



Doğal pomza minerali ile Co(II) adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu için cevap yüzey yönteminin uygulanması

Application of response surface methodology for optimization of Co(II) adsorption conditions with natural pumice mineral

Tekin ŞAHAN^{1*}, Şakir YILMAZ¹

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye.
tsahan@gmail.com, sakirryilmaz@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 29.08.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 13.04.2017
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.87902
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Kobalt (Co) atık sularında bulunan en önemli ağır metallerden biridir. Kimyasal bazlı endüstrilerdeki atık sularında bulunan Co gibi bazı metaller yaşam biçimine toksik veya zararlı etkiye sahip olabilir. Bu nedenle çevresel tehlikeye neden olan atık sularında toksik metallerin giderilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada; doğal pomza minerali ile sulu çözeltilerden Co(II) iyonunun adsorpsiyonla giderimi kesikli sistemde incelenmiştir. Merkezi kompozit tasarım (MKT) içeren cevap yüzey yöntemi (CYY) pH, başlangıç Co(II) konsantrasyonu (Co) ve sıcaklık (T, °C) gibi adsorpsiyonu etkileyen önemli ortam koşullarını optimize etmek ve modellemek için bir cevap yüzeyi geliştirmek amacıyla başarılı bir şekilde uygulanmıştır. MKT'de deneysel sonuçların uyduğu kvadratik modelden elde edilen model eşitliği ile optimum koşullar belirlenmiştir. Bu optimum koşullar pH 7.79, Co 69.84 mg/L ve sıcaklık 20 °C olarak bulunmuştur. Bu optimum koşullarda adsorpsiyon kapasitesi 2.816 mg/g ve adsorpsiyon yüzdesi ise %40.32 olarak hesaplanmıştır. Daha sonra program tarafından elde edilen bu bilgiler deneylerle doğrulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Cevap yüzey yöntemi (CYY), Kobalt, Merkezi kompozit tasarım (MKT), Pomza

Abstract

Cobalt (Co) is one of the most important heavy metals found in the wastewaters. Some metals such as Co in wastewater from chemical-based industries can have toxic or harmful effects on life forms. Hence, removal of toxic metals in wastewater causing environmental hazards has a great importance. In this work, removal of Co(II) ions with adsorption from aqueous solutions by natural pumice has been investigated in a batch system. Response Surface Methodology (RSM) including the central composite design (CCD) was successfully applied to develop a response surface and optimize the medium conditions affecting significantly the adsorption such as pH, initial Co(II) concentration (Co) and temperature (T, °C). In CCD, optimum conditions were determined by the model equation obtained from the quadratic model fitting the experimental results. These optimum conditions were found to be 7.79, 69.84 mg/L and 20 °C for pH, Co and temperature, respectively. At these optimum conditions, the adsorption capacity and adsorption yield were calculated as 2.816 mg/g and 40.32%, respectively. Then, the data obtained by the program were confirmed by experiments.

Keywords: Adsorption, Response surface methodology (RSM), Cobalt, Central composite design (CCD), Pumice

1 Giriş

Ağır metallerin atıksudan giderimi günümüzde oldukça önem taşımaktadır. Çünkü ağır metaller çevrede ve canlılarda zararlı etkileri sebebiyle önemli çevre kirleticileri arasında yer almaktadırlar. Madencilik, demir çelik fabrikaları, kaplama sanayi, metal işlem prosesleri, otomotiv sanayi, boya, tekstil, gübre ve petrol sanayi gibi endüstrilerde pek çok ağır metal işletilmekte olup atıklarında birçok metal kirliliği barındırmaktadır [1]-[3].

Kobalt da ağır metaller grubuna girmekte olup insan sağlığı ve çevre üzerinde hem olumlu hem de olumsuz etkileri mevcuttur. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kan, karaciğer, akciğer, böbrek, testisler, idrar ve bağırsaklarda toplanmakta, bunların sunucunda alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmaktadır. Bu nedenle, atık sularından veya sulu ortamlardan kobalt giderimi son yıllarda artan öneme sahiptir ve yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [4]-[10]. Oksidasyon katalizörü ve radyoaktivite kaynağı olarak kullanılan kobalt; katalizör, alaşım, çelik üretiminde yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Çeşitli ayırma proseslerinde kobalt iyonları kullanılır. Kobalt gideriminde metal giderme yöntemleri arasında yer alan kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım, iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Özellikle adsorpsiyon kobalt gideriminde sıklıkla kullanılan etkin ve

