

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİÜRE-POLİAMİN REÇİNESİ KULLANILARAK
ATIKSULARDAKİ AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN
ADSORPSİYONLA GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Füsun BOYSAN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR

Mayıs 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİÜRE-POLİAMİN REÇİNESİ KULLANILARAK
ATIKSULARDAKİ AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN
ADSORPSİYONLA GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Füsun BOYSAN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 02.05.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof.Dr.Nursen İPEKOĞLU
Jüri Başkanı


Prof.Dr.Bülent ŞENGÖRÜR
Danışman


Prof.Dr.Talha GÖNÜLLÜ
Üye


Prof.Dr.Recep İLERİ
Üye


Doç.Dr.Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Üye

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamı yöneten, beni tüm çalışmalarımda yürekten destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı titizlikle takip eden tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Recep İLERİ ve Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na ve çalışmalarımın her aşamasında benden yardımını esirgemeyen ve destek olan Yrd. Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na teşekkür ederim.

Çok değerli katkılarından dolayı SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nin değerli akademisyenleri Doç. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a, Doç. Dr. Mustafa ASLAN'a, Yrd. Doç. Dr. Mustafa ZENGİN'e, Araş. Gör. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a, Araş. Gör. Hülya DEMİRHAN'a, Çevre Mühendisleri Doğa KEÇECİOĞLU'na ve H. Hayal UÇAR'a ve beni yürekten destekleyen ve yardım eden SAÜ'nün tüm akademik ve idari elemanlarına minnet duygularıyla beraber teşekkürü bir borç bilirim.

Bize atıksu veren Hyundai-Assan Otomotiv San. ve Tic. A.Ş. ye teşekkür ediyorum.

Beni büyük fedakarlıklarla yetiştiren ve her aşamada destekleyen çok sevgili anne ve babama, tüm çalışmalarım boyunca her konuda sürekli desteğini aldığım sevgili eşim Uzm. Dr. H. Uğur BOYSAN'a ve biricik oğlum Hakan'a sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir,

Fusun BOYSAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

AĞIR METALLER VE GİDERİLME YÖNTEMLERİ.....	3
2.1. Ağır Metallerin Çevrede Bulunuşu ve Zararları.....	3
2.2. Su ve Atıksulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması Yöntemleri.....	5
2.2.1. Kimyasal çöktürme.....	6
2.2.2. Koagülasyon-flokülasyon.....	6
2.2.3. Yüzdürme (Flotasyon).....	6
2.2.4. Elektrokimyasal arıtma teknikleri.....	7
2.2.4.1. Elektrokimyasal çöktürme.....	7
2.2.4.2. Elektrodializ.....	8
2.2.4.3. Membran elektrolizi.....	8
2.2.5. Membran filtrasyonu.....	8
2.2.5.1. Ultrafiltrasyon.....	9
2.2.5.2. Nanofiltrasyon.....	9
2.2.5.3. Ters osmoz.....	9

2.2.6. Biyosorpsiyon.....	10
2.2.7. İyon değiştirme.....	10
2.2.8. Adsorpsiyon.....	11

BÖLÜM 3.

ADSORPSİYON.....	12
3.1. Adsorpsiyonun Tanımı.....	12
3.2. Adsorpsiyonun Tarihçesi.....	13
3.3. Adsorpsiyonun Uygulamaları.....	14
3.4. Fizisorpsiyon ve Kemisorpsiyon.....	15
3.5. Adsorpsiyon Denge İzotermi.....	18
3.5.1. Langmiur eşitliği.....	18
3.5.2. Freudlich eşitliği.....	20
3.5.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) eşitliği.....	21
3.5.4. Sips eşitliği.....	22
3.5.5. Redlich-Peterson eşitliği.....	22
3.5.6. Radke-Prasunitz eşitliği.....	23
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	24
3.6.1. Pseudo-birinci-derece eşitliği.....	25
3.6.2. Elovich eşitliği.....	25
3.6.3. Pseudo-ikinci-derece eşitliği.....	26
3.7. Desorpsiyon.....	27
3.8. Koordinasyon Bileşikleri ve şelatlaşma.....	27
3.9. şelatlaşma Yapan Reçinelerle Yapılmış Adsorbsiyon Çalışmaları.....	30

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
4.1. Çalışmalarda Kullanılan Materyaller.....	34
4.1.1. Poliüre-poliamin reçinelerin sentezi ve karakterizasyonu.....	34
4.1.2. Deneylerde kullanılan çözeltiler ve metallerin standart çözeltilerinin hazırlanması.....	35
4.2. Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	36
4.3. Deneysel Çalışma Yöntemi.....	37

4.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması.....	37
4.3.2. Çalışma çözeltilerinin hazırlanması.....	38
4.3.3. Kesikli sistemle yapılan çalışmalar.....	38
4.3.4. Rejenerasyon çalışmaları.....	39
4.3.5. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiği çalışmaları.....	39
4.3.6. Endüstriyel atıksuya ait adsorpsiyon çalışmaları.....	39
4.4. Tesis bilgileri ve atıksu kaynakları.....	40
 BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR	44
5.1. Polimerlerin Karakterizasyonu.....	44
5.1.1. Elementel analiz sonuçları.....	44
5.1.2. FT-IR sonuçları.....	44
5.2. Kesikli Deneysel Çalışmalar.....	46
5.2.1. Adsorpsiyona pH etkisinin incelenmesi.....	46
5.2.2. Adsorpsiyona doz değişimi etkisinin incelenmesi.....	48
5.2.3. Adsorpsiyona karıştırma süresi etkisinin incelenmesi.....	50
5.2.4. Adsorpsiyona başlangıç derişimi etkisinin incelenmesi.....	52
5.3. Deneysel Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması.....	53
5.4. Deneysel Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması.....	66
5.5.Karma Sentetik Numunelerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Çalışmaları.....	75
5.6. Endüstriyel Atıksu ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	77
 BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	79
 KAYNAKLAR.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	94

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ag	: Gümüş atomu
Al	: Alüminyum atomu
As	: Arsenik atomu
Aq	: Sulu çözelti
Be	: Berilyum atomu
Bi	: Bizmut atomu
C	: Karbon atomu
°C	: Derece santigrad
C ₀	: Metal iyonu başlangıç konsantrasyonu
C _e	: Adsorpsiyon sonu kalan metal iyonu konsantrasyonu
Ca	: Kalsiyum atomu
Cd	: Kadmiyum atomu
Ce	: Sezyum atomu
CO	: Karbon monooksit
Co	: Kobalt atomu
CoCl ₃	: Kobalt klorür
Cr	: Krom atomu
Cu	: Bakır atomu
Fe	: Demir atomu
H	: Hidrojen atomu
H ₂	: Hidrojen molekülü
HCl	: Hidroklorik asit
Hg	: Civa atomu
HNO ₃	: Nitrik asit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
g	: Gram
K	: Langmiur izoterm sabiti

K_F	: Freundlich izoterm sabiti
L	: Litre
M	: Molar
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
mmol	: milimol
Mn	: Mangan atomu
mV	: Milivolt
N	: Azot atomu
n	: Freundlich adsorpsiyon şiddeti
nm	: Nanometre
NaOH	: Sodyum hidroksit
NH ₃	: Amonyak gazı
Ni	: Nikel atomu
O	: Oksijen atomu
O ₂	: Oksijen molekülü
Pb	: Kurşun atomu
R	: Korelasyon katsayısı
Sb	: Antimon atomu
Se	: Selenyum atomu
Sn	: Kalay atomu
q_e	: Dengede birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı (mg/g)
q_t	: t zamanında birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı (mg/g)
t	: zaman (dak)
U	: Uranyum atomu
X_m	: Adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili sabit
μ	: Mikro
μm	: Mikrometre
ΔG	: Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	: Entropi değişimi (kJ/mol)

V	: Vanadyum atomu
AAS	: Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi
dak	: Dakika
EPA	: Environmental Protectect Agency
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
ISO	: International Organization for Standardization
KSN	: Karma sentetik numune
M.Ö.	: Milattan önce
PEHA (P)	: Pentaetilen hegzaamin
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TETA (T)	: Trietilen tetraamin
TDI	: Toluen diizosiyanat
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
TÜBİTAK(MAM)	:Türkiye Bilimsel ve Tenik Araştırmalar Kurulu (Marmara Araştırma Merkezi)
WHO	: World Health Organization

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1.	TETA poliüre-poliamin reçinesinin sentezi.....	34
Şekil 4.2.	PEHA poliüre-poliamin reçinesinin sentezi.....	35
Şekil 4.3.	Hyundai-Assan Fabrikasına ait tesis şeması.....	40
Şekil 5.1.	TETA poliüre-poliamin reçinesinin FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 5.2.	PEHA poliüre-poliamin reçinesinin FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 5.3.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda pH etkisi.....	47
Şekil 5.4.	PEHA polimeri ile adsorpsiyonda pH etkisi.....	47
Şekil 5.5.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda doz etkisi.....	49
Şekil 5.6.	PEHA polimeri ile adsorpsiyonda doz etkisi.....	49
Şekil 5.7.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi.....	51
Şekil 5.8.	PEHA polimeri ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi.....	51
Şekil 5.9.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda başlangıç derişimi etkisi.....	53
Şekil 5.10.	PEHA polimeri ile adsorpsiyonda başlangıç derişimi etkisi.....	53
Şekil 5.11.	Cu(II) iyonu adsorpsiyonu izoterm grafiğı.....	54
Şekil 5.12.	Cu(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiğı.....	55
Şekil 5.13.	Cu(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiğı.....	55
Şekil 5.14.	Cr(III) iyonu adsorpsiyonu izoterm grafiğı.....	56
Şekil 5.15.	Cr(III) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiğı.....	57
Şekil 5.16.	Cr(III) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiğı.....	57
Şekil 5.17.	Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu izoterm grafiğı.....	58
Şekil 5.18.	Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiğı.....	59
Şekil 5.19.	Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiğı.....	59
Şekil 5.20.	Cd(II) iyonu adsorpsiyonu izoterm grafiğı.....	60
Şekil 5.21.	Cd(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiğı.....	61
Şekil 5.22.	Cd(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiğı.....	61
Şekil 5.23.	Ni(II) iyonu adsorpsiyonu izoterm grafiğı.....	62

Şekil 5.24.	Ni(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği.....	63
Şekil 5.25.	Ni(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği.....	63
Şekil 5.26.	Zn(II) iyonu adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	64
Şekil 5.27.	Zn(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği.....	65
Şekil 5.28.	Zn(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği.....	65
Şekil 5.29.	Cu(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği.....	69
Şekil 5.30.	Cr(III) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği.....	69
Şekil 5.31.	Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği.....	69
Şekil 5.32.	Cd(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği.....	70
Şekil 5.33.	Ni(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği.....	70
Şekil 5.34.	Zn(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği.....	70
Şekil 5.35.	Cu(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği grafiği.....	73
Şekil 5.36.	Cr(III) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği grafiği.....	73
Şekil 5.37.	Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği grafiği.....	73
Şekil 5.38.	Cd(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği grafiği.....	74
Şekil 5.39.	Ni(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği grafiği.....	74
Şekil 5.40.	Zn(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği grafiği.....	74

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	AAS çalışma aralıkları.....	36
Tablo 4.2.	Otomotiv endüstrisine ait SKKY de yer alan deşarj kriterleri.....	43
Tablo 5.1.	TUBİTAK MAM’da yapılan elementel analiz sonuçları.....	44
Tablo 5.2.	TETA ve PEHA ile adsorpsiyonda pH nın etkisi.....	46
Tablo 5.3.	TETA ve PEHA ile adsorpsiyonda adsorban dozu etkisi.....	48
Tablo 5.4.	TETA ve PEHA ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi.....	50
Tablo 5.5.	TETA ve PEHA ile adsorpsiyonda başlangıç derişiminin etkisi.....	52
Tablo 5.6.	Cu(II) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri.....	54
Tablo 5.7.	Cr(III) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri.....	56
Tablo 5.8.	Cr(VI) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri.....	58
Tablo 5.9.	Cd(II) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri.....	60
Tablo 5.10.	Ni(II) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri.....	62
Tablo 5.11.	Zn(II) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri.....	64
Tablo 5.12.	TETA ve PEHA polimeri ile adsorpsiyonda Langmiur ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	66
Tablo 5.13.	TETA polimeri ile Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri.....	67
Tablo 5.14.	PEHA polimeri ile Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri.....	68
Tablo 5.15.	TETA polimeri ile Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri.....	71
Tablo 5.16.	PEHA polimeri ile Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri.....	72
Tablo 5.17.	KSN adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışması sonuçları.....	76

Tablo 5.18.	Tekli metal iyonu adsorpsiyon verimleri ile KSN'lerin adsorpsiyon verimleri	77
Tablo 5.19.	Hyundai-Assan Fabrikası atıksuyu ile adsorpsiyon çalışmaları.....	78

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ağır metaller, adsorpsiyon, şelatlar, poliüre-poliamin reçinesi, izoterm, kinetik.

Bu çalışmada, otomotiv ve diğer metal işleme sanayi atıksularında bulunabilen ve doğada tehdit oluşturan altı farklı ağır metalin poliüre-poliamin reçineleri kullanılarak adsorpsiyonla giderimi araştırılmış, adsorpsiyon izoterm, kinetik ve kinetikleri incelenmiştir. Ayrıca reçinelerin otomotiv fabrikasından alınan arıtma girişi atıksuyunda ağır metallerin giderimi için kullanımı incelenmiştir.

Toluen diizosiyanatın (TDI) tetraetilen triamin (TETA) ve pentaetilen heksaamin (PEHA) ile ayrı ayrı reaksiyonundan reçineler sentezlenmiş ve bu reçinelerin karakterizasyonu için elementel analizleri ve Fourier Transform Infrared Spektroskopileri yapılmıştır.

Kesikli çalışmalarda, adsorpsiyona pH, adsorban dozu, karıştırma süresi ve metal başlangıç konsantrasyonu etkisi incelenmiş, adsorpsiyon sonuçları Langmiur ve Freundlich izoterm ve Pseudo 1. derece ve Pseudo 2. derece kinetik eşitliklerine uygulanmıştır.

Langmiur adsorpsiyon izoterm, kinetiklerinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, TETA ve PEHA için sırasıyla Cu(II) için 52,356 ve 55,555, Cr(III) için 47,847 ve 47,847, Cr(VI) için 40,486 ve 46,083, Cd(II) için 7,305 ve 16,234, Ni(II) için 4,112 ve 7,441, Zn(II) için 16,778 ve 20,883 mg/g bulunmuştur.

İzoterm ve kinetik incelemeleri sonucunda her iki reçine ile adsorpsiyonun kemisorpsiyonu açıklayan tek tabakalı adsorpsiyon modeli Langmiur eşitliğine ve Pseudo 2. derece eşitliğine uygunluğu saptanmıştır.

Adsorpsiyon verimlerinin, karma sentetik numunelerle yapılan çalışmalarda, tekli metal iyonu adsorpsiyonlarına göre diğer iyonların varlığında bir miktar azaldığı tespit edilmiştir.

Endüstriyel atıksulara uygulamada Hyundai Assan'dan alınan atıksuda bulunan T.Cr, Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının TETA ve PEHA reçineleriyle gideriminde sırasıyla T.Cr için, %75,86 ve %68,96, Ni(II) için %98,34 ve 86,10, Zn(II) için %98,62 ve %98,77 adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir.

THE INVESTIGATION ON THE REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM WASTEWATER USING POLYUREA-POLYAMINE RESINS

SUMMARY

Key words: Heavy metals, adsorption, chelates, polyurea-polyamine resin, isotherms, kinetic.

In this study, the uptake of six different heavy metals that can be detected in automotive and metallic industry by adsorption using polyurea-polyamine resins, adsorption isotherms and kinetics were investigated. Also the resins were used to remove heavy metals from the automotive industry wastewaters.

The resins were synthesized from reaction of toluen diisocyanate with trietelene tetraamine (TETA) and pentaetelene hegzaamine (PEHA). The products were characterized by using FT-IR and elemental analysis.

By using batch method, the effect of pH, adsorbent dose, contact time and initial concentration are investigated on adsorption. Adsorption results are applied to Langmiur and Freundlich isotherm equations and Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic models.

Maksimum adsorption capacities of TETA and PEHA from Langmiur isotherms are 52.356 and 55.555 for Cu(II), 47.847 and 47.847 for Cr(III), 40.486 and 46.083 for Cr(VI), 7.503 and 16.234 for Cd(II), 4.112 and 7.441 for Ni(II), 16.778 and 20.883 mg/g for Zn(II), respectively.

As results of isotherm and kinetic investigations, the adsorption by both resins are fitted well to Langmiur isotherm adsorption and Pseudo second order kinetic model which describes chemisorptions.

The adsorption studies of the mixed synthetic samples showed that the adsorption decreased a little in the presence of other ions.

The adsorption of the heavy metal ions from the wastewater obtained from Hyundai-Assan Factory by TETA and PEHA resins are 75.86% and 68.96% for total chromium, 98.34% and 86.10% for nickel, 98.62% and 98.77% for zinc, respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji toplumların refahını arttırmakla birlikte birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan en önemlisi de çevre kirlenmesidir. Çevre kirlenmesi içinde ağır metal kirliliği toksisiteleri nedeniyle önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır [1]. Ağır metaller doğal yollarla veya çeşitli endüstriyel, zirai faaliyetler ve madencilik faaliyetleri sonucunda sulara ve su kaynaklarına karışmaktadır [2,3]. Atıksulardan ağır metallerin giderilmesi çevre kirliliği kontrolünde önemini giderek arttırmaktadır. Otomotiv, metal kaplama gibi bölgemizde de gelişme gösteren endüstri faaliyetleri sonucunda yüksek konsantrasyonlarda ağır metal içeren atıksular alıcı ortamlara deşarj edilmekte ve çevre için tehdit oluşturmaktadır. Otomotiv ve metal endüstrisi atıksularında bulunan ve deşarj sınırlandırması olan ağır metallerin başlıcaları Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Fe, Mn, Hg ve Al dir [4].

Ağır metal kontrolünde kullanılan teknolojiler; çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, elektrokimyasal yöntemler, membran filtrasyonu, biyosorpsiyon ve iyon değiştirme olduğu gibi; özellikle düşük maliyetli sorbentler kullanılması halinde adsorpsiyon da etkili bir yöntem olarak görülmektedir [5]. Adsorpsiyon prosesinde aktif karbon, zeolit gibi adsorbanlar kullanılabildiği gibi şelatlaşma yapan reçineler de kullanılmaktadır [5-9].

Şelatlaşma yapan reçinelerle ağır metal giderimlerine ait çalışmalar incelendiğinde, bu adsorpsiyon mekanizması ile verimli sonuçlar alındığı sonucuna varılmıştır. Şelatlaşma ajanları metal iyonları ile sadece belli pH değerlerinde kompleks oluştururlar. Böylece katı fazdan geçirilmekte olan çözelti içerisindeki metal iyonları polimerik şelat oluşturucu uçlar tarafından yakalanarak kompleks oluştururlar. Bu arada diğer safsızlıklar bu kompleksleşme işine etki etmezler. Yıkama esnasında ise kullanılan yıkama çözeltisi metal iyonunun tekrar geri alınmasını sağlar. Genellikle

pH'nın değiştirilmesi ile sağlanan bu işlem kullanılan reçinenin rejenerasyonu anlamına geldiğinden, reçinenin tekrar kullanımı sağlanmış olur [10].

Bu çalışmada iki ayrı poliüre-poliamin reçinesi üretilerek, katı faz ekstraksiyonu ile endüstriyel atıksularda en fazla rastlanan altı metalin tekli ve karma çözeltilerinin kesikli sistemde ayrıntılı adsorpsiyon verimleri ve desorpsiyonu incelenmiş, adsorpsiyon izoterm modellerine ve kinetik modellere uygunluğu araştırılmış ve endüstriyel arıtma tesisi girişi atıksularında uygulanabilirliği incelenmiştir. Poliüre-poliamin reçinesini seçmemizin nedenleri, bu reçinelerin kompleks oluşturma fonksiyonu göstermesi ve böylece reçinelerle oluşan katyon komplekslerinin stabilitesine göre katyonları bağlıyabilmesi ve bu sayede çok miktardaki alkali ve toprak alkali elementler içinde küçük miktarda metalik elementlerin izole edilebilmesi, konsantre edilebilmesi ve ölçülebilmesi, asidifikasyonla kompleks oluşturmuş metallerin geri alınabilmesi ve kolaylıkla hazırlanabilmesi avantajlarına sahip olmalarıdır [11].

BÖLÜM 2. AĞIR METALLER VE GİDERİLME YÖNTEMLERİ

2.1. Ağır Metallerin Çevrede Bulunuşu ve Zararları

Metal ve yarı metallerin potansiyel toksik ve ekotoksik olanlarının ‘ağır metaller’ olarak isimlendirilmesi son yirmi yıldır yaygınlaşmıştır. Bazı bilim adamlarınca atom ağırlığı suyun ağırlığının yaklaşık altı katı veya daha fazla olanlar ‘ağır metal’ olarak sınıflandırılmışsa da, örneğin tıp dünyasında bu tanıma uymayan alüminyum zehirlenmesine ‘ağır metal zehirlenmesi’ denmektedir. Bu terimin şemsiyesi altına giren metaller tam olarak listelenememekle birlikte yukarıda belirtildiği gibi toksik ve ekotoksik niteliğe sahip olmaları en önemli özellikleridir [12,13].

Doğal dolanım mekanizmalarına giren ağır metaller, insan eliyle veya doğal kaynaklardan çevreye katılırlar. Bu ayırımı yapabilmek üzere yer kabuğu, deniz ortamı ve atmosferde en yaygın olarak bulunan sodyum elementini referans kabul ederek herhangi bir metalin ortamdaki sodyum konsantrasyonlarına göre oranlarını karşılaştırarak bulunan zenginleştirme faktörleri yardımıyla, ortamlarda biriken metallerin kaynakları araştırılabilmektedir [3].

Ağır metallerden bazıları canlılar için gerekli mikro besin elementi iken bazılarının hiçbir gerekliliği yoktur. Ancak her iki grup da yüksek konsantrasyonlarda toksik etkiye sahiptir [14].

Toksik etki gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar vermekte, hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Örneğin, vücutta Hg birikimi 25 mg olduğu zaman nörolojik bozukluklar, 25-100 mg arası görme ve işitme bozuklukları, denge bozuklukları ve parmak uçlarında dokunma hissinin azalması, 200 mg ın üstündeki birikimlerde ise sağırılık, körlük, felç ve ölüm olayları ortaya çıkmaktadır. Eser miktarda bile toksik

etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu, Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, T, V, Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat, ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Atıksuyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilir, bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir [14].

Çeşitli ülkeler farklı faydalı su kullanımları için (içme, kullanma, sulama, su ürünleri yetiştiriciliği v.b.) toksik metallere farklı kısıtlamalar getirmiştir. Ayrıca yine bu faydalı kullanımlar için ulusal ve uluslar arası bir çok kurum (WHO, EPA, TSE gibi) bir takım standartlar oluşturmuştur. Örneğin ülkemizde TS 266 olarak bilinen kriterde içme sularına ait kimyasal özellikler içinde müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Ayrıca yine değişik ülkeler atıksu deşarjları, değerlendirilecek arıtma çamurları ile sulamada kullanılan atıksulardaki ağır metaller için farklı kısıtlar getirmişlerdir. Ülkemizde de ‘Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde (SKKY) bu kriterler belirlenmiştir [4].

Çok düşük miktarlarda bile genellikle kuvvetli toksik etkiye sahip olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler [15]. Metallerin büyük bir bölümü biyolojik ortamda birikim yapar. Bu birikim bir tek metal için besin zincirinin değişik kademelerinde farklı zenginleştirme faktörleri şeklinde kendini gösterir. Kirlenme açısından düşünüldüğünde ise ortamlarda ve oradan geçtikleri canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu elementler etkili dozlara ulaştıklarında ciddi hastalık, hatta ölümlere yol açabilen zehirli maddelerdir [3]. Çevrede bulunan ağır metallerin toksisitesi, pH, çözünmüş oksijen, artan sıcaklık, çözeltinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjik etki gibi faktörlere bağlıdır. İki ağır metal ya da bir ağır metalle başka bir madde arasındaki sinerjik etki incelendiğinde; örneğin, bakır-çinko

kombinasyonları bazen tek başına çinko veya bakırdan daha toksiktir. Başka bir örnek ise bakır ile amonyaktır. Bakır(II) iyonlarının amonyağa karşı affinitesi büyüktür. Bu iyonlar NH_3 gazı ile birleşerek $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bakır tetraamin kompleksi oluşturur. Bu kompleks toksisite olarak bakıra eşdeğerdir [14].

Denizlerde yapılan araştırmalar Se, Fe, Mn, Ce, Co gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını, Mg, K ve Ca elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup hava ortamına deniz kıyılarında dalgaların püskürtmesi yoluyla geçtiğini, buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, Sb, Ag, As, Pb, Cr ve Se gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin atmosfere insan faaliyetleri sonunda karıştıktan sonra denize ve yer kabuğuna bulaştığını ortaya koymaktadır. Bu bilgiler söz konusu metal gruplarının hava/deniz ve hava/yer kabuğu arasındaki zenginleştirme faktörlerinin yüksek olmasından anlaşılmaktadır [3].

Kuşkusuz bu metallerin bir kısmı akarsular, drenaj yolları, atıksu deşarjları, atmosferde taşınım gibi belli başlı yollar başta olmak üzere, bir çok faaliyet ve yolla karalardan ve atmosferden denizlere, göllere, yer altı sularına ve toprağa karışabilmektedir. İşte böylece karadaki kirletici kaynaklardan çıkıp gerek sıvı kirletici deşarjları ve gerekse atmosferde taşınmak suretiyle doğal su ortamına geçebilmektedirler [3].

2.2. Su ve Atıksulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılma Yöntemleri

Çözünebilir ağır metaller içeren sıvı atıkların iyileştirilmesi çalışması, metallerin daha düşük hacimlerde konsantre edilmesini gerektirir ve bunu iyileştirme ve kontrollü atık haline getirme izler [1]. Ancak doğal ortamlarda bu maddelerin genellikle eser miktarda bulunmaları dolayısıyla ölçümlerinde hata payının oranı büyüktür [3]. Bu nedenle bu maddelerin eser miktarlarını saptayabilen analiz yöntemlerinin geliştirilmesi ve herhangi bir proseste kirliliklerin yok edilmesi çevre kimyasının önemli bir konusudur [1]. Ağır metal gideriminde birçok yöntem kullanılmaktadır. Yöntem seçiminde metalin türü, suda bulunma şekli ve derişimi gibi faktörler önem taşımaktadır. Bu yöntemler aşağıda verilmiştir.

2.2.1. Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme atıksulardan ağır metal giderimi için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Ağır metaller uygun bir pH da metal hidroksitler olarak çöktürülürler. Kireç veya kalsiyum hidroksit yaygın olarak kullanılan çöktürücülerdir. Bu çöktürücülerin kullanımı durumunda metal giderim maliyetleri çok ucuz olmaktadır. Ancak çöktürme sonrası ağır metal içeren çamurun bertarafı sistemin önemli bir dezavantajıdır [16-20].

2.2.2. Koagülasyon-flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon ağır metal içeren atıksuların iyileştirilmesinde kullanılan diğer bir yöntemdir. Koagülasyon prosesinin prensibi atıksuya eklenen koagülantların kararsız partiküller oluşturmaları ve çökmesidir. Partikül boyutu arttıkça koagülasyonu çamur flokülüne dönüşen kararsız partiküllerin flokülasyonu izler. Bu teknikte genel yaklaşım, pH ayarlanması ve partiküller arası itme kuvvetinin üstesinden gelecek demir-alüminyum tuzları gibi koagülantların eklenerek karıştırılmasıdır. Çamur çöktürmesinde artış, çamuru susuzlaştırma özelliklerinin iyileştirilmesi, bakteriyel inaktivasyon kapasitesi ve oluşan çamurun stabilitesi bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Bu avantajlarının yanı sıra yüksek maliyetli kimyasal tüketimi ve ağır metal içeren çamurun bertarafı sistemin önemli bir dezavantajıdır. Bu tür problemlerin üstesinden gelebilmek için daha az çamur oluşturarak daha küçük kolloidal partikülleri bile uzaklaştırabilen elektrokoagülasyon daha iyi bir alternatiftir. Ancak elektrokoagülasyonda da oluşan metalik hidroksit floklarının temizlenmesi problem yaratmaktadır ve değerli metallerin geri kazanılmasını imkansız hale getirmektedir [16,21]. Sentetik numunelerle yapılan çalışmalarda Zn(II), Cd(II) ve Mn(II) iyonları optimum pH:11 alınarak %99,9 lara varan giderme verimleri elde edilmiştir [22] .

2.2.3. Yüzdürme (Flotasyon)

Seçici bir kimyasal kullanılarak yapılan köpük flotasyonu atıksu içindeki belirli bir kısım bileşenleri köpüklendirerek yüzdürmeye dayanır. Köpük oluşturan yüzey aktif

madde metal iyonları ile hidrofobik reaksiyon oluşturur. Belirli endüstrilerde iyice denenmiş bir katı/sıvı ayırma tekniğidir. Sadece fiziksel ayırma işlemi olmasına rağmen yüzdürme ile ağır metal giderimi endüstriyel uygulama potansiyeli vardır. Zeolit ve kabazit (chabazite) gibi düşük maliyetli adsorban maddeler, metal konsantrasyonunun 60-500 mg/L arasındaki değerlerde olduğu atıksularda %95 lere varan giderim verimi sağlamıştır. Flotasyon inorganik atıklardaki metal konsantrasyonu 50 mg/L den az veya 150 mg/L den daha fazla olduğu durumlarda da kullanılabilir. Diğer avantajları küçük partiküllerin daha iyi uzaklaştırılması, daha kısa hidrolik alıkoyma zamanı ve maliyetin düşük olmasıdır. Son zamanlarda eğilim flotasyonun diğer fizikokimyasal yöntemlerle örneğin; filtrasyon veya toz aktif karbon ile birleştirilerek kullanılmasıdır. Yağ ve gres içeren atıklar üzerinde de yaygın kullanımı vardır [16,23,24].

2.2.4. Elektrokimyasal arıtma teknikleri

Elektrokimyasal arıtma teknikleri arasında elektrokimyasal çöktürme, elektrodializ ve membran elektrolizi sayılabilir. Bu üç yöntemle de ağır metal gideriminde önemli sayılabilecek başarılar söz konusudur.

2.2.4.1. Elektrokimyasal çöktürme

Elektrolitik bir çözelti içerisine daldırılmış iletken elektrotlar üzerinde redoks olaylarının meydana gelmesi ile olur. Ağır metal içeren atıksulardan bu metallerin giderimi ve geri kazanımı için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yüksek konsantrasyonda metal içeren atıksulara da uygulanmaktadır. Elektrotların karakterine bağlı olarak asidik veya bazik şartlarda çalışılabilir. Sürekli kimyasal beslemeye gerek olmaksızın indirgenme ve yükseltgenme ile ağır metal giderimi sağlanır. Bu, sistemin en önemli avantajıdır. Bundan dolayı yer, zaman ve enerjiden önemli derecede tasarruf sağlanır. Metal sanayi atıklarından metal kazanımında, siyanürün oksidasyonunda uygulanmaktadır [16,23-27].

2.2.4.2. Elektrodializ

Sadece anyon veya katyon geçiren elektrik potansiyel uygulanmış reçine membranlar kullanılır. Bu kısıtlamalarına rağmen ağır metaller içeren atıksuların iyileştirilmesinde yüksek konsantrasyonda akım sağlama ve suda istenmeyen kirlilikleri uzaklaştırma gibi avantajları vardır. Krom ve bakır gibi metaller geri kazanılabilir. Elektrodializ membran işlemleri olduğu için temiz besleme, dikkatli operasyon ve periyodik bakım gerektirir. Diğer kullanım alanları, deniz suyundan tuz üretimi, organik akımlardaki inorganik kısımların alınması vb dir. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır [16,21,23,28].

2.2.4.3. Membran elektrolizi

Elektrolitik potansiyel uygulanmış bir kimyasal prosestir. Metal parlatma atıksularından metalik kirlilikleri uzaklaştırmak için kullanılabilir. Geleneksel metal katot ve geniş yüzey alanına sahip katot olmak üzere iki tip katot kullanılır. Akım yoğunluğu arttıkça iyileştirme zamanı azalır. En önemli avantajı enerji gereksinimini azaltır [16,29].

