

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**AMİDOKSİM DESTEKLİ POLİESTER LİFLERE
METAL ADSORPSİYONU**

Yasin DİLCİ

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN**

Yozgat 2011

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**AMİDOKSİM DESTEKLİ POLİESTER LİFLERE METAL
ADSORPSİYONU**

Yasin DİLCİ

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince
I.F.E.F/2010–20 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2011

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010017 numaralı öğrencisi Yasin DİLCİ'nin hazırladığı “Amidoksim Destekli Poliester Liflere Metal Adsorpsiyonu” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 13/06/2011 günü saat 10.00 da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Yrd.Doç.Dr. Ramazan COŞKUN (Danışman)

Üye : Yrd.Doç.Dr. Orhan HAZER

Üye : Yrd.Doç.Dr. Ali DELİBAŞ

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 24.06.2011 tarih ve 07 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

24.06.2011

Enstitü Müdürü
Yrd. Doç. Dr. Mustafa EROL
Bozok Üniversitesi
Fen Bil. Enst. Müdür V.

AMİDOKSİM DESTEKLİ POLİESTER LİFLERE METAL ADSORPSİYONU

Yasin DİLCİ

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

2011; Sayfa: 93

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

ÖZET

Bu çalışmada, sulu çözeltide benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanılarak, PET lifler üzerine glisidil metakrilatın (GMA) aşırı kopolimerizasyonu ile, çift amidoksim grup içeren lifli bir adsorban hazırlandı. Sonra, GMA aşırı PET lifler, 80 °C’de etanol içerisinde iminodiasetonitril (IDAN) ile modifiye edildi. Daha sonra, metanol çözeltisindeki hidroksilamin hidroklorür kullanılarak, nitril grupları amidoksimlendi. Aşırı ve modifiye edilmiş lifler FTIR, SEM ve TGA analizleri ile karakterize edildi. Cr (VI) iyon alınımına; pH, başlangıç iyon konsantrasyonu, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık gibi önemli parametrelerin etkisi araştırıldı. Şelatlaştırıcı liflere, sulu çözeltiden Cr (VI) iyonlarının tüm adsorpsiyon deneyleri, kesikli adsorpsiyon metodu kullanılarak çalışıldı. Sonuçlar gösterdi ki Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyon miktarı, başlangıç iyon konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık artışı ile artmış; fakat ortam pH’nın artışı ile azalmıştır. Adsorpsiyon davranışını açıklamak için; Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılmıştır. Amidoksimlenmiş lif üzerine Cr (VI)’nın adsorpsiyon izotermi, en iyi Langmuir izotermi ile tanımlanmıştır ve Langmuir izoterm modelinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 125 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Amidoksimlenmiş liflerin, 2M KOH ile yenilenebilir olduğu ve Cr, Pb, Co, Ni, Cd, Cu’ nun karışık çözeltisinde pH=2’de Cr (VI) iyonlarına daha seçici olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Aşılama, Modifikasyon, Amidoksim, Adsorpsiyon, Cr (VI) iyonları

METAL ADSORPTION onto POLYESTER FIBERS SUPPORTED BY AMIDOXIME

Yasin DİLCİ

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Master of Science Thesis

2011; Page: 93

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ramazan COŞKUN

ABSTRACT

In this study, a fibrous adsorbent including double amidoxime groups were prepared by graft copolymerization of glycidyl methacrylate (GMA) onto poly (ethylene terephthalate) (PET) fibers by using benzoyl peroxide (Bz_2O_2) as initiator in aqueous solution. Then, GMA which grafted PET fibers were modified with iminodiacetonitrile (IDAN) in ethanol at 80 °C. Afterwards the nitrile groups were amidoximated by using hydroxylamine hydrochloride in methanol solution. The grafted and modified fibers were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). The effect of important parameters such as pH, initial ion concentration, sorbent dosage, contact time and temperature on uptake of Cr (VI) ion was investigated. All adsorption experiments of Cr (VI) ions from aqueous solution onto chelating fibers were studied by using batch adsorption method. The results show that the adsorption amount of Cr (VI) ions increased with increasing initial ion concentration, contact time, temperature but decreased with increasing pH of the medium. The Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models were applied to explain the adsorption behavior. The adsorption isotherms of Cr (VI) on amidoximated fiber were well described by Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity calculated from Langmuir isotherm model was 125 mg/g. Thermodynamic parameters such as free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) were calculated. It has been observed that the amidoximated fibers are regenerable by 2M KOH and it is more selective for Cr (VI) ions in the mixed solution of Cr, Pb, Co, Ni, Cd, Cu at pH 2.

Key Words: Grafting, Modification, Amidoxime, Adsorption, Cr (VI) ions.

TEŞEKKÜR

Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı çerçevesinde hazırladığım “Amidoksim Destekli Poliester Liflere Metal Adsorpsiyonu” konulu yüksek lisans çalışmamda bana her türlü desteği veren ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımın gerçekleştirilmesi için gerekli ortamı hazırlayan Danışman Hocam, Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN’a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimde emeği geçen değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Bu araştırmayı destekleyen Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında benden ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme ve eşime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yasin DİLCİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması.....	3
2.1.1. Molekül Ağırlığına Göre Polimerler.....	3
2.1.2. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre Polimerler.....	4
2.1.3. Yapılarına Göre Polimerler.....	4
2.1.4. Zincir Yapısına Göre Polimerler.....	5
2.1.5. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Polimerler.....	6
2.1.6. Sentezlenme Reaksiyonlarına Göre Polimerler.....	6
2.1.7. Isıya Gösterdikleri Davranışa Göre Polimerler.....	7
2.2. Polimerleşme Reaksiyonları.....	7
2.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerleşme.....	7
2.2.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi.....	8
2.3. Poliester Lifler.....	8
2.3.1. Tanımı ve Yapısı.....	8
2.3.2. Üretim Yöntemi.....	9
2.3.3. PET in Özellikleri.....	10
3. AĞIR METALLER	13
3.1. Ağır Metal Zehirliliği.....	13
3.1.1. Ağır Metallerin Canlılara Etkisi.....	14
3.1.2. Ağır Metallerin Topraktaki Etkisi.....	15

3.1.3. Ağır Metallerin Sudaki Etkisi.....	16
3.2. Krom.....	18
3.2.1. Bulunuşu.....	18
3.2.2. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	18
3.2.3. Krom Kaynakları.....	22
4. ADSORPSİYON.....	23
4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler.....	24
4.1.1. Yüzey Alanı.....	24
4.1.2. Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri.....	25
4.1.3. pH	25
4.1.4. Sıcaklık	25
4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	26
4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon	26
4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	26
4.2.3. İyonik Adsorpsiyon.....	27
4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	28
4.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	28
4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	29
4.3.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi	29
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği	31
4.4.1. Pseudo-First Order (Yalancı 1. dereceden) Kinetik Modeli	31
4.4.2. Pseudo-Second Order (Yalancı 2. dereceden) Kinetik Modeli	32
4.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	32
4.5. Adsorbentler	33
4.6. Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Başlıca Adsorbentler	34
4.6.1. Aktif Karbon	34
4.6.2. Silika Jel	36
4.6.3. Aktif Alümina	37
4.6.4. Hidrojeller	38
4.6.5. Zeolit	39
4.6.6. Kil	39
4.6.7. Poliakrilonitril (PAN)	40

4.6.8. Poliakrilamid(PAA)	41
5. AMİDOKSİMLER.....	43
5.1. Amidoksimlerin Sentezi	43
5.1.1. Nitriller Üzerine Hidroksilamin Etkisiyle Amidoksim Sentezi.....	44
5.2. Amidoksimlerin Fiziksel Özellikleri	44
5.3. Amidoksimlerin Kimyasal Özellikleri	44
5.3.1. Hidroliz	45
5.3.2. İndirgenme	45
5.3.3. Yükseltgenme	46
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
6.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	47
6.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	49
6.3. Adsorbent Hazırlama Yöntemi	49
6.3.1. PET Liflere GMA Aşılması	50
6.3.2. PET-g-GMA Liflerinin İminodiasetonitrille Modifikasyonu	50
6.3.3. Nitriller Üzerine Hidroksilamin Etkisiyle Amidoksim Sentezi	50
6.4. Karakterizasyon	51
6.4.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	51
6.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	51
6.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	51
6.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	51
6.5.1. Yarışmalı Adsorpsiyon	52
6.5.2. Adsorpsiyona pH Etkisi	52
6.5.3. Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişimi Etkisi.....	52
6.5.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	52
6.6. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları	53
6.7. Desorpsiyon Çalışmaları	53
6.8. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları	53
7. ARAŞTIRMA BULGULARI, TARTIŞMA VE SONUÇ.....	54
7.1. Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları	59

7.2. Termogravimetrik Analiz Sonuçları	60
7.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	61
7.3.1. Yarışmalı Adsorpsiyon	62
7.3.2. Adsorpsiyona Amidoksimleme Süresinin Etkisi	63
7.3.3. Adsorpsiyona pH Etkisi	64
7.3.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi	65
7.3.5. Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişimi Etkisi	67
7.3.6. Adsorpsiyona Sıcaklık Etkisi	68
7.4. Adsorpsiyon İzotermi	69
7.4.1. Langmuir İzotermi	69
7.4.2. Freundlich İzotermi	70
7.4.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) İzotermi	71
7.5. Adsorpsiyon Kinetiği	74
7.5.1. Lagergren 1. Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi..	74
7.5.2. İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği Modelinin Değerlendirilmesi.	76
7.5.3. Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Kinetiği	77
7.6. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri	78
7.7. Desorpsiyon Çalışmaları	80
7.8. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları	81
7.9. Sonuç.....	83
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Aşı Kopolimer Zinciri.....	5
Şekil 2.2: Dallanmış Polimer Zinciri.....	6
Şekil 2.3: Çapraz Bağlı Polimer Zinciri.....	6
Şekil 3.1: Krom Bileşiklerine Ait Eh-pH Diyagramı.....	21
Şekil 3.2: Cr(VI)'nın Türlerinin Dağılım Diyagramı.....	21
Şekil 4.1: Aktif Karbonun Kısımları.....	35
Şekil 4.2: Aktif Karbonun Gözenekli Yapısı.....	35
Şekil 4.3: PAN'ın Radikal Başlatıcı Kullanılarak Sentezlenmesi.....	40
Şekil 4.4: PAN'dan Amidoksimleştirme ile PAO'nun Oluşum Tepkimesi....	40
Şekil 4.5: PAO ile Metal İyonunun Şelat Oluşturma Mekanizması.....	41
Şekil 4.6: PAA'nın Radikal Başlatıcı Kullanılarak Sentez Tepkimesi.....	42
Şekil 5.1: Amidoksim, Amid, Amidin ve Hidroksamik Asitin Formülleri.....	43
Şekil 7.1: Adsorbent Hazırlama Basamakları.....	56
Şekil 7.2: Saf, Aşılı ve Modifiye Edilmiş PET Liflerin ATR-FTIR Spektrumları.....	57
Şekil 7.3: Değişik Sürelerde Amidoksime Çevrilen PET Liflerin ATR-FTIR Spektrumları.....	58
Şekil 7.4: Saf PET, PET-g-GMA, Nitrillenmiş PET Lif ve Amidoksime Edilmiş PET Liflerin 5000 Büyütmedeki SEM Fotoğrafları.....	59
Şekil 7.5: Cr (VI) Yüklenmiş Amidoksime PET Lifin 5000 Büyütmedeki SEM Fotoğrafı.....	60
Şekil 7.6: Saf PET, Aşılı ve Modifiye Edilmiş PET Liflerin Termogramları..	61
Şekil 7.7: Amidoksime Edilmiş PET Liflerin Bazı Ağır Metallere Karşı Seçiciliği.....	62
Şekil 7.8: Cr (VI) Giderimine Amidoksimleme Süresinin Etkisi.....	63
Şekil 7.9: Cr (VI) Giderimine Ortam pH'nın Etkisi.....	65
Şekil 7.10: Cr (VI) Giderimine Sürenin Etkisi.....	66
Şekil 7.11: Cr (VI) Giderimine Derişim Etkisi.....	67
Şekil 7.12: Cr (VI) Giderimine Ortam Sıcaklığının Etkisi.....	68

Şekil 7.13: Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	69
Şekil 7.14: Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	71
Şekil 7.15: Dubinin Raduschkevich Adsorpsiyon İzotermi.....	73
Şekil 7.16: Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	75
Şekil 7.17: İkinci dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	76
Şekil 7.18: Parçacık İçi Difüzyon Kinetiği.....	77
Şekil 7.19: Log Q/Ce Değerlerinin 1/T Değerlerine Karşı Grafiği.....	79
Şekil 7.20: Desorpsiyona KOH Değişiminin Etkisi.....	81
Şekil 7.21: Tekrar Kullanılabilirlik.....	82

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1: PET'in Bazı Fiziksel Özellikleri.....	12
Tablo 3.1: TSE, WHO, ABD EPA için Toksik Maddelerin Sınır Değerleri....	14
Tablo 3.2: Ağır Metallerin Toprakta Bulunan Toplam Tolere Edilebilir Miktarları	16
Tablo 3.3: Sulama Sularındaki Eser Element Sınırları.....	17
Tablo 3.4: Krom Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	19
Tablo 3.5: Atık Sularında Ağır Metaller İçeren Başlıca Endüstriler.....	22
Tablo 4.1: Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	27
Tablo 4.2: Tipik Aktif Karbon ile İlgili Karakteristikler.....	36
Tablo 4.3: Silika Jel'in Karakteristikleri.....	37
Tablo 4.4: γ -Alümina'nın Karakteristikleri.....	38
Tablo 4.5: Zeolit 5A'nın Tipik Karakteristikleri.....	39
Tablo 6.1: Kullanılan Cihazlar.....	49
Tablo 7.1: Amidoksimine Edilmiş PET Lifin Cr(VI) Adsorpsiyon Kapasitesinin Diğer Adsorbentlerle Karşılaştırılması.....	70
Tablo 7.2: Cr (VI) İyonlarının Adsorpsiyonu İçin Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich Parametreleri.....	74
Tablo 7.3: Yalancı 1. Derece, Yalancı 2. Derece ve Partikül İçi Difüzyon Adsorpsiyon Sabitlerinin Cr (VI)'nın Farklı Başlangıç Derişimlerinde Karşılaştırılması.....	78
Tablo 7.4: Amidoksimine Lifler Üzerine Cr(VI) Adsorpsiyonu İçin Termodinamik Parametreler.....	80

1.GİRİŞ

Günümüzde karşılaşılan ciddi sorunlardan biri de sanayi ve diğer atıklardan kaynaklanan çevre kirliliğidir. Endüstriyel atıklardan biri olan ağır metaller, toprak, hava ve su için önemli kirleticiler arasındadır. Kirlenen bu sahalar, bünyesinde barındırdığı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu nedenle zamanımızın en önemli konusu, endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirliliğine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmektir. Kirlenmiş çevrenin temizlenmesi, oldukça pahalı ve kompleks tesisler gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu nedenle su, toprak ve hava kirliliğini önleyici tedbirlerin alınması, daha da önem kazanmaktadır.

Yukarıda işaret edilen sahalardan en önemlisi sudur. Çünkü toprak ve havada kirlilik oluşturan materyaller, zamanla yağmur ve kar gibi etkenlerle suya geçmektedir. Ayrıca zararlı maddeler, canlı organizmalar tarafından su yoluyla daha kolay alınabilmektedir. Suda bulunan ağır metaller; bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilirler. Böylece insanlar, yiyecek ve içecekleri ile birlikte belirli miktarlarda metalleri de alırlar. Özellikle toksik organik atıkların metallerle birleşerek veya başka bileşiklere dönüşerek daha toksik hale geçmeleri ciddi sorunlar oluşturmaktadır. Bu nedenle; tarımda, hayvancılıkta ve içme suyu olarak kullanılacak sularda ağır metal kirliliğini, dünyaca kabul edilen limite indirmek gerekmektedir [42].

Çevre kirliliğini kontrol etmek amacı ile sulu çözeltilerden metal iyonlarını uzaklaştırma çalışmalarının önemi, son yıllarda giderek artmaktadır. Atık sulardaki ağır metaller, katı materyaller üzerine adsorpsiyon ile uzaklaştırılabilirler. Aktif karbon [28,81], biomateryaller [68], pomza [42,46], kitosan [78], küspe [71], lignin [44], reçine [69,95], tarım esaslı materyaller [1], polimerik lifler [27] ve polimerik materyaller [82,90] sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmışlardır. Ancak bu adsorbentlerin bazılarının adsorpsiyon kapasitesi çok düşüktür veya adsorpsiyon dengesine gelinmesi için uzun zaman gerekmektedir. Bazı adsorbentlerin de rejenere olması zor olduğundan, tekrar kullanılamamaktadır.

Bu çalışmada, çift amidoksim grup içeren poliestер lifler, üç basamakta hazırlandı. Birinci basamakta; glisidil metakrilat (GMA), benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanılarak, poli(etilenteraftalat) (PET) liflere aşılı kopolimerizasyonla aşılandı. İkinci basamakta; GMA aşılı liflerin epoksi gruplarının iminodiasetonitrille (IDAN) modifikasyonu sağlandı. Üçüncü basamakta ise nitril gruplarının hidroksilamin hidroklorür ($NH_2OH.HCl$) ile amidoksime dönüştürülmesi gerçekleştirildi. Hazırlanan lifsi adsorbentler FTIR, TGA ve SEM ile karakterize edildi. Daha sonra elde edilen liflerle, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılması araştırıldı. Çalışma batch (kesikli) metotla yapılarak süreç üzerine amidoksim veriminin, iyon başlangıç derişiminin, pH'ın, sürenin, sıcaklığın etkisi, iyonlara karşı seçiciliğı ve malzemenin rejenerasyonu yapılarak tekrar kullanılabilirlik özellikleri incelendi. Ayrıca adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiğı üzerinde çalışıldı, son olarakta serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0), entropi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Polimerler; büyük moleküller oluşturabilecek uygun fonksiyonel gruplar taşıyan basit moleküllerin, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan, üstün fiziksel özelliklere sahip, yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Madde yapısında yer alan bu birimlere “mer” adı verilir.

Polimer maddelerin uzunlukları hep aynı değildir, değişik sayıda mer ihtiva ederler. Polimer molekülü başına düşen, ortalama mer sayısı, polimerizasyon derecesi olarak tanımlanır. Her bir polimer molekülünde (zincirinde) farklı sayıda mer birimi yer alabileceğinden, polimer zincirlerinin ağırlıkları farklı olur. Bu nedenle, polimerlerin molekül ağırlığı, ortalama molekül ağırlığı olarak verilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı; sayıca ortalama, ağırlıkça ortalama, z-ortalama ve viskozite ortalama molekül ağırlığı şeklinde verilir.

Polimerleri sınıflandırmak için değişik yöntemler kullanılabilir. Seçilecek özelliğe bağlı olarak polimerler değişik gruplar altında toplanabilir [2].

2.1.1. Molekül Ağırlığına Göre Polimerler

Molekül ağırlığına göre, oligomerler ve polimerler olarak iki grupta incelenir.

a) Oligomerler: Molekül ağırlığı 1500 den düşük olan dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu gruba girer. Zincir uzunlukları $50 \text{ \AA}$ ’dan küçüktür, destillenebilirler, kristal halinde veya amorf yapıda olabilirler.

b) Polimerler: Düşük molekül ağırlıklı, orta molekül ağırlıklı, yüksek molekül ağırlıklı ve ağ yapılı polimerler olarak dört grupta incelenir.

i) Düşük Molekül Ağırlıklı Polimerler: Molekül ağırlıkları 1500–5000 arasında olan polimerler bu gruba girer. Zincir uzunlukları $50\text{--}500 \text{ \AA}$ arasında olup destillenemezler. Lineer yapıdaysalar, şişmeden çözünürler ve çözeltilerinin viskoziteleri düşüktür.

ii) Orta Molekül Ağırlıklı Polimerler: Molekül ağırlıkları 5000–10000 arasındadır. Zincir uzunlukları ise 500–2500 Å⁰ arasında olup, zincir uzunluğuna bağlı olarak doğrusal yapıda olanlar çözünürler ve şişmede gösterebilirler.

iii) Yüksek Molekül Ağırlıklı Polimerler: Molekül ağırlıkları 10000' in üzerinde ve zincir uzunlukları 2500 Å⁰ dan daha büyük olan polimerlerdir. Bu polimerler destillenemezler, doğrusal yapıda olanlar şişme göstererek çözünürler.

iv) Ağ Yapılı Polimerler: Polimer zincirlerinin birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak oluşturdukları dev molekülüdür. Bu polimerlerin çözünmesi söz konusu değildir.

2.1.2. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre Polimerler

Doğada bulunup bulunmamasına göre doğal ve sentetik polimer olarak iki grupta incelenir.

a) Doğal Polimerler: Doğada bol miktarda bulunan polimerlerdir. Ağaçlardan elde edilen selüloz, en önemli doğal polimerdir. Diğer doğal polimerler arasında proteinler, poliamitler (yün), kauçuk (cis-poliizopren) örnek olarak verilebilir.

b) Sentetik (Yapay) Polimerler: Kimyasal yöntemlerle sentezlenen polimerlerdir. Polietilen, poli(vinilklorür), poliesterler, poli(tetrafloroetilen) gibi polimerlerdir. Sentetik (yapay) polimerlerin sentezinde kullanılan temel girdilerin kaynağı petroldür.

2.1.3. Yapılarına Göre Polimerler

Polimerler yapılarına göre organik ve inorganik olarak iki grupta incelenir.

a) Organik Polimerler: Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içeren polimerler.

b) İnorganik Polimerler: Ana zincirde başta karbon atomu yerine periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri olan Si, Ge, B, P gibi elementlerin yer aldığı polimerlerdir.

2.1.4. Zincir Yapısına Göre Polimerler

Zincir yapısına göre polimerler, homopolimer ve kopolimer olarak iki grupta incelenir.

a) Homopolimerler: Tek bir monomer biriminin tekrarlanması sonucu oluşan polimerlerdir.

b) Kopolimer: Yapısında birden fazla monomer türü bulunduran polimerler kopolimer olarak tanımlanır. Kopolimeri meydana getiren monomerler, A ve B ile gösterilirse,

A ve B'nin yan yana gelişi rastgele ise;

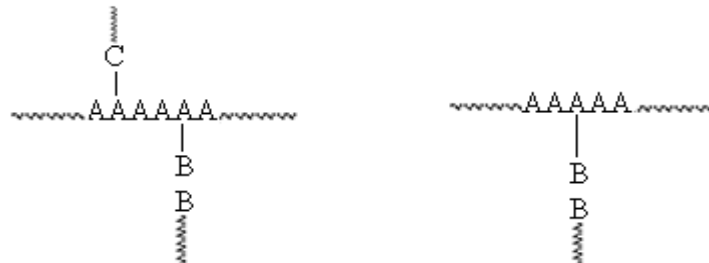
ABBAABAABBBBAAAB “rastgele (random) kopolimer”

A ve B periyodik tekrarlanarak belli bir düzene göre sıralanır ise;

ABABABABAB “tekrarlanan (alternating) kopolimer”

Eğer A_n homopolimeri ile B_n homopolimerinin bir araya gelmesiyle oluştu ise; AAAAAAABBBBBBBB “blok kopolimer” denir.

Bazı durumlarda; farklı birimlerden oluşan bir polimer zinciri, yine farklı bir birimden oluşan polimer zincirine, zincir sonları dışında bir yerden bağlanır ise, oluşan kopolimere “aşı kopolimer (graft)” denir. Şekil 2.1’de aş kopolimer zinciri gösterilmiştir.



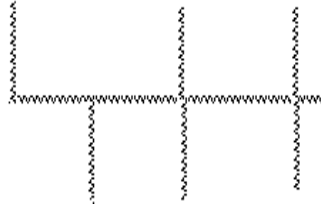
Şekil 2.1. Aşı kopolimer zinciri

2.1.5. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Polimerler

Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre, lineer (doğrusal), dallanmış ve çapraz bağlı polimer olarak üç grupta incelenir.

a) Lineer Polimer: Polimer zincirleri doğrusal bir yapıda ise “Lineer Polimerler” olarak adlandırılır.

b) Dallanmış Polimer: Eğer polimer ana zinciri üzerinde yer alan bir karbon atomu, bir başka polimer zincirine bağlanmış ise “dallanmış polimer” olarak adlandırılır. Dallanmış polimer zinciri Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Dallanmış polimer zinciri

c) Çapraz Bağlı: Dallanmış bir polimerde; her yan zincir, bir ana zincire aittir. Eğer yan zincir, birden fazla ana zincire (genelde iki) ait ise “çapraz bağlı” polimer adını alır. Çapraz bağ sayısının artışı ile “ağ yapılı polimerler” oluşur. Çapraz bağlı polimer zinciri Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Çapraz bağlı polimer zinciri

2.1.6. Sentezlenme Reaksiyonlarına Göre Polimerler

Sentezlenme reaksiyonlarına göre polimerler, basamaklı (kondenzasyon) ve zincir (katılma) polimeri olarak iki grupta incelenir.

a) Basamaklı (Kondenzasyon) Polimer: Kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilen polimerlerdir. Örneğin poliesterler.

b) Zincir (Katılma) Polimeri: Sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincir halkaları gibi katılmasıyla oluşan polimerlerdir.

2.1.7. Isıya Gösterdikleri Davranışa Göre Polimerler

Polimerler ısıya gösterdikleri davranışa göre, termoplastik ve termoset olarak iki grupta incelenir.

a) Termoplastik: Isı ve basınç altında yumuşayıp akan ve çeşitli formlarda şekillendirilebilen doğrusal polimerlerdir.

b) Termoset: Bir kez şekillendirildikten sonra tekrar çözmek ve eritmekle şekillendirilemeyen çapraz bağlı polimerlerdir.

2.2. Polimerleşme Reaksiyonları

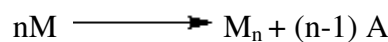
Çok sayıda aynı veya farklı küçük molekülü maddelerin (monomerlerin) birleşerek ve aralarından hiçbir madde ayrılmadan, büyük molekülü birleşme meydana getirmesine, polimerleşme reaksiyonu denir.

Carothers [17]; polimer maddeleri, meydana geliş reaksiyonlarına göre, iki temel gruba ayırmıştır. Bu ayrıma göre, polimerleşme reaksiyonları, kondenzasyon polimerleşmesi ve katılma polimerleşmesidir.

2.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerleşme

İki ya da daha fazla fonksiyonel grupları bulunan monomer molekülleri, polimer vermek üzere bir araya geldiğinde, bu monomer moleküllerinden bir grup veya küçük bir molekülün ayrılması yoluyla yürüyen, polimerleşme reaksiyonlarına basamaklı polimerleşme denir. Bu fonksiyonel gruplar; genellikle karboksil, ester, amin, alkol, izosiyanat gibi kolaylıkla tepkimeye giren gruplardır.

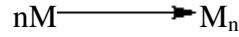
Kondenzasyon reaksiyonu sonucu ayrılan grup veya molekül, reaksiyona giren maddelerin yapısına göre amonyak, su, etanol, hidrojen klorür gibi maddeler olabilir [13]. Kondenzasyon polimerleşmesinin genel stokiometrisi şu şekilde gösterilebilir:



Monomerden n tane alınarak reaksiyon başlatılmıştır. Kondenzasyon sonucu (n-1) tane molekül yapıdan ayrılarak M_n polimeri oluşmuştur.

2.2.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi

Katılma polimerleşmesinde, vinil monomerleri ve dienler gibi doymamış monomerlerin zincir reaksiyonları sonucu oluşan polimerleşme reaksiyonlarıdır. Bu tip polimerleşmede, zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikallerde olabilir. Bu serbest radikaller, katalizör ya da başlatıcı denilen kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikaller; bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek, monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Birkaç saniye gibi kısa bir süre sonunda çok sayıda monomer, büyümekte olan zincire katılır ve en sonunda, iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girerek, ölü polimer molekülü oluşur. Katılma polimerizasyonu genel olarak,



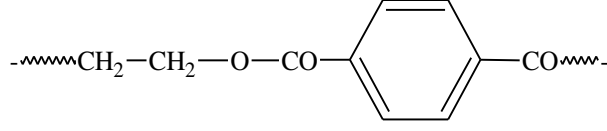
şeklinde gösterilir. Bu tip reaksiyonlara zincir reaksiyonları da denir. Katılma polimerleşmesinde, çift bağı homolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezler serbest radikal yapıda, heterolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezler de iyonik yapıda olabileceğinden, katılma polimerleşmesi bu merkezlerin yapısına göre serbest radikal katılma polimerleşmesi ve iyonik katılma polimerleşmesi olarak sınıflandırılır.