ekonomik açıdan makul bir yöntemdir [6]. Bu yöntemin avantajı endüstriyel süreçlerden dolayı çevreye salınan atık çamurların veya doğal ortamda büyük oranlarda bulunan ham malzemelerin adsorbent olarak kullanılabilmesidir. Atıksularından çevre ve insan sağlığına zararlı metallerin uzaklaştırılmasında çöktürme, iyon değişimi, membran filtrasyonu, solvent ekstraksiyonu gibi teknikler ile mukayese edildiğinde, adsorpsiyon prosesi daha düşük maliyet, yüksek seçicilik, çevre dostu ve ayrıca çok seyreltik atıklarda yüksek verim avantajına sahiptir. Bu yöntemin daha etkin olarak kullanılması için adsorbent olarak seçilen materyalin ucuz ve kolay elde edilebilir olması özel bir önem taşımaktadır. Bu amaçla son yıllarda ucuz, doğada bol olarak mevcut olan materyallerin ve çeşitli endüstriyel atıkların adsorpsiyon amacıyla kullanımı artan bir öneme sahiptir [1],[7],[11].

Pomza mineralleri ülkemizde bol miktarda bulunan ve farklı kullanım alanına sahip gözenekli bir malzemedir. Doğal pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik faaliyetler sonucunda oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılığı yüksek, gözenekli camı bir kayadır. Oluşum evresinde, yapısında bulunan gazların (flor, klor, su buharı gibi), hızlı bir şekilde yapıdan ayrılması ve aniden soğuması sebebiyle, sayısız gözenekli yapısında barındırır [11]. Doğal pomza, zararsız atık üretmemesi doğada ucuz ve bol olarak bulunması ve kolay elde edilebilir olması bakımından ağır metal adsorpsiyonu için çok

önemli bir potansiyele sahiptir. Doğal pomza mineralinin ağır metal giderimi için adsorbent olarak kullanılması bu anlamda literatüre önemli katkı sunacaktır.

Endüstriyel boyutlarda bir işletmenin tasarlanması, beraberinde büyük problemler de getirmektedir. Bu sorunların başında, kurulacak olan sistemin en uygun şartlarda çalıştırılması, istenen kalitede ürünün elde edilmesi ve en ekonomik maliyetin sağlanması gelir. Kimyasal teknolojiler açısından bakıldığında bir işletmede istenen kalitede ve verimde ürün elde edilmesi için pH, sıcaklık, derişim vb. gibi ayarlanabilen parametreler büyük önem teşkil etmektedir. Bu parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesi için birçok ön deney yapmak gerekmektedir. Bu deneyler, uzun zaman ve ekstra kimyasal madde tüketimi gibi dezavantajlara neden olur. Buda proses maliyetini artırır. Kimyasal bir reaksiyonda; eğer reaksiyon mekanizması hakkında yeteri kadar bilgi var ise, bu durumda başlangıç reaksiyon şartları ve sonuç arasında bir mekanistik model kurulabilir [12]. CYY hem endüstriyel hem de laboratuvar çalışmalarında yoğun bir şekilde kullanılan bir yöntemdir. Bu metot matematiksel ve istatistiksel verileri birlikte kullanan bir algoritmaya sahiptir. Bu program birçok kullanım alanıyla beraber, literatür çalışmalarında deney şartlarını optimize etmek için son yıllarda sıkça kullanılan bir metottur [11],[13]-[16]. MKT, bu programdaki spesifik bir optimizasyon basamağıdır ve en fazla tercih edilen yöntemdir [11]. MKT ile minimal deney sayısı ile sistem performansı modellenerek model eşitliği elde edilebilir ve çok daha güvenilir ve istatistiksel olarak daha fazla bilgi elde edilebilir. Bu da geleneksel yöntemlere göre çok daha avantajlıdır.

