycling.

Keywords: Adsorption, Cerium, Desorption, Magnetic Pumice, Polyacrylamid hydrogel, Pumice-Polyacrylamid hydrogel

2019, 54 Pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	v
ŞEKİL DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖNSÖZ	ix
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2.Çalışmanın amaç ve Kapsamı.....	2
2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1.Nadir Toprak Elementleri.....	3
2.2.Hidrojeller.....	4
2.3. Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu.....	5
2.4. Pomza	6
2.5.Adsorpsiyon.....	7
2.5.2.Adsorpsiyon Hesaplamaları.....	7
3.MATERYAL VE METOD	11
3.1. Kullanılan malzemeler ve kimyasallar	11
3.2. Manyetik Demir Kaplı Pomza (MP) Hazırlanışı.....	11
3.3.Akrilamid Monomerin Hazırlanışı	13
3.3.1.Poliakrilamid Hidrojeli	13
3.3.2.Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojeli.....	13
3.3.3.Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojeli	14
3.3.4.Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojeli	14
3.3.5.Manyetik Pomza İçerikli Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojeli	14
3.4.Adsorpsiyon Deneyleri	15
3.4.1.Değişen pH Değerlerinin Ce Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi	16
3.4.2.Değişen Sıcaklıkların Ce Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi	16
3.4.3.Temas Süresinin Ce Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi.....	16

3.5.Desorpsiyon Deneyleri	17
3.4.1.Desorpsiyon Çözeltilerinde Uygun Normalitenin Belirlenmesi.....	17
3.4.2.Değişen bekleme sürelerinin desorpsiyon verimine etkisinin belirlenmesi	17
4.DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR.....	19
4.1.Pomza ve Manyetik Demir Kaplı (MP) Pomzanın Özellikleri	19
4.2.Akrilamid Hidrojellerin Özellikleri.....	20
4.3.Akrilamid Jellerin Şişme Deneyleri	26
4.3.1.Şişme İzotermi.....	26
4.4.Adsorpsiyon Deney Sonuçları	30
4.4.1.pH Etkisi.....	30
4.4.2.Sıcaklık Etkisi.....	31
4.5.Desorpsiyon Deneyi Sonuçları	37
4.5.1.Pomza Kaplı Poliakrilamid Hidrojel ile Desorpsiyon Çalışması	37
4.5.2.Manyetik Demir Kaplı Pomza ile Desorpsiyon Çalışması.....	39
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	43
6.KAYNAKLAR.....	45
EKLER	47
ÖZGEÇMİŞ	54

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Hidrojellerin Şişme İzoterm Değerleri	28
Çizelge 4.2. Hidrojellerin Difüzyon Sabitleri.....	30
Çizelge 4.3. Ce Elementinin Adsorpsiyon İle Gideriminde Bulunan İzoterm Sabitleri	36
Çizelge 4.4. Hidrojel İle Ce Adsorpsiyonunda Termodinamik Bulgular	37
Çizelge 4.5. Hidrojelin Yeniden Kullanımı ile Adsorpsiyon (A)-Desorpsiyon (D) Bulguları	38
Çizelge 4.6. Pomza ile Gerçekleştirilen Adsorpsiyon (A)-Desorpsiyon (D) Bulguları	41

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bazı Nadir Toprak oksit tozları (Agricultural Research Center of USDA)	3
Şekil 2.2. Hidrojel oluşumunun şematik gösterimi (Park vd, 2007)	4
Şekil 3.1. Manyetik Demir Kaplı Pomzanın Hazırlık Aşaması.....	12
Şekil 3.2. Manyetik Demir Kaplı Pomzanın Süzme İşlemi.....	12
Şekil 3.3. Çalışmalarda Kullanılan Pomzanın (MP) Görüntüleri	13
Şekil 3.4. Akrilamid Hidrojellerin Hazırlık Aşaması	15
Şekil 4.2. Manyetik pomzanın SEM görüntüsü.....	20
Şekil:4.4. Poliakrilamid Hidrojel FT-IR Analizi	21
Şekil:4.5.Pomza İçerikli Poliakrilamid SEM Görüntüsü	22
Şekil:4.6. Pomza İçerikli Poliakrilamid FT-IR Analizi.....	22
Şekil:4.7. Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid SEM Görüntüsü	23
Şekil:4.8. Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid FT-IR Analizi.....	23
Şekil:4.9. Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Poliakrilamid SEM Görüntüsü	24
Şekil:4.10. Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Poliakrilamid FT-IR Analizi.....	24
Şekil:4.11. Manyetik Pomza İçerikli Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) SEM Görüntüsü	25
Şekil:4.12. Manyetik Pomza İçerikli Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) FT-IR Analizi.....	25
Şekil 4.13. Poliakrilamid Hidrojel %S-t Grafiği	26
Şekil 4.14. Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel %S-t Grafiği.....	27
Şekil 4.15. Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel %S-t Grafiği	27
Şekil 4.16. Poliakrilamid Hidrojel ln-lnt Grafiği.....	29
Şekil 4.17. Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel lnF-lnT Grafiği.....	29
Şekil 4.18. Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel lnF-lnT Grafiği.....	30
Şekil 4.19. Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel pH Grafiği	31
Şekil 4.20. Pomza İçerikli Poliakrilamid Sıcaklık Grafiği	32

Şekil 4.21. Pomza İçerikli Poliakrilamid Zaman Grafiği	33
Şekil 4.22. Langmuir İzoterm Grafiği	34
Şekil 4.23. Freundlich İzoterm Modeli.....	35
Şekil 4.24. Hidrojel İle Ce Adsorpsiyonunda $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ Grafiği	37
Şekil 4.25. Hidrojel İle Farklı Asitlerin Desorpsiyon Verim Grafiği.....	38
Şekil 4.27. Pomza İle Farklı Asitlerin Desorpsiyon Verim Grafiği	39
Şekil 4.29. 0,1N HCl İle Farklı Zaman Dilimlerinde Yapılan Desorpsiyon Verim Grafiği ...	40
Şekil 4.30. Seri Halinde Yapılan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Giderim Verimi Grafiği.....	41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TKE	:	Teknoloji Kritik Element
Ce	:	Seryum
MP	:	Manyetik Demir Kaplı Pomza
A	:	Adsorpsiyon
D	:	Desoprsiyon
mg	:	Miligram
L	:	Litre
mm	:	Milimetre

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında yardımları ve desteğini benden esirgemeyen danışmanım, Sayın Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO, eş danışmanım Prof. Dr. Betül TAŞDELEN ve Doç. Dr. Deniz İZLEN ÇİFÇİ'ye;

Her zaman yanımda olan desteklerini esirgemeyen aileme, sevgili abim Ümit ÖZKER'e ve değerli kuzenim Sayın Nurhan KIRIK'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Mayıs, 2019

Merve ÖZKER
(Çevre Mühendisi)

1.GİRİŞ

1.1.Çalışmanın Anlam ve Önemi

Yeni teknolojik gelişmeler ile Teknoloji Kritik Elementler (TKE)'ler çok önemli ticari anlam kazanmış ve günümüzün bir olmazı haline gelmişlerdir. Bunlar arasında güneş pilleri ve elektronik sektöründeki pek çok yarı iletkenler sayılabilmektedir.

Yapılan çalışmalarda bahsi geçen Nadir Toprak Elementlerinin aşağıda belirtildiği sektörlerde kullanımı çok yaygındır.

Petrol rafineri sanayisi

Yüksek güçlü elektrik motorları

Son jenerasyon araçlar

Yakıt tüketiminin azaltılması

Yenilenebilir bataryalar

Medikal sektörü

Kullanımlarındaki artışa paralel olarak TEK'lerin çevredeki konsantrasyonları da giderek artmaktadır. Aynı zamanda fiziksel kimyasal ve biyolojik sistemlerin endüstriyel arıtma uygulamalarında adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve sıkça kullanılmaktadır.

Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atık suların arıtılmasında aktif karbon sıkça kullanılmaktadır.

Nadir toprak elementlerinin su kaynaklarındaki yayılımının kontrol edilmesi ile ilgili çalışmalar çok yeni başlaması da göz önüne alınarak bu çalışmada yapılan Seryum'un (Ce) pomza bazlı inorganik ve organik kompozitler ile adsorpsiyonu ve desorpsiyon prosesi bu açıdan çok büyük önem teşkil edecektir.

1.2.Çalışmanın amaç ve Kapsamı

Dünyada eser miktarda bulunan Nadir Toprak Elementlerinin sulardaki dağılımını kontrol altına almak amacıyla yapılan çeşitli çalışmalar yeni yeni başlamış olup çevresel etkileri ve giderim metotları literatür taramalarında rastlanmamıştır. Yapılan bu çalışma da Nadir Toprak Elementlerinden Seryum 'un (Ce) çevreye etkisi ile yeni jenerasyon ve ekonomik olduğu ön görülen kompozitler kullanılarak giderim ve geri kazanım metotları yeni bir örnek oluşturacaktır.

Tez çalışması kapsamında, pomzanın ve pomza ile hazırlanan son jenerasyon kompozitlerin Seryum adsorpsiyonu ve geri kazanım kapasitesi incelenmiştir.

Tezin birinci bölümünde bu çalışmasının önemi açıklanarak tezin her bir bölümünde yapılan çalışmalar kısaca özetlenerek daha sonraki yapılacak olan çalışmalara örnek teşkil edeceği belirtilmiştir.

İkinci bölümde Nadir Toprak Elementlerinin önemi ve kullanım alanları literatür çalışmalarında araştırılarak Ce'nin çevreye olan etkileri incelenmiştir. Hidrojellerin şişme karakterizasyonu ve bu şişmenin adsorpsiyondaki etkisi, şişme difüzyon denklemleri irdelenerek adsorpsiyon izoterm modelleri ve izoterm modellerinde kullanılan denklemler açıklanarak çalışma kapsamında yapılan hesap ve grafiklere örnek teşkil etmesi amaçlanmıştır.

Üçüncü bölümde ise pomzanın manyetik demir kaplanması ve oluşturulan jellerin materyal metotları açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde, optimum adsorpsiyon ve desorpsiyon koşullarının belirlenmesi için farklı parametrelerde çalışmalar yapılarak sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi etkenlerin önemi açıklanmıştır. Belirlenen optimum koşullar ile adsorpsiyon izoterm modelleri çıkarılarak daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılmış, desorpsiyon çalışmaları ile de pomza kaplı akrilamid jelin ve manyetik demir kaplı pomzanın tekrar arıtma da kullanılabilirliği incelenmiştir.

Beşinci bölümde, tez kapsamında elde edilen sonuçlar özetlenmiştir

2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1.Nadir Toprak Elementleri

Nadir toprak elementlerin az miktar kullanımı, ürünün kalitesini önemli ölçüde artırmaktadır. Yüksek teknoloji ürünlerinde de kullanım miktarı az olmaktadır. Renkli ekranlarda, mikrofonlarda cep telefonu devreleri ve ünitelerinin küçük ve fonksiyonel olmasında önemli yer almaktadır (USGS 2002).Bazı Nadir Toprak Elementleri Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bazı Nadir Toprak oksit tozları (Agricultural Research Center of USDA)

Elektronik sektöründe yarı iletken olarak kullanılan elementlerden olan Seryum bu Tez çalışmasında ülkemiz de öncülük oluşturması adına esas alınmıştır. Yerkabuğunun ağırlıkça yaklaşık yüzde 0,0046'sını oluşturan seryum Lantanitler arasında en yaygın nadir toprak elementidir (Liu ve Cohen 2014).

2.2.Hidrojeller

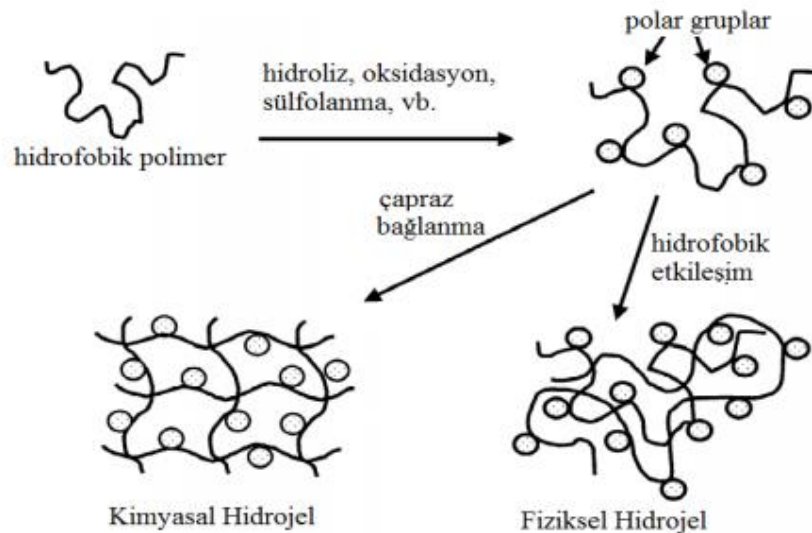
Polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan —mer veya —monomer denilen basit birimlerden oluşur. Eğer yan dallar başka ana zincirlere bağlanıyorsa oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Çapraz bağlı polimerler sulu ortamda şişerse bunlara jel veya hidrojel denir (Özcan ve Özer, 2009). Çapraz bağlı hidrojel ağlarının nano yapısını tanımlamada üç parametre kritiktir (Peppas vd, 2000):

Polimerin şişmiş haldeki hacmi

Çapraz bağlar arasındaki ortalama molar kütle

Ağ gözenek büyüklüğü (ξ)

Eğer hidrojeller polimer zincirleri arasındaki fiziksel etkileşimlerden (hidrojen bağları, iyonik etkileşim, van der Waals etkileşimleri ve moleküller arasındaki etkileşimler) oluşuyorsa fiziksel çapraz bağlı hidrojeller olarak adlandırılırlar (örneğin; jelatin ve agar-agar hidrojeller) (Samchenko vd, 2011) (Şekil 2.1).



Şekil 2.2. Hidrojel oluşumunun şematik gösterimi (Park vd, 2007)

2.3. Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Karadağ vd., 2010; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011). % Şişme (%S);

$$\% S = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada, M_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, M_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır ve;

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_{\max} - S)^2 \quad (2.2)$$

eşitliği uygulanır. Eşitlikte dS/dt ; şişme hızını, S_{\max} ; jelin denge anındaki (t'den) şişme değerini, S ; t anındaki şişme değerini ve k_s ; şişme hız sabitini göstermektedir. Eşitliğin $t=0$ için $S=0$ ve $t=t$ den için $S=S_{\max}$ sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (2.3)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 2.3 de $A(=1/S_{\max}^2 k_s)$; başlangıç şişme hızının ($1/ro$) tersi, $B(=1/S_{\max})$ ise en büyük şişme değerinin tersidir (Peniche vd., 1997; Azizian, 2004).

Hidrojel ve yarı-IPN yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında Fick yasası en temel uygulananıdır (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1997). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği;

$$F = \frac{Mt}{Md} = kt^n \quad (2.4)$$

eşitliği yardımıyla incelenmektedir (Saraydın vd., 2004). Bu eşitlikte M_t ; t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi, M_d ; dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi, n ; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli, k ; difüzyon sabitini göstermektedir. F ; jelin t anında aldığı çözücü

miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır. Difüzyon üsteli n, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlelerinin %60'lık kesiminin ($F < 0,60$) jele girmesi için geçen zaman aralığında $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden bulunabilmektedir. Bu doğrunun kesim noktası ise k değerini vermektedir.

Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı D, Fick'in II. yasasının düzenlenmesi ve kısa zaman aralığında çözülmesi ile elde edilen Eşitlik 2.5 yardımıyla bulunabilir (Dengre vd., 2000).

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4}\right)^{1/n} \quad (2.5)$$

Eşitlikte yer alan n ve k değerleri $\ln F - \ln t$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleridir. r değeri şişmiş hidrojel in cm cinsinden yarıçapıdır.

2.4. Pomza

Pomza hafif ve yoğun poroz yapıya sahip olup yüzey alanı fazla olan silisyum oksit içerikli volkanik bir taştır. Türkiye pomza rezervleri açısından oldukça önemli bir potansiyele sahiptir.

Araştırılmış alanlarda yaklaşık 3 milyar m³ pomza rezervi olduğu ve bu rezervlerin İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgelerinde yoğunlaşmış olmasına karşılık, Akdeniz ve Ege bölgelerinde de üretimi yapılmaktadır. Dünya pomza rezervleri bakımından önemli bir yere sahip olan Türkiye, 10'a varan birim hacim ağırlığı, renk ve doku kalitesine sahip pomza türleri ile oldukça yüksek dış pazar şansına sahiptir. Pomzanın genel kimyasal bileşimi; %60-75 SiO₂, %13-17 Al₂O₃, %1-3 Fe₂O₃, %1-2 CaO, % 7-8 Na₂O - K₂O ve eser miktarda TiO₂ ve SO₃'den oluşmaktadır. Pomza da asitte çözünen madde miktarı en fazla %2,9 civarında olup, hidroflorik asit haricinde hiçbir asitle kimyasal tepkimeye girmemektedir.

Pomza, ucuz adsorban madde olarak, ağır metal ve boya adsorpsiyonunda Ülkemizde dahil olmak üzere bilimsel çalışmalarda kullanılmıştır (Çifçi ve Meriç, 2017a). Çeşitli metallerin adsorbanda ilavesi ile adsorpsiyon özelliklerinin arttığı ortaya konmuştur (Çifçi ve Meriç, 2017b).

2.5.Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi içme suyu ve atık su arıtımında yaygın kullanılmaktadır (Çifçi ve Meriç2017a,b). Adsorblanacak maddenin sudaki çözünürlüğü, Adsorplanacak maddenin molekül yapısı, Moleküle bağlı grupların yerleri, Adsorban yüzey alanı, Partikül büyüklüğü, Sıcaklık, pH temas süresi adsorpsiyon prosesinin verimini etkilemektedir.

2.5.2.Adsorpsiyon Hesaplamaları

Bir adsorbanın etkinliği adsorpsiyon kapasitesi, q_e (mg/g) ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi t, anında adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanmış madde miktarını verir ve aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2.6)$$

C_0 ve C_e başlangıç ve denge çözeltilerindeki madde konsantrasyonu (mg/L), m kullanılan adsorban miktarı (g) ve V çözelti hacmidir (L).

2.5.3.Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Langmuir ve Freundlich başlıca olarak kullanılan izoterm modelleridir. Langmuir izoterm modeli adsorbant-adsorban sisteminde tek moleküler tabaka olarak adsorplanmasıyla oluşan izoterm modelidir (2.7). Langmuir izoterm modeli için; 1. Adsorbantlar arasında herhangi bir etkileşim gerçekleşmemektedir, 2. Adsorbanın tüm yüzeyi homojendir, aynı adsorpsiyon aktivitesine ve aynı enerjiye sahiptir, 3. Adsorbant adsorban yüzeyine tek tabaka şeklinde adsorlanır kabulleri yapılmaktadır.

$$q_e = \frac{Q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (2.7)$$

q_e dengede bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g), c_e denge konsantrasyonu (mg/L), Q_m adsorban üzerinde tek tabaka oluşabilmesi için bir gram adsorbanın adsorplayacağı maksimum madde miktarı (mg/g), b adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitidir. Eşitlik 2.7'nin lineerleştirilmesi ile Eşitlik 2.8 elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \times \frac{1}{c_e} \quad (2.8)$$

1/c_e'ye karşılık 1/q_e grafiği çizilerek elde edilen denklemden Q_m ve b değerleri hesaplanmaktadır.