2.2.5. Membran filtrasyonu

Membran filtrasyon, organik bileşikler ve askıda katı maddeler yanında ağır metallerin giderimi için de kullanılır. Partikül boyutuna bağlı olarak farklı membran filtrasyon teknikleri kullanılır. Bunlar ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters (reverse) osmozdur. Membran malzemesi atıksuyun karakterizasyonuna, içeriğine ve yapısına, atıksudaki kirliletiçi konsantrasyonlarına, atıksuyun pH sına ve sıcaklığına bağlı olarak seçilir. İlave olarak temizlik kimyasalları ve besleme çözeltisi ile uyumlu membranlar seçilmelidir [16,21].

2.2.5.1. Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyonda düşük mol ağırlıklı eriyik ve suyun geçişi mümkün olur. Membranın boşluklarının boyutundan büyük boyuta sahip makromoleküller ise geçemez. Membranın boşluklarının boyutu 5-20 nm dir. Ultrafiltrasyonun en önemli avantajları küçük yüzey alanı ihtiyacı ve düşük sürme kuvvetidir. Membranın tıkanmasından dolayı ultrafiltrasyonun performansı düşebilir. Performansın düşmesi akım akışının düşmesi ve membranın geçiş basıncının artması ile anlaşılır. Bu durum membran malzemesine de etki eder ve malzemenin değiştirilmesi gerekebilir. Bu da işletme maliyetine etki eder [16,30-32]

2.2.5.2. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltreler UF ve ters osmoz arasında özelliklere sahip bir prosestir. Nanofiltredeki yüklü anyonlar ve geri çevrilen deşarjdaki metal iyonları arasında bir potansiyel oluşur. Bu durum sisteme elektriksel bir özellik verir. Nanofiltrelerde daha düşük basınç gerektiğinden bu filtreler arıtmanın işletme maliyetlerinin düşmesine neden olur [16].

2.2.5.3. Ters osmoz (Reverse osmosis (RO))

Basınç etkisi ile atıksuyun yarı geçirgen bir membrandan sadece su kısmı diğer taraftaki akıma fiziksel olarak geçerken, organik ve inorganik bileşikler büyük molekül yapıları nedeniyle atıksu akımında kalır ve konsantre edilmiş olurlar. Membranların boşluk boyutu 10^{-4} µm dir. Besleme çözeltisinin osmotik basıncından daha büyük bir hidrostatik basınç uygulayarak katyonik bileşikler sudan ayrılır. Bu yöntemde yüksek ağır metal giderimi avantajına rağmen çok yüksek basınç ve sonuçta yüksek enerji tüketimi gerekir. Ters osmozun diğer avantajı ise, yüksek akım akışı ve değerli metallerin geri kazanılabilmesidir. Bunun yanında suyun tekrar kullanım imkanı, biyolojik atağa dayanıklılık, yüksek kimyasal stabilite ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve mekanik sağlamlık söz konusudur. Membranın tıkanması süzüntü akışı debisini zamanla düşürür. Bu durum yüksek enerji tüketimine neden

olmaktadır. Ayrıca bu proseslerin işletiminde deneyimli personel gerekmektedir. Bütün bunlar işletme maliyetini arttırmaktadır [16,21,28,33].

2.2.6. Biyosorpsiyon

Sularda yaşayan bazı mikroorganizma türleri (bakteri, mantar ve algler gibi) ağır metalleri bünyelerinde adsorplayabilirler. Bunlar küçük boyutları, yüksek yüzey alanı/hacim oranları sayesinde büyük oranda metali bünyelerine alabilirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanılarak ağır metal içeren atıksuların arıtımında geliştirilen bu teknolojiye biyosorpsiyon denmiştir. Kompleks bir mekanizmaya sahiptir. Bu yüzden uygulaması çok kolay değildir. Düşük konsantrasyonlarda ağır metal içeren atıksular için diğer klasik giderim yöntemlerine göre daha avantajlıdır [34-38].

2.2.7. İyon değiştirme

İyon değiştiriciler çözeltideki iyonları tutabilen ve eşit miktarda diğer iyonları çözeltiye verebilen katı maddelerdir. Bu iyon değiştirme yeteneği materyallerin yapısının özelliğine bağlıdır. İyon değiştirici pozitif veya negatif fazla yükü olan bir matriksten oluşur. Fazla yük katı maddede spesifik yerlerde veya fonksiyonel gruplarda yer alır. Matriksin yükü karşı iyonlar tarafından kompanse edilir. Bu karşı iyonlar matriksin içindeki boşlukta hareket edebilir ve eşit yüklü iyonlar tarafından değiştirilebilir. İyon değiştirici olarak doğal maddeler kullanılabildiği gibi sentetik reçineler de kullanılmaktadır. Metal ve reçinenin denge değişimine pH ve kompleks ajanların varlığı etkili olmaktadır. Kimyasal çöktürme ile kıyaslandığında çamur uzaklaştırma problemi olmadığından işletme maliyeti daha düşüktür. Bu prosesin diğer bir avantajı taşınabilir arıtma elemanlarına sahip olmasıdır. Ayrıca reçinelerin seçiminde kullanılacak metallere göre belirleme yapıldığından iyon değişimi uygulamak kolay olacak ve bunun için zaman israfı olmayacaktır. Bu avantajlarına rağmen atıksulardan ağır metalleri gidermeyi kısıtlayan bazı durumlar söz konusu olabilecektir. İyon değiştirme için ön arıtma (askıda katı maddeyi giderme) gereklidir. Reçine kullanılmak istendiğinde bütün ağır metaller için uygun reçine

bulunamayabilir. Bu durum yatırım ve işletme maliyetini arttırabilir. Bu yüzden doğal iyon değıştiricileri kullanma yoluna gidilmesi uygun olacaktır [16,28,39-43].

2.2.8. Adsorpsiyon

Yüzeyde tutunma prosesi olan adsorpsiyon ağır metal gideriminde yaygın kullanılan bir yöntemdir. Adsorban olarak çeşitli doğal ve sentetik maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon, metal hidroksitler, tarım atıkları, kimyasal olarak modifiye edilmiş odun kökenli maddeler, polietilen tereftalat lifi gibi selülozik ve polimerik malzemeler ve reçineler sayılabilir [5,16,44]. Aynı zamanda şelatlaşma yapan reçineler, taşıyıcı matriksler, polimerik hidrojel ve mikrosiferlerden oluşan spesifik adsorbanlar endüstriyel atıklardan metallerin seçici ekstraksiyonu için kullanılmaktadır [1,8,9,45,46]. Polimer ve karbonlu olmak üzere iki tür reçine vardır. Polimer türü polar sıvı içindeki non-polarları veya non-polar içindeki polarları ayırabilirler. Karbonlu reçineler ise aktif karbonla polimer adsorbanlar arası bir özelliğe sahiptir. Reçineler yatak veya kolonlar halinde olup, atıksu bu kütle içerisinden geçirilir. Adsorplama kapasitesine erişildikten sonra buhar, asit, kostik, tuz veya çözücü ile rejenere edilir. Adsorbanın seçiminde rol oynayan en önemli faktör maliyet ve verimdir. Adsorban olarak zirai atıklar (findık kabuğu, mısır koçanı gibi) kullanılması durumunda maliyet düşürülebilmektedir [23,39,44,47,48].

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Bir civalı barometrenin boşluğuna biraz amonyak gazı gönderilip civa seviyesi saptanmış ve sonra gazın içine bir miktar kömür tozu katılarak civa düzeyinin yükseldiği görülmüştür. Bir başka örnek de metilen çözeltisine bir miktar kömür tozu katılmasıyla çözeltinin renginin açılması veya tamamen renksiz olmasıdır. Bu durumda katı kömür boyar maddeyi tutuklamıştır. Bu ve bunlara benzer birçok olayda cismin hacminden ziyade yüzeyinin rol oynadığı saptanmıştır [39,49].

Bir katının veya bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denmektedir. Konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde ise negatif adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Yukarıdaki örneklerde amonyak gazı ve boyar maddenin adsorplanışı pozitif adsorpsiyona örnektir. Bazı durumlarda çözücü de adsorplanır ki bu durumda negatif adsorpsiyon olmaktadır [39,49].

Bir başka deyişle taneciklerin bir yüzeye tutunmasına adsorpsiyon adı verilmektedir. Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-sıvı ve sıvı-gaz adsorpsiyonu da önemlidir [39,49]. Adsorplanan maddeye adsorbat ya da adsorplanmış madde, ona destek olan alttaki maddeye de adsorban, adsorplayıcı veya substrat denilmektedir. Adsorpsiyunun tersi desorpsiyondur [49,50]. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi adsorbat ve adsorbanın etkileşimine ve oluşturdıkları sistemin özelliklerine bağlı olmaktadır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri göstermektedirler [44].

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Katı yüzeyinde adsorpsiyon söz konusu olduğunda olay şöyle açıklanabilir; Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekmekte ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olmaktadır. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyinde adsorplanması gerçekleşmiş olmaktadır [49,55].

Aktif karbonla iyileştirme çoğunlukla adsorpsiyon veya absorpsiyona bağlı olmaktadır. Kimyasal parçacıkların katı yüzeyine yapışması ile oluşan olay adsorpsiyondur. Adsorbe olmuş örnekler arasında kısmi kimyasal bağlar oluşuyorsa veya adsorbat adsorbanın boşluklarında ilerliyorsa bu olay absorpsiyon olarak adlandırılır. Çoğu kere bu iki terim aynı anlamda kullanılabilir, çünkü ikisi arasındaki farkı ayırt etmek çok güçtür [51,52-54].

3.2. Adsorpsiyonun Tarihçesi

Adsorpsiyonun bilinen ilk kullanımı Mısırlılar ve Sümerler tarafından M.Ö. 3750 yılına dayanmaktadır. Kömür, bronz üretimi için Cu, Zn ve Sn madenlerinin indirgenmesinde kullanılmıştır. M.Ö. 1550 yılında Mısırlılar kömürü tıbbi amaçlarla kullanmışlardır. M.Ö. 460 yıllarında Hippocrates ve Pliny bir çok enfeksiyonda odun kömürünün kullanımını gündeme getirmişlerdir. Aynı yıllarda Phoenicianlar odun kömürünü içme suyunu filtre etmek için kullanmışlardır. Bu da çevresel amaçlarla adsorpsiyonun ilk kullanımıdır. Claudius Galen (M.Ö.157) bir çok rahatsızlığın iyileştirilmesi için bitki ve hayvan orijinli karbonların kullanımını gündeme getirmiştir. Adsorpsiyonun erken kullanımları daha çok önsezilere dayanmıştır. Yani sistematik bir çalışma yapılmamıştır. Scheele (1773) adsorpsiyon ile bağlantılı ilk kantitatif gözlemleri yapmıştır ve odun kömürünün ısıtıldığında havayı açığa çıkardığını ve soğutulduğunda ise tekrar adsorpladığını deneysel olarak göstermiştir. Fontana (1777) tarafından kalsine edilmiş odun kömürünün çeşitli gazları kendi hacminin birkaç katı kadar miktarını adsorpladığı bulunmuştur. Ancak modern adsorpsiyon uygulaması Lowitz'e atfedilir. Saussure (1814) de her katının bir adsorpsiyon gücü olduğunu, bunun da katının açığındaki yüzey alanına bağlı olduğunu

açıklamıştır. Hittscherlich (1843) adsorpsiyon işlemi sırasında odun kömürünün gözeneklerinin rolünün büyük olduğunu kesin bir şekilde açıklamıştır. Sadece odun kömüründe değil, diğer katıların da adsorban olarak yüzey alanı ve gözeneklilik (gözenek hacmi) durumu adsorpsiyonda son derece önem taşımaktadır. Adsorpsiyon terimi ilk defa Kaiser (1881) tarafından önerilmiştir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon terimleri birleştirilerek sorpsiyon olarak kullanılması da Mc Bain (1909) tarafından önerilmiştir. Tswett (1903) ilk seçici adsorpsiyon çalışmasını yapmıştır. Tswett klorofil ve diğer bitki pigmentlerini silika materyali kullanarak ayırmayı araştırmıştır ve bu tekniğin ‘katı-sıvı adsorpsiyon kromatografisi kolonu’ olarak adlandırılmasını önermiştir. Ancak 1914 yılında adsorpsiyon izoterm verileri yorumlanana kadar bu teori çok güvenilir bulunmamıştır. Freundlich Eşitliği kullanılmasına rağmen, teorik bir destek bulamamıştır. Gerçekte bu deneysel eşitlik Van Bemmelen (1888) tarafından önerilmiştir. Freundlich tarafından çok önem verilen ve günümüzde yaygın olarak kullanılan bu eşitlik ‘Freundlich denge eşitliği’ olarak bilinmektedir. Langmiur (1918) ilk defa kinetik çalışmaları temel alan homojen enerjili yüzeylerde monomoleküler adsorpsiyon genel kavramını ortaya koymuştur ve aynı isimli denge eşitliğini türetmiştir. Adsorpsiyonun ilk pratik uygulamaları, başka maddeler kullanılarak, karışımlardan seçilen maddenin uzaklaştırılmasına dayandırılmaktadır. Suların iyileştirilmesi için ilk filtreler 1929 yılında Avrupa’da, 1930 yılında da Amerika Birleşik Devletleri’nde hazırlanmıştır. 1940 larda sentetik kimya endüstrisinde aktif karbon uygun bir saflaştırma ve ayırma materyali olarak önem kazanmıştır. 1960 ların sonu ile 1970 lerin başında yine aktif karbon su ve gazlardan çok sayıda kimyasalın uzaklaştırılması uygulamasında kullanılmıştır [39].

3.3. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun birçok alanlarda önemli uygulamaları vardır. Çevre mühendisliği alanında katı adsorbanlarla atıksudaki kimyasal ve biyolojik kirleticiler tutulmakta, kötü kokular giderilebilmekte, uygun ve ucuz adsorban temini durumunda bu işlemler verimli olmaktadır. Katıların gazları adsorplamasından gaz maskeleri yapımında, vakum yapımında faydalanılmaktadır. Çöktürme işleminde adsorpsiyonun önemi büyüktür. Bazı maddeler bazı iyonları seçici olarak adsorplamaktadırlar. Birçok çözeltilerin (örneğin şeker çözeltisi) renklerinin

giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorbandır. Aktif karbon renk gideriminin yanı sıra koku, tat ve çözünmemiş organik ve inorganik kirlilikleri, klor ve klor bileşiklerini, deterjan, petrol ve sanayi atıklarını, çözücülerini ve ağır metalleri sudan adsorplayabilen bir maddedir. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplaması esasına dayanmaktadır [39,49].

Yukarıdaki adsorpsiyon çeşitlerine ilaveten bir de sıvı yüzeyinde oluşan tutunma vardır ki bu da oldukça önemlidir. Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük bir gaz veya buharın sıvıdaki çözeltisidir. Köpük, sabunun köpürmesi, köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyecek maddelerinin hazırlanmasında, birada istenen köpüğün sağlanmasında çok önemlidir. Bazı maddelerin ilavesiyle kararlı köpükler elde edilmektedir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde oluşturulan karbon dioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu maddeler sıvı-gaz yüzeyinde adsorplanmakta ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlamaktadırlar [39,49].

3.4. Fizisorpsiyon ve Kemisorpsiyon

Moleküller ve atomlar yüzeylere iki yolla tutunabilirler. Fiziksel adsorpsiyonun kısaltılmışı anlamındaki fizisorpsiyonda, tutunan ve tutan arasında bir Van der Waals etkileşimi vardır (örneğin bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkilidir fakat zayıf etkileşimlerdir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisi ile aynı mertebededir. Böylece küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır. Fizisorpsiyon entalpisi, ısı sığası bilinen bir numunenin sıcaklığındaki artış ile ölçülebilir ve tipik değerler 20 kJ/mol civarındadır. Bu küçük entalpi değişimi bağ parçalanmasına yol açmak için yetersizdir ve yüzey tarafından biçimsel çarpıtılmaya uğratılsa bile, fiziksel olarak adsorplanmış bir molekül bu nedenle kendi

kimliğini korumaktadır [50]. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır [49].

Kimyasal adsorpsiyonun kısaltılmışı olarak kullanılan kemisorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışmakta ve substrat yüzeyinde , koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışmaktadırlar. Kemisorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir. Kemisorpsiyonun hızı artan sıcaklıkla artmaktadır. Bu halde adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini göstermektedir. Kemisorpsiyon entalpisi fizisorpsiyon entalpisinden çok daha büyüktür ve tipik değerler 200 kJ/mol civarındadır. Yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kemisorpsiyon için tipik olarak fizisorpsiyondan daha kısa olmaktadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilmekte ve kemisorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedeni olmaktadır [39,49,50].

Özel durumlar dışında kemisorpsiyon ekzotermik olmalıdır. Kendiliğinden yürüyen olay Gibbs serbest enerji değişimi ΔG nin < 0 olmasını gerektirmektedir. Adsorbanın dönme serbestliği adsorpsiyonla azaldığı için ΔS (entropi değişimi) negatiftir. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ değerinin negatif olması için ΔH (entalpi değişimi) negatif olmalıdır yani olay ekzotermiktir. Adsorplanan molekül yüzeyde parçalanıp yüksek bir dönme serbestliğine sahip olursa, istisnai durumlar ortaya çıkabilmektedir. Örneğin, H_2 gazı cam üzerine endotermik olarak adsorplanmaktadır, çünkü moleküllerin yüzey üzerinde oldukça serbest hareket eden atomlara parçalanmasından kaynaklanan büyük bir dönme entropisi artışı vardır. Bu durumda $H_{2(g)} \rightarrow H_{2(cam)}$ olayındaki entropi değişimi, küçük miktardaki pozitif entalpi değişimini karşılamak üzere, yeterince pozitifdir [49,50,55,56].

Eskiden kemisorpsiyonu fizisorpsiyondan ayırmak için başlıca ölçüt, adsorpsiyon entalpisi idi. -25 kJ/mol den daha negatif değerler fizisorpsiyonu, -40 kJ/mol den daha negatif değerler ise kemisorpsiyonu belirtmek için sınır alınmakta idi. Bu ölçüt bazı kusurlar içerebilmekte olup günümüzde, adsorplanan türleri belirleyen spektroskopik teknikler mevcuttur [50,55].

Adsorpsiyon entalpisi adsorplanan taneciklerin yüzeyi kaplama oranına bağlıdır. Palladyum üzerindeki CO da olduğu gibi, tanecikler birbirini iterse, moleküllerle kaplanan yüzey arttıkça adsorpsiyon daha az ekzotermik, yani adsorpsiyon entalpisi daha az negatif olmaktadır. Tungsten üzerindeki O₂ de olduğu gibi, tutunan tanecikler birbirini çekerse, o zaman adacıklar halinde kümelenmeye meyletmekte ve büyüme sınırlarda gözlenmektedir. Sistemin sıcaklığı, tutunan moleküller arasındaki düzeni bozacak kadar yüksek, fakat moleküllerin desorpsiyonunu sağlamaya yetmiyorsa, o zaman düzen-düzensizlik geçişleri de görülebilir [49,50,55].

Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon, düşük sıcaklıkta olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kemisorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıda özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelmektedir. Kemisorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelmektedir [39,49,55].

Zeolitler içinde, su moleküllerinin tutulması X ışınları ile incelendiği zaman, bunların gelişi güzel kimyasal değer bağları ile bağlanmadığı anlaşılmıştır. Dehidrasyonda, suyun ayrılması ile boş kalan yerler başka moleküller tarafından doldurulmaktadır. Bu yüzden suyu alınmış zeolitler iyi adsorplayıcılardır. Örnek olarak Kabazit ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) maddesi su buharını kolayca alabilmekte, metil ve etil alkol, benzen, eter ve aseton buharlarını adsorplayamamaktadır. Bu tip adsorpsiyonu diğerlerinden farketmek için J.W. Mc Bain tarafından persorpsiyon terimi önerilmiştir [49].

3.5. Adsorpsiyon Denge İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denmektedir [49].

Adsorpsiyon, adsorblanan madde ile çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge durumu oluşuncaya kadar devam etmektedir. Adsorbat gaz ise konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak gösterilmektedir. Adsorbat çözelti ise, konsantrasyon kütle birimleri olarak ifade edilmektedir. Kurulan adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak açıklamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır [57].

Metal iyonlarının giderilmesi için kurulacak adsorpsiyon sisteminin tasarımında izoterm eşitlik eğrilerinin uygun korelasyonlar oluşturması önemlidir [58].

Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan izotermi Langmuir, Freundlich, BET (Brunauer-Emmett-Teller) eşitlikleridir. Bunlara ilaveten Sips, Redlich-Peterson ve Radke-Prasunitz izoterm modelleri de mevcuttur [50,57].

3.5.1. Langmuir Eşitliği

Adsorpsiyon için en basit ve mantıklı teorik model Langmuir Modeli'dir. Tek katlı adsorpsiyonun en önemli modelidir [56] ve üç varsayıma dayanmaktadır [50,57]:

- 1- Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez.
- 2- Bütün adsorpsiyon yöreleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
- 3- Belli bir yörede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır.

Langmuir Denklemi [36,46,49],

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{X_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (1)$$

şeklinde ifade edilir

Bu eşitlik şu şekilde doğrusallaştırılabilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot X_m} + \frac{1}{X_m} C_e \quad (2)$$

Bu denklemde;

$q_e = x/m$: Denge halinde birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonu(mg/g)

C_e : Denge halinde sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

X_m : Adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili sabit

K : Adsorbe olan maddenin bağlanma enerjisi ile ilgili sabit

Adsorpsiyonun bir tabakadan sonra devam ettiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinin olduğu yerlerde Langmuir izoterm eşitliği bu davranışını pek açıklayamamaktadır. Bu yüzden bu eşitliğin heterojenlik terimleri ve enerji dağıtım fonksiyonları ile kombine edilerek heterojen adsorpsiyonu da kapsamı üzerinde çalışılmaktadır. Bununla beraber denklem matematiksel açıdan uygun ve kolayca integre edilebildiği için pratik öneme sahiptir [39].

Eşitlik grafiği C_e ile q_e arasında çizilerek X_m ve K izoterm sabitleri hesaplanmaktadır.

3.5.2. Freundlich Eşitliği

Freundlich İzotermi heterojen yüzeyleri tanımlamak için geliştirilmiştir [52]. Sınırlı bir alım kapasitesi vardır [60]. Eşitlik:

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitliği doğrusallaştırırsak:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (4)$$

şeklini almaktadır [57].

Bu denklemde;

$q_e = x/m$: Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg adsorbat/g adsorban)

C_e : Denge de sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti (adsorban kapasitesini gösterir)

n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti ($1/n$ heterojenlik faktörünü ifade eder, 0-1 arasında yer almaktadır, sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır) [39].

Freundlich izotermi matematiksel açıdan uygun olmasına rağmen, düşük derişimlerde Henry Kanununa uymamaktadır, q_e sıfıra giderken eşitliği tanımlamakta başarısız olmaktadır ve termodinamik uyumsuzluk göstermektedir. Bununla birlikte bu sorun verinin sıfır konsantrasyonuna ekstrapolasyonu ile giderilmektedir [39]. Ayrıca konsantrasyon yeteri kadar yüksek olduğu zaman sınırlı

bir doygunluk kapasitesine sahip değildir. Sonuç olarak adsorpsiyon verilerinin dar bir alanında genellikle uygundur [61].

Eşitlik grafiği C_e ile q_e arasında çizilerek K_F Freundlich sabiti ve n adsorpsiyon şiddeti hesaplanmaktadır.

3.5.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Eşitliği

Başlangıçta adsorplayan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse izoterm, belli bir doygunluk değerinde düzleşmesi yerine sonsuza gidecek bir şekilde büyümesi beklenebilir. Çok tabakalı adsorpsiyonla ilgili olarak kullanılan izoterm S.Brunauer, P.Emmett ve E.Teller (1938) tarafından geliştirilen BET İzotermidir [49]. BET modelinde de Langmiur Modelinde yapılan kabuller yapılmaktadır. Model her bir tabakaya Langmiur Denklemini uygulamaktadır ve bir tabakanın adsorplamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolması gerekmediğini kabul etmektedir ve denklem aşağıdaki gibi verilmektedir [60].

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{B.C_e q_0}{(C_s - C_e)[1 + (B - 1)(\frac{C_e}{C_s})]} \quad (5)$$

Bu eşitlik aşağıdaki şekilde de doğrusallaştırılabilir:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q} = \frac{1}{Bq_0} + \left(\frac{B-1}{Bq_0}\right)\left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (6)$$

BET Denkleminde:

$q_e = x/m$: Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg adsorbat/g adsorban)

C_e : Dengede sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

C_s : Çözeltinin doymuluk konsantrasyonu (mg/L)

q_0 : Enerji ile ilgili sabit

B : Birim adsorbent üzerinde adsorplanan maksimum metal iyonları miktarını(mg metal/g adsorban) verir.

Eşitliğin grafiği, C_e ye karşı q_e arasında çizilerek B ve q_0 değerleri bulunur.

3.5.4. Sips Eşitliği

Sips (1948), Freundlich eşitliğine benzer formda bir eşitlik oluşturmuştur, fakat Freundlich eşitliğinden farklı olarak bu eşitlik konsantrasyonun belli bir seviyeye gelmesiyle sınırlı bir limitte doymuluğa ulaşmaktadır. Bununla birlikte Freundlich izotermi ile aynı dezavantajı taşımaktadır, düşük konsantrasyonlarda (q_e sıfıra giderken) doğru davranışı vermemektedir [39]. Ayrıca eşitlik Langmiur eşitliğine de benzemektedir. Bu eşitliğin Langmiur eşitliğinden farkı, sistemin heterojenlik karakteristiği olarak kabul edilen ilave bir 'n' parametresinin olmasıdır. Bu eşitlik literatürde Langmiur- Freundlich eşitliği olarak da geçmektedir. Eğer 'n' parametresi 1 ise Langmiur Eşitliği ideal yüzeyler için uygun kabul edilmektedir. Sistem heterojenliği, katı veya adsorbe edilen maddeden veya her ikisinin kombinasyonundan doğmaktadır. 'n' parametresi genellikle 1 den büyüktür ve 'n' in değeri arttıkça sistemin heterojenliği de artmaktadır [61]. Sips eşitliği:

$$q_e = \frac{(b \cdot q_m \cdot C_e^{(1/n)})}{(1 + b \cdot C_e^{(1/n)})} \quad (7)$$

grafik q_e ve C_e arasında çizilmektedir.

2.5.5. Redlich-Peterson eşitliği

Jossens ve arkadaşları (1978) Langmiur ve Freundlich izotermelerini tek bir denklem halinde içeren ve daha genel ifade edilen Redlich ve Peterson eşitliğinde

anlaşmışlardır. Bu izoterm modeli heterojen yüzeyler için eşitliği tanımlamaktadır [39]. Redlich-Peterson Eşitliği:

$$q_e = \frac{(a.C_e)}{(1 + b.C_e^n)} \quad (8)$$

Bu denklemde;

q_e : x/m : Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg adsorbat/g adsorban)

C_e : Dengede sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

a,b : Adsorpsiyon sabitleri

n: Heterojenlik faktörü dür.

n değeri 0 ile 1 arasında yer almaktadır. n=1 için denklem Langmiur eşitliğine dönüştürülmektedir [59]. Ayrıca düşük konsantrasyonlarda Henry Kanununa uymaktadır ve termodinamik olarak uygunluk göstermektedir. Fakat Redlich-Peterson İzotermi, üç izoterm sabitinin hesaplanmasının güçlüğünden dolayı Langmiur ve Freundlich İzoterm modelleri kadar geniş ve pratik uygulamalara sahip değildir [39].

Grafik C_e ye karşı q_e verileri ile çizilmektedir.

2.5.6. Radke-Prasunitz Eşitliği

Radke-Prasunitz Eşitliği [60]:

$$\frac{1}{q_e} = \left[\frac{1}{(a.C_e)} \right] + \left[\frac{1}{b.C_e^\beta} \right] \quad (9)$$

Grafik üzerinde yorumlamanın kolay olması için denklem (9) yeniden düzenlenirse:

$$q_e = \frac{(a.b.C_e^{(\beta+1)})}{(a.C_e + b.C_e^\beta)} \quad (10)$$

$$q_e = \frac{(a.b.C_e)}{(b + a.C_e^{(1-\beta)})} \quad (11)$$

denklemini oluşturmaktadır.

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşime ve sistem koşullarına bağlıdır. Adsorpsiyon prosesinde mekanizma ve reaksiyon hızı önemlidir. Kinetik analizinden katı alım hızı hesaplanabilir. Bunun formüle edilebilmesi için bir çok çalışma yapılmıştır. Lagergren (1898) oksalik asit ve malonik asidin odun kömürü ile adsorpsiyonunu formüle etmiştir. Lagergren Eşitliği katı maddenin kapasitesine dayanan sıvı-katı sistemin adsorpsiyonunu tarif eden ilk eşitliktir. Katının adsorpsiyon kapasitesi ve çözeltinin konsantrasyonuna dayanan kinetik eşitliğini ayırmak için Lagergren'in birinci dereceden eşitliği Pseudo-birinci mertebeden eşitlik tanımlanmıştır [62-64].

Daha önce Lagergren'in adsorpsiyon kinetik eşitliği uygulaması Trivedi tarafından kalsiyum silikat kullanılarak kloroformdan selüloz triasetat adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Son otuz yılda kinetik eşitlik kirleticilerin adsorpsiyonunda sulu çözeltilerden metaller, boyalar ve organizmalar gibi maddelerin adsorpsiyonunda hesaplanmıştır [62].

Weber-Morris Eşitliği, Pseudo-birinci-derece eşitliği, Pseudo-ikinci-derece eşitliği, Düzenlenmiş-ikinci-derece eşitliği ve Elovich eşitliği adsorpsiyon kinetiğini açıklamak üzere tanımlanmış eşitliklerdir. Ancak Düzenlenmiş-ikinci-derece eşitliği ve Elovich eşitliği daha çok gazların katı maddeler tarafından adsorpsiyonunda kullanılmaktadır [59,64].

3.6.1. Pseudo-birinci-derece eşitliği

Sıvı-katı adsorpsiyon sistemlerinde katının adsorplama kapasitesi esas alan, Lagergren tarafından önerilmiş eşitliktir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

Denklem (12), $t = 0$, $t = t$, $q_t = 0$ ve $q_e = q_t$ sınır değerleri için integre edildiğinde:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (13)$$

şeklini alır.

Bu denklemde:

t : Zaman (dak.)

k_1 : Pseudo birinci derece kinetik sabiti (dak^{-1})

q_e : Denge halinde adsorplanan madde miktarı(mg/g)

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı(mg/g)

Grafik $\ln(q_e - q_t)$ ye karşı t değerleri alınarak çizilmekte ve k_1 ile q_e değerleri elde edilmektedir [59,64].

3.6.2. Elovich eşitliği

Elovich Eşitliği aşağıdaki gibidir [64].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (14)$$

Burada α başlangıç sorpsiyon hızı (mol/g.dak) ve β ise desorpsiyon sabitidir(g/mol). Basitleştirilmiş Elovich Eşitliği'nde $\alpha\beta t \gg 1$ olduğu varsayılır ve sınır koşulları uygulandığında $t=0$ olduğunda $q_t=0$ olur ve denklem aşağıdaki şekle gelir:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (15)$$

3.6.3. Pseudo-ikinci-derece eşitliği

Pseudo-ikinci-derece eşitliği, katı fazın adsorplama kapasitesini ölçmek için kullanılmaktadır ve bir hız kontrol adımı olarak kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlamaktadır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

t : Zaman (dak.)

k_2 : Pseudo ikinci derece kinetik sabiti (g / mg. dak)

q_e : Denge halinde adsorplanan madde miktarı(mg/g)

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı(mg/g)

Denklem (16), $t_0 = 0$, $t = t$, $q = 0$ ve $q_e = q$ sınır değerleri için integre edildiğinde:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (17)$$

Denklem doğrusallaştırılırsa:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (18)$$

şeklini alır [59,63,64].

3.7. Desorpsiyon

Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi sınırlıdır. Sonuçta, yavaş yavaş adsorpsiyon hızı azalır ve adsorban, tutabileceği maksimum miktarda maddeyi tutup adsorpsiyon bittiğinde, tükenmiş olur. Adsorbana etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine rejenerasyon ya da geri kazanım denir. Adsorpsiyon teknolojisinin en zor ve en pahalı kısmı rejenerasyon aşamasıdır. Tükenmiş adsorbanı tekrar kullanılmak üzere yapısına uygun bir maddeyle rejenere edilmelidir. Rejenerasyon, adsorbanda tutuklanmış olan maddelerin adsorban zarar görmeden desorbe edilmesidir. Adsorbanın fiziksel kuvvetinin geri kazanım süresi boyunca dayanabilecek yapıda olması gerekmektedir [39,50,55].