Doğal mineraller, doğada bol miktarda olup, çıkarılması ve proses edilmesi kolay ve maliyeti düşüktür. Ülkemiz bu anlamda çok fazla potansiyele sahiptir fakat bu madenlerin farklı alanlarda kullanılabilirliğinin araştırılması literatürde yeterince çalışılmamıştır. Ayrıca sulu çevrelerden ağır metallerin giderimi üzerine birçok çalışma mevcut olmasına rağmen bu konu hakkında optimizasyon çalışmaları oldukça sınırlıdır. Bu kapsamda Türkiye de yapılan çalışmaların sınırlı olduğu da dikkate alınarak, kobaltın sularından doğal pomza ile giderilebilirliğinin deneysel olarak araştırılması ve ortam koşullarının son zamanlarda artan bir öneme sahip CYY ile optimizasyonu bu çalışmada konu alınmıştır. Netice olarak; sulu ortamlarda bulunan Co(II) iyonlarının doğal pomza adsorbenti ile uzaklaştırılması çalışılmış ve Co(II) giderimi üzerine etki eden pH, başlangıç Co(II) konsantrasyonu ve sıcaklık gibi en önemli adsorpsiyon koşulları CYY ile optimize edilmiştir. Kullanılan adsorbentin bol bulunabilir olması, kolaylıkla elde edilebilmesi ve toksik atık üretmemesi, ayrıca kullanılan optimizasyon metodunun son zamanlarda kullanılan popüler bir metot olmasının bu çalışmayı değerli kıldığı düşünülmektedir. Bu çalışma, bu açıdan bakıldığında literatüre önemli katkı sağlayacak ve bundan sonraki çalışmalara ışık tutacaktır.

2 Materyal ve metot

2.1 Adsorbentin hazırlanması ve adsorpsiyon çalışmaları

Bu çalışmada adsorbent olarak Ağrı Dağı eteklerinden toplanmış doğal pomza örnekleri kullanılmıştır. Bu amaçla pomzanın adsorbent olarak hazırlanması için; pomza taşları bidistile su ile birkaç kez yıkanarak safsızlıklar ve kirlilikler uzaklaştırılmıştır. Daha sonra bir petri kabı içinde yaklaşık 150 °C de 24 sa. bir etüvde kurularak bir değirmenle toz haline getirilmiştir (Şekil 1). 180 µm'den daha küçük partikül

boyutlarını elde etmek için elekten geçirilmiş ve çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edilmiştir. Adsorbent olarak kullanılan doğal pomzanın EDX ve XRD analizleri daha önceki bir çalışmada gerçekleştirilmiştir [11]. Bu çalışma incelendiğinde Ağrı Dağı eteklerinden toplanan pomzanın yapısının ana bileşeninin yaklaşık %70 SiO₂ olduğu ve camsı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 1: Pomzanın ham ve öğütülmüş hali.

Adsorpsiyon çalışmalarında ise; Co(II) kaynağı olarak Co(NO₃)₂·6H₂O kullanılarak 1000 mg/L stok çözelti hazırlanmıştır. İstenilen derişimdeki çözeltileri hazırlamak için bu stok çözeltilerden seyreltme yapılmıştır. Daha sonra sabit hacimde (100 mL) istenilen derişim ve 0.1 M HNO₃ ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak istenilen pH'ya ayarlanmış metal çözeltileri 250 mL'lik erlenlerde hazırlanmıştır. Daha sonra istenilen partikül boyutunda hazırlanmış adsorbentten 1 gram bu çözeltilere ilave edilerek istenilen sıcaklığa ayarlanmış bir magnetik karıştırıcı su banyosunda magnet yardımıyla 750 rpm karıştırma hızında ve 1 sa.'lik süre ile karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda çözelti alınarak Whatman filtre kâğıdıyla filtre işlemi yapılmıştır (Bütün çalışmalarda adsorbent miktarı, karıştırma hızı ve temas süresi sabit tutulmuştur). Filtre edilen çözeltideki adsorbe edilmeyen Co(II) iyonu konsantrasyonu Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Thermo Scientific ICE-3000 series, ABD). Adsorbentin gramı başına adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg_{metal}/g_{adsorbent}) eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Burada, Q_e (mg_{metal}/g_{adsorbent}); dengede adsorbentin gramı başına adsorpladığı metal iyonu, C_o (mg/L); çözeltilerin başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, C_e (mg/L); çözeltilerin son (denge) metal iyonu konsantrasyonu, V (L); çözeltilerin hacmi, m (g); çözeltiye ilave edilen adsorbentin miktarı olarak tanımlanır.

2.2 Deneysel tasarım ve optimizasyon

Deneysel çalışmaların optimizasyonu için bütün istatistiksel analizler, Design-Expert 8.0.7 trial versiyonu ile değerlendirilmiştir. Varyans analizi ve üç boyutlu grafiklerle etkin parametreler ve etkileşimler program tarafından değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve parametreler arasındaki ilişkiyi incelemek için ANOVA testi ve MKT ile genel kvadratik model eşitliği elde edilmiştir (Eşitlik 2). Program tarafından önerilen modelin önemi, elde edilen R^2 ile değerlendirilmiş ve programın kendi içinde gerçekleştirdiği F testi ile incelenmiştir.

$$\hat{y}_n = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Burada, \hat{y}_n ; yanıt (adsorplanan miktar, mg/g), β_o ; Sabit katsayı, X_i ; çalışılan parametreler, β_i ; lineer katsayı, β_{ii} ; kvadratik katsayı, β_{ij} ; interaksiyon katsayısı, k ; parametre sayısı olarak tanımlanmıştır [11].