Freundlich izoterm modeli; çok tabakalı ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen ideal olmayan adsorpsiyonlar için geçerli bir modeldir. Freundlich izoterm modelini ifade eden denklem Eşitlik 2.9'de gösterilmiştir.

$$q_e = K_F \times c_e^{1/n} \quad (2.9)$$

Burada, K_F adsorban üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon ile ilgili bir sabit, C_e çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L), n adsorpsiyon kuvvetinin fonksiyonuyla ilgili bir sabit ve q_e birim adsorban kütlesi başına tutulan madde miktarını (mg/g) göstermektedir. Eşitlik 2.9'da verilen formülün lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.10 da gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10'a göre, log c_e'ye karşı log q_e grafiği çizildiğinde elde edilen denklemde eğim 1/n, kayım ise log K_F olarak bulunmaktadır.

2.5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerjisindeki (ΔG°) değişim adsorpsiyon prosesi ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği, endotermik yada egzotermik olarak gerçekleştiği ile ilgili bilgiler bu veriler ışığında elde edilmektedir. ΔG° değerinin negatif olması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, ΔH° değerinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin egzotermik olduğu, pozitif olması endotermik olduğu, ΔS° değerinin negatif olması ise katı/çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığı anlamına gelmektedir. ΔH°, ΔG° ve ΔS° değerleri Eşitlik 2.14, 2.15 ve 2.16'da belirtildiği şekilde hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.14)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.15)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (2.16)$$

Burada, K denge sabiti, C_{Ae} dengede adsorplanmış madde konsantrasyonu (mg/L), C_e çözültünün denge konsantrasyonu (mg/L), olarak belirtilmektedir.

ΔH° değerinin hesaplanması için Van't Hoff eşitliği kullanılmaktadır (Eşitlik 2.17 ve 2.18).

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_o = - \left(\frac{\partial \ln c_e}{\partial T} \right)_o = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (2.17)$$

$$\ln \left(\frac{c_{e2}}{c_{e1}} \right) = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.18)$$

2.6.Desorpsiyon

Desorpsiyon mekanizmasında, adsorbant madde yüzeyinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla adsorplanma kapasitesi daha yüksek olan bir madde tarafından yer değiştirir. Yüzey adsorplama kapasitesi doygunluk değerine ulaşmış bir adsorbentin yeniden adsorplama özelliği kazandırma işlemine “geri kazanım” denir. Adsorbentin geri kazanılması sırasında yüksek sıcaklıklarda yapısal bozunmalar, ısısız yayılmalar, büzülme ve parçalanma meydana gelebilmektedir.

2.7.Seryumun Adsorpsiyon ile Giderim Çalışmaları

Srivastava ve diğ. (2018) $CeCl_3$ 'ün forsterit nanopartiküller ile adsorpsiyon çalışmalarında 2-10 pH aralığında çalışmalar yürüterek %92-100 aralığında verim elde etmişlerdir.

Sayed ve diğ.(2011) $CeCl_3$ 'ün kaolin kili ile adsorpsiyonunu, 25-140 mg/L aralığındaki Ce (III) konsantrasyonları için pH 4.0, 4 saat boyunca, 80 rpm karıştırma hızında ve 25, 35, 45, 55 ve 65°C sıcaklıklarında incelemiştir. Buna göre, adsorpsiyon kendiliğinden yürüyen ve endotermik bir proses olarak bulunmuştur.

Dubey ve diğ. (2012) sulu Mangan oksit kullanarak farklı $CeCl_3$ dozları, pH (2.0-9.0) ve sıcaklık (303-333 K) şartlarında seryumun adsorpsiyonunu incelemiş ve veriler Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermine uygunluk göstermiştir. Adsorpsiyon dengeye 20-25 dak içinde ulaşmış ve reaksiyon kendiliğinden oluşan nitelikte gözlenmiştir.

Javed ve diğ. (2017) seryumun düşük değerli kömür ile adsorpsiyon kinetiklerini temas süresi, yüzey aktifleştirme elektrolitleri ($HClO_4$, HCl , H_2SO_4 and HNO_3), adsorbent dozu, seryum konsatrasyonu ve sıcaklık faktörlerine karşı çalışmışlardır. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich izotermine uyumluluk göstermiştir (Javed ve Khalid, 2017).

3.MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan malzemeler ve kimyasallar

Deneyleerde 10294-41-4 CAS nolu, Sigma- Aldrich marka olan $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ bileşiiği kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik kalitede olup çözeltiler taze olarak distile su ile hazırlanmış ve deney süresince buzdolabında saklanmıştır.

3.2. Manyetik Demir Kaplı Pomza (MP) Hazırlanışı

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan pomza tozu Nevşehir'den temin edilmiştir. Pomza tozunun partikül boyutu 0-125 mikron arasında değişmektedir. İlk olarak $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ kimyasalları Fe^{3+} ve Fe^{2+} molar oranları 2 olacak şekilde 200 mL distile suda çözülmüştür. Daha sonra bu çözelti 100 g pomza tozuna ilave edilmiştir. Pomza tozundaki demir oranı ağırlıkça % 5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltinin pH değeri 9.5 olacak şekilde 6 N NaOH ilave edilmiştir. Çözeltiye 15 dakika ultrasonikasyon uygulandıktan sonra, 1 saat $70^\circ C$ 'de karıştırılmıştır. 1 saat sonunda çözelti soğuduktan sonra 5 mL amonyak çözeltisi (% 30 v/v) ilave edilmiştir. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 24 saat sonunda demir kaplanmış pomza birkaç defa distile su ile yıkanarak sülfat ve klorun pomzadan uzaklaştırılması ve pH değerinin nötr pH' a ulaşması ayrıca da kaplanmayan demir metalinin pomzadan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra manyetik demir kaplı pomza tozu $105^\circ C$ 'de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Şekil 3.1. , 3.2 ve 3.3.' de Manyetik Demir Kaplı Pomzanın Hazırlık Aşaması gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Manyetik Demir Kaplı Pomzanın Hazırlık Aşaması



Şekil 3.2. Manyetik Demir Kaplı Pomzanın Süzme İşlemi



Şekil 3.3. Çalışmalarda Kullanılan Pomzanın (MP) Görüntüleri

3.3.Akrilamid Monomerin Hazırlanışı

Akrilamid Monomerin şişme kapasitelerini karşılaştırmak ve absorplama için uygun monomerin seçimi amacıyla 5 farklı monomer hazırlanmıştır.

3.3.1.Poliakrilamid Hidrojeli

0,5 gr akrilamid monomer 5 ml distile su ile karıştırılıp 0.01 gr methylerabis (acrylamid) çapraz bağlayıcı olarak eklenmiştir. Monomer karışım içerisinde tam anlamıyla çözüldükten sonra 0.01 gr $K_2S_2O_8$ (Potasyum Persülfat , 270,322 g/mol) reaksiyon başlatıcı olarak eklenerek karıştırılır. Karışımlar tüplerin içerisine alarak 10μ tetramethylethylenedi eklenmiştir. Reaksiyon süresi sonunda jeller, cam tüpler kırılarak şekilleri bozulmadan dışarı alınmıştır. Elde edilen silindirik jeller, 0.5 cm uzunluğunda düzgün parçalar halinde kesilmiştir. 24 saat bekletilmiştir.

3.3.2.Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojeli

0,5 gr akrilamid monomer 5 ml distile su ile karıştırılıp 0.01 gr methylerabis (acrylamid) çapraz bağlayıcı ve 0,02gr saf pomza eklenmiştir. Monomer karışım içerisinde tam anlamıyla çözüldükten sonra 0.01 gr $K_2S_2O_8$ (Potasyum Persülfat , 270,322 g/mol) reaksiyon başlatıcı olarak eklenerek karıştırılır. Karışımlar tüplerin içerisine alarak 10μ tetramethylethylenedi eklenmiştir.

3.3.3. Manyetik Pomza İÇerikli Poliakrilamid Hidrojeli

0,5 gr akrilamid monomer 5 ml distile su ile karıştırılıp 0.01 gr methylerebis (arcylamid) çapraz bağlayıcı ve 0,02gr Manyetik Demir Kaplı Pomza eklenmiştir. Monomer karışım içerisinde tam anlamıyla çözüldükten sonar 0.01 gr $K_2S_2O_8$ (Potasyum Persülfat, 270,322 g/mol) reaksiyon başlatıcı olarak eklenerek karıştırılır. Karışımlar tüplerin içerisine alarak 10 µ tetramethylethylrnedi eklenmiştir.

3.3.4. Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojeli

0,5 gr akrilamid monomer 5 ml distile su ile karıştırılıp 0.01 gr itakonik asit ve 0.01 gr methylerebis (arcylamid) çapraz bağlayıcı olarak eklenmiştir. Monomer karışım içerisinde tam anlamıyla çözüldükten sonar 0.01 gr $K_2S_2O_8$ (Potasyum Persülfat, 270,322 g/mol) reaksiyon başlatıcı olarak eklenmiştir.

3.3.5. Manyetik Pomza İÇerikli Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojeli

0,5 gr akrilamid monomer 5 ml distile su ile karıştırılıp 0.01 gr itakonik asit ve 0.01 gr methylerebis (arcylamid) çapraz bağlayıcı ve 0.01 gram manyetik pomza eklenmiştir. Monomer karışım içerisinde tam anlamıyla çözüldükten sonar 0.01 gr $K_2S_2O_8$ (Potasyum Persülfat, 270,322 g/mol) reaksiyon başlatıcı olarak eklenmiştir. Şekil 3.4 'de Akrilamid Hidrojellerin Hazırlık Aşaması gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Akrilamid Hidrojellerin Hazırlık Aşaması

Sentezlenen Poliakrilamid Hidrojeli, Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojeli, Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojeli, Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojeli ve Manyetik Pomza İçerikli Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojeli ile 100 ml distile suda şişme deneyleri yapılarak en uygun şişme verimini veren akrilamid jel ile adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan şişme deneylerinde en iyi şişme kapasitesini pomza içerikli poliakrilamid hidrojel vermiştir.

3.4.Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmalarında %5 doplanan element/pomza oranı esas alınmıştır. Deneyler 250 mL erlen içerisinde 100 mL aktif hacimde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında ICP ile kalibrasyonu en uygun olan Ce konsantrasyonu seçilerek giderimi hedeflenmiştir. Elde edilen verilerden Ce başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olarak gözlenmiştir. Bileşiğe ait güvenlik bilgi formu EK-1’de verilmiştir. Adsorpsiyona etki eden parametreleri (adsorbent miktarı, pH, sıcaklık vb.) belirlemek üzere deneysel çalışmalar yürütülmüş ve adsorpsiyon süresi sonunda numuneler 5 dakika 5000 rpm’ de santrifüj yapıp üst fazı alınarak ICP analizi yapılmıştır. Optimum şartlar belirlendikten sonra kinetik ve izoterm modelleri ile sabitlerin belirlenmesi esas alınmıştır.

Manyetik Kaplı Pomza ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında daha öncedeki çalışmalarda belirlenen optimum koşullar kullanılmış olup Poliakrilamid Hidrojel'in adsorpsiyonunda optimum koşullar aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

3.4.1.Değişen pH Değerlerinin Ce Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Hazırlanan sentetik numunede değişen pH (5,7,9,) değerlerinde Ce giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla; 0,018gr başlangıç -1,5gr şişme sonrası adsorbent miktarında, adsorpsiyon süresi 120 dakika, sıcaklık 300 °C ve 150 rpm seçilerek deney çalışması yürütülmüştür.

3.4.2.Değişen Sıcaklıkların Ce Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Değişen sıcaklıkların Ce adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi amacıyla; 0,018gr başlangıç -1,5gr şişme sonrası adsorbent miktarında, diğer parametreler sabit tutularak (pH, sıcaklık, çalkalama hızı) deney çalışması yürütülmüştür.

3.4.3.Temas Süresinin Ce Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon süresininin Ce giderim verimine etkisinin belirlenmesi amacıyla; değişen adsorpsiyon sürelerinde, 0,018gr başlangıç -1,5gr şişme sonrası adsorbent miktarında diğer parametreler sabit tutularak (pH, sıcaklık, çalkalama hızı) deney çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları aşağıdaki koşullarda gerçekleştirmiştir.

Manyetik Kaplı Pomza İçin;

1 gr adsorbent miktarında, sıcaklık 30 C'de, çalkalama hızı 150 rpm , adsorpsiyon süresi 24sa, Ce giriş konsantrasyonu 20 ppm de çalışılmış ve çözelti pH'ı 7 ye ayarlanmıştır. Adsorpsiyon işleminde kullanılan manyetik pomza 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur.

Poliakrilamid Hidrojel İçin;

0,018 gr başlangıç -1,5gr şişme sonrası gr adsorbent miktarında, sıcaklık 300 °C'de, çalkalama hızı 150 rpm , adsorpsiyon süresi 120 dk, Ce giriş konsantrasyonu 20 ppm de çalışılmış ve çözelti pH'ı 7 ye ayarlanmıştır. Adsorpsiyon işleminde kullanılan manyetik pomza 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur.

3.5.Desorpsiyon Deneyleri

Optimum koşulları belirlenen adsorpsiyon işleminde; adsorbent madde olarak kullanılan demir kaplı manyetik pomza ve optimum belirlenen poliakrilamid hidrojeller ile adsorpsiyon işleminden sonra tekrar kullanılabilirliğine yönelik, HNO₃, HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve en iyi sonuç veren çözelti ile desorpsiyona etki eden konsantrasyon, çalkalama hızı, çözelti normaliteleri parametrelerinin etkisi incelenmiştir. En uygun çözelti ve parametreler kullanılarak yeniden kullanım (reuse) çalışması yürütülmüştür.

100 ml numune hacimlerinde;, H₂SO₄ ,NaOH ve HCl çözeltilerinden farklı normalitelerde ve 1 gr manyetik demir kaplı pomza ve 0,018gr başlangıç -1,5gr şişme sonrası poliakrilamid hidrojel kullanılmış ve hazırlanan numuneler farklı desorpsiyon sürelerinde oda sıcaklığında bekletilmiştir. Optimum Normalite ve desorpsiyon süresi belirlenmiştir. Daha sonra çözeltiler süzülerek adsorbenden ayrılmıştır. Süzülen çözeltiler Ce konsantrasyonunun belirlenmesi için ICP analizine gönderilmiştir. Desorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentler tekrar 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.

Desorpsiyonun verimli gerçekleşmesinde uygun asitin belirlenmesi amacıyla ; H₂SO₄ ,NaOH ve HCl çözeltilerinden 0,1 N 100 ml hacimlerde diğer parametreler sabit tutularak (pH , sıcaklık , bekleme süresi) deney çalışması yapılmıştır.

3.4.1.Desorpsiyon Çözeltilerinde Uygun Normalitenin Belirlenmesi

Desorpsiyonun verimli gerçekleşmesinde uygun çözelti normalitesinin belirlenmesi amacıyla ; çözeltilerin farklı normalitelerde (0,1N – 0,2 N-0,3N) ve 100 ml hacimlerde diğer parametreler sabit tutularak (pH , sıcaklık , bekleme süresi) deney çalışması yapılmıştır.

3.4.2.Değişen bekleme sürelerinin desorpsiyon verimine etkisinin belirlenmesi

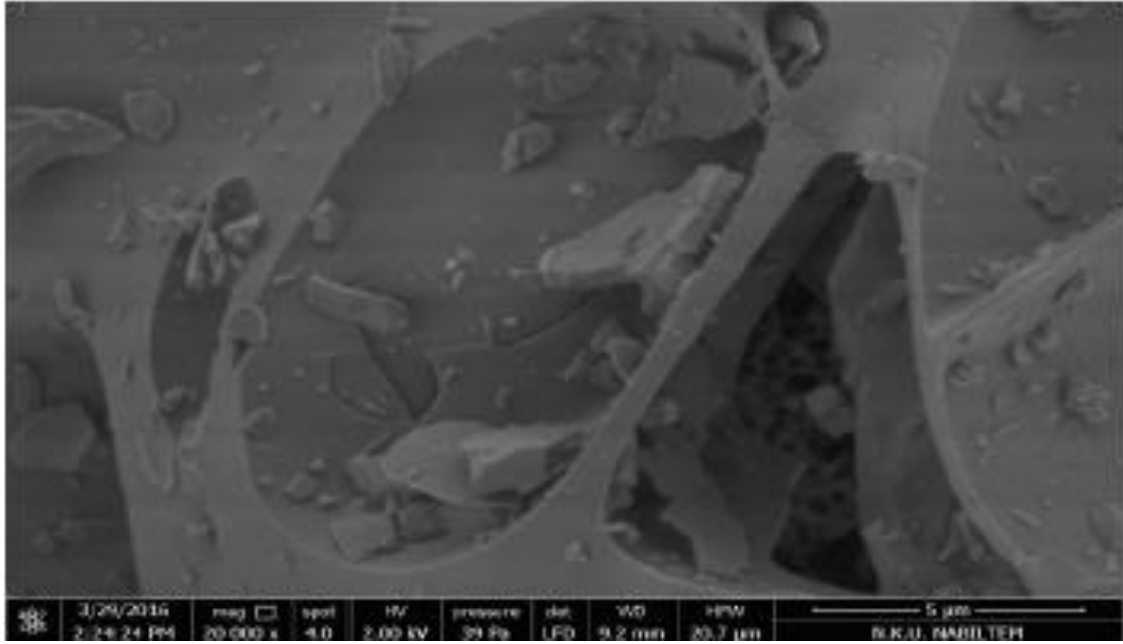
Desorpsiyonun verimli gerçekleşmesinde uygun desorpsiyon süresini belirlemek amacıyla; 2,4,12,24 saat sürelerinde diğer parametreler sabit tutularak (pH, sıcaklık, bekleme süresi, çözelti normalitesi) deney çalışması yapılmıştır.

Desorpsiyon alışmaları; 0,1 N HCl ile pH 7 ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilerek gerçeklemiştir. Manyatik pomza ve Akrlamid Monomer için adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları seri halinde yapılarak söz konusu adsorbentlerin kullanılabilirliği incelemiştir.