Tanecikler bir potansiyel kuyusunun dibinden çıkıyormuş gibi düşünüldüğünde, tutunmuş maddeyi adsorbandan ayırma işi olan desorpsiyon olayı her zaman bir aktiflenme gerektirir [50].

Rejenerasyon yöntemleri termal, biyolojik ve kimyasal rejenerasyon olmak üzere üç grupta sınıflandırılmıştır. Kimyasal rejenerasyon, kimyasal oksidasyon, katalitik oksidasyon, ıslak oksidasyon, asit-baz rejenerasyonu, elektrokimyasal rejenerasyon ve çözücülerle yıkama gibi işlemleri içerir [65].

3.8. Koordinasyon Bileşikleri ve Şelatlaşma

Onsekizinci yüzyılda tesadüfen keşfedilen Prusya mavisi bilinen ilk koordinasyon bileşiğidir. Fakat bu bileşiklerin eşsizliği anlaşılan dek bir yüzyıl geçmiştir. B.M. Tassaert (1789) CoCl_3 ve $\text{NH}_3(\text{aq})$ karışımından $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ bileşiminde sarı kristaller elde etmiştir. Burada garip karşılanan, her ikisi de tek başına kararlı bileşikler olan CoCl_3 ve NH_3 ün kararlı başka bir bileşik oluşturmasıdır. İki basit

bileşikten oluşan böylesi bileşiklere koordinasyon bileşikleri denmektedir. 1851 de CoCl_3 ve NH_3 den başka bir koordinasyon bileşiği bulunmuştur. $\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$ formülündeki bu bileşik mor renklidir. Bu özellikleri taşıyan daha çok bileşik bulundukça ve çalışıldıkça koordinasyon bileşiklerinin sırrı derinleşmiştir [18].

Koordinasyon bileşiklerinin özellikleri ile ilgili bilgiler çok sayıda koordinasyon bileşiği sentezleyen ve yapılarını aydınlatan Alfred Werner'in klasik çalışmalarına dayanmaktadır [67].

Geçiş metalleri kompleks iyonlar meydana getirmede belirgin bir eğilime sahiptir. Bu iyonlar diğer iyonlarla birleşerek koordinasyon bileşiklerini meydana getirir. Bir koordinasyon bileşiği bir veya daha çok kompleks iyon içeren nötral veya iyonik yapıli bileşiklerdir [66-68].

Bir kompleks iyonda metalin etrafında yer alan molekül ve iyonlara ligantlar denir. Bir başka deyişle, başta geçiş metalleri olmak üzere kimi metal atomları iki tür değerlik ya da bağlanma kapasitesine sahiptir. İlki; birincil değerlik, metal iyonu oluşurken atomun kaybettiği elektron sayısıdır. İkincil değerlik, ligant adı verilen diğer grupların merkezi metal iyonuna bağlanmasından sorumludur. Ligant, bağımsız olarak kendi başına bulunabilecek bir iyon veya moleküldür. Ligant yapısındaki metal atomu ile doğrudan bağ yapan atom verici atom (donor atom) olarak adlandırılır. Örneğin; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ kompleksi iyonundaki verici atom amonyak molekülündeki azottur. Koordinasyon bileşiklerinde koordinasyon sayısı bir kompleks iyonda merkezdeki metal atomunu çevreleyen verici atomların sayısı olarak tarif edilir. Örneğin; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ da Ag^+ nın koordinasyon sayısı 2 dir. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ de Cu^{2+} de 4 ve $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de Fe^{3+} nin koordinasyon değeri ise 6 dır. En yaygın koordinasyon sayıları 4 ve 6 dır. Ancak 2 ve 5 koordinasyon sayılarının olduğu da bilinmektedir [18,66-68].

Verici atomlarının sayısına bağlı olarak ligantlar monodentat, bidentat veya polidentat olarak sınıflandırılırlar [68].

Bidentat ve polidentat ligantlara bunların metal atomunu pençe gibi kavraması nedeniyle şelatlar da denmektedir. Eski Yunancada şel (chele) pençe anlamına gelmektedir. Bir başka deyişle çok dişli ligantların metali de içeren bir halka yapacak şekilde oluşturduğu kompleks, şelat olarak adlandırılır. Etilen diammin tetraasetik asit (EDTA) polidentat liganta bir örnektir. Altı donör atomu EDTA'nın kurşunla çok kararlı bir kompleks oluşturmasını sağlar. Bu hali ile kompleks 6 koordinasyonlu oktahedral yapıdadır [67,68].

Koordinasyon bileşiklerinin bir başka önemli özelliği merkezdeki metal atomunun değerliği (oksidasyon sayısı) dır. Bir kompleksin net yükü merkezdeki metal atomunun ve etrafındaki ligantların yükleri toplamına eşittir. Örneğin $[PtCl_6]^{2-}$ iyonunda her klorür iyonunun değerliği -1 dir. O halde Pt nin değerliği +4 olmalıdır. Eğer ligantlar net yük taşımıyorlarsa metalin değerliği kompleks iyonun değerliğine (net yüküne) eşittir. Örneğin; $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ da NH_3 nötraldir. O halde bakırın oksidasyon sayısı +2 dir [67].

Birçok ağır metal ve iz elementler özel bazı organik moleküllerle şelat oluşturarak kalıcı kompleksler meydana getirirler. Şelatların su ile karışmayan organik çözeltiler kullanılarak uygun pH koşulları altında ekstraksiyonu sonucunda iz elementler konsantre edilebilir. Bu şelatlaştırma-ekstraksiyon yönteminin başarısı, kompleksleşme reaksiyonunun kimyasal dengesine bağlıdır. Dengeyi etkileyen ana unsurlardan biri ortamın pH değeridir [67,68].

Ön deriştirme ve yıkama yönteminde katı faz ekstraksiyonu kullanılır. Burada kullanılan çapraz bağlı çözünmeyen polimerik materyaller kanca görevi gören farklı tipte şelatlaşma ajanları içerirler. Bu şelatlaşma ajanları metal iyonları ile sadece belli pH değerlerinde kompleks oluştururlar. Böylece katı fazdan geçirilmekte olan çözelti içerisindeki metal iyonları polimerik şelat oluşturucu uçlar tarafından yakalanarak kompleks oluştururlar. Bu arada diğer safsızlıklar bu kompleksleşme işine etki etmezler. Yıkama esnasında ise kullanılan yıkama çözeltisi metal iyonunun tekrar geri alınmasını sağlar. Genellikle pH nın değiştirilmesi ile sağlanan bu işlem kullanılan reçinenin rejenerasyonu anlamına geldiğinden, reçinenin tekrar kullanımı sağlanmış olur [10].

Şelatlaşma yapan reçinelerle metal iyonlarının ekstraksiyonunun klasik yöntemlere göre bir çok avantajı vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

- 1- Hedeflenmiş metal iyonu yüksek seçicilikle adsorplanabilir.
- 2- Faz ayırma zorluğu yoktur.
- 3- Ekonomik bir yöntemdir, çünkü küçük miktarda bağ ve ekstraksiyon çözücüsü gereklidir ve bu sistemin hassaslığını artırır.
- 4- Eser elementler çok düşük konsantrasyonlarda dahi tutulabilir, çünkü katı fazda tutulabilir.
- 5- Eğer metal iyonunun adsorpsiyonunda oluşan kompleksin görülebilir dalga boyunda adsorpsiyonu varsa, metal iyon konsantrasyonu katı fazın renk yoğunluğuna bakılarak tahmin edilebilir.
- 6- Karsinojenik organik çözücü kullanılmadığı için çevre dostu olarak nitelendirilebilir [10].

3.9. Şelatlaşma Yapan Reçinelerle Yapılmış Adsorbsiyon Çalışmaları

Yiğitoğlu ve arkadaşları, etilen tereftalat (PET) içeren polifiberlerle Cu(II), Co(II) ve Fe(III) iyonlarının kesikli sistemle değişik adsorpsiyon özelliğini pH, temas süresi, sıcaklık ve metal başlangıç derişimleri etkileri altında araştırmışlar ve PET in metal iyonlarını adsorplama değerlerini sırasını Co(II)>Cu(II)>Fe(III) olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada adsorpsiyon dengesine 60 dakikada ulaşılmıştır [1].

Lezzi ve arkadaşları, şelatlaşma fonksiyonu olan tiyol grupları ve çeşitli polietilen glikoller eklenmiş makroretiküler stiren divinil benzen (%2 lik) kopolimer zincirlerinden bir dizi şelatlaşma yapan reçineler elde etmişler ve bu reçinelerin yapısını IR spektrofotometrisi ve elementel analiz ile doğrulamışlardır. Bu reçine ile Hg(II), Cu(II) ve Pb(II) metallerini adsorpsiyonu ve adsorpsiyona pH etkisini incelemişler ve 120 dakikalık temas süresi sonunda Hg(II) iyonuna ilgisi çok yüksek bulunmuştur. Bu reçinenin metalleri adsorplama değerlerini sırasıyla Hg(II)>Cu(II)>Pb(II) olarak bulmuşlardır [9].

Lezzi ve Cobianco, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda ditiyokarbamat ve metil tiyoüre grupları destekli şelatlaşma yapan reçineler kullanmışlar ve ditiyokarbamat destekli reçinelerin metal adsorpsiyonu sırasını $\text{Hg(II)} > \text{Pb(II)} \gg \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)}$ olarak, metil tiyoüre destekli reçinelerinkini ise $\text{Hg(II)} \gg \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} \gg \text{Pb(II)}$ olarak bulmuşlardır [45].

Caihua Ni ve arkadaşları, tiyoüre ve formaldehid arasındaki reaksiyonla şelasyon yapan reçine sentezlemişler ve bu reçinenin metal iyonu adsorpsiyonuna pH değişimi ve temas süresinin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada reçinenin çözünülebilirliği, IR spektrofotometrisi ve adsorpsiyon izotermeleri de incelenmiştir. Ag(I) nin, Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) nin , Hg(II) , Cu(II) , Zn(II) , Fe(III) , Mg(II) , Ni(II) ve Pb(II) nin ve Ag(I) , Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) nin adsorpsiyon kapasitelerini ölçmüşlerdir. Bazı metaller için adsorpsiyon sonuçları göstermiştir ki, Ag(I) ve Au(III) için diğer iyonlara göre daha yüksek adsorplanma kapasitesi, hızı ve seçiciliği vardır [46].

Dingman ve arkadaşları, seyreltilmiş çözeltilerdeki ağır metal iyonları için kompleks oluşturan poliüre-poliamin reçineleri sentezlemişlerdir. Bu reçinelerin hazırlanmasında polimerizasyon ve çapraz bağlanma, molekül ağırlığı bilinen toluen 2,4 diizosiyanat ve çeşitli polietilenaminlerle sağlanmıştır. Bu çalışmada kesikli sistemde Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) ve Co(II) 'nin şelatlaşma mekanizmasına pH, temas süresi ve reçine çapraz bağlanma etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, Ni(II) iyonlarının Cu(II) ve Co(II) iyonlarına göre daha kısa zamanda kompleks oluşturduğunu göstermiştir [11].

Lian ve arkadaşları, poliakrilonitril liflerinden ve benzolhidrazinden, poli (akril-benzolamidrazon-akril-benzolhidrazin) şelatlayıcı lifleri basit ve hızlı sentezlemişlerdir. Bu lifleri Cr(III) , Bi(III) , Sn(IV) , V(V) ve Zr(IV) metallerini örnek çözeltilerden ayırmada kullanmışlardır. Bu iyonlar şelatlayıcı lif kolonunda pH:4,0 te ve 1,0-10,0 mL/dak akış hızında zenginleştirilmiştir. Gerçek numunelerde eser elementler ölçülerek sistemin uygunluğu saptanmıştır [69].

Pişkin ve arkadaşları, Ditiyo karbamat bileşimli monodispers polistiren mikrosiferli adsorban kullanarak Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunu kesikli sistemle

uygulamışlardır. Bu çalışmada adsorpsiyon hızı yüksek olduğu tespit edilmiş ve adsorpsiyon dengesi 50-60 dakika arasında oluşmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine 154,1 mgCd/g. sorbentte ulaşılmıştır. En uygun pH:6 olarak saptanmıştır [70].

Deepatana ve Valix, Ni ve Co organik asit komplekslerinin sorpsiyon karakteristikleri iki ticari şelasyon yapan reçinede (Purolite S 930 ve S 950) karşılaştırılmıştır. Purolite S 930 iminodiasetik asit fonksiyonel gruba sahip, S 950 ise aminofosfonik asit reçinesidir. Aminofosfonik asit gruplu Purolit S 950 hem Ni hem de Co sitrat komplekslerinin adsorpsiyonunda iminodiasetik asit gruplu Purolite S 930 e göre daha etkili bulunmuştur. Ni sitrat komplekslerinin her iki reçinedeki adsorpsiyon mekanizması kompleksin hazırlanmasında kullanılan asit konsantrasyonlarına göre değişmektedir. Düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon mekanizması Langmiur (tek katlı) modeline uyarken, yüksek konsantrasyonlarda Freundlich (çok katlı) modeline uymaktadır. Co adsorpsiyon mekanizması reçinenin yapısından etkilenmektedir. Ancak asit konsantrasyonlarından daha az etkilenmektedir. S 930 adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon eşitliğine, S 950 adsorpsiyonu ise Langmiur adsorpsiyon eşitliğine uyduğu görülmüştür [71].

Chen ve arkadaşları, sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II) un giderilmesi için sodyum aspartat çapraz bağ yapmış glikozid metakrilatla poli (glisidil metakrilat-aspartik asit (PASP)) reçinesini sentezlemişlerdir. Bu metallerin tekli adsorpsiyonunda 60 dakikada dengeye ulaşılmış ve denge adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) ve Cd(II) için 1,40 ve 1,28 mmol/g PASP olarak tespit edilmiştir. PASP ın metal iyonları için adsorpsiyon izotermi Freundlich izoterm eşitliğine uygun bulunmuştur [72].

Atia ve arkadaşları, İmino diasetat fonksiyon grubuna sahip magnetik şelasyon yapan reçine hazırlamışlardır. Bu reçine Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ca(II) ve Mg(II) iyonlarına karşı güçlü bir tutma özelliği göstermiştir. Bu tutma değerleri ticari reçinenin (Lewatit TP-207) özellikleri ile karşılaştırılabilir nitelikte bulunmuştur ancak adsorpsiyon kinetikleri daha hızlı olduğu saptanmıştır [73].

Shin ve arkadaşları, poliakronitril (PAN) lifi ve etilendiamin (EDA) ile oluşturulan poli (akrilo-amidino etilen amin)(PAEA) şelat oluşturan polimeri hazırlamışlar ve tek ve ikili bileşenli metallerin sulu çözeltilerden değişen pH larda giderimini incelemişlerdir. Cu(II) iyonu için pH:3,0 te maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmış ve metallerin PAEA ile adsorpsiyon kapasiteleri pH etkisi incelemesinde Cu(II)>Ag(I)>Zn(II)>Ni(II)>Pb(II) olarak bulunmuştur [74].

Rıvas ve arkadaşları, kesikli sistemde Cu(II), Cd(II), Hg(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III) ve U(VI) iyonlarının giderilmesi için poli (akrilamindioksim) şelat oluşturan reçine hazırlamışlardır. Adsorpsiyon sonucu U(VI) için yüksek kapasite, hızlı kinetik ve iyon karışımında Cu(II) ve Pb(II) için iyi seçicilik göstermiştir. %99 lara varan U(VI) giderme verimi pH:5,0 te gerçekleşmiştir. Desorpsiyon çalışması 2 M H₂SO₄ ile yapılmıştır [75].

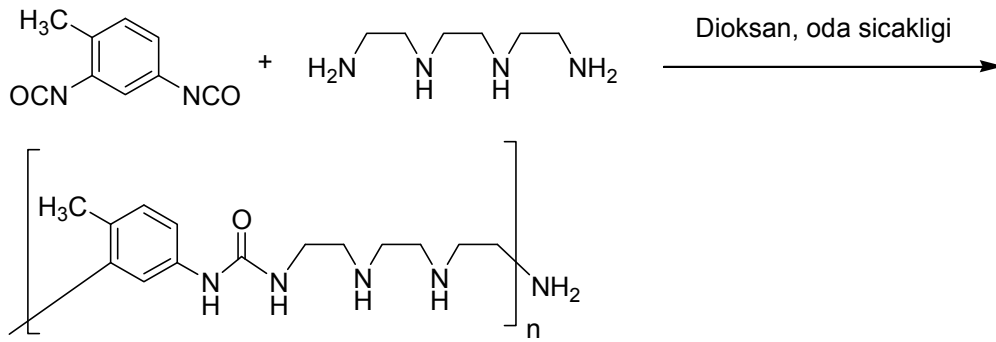
Şelatlaşma yapan reçinelerle ağır metal giderimlerine ait çalışmalar incelendiğinde, bu adsorpsiyon mekanizması ile verimli sonuçlar alındığı sonucuna varılmıştır. Polimer sentezine temel aldığımız literatürde TETA+TDI ve TEPA+TDI polimerleri sentezlenerek yapılmış dört ayrı metal adsorpsiyonu çalışması vardır [11]. Ancak PEHA+TDI polimeri ile denenmemiştir. Yaptığımız çalışmanın incelenen çalışmalardan farkı, TETA ve PEHA nın TDI ile sentezlenmesi sonucu iki ayrı poliüre-poliamin reçinesi üretilerek, katı faz ekstraksiyonu ile endüstriyel atıksularda en fazla rastlanan altı ayrı metalin tek tek ve karma çözeltilerinin kesikli sistemde ayrıntılı adsorpsiyon verimleri ve desorpsiyonu incelenmiş, adsorpsiyon izoterm modellerine ve kinetik modellere uygunluğu araştırılmış ve endüstriyel arıtma tesisi girişi atıksularında uygulanabilirliği incelenmiştir. Elde edilen yüksek giderme verimleri ile bu çalışmalara katkı sağlandığı düşünülmektedir.

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Çalışmalarda Kullanılan Materyaller

4.1.1. Poliüre- poliamin reçinelerinin sentezi ve karakterizasyonu

TETA poliüre-poliamin reçinesinin sentezi için 50 mmol TDI (toluendiizosiyanat), 250 mL kuru dioksan içerisinde çözülmüş, üzerine yine 50 mL kuru dioksanda çözülen 50 mmol TETA (triütilentetramin) ilave edilirken çözelti sürekli olarak oda sıcaklığında karıştırılmış ve reçinenin çöktüğü gözlenmiştir. Oluşan reçine süzölmüş, dioksanın uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Önce havada, sonra 40 °C de etüvde kurutulmuştur [11]. Reaksiyon şeması şekil 4.1. de gösterilmiştir.

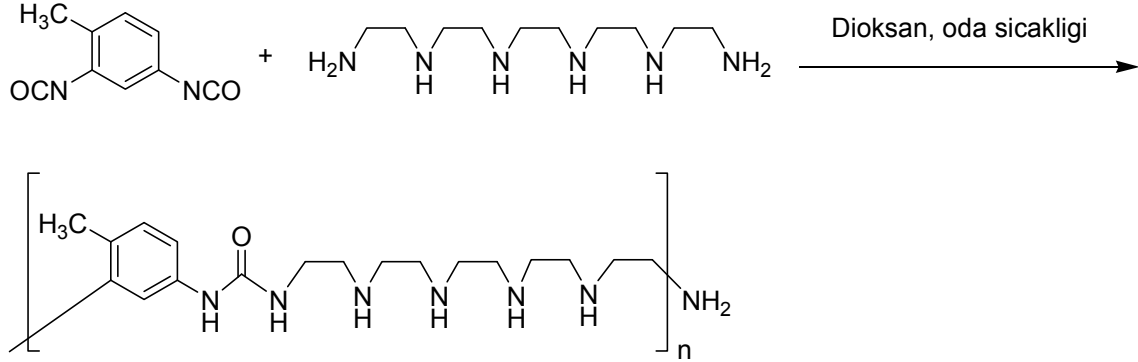


Kapalı formöl: $\text{N}_5\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$

Şekil 4.1. TETA poliüre-poliamin reçinesinin sentezi

PEHA poliüre-poliamin reçinesinin sentezi için 50 mmol TDI (toluendiizosiyanat), 250 mL kuru dioksan içerisinde çözülmüş, üzerine yine 50 mL kuru dioksanda çözülen 50 mmol PEHA (pentaetilenhegzamin) ilave edilirken çözelti sürekli olarak oda sıcaklığında karıştırılmış ve reçinenin çöktüğü gözlenmiştir. Oluşan reçine süzölmüş, dioksanın uzaklaştırılması için reçine saf su ile yıkanmıştır. Önce havada,

sonra 40 °C de etüvde kurutulmuştur [11]. Reaksiyon şeması şekil 4.2. de gösterilmiştir.



Kapalı formül: $N_7C_{18}H_{34}O$

Şekil 4.2. PEHA poliüre-poliamin reçinesinin sentezi

Reçinelerin FT-IR spektrumları alınmış ve TUBİTAK MAM da elementel analizleri yapılmıştır.

4.1.2. Deneylerde kullanılan çözeltiler ve metallerin standart çözeltilerinin hazırlanması

Deneylerde E. Merck firmasının ürettiği analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Çalışma çözeltileri, 1000 mg/L derişimindeki hazır standart çözeltilerin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Cr(VI) çalışması için standart çözelti potasyum kromattan 1000 mg/L olarak hazırlanmıştır.

pH ayarlamak için NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır.

Rejenerasyon çalışmaları için HCl çözeltisi kullanılmıştır.

Çalışmalarda ISO 9002 sertifikalı ISOLAB marka distile su cihazının ürettiği distile su kullanılmıştır.

4.2. Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Elementel analiz cihazı : Reçinelerin elementel analizleri TUBİTAK MAM da 1112 model Thermofinnigan marka elementel analiz cihazı ile yapılmıştır.

FT-IR cihazı : Reçinelerin FT-IR spektrumları Shimadzu marka, IR Prestige-21 Fourier Transform IR model cihazla çekilmiştir.

Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi : Deneysel çalışmalar sonunda numuneler Shimadzu marka AA-6701F model alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülmüş, analizden önce çalışılan metallerin standart çözeltileri hazırlanmış ve bunlarla cihaz kalibre edilmiştir. AAS ye ait çalışma aralıkları Tablo 4.1. de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. AAS çalışma aralıkları

Element	Akım şiddeti (mA)	Dalda boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Gaz akış hızı (L.dk ⁻¹)
Cu	10	324,8	0,5	1,8
Cr	10	357,9	0,5	2,8
Cd	5	228,8	0,5	1,8
Ni	12	232,0	0,2	2,2
Zn	7	213,9	0,5	2,0

Karıştırıcı : Çözeltilerin karıştırılmasında Boeco marka MSH 300 model ısıtıcılı, üretim numarası 043472 olan, 250-1250 devir/dak aralığındaki hızlarda karıştırma yapabilen magnetik karıştırıcı kullanılmıştır.

pH-Metre : Çözeltilerin pH ları Hanna marka pH 211 model dijital göstergeli pH/mV/°C ölçebilen cihazla ayarlanmıştır. Cihazın pH ölçüm aralığı 0.00 – 14.00, sıcaklık ölçüm aralığı ise 0.0 – 100 °C dir. Cihazın sıcaklığa göre kalibrasyon yapma özelliği vardır. HI 1131B cam elektrodu yekpare ve yeniden doldurulabilir özelliktedir. Ölçüm hassasiyeti $\pm 0,01$ pH ve ± 0.5 °C değerindedir.

Hassas terazi : Tüm tartımlar AND marka GR-200 model RS-232C seri numaralı hassas terazide yapılmıştır. Terazinin ölçüm hassasiyeti $\pm 0,2$ mg dir.

Etüv : NÜVE marka FN 400 model etüv TS 6073 normlarına uygundur. Sıcaklığı 250 °C ye kadar çıkabilmektedir.

4.3. Deneysel Çalışma Yöntemi

Kesikli sistem ile yapılan çalışmalarda otomotiv ve metal sanayi atıksularında sıkça rastlanan metal iyonları seçilmiştir. Sentetik numuneler hazırlanmasında metal iyonlarının atıksularda bulunma miktarına yakın olarak metal çözeltisi konsantrasyonları 10 mg/L olarak seçilmiştir. Seçilen altı metal iyonunun adsorbsiyonuna etki eden pH değişimi etkisi, reçine dozu etkisi, karıştırma süresi etkisi ve ağır metal başlangıç derişimi etkisi incelenmiştir. 1000 mg/L stok çözeltilerden standart ve çalışma çözeltileri hazırlanmış, deney sonuçları standart çözeltilerle kalibrasyonu yapılan AAS de analiz edilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm cam malzemeler önce (1+5) HNO₃ ile daha sonra su ve distile su ile yıkanmıştır.

4.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması

1000 mg/L lik standart metal iyonu çözeltilerinden önce 100 mg/L standart çözeltiler hazırlanmış, bu çözeltilerden 0,3, 0,5, 1, 2, 3, 4 ve 5 mg/L lik seyreltik standart çözeltiler hazırlanmış ve AAS nin kalibrasyonu yapılmıştır.

4.3.2. Çalışma çözeltilerinin hazırlanması

Çalışma çözeltileri pH değişimi, reçine dozu değişimi ve karıştırma süresi değişimi etkilerinin incelemek için 100 mg/L lik metal iyonu çözeltilerinden derişimi 10 mg/L olmak üzere 100 mL olarak hazırlanmıştır. Konsantrasyon değişimi etkisini incelemek için ise derişimi 10, 30, 50, 80, 100 ve 200 mg/L lik 100 mL çözeltiler hazırlanmıştır.

4.3.3. Kesikli sistem ile yapılan çalışmalar

Ağır metal iyonlarının TETA ve PEHA reçineleri ile ortamdan uzaklaştırılma kapasitesi ölçülürken, ortam sıcaklığı 20 ± 1 °C olarak sabit tutulmuştur. pH etkisini incelemek üzere, pH 1-8 aralığında 10 mg/L derişiminde 100 mL çözeltiler hazırlanmış ve 250 mL lik erlenlere konulmuştur. Cu(II), Cr(III) ve Cr(VI) metalleri için 0,1 g, Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) metalleri için 0,5 g, adsorban dozları alınarak 60 dak 750 devir/dak hızda karıştırılmıştır. Adsorban dozu etkisini incelemek için 10 mg/L lik 100 mL çözeltiler 250 mL lik erlenlere konulmuş, Cr(VI) çözeltisinin pH sı 3,0 e diğerlerinin pH sı 6,0 ya ayarlanmıştır, Cu(II), Cr(III) ve Cr(VI) metalleri için 0,02–0,3 g aralığında, Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) metalleri için 0,1-1,5 g aralığında reçine dozu seçilerek 60 dak, 750 devir/dak hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma süresi etkisi için 10 mg/L lik 100 mL çözeltiler 250 mL lik erlenlere konulmuş, Cr(VI) çözeltisinin pH sı 3,0 e, diğerlerinin pH sı 6,0 ya ayarlanmış, Cu(II), Cr(III) ve Cr(VI) metalleri için 0,1 g, Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) metalleri için 0,5 g adsorban eklenerek 15-90 dak aralığındaki sürelerde 750 devir/dak hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Başlangıç derişimi etkisi için derişimi 10-200 mg/L aralığında hazırlanan 100 mL çözeltiler 250 mL lik erlenlere konulmuş, Cr(VI) çözeltisinin pH sı 3,0 e, diğerlerinin pH sı 6,0 ya ayarlanmış, Cu(II), Cr(III) ve Cr(VI) metalleri için 0,1 g, Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) metalleri için 0,5 g. reçine eklenerek 60 dak., 750 devir/dak hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonunda çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzöntüdeki metal derişimi AAS de ölçölmüştür.

TETA ve PEHA reçineleri ile karma sentetik numunelerde adsorpsiyon çalışması için toplam çözelti hacmi 100 mL olmak üzere ve her bir metal konsantrasyonu 10 mg/L olacak şekilde çözeltiler 250 mL lik erlenlere konulmuş, pH 6,0 ya ayarlanmış, 3,0 er g reçine ilave edilerek 750 devir/dak hızda 60 dak magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş, daha sonra çözeltilerin pH sı 3,0 e ayarlanmış ve 0,2 şer g reçine ilave edilerek aynı hız ve sürede magnetik karıştırıcıda karıştırılmış ve kalan metal konsantrasyonları AAS de ölçölmüştür.

4.3.4. Rejenerasyon çalışmaları

Karma sentetik numunelerin adsorpsiyonları sonucunda çözeltiler süzüldükten sonra filtratlar kağıdıyla birlikte ayrı erlenlere alınmış, üzerlerine 50 mL 1 M HCl eklenmiş ve 60 dak karıştırılmış, süzülmüş ve süzüntüdeki metal derişimi AAS de ölçölmüştür. Ön denemede asit derişimi 0,5 M seçilerek yapılan desorpsiyon verimi düşük olarak bulunduğundan 1 M HCl kullanılmasına karar verilmiştir. Literatürde 0,05 M HNO₃ ile desorpsiyon çalışmalarına rastlandığı gibi, 2 M H₂SO₄ ile yapılmış çalışmalar mevcuttur [75,76].

4.3.5. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiğı çalışmaları

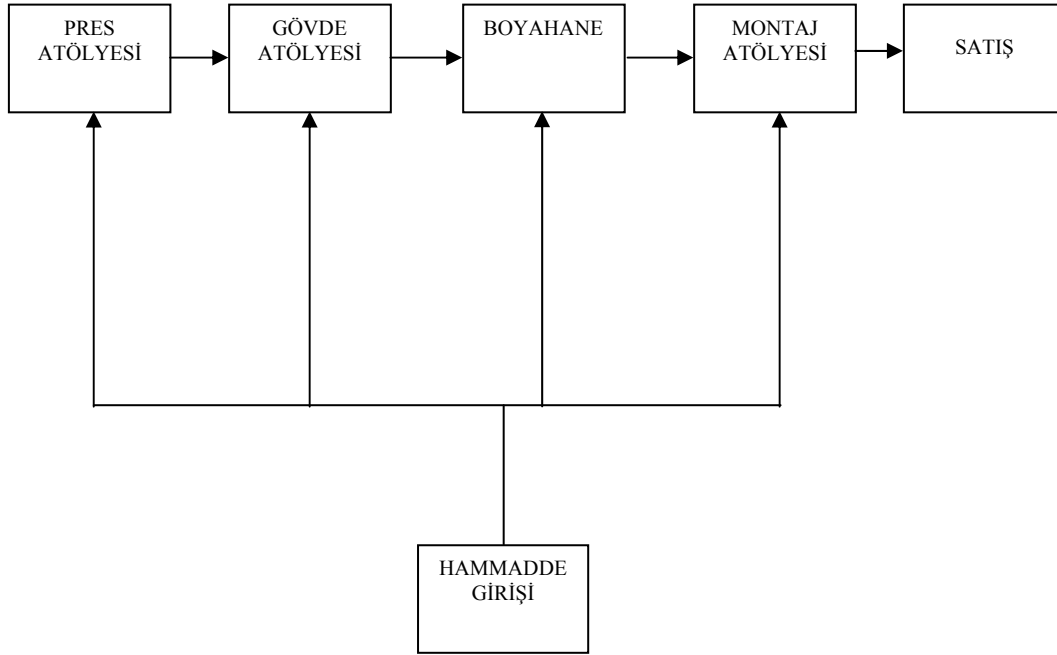
Ortam sıcaklığı 20±1 °C de alınan sonuçların izotermi hesaplanırken Langmiur ve Freundlich izoterm eşitliklerine ve kinetik parametreleri hesaplanırken de Pseudo birinci derece eşitliğı ve Pseudo ikinci derece eşitliğıne uygunlukları araştırılmıştır.

4.3.6. Endüstriyel atıksuya ait adsorpsiyon çalışmaları

Hyundai-Assan Otomobil Fabrikasından alınan endüstriyel arıtma tesisi girişı atıksuyunun ağır metal derişimler ölçölmüştür. Atıksudan hem süzülererek (0,45 µ gözenek çaplı selöloz asetat kağıdından) hem de süzmeden 100 er mL alınmış, pH 6,0 ya ayarlanmış ve her iki reçine ile 3 g adsorban dozu seçilerek 60 dak 750 devir/dak hızda magnetik karıştırıcıda karıştırılmış ve karışımlar mavi bant süzgeç kağıdından süzülmüştür. Cr(VI) iyonunun giderimi pH 3,0 te verimli olduğı için

süzüntünün pH sı 3,0 e ayarlanmış diğer koşullar aynı olmak üzere 0,3 g reçine katılarak adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma sonrası çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve AAS de kalan metal derişimleri ölçölmüştür.