Adsorpsiyon çalışmalarında, örneğin; atık suların arıtılmasında veya mikrobiyal çoğalma gibi işlemlerde bir model kurmak için yeterli kadar temel bilgi yoktur. Bu durumda, deneysel modeller ve istatistiksel analiz yöntemleri önemli bir rol oynar ve proses koşullarının optimizasyonu, verimi ve maliyetini düşürme bakımından önemli avantajlar sağlar. Bu yöntemlerin etkin kullanımı ile prosesin kontrol edilmesi oldukça kolaydır. Bu yöntemlerin başında CYY gelmektedir. CYY' de elde edilen grafikler optimizasyon için son derece önemlidir. Optimizasyon amacıyla program tarafından elde edilen bu cevap yüzey grafikleri incelenerek iyi bir tahminle optimum nokta tayin edilebilir [17],[18]. Çalışılan parametrelerin optimum noktaları (en iyi yanıtı veren) MKT ile elde edilen quadratik model eşitliğinin çözümünden bulunabilir.

3 Sonuçlar ve tartışma

Yapılan bu çalışmada yanıt üzerine farklı parametrelerin etkisini incelemek için üç değişkenli bir MKT uygulanmıştır. pH, C_0 ve sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen en önemli bağımsız parametreler olarak değerlendirilmiştir. Adsorplanan Co(II) miktarı yanıt olarak alınmıştır. MKT' de çalışılan parametreler üç kodlu değerde gösterilmiştir. Bunlar, -1 ve +1 ile kodlanan

faktöriyel noktalar (parametrelerin en düşük ve en yüksek düzeyleri), 0 olarak ifade edilen merkez noktalarıdır (en düşük ve en yüksek düzeylerin orta noktası). Üç değişken ile optimizasyon deneylerinde değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri ile MKT için önerilen deney ve elde edilen sonuçlar Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir. Sonuçların uyumluluğu Tablo 3'te, ANOVA analizi ile gösterilir. ANOVA sonuçlarına göre önerilen modelin p değeri 0.0002 olarak hesaplanmıştır. Bu ise program tarafından önerilen deneylerin laboratuvar şartlarında elde edilen sonuçlarının %99.98'inin program tarafından elde edilen model ile açıklanabileceğini göstermektedir. Regresyon analizinden sonra Co(II) adsorpsiyonunu pH, C_0 ve sıcaklığa bağlı olarak ifade eden ve adsorpsiyon sistemini bu parametrelere bağlı olarak tanımlayan model eşitlikleri eşitlik 3 ve 4'te verilmiştir.

Tablo 1: MKT için çalışılan değişkenlerin kodlu ve kodsuz(gerçek) değerleri.

Değişkenler	Kodlu Değerler		
	-1	0	1
pH (X_1)	2	5	8
C_0 (X_2) (mg/L)	10	40	70
Sıcaklık (X_3) (°C)	20	35	50

Tablo 2: MKT ile oluşturulan deney programı ve elde edilen sonuçlar ile deneysel hata değerleri.

Deney No	pH	Başlangıç Derişimi (C_0 , mg/L)	Sıcaklık (T, °C)	Deneysel olarak elde edilen Adsorplanan Co(II) miktarı (mg/g)	Deneysel Hata ($\epsilon_n = y_o - y_p$) [*]
1	2.00	70.00	50.00	0.144	0.043
2	8.00	10.00	50.00	0.512	0.141
3	8.00	10.00	20.00	0.480	0.088
4	5.00	10.00	35.00	0.328	-0.030
5	5.00	40.00	35.00	1.923	0.152
6	5.00	40.00	20.00	1.321	-0.247
7	8.00	40.00	35.00	1.698	-0.189
8	5.00	40.00	35.00	1.944	0.173
9	5.00	70.00	35.00	2.027	0.008
10	8.00	70.00	50.00	1.648	-0.140
11	5.00	40.00	50.00	1.275	-0.075
12	2.00	10.00	50.00	0.240	0.031
13	5.00	40.00	35.00	1.991	0.220
14	5.00	40.00	35.00	1.968	0.197
15	8.00	70.00	20.00	2.920	0.100
16	5.00	40.00	35.00	1.909	0.138
17	2.00	10.00	20.00	0.283	0.170
18	2.00	70.00	20.00	0.905	-0.011
19	5.00	40.00	35.00	1.935	0.164
20	2.00	40.00	35.00	0.521	-0.133

* y_o ve y_p ; Sırasıyla deneysel olarak elde edilen ve program tarafından tahmin edilen sonuçtur.