4.DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR

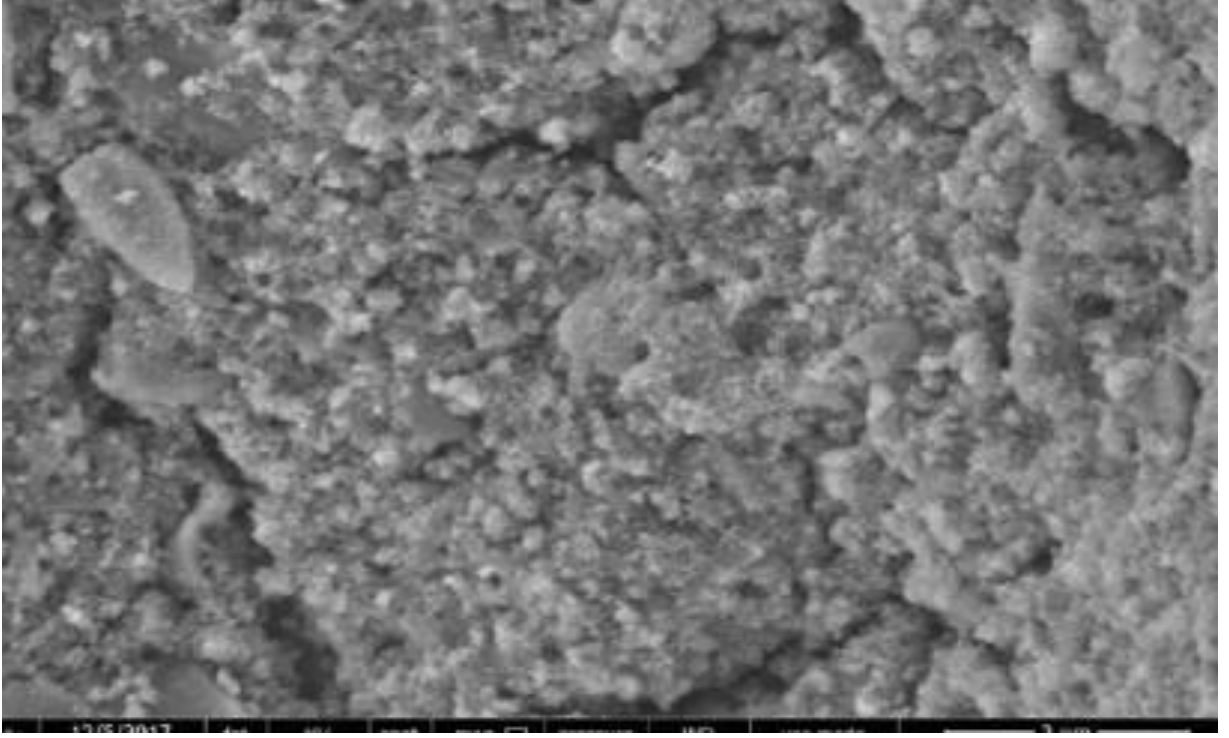
4.1.Pomza ve Manyetik Demir Kaplı (MP) Pomzanın Özellikleri

Pomza tozunun SEM görüntüsü Şekil 4.1’de verilmiştir. SEM analizi 2 kV ve 20000X büyütme ile sağlanmıştır. Buna göre, pomza tozu poroz yapıya sahiptir. Bu poroz yapı yüzey alanını arttırmakta olup, pomzanın adsorpsiyon kapasitesinin artmasına sebep olmaktadır. Hazırlanan MP kompozitinin görüntüsü ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’den gözlemlendiği üzere, MP’nin üzerine demir nanopartiküllerinin kaplandığı görülmektedir. 5 kV ve 50000X büyütme ile alınan MP’nin SEM görüntüsünde demir nanopartikülleri net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.1. Pomza tozunun SEM görüntüsü

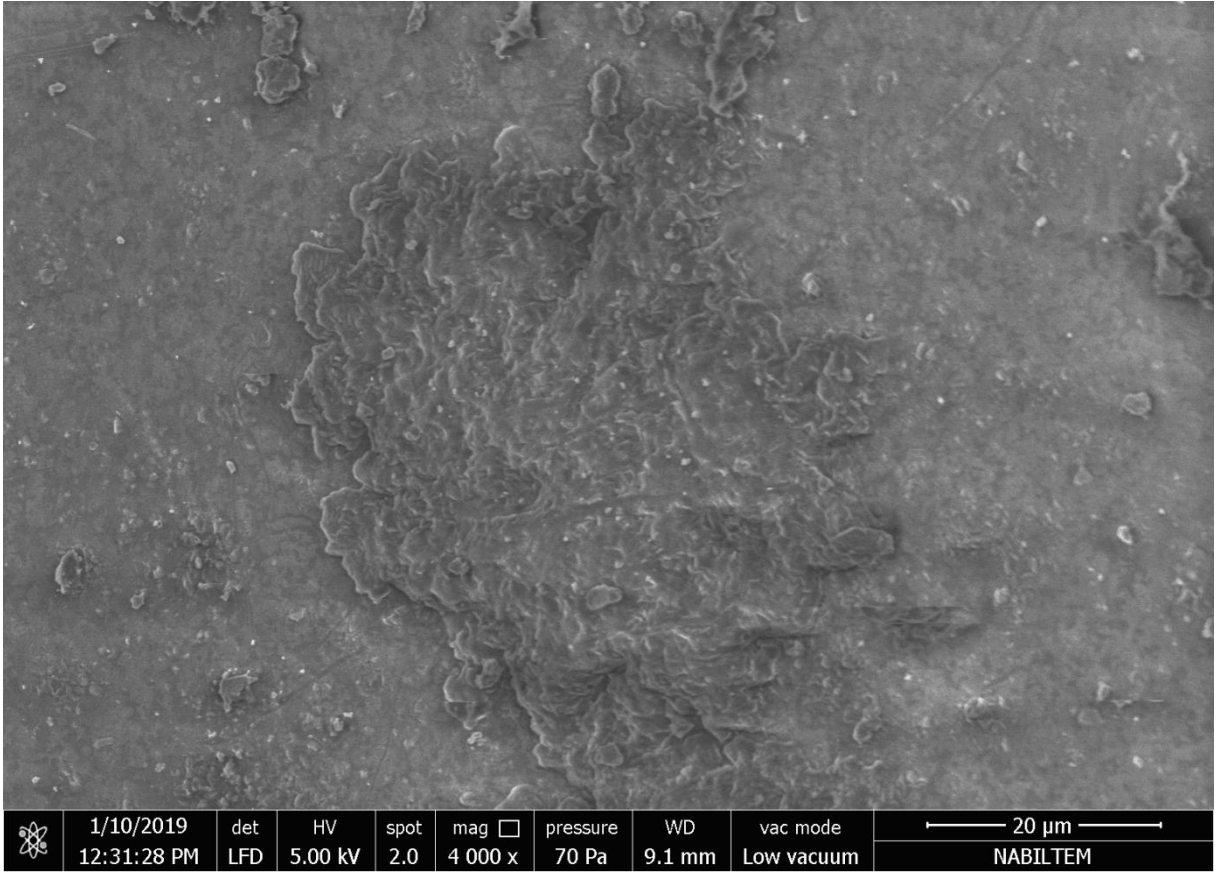
Manyetik pomzaya ait SEM görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’de de görüldüğü üzere manyetik demir partikülleri pomza yüzeyinde kaplanmıştır. EDX spektrumuna göre pomza genel olarak oksijen ve silisyumdan oluşmakta olup, manyetik pomza %47.1 O, %35.8 Si, %7.1 Al, %1.7 K, %29 Na ve %5.4 Fe içermektedir.



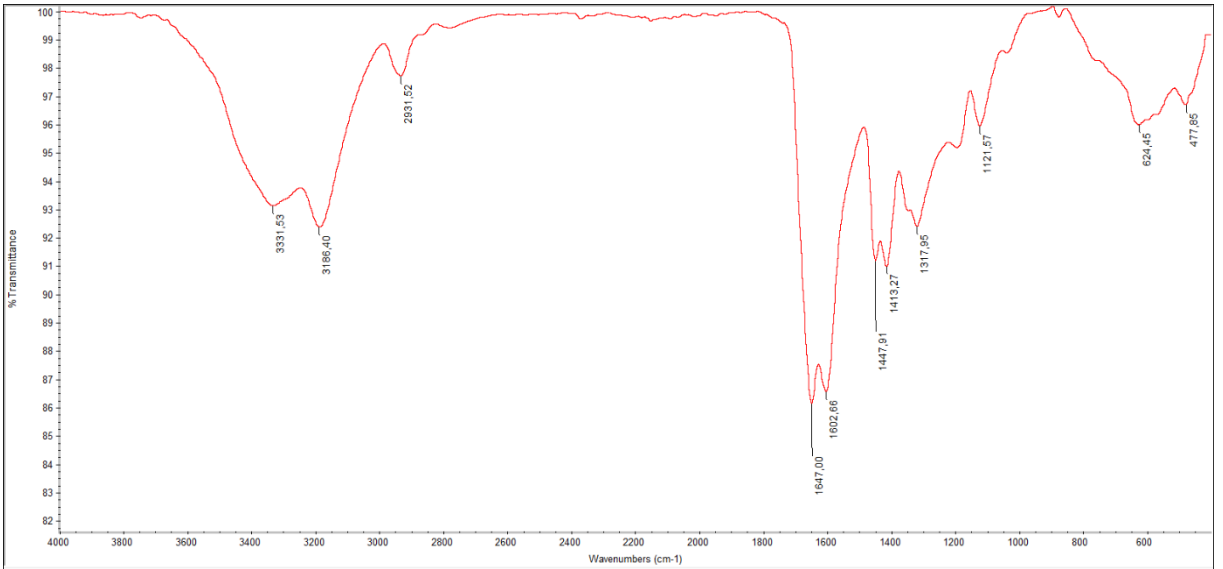
Şekil 4.2. Manyetik pomzanın SEM görüntüsü.

4.2.Akrilamid Hidrojellerin Özellikleri

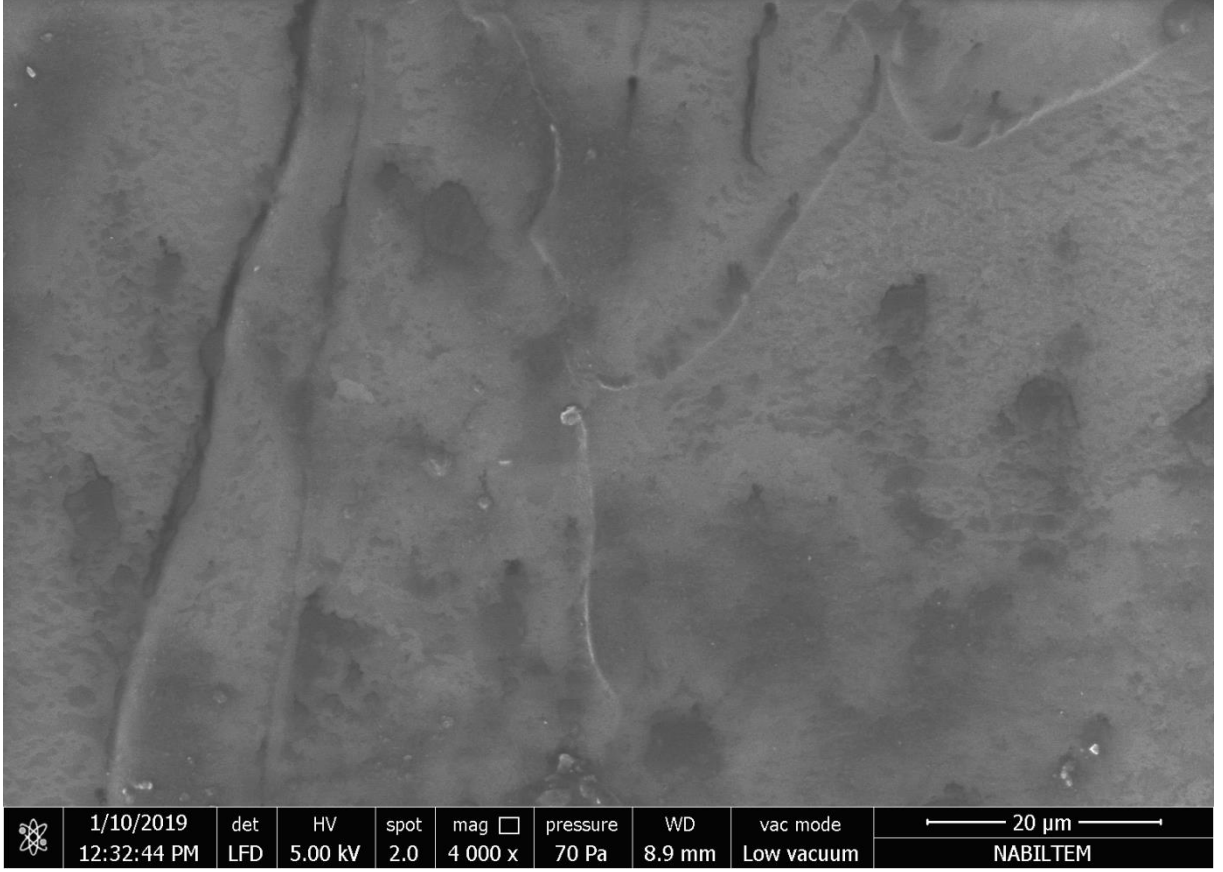
Poliakrilamid Hidrojel, Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel, Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel ,Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojel , Manyetik Pomza İçerikli Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojellere ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.3-4.5-4.7-4.9-4.11’de ve FT-IR’ları ise sırasıyla Şekil 4.4-4.6-4.8-4.10-4.12’de verilmiştir. SEM analizleri 5 kV ve 4000X büyütme ile sağlanmıştır. Buna göre söz konusu jeller poroz yapıya sahiptir. Bu poroz yapı yüzey alanını arttırmakta olup, adsorpsiyon kapasitesinin artmasına sebep olmaktadır.



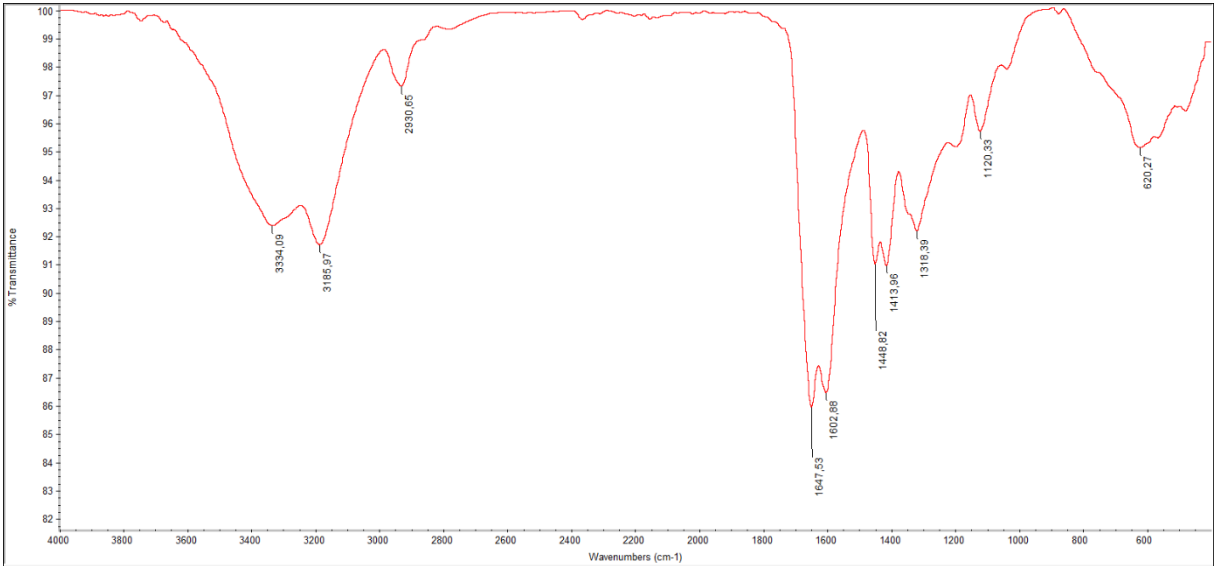
Şekil 4.3. Poliakrilamid Hidrojel SEM Görüntüsü



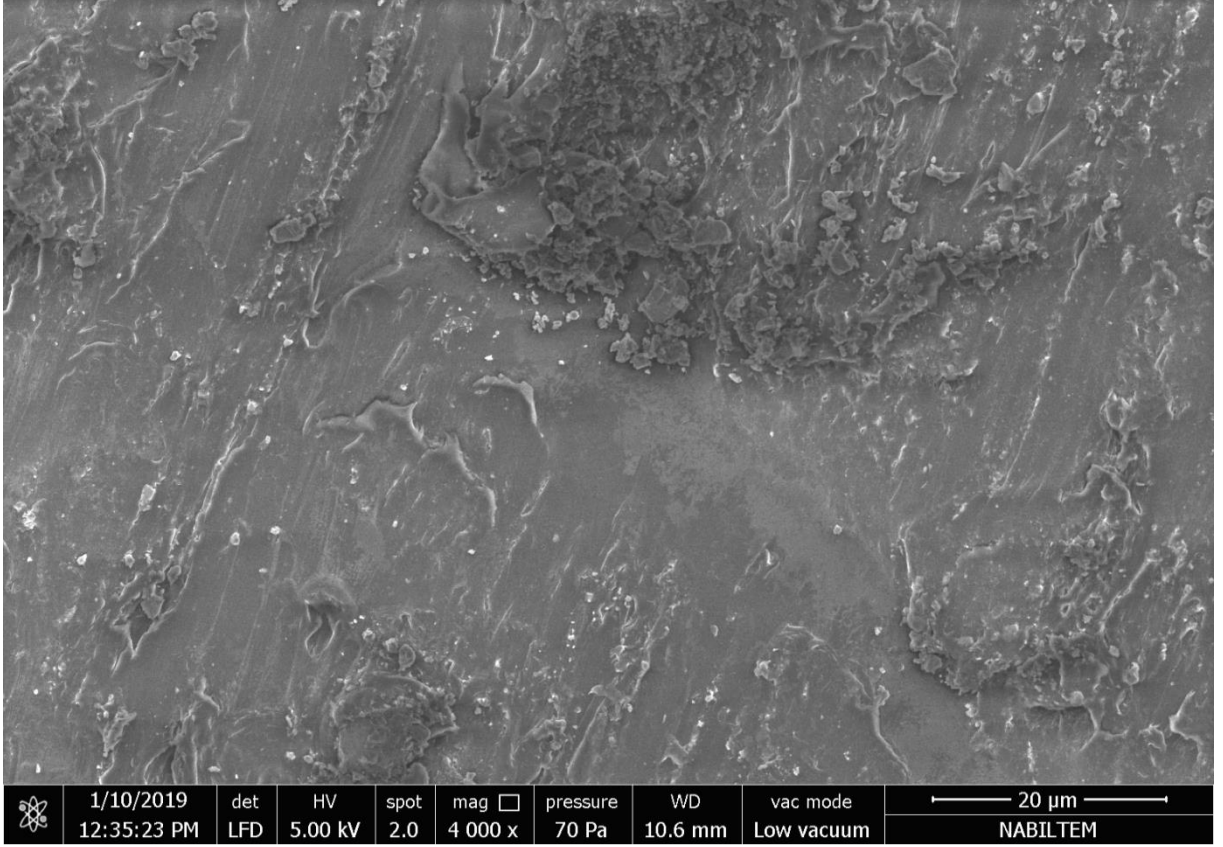
Şekil:4.4. Poliakrilamid Hidrojel FT-IR Analizi



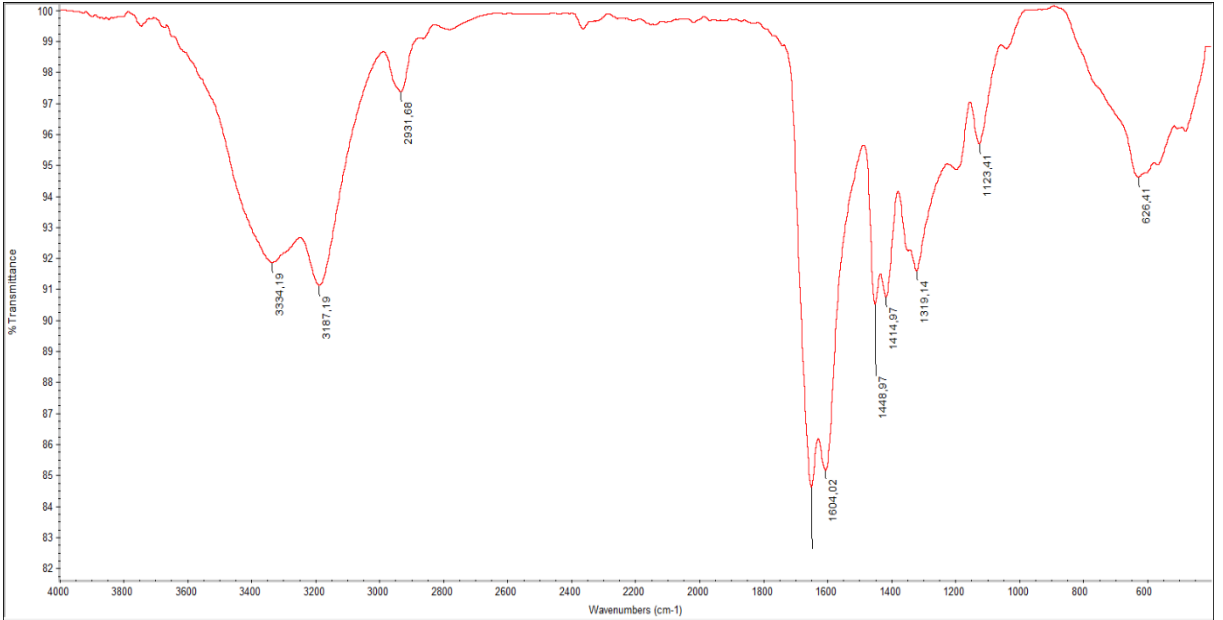
Şekil:4.5.Pomza İçerikli Poliakrilamid SEM Görüntüsü