2.3. Poliester Lifler

Poli (etilen tereftalat) denen polimerlerdir.

2.3.1. Tanımı ve Yapısı

Poliester lifler, yapısında ağırlıkça en az % 85 oranında bir dihidroksi alkol ile teraftalik asidin esterini bulunduran polimerlerden, elde edilen lifler olarak tanımlanır. Poliester lif yapımında kullanılan en önemli polimer, poli(etilen teraftalat) (PET) dir. PET, teraftalik asit ya da dimetil teraftalatın etilen glikol ile polimerizasyonundan elde edilir. PET zincirlerinde yinelenen birim (mer),



şeklindedir [33].

Ticari amaçla üretimi yapılan bir başka poliester lif “Kodel” dir. Üretiminde dimetil teraftalat ile 1,4-sikloheksandimetanolün kondenzasyonun da elde edilen polimer kullanılır. “Kodel S”, “Kodel HM”ve “Kodel II” gibi ticari isimler altında değişik modifikasyonlarda üretilir.

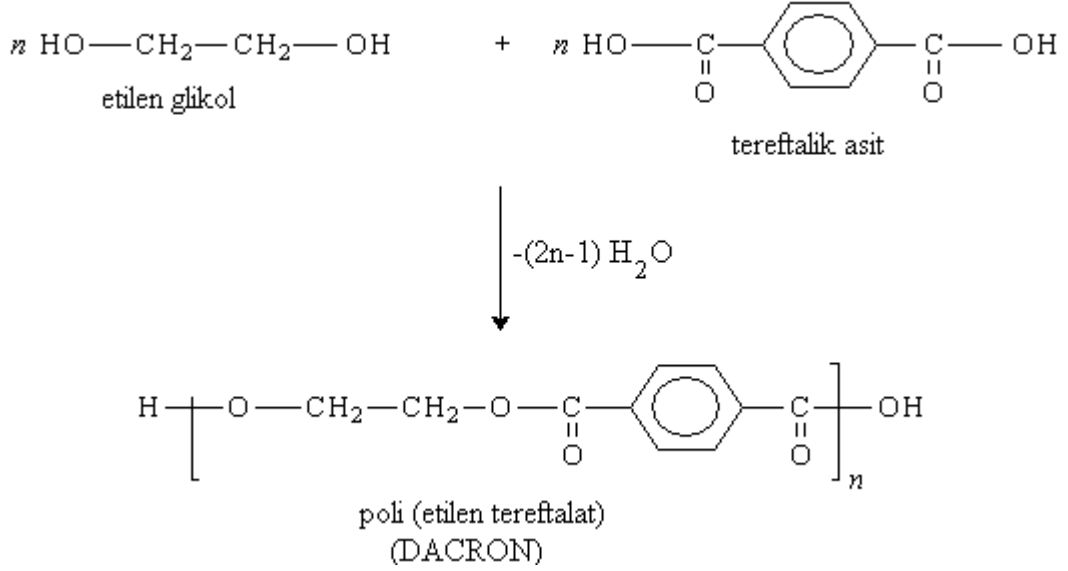
Kodel lifleri, ısıya ve çözücülere dayanıklı, yıkanması ve kuruması çok kolay ve çok sağlam liflerdir. “Vycron” ve “Fortrel” PET ‘in değişik modifikasyonları ile elde edilen diğer poliester liflerdir.

Diğer ticari amaçla üretimi yapılan poliester türü lifler, poli (ester-eter) tipi polimerlerden elde edilen polimerlerdir. 1971 yılında Japonya’da “A-Tell” ticari adı ile üretilen polimer bir poli (ester-eter) yapısında olan polimerdir. Diğer bir poli (ester-eter) tipi olan “Grilene” ticari adı ile üretilen lif ise PET ön polimeri ile poli (oksibenzoat) ön polimerinden hazırlanan kopolimerden üretilir. Lif yapımına uygun değişik bir poliester geliştirmek amacıyla yoğun çalışmalar yapılmakla birlikte, günümüzde poliester lif üretiminde kullanılan hemen hemen tek polimer PET’tir.

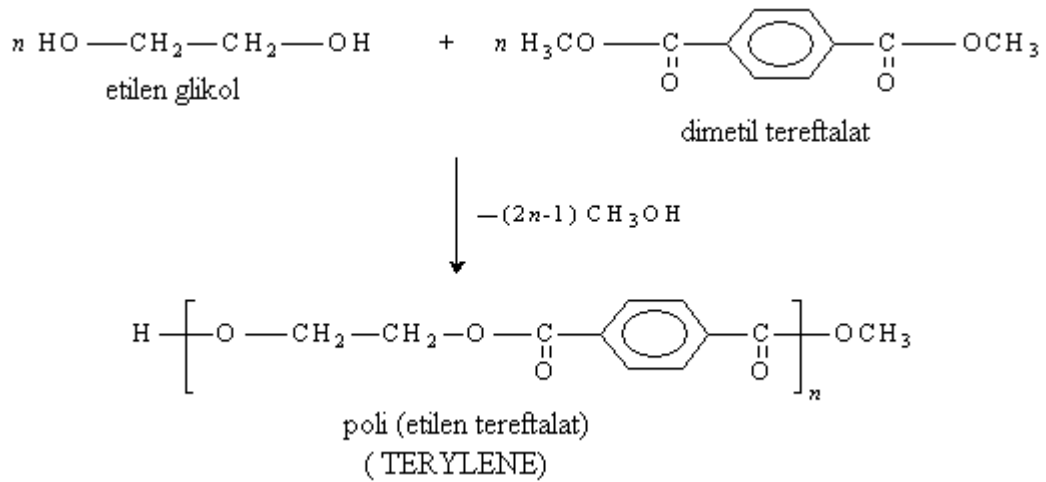
2.3.2. Üretim Yöntemi

Poliesterlerden lif üretimine ilişkin ilk çalışmalar, Carothers ve Hill tarafından yapılmıştır [17]. Alifatik poliesterler üzerine yapılan bu çalışmalardan elde edilen polimerlerin, erime noktalarının düşük olması ve ticari üretim için uygun özellikler göstermemesi nedeniyle, bir sonuç alınamamıştır. 1941’de Whinfield araştırmaları sonucunda, lif yapımına en uygun poliesterin PET olduğu sonucuna varmıştır [33]. 1940’ların teknolojisinin sentetik lif üretimi için yetersiz oluşu, doğal liflerin bolluğu ve ayrıca sentetik liflere ilginin az oluşu, PET ‘ten lif üretimini on yıl kadar geciktirmiştir. Günümüzde PET’ten sürekli ve kesikli polimerizasyon yöntemleri kullanılarak İngiltere’de “Terylen” ve Amerika’da “Dacron” ticari adıyla lif üretimi

yapılmaktadır.“Dacron” üretiminde çıkış maddeleri teraftalik asit ve etilen glikol olup, Dacron oluşum tepkimesi şöyledir:



“Terylen” de ise çıkış maddeleri dimetil teraftalat ve etilen glikol olup, Terylen oluşum tepkimesi şöyledir:

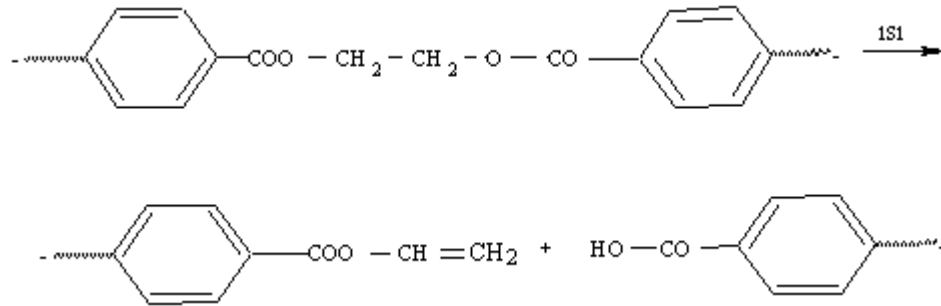


2.3.3. PET’ in Özellikleri

PET lifler üzerine asitlerin etkisi zayıftır. Kuvvetli asitlere gelince, HCl’ye karşı soğukta direnç gösterir. Zayıf bazlara karşı dirençli, kuvvetli bazlara karşı ise direnci azdır. Bakteri ve böceklerle karşı dirençli olması yanında ışık etkisi ile degradasyona girmez. Ayrıca buruşmaya karşı da dayanıklıdır. PET liflerin nem tutuculuğu oldukça düşüktür. % 65 bağıl nemli ortamda 21,3 °C’da yalnızca % 0,4 oranında

nem tutar. % 100 bağıl nemli ortamda ise nem tutuculuğu % 0,6-0,8 arasındadır. PET liflerin boyanmasında genelde dispers boyalar kullanılır. Bu tür boyalar lif yapısına fiziksel olarak yerleşirler. PET liflerin dispers boyalarla boyanmasında iki temel yöntem kullanılır. Bunlardan birisi 100 °C'un üzerinde, yüksek basınç altında yapılan boyamadır. Yüksek sıcaklıkta (PET'in camsı geçiş sıcaklığı üzerinde) makro moleküllerin hareket serbestliği arttığı için, boya molekülleri lif yapısına daha kolay girerler. Diğer boyama yönteminde ise boyama atmosfer koşullarında yapılabilir, ancak boya banyosunda taşıyıcı adı verilen ve boya moleküllerinin lif içerisine taşınmasını kolaylaştıran kimyasallar kullanılır. Her iki yöntem de, özel sistemler ve işlemler gerektiren pahalı yöntemlerdir.

PET, erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda degrade olur. Isısal degradasyonun, ester bağlarından rastgele zincir kopması şeklinde meydana geldiği ve ısısal degradasyonda temel tepkimelerin,



şeklinde olduğu belirtilmiştir [34].

PET'in bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. PET'in bazı fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	
Uzama (%)	12-60
Esneklik (%)	90-96 (%2 uzamada)
PET Yoğunluğu (amorf g/cm ³)	1,335
PET Lif Yoğunluğu (tamamen kristalin, g/cm ³)	1,38-1,40
Camsı Geçiş Sıcaklığı (amorf, °C)	67
Camsı Geçiş Sıcaklığı (kristaliteye bağlı, °C)	80-115
Erime Noktası (°C)	258-260

Kaynak: Metin Arslan (2008); “*Bazı Ağır Metal İyonlarının 4-Vinil Piridin ve 2-Hidroksietil metakrilat Aşılannmış PET lifleri ile uzaklaştırılması,*” Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, s.13.

3. AĞIR METALLER

Metaller, doğal olarak yer kabuğunun yapısında bulunan elementlerdir. Periyodik cetvelde hidrojen'den uranyuma kadar 90'ın üzerinde element vardır ve bunların 20'si hariç diğerleri metal olarak karakterize edilmektedir. Ancak bu metallerin 59 tanesi “ağır metaller” olarak sınıflandırılmıştır [52,97].

Ağır metaller, yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük olan metaller olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımlamaya göre ağır metaller periyodik cetvelde B grubu metalleri (Cu, Hg gibi) ve sınır elementleri (Fe, Zn, Cd, Pb gibi) olmak üzere ikiye ayrılırlar [60,97].

Bütün canlılar normal aktivitelerini sürdürebilmek için ortamda bulunan ağır metallere ihtiyaç duyarlar. Ancak son yıllarda ağır metaller konusunda yapılan bilimsel araştırmaların sayıca artmasının sebebi, ağır metallerin aşırı miktarları canlı yaşamı üzerinde toksik etki yapması [3,97], ortamda ve organizmaların bünyesinde birikebilmesi ve doğal yollarla giderilmelerinin çok yavaş olmasıdır [61,97].

3.1. Ağır Metal Zehirliliği

Zehirlilik (toksisite), canlı yapısına giren zehirli (toksik) maddelerin, canlının yapısına ve çeşidine bağlı olarak, canlıyı olumsuz şekilde etkilemesi ve belirli doz aşımalarında canlının ölümüne neden olması şeklinde tanımlanabilir [21,97]. Sulardaki kirleticiler, temel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır. Ağır metaller, kimyasal kirleticiler sınıfına girmekle beraber, öncelikli kirleticiler olarak da nitelendirilirler [63,97].

Tüm canlılar, canlılık faaliyetlerini sürdürebilmek için ortamda bulunan demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), mangan (Mn), krom (Cr), molibden (Mo), vanadyum (V), selenyum (Se) ve nikel (Ni) gibi ağır metallere belirli düzeylerde ihtiyaç duyarlar. Bu metaller, organik moleküllerle ve daha çok proteinlerle birleşerek metal protein komplekslerini oluştururlar. Bunun yanında birçok enzimin yapısında da bulunurlar [21,97]. Tablo 3.1'de TSE, WHO, ABD EPA için bazı toksik maddelerin sınır değerleri verilmiştir [4].

Tablo 3.1. TSE, WHO, ABD EPA için toksik maddelerin sınır değerleri (mg/L)

Parametre	Türk Standartları TSE 266	Dünya Sağlık Örgütü WHO	ABD EPA
Cd	0,010	0,010	0,010
Co	0,010	0,010	0,010
Cr	0,05	0,05	0,05
Cu	3,00	---	---
Fe	0,300	0,100	0,300
Ni	0,020	0,020	0,020
Pb	0,050	0,050	0,050
Zn	5,000	---	5,000
B	0,300	0,300	0,300
Se	---	0,010	0,010
V	1,000	1,000	1,000
Ba	1,000	1,000	1,000
Ph	6,5-9,2	6,5-8,5	6,5-8,5

Kaynak: Resmi Gazete(1991);''Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Numune Alma ve Analiz Metotları,'' Sayı: 2078.

3.1.1 Ağır Metallerin Canlılara Etkisi

Endüstriyel maddelerin üretiminde ağır metaller, yoğun bir biçimde kullanıldığı için, insanlar ağır metallere maruz kalmaktadır. İnsanlar; işlenmiş gıdalar, musluk sularındaki kurşun, civalı amalgam dolgular, boyalar, kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri ve diş macunundaki kimyasal kalıntılar nedeniyle her an ağır metallerle iç içe yaşamaktadır [21,97].

Ağır metaller, biyolojik proseslere katılma derecelerine göre, yaşamsal ve yaşamsal olmayan ağır metaller olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal ağır metallerin, organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunması gereklidir ve bu metallerin biyolojik reaksiyonlara katılmalarından dolayı düzenli olarak besinlerle alınmaları zorunludur. Örneğin; bakır, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerini ve birçok yükseltgenme ve indirgenme prosesinin vazgeçilmez elementidir. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller, çok düşük konsantrasyonda bile, psikolojik yapıyı etkileyerek, sağlık sorunlarına yol açabilirler. Örneğin civa, kükürtlü enzimlere bağlanarak enzimin çalışmasını etkiler. Bir ağır metalin, yaşamsal olup olmadığı organizmanın cinsine de bağlıdır. Örneğin nikel, bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gerekir. Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişmektedir. Basit yapılı ve küçük canlılar için, bakır zehir özelliği gösterirken, büyük canlılar için temel yapı bileşenidir [21,97].

3.1.2. Ağır Metallerin Topraktaki Etkisi

Ağır metallerin toprakta birikmesinin, sadece toprak verimliliği ve ekosistemin fonksiyonlarını üzerinde değil, aynı zamanda besin zinciri yoluyla hayvan ve insan sağlığı üzerinde de önemli etkileri vardır. Topraklardaki ağır metal kirliliği; endüstri ve madencilik faaliyetlerinin gelişmesiyle, atık suyla yapılan sulamaların ve arıtma çamuru uygulamalarının yaygınlaşmasıyla, küresel bir sorun halini almıştır. Ağır metallerle kirlenen toprakları temizleme çalışmaları, çevre mühendisliği alanındaki en zor konulardan birisidir. Kirlenen toprağın karmaşık fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, kirleticilerin toprak ortamındaki davranış ve ilişkilerine ait bilgilerin sınırlı olması gibi faktörler, kirliliğin temizlenme maliyetinin yükselmesine ve klasik atık arıtma teknolojilerinin uygulanmasının da sınırlı boyutlarda kalmasına neden olmuştur. Bu nedenle, toprak kirliliğinin giderilmesinde maliyeti düşük ve etkinliği yüksek, uygulanabilir yeni teknolojilerin gelişimine ihtiyaç vardır [67,97]. Tablo 3.2’de bazı ağır metallerin toprakta bulunan toplam tolere edilebilir miktarları gösterilmiştir [14].

Tablo 3.2. Ağır metallerin toprakta bulunan toplam tolere edilebilir miktarları

Parametre	Toprakta Bulunan Değer (mg/kg)	İzin Verilen Maksimum sınır (mg/kg)
Cu	100	180
Zn	300	1840
Fe	300	4600
As	50	90
Cd	1	9
Se	10	18
V	200	1000
Mn	300	920
Co	10	45
Cr	80	90
Pb	300	4600
Ni	10	920

Kaynak: Mümtaz Turgut Topbaş (1998); ‘Çevre Kirliliği,’ T.C. Çevre Bakanlığı, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No 5.

3.1.3. Ağır Metallerin Sudaki Etkisi

Su kirliliği altmışlı yıllarda, hem okyanus hem de kara sularında endişe verici boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliğinin artması, endüstri alanındaki büyümeyi çok iyi bir şekilde göstermektedir. Atık suların, nehirlere akıtılmaya başlanmasıyla yalnız büyük ırmaklar kirlenmekle kalmamış, aynı zamanda yeraltı suları da kirlenmiştir. Bu olaylar sonucu, evlerde kullanılan sular, önemli ölçüde kirlenmiştir [67,97]. Ağır metallerin suda yaşayan canlılarda meydana getirdiği akut, kronik ve toksik etkiler olduğu gibi, dolaylı fizyolojik etkileri de olmaktadır.

Ağır metallerin planktonlarda hücre bölünmesinin gecikmesi ve engellenmesi, kabuklularda beslenme alışkanlıklarının değişmesi, balıklarda anormal yumurtlama ve yumurtlama dönemlerinin değişmesi, kanser tümörlerinin oluşumu gibi fizyolojik etkileri vardır [97,67]. Tablo 3.3’de sulama sularındaki eser element sınırları gösterilmiştir [10].

Tablo 3.3. Sulama sularındaki eser element sınırları

Element	Her Toprakta Sürekli Sulama İçin (mg/L)	İnce Dokulu Topraklarda Kısa Süreli Sulama İçin (mg/L)
Al	1,0	20,0
As	1,0	10,0
Cd	0,005	0,05
Cr	5,0	20,0
Cu	0,2	5,0
Pb	5,0	20,0
Mn	2,0	20,0
Mo	0,005	0,05
Ni	0,5	2,0
Se	0,05	0,05
V	10,0	10,0
Zn	5,0	10,0

Kaynak: Fikret Baykut (1987); “Çevre Sorunları ve Korunma,” İstanbul Üniversitesi Yayınları Sıra.3449, Mühendislik Fakültesi No:73, s.419.

3.2. Krom

3.2.1. Bulunuşu

Krom, geniş bir dağılımla yer kabuğunda mineralleri halinde bulunan bir elementtir [5,62,72]. Yer kabuğunda bulunan yaygın elementler içinde 21. sırayı alır [72,95]. Kromun önemli cevheri kromit (FeCrO_4), MgO , Al_2O_3 ve SiO_2 üzerinde tutunur. Bunların dışında eskolait (CrO_3), grimalit ($\text{CrO}(\text{OH})$), ureyit ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$), brezinait (Cr_3S_4) gibi mineralleri de vardır [5,72,88].

Deniz suyunda $2 \cdot 10^{-4}$ ppm ve yer kabuğunda 100 ppm konsantrasyonlarında krom vardır. Dünyada ortalama krom konsantrasyonu, yaklaşık 3700 mg/kg olarak tahmin edilmektedir. Havada $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ krom bulunmaktadır. Meteoritlerde de %1 kadar krom bulunmaktadır. Ayrıca, yakut (Al_2O_3) ve zümrüt ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)'ün renkleri, yapıdaki kromdan kaynaklanmaktadır [5,47,72].

Krom üretiminde özellikle kromit (FeCr_2O_4) kullanılır. Krom cevheri, Güney Afrika, Rusya, Arnavutluk, Brezilya, Zimbabve, Türkiye ve Filipinlerde üretilir. Yıllık krom üretimi yaklaşık 9 milyon tondur. Türkiye'deki krom filizi yatakları; Kütahya, Bursa, Muğla, Eskişehir, Hatay, Konya, Elazığ ve Mersin'de bulunmaktadır. Krom rezervleri, coğrafi olarak çok düzensiz dağılmıştır. Bilinen ve ekonomik değeri olanların %95,1' i Güney Afrika'nın güney bölümünde yer alır [5,62,72].

3.2.2. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996 g/mol olan krom, periyodik tablonun VI-B grubunda yer almaktadır. Bir geçiş metali olan kromun, elektronik konfigürasyonu $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ şeklindedir [9,25]. Kroma ait fiziksel ve kimyasal özellikler, Tablo 3.4'de verilmiştir.

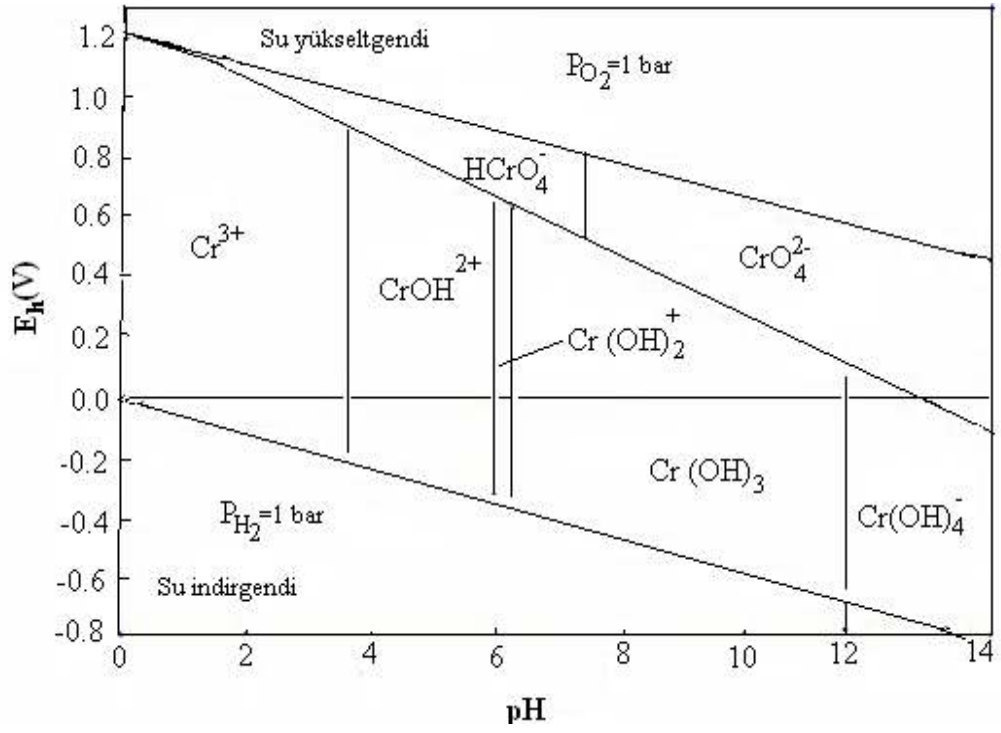
Tablo 3.4. Krom elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ortalama Atomik Kütle	51,9961 g/mol
Kaynama Noktası	2945 K/ 2672 °C/ 4828 F
Boyca Genleşme Katsayısı	62.10^{-7} cm/cm/ °C
Yoğunluğu	7,19 g/cm ³
Elektrik İletkenliği	$0,0744.10^6$ S/cm
Isı İletkenliği	0,937 W/cm K
Niteliği	Sert, kırılğan, gri renkli geçiş metali
Yanabilirlik Sınıfı	Yanıcı olmayan katı
Erime Noktası	2130 K / 1857 °C/ 3375 F
Molar Hacmi	7,78 cm ³ /mol
Fiziki Hali	Katı (20 °C ve 1atm)
Isınma Isısı	0,45 J/ g K
Nötron/Proton/Elektron Sayısı	28/24/24
Atom Yarıçapı	1,85 Å
Atomik Hacim	7,23 cm ³ /mol
İyonik Yarıçapı	0,52 Å
Kovalent Yarıçapı	1,18 Å
Kristal Yapısı	Kübik merkezli

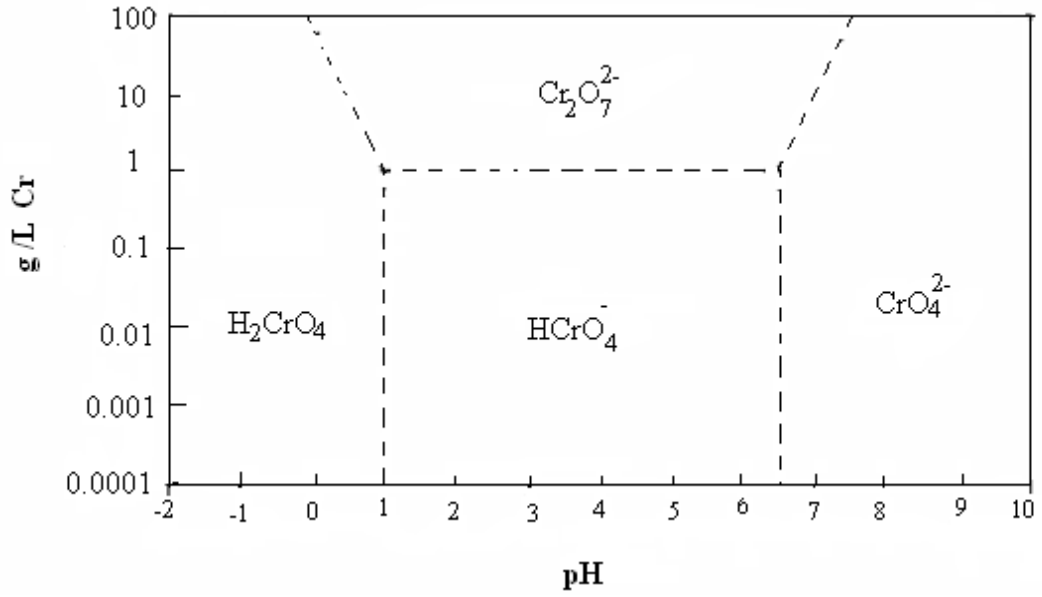
Kaynak: Zeynep Çetin (2008); ‘ ‘Galakturonik ve Glukuronik Asitlerin Kromun Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonuna Etkilerinin Araştırılması,’ ’ Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, s.21.

En çok bilinen krom bileşikleri, alkali kromat ve bikromatlar (NaCrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_5.2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), çeşitli krom sülfatlar ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3.x\text{H}_2\text{O}$) ve kromik asit anhidritleridir (CrO_3) [25,93].

Krom 2+, 3+ ve 6+ yükseltgenme basamaklarında bulunur; ancak Cr^{2+} kararsızdır ve hidrolizi konusunda çok az bilgi vardır. Cr(III)'ün hidrolizi karmaşıktır. Cr(III)'ün hidrolizi sonucu tek çekirdekli türler (CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_4^-), yüksüz (nötr) türler (Cr(OH)_3^0) ve çok çekirdekli türler ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$) oluşur. Cr (VI)'nın hidrolizi sonucu ise sadece yüksüz ve anyonik türler (baskın olarak CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) oluşur. Düşük pH ve yüksek krom derişimlerinde $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ baskınken, yüksek pH ($\text{pH} > 6,5$) durumunda Cr(VI), CrO_4^{2-} şeklinde bulunur. Cr(III) kuvvetli asitlerden sayılır; oksijen ve verici (donör) ligandlarla nispeten dayanıklı kompleksler oluşturur. Şekil 3.1'de redoks potansiyeli (Eh)–pH diyagramı denge verileri gösterilmektedir [36,64]. Bu diyagram, belirli Eh ve pH bölgelerinde, kromun bulunduğu farklı yükseltgenme basamaklarını ve kimyasal yapıları gösterir. İndirgenme koşullarında, termodinamik açıdan en kararlı yükseltgenme basamağı Cr (III)'dür [93]. Cr (VI) belirli zaman aralıklarında kararlı kalabilmektedir. $\text{pH} < 3$ olduğu durumda Cr (III) baskındır. $\text{pH} > 3,5$ iken Cr (III)'ün hidroliziyle krom (III) hidroksit türleri (CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3^0 ve Cr(OH)_4^-) oluşur. Cr(OH)_3^0 biçimsiz (amorf) çökelti şeklinde oluşan tek katı türdür [64]. Cr (VI), pH'a bağlı olarak kromik asidin (H_2CrO_4) tuzları olan hidrojen kromat iyonu (HCrO_4^-) ve kromat iyonu (CrO_4^{2-}) şeklinde bulunur. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi; $\text{pH} < 1$ olduğu durumlarda H_2CrO_4 baskınken, pH 1,0 ile 6,0 arasındayken HCrO_4^- , pH'ın 6,5'dan yüksek olduğu durumlarda ise CrO_4^{2-} baskındır [36,64]. Dikromat iyonu ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), iki tane HCrO_4^- 'dan bir su molekülünün ayrılmasıyla oluşur, krom derişiminin yaklaşık olarak 1 g/L'yi geçtiği durumlarda ortaya çıkar.