Tablo 3: MKT programı tarafından oluşturulan regresyon analiz sonuçları (ANOVA).

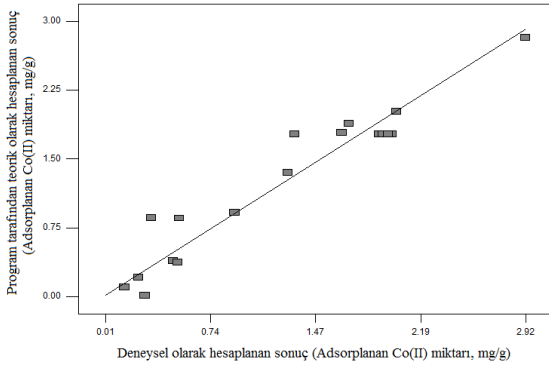
Kaynak	Kareler Toplamı	DF	F-Değeri	p-Değeri	Önemli
Model (Quadratic)	11.48	9	13.38	0.0002	Önemli
X_1	2.67	1	27.99	0.0004	
X_2	3.37	1	35.31	0.0001	
X_3	0.44	1	4.58	0.0580	
$X_1 X_2$	1.16	1	12.20	0.0058	
$X_1 X_3$	0.024	1	0.25	0.6284	
$X_2 X_3$	0.51	1	5.36	0.0431	
X_1^2	0.44	1	4.63	0.0570	
X_2^2	0.30	1	3.19	0.1045	
X_3^2	0.12	1	1.30	0.2815	

$R^2=0.92$

$$\begin{aligned} \text{Adsorplanan Co(II) miktarı (mg/g)(Gerçek değerler)} = \\ -2.38365 + 0.49001 * [\text{pH}] + 0.047362 * [\text{C}_0] + 0.080516 * [\text{T}] + \\ 0.004236 * [\text{pH}] * [\text{C}_0] - 0.00121 * [\text{pH}] * [\text{T}] - 0.00056 * [\text{C}_0] * [\text{T}] \\ - 0.04449 * [\text{pH}]^2 - 0.00037 * [\text{C}_0]^2 - 0.00094 * [\text{T}]^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Adsorplanan Co(II) miktarı (mg/g)(Kodlu değerler)} = \\ + 1.77 + 0.52 * [\text{X}_1] + 0.58 * [\text{X}_2] - 0.21 * [\text{X}_3] + 0.38 * [\text{X}_1] * [\text{X}_2] \\ - 0.054 * [\text{X}_1] * [\text{X}_3] - 0.25 * [\text{X}_2] * [\text{X}_3] - 0.40 * [\text{X}_1]^2 - 0.33 * [\text{X}_2]^2 \\ - 0.21 * [\text{X}_3]^2 \end{aligned} \quad (4)$$

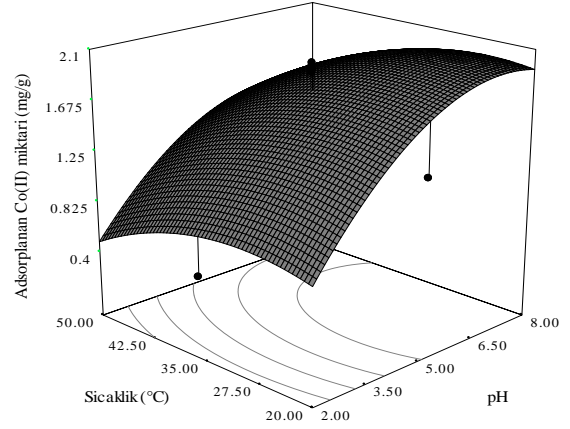
Şekil 2 program tarafından elde edilmiş bir grafikdir ve model tarafından teorik olarak hesaplanan Co(II) adsorpsiyon kapasitesine karşı gözlenen (deneysel) Co(II) adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Deneysel olarak elde edilen değerlerin model tarafından tahmin edilen değerler ile uyumlu olduğu ve model tarafından açıklanabileceği görülmektedir.