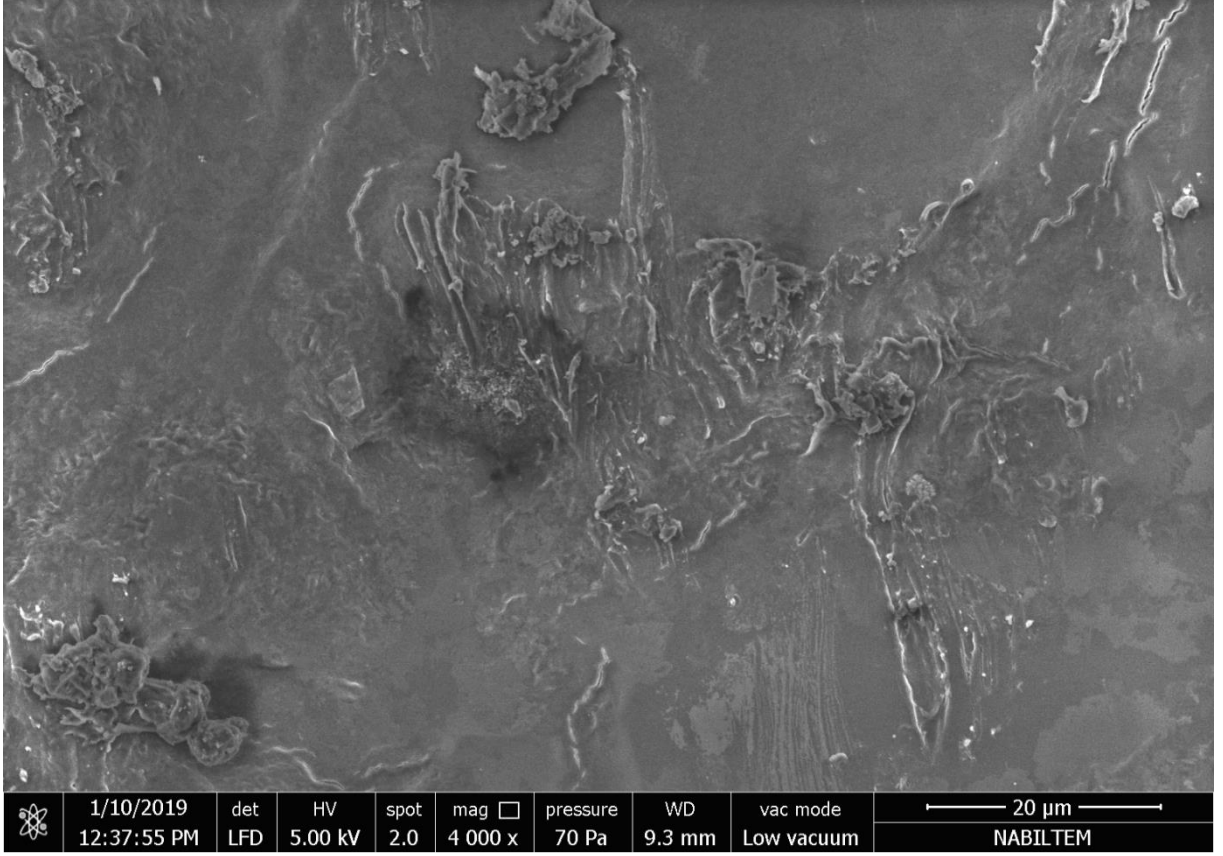
Şekil:4.6. Pomza İçerikli Poliakrilamid FT-IR Analizi



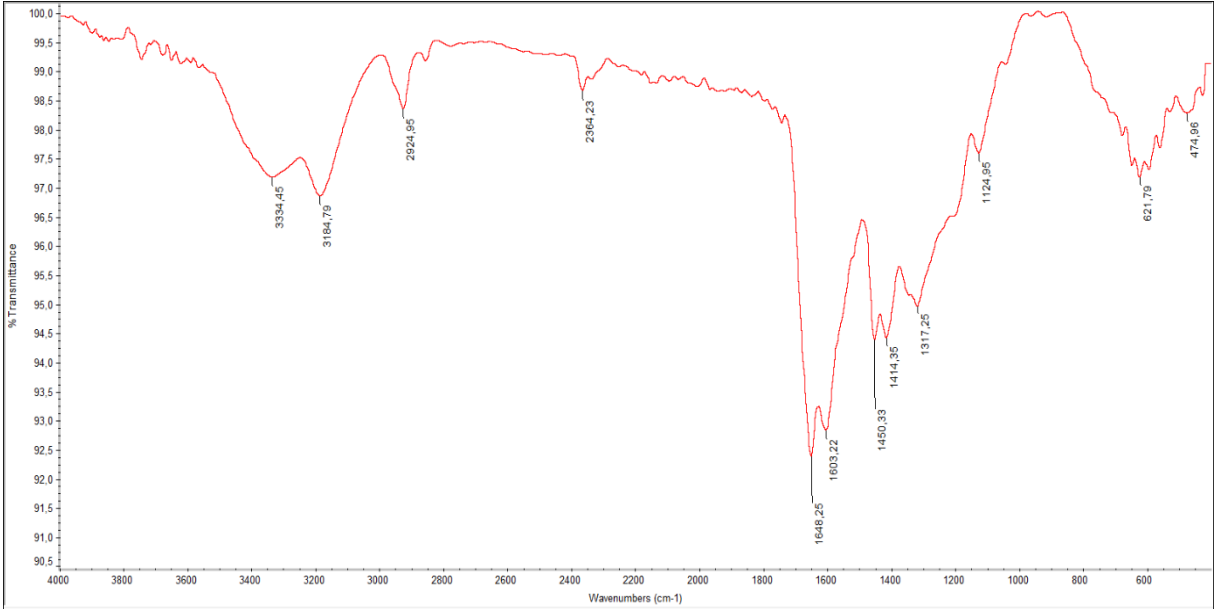
Şekil:4.7. Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid SEM Görüntüsü



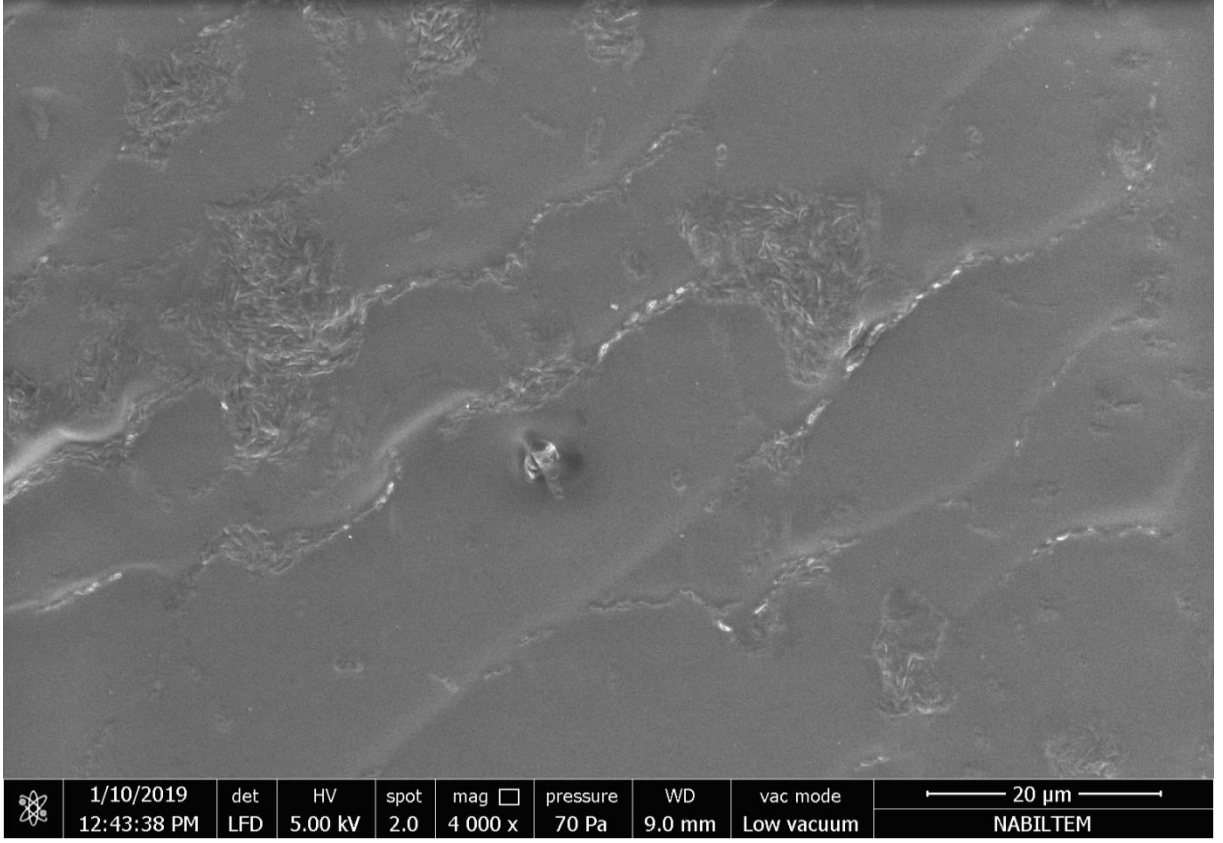
Şekil:4.8. Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid FT-IR Analizi



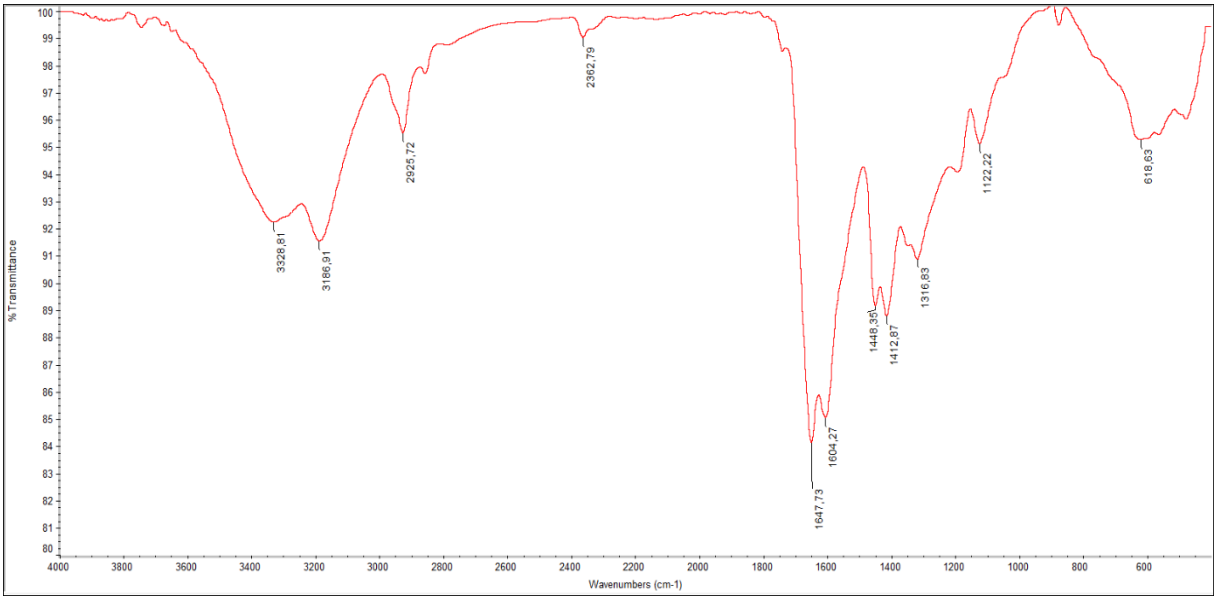
Şekil:4.9. Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Poliakrilamid SEM Görüntüsü



Şekil:4.10. Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Poliakrilamid FT-IR Analizi



Şekil:4.11. Manyetik Pomza İçerikli Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) SEM Görüntüsü



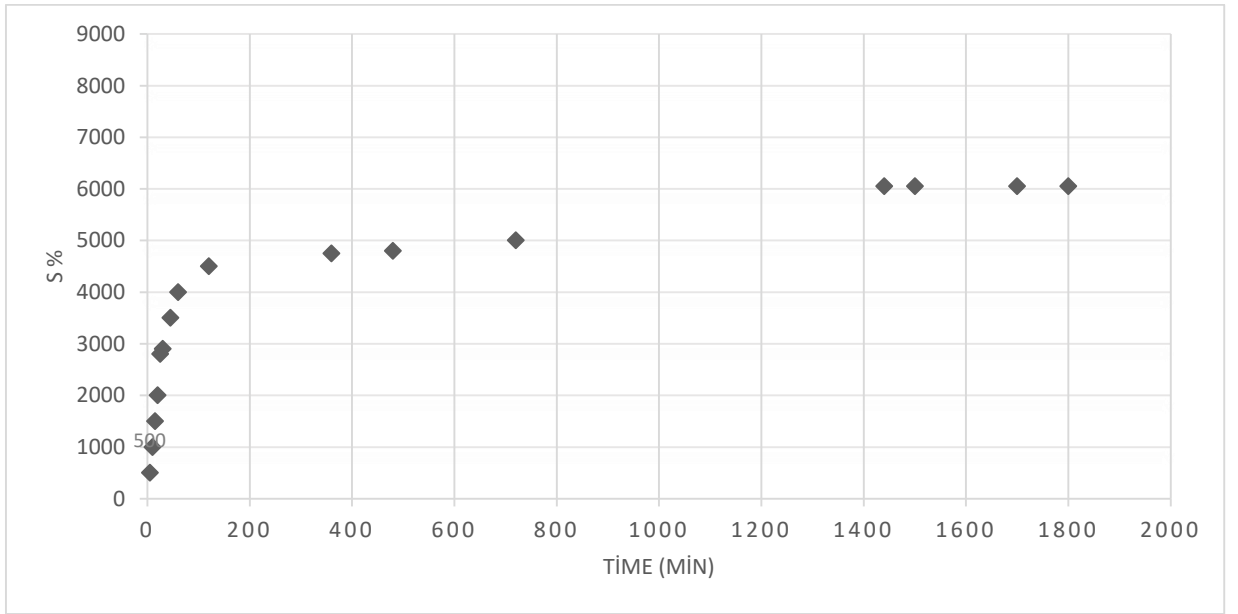
Şekil:4.12. Manyetik Pomza İçerikli Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) FT-IR Analizi

4.3.Akrilamid Jellerin Şişme Deneyleri

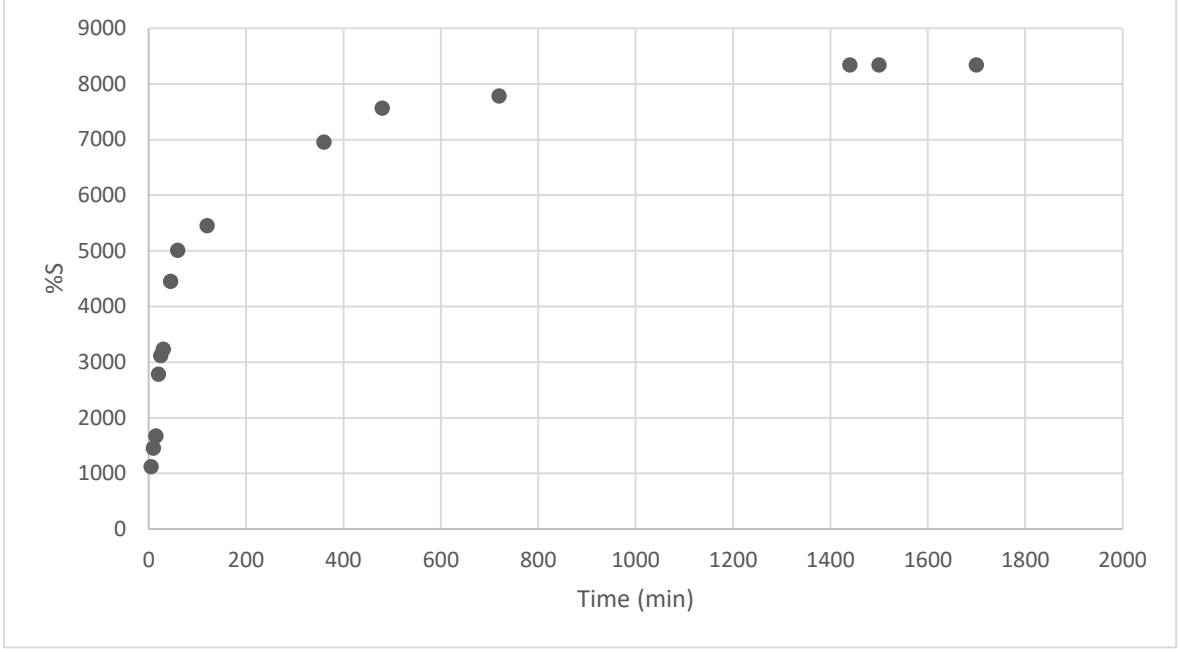
Hazırlanan poliakrilamid hidrojeller ile 25C’da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. İlk önce kuru haldeki hidrojeller hassas terazi terazi yardımıyla tartılarak su banyosunda $25 \pm 0,1$ oC sabit sıcaklıkta, içerisinde distile su olan kaplarda şişmeye bırakılmıştır. Jellerin suya bırakıldığı an t=0 olarak alınarak ve 5,10,15,20,25,30,45,60,120,360,480,720,1440 dakikalar da sudan çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki su kurularak tartılmıştır.