Şekil 3.1. Krom bileşiklerine ait Eh-pH diyagramı



Şekil 3.2. Cr(VI)'nın türlerinin dağılım diyagramı

3.2.3. Krom Kaynakları

Kromun doğal kaynakları var olduğu gibi, Cr (III)'ün hemen hemen hepsinin, Cr (VI)'nın ise büyük bir kısmının kaynağı, endüstriyel faaliyetlerdir. Kromun endüstriyel kullanım akışı, madenlerden kromit olarak çıkarılışıyla başlar. Kromit cevherlerinin doğrudan kullanımları olsa da, özellikle ateşe dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmaktadır, krom cevherinin büyük bir çoğunluğu, yükseltgenmiş ve ya indirgenmiş olarak bulunur [36,50]. Krom ve diğer ağır metallerce zengin atık su üreten endüstriyel işlemler Tablo 3.5'de verilmiştir. Krom bileşikleri; elektrikle kaplamada, metal cilalamada, magnetik şeritlerde, renk veren maddelerde, deri tabaklamada, tahta korumada, kimyasal üretimde, pirinç alaşımında, elektriksel ve elektronik cihazlarda, katalizde yaygın olarak kullanılmaktadır [36,64].

Tablo 3.5. Atık sularında ağır metaller içeren başlıca endüstriler

Endüstri kaynağı	Al	Zn	As	Sn	Sb	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Bi
Otomobil		X		X		X	X		X			X	X	
Petrol arıtımı		X	X				X	X	X			X	X	
Kağıt		X					X	X		X		X	X	
Tekstil							X							
Çelik		X	X		X	X	X		X			X	X	
Organik kimyasallar	X	X	X	X		X	X		X	X		X		
İnorganik kimyasallar	X	X	X			X	X		X	X		X		
Gübre	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	
Deri tabaklama cilalama							X							
Endüstri Kaynağı		X					X							
Madencilik			X			X		X		X	X	X		
Asit maden ocağı atık suyu	X	X						X	X		X			
Metal kaplama		X				X	X	X						
Cam			X											
Nükleer güç														X
Kömür ve benzin										X		X		X

Kaynak: Aslıhan Ayşe Gürbüz (2007); “Magnetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerde Krom Giderilmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, s.31.

4. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin nispeten sabit bir yüzeyde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, sabit yüzeye (genellikle katı yüzey) adsorplayıcı (adsorbent), tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir. Adsorpsiyon olayı, yüzeyi ilgilendiren bir durum olduğu için; adsorpsiyon, bir katı veya bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak da tanımlanır [20,43]. Adsorpsiyon miktarı çözeltinin konsantrasyonu ile değişir. Katıların ve sıvıların içindeki iyon veya moleküller her yönden çekildikleri için, çekim kuvvetleri dengededir. Fakat yüzeydeki moleküllerin çekim kuvvetleri dengesizdir. Bundan dolayı, katı ve sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ve çözünmüş maddeler yüzeyler tarafından çekilirler.

Adsorbent ile hareket eden adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim zayıf veya kuvvetli şekilde oluşabilir. Buna göre de adsorpsiyon olayı, kimyasal veya fiziksel olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer adsorplayıcı madde ile adsorplanan atom, iyon ya da moleküller arasında Van der Waals etkileşimleri şeklinde zayıf etkileşimler söz konusu ise bu tür adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır ve fiziksel adsorpsiyon olayı tersinirdir. Eğer adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim Van der Waals etkileşimlerinden daha kuvvetli ise yani yüzeye tutunmalar kovalent bağ oluşumu gibi kuvvetli etkileşimlerle gerçekleşiyorsa, bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır ve kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonda bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır. Kimyasal adsorpsiyon, belli bir aktivasyon enerjisini gerektirdiğinden yavaş bir prosestir. Bu nedenle bu tür adsorpsiyona aktiftenmiş adsorpsiyon adı verilmektedir. Aktivasyon enerjisi gerektirmeyen fiziksel adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık artışı ile azalırken kimyasal adsorpsiyon sıcaklık artışı ile artar. Fiziksel adsorpsiyon bir veya birden fazla tabakalı olabildiği halde, kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olur. Adsorpsiyon olayı hem katı hem de sıvı yüzeyinde meydana gelmekle birlikte, daha çok katı yüzeyinde olan adsorpsiyon

olayları incelenmektedir. Eğer katı yüzeyine adsorpsiyon; gaz fazında oluyorsa buna gaz adsorpsiyonu, çözelti fazında oluyorsa, çözeltiden adsorpsiyon olarak adlandırılır [32,43].

Gaz veya sıvı fazdaki atom, iyon veya moleküller bir katı yüzeyine adsorplandıklarında hareketlerinde bir azalma olur ve entropileri düşer. Çözelti ortamında adsorpsiyon durumlarında, entropi değişimi bazen pozitif olabilmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon, genellikle kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon olayındaki serbest entalpi değişimi veya Gibbs serbest enerjisi, negatif işaretli olur. Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi arasındaki ilişki $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bağıntısıyla gösterilebilir [96]. Gibbs serbest enerji ile entropinin negatif olması, adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) de genellikle negatif olmasını gerektirir. Adsorpsiyon entalpisinin negatif olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna işaret eder [32,43].

Bir adsorpsiyon olayında, adsorbentin kimyasal yapısı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı oldukça önemlidir [31,43]. Tanecik boyutu küçük olan (yani özel yüzey alanı büyük olan tanecikler) daha fazla adsorplama özelliği gösterir. Ayrıca adsorplanan maddenin türü, ortamın sıcaklığı, pH, iyonik güç, adsorbat konsantrasyonu, temas süresi gibi adsorpsiyonu etkileyen parametreler vardır.

Adsorpsiyon; bu tür parametrelerin bir fonksiyonu olarak, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin tür ve derecesine göre değişir. Bir katı tarafından adsorplanan gazın miktarı, adsorbentin ve adsorbatın yapısına, adsorbentin yüzeyine, sıcaklığa ve gazın basıncına bağlıdır. Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölünürse, yüzey alanı o derece büyür ve adsorpsiyon artar [43,75,85].

4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler

Adsorpsiyona etki eden başlıca faktörler şunlardır:

4.1.1. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olup, adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorplamada kullanılan alanın, toplam yüzey alanına oranı olarak ifade edilebilir. Adsorbentin geniş bir yüzey alanına, gözenek

hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması ve parçacıklı bir yapıda olması istenir. Çünkü adsorbentin parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesi artmaktadır. Adsorpsiyon hızı ise çapa bağlı olarak değişir, yarıçap küçüldükçe adsorplanan miktar artacaktır.

4.1.2. Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri

Çözünmüş madde, çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüzeye tutunma eğilimi o kadar az olmaktadır. Hidrofilik yapılarından dolayı, inorganik bileşikler genellikle az adsorplanırken, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanmaktadır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar ortamı tercih etmektedir. Dolayısıyla polar bir çözünen, daha iyi adsorplanmaktadır. Ayrıca, çözelti fazındaki adsorplanan madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızı orantılıdır.

4.1.3. pH

Ortam pH'ı birçok nedenden dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen iyonları (H^+) ve hidroksil iyonları (OH^-) kuvvetli adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde; farklı iyonların, farklı pH değerlerinde, adsorplama kapasiteleri de farklı olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması, ancak özel pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha çok düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir.

4.1.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir ölçüt olup, adsorpsiyonun tipini de belirlemektedir. Adsorpsiyon işlemi, genellikle ekzotermik karakterde olduğu için, adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon için, entalpideki değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları derecesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorpsiyon işleminde anlamlı bir değişim oluşturmayacağı söylenebilmektedir [16,72,98].

4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon; temel olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak üç kısımda incelenir.

4.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası Van der Waals kuvvetleri etkileşimi ile gaz moleküllerinin, birden çok molekül tabakası olarak, katı yüzeyde tutulması olayıdır. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti, gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler, çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, gözenekli yapıya sahip bir katının kapilerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayıda gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2–20 kJ/mol). Ekonomik sistemlerde, adsorbat gazın veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir [72,98].

4.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısıdan 10–20 kat fazladır (20–400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna “aktif kemisorpsiyon” da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda; katı adsorbent üzerine, gaz fazından gelen adsorbat, bir molekül tabakası şeklinde tutunmaktadır. Sıcaklık çok yükselirse, fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Bu tip adsorpsiyonda, gaz molekülleri adsorbente kimyasal bağlarla bağlıdır ve olay tersinmezdir. Adsorbent ile

temas eden gaz veya buhar molekülleri ya da başka adsorplanan tanecikler, öncelikle katının en aktif merkezlerinde tutunurlar. Bu aktif merkezler doyurulduktan sonra, katı yüzeyi önce adsorbat tanecikleri ile bir tabaka halinde kaplanır. Eğer adsorpsiyon kimyasal ise bu tabaka tamamlandığında adsorpsiyonda tamamlanır. Eğer adsorpsiyon fiziksel ise ve birinci tabakanın üzerinde yeni tabakalar oluşturacak kadar adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimi varsa çok tabakalı adsorpsiyon olur. Fiziksel adsorpsiyonun kaç tabakalı olacağı, adsorbent katının gözenek yapısı ile yakından ilgilidir. Tablo 4.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Genelde geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik, yoğunlaşma ısıları mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde

Kaynak: Banu Öztekin (2009); ‘*Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu,*’ Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, s.7.

4.2.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonlar, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır.

Çapı küçük ve elektrik yükü büyük olan iyonlar, daha iyi adsorbe olurlar. Çoğu adsorpsiyon olayında; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon birlikte veya ardı ardına görülür. Biyosorpsiyon olarak tanımlanan biyolojik adsorpsiyon da böyle bir adsorpsiyon olayıdır.

Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir. Birinci basamak, metal ile mikroorganizma arasında kısa sürede dengenin kurulduğu, fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise; metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan, kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonları biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir. Bazı mikroorganizmaların sulu çözeltiden metal iyonlarını adsorplama yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir. Suda yaşayan alg, bakteri ve maya gibi pek çok mikroorganizmanın, ağır metalleri seçimli olarak biriktirdiği gözlenmiştir [38,72].

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarıyla (Q), çözeltide kalan derişim (C) arasındaki ilişki, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Adsorpsiyon izotermiinin matematiksel formüllerle ifadesinde, Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, BET izotermi ve Dubinin Radusckevich izotermi en çok kullanılan izotermiilerdendir [42,80].

Adsorpsiyon izotermiiler, adsorpsiyon proseslerinin kantitatif olarak ifadesinde kullanılabilir. Bu izotermiiler, boyama ve çeşitli saflaştırma işlemlerinde önemli olduğu gibi, iyon değişim reçineleri, suyun yumuşatılması, düşük konsantrasyonlu çözeltilerden iyonların kazanılması ve nadir toprak elementlerinin ayrılmasında da büyük öneme sahiptir [37,42].

4.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterm denklemini; aynı enerjiye sahip adsorbent yüzeyi üzerinde bulunan sabit sayıda alanın, adsorpsiyonla tersinir olduğu varsayımına dayanır. Dengeye ulaşıldığında, yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır [42,65].

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$C_e/q_e = 1 / Q_0 \cdot b + C_e / Q_0 \quad (4.1)$$

q_e : Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin derişimi (mmol/L)

b : Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit (L/mmol)

Q_0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

4.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasındaki etkileşimlerin meydana gelmesi nedeniyle, bazı sistemler Langmuir izoterm denkleminde sapma gösterir. Freundlich izoterm denklemleri, sınırlı bir derişim aralığında adsorplanmış madde miktarı ile derişim arasındaki ilişkiyi ifade eder [42,65].

Freundlich izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4.2)$$

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (4.3)$$

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

q_e : Birim adsorbent madde ağırlığı başına adsorplanmış madde miktarı (mmol/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin derişimi (mmol/L)

n : Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit

4.3.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi

D-R adsorpsiyon izotermi Dubinin-Radushkevich ve çalışmaları tarafından, gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan, mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir. Gözenek çapı 2 nm'den küçük olan gözenekler mikro gözenekler, 2–50 nm veya bazende 2–100 nm çaplı gözenekler mezo gözenekler olarak nitelenirler.

Mezo ve makro gözeneklerdeki adsorpsiyona kıyasla, mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi, çok daha güçlüdür. Adsorplanan moleküller, mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrelenir. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla ($F(r) \propto 1/r^3$) küçük gözeneklerde adsorplanan madde, gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer.

Mikro gözenekli hacim doldurma teorisi, Eucken/Polanyi potansiyeli teorisiyle ilgilidir. Bu teoride, karakteristik adsorpsiyon potansiyeli eğrisi $a=f(A)$ ile tanımlanır. Burada a adsorpsiyon, $A = RT \ln (P_s/P)$ 'de adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanır. $A=0$ doygunluk noktasıdır. Gazlar için tanımlanan A , benzer şekilde çözeltiler için de $A = RT \ln (C_s/C)$ olarak tanımlanır.

D-R izotermi, eş boyutlu ve tek tip gözenekli yapıya gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlar. Bu yönüyle D-R izotermi, Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine benzemektedir. D-R izotermi;

$$\ln Q = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \quad (4.4)$$

denklemleriyle tanımlanır [86]. Burada;

ε (polanyi potansiyeli) : $RT \ln [1 + (1/C_e)]$

Q : Birim ağırlık başına tutulan metal miktarı (mol/g)

Q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

C_e : Metalin denge konsantrasyonu (mol/L)

k : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (mol^2/kJ^2)

R : Gaz sabiti $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol. K}$

T : Sıcaklık (K)' tır.

Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir bilgi vermezler. Bu nedenle, adsorpsiyon tipini anlamak için D-R izotermi çizilir [86]. D-R izoterminden hesaplanan k değeri kullanılarak, adsorpsiyonun ortalama enerji (E) değeri hesaplanabilir.

$[E = (-2k)^{-0.5}]$ formülü ile hesaplanan bu E değerlerinin büyüklüğünden de adsorpsiyonun tipine karar verilebilir. Eğer E değeri 8–16 kJ/mol değerleri arasında yer alırsa adsorpsiyonun tipi, iyon değişim reaksiyonu ile açıklanabilir. E değerinin $E < 8$ kJ/mol olarak bulunması durumunda, adsorpsiyon tipi zayıf Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır. E değerinin $E > 8$ kJ/mol olarak bulunması durumunda ise kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır [57].

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Adsorpsiyon kinetiğinin oluşturulması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [7,29,83].

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbenti kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur.
2. Film tabakasına gelen madde, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek, adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son olarak da adsorbentin gözenek yüzeyine, adsorplanan maddenin tutunması gerçekleşir.

4.4.1. Pseudo-First Order (Yalancı 1. dereceden) Kinetik Modeli

Yalancı birinci derece kinetik modeli, en yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biridir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade, 1. dereceden hız ifadesidir [7,54].

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (4.5)$$

denklem düzenlendiğinde;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2,303) \cdot t \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte q_e ve q_t değerleri denge konumunda ve t zamanında adsorplanan maddeyi (mg/g) ifade etmektedir. k_1 ise hız sabitidir (1/dak).

4.4.2. Pseudo-Second Order (Yalancı 2. dereceden) Kinetik Modeli

Adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılan bir kinetik model olup, aşağıdaki gibi ifade edilebilir [7,39].

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.7)$$

denklem düzenlendiğinde;

$$t/q_t = [1/k_2 \cdot q_e^2] + (1/q_e) \cdot t \quad (4.8)$$

k_2 : Ho yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$\log (q_e - q_t)$ değerlerinin t ve t / q_t nin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe yerleştirilmesiyle k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır.

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (4.9)$$

Bu eşitlikteki h ise; başlangıç sorpsiyon hızını ifade etmektedir ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$).

4.4.3. Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon hız modeli, mekanizmalı denge sistemlerinde hız değişimini açıklamak amacıyla ileri sürülen bir hız eşitliğidir. Bu model, adsorpsiyonda hangi mekanizmanın etkili olduğunu bulmak için kullanılır. Parçacık içi difüzyon katsayıları aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenir [7,70,87].

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (4.10)$$

C : Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığının bir ifadesidir. C değeri büyükse, sınır tabakasının etkisi de o kadar büyük olur.

K_{id} : Parçacık içi difüzyon sabiti (mg/g dak^{1/2})

$t^{1/2}$: Yarı zaman (dak^{1/2})

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g).

qt 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde, çoklu lineer korelasyon gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu, ikinci bölüm, daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür, yani partikül içi difüzyon hız kontrol derecesinin olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise, final denge bölümüdür ve bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı, yavaşlamaya başlar.

4.5. Adsorbentler

Metallerin, plastiklerin ve tüm katıların (bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın) bir adsorplama gücü vardır. Yüksek adsorplama gücüne sahip endüstriyel adsorbentler, yüksek gözenek yapısına sahiptir [11,42].

Ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla; şeker endüstriyel atığı, yeşil alg, akçaağaç talaşı, kayın ağacı talaşı, soya keki, duolit, uçucu kül, fabrika çay atığı, gübre atığı, kırmızı çamur, odun talaşı gibi ucuz adsorbentler kullanıldığı gibi, aktif karbon, alümina, demir oksit gibi pahalı adsorbentler de kullanılmıştır [8,42].

Adsorpsiyon, düşük konsantrasyonlu sulu çözeltilerden krom uzaklaştırmak amacıyla kullanılan metotlardan bir tanesidir. Sulu çözeltilerden krom adsorpsiyonunda; aktif karbon, sulu bentonit, biomateryaller kullanılan adsorbentlerden birkaçıdır. Fakat bu adsorbentler yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip değildirler. Son yıllarda, su veya atık sulardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla, adsorbent olarak polimer liflerinin kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Polimerler, düşük maliyetli olup, yüksek adsorpsiyon kinetiğine ve spesifik yüzey alanına sahiptirler. Özellikle, krom iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorbent yüzeyindeki amino ve karboksil gruplarının varlığının, çok etkili olduğu gözlenmiştir

[27,42]. Son yıllarda; krom uzaklaştırmak amacıyla, yün, talaş, kullanılmış lastik, deniz yosunu, ölü bakteri biokütlesi gibi ucuz veya pahalı, doğal yolla kullanılabilir çeşitli adsorbentler kullanılmıştır. Fakat bu doğal adsorbentlerin çoğu, düşük ağır metal adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Modifiye edilmiş polimerler yoluyla, ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak önemli bir opsiyondur. Sulu çözeltilerden metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla; polietilen, poli(vinil piridin), polianilin, polistiren kompozitleri, poli(akrilo nitril) lifleri kullanılmıştır [42,53]. Ayrıca, proteinleri ve enzimleri adsorbe etmek amacıyla, pHEMA/ kitosan membranlarını adsorbent madde olarak kullanılmıştır [12,42].

4.6. Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Başlıca Adsorbentler

Adsorpsiyon işlemlerinde aktif karbon, silika jel, aktif alümina, hidrojel, zeolit, kil, poli(akrilo nitril), poli(akril amit) gibi doğal veya sentetik çeşitli adsorbentler kullanılmaktadır.

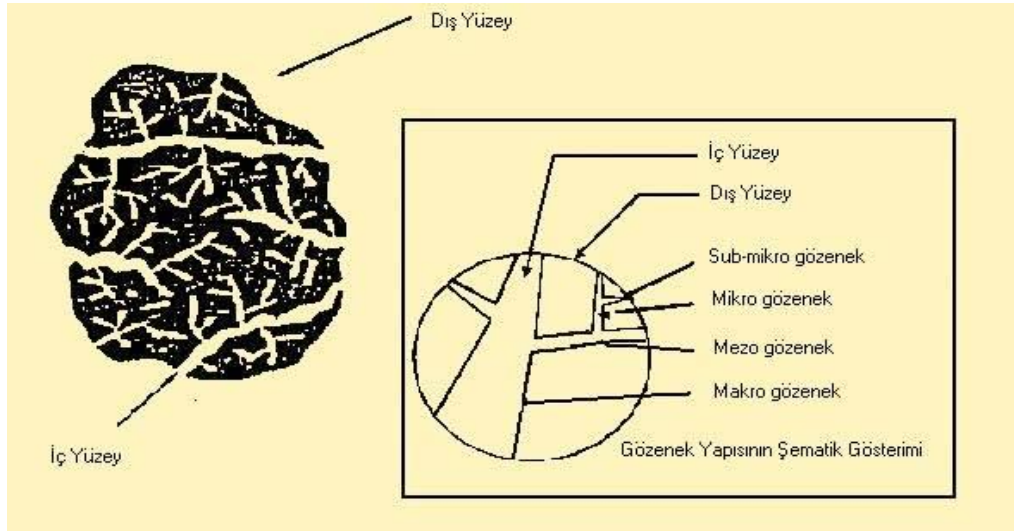
4.6.1. Aktif Karbon

Çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan endüstriyel adsorbentlerin en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır .

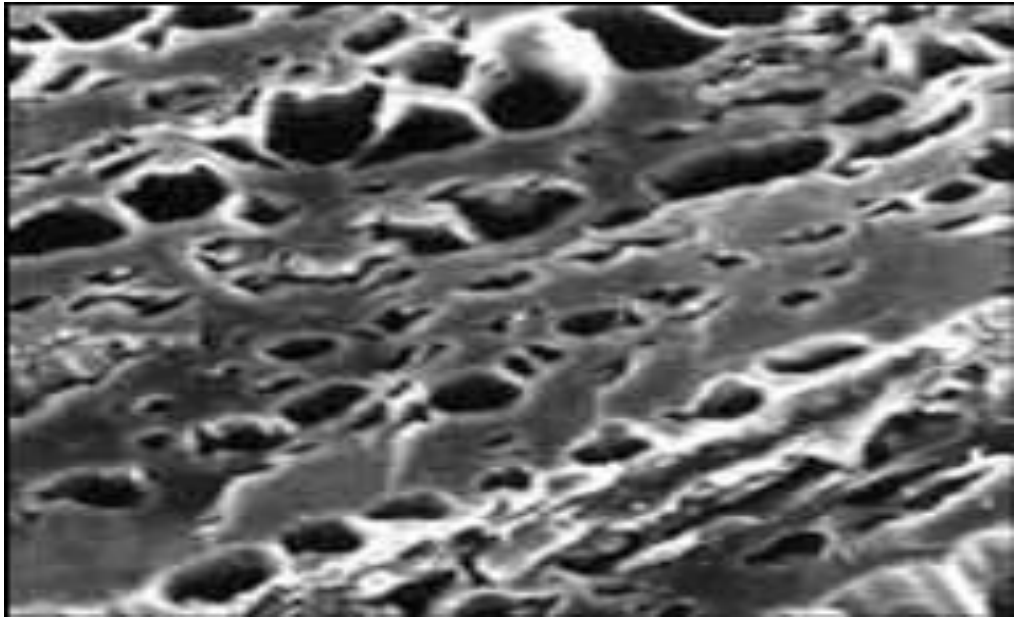
Oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahip olan aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünlerdir. Şekil 4.1’de aktif karbonun kısımları [81], Şekil 4.2’de aktif karbonun gözenekli yapısı gösterilmiştir [81].

Çözeltideki molekül ve iyonları, gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebildiklerinden, aktif karbon adsorbent olarak tanımlanır. Aktif karbonun adsorbent olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar;

1. Belirli maddeleri çekebilmesi için, çekici bir yüzeye sahip olması
2. Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için, geniş bir yüzeye sahip olmasıdır



Şekil 4.1. Aktif karbonun kısımları



Şekil 4.2. Aktif karbonun gözenekli yapısı

Atık suları temizlenmesi amacıyla, günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar; taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit gibi çeşitli kömürlerden ve odun, kemik, hindistan cevizi, fındikkabuğu, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve yağ ürünleri gibi çeşitli doğal materyallerden elde edilir.

Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler.

Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Bunlar;

1. Toz halindeki aktif karbonlar
2. Granüle aktif karbonlar
3. Pelet halindeki aktif karbonlardır.

Toz haldeki aktif karbonlar, karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilirler. Günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan toz haldeki aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ürünler ve peletler, daha çok gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında, granüle ve toz haldeki aktif karbonlar mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar, biyolojik olarak işlem görmüş atık suların temizlenmesinde ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren, atık suların temizlenmesi amacıyla yıllardır kullanılmaktadır. Tablo 4.2’de aktif karbonun özellikleri verilmektedir [92].

Tablo 4.2. Tipik aktif karbon ile ilgili karakteristikler

Gerçek Yoğunluk	2.2 g/mL
Parçacık Yoğunluğu	0.73 g/mL
Toplam Porozite	0.71
Makro Gözenek Porozitesi	0.31
Mikro Gözenek Porozitesi	0.40
Makro Gözenek Hacmi	0.47 mL/g
Mikro Gözenek Hacmi	0.44 mL/g
Özgöl Yüzey Alanı	1200 m ² /g
Makro Gözenek Çapı	800 nm
Mikro Gözenek Yarı Genişlik	1-2 nm

Kaynak: TolgaTantekin (2006); ‘*Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi,*’ Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, s.19.

4.6.2. Silika jel

Silika jel, silisik asitin kollodial çözeltisinin koagülasyonundan elde edilmektedir. Birçok endüstride su gideriminde, yüksek hidrofilisitesinden dolayı silika jel

kullanılmaktadır. Silika jelin, reaktif ve nonreaktif gazların kurutulması, hidrojen sülfid adsorpsiyonu, yağ buharı adsorpsiyonu, alkollerin adsorpsiyonu ve havadan suyun giderimi gibi uygulama alanları vardır. Tablo 4.3’de silika jelin karakteristiklerini gösterilmiştir [36,92].

Tablo 4.3. Silika jelin karakteristikleri

Parçacık Yoğunluğu	0.7-1.0 g/mL
Toplam Porozite	0.5-0.65
Gözenek Hacmi	0.45-1.0 mL/g
Özgül Yüzey Alanı	250-900 m ² /g
Gözenek Çapı Dağılımı	1-12 mm

Kaynak: TolgaTantekin (2006); ‘*Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi*,’’ Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, s.21.

4.6.3. Aktif Alümina

Alümina, genelde endüstride gaz akımından suyun ayrılmasında kullanılmaktadır. Çeşitli alümina tipleri vardır fakat genelde kurutmada kullanılan γ alüminadır. Tablo 4.4’de γ -alüminanın karakteristiği ile ilgili bilgiler verilmektedir. Tablo 4.4’de görüldüğü gibi, γ -alümina adsorpsiyon için iyi bir yüzey alanına ve moleküllerin gözeneklere taşınması için iyi bir makro gözenek hacmine ve gözenek boyutuna sahiptir [36,92].

Tablo 4.4. γ -Alümina'nın karakteristiği

Gerçek Yoğunluk	2.9-3.3 g/mL
Parçacık Yoğunluğu	0.65-1.0 g/mL
Toplam Porozite	0.7-0.77
Makro Gözenek Porozitesi	0.15-0.35
Mikro Gözenek Porozitesi	0.4-0.5
Makro Gözenek Hacmi	0.4-0.55 mL/g
Mikro Gözenek Hacmi	0.5-0.6 mL/g
Özgül Yüzey Alanı	200-300 m ² /g
Makro Gözenek Çapı	100-300 nm
Mikro Gözenek Çapı	1.8-3 nm

Kaynak: TolgaTantekin (2006); ‘*Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi*,’’ Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, s.20.

4.6.4. Hidrojeller

Kserojel (xerogel), kütlelerinin %20' sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak, şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerlere denir. Çapraz bağlı bu yapılar, çözücüsü su olduğunda hidrojel adını alır. Hidrojeller, yüksek oranda su tutma kapasitelerinden dolayı, adsorpsiyona çok uygundurlar. Hidrojeller; suların saflaştırması, tarımda gübre ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımları, iyon değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, su içerikli hastane atıklarının temizlenmesi, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atık suların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorbent olarak kullanılırlar.

