

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

**DEĞERLİ VE AĞIR METALLERİN
ADSORPSİYONU İÇİN VALEKS VE KEBRAKO
TANİN REÇİNELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Çevre Yük. Müh. Meral YURTSEVER

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL

Mart 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


DEĞERLİ VE AĞIR METALLERİN ADSORPSİYONU
İÇİN VALEKS VE KEBRAKO TANİN
REÇİNELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ


DOKTORA TEZİ

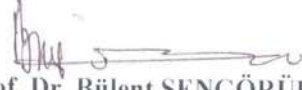
Çevre Yük. Müh. Meral YURTSEVER


Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

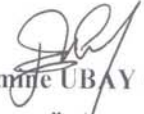
Bu tez 03/03/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK
Jüri Başkanı


Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL
Tez Danışmanı


Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR
Üye


Prof. Dr. Osman TUTKUN
Üye


Doç. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR
Üye

TEŞEKKÜR

Çalıőmamda her türlü teővik ve fedakârlığı esirgemeyerek çalışma imkanı sağlayan, maddi ve manevi her konuda destek veren, derin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. İ.Ayhan ŞENGİL'e sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Recep İLERİ' ye, katkılarından dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR'e, Kimya Bölümünden Sayın Prof. Dr. Osman TUTKUN' a, bölümdeki çalışma arkadaşlarıma ve Sebahat ÇIRAKOĞLU' na teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalıőmamla ilgili her türlü konuda destek ve fedakarlık gösteren sevgili eőim Ulaő YURTSEVER'e ve beni bu günlere getiren aileme teőekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması, 104Y258 nolu TÜBİTAK araştırma projesi sayesinde gerçekleştirilmiştir. Tüm çalıőmalarımın gerçekleştirilmesinde, araştırma projesi kapsamında bizlere maddi imkan sağlayan TÜBİTAK ÇAYDAG Grubu çalışanlarına da desteklerinden dolayı sonsuz Őükranlarımı sunarım.

Meral YURTSEVER

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ	xxv
ÖZET	xxviii
SUMMARY	xxix

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Su ve Endüstriyel Atıksularda Ağır Metal Kirliliği	3
1.2. Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Giderme Yöntemleri	8

BÖLÜM 2.

TANİNLER VE TANİN REÇİNELERİ.....	9
2.1. Taninlerin Kaynakları	9
2.2. Bitkilerin Tanin İçeriği Bakımından İncelenmesi	10
2.2.1. Bitki kabuklarında bulunan taninler	10
2.2.2. Bitkilerin odunsu kısmında bulunan taninler	11
2.2.3. Bitki meyve, tohum yaprak ve kökünde bulunan taninler	11
2.3. Taninlerin Özellikleri	12
2.4. Tanin Çeşitleri	12
2.4.1. Türkiye’ de tanin içeren bitkiler ve tanin üretimi	13
2.5. Tanin Yapıları	14
2.5.1. Tanin ve tanin bileşiklerine ait yapısal formüller	14
2.6. Taninlerin Kullanıldığı Alanlar	17
2.7. Literatürdeki Tanin Reçineleri ve Adsorpsiyon Çalışmaları.....	19

BÖLÜM 3.

ADSORPSİYON.....	30
3.1. Adsorpsiyon' un Tanımı.....	30
3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	31
3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	32
3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	32
3.2.3. İyonik adsorpsiyon.....	33
3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	35
3.4. Literatürde Kullanılan Bazı Adsorbentler	37
3.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	41
3.5.1. Langmuir izotermi.....	42
3.5.2. Freundlich izotermi.....	43
3.5.3. Temkin izotermi.....	43
3.5.4. Dubinin-Radushkevich izotermi	44
3.6. Adsorpsiyon Kinetikleri	44
3.6.1. Partikülüçi difüzyon modeli.....	45
3.6.2. Pseudo birinci merteb hıza modeli.....	45
3.6.3. Pseudo ikinci merteb hıza modeli	46
3.6.4. Elovich denklemi	46
3.7. Adsorpsiyon için Termodinamik Değerlendirmeler	46
3.8. Kolon Deneyleri	49
3.8.1. Kırılma zamanı.....	49
3.8.2. Kolon' un adsorpsiyon kapasitesi ve Adams-Bohart teorisi.....	50
3.9. Desorpsiyon.....	51
3.10. Adsorbentin Geri Kazanılması.....	51

BÖLÜM 4.

GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	52
4.1. Kullanılan Taninler ve Özellikleri.....	52
4.2. Tanin Reçinelerinin Hazırlanması.....	53
4.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Metal İyonları	57
4.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	58
4.5. Deneysel Çalışma Metodları	58

4.5.1. Tane boyutunun incelenmesi	59
4.5.2. Karıştırma hızının incelenmesi	59
4.5.3. pH değişiminin incelenmesi.....	60
4.5.4. Sıcaklık değişiminin incelenmesi.....	60
4.5.5. Başlangıç konsantrasyonunun incelenmesi.....	61
4.5.6. Desorpsiyon çalışmaları	61
4.5.7. Kolon deneyleri.....	61

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR	62
5.1. Adsorbent Karakterizasyonu	62
5.1.1. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile yapılan adsorbent karakterizasyonu	62
5.1.2. FT-IR karakterizasyonu.....	69
5.1.2.1.Ham valeks, valeks reçinesi ve Ni ²⁺ adsorplamış valeks reçinesine ait IR spektrumları	69
5.1.2.2.Ham kebrako ve kebrako reçinelerinin IR spektrumları ..	70
5.1.3. B.E.T.-N ₂ yüzey alanı (m ² /g) ile adsorbent karakterizasyonu	72
5.1.4. Zeta potansiyeli ölçülerek yapılan adsorbent karakterizasyonu .	74
5.2. Adsorbent Seçiminde Ön Adsorpsiyon Deneyleri	76
5.3. Tanin Reçineleriyle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları.....	77
5.3.1. Tane boyutunun adsorpsiyona etkisi.....	78
5.3.2. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi.....	82
5.3.3. Başlangıç pH' ı değişiminin adsorpsiyona etkisi.....	85
5.3.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	89
5.3.5. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi	93
5.4. Reçinelerin Sentetik Numunedeki Metal İyonlarına Karşı Afinitesi	97
5.4.1. Kebrako1 reçinesi ile yapılan deneyler.....	97
5.4.2. Cu ²⁺ ve Cr ⁶⁺ iyonu sulu çözeltisinden kebrako1 reçinesi üzerine adsorpsiyon	97
5.4.3. Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺ ve Pb ²⁺ iyonlarının sulu çözeltisinden kebrako1 reçinesi üzerine adsorpsiyon	98
5.4.4. Valeks reçinesi ile yapılan deneyler.....	100

5.4.5.	Ni ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon	100
5.4.6.	Au ³⁺ ve Ag ⁺ iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon	101
5.4.7.	Au ³⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon	102
5.4.8.	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon	103
5.5.	Reçinelerin Gerçek Atıksu Numunesindeki Metal İyonlarına Karşı Gösterdiği Afinite.....	108
5.6.	Termodinamik Değerlendirmeler	111
5.7.	Adsorpsiyon İzotermelerinin Deneysel Verilere Uygulanması	119
5.7.1.	Langmuir izotermi.....	119
5.7.2.	Freundlich izotermi	124
5.7.3.	Temkin izotermi	129
5.7.4.	Dubin-Radushkevich izotermi	133
5.8.	Adsorpsiyon Kinetiklerinin Hesaplanması.....	137
5.8.1.	Partikülü difüzyon modeli.....	138
5.8.2.	Pseudo birinci mertebeli hız modeli.....	143
5.8.3.	Pseudo ikinci mertebeli hız modeli	149
5.8.4.	Elovich denklemi	155
5.9.	EDS Yüzey Bileşimlerinin İncelenmesi.....	163
5.10.	Kolon Deneyleri	166
5.10.1.	Kebrako2 reçinesinin Pb ²⁺ iyonu için adsorpsiyon kapasitesi ..	168
5.10.2.	Yatak yüksekliğinin (adsorbent kütlesinin) etkisi.....	169
5.10.3.	Hidrolik yük' ün etkisi	169
5.10.4.	Adams-Bohart katsayılarının hesaplanması.....	171
5.10.5.	Örnek projelendirme	175
5.11.	Desorpsiyon Çalışmaları	177
5.11.1.	Metal iyonlarının farklı asitlerle desorpsiyonu	177
5.11.1.1.	Cr ⁶⁺ iyonunun desorpsiyonu.....	177
5.11.1.2.	Cu ²⁺ iyonunun desorpsiyonu.....	179
5.11.1.3.	Pb ²⁺ iyonunun desorpsiyonu	180

5.11.1.4. Cd ²⁺ iyonunun desorpsiyonu.....	182
5.11.1.5. Ni ²⁺ iyonunun desorpsiyonu.....	183
5.11.1.6. Au ³⁺ iyonunun desorpsiyonu.....	184
5.11.1.7. Ag ⁺ iyonunun desorpsiyonu.....	187
5.12. Tanin Reçineler üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması	190
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	198
6.1. Sonuçlar.....	198
6.2. Öneriler.....	202
KAYNAKLAR	205
EKLER	220
ÖZGEÇMİŞ	251

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

α	: Başlangıç metal sorpsiyon hızı, (mg/g.dak.)
A	: Temkin sabiti, (L/g)
a_L	: Langmuir sabiti, (L, mg)
β	: Herhangi bir deney süresince desorpsiyon sabiti, (g/mg)
B	: Temkin sabiti
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad Derece
C_b	: Müsaade edilen çıkış konsantrasyonu, (mg/L)
C_e	: Adsorpsiyon başlangıcındaki metal iyonu konsantrasyonu, (mg/L)
C_o	: Adsorpsiyon sonunda çözültideki denge konsantrasyonu, (mg/L)
ΔG°	: Standart serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔH°	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS°	: Entropi değişimi, (kJ/mol K)
E	: Ortalama serbest enerji
ε	: Polanyi potansiyeli
g	: Gram
K	: Kelvin sıcaklık birimi
K	: Hız sabiti
k_d	: Termodinamik denge sabiti
k_F	: Freundlich izoterm sabiti
k_{int}	: Partiküliçi difüzyon hız sabiti, (mmol/gdak ^{1/2})
k_L	: Langmuir izoterm sabiti, (L/g)
KT	: Kondanse tanin
k_1	: Pseudo birinci mertebe modeline ait denge hız sabiti, (1/dk)
k_2	: Pseudo ikinci mertebe modeline ait denge hız sabiti, (g/mmol dk)
L	: Litre
m^2	: Metrekare

m^3	: Metreküp
meq	: Miliekivalent
mg	: Miligram
μm	: Mikrometre
mL	: Mililitre
n	: Freundlich sabiti
N_0	: Kolonda adsorplama kapasitesi, (kg/m^3 adsorbent)
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
Q_0	: Yüzeyde oluşan tek tabaka doyunluk kapasitesi, (mg/g)
q_e	: Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı, (mg/g)
q_m	: Dubinin-Radushkevich izotermi tek tabaka kapasitesi, (mmol/g)
q_t	: Adsorbent üzerinde adsorplanan metal iyonlarının miktarı, (mg/g)
R	: Reel gaz sabiti, (J/mol K)
T	: Mutlak sıcaklık, Kelvin
t	: Sıcaklık, ($^{\circ}C$)
t	: Adsorpsiyon süresi, (dak)
v	: Lineer akış hızı, (m/saat)
X	: Yatak derinliği, (m)
%	: Yüzde

AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
a.d.	: Adsorbent dozu
ASTM	: Amerikan Society for Testing and Materials
A.Ş.	: Anonim Şirketi
Bkz.	: Bakınız
ÇAYDAG	: Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu
dak	: Dakika
EDS	: Enerji Dağıtıcı Spektrofotometre (Energy Dispersive Spectrofotometer)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared spektrofotometre
GAC	: Granüler aktif karbon
HT	: Hidrolize tanin
k.h.	: Karıştırma hızı
k.s.	: Karıştırma süresi
ppm	: Milyonda bir kısım, parts per million
rpm	: Karıştırma hızı, revolutions per minute (devir/dakika)
S.K.K.Y.	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
t.b.	: Tanecik boyutu
TEM	: Taramalı Elektron mikroskobu (SEM)
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tannik asit' in yapısı.....	14
Şekil 2.2. Kondanse tanin molekülünün kimyasal yapısı	15
Şekil 2.3. Kondanse taninin yapısal formülü	15
Şekil 2.4. Kebrako' ya (quebracho) ait monoflovonoidlerin ve oligomerlerin yapısı ...	15
Şekil 2.5. Mimoza tanini (KT)	16
Şekil 2.6. Hidrolize taninden sentezlenen bazı fenollerin kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.7. Valonia (valeks) tanini (HT).....	16
Şekil 2.8. Tara taninine (HT) ait bileşenlerin yapısı	17
Şekil 2.9. Kestane tanini (HT) bileşenlerinin yapısal formülü.....	17
Şekil 3.1. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme olayları	33
Şekil 3.2. Sürekli bir kolonda adsorpsiyon mekanizması	49
Şekil 5.1. Ham kebrako' nun taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüleri	63
Şekil 5.2. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	63
Şekil 5.3. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	64
Şekil 5.4. 90°C' de Pb ²⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.....	64
Şekil 5.5. 30°C' de Cu ²⁺ adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.....	65
Şekil 5.6. 90°C' de Cu ²⁺ adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.....	65
Şekil 5.7. 90°C' de Cr ⁶⁺ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.....	66
Şekil 5.8. Ham valeks' in taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüleri	66

Şekil 5.9. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	67
Şekil 5.10. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	67
Şekil 5.11. 90°C' de Cd ²⁺ adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	68
Şekil 5.12. 90°C' de Ag ⁺ adsorplamış olan (C ₀ =30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	68
Şekil 5.13. Ham valeks, valeks reçinesi ve Ni iyonu adsorplamış (30 ⁰ C ve 90 ⁰ C' de) valeks reçinesine ait FT-IR spektrumları	69
Şekil 5.14. Ham kebrako ve kebrako1 reçinesine ait FT-IR spektrumları.....	70
Şekil 5.15. Ham kebrako ve kebrako2 reçinesine ait FT-IR spektrumları.....	71
Şekil 5.16. Valeks reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi	75
Şekil 5.17. Kebrako1 reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi	75
Şekil 5.18. Kebrako2 reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi	75
Şekil 5.19. Tane Boyutu değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr ⁶⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	79
Şekil 5.20. Tane Boyutu değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu ²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	79
Şekil 5.21. Tane Boyutu değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb ²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi	79
Şekil 5.22. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Cd ²⁺ metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	80
Şekil 5.23. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Ni ²⁺ metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	80
Şekil 5.24. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Au ³⁺ metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	80
Şekil 5.25. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Ag ⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	81
Şekil 5.26. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr ⁶⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	82

Şekil 5.27. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	82
Şekil 5.28. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	83
Şekil 5.29. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	83
Şekil 5.30. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	83
Şekil 5.31. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Au^{3+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	84
Şekil 5.32. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	84
Şekil 5.33. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{6+} iyonu adsorpsiyonu	85
Şekil 5.34. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonu	86
Şekil 5.35. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonu	86
Şekil 5.36. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonu	87
Şekil 5.37. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonu	87
Şekil 5.38. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Au^{3+} iyonu adsorpsiyonu	88
Şekil 5.39. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Ag^+ iyonu adsorpsiyonu	88
Şekil 5.40. Sıcaklık değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{6+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	89
Şekil 5.41. Sıcaklık değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	90
Şekil 5.42. Sıcaklık değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	90

Şekil 5.43. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Cd ²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi	91
Şekil 5.44. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Ni ²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi	91
Şekil 5.45. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Au ³⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi	91
Şekil 5.46. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Ag ⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi	92
Şekil 5.47. Cr ⁶⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr ⁶⁺ adsorpsiyonu	93
Şekil 5.48. Cu ²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu ²⁺ adsorpsiyonu	94
Şekil 5.49. Pb ²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb ²⁺ adsorpsiyonu	94
Şekil 5.50. Cd ²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Cd ²⁺ adsorpsiyonu	95
Şekil 5.51. Ni ²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Ni ²⁺ adsorpsiyonu	95
Şekil 5.52. Au ³⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Au ³⁺ adsorpsiyonu	96
Şekil 5.53. Ag ⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Ag ⁺ adsorpsiyonu	96
Şekil 5.54. Kebrako1 reçinesinin aynı çözeltide bulunan Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺ iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 µm; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 °C; C ₀ =0.05 meq/L)	98
Şekil 5.55. Kebrako1 reçinesinin aynı çözeltide bulunan Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺ , iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 µm; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 °C; C ₀ =0.4 meq/L)	98
Şekil 5.56. Kebrako1 reçinesinin aynı çözeltide bulunan Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺ , Pb ²⁺ iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 µm; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 °C; C ₀ =0.05 meq/L)	99

- Şekil 5.57. Kebrako1 reçinesinin aynı çözeltide bulunan Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.4$ meq/L)..... 99
- Şekil 5.58. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Ni^{2+} , Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.05$ meq/L)..... 100
- Şekil 5.59. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Ni^{2+} , Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.4$ meq/L)..... 100
- Şekil 5.60. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Au^{3+} ve Ag^+ iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.05$ meq/L)..... 101
- Şekil 5.61. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Au^{3+} ve Ag^+ iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.4$ meq/L)..... 101
- Şekil 5.62. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Au^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sic.= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.05$ meq/L)..... 102
- Şekil 5.63. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Au^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sic.= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.4$ meq/L)..... 103
- Şekil 5.64. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sic.= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.05$ meq/L)104
- Şekil 5.65. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sic.= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.05$ meq/L)104
- Şekil 5.66. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sic.= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.4$ meq/L). 105
- Şekil 5.67. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sic.= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.4$ meq/L). 105

Şekil 5.68. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ ve Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$).....	108
Şekil 5.69. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$).....	109
Şekil 5.70. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$).....	109
Şekil 5.71. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıc.= 20 $^{\circ}C$)	110
Şekil 5.72. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$).....	110
Şekil 5.73. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cr^{6+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.h.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)	111
Şekil 5.74. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_c-1/T$ değerleri.....	112
Şekil 5.75. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_c-1/T$ değerleri.....	112
Şekil 5.76. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_c-1/T$ değerler.....	113
Şekil 5.77. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_c-1/T$ değerleri	114
Şekil 5.78. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_c-1/T$ değerleri	114
Şekil 5.79. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_c-1/T$ değerleri	115

Şekil 5.80. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonu adsorpsiyonunda $\ln K_c - 1/T$ değerleri	116
Şekil 5.81. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	119
Şekil 5.82. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	120
Şekil 5.83. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	120
Şekil 5.84. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	120
Şekil 5.85. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	121
Şekil 5.86. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	121
Şekil 5.87. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	121
Şekil 5.88. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	122
Şekil 5.89. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	122
Şekil 5.90. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	122
Şekil 5.91. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	123
Şekil 5.92. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	123
Şekil 5.93. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	123
Şekil 5.94. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	123
Şekil 5.95. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	124
Şekil 5.96. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	124

Şekil 5.97. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	125
Şekil 5.98. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	125
Şekil 5.99. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	125
Şekil 5.100. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	126
Şekil 5.101. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	126
Şekil 5.102. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	126
Şekil 5.103. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	127
Şekil 5.104. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	127
Şekil 5.105. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	127
Şekil 5.106. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	128
Şekil 5.107. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	128
Şekil 5.108. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	128
Şekil 5.109. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	129
Şekil 5.110. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	129
Şekil 5.111. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	130
Şekil 5.112. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	130

Şekil 5.113. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	130
Şekil 5.114. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	131
Şekil 5.115. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	131
Şekil 5.116. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	131
Şekil 5.117. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	132
Şekil 5.118. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	132
Şekil 5.119. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	132
Şekil 5.120. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	132
Şekil 5.121. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	133
Şekil 5.122. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	133
Şekil 5.123. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	134
Şekil 5.124. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	134
Şekil 5.125. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	134
Şekil 5.126. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	135
Şekil 5.127. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	135
Şekil 5.128. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	135

Şekil 5.129. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	136
Şekil 5.130. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	138
Şekil 5.131. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler	139
Şekil 5.132. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler	139
Şekil 5.133. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	139
Şekil 5.134. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	140
Şekil 5.135. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	140
Şekil 5.136. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	140
Şekil 5.137. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi.....	141
Şekil 5.138. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi.....	141
Şekil 5.139. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi.....	142
Şekil 5.140. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi.....	142
Şekil 5.141. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi.....	142
Şekil 5.142. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi.....	143
Şekil 5.143. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi.....	143
Şekil 5.144. Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği..	144
Şekil 5.145. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği.	144
Şekil 5.146. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği .	144

Şekil 5.147. Cd ²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği.	145
Şekil 5.148. Ni ²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği..	145
Şekil 5.149. Au ³⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği.	145
Şekil 5.150. Ag ⁺ iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği..	146
Şekil 5.151. Cr ⁶⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	146
Şekil 5.152. Cu ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	147
Şekil 5.153. Pb ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	147
Şekil 5.154. Cd ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	147
Şekil 5.155. Ni ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	148
Şekil 5.156. Au ³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	148
Şekil 5.157. Ag ⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	148
Şekil 5.158. Cr ⁶⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik.....	149
Şekil 5.159. Cu ²⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik.....	150
Şekil 5.160. Pb ²⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik.....	150
Şekil 5.161. Cd ²⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik.....	150
Şekil 5.162. Ni ²⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik.....	151
Şekil 5.163. Au ³⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik.....	151
Şekil 5.164. Ag ⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik.....	151
Şekil 5.165. Cr ⁶⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	152
Şekil 5.166. Cu ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	152
Şekil 5.167. Pb ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	153
Şekil 5.168. Cd ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	153

Şekil 5.169. Ni ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	153
Şekil 5.170. Au ³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	154
Şekil 5.171. Ag ⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	154
Şekil 5.172. Cr ⁶⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denkleminde ait grafik.....	155
Şekil 5.173. Cu ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denkleminde ait grafik.....	155
Şekil 5.174. Pb ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denkleminde ait grafik.....	156
Şekil 5.175. Cd ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denkleminde ait grafik.....	156
Şekil 5.176. Ni ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denkleminde ait grafik.....	156
Şekil 5.177. Au ³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denkleminde ait grafik.....	157
Şekil 5.178. Ag ⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denkleminde ait grafik.....	157
Şekil 5.179. Cr ⁶⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	158
Şekil 5.180. Cu ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	158
Şekil 5.181. Pb ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	158
Şekil 5.182. Cd ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	159
Şekil 5.183. Ni ²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	159
Şekil 5.184. Au ³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	159
Şekil 5.185. Ag ⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	160
Şekil 5.186. Ham kebrako ve kebrako reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	163
Şekil 5.187. Cu ²⁺ adsorbe etmiş kebrako1 reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	164
Şekil 5.188. Cr ⁶⁺ ve Pb ²⁺ adsorbe etmiş kebrako1 reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	165

Şekil 5.189. Ham valeks ve valeks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	165
Şekil 5.190. Cd^{2+} ve Ag^+ adsorbe etmiş valeks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri	166
Şekil 5.191. $Q=0.5L/saat$ debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonu çıkış konsantrasyonları	167
Şekil 5.192. $Q=1L/saat$ debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonu çıkış konsantrasyonları	167
Şekil 5.193. $Q=1.5L/saat$ debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonu çıkış konsantrasyonları	168
Şekil 5.194. Optimum Akış Hızı ve Adsorpsiyon Kapasitesi	171
Şekil 5.195. Yatak yüksekliği-Servis Süresi	172
Şekil 5.196. Akış hızı-maksimum adsorpsiyon kapasitesi grafiği	173
Şekil 5.197. Akış Hızı-K katsayısı grafiği	173
Şekil 5.198. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi ($v = 6.37$ m/saat, $SS = 0,550$) ...	174
Şekil 5.199. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi ($v = 12,74$ m/saat, $SS = 0,176$) .	174
Şekil 5.200. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi ($v = 19,11$ m/saat, $SS = 0,094$) .	175
Şekil 5.201. Cr^{6+} iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı..	177
Şekil 5.202. Cr^{6+} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu	178
Şekil 5.203. Cu^{2+} iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı .	179
Şekil 5.204. Cu^{2+} iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı	179
Şekil 5.205. Cu^{2+} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu.....	180
Şekil 5.206. Pb^{2+} iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı..	180
Şekil 5.207. Pb^{2+} iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı	181
Şekil 5.208. Pb^{2+} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu	181
Şekil 5.209. Cd^{2+} iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı .	182
Şekil 5.210. Cd^{2+} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu.....	183
Şekil 5.211. Ni^{2+} iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı..	183

Şekil 5.212. Ni ²⁺ iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu	184
Şekil 5.213. Au ³⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı .	185
Şekil 5.214. Au ³⁺ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı	185
Şekil 5.215. Au ³⁺ iyonunun 30 dakika süresince HCl+tiyoüre ile desorplanan miktarları	185
Şekil 5.216. Au ³⁺ iyonunun 1N HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu	186
Şekil 5.217. Ag ⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı ..	187
Şekil 5.218. Ag ⁺ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı	187
Şekil 5.219. Ag ⁺ iyonunun 30 dakika süresince HCl+tiyoüre ile desorplanan miktarları	188
Şekil 5.220. Ag ⁺ iyonunun 1M HCl+%1tiyoüre ile desorpsiyonu.....	188
Şekil 5.221. Kebrako ve valonia taninlerinin formülleri.....	190
Şekil 5.222. Valonia taninindeki gallol gruplarının formaldehitle kondenzasyonu.....	191
Şekil 5.223. Formaldehitle kondanse edilmiş tanin reçinesi	192
Şekil 5.224. Tanin reçinesi üzerinde adsorpsiyonun mekanizması.....	193
Şekil 5.225. Cr ⁶⁺ iyonunun tanin reçinesi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.....	195

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Endüstrilerden kaynaklanan metaller.....	7
Tablo 2.1. Bazı bitkilerde tam kuru ağırlığa oranla elde edilen tanin miktarları	10
Tablo 2.2. Modifiye kabuk ve modifiye taninin maksimum adsorpsiyon kapasitesi.....	23
Tablo 3.1. Adsorbent olarak kullanılan bazı doğal malzemelerin ve endüstriyel-tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri.....	38
Tablo 4.1. Tanin reçinelerinin genel tanımı	54
Tablo 4.2. Tanin reçinelerin hazırlanması.....	55
Tablo 4.3. Metallerin konsantrasyonu belli olan Merck marka hazır standart çözeltileri.....	57
Tablo 5.1. Çok noktalı B.E.T. yüzey alanı analizi verileri.....	72
Tablo 5.2. Çok Noktalı B.E.T. Yüzey alanı analizi sonuçları.....	73
Tablo 5.3. Reçinelerin zeta potansiyeli-pH sonuçları	74
Tablo 5.4. Ön adsorpsiyon deneyleri	77
Tablo 5.5. İncelenen parametreler.....	78
Tablo 5.6. Tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH, sıcaklık deneyleri sonucunda seçilen değerler.....	93
Tablo 5.7. Cr ⁶⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	112
Tablo 5.8. Cr ⁶⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	112
Tablo 5.9. Cu ²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	113
Tablo 5.10. Cu ²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	113
Tablo 5.11. Pb ²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	113

Tablo 5.12. Pb ²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	113
Tablo 5.13. Cd ²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	114
Tablo 5.14. Cd ²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	114
Tablo 5.15. Ni ²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	115
Tablo 5.16. Ni ²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	115
Tablo 5.17. Au ³⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	115
Tablo 5.18. Au ³⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	115
Tablo 5.19. Ag ⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	116
Tablo 5.20. Ag ⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	116
Tablo 5.21. Adsorpsiyonları incelenen iyonların, termodinamik parametre değerleri	117
Tablo 5.22. Metal iyonları için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine ait sonuçlar	136
Tablo 5.23. Cr ⁶⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	161
Tablo 5.24. Cu ²⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları.....	161
Tablo 5.25. Pb ²⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	161
Tablo 5.26. Cd ²⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları.....	161
Tablo 5.27. Ni ²⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	162
Tablo 5.28. Au ³⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	162
Tablo 5.29. Ag ⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları.....	162
Tablo 5.30. Enerji dağıtıcı spektrofotometre' de edilen ortalama yüzey bileşimleri...	163
Tablo 5.31. Kolondaki reçine yatak yüksekliği ve kırılma zamanındaki sabit çıkış konsantrasyonları	169
Tablo 5.32. Farklı debi ve yatak yükseklikleri için hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri	170

Tablo 5.33. Servis süresi-yatak yüksekliği grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktası değerleri	172
Tablo 5.34. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, N_0	172
Tablo 5.35. K katsayıları	172
Tablo 5.36. Örnek proje' ye ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi - K katsayısı değerleri.....	176
Tablo 5.37. Cr^{6+} iyonunun1N HNO_3 ile desorpsiyonu	178
Tablo 5.38. Cu^{2+} iyonunun1N HNO_3 ile desorpsiyonu.....	179
Tablo 5.39. Pb^{2+} iyonunun1N HNO_3 ile desorpsiyonu	181
Tablo 5.40. Cd^{2+} iyonunun1N HNO_3 ile desorpsiyonu.....	182
Tablo 5.41. Ni^{2+} iyonunun1N HNO_3 ile desorpsiyonu	184
Tablo 5.42. Au^{3+} iyonunun1N HCl +%5tiyoüre ile desorpsiyonu.....	186
Tablo 5.43. Ag^+ iyonunun5M HCl +%5tiyoüre ile desorpsiyonu.....	188
Tablo 5.44. Desorpsiyon çalışmaları ile ilgili deney sonuçları.....	189
Tablo 5.45. Literatürdeki tanin biyosorbentleriyle yapılmış çalışmalar	196
Tablo 5.46. Çalışmalarımızda kullandığımız tanin reçinelerinin adsorpsiyon kapasiteleri	197

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Desorpsiyon, İzoterm, Kinetik, Metal iyonları, Tanin reçine.

Bu çalışmanın amacı, geliştirilen tanin reçineleri üzerinde bazı değerli ve ağır metallerin adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarını incelemektir. Ön denemelerle belirlenen kondanse (Kebrako) ve hidrolize (Valonia) tanin türleri kullanılarak formaldehit ile bazık ortamda farklı şekil ve sürede gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda üretilen reçinelerle; Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ gibi ağır ve değerli metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Adsorbent karakterizasyonu yapabilmek için reçinelerin; Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri ve FT-IR spektrumları elde edilmiş, BET yüzey alanları ve Zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Tanin reçineleri ile yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinde tanecik boyutu, karıştırma hızı, ilk pH, sıcaklık ve metal iyon konsantrasyonu gibi değişkenlerin adsorpsiyon büyüklüğüne etkileri incelenmiştir. Cd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} ve Au^{3+} iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Langmuir denkleminde çok iyi uyum sağlamaktadır. Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyon dengesi ise Freundlich izotermine uymaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin, en iyi ikinci mertebe hız kinetiğine uyduğu görülmüştür. Termodinamik değerlendirmeler sonucunda; Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonlarının endotermik, Cu^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonlarının ekzotermik olduğu görülmüştür. Çoklu metal iyonu karışımlarında, reçinelerin metal iyonlarına karşı gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Desorpsiyon çalışmaları yapılarak, metal iyonlarının geri kazanım oranları bulunmuştur. Tanin reçineleri ile çözeltilerden Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarının geri kazanılması mümkündür. Ayrıca, Pb^{2+} adsorpsiyonu için kolon deneyleri yapılarak Adams-Bohart katsayıları bulunmuştur.

DEVELOPMENT OF VALONIA AND QUEBRACHO TANNIN RESINS FOR THE ADSORPTION OF PRECIOUS AND HEAVY METALS

SUMMARY

Keywords: Adsorption, Desorption, Isotherm, Kinetic, Metal ions, Tannin resin.

In this study, tannin resins were prepared by reactions of hydrolysable (Valonia) and condensed tannins (Quebracho) with formaldehyde. The adsorption of heavy and precious metal ions (Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} and Ag^+) from aqueous solutions was studied using these resins and recovery of adsorbed heavy and precious metal ions was investigated. In the adsorption studies; particle size, agitation rate, initial pH, temperature and initial metal concentration parameters were changed. So, the optimum conditions for maximum metal adsorption were determined. Selective adsorption of metal ions from multiple metal systems was also investigated. The time for attaining adsorption equilibrium of metals 180 min. BET surface areas and zeta potentials of prepared tannin resins were measured, and their SEM photographs and IR spectra were taken. The optimal pH for the adsorption of Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} and Ag^+ ions was found to be pH:5, pH:7, pH:5, pH:4, pH:4, pH:2 and pH:5, respectively. It was found that agitation rate has not very much effect on adsorption. Conformity of experimental results to different adsorption isotherms were examined using the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich and Temkin isotherm equations, and properties of isotherms were explained. The adsorption kinetic data of the Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ metal ions are well fitted by the pseudo-second-order model. When the isotherm constants were examined, it was seen that adsorption process fits Langmuir model for Cd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} and Au^{3+} ions, Freundlich model for Ni^{2+} very well. In addition, desorption studies of Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} and Ag^+ ions were also performed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği ilk defa kentsel yaşamın başlaması sonucu ortaya çıkmış ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak da artmıştır. Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında, nüfus artışıdaki hızlanmaya bağlı olarak artan çevre kirliliği, yaşam kaynaklarının daha fazla kirlenmesine neden olmuş ve sonuçta ekosistemin bozulması giderek çok daha ciddi bir hal almıştır [1]. Doğal dengeyi bozan bu kirlenici unsurlar şu şekilde gruplandırılabilir. Bunlar; organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, atık ısı, pestisitler, inorganik tuzlar ve yapay organik kimyasal maddelerdir. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisitler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır [2,3]. Çeşitli metal ve metal bileşikleri, endüstrinin her alanında kullanılmaktadır ve metallerin geri kazanılması yöntemleri gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır.

Günümüze kadar su ve atıksulardan metal iyonlarının adsorpsiyon ve/veya benzer metodlarla giderilmesi konusunda yapılmış olan tüm çalışmalarda ortak hedef; temini kolay, doğal, ucuz, etkin ve verimli olan alternatif malzemeler kullanarak en iyi arıtmayı sağlayabilmektir. Günümüzde metallerin bir biyokütle üzerine adsorpsiyonu çalışmaları çok ilgi çekici işlemlerdir ve ekolojik, beslenme ve sağlık konularıyla da yakından ilişkilidir [4]. Literatürde, bitki ve ağaç kabuklarını kullanarak sulardan organik madde, renk ve ağır metal gideriminin gerçekleştirildiği anlatılmaktadır. Eskiden kabuklarla yapılan giderim çalışmaları ile yeni tanin adsorbentlerle yapılan atıksulardan ağır metal giderimi çalışmaları çok benzerlik taşımaktadır. 1977’ de Randall, kullandıkları kabuk adsorbentteki mevcut tanin yapıları üzerinde tutunan ağır metaller için kabukların adsorpsiyon karakteristiklerini incelemiştir. Daha sonra araştırmacılar ticari taninlerden adsorbentler sentezlemişler ve onları atıksulardan civa, kadmiyum, kurşun, krom ve bakır gibi tehlikeli ve ağır

metalleri gidermede kullanmışlardır. Bu çalışmalar tanin adsorbentleriyle atıksulardan ağır metal gideriminin mümkün olduğu göstermiştir [5]. Tanin bileşikleri; kadmiyum, kobalt, demir, altın, toryum, krom, vanadyum ve uranyum gibi iyonlar için yüksek bir afiniteye sahip olan çoklu bitişik hidroksifenil gruplara sahiptir [6, 7]. Tanin reçinelerinin, metallerin adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent özelliği taşımasına rağmen, yapılan araştırmalar sonucunda bu tür adsorbentlerin ülkemizde çok sınırlı olarak kullanıldığı görülmüştür.

Tüm dünyada, çoğunlukla da Japonya ve Çin’ de tanin reçinelerle çeşitli iyonların giderilmesi konusunda çok sayıda araştırmalar mevcuttur. Özellikle Japonya’da tanin reçineleriyle yapılmış olan Cr^{6+} [6,8], Au^{3+} [9,10], Pd^{2+} [11], Am^{3+} [12], Pb^{2+} [5], VO^{2+} , VO_3^- [7], U [13] iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesi çalışmaları bulunmaktadır. Literatürdeki bir çok çalışmada tanin reçineler geliştirilip tek başına adsorbent olarak kullanıldığı gibi bazı çalışmalarda da kolajen lifli membran üzerine tanin reçineler sabitlenerek adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Liao ve arkadaşlarının Çin’ de yaptıkları çalışmalarda; Th^{4+} [14], UO_2^{2+} [15], Cu^{2+} [16], Pt^{4+} , Pd^{2+} [17] ve Bi^{3+} [18] iyonlarının adsorpsiyonları, üzerinde tanin reçine sabitlenmiş membran kullanılarak çok verimli bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Doğada neredeyse tüm bitkilerin kök, gövde, kabuk, yaprak, meyve ve/veya tohum kısımlarında “Tanin” bulunmaktadır. Tanin maddesinin çoğunlukla deri tabaklamada kullanıldığı bilinmektedir. Taninler gibi biyokütle maddeleri nispeten ucuzdur ve dünya çapında bol miktarda bulunmaktadır. Kondanse ve hidrolize taninlerin aldehitlerle modifiye edilmesi yoluyla hazırlanan adsorbentler ile değerli ve ağır metaller hem giderilebilir hem de geri kazanılabilir [6-18].

Bu çalışmadaki temel amaç: neredeyse her bitkide bulunan, doğal, ucuz ve temini kolay olan tanin maddesinin, aldehitlerle bazik ortamda polimerizasyonu sağlanarak suda çözünmez bir reçine haline getirilmesi ve sulu çözeltilerden Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ gibi metal iyonlarının giderilmesidir. Elde edilen bu alternatif adsorbent ile değerli ve ağır metallerin maksimum adsorpsiyonu için uygun ortam şartları belirlenerek kullanılan tanin adsorbentlerin verimliliği irdelenmiştir. Günümüzde kısıtlı su kaynaklarının artan ihtiyaçları karşılayabilmesi; bu kaynakların

korunması ve dikkatli kullanımının yanı sıra, kullanılmış suların geri kazanımının da sağlanması ile mümkün olacaktır. Atıksulardan organik ve inorganik kirleticileri arıtarak su ve atıksuların temizlenmesinin yanında, Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} gibi ağır metalleri ve Au^{3+} , Ag^+ gibi değerli metalleri de geri kazanarak bir hammadde gibi tekrar kullanmak; sağlık açısından çok önemli olduğu gibi, çevresel, endüstriyel ve ekonomik açıdan da büyük bir avantaj olacaktır.

1.1. Su ve Endüstriyel Atıksularda Ağır Metal Kirliliği

Genel olarak, yoğunluğu 5 g/cm^3 ten büyük olan veya atom ağırlığı 50 ve daha büyük olan elementlere ağır metal denir. Ağır metaller; endüstriyel atıklar veya toprakta bulunan ağır metallerin çözünerek nehir, göl ve yeraltı sularına ulaşması yoluyla su kaynaklarına geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak artar.

Metal kaplama endüstrileri, Maden eritme ve işleme tesisleri, pil ve akü üreticileri, petrol rafinerileri, matbaa, fotoğrafçılık, boya ve pigment sanayileri ve benzeri gibi çeşitli endüstriler büyük miktarlarda Pb, Zn, Ni, Cd, Ag, Cu ve Cr vs. gibi iyonları içeren atıksular üretir. Kömür atıkları, ticari gübreler, tarımda kullanılan pestisitler, tabakhaneler, kanalizasyon atıkları, hayvansal atıklar, trafik kökenli atıklar da ağır metal kaynaklarının oluşmasına sebebiyet verir. Organik atıkların aksine, ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve canlıların dokularında birikerek çeşitli bozukluğa ve hastalığa yol açabilir. Bu ağır metallerin; kanalizasyon, göl ve nehir gibi alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce konsantrasyonlarının belli standartlara göre mümkün olduğunca düşürülmesi gerekmektedir [19-20]. Ağır metaller, endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da canlılar üzerinde olumsuz etkilere sebep olurlar.

Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin bazı ağır metaller bitkiler açısından toksik etki gösterebilirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Ni, Cr (III), Cu, Zn, Fe gibi ağır metallerin belirli formları, bazı canlılar için biyokimyasal olarak gereklidir. Bununla birlikte bu metaller belli konsantrasyon değerinin üzerinde zehirlilik etkisi göstermektedir. Bu elementlerden Ni, Cr ve Cu nükleik asitlerle etkileşimi nedeniyle kanserojen etki göstermektedir.

Nikel elementi; sertliği ve korozyona dayanıklılığı nedeniyle; çelik üretimi, elektrolitik kaplama, alkali pil, pigment, boya, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar ve elektronik malzeme üretimi v.b. gibi pek çok alanda kullanılır. Nikel doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır. Nikelin toksikolojik etkileri; kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik (alerjik) etki olarak 3 grupta incelenebilmektedir [21].

Bakır doğada en çok bulunan metallere biridir. Bakır metali, yüksek iletkenlik, korozyona karşı direnç, çekilebilme, dövülebilme vb. gibi çok çeşitli özelliklere sahip olduğundan dolayı endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Metal işleme ve kaplama banyoları, rafineriler, kağıt, gübre ve ağaç koruyucu kimyasalları üretiminde açığa çıkan atıksular yüksek oranda bakır içerirler. Çoğu bakır bileşikleri çökebilir ve sediment ve toprak taneciklerine bağlanır. Çözülebilir bakır bileşikleri insan sağlığını büyük ölçüde tehdit eder. Bakır toprak ve suda ayrışmaz ve besin zincirinde birikir. Aşırı bakır alımı, mukoza tahrişine ve merkezi sinir sisteminde problemlere yol açar. Canlı bünyesinde Cu metalinin fazlalığı, diğer besin elementlerinin alımını etkiler. Örneğin; aşırı Cu birikimi Fe eksikliğine neden olur. Cu bitkilere Zn'den 2 kat daha toksiktir. Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri

olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir.

Krom; parlaklığı, sertliği ve korozyona dayanıklılığı nedeniyle, özellikle demir ve çelik üzerinde kaplama metali olarak kullanılır. Deri tabaklamada bol miktarda krom tuzları kullanılır. Elektrokaplama, tekstil, deri ve metal işleme gibi değişik endüstrilerden çıkan atıksularda Cr^{6+} bulunur. Krom' un en çok görülen toksik etkileri, deride yara ve çukurlaşma, nazal septumda perforasyon, konjunktiva ve solunum yollarının irritasyonu şeklindedir. Cr^{6+} akciğerler gibi çeşitli doku tiplerinin hücre membranlarından kolayca geçebilir ve hücre içinde Cr^{3+} 'e indirgenir. Maruziyet, başlıca deri ile temas sonucu ve krom içeren toz ve buharların inhalasyonu ile olmaktadır. Krom tozları farenjit ve bronşite de neden olur.

Kurşun ve kurşun bileşikleri; akümülatör, pil, silah, otomobil, seramik (sır yapımında), kaplama, boru, tesisat, makine, metal ve kimya sanayi gibi endüstrilerin çeşitli alanlarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Otomobillerde vuruntuyu önlemek amacıyla benzine katkı maddesi olarak eklenen kurşun bileşikleri (kurşun tetrametil vb.) yanma sonucu egzoz gazları ile kurşun halojenür, kurşun oksit, kurşun oksit karbonat şeklinde atmosfere yayılır. Atmosferdeki kurşun, atmosferden ıslak ve kuru çökeltme ile çevremize yayılarak çevre kirliliği yaratmaktadır. Kurşun solunum yoluyla kana geçerek insanların kurşundan zehirlenmesine neden olabilmektedir. Kurşun vücutta depolanan bir metaldir, en çok kemiklerde olmak üzere yumuşak dokularda ve parankimal organlarda da depolanır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da yol açmaktadır [22]. Kurşun ile akut zehirlenmeler, kurşun bileşiklerinin oral yolla alınması ya da kurşun buharlarının inhalasyonu ile meydana gelir ve nadir görülür. Kurşun kan-beyin bariyerini aştığı için beyin-omurilik sıvısına geçer ve beyin ödemeine yol açar. Baş ağrısı, bulantı, kusma, şuur bulanıklığı, koma ve ölüme kadar ilerleyebilen tablo, kurşun ensefalopatisi olarak adlandırılır. Kronik kurşun zehirlenmesi (Plumbizm) belirtileri gastrointestinal, nöromusküler, nörolojik, hematolojik ve renal etkiler olarak ortaya çıkar.