4.4. Tesis Bilgileri ve Atıksu Kaynakları



Şekil 4.3. Hyundai-Assan Otomobil Fabrikası'na ait tesis şeması

Faaliyet tanıtımı : Hyundai-Assan Otomotiv San. ve Tic. A.Ş. İzmit üretim tesisleri 611.000 m² kurulu alana sahiptir ve 4 ana bölümden meydana gelmektedir. Atıksu kaynakları boyahane prosesleri ve pres atölyesi yağ ayırıcısıdır. Atıksuyun ağır metal içerikleri boyahaneden kaynaklanmaktadır.

Pres Atölyesi : Üretim hattının ilk safhası olan bu bölümde, araçların gövdesini meydana getiren parçaların üretimi, saçların preslenmesi suretiyle yapılmaktadır. Panel olarak adlandırılan bu parçalar, gövde atölyesine beslenmektedir.

Gövde Atölyesi : Gövde atölyesinde, pres atölyesinde üretilen ve/veya Hyundai Motor Company'den gelen gövde parçaları punta ve ark kaynak teknikleri

kullanılarak bir araya getirilmektedir. Önceden şekillendirilmiş saç parçaları otomatik ve yarı otomatik kaynak fişstürleri içinde gövde geometrisine uygun olarak kaynatılmaktadır.

Genel olarak gövde üretimi, çeşitli istasyonlarda üretilen alt parçaların ana istasyonda birleştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu alt parçalar taban, tavan, sağ ve sol yanlar ile hareketli parçalardan oluşmaktadır. İç ve dış yüzey kontrollerinin yapılmasının ardından araç gövdesi boyahaneye gönderilmektedir.

Boyahane : Fosfatlama Hattı; gövde atölyesinden gelen araç gövdesi öncelikle yağ alma ünitesinde temizlenmektedir. Daha sonra yüzey şartlandırma ve fosfatlama işlemleri gerçekleştirilmektedir.

Kataforez Hattı; araç gövdesinin korozyona karşı direncinin artırılmasını sağlamak amacıyla gövde yüzeyine kataforez uygulamasının yapıldığı hattır. Kataforez işlemi sonrası araç gövdesi fırında kurutulmakta ve zımparalama işleminden geçirilmektedir.

Taban Koruyucu Hattı; gövde macunlama işleminin ve taban koruyucu kaplamasının yapıldığı hattır. Kaplama işlemi sonrası araç gövdesi silinmekte ve fırınlanmaktadır.

Astar Boya Hattı; taban koruyucu hattından çıkan araç gövdesine iç ve dış astar boya atıldıktan sonra gövde fırınlanmakta ve zımparalama işlemine tabi tutulmaktadır.

Son Kat Boya Hattı; araç gövdesine son rengini veren boyanın atıldığı bölümdür. Son kat boyama işleminden sonra vernikleme, fırınlama ve cilalama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Son kat boya çıkışında gerek görülmesi halinde araç gövdesi rötuş bölümüne gönderilmektedir.

Boyahanedeki son muayene sonrasında araç gövdesi montaj atölyesine gönderilmektedir.

Tampon Boya Hattı; araç gövdesine takılacak olan tampon ve plastik parçaların üzerine astar ve son kat boyanın uygulandığı birimdir.

Montaj Atölyesi : Boyahaneden montaj atölyesine gönderilen araç gövdesi ilk olarak trim hattında işleme tabi tutulmaktadır. Trim hattında araca elektrik tesisatı, tavan, kapı kilit sistemleri vb. parçalar takıldıktan sonra araç şase hattına gönderilmektedir. Şase hattında araç gövdesine arka aks kompleksi, motor, şanzıman, amortisör, tekerlek gibi parçaların takılmasının takiben gövde final hattına verilmektedir. Final hattında aracın trim ve şase hattından geriye kalan parçalarının (halı, koltuk, iç kaplamalar vb) montajı ve soğutma suyu, motor yağı, hidrolik direksiyon yağı, fren yağı gibi sıvıların dolumu yapılmaktadır.

Montaj işlemleri tamamlanan araç test hattında gerekli ölçüm ve ayarlar yapıldıktan sonra satış noktalarına sevk edilmektedir.

Tablo 4.2. Otomotiv endüstrisine ait SKKYinde yer alan deşarj kriterleri[4]

Parametreler	SKKY Sınır değerleri
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/L)	400
Askıda Katı Madde (AKM) (mg/L)	80
Yağ ve Gres (mg/L)	20
Nitrit Azotu (NO ₂ -N) (mg/L)	5
Amonyum Azotu (NH ₄ -N) (mg/L)	100
Serbest Siyanür (mg/L)	0.05
Toplam Krom (mg/L)	0.5
Krom (Cr ⁶⁺) (mg/L)	0.05
Nikel (Ni ⁺²) (mg/L)	1
Kadmiyum (Cd ⁺²) (mg/L)	0.05
Demir (Fe ⁺³) (mg/L)	3
Alüminyum (Al ⁺³) (mg/L)	3
Kurşun (Pb ⁺²) (mg/L)	0.3
Bakır (Cu ⁺²) (mg/L)	0.3
Çinko (Zn ⁺²) (mg/L)	2
Civa (Hg ⁺²) (mg/L)	0.005
Florür (F ⁻) (mg/L)	5
Balık Biyo Deneyi (ZSF)	8
pH	6-9

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

5.1. Poliüre- poliamin Reçinelerinin Karakterizasyonu

5.1.1. Elementel analiz sonuçları

TETA ve PEHA poliüre-poliamin polimerlerinin teorik ve TUBİTAK MAM da yapılan elementel analiz sonuçları Tablo 5.1. de verilmiştir.

Tablo 5.1. Teorik ve TUBİTAK MAM da yapılan elementel analiz sonuçları

Adsorban	Teorik elementel % leri			Deneyisel elementel % leri		
	N	C	H	N	C	H
TETA	25,16	60,40	8,69	21,35	57,79	6,58
PEHA	26,90	59,31	9,40	20,62	59,51	6,52

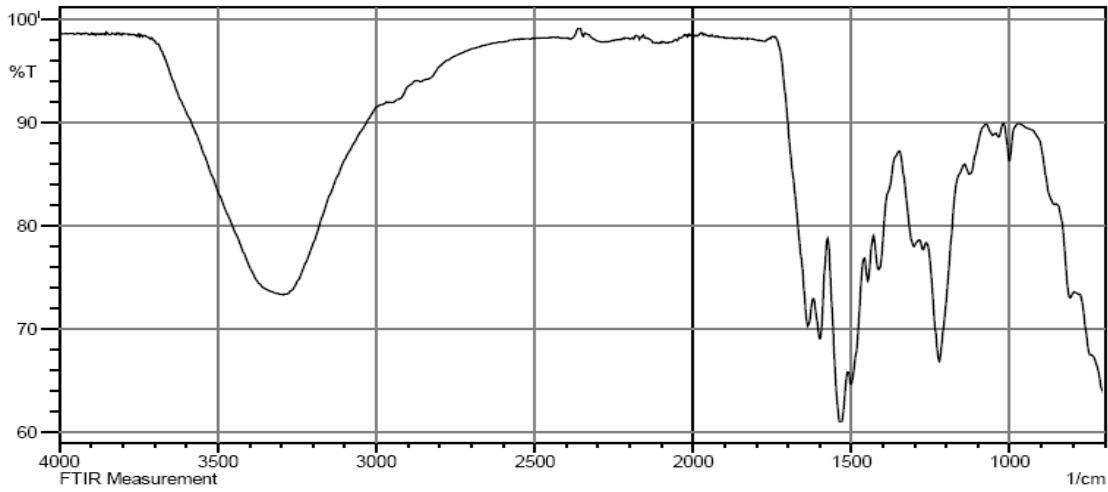
Teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasındaki fark polimerin lineer yapıda olmayıp, dallanmış bir yapıda olduğunu düşündürmektedir.

5.1.2. FT-IR sonuçları

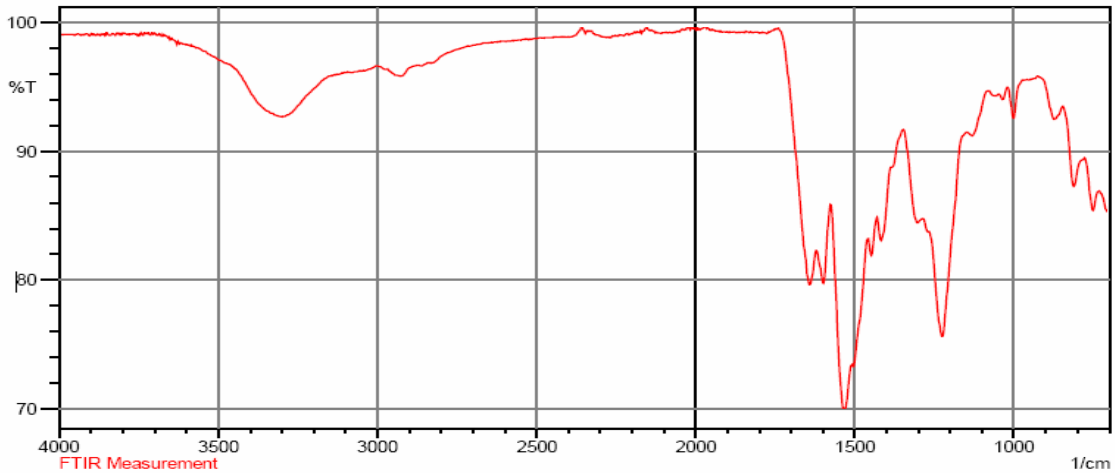
TETA ve PEHA poliüre-poliamin reçinesinin karakteristik FT-IR pikleri sırasıyla şöyledir; poliüre –NHCONH- grubundaki N-H bağına ait gerilme titreşimleri TETA için 3290 cm^{-1} de, PEHA için 3284 cm^{-1} de, yapıdaki aromatik halkaya ait =C-H gerilimleri 3080 cm^{-1} de ve 2951 cm^{-1} de, alfatik gruplara ait –C-H gerilimleri titreşimleri $2910\text{--}2830\text{ cm}^{-1}$ ve $2856\text{--}2839\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır. Yapıdaki üre gruplarına ait C=O gerilme titreşimleri amid grubunun elektron verici azotundan

dolayı 1641 cm^{-1} ye ve 1637 cm^{-1} ye kaymıştır. Yine benzen halkasına ait C=C gerilme titreşimleri 1599 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} çıkmıştır. Benzen halkasına ait diğer gerilme titreşimleri $1530\text{-}1506\text{ cm}^{-1}$ de ve $1528\text{-}1502\text{ cm}^{-1}$ de çıkan amido grubuna ait kuvvetli C-N gerilme titreşimleri tarafından gölgelenmiştir. Alifatik karbon iskeletine ait C-C gerilimleri ise $1448\text{-}1418\text{ cm}^{-1}$ ve $1448\text{-}1414\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. Sonuçlar fonksiyonel gruplar içeren poliüre reçinelerinin karakterizasyonunu inceleyen literatür bilgileri ile uyum içerisindedir [77].

TETA ve PEHA poliüre-poliamin reçinesine ait FT-IR sonuçları Şekil 5.1. ve 5.2. de verilmiştir.



Şekil 5.1. TETA poliüre-poliamin polimerinin FT-IR spektrumları



Şekil 5.2. PEHA poliüre-poliamin polimerinin FT-IR spektrumları

5.2. Kesikli Deneyisel Çalışmalar

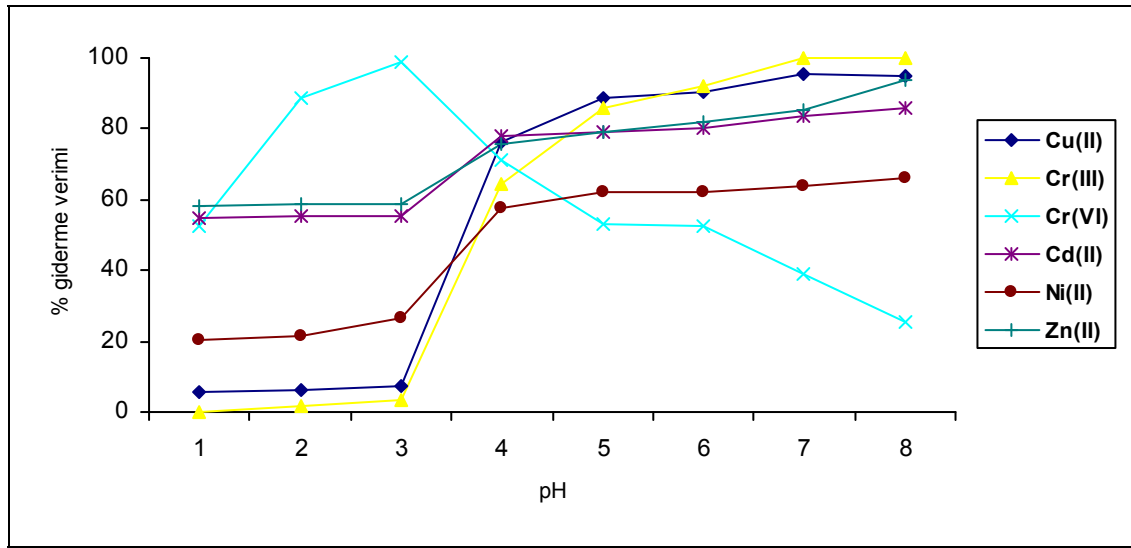
Altı farklı metal çözeltisine TETA ve PEHA poliüre-poliamin polimerleriyle adsorpsiyon uygulaması yapılmış ve bu adsorpsiyonda pH etkisi, adsorban dozu etkisi, karıştırma süresi etkisi ve başlangıç derişimi etkisi incelenmiştir. Bir parametrenin etkisi incelenirken diğer şartlar aynı tutulmuştur.

5.2.1. Adsorpsiyona pH etkisinin incelenmesi

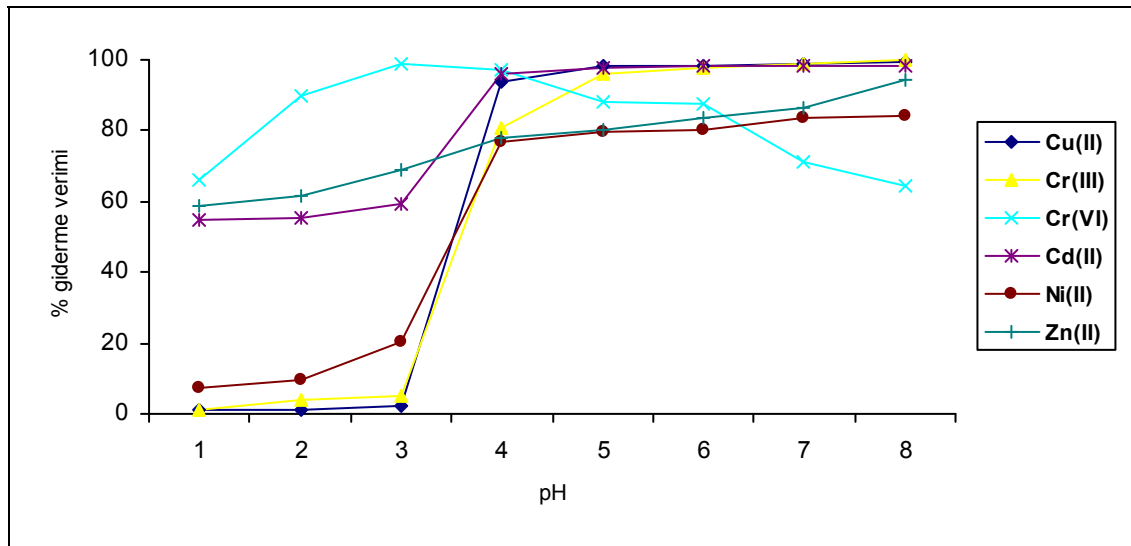
pH:1-8 aralığında değerler seçilmiştir. Çalışma koşulları: $C_0=10$ mg/L, $m=\text{Cu(II)}$, Cr(III) , Cu(VI) için 0,1 g/100 mL, Cd(II) , Ni(II) , Zn(II) için 0,5 g/100 mL, $t= 60$ dak, karıştırma hızı=750 devir/dak dır. Sonuçlar Tablo 5.2. ve Şekil 5.3. ve 5.4. de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. TETA ve PEHA ile adsorpsiyonda pH nın etkisi

pH	Ads.	Cu(II)		Cr(III)		Cr(VI)		Cd(II)		Ni(II)		Zn(II)	
		C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim
1	T	9,45	5,5	9,99	0,1	4,77	52,3	4,52	54,8	7,95	20,5	4,20	58,0
	P	9,89	1,1	9,90	1,0	3,39	66,1	4,50	55,0	9,29	7,1	4,12	58,8
2	T	9,40	6,0	9,85	1,5	1,14	88,6	4,49	55,1	7,88	21,2	4,15	58,5
	P	9,86	1,4	9,59	4,1	1,01	89,9	4,46	55,4	9,03	9,7	3,86	61,4
3	T	9,24	7,6	9,65	3,5	0,10	99,0	4,48	55,2	7,36	26,4	4,11	58,9
	P	9,77	2,3	9,51	4,9	0,09	99,1	4,09	59,1	7,98	20,2	3,09	69,1
4	T	2,35	76,5	3,54	64,6	2,87	71,3	2,21	77,9	4,24	57,6	2,42	75,8
	P	0,63	93,7	1,92	80,8	0,28	97,2	0,37	96,3	2,31	76,9	2,21	77,9
5	T	1,15	88,5	1,41	85,9	4,67	53,3	2,10	79,0	3,79	62,1	2,10	79,0
	P	0,18	98,2	0,42	95,8	1,21	87,9	0,24	97,6	2,01	79,9	1,98	80,2
6	T	0,98	90,2	0,77	92,3	4,73	52,7	1,98	80,2	3,76	62,4	1,80	82,0
	P	0,18	98,2	0,21	97,9	1,26	87,4	0,19	98,1	1,96	80,4	1,66	83,4
7	T	0,47	95,3	0,02	99,8	6,12	38,8	1,65	83,5	3,62	63,8	1,48	85,2
	P	0,11	98,9	0,14	98,6	2,87	71,3	0,17	98,3	1,62	83,8	1,35	86,5
8	T	0,49	95,1	0,01	99,9	7,48	25,2	1,40	86,0	3,41	65,9	0,61	93,9
	P	0,07	99,3	0,01	99,9	3,54	64,6	0,16	98,4	1,57	84,3	0,58	94,2



Şekil 5.3. TETA polimeri ile adsorpsiyonda pH etkisi.



Şekil 5.4. PEHA polimeri ile adsorpsiyonda pH etkisi.

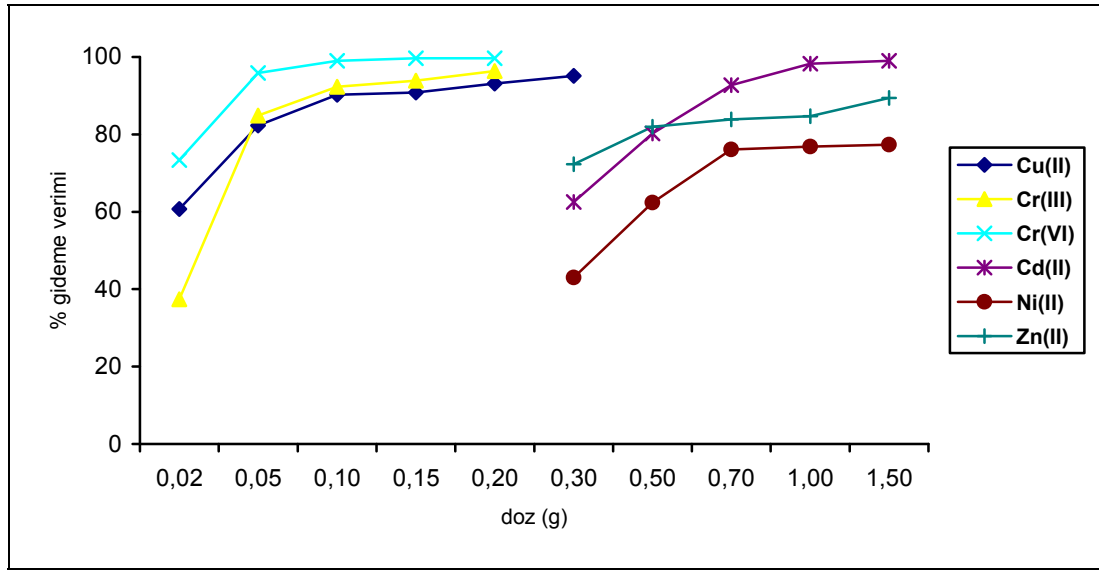
Sonuçlarda görüldüğü gibi Cr(VI) hariç diğer metal iyonlarının adsorpsiyon verimleri pH'nın artmasıyla artmaktadır. Metal iyonları konsantrasyona bağlı olarak pH'nın artmasıyla hidroliz olmaya başlamakta ve yüksek pH değerlerinde metallerin giderimine çökme de katkı sağlamaktadır. Bundan dolayı Cr(VI) hariç diğer metal iyonları için uygun pH:6,0, Cr(VI) için ise uygun pH 3,0 olarak seçilmiştir.

5.2.2. Adsorpsiyona doz etkisinin incelenmesi

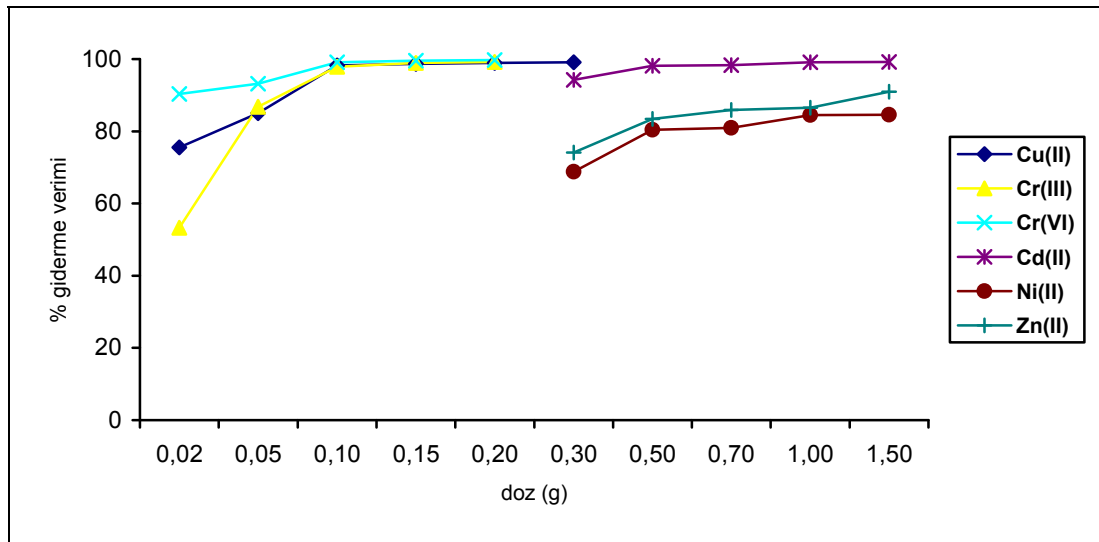
Adsorban dozları ön denemeler esas alınarak, Cu(II) için 0,02-0,3 g/100 mL, Cr(III), Cr(VI) için 0,02-0,2 g/100 mL, Cd(II), Ni(II), Zn(II) için 0,3-1,5 g/100 mL aralığında seçilmiştir. Çalışma koşulları: $C_0=10$ mg/L, pH: Cr(VI) için 3,0, diğer metal çözeltileri için 6,0, $t=60$ dak, karıştırma hızı=750 devir/dak dır. Sonuçlar Tablo 5.3. ve Şekil 5.5. ve 5.6. da gösterilmiştir.

Tablo 5.3. TETA ve PEHA ile adsorpsiyonda adsorban dozu etkisi

m (g)	Ads.	Cu(II)		Cr(III)		Cr(VI)		Cd(II)		Ni(II)		Zn(II)	
		C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim
0,02	T	3,93	60,7	6,26	37,4	2,66	73,4						
	P	2,45	75,5	4,67	53,3	0,97	90,3						
0,05	T	1,77	82,3	1,51	84,9	0,41	95,9						
	P	1,50	85,0	1,32	86,8	0,68	93,2						
0,10	T	0,98	90,2	0,77	92,3	0,10	99,0						
	P	0,18	98,2	0,21	97,9	0,09	99,1						
0,15	T	0,92	90,8	0,61	93,9	0,03	99,7						
	P	0,13	98,7	0,11	98,9	0,04	99,6						
0,20	T	0,69	93,1	0,36	96,4	0,03	99,7						
	P	0,11	98,9	0,08	99,2	0,03	99,7						
0,3	T	0,49	95,1					3,75	62,5	5,70	43,0	2,77	72,3
	P	0,09	99,1					0,58	94,2	3,12	68,8	2,59	74,1
0,5	T							1,98	80,2	3,76	62,4	1,80	82,0
	P							0,19	98,1	1,96	80,4	1,66	83,4
0,7	T							0,73	92,7	2,39	76,1	1,61	83,9
	P							0,17	98,3	1,91	80,9	1,41	85,9
1,0	T							0,17	98,3	2,32	76,8	1,53	84,7
	P							0,09	99,1	1,55	84,5	1,35	86,5
1,5	T							0,10	99,0	2,27	77,3	1,06	89,4
	P							0,08	99,2	1,54	84,6	0,90	91,0



Şekil 5.5. TETA polimeri ile adsorpsiyonda doz etkisi.



Şekil 5.6. PEHA polimeri ile adsorpsiyonda doz etkisi.

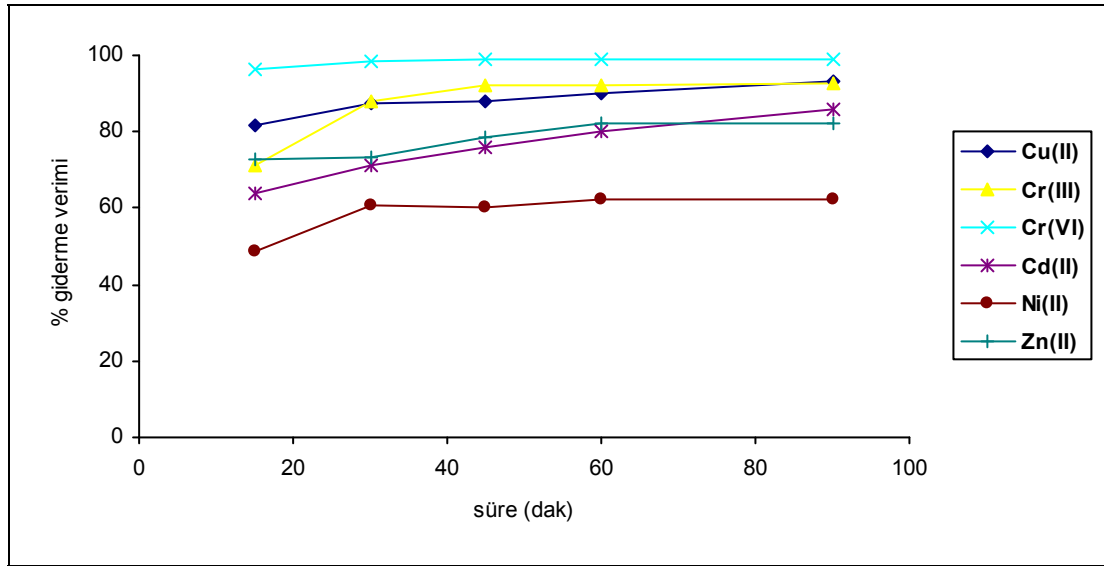
Her iki poliüre- poliamin reçinesi ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda, adsorpsiyon verimlerine bakıldığında Cu(II) için 0,3 g, Cr(III) ve Cr(VI) için 0,2 g, Cd(II) için 1,5 g adsorban dozunun yeterli olduğu, fakat Ni(II) ve Zn(II) iyonları için 1,5 gramın üzerine çıkılmasının uygun olacağı görülmektedir.

5.2.3. Adsorpsiyona karıştırma süresi etkisinin incelenmesi

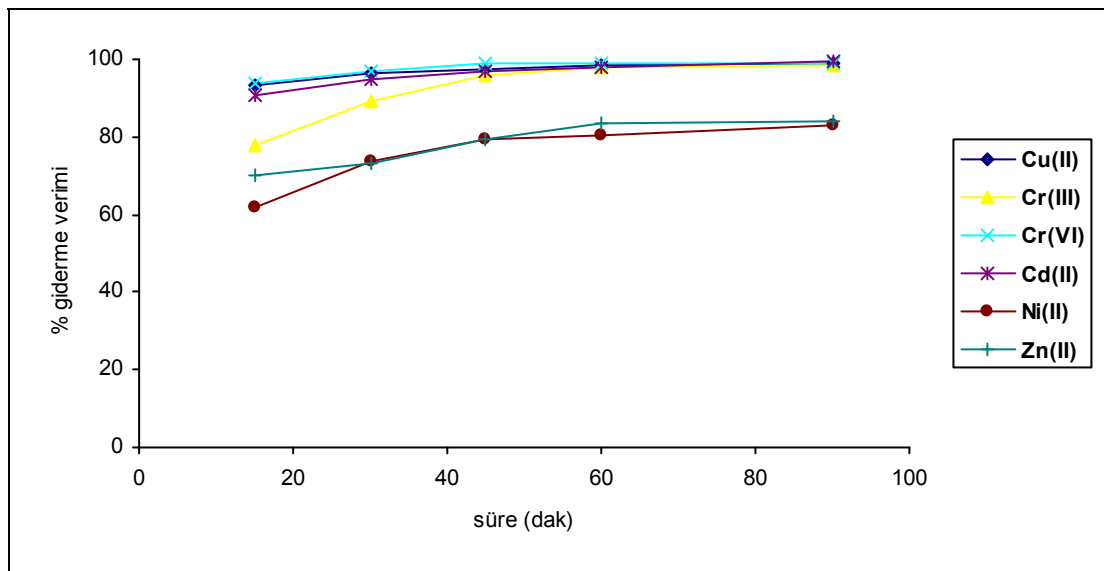
Karıştırma süreleri 15-90 dak arasında seçilmiştir. Çalışma koşulları: $C_0=10$ mg/L, pH: Cr(VI) için 3,0, diğer metal çözeltileri için 6,0, $m=Cu(II)$, Cr(III), Cu(VI) için 0,1 g/100 mL, Cd(II), Ni(II), Zn(II) için 0,5 g/100 mL, karıştırma hızı=750 devir/dak dır. Sonuçlar Tablo 5.4. ve Şekil 5.7. ve 5.8. da gösterilmiştir.

Tablo 5.4. TETA ve PEHA ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi

t (dak)	Ads.	Cu(II)		Cr(III)		Cr(VI)		Cd(II)		Ni(II)		Zn(II)	
		C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim	C_e mg/L	% verim
15	T	1,83	81,7	2,86	71,4	0,35	96,5	3,59	64,1	5,13	48,7	2,74	72,6
	P	0,65	93,5	2,20	78,0	0,61	93,9	0,93	90,7	3,83	61,7	2,98	70,2
30	T	1,24	87,6	1,23	87,7	0,18	98,2	2,89	71,1	4,91	50,9	2,69	73,1
	P	0,35	96,5	1,10	89,0	0,29	97,1	0,51	94,9	2,65	73,5	2,67	73,3
45	T	1,18	88,2	0,81	91,9	0,11	98,9	2,42	75,8	3,97	60,3	2,16	78,4
	P	0,25	97,5	0,42	95,8	0,10	99,0	0,30	97,0	2,07	79,3	2,05	79,5
60	T	0,98	90,2	0,77	92,3	0,10	99,0	1,98	80,2	3,76	62,4	1,80	82,0
	P	0,18	98,2	0,21	97,9	0,09	99,1	0,19	98,1	1,96	80,4	1,66	83,4
90	T	0,68	93,2	0,71	92,9	0,08	99,2	1,40	86,0	3,75	62,5	1,77	82,3
	P	0,11	98,9	0,18	98,2	0,08	99,2	0,06	99,4	1,72	82,8	1,58	84,2



Şekil 5.7. TETA polimeri ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi.



Şekil 5.8. PEHA polimeri ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi.