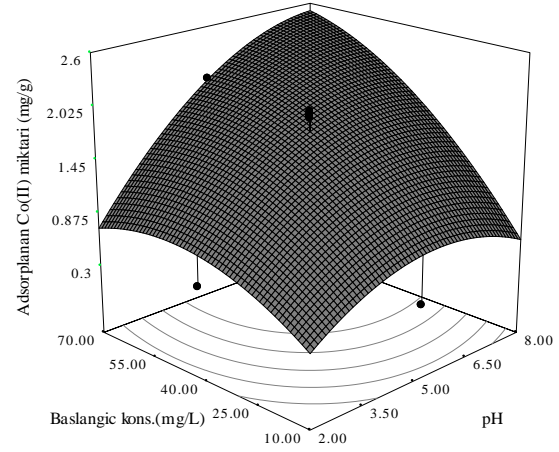
Şekil 2: Model tarafından tahmin edilen Co(II) adsorpsiyon kapasitesine karşı deneysel olarak bulunan Co(II) adsorpsiyon kapasitesi.

Şekil 3, pH ve sıcaklığın pomzanın Co(II) adsorpsiyon kapasitesine üzerine etkisini gösteren ve program tarafından elde edilen üç boyutlu bir grafikdir. Şekil 3'te sıcaklık adsorpsiyon üzerine negatif bir etki yapmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık yükselirken azalmaktadır. Metal partiküllerinin kinetik enerjileri çözeltinin artan sıcaklığı ile artmıştır. Buda adsorpsiyon üzerine ters etki yapmış olabilir. Aynı zamanda artan sıcaklıkla adsorbe edilen miktarın azalmasına adsorbent üzerindeki aktif bağ sitelerinin zarar görmüş olabileceği de söylenebilir [19]. Bu davranış adsorpsiyon prosesinin ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir. Benzer sonuç ve yorumlar literatürde daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [20]-[22]. Ayrıca, literatür [23] çalışmasında, sıcaklığın yükselmesiyle adsorbent yüzeyi zarar göreceğinden adsorpsiyon kapasitesinin düşeceği ifade edilmiştir.

Şekil 4 ise yine model tarafından üretilen ve ortam pH'sının ve Co'nun adsorpsiyon üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafikdir. Şekil 4 incelendiğinde pH yükselirken adsorpsiyon kapasitesinin hızla arttığı görülmektedir. pH değeri arttıkça adsorbent yüzeyindeki metal bağlama sitelerinin deprotonlaşması sebebiyle adsorbent yüzeyindeki negatif yük yoğunluğu artar [11]. Bu sebeple pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır. Düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyinin hücre duvarındaki aktif bölgelerin yükü pozitif olur. Bunun sonucunda metal kationları yüzeye daha az tutunur ve adsorbent metal alım kapasitesi düşer [24].

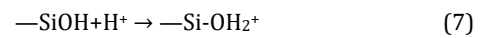
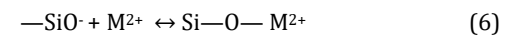
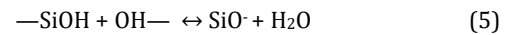


Şekil 3: Sıcaklık ve pH'nın pomza üzerine Co(II) adsorpsiyon kapasitesine simültane (eşlenik) etkisi (Başlangıç konsantrasyonu program tarafından 40 mg/L olarak sabit tutuldu).



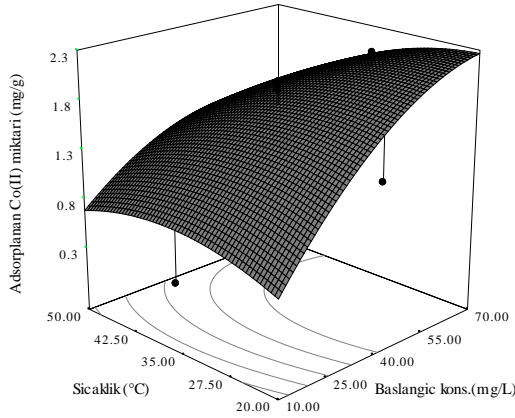
Şekil 4: Başlangıç konsantrasyonu ve pH'nın pomza üzerine Co(II) adsorpsiyon kapasitesine simültane (eşlenik) etkisi (Sıcaklık program tarafından 35 °C olarak sabit tutuldu).