Akril amit esaslı hidrojenlerin süper su tutucu özelliğinden dolayı, bazı ağır metal iyonlarını ve boyar maddeleri, bu maddelerin sulu çözeltilerinden soğurumu araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

4.6.5. Zeolit

Zeolit, aktif karbon kadar geniş bir kullanım alanına sahip olan diğer önemli bir adsorbenttir [36]. Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlı tetrahedral moleküllerden oluşan doğal kristal alüminasilikatlardır [89]. Zeolit, doğal olarak bulunabildiği gibi sentetik olarak da elde edilebilir. Doğal zeolitin uygulaması, birçok önemli özelliklere sahip sentetik zeolit kadar yaygın değildir. A, X, Y, Mordenit, ZSM v.b gibi birçok sentetik zeolit tipi vardır. Tablo 4.5’de zeolit 5A ‘nın tipik karakteristikleri verilmiştir [36].

Tablo 4.5. Zeolit 5A ‘nın tipik karakteristikleri

Kristal Yoğunluğu	1.57 g/mL
Parçacık Yoğunluğu	1.1 g/mL
Makro Gözenek Porozitesi	0.31
Makro Gözenek Hacmi	0.28 mL/g
Mikro Gözenek Hacmi	0.3 mL/g
Dış Yüzey Alanı	1-20 m ² /g
Makro Gözenek Çapı	30-1000 nm
Mikro Gözenek Çapı	0.5 nm

Kaynak: TolgaTantekin (2006); ‘*Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi,*’ Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, s.21.

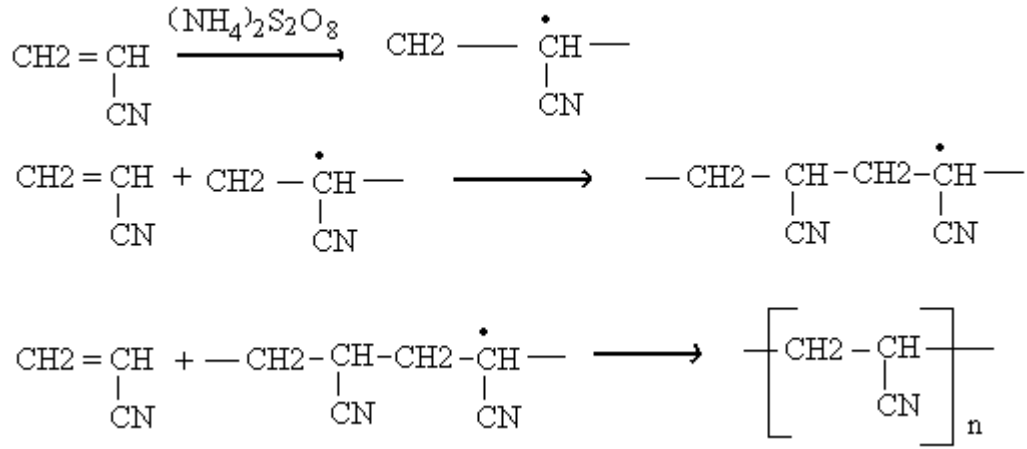
4.6.6. Kil

Kil; adsorpsiyon yöntemiyle atık suların temizlenmesinde, önemli yere sahip olan doğal adsorbentlerden bir tanesidir. Önemli bir inorganik bileşik olan kil, zeolitlere benzer şekilde toprakta bulunur. Sorpsiyonu, geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Yapısındaki negatif yüklerden dolayı, kil mineralleri metal iyonlarını etkiler [16]. Doğal bir adsorbent olan kilin, smektitler (montmorillonit gibi), kaolin ve mikalar olmak üzere üç temel türü bilinmektedir.

Montmorillonit yüksek kation değiştirme kapasitesine sahip olup; pazar fiyatı, aktif karbonun fiyatından yaklaşık 20 kat daha ucuzdur [42].

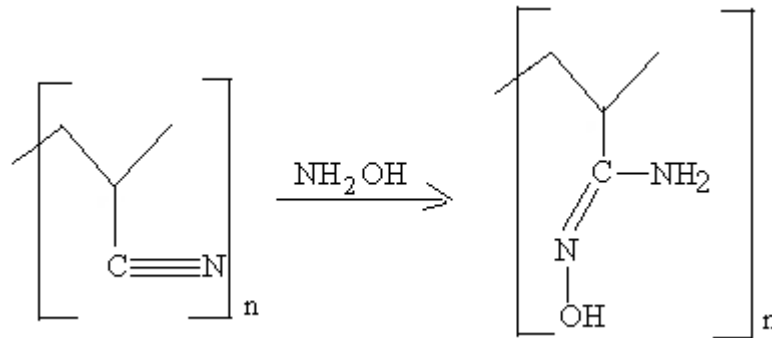
4.6.7. Poliakrilonitril (PAN)

Poliakrilonitril (PAN), akrilik polimerler sınıfından olup, akrilo nitril monomerinin, radikal başlatıcı kullanılarak radikalik katılma polimerleşmesiye oluşturulur [90]. PAN' nın radikal başlatıcı kullanılarak sentez tepkimesi şekil 4.3'de gösterilmiştir.



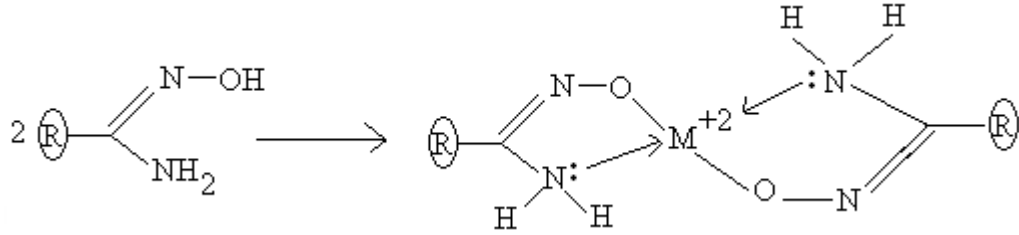
şekil 4.3. PAN'ın radikal başlatıcı kullanılarak sentezlenmesi

PAN'ın kendisi bir adsorbent olarak kullanılamaz, ancak yapısında bulundurduğu siyano (CN) gruplarının uygun modifikasyonu ile şelatlayıcı özelliğe sahip olur [35]. Siyano (CN) gruplarının amidoksime modifikasyonu şekil 4.4'de gösterilmiştir.



şekil 4.4. PAN'dan amidoksimeleştirme ile PAO'nun oluşum tepkimesi

Poli(akrilonitril)in (PAN), amidoksimleştirme modifikasyonu ile oluşan poli(akrilo amidoksim) (PAO), metallere karşı yüksek ilgisi olan bir adsorbenttir [18,90]. Şekil 4.5’de PAO’nun bir metal iyonu ile kompleks oluşturma mekanizması görülmektedir [90].

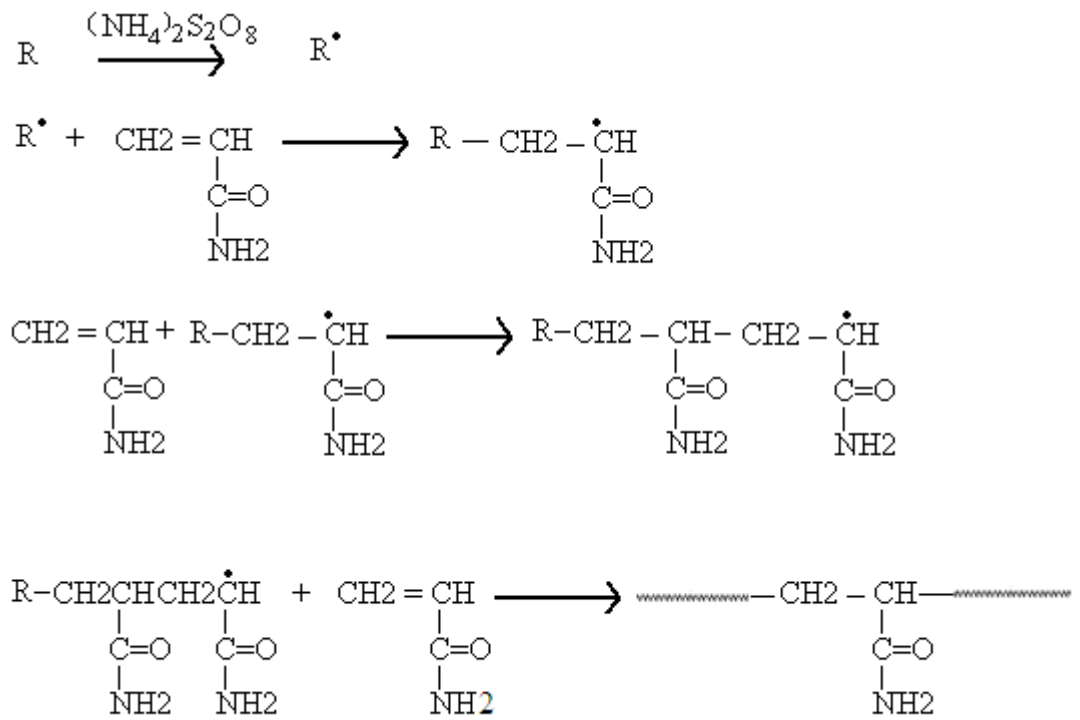


Şekil 4.5. PAO ile metal iyonunun şelat oluşturma mekanizması

Polakriloamidoksim (PAO) yapısı, bu metal ilgisine rağmen içerdiği amidoksim gruplarının hidrolizi nedeniyle tekrar kullanılamaz [30,90]. PAO’nun bir adsorbent olarak kullanılmasındaki bu sınırlama; PAO’nun inorganik bir yüzey üzerine tutturulması ile oluşturacağı kompoziti, veya başka bir polimer ile oluşturacağı harman (blend) ya da aşı (graft) teknikleri ile aşılabılır [15,90].

4.6.8. Poliakrilamid (PAA)

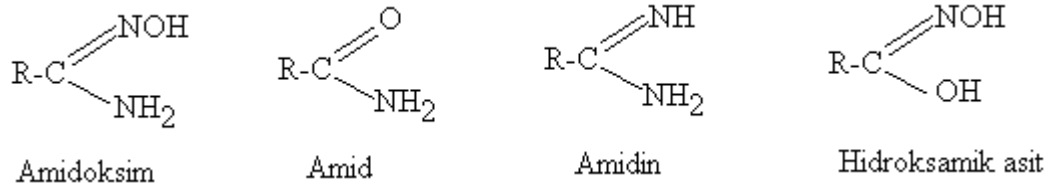
Poliakrilamid (PAA), çapraz bağlı polimerlerden biri olup, yüksek su tutma kapasitesinden dolayı hidrojel olarak tanımlanır. Poliakrilamid, yapısında bulundurduğu amid grupları ile şişme özelliği gösteren ve su tutma kapasitesi oldukça yüksek olan bir hidrojeldir. Poliakrilamid yüksek su tutma kapasitesi ile iyi bir adsorbenttir. Ancak, düşük pH’lı ortamlarda imidleşme ve yüksek pH’lı ortamlarda hidrolizlenmesi sınırlayıcı özellikleridir. PAA’nın yapısındaki amin ve karbonil gruplarının, metallere ilgisi yüksek gruplara dönüştürülmesi, PAA’nın adsorbent özelliklerini güçlendirir [45]. Şekil 4.6’da PAA’nın radikal başlatıcı kullanılarak sentez tepkimesi gösterilmiştir.



Şekil 4.6. PAA'nın radikal başlatıcı kullanılarak sentez tepkimesi

5. AMİDOKSİMLER

Amidoksimler; karbonil grubundaki oksijen atomu, bir izonitro grubuyla yer değiştirilen amid olarak düşünülebilir. Veya imido grubunun hidrojen atomu, hidroksil radikaliyle yer değiştirilen amidin olarak düşünülebilir. Bundan dolayı, bazen amidoksimler oksiamidin olarak adlandırılır. Amidoksimler ayrıca hidroksamik asitlerle de ilişkilidir. İlk amidoksimi; 1873’de Lossen ve Schiffdecker, hidroksilamin ve hidrojen siyanidden sentezlediler fakat yapısını açıklayamadılar. 1884’de Tiemann, ilk kez amidoksim ismini kullanmıştır [6]. Amidoksim, amid, amidin ve hidroksamik asitin formülleri Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Amidoksim, amid, amidin ve hidroksamik asitin formülleri

5.1. Amidoksimlerin Sentezi

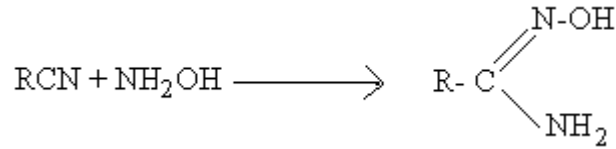
Amidoksimler, şu yöntemlerle sentezlenebilirler:

1. Nitriller üzerine hidroksilamin etkisi
2. Amitler ve tiyoamitler üzerine hidroksilamin etkisi
3. Nitrosolik ve nitrolik asitin indirgenmesi
4. Hidroksimik asit klorürleri üzerine amonyakın etkisi
5. Oksi amidoksimlerin indirgenmesi
6. İmino eterler üzerine hidroksilamin etkisi
7. Amidin hidroklorürler üzerine hidroksilamin etkisi
8. Oksiminoeterler üzerine amonyak etkisi
9. Aromatik aldehitler üzerine form amidoksimin etkisi

10. Glioksim peroksitler üzerine amonyağın etkisi

5.1.1. Nitriller Üzerine Hidroksilamin Etkisiyle Amidoksim Sentezi

En önemli amidoksim hazırlama işlemidir. Amidoksimin sentez tepkimesi aşağıda gösterilmiştir:



5.2. Amidoksimlerin Fiziksel Özellikleri

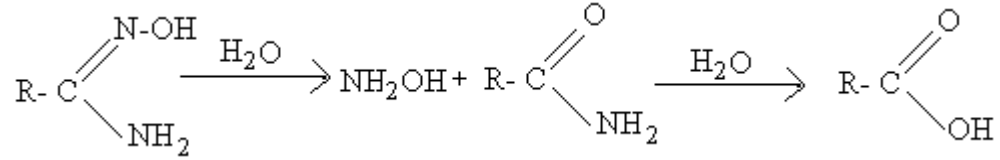
Amidoksimler; kristalin, renksiz bileşiklerdir. Erime noktalarının üzerine kadar ısıtıldığında, genelde ayrışırlar. Arilamidoksimler, alifatik amidoksimlerden daha karardır. Alifatik serinin ilk üyeleri suda çözünür, fakat çözünürlük mol kütlesinin artmasıyla azalır. Arilamidoksimler, suda az ya da hiç çözünmezler, alkol ve bazı organik çözücülerde çözünürler. IR spektrumunda, iyi tanımlanmış iki absorpsiyon bandı gösterirler [6].

5.3. Amidoksimlerin Kimyasal Özellikleri

Amidoksimler, amorf maddelerdir. Sulu alkali çözeltilerde ve seyreltik mineral asitlerde iyi çözünürler. Amidoksim tuzları, kolayca kristallenir ve erime noktaları belirlenir. Oksim grubunun hidrojen atomu (H) bir metalle yer değiştirebilir. Birçok sodyum (Na) ve gümüş (Ag) tuzları tanımlanmıştır. Amidoksimler, bazı metal tuzlarıyla renkli bileşikler oluşturur. Werner, metal atomunun oksim grubuna bağlı olduğu, iç kompleks yapısında çok sayıda bileşik sentezlemiştir. Bu amidoksimler, çeşitli maddeler için analitik ayıraç olarak kullanılabilir. Örneğin, oksamidoksim (Niccolox) Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} ile kompleks tuz oluşturur. Nikotin amidoksim, uranyumu spektrometrik olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Amidoksimler, suda ve organik çözücülerde çözünmeyen renkli bimoleküler kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler, amidoksimlerin tanımlanmasında kullanılır [6].

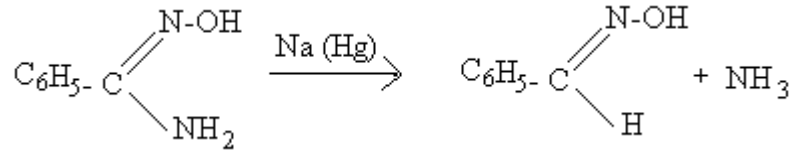
5.3.1. Hidroliz

Birçok amidoksim, oda sıcaklığında seyreltik mineral asitlerle ve bazlarla çözünür tuzlar oluşturur. Bu tuzlar, aynı ortamda ısıtıldığında tamamen hidroliz olurlar [6]. Amidoksimin hidroliz tepkimesi aşağıda gösterilmiştir:

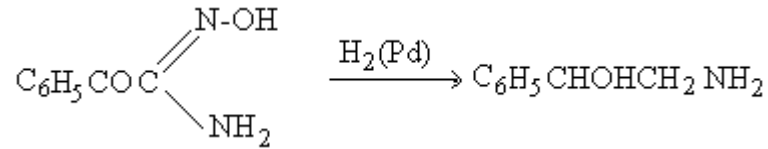


5.3.2. İndirgenme

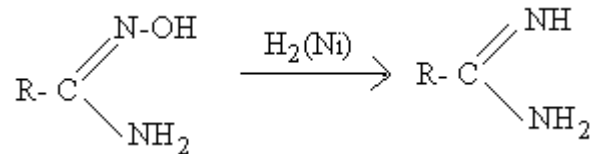
Benzamidoksim, sodyum amalgamı ile indirgendiğinde amonyak (NH₃) ve benzaldoksim oluşturur. Tepkime denklemi aşağıda gösterilmiştir:



Fenilglioksalamidoksim, 10–20 atm H₂ basıncında, Palladyum (Pd) katalizörlüğünde feniletanolamine indirgenir. Tepkime denklemi aşağıda gösterilmiştir:

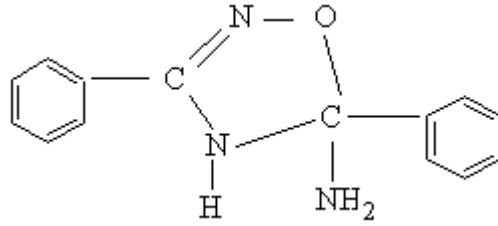


Amidinler, 30 atm basınç ve 60–80 °C sıcaklıkta, Raney nikeli varlığında uygun amidoksimlerin indirgenmesi ile elde edilirler [6]. Amidoksimin indirgenme tepkimesi aşağıda gösterilmiştir:



5.3.3. Yükseltgenme

Asetik asitte hazırlanan potasyum ferri siyanür, klorür veya bromürle sulu bikarbonattaki iyodür, benamidoksimle reaksiyon verdiğiinde, oluşan ürün aminohidroksadiazoldür [6]. Aminohidroksadiazolün formülü, aşağıda gösterilmiştir:



6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarımız; kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar, adsorbentin hazırlanması, karakterizasyon, adsorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon kinetiği, desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları olarak özetlenebilir.

6.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan PET lifler (30 filament, 110 dTex), SASA Co. (Adana)'dan sağlandı. Polimerizasyon işleminden önce, lif örnekleri 6 saat asetonla Soxhlet' de yıkandı ve 50 °C'da kurutuldu.

Aşı kopolimerizasyonunda kullanılan monomer; glisidil metakrilat (GMA) (Merck), herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmeden temin edildiği şekilde kullanıldı.

Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit (Bz_2O_2) (Merck), metanol ve kloroform karışımından iki kez kristallendirildikten sonra kullanıldı.

Tüm çalışmalarda destile su kullanılmıştır.

Deneylerde; Cr (VI) içeren stok çözeltiler hazırlamak amacıyla potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) (Merck) kullanılmıştır. Bu amaçla, 1000 ppm Cr (VI) çözeltisi hazırlanmış ve çalışma çözeltileri bu çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Cr (VI)'nın spektrofotometrik analizi için difenil karbazit çözeltisi kullanılmıştır.

Nitrilleme ve amidoksimleştirme deneylerinde, analitik saflıkta hidroksil amin hidroklorür ($NH_2OH.HCl$) (Merck), metil alkol (CH_3OH), sodyum hidroksit (NaOH), iminodiasetonitril (IDAN) gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Yarışmalı adsorpsiyon için; $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltilerinden 500 ppm hazırlandı. Çalışma çözeltileri de bu çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır.

Tampon çözeltiler şöyle hazırlandı:

pH=2 tamponu: 31,18 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ suda çözüldü, 2,45 ml % 85'lik H_3PO_4 ilave edilerek saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

pH 3 tamponu: 0,38 g CH_3COONa suda çözüldü, 25,3 mL 14,3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: 3,8 g CH_3COONa suda çözüldü, 25,3 mL 14,3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 5 tamponu: 3,8 g CH_3COONa suda çözüldü, 2,5 mL 14,3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 6 tamponu: 3,8 g CH_3COONa suda çözüldü, 0,25 mL 14,3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 7,1 tamponu: 1,244 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1,067 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8 tamponu: 1,07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 80 μL 14,7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 9 tamponu: 1,07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 800 μL 14,7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 10 tamponu: 1,07 g NH_4Cl suda çözüldü, 7,8 mL 14,7 M NH_3 ilave edildi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

6.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde ve analiz işlemlerinde kullanılan cihazlar Tablo 6.1’de gösterilmiştir.

Tablo 6.1. Kullanılan Cihazlar

ADI	MARKASI	BULUNDUĞU YER
Terazi	Precisa XB 220 A 0,0001 g duyarlılıkta	Bozok Üniversitesi
Etüv	Elektro. Mag. M 6040 P	Bozok Üniversitesi
Su banyosu	Memmert	Bozok Üniversitesi
Buzdolabı	İndesit	Bozok Üniversitesi
SEM	LEO 440	Erciyes Üniversitesi KOSGEB Teknoloji Geliştirme Merkezi
TGA	Perkin Elmer	Erciyes Üniversitesi KOSGEB Teknoloji Geliştirme Merkezi
ATR-FTIR	Perkin Elmer	Erciyes Üniversitesi KOSGEB Teknoloji Geliştirme Merkezi
UV-Vis Spektrometre	Shimadzu 1208	Bozok Üniversitesi
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei Standart	Bozok Üniversitesi
AAS	GBC 933 A	Kırıkkale Üniversitesi
DSC	Setaram 131	Bozok Üniversitesi
pH metre	Consort C 931	Bozok Üniversitesi

6.3. Adsorbent Hazırlama Yöntemi

Adsorbentin hazırlanması üç aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada PET liflere GMA aşılandı, ikinci aşamada PET-g-GMA lifleri iminodiasetonitrille modifiye edildi, üçüncü aşamada nitriller üzerine hidroksil amin hidroklorür etkisiyle amidoksim sentezlendi.

6.3.1. PET Liflere GMA Aşılması

Poli(etilen tereftalat) (PET) lifler ($0,300 \pm 0,001$ g), 50 mL' lik polimerizasyon tüpüne konduktan sonra, üzerine 0,3 mL glisidil metakrilat (GMA) kondu. Daha sonra, üzerine 2 mL asetonda çözünmüş benzoil peroksit (Bz_2O_2) ilave edildi ve karışım saf su ile 20 mL' ye tamamlanarak, hemen sıcaklığı ± 1 °C ile kontrol edilebilen su banyosuna daldırıldı. 2 saat süre sonunda, polimerizasyon karışımından alınan lif örnekleri saf su ile çalkalandı. Daha sonra lif örnekleri, yıkama suyu dört kez değiştirilerek 4 saat süreyle kaynayan suyla ve ardından da 6 saat Soxhlet' de su ile ekstrakte edilerek homopolimerlerden temizlendi ve 65 °C' de kurutuldu. Daha sonra tartıldı ve aşılama verimi (%A), orijinal ve aşılansmış lif kütlelerinden aşağıdaki eşitlik yardımıyla gravimetrik olarak hesaplandı.

$$\%A = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \quad (6.1)$$

W_g: aşılansmış lifin kuru kütlesi

W_o: orijinal lifin kuru kütlesi

6.3.2. PET-g-GMA Liflerinin İminodiasetonitrille Modifikasyonu

PET-g-GMA aşılı lifler içerisinde etanol de hazırlanmış 20 mL 0.425M IDAN çözeltisi olan balonlara alındı ve geri soğutucu altında 80 °C'da 6 saat karıştırıldı. Daha sonra, modifiye edilen lifler, balonlardan alınarak saf suyla yıkandı ve 50 °C'da kurutuldu.

6.3.3. Nitriller Üzerine Hidroksilamin Etkisiyle Amidoksim Sentezi

Deney 6.3.2'de modifiye edilen lifler, içerisinde metanol de hazırlanan hidroksil amin hidroklorür bulunan 250 mL'lik üç boyunlu balonlara alındı ve geri soğutucu altında 80 °C'da 24 saat karıştırıldı [24]. Sonra, amidoksime edilen lifler balondan alınarak saf su ile yıkandı ve 50 °C'da kurutuldu. Daha sonra, karakterizasyonları yapıldı ve adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak kullanıldı.

6.4. Karakterizasyon

GMA aşılantısı, iminodiaseto nitrille modifiye edilen ve amidoksime çevrilen lifler aşağıda belirtilen tekniklerle karakterize edilmiştir.

6.4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Hazırlanan lifsi adsorbentlerin yapısal karakterizasyonu için infrared spektrumları, Perkin Elmer Spektrum 400 ile alındı.

6.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan lifsi adsorbent örneklerinin yüzeyi altınla kaplandıktan sonra mikrografları, LEO 440 Computer Controlled Digital Model mikroskop ile alındı.

6.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan lifsi adsorbent örneklerinin TGA analizi, 25–500 °C sıcaklık aralığında, akış hızı 200 mL/dak. Olan helyum (He) atmosferinde, oda sıcaklığından başlayarak 10 °C/dak'lık ısıtma hızı ile Perkin Elmer termal analiz aleti kullanılarak yapıldı.

6.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarının tamamı, kesikli (batch) proses ile 50 mL'lik erlenlerde gerçekleştirdi. İstenen konsantrasyondaki çözeltiler, 100 mL'lik balon jodede farklı pH'larda farklı çözeltiler kullanılarak hazırlandı. Adsorbent olarak kullanılacak PET lifler $0,1 \pm 0,01$ g tartılarak, içerisinde 25 mL çözelti bulunan erlenin içine atılarak ağzı kapatıldı ve erlenler çalkalayıcıya yerleştirilerek 125 rpm hızda belirli sıcaklık, pH ve zamanda karıştırıldı. Belirli sürelerde numuneler alınarak metal iyonu konsantrasyonu AAS ve UV-Vis [79] ile tayin edildi. Adsorplanan iyon miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$q = (C_o - C) \cdot V / m \quad (6.2)$$

q: Bir gram adsorbent tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg/g)

C_o: Metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mg / L)

C: Metal çözeltisinin denge konsantrasyonu (mg / L)

V: Metal çözeltisinin hacmi (L)

m: Adsorbentin miktarı (g)

6.5.1. Yarışmalı Adsorpsiyon

Cr (VI), Ni (II), Cd (II), Co (II), Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının, sulu çözeltilerden yarışmalı adsorpsiyonu, kesikli (batch) proses ile gerçekleştirildi. Bu ağır metal iyonlarının, 500 ppm çözeltileri hazırlandı. Çalışma çözeltileri de, bu çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Kurutulmuş $0,1 \pm 0,01$ g amidoksime lifler, pH=2'ye ayarlanmış içinde 50 mL metal iyon çözeltisi (50 ppm) bulunan 50 mL' lik erlenlere eklendi. Karışım, 25°C sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Çözeltiler süzildükten sonra, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz edildi.

6.5.2. Adsorpsiyona pH Etkisi

pH=2–9 aralığındaki uygun tampon çözeltilerle, istenilen pH değerine ayarlanmış ağır metal çözeltisi (20 ppm, 25 mL), amidoksime çevrilen 0,1 g lifle 125 rpm hızında ve 24 saat süre ile çalkalayıcıda karıştırıldı. Adsorplanan madde miktarına karşı pH grafiği çizilerek, optimum pH değeri belirlendi.

6.5.3. Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişimi Etkisi

Amidoksime çevrilen 0,1 g lifle 10–500 ppm aralığındaki çeşitli iyon derişimleri (125 rpm, 25 mL) optimum pH'da karıştırıldı. Adsorplanan madde miktarına karşı, iyon derişiminin grafiği çizildi ve adsorbentin, maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlendi.

6.5.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Diğer değişkenler sabit tutularak; belirlenen sıcaklıklarda, amidoksime çevrilen 0,1 g lif ile belirli derişimdeki iyon çözeltisi (125 rpm, 25 mL), 24 saat çalkalayıcıda karıştırıldı. Adsorplanan madde miktarına karşı, sıcaklığın grafiği çizilerek, optimum sıcaklık bulundu.