Kadmiyum; endüstride yoğun kullanım alanına sahip, çevre kirliliği ve sağlık açısından da en tehlikeli olan maddelerden biridir; pek çok metal filizinde bulunur ve pek çok kaynaktan bulaşır. Sigara önemli bir Cd kaynağıdır. Bir adet sigara 1-2µg Cd içerir. Kadmiyum' a modern toksik metal denir. Diğer bazı elementlerin eser miktarları yaşam için gerekli olmasına rağmen Cd, Hg ve Pb gibi metaller biyolojik sistemlerde gereksinimi olmayan zararlı elementlerdir. Kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrek tübüllerinde ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. İnhalasyonla kronik maruziyet kronik bronşit, fibrozis ve amfizem gelişimine, akut maruziyet ise pnömoni ve pulmoner ödeme neden olur. Kadmiyum, kalsiyum fosfat ve Vitamin D metabolizmasını bozarak kemikler üzerine de etkili olabilmektedir. Epidemiyolojik çalışmalar kadmiyum oksit toz ve buharlarına maruz kalan kişilerde solunum yolu kanserlerinin arttığını göstermektedir.

Ağır metaller, düşük konsantrasyonlarda bile sucul hayata, insanlara ve çevreye son derece zararlı ve toksik etkileri olan elementlerdir. Özellikle civa, krom (VI), kurşun ve kadmiyum gibi metal iyonları çevre ve canlıların sağlığı açısından çok ciddi problemlere yol açarlar [23]. Açıkça söylemek gerekirse; kurşun, en yüksek yayınıma sahip olan elementtir, toksikolojik olarak en büyük hasara yol açan element kadmiyumdur ve Cr^{3+} formunda iken biyokimyasal olarak gerekli olmasına rağmen krom; Cr^{6+} formundayken kanserojen özellik gösteren bir elementtir. Metallerin kimyasal formları onların toksisitesini büyük ölçüde etkiler. Örneğin; Nikelin organik formu, inorganik formundan, alkil Pb bileşikleri ise anorganik Pb formlarından daha fazla toksiktir.

Ağır metaller bioakümülatiftir ve insan vücudunda genelde herhangi bir olumlu fonksiyonu olmayıp fazlası toksik etkiye neden olurlar. Solunum beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılmaz ve zaman içinde toksik değere ulaşırlar. Denekler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda ağır metallere maruz kalan insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları, nörotransmitter üretimi ve bunların fonksiyonunda düzensizlikler ortaya çıkması ve daha birçok metabolizma sorunu gözlemlenmiştir. Daha sonraları, maruz kalınan ağır metal oranına göre sakatlıklar ve

bazı organların görevini yapamaması gibi ciddi rahatsızlıklar ortaya çıkmıştır. Ağır metallerin çevreye yayılmasında genelde etkili olan endüstriyel faaliyetler; çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri olarak sayılabilir. Endüstrilerden kaynaklanan bazı metal türleri Tablo 1.1’ de genel olarak gösterilmiştir [22].

Tablo 1.1. Endüstrilerden kaynaklanan metaller

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	-
Petrokimya	+	+	-	+	-	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	-	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin ekolojik döngüde taşınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayılımının söz konusu olduğu görülmektedir. Çeşitli endüstrilerden atmosfere atılan ağır metaller sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. Aynı zamanda hayvanlar ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar.

31.12.2004 tarihinde Resmi Gazetede yayınlanan ve günümüzde de geçerli olan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ nde (S.K.K.Y.); TABLO 15 (Metal Sanayii Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları), TABLO 18 (Taşıt Fabrikaları ve Tamirhaneleri Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları) ve TABLO 19’ a (Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektör Belirlemesi Yapılamayan Diğer Sanayiler) bakılırsa özellikle bu tablolarda adı geçen sektörlerde, metallerle çok fazla çalışıldığı ve bundan dolayı da, metal iyonları için en çok bu tablolarda maksimum deşarj edilebilir limitlerin verildiği göze çarpmaktadır [24]. S.K.K.Y. TABLO 15’ teki sektörler için verilen maksimum deşarj limitleri; Pb^{2+} için 0.5, 2 mg/L, Cr^{6+} için 0.5 mg/L, Cu^{2+} için 1, 2 mg/L, Ni^{2+} için 1, 3 mg/L, Cd^{2+} için 0.1, 0.5 mg/L ve Ag^+ için 0.1 mg/L’ dir. TABLO 19’ daki sektörler için verilen maksimum deşarj limitleri; Pb^{2+} için 2 mg/L, Cr^{6+} için 0.5 mg/L, Cu^{2+} için 3 mg/L ve Cd^{2+} için 0.1 mg/L’ dir. TABLO 18.2’ de ise maksimum deşarj limitleri yukarıda verilen iki tabloya göre daha

düşük değerlerde olup; Pb^{2+} için 0.3 mg/L, Cr^{6+} için 0.05 mg/L, Cu^{2+} için 0.3 mg/L, Ni^{2+} için 1 mg/L, Cd^{2+} için 0.05 mg/L' dir. Potansiyel toksisitelerine rağmen bu metallerin birçoğu hala endüstriyel faaliyetlerde geniş ölçüde kullanılmaktadır [25].

1.2. Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Giderme Yöntemleri

Ağırmetallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılan metodlar; kimyasal çöktürme, koagülasyon, flokülasyon, elektrokoagülasyon, sementasyon, membranla ayırma, membran filtrasyonu, çözücü ekstraksiyonu, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Sözü edilen metodlar genelde yüksek sermaye yatırımı ve işletme masrafları gerektirir, ayrıca çamur uzaklaştırma problemi oluşturur [26-28].

Literatürde hem mantar, bakteri, maya, yosun, su bitkileri ve algler gibi yaşayan biyoküteller hemde ağaç kabuğu, lignin, meyve kabuğu vs. gibi bir çok ölü biyokütle, geniş ölçüde biyosorbent olarak kullanılmaktadır [29]. Alg ve yüksek yapılı bitkilerin, sulu çözeltilerden ağırmetal iyonlarının toplanmasında kullanılması ve çevreden gelen ağır metallerin giderilmesi ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır [30]. Son zamanlarda, sulu çözeltilerden metal iyonlarını toplayan ve bağlayan hareketsiz, ölü mikrobiyal biyokütle maddelere, yani biyosorbentlere, giderek artan bir ilgi vardır [31,32].

BÖLÜM 2. TANİNLER VE TANİN REÇİNELERİ

2.1. Taninlerin Kaynakları

Tanin terimi ilk kez 1796' da Sequin tarafından, ham derilerin işlenerek su geçirmez ve bozunmaz deri haline dönüştürülmesinde kullanılan mazi içerisindeki kimyasal bileşenler için tanımlanmıştır [33]. “Tanin” terimi, yüksek tanin içeriğine sahip olan ve deri tabaklamada (tanning) kullanılan “meşe ağacı” anlamında söylenen ve eski Keltçe’ den gelen bir isimdir [34]. Taninler bitki alemi boyunca geniş dağılıma sahip, suda çözünen kompleks organik bileşikler olup, oldukça farklı aromatik yapıları karışımından meydana gelen çoğu glikozitleşmiş maddelerdir. Hemen hemen bütün bitkiler veya ağaçlar değişik tanin formlarını içerir. Taninler; erimiş olarak hücre vokuolünde veya amorf yapıda tanecikler ya da farklı büyüklükte kümeler halinde stoplazmaya yayılmış olarak bulunur. Bazı hallerde hücre çeperine de nüfuz edebilir. Taninlere farklı bitki gruplarındaki bitkilerin değişik dokularında rastlamak mümkündür. Özellikle koruyucu dokulardan mantarlarda fazla miktarda tanin bulunmaktadır.

Tanin içeren yüzlerce bitki mevcut olup, Türkiye’de tanin içeren bitkilerden 37 tanesi tespit edilmiştir. Tanin içeriği yüksek olan bazı bitkiler şöyle sıralanabilir; Meşe, Kestane, Huş ağacı, Akasya, Nar, Çam, Kayın ve bunların bir çok değişik türleri. Ayrıca çay yaprakları, kahve tohumları, üzüm, elma vs. de tanin içermektedir. Meşenin meyvesi olan palamut ile mazıları, narın meyve kabukları ve sumak yaprağı bol tanin içermektedir [35, 36]. Değişik tanin ekstraktlarında glikoz, şikimik asit ve quinik asitlerin bulunması, taninlerin başlangıç maddesinin şikimik asit olabileceğini ortaya koymuştur. Bazı kondense taninlerinde gallik asit bileşenleri içerdiği gözlemlendikten sonra taninlerin her iki sınıfının da şikimat/kroşimat yolunda sentezlendiği kabul edilmiştir. Nitekim, glikozdan şikimik asit yoluyla gallik asit biyosentezlerin muhtemel yolları ve bazı ara kademeleri aydınlatılmıştır [37, 38].

2.2. Bitkilerin Tanin İçeriği Bakımından İncelenmesi

Bitkilerin ihtiva ettiği taninli maddeler çoğunlukla orman teşkil eden ağaç ve ağaçcıkların çeşitli kısımlarından elde edilmeleri dolayısıyla orman tali ürünleri arasında önemli bir yer işgal etmektedir. Taninli madde ihtiva eden bitkiler, bitki dünyasında fazlaca yayılmış bir durumdadırlar. Birçok familyalara giren bitkilerin kabuk, odun, yaprak ve meyvesinde taninli maddeler bulunmaktadır. Genel olarak taninin en çok toplanmış olduğu yer bitkinin kabuklarıdır. Öncelikle Meşe ve Ladin kabukları ile Çam ve diğer ağaç kabuklarından tanin elde edilmektedir. Çeşitli ağaç türünün kabuklarının ve odunlarının ekstraksiyonu sonunda tam kuru ağırlığa oranla elde edilen tanin miktarları Tablo 2.1' de verilmiştir [39].

Tablo 2.1. Bazı bitkilerde tam kuru ağırlığa oranla elde edilen tanin miktarları

Kabuklar	Tanin (%)
Meşe	10 (5-17)
Huş	11 (7-13)
Söğüt	10 (7-14)
Ladin	11 (6-18)
Çam ve Gökmar	11 (6-18)
Odunlar	
Meşe	8 (6-10)
Kestane	10 (6-13)
Meyveler	
Meşe palamutu	34-50
Meşe mazısı	50-70
Yapraklar	
Sumak	15-20

2.2.1. Bitki kabuklarında bulunan taninler

Meşe kabuklarında tanin miktarı ortalama %7-20 arasında değişmektedir. Bilinen 300'e yakın Meşe türleri içerisinde kabukları sepi maddesi bakımından değerli olup ülkemizde üretimi yapılanları sapsız meşe (kara meşe) (*Quercus sessiliflora L.*), saplı meşe (akmeşe) (*Quercus robur L.*) ve pırnal meşesi (*Quercus ilex L.*)'dir. Ladin kabukları Avrupa ve Kuzey memleketlerinde tabii olarak bol miktarda bulunan bir taninli madde kaynağıdır. Tanin bakımından değeri meşede olduğu gibi yaşa bağlıdır. Dış görünüşü ile ince, parlak, kırmızımtrak esmer renkte, iyi gelişmiş ve açık renkli bir iç kısmı olan ladin kabukları tanince zengindirler. Sıvı haldeki ekstrakt genel olarak %22, toz halindeki ise %52-55 tanin ihtiva etmektedir [39, 40].

Akyüz ve arkadaşları, ülkemizdeki ladin (*Picea orientalis L.*) kabukları üzerinde yaptıkları bir araştırmada tanin miktarının %8.91-11.19 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Kabukların ağaç gövdesinden alındıkları yere göre yükseklik arttıkça tanin miktarı da artmaktadır. Ayrıca güney batılarda ve 750 metre rakımda kabuklardaki tanin miktarının daha yüksek oranda olduğu saptanmıştır [41].

2.2.2. Bitkilerin odunsu kısmında bulunan taninler

Meşe Odununun sıvı ekstraktı %20, katı ekstraktı ise %60, toz halinde ise %66 miktarında tanin içerir. Tanin, yaşlanmış ağaçların özellikle öz odun kısmında toplanmıştır. Meşe odunu değerli bir kullanacak odunu olması dolayısıyla tanin maddesi meşe artıklarından ekstrakt elde edilmek suretiyle çıkarılır. Yarım asırdır tabaklama alanında kullanılmakta halen Avrupa ve Amerika'da üretimi yapılmaktadır. Kestane odunundan bol miktarda ekstrakt çıkarılmaktadır. Kestane özellikle Akdeniz havzası ülkelerinde doğal olarak yayılış gösteren bir türdür. Odunundaki tanin miktarı ağaç yaşlandıkça artmasına karşılık, kabuklarındaki tanin azalmaktadır. Kestane odunu ekstraktı yapılırken bunların diri odun kısmı ile kabukları birlikte kaynatılır ve daha çok 60-70 yaşındaki ağaçların odunları kullanılır. Kestane odunu ekstraktı sıvı halde %30-40, parçalar ve toz halinde iken de %8-72 tanin ihtiva eder. Odun parçalarının ekstraksiyonu sonucu artakalan tanini alınmış madde yakıt malzemesi olarak ya da yarı kimyasal selüloz metoduyla selüloz üretiminde ya da yonga levhaları imalinde kullanılabilir [39, 40].

2.2.3. Bitki meyve, tohum yaprak ve kökünde bulunan taninler

Önemli taninli meyveler ve içerdikleri tanin miktarları: Valeks (valonia ve trillo) (%70), Dividivi (%41), Mirobalan (%50), Algarobilla (%44), Teri (%50), Bablah, Nar ve Kuşburnu. Sumak yaprakları toz ekstrakt %64, sıvı ekstrakt %30 tanin içermektedir. Gambier yaprağı %55, Sarağan yaprağı %17, Okaliptus yaprağı %10-15, Badan %17, Kermek %2,5 tanin içermektedir. Köklerinden tanin üretimi yapılan Canaigre (%18-25), Badan (%20), Kermek (%17) tanin ihtiva etmektedir.

2.3. Taninlerin Özellikleri

- a. Taninler, bitki orijinli polifenolik ürünlerdir. Taninler, bitkilerde bulunan ikincil metabolitlerdir.
- b. Taninler yüksek yapılı bitkilerin hemen hemen her kısmında oluşur.
- c. Taninlerin ticari miktarları ancak bazı bitkilerden elde edilebilir ve çoğu bitkilerin sadece belirli kısımlarındadır.
- d. Taninlerin tadı burucudur.
- e. Taninler demir çözeltileri ile renk geliştirirler.
- f. Taninler su ile kolayca ekstrakte edilebilirler.
- g. Taninler; metaller, alkaloidler ve jelâtin'e benzeyen çözünebilir protein maddeleri ile çökeltilebilir oluştururlar. Taninler, molekül yapılarındaki büyük miktarlarda hidroksil gruplarının bulunması yüzünden metallerle kompleksleşerek şelatlaşma özellikleri taşır [42]. Taninler, ucuz ve her yerde bol bulunabilen doğal polimerlerdir ve birçok hidroksil grup içerirler [43].
- h. Taninler genel olarak hidroliz olabilen taninler (gallotaninler ve ellagitininler veya onların türevleri) ve kondanse taninler (proantosiyanidinler veya poliflavonoidler) olmak üzere iki kısma ayrılır [34].

2.4. Tanin Çeşitleri

Taninler genel olarak hidroliz olabilen taninler ve kondanse taninler olmak üzere iki ana gruba ayrılarak incelenir [44-46]. "Hidroliz olabilen" ve "kondanse" taninler terimleri; gallik veya hegzahidroksidifenik (HHDF) asit türevleri (hidroliz olabilen) ve başlıca flavon 3,4-diol türevleri (kondanse) taninler olarak isimlendirilen bitkisel taninlerin iki önemli sınıfı arasındaki farkı ayırt etmek için kullanılmıştır. Her iki tipin örnekleri de asitle bozunmaya uğradığı için ne hidroliz olabilen ne de kondanse terimleri çok anlamlıdır. Bu yüzden önceleri "kondanse" olarak sınıflandırılan taninler şimdi proantosiyanidinler veya poliflavonoidler olarak; hidroliz olabilen taninler ise gallotaninler ve ellagitininler veya onların türevleri olarak ifade edilmektedir [44, 47].

Son yıllarda biyosorbentlere ve özellikle de taninlere olan ilgi daha da büyümektedir. Taninler önemli bir ikincil bitki metabolitleri sınıfındadır. Molekül ağırlığı 500 ile birkaç bin Dalton arasında olan, suda çözülebilir polifenolik bileşiklerdir. Kondanse taninler grubunda, Mimoza (Mimosa), Kebrako (Quebracho), Akasya (Wattle), Gambir (Gambier), Meşe Kabuğu (Oak Bark) Akakateşin (Acacatechin), Hindistan Sakız Ağacı (Mangrove), Ladin Ağacı (Spruce) taninleri sayılabilir. Hidroliz olabilen taninler ise, Meşe Palamudu (Valonia-Valeks), Sumak (Sumac), Kestane (Chestnut), Mirobalan (Myrobalan), Tara (Tara), Japon Hurması (Persimmon-Kakishibu) taninleridir. Taninler genelde 2 grup olarak bilinmesine rağmen, Okuda ve arkadaşları taninleri; hidrolize olabilen, kondanse ve kompleks taninler olmak üzere 3 grupta incelemiştir [48]. Ticari tanin üretmek için kullanılan çok sayıda diğer bitki türleri vardır. Bunlar: *Acacia sp.*(wattle), *Eucalyptus sp.*, *Mirtus sp.* (myrtle), *Acer sp.* (maple), *Betula sp.* (birch), *Salix caprea* (willow), *Pinus sp.* (pine) vb. [34].

2.4.1. Türkiye’ de tanin içeren bitkiler ve tanin üretimi

Ülkemizde tanin içeriği bakımından çam kabukları büyük önem arz etmektedir. Özellikle kızılçam kabukları tanin yönünden zengindir. Yaklaşık olarak %10 oranında tanin içermektedir. Kızılçam kabuğundan elde edilen sıvı ekstrakt %22, kuru haldeki ekstraktta %54 tanin içermektedir. Karaçam kabukları ise %2.7-5.4 gibi miktar bakımından teknik kullanım değeri az olan tanin ihtiva etmektedir. Sarıçam’ın kuru olan dış kabuk kısımlarında %6-10, iç kabuk kısımlarında da %12-13 tanin bulunmaktadır. Fıstıkçamı kabukları %13-20, kızılçam kabukları ise 20 yaşındaki gövdelerde %34 oranında tanin bulunmaktadır. Ağacın yaşı arttıkça (40 yaşına kadar) kabuklarındaki tanin miktarı da artmaktadır [39].

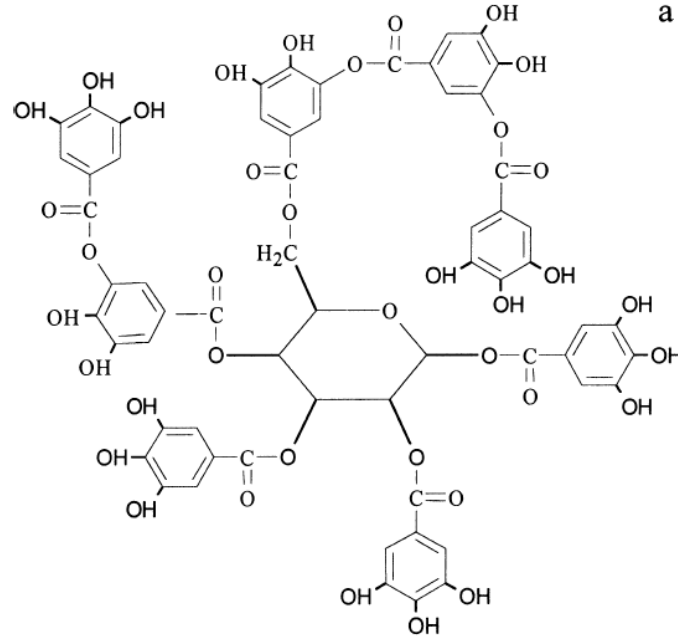
Tanin ülkemizde geniş ölçüde ve özellikle de Ege Bölgesinde üretilmekte ve çoğunlukla deri tabaklamakta kullanılmaktadır. Ekstraksiyonu yapılacak olan tanin hammaddesinin özelliklerine göre ekstraksiyon işlemi çeşitli sıcaklıklarda yapılabilmektedir. Örneğin meşe palamudu ekstraktı üretilen Salihli, Artu kimya, Palamut ve Valeks İşletmesi’nde Valonia ekstraktı (Valeks) adı ile üretilen sepi maddesi 85 °C’de 80 dak süreyle ekstraksiyona tabi tutularak üretilmektedir [40, 41, 49, 50].

Ülkemizde tanin üretiminde kullanılan bitki türlerimiz palamut meşesi (*Quercus ithaburensis subsp. macrolepis*), mazı meşesi (*Quercus infectoria oliv.*), Sumak (*Rhus coriaria L.*) yaprakları ve çam kabuklarıdır. En fazla miktarda üretimi yapılan meşe palamudu valeks (valonia extract) adı altında ülkemizde birkaç fabrikada üretilmektedir. Bunlardan en önemlileri Salihli'deki Artu Kimya Sanayi AŞ nin Valeks işletmesi ve Balaban Palamut İşletmeleri sayılabilir [51]. Meşe palamudu haricinde sumak yaprağı, meşe mazısı ve kızılçam kabukları da birçok küçük çaplı tabakhanelerde öğütülerek kullanılmaktadır.

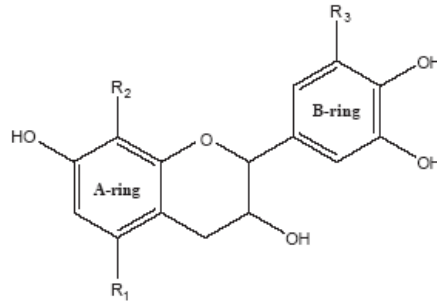
2.5. Tanin Yapıları

2.5.1. Tanin ve tanin bileşiklerine ait yapısal formüller

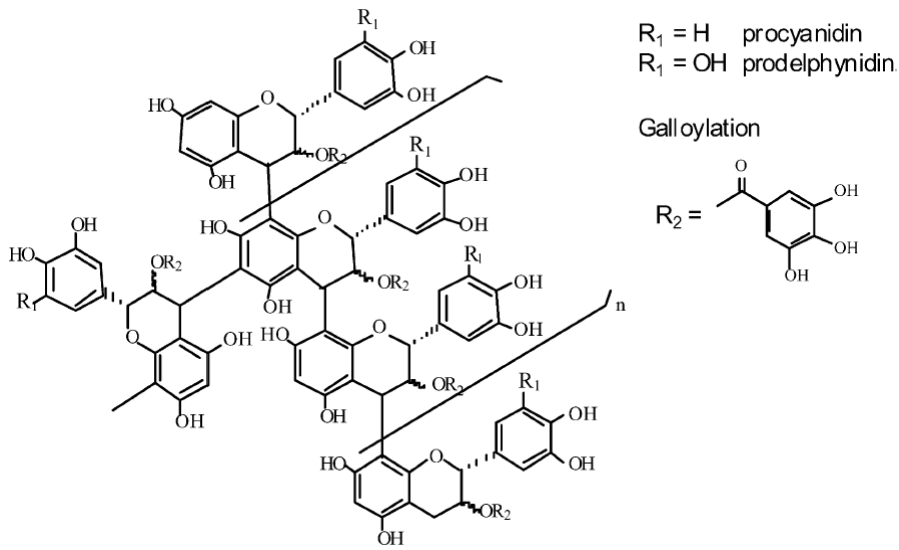
Çeşitli tanin ve tanin bileşiklerine ait bazı yapısal formüller Şekil 2.1-2.9' da gösterilmiştir:



Şekil 2.1. Tannik asit' in yapısı

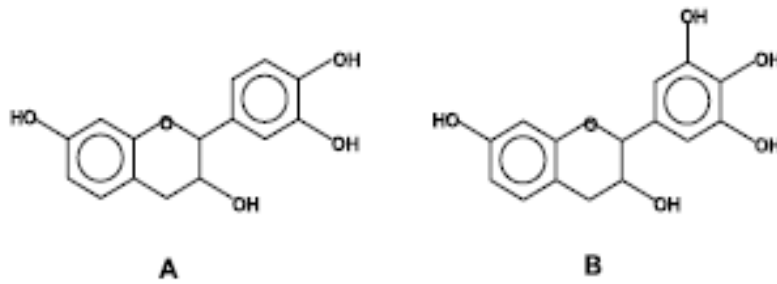


Şekil 2.2. Kondanse tanin molekülünün kimyasal yapısı (A-halkası: R₁=OH, R₂=H, phloroglusinolik; R₁=R₂=H, resorsinolik; R₁=H, R₂=OH, pirogallolik. B-Halkası: R₃=H, kateşolik; R₃=pirogallolik)

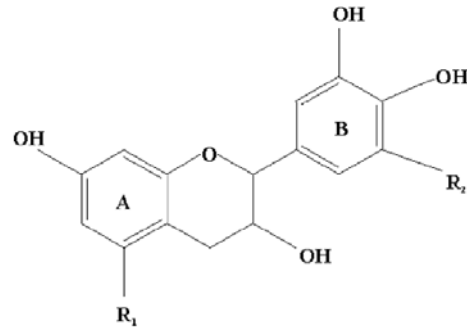


Şekil 2.3. Kondanse taninin yapısal formülü

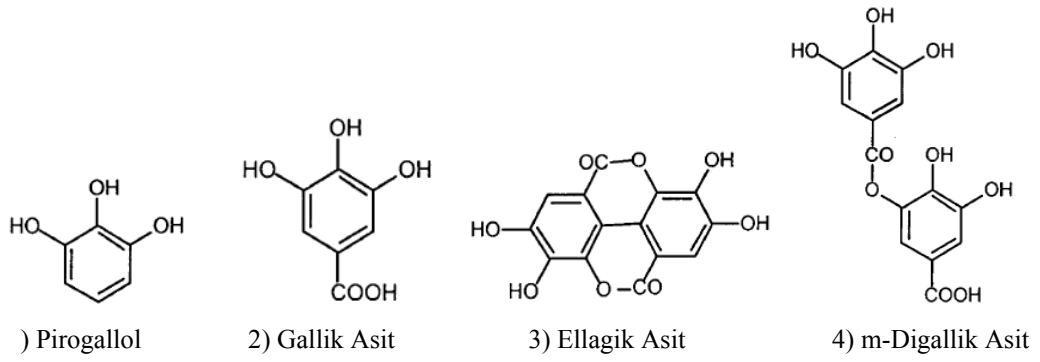
Kebrako tanini esasen resorsinol, kateşol ve pirogallol yapı parçalarının birleşiminden oluşan monoflavonoidler ve onların oligomerleridir ve aşağıdaki gibi gösterilebilir [52].



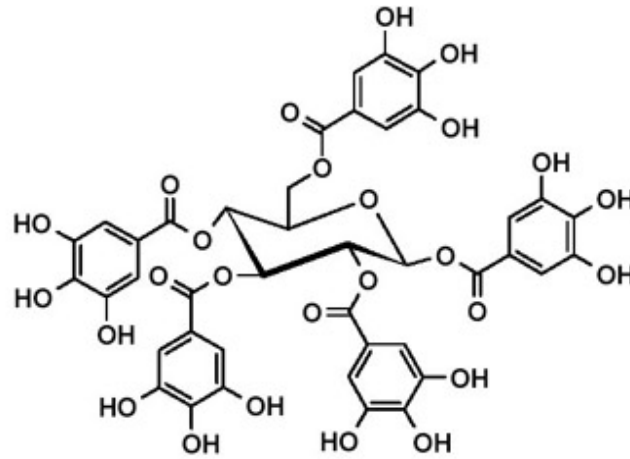
Şekil 2.4. Kebrako' ya (quebracho) ait monoflavonoidlerin ve oligomerlerin yapısı (KT)



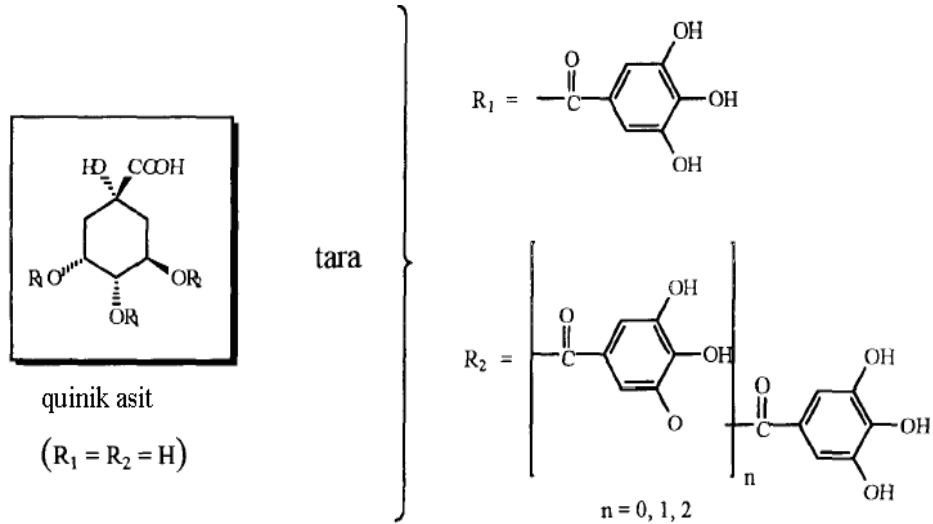
Şekil 2.5. Mimoza tanini (KT)



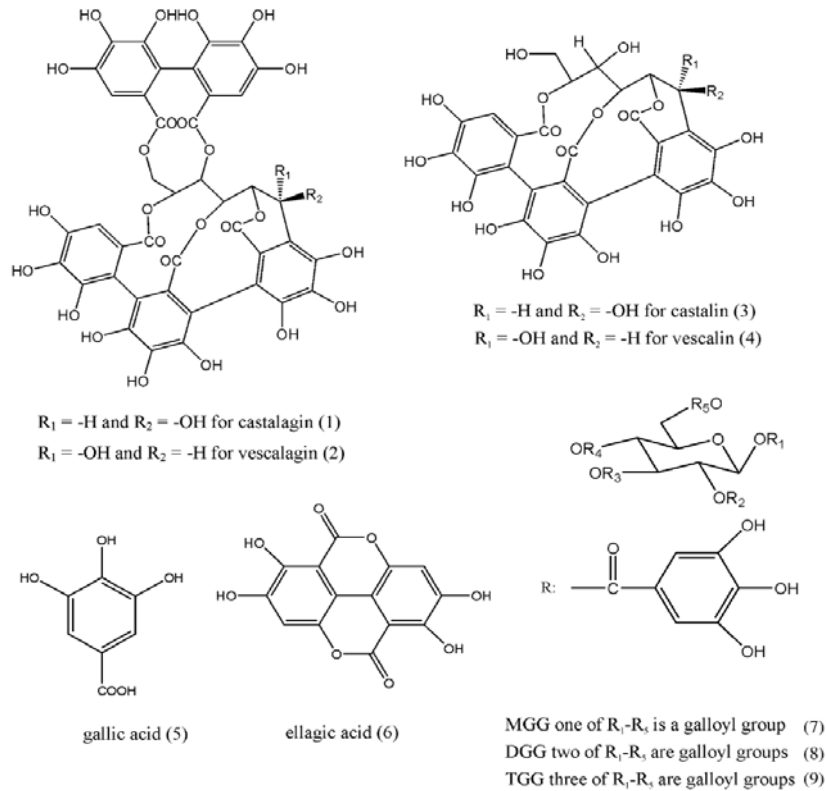
Şekil 2.6. Hidrolize taninden sentezlenen bazı fenollerin kimyasal yapısı [34]



Şekil 2.7. Valonia (valeks) tanini (HT)



Şekil 2.8. Tara taninine (HT) ait bileşenlerin yapısı [53]



Şekil 2.9. Kestane tanini (HT) bileşenlerinin yapısal formülü

2.6. Taninlerin Kullanıldığı Alanlar

Kimyasal olarak taninler 500-2000 arasında değişen yüksek molekül ağırlıklı fenolik bileşik komplekslerinden meydana gelir. Taninlerin endüstriyel uygulamaların büyük

bir kısmında kullanıldığı görülmüştür. Genelde taninlerin aşağıdaki gibi kullanım alanları mevcuttur [34]:

- a. Deri tabaklama maddesi olarak [54, 55]
- b. Odun yapıştırıcılar olarak [34, 53, 57, 58]
- c. Mürekkep, tekstil boyası, boyacılık ve pigment sanayi
- d. Korozyon inhibitörü olarak [59]
- e. Tıp ve Eczacılık
- f. Su Arıtımında doğal polielektrolit olarak kullanılan taninler [60]

Taninlerin en yaygın olarak kullanıldığı alan deri tabaklamadır. [61]. Bitkisel taninlerle tabaklama yaparken ilk önce taninin tabaklanacak deriye nüfuz etmesi sağlanır ve böylelikle taninin sıvı fazdan ayrılıp deriye bağlanması meydana gelir. Genel olarak tanin difüzyonu yavaş cereyan eder ve deri lifleri arasındaki serbest su yine difüzyon yoluyla dışarıya çıkararak yerini tanin çözeltisi alır. Tabaklanacak deri, yağ vs gibi kalıntılardan iyice arındırılmamışsa tanin difüzyonu zorlaşır. Genellikle deriye ne kadar çok tanin bağlanmışsa deri o kadar iyi tabaklanmış demektir. Bitkisel tabaklamada tanin bağlanması üzerine sıcaklık ve pH' ın etkisi çok yüksektir.

Simon ve arkadaşlarının Mimoza, Kebrako ve Kestane türü taninlerle yaptıkları çalışmalarda, bu taninlerle sülfolanmış melamin-üre-formaldehit reçineleri hazırlayarak karakterizasyon belirleme ve termokimyasal analiz çalışmaları yapmışlardır. Sonuçta, deri tabaklamada ve özellikle suyunu çekme aşamasında krom tuzları ile yapılan işlemler sonucunda elde edilen deri ile aynı kalitede deri elde edilmiştir [54].

Görüldüğü gibi taninler, sanayide; tabaklayıcı, korozyon engelleyici, tutkal, boya, saç boyaları ve mürekkep üretiminde kullanıldığı gibi, petrol sondajlarında inceltici olarak vb. gibi çok geniş ve farklı kullanım alanına sahiptir. Arıtma sistemlerinde, protein çöktürülmesinde, HCHO ile reaksiyona sokularak reçine tipli plaka ve benzeri ürünler eldesinde, kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır.

Ayrıca taninlerin yapısında bulunan polifenoller sayesinde sindirim enzimleri kısmen inhibisyona uğradığı için, taninlerin besinlerin sindirimini azalttığı söylenir. Bu özelliği sayesinde taninlerin diet gıdaların yapımında kullanılabilirliği ile ilgili bir çok çalışma yapılmaktadır. Osborne ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; farklı tane boylarındaki kondanse tipteki Leucaena taninini kullanarak, taninlerin protein çöktürme kapasitesini araştırmış ve büyük tane boyundaki taninlerin pH 5 civarında proteinleri iyi çöktürdüğünü ifade etmişlerdir [62].

Taninli bitki, kök, kabuk, meyve ve yapraklar eski çağlardan beri halk arasında ilaç yapımında da kullanılmıştır. Antimikrobiyal özelliklerinden dolayı günümüzde ilaç sanayinde de geniş bir kullanım alanı mevcuttur [63]. Günümüzde tıpta iç kanamalar, tüberküloz, nefrit ve cinsel organların iltihaplı hastalıklarının tedavisinde, saç dökülmesini önleyici pomatların yapımında, alkol ve afyon zehirlenmelerinde antidot olarak kullanılmaktadır [64]. Son yıllarda gündeme gelen doğal koruyucu maddeler arasında bitkisel ekstraktlar ve taninler önemli bir yer tutmaktadır [65].

2.7. Literatürdeki Tanin Reçineleri ve Adsorpsiyon Çalışmaları

Biyokütle maddeleri ile atıksular arıtılabildiğinden dolayı bu maddeler, kirlenmiş bölgelerdeki çevre kirliliğinin önüne geçilmesinde çare niteliğinde bir potansiyele sahiptir. Biyokütle ile iyonların adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri doğada elementlerin taşınmasında çok önemli bir role sahiptir. Kirlenmiş yeraltı sularından ve atıksulardan radyoaktif ve ağır metallerin geri kazanılması için biyokütle maddelerinin kullanılması, arzu edilen iyonlara karşı seçiciliği ve bu maddelerin bolca bulunması sebebiyle ucuz ve cazip bir teknolojik alternatiftir [66].

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi için günümüze kadar çok çeşitli adsorbent hazırlama teknikleri geliştirilmiştir. Tanin reçinelerin hazırlanması konusunda geliştirilen bazı metodlar aşağıda anlatılmıştır:

1) Shirato ve arkadaşları, atık sıvıların arıtımı ve elementlerin geri kazanılmasında Hidroliz olabilen ve Kondanse taninlerden hazırlanan “çözünmez tanin” kullanımı konusunda araştırmalar yapmıştır. Yaptıkları bir çalışmada, uranyum, toryum,

transuranyum ve benzerleri gibi nükleer yakıt elementlerini gidermek için, Japon hurması suyundan (Persimmon juice-Kakishibu) elde ettikleri bir hidrolize tanini kullanarak jel kompozisyonunda bir adsorbent hazırlamışlardır [67]. 8g Gallotanin tozunu, 50 mL 13.3N sulu amonyakta çözdürdükten sonra oluşan karışımı 65mL formaldehitin (%65) sulu çözeltisi ile karıştırarak bir çökelek formu elde etmişler ve bunu filtre kağıdından geçirerek süzmüş ve 50 mL saf su ilave etmişlerdir. Sonra çökeleği ısıtarak, bir mineral asitle karıştırmış, sonuçtaki karışımı filtreden geçirerek ayırmış ve 80 °C' de kurutmuşlardır. Çözünmez tanin, ağır metaller için yüksek bir adsorpsiyon özelliği göstermiş ve ne suda ne asitte ne de bazda çözünmeyen bir madde elde etmişlerdir. Burada, yapısında şeker (genellikle glikoz), gallik asit ve bir asidin, bazın ve enzimin etkisi ile ilgili bileşikler olan bir hidroliz olabilen tanin kullanılmıştır. Bileşik bir depsit bağı ile bağlıdır. Depsit bağları, gallik asit veya benzer bir bileşik ile şekerin birleşmesiyle oluşmuştur.

Aldehitin sulu çözeltisinde bir tanin çözülerek, çökelti üretimi için çözeltiye amonyak eklenip tortu kıvamına getirilerek çözünmez bir tanin üretilmiştir. Burada sözü geçen, “Çözünmez tanin” terimi suyun içinde çözünmez hale gelmesi için jelleşen tanin anlamında kullanılır [68].

2) Shirato ve arkadaşlarının, kondanse tanin kullanarak yaptıkları çözünmez bir tanin hazırlama işleminde ise 8 g akasya tanin tozu (ağırlıkça %37' lik) formaldehitin (ağırlıkça %37' lik) sulu çözeltisinde çözülerek, en az 14 mL kadar sulu amonyakla (13.7 N) karıştırarak tanin bileşiğinin bir çökeleği elde edilmiştir. Sonra çöktürülmüş tanini filtreden geçirdikten sonra elde ettikleri çökeleği iki eşit parçaya bölmüşler; birinci parça oda sıcaklığında 4 gün, ikinci parçayı ise 70 °C' de etüvde 1 saat boyunca bekletmişlerdir. Bu metodlarla elde ettikleri adsorbentleri toz haline getirerek belli tane boyutları elde etmek üzere eleme işleminden geçirmişler ve böylece çözünmez bir tanini kullanıma hazır hale getirmişlerdir. Burada; formaldehit çözeltisi, asetaldehit çözeltisi veya glutaraldehit çözeltisi gibi bir aldehitin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Ancak formaldehitin sulu çözeltisi en çok tercih edilen çözeltidir çünkü formaldehitin oluşturduğu çökeleğin yapısı en büyüktür [69].

3) Nakano ve arkadaşlarının Cr^{6+} gidermek için yaptıkları çalışmada, çözülmez tanin üretim prosesi aşağıdaki adımları içermektedir;

- a. Bir kondanse tanin tozunun sulu alkali çözelti içinde çözülmesi,
- b. Bu çözeltiye sulu aldehit çözeltisinin katılması,
- c. Oluşan çözeltiyi ısıtarak ve karıştırarak bir polieter tipi noniyonik sürfaktan içeren bir hidrofobik çözücüyü katmak,
- d. Su bileşenlerinin buharlaşarak hidrofobik damlacıklardan ayrılması ve sonuç olarak küresel yapıda ve jelleşmiş olan bir çözülmez tanin formunun elde edilmesidir.

Klasik adsorbente kıyasla üretilen jelin su içeriği büyük ölçüde kontrol edilebilir (%5' ten %90' a kadar) ve adsorplanacak olan metal iyonlarının büyüklüğüne bağlı olarak, metal adsorpsiyon kapasitesinin de artması için, jelleşmiş taninin ağ yapısı ve moleküller arası boşluklar değiştirilmiştir. Böylece bir adsorbentin toz halinde ezilmiş olması gerekli değildir ve istenen su içeriğine sahip olan ve istenen parça büyüklüğünde bir çözülmez tanin jel elde edilebilir [70].

4) Zhan ve arkadaşları adsorbentin sentezleneceği esas hammadde olarak akasya (wattle) tanini seçmişler ve belirli bir miktarda akasya tanin tozunu, oda sıcaklığında % 25' lik Sodyum hidroksit çözeltisinde çözüp, dekahidronaftalin çözücüsünde 80 °C' de 1 saat % 37' lik formaldehitte polimerizasyonunu sağlayarak jelleştirmişlerdir. Sonunda elde ettikleri tanin parçacıklarını tamamiyle aseton ve distile su ile yıkayarak, 24 saat boyunca 40 °C' de kurutmuşlar ve 20-40 mesh' lik elek çapı arasında kalan tanin parçacıkları adsorpsiyon deneyleri yapmak üzere seçmişlerdir. Doğal kondanse akasya taninden sentezleyerek elde ettikleri yeni adsorbent üzerinde kurşunun adsorpsiyonunu, kesikli adsorpsiyon deneyleri yaparak incelenmişlerdir. Adsorpsiyon mekanizması konusunda yapılan çalışmalar, adsorbentin, sulu çözeltilerde son grubu sodyum (Na^+) olan bir iyon değiştirici gibi davrandığını göstermiştir. Bir Pb^{2+} iyonu, iki Na^+ iyonunun yerini alarak adsorbent üzerine adsorplanmıştır. Adsorbent üzerinde mevcut olan maksimum değiştirilebilir sodyum iyonu, proton titrasyon deneyleri ile ölçülmüştür ve sonuç 1 mmol Na^+ /g kuru adsorbent olarak verilmiştir. Sulu çözeltiden kurşun ekstraksiyonuna pH değeri önemli derecede etkilidir. Başlangıçtaki çözeltide pH değeri sırasıyla 3, 3.6 ve 4.2'

dir ve kurşun giderme verimi ise % 71, %87 ve %91 kadardır. Langmuir eşitliği, adsorpsiyon izoterm verilerine iyi bir şekilde uymuştur. Başlangıç pH' ı sırasıyla 3, 3.6 ve 4.2 olan çözeltilerde kurşunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi; 57.5, 76.9 ve 114.9 mg Pb²⁺/g kuru adsorbent olarak hesaplanmıştır. Buna göre Zhan ve ark. kullandıkları adsorbentin asidik atıksulardan kurşun gidermede iyi sonuçlar verdiğini açıklamıştır [5].

5) Nakano ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada hammadde olarak kondanse türdeki mimoza taninini seçmişlerdir. Tanini, 24.6 mL' lik alkali çözeltide çözmüşlerdir. Bu çözelti 6.25 N' lik 1.8 ml NaOH' a distile suyun eklenmesiyle hazırlanmıştır ve sonra formaldehit reaksiyonuyla sabitlenmiştir. 353 K sıcaklıkta 12 saat boyunca polimerizasyon sonucunda elde ettikleri tanin jel 125-250 µm çaplı küçük parçacıklar şeklinde öğütmüş ve sonra jel parçacıkları diğer tepkimesiz maddelerden ayırmak için distile suya batırılmıştır. Jel, asidik çözeltilerde 6 değerlikli kromun geri kazanımında kullanılmıştır. Tanin jel parçalarının su muhtevası, mimoza tanin miktarının formaldehite oranı ile kontrol edilmiştir. Tanin jel parçalarının yapısındaki farklılık, tanin jel parçalarının su muhtevası ile gösterilmiştir. Sonuç olarak, tanin jeldeki su muhtevası 0.77 ve başlangıç pH=2 olması durumunda Cr⁶⁺ nın maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 287 mg Cr/g kuru tanin jel olduğu açıklanmıştır [8].