Yüksek pH değerlerindeki adsorpsiyon mekanizması için eşitlik 5 ve 6 önerilebilir. Ancak, çözelti içerisinde OH⁻ iyonları artacağından dolayı Co(II) iyonları hidrolize olabileceği için daha yüksek pH'larda çalışılmamıştır. Düşük pH değerlerinde ise adsorbent yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun artması sebebiyle adsorbent yüzeyi ile metal iyonları (M²⁺: Co²⁺) arasında elektrostatik itme gerçekleşir ve kenar gruplar pozitif yük (Si-OH₂⁺) ile yüklendiği için adsorbent yüzeyine pozitif yüklü metal iyonları tutunamaz ve düşük adsorpsiyon gözlenir. Düşük pH değerlerindeki olası adsorpsiyon mekanizması ise eşitlik 7 ile gösterilmiştir. Benzer sonuçlar ve yorumlar daha önceki çalışmalarda da yapılmıştır [7],[8],[25]-[27].



Şekil 5 incelendiğinde ise Co'nun yükselmesiyle adsorpsiyon kapasitesinin de hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Daha yüksek düzeylerde ise yüzey aktif sitelerinin metal iyonlarına doyduğu ve adsorpsiyonun dengede olduğu söylenebilir. Bu faz dereceli adsorpsiyon aşamasıdır. Co arttıkça adsorpsiyon

kapasitesinin artış hızı da yavaşça artmaktadır ve daha sonra metal alımı dengeye ulaşmaktadır. Bu artıştan dolayı adsorbent yüzeyindeki porlar daha fazla metal alımına yetersiz kalmakta ve adsorbe olamayan iyonlar süspansiyon halinde çözeltide bulunmaktadır [28]. Metal adsorpsiyonundaki gözlenen artış metal iyonlarına karşı daha az ilgili olan sitelerin artan metal iyonları ile elektrostatik etkileşimlerinin artmasından dolayıdır. Başlangıç konsantrasyonu sulu ve katı fazları arasındaki metal iyonlarının bütün kütle transfer dayanıklılığını yenmek için önemli bir yürütücü kuvvet sağlar. Bundan dolayı daha yüksek konsantrasyonlarda metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin artması muhtemeldir [11]. Benzer sonuçlar literatürde mevcuttur [5]-[9].



Şekil 5: Sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun pomza üzerine Co(II) adsorpsiyon kapasitesine simültane (eşlenik) etkisi (pH program tarafından 5 olarak sabit tutuldu).

Parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla model tarafından önerilen gerçek değerler için model eşitliğinden yola çıkılarak matematiksel olarak önceden literatürde kullanılan matris yöntemiyle optimum koşullar bulunmuştur [15],[29]. Yaptığımız bu çalışmada model tarafından elde edilen eşitlik 3 yardımıyla; optimum değerler pH 7.79, C_0 69.84 mg/L ve sıcaklık 20 °C olarak bulunmuş olup bu optimum şartlar altında maksimum adsorbe edilen Co(II) miktarı 2.816 mg/g ve yüzde adsorpsiyon %40.32 olarak tespit edilmiştir.

4 Sonuçlar

Sulu çözeltilerden Co(II) iyonlarının optimum adsorpsiyon şartları sistematik olarak CYT ile çalışılmıştır. Ağrı Dağı eteklerinden toplanan pomza örnekleri adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde en etkili olduğu düşünülen parametreler pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (C_0) ve sıcaklık olarak belirlenmiştir. Optimizasyon için belirlenen parametre aralıkları MKT programında girilerek program tarafından öngörülen deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modelin quadratik modele uyduğu belirlenmiştir. Quadratik modelden elde edilen model eşitliği ile optimum koşullar pH 7.79, C_0 69.84 mg/L ve sıcaklık 20 °C olarak belirlenmiştir. Bu optimum şartlarda ise adsorpsiyon kapasitesinin 2.816 mg/g ve adsorpsiyon yüzdesinin ise %40.32 olduğu program tarafından hesaplanmıştır. Bulunan bu sonuçlar deneylerle doğrulanmıştır. Bulunan bu sonuçlar neticesinde pomzanın Co(II) adsorpsiyonu için önemli bir potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