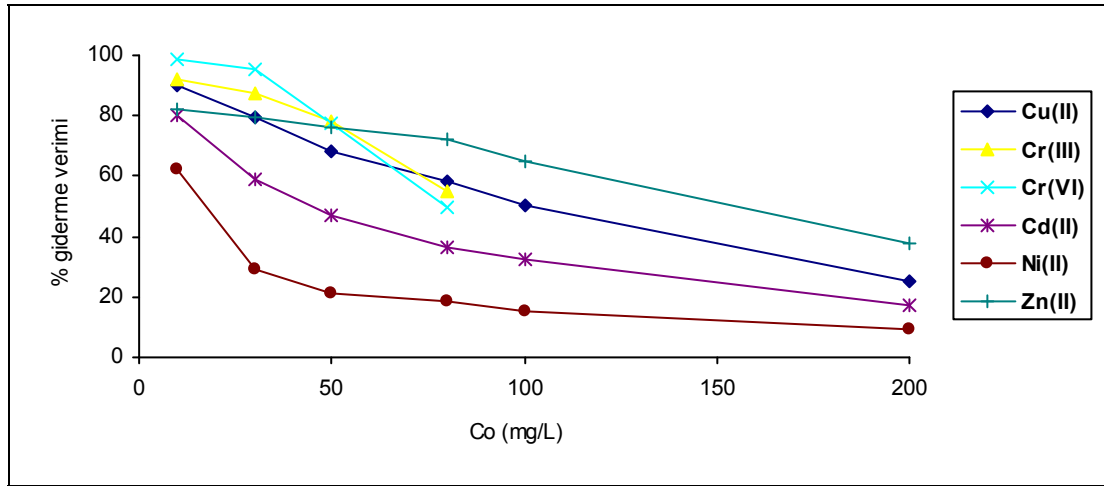
Her iki poliüre- poliamin reçinesi ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda, adsorpsiyon verimlerine bakıldığında 45-60 dak sürenin yeterli olduğu görülmektedir.

5.2.4. Adsorpsiyona başlangıç derişimi etkisinin incelenmesi

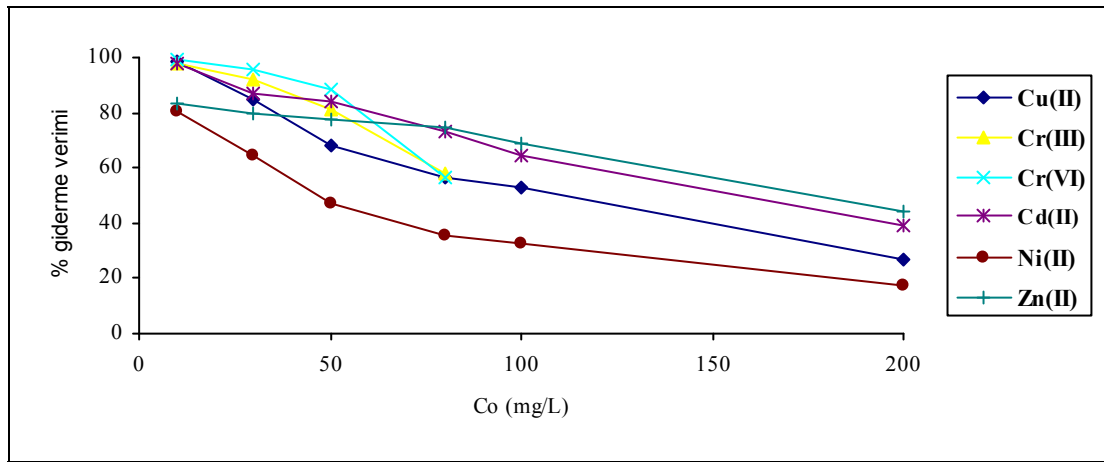
Başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisini inceleyebilmek için 10-200 mg/L arasında değerler seçilmiştir. Çalışma koşulları: pH: Cr(VI) için 3,0, diğer metal çözeltileri için 6,0, m=Cu(II), Cr(III), Cu(VI) için 0,1 g/100 mL, Cd(II), Ni(II), Zn(II) için 0,5 g/100 mL, t=60 dak, karıştırma hızı=750 devir/dak dır. Sonuçlar Tablo 5.5., Şekil 5.9. ve 5.10. da gösterilmiştir.

Tablo 5.5. TETA ve PEHA ile adsorpsiyonda başlangıç derişiminin etkisi

C _o mg/ L	Ads.	Cu(II)		Cr(III)		Cr(VI)		Cd(II)		Ni(II)		Zn(II)	
		C _e mg/L	% verim	C _e mg/L	% verim	C _e mg/L	% verim	C _e mg/L	% verim	C _e mg/L	% verim	C _e mg/L	% verim
10	T	0,98	90,2	0,77	92,3	0,10	99,0	1,98	80,2	3,76	62,4	1,80	82,0
	P	0,18	98,2	0,21	97,9	0,09	99,1	0,19	98,1	1,96	80,4	1,66	83,4
30	T	6,13	79,6	3,70	87,6	1,39	95,4	12,27	59,1	21,35	28,8	6,20	79,3
	P	4,61	84,6	2,39	92,0	1,29	95,7	3,93	86,9	10,66	64,5	6,01	79,9
50	T	15,74	68,5	11,09	77,8	11,40	77,2	26,40	47,2	39,40	21,2	11,95	76,1
	P	16,02	67,9	9,55	80,9	5,64	88,7	7,94	84,1	26,60	46,8	11,32	77,3
80	T	33,52	58,1	35,90	55,1	40,04	49,9	50,85	36,4	65,20	18,5	22,40	72,0
	P	34,96	56,3	33,85	57,7	34,61	56,7	21,43	73,2	51,75	35,3	20,30	74,6
100	T	49,87	50,1					67,80	32,2	84,50	15,5	34,77	65,2
	P	46,90	53,1					35,55	64,4	67,53	32,5	31,12	68,9
200	T	149,87	25,0					165,75	17,1	181,50	9,2	125,1	37,4
	P	146,20	26,9					122,35	38,8	164,95	17,5	111,01	44,5



Şekil 5.9. TETA polimeri ile adsorpsiyonda başlangıç derişimi etkisi



Şekil 5.10. PEHA polimeri ile adsorpsiyonda başlangıç derişimi etkisi

Her iki poliüre-poliamin reçinesi ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda, adsorpsiyon verimlerine bakıldığında artan derişimle birlikte adsorpsiyon verimlerinin düştüğü görülmüştür. Bu da adsorbanın doygunluğa ulaştığının göstergesidir.

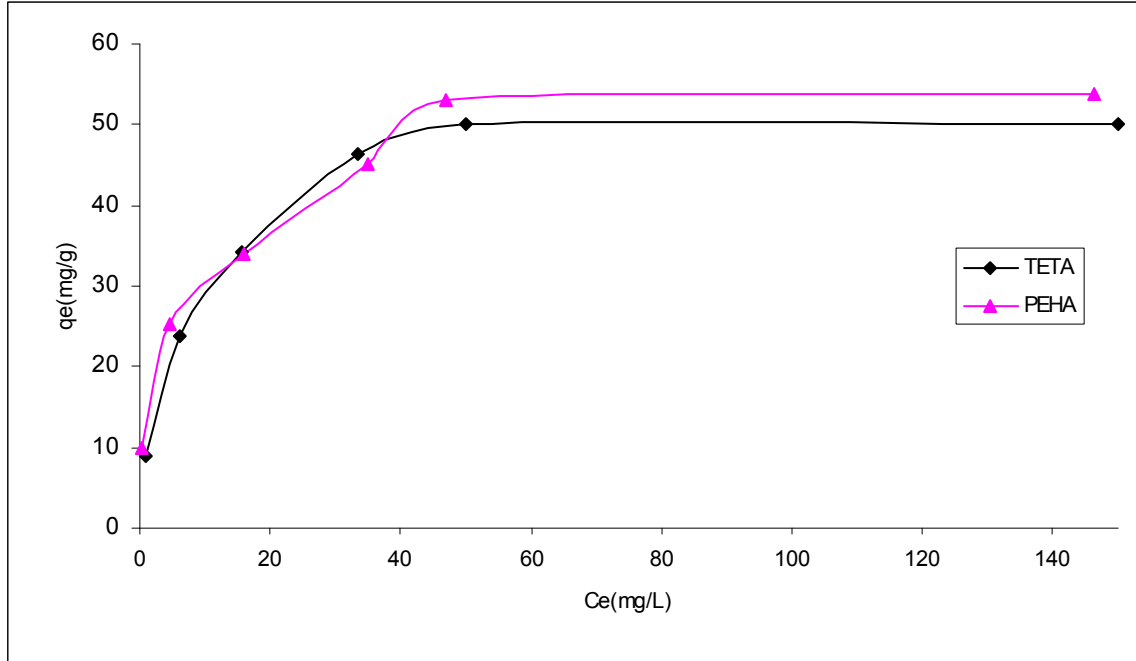
5.3. Deneysel Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması

Derişim etkisi sonuçlarının doygunluk grafikleri ve Langmiur ve Freundlich eşitliklerine uygulanma sonuçları, Cu(II) için Tablo 5.6, Şekil 5.11., 5.12., 5.13., Cr(III) için Tablo 5.7., şekil 5.14., 5.15., 5.16., Cr(VI) için Tablo 5.8., şekil 5.17.,

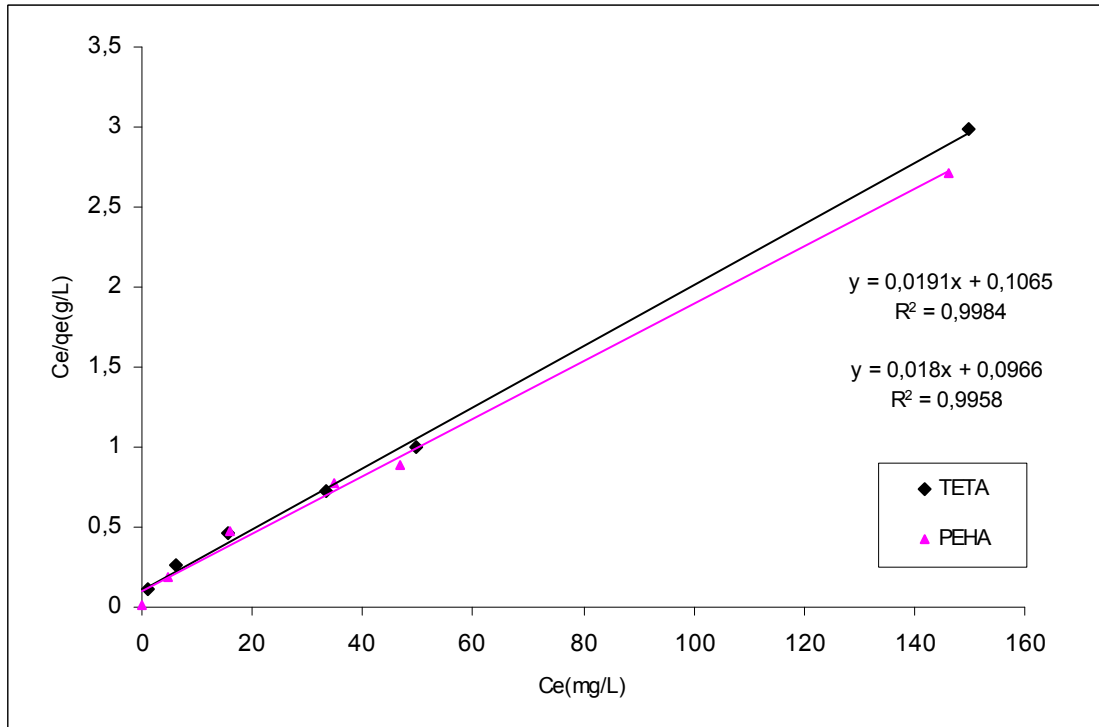
5.18., 5.19., Cd(II) için Tablo 5.9., Şekil 5.20., 5.21., 5.22., Ni(II) için Tablo 5.10., Şekil 5.23., 5.24., 5.25., Zn(II) için Tablo 5.11., Şekil 5.26., 5.27., 5.28. de gösterilmiştir.

Tablo 5.6. Cu(II) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri

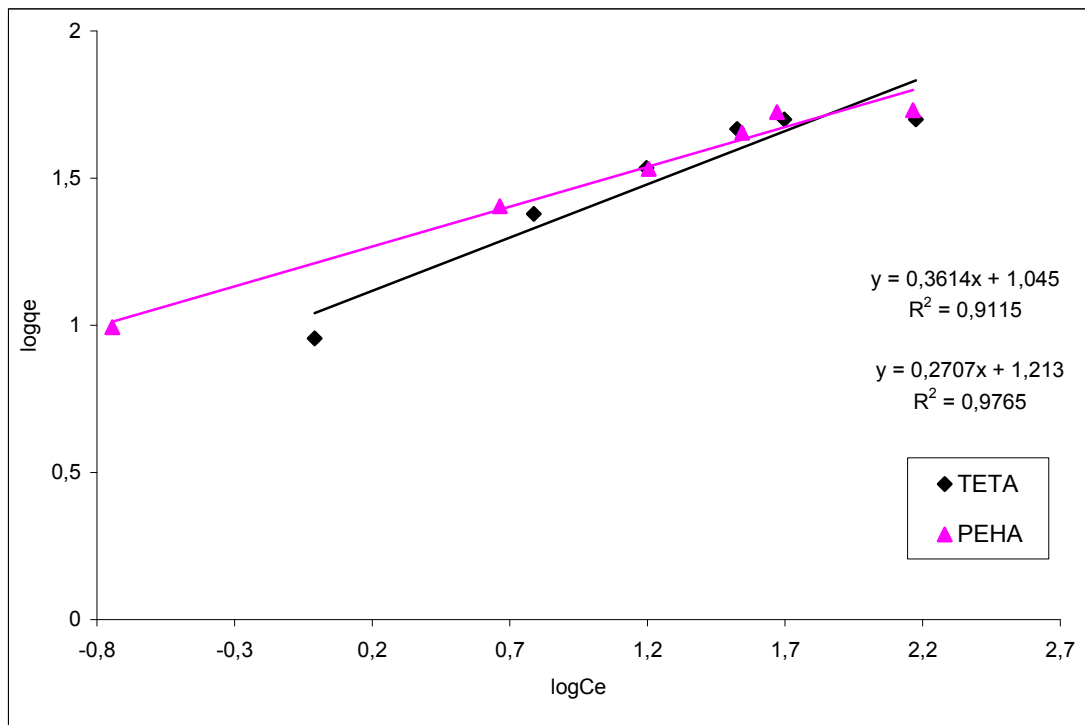
C_o (mg/L)	adsorban	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	Log C_e	Log q_e
10	TETA	0,98	9,02	0,109	-0,009	0,955
	PEHA	0,18	9,82	0,018	-0,744	0,993
30	TETA	6,13	23,87	0,257	0,787	1,378
	PEHA	4,61	25,39	0,182	0,664	1,405
50	TETA	15,74	34,26	0,459	1,197	1,535
	PEHA	16,02	33,98	0,471	1,205	1,531
80	TETA	33,52	46,48	0,721	1,525	1,667
	PEHA	34,96	45,04	0,776	1,544	1,654
100	TETA	49,87	50,13	0,995	1,698	1,700
	PEHA	46,90	53,10	0,883	1,671	1,725
200	TETA	149,87	50,13	2,989	2,176	1,700
	PEHA	146,20	53,80	2,717	2,165	1,731



Şekil 5.11. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu izotermi grafiği



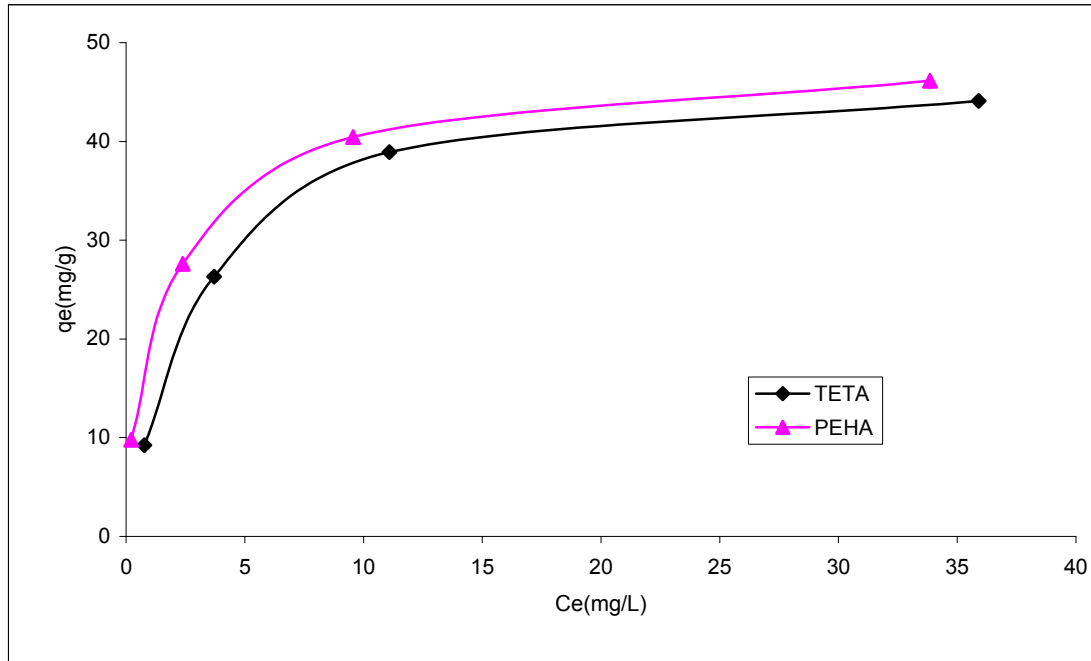
Şekil 5.12. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği



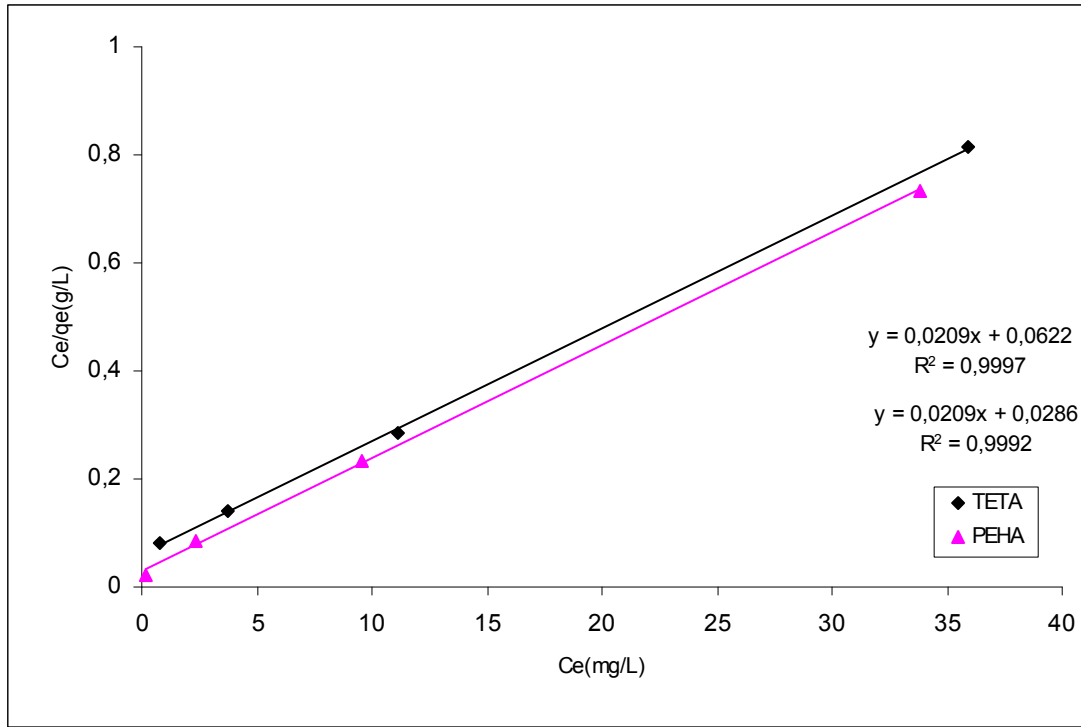
Şekil 5.13. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği

Tablo 5.7. Cr(III) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri

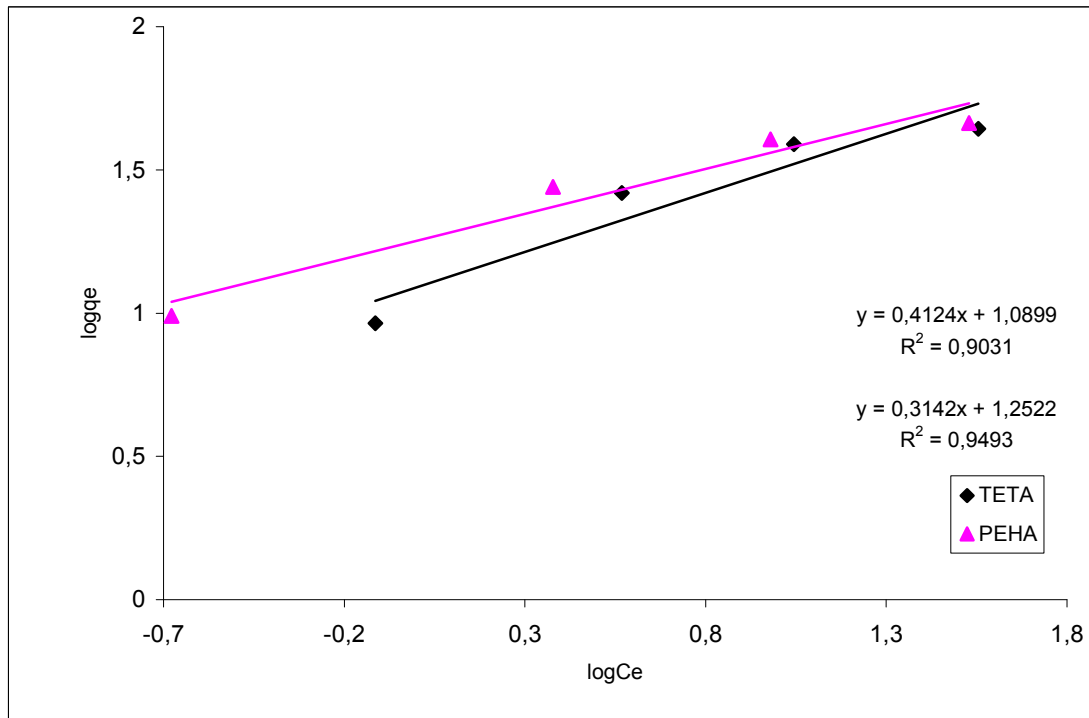
C_o (mg/L)	adsorban	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } q_e$
10	TETA	0,77	9,23	0,083	-0,114	0,965
	PEHA	0,21	9,79	0,021	-0,678	0,991
30	TETA	3,70	26,30	0,141	0,568	1,420
	PEHA	2,39	27,61	0,086	0,378	1,441
50	TETA	11,09	38,91	0,285	1,045	1,590
	PEHA	9,55	40,45	0,235	0,980	1,607
80	TETA	35,90	44,10	0,814	1,555	1,644
	PEHA	33,85	46,15	0,733	1,529	1,664



Şekil 5.14. Cr(III) iyonu adsorpsiyonu izotermi grafiği



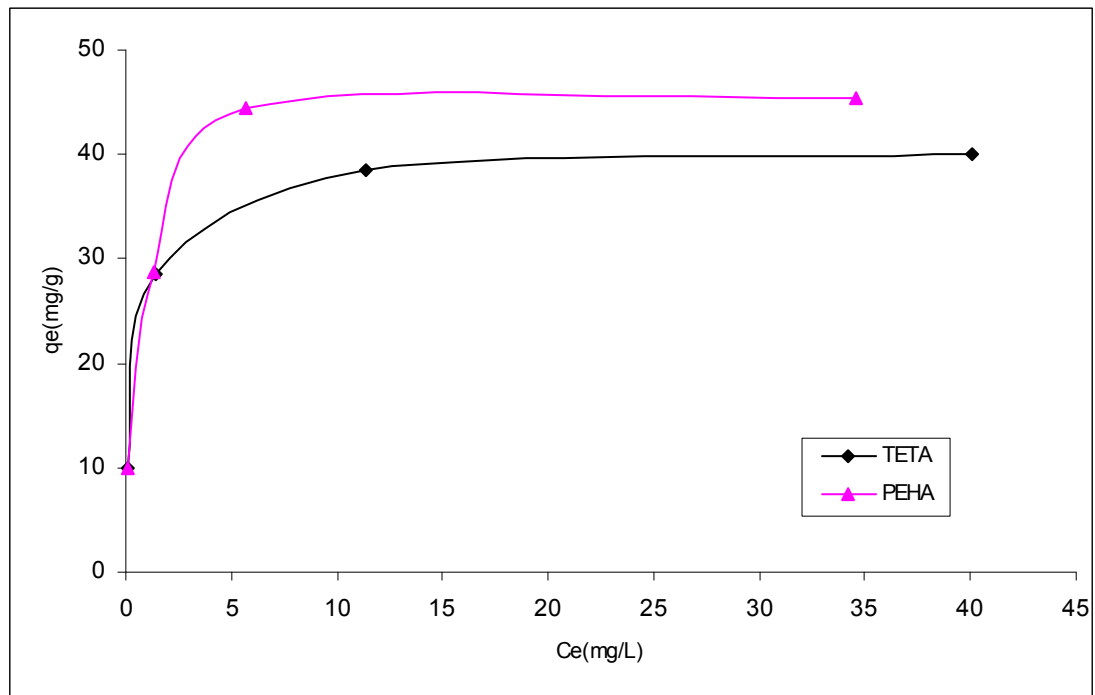
Şekil 5.15. Cr(III) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği



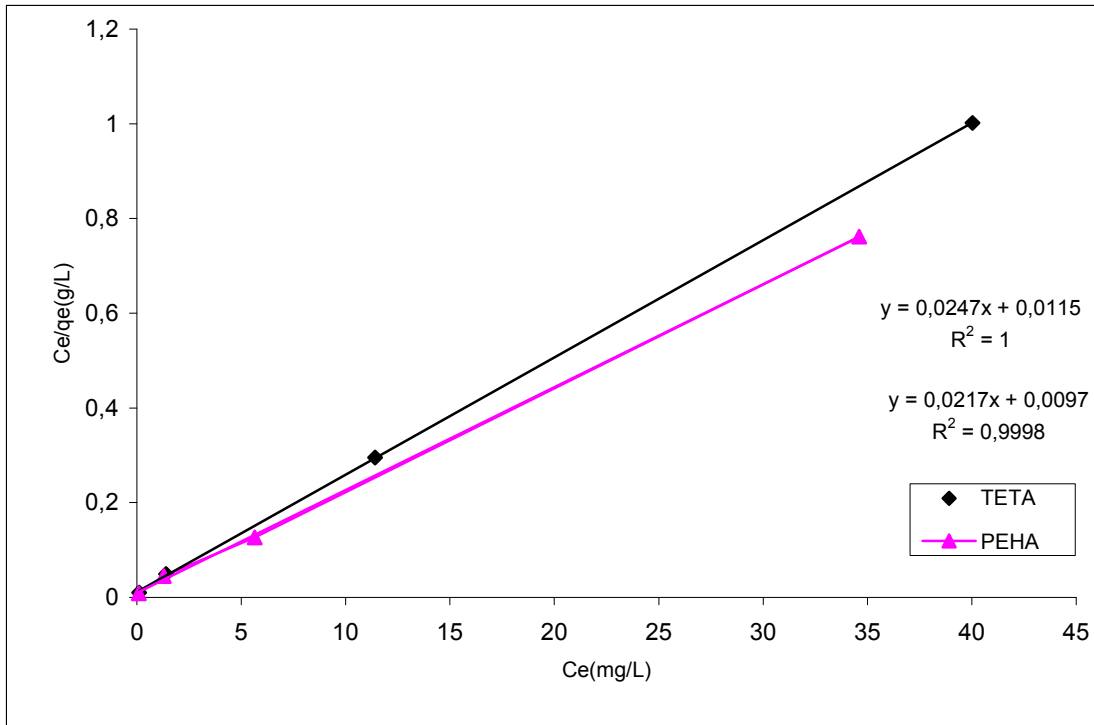
Şekil 5.16. Cr(III) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği

Tablo 5.8. Cr(VI) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri

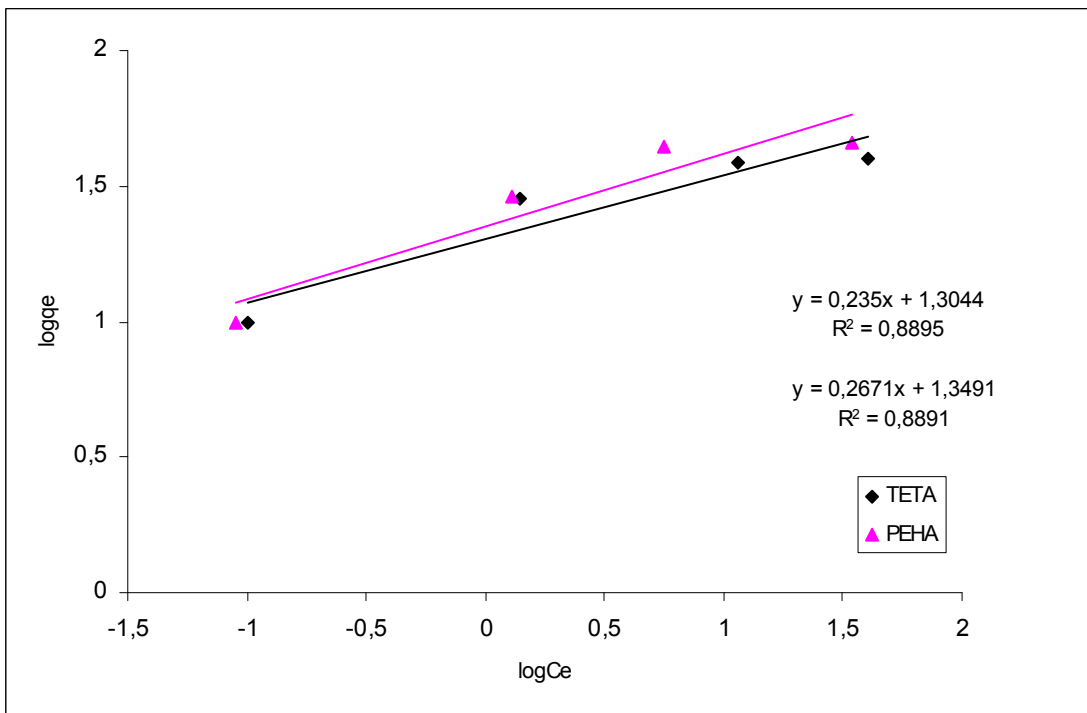
C_o (mg/L)	adsorban	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } q_e$
10	TETA	0,10	9,90	0,010	-1,00	0,996
	PEHA	0,09	9,91	0,009	-1,046	0,996
30	TETA	1,39	28,61	0,049	0,143	1,456
	PEHA	1,29	28,71	0,045	0,110	1,458
50	TETA	11,4	38,60	0,295	1,057	1,587
	PEHA	5,64	44,36	0,127	0,751	1,647
80	TETA	40,04	39,96	1,002	1,602	1,602
	PEHA	34,61	45,39	0,762	1,539	1,657



Şekil 5.17. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu izotermi grafiği