6.6. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Diğer değişkenler sabit tutularak; amidoksime çevrilen 0,1 g lifle, değişik sürelerde yapılan adsorpsiyon çalışmalarındaki veriler kullanılarak, çeşitli hız denklemlerine göre hız grafikleri çizildi. Elde edilen doğruların lineer regresyon katsayısı (R^2) ve adsorplanan madde miktarının deneysel değeri ve bu denklemlerden bulunacak teorik değerlerinin uyumluluğundan, adsorpsiyonun kinetiğine karar verildi.

6.7. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışmalarında yine kesikli proses kullanıldı ve desorpsiyon çözeltileri ile adsorplanan metal iyonlarının geri kazanılması çalışıldı. Desorpsiyon çözeltilerinden alınan numuneler süzüldü ve desorbe olmuş metal iyonu derişimi AAS ile tayin edildi ve desorpsiyon değeri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

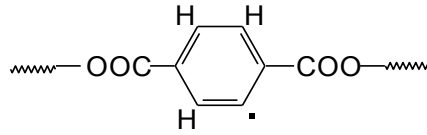
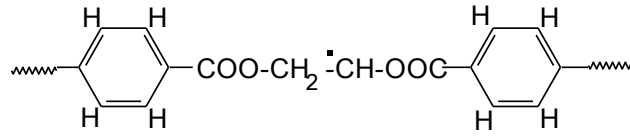
$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan iyon miktarı (mmol)}}{\text{Adsorplanan iyon miktarı (mmol)}} \times 100$$

6.8. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

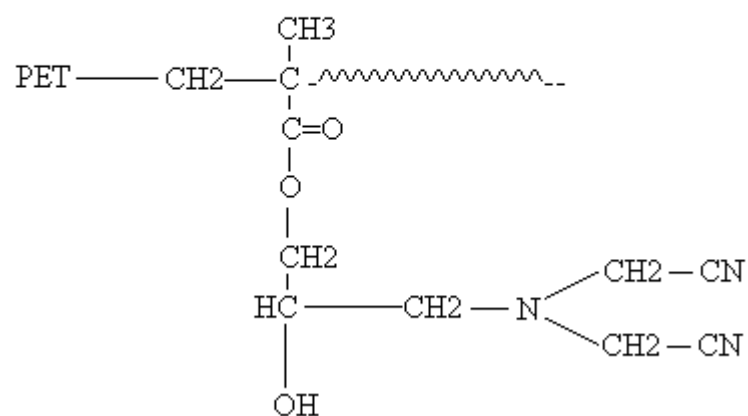
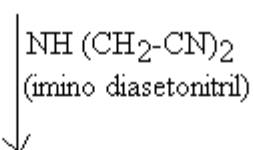
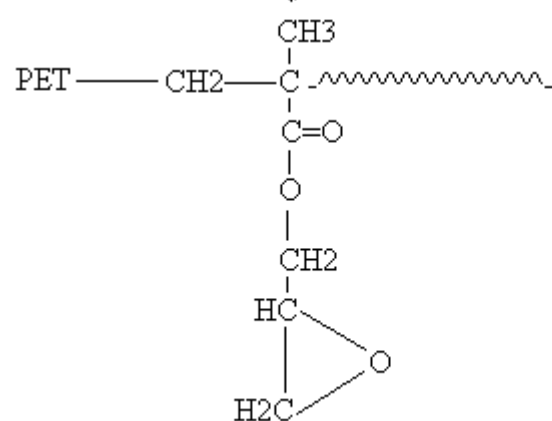
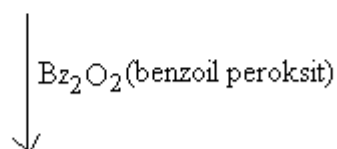
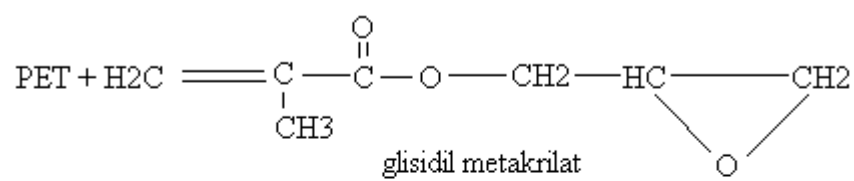
Desorbe edilen adsorbent, herhangi bir iyon için optimum adsorpsiyon şartlarında tekrar adsorbent olarak kullanıldı ve adsorpladığı madde miktarı belirledi. Adsorplanan madde miktarına karşı, kullanım sayısı grafiğe geçirildi.

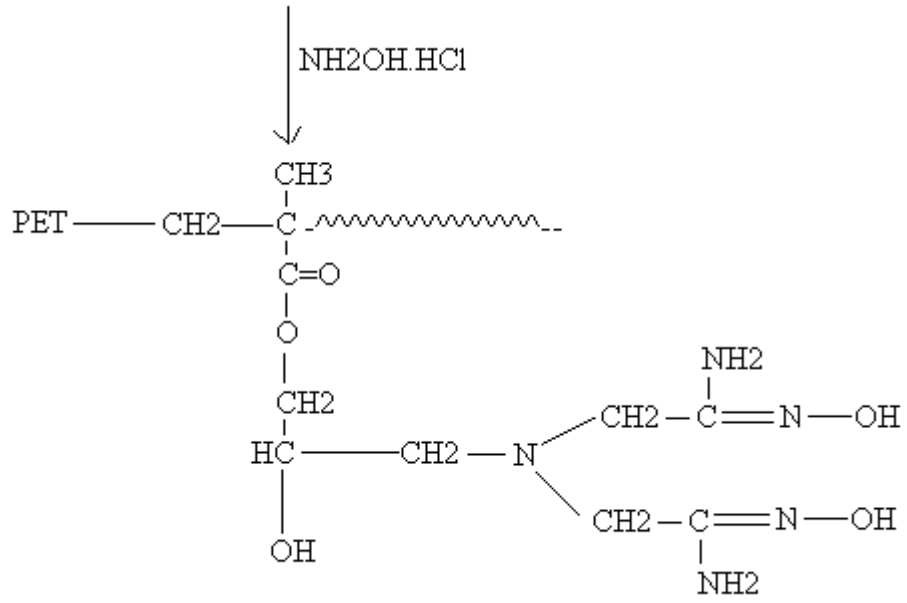
7. ARAŞTIRMA BULGULARI, TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, çift amidoksim grup içeren poliestер lifler, üç basamakta hazırlandı. Birinci basamakta, poliestер lif olan polietilen tereftalata (PET), benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanılarak, glisidil metakrilat (GMA) aşılandı. PET üzerine yapılan elektron spin rezonans (ESR) çalışmalarında, PET omurgasında aşağıda yapıları verilen iki radikalin oluştuğu belirtilmiştir [51,55].



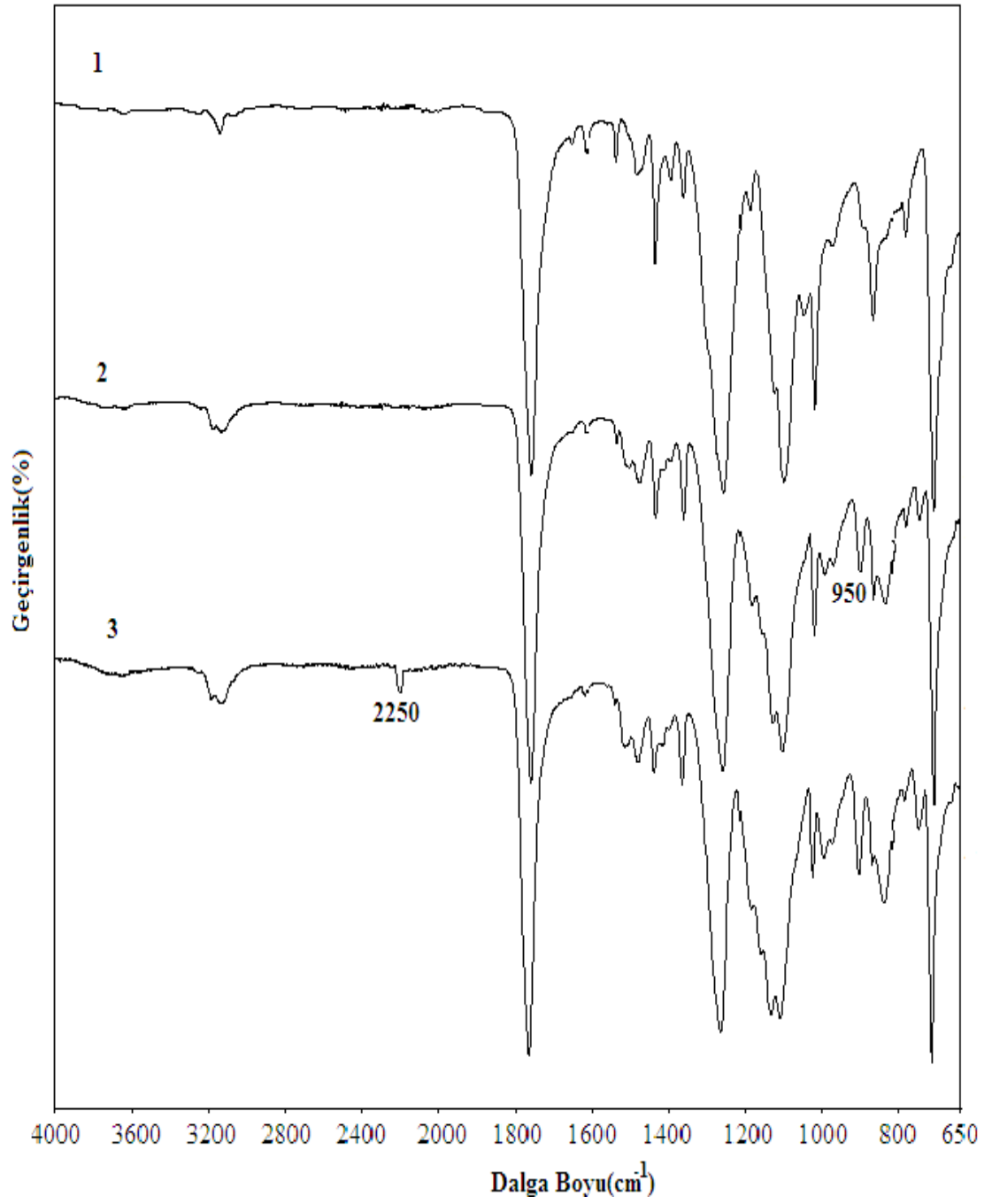
Bu radikallerin, PET'in doğrudan başlatıcı ile etkileşmesinden ya da transfer tepkimeleriyle oluşacağı düşünülmektedir [56]. PET üzerinde oluşan bu aktif merkezlere, GMA monomerlerinin bağlanmasıyla, aşılama gerçekleşir. İkinci basamakta, iki nitril grubu içeren iminodiaseto nitrille (IDAN), GMA birimlerindeki epoksi grubunun modifikasyonu sağlandı. Üçüncü basamakta ise, metanol çözeltisindeki hidroksil amin hidroklorür ile nitril gruplarının kimyasal modifikasyonu sonucu, nitril grupları amidoksime dönüştürüldü. Çift amidoksim grup içeren lifsi adsorbent hazırlama şeması, Şekil 7.1'de gösterilmiştir:





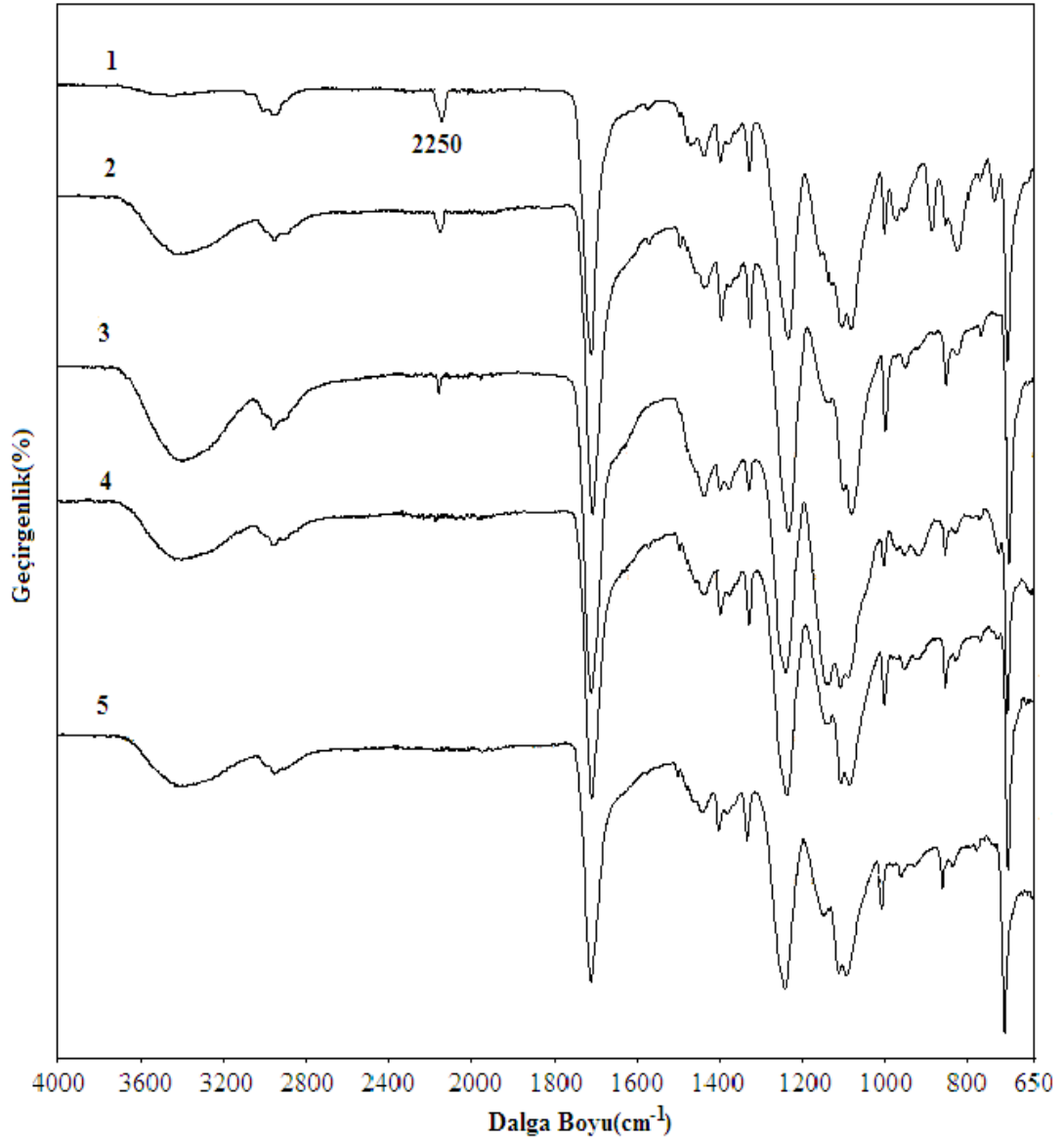
Şekil 7.1. Adsorbent hazırlama basamakları.

Saf, aşıllı ve modifiye edilmiş liflerin ATR-FTIR spektrumları Şekil 7.2’de verildi. Şekil 7.2’ de 2 no’lu spektruma bakıldığında, orijinal PET liflerin spektrumunda görülmeyen 950 cm^{-1} ’de GMA’ nın epoksi grubunun bandı [19] ve 3 no’lu spektruma bakıldığında ise 2250 cm^{-1} ’de $-\text{CN}$ ’e ait olan yeni bandlar görülmektedir. Bu durum, GMA’nın PET liflere aşılandığı ve modifikasyondan sonra 2250 cm^{-1} ’de gözlenen yeni band, modifikasyonun gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir [23].



Şekil 7.2. Saf, aşılı ve modifiye edilmiş PET liflerin ATR-FTIR spektrumları
(1) Saf PET; (2) PET-g-GMA; (3) Modifiye edilmiş PET

Değişik sürelerde amidoksim'e çevrilen liflerin, ATR-FTIR spektrumları alınarak Şekil 7.3'de gösterildi.

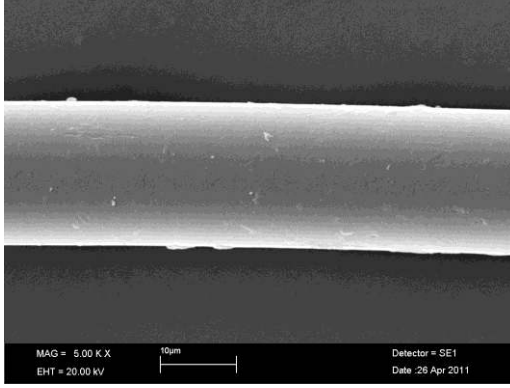


Şekil 7.3. Değişik sürelerde amidoksim'e çevrilen PET liflerin ATR-FTIR spektrumları (1) 0 saat; (2) 6 saat; (3) 12 saat; (4) 18 saat; (5) 24 saat

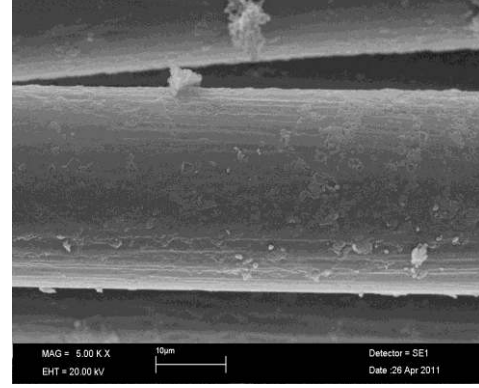
Şekilde görüldüğü gibi, 2250 cm⁻¹'deki spektrumun şiddeti amidoksimleşme süresiyle azalmaktadır. 24 saat süre ile amidoksim'e çevrilen liflerin spektrumunda ise –CN'e ait olan spektrumun kaybolduğu gözlemlendi. Bu spektrumun gözlenmemesi amidoksim'e dönüşmenin tamamlandığı şeklinde yorumlanarak, 24 saatin amidoksimleşme süresi olarak yeterli olduğu kabul edildi.

7.1. Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları

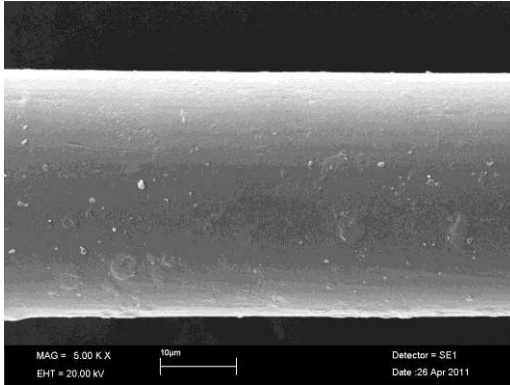
Saf PET, PET-g-GMA ve modifiye edilmiş PET liflerin yüzey analizleri LEO 440 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Şekil 7.4’de 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Cr (VI) yüklenmiş amidoksime PET lifin 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı da Şekil 7.5’de verilmiştir.



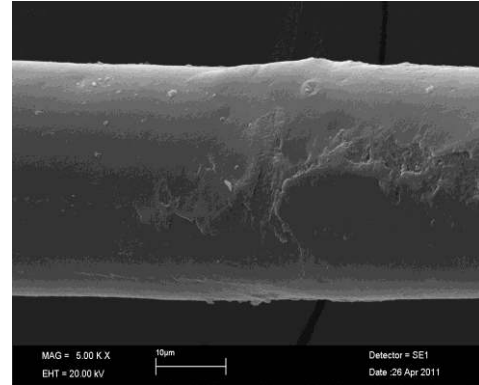
(a) Saf PET



(b) GMA aşılı PET

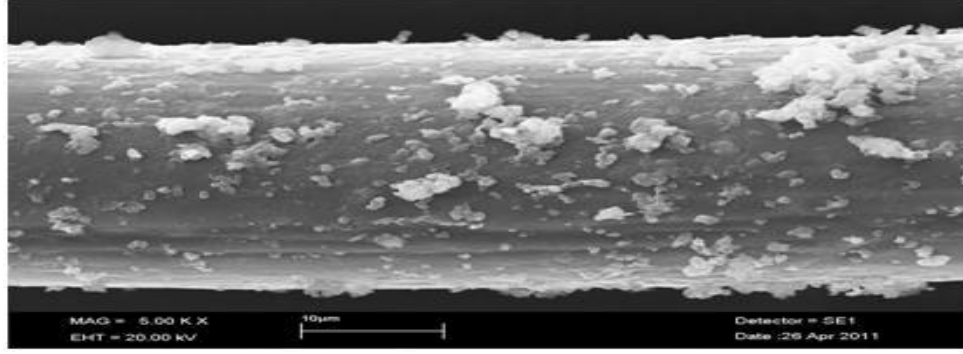


(c) Modifiye edilen PET



(d) Amidoksime edilen PET

Şekil 7.4. (a) Saf PET (b) PET-g-GMA, %82,8; (c) Nitrillenmiş PET lif;
(d) Amidoksime edilmiş PET lifin 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafları

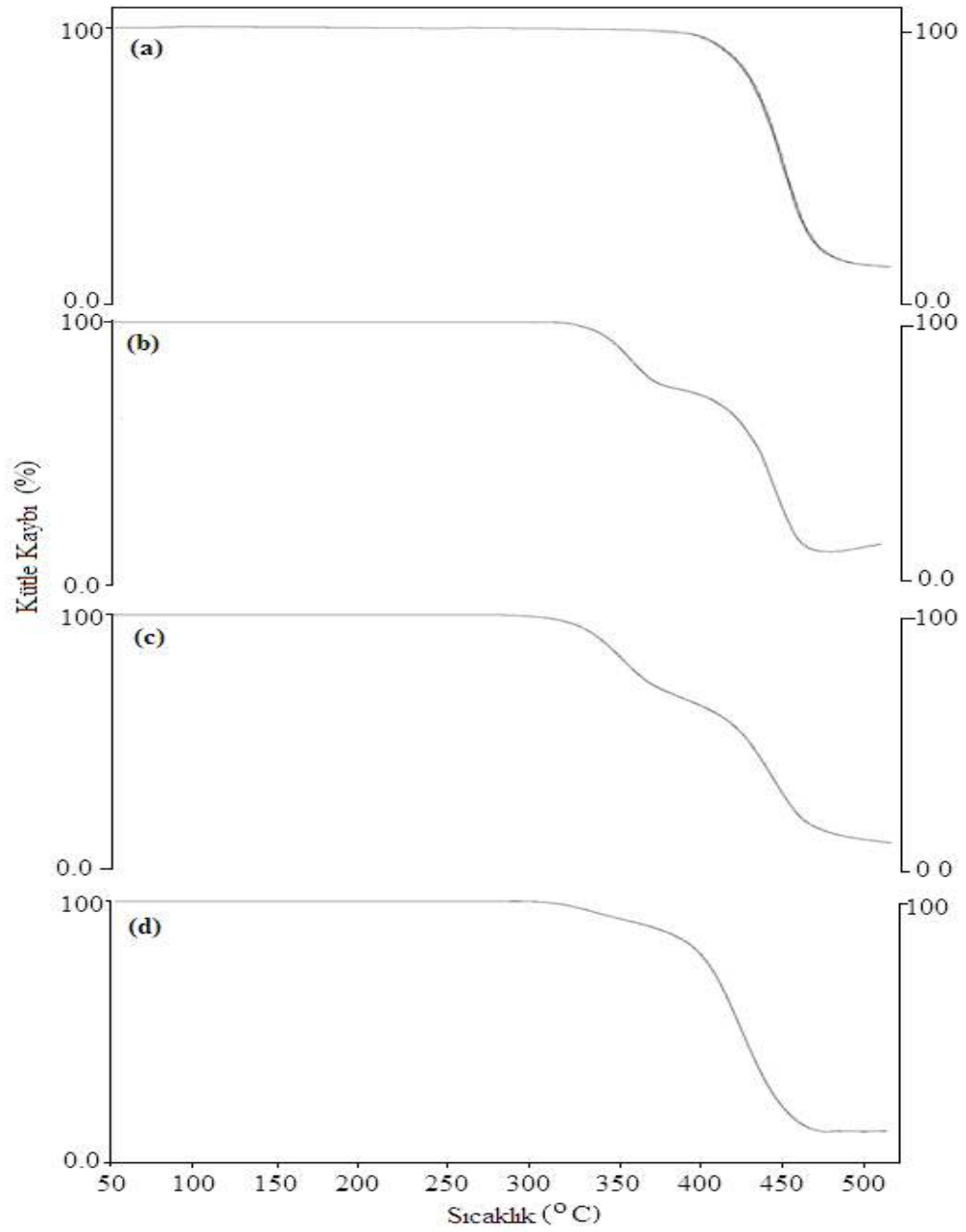


Şekil 7.5. Cr (VI) yüklenmiş amidoksime PET lifin 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 7.4a’ daki SEM görüntüleri incelendiğinde, saf PET lifin yüzeyinin, bazı kirliliklerin dışında oldukça homojen ve tek düze olduğu görülmektedir. Ancak, Şekil 7.4b’deki GMA aşılı liflerin SEM görüntüleri incelendiğinde; yüzey morfolojisinde değişim gözlenmekte, yüzey nispeten düz ve homojen yapısını korusa da, lif uzunluğuna paralel bir yönelmenin ve aşılama ile bir tabakalaşmanın olduğu görülmektedir. Aşılama; lifin her bölgesine homojen bir etki yaparak, sadece lif çapının artışına neden olmuştur. Yine Şekil 7.4c ve Şekil 7.4d’de görüldüğü gibi; yapılan modifikasyon, lif geometrisini etkilememiş ve lifin uzunluğuna görüntüsünde deforme edici, lokal bir etki yapmamıştır.

7.2. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Şekil 7.6’da saf PET, GMA aşılı ve modifiye edilmiş PET liflerin termogramları görülmektedir. Şekil 7.6’dan görüldüğü gibi; saf PET’in 397 °C’da başlayan bozunması tek basamakta gerçekleşirken, % 82,8 GMA aşılması ile PET’ in başlangıç bozunma sıcaklığı, 340 °C’a düşerek iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Modifiye edilen liflerin termogramları, PET-g-GMA aşılı liflerle karşılaştırıldığında bozunma başlangıç sıcaklığının ve basamağının değişmediği görülmektedir. Yine termogramlardan görüldüğü gibi, hazırlanan adsorbentin 300 °C’a kadar termal kararlılığının iyi olduğu söylenebilir.



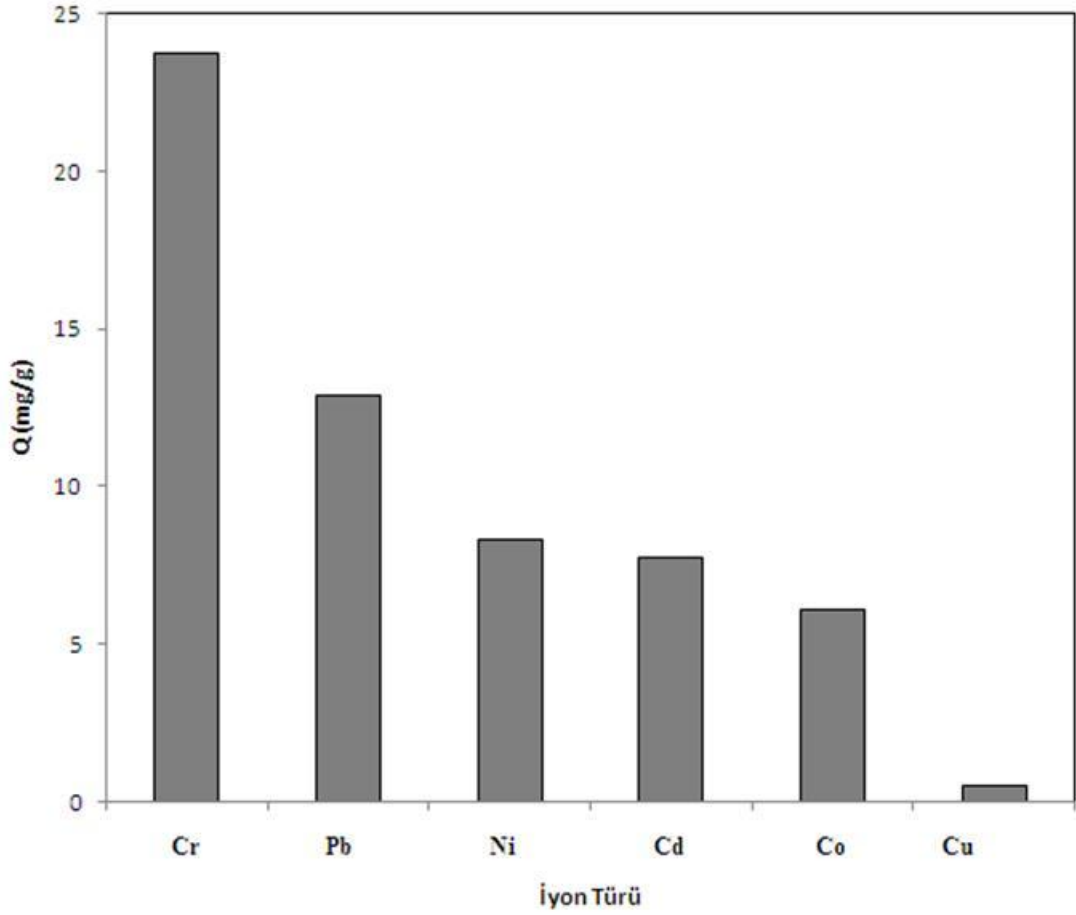
Şe
Şil 7.6. Saf PET, aşıllı ve modifiye edilmiş PET liflerin termogramları (a) Saf PET, (b) PET-g-GMA, (c) Nitrillenmiş PET, (d) Amidoksime edilmiş

7.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları; yarışmalı adsorpsiyon, adsorpsiyona amidoksimleşme süresi, pH, karıştırma süresi, başlangıç iyon derişimi ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi olarak özetlenebilir.