4.3.1.Şişme İzotermi

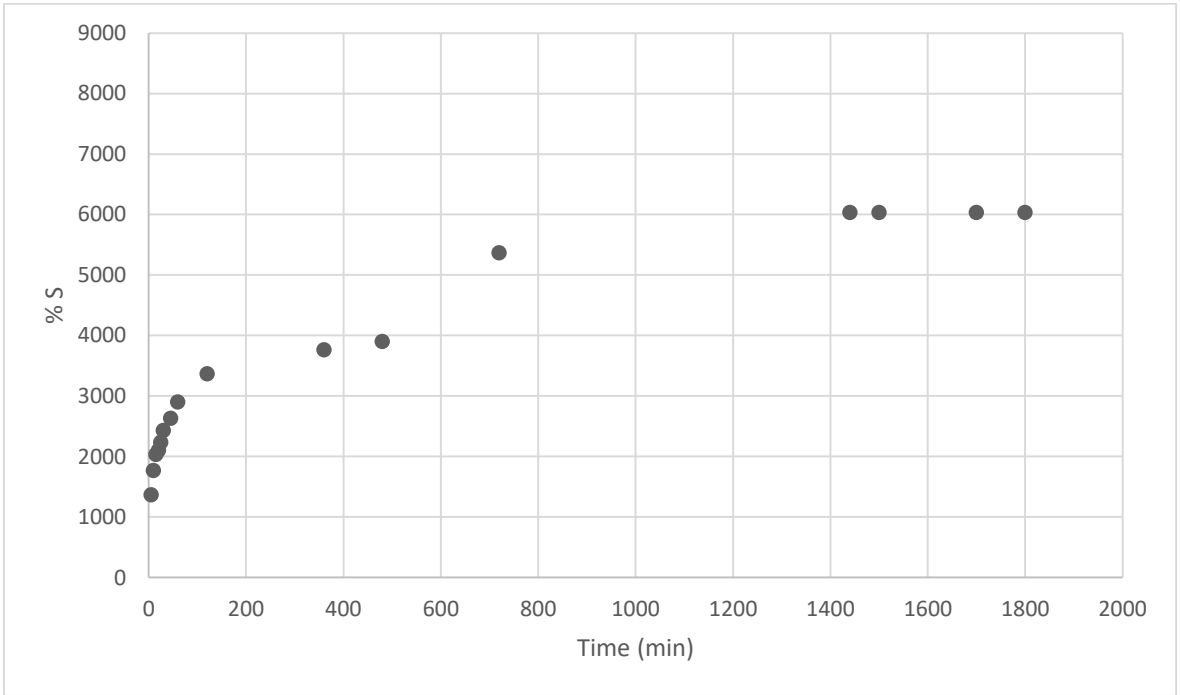
Hazırlanan her bir akrilamid jeller için distile su ile yapılan şişme deneylerinde dengeye gelerek sabit bir yüzde şişme (%S) değerine ulaşmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde ulaşılan veriler yardımıyla %S – t grafikleri çizilerek aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.13. Poliakrilamid Hidrojel %S-t Grafiği



Şekil 4.14. Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel %S-t Grafiği



Şekil 4.15. Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel %S-t Grafiği

Çizelge 4.1. Hidrojellerin Şişme İzoterm Değerleri

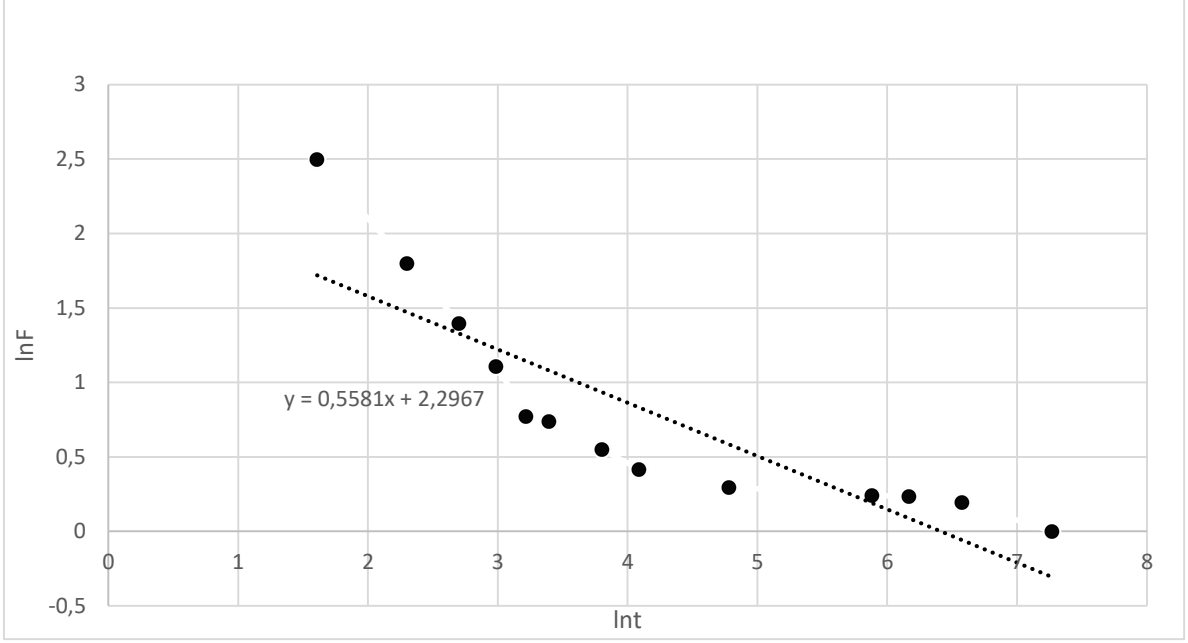
Jel tipi	Mo(g)	Mt(g) 24sa	%S
Poliakrilamid Hidrojel	0,02	1,23	6050
Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel	0,018	1,52	8344
Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel	0,015	0,92	6033
Manyetik Pomza İçerikli Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojeli	0,017	0,96	Bir kısmı parçalandı
Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojeli	0,025	1,03	Bir kısmı paçalandı

*Mo:Başlangıç kütle (g); Mt:Dengedeki Kütle (sa); %S: Denge Şişme Yüzdesi

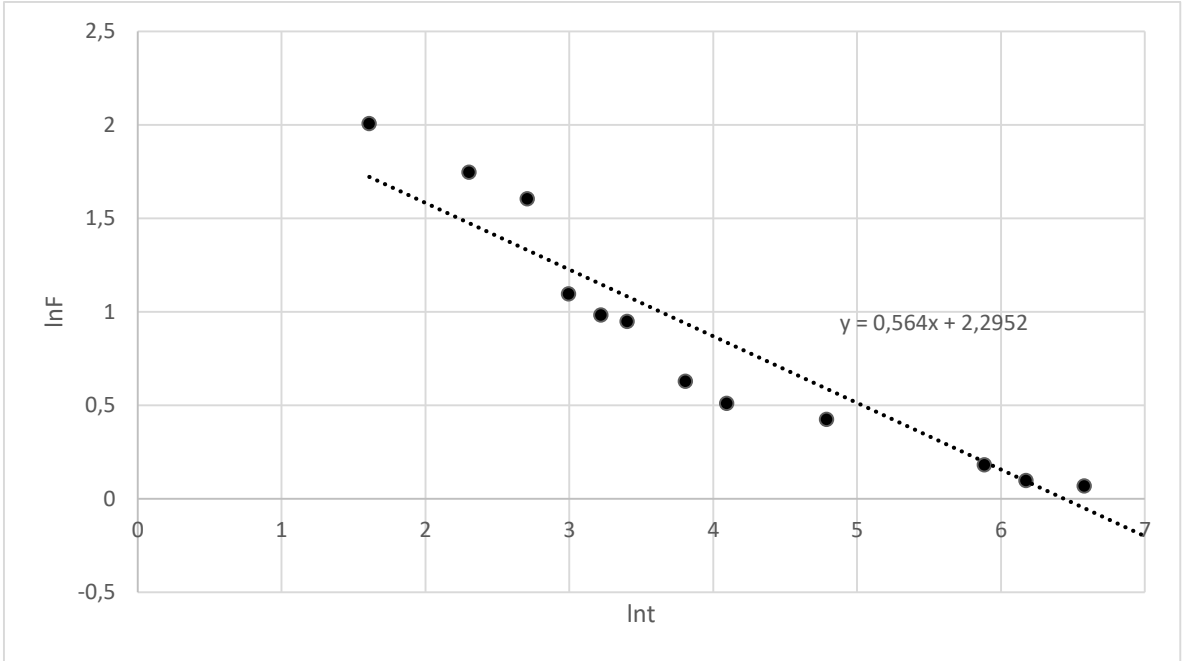
Çizelge 4.1 görüldüğü üzere yapılan 5,10,15,20,25,30,45,60,120,360,480,720,1440 şişme deneylerinde Manyetik Pomza İçerikli Poli (akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojeli ve Poli(akrilamid-ko-itakonik asit) Hidrojelleri şişme esnasında parçalanmıştır. Bu aşamadan sonra şişme deneylerine Poliakrilamid Hidrojel,Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel ve Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Jel ile devam edilmiştir. Yine grafiklerden ve çizel 4.1'den anlaşılacağı gibi en yüksek şişme değeri Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel'e aittir.

4.3.2.Şişme Difüzyonu

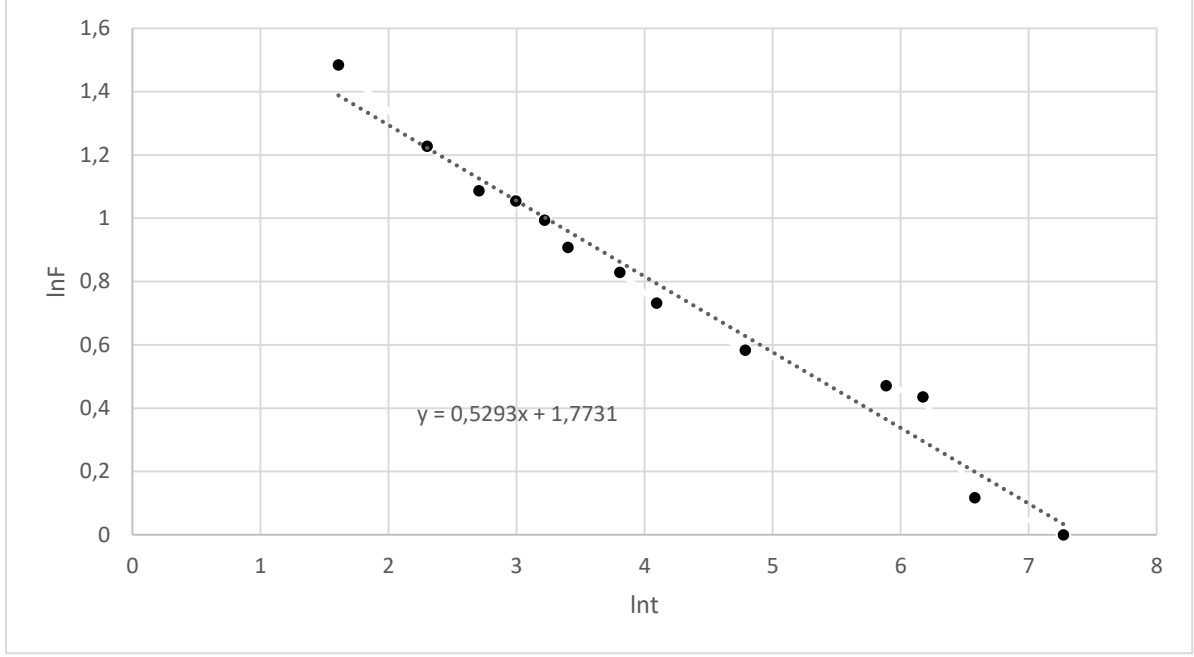
Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 2.4'de sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla Poliakrilamid Hidrojel, Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel, Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel su difüzyonunun incelenebilmesi için eşitlik 2.4'de verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir. Eğrilerden difüzyon üsteli, n ve difüzyon sabiti, k değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.16. Poliakrilamid Hidrojel $\ln F$ - $\ln T$ Grafiği



Şekil 4.17. Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel $\ln F$ - $\ln T$ Grafiği



Şekil 4.18. Manyetik Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel lnF-LnT Grafiği

Çizelge 4.2. Hidrojellerin Difüzyon Sabitleri

Jel	k	n	D
Poliakrilamid Hidrojel	9,94	0,55	4,05
Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel	9,87	0,56	3,93
Manyetik Pomza İçerikli Polialrilamid Jel	5,87	0,52	1,64

Hazırlanan poliakrilamid hidrojellerde n değerleri sırasıyla 0,55-0,56-0,52 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler $0,5 < n < 1$ aralığındadır. Bu durumda, hidrojelere su difüzyonun türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Buna göre, akrilamid hidrojellerin şişmesi sırasında difüzlenmenin ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

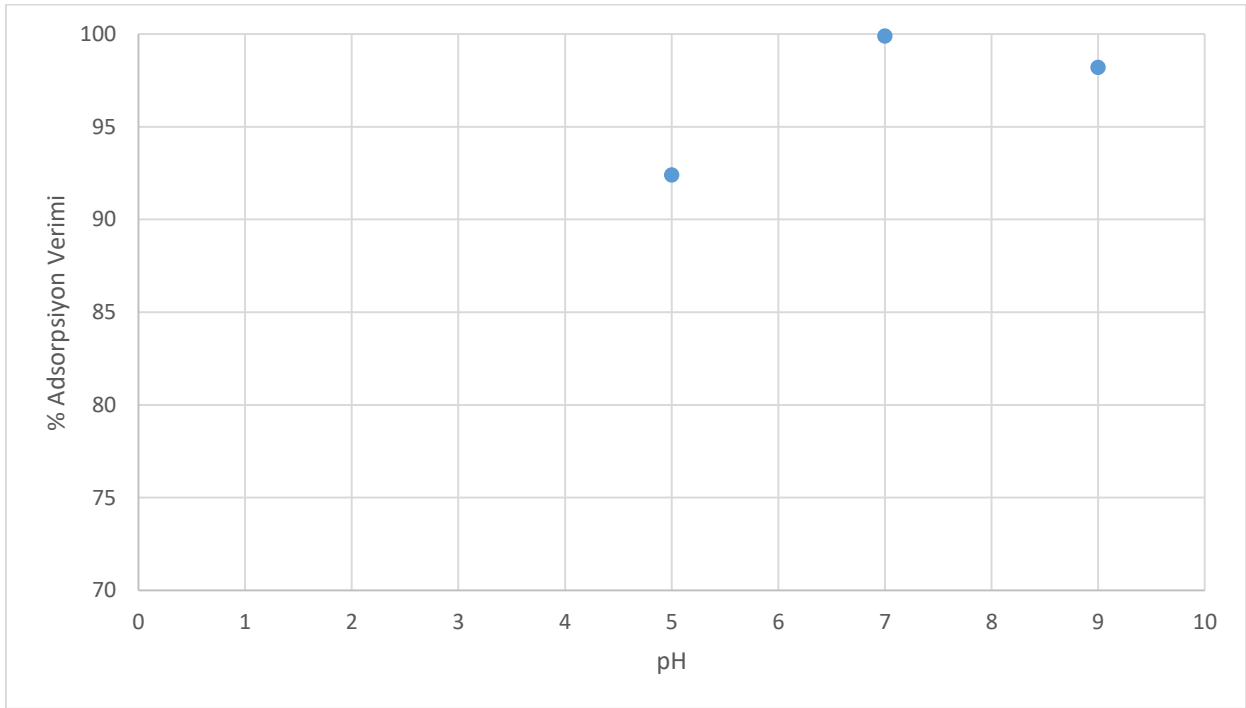
4.4. Adsorpsiyon Deney Sonuçları

4.4.1. pH Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent'e etki eden en önemli parametrelerden bir tanesi pH'tır. Adsorbant moleküllerinin duyarlı olduğu pH aralıkları vardır. Bu çalışmada

pomza içerikli poliakrilamid hidrojel ile Ce metalinin sudan uzaklaştırılmasında farklı pH aralıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada ; sıcaklık 30C ,adsorpsiyon süresi 24sa , çalkalama hızı 150 rpm ve adsorbent miktarı 0,018gr başlangıç -1,5gr şişme sonrası g seçilerek deneysel çalışmalar yapılmıştır. pH etkisinin Ce giderim verimine etkisinin belirlenmesi çalışmasında numune pH'ları 0,1 N NaOH ve 0,2 N H2SO4 çözeltileri kullanılarak numune pH'ı aralıkları 5-7-9 aralığına ayarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonrası yapılan analiz sonuçları Şekil 4.19'da verilmiştir.

Deney sonuçlarında da görüldüğü üzere artan pH değerlerinin Ce giderim verimine pozitif etki yaptığı gözlemlenmekte ve pH değeri arttıkça Ce giderimi %100 e kadar ulaşmıştır. En yüksek kapasite 7 pH değerinde gözlemlendiğinden bundan sonraki tüm adsorpsiyon çalışmalarında pH ' 7 değeri seçilerek giderim çalışmaları yapılmıştır.

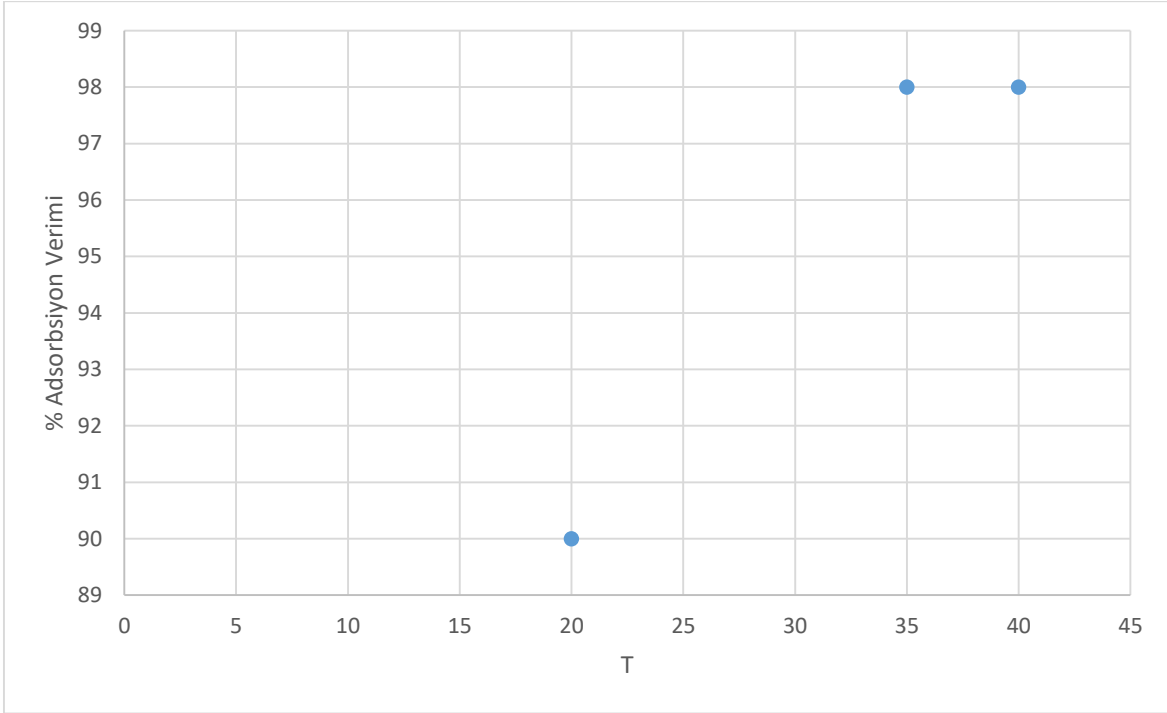


Şekil 4.19. Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojel pH Grafiği

4.4.2.Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen diğer önemli bir parametre ise sıcaklıktır. Pomza İçerikli Poliakrimalid hidrojel ile Ce elementinin gideriminde sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla değişen sıcaklık aralıklarında;0,018gr başlangıç -1,5gr şişme sonrası adsorbent miktarında,

adsorpsiyon süresi 24 sa , çalkalama hızı 150 rpm deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20 'de verilmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü üzere 20C sıcaklıkta adsorpsiyon verimi %90'larda kalırken artan sıcaklıklar ile giderim yüzdesinin arttığı gözlemlenmektedir. Bu veriler ile adsorpsiyon çalışmaları için optimum sıcaklığın 30C olduğu görülmektedir