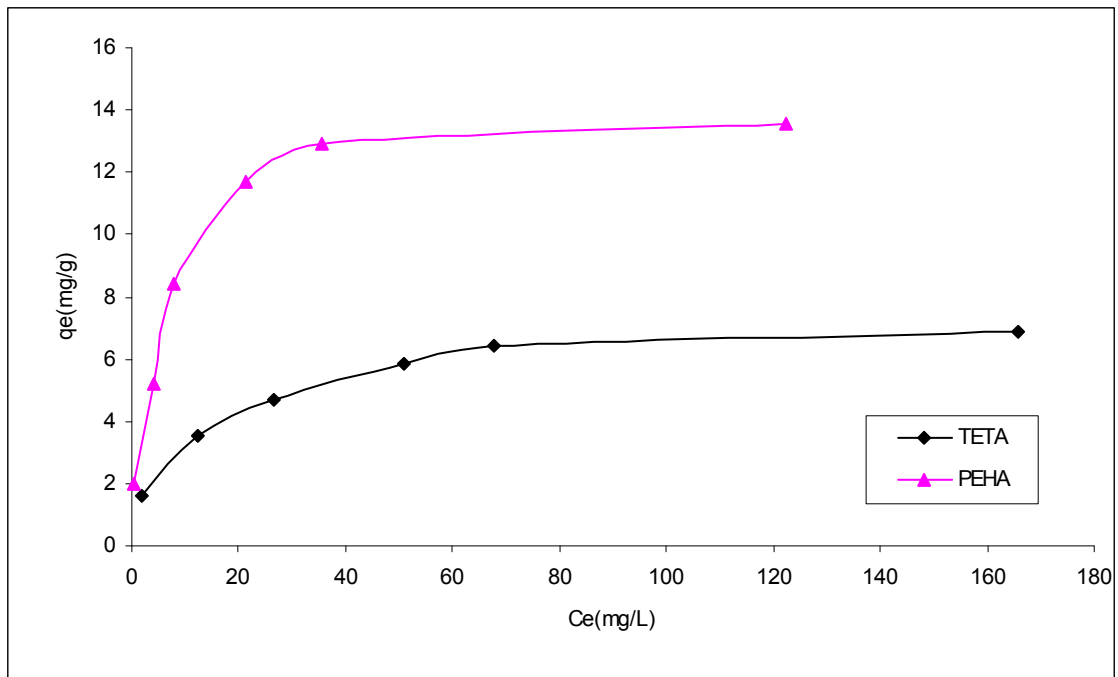
Şekil 5.18. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği



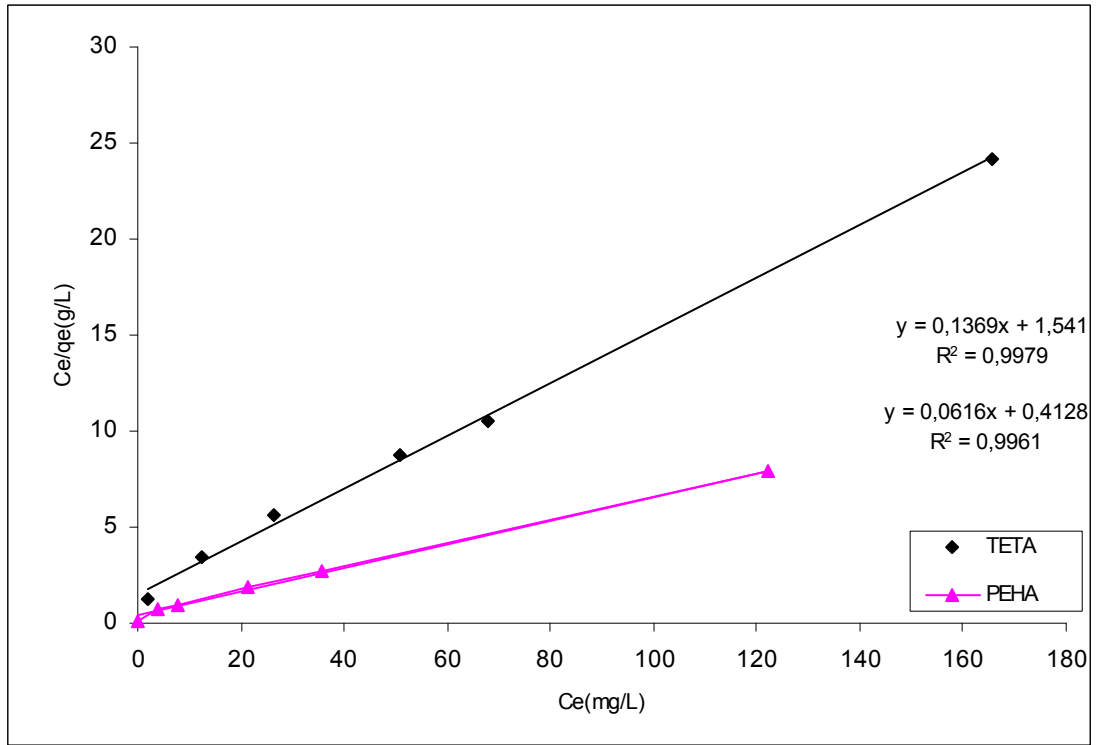
Şekil 5.19. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği

Tablo 5.9. Cd(II) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri

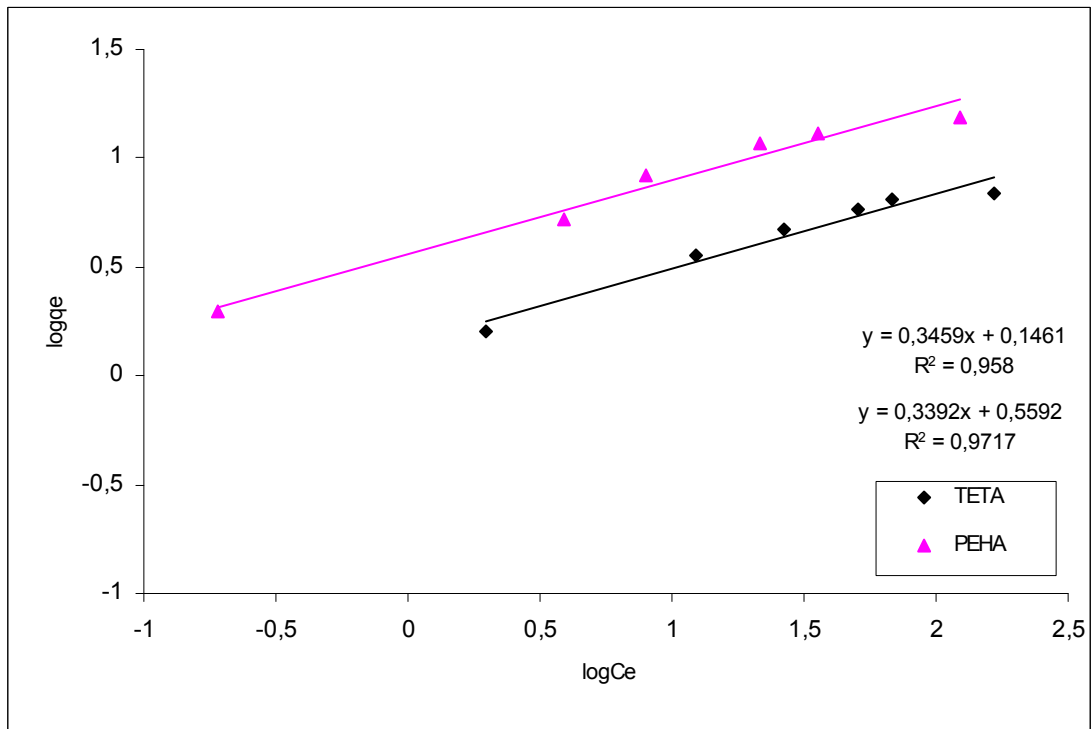
C_o (mg/L)	adsorban	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	Log C_e	Log q_e
10	TETA	1,98	1,60	1,237	0,297	0,204
	PEHA	0,19	1,96	0,097	-0,721	0,292
30	TETA	12,27	3,55	3,456	1,089	0,550
	PEHA	3,93	5,21	0,754	0,594	0,717
50	TETA	26,40	4,72	5,593	1,422	0,674
	PEHA	7,94	8,41	0,944	0,900	0,925
80	TETA	50,85	5,83	8,722	1,706	0,766
	PEHA	21,43	11,71	1,830	1,331	1,068
100	TETA	67,80	6,44	10,528	1,831	0,809
	PEHA	35,55	12,89	2,758	1,551	1,110
200	TETA	165,75	6,85	24,197	2,219	0,836
	PEHA	122,35	15,53	7,878	2,088	1,191



Şekil 5.20. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu izotermi grafiği



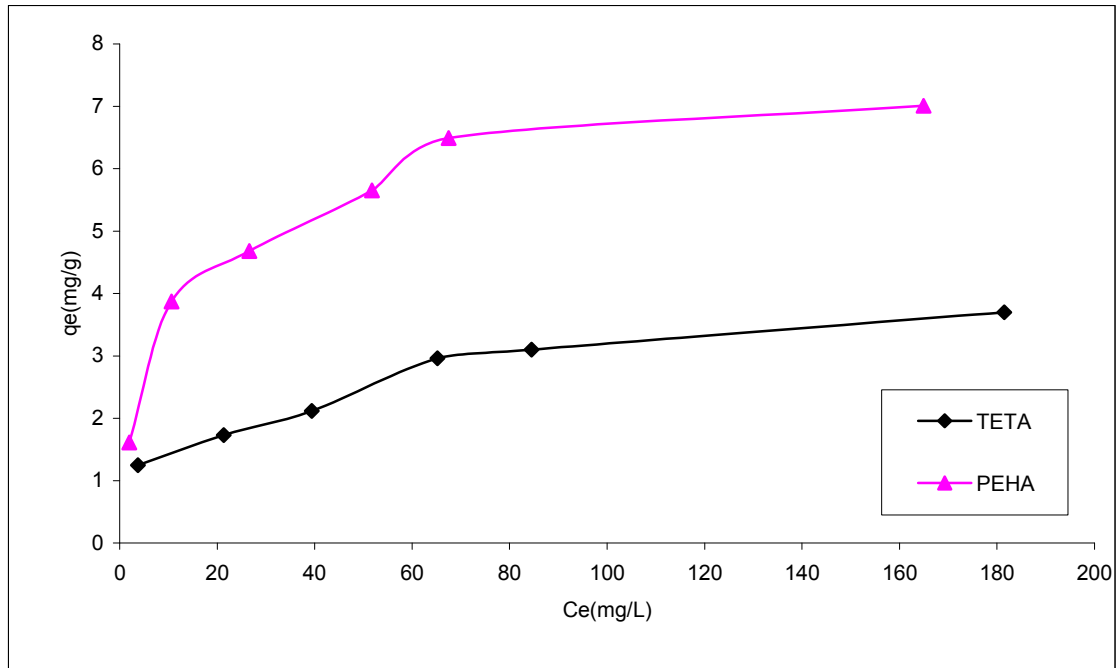
Şekil 5.21. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği



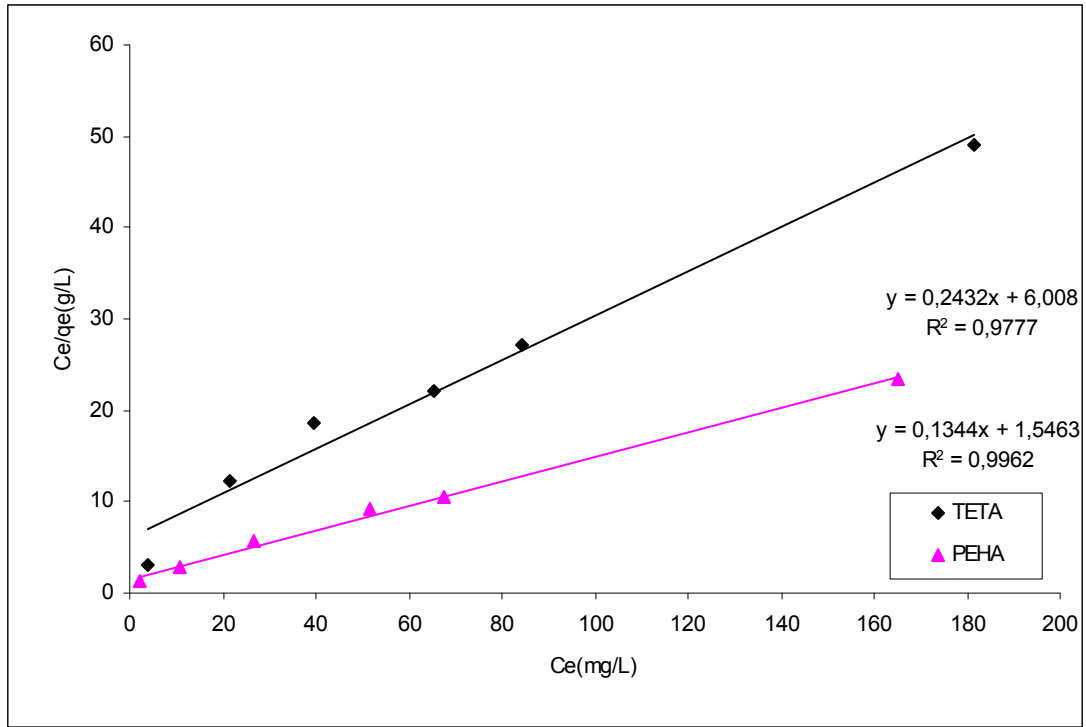
Şekil 5.22. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği

Tablo 5.10. Ni(II) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri

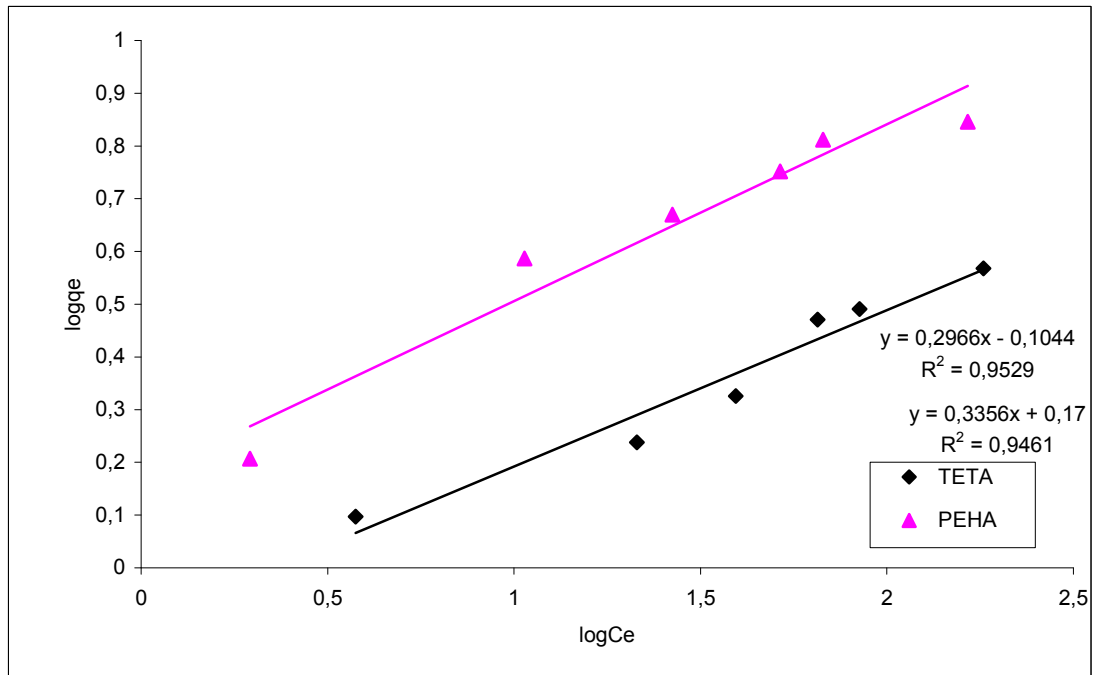
C_o (mg/L)	adsorban	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	$\text{Log } C_e$	$\text{Log } q_e$
10	TETA	3,76	1,25	3,008	0,575	0,097
	PEHA	1,96	1,61	1,217	0,292	0,207
30	TETA	21,35	1,73	12,341	1,329	0,238
	PEHA	10,66	3,87	2,756	1,028	0,587
50	TETA	39,40	2,12	18,585	1,595	0,326
	PEHA	26,60	4,68	5,684	1,425	0,670
80	TETA	65,20	2,96	22,027	1,814	0,471
	PEHA	51,75	5,65	9,159	1,714	0,752
100	TETA	84,50	3,10	27,258	1,927	0,491
	PEHA	67,53	6,49	10,405	1,829	0,812
200	TETA	181,5	3,70	49,054	2,259	0,568
	PEHA	164,95	7,01	23,530	2,217	0,846



Şekil 5.23. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu izotermi grafiği



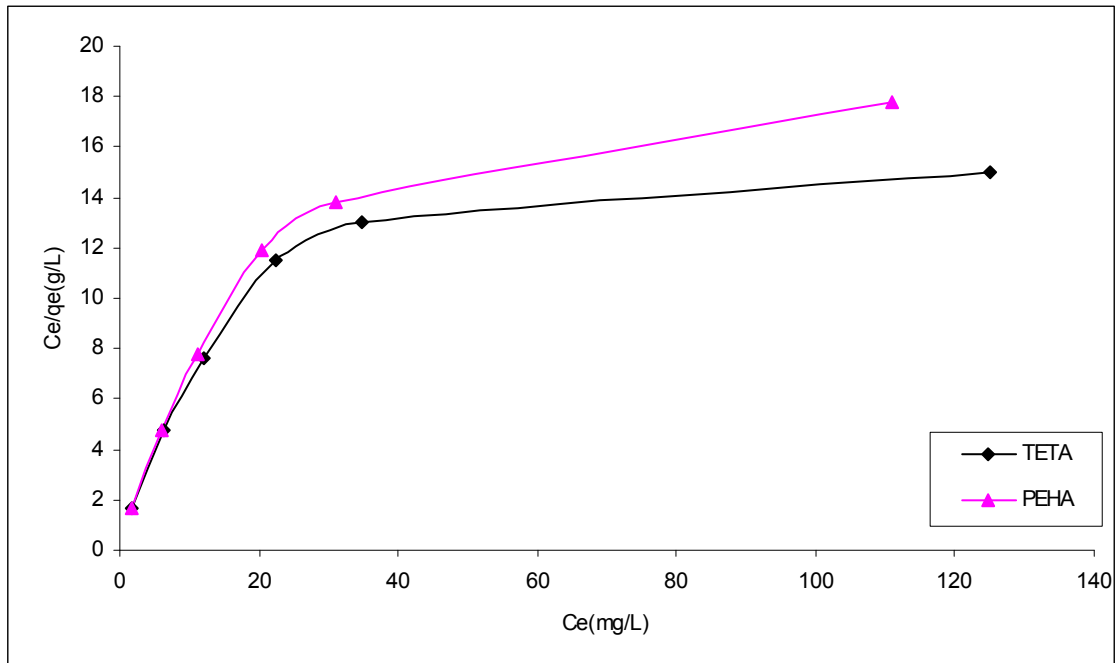
Şekil 5.24. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği



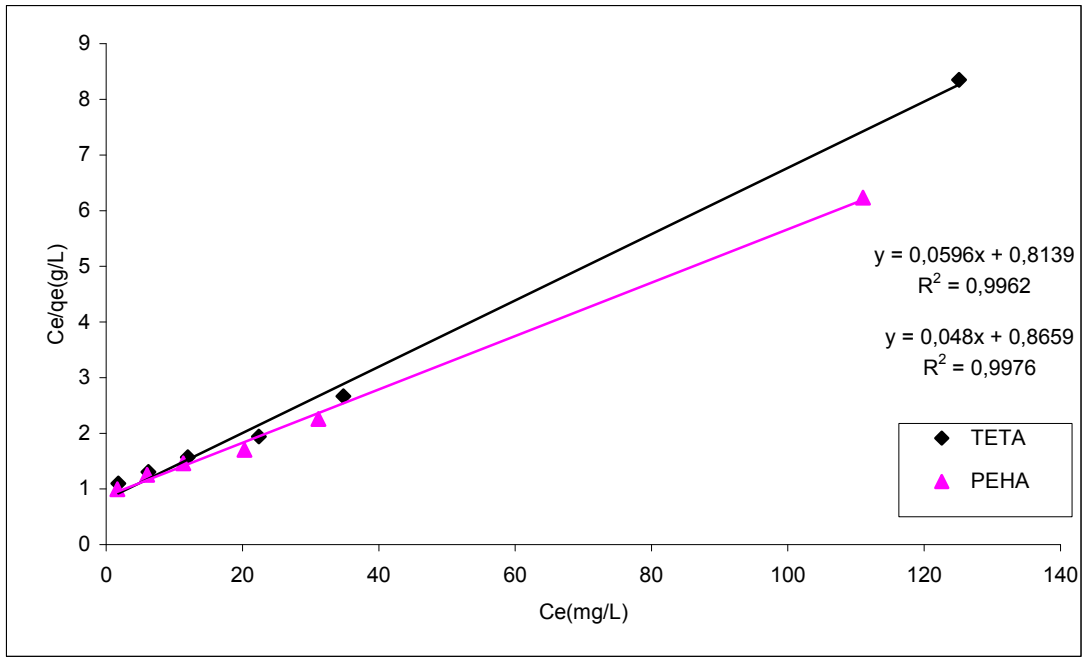
Şekil 5.25. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği

Tablo 5.11. Zn(II) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri

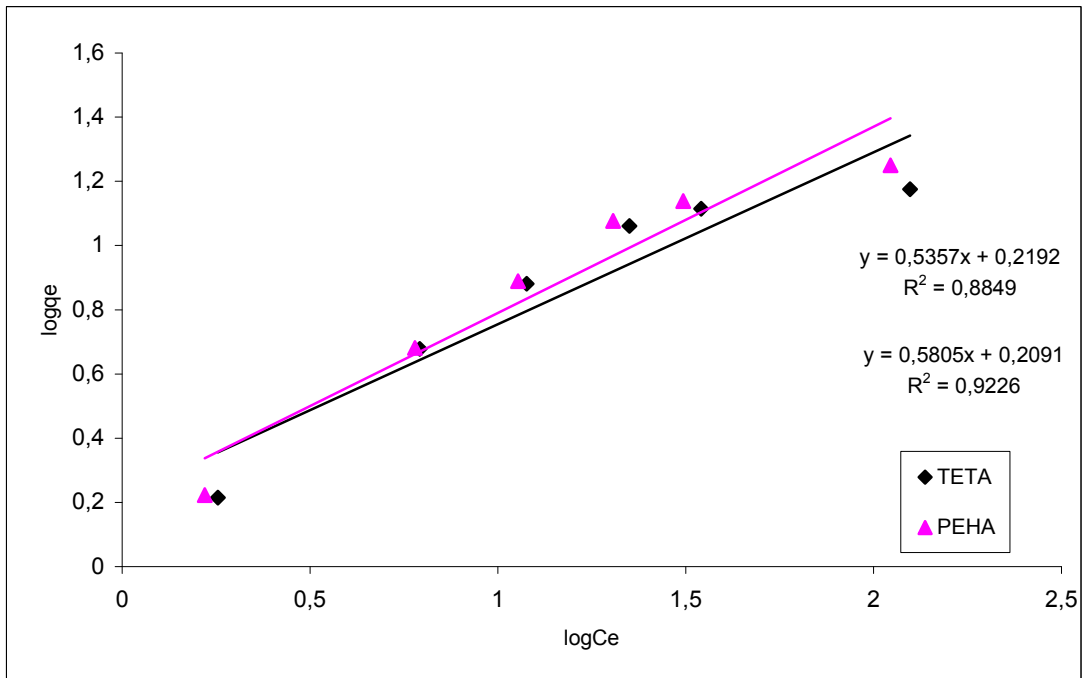
C_o (mg/L)	adsorban	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	Log C_e	Log q_e
10	TETA	1,80	1,64	1,098	0,255	0,215
	PEHA	1,66	1,67	0,994	0,220	0,223
30	TETA	6,20	4,76	1,302	0,792	0,678
	PEHA	6,01	4,80	1,252	0,779	0,681
50	TETA	11,95	7,61	1,570	1,077	0,881
	PEHA	11,32	7,74	1,462	1,054	0,889
80	TETA	22,40	11,52	1,944	1,350	1,061
	PEHA	20,30	11,94	1,700	1,307	1,077
100	TETA	34,77	13,05	2,664	1,541	1,115
	PEHA	31,12	13,78	2,258	1,493	1,139
200	TETA	125,10	14,98	8,351	2,097	1,175
	PEHA	111,01	17,80	6,236	2,045	1,250



Şekil 5.26. Zn(II) iyonu adsorpsiyonu izotermi grafiği



Şekil 5.27. Zn(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği



Şekil 5.28. Zn(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği

Tablo 5.12. TETA ve PEHA polimeri ile adsorpsiyonda Langmiur ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları

Metal iyonları	Adsorban	Langmiur sabitleri ve korelasyon katsayısı			Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayısı		
		X_m (mg/g)	K (Lmg ⁻¹)	R^2	K_F	n	R^2
Cu(II)	TETA	52,356	0,179	0,998	11,092	2,767	0,911
	PEHA	55,555	0,186	0,996	16,330	3,702	0,976
Cr(III)	TETA	47,847	0,336	0,999	12,299	2,425	0,903
	PEHA	47,847	0,731	0,999	17,873	3,183	0,949
Cr(VI)	TETA	40,486	2,146	1,000	20,156	4,255	0,889
	PEHA	46,083	2,237	0,999	22,341	3,744	0,889
Cd(II)	TETA	7,305	0,089	0,998	1,400	2,891	0,958
	PEHA	16,234	0,149	0,996	3,624	2,948	0,972
Ni(II)	TETA	4,112	0,040	0,978	0,786	3,371	0,953
	PEHA	7,441	0,087	0,996	1,479	2,979	0,946
Zn(II)	TETA	16,778	0,073	0,996	1,656	1,867	0,885
	PEHA	20,833	0,055	0,998	1,618	1,723	0,923

Hem TETA hem de PEHA poliamin-poliüre polimeriyle yapılan adsorpsiyonların Langmiur ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanma sonuçlarına bakıldığında, yüksek korelasyon değerleri nedeniyle adsorpsiyonun Langmiur eşitliğine uygunluğu tespit edilmiştir. Buradan da adsorpsiyonun tek tabaka (monolayer) olduğu sonucuna varılmaktadır. Langmiur eşitliğine göre hesaplanan adsorplama kapasiteleri (X_m) TETA ve PEHA reçineleri için sırasıyla Cu(II)>Cr(III)>Cr(VI)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II) olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun Langmiur denge eşitliğine uygunluğu adsorpsiyonun türünün kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğunu göstermektedir.

5.4. Deneysel Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması

Adsorpsiyon süre etkisi sonuçları Pseudo 1. derece ve Pseudo 2. derece eşitliklerine uygulanmış ve sonuçlar Pseudo 1. derece eşitliği için, Tablo 5.13., 5,14., Cu(II) için Şekil 5.29., Cr(III) için Şekil 5.30., Cr(VI) için Şekil 5.31., Cd(II) için Şekil 5.32.,

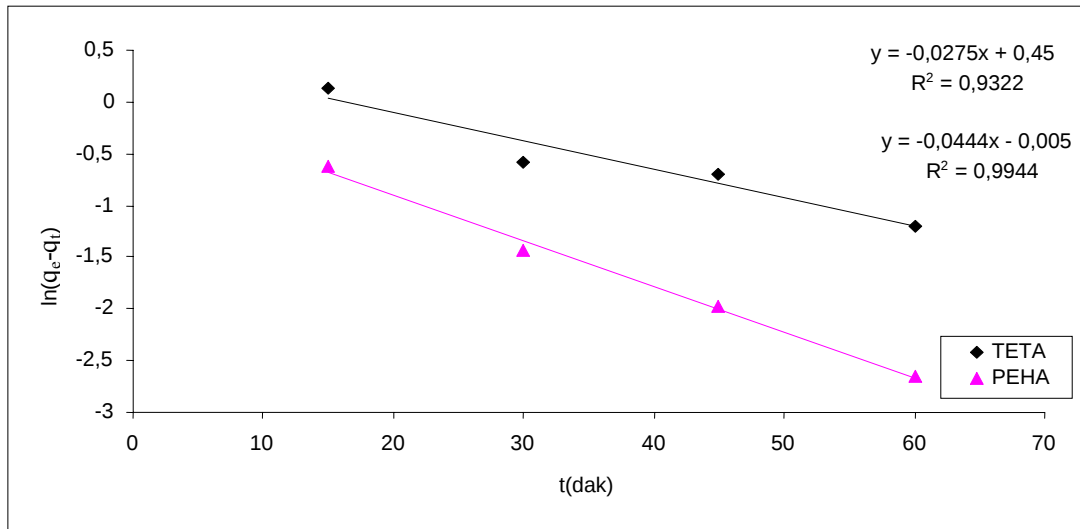
Ni(II) için Şekil 5.33, Zn(II) için Şekil 5.34 de, Pseudo 2. derece eşitliği için, Tablo 5.15., 5.16., Cu(II) için Şekil 5.35., Cr(III) için Şekil 5.36., Cr(VI) için Şekil 5.37., Cd(II) için Şekil 5.38., Ni(II) için Şekil 5.39., Zn(II) için Şekil 5.40. da gösterilmiştir.