7.3.1. Yarışmalı Adsorpsiyon

Hazırlanan adsorbentin seçiciliğini araştırmak amacıyla, 50 ppm'lik Cr (VI), Pb (II), Co (II), Ni (II), Cd (II) ve Cu (II) iyonları içeren sulu çözeltide, metallerin yarışmalı adsorpsiyonla giderilmesi çalışmaları sonucu, elde edilen veriler Şekil 7.7'de gösterilmiştir.

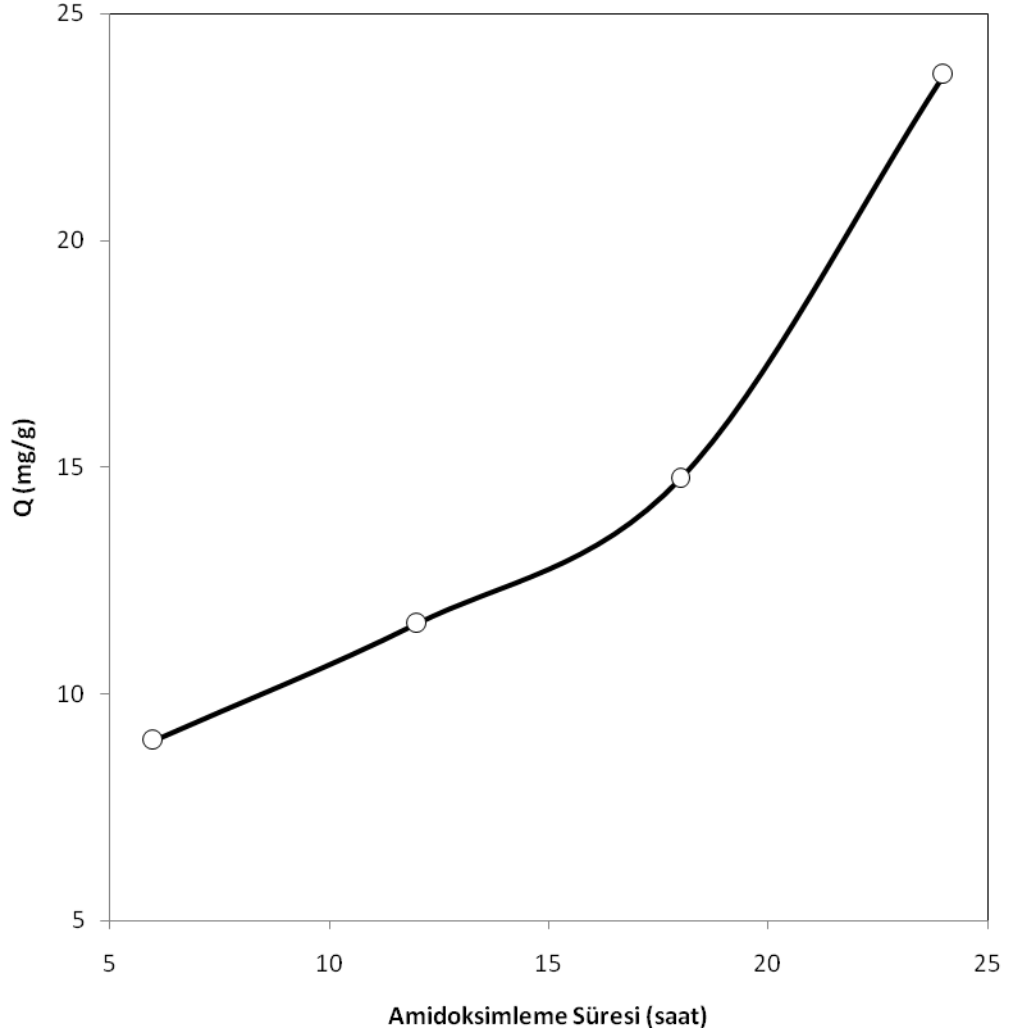


Şekil 7.7. Amidoksime edilen PET liflerin bazı ağır metallere karşı seçiciliğı.
 $C_i = 50$ ppm; pH=2; t= 24 saat; T= 25 °C; adsorbent miktarı= 0,1 g

Şekilden görüldüğü gibi, amidoksime edilen PET liflerin Cr (VI) iyonuna karşı seçici olduğu belirlendi ve bundan sonra ki çalışmalar, Cr (VI) kullanılarak gerçekleştirildi.

7.3.2. Adsorpsiyona Amidoksimleme Süresinin Etkisi

Adsorpsiyona; amidoksimleşme süresinin etkisini araştırmak amacıyla, değişik sürelerde amidoksime edilen liflerin, adsorbent olarak kullanılması sonucu elde edilen deneysel veriler Şekil 7.8’de gösterildi.



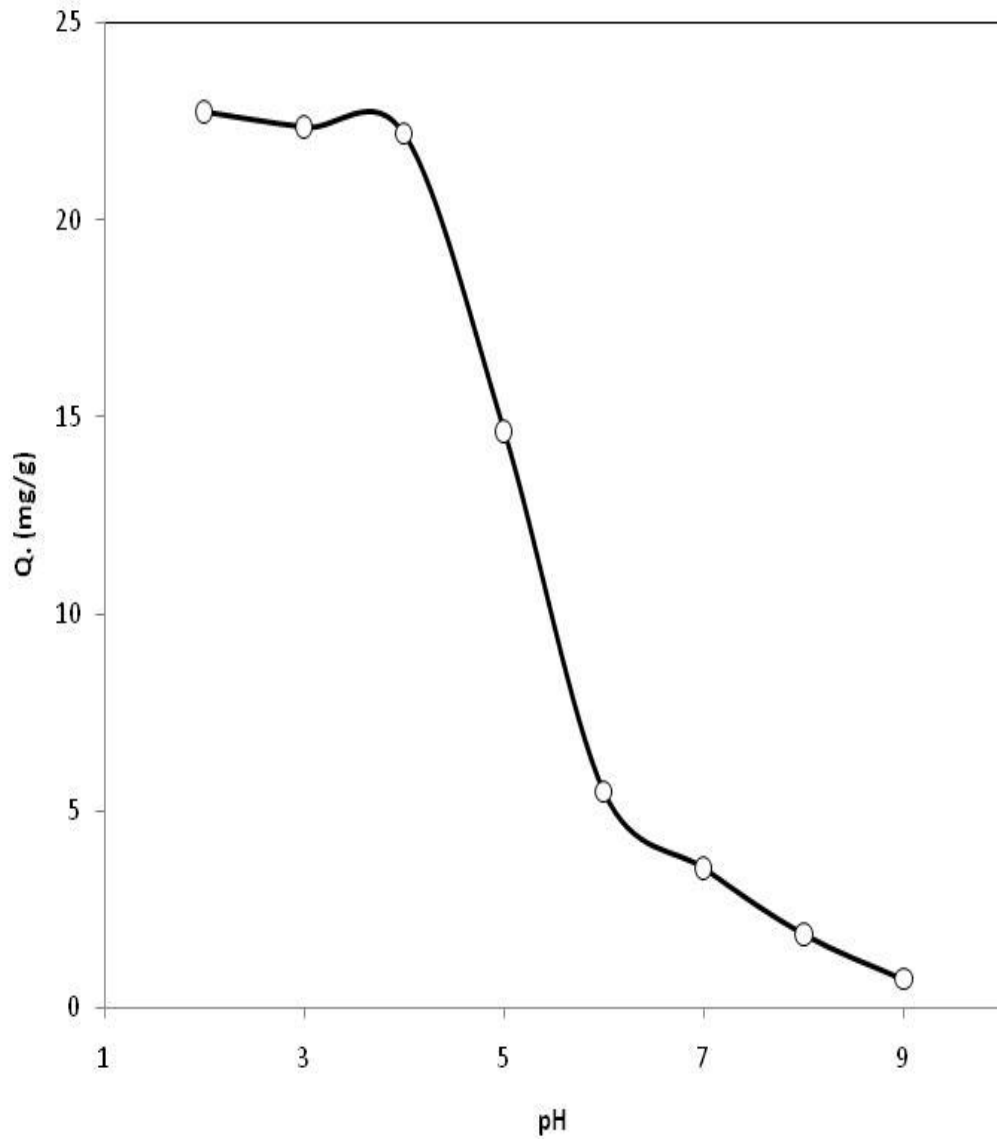
Şekil 7.8. Cr (VI) giderimine amidoksimleşme süresinin etkisi.
 $C_i = 50$ ppm; $T = 25$ °C; $t = 24$ saat; $pH = 2$;
adsorbent miktarı= 0,1 g.

Şekil 7.8’de görüldüğü gibi, amidoksimleşme süresinin artması ile adsorplanan Cr (VI) miktarı artmaktadır. Bu durum, amidoksimleşme süresinin artması ile lif yüzeyindeki fonksiyonel grupların arttığı şeklinde açıklanabilir. Yine şekilde, yirmi saatin üzerindeki amidoksimleşme süresinin, daha etkin olduğu görüldüğünden, 24 saat amidoksimleşme süresinin yeterli zaman olduğu düşünüldü.

7.3.3. Adsorpsiyona pH Etkisi

Adsorpsiyon işleminde, sulu çözeltilerin pH'ı önemli bir kontrol parametresidir. Farklı pH değerlerinde, asidik ve bazik grupların protonlanma ve deprotonlanma davranışı, lifin yüzey yapısını ve metal iyonlarının farklı formlarda bulunmasını etkiler. Diğer parametreler sabit tutularak, Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi, pH=2–9 aralığında incelendi. Amidoksime lifler üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu, pH' ın bir fonksiyonu olarak Şekil 7.9'da gösterildi.

Şekilden görüldüğü gibi, amidoksime lif ile Cr (VI) iyonunun adsorpsiyon kapasitesi, pH'dan oldukça etkilenmektedir. Maksimum adsorpsiyon (96,6%) pH=2'de gerçekleşti, fakat pH arttırıldığında adsorpsiyon azaldı. Stabilitate diyagramından; sulu çözeltilerde en çok rastlanan Cr (VI) türlerinin, asit kromat iyonu (HCrO_4^-), kromat iyonu (CrO_4^{2-}), dikromat iyonu ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ve diğer oksianyonlar olduğu anlaşılır. Stabilitate diyagramından; Cr (VI)-su sistemi için, pH=7 ve yukarısındaki çözeltilerde ana tür kromat iyonu (CrO_4^{2-}) iken, düşük pH değerinde asit kromat iyonunun (HCrO_4^-) baskın tür olduğu anlaşılır. Amidoksime lif yüzeyinin aktif gruplarını protonlamak için, düşük pH'da daha çok proton var olduğundan, maksimum adsorpsiyon pH=2' de gerçekleşir. Protonlanmış amidoksime gruplar, elektrostatik etkileşim yoluyla, çözeltide negatif elektrik yükü taşıyan Cr (VI) türlerini çekebilir. pH artarken OH^- iyonları konsantrasyonu artar ve tamamen negatifleşen adsorbent yüzeyindeki yük, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} ve HCrO_4^- gibi negatif yüklü Cr (VI) iyonlarının sorpsiyonunu engeller. Sonuçta, yüksek pH'da Cr (VI) iyonunun sorpsiyonu azalır [64].



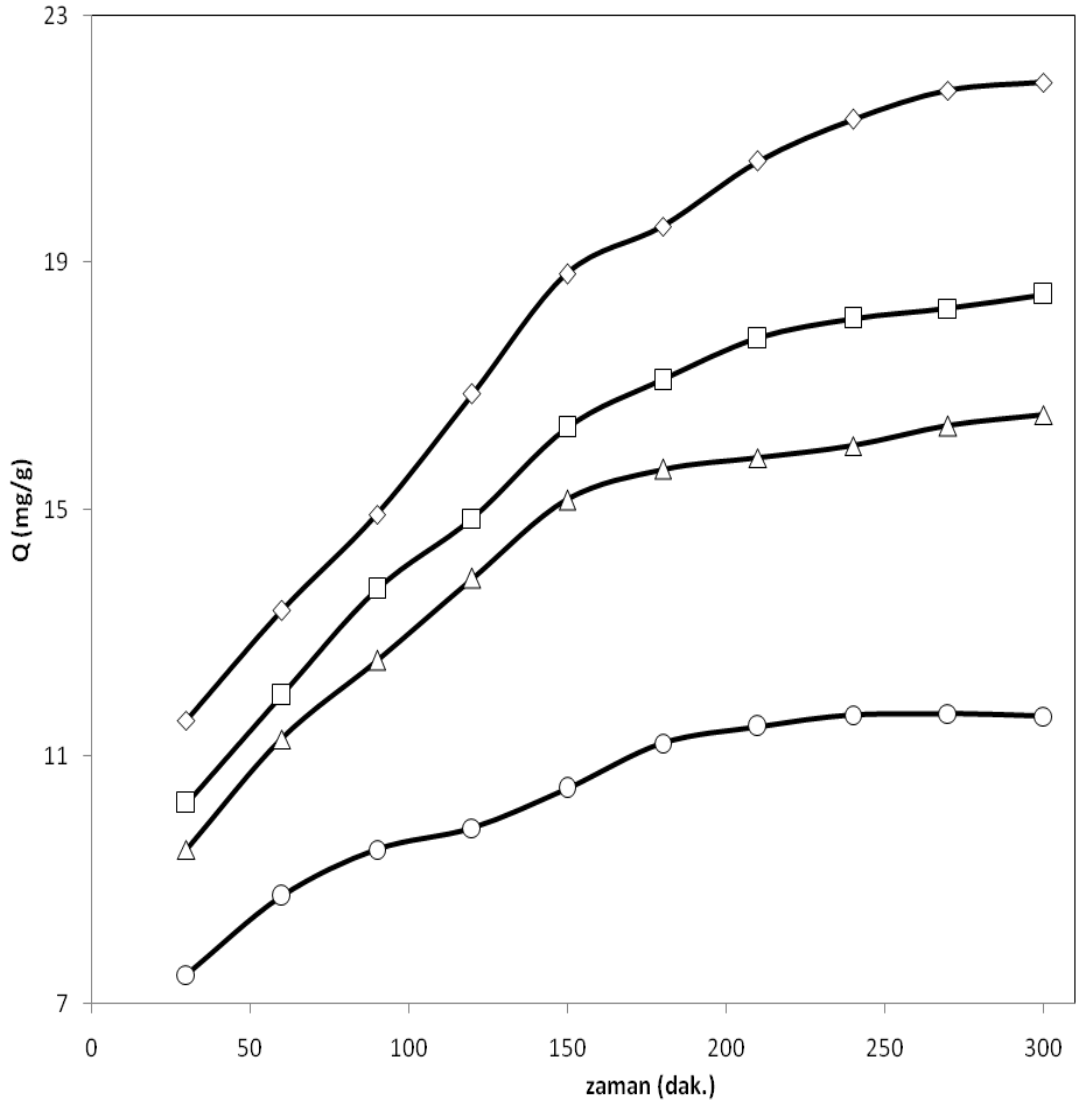
Şekil 7.9. Cr (VI) giderimine ortam pH'nın etkisi.

$C_i = 50$ ppm; $T = 25$ °C; $t = 24$ saat; adsorbent miktarı = 0,1 g

7.3.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

Amidoksime edilen lifler üzerine Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonunda, adsorpsiyon süresinin etkisini tespit etmek için, deneyler belirlenen optimum pH değerlerinde, değişik başlangıç iyonu derişiminde, farklı adsorpsiyon sürelerinde yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.10'da verilmiştir. Şekil 7.10'dan görüldüğü gibi, farklı başlangıç derişimlerdeki Cr (VI) adsorpsiyonun, başlangıçta hızlı daha sonra yavaş bir artışla artarak, yaklaşık dört saatte denge koşulunun sağlandığı görülmektedir.

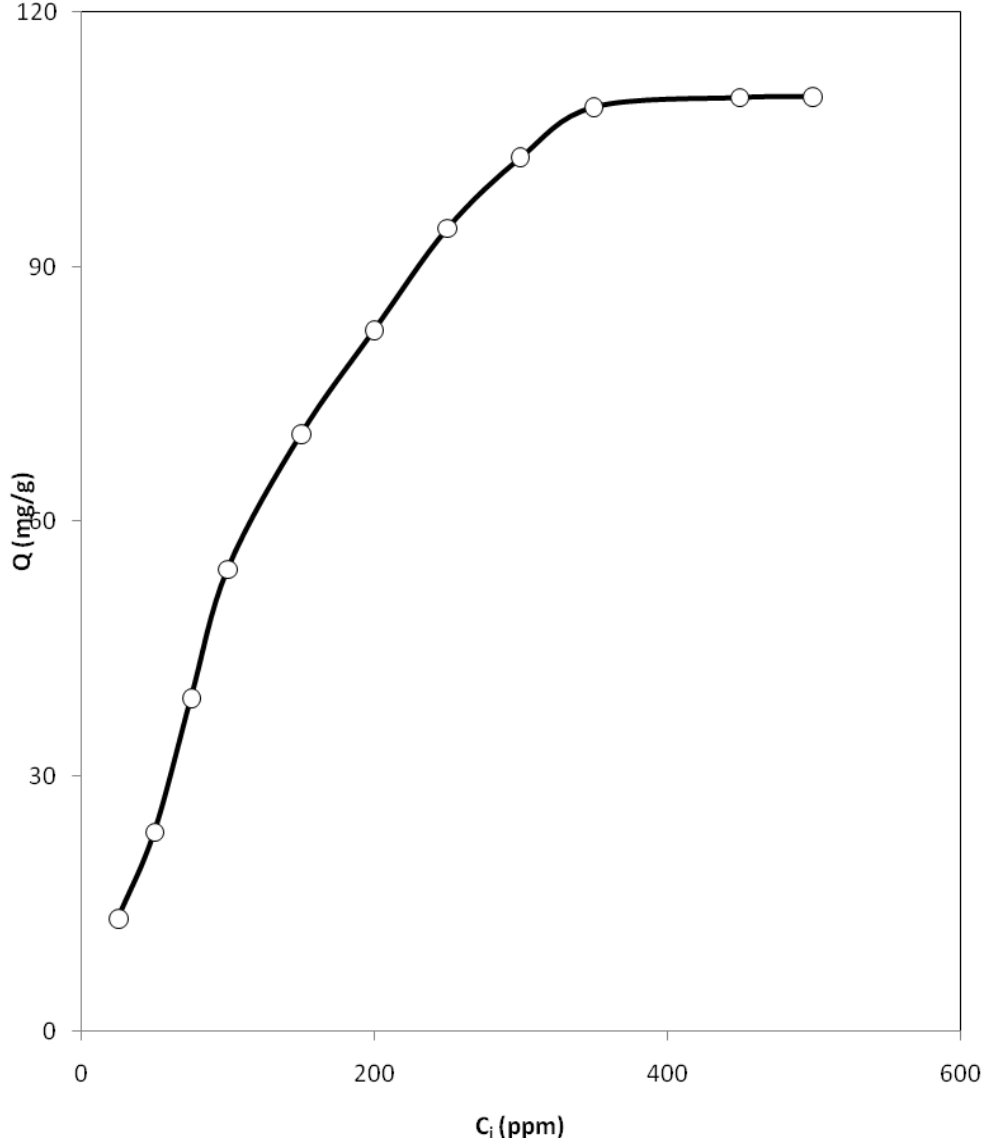
Bu durum, başlangıçta Cr (VI) iyonlarının hızlıca yüzeydeki fonksiyonel gruplarla etkileşerek hızlı bir adsorpsiyon, daha sonra tutunan bu iyonların sterik etkisinden dolayı, bir yavaşlama olduğu şeklinde açıklanabilir. Ayrıca şekilden, denge koşulu süresinin başlangıç derişiminden etkilenmediği görülmektedir.



Şekil 7.10. Cr (VI) giderimine sürenin etkisi.
pH = 2.0; T=25 °C; t= 24 saat; adsorbent miktarı= 0,1g
(○) 25 ppm, (Δ) 50 ppm, (□) 75 ppm, (◇) 100 ppm

7.3.5. Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişimi Etkisi

Bu bölümde Cr (VI) iyonlarının başlangıç derişimlerinin, adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır ve deney sonuçları Şekil 7.11’de verilmiştir.

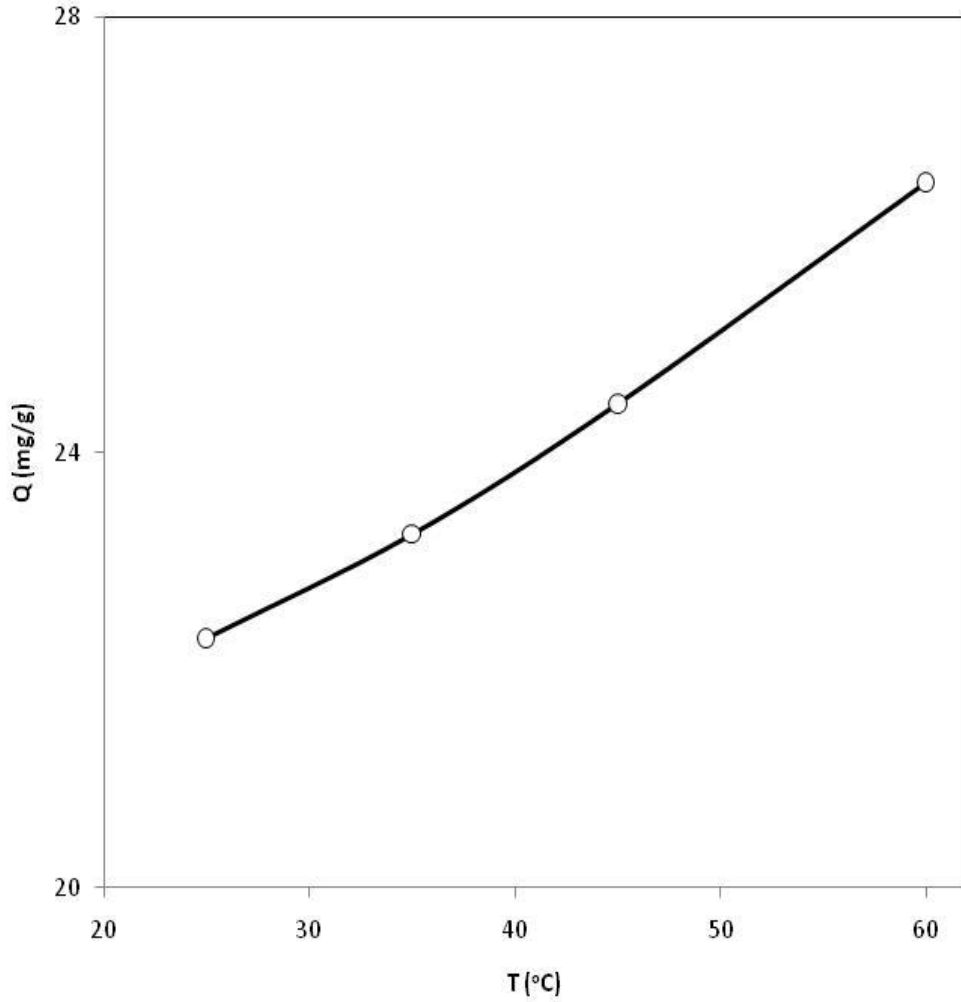


Şekil 7.11. Cr (VI) giderimine derişim etkisi.
pH = 2.0; T=25 °C; t= 24 saat; adsorbent miktarı= 0,1 g.

Şekil 7.11’de görüldüğü gibi, artan başlangıç iyon derişimi ile adsorplanan miktar artmakta ve yaklaşık 400 ppm’de doygunluğa ulaşmaktadır. Bu durum, amidoksime edilen liflerin, doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Benzer durum, literatürde değişik çalışmalarda da gözlenmiştir [59].

7.3.6. Adsorpsiyona Sıcaklık Etkisi

Amidoksime edilen lifler üzerine Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonunda, ortam sıcaklığının etkisini araştırmak üzere bölüm 6.5.4'deki deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Adsorplanan miktara karşılık, ortam sıcaklıkları grafiğe aktarıldı. Şekil 7.12'de görüldüğü gibi, Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu, sıcaklık artışıyla artmıştır. Bu durum, ortam sıcaklığının artmasıyla liflerdeki şişmelerin artması ve difüzyonun kolaylaşması şeklinde açıklanabilir [22]. Dolayısıyla, adsorpsiyon işleminin, endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiğini söyleyebiliriz [40].



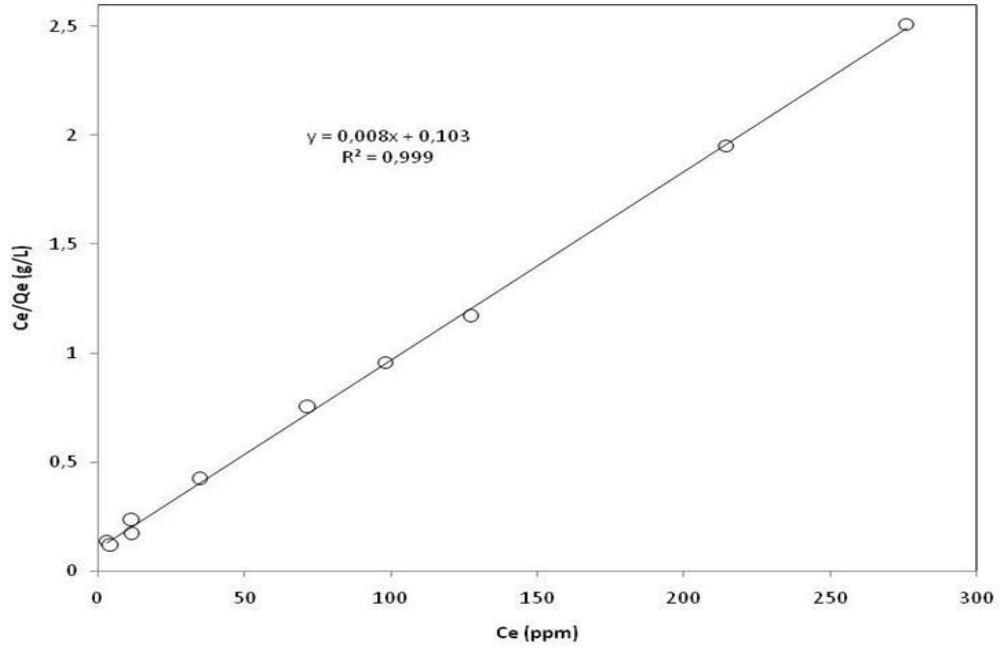
Şekil 7.12. Cr (VI) giderimine ortam sıcaklığının etkisi. pH= 2;
T= 25°C; t= 24 saat; C_i= 50 ppm; adsorbent miktarı= 0,1 g.

7.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek ve adsorpsiyonun karakteristik özelliklerini yorumlamak için Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi çizilerek, deneysel sonuçlar değerlendirildi. Adsorpsiyon izoterminden, adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (E) gibi değerler hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 7.2’de verilmiştir.

7.4.1. Langmuir İzotermi

Amidoksime edilen lifler üzerine Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi, adsorpsiyona başlangıç iyon derişimi etkisi deney verileri kullanılarak çizildi ve adsorpsiyon izotermi Şekil 7.13’de gösterildi. Langmuir izotermi $1/q_e$ ’ye karşı $1/C_e$ değerleri, grafiğe geçirilerek elde edilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon kapasiteleri (Q_0) ve doğrunun kesim noktasından da adsorpsiyon sabiti (b), değerleri hesaplanmıştır. Literatürde, yapılan bazı çalışmalarda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 7.1’de verilmiştir. Tablo 7.1’de amidoksime edilmiş PET lifin adsorpsiyon kapasitesinin 125 mg/g olduğu görülmektedir.



Şekil 7.13. Langmuir adsorpsiyon izotermi.