Şekil 4.20. Pomza İçerikli Poliakrilamid Sıcaklık Grafiği

4.4.3. Adsorpsiyon Süresi

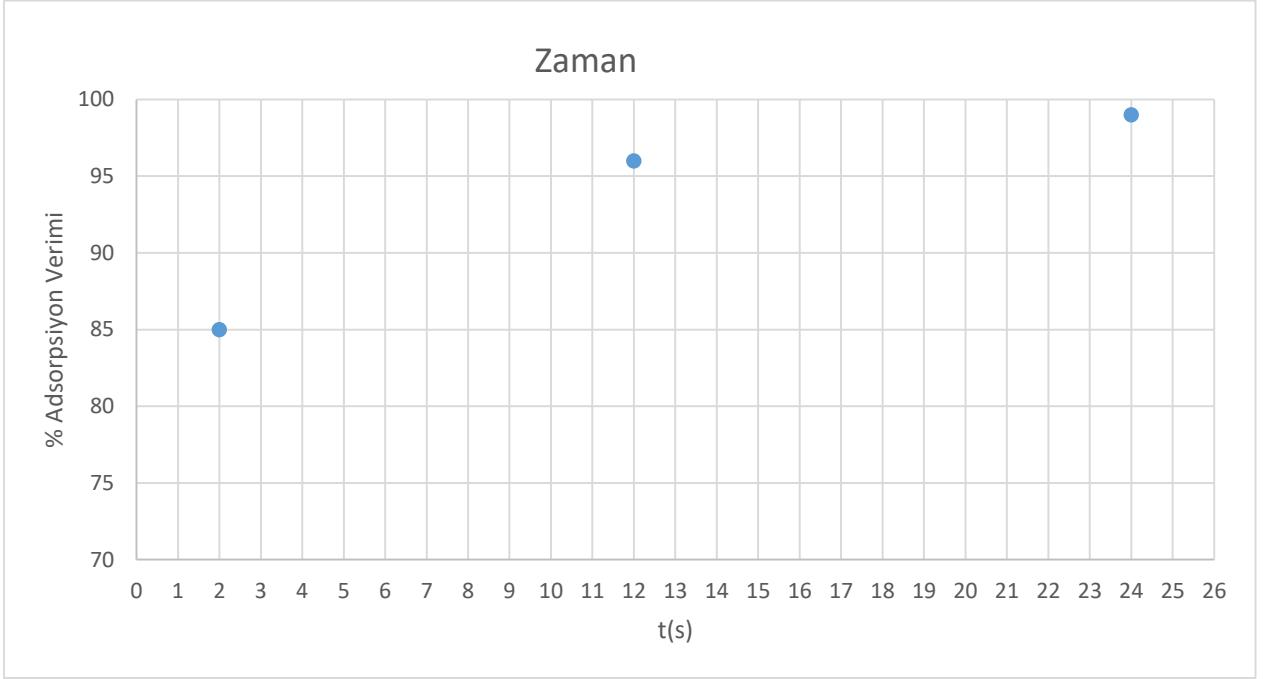
Adsorpsiyon veriminin en önemli faktörlerinden bir tanesi ise adsorpsiyonun süresidir. Bu çalışmada 2-12 ve 24 saat aralıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve şekilde de görüldüğü gibi en iyi verim 24 saatte sağlanmıştır.

4.4.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izoterm modeli için önerilmiş pek çok eşitlik söz konusudur. Bu çalışmada C_e adsorpsiyonu için 2 farklı adsorpsiyon izoterm denklemi (Langmuir ve Freundlich izoterm) uygulanmıştır. Bu izoterm modelleri denklemleri ile birlikte Bölüm 2'de detaylı olarak açıklanmıştır.

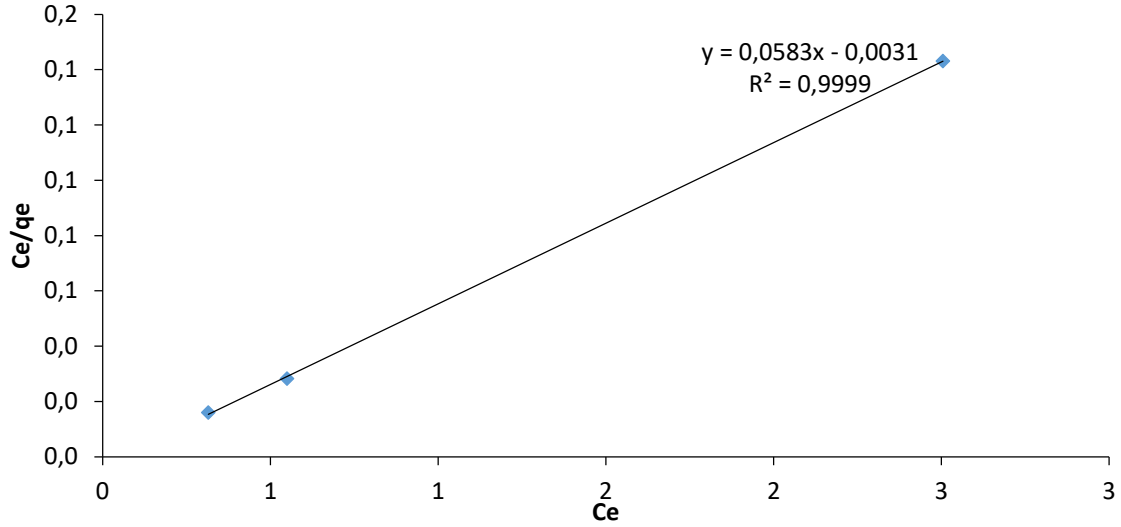
4.4.4.1.Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izotermi, adsorpsiyon yüzeyinin tek tabakalı kaplanmasını modelleyen izotermdir. Adsorpsiyon olayının, adsorbentin belirgin homojen alanlarında gerçekleştiğini kabul eden bu izotermde, moleküller arası kuvvetlerin adsorpsiyon yüzeyinden uzaklaştıkça azaldığı gözlemlenir.



Şekil 4.21. Pomza İçerikli Poliakrilamid Zaman Grafiği

Langmuir izoterm sabitlerini bulmak için $1/q_e$ değerleri $1/q_e$ değerlerine karşı grafiğe geçilerek Şekil 4.22 elde edilmiştir. Şekil 4.22'deki izoterm grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından q_m değeri 17,15 mg/g bulunmuştur. Çizilen grafiğin korelasyon katsayısı R^2 değeri 0,999 olarak hesaplanmıştır.

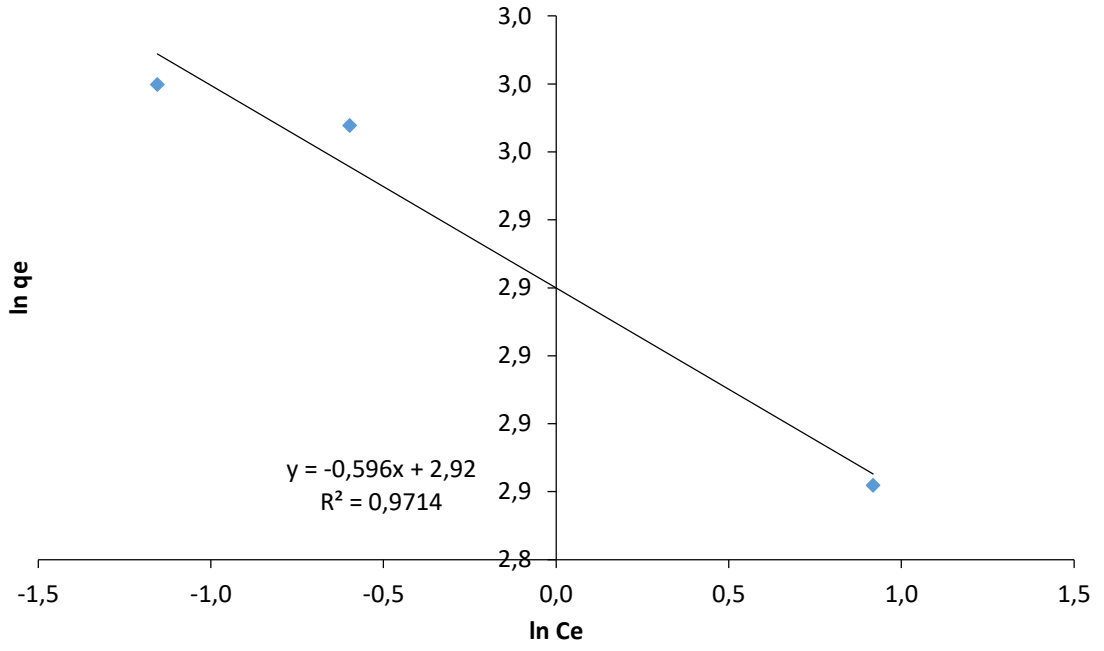


Şekil 4.22. Langmuir İzoterm Grafiği

Langmuir izoterminin önemli özelliğini tanımlamak ve adsorpsiyon işleminin tercih edilebilirliği hakkında yorum yapabilmek için ayrılma faktörü (RL) olarak adlandırılan boyutsuz bir büyüklük tanımlanmıştır. Adsorpsiyon işleminin tercih edilebilirliğinin bir göstergesi olarak RL değerinin 0-1 aralığında olması gerekmektedir. $RL > 1$ olduğunda adsorpsiyon tercih edilmeyen bir işlemdir. $RL = 1$ olduğunda adsorpsiyon doğrusaldır, $RL = 0$ olduğunda adsorpsiyon işlemi tersinmez olarak gerçekleşmektedir. Çizelge 4.3’de görüldüğü üzere RL değeri 0,00132 bulunmuştur. Bu değer 0-1 aralığında olduğundan yapılan adsorpsiyon işleminin tercihli olduğunun bir göstergesidir.

4.4.4.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm sabitlerini belirlemek için $\ln C_e$ değerleri $\ln q_e$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Freundlich izoterm verilerine göre çizilen grafik Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23. Freundlich İzoterm Modeli

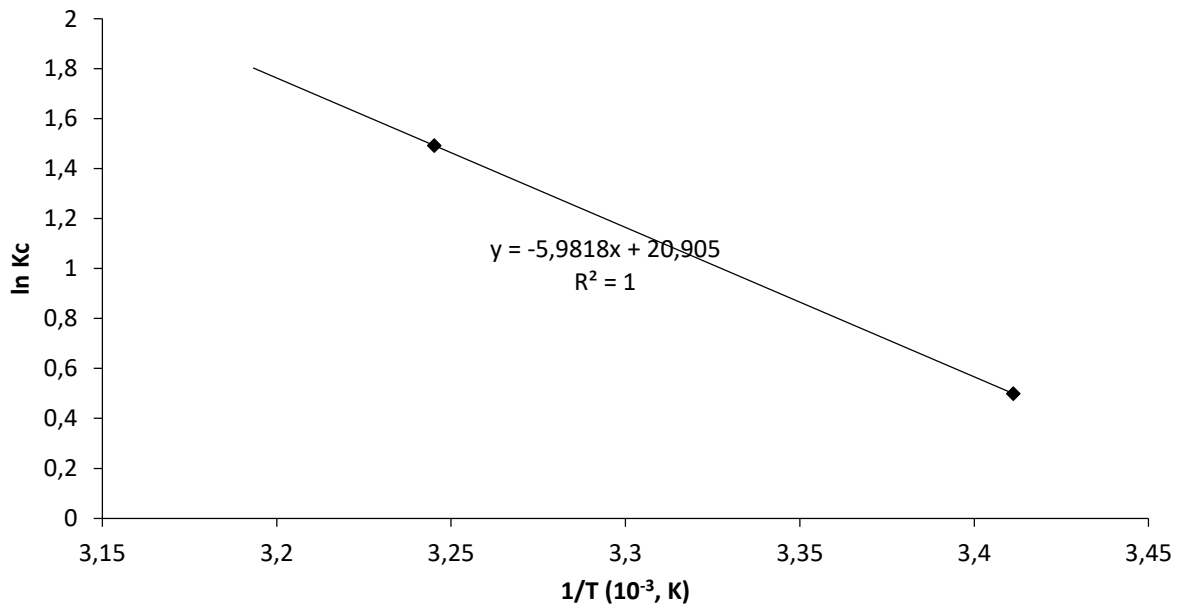
Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi n değeri 1,69 olarak bulunmuştur. $n > 1$ olduğunda adsorpsiyon işleminin tercihli olarak gerçekleştiği söylenebilir. Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili olan KF sabitinin değeri ise 18,54 olarak hesaplanmıştır. Çizilen grafiğin korelasyon katsayısı olan R_2 değeri 0,9714 olarak oldukça yüksektir.

Çizelge 4.3. Ce Elementinin Adsorpsiyon İle Gideriminde Bulunan İzoterm Sabitleri

REFERENSLER	İZOTERM MODELLERİ					
	Freundlich			Langmuir		
	1/n	KF mg/g	R2	Qm mg/g	kl	R2
Tez Çalışması (Pomza İçerikli Hidrojel İle Adsorpsiyon)	0,059	18,54	0,9714	17,15	18,80	0,9990
NKÜ ÇMF Burak Sarıgül Tez Çalışması (2018)(Manyetik Pomza İle Adsorpsiyon)	0,93	4,08	0,96	34,13	6,32	0,98
Javed ve dig.(2017)	0,38	5,152*10-2 mmol/g		2,889*10-3 mmol/g		

4.4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işleminin termodinamik açıdan nasıl gerçekleştiğini Gibbs Serbest enerjisi (ΔG_0), entalpi (ΔH_0) ve entropi (ΔS_0) gibi parametreler ile değerlendirilir. Termodinamik değerlerini bulmak için $\ln K_c$ karşı $1/T$ değerleri grafiği geçirilerek elde edilen doğrusal grafik Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24. Hidrojel İle Ce Adsorpsiyonunda $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ Grafiği

Bu veriler baz alınarak hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4'deki verilere göre, negatif Gips (ΔG) enerjisinin sıcaklıkla artmış olması reaksiyonun sıcaklıkla arttığını ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermekte, pozitif olarak hesaplanmış olan ΔH reaksiyonun endotermik olduğunu ve pozitif entropi değişimi (ΔS) sıvıdan katı yüzeyine adsorpsiyonun arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.4. Hidrojel İle Ce Adsorpsiyonunda Termodinamik Bulgular

T	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0
K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol.K
293	-1,2	109,4	383,9
303	-3,8		
308	-750,3		

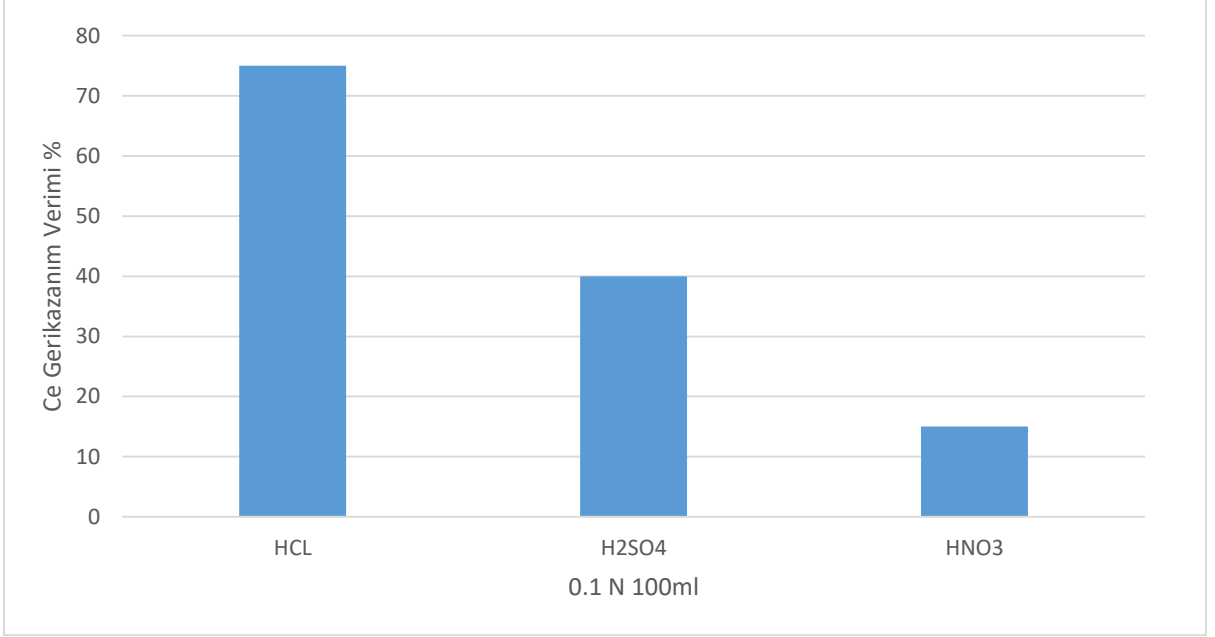
4.5.Desorpsiyon Deneyi Sonuçları

4.5.1.Pomza Kaplı Poliakrilamid Hidrojel ile Desorpsiyon Çalışması

0,018gr başlangıç -1,5gr şişme sonrası adsorbent miktarında 30 C' de Ce giriş konsantrasyonu 20 ppm pH 7de 24 saatlik adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve kullanılan hidrojin içerisine hapsediği Ce yi geri kazanmak amacıyla 24 saatlik periyot ile HCl, H₂SO₄, HNO₃ (0,1 N) asitlerinde desorpsiyon çalışması yapılmıştır. Şekil 4.25'de görüldüğü üzere en iyi desorpsiyon verimini HCl vermiştir. Söz konusu jel tekrar 48 saat kurutularak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Javed ve diğ. (2017) 0.3 g seryum adsoplanan düşük değerli kömürü 1.0 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi içerisinde 25 dakika boyunca desorpsiyon işlemine tabi tutmuş ve adsoplanan seryumun %95'inin asidik ortama geçtiğini ifade etmiştir.

Çizelge 4.5'ten de anlaşılacağı üzere 20 ppm Ce giriş konsantrasyonu ile yapılan pomza kaplı poliakrilamidlerle yürütülen desorpsiyon çalışmalarında 20ppm Ce'nin 14,97 ppm'i ,üçüncü kez kullanımda 20 ppm Ce'nin 7.40ppm'i geri kazanılmıştır.