Tablo 5.13. TETA polimeri ile Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri

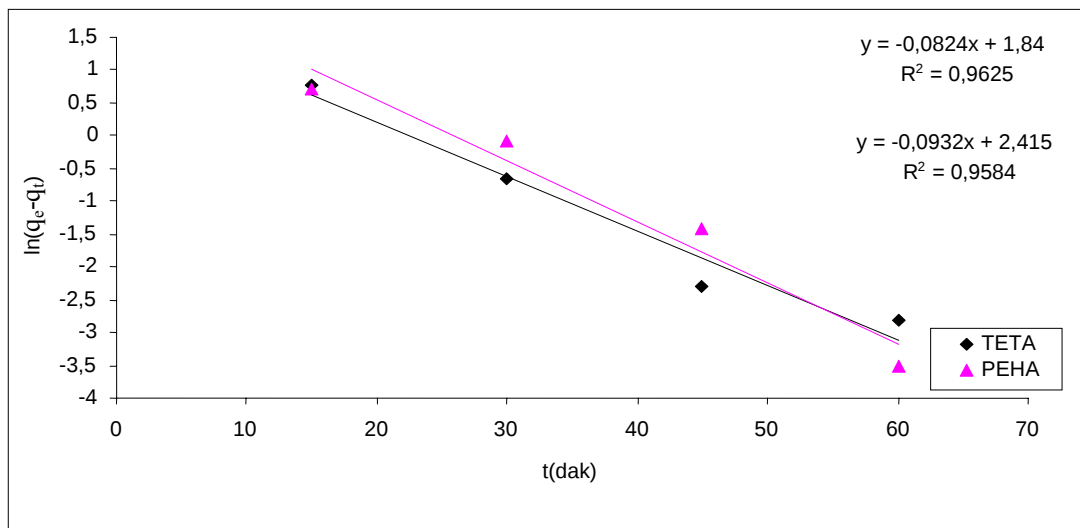
Metal iyonları	t (dak.)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	q _e -q _t	ln(q _e -q _t)	R ²	k ₁ (dak ⁻¹)
Cu(II)	15	8,17	9,32	1,15	0,14	0,93	0,0276
	30	8,76		0,56	-0,58		
	45	8,82		0,50	-0,69		
	60	9,02		0,30	-1,20		
Cr(III)	15	7,14	9,29	2,15	0,76	0,96	0,0824
	30	8,77		0,52	-0,65		
	45	9,19		0,10	-2,30		
	60	9,23		0,06	-2,81		
Cr(VI)	15	9,65	9,92	0,27	-1,31	0,97	0,0601
	30	9,82		0,10	-2,30		
	45	9,89		0,03	-3,51		
	60	9,90		0,02	-3,91		
Cd(II)	15	1,28	1,72	0,44	-0,82	0,99	0,0287
	30	1,42		0,30	-1,21		
	45	1,52		0,20	-1,61		
	60	1,60		0,12	-2,12		
Ni(II)	15	0,97	1,25	0,28	-1,27	0,93	0,0783
	30	1,02		0,23	-1,47		
	45	1,21		0,04	-3,22		
	60	1,24		0,01	-4,60		
Zn(II)	15	1,45	1,65	0,20	-1,61	0,82	0,0656
	30	1,46		0,19	-1,66		
	45	1,57		0,08	-2,53		
	60	1,64		0,01	-4,60		

Tablo 5.14. PEHA polimeri ile Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri

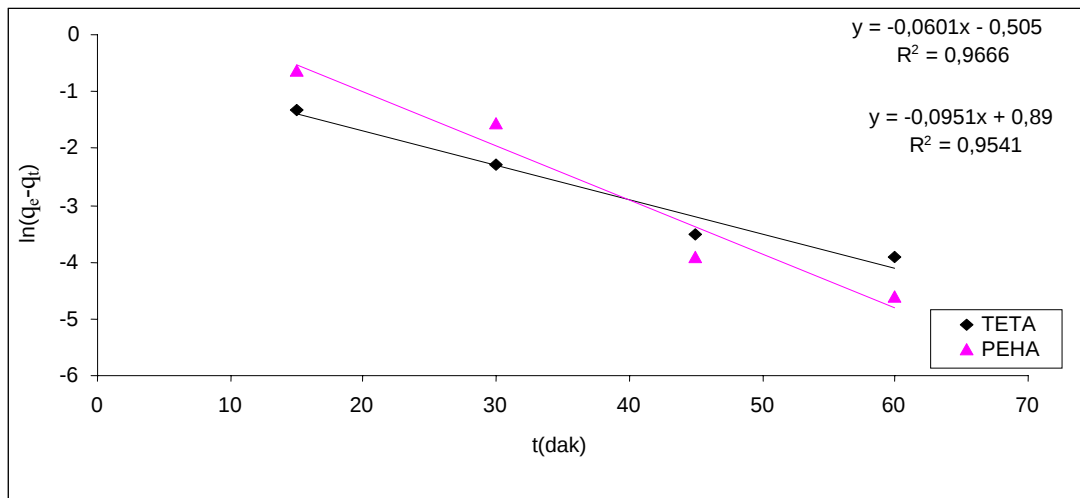
Metal iyonları	t (dak.)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	q _e -q _t	ln(q _e -q _t)	R ²	k ₁ (dak ⁻¹)
Cu(II)	15	9,35	9,89	0,54	-0,62	0,99	0,0444
	30	9,65		0,24	-1,43		
	45	9,75		0,14	-1,97		
	60	9,82		0,07	-2,66		
Cr(III)	15	7,80	9,82	2,02	0,70	0,96	0,0932
	30	8,90		0,92	-0,08		
	45	9,58		0,24	-1,43		
	60	9,79		0,03	-3,51		
Cr(VI)	15	9,39	9,92	0,53	-0,63	0,95	0,0951
	30	9,71		0,21	-1,56		
	45	9,90		0,02	-3,91		
	60	9,91		0,01	-4,60		
Cd(II)	15	1,81	1,99	0,18	-1,71	0,99	0,0399
	30	1,90		0,09	-2,41		
	45	1,94		0,05	-2,99		
	60	1,96		0,03	-3,51		
Ni(II)	15	1,23	1,66	0,73	-0,84	0,98	0,0488
	30	1,47		0,19	-1,66		
	45	1,58		0,08	-2,53		
	60	1,61		0,05	-2,99		
Zn(II)	15	1,40	1,68	0,28	-1,27	0,86	0,0723
	30	1,47		0,21	-1,56		
	45	1,59		0,09	-2,41		
	60	1,67		0,01	-4,60		



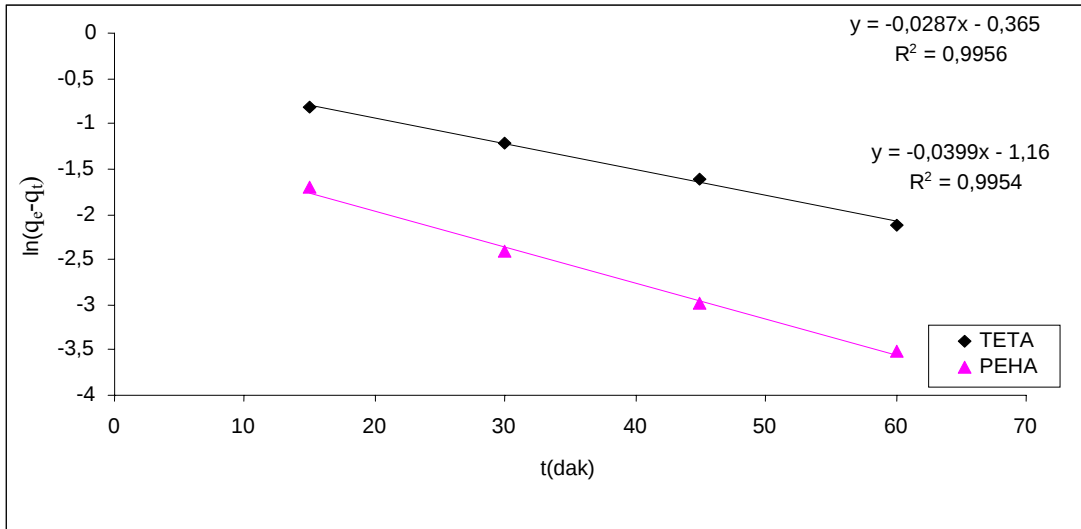
Şekil 5.29. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği



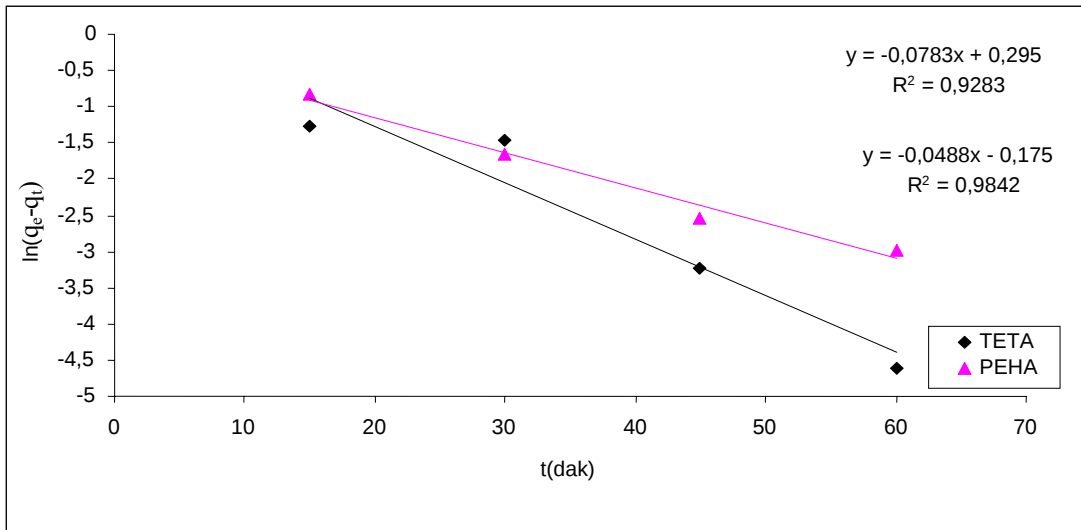
Şekil 5.30. Cr(III) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği



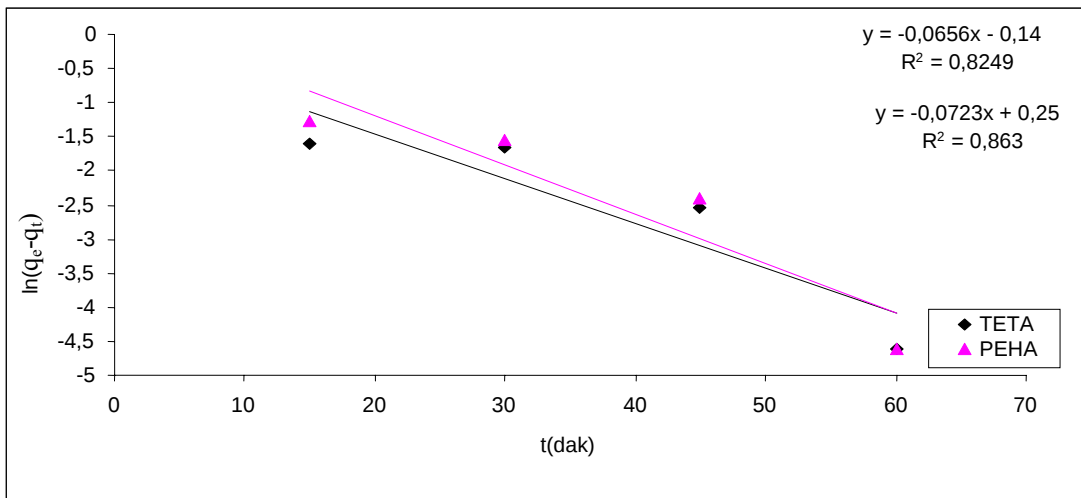
Şekil 5.31. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği



Şekil 5.32. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği



Şekil 5.33. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği



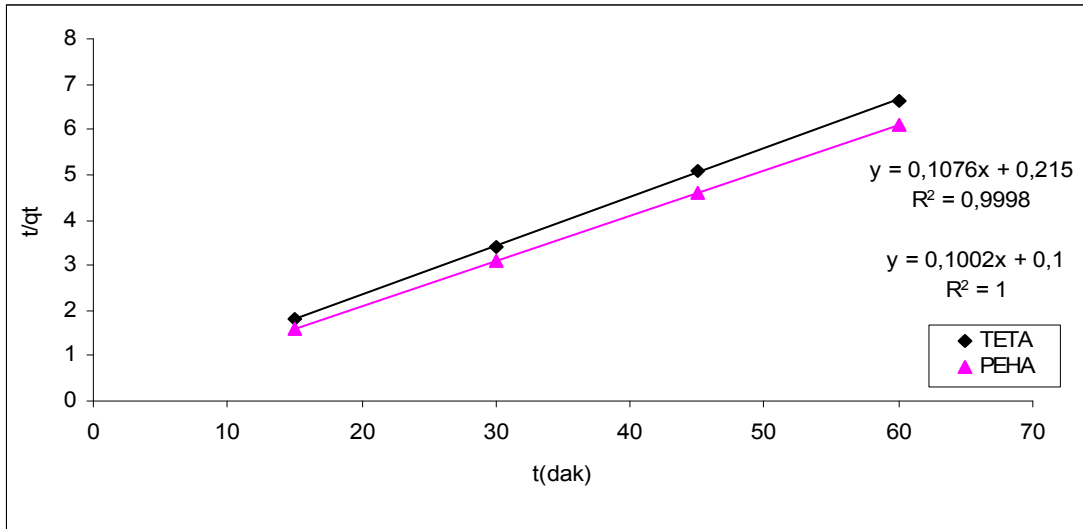
Şekil 5.34. Zn(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği

Tablo 5.15. TETA polimeri ile Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri

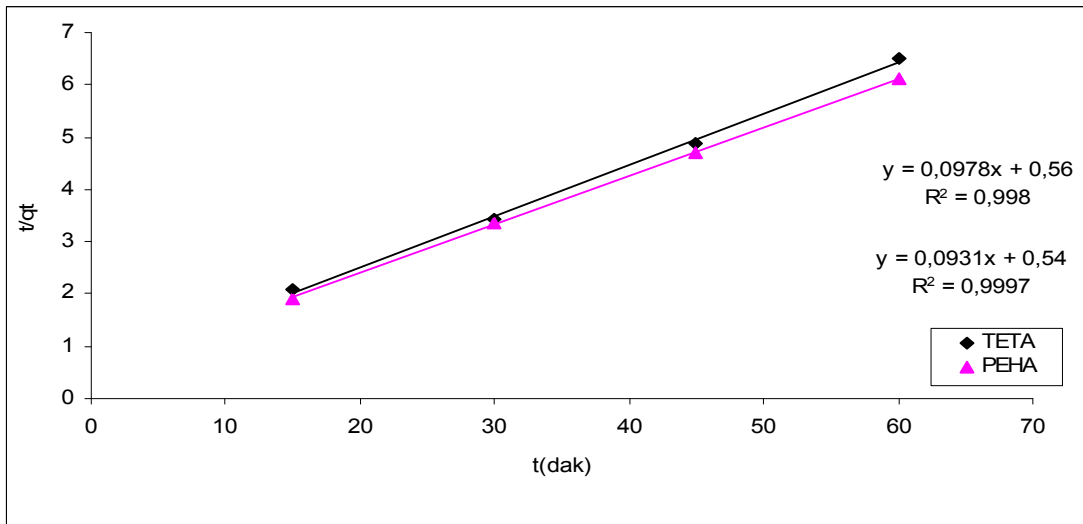
Metal iyonları	t (dak.)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	t/q _t	R ²	k ₂ (g/mg.dak)
Cu(II)	15	8,17	9,32	1,83	0,99	0,107
	30	8,76		3,42		
	45	8,82		5,10		
	60	9,02		6,65		
Cr(III)	15	7,14	9,29	2,10	0,99	0,098
	30	8,77		3,42		
	45	9,19		4,89		
	60	9,23		6,50		
Cr(VI)	15	9,65	9,92	1,55	1,00	0,100
	30	9,82		3,05		
	45	9,89		4,55		
	60	9,90		6,06		
Cd(II)	15	1,28	1,72	11,72	0,99	0,568
	30	1,42		21,13		
	45	1,52		29,06		
	60	1,60		37,50		
Ni(II)	15	0,97	1,25	15,46	0,99	0,710
	30	1,02		29,41		
	45	1,21		37,19		
	60	1,24		48,39		
Zn(II)	15	1,45	1,65	10,34	0,99	0,579
	30	1,46		20,55		
	45	1,57		28,66		
	60	1,64		36,58		

Tablo 5.16. PEHA polimeri ile Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri

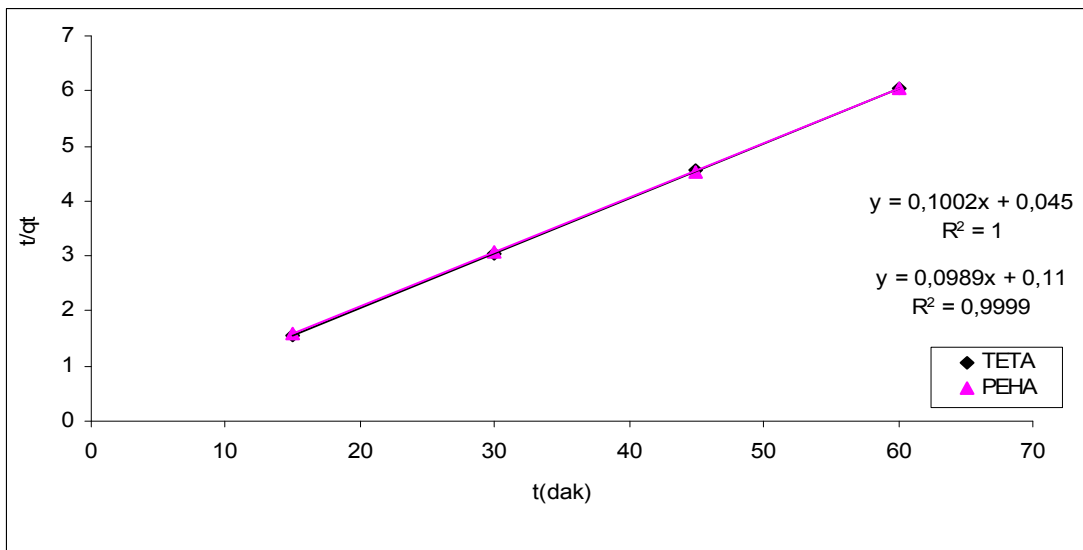
Metal iyonları	t (dak.)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	t/q _t	R ²	k ₂ (g/mg.dak)
Cu(II)	15	9,35	9,89	1,60	1,00	0,100
	30	9,65		3,11		
	45	9,75		4,61		
	60	9,82		6,11		
Cr(III)	15	7,80	9,82	1,92	0,99	0,093
	30	8,90		3,37		
	45	9,58		4,70		
	60	9,79		6,13		
Cr(VI)	15	9,39	9,92	1,59	0,99	0,099
	30	9,71		3,09		
	45	9,90		4,54		
	60	9,91		6,05		
Cd(II)	15	1,81	1,99	8,29	1,00	0,496
	30	1,90		15,79		
	45	1,94		23,19		
	60	1,96		30,61		
Ni(II)	15	1,23	1,66	12,19	0,99	0,555
	30	1,47		20,41		
	45	1,58		28,48		
	60	1,61		37,26		
Zn(II)	15	1,40	1,68	10,71	0,99	0,557
	30	1,47		20,41		
	45	1,59		28,30		
	60	1,67		35,93		



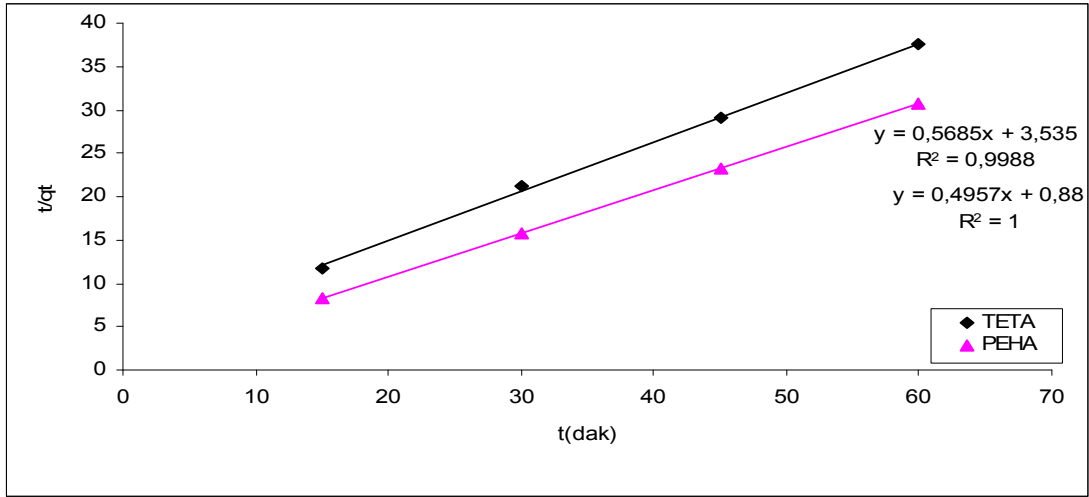
Şekil 5.35. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği



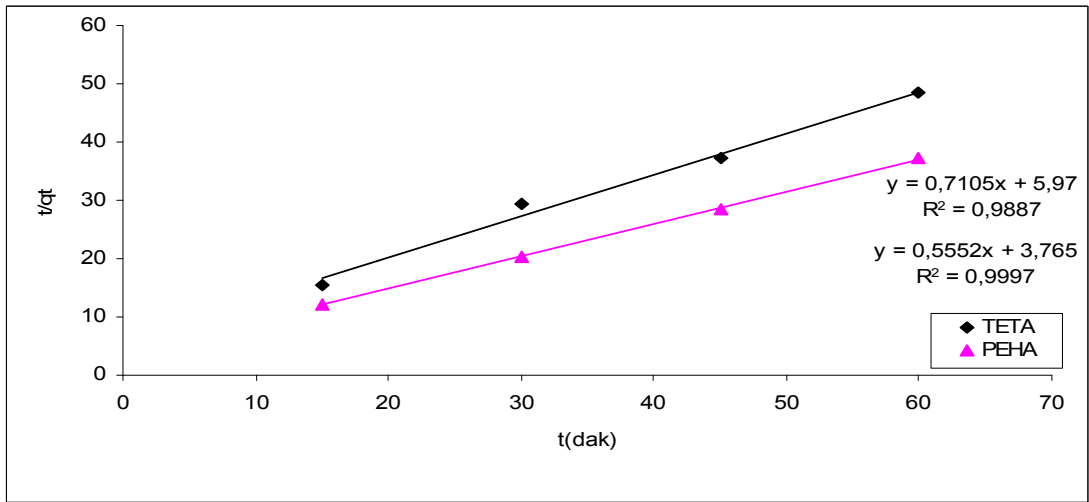
Şekil 5.36. Cr(III) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği



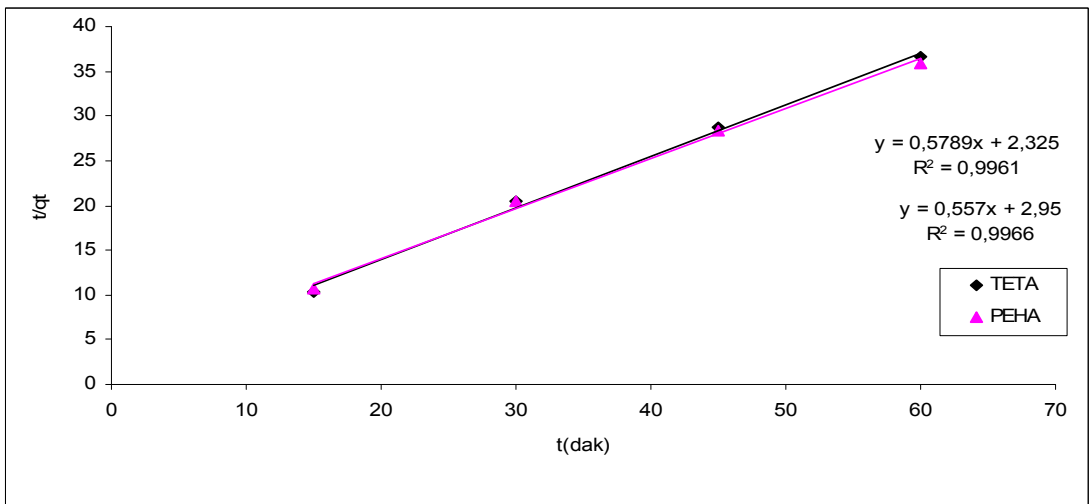
Şekil 5.37. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği



Şekil 5.38. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği



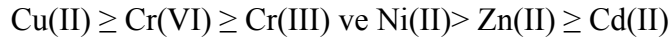
Şekil 5.39. Ni(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği



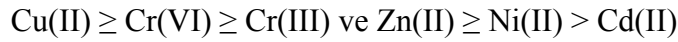
Şekil 5.40. Zn(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği

Hem TETA hem de PEHA poliamin-poliüre polimeriyle yapılan adsorpsiyonların sonuçlarının Pseudo 1. derece ve Pseudo 2. derece eşitliklerine uygulanması sonucunda ile 0,99-1,0 korelasyon katsayıları (R^2) ile tüm metallerin adsorpsiyonunun kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlayan Pseudo 2. derece eşitliğine daha uygun olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon hızları sıralaması Pseudo 2. derece modelinde TETA için :



PEHA için:



olarak bulunmuştur.

5.5. Karma Sentetik Numunelerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Çalışmaları

Cu(II), Cr(VI), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının 10 mg/L konsantrasyonlarını içeren iki adet 100 mL çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiler önce pH:6,0 da 3 er g TETA ve PEHA reçineleri ile 60 dakika 750 devir/dak da magnetik karıştırıcıda karıştırılmış, mavi bant filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntülerin pH sı 3,0 e ayarlanmış, 0,2 şer g aynı reçinelerden ilave edilerek gene aynı süre, aynı devirde karıştırılmıştır. Çözeltiler mavi bant filtre kağıdından süzölmüş ve kalan konsantrasyonlar AAS de ölçölmüştür. Desorpsiyon için, her iki süzmeden kalan filtratlar 50 mL 1 M HCl ile 60 dakika karıştırılmış, mavi bant filtre kağıdından süzölmüştür. Kalan konsantrasyonlar AAS de ölçölmüştür. Bu çalışmaya ait sonuçlar ve hesaplanan adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri Tablo 5.17. de verilmiştir.

Karma sentetik numunelerin (KSN) adsorpsiyon verimleri tekli metal iyonu çözeltilerinin adsorpsiyon verimleri ile kıyaslanmış ve veriler tablo 5.18. de gösterilmiştir. Tek metal iyonuna ait verim değeri adsorpsiyona doz etkisi

çalışmalarındaki doz miktarının dengeye ulaştığı değerler ya da dengeye ulaşılmamışsa son alınan değerlerdir.

KSN adsorpsiyon verimleri ile tek metal iyonlarının adsorpsiyon verimlerini karşılaştırdığımızda, KSN lerin adsorpsiyon verimlerinde bir miktar düşme olduğu görülmektedir. Ni(II) ve Zn(II) daki verim artışın nedeni ise adsorpsiyona doz etkisi çalışmasının yorumunda belirtildiği gibi (Bkz. Bölüm 5.2.2.) bu iyonlar için çalışmada seçilen maksimum dozdan kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.17. KSN adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışması sonuçları

Metal iyonları	adsorban	Ce (mg/L) (pH:6 ve pH:3 te çift adsorpsiyon sonrası)	Adsorpsiyon Verimi (%)	X (mg/L) Adsorban tarafından tutulan	Desorpsiyon sonrası Kalan (mg/L) 1 M HCl ile	desorpsiyon verimi (%)
Cu(II)	TETA	0,99	90,1	9,01	8,05	89,34
	PEHA	1,03	89,7	8,97	7,85	87,51
Cr(VI)	TETA	0,63	93,7	9,37	7,15	76,31
	PEHA	1,38	86,2	8,62	9,65	89,33
Cd(II)	TETA	0,16	98,4	9,84	4,85	49,28
	PEHA	0,15	98,5	9,85	4,61	47,11
Ni(II)	TETA	0,71	92,9	9,29	8,01	86,22
	PEHA	1,31	86,9	8,69	7,98	91,83
Zn(II)	TETA	0,23	97,7	9,77	4,95	50,66
	PEHA	0,59	94,1	9,41	4,85	51,54

Tablo 5.18. Tekli metal iyonu çözeltilerinin adsorpsiyon verimleri ile karma sentetik numunelerin adsorpsiyon verimleri

Metal iyonları	adsorban	Tek metal iyonu adsorpsiyon verimleri (%)	KSN adsorpsiyon verimleri (%)
Cu(II)	TETA	95,1	90,1
	PEHA	99,1	89,7
Cr(VI)	TETA	99,7	93,7
	PEHA	99,7	86,2
Cd(II)	TETA	99,0	98,4
	PEHA	99,2	98,5
Ni(II)	TETA	77,3	92,9
	PEHA	84,6	86,9
Zn(II)	TETA	89,4	97,7
	PEHA	91,0	94,1

5.6. Endüstriyel Atıksu ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Hyundai-Assan Otomobil Fabrikası'ndan alınan atıksuyun pH sı 6,5 olarak ölçülmüş ve içeriğindeki metal derişimleri AAS de tayin edilmiştir. Atıksu süzülerek (0,45 μ gözenek çaplı selüloz asetat kağıdından) ve süzülmeden TETA ve PEHA reçineleri ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. 100 er mL alınan çözeltilerin pH sı 6,0 olarak ayarlanmış 3 er g reçine koyularak 60 dakika 750 devir/dak da magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Mavi bant filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntülerin pH sı 3,0 e ayarlanmış ve 0,3 g reçine eklenerek yine aynı süre ve hızda karıştırılmış ve mavi bant filtre kağıdından süzölmüştür. Kalan ksantrasyonlar AAS de ölçölmüştür. Sonuçlar Tablo 5.19. da gösterilmiştir.

Tablo 5.1.9. Hyundai-Assan Fabrikası atıksuyu ile adsorpsiyon çalışmaları

Metal iyonları	Atıksudaki metal derişimi (mg/L)	Kalan metal derişimi (mg/L) (süzülmemiş numune)		Kalan metal derişimi (mg/L) (süzülmüş numune)		SKKY'nin izin verdiği maksimum derişimler (mg/L)
		TETA	PEHA	TETA	PEHA	
Toplam Cr	0,58	0,14	0,18	0,04	0,02	0,5
Ni	4,82	0,08	0,67	0,07	0,67	1
Zn	6,52	0,09	0,08	0,07	0,07	2

Endüstriyel atıksuyun adsorpsiyon çalışmaları sonuçları incelendiğinde Hyundai-Assan Otomobil Fabrikası'ndan alınan atıksuda bulunan Toplam krom (T.Cr), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının TETA ve PEHA reçineleriyle gideriminde, atıksuyun süzülmeden ve süzülerek yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sırasıyla Toplam Cr için TETA ile %75,86 ve %93,10, PEHA ile %68,96 ve %96,55, Ni(II) için TETA ile %98,34 ve 98,55, PEHA ile 86,10 ve 86,10, Zn(II) için TETA ile %98,62 ve 98,93, PEHA ile %98,77 ve %98,93 adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir.

Numunenin süzülerek çalışılmasının sadece T.Cr giderim verimi üzerinde etkisi olduğu, Ni gideriminde TETA'nın daha verimli, T.Cr ve Zn gideriminde ise her iki reçinenin de aynı derecede etkili olduğu görülmektedir.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada TETA ve PEHA'nın TDI ile reaksiyonu sonucu şelat oluşturan iki adet poliüre-poliamin reçinesi sentezlenmiş ve bu reçinelerin Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Cd(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarını sulu çözeltilerinden kesikli sistemle adsorpsiyonla giderimi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Optimize edilen adsorpsiyon koşullarıyla otomotiv sanayine ait endüstriyel arıtma tesisi girişi atıksuyunda bu metallerin giderimi araştırılmıştır.

Reçinelerin TUBİTAK MAM'da elementel analizleri yapılmıştır. Teorik olarak reçinelerin formülünden hesaplanan elementel yüzdelerle deneysel sonuçlarının örtüşmediği tespit edilmiştir. Bu da polimerin lineer yapıda olmadığını, dallanmış yapıda olduğunu düşündürmektedir.

FT-IR sonuçları incelendiğinde Gao ve arkadaşlarının fonksiyonel gruplu poliürelerin sentezi, morfolojisi ve spektroskopisi çalışmasıyla uyum içinde olduğu belirlenmiştir [77].

Deneylerde 20 ± 1 °C'de, Cu(II), Cr(III), Cr(VI) iyonları için 0,02-0,3 g/100 mL aralığında, Cd(II), Ni(II), Zn(II) iyonları için 0,1-1,5 g/100 mL aralığında adsorban dozları ile 15-90 dak zaman aralığında, 1-8 pH değerlerinde adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Sonuçta Cu(II) iyonu için 0,3 g, Cr(III) ve Cr(VI) iyonları için 0,2 g, Cd(II) için 1,5 g adsorban dozunun yeterli olduğu fakat Ni(II) ve Zn(II) iyonları için 1,5 gramın üzerine çıkılması gerektiği ve 45-60 dakikalık karıştırma süresi yeterli olduğu saptanmıştır. Cr(VI) iyonu pH:3,0'te en fazla adsorplanırken, diğer metal iyonları pH:6,0'da maksimum adsorpsiyon verimlerine ulaşmışlardır. Bu metaller için daha yüksek pH'larda verimin arttığı görülmekte ise de literatür araştırmaları bize metal iyonlarının konsantrasyona bağlı olarak pH'nın artmasıyla hidroliz olmaya başladığını ve metallerin hidroksitler halinde çöktüğünü göstermektedir [16-20,78].

Adsorpsiyon sonuçları Langmiur ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. Hem TETA hem de PEHA reçineleri ile yapılan adsorpsiyonların incelenen bütün metaller için 0,99 korelasyon sayısı ile Langmiur izotermine uygun olduğu görülmüştür. Literatür bilgilerine göre (Bkz. Bölüm 3) fonksiyonel gruplar içeren reçinelerle adsorpsiyon kemisorpsiyondur (tek tabakalı) ve bu adsorpsiyonu da Langmiur eşitliği açıklamaktadır. Hem TETA hem de PEHA reçineleriyle Langmiur izoterm eşitliğinden bulunan adsorplama kapasiteleri (X_m) sırasıyla $\text{Cu(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Cr(VI)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)}$ şeklindedir.

Kinetik hesaplamalarında adsorpsiyon verilerinin Pseudo 1. derece ve Pseudo 2. derece kinetik eşitliklerine uygunlukları araştırılmıştır. Tüm metallerde adsorpsiyonun 0,99-1,0 korelasyon katsayıları ile kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlayan [59] Pseudo 2. derece eşitliğine daha uygun olduğu görülmektedir.

Karma sentetik numunelerle yapılan çalışmalarda hesaplanan adsorpsiyon verimleri, tekli metal iyonlarının adsorpsiyon verimleri ile karşılaştırıldığında KSN verimlerinde düşüş tespit edilmiştir. Bunun nedenleri arasında metallerin bir arada olmasının numunenin ağır metal konsantrasyonunu arttırması, bazı metallerin adsorplanmada hızlı davranması, şelasyon gruplarının doğası, metal-ligant kompleksinin stabilitesi ve reçinenin metal seçiciliği sayılabilir. Ayrıca tekli adsorpsiyonda PEHA reçinesi Cr(VI) ve Cd(II) iyonları hariç diğer metaller için daha verimli iken KSN ile adsorpsiyonda TETA reçinesinin Cd(II) iyonu hariç daha verimli olduğu görülmektedir. Bu sonucun sentezlenen polimerlerin farklı dallanmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Endüstriyel atıksuyun adsorpsiyon çalışmaları sonuçları incelendiğinde Hyundai-Assan Otomotiv Fabrikası'ndan alınan atıksuda bulunan Toplam Cr, Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının TETA ve PEHA reçineleriyle gideriminde, atıksuyun süzülmeden ve süzülerek yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sırasıyla Toplam Cr için TETA ile %75,86 ve %93,10, PEHA ile %68,96 ve %96,55, Ni(II) için TETA ile %98,34 ve %98,55, PEHA ile 86,10 ve 86,10, Zn(II) için TETA ile %98,62 ve %98,93, PEHA ile %98,77 ve %98,93 adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Atıksuyu süzmenin sadece

Toplam Cr giderim veriminin artmasına katkısı olmuştur. Ni(II) ve Zn(II) de süzerek ve süzmeden yapılan adsorpsiyon arasında bir fark görülmemektedir.