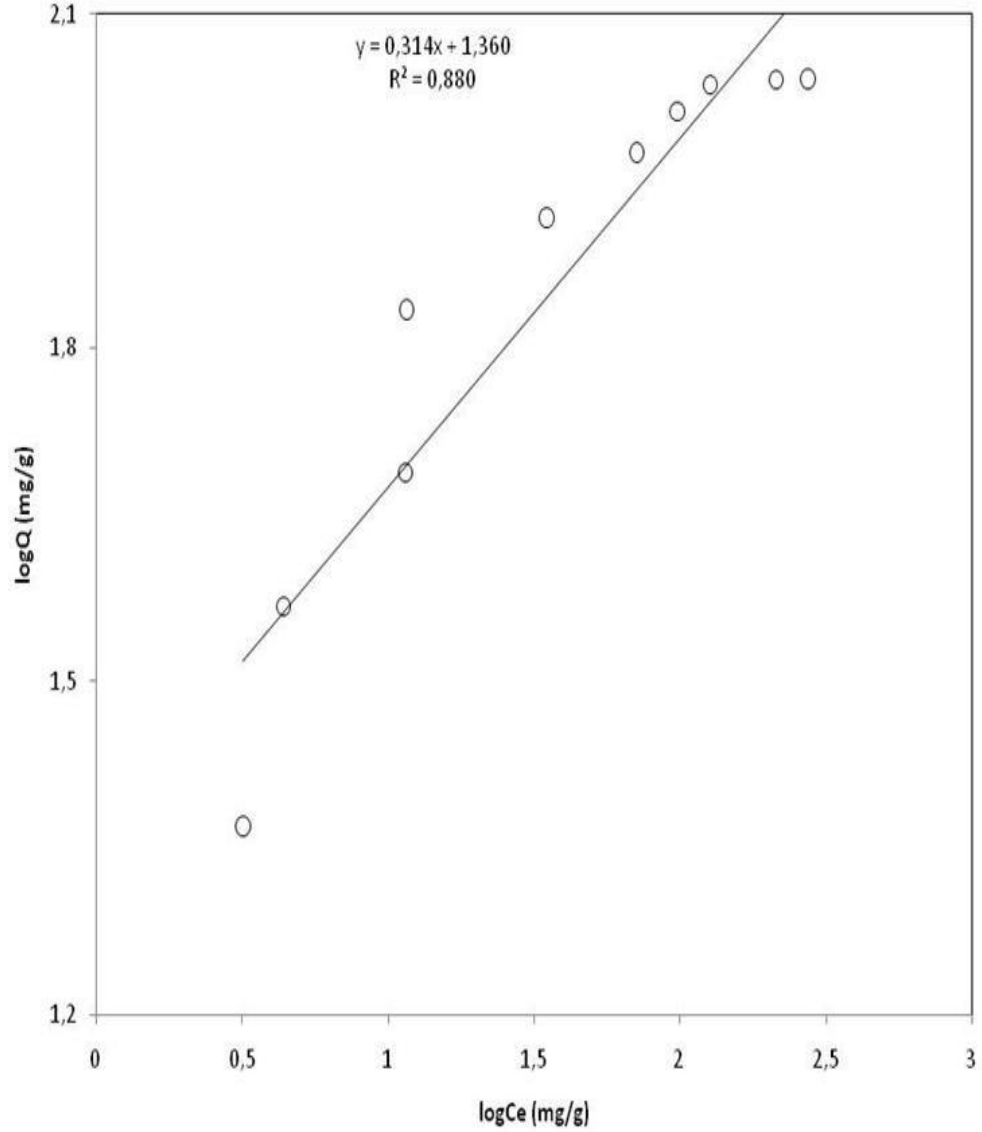
Tablo 7.1. Amidoksime edilmiş PET lifin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin diğer adsorbentlerle karşılaştırılması

Adsorbent Türü	Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	
Prina	200	12,5	[58]
Rhizopus arrhizus	200	25,00	[77]
Kırmızı çamur	30	1,60	[76]
Yün	100	8,66	[26]
Şeker kamışı küspesi	500	13,40	[84]
Hindistan cevizi kabuğu	80	29,00	[91]
Palamut meşesi atığı	200	24,96	[59]
Amidoksime edilmiş PET lif	400	125	Bu çalışma

Kaynak: Emine Malkoç (2006); ‘Cr(VI) Adsorption by Waste Acorn of *Quercus İthaburensis* In Fixed Beds,’ Prediction of Breakthrough Curves, Chemical Engineering Journal Science Citation Index 119 (1), 61–68.

7.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, $\log q_e$ ’ye karşı $\log C_e$ değerleri, grafiğe geçirilerek elde edildi ve Şekil 7.14’de gösterildi. Doğrusallaştırılmış Freundlich eşitliğine göre, elde edilen doğruların kesim noktasından, adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve doğrunun eğiminden de, adsorpsiyon sabiti (n) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler, Tablo 7.2’de özetlenmiştir.



Şekil 7.14. Freundlich adsorpsiyon izotermi

7.4.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) İzotermi

Dubinin Radushkevich izotermi, adsorpsiyonun tipini anlamamızı sağlar [86]. Dubinin Radushkevich izotermi ile ilgili detaylı bilgi teorik kısımda verilmiştir. Cr (VI) iyonlarının amidoksime edilen liflere desorpsiyon mekanizmasını belirlemek için, D-R izotermi çizilmiştir. D-R izotermi $\ln Q$ 'ya karşı ϵ^2 değerleri grafiğe geçirilerek elde edildi ve Şekil 7.15'de gösterildi. Elde edilen değerler, Tablo 7.2'de özetlenmiştir. Tablo 7.2'de görüldüğü gibi, hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değeri 12.91 kJ/mol'dür. E değerlerinin 8–16 kJ/mol aralığı iyon

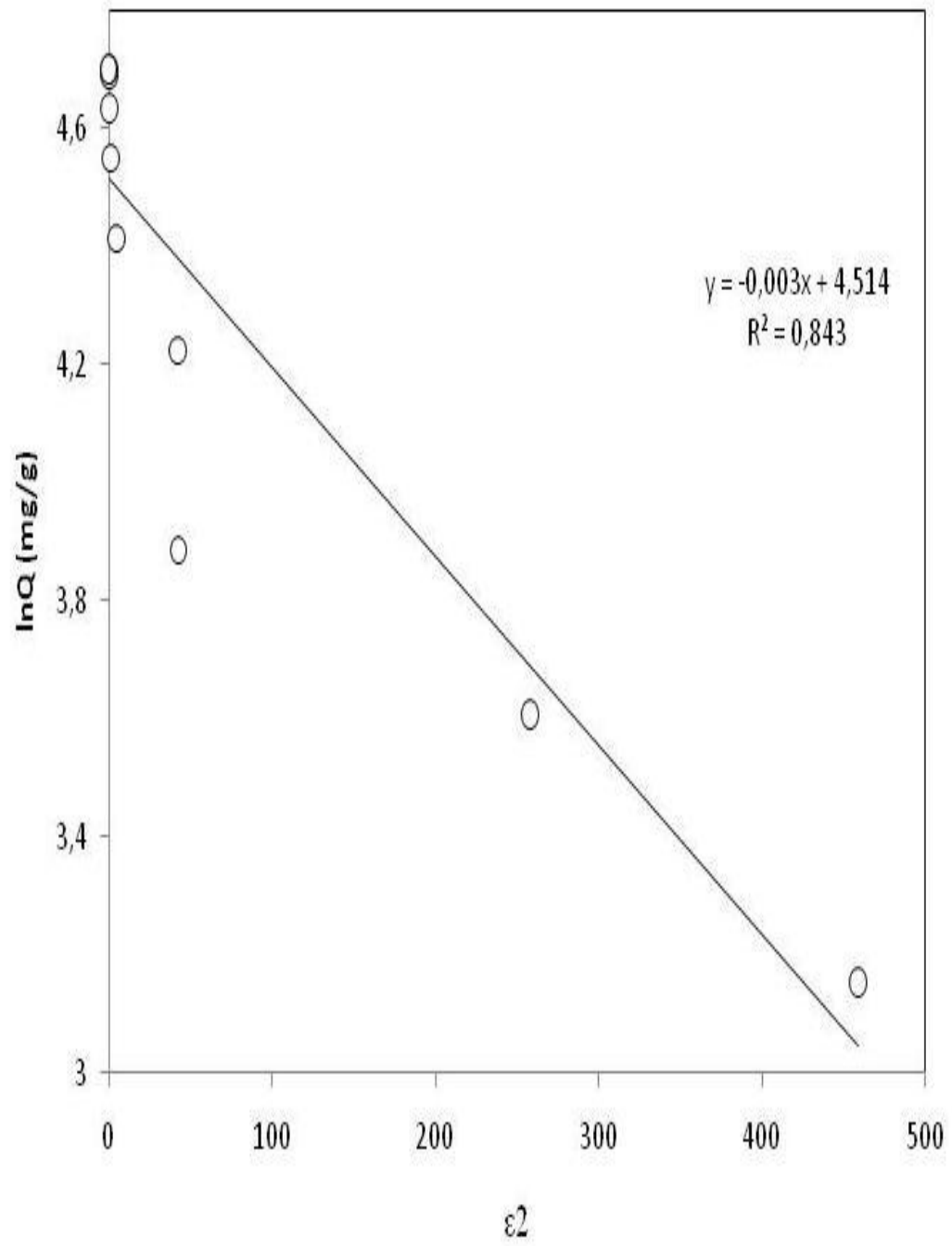
değişim mekanizmasına; 8 kJ/mol'den daha düşük seviyeleride Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, 8 kJ/mol'den daha büyük seviyeleride kimyasal adsorpsiyona karşılık gelmektedir [57]. Dolayısıyla, amidoksime edilen lifli adsorbentler üzerine Cr (VI) metal iyonlarının tutulmasında, iyon değişim mekanizmasının etkili olduğu anlaşılmaktadır.

D-R izotermi kullanılarak adsorpsiyon mekanizması açıklamalarına, literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Kilislioğlu ve arkadaşları Kaolinit üzerine U (VI)'nın adsorpsiyonunu çalışmışlar ve ortalama adsorpsiyon enerjisini (E) 6.51 kJ/mol olarak bulmuşlardır [48].

Singh ve arkadaşları aktif alümina üzerine As (III)'ün adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında E değerini 7.45 kJ/mol olarak bulmuşlar ve adsorpsiyon işlemini fiziksel adsorpsiyon olarak nitelemişlerdir [86].

Kilislioğlu ve arkadaşları, uranyumun Amberlit IR-118H reçinesine adsorpsiyonunda E değerini 7.14 kJ/mol olarak bulmuş ve adsorpsiyonu, fiziksel adsorpsiyon olarak nitelemişlerdir [49].

Mufazzal ve arkadaşları, poliüretan köpüğe Hg(II)-SCN kompleksinin adsorpsiyonunu ve termodinamik karakteristiklerini incelemişler ve adsorpsiyonun ortalama enerjisini 12,4 kJ/mol olarak bulmuşlardır [66]. Yazarlar, adsorpsiyonun mekanizmasını iyon değişim tipi bir kemisorpsiyon olarak değerlendirmişlerdir.



ekil 7.15. Dubinin Radushkevich adsorpsiyon izotermi.

§

Tablo 7.2. Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

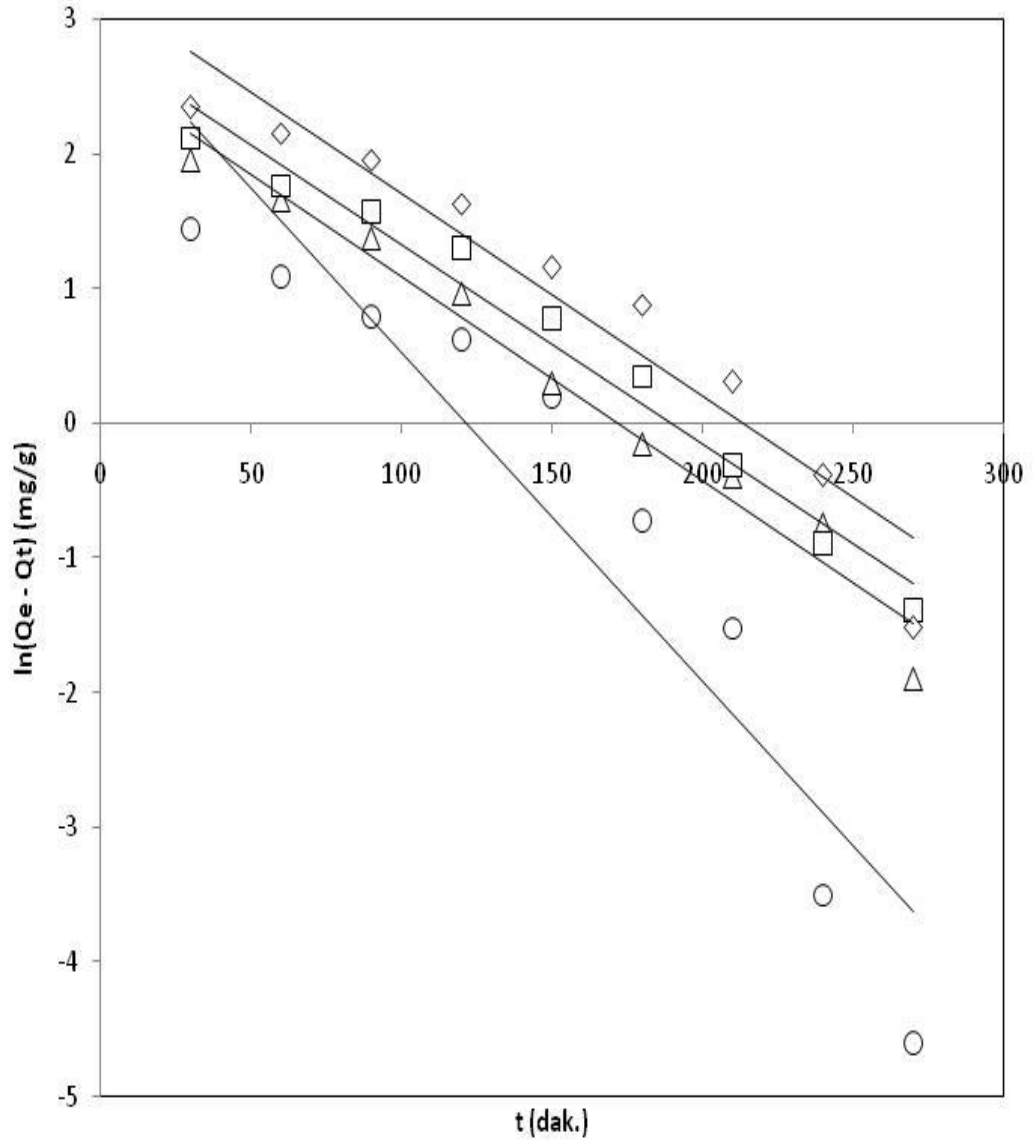
Langmuir model			Freundlich model			Dubinin–Radushkevich model			
Q _o	b	R ²	K _F	1/n	R ²	Q _m	β	E	R ²
(mg/g)	(L/mg)		(mg/g)	(L/g)		(mg/g)	(mol ² /kJ ²)	kJ/mol	
125	0.077	0.999	22.91	0.314	0.880	91.29	3.0 10 ⁻³	12.91	0.843

7.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Amidoksime edilen lifler üzerine Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonuna ilişkin, kinetik özellikleri değerlendirmek amacıyla elde edilen deneysel veriler, yalancı 1. dereceden kinetik modele (Lagergren eşitliği) ve yalancı 2. dereceden kinetik modele uygulanmıştır. Ayrıca, parçacık içi difüzyon hız denklemi kullanılarak, adsorpsiyona parçacık difüzyonunun etkisi incelenmiştir.

7.5.1. Lagergren 1. Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

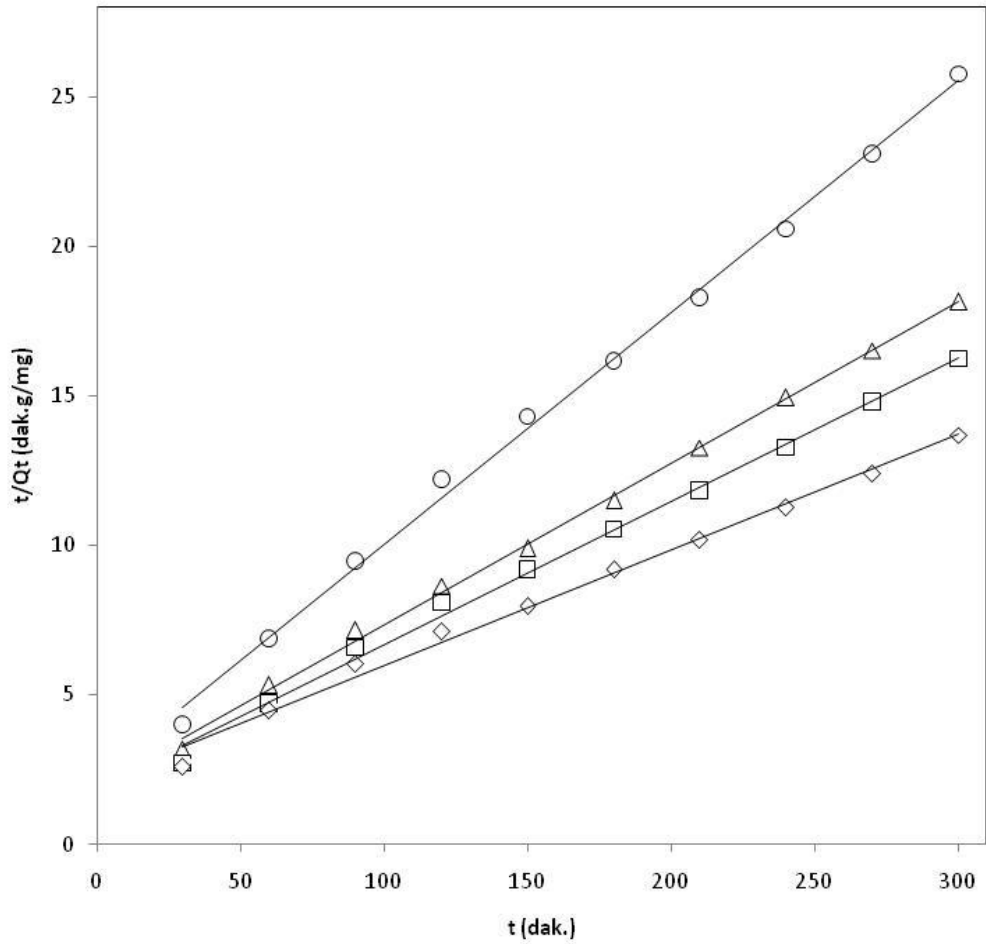
Deneysel sonuçlar kullanılarak, Lagergren 1.dereceden hız denklemine göre $\log (q_e - q_t)$ değerleri t (süre)'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Amidoksime edilen lifler üzerine Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonuna ait, 1. dereceden kinetik modele göre çizilmiş grafik Şekil 7.16'da gösterilmiştir. 1. dereceden adsorpsiyon kinetiğine ilişkin, hesaplanan adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) ve denge adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 7.3' de gösterilmiştir.



Şekil 7.16. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği
(○) 25 ppm, (Δ) 50 ppm, (□) 75 ppm, (◇) 100 ppm

7.5.2. İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği Modelinin Değerlendirilmesi

İkinci dereceden kinetiğe ilişkin grafikler, t/q değerlerine karşı t (süre) değerleri grafiğe geçirilerek elde edildi. Burada, q değerleri mg/g ve süre de dakika olarak alınmıştır. Eğimden q_e , kesim noktasından da k_2 değerleri, hesaplanarak Tablo 7.3’de verildi.



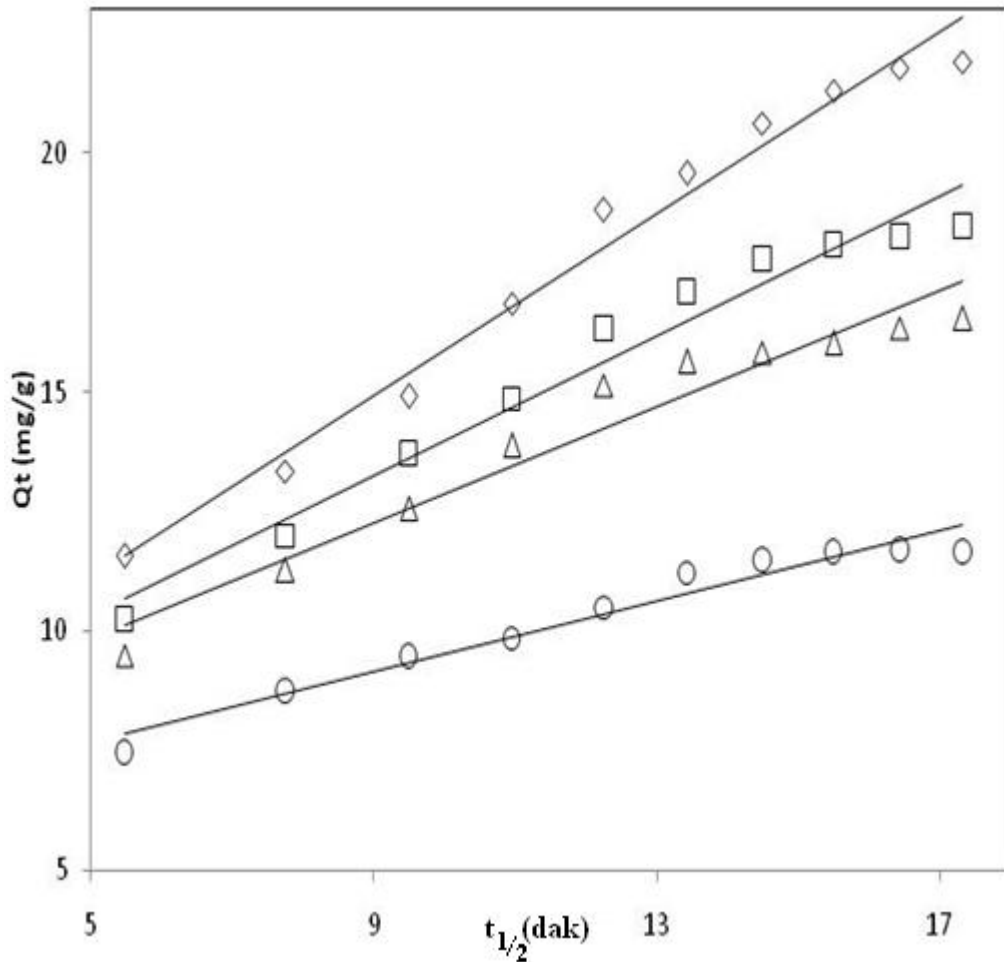
Şe
kil 7.17. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği
(○) 25 ppm, (Δ) 50 ppm, (□) 75 ppm, (◇) 100 ppm

Tablo 7.3’deki deneysel q_e değerleri ile teorik (hesaplanan) q_e değerleri göz önüne alındığında, 1. dereceden kinetik değerlendirmedeki, deneysel ve teorik (hesaplanan) q_e değerlerinin birbirinden oldukça farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu yüzden, amidoksime edilen liflere Cr (VI) adsorpsiyon kinetiğinin 1. dereceden olmadığı söylenebilir. Tablo 7.3’de verilen, 2. dereceden kinetik modele ait korelasyon katsayıları ve Tablo 7.3’de verilen 1. dereceden kinetik modele ait korelasyon

katsayıları esas alındığında, deneysel verilerin 2. dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği görülmektedir. Ayrıca, 2. derece kinetik modelden hesaplanan q_e değerleri, deneysel q_e değerleriyle uygunluk göstermektedir. Cr (VI) iyonlarının amidoksime edilen liflere adsorpsiyonlarının, 2. dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir.

7.5.3. Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Kinetiği

Amidoksime edilen lifler üzerine Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonunda, parçacık içi difüzyonun etkisini araştırmak amacıyla deneysel veriler kullanılarak, q değerleri $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Çizilen grafik, Şekil 7.18'de gösterilmiştir. Tablo 7.3'de deneysel verilerin grafiksel değerlendirilmesi sonucu, parçacık içi difüzyon işlemine ilişkin sabitler verilmiştir.



Şekil 7.18. Parçacık içi difüzyon kinetiği
(○) 25 ppm, (Δ) 50 ppm, (□) 75 ppm, (◇) 100 ppm

Tablo 7.3’de görüldüğü gibi, parçacık içi difüzyon kinetiği modelinde elde edilen R^2 değerleri yüksektir. Cr (VI) iyonlarının amidoksime edilen liflere tutunmasında, parçacık içi difüzyonun etkisinin olduğu söylenebilir. Ancak, elde edilen eğriler başlangıç noktasından geçmediğinden, parçacık içi difüzyonun hız belirleyen basamak olmadığı düşünülmektedir [41].

Tablo 7.3. Yalancı 1. derece, yalancı 2.derece ve partikül içi difüzyon adsorpsiyon sabitlerinin, Cr (VI) nın farklı başlangıç derişimlerinde karşılaştırılması.

Kinetik Model									
[Cr(VI)] (ppm)	Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği				İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği			Parçacık içi difüzyon kinetiği	
	Q _e deneysel (mg g ⁻¹)	Q _e (teorik) (mg g ⁻¹)	k ₁ (dak ⁻¹)	R ²	Q _e (teorik) (mg g ⁻¹)	k ₂ x10 ³ (g mg ⁻¹ dak ⁻¹)	R ²	k _{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-1/2})	R ²
25	11.65	19.53	0.024	0.885	12,99	2.639	0.997	0.368	0.955
50	16.53	13.56	0.015	0.974	18.52	1.506	0.998	0.605	0.945
75	18.48	16.54	0.014	0.970	20.83	1.245	0.995	0.732	0.968
100	21.91	24.70	0.015	0.927	26.31	1.030	0.992	0.948	0.980

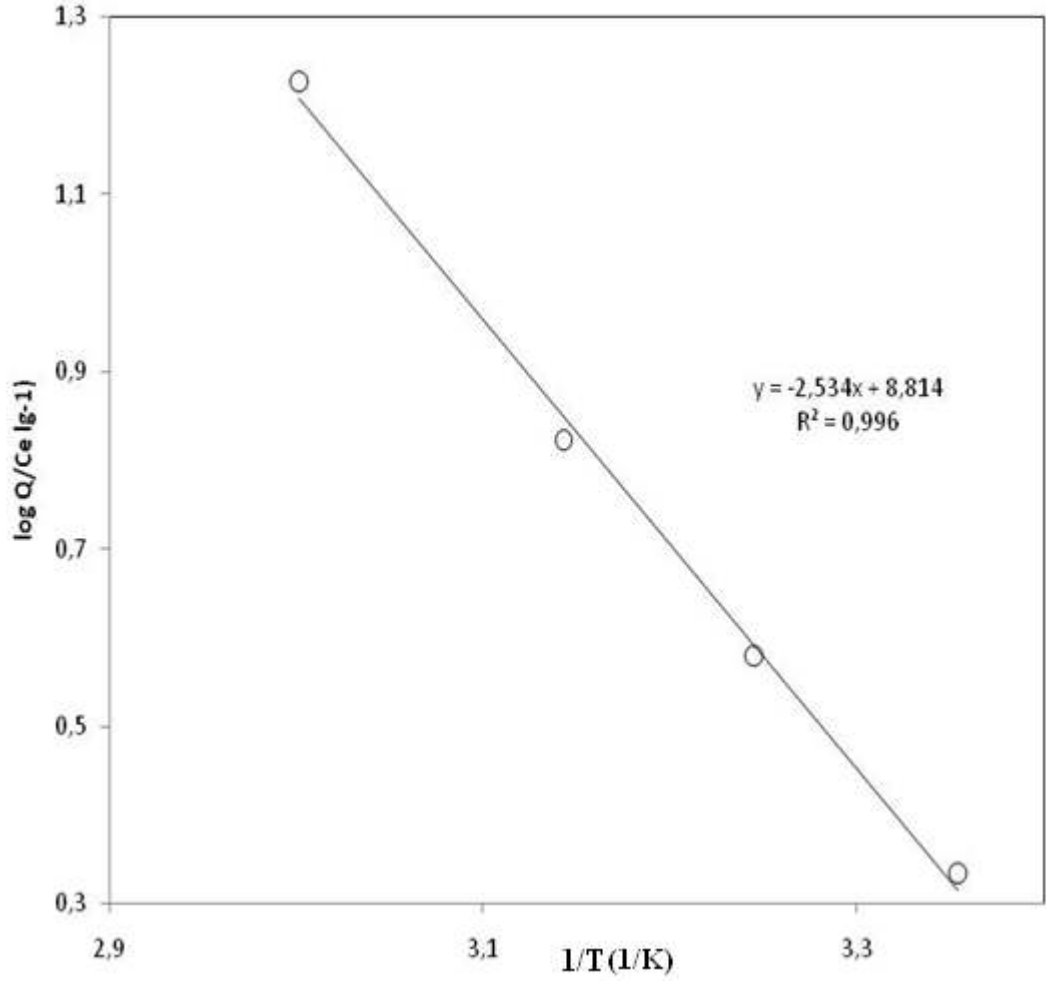
7.6. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

Amidoksime edilen lifler üzerine Cr (VI) iyonunun adsorpsiyonunda, termodinamik özelliklerini belirtmek için farklı sıcaklıklarda (25–60 °C) deneyler yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlar kullanılmıştır.

$$\log \frac{Q}{C_e} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303 R} \quad (7.1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (7.2)$$

Yukarda verilen eşitlikler yardımı ile adsorpsiyona ait, entalpi (ΔH^0) , entropi (ΔS^0) ve serbest enerji (ΔG^0) değerleri hesaplanmıştır. Bu amaçla, deneysel veriler kullanılarak, farklı sıcaklıklar için hesaplanan $\log Q/C_e$ değerleri ile $1/T$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.19’da gösterilmiştir.