6) Kim ve arkadaşları kondanse akasya tanini (28g), NaOH çözeltisinde (0.25N, 45mL) formaldehit (%37' lik, 6mL) çapraz bağlanma ile 353 K sıcaklığında 12 saat boyunca jelleştirerek tanin adsorbenti hazırlamışlardır. Elde edilen tanin jel ezilerek küçük parçacıklar haline getirilmiş ve 125-250 µm çapında olanlar elenmiştir. Tanin jel distile su, 0.05 mol/dm³ lük HNO₃ ve tekrar distile su ile yıkanarak içindeki sodyum iyonu kalıntılarından ve reaksiyona girmeyen maddelerden arındırılmıştır. Çözeltinin başlangıç pH' ı, HCl ve HClO₄ ile kontrol edilmiştir. Klor konsantrasyonu ve iyonik şiddet sırasıyla NaCl ve NaClO₄ ile kontrol edilmiştir. Deneyler 298-333 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Hazırladıkları tanin adsorbent ile sulu çözeltiden Pd²⁺ iyonlarının redox reaksiyonu ile adsorplandığını göstermişlerdir. Bu reaksiyonun; Pd²⁺ iyonunun metalik paladyuma indirgenmesi ve tanin jelin oksidasyonu şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir [11].

Kim ve arkadaşlarının kondanse akasya tanin jeli ile yaptıkları diğer bir çalışmada ise Pd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon prosesi iki adımda açıklanmıştır: 1. adım, ligand yer değiştirmesi ile hızlı adsorpsiyondur ve 2. adım olan yavaş adsorpsiyonda ise ardışık redox reaksiyonu sonrasında ligand yer değiştirmesi bir dengeye ulaşmıştır [71].

7) Palma ve arkadaşları, çam (*Pinus radiata*) kabuklarını ve kabukların taninlerini, bakır maden ocaklarından kaynaklanan asitli atık sulardan çeşitli metal iyonlarını (V⁵⁺, Re⁷⁺, Mo⁶⁺, Ge⁴⁺, As⁵⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺) gidermek için modifiye etmişlerdir. Modifiye kabukları ve modifiye taninleri şöyle hazırlamışlardır; 10 g kabuk, su banyosunda (80 °C) 150 mL sulu nitrik asit çözeltisi (%3) ile ve 0.25 mL formaldehit çözeltisi (%35) ile muamele edilmiştir. Sonra, filtrelenip, su ile yıkanıp bir gece boyu 50 °C' de kurutulmuştur. Böylece modifiye kabuklar elde edilmiştir. Modifiye taninler ise; çam kabuklardan ekstrakte edilerek alınan 1 g tanin, 50 mL sulu nitrik asit çözeltisi (%3) ve 0.80mL formaldehit çözeltisi (%35) karışımı ile 35 °C' de 60 dakika boyunca muamele edilmiştir. Sonra, filtrelenip, suyla yıkanmış ve bir gece boyu 50 °C' de kurutularak modifiye bir tanin elde edilmiştir.

Ürettikleri adsorbentlerin yukarıda sözü geçen metal iyonlarını adsorplama yeteneğini ve seçiciliğini araştırmışlar ve sonuçta modifiye taninlerin, modifiye kabuklara göre daha düşük adsorpsiyon değerleri gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Aynı adsorbent için pH 3 değerinde farklı iyonlar için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri çok farklı çıkmıştır, örneğin, modifiye kabuk için; vanadyum için 6.8 meqg⁻¹ çıkarken, civa için 0.93 meqg⁻¹ çıkmıştır. Tablo 2.2' de, Palma ve arkadaşlarının hazırladıkları adsorbentlerin farklı metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Modifiye kabuk ve modifiye taninin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (meq g⁻¹) (pH 3)

İyonlar (%)	V	Re	Mo	Ge	As	Cd	Hg	Pb	Al	Cu	Fe(II)	Fe(II)
M. Kabuk	6.80	2.80	5.03	3.20	3.70	1.02	0.93	1.04	6.70	1.50	1.48	1.78
M. Tanin	5.60	1.90	3.20	2.80	3.80	0.68	0.48	0.56	4.70	1.43	0.43	0.73

Seçicilik için 3 deney yapmışlar ve 1g modifiye kabuk için seçicilik sonuçları; Re>Ge>Mo, Pb>Hg>Cd>Al>As ve Al>Cu>Fe>Cd olarak bulunmuştur. Sonuç olarak metal iyonlarının yarıçapları dikkate alındığında, metallerin daha küçük iyonik yarıçaplılarının büyük soğurganlıktan sorumlu olabileceğini ve uygun işletme şartlarında modifiye çam kabuklarının, endüstriyel atıksulardaki kirlilik problemini çözmede başarılı olabileceğini ileri sürmüşlerdir [72].

8) Ogata ve arkadaşları, doğal kondanse taninden sentezlenmiş yeni bir tanin jel adsorbent kullanarak sulu çözeltilerden altın'ın geri kazanılmasının mekanizmasını araştırmıştır. Akasya tanini kullanılarak, cep telefonu ve bilgisayar üretiminden kaynaklanan elektronik artıklardaki 3 değerli altın, metalik altına indirgenerek geri kazanılmıştır. Buradaki altın adsorpsiyon kapasitesi; 8000 mg-Au/gr-kuru jel' dir. Adsorbent olarak kullanılan tanin jel parçacıkları şu şekilde hazırlanmıştır; 28 g akasya tanin tozu alınmıştır. 50 mL' lik NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında çözülmüştür ($0,225 \text{ mol/dm}^3$) ve çapraz bağlayıcı olarak 6 mL formaldehit (%37'lik) katılmıştır. 353 K'de 12 saat jelleşme sonrasında tanin jel elde edilmiştir. Ezilerek 125-250 μm çaplı parçalar elde edilmiştir. Distile su ile yıkanmış ve daha sonra $0,05 \text{ mol/dm}^3$ lük HNO_3 ile yıkanarak reaksiyona girmeyen maddeler uzaklaştırılmıştır. En son distile su ile tekrar yıkanarak tanin jel parçacıkları elde edilmiştir [10].

Elektronik artıklardan altının geri kazanılması için su arıtma teknolojileri büyük ölçüde kullanılır. Bunlardan bazıları; iyon değiştirme reçinesi ile adsorpsiyon [73, 74] solvent ekstraksiyonu ve bir indirgenle indirgenen altının çöktürülmesidir. Bununla beraber, bazı geri kazanma prosesleri daha fazla yüksek maliyet zaman ve daha fazla çalışma gerektirmektedir.

Tanin molekülleri ile metal iyonlarının tutulması mekanizması pek açık değildir. Her durumda metaller için yüksek adsorpsiyon değerleri meydana gelir. Santana ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonuçlarına göre, Kondanse taninler; uranyum, toryum ve nadir toprak elementlerinin sulardan geri kazanılması için kullanışlıdır [66]. Taninler; kadmiyum, kobalt ve uranyum gibi ağır metaller için yüksek çekicilik özelliği gösterirler.

Taninler adsorbent olarak kullanıldığında hareketsizleştirilmelidir. Çünkü tanin molekülleri suda çözülebilir. Çözünmez hale getirilmiş tanin; uranyum, kurşun, krom ve gümüş gibi bazı metallere karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterir. Tanin jellerin de böyle değerli metallerin giderilmesinde kullanışlı bir adsorbent olacağı beklenmektedir [13, 75].

Ma ve arkadaşları, Pt^{4+} ve Pd^{2+} , un kolajen lifli membran üzerine sabitlenmiş defne meyvesi (Bayberry) tanini üzerinde adsorpsiyonunda en uygun pH' ların sırasıyla, 3 ve 4 olduğu bulunmuştur. Pt^{4+} ve Pd^{2+} , un adsorpsiyon dengesine ulaşma zamanı 60 ve 240 dakikadır. Adsorpsiyon kinetik verileri, iki metal iyonu için de, Pseudo 2. mertebe modeline iyi uymuştur. İki iyonun membran üzerindeki adsorpsiyon izotermi, Langmuir modeli ile tanımlanmıştır ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pt^{4+} için 45.8 mg/g ve Pd^{2+} için 33.4mg/g bulunmuştur [17].

Lima ve arkadaşları immobilize (çözünmez) tanin adsorbent kullanarak, sulardan Cr^{6+} iyonunu gidermişlerdir. Taninle yapılan Cr^{6+} iyonun adsorpsiyonu en iyi pH=2 değerinde gerçekleşmiştir. Deneyler musluk suyunda ve deniz suyunda yapılmıştır. Okalıptus (*Eucalyptus saligna*) sorbentinin sorplama kapasitesi 0,92 mmol/g ve demirhindi (wild Tamarind-*Lysiloma latisiliqua*) sorbentinin sorplama kapasitesi ise 3,8 mmol/g olarak açıklanmıştır. Okalıptus tanini; %60-70' i hidrolize tanin ve %30' u resorsinolik orijinli kondanse taninin karışımıdır. Demirhindi tanini esasen resorsinolik tipte kondanse tanindir. Immobilize edilmiş taninler ham ekstraktlardan elde edilmiştir ve bunlar tam kimyasal saflıkta olmadıklarından dolayı kimyasal yapıları açıkça bilinmemektedir. Musluk suyu ve deniz suyu için en büyük adsorpsiyon kapasitesini demirhindi sorbenti göstermiştir [42].

Taninler, molekül yapılarındaki büyük miktarlarda hidroksil gruplarının bulunması yüzünden metallerle kompleksleşerek şelatlaşma özellikleri taşır. Tanin sorbentler, STIASNY metodu kullanılarak karakterize edilmiştir. Ve tanin ekstraktlarda %64 reaktif fenol bulunmuştur [76].

Santana ve arkadaşları demirhindi (*Lysiloma latisiliqua*) (LTS) tanin sorbentini bir iyon değiştirici reçine gibi kullanarak, çeşitli elementleri adsorplama davranışlarını

incelemişlerdir. Ce, Cu²⁺, U⁶⁺, Eu, Fe³⁺, Th, Nd gibi farklı sınıflardaki metal iyonlarını temsil eden elementlerin sorpsiyonları farklı pH' larda gerçekleşmiştir. Örneğin demirhindi (LTS) tanin reçinesi kullanarak Cu için pH 7 de % 54,2 mg giderim elde etmişlerdir. Tüm metaller pH 2' de çok düşük adsorpsiyon göstermiştir. Uranyum ve toryum için pH 5' te seçici adsorpsiyon davranışları görülmüş metallerin geri kalanı için ise pH 7' de maksimum değerlere ulaşılmaya başlanmıştır. Tannik iyon değiştirme maddesi, aktinitlerin ve nadir toprak elementlerinin sulardan adsorpsiyonu için mükemmel bir adsorplama yeteneği göstermiştir [66].

Vazquez ve arkadaşları, formaldehitte muamele edilmiş fıstık çamı (*Pinus pinaster*) kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden kadmiyum ve civa iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmalarında orman atıklarından olan kereste ağaçlarının kabuklarını kullanmışlardır. Bu kabuklar ucuzdur, bol miktarda bulunur ve genel olarak "taninler" olarak bilinen polifenolik bileşikler içerirler. Polifenolik bileşikler uygun pH ve sıcaklık şartlarında, büyük miktarlarda metal katyonlarını sulu çözeltilerden adsorplama yeteneğine sahiptir. Üstelik çapraz bağlanmayı ve/veya fonksiyonelleşmeyi meydana getiren ilk işlem, stabiliteyi ve bu bileşiklerin adsorplama kapasitesini de iyileştirir. Polimerizasyonu sağlamak için; kabuklar ezilerek, asidik ortamda (0.2 M H₂SO₄) formaldehitin (%37) sulu çözeltisiyle, 4g kabuğa 10mL formaldehit karşılık gelecek şekilde 50 °C' de 2 saat boyunca karıştırılmış ve filtre edildikten sonra yıkanmış ve kurutulmuştur. Sonuçta elde ettikleri biyosorbentin, diğer biyosorbentlere göre Cd²⁺ ve Hg²⁺ iyonları için çok yüksek afinitesi olduğunu ve adsorpsiyon izoterminin Freundlich eşitliğine çok iyi uyum sağladığını açıklamışlardır. Ayrıca düşük katyon konsantrasyonunda ve başlangıç pH≥6 olduğunda adsorpsiyonun çok iyi olduğunu ifade etmişlerdir [77].

Wang ve arkadaşları asidik pH değerlerinde kolajen lif üzerine sabitlenmiş defne meyvesi (bayberry) tanini ile Bi³⁺ adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bi³⁺ adsorpsiyon kapasitesini 303 K' de 0.348 mmol g⁻¹ olarak bulmuşlar ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığını görmüşlerdir. Bizmut adsorpsiyonundan sonra adsorbentin 0.02 mol dm⁻³ EDTA (etilendiamintetraasetikası) çözeltisi ile rejenerasyonu sağlanmıştır. Adsorbentin Cu ve Bi iyonlarına karşı seçiciliği asidik ortamda

incelenmiş ve reçinenin Bi iyonuna karşı daha yüksek seçicilik özelliği gösterdiği açıklanmıştır [18].

Nakajima ve arkadaşları, Japon Hurması (Persimmon) tanin jeli ile uranyum rafineri atıksularından uranyum elementinin geri alınmasında pH, sıcaklık ve uranyum konsantrasyonunun çok etkili olduğunu açıklamışlardır. pH 6 ve 30 °C' den yüksek sıcaklıklarda, uranyum adsorpsiyonunun çok yüksek olduğunu ifade etmişlerdir [13].

Liao ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, kırmızı defne meyvesi (*Myrica rubra*) ve Karaçam (Larch) tanini sabitlenmiş kolajen lifler Th^{4+} adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğunu, kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğini ve 323 K' de, kırmızı defne meyvesi tanini sabitlenmiş lifin adsorplama kapasitesinin ($73.67 \text{ mg Th}^{4+} \text{ g}^{-1}$) karaçam tanini sabitlenmiş life ($18.19 \text{ mg Th}^{4+} \text{ g}^{-1}$) göre çok daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca yüksek pH' larda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi meydana gelmiştir [14].

Liao ve arkadaşlarının yaptıkları başka bir çalışmada, kolajen lif üzerine sabitlenmiş defne meyvesi ve kara akasya tanini üzerine UO_2^{2+} iyonunun adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Kolajen lifli membran olarak, derideki kolajen olmayan bileşenleri uzaklaştırmak amacıyla deri işleme prosedürlerine göre kesilmiş, temizlenmiş, ayrılmış ve tuzlanmış olan keçi postu kullanılmıştır. Derideki mineralleri gidermek için deri, %150' lik asetik asit çözeltisinde ($C=16\text{g/L}$) 3 kez muamele edilmiş sonra suyla durulanarak nemi ile 4 °C' de bekletilmiştir. Kolajen membran kalınlığı nemli haldeyken 0.7mm olarak ölçülmüştür. Daha sonra membran (400g) üzerine %5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kullanarak pH 5' te ve 25 °C' de tanin çözelisinden (900mL) taninler sabitlenmiştir. Deneysel çalışmalarda defne meyvesi tanini sabitlenmiş membranın adsorpsiyon kapasitesi 56.8mg U g^{-1} ve kara akasya tanini sabitlenmiş membranın ise 53.0mg U g^{-1} bulunmuştur ($C_0=263\text{mgU/L}$). İzotermi Freundlich modeline uymuştur. Membranın az miktarda 0.1M HNO_3 ile kolayca rejenerasyonu sağlanmış ve böylelikle UO_2^{2+} çok iyi konsantre edilebilmiştir. Defalarca tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleriyle membranın, adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmaksızın en az 10 kere kullanılabilceğini doğrulanmıştır [15].

Liao ve arkadaşlarının yaptıkları diğer bir çalışmada ise, kolajen lif üzerine sabitlenmiş olan (kırmızı defne meyvesi, kara akasya ve karaçam tanini) 3 farklı tip tanini kullanarak Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Sığır postunun ilgili prosedüre göre hazırlanıp parçalanmasıyla partikül büyüklüğü 0.1-0.25 cm olan kolajen lifler elde edilmiştir. 3 adsorbentin de izotermeleri Freundlich modeline uymuştur. Kolon çalışmaları ve desorpsiyon çalışmaları yapmışlar ve sonuçta kara akasya tanininin kolon adsorpsiyonundaki kinetik özelliklerinin yüksek bağlama kapasitesi gösterdiğini açıklamışlardır. Kara akasya tanininin adsorpsiyon kinetiği pseudo 2. mertebe modeline uymuş ve pH 7 değerinde en iyi adsorpsiyonun gerçekleşmiştir [16].

Nakajima ve arkadaşları başka bir çalışmada, Japon hurması (Persimmon) tanin jeli üzerinde vanadyumun yüksek bir verimle adsorplanabildiğini göstermiştir. Japon hurması tanini ağırlıkça %35' lik formaldehit çözeltisi ile karıştırılarak 2 saat sonra kırmızı şarap renginde homojen bir jel elde edilmiştir. Jel 0.177-0.25 mm çapında küçük parçacıklar olacak şekilde ezilmiş ve deiyonize su ile yıkanarak adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. VOCl_2 çözeltisinden vanadyumun maximum adsorpsiyonu ($0.832 \text{ mmol g}^{-1}$) pH 5-6 civarında, NH_4VO_3 çözeltisinden maximum vanadyum adsorpsiyonu ($0.955 \text{ mmol g}^{-1}$) pH değeri keskin bir şekilde 3.75 ' te gerçekleşmiştir. Vanadyumun tanin jel üzerine adsorpsiyonunun çok hızlı olduğu ve Langmuir izotermine uyduğu açıklanmıştır. Ayrıca Nakajima ve arkadaşları yaptıkları diğer çalışmalarda biyosorbent olarak Japon hurması tanin jelini kullanarak toryum, altın ve demir gibi elementleri sulu sistemlerden yüksek verimle adsorplayabilmişlerdir [7].

Taninler bir çok bitişik hidroksil grupları içeren metal iyonlarına karşı özel bir çekicilik özelliği sergileyen doğal biyokütledir. Bu nedenlerle metal iyonlarının giderilmesinde etkin ve verimli alternatif adsorbentler olarak kullanılabilir. Ayrıca taninler suda çözülebilir bileşikler olduklarından dolayı onlar sulu sistemlerden doğrudan metal iyonlarının giderilmesinde adsorbent olarak kullanılabilir [16].

Parajuli ve arkadaşları, Japonyada bol miktarda tüketilen Japon hurmasının (Persimmon) atık kabuklarını kullanarak altının seçici olarak geri kazanılmasını

araştırmışlardır. Hurma kabuklarının esas bileşenleri bazı metal iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösteren ve büyük oranda polifenolik gruplar içeren taninler ile lignoselulozik maddelerdir. Kullanılan hurma jelinin Au^{3+} için gösterdiği yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesinin, Au^{3+} ın elementel forma indirgenmesi ile ilgili olduğunu açıklamışlardır [9].

Matsumura ve arkadaşları, yakıt döngü vasıtalarında transuranik (TRU) elementleri içeren sıvı atıklardaki Amerisyum (Am) elementinin arıtılması için, çözülmez akasya tanin adsorbenti (TANNIX^R) kullanmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi deneylerinde, amerisyumun yerine iz yapıcı olarak Öropyum (Eu) elementini kullanmışlardır. Adsorbent hazırlamada; akasya taninleri; sulu amonyakta aldehitte karıştırılarak jelleştirilmiştir (partikül büyüklüğü 500-1180 μm). Adsorpsiyon deneylerinden önce, çözülmez tanin adsorbenti 0.1 M HNO_3 çözeltisi ile yıkanmıştır. Jelin adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 1.7 mg ²⁴¹Am/g olduğunu ve Amerisyum ile kirlenmiş sıvı atıkların arıtımında bu adsorbentin kullanımının umut verici olduğunu ifade etmişlerdir [12].

Torres ve arkadaşları hazırladıkları okalıptus (*Eucalyptus saligna*-ETS) ve demirhindi (*Lysiloma latisiliqua*-LTS) tanin sorbentleriyle Hg^{2+} gidermek için yaptıkları çalışmalarda maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin Ph 7 değerinde gerçekleştiğini ve okalıptus (ETS) için 1.2mmol/g, demirhindi (LTS) sorbenti için ise 8.5mmol/g olduğunu açıklamışlardır [78].

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyon' un Tanımı

Adsorpsiyon ilk olarak 1977 yılında Fontana tarafından kalsine edilmiş odun kömürü üzerinde çeşitli gazların tutulması ile fark edilmiştir. Aynı yıllarda Scheele ise, ısıtılan odun kömüründen dışarı hava çıktığını ve odun kömürü soğutulduğunda ise havayı tekrar tuttuğunu deneysel olarak kaydetmiştir. 1814 yılında Saussure de her katının bir adsorpsiyon gücü olduğunu, bunun da katının açığındaki yüzey alanına bağlı olduğunu buldu. 1843 yılında Hittscherlich, adsorpsiyon olayında odun kömürünün gözeneklerinin büyük bir rolünün olduğunu kesin bir şekilde açıkladı. Yüzey alanı ve gözeneklilik sadece odun kömüründe değil diğer katıların da dahil olduğu geniş bir aralıkta adsorpsiyon konusunun tamamlayıcı kısmını ifade eder.

Adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kaiser tarafından kullanılmış ve serbest bir yüzey üzerinde gazların yoğunlaşması olarak ifade edilmiştir [79-81]. Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir [82, 83]. Adsorpsiyon ile absorpsiyon terimlerini birbirine karıştırmamak gerekir. Çünkü adsorpsiyon, iyon veya moleküllerin katı yüzeye tutunmasıdır, absorpsiyon ise iyon veya moleküllerin yüzeyin içine nüfuz etmesi yani emilmesidir. 1909 yılında Mc. Bain, adsorpsiyon ve absorpsiyon terimini içine alan “Sorpsiyon” ifadesini kullanmıştır [84-86].

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltildeki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltildeki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir [87]. Adsorpsiyon, bir katının veya sıvının yüzeyi veya ara kesiti üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin

artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Konsantrasyonun artması durumunda pozitif adsorpsiyon, konsantrasyonun azalması durumunda ise negatif adsorpsiyon yani desorpsiyon meydana gelir [88]. Başka bir tanımlama ile adsorpsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır. Katı yüzeyindeki adsorpsiyonda katının gözenekli olması ara kesitin yüzeyini artıracığından dolayı adsorpsiyon; gözenekli katılarda gözenekli olmayanlara göre çok daha fazla gerçekleşir [89]. Adsorpsiyon yoluyla tanecikleri tutan katı maddeye; adsorplayan, adsorban veya adsorbent; katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde veya adsorbat denir. Yüzeyde tutunmuş olan taneciklerin yüzeyden geri ayrılmasına ise desorpsiyon denir [90, 91].

Biyosorpsiyon ise belirli özellikteki hareketsiz, ölü veya canlı biyokütle tarafından, seyreltik veya konsantre ağır metal çözeltilisindeki metalin kimyasal bağlarla bağlanması olayıdır. Biyosorpsiyonda mikrobiyal hücreler hücre duvarı üzerinde, metalleri adsorbe eder ya da canlı hücrelerde biyoakümülyasyon ile biriktirir. Teorik olarak biosorpsiyon alanlarına metalin bağlanması, kovalent bağlarla gerçekleşir. Bu alanlara metalin elektrostatik bağlanması, metallerin iyonize olması ile mümkündür [31, 32, 92, 93].

Isısal veya kimyasal yöntemlerle öldürülmüş mikroorganizmalarla yapılan, adsorpsiyon işlemi "biyosorpsiyon" olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikroçökme vb. gibi bir çok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir. Öte yandan bazı öldürme tekniklerinin biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini arttırdığı da kanıtlanmıştır. İlk olarak 1966 yılında Polikarpov, radyoaktif elementlerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabildiğine dikkat çekerek, bu özelliğin mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız olduğunu iddia etmiştir.

3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç çeşit adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır:

3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir. Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbent yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorplanan moleküller birden çok tabaka oluşturabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çabuk gerçekleşir ve tersinirdir [94, 95].

3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Langmuir ve arkadaşlarına göre, adsorbatlar tüm atomlar ve moleküller arasında oluşan aynı özellikteki elektrostatik etkiler sayesinde adsorbent yüzeyinde tutulmaktadır [96]. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bir tepkime olduğundan dolayı daha yüksek aktivasyon enerjileri gerekmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon, katının tüm yüzeyinde değil yalnızca aktif merkezlerde olur. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

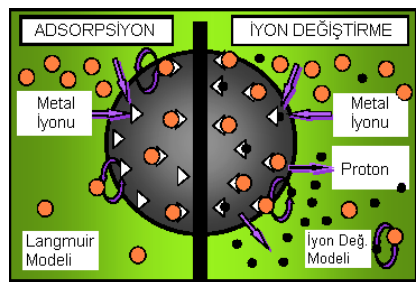
Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbent adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Oluşan bağ yapısı, bir bileşikteki kimyasal bağlar kadar kuvvetlidir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel

adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbentın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır [97]. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona göre daha seçicidir ve yalnızca adsorbatla adsorbentın kimyasal bağ yapabileceği durumlarda gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda ısı, bir kimyasal tepkimenin derecesinde olup 20-100 kcal/mol' lük bir enerjiye sahiptir [98].

3.2.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon terimi literatürde, elektrostatik adsorpsiyon, değişim adsorpsiyonu, mübadele adsorpsiyonu gibi isimlerle kullanılmaktadır. Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Ayrıca negatif yüklü karbon partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır.

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür. Şekil 3.1' de adsorpsiyon ve iyon değiştirme olayları arasındaki farklar görülmektedir [99]:



Şekil 3.1. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme olayları

İyon değiştiriciler, çözüner olmayan katı maddenin yüzeyindeki anyon veya katyonun, çözeltideki benzer yüklü iyon ile yer değiştirmesi ilkesine dayanır. Bu sentetik reçineler yapı olarak iki kısımdan oluşur. Bunlardan birincisi üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer), diğer kısmı ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplardan oluşturur. Bu hidrokarbon ağ genel olarak laboratuvarında kullanılan çözücülerde çözümezler. Fakat matrice bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir. Bu nedenle eğer bir değiştirici parçası, iyon içeren sulu eriyik ile temasa sokulursa, reçine ya da baştan bağlı olan iyonlarla değiştirilebilir. Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkileri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların özellikleri ile belirlenir. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki katyonlarla reaksiyona girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile reaksiyona girebilen anyon değiştiricilerdir. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfotrik iyon değiştiriciler adını alır.

İyon değiştiricilerin; metalik iyonların seçici ekstraksiyonu, çıkışta kirliliği gidermenin yüksek olması ve rejenerasyonun kolay olması gibi avantajları bulunmaktadır. Ancak bunun yanı sıra; yüksek debi ve metal varlığında düşük verim, askıdaki partiküllerin ön arıtmadan geçirilmesi, nisbeten pahalı oluşu ve ömrünü tamamladığında atık olarak atılması gibi dezavantajları da mevcuttur [100].

Literatürde mantar [101], bakteri (*Pantoea* sp. TEM18), maya, yosun, su bitkileri ve algler gibi yaşayan biyokütleler kadar, ağaç kabuğu [102], lignin, yerfıştığı kabukları, su sümbülü (*Eichhornia crassipes*) gibi ölü biyokütleler de biyosorbent olarak geniş oranda kullanılmıştır. Biyosorpsiyonun diğer klasik arıtma metodlarının üstündeki esas avantajları; düşük maliyet, seyreltik çözeltilerden yüksek verimle metal giderimi, ilaveten besi maddesi gerektirmemesi, biyosorbentin rejenerasyonu ve metal kazanımının mümkün olabilmesidir

3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonun büyüklüğü; sıcaklığa, pH' a, adsorplanan maddenin tabiatına, bulunduğu ortamdaki konsantrasyonuna (adsorplanan madde gaz ise; basıncına), adsorbent tabiatına, yüzey yapısına ve yüzey genişliğine bağlıdır. Adsorpsiyonda özellikle adsorbent yüzey genişliği çok önemlidir. Bunun için katı haldeki adsorbent mümkün olduğu kadar yüzeyini genişletmek amacıyla katı taneciklerinin boyutu küçültülür. Sıcaklık ve ortamdaki diğer çözülmüş maddeler de adsorpsiyon derecesini etkilemektedirler.

1. pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.
2. Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir [103].
3. Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Çok pürüzsüz gibi görünen yüzeylere mikro ölçekte bakıldığında aslında yüzeyin tüm alanı boyunca girinti ve çıkıntılar olduğu yani düzensizlik gösterdiği söylenebilir. Bu düzensiz bölgeler yüzey kuvvetlerinin dengelenmemiş olmasından dolayı kısmen hassastırlar. Bu bölgelerde katıların yüzey atomları, gaz ya da sıvı faz etrafındaki moleküller veya atomlarla etkileşebilirler. Aynı şekildeki saf kristallerin yüzeylerindeki etki alanları, kristaldeki atomik yapı nedeniyle düzensizdir. Böyle yüzeylerdeki aktif merkezler, adsorpsiyonu arttırmaktadır [104].

Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun

olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür.

Adsorbentler için gözenek büyüklüğü yarıçaplarına göre:

1. Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)
4. Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm), olarak tanımlanmaktadır.

Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [105-107]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler (film kütle transferi/sınır tabaka difüzyonu).
3. Sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (partikülüçi difüzyon).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbentin gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbentin gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak

bulunduğu çözücüdeki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [103].

3.4. Literatürde Kullanılan Bazı Adsorbentler

Birçok çalışmada; zeolitler, klinoptilolit, bentonit, alunit, perlit, sepiyolit, paligorskit, pirit, dolomit, illit, hematit, montmorillonit, vollastonit, antrasit, kaolin, feldispat, fosfojips, kum, ponza taşı, vs. gibi tabii maddeler adsorbent olarak kullanılmıştır. Günümüzde doğal veya sentetik olarak elde edilen birçok maddenin adsorbent olarak değerlendirilmesi hakkında çeşitli çalışmalar mevcuttur. Materyal maliyetini düşürmek için alternatif adsorbent olarak daha düşük maliyetli yer kömürü, odun talaşı, aktif kil, diatome toprağı, alum çamuru, alüminyum oksitler, boksit çamuru, arıtma çamuru, odun külü, uçucu kül, fırın külleri ve yünler üzerinde çalışılmıştır. Literatürde ayrıca; Silika jel, aktif alümina, polimerler (poliakrilamidin vs.), sphagnum turbası, tarımsal ve orman ürünleri atıkları, tanin jelleri ve diğer biyosorbentler gibi değişik örnekler, alternatif adsorbentler olarak önerilmektedir.

Tablo 3.1' de son yıllarda yapılmış olan çalışmalarda kullanılan, bazı doğal veya modifiye adsorbent çeşitleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Adsorbent olarak kullanılan bazı doğal malzemelerin ve endüstriyel-tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbentler	mg metal / g adsorbent									Ref.
	Cr(VI)	Cr(III)	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)	Au(III)	Ag(I)	
Sabitlemiş <i>Larrea tridentata</i> (Creosote Bush) biyokütlesi	(Kökler) 0.8	(Saplar) 52.07	-	(Yaprak) 36.4	(Kökler) 10.1	(Yaprak) 5.90	(Kökler) 6.24	-	-	[1]
	pH=5-6	pH=5-6	-	pH=5-6	pH=5-6	pH=5-6	pH=5-6	-	-	
<i>Solanum elaeagnifolium</i> biyokütlesi	2.2	2.8	13.1	20.6	18.9	6.5	7.0	-	-	[108]
	pH 2.0	pH 5.0	pH 5.0	pH 5.0	pH 5.0	pH 5.0	pH 5.0	-	-	
<i>S. noursei</i> sorbenti	-	-	9	36.5	-	-	-	-	-	[109]
	-	-	pH=5.5	pH=6	-	-	-	-	-	
Alg biyokütlesi (<i>Padina</i> sp.)	-	-	Lang 1.14 mmol/g	Lang 1.25 mmol/g	Lang 0.75 mmol/g	Lang 0.63 mmol/g	Lang 0.81 mmol/g	-	-	[110]
Alg biyokütlesi (<i>Sargassum</i> sp.)	-	-	0.99	1.16	0.76	0.61	0.50	-	-	
Alg biyokütlesi (<i>Ulva</i> sp.)	-	-	0.75	1.46	0.58	0.29	0.54	-	-	
Alg biyokütlesi (<i>Gracillaria</i> sp.)	-	-	0.59	0.45	0.30	0.28	0.40	-	-	
Alfalfa biokütlesi (<i>Medicago sativa</i>)	-	-	-	-	-	-	-	35.972	-	[111]
	-	-	-	-	-	-	-	pH=5	-	
Toprakta izole edilmiş bakteri türü (<i>Bacillus</i> sp. (ATS-1))	-	-	16.25	92.27	-	-	-	-	-	[112]
	-	-	pH=5	pH=3	-	-	-	-	-	
<i>Cladophora crispata</i> biyokütlesi	-	-	57.5	-	-	-	-	-	-	[113]
	-	-	pH=4.5	-	-	-	-	-	-	
Anaerobik granüler biyokütle	-	-	60Lang	286 Lang	64 Lang	25 Lang	-	-	-	[114]
	-	-	55 exp	255 exp	60 exp	26 exp	-	-	-	
	-	-	pH=5	pH=5	pH=5	pH=5	-	-	-	
<i>Rhodococcus opacus</i> biyokütlesi	-	Lang 1.404 mmol/g	Lang 0.506 mmol/g	Lang 0.455 mmol/g	-	-	-	-	-	[115]
	-	pH=6	pH=6	pH=5	-	-	-	-	-	
Ölü biyokütle (<i>Rhizopus arrhizus</i>)	-	-	-	55.6	26.8	18.7	13.5	-	-	[101]
	-	-	-	pH=5	-	pH=7	pH=7	-	-	
<i>Cassia grandis</i> Tohumu gum-graft-polymethylmethacrylat	-	-	-	126.58 Lang	-	-	-	-	-	[116]
	-	-	-	pH=2	-	-	-	-	-	
Gram-negative bakteri (<i>Pantoea</i> sp. TEM18)	204.1 Lang	-	31.3 Lang	-	58.1 Lang	-	-	-	-	[117]
	pH=3	-	pH=5	-	pH=6	-	-	-	-	
Atık biramayası biyokütlesi (<i>S. Cerevisiae</i>)	-	-	-	55.71 mg/g	-	-	-	-	-	[118]
	-	-	-	pH=5	-	-	-	-	-	
Yengeç kabuğu biyokütlesi	-	-	38.62	19.83	-	-	-	-	-	[119]
	-	-	pH=3.3	pH=5.5	-	-	-	-	-	
Arca kabuğu biyokütlesi	-	-	17.64	18.33	-	-	-	-	-	[120]
	-	-	pH=4.5	pH=4.7	-	-	-	-	-	
Modifiye edilmiş kabuk (<i>Pinus sylvestris</i>)	-	-	43	-	-	-	-	-	-	[120]
Modifiye edilmiş <i>Radiata</i> Çam kabuğu	-	-	57,5	-	-	-	-	-	-	[121]
	-	-	pH 4.5	-	-	-	-	-	-	
Nile gülü bitkisi tozu (water hyacinth)	-	-	-	27.4	-	-	-	-	-	[122]

Tablo 3.1. Devam

Adsorbentler	mg metal / g adsorbent									Ref.
	Cr(VI)	Cr(III)	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)	Au(III)	Ag(I)	
Damıtarak elde edilmiş Gül yaprağı çamuru (<i>Rosa centifolia</i>)	-	-	-	135.135 lang	-	-	104.16 lang	-	-	[123]
	-	-	-	87.74 ex	-	-	73.8 exp	-	-	
	-	-	-	pH=5	-	-	pH=5	-	-	
Modifiye Lignin(kavak)	-	-	-	9	7,5	7,5	-	-	-	[124]
Modifiye Lignin(kayın)	-	-	-	8,2	6,7	6,7	-	-	-	
Demirhindi ağacı aktif karbonu	-	-	-	134.22	-	-	-	-	-	[125]
	-	-	-	pH=6.5	-	-	-	-	-	
Palmye kabuğu aktif karbonu	-	-	-	95.2	-	-	-	-	-	[126]
	-	-	-	pH=5	-	-	-	-	-	
Palmye kabuğu aktif karbonu (AC)	-	-	-	-	11.9	-	-	-	-	[127]
	-	-	-	-	pH=5	-	-	-	-	
Granüler aktif karbon (GAC)	-	-	-	10.77	-	-	-	-	-	[128]
OXI-GAC (oksitlenmiş aktif karbon)	-	-	-	49.73	-	-	-	-	-	
ZnO parçacıkları	-	-	-	269.36	-	-	-	-	-	
ZnO-GAC (çinko oksit yüklenmiş GAC)	-	-	-	76.664	-	-	-	-	-	
Granüler aktif karbon	3.9	-	-	21.5	5.1	-	-	-	-	[129]
Bakterilerle doyurulmuş aktif karbon (<i>E. coli</i>) (M-B)	3.3	-	-	26.4	7.7	-	-	-	-	
	pH=6.5	-	-	pH=5.5	pH=6.5	-	-	-	-	
Zeytin çekirdeği atığı	-	-	3.19×10^{-5} mol/g	4.47×10^{-5} mol/g	6.88×10^{-5} mol/g	3.63×10^{-5} mol/g	-	-	-	[130]
	-	-	pH=6	pH=6	pH=6	pH=6	-	-	-	
Zeytin posası sorbenti	-	-	-	19.530	10.560	-	-	-	-	[131]
	-	-	-	pH=6	pH=4.5	-	-	-	-	
Sphagnum yosun turba	-	-	16.4 exp	-	-	8.52 exp	-	-	-	[132]
	-	-	pH=5	-	-	pH=5	-	-	-	
	-	-	12.57 Lang	-	-	8.8 Lang	-	-	-	
Duolite C-26 ion değiştirici	-	-	-	138.89	-	-	-	-	-	[133]
	-	-	-	pH=6 t=30 °C	-	-	-	-	-	
Formaldehitte polimerize edilmiş muz kabuğu	-	-	-	91.74	-	-	-	-	-	[134]
Sarı çarkıfelek meyvesi kabuğu	-	85.1	-	151.6	-	-	-	-	-	
	-	pH=5	-	pH=5	-	-	-	-	-	
Hardal kabuğu	-	-	-	30.48	42.85	-	-	-	-	[135]
	-	-	-	pH=6	pH=4	-	-	-	-	
Buğday kabuğu	-	-	25,73	49,97	39,99	19,56	33,81	-	-	[136]
Düşük-esterleşmiş pektin	-	-	-	Lang 624.84	-	-	-	-	-	[137]
Yüksek-esterleşmiş pektin	-	-	-	Lang 358.72	-	-	-	-	-	
Ca pectate	-	-	-	Lang 452.20	-	-	-	-	-	

Tablo 3.1. Devam

Adsorbentler	mg metal / g adsorbent									Ref.
	Cr(VI)	Cr(III)	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)	Au(III)	Ag(I)	
Modifiye edilmiş pektin			1.794 mmol/g	1.82 mmol/g			0.964 mmol/g			[138]
	-	-	pH=5 oda sic.	pH=5 oda sic.	-	-	pH=5 oda sic.	-	-	
Lizinle modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosan reçinesi	-	-	-	-	-	-	-	70.34		[139]
	-	-	-	-	-	-	-	pH=2		
Kitosarla kaplanmış-asitle işlem görmüş Hindistan cevizi kabuğu (CACSC)	-	-	-	-	-	-	60.41	-	-	[140]
Kitosarla kaplanmış-Hindistan cevizi kabuğu (CCSC)	-	-	-	-	-	-	50.93	-	-	
Asitle işlem görmüş Hindistan cevizi kabuğu (ACSC)	-	-	-	-	-	-	45.14	-	-	
Kitosan	-	-	33.44	-	-	-	-	-	-	[141]
	-	-	pH=6	-	-	-	-	-	-	
	-	-	47.85	-	-	-	-	-	-	
Kitosan /PVA (polivinil alkol)	-	-	47.85	-	-	-	-	-	-	[142]
	-	-	pH=6	-	-	-	-	-	-	
Sericite	-	-	Lang 1.674	Lang 4.697	-	-	-	-	-	[142]
	-	-	pH=5.5	pH=5.5	-	-	-	-	-	
Atık çay adsorbenti	-	-	48	65	-	-	-	-	-	[143]
	-	-	pH=5-6	pH=5-6	-	-	-	-	-	
Şeker pancarı küspesi	-	-	-	43.5	46.1	-	-	-	-	[144]
	-	-	-	pH=5	pH=5.3	-	-	-	-	
Şeker pancarı küspesi	-	-	20.96	74.59	24.73	11.738	-	-	-	[145]
	-	-	pH=5.5	pH=5.5	pH=5.5	pH=5.5	-	-	-	
Talaş (<i>Pinus sylvestris</i>)	-	-	-	22.22	19.08	-	-	-	-	[146]
	-	-	-	pH=5	pH=5	-	-	-	-	
Modifiye edilmiş talaş (<i>Acacia arabica</i>)	111.61	-	5.64	52.38	-	-	-	-	-	[147]
	pH=6	-	pH=6	pH=6	-	-	-	-	-	
Na-zenginleştirilmiş bentonit	-	-	-	-	-	-	54	-	-	[148]
Doğal bentonite	-	-	-	-	-	-	24	-	-	
Gördes zeoliti	-	-	-	-	-	-	6 (pH=4)	-	-	
Bigadiç zeoliti	-	-	-	-	-	-	3 (pH=4)	-	-	
Zeolite-Portland karışımı (ZeoAds)	-	-	23.25	27.03	10.87	-	12.85	-	-	[149]
Doğal fosfat	-	-	-	Lang 131	-	-	-	-	-	[150]
	-	-	-	pH=5 t=45 °C	-	-	-	-	-	
Düşük verimli kömür	-	-	1,62	-	-	-	1,2	-	-	[151]
Tiyoüre-Silika Jel	-	-	-	-	-	-	-	50.9	24.5	[152]

Kazemipour ve arkadaşları; ceviz (*Juglans regia L.*), fındık (*Corylus avellana*), fıstık (*Pistacia*), badem (*Amygdolus*) ve kayısı çekirdeği (*Armeniaca bulgar*) kabuklarını kullanarak geliştirdikleri aktif karbon ile endüstriyel atıksulardaki Cu, Zn, Pb ve Cd

iyonlarını gidermişlerdir. 15 dakika boyunca 800 °C sıcaklıkta maximum giderme verimleri elde etmişlerdir. Maximum giderme verimleri şöyledir; ceviz kabuğu ile %71 Zn, badem kabuğu ile %99.8 Cu, fındık kabuğu ile %96.9 Pb ve fındık kabuğu ile %90.5 Cd giderimi elde etmişlerdir [153].

Pradhan ve arkadaşları, sulu çözeltilerden kitosan içeren yengeç kabukları atığı ile Ni iyonu giderimi konusunda çalışmışlardır. Kitosanın şelatlaşma yeteneği onu mükemmel bir kirlilik giderici yapmaktadır [154].

Literatürde bir çok biosorbent çeşidiyle yapılan çalışmalarla ağır metallerin giderilmesi konularında çalışılsa da, biosorbentlerle renk giderilmesi konusunda yoğun araştırmalar da mevcuttur [155, 93].

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbentler bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Bir adsorpsiyon prosesinin performansının değerlendirilmesi için en sık başvurulan yol izoterm çalışmalarıdır. Ayrıca adsorpsiyon izotermi, kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır [156, 157].

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Adsorpsiyon izotermi en çok kullanılan matematiksel ifadeleri Langmuir, Freundlich ve Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) eşitlikleridir [158-161]. Bu eşitlikler gaz

adsorpsiyonu için çıkarılmıştır. Bu eşitlikler çözeltilere uygulandıklarında ise ifadelerde geçen basınç yerine, konsantrasyon veya aktivite terimleri kullanılır.

3.5.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi [96], adsorbent yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır.

Langmuir eşitliği, adsorbentin dış yüzeyinde metallerin tek tabaka kaplaması olayını açıklar ve aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (3.1)$$

şeklinde. Burada, q_e (mg/g) adsorbentin birim kütlesi başına dengede adsorplanan iyon kütlesi ve C_e (mg/L), adsorbe olmamış iyonun denge konsantrasyonudur. K_L ve a_L Langmuir izoterm sabitleridir. K_L/a_L teorik tek tabaka doyma kapasitesi (q_{max}) ni verir. C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafikten izoterm sabitleri bulunur [162].

(q_{max} (K_L/a_L)) tek tabakalı adsorbent kapasitesini göstermektedir (mg/L). C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. Burada q_{max} değeri adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılıma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder ($R_L=0$ tersinmez, $0 < R_L < 1$ elverişli, $R_L=1$ doğrusal, $R_L > 1$ elverişli olmayan).