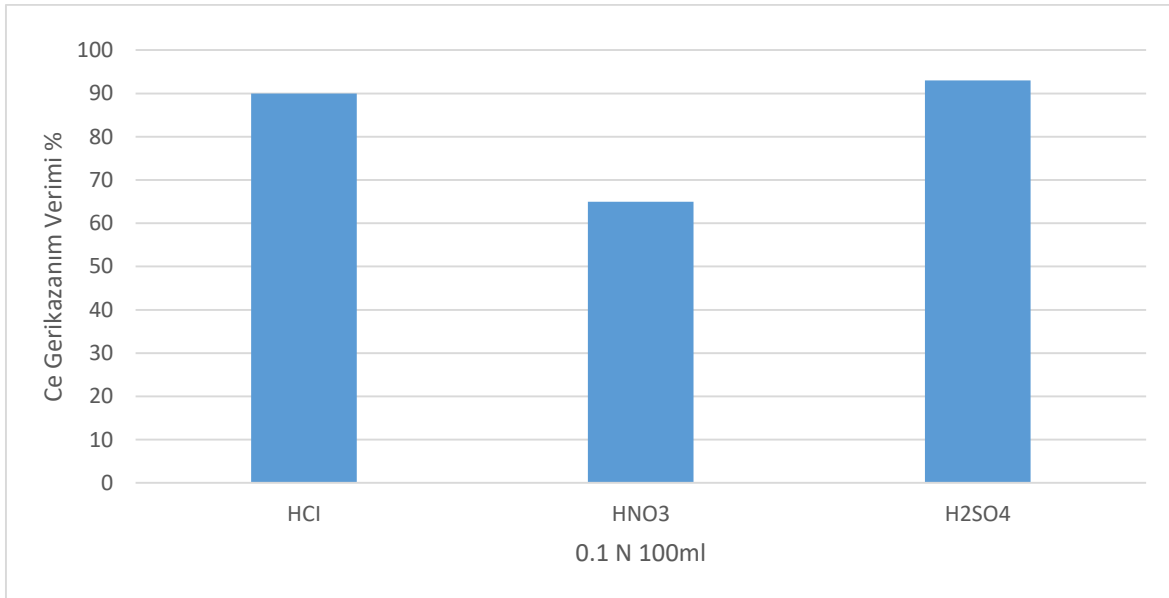
Şekil 4.25. Hidrojel İle Farklı Asitlerin Desorpsiyon Verim Grafiği

Çizelge 4.5. Hidrojelin Yeniden Kullanımı ile Adsorpsiyon (A)-Desorpsiyon (D) Bulguları

	Numune İçerisinde Ce Konsantrasyonu (ppm)	Adsorbent İçerisinde ki Ce Konsantrasyonu (ppm)	Deney Sonrası Konsantrasyon (ppm)
Adsorpsiyon 1	20	0	0,31
Desorpsiyon 1	-	19,69	14,97
Adsorpsiyon 2	20	4,72	0,55
Desorpsiyon 2	-	24,17	14,53
Adsorpsiyon 3	20	9,64	2,51
Desorpsiyon 3		27,13	7,40

4.5.2. Manyetik Demir Kaplı Pomza ile Desorpsiyon Çalışması

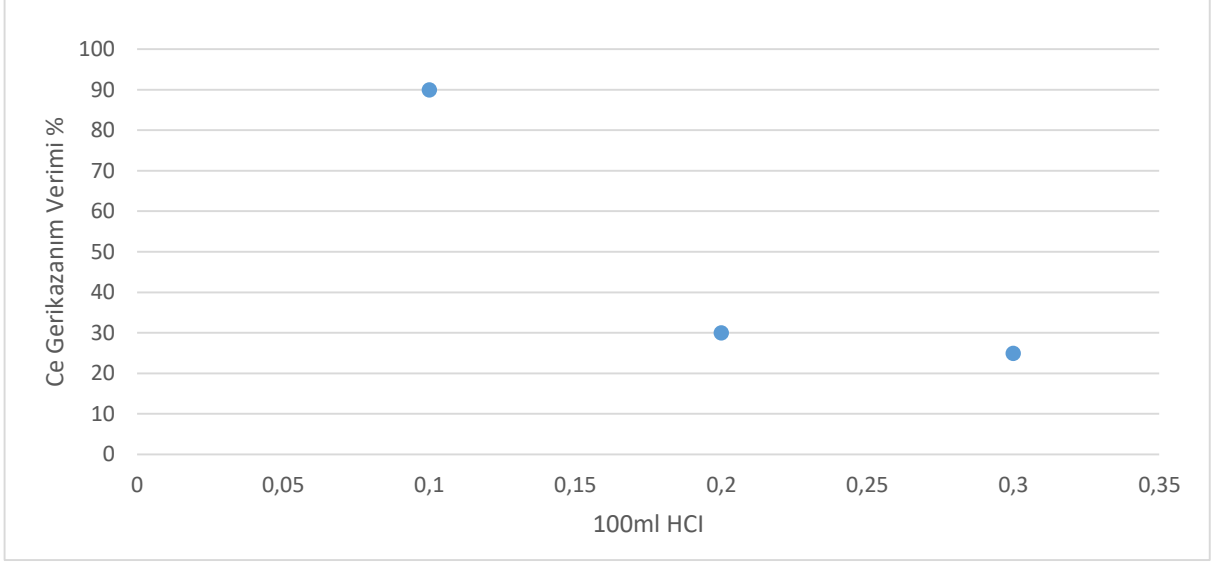
1 gr adsorbent miktarında 30 °C' de Ce giriş konsantrasyonu 20 ppm pH 7de 2 saatlik adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve kullanılan manyetik kaplı pomzanın içerisine hapsediği Ce yi geri kazanmak amacıyla 24 saatlik periyot ile HCl, H₂SO₄, HNO₃ asitlerinde desorpsiyon çalışması yapılmıştır. Şekil 4.27'de görüldüğü üzere en iyi desorpsiyon verimini H₂SO₄ vermiştir. Ancak yapılan deneylerde Fe miktarı yüksek çıktığı için bu asit tercih edilmemiş olup HCl ile desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.



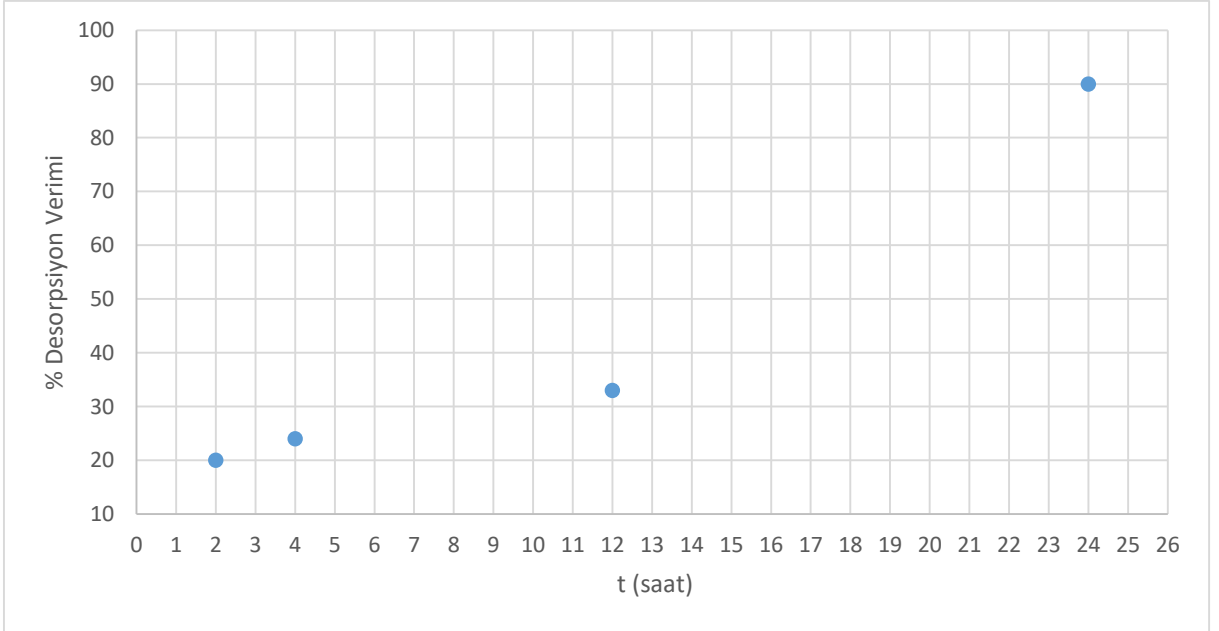
Şekil 4.27. Pomza İle Farklı Asitlerin Desorpsiyon Verim Grafiği

HCl Normalite Çalışmaları;

Desorpsiyon çalışmaların da 24 saatlik sürede 1 gr adsorbent 100 ml'de HCl çözeltisi 0,1-0,2-0,3 normaliteler de denenmiş Şekil 4.28'de görüldüğü üzere en iyi verimi 0,1 N HCl çözeltisi sağlamıştır. Desorpsiyon çalışmalarında 1 gr adsorbent 100 ml'de HCl çözeltisi 0,1 normalite de yapılan desorpsiyon çalışmaları farklı zaman aralıklarıyla çalışarak en iyi verimin 24 saat desorpsiyon süresinde gerçekleştiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.28. Farklı Normalitelerde HCl Desorpsiyon Verim Grafiği



Şekil 4.29. 0,1N HCl ile Farklı Zaman Dilimlerinde Yapılan Desorpsiyon Verim Grafiği

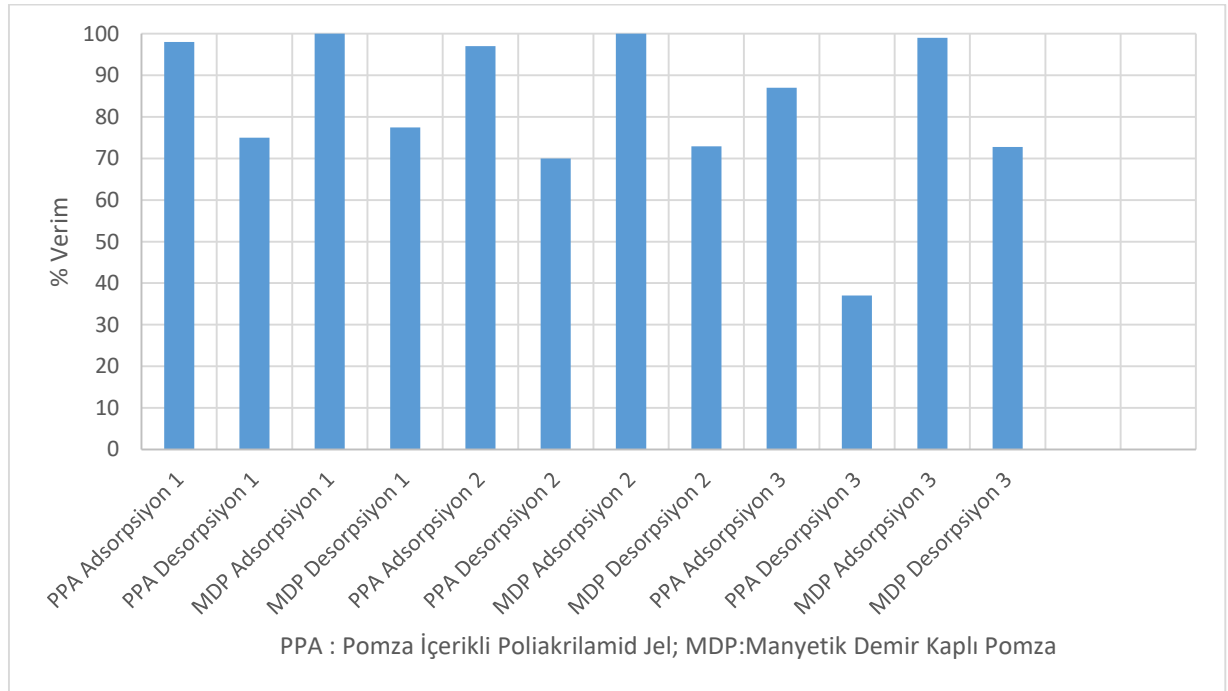
Çizelge 4.6'ten de anlaşılacağı üzere 20 ppm Ce giriş konsantrasyonu ile manyetik demir kaplı pomza ile yürütülen desorpsiyon çalışmalarında ilk kullanımda 20ppm Ce'nin 15,51 ppm'i, üçüncü kez kullanımda ise 14,4 ppm'igeri kazanılmıştır.

Çizelge 4.6. Pomza ile Gerçekleştirilen Adsorpsiyon (A)-Desorpsiyon (D) Bulguları

	Numune İçerisinde ki Ce Konsantrasyonu (ppm)	Adsorbent İçerisinde Ce Konsantrasyonu (ppm)	Deney Sonrası Konsantrasyon (ppm)
Adsorpsiyon 1	20	0	0
Desorpsiyon 1	-	20	15.51
Adsorpsiyon 2	20	4,49	0
Desorpsiyon 2	-	24,49	14,5
Adsorpsiyon 3	20	9,99	0
Desorpsiyon 3	-	29,99	14,4

4.6. Tartışma

20 ppm başlangıç konsantrasyonu ile seri halinde yapılan tek bir hidrojel ve manyetik demir kaplı pomza ile ayrı ayrı yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları Şekil 4.30'da sunulmuştur.



Şekil 4.30. Seri Halinde Yapılan Adsorpsiyon-Desorpsiyon Giderim Verimi Grafiği

Şekil 4.30'da da görüldüğü gibi Pomza İçerikli Poliakrilamid Jel için ilk adsorpsiyon verimi %90 iken Manyetik Demir Kaplı Pomza da bu verim %100'dür. Yeniden kullanım yapılarak yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında üçüncü kullanımda Pomza İçerikli Poliakrilamid Jel %87'ye düşmüşken jel için desorpsiyon verimi ilk geri kazanım da %75 iken üçüncü kullanımda desorpsiyon verimi %35'lere kadar düşmüştür. Manyetik Demir Kaplı Pomza da ise üçüncü kullanımda adsorpsiyon verimi %99 olurken, desorpsiyon verimi ise %72.8'de seyretmektedir.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Toprak nadir elementlerden olup teknolojik uygulamalarda yaygın kullanılan seryumun inorganik ve organik kompozitler ile adsorpsiyonu ve desorpsiyon metodu ile geri kazanmayı amaçlayan bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Seryum adsorpsiyon çalışmaları çok yüksek giderim verimi sağlamıştır.
- Hazırlanan akrilamid hidrojeller içerisinde en iyi şişme verimini Pomza İçerikli Poliakrilamid hidrojel vermiştir.
- Langmuir izoterm modelinin Seryum adsorpsiyonu verileri için daha çok uyduğu söylenebilmektedir.
- Langmuir izoterminde hesaplanan ayrılma faktörü 0-1 aralığında bulunmuş ve buna göre adsorpsiyon işlemi tercih edilebilecektir.
- Sıcaklık arttıkça seryum giderimi artarken 35 °C dereceden sonra artış olmamıştır.
- Adsorpsiyon termodinamiklerinden Gibbs enerjisinin (ΔG) sıcaklıkla arttığını ve kendiliğinden gerçekleştiğini , ΔH reaksiyonun endotermik olduğunu ve pozitif entropi değişimi (ΔS) sıvıdan katı yüzeyine adsorpsiyonun arttığını göstermektedir.
- Demir kaplı manyetik pomzanın ve Pomza İçerikli Poliakrilamid Hidrojelin kullanımını hedefleyen desorpsiyon proses distile su, NaOH ve HCl kullanılarak uygulanmış ve yapılan ICP analizleri sonucunda HCl ile yapılan desorpsiyon veriminin en yüksek olduğu gözlemlenmiştir.
- En uygun adsorpsiyon süresi Manyetik Demir Kaplı Pomza da 2 saat iken Pomza Kaplı Hidrojelde 24 saattir ve yine desorpsiyon süresi her iki adsorbent için 24 saat olarak belirlenmiştir.
- Seryum adsorpsiyonunda Manyetik Demir Kaplı Pomza da kullanılabilirlik çalışmalarında üçüncü kullanımda adsorpsiyon verimi % 99 iken pomza içerikli poliakrilamid jelde verim %87dir.
- Desorpsiyon ile seryumun geri kazanılması yüksek oranda elde edilirken kompozitlerin geri kullanımı açısından Manyetik Demir Kaplı Pomza kompoziti daha uygun bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre, manyetik pomza organik kompozitlere göre üstünlük göstermiş olmakla birlikte farklı hidrojeller ile de çalışmanın devam ettirilerek ve ekonomik analizler yapıldıktan sonra uygun malzemeye karar verilmesi önerilmektedir.

6.KAYNAKLAR

- Dubey SS., Rao BS., Removal of cesium and cerium ions from aqueous solution by hydrous manganese oxide – a radiotracer study, *Journal of Pharmacy Research*, 5, 4774–4779, 2012.
- Evmenenko vd., 1999; Dolbow vd., 2004; Kundakcı vd., 2009; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011
- Gode F., Moral E., Column Study On The Adsorption Of Cr(III) And Cr(VI) Using Pumice, Yarıkkaya Brown Coal, Chekex-100 And Lewatit Mp 62, *Bioresource Technology*, 99 (6), 1981-1991, 2008.
- Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, 1998. *Chemistry of the Elements* (2nd.
- Gündüz L., Isı Yalıtım Agregası Olarak Pomzanın Kullanımı. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Tmmob Maden Mühendisleri Odası İzmir Şubesi, (2001), 59-68.
- Ho, Y. S., Mckay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes.
- Liu HH., Cohen Y., Multimedia environmental distribution of engineered nanomaterials. *Environ Sci Technol*, 48(6), 3281–3292, 2014.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992. *Adsorption Technology For Air And Water Pollution Control*. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
- Panuccio Mr.,Sorgonà A., Rizzo M., Cacco G., Cadmium Adsorption On Vermiculite, Zeolite And Pumice: Batch Experimental Studies, *Journal Of Environmental Management*, 90(1), 364-374, 2009.
- Park, Shalaby ve Park, 1993; Seki, 2007
- Peniche vd., 1997; Azizian, 2004; Üzüm ve Karadağ, 2010).
- Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996, 1997; Ganji vd., 2010
- Peppas ve Mikos, 1986; Saraydın vd., 2004; Karadağ vd., 2010; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011
- Peppas, Huang, Torres-Lugo, Ward ve Zhang, 2000)
- Sayed MS., Abdel-Razek AS., El-Morsy TM., El-Nawawy MA., Abd-Allah RM., Adsorption studies on the uptake of Ce(III) from liquid wastes using kaolin clay, *J. Radiat. Res. Appl. Science*, 4, 807–826, 2011.
- Sepehr Mn., Sivasankar V., Zarrabi M., Kumar, Ms., Surface Modification Of Pumice Enhancing Its Fluoride Adsorption Capacity: An Insight Into Kinetic And Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 228, 192-204, 2013b.
- Sepehr Mn., Zarrabi M., Kazemian H., Amrane A., Yaghmaian K., Ghaffari Hr., Removal Hardness Agents, Calcium And Magnesium, By Natural And Alkaline Modied Pumice Stones In Single And Binary Systems, *Applied Surface Science*, 274, 295-305, 2013a.
- Sert ve diğ (2007) Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder.
- Sezgin M., Davraz M., Gündüz L., Pomza Endüstrisine Sektörel Bir Bakış, *Türkiye Pomza Sempozyumu Ve Sergisi Bildirimler Kitabı*, 9-22, 2005.

USGS, 2002. Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology.

EKLER

EK.1.Ce Elementinin Güvenlik Bilgi Formu

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

GÜVENLİK BİLGİ FORMU

1907/2006 No'lu Yönetmeliğe (AB) göre
Kaçınıcı düzenleme olduğu 5.3 Yeni düzenleme tarihi 28.09.2017
Hazırlama Tarihi 06.05.2019

BÖLÜM 1: Maddenin/karışımın ve şirketin/dağıtıcının kimliği

1.1 Ürün adı

Ürün ismi : Cerium(III) nitrate hexahydrate

Ürün Numarası : 238538

Marka : Aldrich

REACH No. : Ürün veya kullanımı alanı kayıttan muaf tutulduğundan dolayı, kayıt numarası bu ürün için uygun değildir.