5 Kaynaklar

- [1] Balkaya N, Cesur H. "Fosfojips kullanılarak kurşun giderimi". *Ekoloji Çevre Dergisi*, 11(42), 27-29, 2002.
- [2] Özcan AS. "Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun(II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği". *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2), 85-97, 2010.
- [3] Şahan T. Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon ile Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, 2008.
- [4] Al Abdullah J, Al Lafi AG, Al Masri W, Amin Y, Alnama T. "Adsorption of cesium, cobalt and lead onto a synthetic nano manganese oxide: behavior and mechanism". *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 240-254, 2016.
- [5] Dewangan T, Tiwari A, Bajpai AK. "Removal of cobalt ions from aqueous solution by adsorption onto cross-linked calcium alginate beads". *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30(1), 56-60, 2009.
- [6] Hashemian S, Saffari H, Ragabion S. "Adsorption of cobalt(II) from aqueous solutions by Fe₃O₄/bentonite nanocomposite". *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 2211-2221, 2015.
- [7] Kyzas GZ, Deliyanni EA, Matis KA. "Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobaltions removal by adsorption". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 490, 74-83, 2016.
- [8] Parab H, Joshi S, Sudersanan M, Shenoy N, Lali A, Sarma U. "Removal and recovery of cobalt from aqueous solutions by adsorption using low cost lignocellulosic biomass-coir pith". *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(5), 603-611, 2010.
- [9] Ramos SNC, Xavier ALP, Teodoro FS, Elias MC, Goncalves FJ, Gil LF, Freitas RP, Gurgel LVA. "Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study". *Industrial Crops and Products*, 74, 357-371, 2015.
- [10] Zhang L, Wei J, Zhao X, Li F, Jiang F, Zhang M, Cheng X. "Competitive adsorption of strontium and cobalt onto tin antimonate". *Chemical Engineering Journal*, 285, 679-689, 2016.
- [11] Şahan T, Öztürk D. "Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples: application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology". *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(5), 819-831, 2014.
- [12] Hwang S, Hansen CL. "Modeling and optimization in anaerobic bioconversion of complex substrates to acetic and butyric acids". *Biotechnology and Bioengineering*, 54(5), 451-460, 1997.
- [13] Baei MS, Esfandian H, Nesheli AA. "Removal of nitrate from aqueous solutions in batch systems using activated perlite: an application of response surface methodology". *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 11(3), 437-447, 2016.
- [14] Mojiri A, Ziyang L, Tajuddin RM, Farraji H, Alifar N. "Co-treatment of landfill leachate and municipal wastewater using the ZELIAC/zeolite constructed wetland system". *Journal of Environmental Management*, 166, 124-130, 2016.

- [15] Şahan T, Ceylan H, Şahiner N, Aktaş N. "Optimization of removal conditions of copper ions from aqueous solutions by *Trametes versicolor*". *Bioresource Technology*, 101(12), 4520-4526, 2010.
- [16] Şahan T, Ceylan H, Aktaş N. "Optimization of biosorption of Zn(II) ions from aqueous solutions with low-cost biomass *Trametes versicolor* and the evaluation of kinetic and thermodynamic parameters". *Desalination and Water Treatment*, 57(26), 12156-12167, 2016.
- [17] Aktaş N. "Optimization of biopolymerization rate by response surface methodology (RSM)". *Enzyme and Microbial Technology*, 37(4), 441-447, 2005.
- [18] Montgomery DC. *Design and analysis of experiments*. 4th ed. New York, USA, Wiley, 1996.
- [19] Padmavathy V. "Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: kinetic, thermodynamic and desorption studies". *Bioresource Technology*, 99(8), 3100-3109, 2008.
- [20] Imessaoudene D, Hanini S, Bouzidi A, Ararem A. "Kinetic and thermodynamic study of cobalt adsorption by spent coffee". *Desalination and Water Treatment*, 57(13), 6116-6123, 2016.
- [21] Chen L, Yu S, Zuo L, Liu B, Huang L. "Investigation of Co(II) sorption on GMZ bentonite from aqueous solutions by batch experiments". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 289(2), 511-520, 2011.
- [22] Borandegi M, Nezamzadeh-Ejhi A. "Enhanced removal efficiency of clinoptilolite nano-particles toward Co(II) from aqueous solution by modification with glutamic acid". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 479, 35-45, 2015.
- [23] Zouboulis AI, Loukidou MX, Matis KA. "Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils". *Process Biochemistry*, 39(8), 909-916, 2004.
- [24] Kapoor A, Viraraghavan T, Cullimoreb DR. "Removal of heavy metals using the Fungus *Aspergillus niger*". *Bioresource Technology*, 70(1), 95-104, 1999.
- [25] Anirudhan TS, Sreekumari SS. "Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons". *Journal of Environmental Science*, 23(12), 1989-1998, 2011.
- [26] Dursun AY. "A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*". *Biochemical Engineering Journal*, 28(2), 187-195, 2006.
- [27] Sarı A, Tuzen M, Citak D, Soylak M. "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay". *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 283-291, 2007.
- [28] Jiang K, Sun T, Sun L, Li H. "Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline". *Journal of Environmental Sciences*, 18(6), 1221-1225, 2006.
- [29] Myers RH, Montgomery DC. *Response Surface Methodology*. 2nd ed. New York, USA, Wiley, 2002.