3.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir [163]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.2)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/dm^3)

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

K_F : Deneysel olarak hesaplanır, adsorpsiyon kapasitesini gösterir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.3)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirilerek, Freundlich sabitleri; K_F ve n bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sifıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir [164, 165]:

3.5.3. Temkin izotermi

Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için Temkin izotermi kullanılmaktadır [166].

Temkin denklemi;

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada A ve B Temkin sabitleridir.

$$B = R \cdot T / b \quad (3.5)$$

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

q_e ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafiğin eğiminden B değeri, kesiminden de A değeri hesaplanabilir.

3.5.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich denklemi aşağıdaki gibidir,

$$q = q_m e^{(-\beta \epsilon^2)} \quad (3.6)$$

$$\epsilon = RT \ln[1 + (1/C_e)] \quad (3.7)$$

Çözeltideki sonsuzluktan, katının yüzeyine adsorplanan maddenin molekül başına adsorpsiyonunun ortalama serbest enerjisi olan ϵ değeri, β sabiti kullanılarak aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanır,

$$\epsilon = 1/\sqrt{2\beta} \quad (3.8)$$

ϵ : Denge konsantrasyonuyla ilgili Polanyi potansiyelidir.

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

3.6. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Bu, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon

basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

3.6.1. Partiküliçi difüzyon modeli

Partiküliçi difüzyon modelinde ilk hız [167, 168];

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} \quad (3.9)$$

Burada,

q_t = Adsorbent üzerinde adsorplanan metal iyonlarının miktarı (mg/g)

t = Zaman (dakika)

k_{int} = partikül içi difüzyon hızı sabitidir (mg/g dak^{1/2}).

Bu modelde eğri iki veya daha fazla kademeye tanımlanır. Eğrinin eğimi fazla olan ilk kademesi dış yüzey adsorpsiyonu veya ani adsorpsiyon kademesidir. İkincisi eğimi daha az olan tedrici adsorpsiyon kademesidir. Burada partikül içi difüzyon hızı kontrol eder. Üçüncü kademe ise, son denge kademesidir. Bu kademe, çözeltideki adsorbat konsantrasyonu azaldığı için, partiküliçi difüzyon hızı azalmaya başlar.

Partikül içi difüzyon hızı sabiti (k_{int}), $t^{1/2}$, e karşı çizilen q_t grafiğinin doğrusal çizgisinin eğiminden elde edilir.

3.6.2. Pseudo birinci mertebe hız modeli

Doğrusal pseudo (yalancıl) birinci mertebe modeli [169];

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.10)$$

Burada,

q_e = Adsorbent üzerinde dengede adsorplanmış metal iyonlarının miktarı (mg/g)

q_t = Adsorbent üzerinde t zamanında adsorplanmış metal iyonlarının miktarı (mg/g)

k_1 = hız sabitidir (dak⁻¹).

$\ln(q_e - q_t)$ ile t verilerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik denkleminde, birinci mertebe hız sabitleri hesaplanabilir.

3.6.3. Pseudo ikinci mertebe hız modeli

Pseudo (yalancıl) 2. mertebe hız modeli şöyledir [170];

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.11)$$

Burada,

k_2 = Pseudo 2. mertebe hız sabitidir (g/mg dak).

t' ye karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun denklemindeki eğimden q_e , kesimden de hız sabiti k_2 ' nin değerleri bulunur.

3.6.4. Elovich denklemi

Elovich denklemi, katılar üzerinde gazların kemisorpsiyon kinetiklerini tanımlamada yaygın olarak kullanılmaktadır ve aşağıdaki gibi ifade edilir [171]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.12)$$

Burada, α ilk sorpsiyon hız sabiti ve β kemisorpsiyon için aktivasyon enerjisi ile ilgili sabittir. Elovich denklemi sabitleri, q_t ile $\ln t$ arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktası değerlerinden bulunur.

3.7. Adsorpsiyon için Termodinamik Değerlendirmeler

Tepkime hız sabiti k' nin sıcaklıkla değişimi ilk kez 1889 yılında, Svante Arrhenius tarafından aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$k = Z_u \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.13)$$

Arrhenius denklemi adı verilen bu eşitlikte ,

Z_u = Tepkime için belirli olan bir sabit

E_e = Tepkimenin etkinleşme enerjisi

R= Gaz sabiti

T= Mutlak sıcaklık

e= Doğal logaritma tabanı

burada R' nin birimi $J mol^{-1}K^{-1}$ ise E_e 'nin birimi de $J mol^{-1}$ olmalıdır.

E_e etkinleşme enerjisi ve daha büyük enerjiye sahip çarpmışmaların, toplam çarpışmalar içindeki kesrini veren $e^{-E_e/RT}$ çarpanına Boltzmann faktörü adı verilir. Maxwell-Boltzmann yasasından türetilen bu faktörü yalnızca tek satırda yazabilmek için $\exp(-E_e/RT)$ şekli kullanılır. Buna göre hız sabiti $k = Z_u \exp(-E_e/RT)$ şeklinde yazılabilir [97].

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon olayı kendiliğinden olmaktadır. Adsorpsiyon sırasındaki Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler, katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS , daima negatif işaretlidir. Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (3.14)$$

denkleminde ΔH değerinin negatif değerlerde olması gerekir [172].

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (3.15)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbentin birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (3.16)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $1/T$ değerinin $\ln K_c$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğiminden ΔH^0 ve kesim noktasından da ΔS^0 hesaplanır.

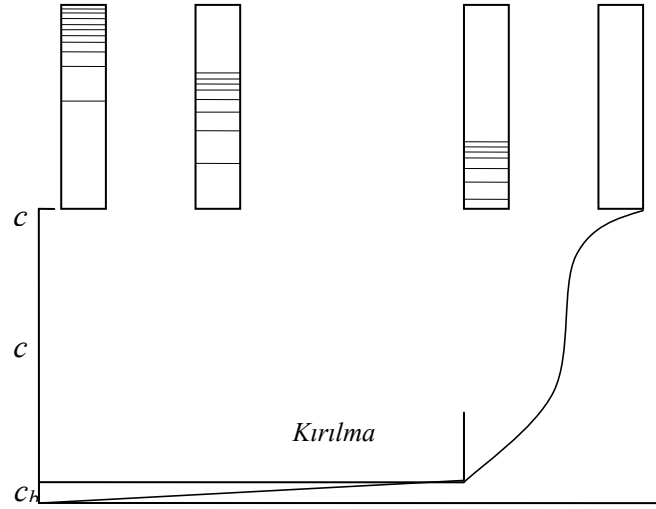
$$\ln K_c = \frac{(T \cdot \Delta S^0) - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (3.17)$$

$\Delta H'$ in pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, $\Delta G'$ nin negatif değerleri ise adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 in pozitif değerleri adsorpsiyon sırasında sıvı-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. İyonların adsorpsiyonu sonucunda, iyonlara koordine olmuş düzenli su moleküllerinin sayısı azalır ve su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Ayrıca, iyon-adsorbent çevresinde serbest su moleküllerinin yeniden yönlenmesi ve yapılanması sırasında, mevcut su yapısı yeni ve daha düzensiz hale geçer. Adsorpsiyon sonucunda oluşan yeni düzensiz su yapısı entropinin artışına yol açmaktadır [173]. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde H_2 gazının cam üzerinde tutulması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir [88].

3.8. Kolon Deneyleri

3.8.1. Kırılma zamanı

Sürekli karbon filtreler, sabit duruma ulaşmayan bir sistem olarak düşünülebilir. Yani, yataktan geçen su miktarı arttıkça sanki, adsorbent de gittikçe artan miktarda uzaklaşmaktadır. Sistemin mekanizması Şekil 3.2 üzerinde açıklanabilir.



Şekil 3.2. Sürekli bir kolonda adsorpsiyon mekanizması

Başlangıçta, su kolondan geçerken, hemen üst tabakada adsorpsiyon olur. Suyun kolondan geçmeye devam etmesiyle, giriş konsantrasyonu ile dengedeki adsorpsiyon zonu aşağı doğru hareket eder. Bu zon, yatağın dibine yaklaşırken, çıkış konsantrasyonu artar. Maksimum çıkış konsantrasyonuna ulaşmadan önce, yatak içinden geçen suyun hacmi “kırılma noktasını” gösterir. Adsorpsiyon zonu, yatağın dibine inerken, çıkış konsantrasyonuna eşitleninceye kadar artmaya devam eder.

Kırılma noktası zamanı;

1. Yatak yüksekliği azaldıkça azalır.
2. Adsorbentin tane büyüklüğü arttıkça azalır.
3. Akış hızı arttıkça azalır.
4. Giriş konsantrasyonu arttıkça azalır

3.8.2. Kolon' un adsorpsiyon kapasitesi ve Adams-Bohart teorisi

Adams ve Bohart, sürekli karbon kolonlarında kullanılan, yüzey-reaksiyon-hız teorisine dayanan bir formül geliştirmişlerdir [174].

$$\ln(C_o/C_b) = \ln\left(e^{K.N_o.X/v} - 1\right) - K.C_o.t \quad (3.18)$$

$e^{K.N_o.X/v}$ ifadesi 1 den büyük olduğundan dolayı (3.18) denklemini basitleştirilerek,

$$t = \left(\frac{N_o}{C_o.v}\right) \left[X - \left(\frac{v}{K.N_o}\right) \cdot \ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) \right] \quad (3.19)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

t =Servis süresi (saat)

v =Lineer akış hızı (m/saat)

X=Yatak derinliği (m)

K=Hız sabiti

N_o = Adsorplama kapasitesi (kg/m^3 adsorbent)

C_o =Giriş konsantrasyonu (mg/L)

C_b =Müsaade edilen çıkış konsantrasyonu (mg/L)

(3.19) denkleminde $t=0$ alınırsa

$$X = (v/K.N_o) \ln(C_o/C_b - 1) \quad (3.20)$$

elde edilir. Burada X, kritik yatak derinliğidir. (3.19) denkleminde adsorpsiyon kapasitesi (N_o), t ile X arasında çizilen grafikten bulunabilir. Elde edilen doğrunun eğiminden N_o , ordinat kesiminden de hız sabiti (K) hesaplanır;

$$-b = (1/C_o.K) \ln(C_o/C_b - 1) \quad (3.21)$$

Sürekli karbon kolonlarının en ekonomik uygulaması, çok sayıda kolonla çalışmak suretiyle gerçekleşir. Bu şekilde sistemlerde, birinci kolon doyma noktasına ulaşırken, son kolon da kırılma noktasına ulaşmış olur. Daha sonra, son kolon taze karbonlu yeni bir kolonla değiştirilebilir ve birinci kolon çıkarılarak, son kolon onun yerine konulabilir [175, 176].

3.9. Desorpsiyon

Adsorpsiyon, yapılan diğer tanımların yanı sıra, bir katı adsorbentın bağlı yüzeyinde adsorplanmak suretiyle çözünen maddelerin zenginleştirilmesidir. Aktif merkez olarak adlandırılan adsorbentın yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Bu aktif merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorbent üzerinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorbent kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur.

3.10. Adsorbentın Geri Kazanılması

Adsorbent yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuçta adsorbent etkin adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorbente etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine rejenerasyon veya geri kazanım denir. Kullanılan adsorbentın fiziksel kuvveti, geri kazanım süreci boyunca dayanabilecek büyüklükte olmalıdır. Ancak zamanla ısısız yayılma, büzülme ve sonunda yapının parçalanması nedeniyle az bir miktar adsorbent kaybolur veya oksitlenir. Yüksek sıcaklıklardaki yapısal bozulmalar sonucunda adsorbentler tersinir olmayan değişimlere uğrarlar. Bu durumda gözenek yapısı bozulur ve safsızlıklar bu yapıda birikir. Böylece adsorbentın adsorplama özelliği azalır. Gözenekler safsızlıklarla dolduğundan dolayı difüzyon azalır ve sonuçta rejenerasyon edilemeyecek duruma gelir.

BÖLÜM 4. GEREÇ VE YÖNTEMLER

4.1. Kullanılan Taninler ve Özellikleri

İstanbul Tuzla Deri Organize Sanayi Bölgesindeki deri işleyen ve satan kuruluşlardan Mimoza (*Mimosa-Acacia mollissima*), Kebrako (*Quebracho-Schinopsis sp.*), Gambir (*Gambier-Uncaria gambir*), Kestane (*Chestnut-Castanea sativa*), Meşe Palamudu-Valeks (*Valonia- Quercus İthaburensis*), Tara (*Caesalpinia spinosa*) taninleri gibi farklı türlerdeki taninler temin edilmiştir. Bu taninlerden Kondanse ve Hidrolize olabilen farklı tanin türleri kullanılarak reçineler hazırlanmıştır. Çalışmalara başlarken 3 çeşit hidroliz olabilen (Valonia, Kestane, Tara) ve 3 çeşit konsanse tanin (Mimoza, Kebrako ve Gambir) türü olmak üzere toplam 6 çeşit tanin ile 3 adet farklı aldehit (formaldehit, asetaldehit ve benzaldehit) türü kullanılmıştır.

Birçok metal iyonunun adsorpsiyon mekanizması metal iyonu ile reçine arasında bir kimyasal bağ oluşumunu içerir. Dolayısıyla burada reçinenin kimyasal özellikleri çok büyük önem arz etmektedir. Değişik şekillerde modifiye edilerek geliştirilmiş olan tanin reçineler arasında küçük fakat anlamlı farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu farklar, reçinenin kimyasal yapısındaki ve üretim metodlarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Örneğin; Pb^{2+} metal iyonu içeren sentetik bir atıksu numunesi ile farklı şekilde modifiye edilmiş olan yaklaşık 13 kadar farklı tipteki reçineler belli miktarlarda tartılarak sulu çözeltideki metal iyonlarıyla muamele edilerek metallerin adsorpsiyonu sağlanmıştır.

Yapılan metal analizleri sonucunda, örneğin, reçinelerden biri Pb^{2+} iyonunu çok iyi adsorplarken diğer bir reçinenin ise Pb^{2+} iyonunu çok az tuttuğu fakat diğer metalleri çok iyi adsorpladığı görülmüştür. Bu deneyler diğer Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} , Cu^{2+} ,

Cr⁶⁺ metal iyonlarını içeren numuneler için de uygulanmış ve bu ön denemeler sonucunda bir metali en iyi adsorplayan en verimli reçineler seçilmiştir.

4.2. Tanin Reçinelerinin Hazırlanması

Aşağıdaki şekilde örneği gösterilen çalışma planında; bazı süreler ve bazı kimyasalların miktarları biraz azaltılıp-artırılarak ve ayrıca baz yerine asitler de denenerek farklı türlerde reçine örnekleri elde edilmiştir. Elde edilen bu reçineler iyice kurutulup suyu giderildikten sonra öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numunelerden belli miktarlar tartılıp alınarak, 1 Litresinde 10mg metal iyonu (10mg M⁺/L) olacak şekilde hazırlanmış olan standart metal çözeltileri ile 350 rpm' de 45 dakika süresince muamele edilmiştir. Bu sayede adsorplanmış olan metal konsantrasyonları, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre' de ölçülmüştür.

Belirlediğimiz kondanse ve hidrolize tanin türlerinin; formaldehit, asetaldehit ve benzaldehitlerle asidik ve bazik ortamdaki farklı şekilde ve sürede gerçekleştirilen reaksiyonlarıyla reçineler üretilmiştir. Taninlerin formaldehit ile lineer olmayan polikondenzasyonu sağlanarak, çözünmez hale gelmeleri sağlanmıştır. Ön adsorpsiyon deneyleri için hazırlanan farklı reçineleri hazırlamada kullanılan reçine tarifleri Tablo 4.1' deki örnekle genel olarak ifade edilmiştir.

Tablo 4.1. Tanin reçinelerinin genel tarifi

	1. Formaldehit ile
1-Kestane	8g tartıp al
2-Kebrako	65 mL formaldehit ekle
3-Gambier	5 dakika karıştır
4-Valeks	25 mL amonyak ekle
5-Mimoza	35 dakika karıştır
6-Tara	süz
	50 mL saf su ekle
	70 °C' de 3 saat beklet
	süz
	50 mL 0,1 N nitrik asit ekle
	30 dakika karıştır
	süz
	80 °C' de 2 saat beklet
	2. Asetaldehit ile
1-Kestane	8g tartıp al
2-Kebrako	65 mL asetaldehit ekle
3-Gambier	5 dakika karıştır
4-Valeks	25 mL amonyak ekle
5-Mimoza	35 dakika karıştır
	süz
	50 mL saf su ekle
	70 °C' de 3 saat beklet
	süz
	50 mL 0,1 N nitrik asit ekle
	30 dakika karıştır
	süz
	80 °C' de 2 saat beklet
	3. Benzaldehit ile
1-Kestane	8g tartıp al
2-Kebrako	65 mL benzaldehit ekle
3-Gambier	5 dakika karıştır
4-Valeks	25 mL amonyak ekle
5-Mimoza	35 dakika karıştır
	süz
	50 mL saf su ekle
	70 °C' de 3 saat beklet
	süz
	50 mL 0,1 N nitrik asit ekle
	30 dakika karıştır
	süz
	80 °C' de 2 saat beklet

Buradaki, Mimoza, Kebrako ve Gambir, Valeks, Kestane, Tara taninlerinin her biri, karşısında görülen aldehit çeşidi ile listedeki miktarlara göre karıştırılarak her biri ayrı kod ile kodlanmış olan yaklaşık 50' den fazla reçine üretilmiştir. Üretilen reçinelerden ilk denemelerde en verimli görülen 16 tanesi tekrar üretilerek ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Ön adsorpsiyon deneylerinde kullanılan 16 adet reçine tarifi Tablo 4.2' de sıralanmıştır.

Tablo 4.2. Tanin reçinelerin hazırlanması

1	<p>KEB 1AS 8 gr kebroke tanin+65 ml formaldehit→5 dk karıştırma 25 ml sülfürik asit (10 N)→35 dk karıştırma→süzüldü 50 ml saf su eklenerek 70 °C de 2 gün etüvde bekletme→dövüldü 50 ml 0,1 N nitrik asit→30 dk karıştırma→süzüldü 80 °C deki etüvde 2 saat kurutuldu→ezildi</p>
2	<p>KEBNa1 50 gr tanin + 100 ml NaOH (0,25 mol/dm³) → karıştırıldı 12,5 ml formaldehit eklendi → karıştı → etüve konu Kuruyunca ezildi → 100 ml HNO₃ (0,1 N) eklendi. Karıştırıldı, çökmeye bırakıldı Süzüldü → saf su ile yıkama yapıldı → süzüldü 105 °C' de etüvde kurutuldu→ezildi → tane boyutlarına ayrıldı</p>
3	<p>KEBNa2 20 gr tanin+40 ml formaldehit → karıştırıldı 10 ml NaOH (0,25 mol/dm³) eklendi → karıştı → etüve konu Kuruyunca ezildi → 50 ml HNO₃ (0,1 mol/dm₃) eklendi. Karıştırıldı çökmeye bırakıldı Süzüldü → saf su ile yıkandı → süzüldü 105 °C' de etüvde kurutuldu→ezildi → tane boyutlarına ayrıldı</p>
4	<p>KEB 3A 8 gr kebroke tanin+65 ml formaldehit→5 dk karıştırma 25 ml amonyak→35 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 50 ml saf su eklenerek 80 °C de 3 sa etüvde bekletme→süzüldü 50 ml 0,1 N nitrik asit→30 dk karıştırma 1 gün oda sıcaklığında bekletildi→süzüldü 80 °C deki etüvde 2 saat kurutuldu→ezildi</p>
5	<p>VAL 1C 8 gr valeks tanin+50 ml formaldehit→30 dk karıştırma 25 ml amonyak→30 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 50 ml saf su eklenerek 70 °C de 3 sa etüvde bekletme oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 50 ml 0,1 N nitrik asit→30 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 80 °C deki etüvde 2 saat kurutuldu→ezildi</p>
6	<p>VAL 1E 8 gr valeks tanin+50 ml formaldehit→30 dk karıştırma 25 ml amonyak→30 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 50 ml saf su eklenerek 70 °C de 3 sa etüvde bekletme oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 50 ml 0,1 N nitrik asit→30 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 80 °C deki etüvde 2 saat kurutuldu→ezildi</p>
7	<p>VAL2D 50 gr tanin + 125 ml amonyak → karıştırıldı 62,5 ml formaldehit → karıştı → etüve konu Kuruyunca ezildi → 100 ml HNO₃ (0,1 N) eklendi. Karıştırıldı, çökmeye bırakıldı Süzüldü → saf su ile yıkama yapıldı → süzüldü 105 °C' de etüvde kurutuldu→ezildi → tane boyutlarına ayrıldı.</p>
8	<p>VAL NA1 20 gr valeks tanin+40 ml NaOH (0,25 mol/dm³) → çözülene kadar karıştırma 5 ml formaldehit eklendi → karıştı → etüve konu Kuruyunca ezildi → 50 ml HNO₃ (0,1N) eklendi. Karıştırıldı çökmeye bırakıldı Süzüldü → 100 ml saf su ile yıkandı → süzüldü 80 °C deki etüvde kurutuldu→ezildi</p>

Tablo 4.2. Devam

9	<p>KES 1E 8 gr kestane tanin+50 ml formaldehit→30 dk karıştırma 25 ml amonyak→30 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 50 ml saf su eklenerek 70 °C de 3 sa etüvde bekletme oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 50 ml 0,1 N nitrik asit→30 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 80 °C deki etüvde 2 saat kurutuldu→ezildi</p>
10	<p>KES 1C 8 gr kestane tanin+50 ml formaldehit→30 dk karıştırma 25 ml amonyak→30 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 50 ml saf su eklenerek 70 °C de 3 sa etüvde bekletme oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 50 ml 0,1 N nitrik asit→30 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 80 °C deki etüvde 2 saat kurutuldu→ezildi</p>
11	<p>KES 2D 8 gr kestane tanin+65 ml formaldehit→15 dk karıştırma 25 ml amonyak→60 dk karıştırma oda sıcaklığında 2 gün bekletildi→süzüldü 50 ml saf su eklenerek 80 °C de 3 sa etüvde bekletme→süzüldü 50 ml 0,1 N nitrik asit→60 dk karıştırma oda sıcaklığında 1 gün bekletildi→süzüldü 80 °C deki etüvde 2 saat kurutuldu→ezildi</p>
12	<p>MİM 2A 8 gr mimoza tanin+65 ml asetaldehit→5 dk karıştırma 25 ml amonyak→35 dk karıştırma oda sıcaklığında 2 gün bekletildi→süzülemedi 50 ml saf su eklenerek 70 °C de etüvde bekletme kuruduktan sonra da ezildi</p>
13	<p>GAM NA1 20 gr gambier tanin+40 ml NaOH (0,25 mol/dm³) → çözülene kadar karıştırma 5 ml formaldehit eklendi → karıştı → etüve kondu Kuruyunca ezildi → 50 ml HNO₃ (0,1N) eklendi. Karıştırıldı çökmeye bırakıldı Süzüldü → 100 ml saf su ile yıkandı → süzüldü 80 °C deki etüvde kurutuldu→ezildi</p>
14	<p>TARA1 20 gr tanin+50 ml formaldehit → çözülene kadar karıştırma 25 ml amonyak→ karıştı → etüve kondu Kuruyunca ezildi → 50 ml HNO₃ (0,1N) eklendi. Karıştırıldı çökmeye bırakıldı Süzüldü → 100 ml saf su ile yıkandı → süzüldü 90 °C deki etüvde kurutuldu→ezildi</p>
15	<p>VAL 1B 8 gr valeks tanin+65 ml benzaldehit→5 dk karıştırma 25 ml amonyak→35 dk karıştırma→süzüldü 50 ml saf su eklenerek 70 °C de 3 sa etüvde bekletme→süzüldü 50 ml 0,1 N nitrik asit→30 dk karıştırma→süzüldü 80 °C deki etüvde 2 saat kurutuldu→ezildi</p>
16	<p>MİM 2AS 8 gr mimoza tanin+65 ml formaldehit→5 dk karıştırma 25 ml sülfürik asit (10 N)→35 dk karıştırma 1 gün oda sıcaklığında çökmeye bırakıldı→süzüldü 50 ml saf su eklenerek 70 °C de 2 sa bekletme→süzüldü 50 ml 0,1 N nitrik asit→30 dk karıştırma 1 gün oda sıcaklığında çökmeye bırakıldı→süzüldü 70 °C deki etüvde 3 saat kurutuldu→ezildi</p>

Çalışmalarda Mimoza, Kebrako, Gambir, Valeks, Kestane ve Tara taninlerinden farklı reçineler hazırlanmasına karşın, ön adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarına göre en iyi adsorplama kapasitesi gösteren reçinelerin, Valeks ve Kebrako taninleriyle hazırlanan reçineler olduğu görülmüştür. Bu sebeple yapılan adsorpsiyon çalışmaları; VAL2D, KEBNa1 ve KEBNa2 reçineleriyle gerçekleştirilmiştir.

Bundan sonra, VAL2D, KEBNa1 ve KEBNa2 şeklinde kodlanmış reçineler için sırasıyla; “valeks reçinesi”, “kebrako1 reçinesi” ve “kebrako2 reçinesi” isimleri kullanılacaktır.

4.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Metal İyonları

Çalışmalarda Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ metal iyonlarını içeren Merck marka hazır standart çözeltiler seyreltilerek kullanılmıştır. Bu çözeltilerin kimyasal içeriği aşağıdaki gibidir (Bkz. Tablo 4.3). Titrisol olarak adlandırılan çözeltilerde, çözelti bir ampul içerisinde konsantre halde bulunmaktadır. Belirtilen hacme saf su ile seyreltilmesi ile üzerinde yazılan derişim elde edilmektedir. Bu çözeltilerin derişimlerinin ayarlanma işlemleri yapılmıştır [177, 178].

Metallerin konsantrasyonu belli olan Merck marka hazır standart çözeltilerinin hazırlandığı bileşiklerinin isimleri Tablo 4.3’ te verilmiştir.

Tablo 4.3. Metallerin konsantrasyonu belli olan Merck marka hazır standart çözeltileri

Marka kodu	Metal adı	Metal standartı hazırlanan bileşik
109948	Krom standart çözeltisi 1000 mg Cr	($CrCl_3$ in 4,2% HCl)
109987	Bakır standart çözeltisi 1000 mg Cu	($CuCl_2$ in H_2O)
109969	Kurşun standart çözeltisi 1000 mg Pb	($Pb(NO_3)_2$ in H_2O)
109960	Kadmiyum standart çözeltisi 1000 mg Cd	($CdCl_2$ in H_2O)
109989	Nikel standart çözeltisi 1000 mg Ni	($NiCl_2$ in H_2O)
109868	Altın standart çözeltisi 1000 mg Au	[$H(AuCl_4) \cdot 3H_2O$ in 12,7% HCl]
109906	Gümüş standart çözeltisi 1000 mg Ag	($AgNO_3$ in HNO_3 5%)

4.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Taramalı Elektron Mikroskobu ile adsorbentin yüzey görüntüleri Jeol JSM-6060LV Scanning Electron Microscopy Cihazı ile elde edilmiştir. Ham taninlerin ve hazırlanan reçinelerin Enerji Dağıtıcı Spektrofotometre (Energy Dispersive Spectrofotometer) analizleri; Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan, EXRF SYSTEMS, Inc 500 Digital Processing Cihazı ile yapılmıştır. Transform Infrared (FT-IR) spektrumları; Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan, Mattson 60R marka IR cihazı ile elde edilmiştir.

Kebrako1-2 ve tanin reçinelerinin Çok Noktalı B.E.T. Yüzey alanı analizleri; ODTÜ Merkezi Laboratuvar, Arge Eğitim ve Ölçme Merkezi' nde Gaz Adsorpsiyon cihazı (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System) ile yapılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri de ODTÜ Merkezi Laboratuvar, Arge Eğitim ve Ölçme Merkezi' nde yaptırılmış ve Malvern Instruments marka cihaz ile elde edilmiştir.

Metal konsantrasyonlarının ölçümleri ise, Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde bulunan, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazı (AAS) ile yapılmıştır.

4.5. Deneysel Çalışma Metodları

Kondanse ve hidrolize olabilen taninlerden olan iki farklı tanin türü kullanılarak hazırlanan reçineler ile metallerin belli konsantrasyonları reaksiyona konularak 180 dakika süreyle karıştırılmıştır. Bu adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyonun denge zamanı olarak toplam 180 dakika esas alınmıştır ve tüm çalışmalar da bu şekilde yürütülmüştür.

Her deneyde aşağıdaki başlıklarda görülen 5 parametreden biri değiştirilirken diğer parametreler sabit tutularak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Örneğin pH için kontrollü deneyler yapılırken, başlangıç konsantrasyonu belli olan bir çözelti ile belli miktarda tanin reçinesi toplam 3 saat süresince 350 rpm devirde karıştırılarak 1., 2.,

3., 4., 5., 10., 15., 20., 25., 30., 40., 50., 60., 75., 90., 105., 120., 140., 160., ve 180. dakikalarda numuneler alınmış ve numunelerin analizleri Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre (AAS) cihazında yapılmıştır. Metallerin adsorplanmış miktarı, çözeltinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki konsantrasyonları farkından hesaplanmıştır.

4.5.1. Tane boyutunun incelenmesi

Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, adsorbent tanecik boyutunun (T.B.) etkisi incelenmiştir. Tane boyutunun adsorpsiyona etkisini incelemek için;

- <38 μm ;
- 38-53 μm arası;
- 53-75 μm arası;
- 75-100 μm arası ve
- 100-150 μm arası tane boyutunda olan 5 adet farklı tane boyutundaki reçineler kullanılarak deneyler yapılmıştır.

Reçine haline getirildikten sonra öğütülen tanin reçinesi ASTM tipi eleklerde elenerek 5 farklı tane boyutu elde edilmiştir. Bu çalışmalarda; adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak (rpm-revolutions per minute); sıcaklık=20 $^{\circ}\text{C}$; ve başlangıç konsantrasyonu $C_0=10\text{mg/L}$ olacak şekilde alınmış ve tanin reçineleriyle adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Ortam pH' ı olarak çözeltinin kendi ilk pH' ı kullanılmıştır. Herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır.

4.5.2. Karıştırma hızının incelenmesi

Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisini incelemek için, çalışmalarda her metal iyonu için 5 farklı devirde karıştırma hızı kullanılmıştır. Bu karıştırma hızları;

- 130 rpm,
- 250 rpm,
- 350 rpm,
- 450 rpm ve

e. 800 rpm' dir.

Bu çalışmalarda; adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; sıcaklık=20 °C; ve başlangıç konsantrasyonu $C_0=10\text{mg/L}$ olacak şekilde alınmış ve tanin reçineleriyle adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Ortam pH' ı olarak çözeltinin kendi ilk pH' ı kullanılmıştır. Herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır.

4.5.3. pH değişiminin incelenmesi

Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna pH değerinin etkisini incelemek üzere çözeltinin pH' ı asit veya baz ilavesi ile ayarlanarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Burada asit ve baz olarak, değişik konsantrasyonlardaki HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Her metal iyonu için 6 farklı ortam pH' ında reçinelerle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda; adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak.; sıcaklık=20 °C; ve başlangıç konsantrasyonu $C_0=10\text{mg/L}$ olacak şekilde alınmış ve tanin reçineleriyle adsorpsiyon işlemi yapılmıştır.

Metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna pH değerinin etkisini incelemek üzere yapılan çalışmalarda 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 olan pH değerleri seçilmiştir. Yapılan pH ayarlamalarında pH değerinde ± 0.05 sapma sözkonusudur.

4.5.4. Sıcaklık değişiminin incelenmesi

Sıcaklığın tanin reçineleri üzerindeki metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 5 farklı sıcaklıkta adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Her metal iyonu için çalışmalar; 20 °C, 30 °C, 50 °C, 70 °C ve 90 °C sıcaklıklarda yürütülmüştür.

Sıcaklık ayarlamaları; çoklu manyetik karıştırıcılı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

4.5.5. Başlangıç konsantrasyonunun incelenmesi

Her metal iyonu için Merck marka standart çözelti, gerekli görülen konsantrasyonlarda seyreltilerek başlangıç konsantrasyonu çalışmalarında kullanılmıştır. Her metal iyonu için başlangıçtaki metal konsantrasyonları; 10, 25, 50, 75, 100 ve 150 mg/L olacak şekilde ayarlanarak, başlangıç konsantrasyonu değişiminin tanin reçinesinin adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir.

4.5.6. Desorpsiyon çalışmaları

Desorpsiyon çalışmalarında Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} metal iyonlarını ayrı ayrı adsorplamış olan tanin reçinelerinin farklı derişimlerdeki H_2SO_4 , HNO_3 ve HCl asit çözeltileri içerisindeki desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları, 30 dakika ve 10 dakika süreyle oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

4.5.7. Kolon deneyleri

Kolon deneyleri, Pb^{2+} metal iyonunun 10 mg/L' lik sabit besleme konsantrasyonunda ve tanin reçinesinin 0.25 cm, 0.50 cm ve 1.0 cm yatak yüksekliklerinde yapılmıştır. Kolon deneylerinde, 10mmx120 mm cam kolon kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

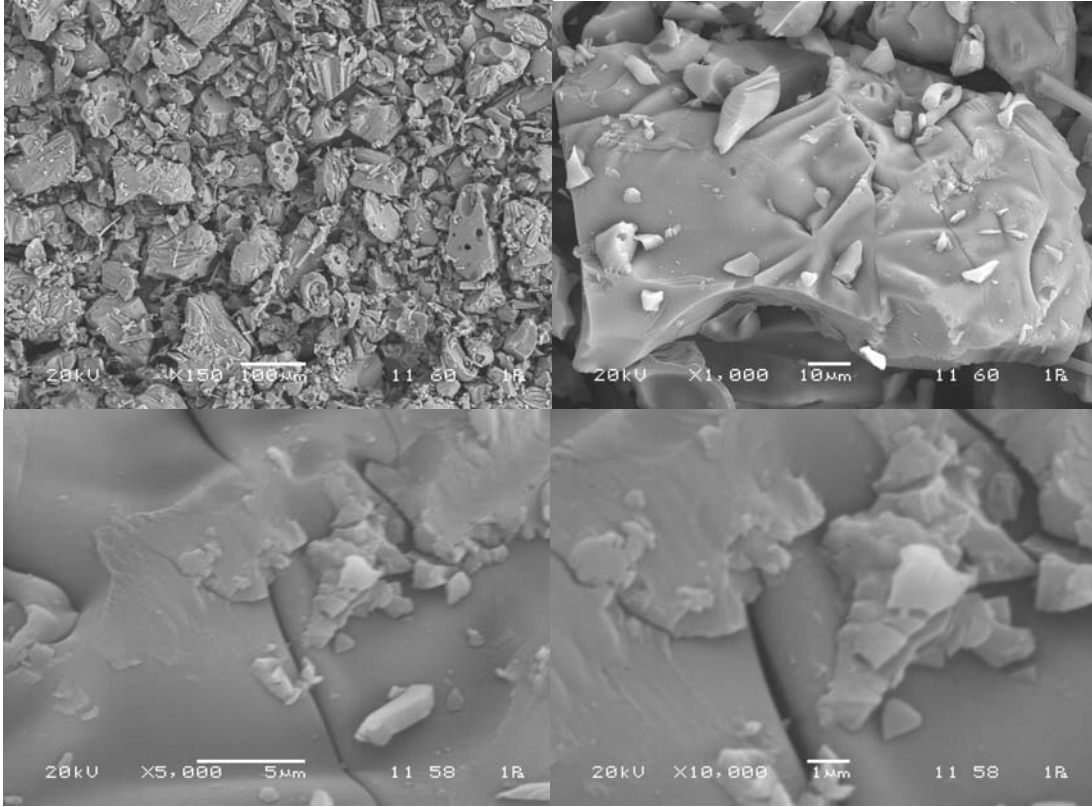
BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Adsorbent Karakterizasyonu

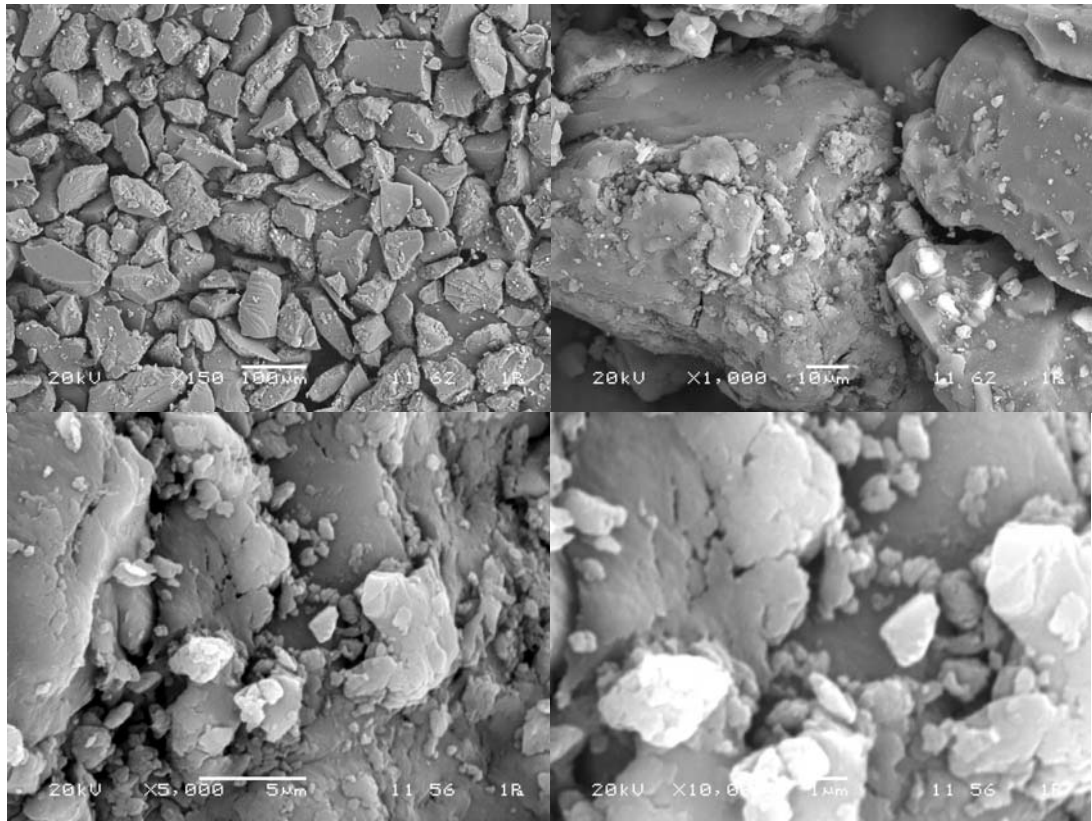
Hazırlanan reçinelerin Taramalı Elektron mikroskobu (TEM) ile görüntüleri çekilmiştir. Tanin ve tanin reçinelerinin fonksiyonel gruplarındaki titreşim frekansı değişiklikleri FT-IR kullanılarak ölçülmüştür. BET yüzey alanları ve Zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Adsorbentlerin adsorpsiyon işlemi için ne ölçüde uygun olduğunu belirlemek açısından adsorpsiyon karakterizasyonu yapmak çok önemlidir. Üretilen tanin reçinelerinin adsorplama kapasitesi ile fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi konusunda yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

5.1.1. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ile yapılan adsorbent karakterizasyonu

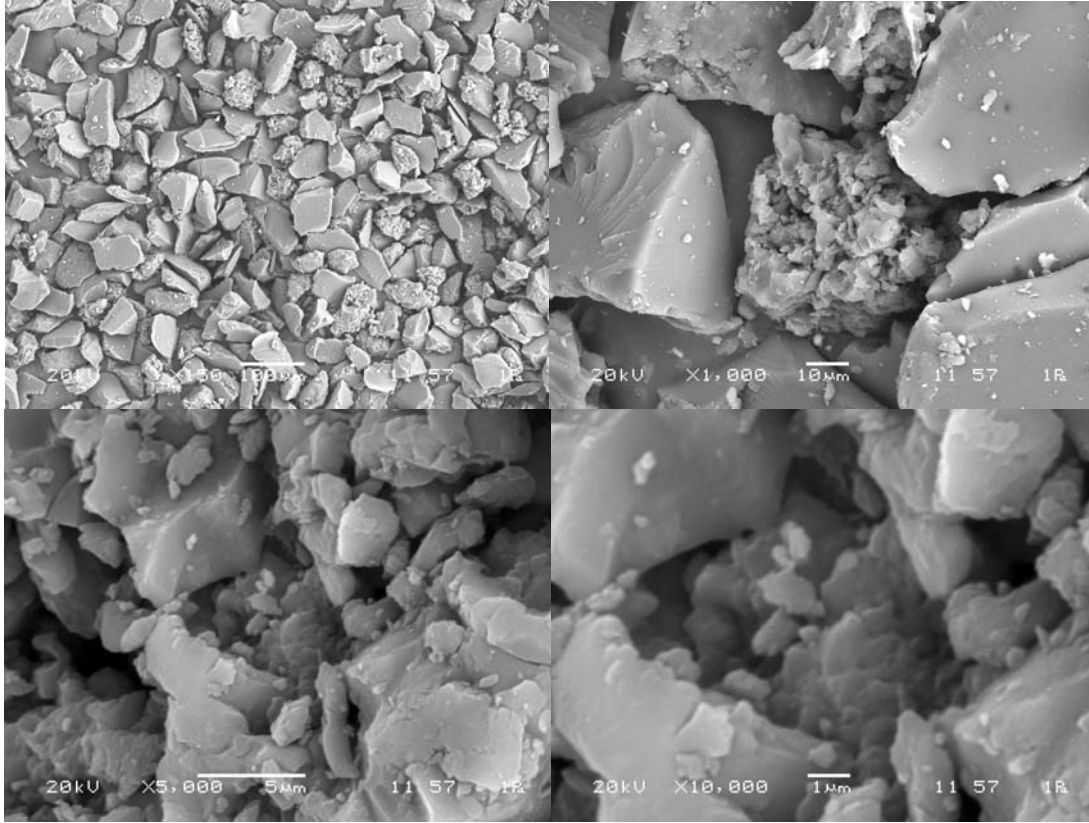
Ham taninlerin ve çeşitli işlemlerden geçirerek elde edilen tanin reçinelerinin partikül boyutu ve yüzey morfolojisi ile ilgili bilgi elde etmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM) (Scanning Electron Microscopy, SEM) ile adsorbentın yüzey görüntüleri elde edilmiştir. TEM görüntülerini elde etmek için Jeol JSM-6060LV Scanning Electron Microscopy Cihazı kullanılmıştır. Ayrıca ham taninlerin ve elde edilen reçinelerin Enerji Dağıtıcı Spektrofotometrede (Energy Dispersive Spectrophotometer) EDS analizleri yapılmış ve sonuçlar Ek-A kısmında verilmiştir. EDS sonuçları EXRF SYSTEMS, Inc 500 Digital Processing Cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Şekil 5.1-5.12' de kebrako ve valeks taninlerine ve reçinelerine ait TEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler incelenecek olursa, ham taninin gevşek yapısının, reçine haline gelmesiyle daha yoğun bir hale geçtiği anlaşılır. Valeks reçinesinin yüzeyinin, kebrako reçinesine göre daha pürüzlü olduğu ve valeks reçinesinin tane boyutunun, kebrako reçinesinin tane boyutuna göre daha küçük olduğu görülmektedir.