CAS-No. : 10294-41-4

1.2 Madde veya karışımın belirlenmiş kullanımları ve tavsiye edilmeyen kullanımları

Belirlenmiş kullanımları : Laboratuvar kimyasalları, Maddelerin imalatı

1.3 Güvenlik bilgi formu tedarikçisinin bilgileri

Şirket : Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Riedstrasse 2
D-89555 STEINHEIM

Telefon : +49 89-6513-1444

Faks : +49 7329-97-2319

Elektronik posta adresi : eurtechserv@sial.com

1.4 Acil durum telefon numarası

Acil telefon : 0800 181 7059 (CHEMTREC Deutschland)
+49 (0)696 43508409 (CHEMTREC weltweit)

BÖLÜM 2: Zararlılık tanımlanması

2.1 Madde veya karışımın sınıflandırılması

(EC) 1272/2008 Sayılı Tüzüğü (AT)-R.G 11.12.2013-28848

Oksitleyici katılar (Kategori 3), H272

Ciddi göz hasarı (Kategori 1), H318

Akut sucul toksisite (Kategori 1), H400

Kronik sucul toksisite (Kategori 1), H410

Bu bölümde adı geçen H-ifadelerinin tam metni için 16.Bölüme bakınız.

2.2 Etiket unsurları

(EC) 1272/2008 Sayılı Tüzüğü (AT)-R.G. 11.12.2013-28848

Piktogram



Uyarı Kelimesi

Tehlike

Tehlike açıklama(lar)ı

H272

H318

H410

Yangını güçlendirebilir; oksitleyici.

Ciddi göz hasarına yol açar.

Sucul ortamda uzun süre kalıcı, çok toksik etki.

Önlem açıklama(lar)ı

P210

Isıdan/kıvılcımdan/alevden/sıcak yüzeylerden uzak tutun. - Sigara

P273	İçilmez.
P280	Çevreye verilmesinden kaçının.
P305 + P351 + P338 + P310	Koruyucu eldiven/göz koruyucu/yüz koruyucu kullanın. GÖZ İLE TEMASI HALİNDE: Su ile birkaç dakika dikkatlice durulayın. Takılı ve yapması kolaysa, kontak lensleri çıkartın. Durulamaya devam edin. Hemen ULUSAL ZEHİR DANIŞMA MERKEZİNİN 114 NOLU TELEFONUNU veya doktoru/hekimi arayın.
P370 + P378	Yangın durumunda: Söndürme için kuru kum, kuru kimyasal veya alkole dirençli köpük kullanın.
P501	İçeriği/kabı onaylanmış bir atık bertaraf tesisinde bertaraf edin.
Ek Tehlike Açıklamaları	yok

2.3 Diğer zararlar - yok

BÖLÜM 3: Bileşimi/İçindekiler hakkında bilgi

3.1 Maddeler

Eşanlamlıları	:	Cerous nitratehexahydrate
Formül	:	CeN ₃ O ₉ · 6H ₂ O
Molekül ağırlığı	:	434,22 g/mol
CAS-No.	:	10294-41-4
EC-No.	:	233-297-2

(EC) No 1272/2008 Tüzüğüne göre tehlikeli malzeme

Bileşeni	Sınıflandırma	Konsantrasyon
Cerium(III) nitrate hexahydrate		
CAS-No.	10294-41-4	Oksit. Katı 3; Göz Hsr. 1; Sukul Akut 1; Sucul Kronik 1; H272, H318, H400, H410 M-Faktörü - Sucul Akut: 1
EC-No.	233-297-2	<= 100 %

Bu bölümde adı geçen H-ifadelerinin tam metni için 16.Bölüme bakınız.

BÖLÜM 4: İlk yardım önlemleri

4.1 İlk yardım önlemlerinin açıklaması

Genel öneri

Doktora danışınız. Doktorunuza başvurduğunuzda bu güvenlik bilgi formunu gösteriniz.

Solunması halinde

Solunması halinde, kazazedeyi açık havaya çıkartınız. Solunum durmuşsa suni solunum yapınız. Doktora danışınız.

Deriyle teması halinde

Sabun ve bol miktarda su ile yıkayınız. Doktora danışınız.

Gözle teması halinde

En az 15 dakika boyunca bol miktarda su tamamen yıkayınız ve bir doktora danışınız.

Yutulması halinde

Bilinci yerinde olmayan bir kişiye asla ağız yoluyla bir şey vermeyiniz. Ağız suyla çalkalayınız. Doktora danışınız.

4.2 Akut ve sonradan görülen önemli belirtiler ve etkiler

Bilinen semptomlar ve etkileri etiket üzerinde belirtilmiştir(bak bölüm 2.2ve /veya bölüm11)

4.3 Tıbbi müdahale ve özel tedavi gereği için ilk işaretler

Uygun veri yoktur

BÖLÜM 5: Yangınla mücadele önlemleri

5.1 Yangın söndürücüler

Uygun yangın söndürücüler

Su spreyi, alkole dayanıklı köpük, kuru kimyasal veya karbondioksit kullanınız.

5.2 Madde veya karışımdan kaynaklanan özel zararlar

Uygun veri yoktur

5.3 Yangın söndürme ekipleri için tavsiyeler

Yangın söndürmek için gerektiğinde oksijen tüplü komple maske kullanınız.

5.4 Ek bilgi

Açılmamış kapları soğutmak üzere su spreyi kullanılabilir.

BÖLÜM 6: Kaza sonucu yayılmaya karşı önlemler

6.1 Kişisel önlemler, koruyucu donanım ve acil durum prosedürleri

Kişisel koruyucu ekipmanlarınızı kullanınız. Toz oluşmamasına dikkat ediniz. Buhar, duman veya gazını solumaktan kaçınınız. İyi bir havalandırma olduğundan emin olunuz. Personeli güvenli bir bölgeye çıkarınız. Atıkları solumayınız. Kişisel korunma için 8. bölüme bakınız.

6.2 Çevresel önlemler

Eğer güvenlik tehlikesi yok ise, daha fazla sızıntı ve dökülme olmasını önleyiniz. Kanalizasyona karışmamasına dikkat ediniz. Çevreye atılması önlenmelidir.

6.3 Muhafaza etme ve temizleme için yöntemler ve materyaller

Süpürünüz ve küreyiniz. Dökülenleri, elektriğe karşı korunmalı vakum temizleyiciyle veya ıslak süpürgeyle toplayıp, yerel kurallara uygun olarak atık kaplarına koyunuz.(Bakınız bölüm 13). Atıkları kapalı ve bu iş için uygun kapalı kaplarda saklayınız.

6.4 Diğer bölümlere atıflar

Atık bertarafı için 13. bölüme bakınız

BÖLÜM 7: Elleçleme ve depolama

7.1 Güvenli elleçleme için önlemler

Toz ve aerosol oluşumundan sakınınız.

Toz oluşan yerlerde uygun egzoz havalandırma sistemi olmalıdır. Tutuşturucu kaynaklardan uzak tutunuz - Sigara içilmez. Isıdan ve tutuşmaya yol açabilecek herşeyden uzak tutunuz.

Önlemler için bakınız: bölüm 2.2.

7.2 Uyuşmazlıkları da içeren güvenli depolama için koşullar

Soğuk bir yerde saklayınız. Kabı sıkıca kapalı olarak kuru ve iyi havalandırılmış yerlerde saklayınız.

İnert gaz altında saklanmalıdır. Havaya duyarlı. Higroskopik.

7.3 Belirli son kullanımlar

Bölüm 1.2'de tanımlanan kullanım haricinde hiçbir kullanım öngörülmemiştir.

BÖLÜM 8: Maruz kalma kontrolleri/kişisel korunma

8.1 Kontrol parametreleri

Çalışma alanı kontrol parametreleri ile bileşenler

Maruz kalma limiti bulunan hiçbir madde içermez.

8.2 Maruz kalma kontrolleri

Uygun mühendislik kontrolleri

Endüstriyel hijyen ve güvenlik kurallarına uygun olarak taşıyınız. Çalışmaya ara vermeden önce ve gün sonunda ellerinizi yıkayınız.

Kişisel koruyucu ekipmanlar

Göz/yüz koruması

Yüz kalkanı ve güvenlik gözlüğü NIOSH (US) veya EN 166 (EU) gibi standartlara uygun olarak test edilmiş ve onaylanmış göz koruma ekipmanı kullanınız.

Cildin korunması

Taşırken eldiven takınız. Eldivenler kullanım öncesi kontrol edilmelidir. Bu ürün ile ten temasını önlemek için, doğru eldiven çıkartma yöntemi (eldivenin dış yüzeyine dokunmadan) kullanınız. Kontamine olmuş eldivenler iyi laboratuvar uygulamaları ve uygunluk kurallarına paralel olarak bertaraf edilmelidir. Ellerinizi yıkayıp kurulayın.

Seçilen koruma eldivenleri, AB 89/686/EEC Direktifine ve bu direktiften yola çıkılarak hazırlanan EN 374 standartlarına uygun olmalıdır.

Tam temas

Malzeme: Nitril kauçuk

Minimum tabaka kalınlığı 0,11 mm

delinme süresi: 480 dakika

Test edilmiş malzeme: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Ebat M)

Sıçrama ile temas

Malzeme: Nitril kauçuk

Minimum tabaka kalınlığı 0,11 mm

delinme süresi: 480 dakika

Test edilmiş malzeme: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Ebat M)

data source: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, phone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, test method: EN374

Çözelti içinde, ya da diğer maddelerle karıştırılarak ve EN 374'de belirtilen şartlardan farklı bir şekilde kullanılması halinde, AB onaylı eldiven satan kuruma başvurunuz. Bu bilgilendirme sadece tavsiye niteliğindedir ve müşteri tarafından beklenen kullanımının spesifik durumu hakkında bilgili güvenlik görevlisi ve hijyen uzmanı tarafından geliştirilmelidir. Herhangi bir özel kullanım durumu için bir onay olarak kabul edilmemelidir

Vücut korunması

Kimyasallara karşı koruyucu komple tulum, Korunma malzemelerinin türü, her iş yerine göre, tehlikeli maddenin miktarı ve konsantrasyonuna bağlı olarak belirlenmelidir.

Solunum sisteminin korunması

Yapılan risk değerlendirmesinde hava arıtmalı solunum cihazlarının kullanı kontroller için yedekli N100 tipi (Amerika Birleşik Devletleri) veya P3 (kapatan partikül tutucu solunum cihazları kullanınız. Korunma için tek yo maskeleri kullanınız. NIOSH (Amerika Birleşik Devletleri) veya CEN (Avrupa Birliği) gibi ilgili cihazları ve gereçler kullanınız.

Çevresel maruziyet kontrolü

Eğer güvenlik tehlikesi yok ise, daha fazla sızıntı ve dökülme olmasını önleyiniz. Kanalizasyona karışmamasına dikkat ediniz. Çevreye atılması önlenmelidir.

BÖLÜM 9: Fiziksel ve kimyasal özellikler

9.1 Temel fiziksel ve kimyasal özellikler hakkında bilgi

- | | |
|---|--|
| a) Görünüm | Fiziksel hali: Topaklı kristaller
Renk: beyaz |
| b) Koku | Uygun veri yoktur |
| c) Koku Eşiği | Uygun veri yoktur |
| d) pH | Uygun veri yoktur |
| e) Erime noktası/Donma noktası | Erime noktası/erime aralığı: 57 °C |
| f) İlk kaynama noktası ve kaynama aralığı | Uygun veri yoktur |
| g) Parlama noktası | Uygulanmaz |

h) Buharlaşma oranı	Uygun veri yoktur
i) Alev alma sıcaklığı (katı, gaz)	Bu ürün yanıcı değildir.
j) Üst/alt alev alabilirlik veya patlama sınırları	Uygun veri yoktur
k) Buhar basıncı	Uygun veri yoktur
l) Buhar yoğunluğu	Uygun veri yoktur
m) Nispi yoğunluk	Uygun veri yoktur
n) Su içinde çözünürlüğü	600 g/l - OECD Test Talimatı 105 - çözünür
o) Dağılım katsayısı (n-oktanol/su)	Uygun veri yoktur
p) Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	Uygun veri yoktur
q) Bozunma sıcaklığı	Uygun veri yoktur
r) Viskozite	Uygun veri yoktur
s) Patlayıcılık özellikleri	Patlayıcı değildir
t) Oksitleyici özellikler	Madde veya karışım altkategorisi 3 ile yükseltgen olarak sınıflandırılmıştır.

9.2 Diğer bilgiler

Yüzey gerilimi 73,1 mN/m nin 20,6 °C

BÖLÜM 10: Kararlılık ve tepkime

10.1 Tepkime

Uygun veri yoktur

10.2 Kimyasal kararlılık

Önerilen depolama koşullarında kararlıdır.

10.3 Zararlı tepkime olasılığı

Uygun veri yoktur

10.4 Kaçınılması gereken durumlar

higroskopik Havaya duyarlı.

10.5 Kaçınılması gereken maddeler

Güçlü indirgeme ajanları, Kuvvetli asitler

10.6 Zararlı bozunma ürünleri

Yangın ortamında, tehlikeli bozunma ürünleri oluşur. - Azot oksitler (NOx), seryum oksitler
Diğer bozunma ürünleri - Uygun veri yoktur
Yangın sırasında bakınız: Bölüm 5

BÖLÜM 11: Toksikolojik bilgiler

11.1 Toksik etkiler hakkında bilgi

Akut toksisite

LD50 Oral - Sıçan - 4.200 mg/kg
(OECD Test Talimatı 401)

LD50 Dermal - Sıçan - > 2.000 mg/kg
(OECD Test Talimatı 402)

Cilt aşınması/tahrişi

Cilt - Tavşan
Sonuç: Deri tahrişi gözlenmez
(Draize Testi)

Ciddi göz hasarı/göz tahrişi

Gözler - Tavşan
Sonuç: Ciddi göz tahrişi

Solunum veya deri hassasiyeti

in vivo deney - Fare
Deri hassasiyetine neden olmaz.
(OECD Test Talimatı 429)

Eşey hücre mutajenitesi

Uygun veri yoktur
Sonuç: Ames testinde mutajenik değildir.

Kanserojenite

IARC: % 0.1 ya da daha büyük oranda bulunan bu ürünün hiçbir içeriği IARC tarafından muhtemel, olası veya onaylanmış kanserojen olarak tanımlanmamıştır.

Üreme sistemi toksisitesi

Uygun veri yoktur

Belirli Hedef Organ Toksisitesi – Tek maruz kalma

Uygun veri yoktur

Belirli Hedef Organ Toksisitesi – Tekrarlı maruz kalma

Uygun veri yoktur

Aspirasyon toksisitesi

Uygun veri yoktur

Ek Bilgi

RTECS: FK6300000

uzun süreli veya mükerrer defalar maruz kalınması şunlara yol açabilir: Kan düzensizlikleri, Doğal ya da suni yoldan solunması kimyasal pnömonite neden olabilir., Bildiğimiz kadarıyla kimyasal, fiziksel, ve toksikolojik özellikler tamamen incelenmemiştir.

BÖLÜM 12: Ekolojik bilgiler**12.1 Toksikite**

Balıklar üzerinde toksisite	semi-statik test LC50 - Oncorhynchus mykiss (Gökkuşluğu alabalığı) - 0,3 mg/l - 96 h (OECD Test Talimatı 203)
Daphnia ve diğer suda yaşayan omurgasızlar üzerinde toksisite	semi-statik test EC50 - Daphnia magna (Supiresi) - 6,9 mg/l - 48 h
Su yosunları (algler) üzerinde toksisite	NOEC - Pseudokirchneriella subcapitata (yeşil yosun) - 0,46 mg/l - 72 h

12.2 Kalıcılık ve bozunabilirlik

Biyolojik bozunmayı ölçmeye yarayan yöntemler inorganik maddeler için uygulanamaz.

12.3 Biyobirikim potansiyeli

Organizmalarda kaydadeğer şekilde birikim yapmaz.

12.4 Toprakta hareketlilik

Uygun veri yoktur

12.5 PBT ve vPvB değerlendirmesinin sonuçları

PBT/vPvB değerlendirmesi; kimyasal güvenlik değerlendirmesi gerekmediği/uygulanmadığı için bulunmamaktadır.

12.6 Diğer olumsuz etkiler

Sucul ortamda uzun süre kalıcı, çok toksik etki.

Uygun veri yoktur

BÖLÜM 13: Bertaraf etme bilgileri**13.1 Atık işleme yöntemleri****Ürün**

Art yakıcı ve gaz arıtıcı ile donatılmış kimyasal insinatörde yakın, ancak bu madde şiddetli alev alıcı olduğundan yakarken aşırı dikkat sarf edin. Artıkları ve tekrar kazanımı mümkün olmayan çözellileri, bir atık firmasına vermeyi teklif ediniz.

Kontamine ambalaj

Kullanılmamış ürün olarak imha ediniz.

BÖLÜM 14: Taşımacılık bilgileri

ADR/RID: 1477	IMDG: 1477	IATA: 1477
14.2 Uygun UN taşımacılık adı		
ADR/RID: NİTRATLAR, İNORGANİK, B.B.B. (Cerium(III) nitrate hexahydrate)		
IMDG: NITRATES, İNORGANIC, N.O.S. (Cerium(III) nitrate hexahydrate)		
IATA: Nitrates, inorganic, n.o.s.		
14.3 Taşımacılık zararlılık sınıfı(lar)		
ADR/RID: 5.1	IMDG: 5.1	IATA: 5.1
14.4 Ambalajlama grubu		
ADR/RID: III	IMDG: III	IATA: III
14.5 Çevresel zararlar		
ADR/RID: evet	IMDG Marine pollutant: yes	IATA: no
14.6 Kullanıcı için özel önlemler		
Uygun veri yoktur		

BÖLÜM 15: Mevzuat bilgileri**15.1 Madde veya karışıma özgü güvenlik, sağlık ve çevre mevzuatı**

Bu madde güvenlik bilgi formu 1907/2006 No'lu AB Düzenlemesi gereklerine uymaktadır.

15.2 Kimyasal Güvenlik Değerlendirmesi

Bu ürün için bir kimyasal güvenlik değerlendirme uygulanmamıştır.

BÖLÜM 16: Diğer bilgiler**2 ve 3.böümlere dayalı H-Bildirimleri tüm metni**

H272	Yangını güçlendirebilir; oksitleyici.
H318	Ciddi göz hasarına yol açar.
H400	Sucul ortamda çok toksiktir.
H410	Sucul ortamda uzun süre kalıcı, çok toksik etki.

Ek bilgi

2016. Her hakkı saklıdır. Sigma-Aldrich Co. LLC. Şirketi, sadece kurum içi amaçlarla kullanılmak kaydıyla sınırsız sayıda baskılı çıktı şeklinde çoğaltılmasına izin vermektedir. Yukarıdaki bilgilerin doğru olduğuna inanılmakla birlikte her hususu kapsadığı iddia edilmemekte olup sadece yol gösterici olarak kullanılmaları gerekmektedir. Bu dokümanda verilen bilgiler mevcut bilgi birikimimiz ve kayıtlarımıza istinaden verilmiş olup gerekli ve uygun önlemlerin alınması kaydıyla ilgili ürün için bu bilgilerden yararlanılabilir. Burada verilen bilgiler ilgili ürünün özellikleri konusunda herhangi bir garanti verildiği şeklinde yorumlanamaz. Sigma-Aldrich Inc. ve bağlı şirketleri, ilgili ürünün taşınması, işlenmesi veya ürünle temastan kaynaklanabilecek zarar ve ziyandan sorumlu tutulamaz. Ek satış şart ve hükümlerini www.sigma-aldrich.com ve / veya faturanın ve ordinonun arkasında bulabilirsiniz.

ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Gebze’de doğdu. İlk ve ortaokul eğitimini Kocaeli’nde tamamladı. 2007 yılında Uşak Anadolu Lisesinden mezun oldu. 2015 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünü bitirdi. 2016 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Çevre Mühendisi olarak Etkin Design Mühendislik Danışmanlık Tic. San. Ltd. Şti.’de halen meslek hayatına devam etmektedir.