Şekil 7.19. Log Q/C_e değerlerinin - $1/T$ değerlerine karşı grafiği

Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 değerleri elde edilmiştir. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak, her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 değerleri Tablo 7.4’de verilmiştir.

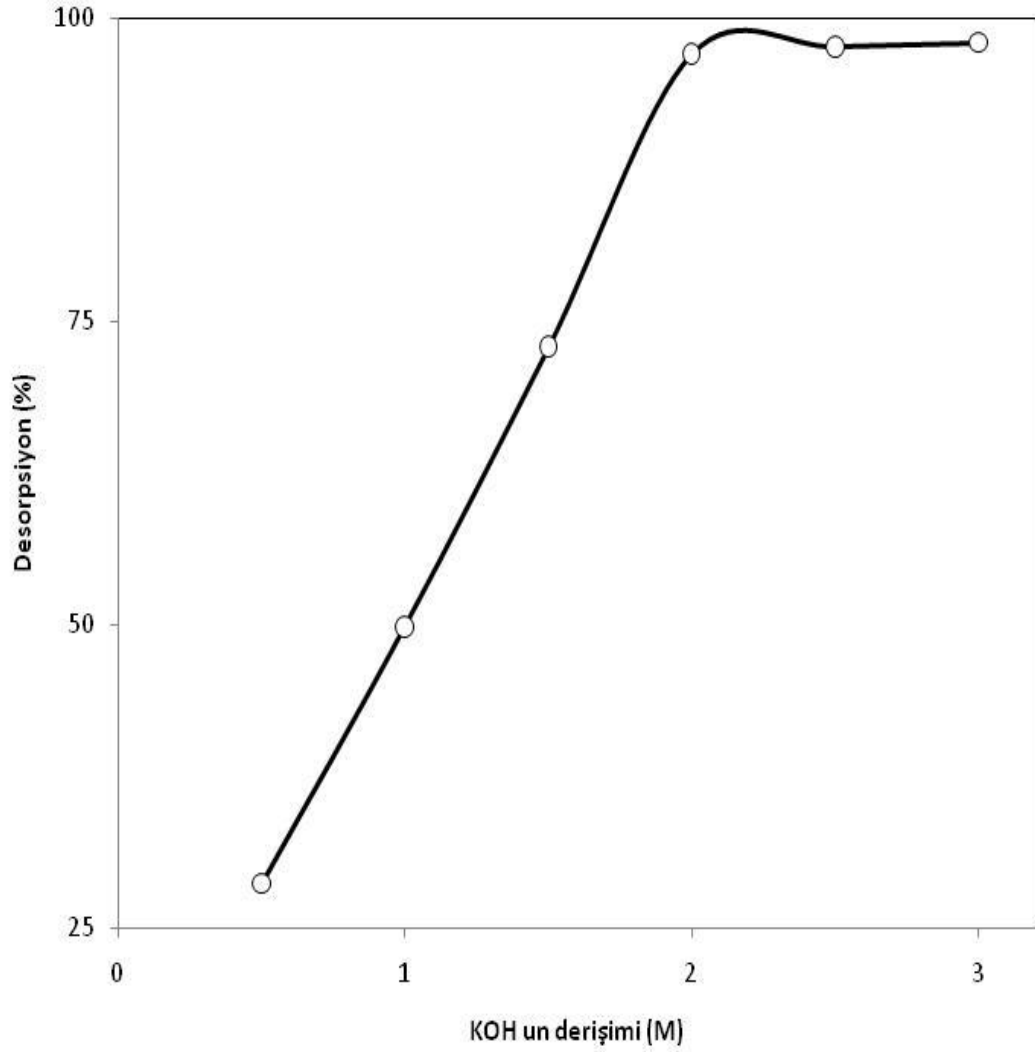
Tablo 7.4. Amidoksime lifler üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

[Cr(VI)] (ppm)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔG^0 (kJ/mol)			
			298K	308K	318K	333K
50	48.52	168.76	-1.77	-3.46	-5.15	-7.68

Tablo 7.4’de verilen ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif ; ΔG^0 değerleri negatif çıkmıştır. ΔG^0 değerlerinin artan sıcaklıkla birlikte negatif değerlerinin artmış olması, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon reaksiyonunun daha kolay gerçekleştiğini ve reaksiyonun kendiliğinden olma eğiliminin arttığını göstermektedir [73,74].

7.7. Desorpsiyon çalışmaları

Cr (VI) yüklenmiş liflerden Cr (VI) iyonunun alınımı için desorpsiyon çalışmaları, değişik derişimlerdeki KOH çözeltisi kullanılarak yapıldı. Elde edilen deneysel sonuçlar, Şekil 7.20’de gösterildi. Şekilden görüldüğü gibi, artan KOH derişimiyle desorpsiyon artarak, 2M KOH derişiminde % 97’ye ulaşmaktadır. 2M KOH üzerindeki derişimlerde desorpsiyonun değişmediği gözlenmiştir.

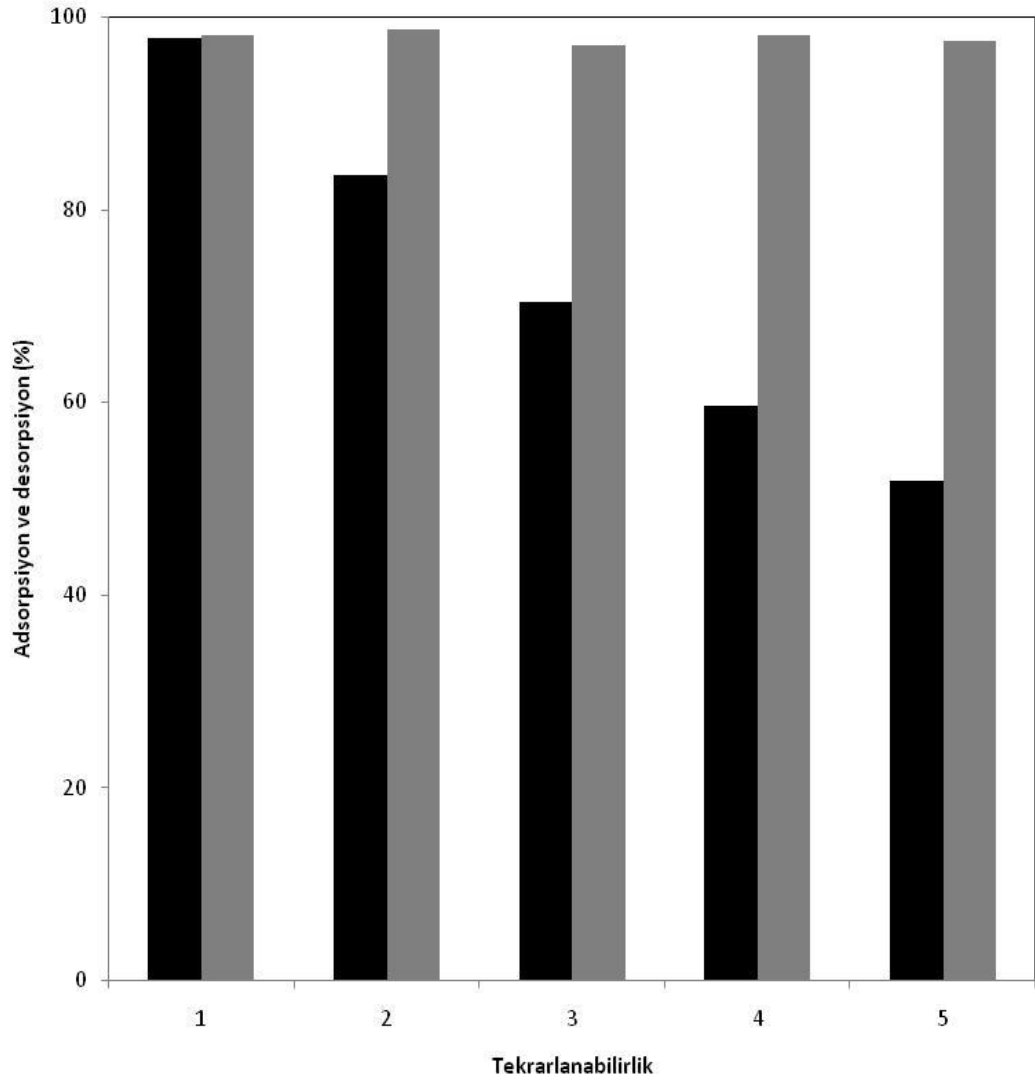


Şekil 7.20. Desorpsiyona KOH derişiminin etkisi

$C_i = 50$ ppm; $T = 25$ °C; $t = 24$ saat; adsorbent miktarı= 0,1 g

7.8. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Hazırlanan adsorbentin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için, 2 M KOH ile desorbe edilen liflerin 5 defa tekrarlanan adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Çalışmalar sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 7.21’de gösterildi. Şekilden görüldüğü gibi, aynı lif kullanılarak yapılan beş adsorpsiyon–desorpsiyon çalışmasında % 100’e yakın desorpsiyon gözlenirken, adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirlendi. Bu durum literatürde belirtildiği gibi, amidoksim gruplarının bazik ortamda hidroliziyle açıklanabilir [6].



Şekil 7.21. Tekrar kullanılabilirlik (■) adsorpsiyon; (□) desorpsiyon
 $C_i = 50$ ppm; $T = 25$ °C; $t = 24$ saat; adsorbent miktarı= 0,1 g

7.9. Sonuç

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı yardımıyla polietilen tereftalat (PET) lifler üzerine, glisidil metakrilat (GMA) monomerinin aşılanaileceği gözlenmiştir.
2. PET-g-GMA aşıllı liflerin, iminodiasetonitril (IDAN) ile modifiye edilebileceği gözlenmiştir.
3. Nitrile modifiye edilen liflerin, hidroksil amin hidroklorür ile amidoksime dönüştürülebileceği gözlenmiştir.
4. Yapılan çalışmalar sonucunda amidoksime edilen liflerin, Cu (II), Ni (II), Co (II), Pb (II), Cd (II) ve Cr (VI) iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonunda Cr (VI) iyonuna seçici olduğu gözlenmiştir.
5. Amidoksime edilen liflerle Cr (VI) iyonlarının pH=2-9 aralığındaki adsorpsiyon çalışmalarında, maksimum adsorpsiyonun pH=2' de gerçekleştiği gözlenmiştir.
6. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun artmasıyla, birim adsorbent başına adsorplanan Cr (VI) miktarının arttığı görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 125 mg/g olduğu belirlenmiştir.
7. Amidoksime edilen liflere Cr (VI) adsorpsiyonun, Langmuir tipi izoterme uyduğu belirlenmiştir.
8. Adsorpsiyon miktarının, sıcaklık artışıyla arttığı gözlenmiştir.
9. Amidoksime edilen liflere Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonun; endotermik, kendiliğinden olan ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir.
10. Amidoksime edilen liflere Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda, parçacık içi difüzyonun etkisinin olduğu, ancak hız belirleyen basamak olmadığı görülmüştür.

11. Cr(VI) adsorplamış liflerin 2M KOH ile rejenere edilebilir olduğu gözlenmiştir.
12. Amidoksime edilen liflerin Cr (VI) iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesinde alternatif adsorbent olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K., Chaudhari, S., Biosorption of Aqueous Chromium (VI) by Tamarindus Indica Seeds, Bioresource Technology, 97, 949-956, 2005.
2. Akovalı, G., Giriş ve Temel Tanıtım, Temel ve Uygulamalı Polimer, Ankara, 1984.
3. Alloway, B.J., Ayres, D.C., Chemical Principles of Environmental Pollution, Chapman and Hall, Uk., 1997.
4. Anonim, Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Numune Alma ve Analiz Metotları, Sayı: 2078, 1991.
5. Aycan, H.A., Doğal Malzemelerle Deri Fabrikalarından Atılan Krom (III) Kirliliğinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2002.
6. Aycan, A., Amidoksimlerin N-Süstitüye Tiyoüre Bileşikleriyle Halka Kapanması Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, 2005.
7. Aydın, S., Arsenat ve Arsenit İyonlarının Modifiye Edilmiş Beydellit, Zeolit ve Sepiyolit Mineralleri ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 2010.
8. Bayat, B., Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes, The Case of Chromium (VI) and Cadmium (II), Journal of Hazardous Materials, B95, 275-290, 2002.
9. Baykut, F., Modern Genel Anorganik Kimya, İ.Ü., 1979.
10. Baykut, F., Aydın, A., Baykut, S., Çevre Sorunları ve Korunma, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sıra 3449, Mühendislik Fakültesi, No:73, s.419, 1987.
11. Bayram, E., Atık Sularda Kirlletici Olarak Bulunabilen Bazı Ftalik Asit Esterlerinin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılmasının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 2004.
12. Bayramoğlu, G., Denizli, A., Arıca, Y., Procion Gren H-46 Takılı Phema/Kitosan Membranlarının Proteinleri ve Enzimleri Adsorplama Seçiciliğinin ve Kapasitelerinin HPLC İle Tayini, In: II. Ulusal Kromatografi Kongresi, Pp.1-15, Kırıkkale, 2001.
13. Blokland R., Elasticity and Structure of Polyurethane Networks, Rotterdam Univ. Press, Rotterdam, New York, 1968.
14. Brohi, R., Topbaş, T., Karaman, R., Çevre Kirliliği, T.C. Çevre Bakanlığı, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın no: 5, Ankara, 1998.

15. Bryant, E.D., ve ark., Development of A Functionalized Polymer-Coated Silica for The Removal of Uranium from Groundwater, *Environmental Science & Technology*, 37, 4011–4016, 2003.
16. Canbazoglu, M., Dünyada Altın ve Gümüş Madenciliğinde Kullanılan Sıvı Atık Arıtma Teknikleri, Türkiye’de Altın Madenciliği, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, Ankara, 75-108, 1996.
17. Carothers, H.W., Studies on Polymerization and Ring Formation. I. An Introduction to The General Theory of Condensation Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 51 (8), 2548-2559, 1929.
18. Choi, S.H., Nho, Y.C., Adsorption of UO_2^{2+} by Polyethylene Adsorbents with Amidoxime, Carboxyl, and Amidoxime/Carboxyl Group, *Radiation Physics and Chemistry*, 57, 187-193, 2000.
19. Choi, S.H., Hwang, Y.M., Lee, K.P., Separation of Proteins on Polymeric Stationary Phase with Various Amine Groups, *Journal of Chromatography A*, 987, 323–330, 2003.
20. Choy, K.K.H., McKay, G., Porter, J.F., Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon, *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 57–71, 1999.
21. Connor, R., *The Nutritional Trace Metals*, Blackwell Publishing, Iowa State Press, 2004.
22. Coşkun, R., Soykan, C., Saçak, M., Removal of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Adsorption Using Poly(ethylene terephthalate)-g-Itaconic acid /Acrylamide Fiber, *Reactive and Functional Polymers*, 66, 599-608, 2006.
23. Coşkun, R., Soykan, C., Preparation of Amidoximated Polyester Fiber and Competitive Adsorption of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solution onto This Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 1798-1807, 2009.
24. Çaykara, T., ve ark., Preparation and Characterization of Poly(Isobutyl Methacrylate) Microbeads with Grafted Amidoxime Groups, *Radiation Physics and Chemistry*, 76 (10), 1569-1576, 2007.
25. Çetin, Z., Galakturonik ve Glukuronik Asitlerin Kromun Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonuna Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 2008.
26. Dakiky, M., ve ark., Selective Adsorption of Chromium (VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 6, 533–540, 2002.

- 27.** Deng, S., Bai, R., Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium with Aminated Polyacrylonitrile Fibers: Performance and Mechanisms, *Water Research*, 38 (9), 2424-2432, 2004.
- 28.** Di Natale, F., ve ark., Removal of Chromium Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon and Char. *Journal of Hazardous Materials*, 2006.
- 29.** Do, D.D., Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics, Series on Chem. Eng., Vol. 2, Imperial College Press, Singapore, 1998.
- 30.** Eldridge, R.J., *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, 2271- 2279, 2000.
- 31.** Erdem, E., Çölgeçen, G., Donat, R., The Removal of Textile Dyes by Diatomite Earth., *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 314-319, 2005.
- 32.** Erdik, E., Sarıkaya, Y., *Temel Üniversite Kimyası*, Cilt 1, Hacettepe Taş Kitapçılık, Ltd. Sti., Ankara, 1984.
- 33.** Farrow, G., Hill, E.S., Mark, H.F., *Polyester Fibers Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology*, Gaylord, 1969.
- 34.** Fettes, E.M., *Chemical Reaction of Polymers High Polymer Sers.*, Interscience, John Wiley and Sons., Inc., New York, Vol., 19, 609, 1964.
- 35.** Godjevargova, T., Simenova, A., Dimov, A., Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Porous Polyacrylonitrile Beads, *Journal of. Applied Polymer Science*, 83, 3036–3044, 2002.
- 36.** Gürbüz, A.A., *Magnetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- 37.** Gürses, A., *Deneysel Fizikokimya*, Kültür ve Eğitim Vakfı Yayınları, Erzurum, 1996.
- 38.** Hıdıroğlu, B.N., *Atıksulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2003.
- 39.** Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465, 1999.
- 40.** Huang, C.P., Ostovic, F.B., Removal of Cadmium (II) by Activated Carbon Adsorption, *Journal of Environmental Engineering Division*, ASCE 104, 863-878, 1978.
- 41.** Jain, C.K., Sharma, K., Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon: Adsorption Models and Kinetics, *Water and Soil Pollution*, 137, 1, 2002.

42. Kabaş, N.G., Modifiye Edilmiş Pomza ile Ağır Metal Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2007.
43. Kalaycı, G., Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentez ve Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 2008.
44. Karaboyacı, M., Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2010.
45. Kaşgöz, H., Özgümüş, S., Orbay, M., Modified Polyarcylamide Hydrogels and Their Application In Removal of Heavy Metal Ions, Polymer, 44, 1785-1793, 2003.
46. Kaşıkara, N., Telefoncu, A., Pomzanın Fenol İçeren Endüstriyel Atık Suların Biyokimyasal Arıtımında Kullanılması. In: 1. Isparta Pomza Sempozyumu Bildiriler Kitabı. (Gündüz, L., Eds.) Pp.25–29 Isparta, 1997.
47. Kayar, V.N., Gediz Nehrindeki Bazı Kimyasal Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi, C.B.Ü, Yüksek Lisans Tezi, Manisa, 2000.
48. Kilislioğlu, A., Bilgin, B., Adsorption of Uranium on Halloysite, Radiochimica Acta, 90, 155-160, 2002.
49. Kilislioğlu, A., Bilgin, B., Thermodynamic and Kinetic Investigations of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H Resin, Applied Radiation and Isotopes, 58, 155-160, 2003.
50. Kimbrough, D.E., ve ark., A Critical Assessment of Chromium in the Environment, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 29 (1), 1–46, 1999.
51. Kojima, T., ve ark., Adsorption Behaviour and Separation of Copper (II) Ions on Cellulose Triacetate Polymer Containing α -Hydroxy Oxime Compounds, Analytica Chimica Acta., 264 (1), 59–64, 1992.
52. Krenkel, P. A., Novotny, V., Water Quality Management, Academic Press, New York, N.Y., 1980.
53. Kumar, P., Ray, M., Chakraborty, S., Hexavalent Chromium Removal from Wastewater Using Aniline Formaldehyde Condensate Coated Silica Gel, Journal of Hazardous Materials, 2006.
54. Lagergren, S., About The Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (4), 1-39, 1898.
55. Lin, W., Lu, Y., Zeng, H., Preparation of The Amidoxime Group Containing

- Chelating Fiber and Adsorption Property of Gold, *Reactive Polymers*, 17 (3), 255- 261, 1992.
- 56.** Lu, Y., Zhang, Z., Zeng, H.J., Studies of The Preparation, Structure, and Properties of An Acrylic Chelating Fiber Containing Amidoxime Groups, *Applied Polymer Science*, 47, 45-52, 1994.
- 57.** Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer, İ.O., Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Acid Treated Spent Bleaching Earth, *Journal of Fluorine Chemistry*, 115, 41, 2002.
- 58.** Malkoç, E., Nuhoğlu, Y., Dündar, M., Adsorption of Chromium (VI) on Pomace—An Olive Oil Industry Waste: Batch and Column Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 138 (1), 142–151, 2006.
- 59.** Malkoç, E., Nuhoğlu, Y., Abalı, Y., Cr (VI) Adsorption by Waste Acorn of *Quercus Ithaburensis* in Fixed Beds: Prediction of Breakthrough Curves, *Chemical Engineering Journal Science Citation Index*, 119 (1), 61-68, 2006.
- 60.** Martin, M.H., Coughtrey, P.J., *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution, Land and Air* Applied Science Publishers, England, 1985.
- 61.** Mceldowney, S., Hardman, D.J., Waite, S., *Pollution: Ecology and Biotreatment*, Addison Wesley Longman, Malaysia, 1993.
- 62.** Merian, E., *Metals and Their Compounds in the Environment: Occurance, Analysis and Biological Relevance*, Weinheim, Germany, 1991.
- 63.** Metcalf & Eddy., *Wastewater Engineering: Treatment and Refuse*, New York, Mcgraw–Hill Pub., 27, 77–80, 2003.
- 64.** Mohan, D., Pittman, C.A., Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Trivalent and Hexavalent Chromium from Water, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2), 762 811, 2006.
- 65.** Moral, E., Farklı İyon Değiştirici Reçineler ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2006.
- 66.** Mufazzal, S.M., Moosa, H.S., Ahmed, M., Adsorption and Thermodynamic of Hg (II)-SCN Comolex onto Polyurethane Foam, 50, 625-634, *Talanta*, 1999.
- 67.** Mulligan, C.N., Yong, R.N. and Gibbs, B. F., Remediation Technologies for Metal Contaminated Soils and Groundwater: An Evaluation, *Engineering Geology*, 60, 193–207, 2001.
- 68.** Nakiboğlu, T., Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Algilerle Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta,

2005.

69. Narin, İ., ve ark., Speciation of Cr (III) and Cr (VI) In Environmental Samples by Solid Phase Extraction on Amborsorb 563 Resin, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3): 579-584 (2006).
70. Noroozi, B., ve ark., Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of A Cationic Dye by A Natural Adsorbat-Silkworm Pupa, *Journal of Hazardous Materials*, B139, 167–174, 2007.
71. Özer, A., Depenktene Edilmiş Şeker Pancarı Küsbesinin Sulu Çözeltilerden Krom Adsorpsiyon Özellikleri, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 1995.
72. Öztekin, B., Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2009.
73. Pandey, K.K., Prasad, G., Singh, V.N., Copper (II) Removal from Aqueous Solutions by Fly-Ash, *Water Research*, 19 (7), 869-873, 1985.
74. Pandey, K.K., Prasad, G., Singh, V.N., Use of Wollastonite For the Treatment of Cu (II) Rich Effluents, *Water Air & Soil Pollution*, 27 (3-4) 287-296, 1986.
75. Perrich, J.R., *Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment*, Crs Press Inc., Florida, 1981.
76. Pradhan, J., Das, S.N., Thakur, R.S., Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, 217, 137–141, 1999.
77. Preetha, B., Viruthagiri, T., Batch and Continuous Biosorption of Chromium (VI) by *Rhizopus Arrhizus*, *Separation and Purification Technology*, 57, 126-133, 2007.
78. Rojas, G., ve ark., Adsorption of Chromium onto Cross-Linked Chitosan, *Separation and Purification Technology*, 44, 31-36, 2004.
79. Sağ, Y., Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin En Uygun Biosorbent Türünün Seçilmesi ve Değişik Reaktör Sistemlerinin Matematiksel İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1993.
80. Sarıkaya, Y., *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 1997.
81. Savlak, S., Adsorpsiyon Yöntemi ile Cr (VI) Giderimi ve Aktif Karbonun Elektrokimyasal Rejenerasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2008.
82. Say, R., ve ark., Metal Kompleksleştirici Metakrilomidohistidin İçeren Phema Partiküllerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Ağır Metal Uzaklaştırma

- Performanslarının Tayini. In: II. Ulusal Kromatografi Kongresi. Pp.188–198, Kırıkkale, 2001.
- 83.** Seader J.D., Herley E.J., Separation Process Principles, John Wiley and Sons, New York, 1998.
- 84.** Sharma, D.C., Forster, C.F., A Preliminary Examination into The Adsorption of Hexavalent Chromium Using Low Cost Adsorbents, Bioresource. Technology, 47, 257–264, 1994.
- 85.** Singer, P. C., Yen, C., Adsorption of Alkyl Phenols by Activated Carbon, In Activated Carbon Adsorption of Organics from Aqueous Phase (Editors: Suffet, I. H., and McGuire, M. J.), 1, 167-189, Ann Arbor Science Publishers, 1980.
- 86.** Singh, T.S., Pant, K.K., Equilibrium Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As (III) on Activated Alumina, Separation and Purification Technology, 36 (2), 139, 2004.
- 87.** Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed., Mc Graw-Hill Co., New York, 1982.
- 88.** Şahin, A., Doğal Suların Jeokimyası, Reform Matbaası, İzmir, 1991.
- 89.** Şengül, F., Müezzinoğlu, A., Çevre Kimyası 4. Baskı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 228, 232-235, İzmir, 2001.
- 90.** Şimşek, S., Poliakrilonitril-Bentonit/Zeolit ve Poliakrilamit-Lignin Kompozitlerinin Hazırlanması, Modifikasyonu, Karakterizasyonu ve Bunlara UO_2^{2+} ve Pb^{2+} Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2005.
- 91.** Tan, W.T., Ooi, S.T., Lee, C.K., Removal of Cr (VI) from Solution by Coconut Husk and Palm Pressed Fibers, Environmental Technology, 14, 277–282, 1993.
- 92.** Tantekin, T., Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- 93.** Tor, A., Sudaki Kromun Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2004.
- 94.** Townshend, A., Encyclopedia of Analytical Science, Academic Press, London, 1995.
- 95.** Tuzen, M., Soylak, M., Elçi, L., Multi-Element Pre-Concentration of Heavy Metals Ions by Solid Phase Extraction on Chromosorb 108, Analytica Chimica Acta, 548, 101-108, 2005.

- 96.** Yadava, K.P., Tyagi, B.S., Singh, V.N., Effect of Temperature on The Removal of Lead (II) by Adsorption on China Clay and Wollastonite, Journal of Chemical Technology, 51, 47, 1991.
- 97.** Yıldız, S., Nişasta Sanayi Atık Sularının Bitkisel İyileştirilme (Fitoremediasyon) Kapasitesine Mikorizal Simbiyozun Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2008.
- 98.** Yılmaz, N., Doğal Kil Minerali Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Kayseri/Tomarza'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Kayseri/Tomarza'da tamamladıktan sonra, 1996 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Kimya Öğretmenliği Programından mezun oldu. 1997 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Yabancı Diller Bölümü Lisansüstü İngilizce Hazırlık Programından mezun oldu. 1998 yılında öğretmenlik mesleğine başladı. 2001–2010 yılları arasında, Yozgat Şehitler Fen Lisesinde görev yaptı. 2008 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans çalışmalarına başladı.

Halen Rize-Çayeli Anadolu Lisesinde, kimya öğretmeni olarak çalışmaktadır. Evlidir.

İletişim Bilgileri

Adres: Çayeli Ahmet Hamdi Nurzan İshakoğlu Anadolu Lisesi

53200 Çayeli/RİZE

Tel(cep): 505 623 36 49

E-posta: ysndilci@hotmail.com