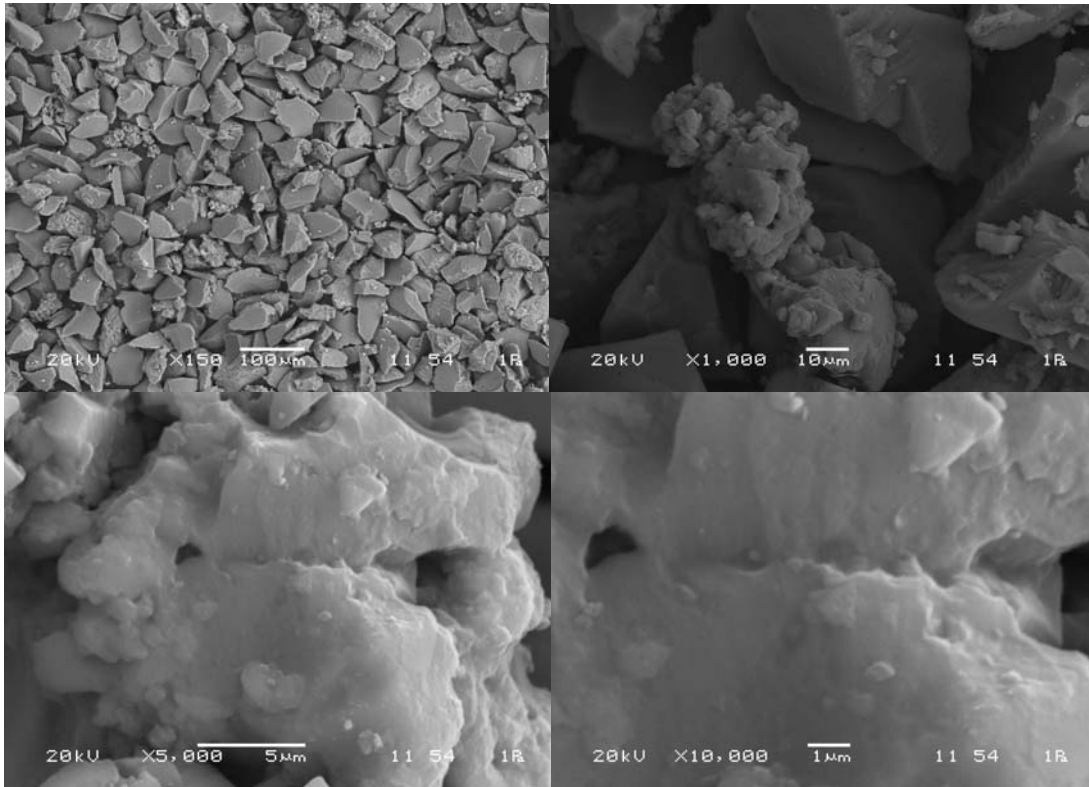
Şekil 5.1. Ham kebrako' nun taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüleri



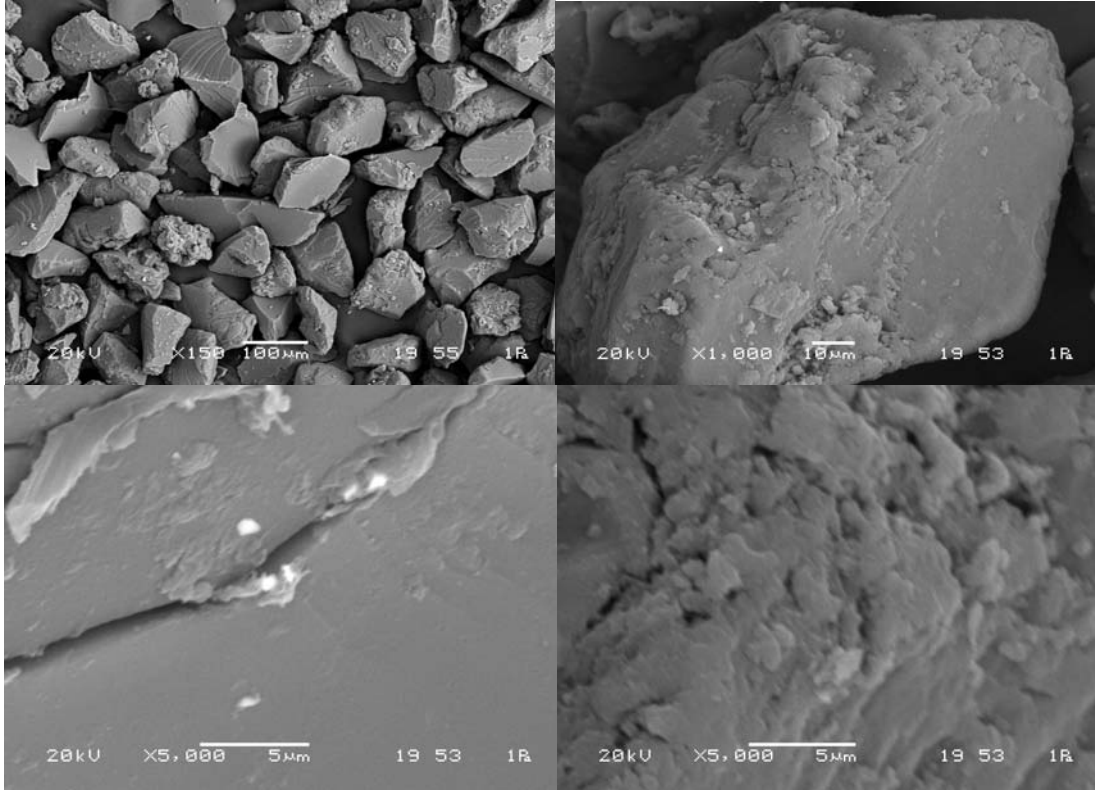
Şekil 5.2. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



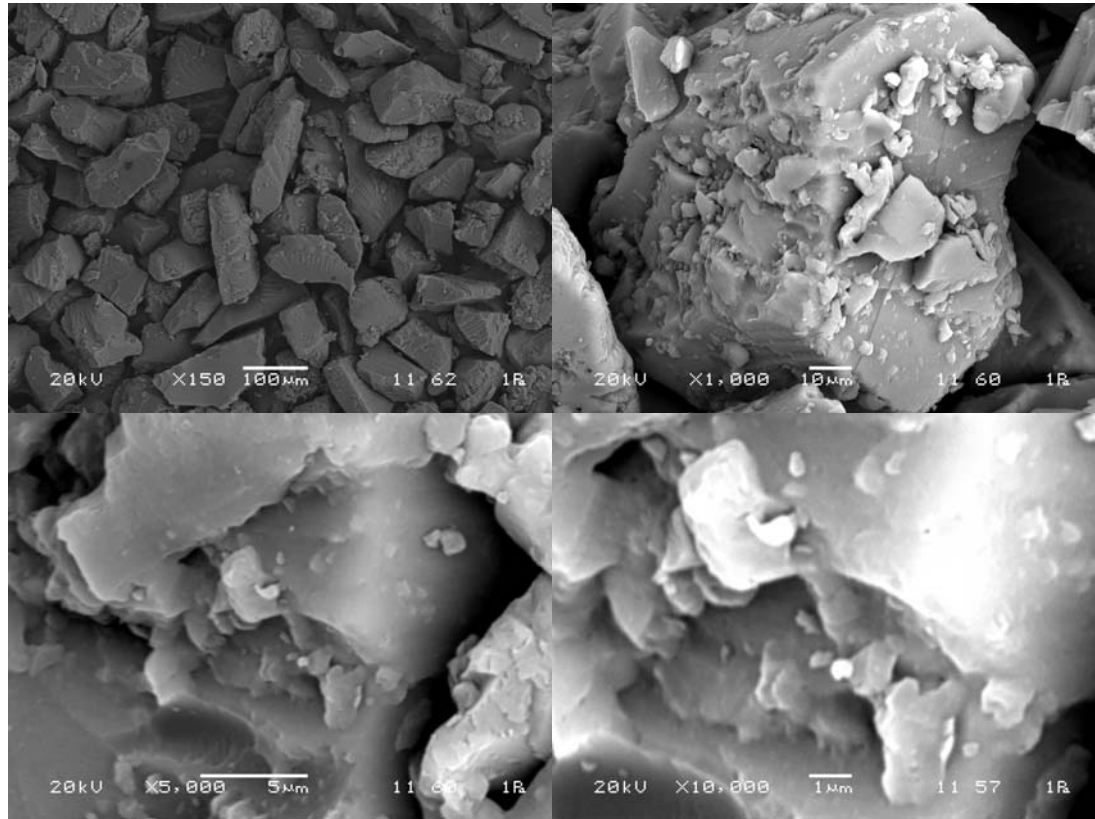
Şekil 5.3. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



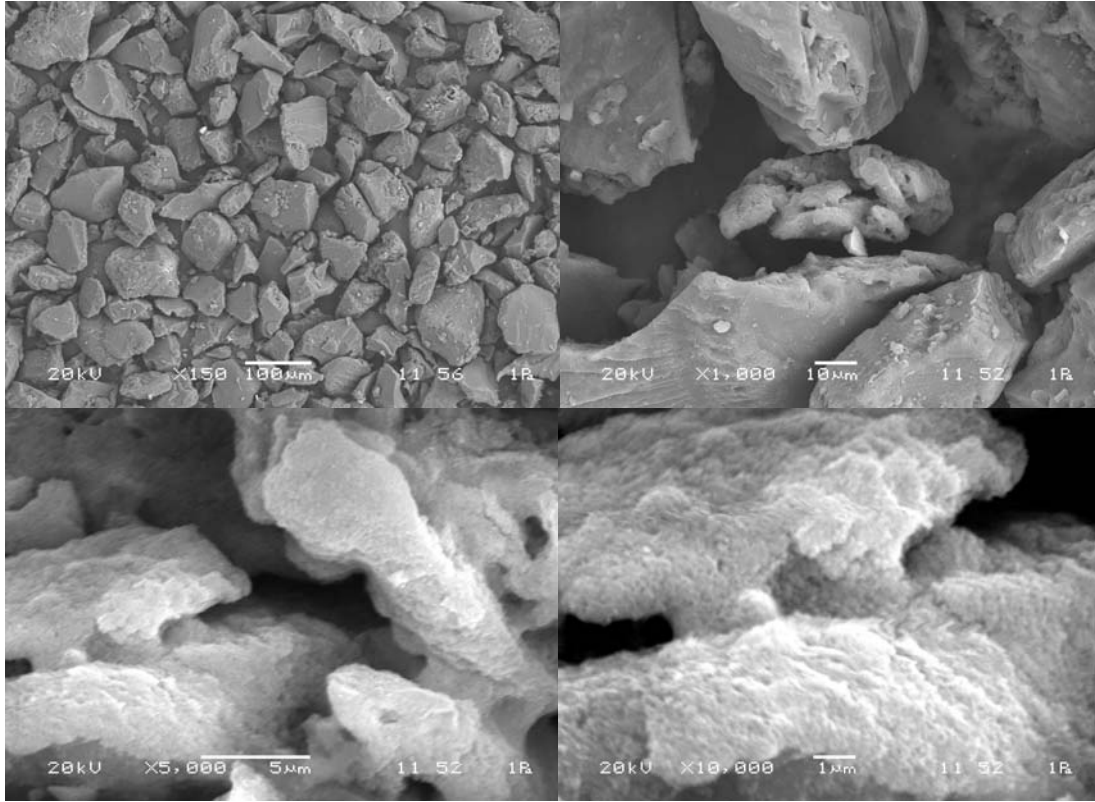
Şekil 5.4. 90°C' de Pb²⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Co=75mg/L)



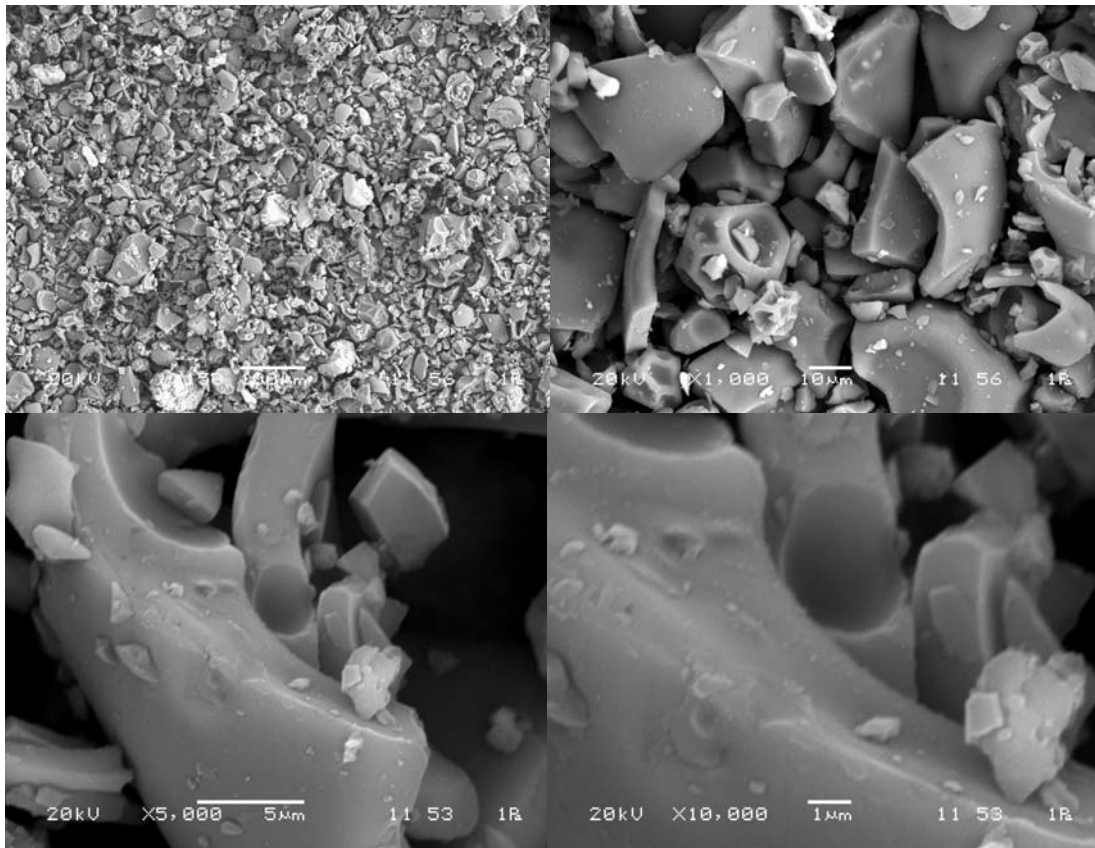
Şekil 5.5. 30°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri ($\text{Co}=50\text{mg/L}$)



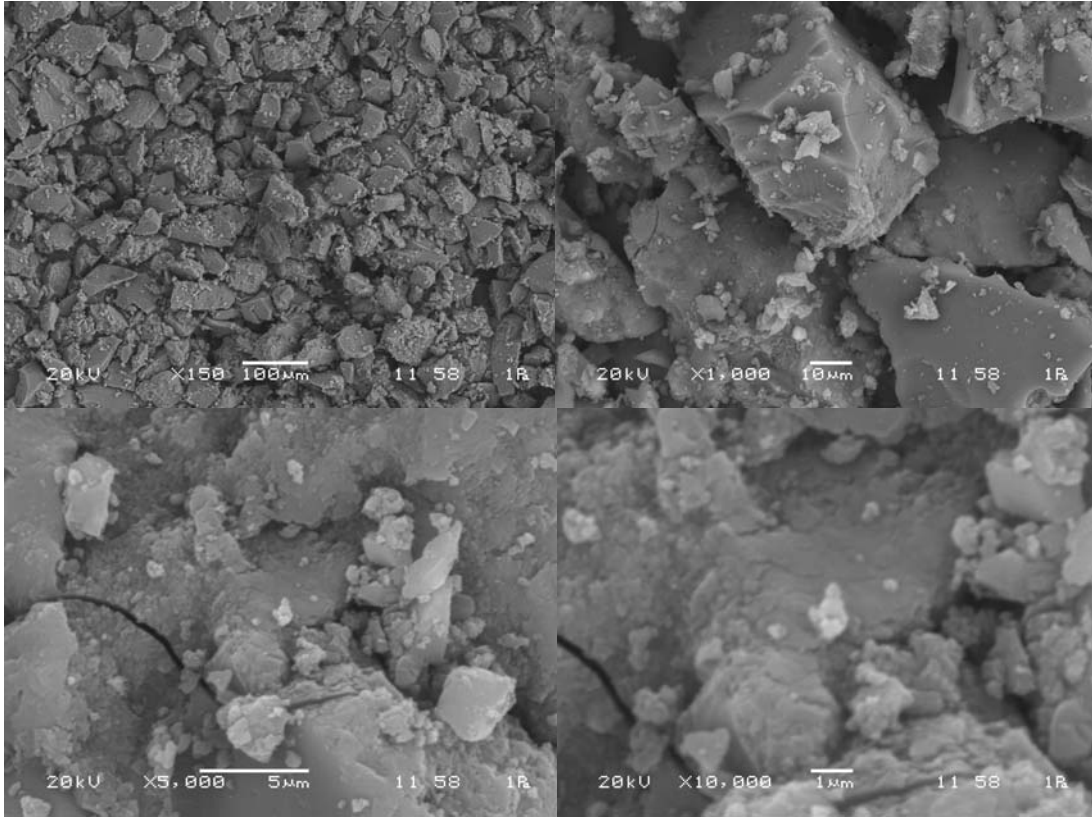
Şekil 5.6. 90°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri ($\text{Co}=50\text{mg/L}$)



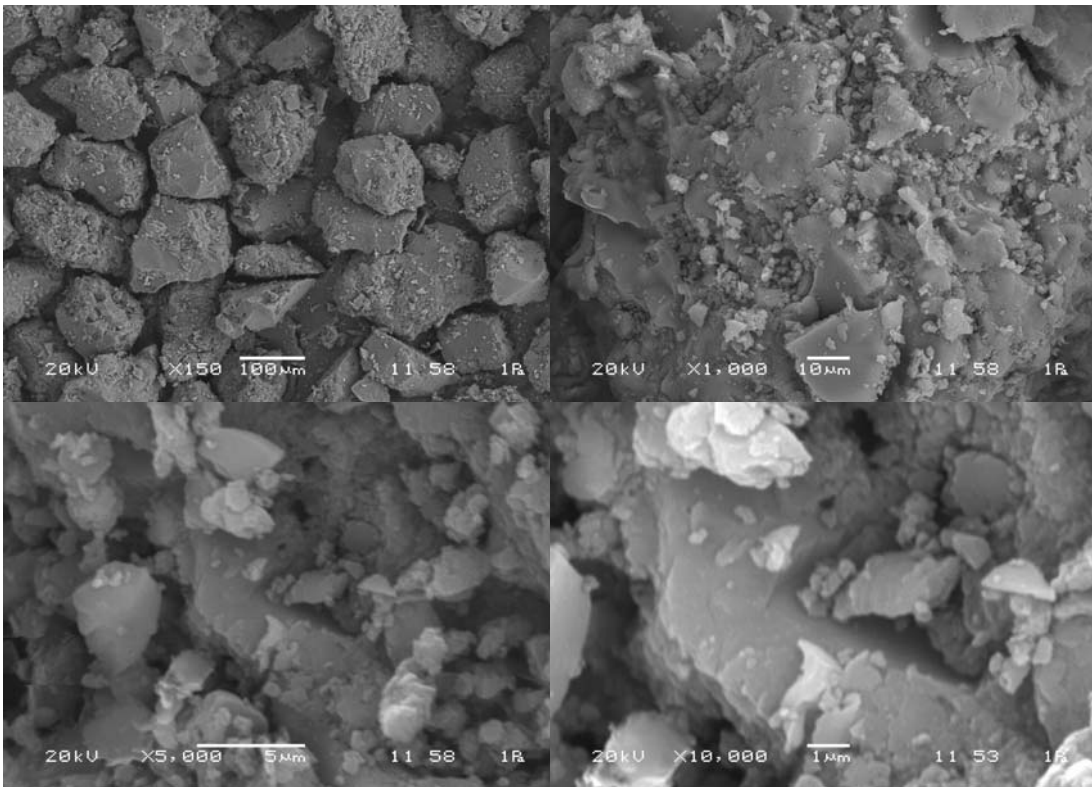
Şekil 5.7. 90°C’ de Cr^{6+} adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Co=50mg/L)



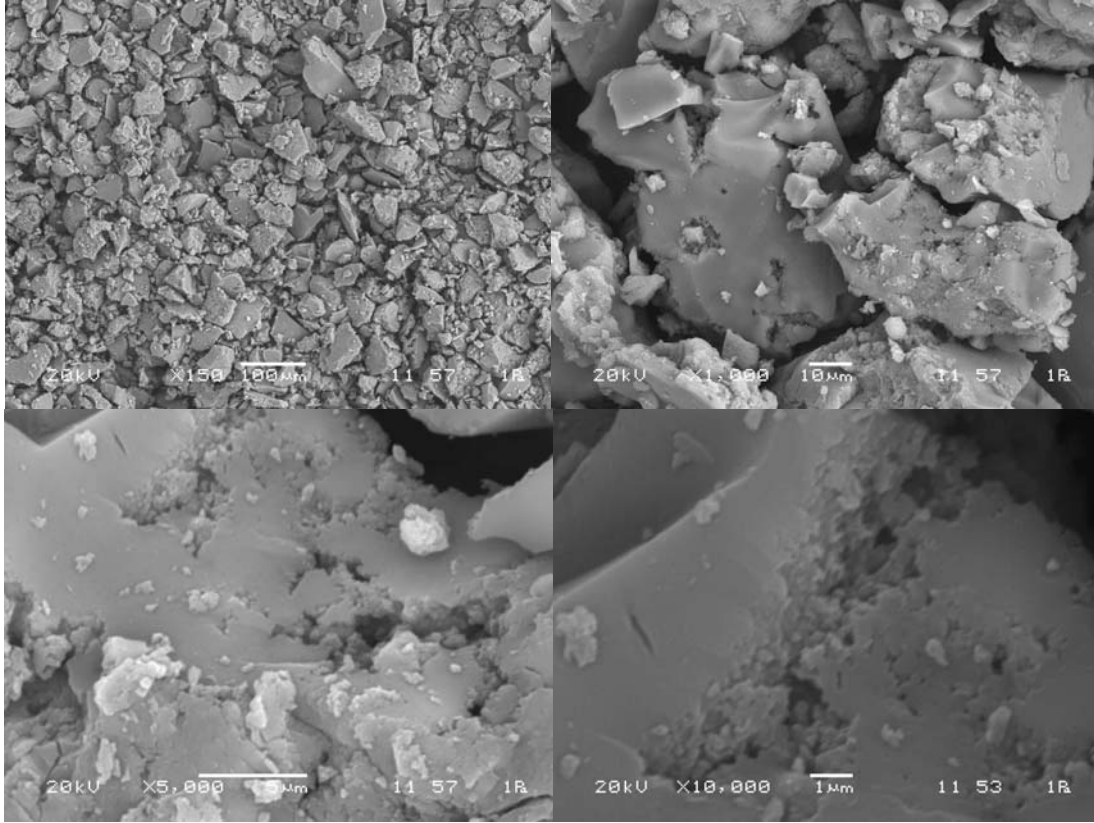
Şekil 5.8. Ham valesk’ in taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüleri



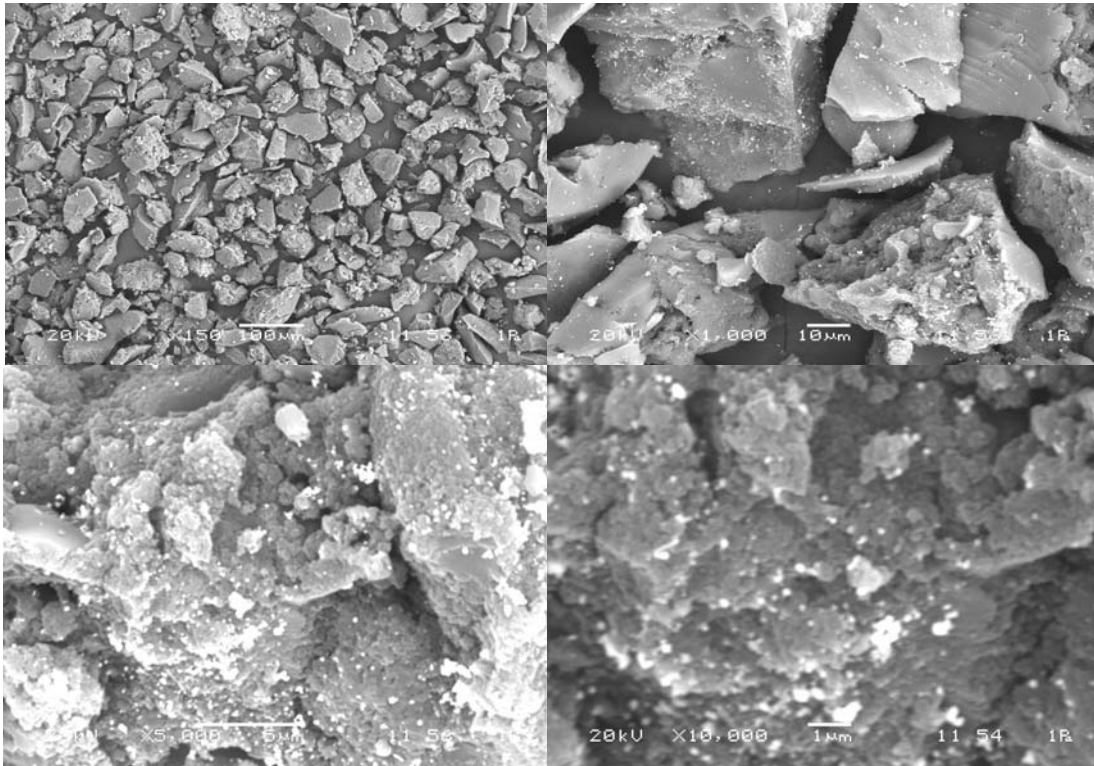
Şekil 5.9. 38µm-53µm tane boyutundaki vales reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



Şekil 5.10. 100µm-150µm tane boyutundaki vales reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



Şekil 5.11. 90°C' de Cd^{2+} adsorplamış olan ($C_0=50\text{mg/L}$) $38\mu\text{m}$ - $53\mu\text{m}$ tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri

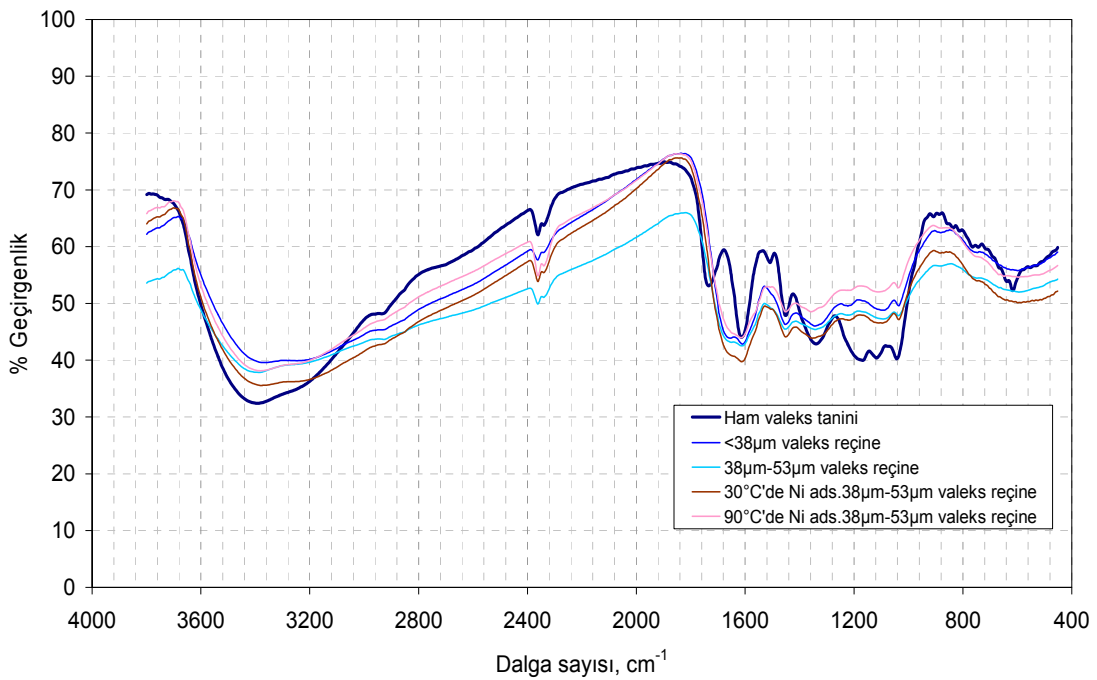


Şekil 5.12. 90°C' de Ag^+ adsorplamış olan ($C_0=30\text{mg/L}$) $38\mu\text{m}$ - $53\mu\text{m}$ tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri

5.1.2. FT-IR karakterizasyonu

Taninlerin adsorplayıcı reçine haline getirilmeden önceki ve sonraki durumlarının Fourier Dönüşümlü Infrared (FT-IR) spektrumları elde edilmiştir. Tanin ve reçinelerine ait spektrumlar Şekil 5.13-5.15’ de görülmektedir.

5.1.2.1. Ham valeks, valeks reçinesi ve Ni²⁺ adsorplamış valeks reçinesine ait IR spektrumları



Şekil 5.13. Ham valeks, valeks reçinesi ve Ni iyonu adsorplamış (30°C ve 90°C’ de) valeks reçinesine ait FT-IR spektrumları

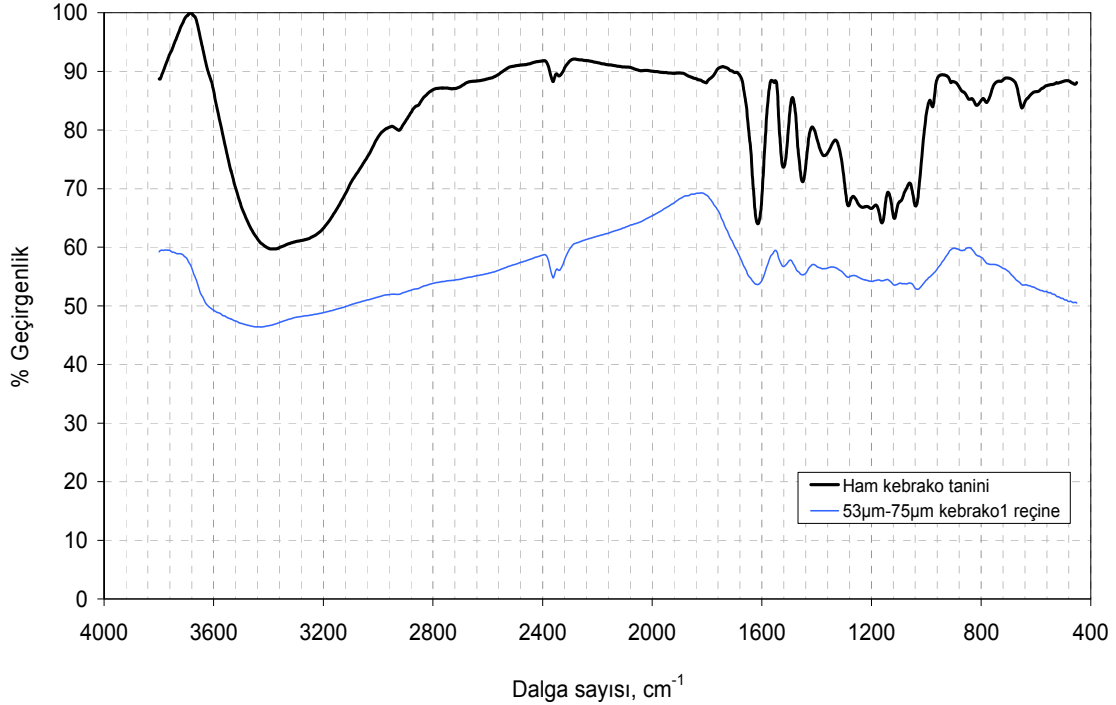
Ham valeks tanini ve valeks reçinesine ait FT-IR spektrumları Şekil 5.13’ te gösterilmiştir. Burada ham tanin ile reçine haline getirilmiş olan ve Ni adsorplamış olan tanin reçinesi arasındaki farklılıklar göze çarpmaktadır. IR bandlarına bakıldığında; 3200-3600 cm⁻¹ arasındaki geniş pikler, ham taninin yapısında fenolik -OH gruplarını temsil etmektedir ve ayrıca bu grupların H bağları oluşturduğunu göstermektedir. Valeks reçinesine ve Ni adsorplamış olan reçineye bakıldığında ise, tanin ile formaldehitin çapraz bağlanma reaksiyonundan dolayı -OH piklerinin şiddetinde belirgin bir azalma olduğu görülmektedir. Valeks reçinesinde ve Ni

adsorplamış olan reçinede ise $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlarda bu geniş bandın daha yayılmış olduğu görülmektedir.

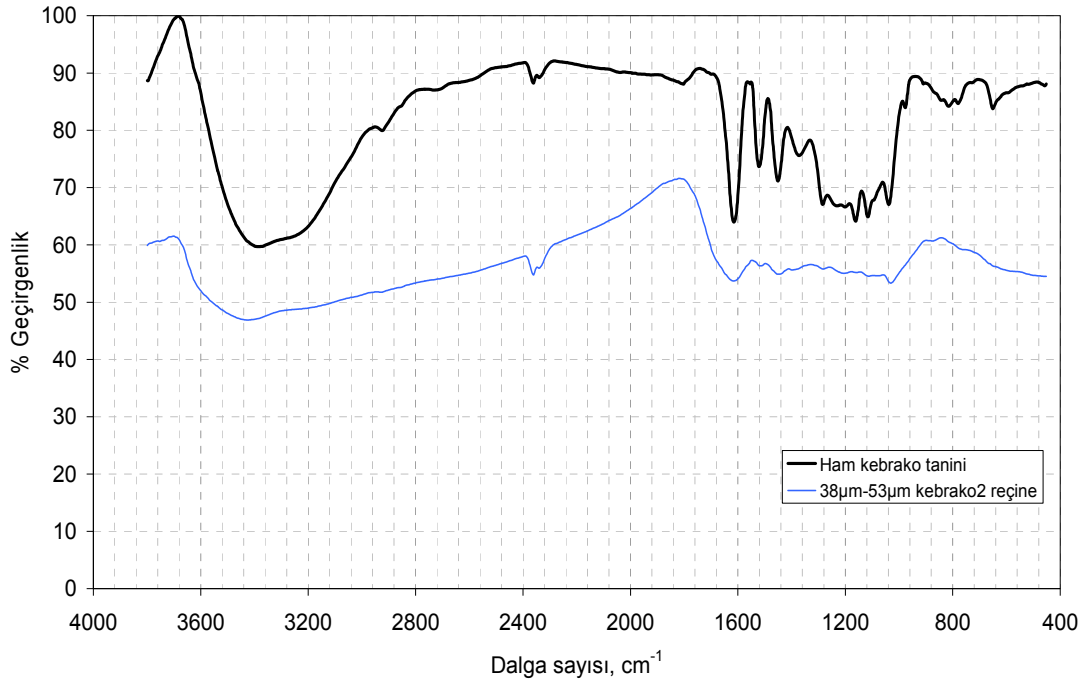
$3000-3200\text{ cm}^{-1}$ arasında, valeks reçinesindeki aromatik C-H piklerinin, ham valekse göre azaldığı görülmektedir. Buna karşılık $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında, valeks reçinesindeki alifatik C-H grupları, ham tanine göre artış göstermiştir. Ham taninde $1740-1750\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pik, keton varlığını göstermektedir. Ham taninde 1750 cm^{-1} civarında görülen karbonil keton grubu, valeks tanin reçinesinde ve Ni adsorplamış reçinede görülmemektedir.

$1600-1650\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik yapıdaki C=C bağlarını göstermektedir. $1000-1280\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ester (O=C-O) grubu varlığını gösterir. 1190 cm^{-1} civarındaki pik ise eter (C-O-C) grubu varlığını gösterir.

5.1.2.2. Ham kebrako ve kebrako reçinelerinin IR spektrumları



Şekil 5.14. Ham kebrako ve kebrako1 reçinesine ait FT-IR spektrumları



Şekil 5.15. Ham kebrako ve kebrako2 reçinesine ait FT-IR spektrumları

Ham kebrako, kebrako1 ve kebrako2 reçinelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 5.14-5.15' te gösterilmiştir. Genel olarak IR bandlarına bakıldığında; 3000-3600 cm^{-1} arasındaki geniş pikler, ham taninin yapısında fenolik -OH gruplarının yoğun olarak bulunduğunu göstermektedir. Kebrako1 ve kebrako2 reçinelerinde ise 3000-3600 cm^{-1} arasındaki bandlarda bu geniş bandın kısmen değişime uğradığı iyice yayılmış olduğu görülmektedir. Bu durum kebrako1 ve kebrako2 reçinelerinde yoğun hidrojen bağlarının varlığına işaretler.

3000-3200 cm^{-1} arasında, kebrako1 ve kebrako2 reçinelerindeki aromatik C-H piklerinin, ham kebrakoya göre arttığı görülmektedir. Buna karşılık 2900-3000 arasında, kebrako1 ve kebrako2 reçinelerindeki alifatik C-H grupları, ham kebrakoya göre azalma göstermiştir. 1600-1650 cm^{-1} arasındaki pikler aromatik yapıdaki -C=C- bağlarını göstermektedir. 1190 cm^{-1} civarındaki pik ise eter (C-O-C) grubu varlığını gösterir. 1750 cm^{-1} civarında ham vales taninde görülen karbonil keton grubu, ham kebrako ve reçinelerinde görülmemektedir. Ayrıca ham valeske 1000-1280 cm^{-1} arasındaki ester (O=C-O) grubu varlığını gösteren pikler, ham kebrako ve reçinelerinde görülmemiştir [179]. Yukarıdaki Şekil 5.13-5.15' te görüldüğü gibi

ham valeks ile ham kebrako taninleri; –OH grupları, –C=C- bağları, alifatik ve aromatik C-H gruplarını içermektedir.

5.1.3. B.E.T.-N₂ yüzey alanı (m²/g) ile adsorbent karakterizasyonu

Yüzey alanı bir adsorbentin adsorplama kapasitesini gösteren asıl karakteristiklerinden biridir. Hazırlanan Valeks, Kebrako1, Kebrako2 reçinelerine ait 3 adet toz halindeki numunelerin Çok noktalı B.E.T. yüzey alanı analizleri; Gaz adsorpsiyon cihazı ile (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System) Gaz çıkış sıcaklığı=75 °C' de N₂ gazı adsorplanarak yapılmıştır. B.E.T. Yüzey alanı analizlerine ait olan ilk ve son P/P₀ değeri ve gözenek hacmi V [cc/g] STP (cm³/g) verileri Tablo 5.1' de görülmektedir.

Tablo 5.1. Çok noktalı B.E.T. yüzey alanı analizi verileri

TANİN REÇİNELER	P/P ₀	HACİM [cc/g] STP	1/(W((P ₀ /P)-1))
VALEKS	5.5740 x10 ⁻²	0.7276	6.492E+01
	8.3943 x10 ⁻²	0.8063	9.094 x10 ⁺¹
	1.0898 x10 ⁻¹	0.8596	1.138 x10 ⁺¹
	1.5873 x10 ⁻¹	0.9429	1.601 x10 ⁺²
	2.0879 x10 ⁻¹	1.0113	2.088 x10 ⁺²
	2.5801 x10 ⁻¹	1.1431	2.434 x10 ⁺²
	3.0857 x10 ⁻¹	1.2226	2.921 x10 ⁺²
KEBRAKO 1	5.8709x10 ⁻²	0.0765	6.523x10 ⁺²
	8.3989x10 ⁻²	0.1031	7.115x10 ⁺²
	1.0896x10 ⁻¹	0.1249	7.837x10 ⁺²
	1.5884x10 ⁻¹	0.1642	9.199x10 ⁺²
	2.0859x10 ⁻¹	0.2047	1.030x10 ⁺³
	2.5827x10 ⁻¹	0.2503	1.113x10 ⁺³
	3.0868x10 ⁻¹	0.2703	1.322x10 ⁺³
KEBRAKO 2	5.8441x10 ⁻²	0.0776	6.402x10 ⁺²
	8.4092x10 ⁻¹	0.0974	7.540x10 ⁺²
	1.0885x10 ⁻¹	0.1143	8.549x10 ⁺²
	1.5870x10 ⁻¹	0.1547	9.755x10 ⁺²
	2.0892x10 ⁻¹	0.1657	1.275x10 ⁺³
	2.5881x10 ⁻¹	0.2040	1.370x10 ⁺³
	3.0866x10 ⁻¹	0.2206	1.619x10 ⁺³

Tablo 5.1' deki Valeks, Kebrako1, Kebrako2 numunelerinin ölçüm sonuçları; B.E.T.-N₂ özgül yüzey alanı m²/g, eğim değeri, grafiğin Y-kesim noktası (cm³/Torr), korelasyon katsayısı ve derişim değeri aşğıdaki Tablo 5.2' de verilmiştir.

Tablo 5.2. Çok Noktalı B.E.T. Yüzey alanı analizi sonuçları

TANİN REÇİNELERİ	SPESİFİK YÜZEY ALANI m ² /g	EĞİM	KAYMA DEĞERİ	KORELASYON KATSAYISI	C DEĞERİ
VALEKS	3.821	8.949x10 ⁺²	1.652x10 ⁺¹	0.999	55.18
KEBRAKO 1	1.141	2.553x10 ⁺³	5.01x10 ⁺²	0.9948	6.099
KEBRAKO 2	0.820	3.824x10 ⁺³	4.21x10 ⁺²	0.9946	10.07

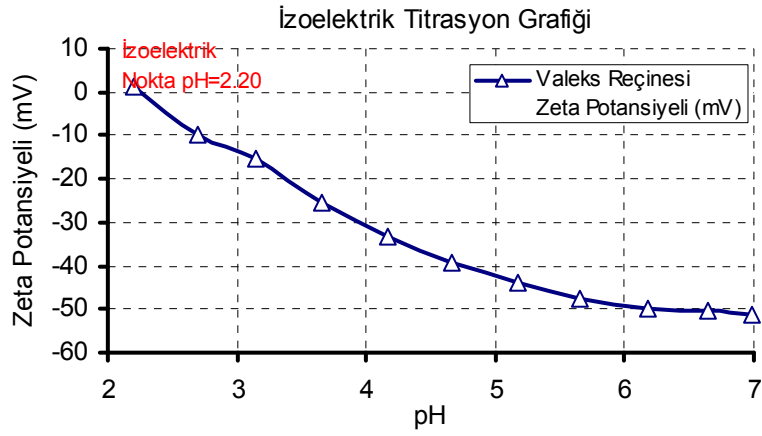
Tablo 5.2' de görüldüğü gibi valeks reçinesinin yüzey alanı kebrako reçinelerine göre daha fazladır. Ancak, tanin reçinelerinin yüzey alanları ile aktif karbonun yüzey alanını kıyaslarsak; tanin reçinelerinin yüzey alanları aktif karbonlara göre çok azdır. Aktif Karbon yüzey alanı 200-1500 m²/g arasında değişir. Reçinelerin yüzey alanı fazla olmamakla birlikte, metal iyonlarına karşı gösterdiği sorpsiyon özelliği fazladır. Bu sonuç, sorpsiyon olayında yüzey alanından ziyade, reçinedeki fonksiyonel grupların etkili olduğunu göstermektedir.

5.1.4. Zeta potansiyeli ölçülerek yapılan adsorbent karakterizasyonu

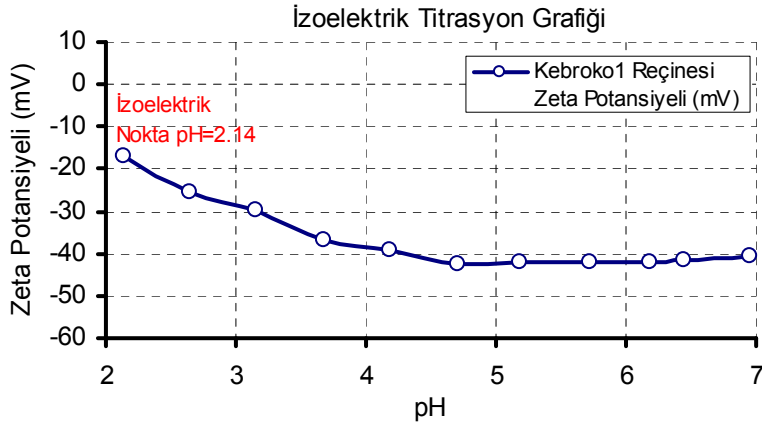
Reçinelerin belli pH aralıklarında ölçülen Zeta Potansiyellerine ait veriler Tablo 5.3 ve Şekil 5.16-5.18’ de görülmektedir.