KSN ile süzölmüş atıksuyun adsorpsiyon verimleri karşılaştırıldığında, KSN de PEHA ile adsorpsiyonda Toplam Cr ve Zn(II) verimlerinin düştüğü oysa atıksuda aynı olduğu görölmektedir. Bu da KSN deki diğer metallerin Toplam Cr ve Zn(II) adsorpsiyonunu yavaşlatıcı etkisi olduğunu düşündörmektedir. Ancak nikelin PEHA ile adsorpsiyonunda hem KSN de hem de atıksuda verim düşüşü dikkati çekmektedir. Ni(II) in adsorpsiyonu üzerine de Toplam Cr ve Zn(II) iyonlarının da yavaşlatıcı etkisi olduğu söylenebilir. Süzölmemiş atıksuda ise organik ve inorganik kirliliklerin PEHA reçinesinin Toplam Cr ve Ni(II) için adsorplama kapasitesini azalttığı söylenebilir.

Aşağıda literatürde bulunan adsorpsiyon çalışmalarından şelatlaşma fonksiyonu gösteren reçinelerle ve ticari reçinelerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarından bazıları incelenerek bizim çalışmamızla karşılaştırılmıştır.

Dingman ve arkadaşları [11] seyreltilmiş çözeltilerdeki ağır metal iyonlarının giderimi için kompleks oluşturabilen poliüre-poliamin reçineleri sentezlemişlerdir. Bu reçinelerin hazırlanmasında polimerizasyon ve çapraz bağlanma, molekül ağırlığı bilinen toluen 2,4 diizosiyanat ve çeşitli polietilenaminlerle sağlanmışır. Bu çalışmada kesikli sistemde Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II) nin şelatlaşma mekanizmasına pH, temas süresi ve reçine çapraz bağlanma etkisi incelenmiştir. 100-800 mg/L derişimlerinde hazırladıkları metal iyonu çözeltilerine ait izoterm eğrilerini çizmişler ve bu metallerin adsorplanma azalmasını bizim çalışmamızdan farklı sıralamayla Cu(II)>Ni(II)>Zn(II)>Co(II) olarak bulmuşlardır. TEPA reçinesi ile yaptıkları çeşitli kolon denemelerinde Cu(II) ve Ni(II) için bizim elde ettiğimiz verimlerin altında verimler elde etmişlerdir. Ayrıca aynı reçine ile kesikli adsorpsiyon denemesinde bizim çalışmamızda olduğu gibi Cu(II) nin diğer metallere göre üstünlökle adsorplandığını tespit etmişlerdir.

Chen ve arkadaşlarının [72] çalışmasında sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II) un giderilmesi için sodyum aspartat çapraz bağ yapmış glikozid metakrilatla poli(glisidil

metakrilat-aspartik asit (PASP)) reçinesini sentezlemişlerdir. Bu metallerin tekli adsorpsiyonunda bizim çalışmamızda olduğu gibi 60 dakikada dengeye gelinmiştir ve denge adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) ve Cd(II) için 1,40 ve 1,28 mmol/g PASP olarak tespit edilmiştir. Yani Cu(II)>Cd(II) sıralaması bizim sıralamamıza uymaktadır. Ancak bizim adsorpsiyon çalışmalarımız Langmiur izoterm eşitliğine uyarken, PASP'ın metal iyonları için adsorpsiyon izotermi Freundlich izoterm eşitliğine uygun bulunmuştur ve Cu(II) ve Cd(II) için buldukları adsorpsiyon kapasitesi bizim değerlerimizden yüksektir.

Shin ve arkadaşları [74] poliakronitril (PAN) lifi ve etilendiamin (EDA) ile oluşturulan poli(akrilo-amidino etilen amin) (PAEA) şelat oluşturan polimeri hazırlamışlar ve tek ve ikili bileşenli metallerin sulu çözeltilerden değişen pH larda giderimini incelemişlerdir. Cu(II) iyonu için bizim çalışmamızdan farklı olarak pH:3,0 te maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve metallerin PAEA ile adsorpsiyon kapasiteleri pH etkisi incelemesinde bizim adsorpsiyon kapasitemizin sıralamasında farklı olarak Cu(II)>Ag(I)>Zn(II)>Ni(II)>Pb(II) olarak bulunmuştur. Bizim çalışmamızda olduğu gibi Cu(II) diğer metal iyonlarına göre üstünlükle adsorplanırken maksimum adsorplanma kapasitesi 203,83 mg/g olarak bizim değerimizden yüksektir.

Ghoul ve arkadaşları [76] poli(etilenimin) (PEI) ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silikagel kullanarak sentetik numunelerden Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Silika/PEI ve çapraz bağlı silika/PEI hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyona pH ve başlangıç konsantrasyonu etkisini incelemişler, pH:6, temas süresi 2 saat, metal iyonu başlangıç konsantrasyonu her bir metal için 25 mg/L olarak seçmişler ve Pb(II), Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının tek ve karma numunelerinden adsorpsiyon seçiciliklerini bizim çalışmamızdaki seçicilikten farklı olarak Pb(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II) olarak bulmuşlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Langmiur izoterm eşitliğinden Silika/PEI ve çapraz bağlı silika/PEI reçineleri ile sırasıyla Zn(II) için 52,08 ve 32,79, Ni(II) için 28,25 ve 18,62 mg/g, Cd(II) için 38,46 ve 29,32 mg/g olarak bizim değerlerimizden yüksek bulunmuştur. Desorpsiyon için 0,05 N HNO₃ kullanmışlardır. Bizim

çalışmamızdan farklı olarak seyreltik asit kullanmalarına rağmen metal iyonlarını rejenere etmek mümkün olmuştur.

Atia ve arkadaşları [79] amino(R-N) ve tiyo(R-S) grupları içeren şelatlaşma fonksiyonu olan reçineler sentezlemişler ve bu reçinelerin Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) iyonlarını içeren sulu çözeltilerden kesikli ve kolon sistemiyle giderimini ve reçinelerin seçiciliğini incelemişlerdir. Hg(II), amino ve tiyo reçinelerine Zn(II) ve Cd(II) dan daha yüksek affinite göstermiştir. Adsorpsiyon her iki reçinede tüm metal iyonları için bizim çalışmamızdan farklı olarak 80 dakikada dengeye gelmiştir. (R-N) reçinesinde nötral pH larda asidik duruma göre bizim çalışmamızla uyum gösteren şekilde daha iyi adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerini Hg(II)»Cd(II)>Zn(II) olarak Cd(II) ve Zn(II) için bizim çalışmamızdan farklı sıralamayla bulmuşlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri R-N ve R-S reçineleri ile sırasıyla Cd(II) için 77,56 ve 86,55 mg/g, Zn(II) için 42,25 ve 45,5 mg/g olarak, bizim değerlerimizden yüksek bulunmuştur.

Valverde ve arkadaşları [80] Lewatit TP-207 zayıf asidik ticari reçinesi kullanarak iyon değişimi işleminde sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının giderim verimini 20 °C de farklı pH değerlerinde incelemişlerdir. Adsorpsiyon sonuçları bizim çalışmamızda olduğu gibi, Langmiur izoterm modeli ile uygun korelasyon göstermiştir ve reçinenin adsorplama seçiciliği Cu(II)>Zn(II)>Cd(II) olarak bizim sıralamamızla aynı çıkmıştır.

Silva ve Brunner [81] Amberlite IRC-50/IRC-86 katyon değiştirici ve Amberlite IRA-67 anyon değiştirici ticari reçineleri ile Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu ve rejenerasyonunu farklı başlangıç derişimi ve farklı sıcaklıklarda incelemişlerdir. Sıcaklığın adsorpsiyon verimliliği üzerinde fazla bir etkisi olmadığı halde desorpsiyonun düşük sıcaklıkta daha verimli olduğunu tespit etmişlerdir. Amberlite IRC-50 ve Amberlite IRC-86 reçinelerinin adsorpsiyon seçilimleri Pb>Cu>Cd olarak Cu(II) ve Cd(II) için bizim çalışmamızla aynı sıralamada çıkmıştır.

Pehlivan ve Altun [82] sulu çözeltilerden Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının giderimi için zayıf asidik Lewatit CNP-80 ile iyon değişimi prosesi tasarlamışlardır. 100-120 dakikalık karıştırma süresi, 10^{-3} M metal iyon derişimi seçerek adsorpsiyona pH, karıştırma süresi, reçine dozu etkisini incelemişler ve sonuçları Langmiur izoterm eşitliğine uygulamışlardır. Bu reçinenin performansını Lewatit TP-207 reçinesi ile kıyaslamışlardır. Optimum pH, Lewatit CNP-80 reçinesi ile pH 7-9 aralığında, Lewatit TP-207 reçinesi ile pH 4,5-5,5 aralığında elde edilmiştir ve Lewatit CNP-80 reçinesi ile %95 lere varan giderme verimi elde etmişlerdir. Lewatit CNP-80 reçinesinin maksimum adsorpsiyon kapasitelerini Cu(II) için 10,22 mg/g, Zn(II) için 20,10 mg/g, Ni(II) için 19,05 mg/g, Cd(II) için 4,93 mg/g, olarak tüm metal iyonları için bizim değerlerimizden oldukça düşük bulmuşlardır. Reçinenin metal seçiciliğini bizim çalışmamızdan farklı olarak Ni>Cu>Cd>Zn>Pb olarak bulmuşlardır. Langmiur izoterm eşitliğine uygulamada Cu(II), Zn(II), Ni(II) için bizim çalışmamızla yakın korelasyon değerleri bulmalarına rağmen, Cd(II) için bizim korelasyon değerimizden daha düşük değer bulmuşlardır. Lewatit CNP-80 reçinesinin performansını Lewatit TP-207 reçinesine göre daha iyi bulmuşlardır.

Mendes ve Martins [83] Dowex M 4195, Amberlite IRC 748, Ionac SR-5 ve Purolite S 930 iyon değiştirici reçineler kullanarak Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının giderimi üzerine çalışma yapmışlardır. Süre, pH, başlangıç derişimi ve Ni/Co oranındaki değişmelerin adsorpsiyona etkisini incelemişlerdir. Denemeler sonucunda tüm reçineler Cu(II) iyonu gideriminde yüksek verim göstermişlerdir. Belirli parametreler optimize edildiğinde ikinci iyi giderim verimi Ni(II) iyonu için elde edilmiştir. Dowex M4195 reçinesinin Ni(II) ve Co(II) için diğerlerine göre performansı yüksek bulunmuştur. Bu reçine pH:1,0 değerinde her iki metal için %25 giderme verimi gösterirken, diğer reçineler bu pH değerinde %5 verimde kalmışlardır. Amberlite IRC 748 reçinesi ile giderimde pH:4,0 değerinde Nikel ve kobalt giderim verimi sırasıyla %30 ve %15 olarak ölçülmüştür. Dowex M 4195 reçinesinin desorpsiyonu için 1 M H₂SO₄ kullanıldığında Ni(II), Co(II) ve az miktarda Cu(II) geri kazanılmıştır. Aynı reçinenin 1,6 M HCl ile yapılan desorpsiyonunda daha fazla Ni(II) ve daha az Co(II) iyonu desorbe edilmiştir. 1 M NH₄OH ile pH:4,0 te yapılan desorpsiyonda Cu(II) için %80 verim elde edilmiştir.

Amberlite IRC748 reçinesi ile HCl ve H₂SO₄ desorpsiyon sonuçları benzer bulunmuştur, NH₄OH bu reçinenin desorpsiyonu için verimli bulunmamıştır. Ionac SR-5 reçinesi için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bizim çalışmamızla karşılaştırıldığında oldukça düşük giderme ve geri kazanım verimleri olduğu görülmektedir.

Poliüre-poliamin reçinelerinin birçok avantajları vardır. Bunlardan birisi; kompleks oluşturma fonksiyonu göstermesidir. Böylece reçinelerle oluşan katyon komplekslerinin stabilitesine göre katyonları bağlayabilir. Stabilite sabitindeki fark istenilen birşeydir çünkü metaller reçinenin üzerinde kuvvetle tutunurken alkali ve toprak alkali metaller tutulmamaktadır. Bu nedenle çok miktardaki alkali ve toprak alkali elementler içinde küçük miktarda metalik elementler izole edilebilir, konsantre edilebilir ve ölçülebilir. Bu özelliği sayesinde doğal sulardaki (deniz ve kaynak suları) içindeki eser metallerin belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca metal iyonunun adsorpsiyonunda oluşan kompleksin görülebilir dalga boyunda adsorpsiyonu varsa, metal iyon konsantrasyonu katı fazın renk yoğunluğuna bakılarak tahmin edilebilir. Faz ayırma zorluğu yoktur. Ek olarak asidifikasyonla kompleks oluşturmuş metaller geri alınır. Stabilitesi pH ayarlanarak kontrol edilebilir. Düşük pH larda metaller tümüyle salınır. Diğer bir avantajı ise, bu reçineler, çeşitli modifikasyonlarda ve çeşitli çapraz bağlanmalarla kolaylıkla hazırlanabilir [10,11].

Deneysel çalışmalarda metallerin tekli ve KSN çözeltilerinden ve endüstriyel atıksuya ait gideriminde elde edilen yüksek verimler, adsorpsiyon izotermi ve kinetiği incelendiğinde, reçinelerin kolay hazırlanabilmeleri ve yukarıda sayılan birçok diğer avantajları göz önüne alındığında otomotiv, taşıt, boya, metal sanayi ve diğer atıksularda bulunan ağır metallerin adsorpsiyonla gideriminde sentezlenen bu iki poliüre-poliamin reçinelerinin daha da geliştirilerek başarıyla kullanılabileceği düşünülebilir. Bunun yanı sıra devam edecek çalışmalar için aşağıdaki maddeler önerilebilir.

Öneriler :

- 1- Aynı aileden farklı sayıda amin grupları içeren yeni polimerler sentezlenebilir ve adsorpsiyon çalışmaları yapılabilir.
- 2- Polimerlerin daha ayrıntılı karakterizasyonu yapılabilir.
- 3- Bu metallerin ikili sentetik numunelerinden yarışmalı adsorpsiyon çalışmaları yapılarak tekli adsorpsiyonları ile karşılaştırma yapılabilir.
- 4- Diğer metal iyonlarının ve anyonlarının giderimi çalışılabilir.
- 5- Reçinelerin daha seri ve büyük miktarlarda sentezlenerek adsorpsiyon izotermi ve kinetiği modelleri göz önüne alınarak kolon çalışmaları tasarlanabilir.
- 6- Kesikli ve kolon çalışmalarının uygunluğu karşılaştırılarak sanayiye uygulanacak sistem tasarımı yapılabilir.
- 7- Devam edecek çalışmalar için yurtiçi ve yurtdışı projeleri hazırlanabilir

KAYNAKLAR

- [1] YİĞİTOĞLU, M., ERSÖZ, M., COŞKUN, R., ŞANLI, O., ÜNAL, H.İ., Adsorption of Copper(II), Cobalt(II) and Iron(III) Ions from Aqueous Solutions on Poly (ethylene terephthalate) Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 1998; 68:1935-1939.
- [2] SERSEN, F., CIK, G., HAVRANEK, E. and SYKOROVA, M., Bio-Remediation by Naturel Zeolite on Plants Cultivated in a Heavy Metal-Contaminated Medium, Fresenius Environmental Bulletin, PSP. 2005; 14(1).
- [3] ŞENGÜL, F., MÜEZZİNOĞLU, A., Çevre Kimyası, D.E.Ü. Müh.Fak. Basım Ünitesi, 1997; 233-234.
- [4] SKKY. Resmi Gazete 31.12.2004, sayı: 25687.
- [5] ARSLAN, M., TEMOÇİN, Z., YİĞİTOĞLU, M., “Removal of Cadmium(II) from Aqueous Solutions Using Sporopollenin” Fresenius Environmental Bulletin, PSP. 2004;13(7).
- [6] MURATHAN, A., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions in Fixed Beds by Using Horse Chestnut and Oak Valonia, Fresenius Environmental Bulletin, PSP. 2005; 14(4).
- [7] YU, L.J., SHUKLA, S.S., DORRIS, K.L., SHUKLA, A. and MARGRAVE, J.L., Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions by Mapple Sawdust, Journal of Hazardous Materials, 2003; B100:53-63.
- [8] KOJIMA, T., SOWA, T., KODAMA, S., SATO, M., SHIGETOMI, Y., YAMAMOTO, Y., Adsorption Behaviour and Separation of Copper(II) Ions on Cellulose Triacetate Polymer Containing α -Hydroxy Oxime Compounds, Analytica Chimica Acta, 1992; 264, 59.
- [9] LEZZI, A., COBIANCO, S., ROGGERO, A., Synthesis of Thiol Chelating Resins and Their Adsorption Properties Toward Heavy Metal Ions, Journal Polymer Science, Part A, 1994; 22, 1877.
- [10] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions, Microchemical Journal, 1999; 61:94-114.

- [11] DINGMAN, Jr.J., SIGGIA, S., BARTON, C., HISCOCK, K.B., Concentration and Separation of Trace Metal Cations by Complexation on Polyamine-Polyurea Resins, *Analytical Chemistry*, 1972; 44(8)
- [12] DUFFUS, J.H., "Heavy Metals" – A Meaningless Term?, (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2002; 74(5):793-807.
- [13] THORNTON, I., *Metals in the Global Environment Fact and Misconceptions*, ICME, Ottawa, 1995
- [14] BENJAMIN, M.M., *Water Chemistry*, McGraw-Hill Companies, ISBN 0-07-120239-0, 1st Ed., 2002
- [15] SERECAM, H., GÜNDOĞDU, A., UYGUR, Y., KEMER, B., BULUT, V.N., DURA, C., SOYLAK, M., TÜFEKÇİ, M., Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Nordmann fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *Nordmanniana*) Leaves, *Bioresource Technology* 2008;99:1992-2000.
- [16] KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W-H., BABEL, S., *Physico-Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals*, *Chemical Engineering Journal*, 2006;118(1-2):83-98.
- [17] TUNAY, O., KAPDAŞLI, N.I., *Hydroxide Precipitation of Complexed Metals*, *Waters Research*, 1994; 288(10): 2117-2124.
- [18] PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S., HERRING, F.G., *General Chemistry Principles and Modern Applications*, 8th Ed., Prentice Hall, 2002.
- [19] CHARERNTANYARAK, L., *Heavy Metals Removal by Chemical Coagulation and Precipitation*, *Water Science and Technology*, 1999; 39(10-11):135-138.
- [20] PAPADOPOULOS, A., FATTA, D., PARPERIS, K., MENTZIS, A., HARALAMBOUS, K.J., LOIZIDOU, M., Nickel Uptake from a Wastewater Stream Produced in a Metal Finishing Industry by Combination of Ion-exchange and Precipitation Methods, *Separation and Purification Technology*, 2004; 39(3):181-188.
- [21] WEBER, W.J., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, ISBN 0-471-92435-0, 1972.
- [22] AMUDA, O.S., AMOO, I.A., AJAYI, O.O., Performance Optimization of Coagulant/Flocculant in the Treatment of Wastewater from a Beverage Industry, *Journal of Hazardous Materials*, 2006; 129(1-3):69-72.
- [23] GÖNÜLLÜ, T., 'Endüstriyel Kirlenme Kontrolü' Cilt 1, Birsen Yayınevi, İstanbul 2004.

- [24] LAZARIDIS, N.K., MATIS, K.A., WEBB, M., Flotation of Metal-Loaded Clay Anion Exchangers, *Chemosphere*, 2001; 42(4):373-378.
- [25] KONGSRICHAROERN, N., POLPRASERT, C., Chromium Removal by a Bipolar Electro-Chemical Precipitation Process, *Water Science and Technology*, 1996; 34(9):109-116.
- [26] ORHAN, G., ARSLAN, C., BOMBACH, H., STELTER, M., Nickel recovery from the Rinse Waters of Plating Baths, *Hydrometallurgy*, 2002; 65(1):1-8.
- [27] MARTINEZ, S.A., RODRIGUEZ, M.G., AGUILAR, R., SOTO, G., Removal of Chromium Hexavalent from Rinsing Chromating waters Electrochemical Reduction in a Laboratory Pilot Plant, *Water Science and Technology*, 2004; 49(1):115-122.
- [28] SONUNE, A., GHATE, R., 'Developments in Wastewater Treatment Methods', *Elsevier Desalination*, 2007; 167: 55-63.
- [29] TZANETAKIS, N., TAAMA, W.M., SCOOT, K., JACHUCK, J.J., SLADE, R.S., VARCOE, J., Comparative Performance of Ion Exchange Membrans for Electrodialysis of Nickel and Cobalt, *Seperation and Purification Technology*, 2003; 30(2):113-127.
- [30] LAINE, J.-M., VIAL, D., MOULART, P., Status after 10 Years of Operation-Overview of UF Technology Today, *Desalination*, 2000; 131:17-25.
- [31] JUANG, R.-S., SHIAU, R.-C., Metal Removal from Aqueous Solutions Using Chitosan-Enhanced Membran Filtration, *Journal of Membran Science*, 2000; 165(2):159-167.
- [32] ASMAN, G., ŞANLI, O., 'Ultrafiltration of Fe(III) Solutions in the Precense of Poly(vinyl alcohol) Using Modified Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) Membrans' *Journal Applied Polymer Science*, 1997; 64, 1115.
- [33] BENITO, Y., RUIZ, M.L., Reverse Osmosis Applied to Metal Finishing Wastewater, *Desalination*, 2002; 142: 229-234.
- [34] KARGI, F., 'Çevre Mühendisliğinde Bioprosesler' 3.Baskı, D.E.Ü. Müh. Fak. Basım Ünitesi, İzmir, 1998.
- [35] SAĞLAM, N., CİHANGİR, N., 'Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorpsiyonu Çalışmaları' *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi* 1995;11:157-161.
- [36] AHALYA, N., KANAMADI, R.D., RAMACHANDRA, T.V., 'Biosorption of Chronium(VI) from Aqueous Solutions by the Husk of Bengal Gram(*Cicer Arintinum*), *Environmental Biotechnology*, 2005; 8(3).

- [37] SRIVASTAVA, N.K., MAJUMDER, C.B., Novel Biofiltration Methods for the Treatment of Heavy Metals from Industrial Wastewaters, *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 151(1):1-8.
- [38] QAISER, S., SALEEMI, A.R., AHMAD, M.M., Heavy Metal Uptake by Agro Based Waste Materials, *Biotechnology Industry*, 2007; 10(3)
- [39] INGLEZAKIS, V.J., POULOPOULOS, S.G., 'Adsorption, Ion Exchange and Catalysis' Elsevier 1st Edition, 2006.
- [40] VAARAMAA, K, LEHTO J., 'Removal of Metals and Anions from Drinking Water by Ion Exchange' Elsevier *Desalination*, 2003; 155:157-170.
- [41] KAYA, Y., BARLAS, H., An Investigation on Aluminium fouling in Ion Exchangers Used for Water Treatment, *Fresenius Environmental Bulletin*, PSP 2004; 13(10)
- [42] SNUKISKIS, J., KAUSPEDIENE, D., GEFENINE, A., Reciprocal Effect of Pb(II) and Surfactant onto their Sorption in Weak Acid Polyacrylic Cation Exchanger, *J. Chemical Technol. Biotechnol.* 1998; 72:159-163.
- [43] RENGARAJ, S., YEON, K.-H., MOON, S.-H., Removal of Chromium from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins, *Journal of Hazardous Materials*, 2001; 87(1-3):273-287.
- [44] ALYÜZ, B., VELİ, S., Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment', *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma* 2005/3.
- [45] LEZZI, A., COBIANCO, S., 'Chelating Resins Supporting Dithiocarbamate and Methylthiourea Groups in Adsorption of Heavy Metals Ions' *Journal Applied Polymer Science*, 1994; 54, 889.
- [46] NI, C., YI, C., FENG, Z., 'Studies and Syntheses and Adsorption Properties of Chelating Resin from Thiourea and Formaldehyde', *Journal of Applied Polymer Science*, 2001; 82: 3127-3132.
- [47] VENGRIS, T., BINKIEN, R., SVEIKAUSKAITE, Nickel, Copper and Zinc Removal from Wastewater by a Modified Clay Sorbent, *Applied Clay Science*, 2001; 18(3-4):183-190.
- [48] KOBYA, M. , Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies, *Bioresource Technology*, 2004; 91(3):317-321.
- [49] BERKEM, A.R., BAYKUT, S., 'Fizikokimya' sayfa: 787-816. İstanbul Üniversitesi Yayınları. Sayı: 2345. Fatih Yayınevi Matbaası 1977.

- [50] ATKINS, P.W., 'Physical Chemistry' 6th Ed. Oxford University Press 1998.
- [51] FAUST, S.D. and ALY, O.M., 'Chemistry of Water Treatment' Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 2nd Ed ,1998; 13(2):216.
- [52] TEKER M., IMAMOGLU M. and SALTABAS O., 'Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon from Rice Hulls', Turk. J. Chem. 1999; 23 (2):185-191.
- [53] TEKER, M., SALTABAS, O. and IMAMOGLU, M., 'Adsorption of Cobalt by Activated Carbon from the Rice Hulls. J. Environ. Sci. Heal. A., 1997; 32 (8):2077–2086.
- [54] IMAMOGLU, M. and TEKIR, O., 'Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon from a New Precursor Hazelnut Husks', Desalination, baskıda, 2008.
- [55] SOMORJAI, G.A., 'Introduction to Surface Chemistry and Catalysis', John Wiley&Sons, Inc. A. Wiley-Interscience Publication. 1994.
- [56] ALKAN, M., DEMİRBAŞ, Ö., DOĞAN, M., Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an Anionic dye onto Sepiolite, Science Direct, Microporous and Mesoporous Materials 2007; 101:388-396.
- [57] NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., McKAY, G., 'Equilibrium Studies for the Sorption of Lead from Effluents Using Chitosan' Chemosphere 2003; 52: 1021-1030.
- [58] ARICA, M.Y., BAYRAMOĞLU, G., YILMAZ, M., BEKTAŞ, S., GENÇ, Ö., 'Biosorption of Hg^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2} by Ca-alginate and Immobilized Wood-Rotting Fungus *Funalia troglia*, Journal of Hazardous Materials, 2004; 109(1-3):191-199.
- [59] CHEUNG, W.H., NG, J.C.Y., McKAY, G., 'Kinetic Analysis of the Sorption of Copper (II) Ions on Chitosan, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003; 78:562-571.
- [60] VOLESKY, B., 'Sorption and Biosorption, Chapter 6, BV-Sorbex, Inc., St. Lambert. Quebec, 2004; 103-116.
- [61] AKSU, Z., AKPINAR, D., 'Modelling of Simultaneous Biosorption of Phenol and Nickel(II) onto Dried aerobic Activated Sludge, Separation and Purification Technology, 2002; 21:87-99.
- [62] HO, Y.S. "Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption reactions", Scientometrics, 2004; 59(1):171-177.
- [63] HO Y.S., McKAYG., 'Pseudo-second-order Model for Sorption Processes, Processes Biochemistry, 1999; 34:451-465.

- [64] DOĞAN, M., ÖZDEMİR, Y., ALKAN, M., Adsorption Kinetic and Mechanism of Cationic Methyl Violet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite, *Dyes and Pigments*, 2007; 75:701-713.
- [65] SANCHEZ-MONTERO, M.J., SALVADOR-PALACIOS, F., SALVADOR-PALACIOS, A., MARTIN-RODRIGUEZ, M.J., Regeneration of Adsorbent Carbonaceous Materials with Supercritical Water', *Materials Science Forum*, 2006; 514-516:1742-1746.
- [66] JI, C., QU, R., CHANGMEI, S., WANG, C., XU, Q., SUN, Y., LI, C., GUO, S., Macroporous Chelating Resins Incorporating Heterocyclic Functional Groups via Hydrophilic PEG Spacer Arms. I. Synthesis and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007; 103:3220-3227.
- [67] COTTON, F.A., WILKINSON, G., MURILLO, C.A., BOCHMAN, M., *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Ed., A Wiley-Interscience Publications, John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-19957-5
- [68] SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., *Inorganic Chemistry*, 3th Edition, Oxford University Press 1999.
- [69] LIAN, N., CHANG, X., ZHENG, H., HE, Q., JIANG, N., SI, H., Preconcentration of Trace Metals with Poly(Acrylic-Benzoylamidrazone-Acrylic-Benzoylhydrazine) Chelating Fiber, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2006; 24: 639-652.
- [70] PIŞKİN, E., KESENCİ, K., ŞATIROĞLU, N., GENÇ, Ö., Dithiocarbamate-Incorporated Monodisperse Polystyrene Microspheres as Specific Sorbents: Adsorption of Cadmium Ions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996; 59:109.
- [71] DEEPATANA, A., VALIX, M., Comparative Adsorption Isotherms and Modeling of Nickel and Cobalt Citrate Complexes onto Chelating Resins, *ScienceDirect Desalination*, 2008; 218:334-342.
- [72] CHEN, C-Y., LIN, M-S., HSU, K.R., Recovery of Cu(II) and Cd(II) by a Chelating Resin Containing Aspartate Groups, *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 152(3):986-993.
- [73] ATIA, A.A., DONIA, A.M., YOUSIF, A.M., Removal of Some Hazardous Heavy Metals from Aqueous Solution Using Magnetic Chelating Resin with Iminodiacetate Functionality, *Separation and Purification Technology*, 2008; 61:348-357.
- [74] SHIN, D.H., KO, Y.G., CHOI, S., KIM, W.N., Synthesis and Characteristics of Novel Chelate Fiber Containing Amine and Amidine Groups, *Polym. Adv. Technol.* 2004; 15:459-466.

- [75] RIVAS, B.I., MATURANA, H.A., VILLEGAS, S., Adsorption Behavior of Metal Ions by Amidoxime Chelating Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000; 77:1994-1999.
- [76] GHOUL, M., BACQUET, M., MORCELLET, M., Uptake of Heavy Metals from Synthetic Aqueous Solutions Using Modified PEI-Silica Gels, *Waters Research*, 2003; 37:729-734.
- [77] GAO, C., JIN, Y.Z., KONG, H., WHITBY, R.L.D. et.al, Polyurea-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Morphology and Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 2005; B 109:11925-11932.
- [78] SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, 7th Ed., 0-03-005938-0, 1996.
- [79] ATIA, A.A., DONIA, A.A., YOUSIF, A.M., Synthesis of amine and Thio Chelating Resins and Study of Their Interaction with Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Ions in Their Aqueous Solutions, *Reactive & Functional Polymers*, 2003; 56:75-82.
- [80] VALVERDE, J.L., LUCAS, A., CARMONA M., GONZALEZ, M., RODRIGUEZ, J.F., Equilibrium Data of the Exchange of Cu^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2} Ions for H^{+} on the Cationic Exchanger Lewatit TP-207, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2004; 79(12):1371-1375.
- [81] SILVA, D.L., BRUNNER, G., Desorption of Heavy Metals from Ion Exchange Resin with Water and Carbon Dioxide, *Braz. J. Chem. Eng.*, 2006; 23(2).
- [82] PEHLIVAN, E., ALTUN, T., Ion-exchange of Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} and Ni^{+2} ions from Aqueous Solution by Lewatit CNP 80, *Journal of Hazardous Materials*, 2007; 140:299-307.
- [83] MENDES, F.D., MARTINS, A. H., Selective Sorption of Nickel and Cobalt from Sulfate Solutions Using Chelating Resins, *International Journal of Mineral Processing*, 2004; 74(1-4):359-371.

ÖZGEÇMİŞ

Füsun Boysan 27.02.1958 de Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 1981 yılında İ.T.Ü. Kimya Fakültesinden kimya mühendisi olarak iyi derece ile mezun oldu. 1982-1985 yılları arasında İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları A.B.D. Hematoloji ve Onkoloji Araştırma Laboratuvarı'nda laboratuvar sorumlusu, 1985-1986 yılları arasında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde uzman olarak çalıştı. 1986 yılında eşinin mecburi hizmet için Sakarya'ya tayini nedeniyle İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Bölümü'ne mühendis kadrosuyla kurum içi atamayla geldi. Bu görevinden 1988 yılında ayrıldı. 1998 yılında SAÜ Geyve Meslek Yüksek Okulu'na öğretim görevlisi olarak atandı. Aynı üniversitede Sakarya Meslek Yüksek Okulu Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü Programı'nda ve Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yaptı. 1999-2001 yılları arasında SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansını tamamladı. Halen SAÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojileri Ana Bilim Dalı'nda öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.