Tablo 5.3. Reçinelerin zeta potansiyeli-pH sonuçları

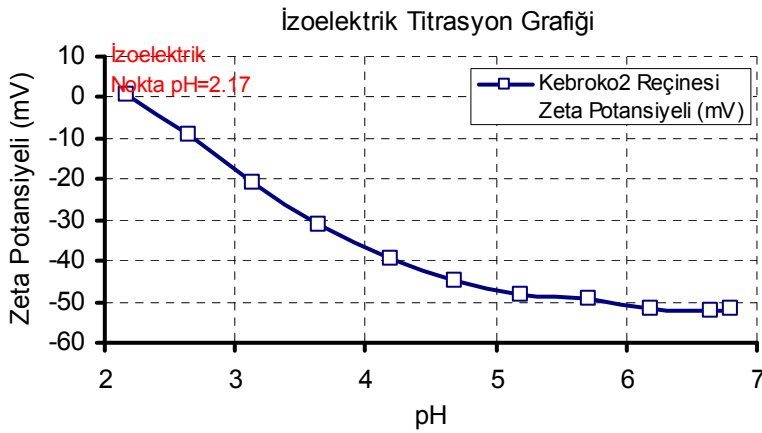
Numune Adı	Sıcaklık (°C)	Zeta Potansiyeli (mV)	Mobilite (µmcm/Vs)	Ölçülen pH
VALEKS	25.0	-51.08	-3.606	6.99
VALEKS	25.0	-50.28	-3.416	6.65
VALEKS	25.0	-49.82	-3.384	6.18
VALEKS	25.0	-47.71	-3.241	5.66
VALEKS	25.0	-43.70	-2.969	5.18
VALEKS	25.0	-39.32	-2.672	4.66
VALEKS	25.0	-33.39	-2.268	4.16
VALEKS	25.0	-25.35	-1.722	3.65
VALEKS	25.0	-15.49	-1.052	3.14
VALEKS	25.0	-9.74	-0.661	2.69
VALEKS	25.0	1.311	0.0890	2.20
Numune Adı	Sıcaklık (°C)	Zeta Potansiyeli (mV)	Hareketlilik (µmcm/Vs)	Ölçülen pH
KEB1	25.0	-40.69	-2.658	6.95
KEB1	25.0	-41.69	-2.723	6.44
KEB1	25.0	-42.00	-2.743	6.19
KEB1	25.0	-41.87	-2.735	5.73
KEB1	25.0	-41.95	-2.741	5.19
KEB1	25.0	-42.39	-2.769	4.71
KEB1	25.0	-39.16	-2.558	4.18
KEB1	25.0	-36.87	-2.409	3.67
KEB1	25.0	-29.87	-1.951	3.15
KEB1	25.0	-25.58	-1.671	2.64
KEB1	25.0	-16.75	-1.094	2.14
Numune Adı	Sıcaklık (°C)	Zeta Potansiyeli (mV)	Hareketlilik (µmcm/Vs)	Ölçülen pH
KEB2	25.0	-51.91	-3.731	6.80
KEB2	25.0	-52.15	-3.407	6.65
KEB2	25.0	-51.82	-3.520	6.19
KEB2	25.0	-49.46	-3.360	5.71
KEB2	25.0	-48.41	-3.289	5.19
KEB2	25.0	-45.05	-3.060	4.69
KEB2	25.0	-39.47	-2.681	4.19
KEB2	25.0	-31.36	-2.130	3.64
KEB2	25.0	-20.66	-1.404	3.14
KEB2	25.0	-8.85	-0.601	2.65
KEB2	25.0	0.658	-0.0447	2.17



Şekil 5.16. Valeks reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi



Şekil 5.17. Kebrako1 reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi



Şekil 5.18. Kebrako2 reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi

Grafiklerde görüldüğü gibi, reçinelerin izoelektrik noktaları çok düşük pH' lara karşılık gelmektedir. İzoelektrik noktaları sırasıyla şöyledir; Valeks: pH=2.2 , Kebrako1: pH=2.14 , Kebrako2: pH=2.17. Reçinelerin hepsi pH=2 değerinin

üzerinde negatif bir yüzeye sahiptirler. pH arttıkça, yüzeyin negatifliğide artmaktadır. Bu durum pH arttıkça reçinedeki fenolik (-OH) grupların daha çok iyonize olması ile ilgilidir. İyonizasyonun pH=5-6 civarında maksimuma ulaştığı anlaşılmaktadır. Sorpsiyon olayının elektrostatik çekim esaslı olması gerektiğinden, maksimum adsorpsiyonun da çoğu metal katyonları için pH=5-6 civarında olması beklenebilir.

5.2. Adsorbent Seçiminde Ön Adsorpsiyon Deneyleri

Çalışmalarda kondanse taninler olarak; Mimoza, Kebrako ve Gambier, Hidroliz olabilen taninler olarak da; Valonia, Kestane, Tara taninleri kullanılmıştır. Ön denemelerle belirlenen kondanse ve hidrolize tanin türleri kullanılarak formaldehit, asetaldehit ve benzaldehit ile asidik ve bazik ortamdaki farklı şekilde ve sürede gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda reçineler üretilmiştir. Reçine hazırlamada; bazı süreler ve bazı kimyasalların miktarları biraz azaltılıp-artırılarak ve ayrıca baz yerine asitler de denenerek farklı türlerde reçine örnekleri elde edilmiştir. Elde edilen bu reçineler iyice kurutulup suyu giderildikten sonra öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numunelerden belli miktarlar tartılıp alınarak, 1 Litresinde 10mg metal iyonu (10mg M⁺/L) olacak şekilde hazırlanmış olan metal çözeltileri ile 350 rpm' de 45 dakika süresince muamele edilmiştir. Bu sayede adsorplanmış olan metal konsantrasyonları, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre' sinde ölçülmüştür. Adsorbentin adsorpladığı metal miktarı, çözeltinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki konsantrasyonları farkından hesaplanmıştır.

Üretilen reçinelerle; Cr⁶⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Au³⁺, Ag⁺ metal iyonlarının tanin reçineleri gibi metal iyonlarıyla ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde en iyi verim formaldehit ile hazırlanan reçinelerle elde edilmiştir. Asetaldehit ve benzaldehit ile hazırlanan reçinelerle iyi sonuçlar alınamamıştır. Yaklaşık 50 adet tanin reçinesi içinden, en verimli olarak görülen 16 adet tanin reçinesi yeniden bol miktarda üretilmiş ve bu reçinelerle tekrar ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Ön adsorpsiyon deneyleri sonucuna göre en verimli olarak kabul edilen 16 adet tanin reçinesinin adsorpladığı metal iyonu miktarları Tablo 5.4' de gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Ön adsorpsiyon deneyleri

Tanin reçine / Adsorplanan Metal	Au, mg/g	Ag, mg/g	Cr, mg/g	Pb, mg/g	Cd, mg/g	Cu, mg/g	Ni, mg/g
KEB1AS	3.324	6.426	4.023	6.783	6.318	3.779	5.347
KEBNa1	3.238	7.280	6.105	9.089	9.038	9.343	7.639
KEBNa2	4.499	6.520	2.512	9.379	7.788	6.991	6.498
KEB3A	7.694	5.210	0.938	6.931	4.412	4.197	3.978
VAL1C	4.309	7.023	1.913	4.095	8.148	7.836	7.756
VAL1E	3.998	7.303	1.786	2.626	7.339	3.073	7.641
VAL2D	9.444	9.695	1.650	2.003	9.484	9.018	9.333
VALNa1	1.216	5.784	4.395	6.104	8.450	7.360	7.513
KES1E	7.068	7.033	3.449	0.744	5.806	0.969	6.156
KES1C	7.274	6.890	3.697	0.855	7.479	6.056	5.907
KES2D	6.981	5.558	4.682	5.909	7.796	4.693	5.374
MIM2A	7.773	4.503	3.885	7.024	5.029	9.468	4.956
GAMNa1	3.910	5.922	1.940	7.424	4.545	3.680	4.189
TARA1	5.536	5.330	4.113	8.010	5.847	7.139	5.027
VAL1B	4.802	5.612	4.856	1.804	4.262	0.618	3.472
MIM2AS	5.730	5.156	3.754	6.530	3.751	0.465	2.953

Ön adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre en verimli olan tanin türlerine karar verilmiştir. Böylelikle değişik taninlerin en iyi adsorpladığı metaller seçilerek, seçilen metallerle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu sonuçlara göre en iyi adsorpsiyonun valeks ve kebrako tanini ile sağlandığı görülmüştür. Valeks ve Kebrako türü taninlerle hazırlanan reçinelerle sürdürülen çalışmalarda; Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ iyonları Valeks (VAL2D) reçinesiyile, Cu^{2+} ve Cr^{6+} iyonları Kebrako (KEBNa1) reçinesiyile ve Pb^{2+} iyonu ise Kebrako (KEBNa2) reçinesiyile en verimli adsorpsiyon büyüklüğü göstermiştir.

5.3. Tanin Reçineleriyle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Tanin reçineleriyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında; Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, adsorbentün çeşitli etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda her metal iyonunun hazır olarak satın alınan standart çözeltisi, gerekli görülen konsantrasyonlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH, sıcaklık ve başlangıçtaki metal konsantrasyonu ayrı ayrı parametreler olarak incelenmiştir. İncelenen parametreler Tablo 5.5' te verilmiştir. Deneylerde adsorbent-adsorbat temas süresi; başka bir deyişle karıştırma süresi (k.s.), 180 dakika olarak ayarlanmıştır. Adsorbent dozu (a.d.) ise, 1g reçine/L olacak şekilde ayarlanmıştır.

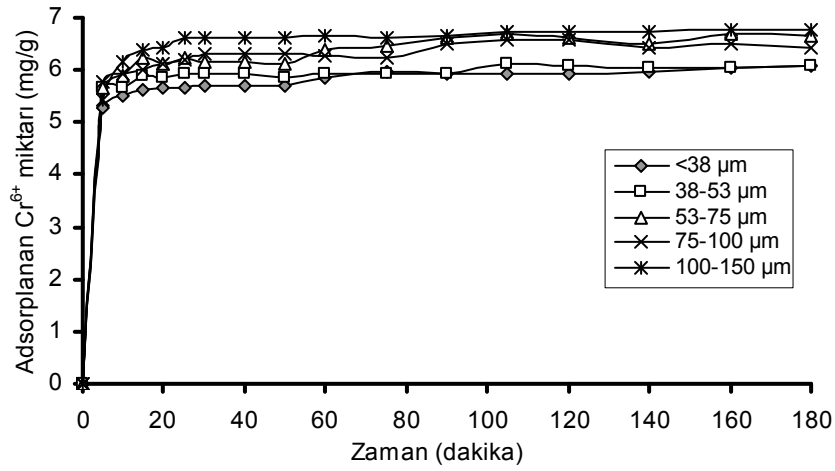
Tablo 5.5. İncelenen parametreler

Metaller	Tane boyutu (t.b.) (μm)	pH değeri	Karıştırma hızı (k.h.) (rpm)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L)
Cr	<38 μm , 38-53 μm , 53-75 μm , 75-100 μm -100-150 μm	2,3,4,5,6,7	130-250-350-450-800	20-30-50-70-90	10, 25, 50, 75, 100,150
Cu	<38 μm , 38-53 μm , 53-75 μm , 75-100 μm -100-150 μm	2,3,4,5,6,7	130-250-350-450-800	20-30-50-70-90	10, 25, 50, 75, 100,150
Pb	<38 μm , 38-53 μm , 53-75 μm , 75-100 μm -100-150 μm	2,3,4,5,6,7	130-250-350-450-800	20-30-50-70-90	10, 25, 50, 75, 100,150
Cd	<38 μm , 38-53 μm , 53-75 μm , 75-100 μm -100-150 μm	2,3,4,5,6,7	130-250-350-450-800	20-30-50-70-90	10, 25, 50, 75, 100,150
Ni	<38 μm , 38-53 μm , 53-75 μm , 75-100 μm -100-150 μm	2,3,4,5,6,7	130-250-350-450-800	20-30-50-70-90	10, 25, 50, 75, 100,150
Au	<38 μm , 38-53 μm , 53-75 μm , 75-100 μm -100-150 μm	2,3,4,5,6,7	130-250-350-450-800	20-30-50-70-90	10, 25, 50, 75, 100,150
Ag	<38 μm , 38-53 μm , 53-75 μm , 75-100 μm -100-150 μm	2,3,4,5,6,7	130-250-350-450-800	20-30-50-70-90	10, 25, 50, 75, 100,150

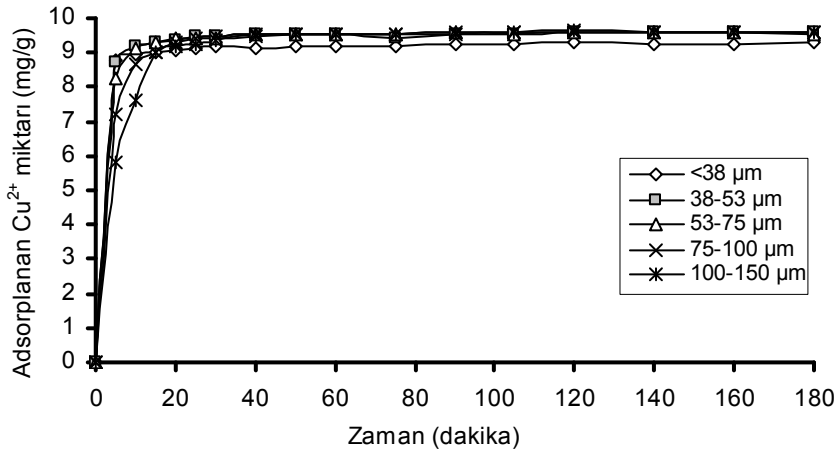
5.3.1. Tane boyutunun adsorpsiyona etkisi

Bu çalışmalarda, Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, adsorbentin tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Deneysel bulgular, Şekil 5.19-5.25' te gösterilmiştir.

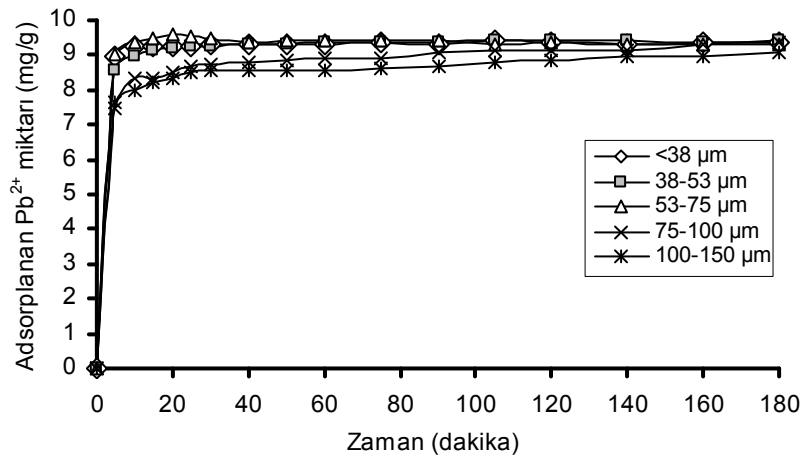
Kebrako tanininin 2 farklı şekilde modifiye edilmesi sonucunda Kebrako1 ve Kebrako2 şeklinde adlandırılan 2 farklı reçine elde edilmiştir. Aslında kebrako tanini ile hazırlanan bu iki reçinenin modifiye metodu çok farklı olmamasına rağmen, aşağıda yapılan tüm adsorpsiyon çalışmalarında Kebrako1 reçinesi Cr^{6+} , Cu^{2+} iyonları için ve Kebrako2 reçinesi de iyonunu Pb^{2+} için iyonunun yüksek adsorpsiyon büyüklüğü göstermiştir.



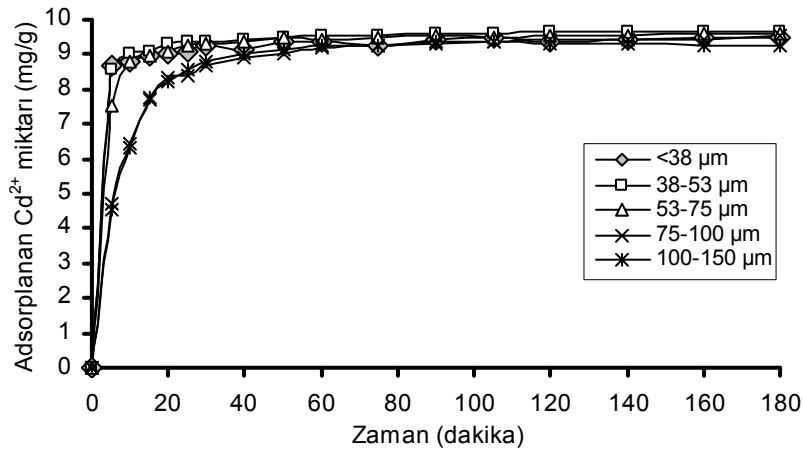
Şekil 5.19. Tane Boyutu değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{6+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; k.h.=350 dev./dak; pH=3.2; sıcaklık=20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=10\text{mg/L}$)



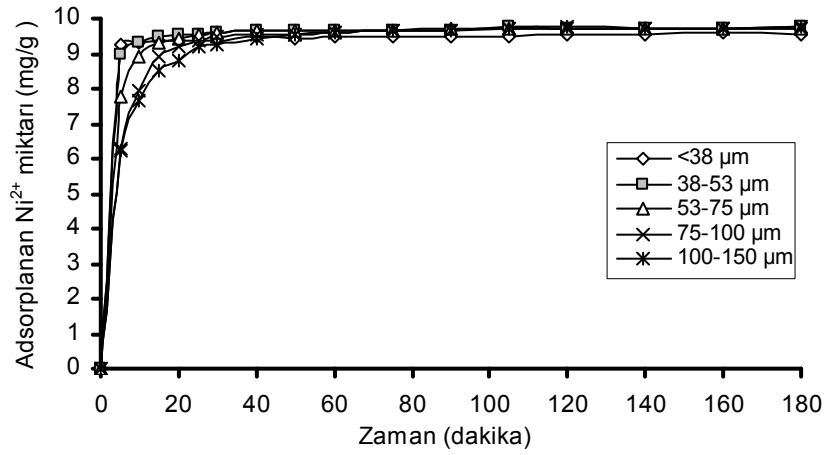
Şekil 5.20. Tane Boyutu değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; k.h.=350 dev./dak; pH=5.2; sıcaklık=20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=10\text{mg/L}$)



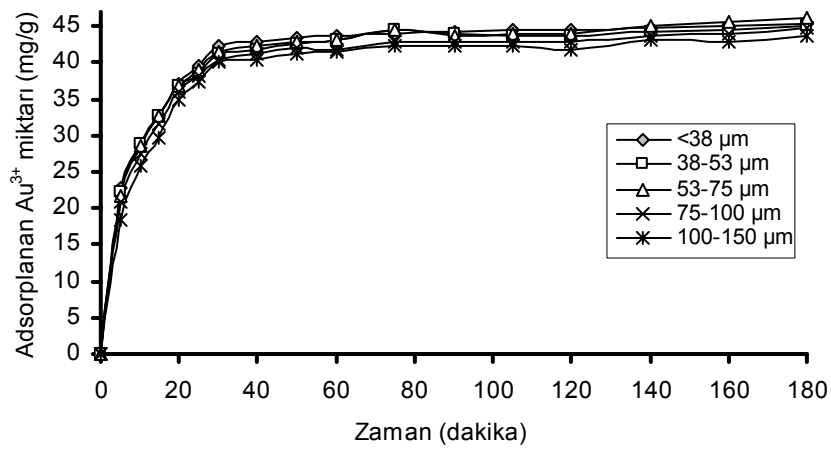
Şekil 5.21. Tane Boyutu değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; k.h.=350 dev./dak; pH=5.5; sıcaklık=20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=10\text{mg/L}$)



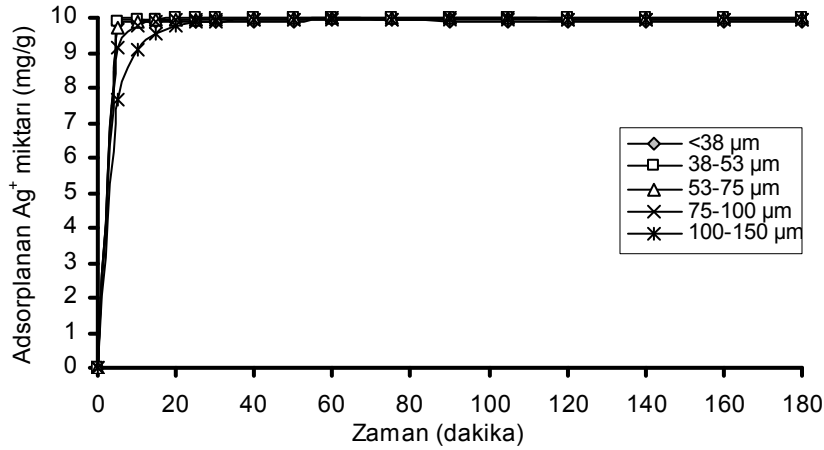
Şekil 5.22. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Cd²⁺ metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; k.h.=350 dev./dak; pH=5.5; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)



Şekil 5.23. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Ni²⁺ metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; k.h.=350 dev./dak; pH=5.4; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)



Şekil 5.24. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Au³⁺ metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; k.h.=350 dev./dak; pH=2.8; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)



Şekil 5.25. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; k.h.=350 dev./dak; pH=3.5; sıcaklık=20 °C; $C_0=10\text{mg/L}$)

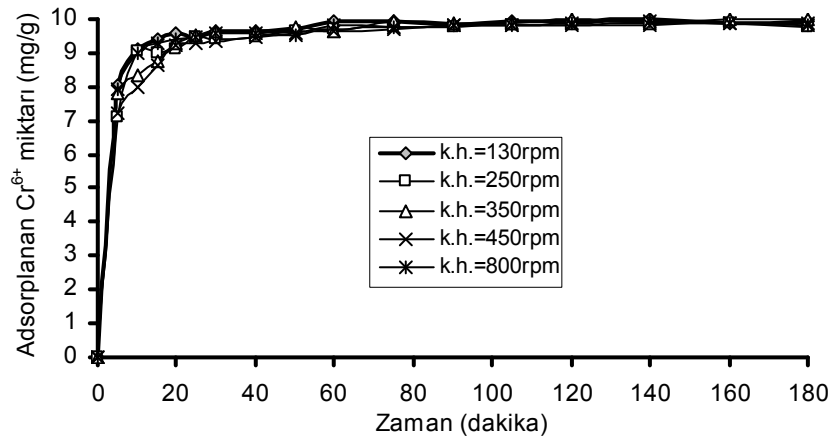
Şekil 5.19-5.25' te görüldüğü gibi, genel olarak 38 μm ' den daha küçük taneciklerde adsorpsiyon daha az olmaktadır. Ancak sonuçlar arasında fazla fark da yoktur. Aslında tane boyutu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azalması gerekirdi. Çünkü tane boyutu arttıkça yüzey alanı azalır. Yüzey alanı azaldıkça adsorpsiyon siteleri azalacağı için adsorpsiyon kapasitesi de azalır. Tane boyutundaki azalma ise, adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif yüzey alanının artmasına yol açar. Ayrıca, reçinenin dış yüzeyindeki adsorpsiyon sonucunda dış yüzeyden reçinenin gözeneklerine doğru difüzyon meydana gelir. Büyük çaplı tanelerde difüzyon direnci daha fazladır. Difüzyonal yolun uzun olması, adsorpsiyonu azaltır. Bu yüzden büyük boyutlu tanelerin adsorpsiyon kapasitesi düşük olmaktadır. Ancak burada tam tersi olmuş, küçük boyutlu tanecikler üzerinde değil, büyük taneler üzerinde daha fazla adsorpsiyon olmuştur. Bu durum, 38 μm altında olan küçük tanelerin iyi reçineleşmemiş olmasına karşılık büyük tanelerin daha çok reçineleşmiş olması ile ilgili olabilir. Reçineleşmemiş tanecikler adsorpsiyon işlemini gerçekleştirmiş olsalar bile, suda çözündükleri için, metal iyonlarının çözültiden ayrılmasını sağlayamamaktadır. Literatürde yapılmış olan adsorpsiyon çalışmalarına bakıldığında da, genelde, çalışmaların belli bir tane boyutu aralığında yapıldığı ve elek altı adsorbentlerle pek fazla çalışılmadığı görülmektedir.

Elde edilen sonuçlara dayanarak, bundan sonraki çalışmalarda Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Ag^+ iyonları için, tane boyutu 38-53 μm arası olan reçine kullanılmıştır. Au^{3+} iyonu için 38 μm ' den küçük tane boyutundaki reçine kullanılmıştır. Cu^{2+} iyonu için 75-

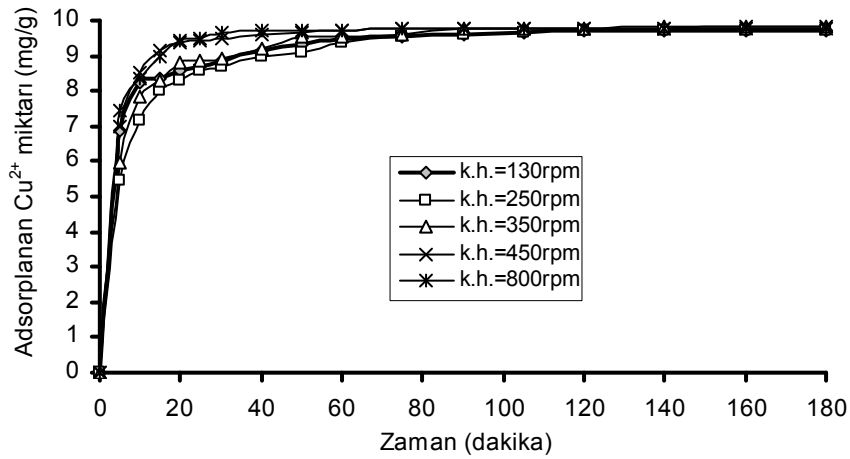
100 μm tane boyutundaki ve Cr^{6+} iyonu için ise 53-75 μm tane boyutundaki reçineler kullanılmıştır.

5.3.2. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi

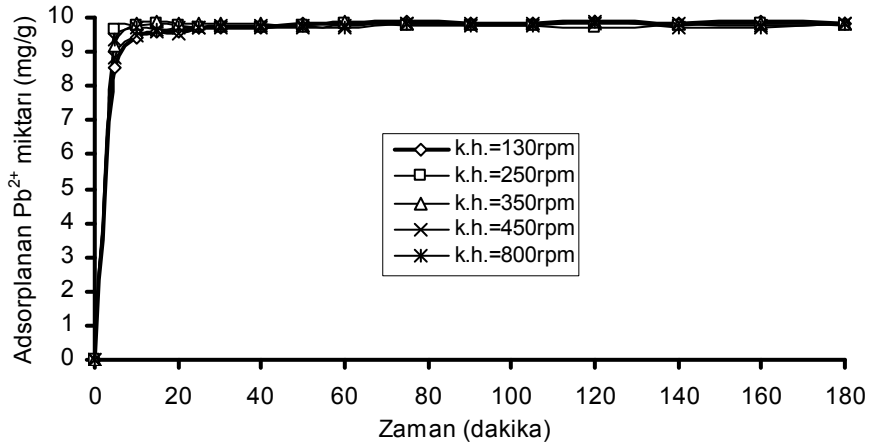
Çalışmalarda her metal iyonu için 5 farklı karıştırma hızı kullanılmıştır. Bu karıştırma hızları; 130, 250, 350, 450 ve 800 rpm' dir. Elde edilen deneysel bulgular Şekil 5.26-5.32' de verilmiştir.



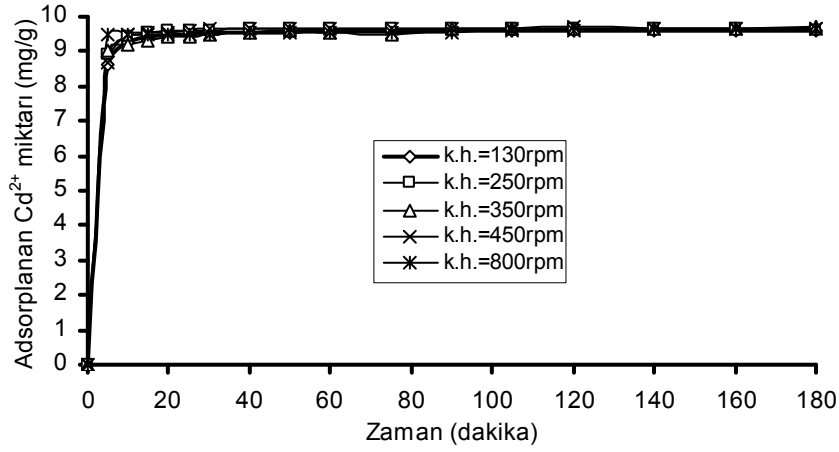
Şekil 5.26. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{6+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; pH =3.22; sıcaklık=20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=10\text{mg/L}$)



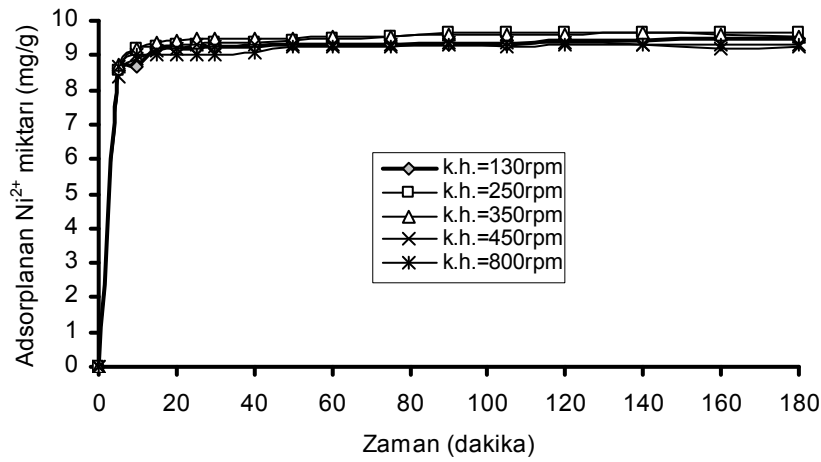
Şekil 5.27. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; pH =5.28; sıcaklık=20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=10\text{mg/L}$)



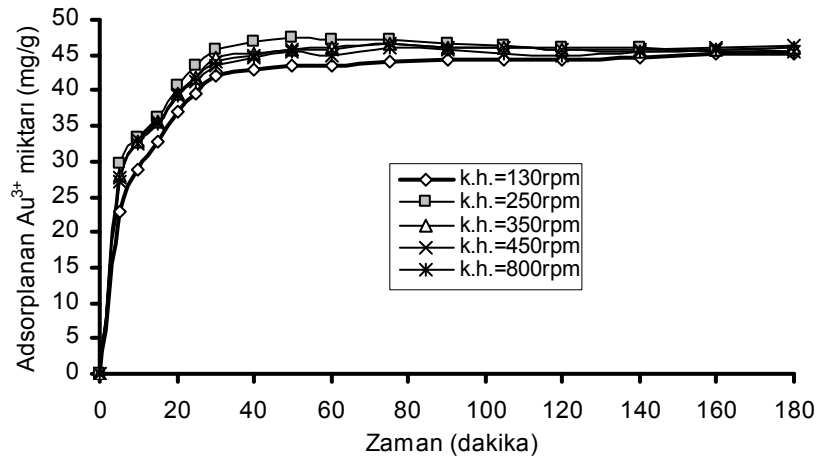
Şekil 5.28. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; pH =5,41; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; C_0 =10mg/L)



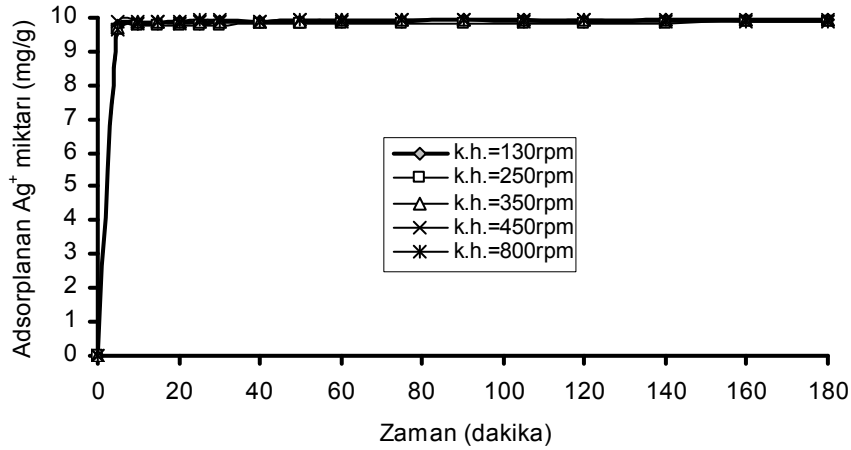
Şekil 5.29. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; pH =5.58; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; C_0 =10mg/L)



Şekil 5.30. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; pH =5.39; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; C_0 =10mg/L)



Şekil 5.31. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Au^{3+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; pH =2.82; sıcaklık=20 °C; $C_0=10\text{mg/L}$)

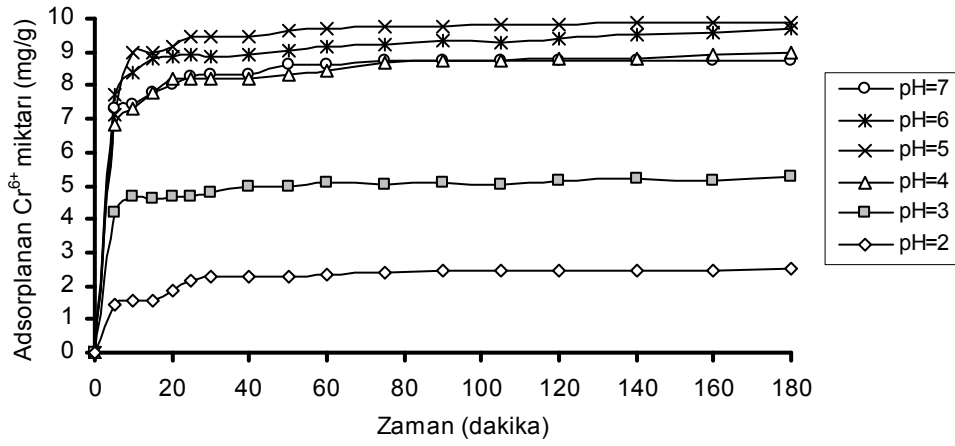


Şekil 5.32. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; pH =3.48; sıcaklık=20 °C; $C_0=10\text{mg/L}$)

Şekil 5.26-5.32' de verilen grafikler; karıştırma hızının, metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine fazla etkili olmadığını açıkça ortaya koymaktadır. Bu durum, adsorpsiyonun difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. Adsorpsiyon difüzyon kontrollü olsaydı, karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyonun da artması gerekirdi. Çünkü karıştırma hızının artmasıyla adsorbent taneciğinin yüzeyindeki sınır tabakasının kalınlığı azalır ve iyonların yüzeye ulaşması kolaylaşır. Bundan sonraki çalışmalarda, incelenen metal iyonları için, karıştırma hızı, ortalama bir değer olarak 350 rpm seçilmiştir.

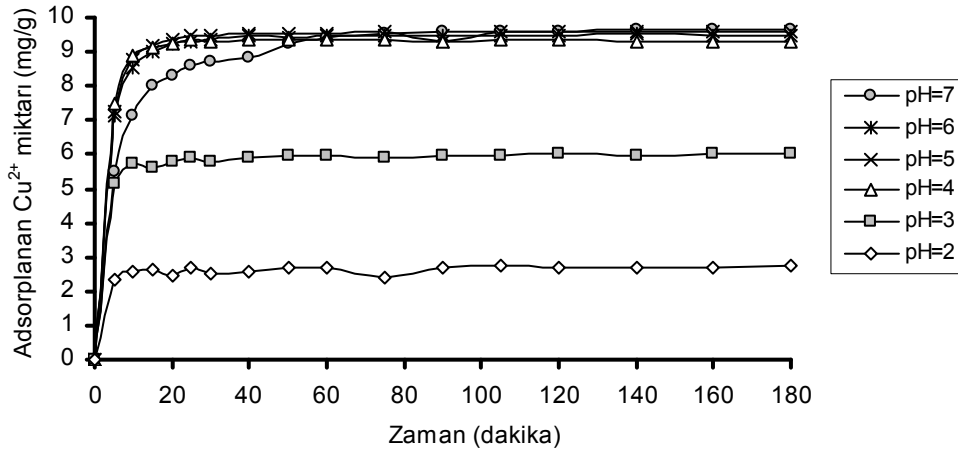
5.3.3. Başlangıç pH' ı değişiminin adsorpsiyona etkisi

Metal iyonlarının tanin reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna, çözeltinin başlangıç pH ının etkisi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel bulgular Şekil 5.33-5.39' da verilmiştir. pH deneylerinde; daha önceki çalışmalar sonucunda elde edilen uygun tane boyutu ve uygun karıştırma hızları kullanılmıştır. Ön çalışmalarda reçinenin asidik veya nötr şartlarda metal iyonları için daha yüksek bir adsorpsiyon verimi gösterdiği bulunmuştur. Ön çalışmalardan elde edilen sonuçlar dikkate alınarak, adsorpsiyon çalışmaları pH=2-7 aralığında yapılmıştır.



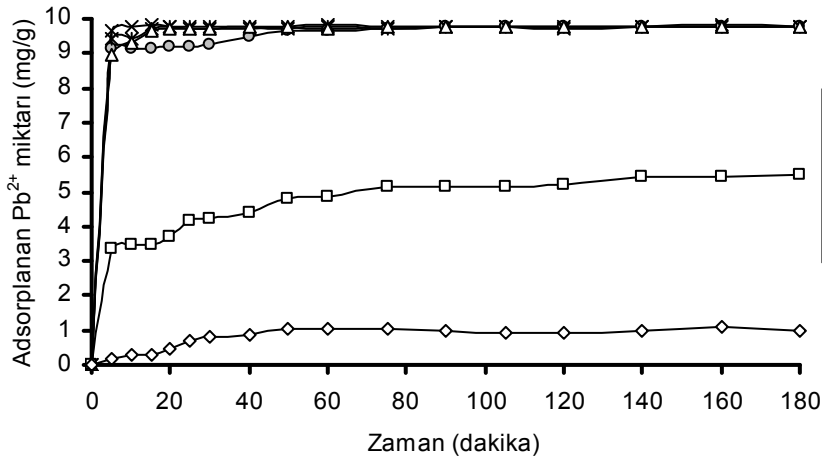
Şekil 5.33. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{6+} iyonu adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 μ m; k.h.=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}$ C; C_0 =10mg/L)

Şekil 5.33' te kebrako1 reçinesinin pH=5 değerinde Cr^{6+} iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 5' te adsorplamanın maksimum olduğu, pH 5'ten 7' ye artırıldığında ve/veya 5' ten 2' ye doğru azaltıldığında ise adsorplamanın giderek azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Cr^{6+} iyonu için pH değeri 5' e ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 5.34. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=75-100 µm; k.h.=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

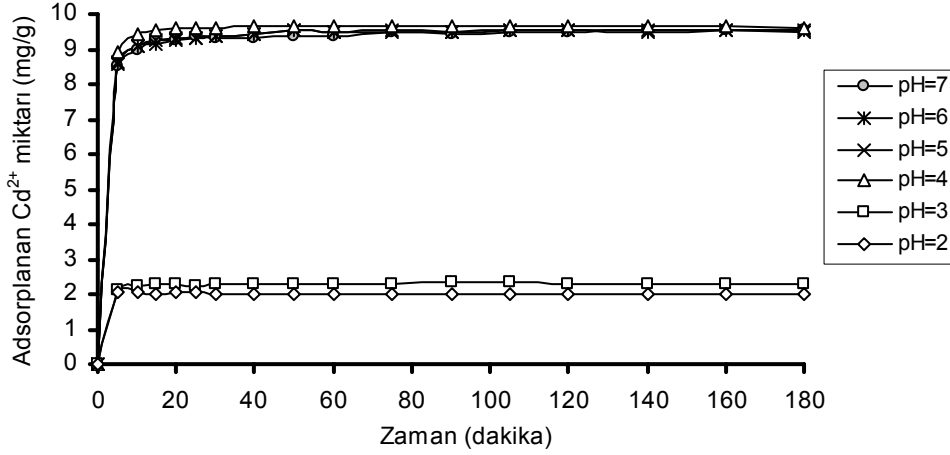
Şekil 5.34' deki grafikte, kebrako1 reçinesinin pH=7 değerinde Cu²⁺ iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 7' de adsorplamanın maksimum olduğu, pH 7' den 2' ye doğru düşürüldüğünde ise adsorplamanında giderek azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Cu²⁺ iyonu için pH değeri 7' ye ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.



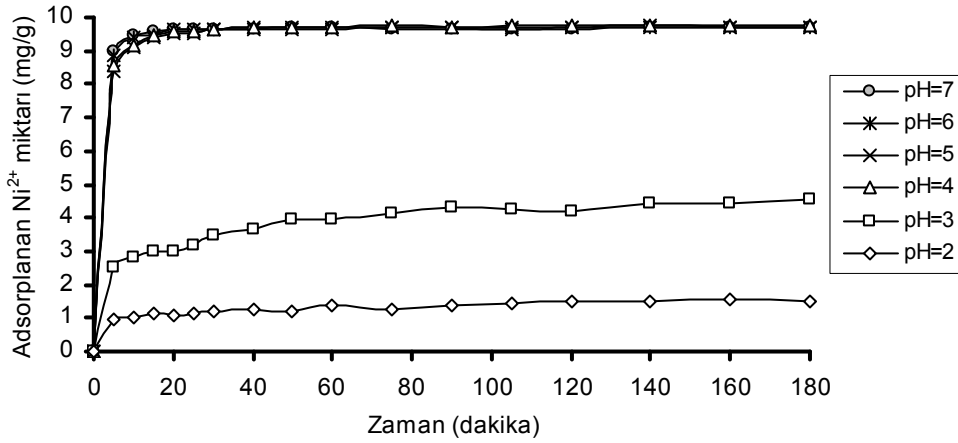
Şekil 5.35. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb²⁺ iyonu adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.a.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

Yukarıdaki Şekil 5.35' te, kebrako2 reçinesinin pH=5 değerinde Pb²⁺ iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 ve 3 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 5' te adsorplamanın maksimum olduğu, pH 4-7 aralığında ise adsorplamanın pek fazla değişmediği ve yüksek olduğu

görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Pb^{+} iyonu için pH değeri 5' e ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.

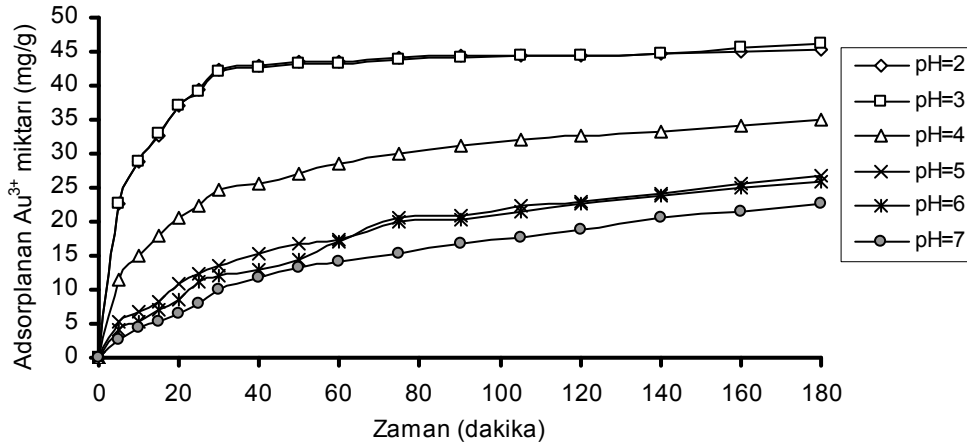


Şekil 5.36. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{2+} iyonu adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μ m; k.h.=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}$ C; C_0 =10mg/L)



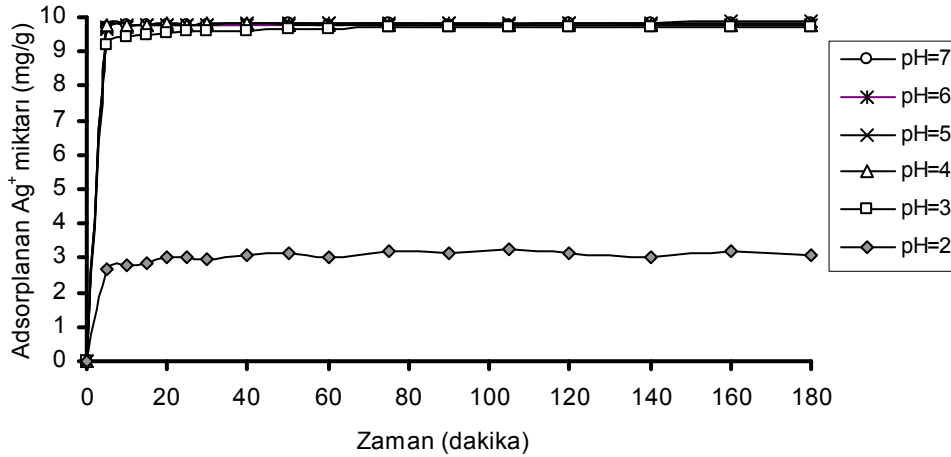
Şekil 5.37. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{2+} iyonu adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μ m; k.h.=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}$ C; C_0 =10mg/L)

Şekil 5.36-5.37' de, valeks reçinesinin pH=4 değerinde Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonlarını daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 ve 3 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 4'te adsorplamanın maksimum olduğu, pH 4'ten 7' ye doğru çıktığında ise adsorplamanın azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonları için pH değeri 4' e ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 5.38. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Au³⁺ iyonu adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.<38 µm; k.h.=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

Şekil 5.38' de, valeks reçinesinin pH=2 değerinde Au³⁺ iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 7 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 2' de adsorplamanın maksimum olduğu, pH 2'ten 7' ye doğru çıktığında ise adsorplamanın giderek azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Au³⁺ iyonu için pH değeri 2' ye ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.



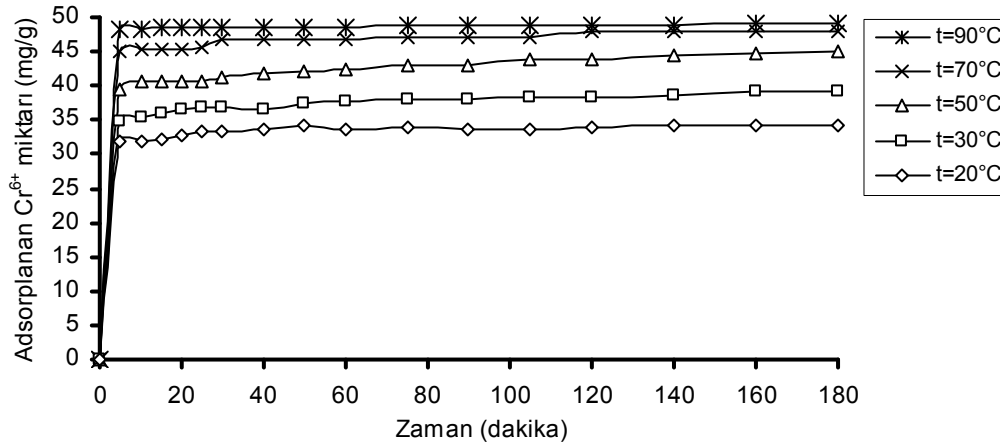
Şekil 5.39. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Ag⁺ iyonu adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

Şekil 5.39' da, valeks reçinesinin pH=5 değerinde Ag⁺ iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 5' te adsorplamanın maksimum olduğu, pH 3 ile 7 arasında

ise adsorplamanın hemen hemen aynı ve yüksek olduğu görülmektedir. Bundan sonraki deneylerde Ag^+ iyonu için pH değeri 5' e ayarlanarak çalışmalar yapılmıştır. Yukarıdaki grafiklerden düşük pH' larda adsorpsiyon veriminin düşük olduğu görülmektedir (Au^{3+} iyonu hariç). Düşük başlangıç pH' larında adsorpsiyon veriminin düşük olması, sorpsiyon olayının daha çok iyon değiştirme mekanizmasıyla gerçekleştiği sonucunu ortaya koymaktadır. Metal iyonunun reçineye bağlanması, fenolik gruplardaki H^+ iyonları ile metal iyonlarının yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir. İyon değiştirme olayı bir denge olayı olduğundan düşük pH' larda, denge metal iyonununun desorpsiyonu yönünde gerçekleşmektedir.

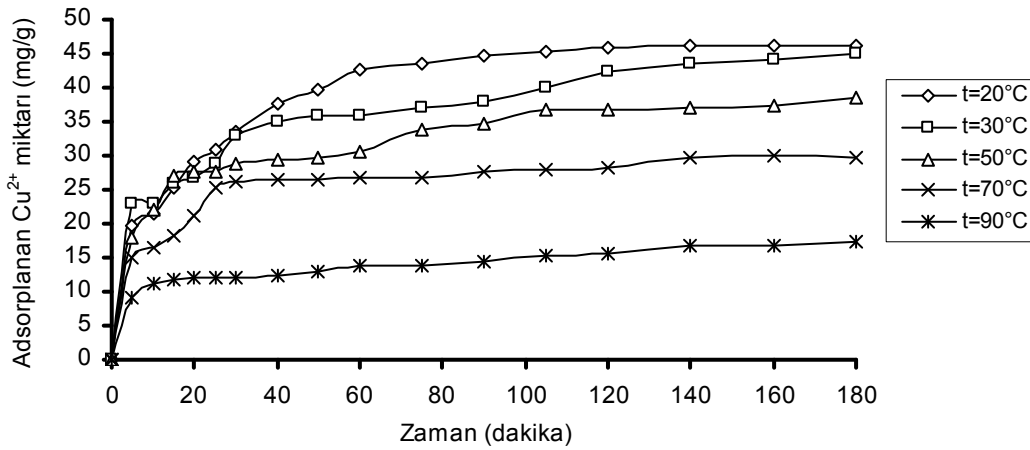
Tanin reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi pH 2' de en yüksek değere ulaşmaktadır. Bunun nedeni, diğer metal iyonlarının aksine, altın iyonlarının düşük pH değerlerinde tanin ile redoks reaksiyonu oluşturarak, metalik halde açığa çıkması ve bu şekilde adsorbe olmasından dolayıdır [10].

5.3.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi



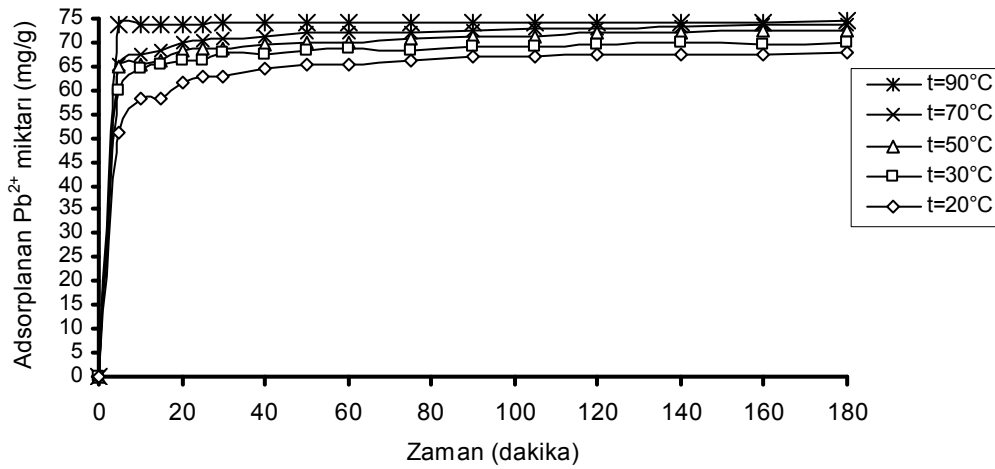
Şekil 5.40. Sıcaklık değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{6+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 μ m; k.h.=350 rpm; pH=5; C_o =50mg/L)

Şekil 5.40' ta sıcaklık arttıkça, kebrako1 reçinesinin Cr^{6+} iyonunu adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durum; Cr^{6+} iyonunun kebrako1 reçinesi üzerindeki adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermektedir.



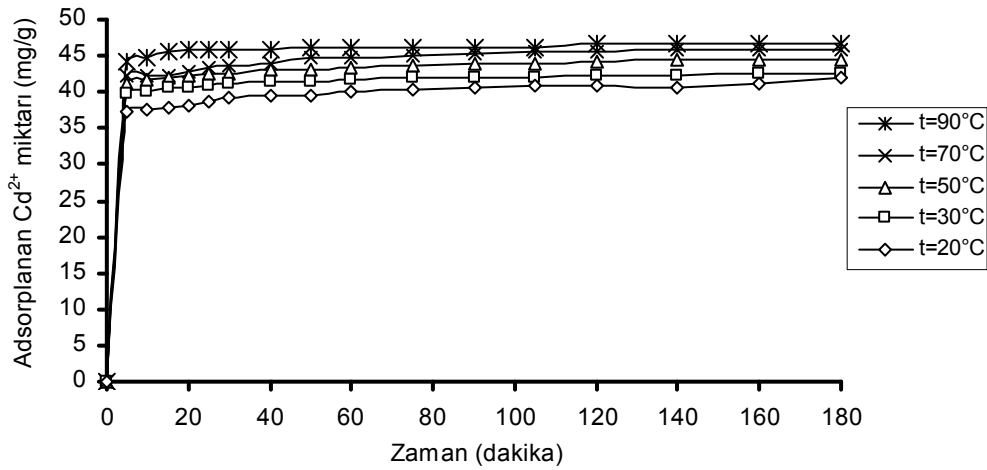
Şekil 5.41. Sıcaklık değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=75-100 µm; k.h.=350 rpm; pH=7; C₀=50mg/L)

Şekil 5.41’ de kebrako1 reçinesinin Cu²⁺ iyonunu adsorpsiyon kapasitesinin, sıcaklık arttıkça, azaldığı görülmüştür. Bu durum; Cu²⁺ iyonunun kebrako1 reçinesi üzerindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermektedir.

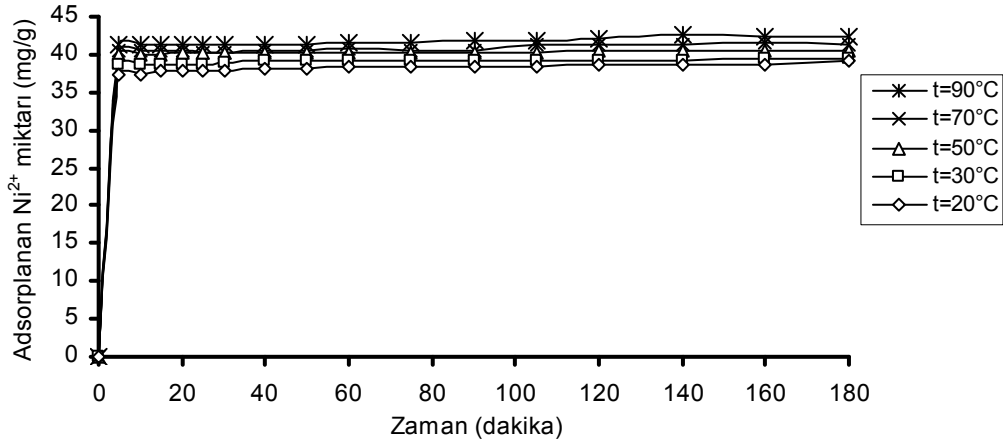


Şekil 5.42. Sıcaklık değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350 rpm; pH=5; C₀=75mg/L)

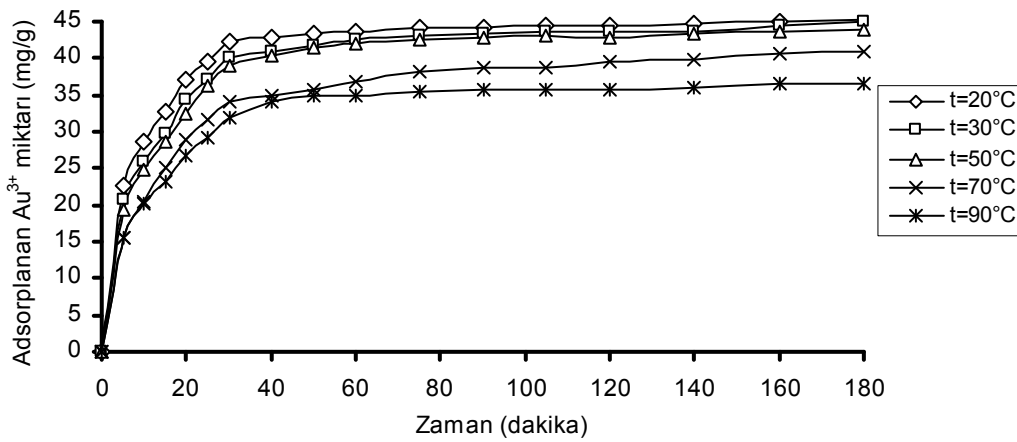
Şekil 5.42’ de sıcaklık arttıkça, kebrako2 reçinesinin Pb²⁺ iyonunu adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durum; Pb²⁺ iyonunun kebrako2 reçinesi üzerindeki sorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermektedir.



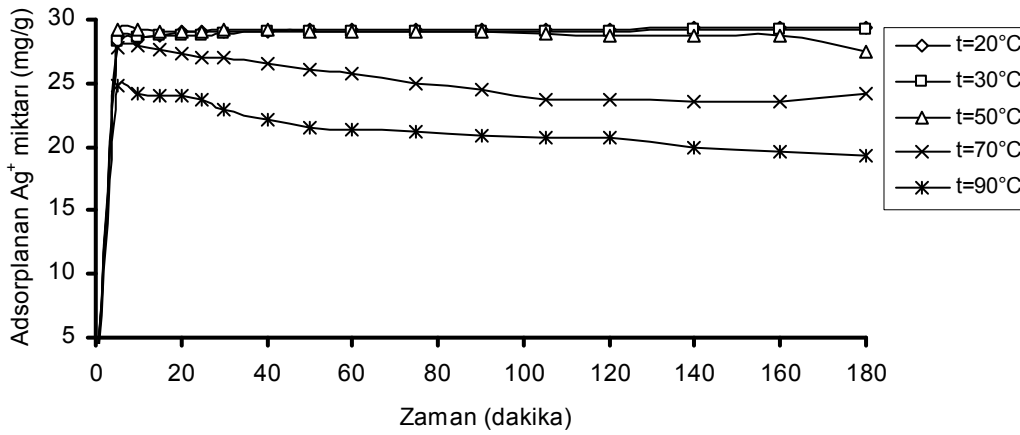
Şekil 5.43. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Cd²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350 rpm; pH=4; C₀=50mg/L)



Şekil 5.44. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350 rpm; pH=4; C₀=50mg/L)



Şekil 5.45. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Au³⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.<38 µm; k.h.=350 rpm; pH=2; C₀=30mg/L)



Şekil 5.46. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Ag^+ iyonu adsorpsiyonununun değişimi (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350 rpm; pH=5; $C_0=30mg/L$)

Şekil 5.43-5.46' da görüldüğü üzere Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu endotermik, buna karşılık, Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonu ekzotermiktir.

Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonlarının endotermik olmasına karşılık, Cu^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonlarının ekzotermik olması, bu iyonların adsorpsiyon mekanizmalarının farklı olmasından ileri gelmektedir. Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu iyon değişimi veya kompleks oluşumu şeklinde meydana gelmektedir. Bu şekilde meydana gelen Reçine-metal yapısı, reçineye göre daha yüksek enerjilidir. Buna karşılık, Cu^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ iyonları ise redoks reaksiyonu sonucu metalik hale geçerek adsorbe olmaktadır. Bu sırada tanindeki hidroksil grupları, karboksil grubuna yükseltgenir. Reaksiyon ve adsorpsiyon sonucu ortaya çıkan yapının enerjisi, tanin reçinesinin enerjisinden daha düşük enerjilidir.

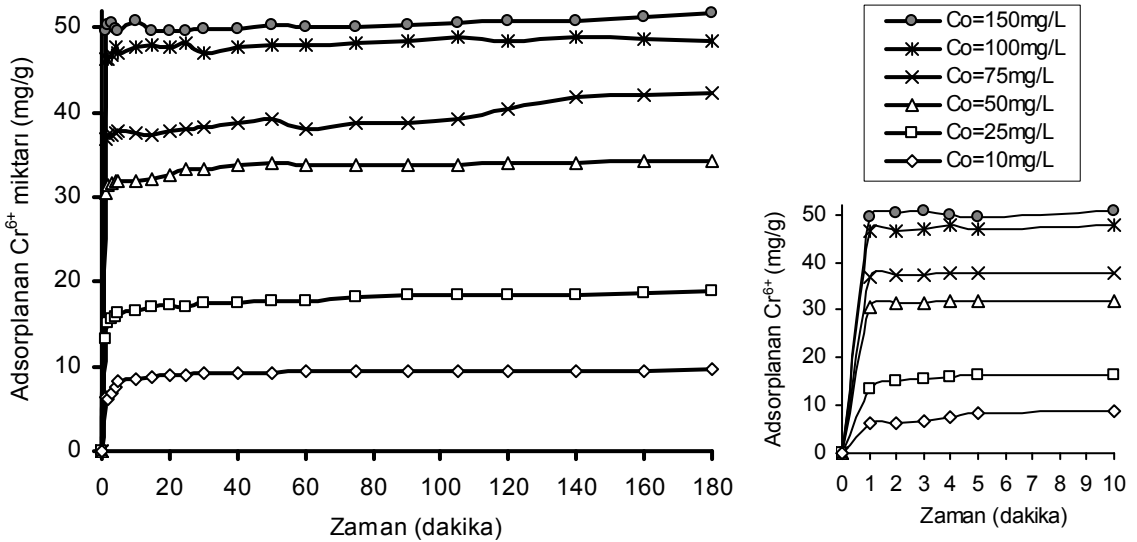
Tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH ve sıcaklığın, metal iyonu adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneylerden bulunan ve adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu şartlar, Tablo 5.6' da kısaca gösterilmiştir;

Tablo 5.6. Tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH, sıcaklık deneyleri sonucunda seçilen değerler

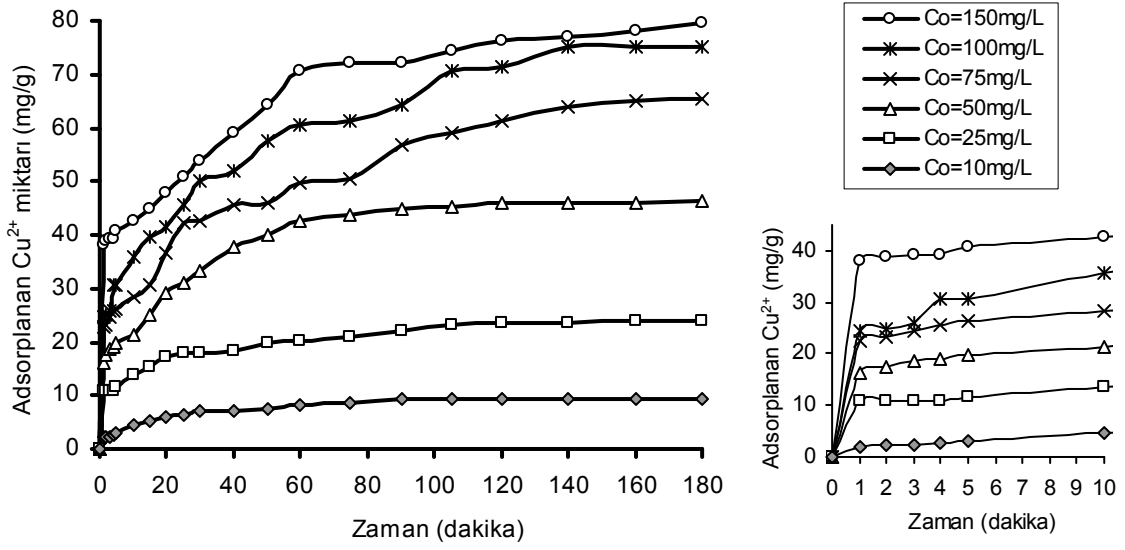
Seçilen	Tanin reçine	Tane boyutu (t.b.)	pH	Karıştırma hızı (k.h.) (rpm)	Sıcaklık (°C)
Cr ⁶⁺	Kebrako1	53-75µm	5	350	90
Cu ²⁺	Kebrako1	75-100µm	7	350	20
Pb ²⁺	Kebrako2	38-53µm	5	350	90
Cd ²⁺	Valeks	38-53µm	4	350	90
Ni ²⁺	Valeks	38-53µm	4	350	90
Au ³⁺	Valeks	<38µm	2	350	20
Ag ⁺	Valeks	38-53µm	5	350	20

5.3.5. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi

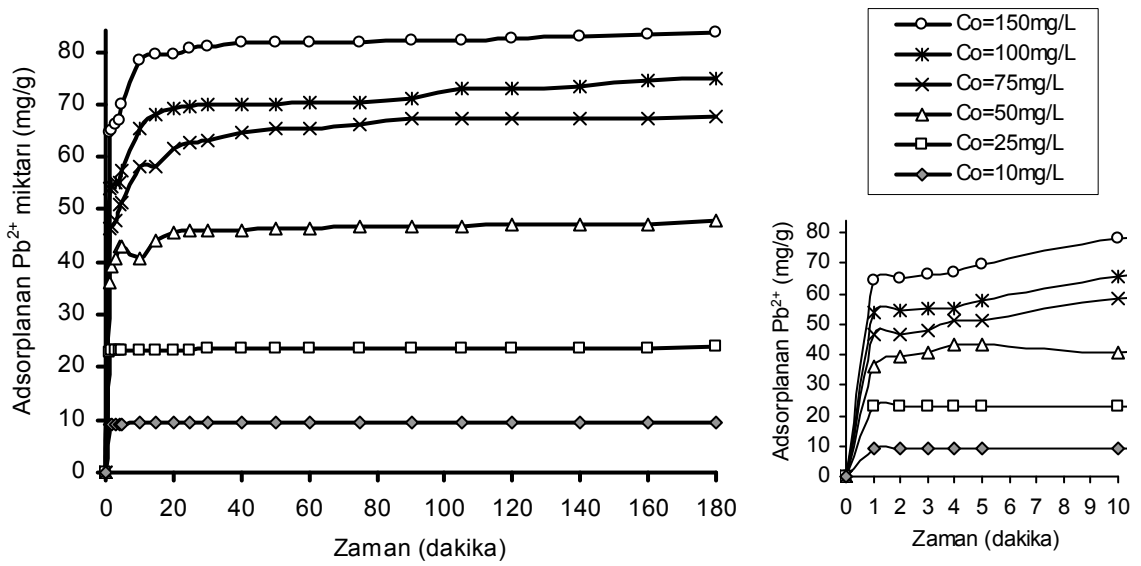
Başlangıç metal konsantrasyonunun reçine üzerindeki adsorpsiyona etkisi; Cd²⁺, Ni²⁺, Au³⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Cr⁶⁺, Pb²⁺ iyonları için incelenmiştir. Deneysel bulgular Şekil 5.47-5.53' te verilmiştir. Deneylerde ilk 10 dakika içerisinde adsorpsiyonun büyük oranda gerçekleştiği görülmüştür. Bu yüzden Şekil 5.47-5.53' te 0-180 dakika boyunca gerçekleşen adsorpsiyon grafiklerinin yanında 0-10 dakika içerisindeki adsorpsiyon da; daha açık ve net olarak küçük grafikler şeklinde gösterilmiştir.



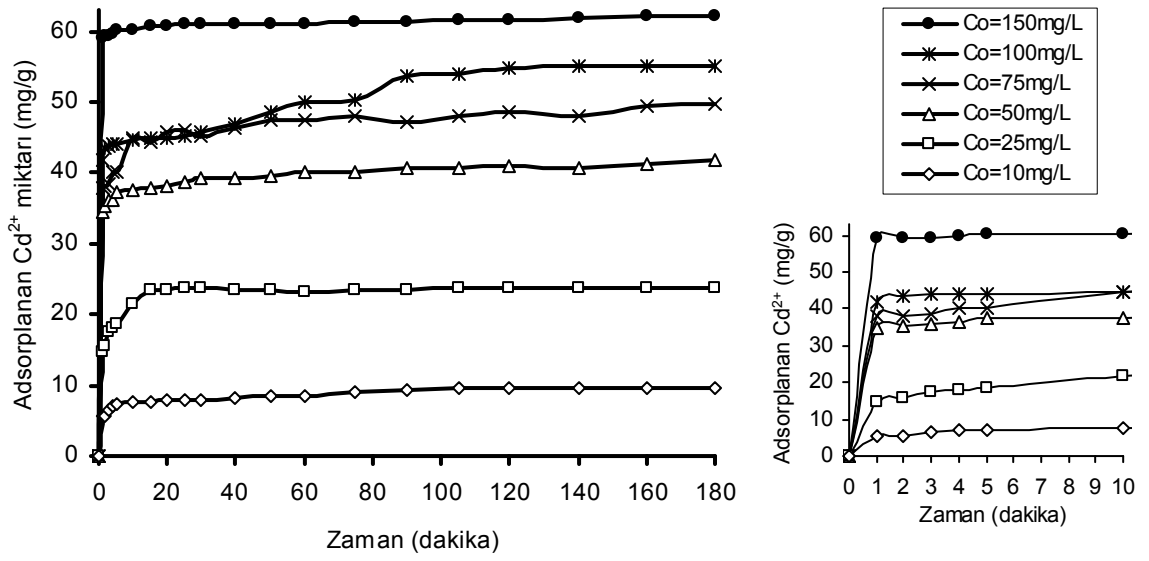
Şekil 5.47. Cr⁶⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr⁶⁺ adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 µm; k.h.=350rpm; pH=5; t= 20 °C)



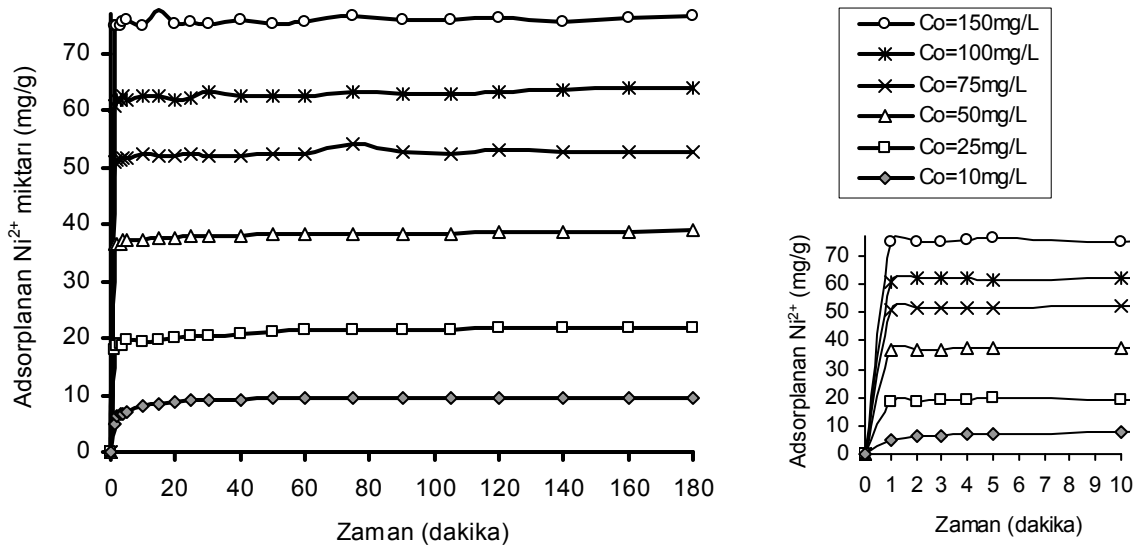
Şekil 5.48. Cu²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu²⁺ adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=75-100 µm; k.h.=350rpm; pH=7; t= 20 °C)



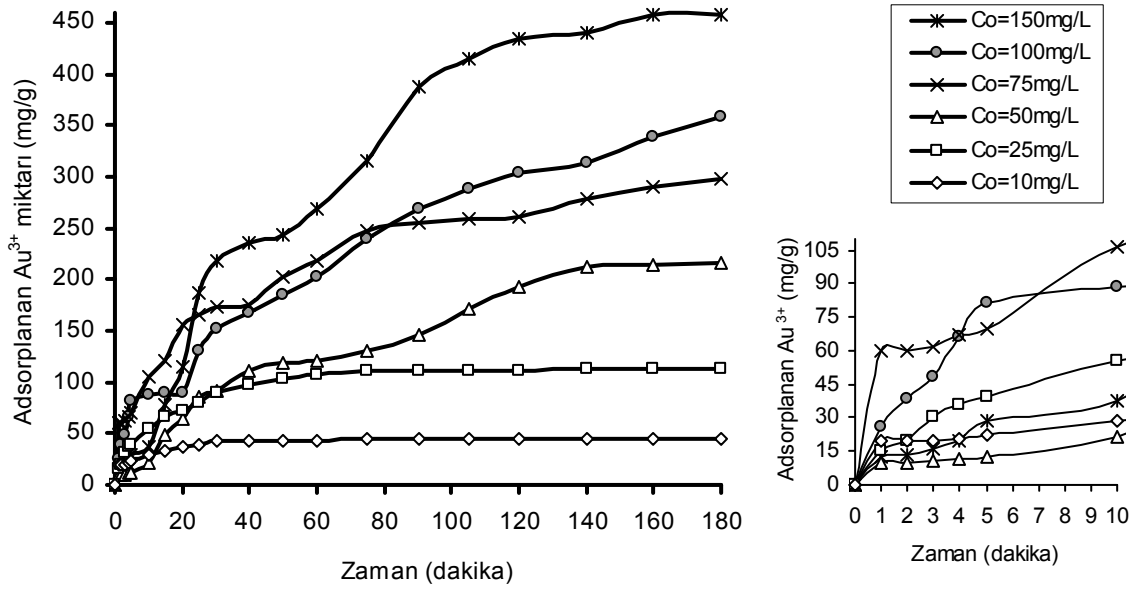
Şekil 5.49. Pb²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb²⁺ adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350rpm; pH=5; t= 20 °C)



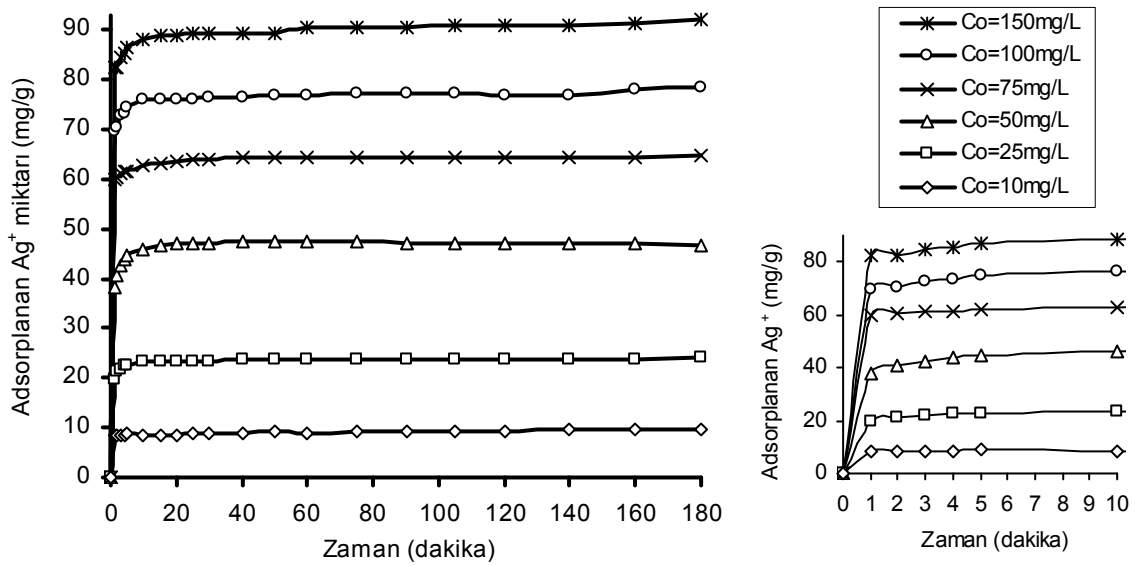
Şekil 5.50. Cd²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Cd²⁺ adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350rpm; pH=4; t= 20 °C)



Şekil 5.51. Ni²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Ni²⁺ adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350rpm; pH=4; t= 20 °C)

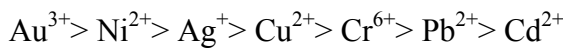


Şekil 5.52. Au³⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Au³⁺ adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.<38 µm; k.h.=350rpm; pH=2; t= 20 °C)



Şekil 5.53. Ag⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Ag⁺ adsorpsiyonu (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350rpm; pH=5; t= 20 °C)

Şekil 5.47-5.53' te görüldüğü gibi çözeltinin konsantrasyonu arttıkça adsorbentin yüzeyi doymaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi en yüksek değerden en düşük değere doğru şöyle sıralanmaktadır;



5.4. Reçinelerin Sentetik Numunedeki Metal İyonlarına Karşı Afinitesi (Çekimi)

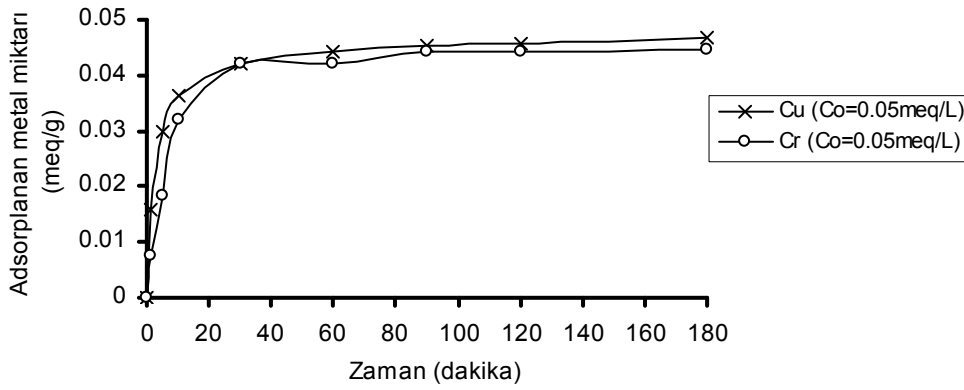
Bu bölümde; sentetik olarak hazırlanan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} ve Pb^{2+} çoklu metal iyonu karışımlarında, kebrako ve valeks reçinelerin metal iyonlarına karşı gösterdiği afinite (çekim-öncelikli çekme) özellikleri incelenmiştir. Adsorpsiyonda afinite çalışmaları; metallerin 0.05meq/L ve 0.4 meq/L başlangıç konsantrasyonlarında ve pH 4 ile 5 değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

5.4.1. Kebrako1 reçinesi ile yapılan deneyler

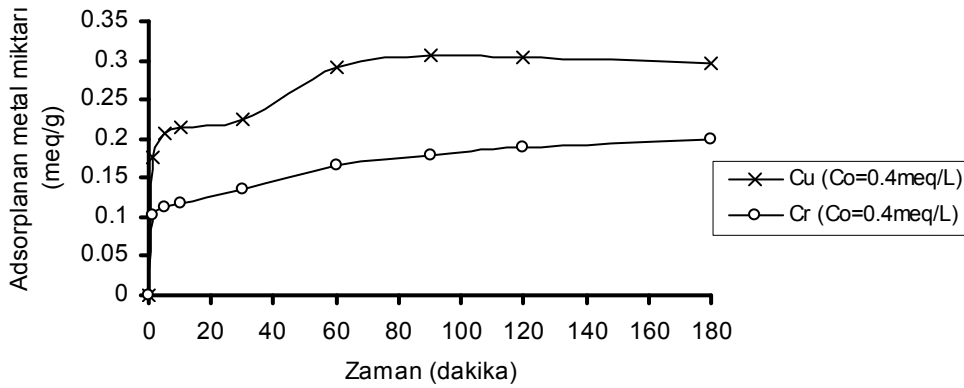
Daha öncede bahsedildiği gibi, kebrako tanininin birbirinden çok farklı olmayan iki farklı şekilde modifiye edilmesi ile Kebrako1 ve Kebrako2 şeklinde adlandırılan iki reçine elde edilmiştir. Kebrako1 reçinesi Cu^{2+} , Cr^{6+} iyonları için ve Kebrako2 reçinesi de Pb^{2+} iyonu için iyi adsorplama özelliği göstermesine rağmen, Cu^{2+} , Cr^{6+} ve Pb^{2+} metal iyonlarının ikili ve üçlü karışımında afinite deneyleri yalnızca Kebrako1 reçinesi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.54-5.57' de verilmiştir.

5.4.2. Cu^{2+} ve Cr^{6+} iyonu sulu çözeltisinden kebrako1 reçinesi üzerine adsorpsiyon

53-75 μm tane boyutundaki Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} ve Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonu, 350rpm karıştırma hızı ile 180 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.54-5.55' te verilmiştir.



Şekil 5.54. Kebrakol reçinesinin aynı çözeltide bulunan Cu^{2+} , Cr^{6+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.05$ meq/L)

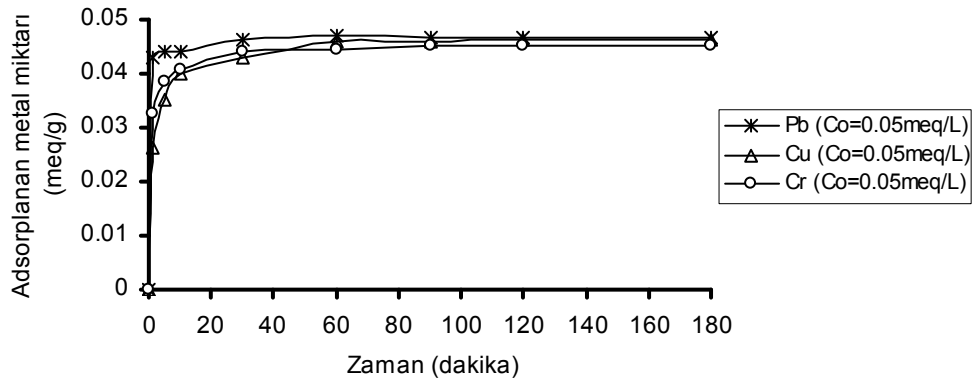


Şekil 5.55. Kebrakol reçinesinin aynı çözeltide bulunan Cu^{2+} , Cr^{6+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.4$ meq/L)

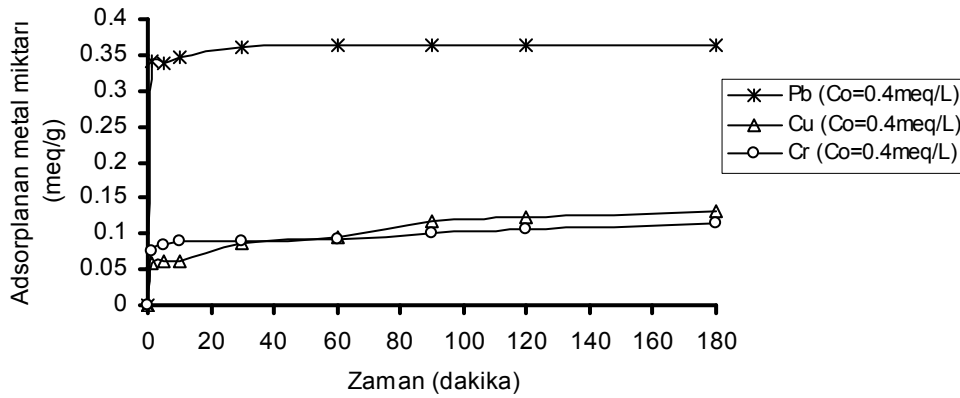
Cu^{2+} , Cr^{6+} iyonlarının farklı başlangıç konsantrasyonları ile Kebrakol reçinesi kullanılarak yapılan adsorpsiyonu sonucunda Cu^{2+} iyonunun, Cr^{6+} iyonuna göre reçine tarafından daha fazla adsorplandığı görülmüştür. Her iki iyon da, tanin ile iyon değiştirme mekanizmasına göre adsorbe olur.

5.4.3. Cu^{2+} , Cr^{6+} ve Pb^{2+} iyonlarının sulu çözeltisinden kebrakol reçinesi üzerine adsorpsiyon

53-75 μm tane boyutundaki Kebrakol reçinesi üzerinde Cu^{2+} , Cr^{6+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu, 350rpm karıştırma hızı ile 180 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.56-5.57' de verilmiştir.



Şekil 5.56. Kebrako1 reçinesinin aynı çözeltide bulunan Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.05$ meq/L)



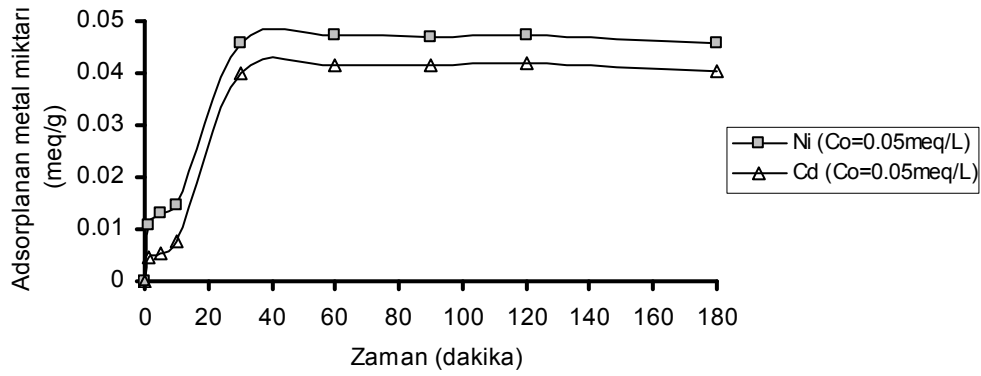
Şekil 5.57. Kebrako1 reçinesinin aynı çözeltide bulunan Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=53-75 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.4$ meq/L)

Pb^{2+} iyonu Kebrako2 reçinesiyle daha iyi adsorplanmasına rağmen, bu deneylerdeki Cu^{2+} ve Cr^{6+} iyonlarıyla karıştırılarak hazırlanan sulu çözeltisinden Kebrako1 reçinesiyle bile, Cu^{2+} , Cr^{6+} iyonlarına kıyasla daha iyi adsorplandığı anlaşılmıştır. Aynı çözeltide bulunan 3 metal iyonu karışımı için Kebrako1 reçinesinin, en fazla Pb^{2+} iyonuna, ikinci olarak Cu^{2+} iyonuna ve en az da Cr^{6+} iyonuna afinite (çekim) gösterdiği söylenebilir. Şekillerden görüldüğü gibi; kurşun, kromdan çok daha fazla adsorplanmaktadır. Tanin reçinlerinin kurşun iyonuna karşı afinitesinin yüksek olduğu bilinmektedir [5].

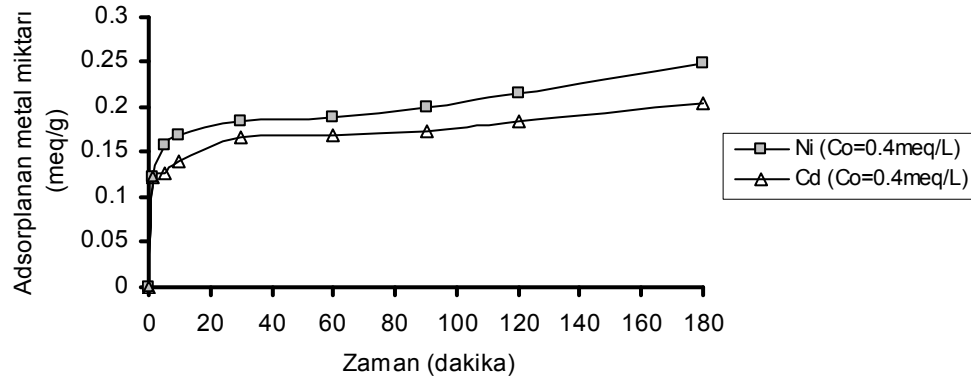
5.4.4. Valeks reçinesi ile yapılan deneyler

5.4.5. Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon

38-53 μm tane boyutundaki Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için afinite çalışmaları 180 dakika boyunca, 350 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.58-5.67' de verilmiştir.



Şekil 5.58. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Ni^{2+} , Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_o=0.05$ meq/L)

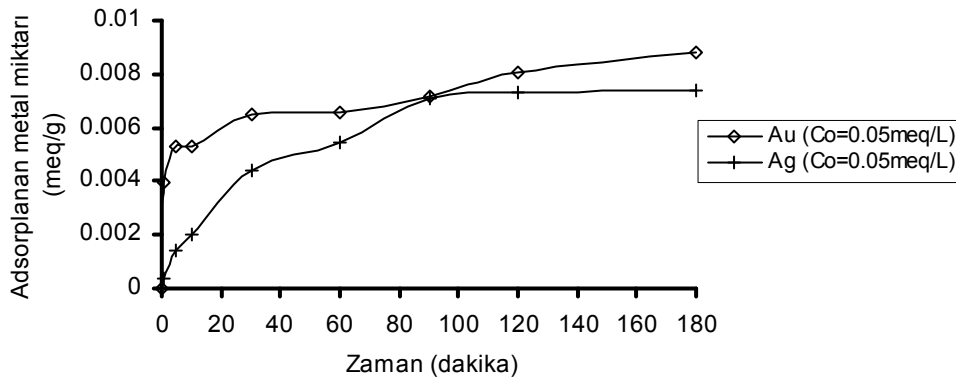


Şekil 5.59. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Ni^{2+} , Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_o=0.4$ meq/L)

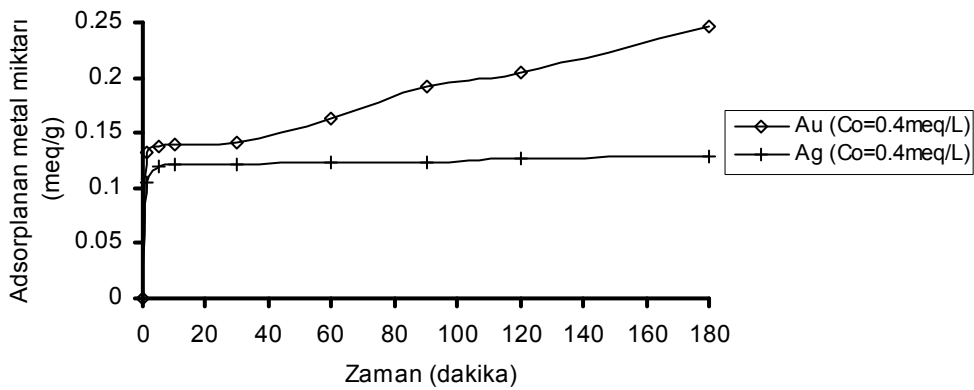
Şekil 5.58-5.59' a bakıldığında; valeks reçinesinin, aynı çözeltide bulunan Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları karışımında, Ni^{2+} iyonuna karşı daha fazla çekim gösterdiği söylenebilir.

5.4.6. Au^{3+} ve Ag^+ iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon

38-53 μm tane boyutundaki Valeks reçinesi üzerine Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarının 180 dakika boyunca adsorpsiyonu 350rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.60-5.61' de verilmiştir.



Şekil 5.60. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Au^{3+} ve Ag^+ iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_0=0.05$ meq/L)

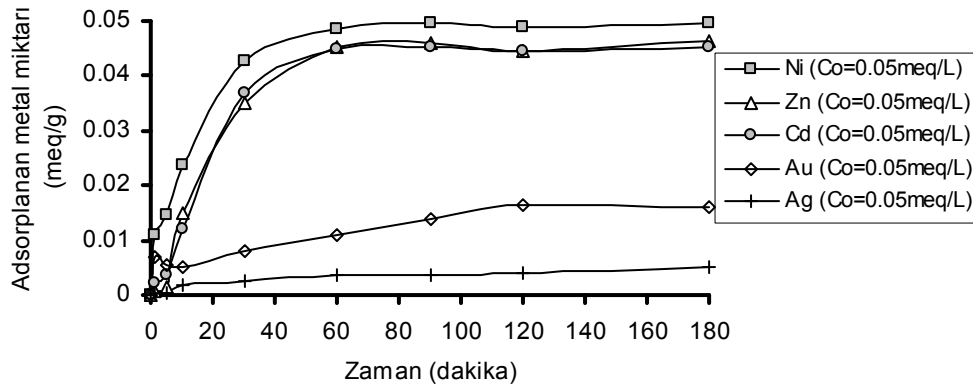


Şekil 5.61. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Au^{3+} ve Ag^+ iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_0=0.4$ meq/L)

Görüldüğü gibi, valeks reçinesinin Au^{3+} iyonuna karşı Ag^+ iyonundan daha fazla çekim gösterdiği söylenebilir.

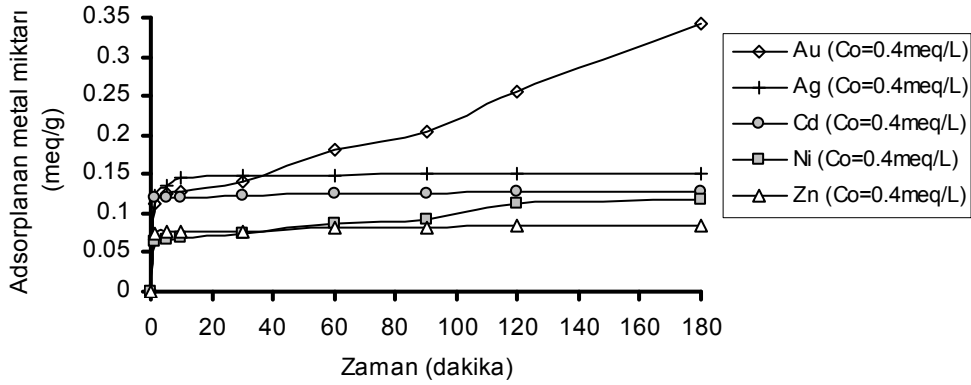
5.4.7. Au^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonu sulu çözeltilisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon

38-53 μm tane boyutundaki Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için afinite çalışmaları 180 dakika boyunca, 350 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Daha önce yapılan kesikli deneylerde de görüldüğü gibi valeks reçinesi, Au^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için çok iyi adsorplama özelliği göstermiştir. Bu başlık altındaki çalışma ise, valeks reçinesinin bu 5 metal iyonundan hangisini daha önce ve daha çok adsorplayacağını anlayabilmek amacıyla yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.62-5.63'te verilmiştir.



Şekil 5.62. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Au^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sic.= 20 $^{\circ}C$; $C_0=0.05$ meq/L)

Başlangıç konsantrasyonları eşit olarak alınan ($C_0=0.05$ meq/L) metal iyonlarının, pH 4 değerinde valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi en yüksek değerden en düşük değere doğru şöyle sıralanabilir; $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Au^{3+} > Ag^+$.

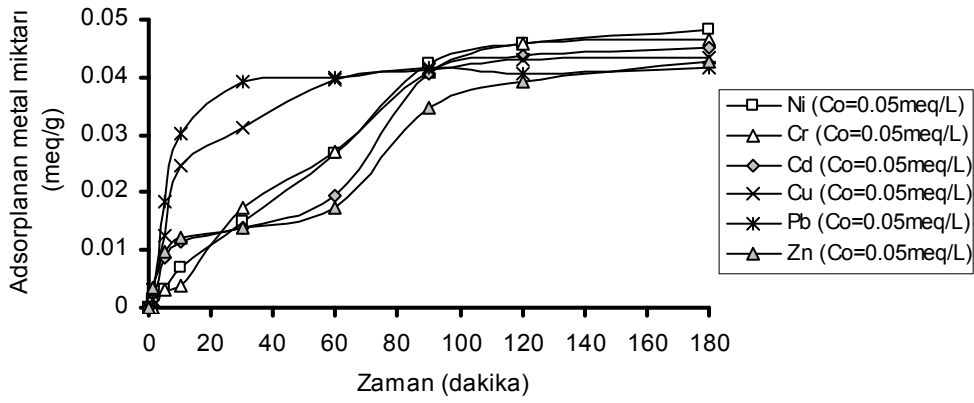


Şekil 5.63. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Au^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=4; sic.= 20 $^{\circ}C$; $C_0=0.4$ meq/L)

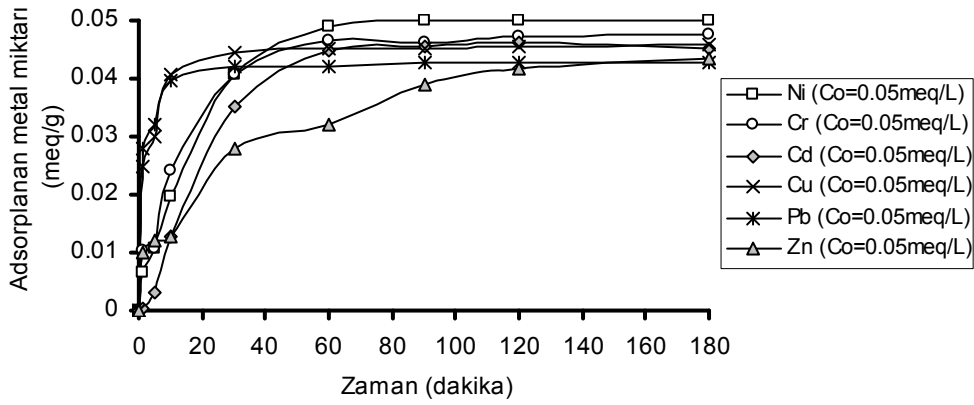
Başlangıç konsantrasyonları eşit olarak alınan ($C_0=0.4$ meq/L) metal iyonlarının, pH 4 değerinde valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi en yüksek değerden en düşük değere doğru şöyle sıralanabilir; $Au^{3+} > Ag^+ > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$.

5.4.8. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonu sulu çözeltilisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon

38-53 μm tane boyutundaki Valeks reçinesi üzerinde Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için afinite çalışmaları 180 dakika boyunca, 350 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. pH 4 değerinde çalışıldığında elde edilen sonuçlar Şekil 5.64 ve Şekil 5.66' da verilmiştir. pH 5 değerinde çalışıldığında elde edilen sonuçlar ise Şekil 5.65 ve Şekil 5.67' de verilmiştir.

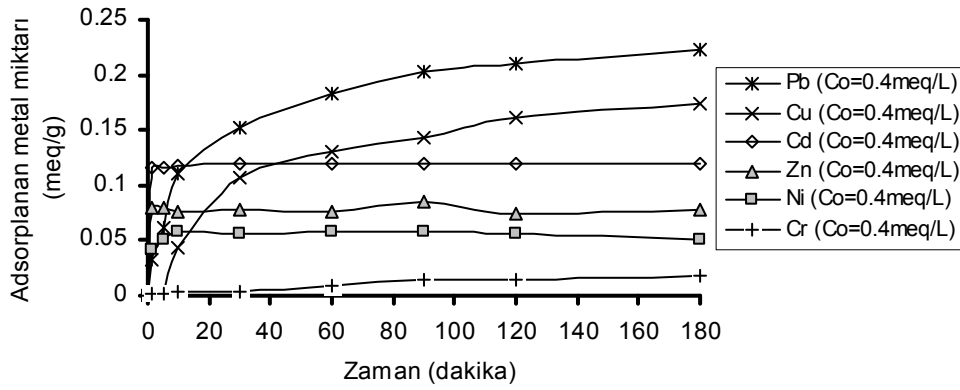


Şekil 5.64. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μ m; k.h.=350rpm; pH=4; sic.= 20 $^{\circ}$ C; C_0 =0.05 meq/L)

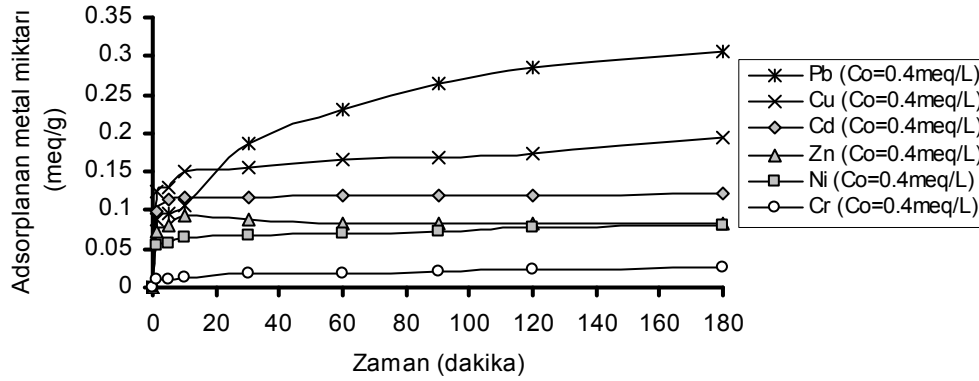


Şekil 5.65. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μ m; k.h.=350rpm; pH=5; sic.= 20 $^{\circ}$ C; C_0 =0.05 meq/L)

Başlangıç konsantrasyonları eşit olarak alınan (C_0 =0.05 meq/L) metal iyonlarının, pH 4 ve 5 değerlerinde, valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi en yüksek değerden en düşük değere doğru şöyle sıralanabilir; Ni^{2+} > Cr^{6+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} .



Şekil 5.66. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Pb²⁺, Cu²⁺, Cr⁶⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ve Cd²⁺ iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350rpm; pH=4; sıc.= 20 °C; C₀=0.4 meq/L)



Şekil 5.67. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Pb²⁺, Cu²⁺, Cr⁶⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ve Cd²⁺ iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 µm; k.h.=350rpm; pH=5; sıc.= 20 °C; C₀=0.4 meq/L)

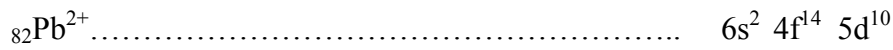
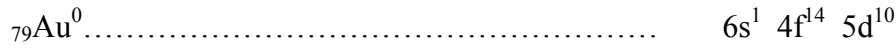
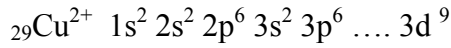
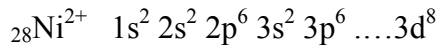
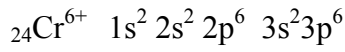
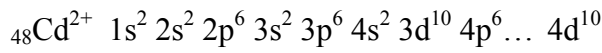
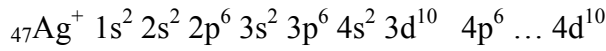
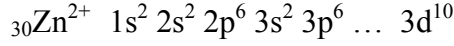
Başlangıç konsantrasyonları eşit olarak alınan (C₀=0.4 meq/L) metal iyonlarının, pH 4 ve 5 değerlerinde, valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi en yüksek değerden en düşük değere doğru şöyle sıralanabilir; Pb²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Cr⁶⁺.

Adsorpsiyonda öncelikli çekimin ve/veya seçiciliğin,

1. İyonların elektronik konfigürasyonlarıyla,
2. İyonların çaplarıyla,
3. Çözelti pH na bağlı olarak oluşan iyon türleri ile,
4. Adsorpsiyon mekanizması ile,

5. İyonun elektronegatifliği ile, ilgisi vardır.

Adsorpsiyonları incelenen iyonların elektronik konfigürasyonları şöyledir;



Yukarıda görüldüğü gibi, ${}_{47}\text{Ag}^+$, ${}_{48}\text{Cd}^{2+}$, ${}_{30}\text{Zn}^{2+}$ iyonları $..d^{10}$ konfigürasyonuna sahiptir.

Buradaki metal iyonlarının seçimli adsorpsiyonunda aşağıdaki durumlar etkili olabilir:

1) Adsorpsiyonu incelenen elementlerin, Pb hariç, hepsi geçiş elementidir.

2) $..d^{10}$ elektronik konfigürasyonuna sahip ${}_{30}\text{Zn}^{2+}$ ve ${}_{48}\text{Cd}^{2+}$ iyonlarının dengedeki adsorplanma değerleri birbirine yakındır.

3) Cr^{6+} iyonu, tanin üzerinde HCrO_4^- şeklinde adsorplanır [180].

4) Metal iyonunun yarıçapı ve elektronegatifliği arttıkça adsorpsiyonu artar [181, 182].

5) d orbitalleri tam dolu olmayan Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorplanma seçicilikleri mukayese edildiğinde iyonik yarıçapı daha büyük olan Cu^{2+} iyonunun daha fazla adsorlandığı görülür.

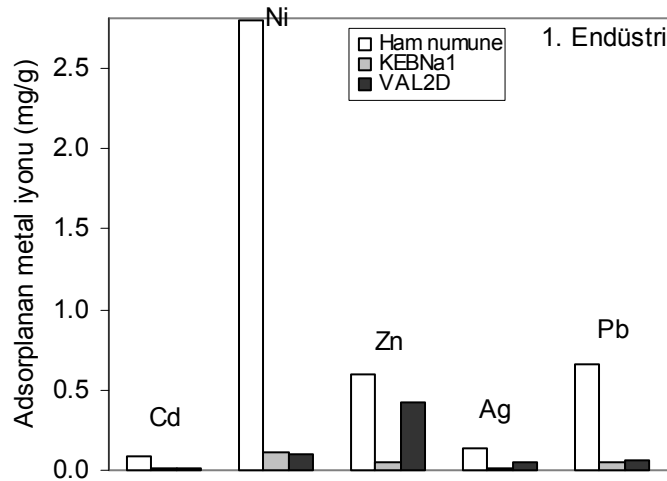
6) Au^{3+} iyonu, pH 5'te AuCl_4^- iyonu olarak bulunmaktadır ve reçine üzerinde indirgenerek metalik hale geçtikten sonra adsorplanır [9]. Metalik altın atomunun yarıçapı ve elektronegatifliği çok yüksektir (1.79 \AA , 2.54 (pauling)). Bu yüzden altının seçimli adsorpsiyonu da çok yüksek olmaktadır.

7) Au^0 ve Pb^{2+} iyonunun elektron sayıları birbirine yakındır. Altının 1s' de 1 e boşluğunun olması, kurşuna kıyasla adsorplanma kapasitesini arttırmaktadır.

8) Metal konsantrasyonları az olduğunda adsorbentin afinitesi tam olarak ortaya çıkmaz. Çünkü adsorbentin yüzey siteleri tüm iyonlar için yeterince fazladır. Ancak başlangıç konsantrasyonları yüksek olduğunda, adsorpsiyon önceliği fazla olan iyonlar adsorpsiyon sitelerine öncelikle adsorplanırlar. Bu durumda afinite daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

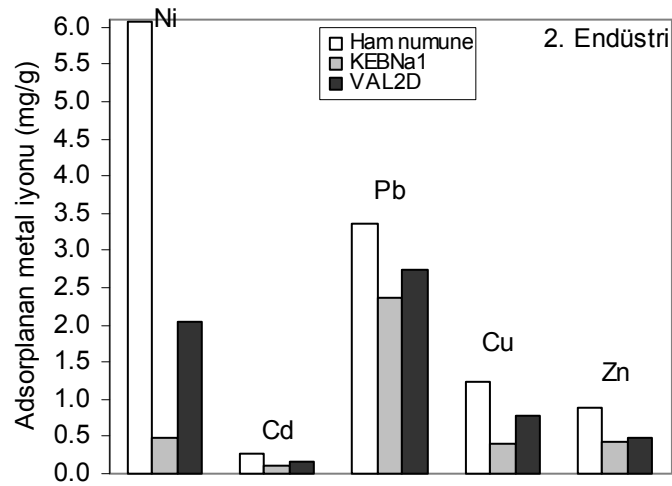
5.5. Reçinelerin Gerçek Atıksu Numunesindeki Metal İyonlarına Karşı Gösterdiği Afinite

Yukarıdaki sentetik numunelerle yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi, ağır metaller sulu çözeltilerden öncelikli çekim sırasıyla giderilmektedir. Bu deneyleri doğrulamak için; Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği' nde (S.K.K.Y.) Tablo 15 ve Tablo 18 sektör grubuna giren endüstrilerden alınan gerçek atıksu numuneleri süzülerek adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Endüstriden alınan proses atıksuyu numunelerindeki metal iyonu miktarları ve adsorplanan metal iyonu miktarları Şekil 5.68-5.73' te gösterilmiştir. Süzülmüş olan ham numunelerde Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Ag^+ iyonlarına bakılmış, numunedeki mevcut metaller ve onların adsorplanmış miktarları Şekil 5.68-5.73' teki grafiklerde verilmiştir.



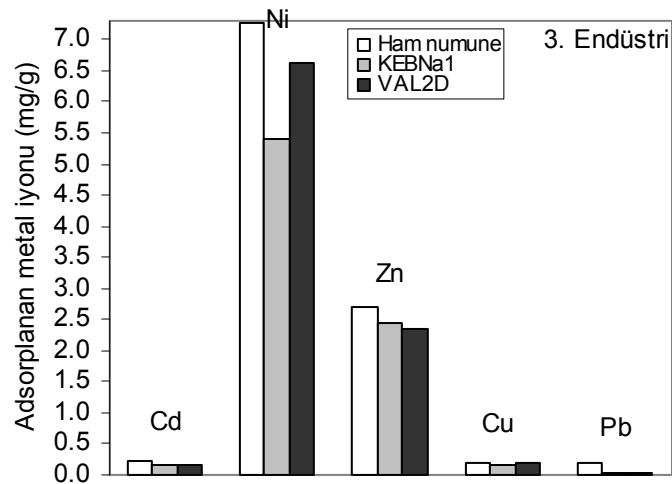
Şekil 5.68. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ ve Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μ m; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}$ C)

1. Endüstriden alınan numunede Şekil 5.68' de görülen metallerin yanında 117.08 mg/L Cu iyonu da bulunmaktadır. Reçineler tarafından adsorplanan Cu iyonu miktarı yaklaşık 15 mg/g civarındadır. Görüldüğü gibi 1. Endüstri numunesinden metal giderimi çok fazla olmamıştır. Bunun sebebi numunedeki diğer safsızlıkların meydana getirdiği girişimler olabilir. Literatüre bakıldığında da gerçek numunelerle çalışmak; analit dışındaki girişim yapan matrikslerin meydana getirdiği olumsuz etkiler sebebiyle daha zor ve anlaşılmaz bir haldedir. 1. Endüstride çok yüksek olan Cu iyonu konsantrasyonundan dolayı diğer iyonlar daha az adsorplanmış olabilir.



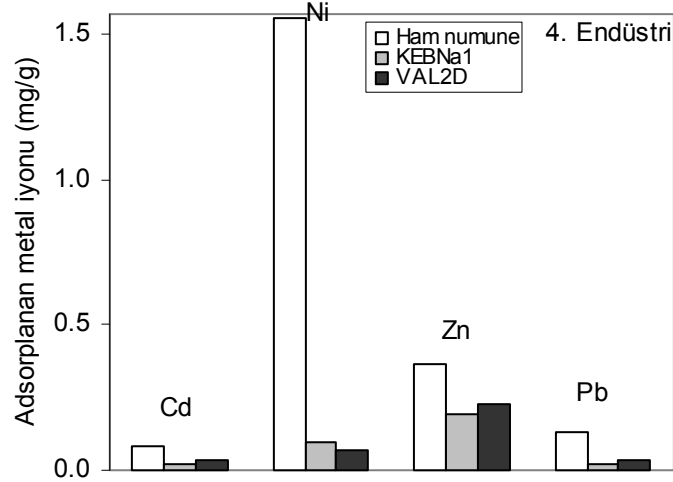
Şekil 5.69. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)

2. Endüstriden alınan numunede ölçülen metallerin adsorpsiyon değeri Şekil 5.69' da görüldüğü gibi, 1. Endüstriye göre daha yüksektir. Ayrıca 2. Endüstri numunesinde ölçülen metallerden Pb iyonu, hem kebrako hem de valeks reçineleri tarafından en iyi tutulmuştur. Bu numune ile yapılan çalışma da valeks reçinesinin tüm ölçülen metalleri kebrako reçinesinden daha iyi adsorpladığı göze çarpmaktadır.



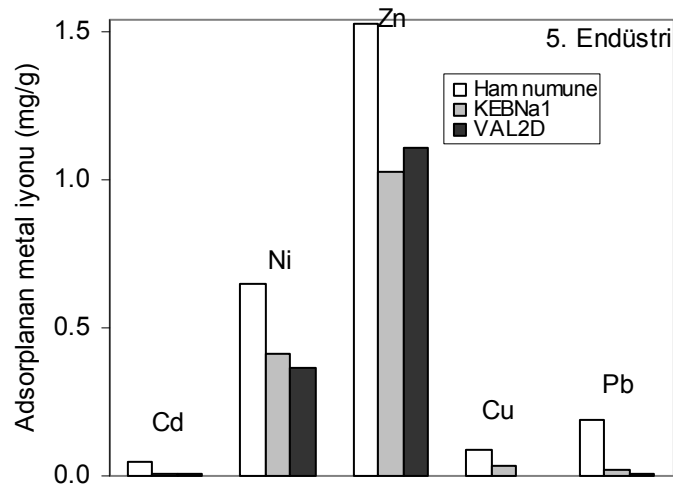
Şekil 5.70. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)

Şekil 5.70' de görüldüğü gibi daha fazla miktarda bulunan iyonlar reçineler tarafından daha fazla adsorplanmaktadır. Burada Ni ve Zn diğer 3 iyondan (Cd, Cu ve Pb) daha fazla adsorplanmıştır.



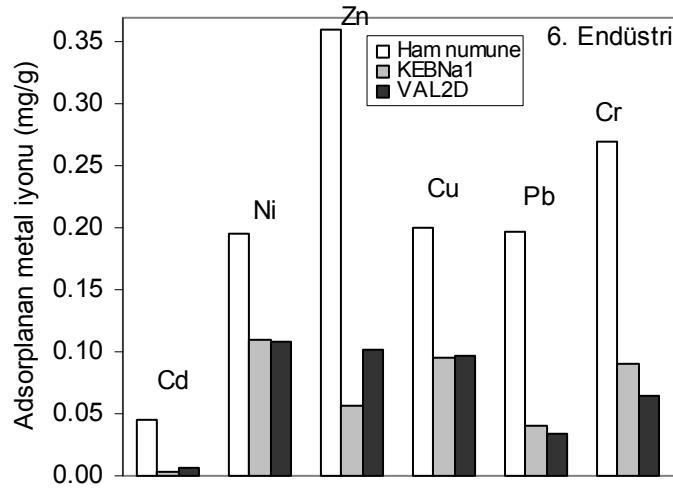
Şekil 5.71. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sic.= 20 $^{\circ}C$)

Şekil 5.71' de görüldüğü gibi 4. Endüstrinin süzölmüş numunesinde pek yüksek değerlerde metal iyonu bulunamamıştır. Bu numuneyle yapılan adsorpsiyon da çok küçük miktardadır. Bu numunede Cr, Cu ve Ag iyonlarına rastlanmamıştır.



Şekil 5.72. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.s.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)

5. Endüstri numunesinde de Zn iyonu için en iyi metal giderimi elde edilmiştir.



Şekil 5.73. Valeks ve kebrako reçinelerinin gerçek atıksu numunesinde bulunan Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cr^{6+} iyonları için gösterdiği afinite özellikleri (a.d.=1 g/L; k.h.=180 dak.; t.b.=38-53 μm ; k.h.=350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)

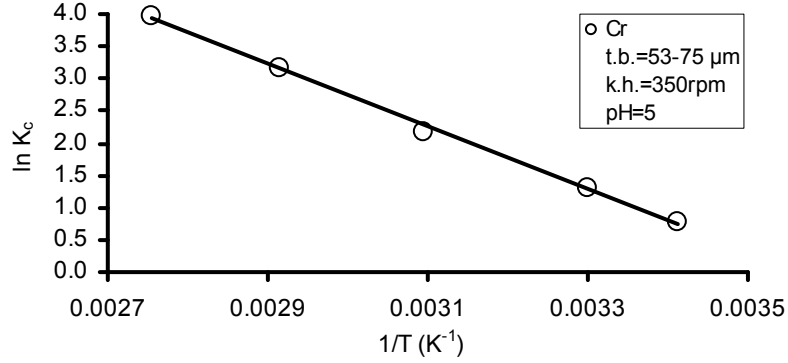
6. Endüstrinin numunesinde analizi yapılan metal iyonları Şekil 5.73' te görüldüğü gibi Ag hariç 6 metal için belli büyüklükte ölçülebilmıştır fakat görüldüğü gibi muhtemel safsızlıklardan dolayı adsorpsiyon pek yüksek değildir.

Gerçek atıksu numuneleriyle yapılan çalışmalarda, sentetik numunelere göre daha düşük giderimler elde edilmiştir. Bu durum, gerçek numunedeki diğer metal iyonlarından, çeşitli organik ve/veya inorganik safsızlıklardan ya da metal iyonlarının başlangıçtaki konsantrasyonlarının farklılığından kaynaklanmış olabilir [153]. Ayrıca daha başka endüstrilerden temin edilen numunelerde de adsorpsiyon çalışmaları yapılmış fakat, gerek numunelerin pH değerinin çok yüksek oluşu ($pH > 12$), gerekse alınan numunelerin içerisindeki çok etkili bileşikler yüzünden metallerin çökmesi, üstte duru bir faz ve altta da yoğun çamurumsu bir çökelti oluşması sebebiyle bu çalışmaların sonuçları alınamamıştır.

5.6. Termodinamik Değerlendirmeler

(3.14-3.17) numaralı eşitlikler kullanılarak termodinamik hesaplar yapılmıştır. Termodinamik parametreleri hesaplamak için, 293-363 K arasında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} ve Ag^{+} iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonunda; termodinamik denge sabiti, Gibbs serbest

enerjisi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi parametreler hesaplanmış ve aşağıdaki Şekil 5.74-5.80' de ve Tablo 5.7-5.20' de gsterilmiştir.



Şekil 5.74. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr⁶⁺ iyonu adsorpsiyonunda lnK_c - 1/T değerleri

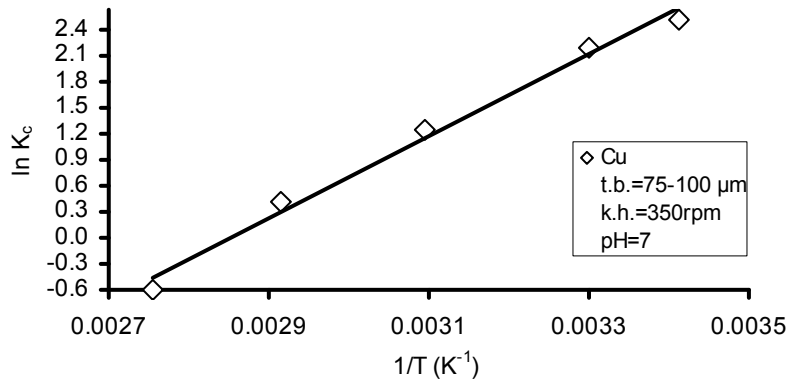
Tablo 5.7. Cr⁶⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Kebrako1 Reçinesi-Cr ⁶⁺ iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	R ²
	K _c		2.18	3.66	8.85	23.63	

Tablo 5.8. Cr⁶⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Cr ⁶⁺ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	
	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343			363
Kebrako1 Reçinesi		-1.90	-3.27	-5.86	-9.02	-12.00	40.38	143.96

Bu sonuçlara göre Cr⁶⁺ iyonunun, kebrako1 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 5.75. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonunda lnK_c - 1/T değerleri

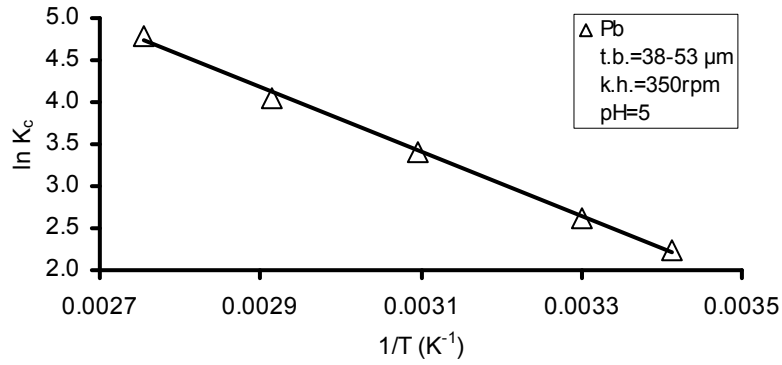
Tablo 5.9. Cu²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Kebrako1 Reçinesi-Cu ²⁺ iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	R ²
	K _c		12.09	8.73	3.32	1.45	0.53

Tablo 5.10. Cu²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Cu ²⁺ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	
	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343			363
Kebrako1 Reçinesi		-6.07	-5.46	-3.22	-1.06	1.94	-39.54	-113.13

Bu sonuçlara göre Cu²⁺ iyonunun, kebrako1 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu söylenebilir.

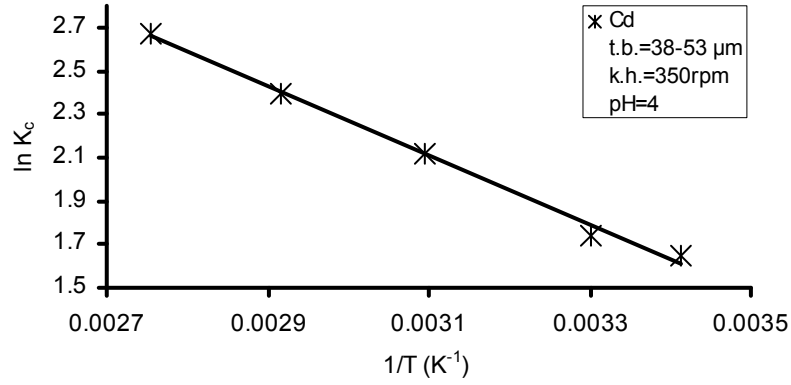
Şekil 5.76. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb²⁺ iyonu adsorpsiyonunda lnK_c - 1/T değerleriTablo 5.11. Pb²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Kebrako2 Reçinesi-Pb ²⁺ iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	R ²
	K _c		9.29	13.88	30.40	57.23	118.90

Tablo 5.12. Pb²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Pb ²⁺ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	
	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343			363
Kebrako2 Reçinesi		-5.43	-6.63	-9.17	-11.54	-14.42	31.84	127.02

Bu sonuçlara göre Pb²⁺ iyonunun, kebrako2 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 5.77. Valeks reçinesi üzerinde Cd²⁺ iyonu adsorpsiyonunda lnK_c - 1/T değerleri

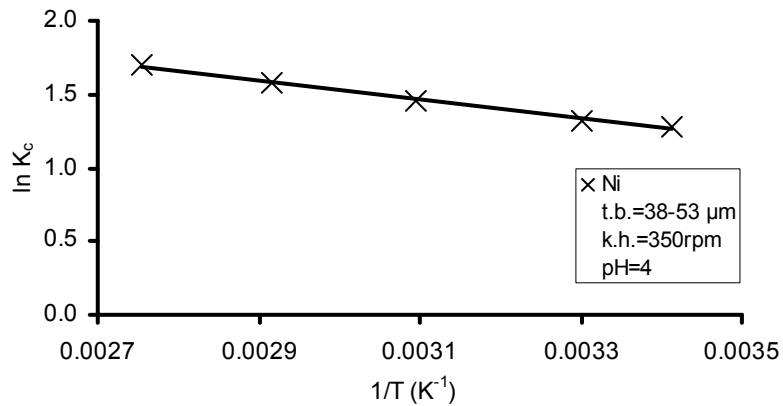
Tablo 5.13. Cd²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Valeks Reçinesi-Cd ²⁺ iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	R ²
	K _c		5.20	5.70	8.28	11.00	14.47

Tablo 5.14. Cd²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Cd ²⁺ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	
	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343			363
Valeks Reçinesi		-4.02	-4.38	-5.68	-6.84	-8.06	13.29	7.06

Bu sonuçlara göre Cd²⁺ iyonunun, valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 5.78. Valeks reçinesi üzerinde Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonunda lnK_c - 1/T değerleri

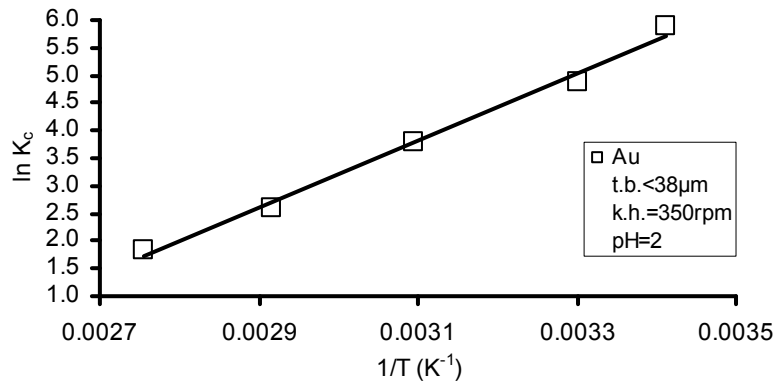
Tablo 5.15. Ni²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Valeks Reçinesi-Ni ²⁺ iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	R ²
	K _c		3.60	3.76	4.26	4.83	5.46

Tablo 5.16. Ni²⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Ni ²⁺ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	
	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343			363
Valeks Reçinesi		-3.12	-3.34	-3.89	-4.49	-5.12	5.32	3.45

Bu sonuçlara göre Ni²⁺ iyonunun, valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.

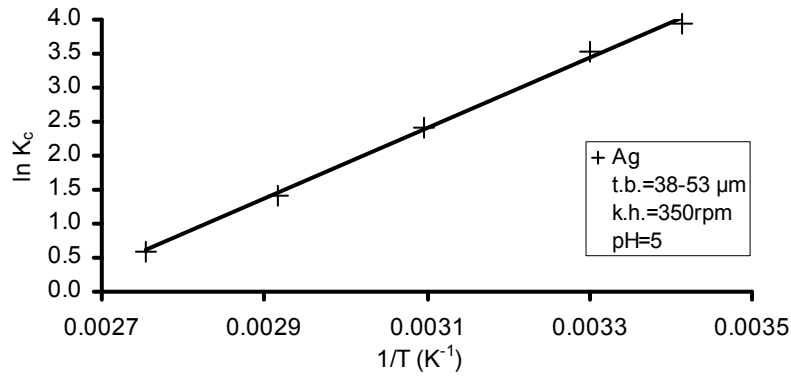
Şekil 5.79. Valeks reçinesi üzerinde Au³⁺ iyonu adsorpsiyonunda lnK_c - 1/T değerleriTablo 5.17. Au³⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Valeks Reçinesi-Au ³⁺ iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	R ²
	K _c		367.02	130.26	43.81	13.26	6.28

Tablo 5.18. Au³⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Au ³⁺ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	
	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343			363
Valeks Reçinesi		-14.39	-12.27	-10.15	-7.37	-5.55	-50.67	-125.31

Bu sonuçlara göre Au³⁺ iyonunun, valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 5.80. Valeks reçinesi üzerinde Ag⁺ iyonu adsorpsiyonunda lnK_c - 1/T değerleri

Tablo 5.19. Ag⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Valeks Reçinesi-Ag ⁺ iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	R ²
	K _c		51.19	34.27	11.05	4.12	1.81

Tablo 5.20. Ag⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Ag ⁺ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	
	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343			363
Valeks Reçinesi		-9.59	-8.90	-6.45	-4.04	-1.79	-43.17	-113.90

Bu sonuçlara göre Ag⁺ iyonunun, valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu söylenebilir.

Kimyasal termodinamikte Gibbs serbest enerji değişimi, olayın olabilirliğinin bir ölçüsüdür. ΔG° değeri negatifse reaksiyon, doğal olarak gerçekleşecek demektir. Negatif değer büyük olması, reaksiyonun gerçekleşme eğiliminin de büyük olduğunu gösterir. ΔG° değeri -20 kJ mol⁻¹ sınırına kadar bir değer alıyorsa, sorpsiyon siteleri ile metal iyonu arasında elektrostatik bir etkileşim var demektir. Adsorpsiyon, fiziksel bir adsorpsiyondur.

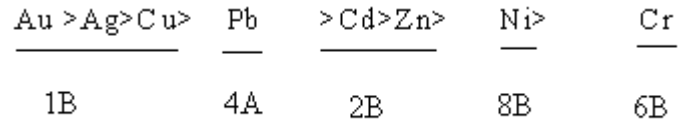
Adsorpsiyonu incelenen iyonların, termodinamik fonksiyon değerleri, Tablo 5.21' de toplu olarak verilmiştir. İncelenen iyonların tamamı için ΔG° değerleri negatif olduğundan, bu iyonların tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonlarının spontane olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 5.21. Adsorpsiyonları incelenen iyonların, termodinamik parametre değerleri

İyon	293K'de ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
Au³⁺	-14.39	-50.67	-125.31
Ag⁺	-9.59	-43.17	-113.90
Cu²⁺	-6.70	-39.54	-113.13
Pb²⁺	-5.43	31.84	127.02
Cd²⁺	-4.02	13.29	7.06
Ni²⁺	-3.12	5.32	3.45
Cr⁶⁺	-1.90	40.38	143.96

Tablo 5.21' deki ΔG° değerleri -20 kJ mol^{-1} den küçüktür. Buna göre metal iyonlarının reçine üzerindeki adsorpsiyonu, elektrostatik çekimle meydana gelmektedir ve olay fiziksel bir adsorpsiyondur [172].

Tabloda verilen ΔG° değerleri büyükten küçüğe doğru sıralanırsa, metallerin adsorpsiyon eğilim sırası elde edilmiş olur.



Bu sıraya göre adsorplanma eğilimi en yüksek olan ilk 3 atom Au, Ag ve Cu' dır. Bu elementler periyodik cetvelde 1B grubunda yer alırlar. Tablodan görüldüğü gibi bunların ΔH° ve ΔS° değerleri de ortak olarak negatiftir. Bu değerlerin negatif olması adsorpsiyon eğilimini arttırmaktadır. Cd ve Zn, 2B grubunda bulunmaktadır. Geçiş metalleri için "aynı grupta yer alan atomların adsorpsiyon eğilimleri, grupta aşağıya doğru inildikçe artmaktadır" şeklinde bir genelleme yapılabilir.

Adsorpsiyonu incelenen Au, Ag ve Cu hariç diğer bütün iyonların ΔG° değerleri sıcaklık arttıkça daha büyük negatif bir değer almaktadır. Bu durum Au, Ag ve Cu adsorpsiyonunun ekzotermik, diğerlerinin endotermik olması ile ilgilidir. Au, Ag ve Cu iyonlarının adsorpsiyon eğilimleri; sıcaklık arttıkça azalmakta, diğerlerinde ise sıcaklık arttıkça artmaktadır.

Tablo 5.21 incelenecek olursa, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ve Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonlarının endotermik olduğu görülür. Endotermik adsorpsiyon adsorbat ile adsorbent arasında zayıf bir bağlanmaya işaret eder. Genellikle difüzyonun etkili

olduğu adsorpsiyon prosesleri endotermik karakterlidir. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ve Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonlarının yüksek sıcaklıklarda artmasının nedeni iyonların yüksek sıcaklıkta daha çok difüzyonlanması veya yeni aktif sitelerin meydana gelmesiyle ilgilidir. Adsorpsiyonun endotermik olmasının diğer bir nedeni de, iyon değiştirme mekanizması ile meydana gelen adsorpsiyon sırasında hidrojen iyonlarının açığa çıkışı ile ilgilidir.

Entalpi değeri, 40 kJ/mol değerinden daha küçük değerler aldığı fiziksel adsorpsiyon söz konusu olmaktadır. Tablo 5.21' den görüldüğü gibi, bu iyonların adsorpsiyon entalpilerinin 40kJ/mol değerinden küçük olduğu ve bu nedenle adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, Tablo 5.21' de görüldüğü gibi, bu iyonların adsorpsiyon entropileri de pozitifdir. ΔS° nin pozitif değerleri adsorpsiyon sırasında sıvı-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. İyonların adsorpsiyonu sonucunda, iyonlara koordine olmuş düzenli su moleküllerinin sayısı azalır ve su moleküllerinin serbestlik derecesi artar.

Ayrıca, iyon-adsorbent çevresinde serbest su moleküllerinin yeniden yönlendirilmesi ve yapılandırılması sırasında, mevcut su yapısı yeni ve daha düzensiz hale geçer. Adsorpsiyon sonucunda oluşan yeni düzensiz su yapısı entropinin artışına yol açmaktadır. Entropinin artışının diğer bir nedeni de adsorbe olan iyon mol sayısı başına 2 mol hidrojen iyonunun açığa çıkması ile ilgilidir.

Tablo 5.21' den, Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu anlaşılmaktadır. Bu iyonların adsorpsiyonlarının ekzotermik olmasının nedeni; bu iyonların reçine üzerinde indirgenerek metalik hale geçtikten sonra adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon entropilerinin negatif olması da bu mekanizmayı desteklemektedir. İyonların indirgenerek metalik hale geçmesi adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ayırım yüzeyi üzerinde entropinin azalmasına yol açmaktadır [183-188].

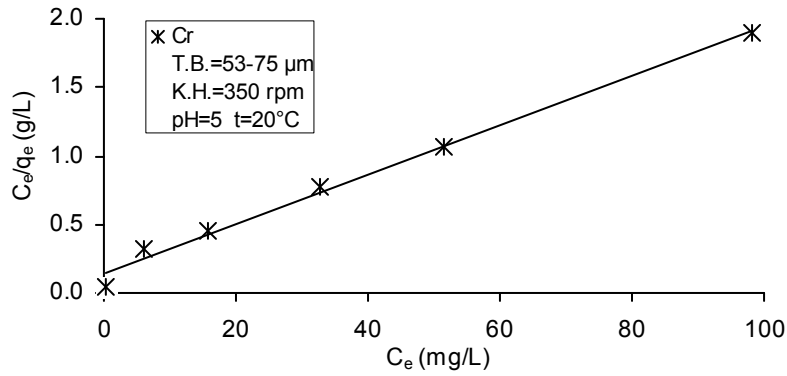
5.7. Adsorpsiyon İzotermlerinin Deneysel Verilere Uygulanması

Sorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri, sorpsiyon sistemlerini modellemek için temel bir gereksinimdir. Bu veriler, adsorbentin kapasitesini veya sistem şartları altında metal iyonunun birim kütlesini çözelti ortamından uzaklaştırmak için gerekli adsorbent kütlesini bulmayı sağlar. Bu yüzden, değerli veya ağır metalleri adsorplamak için kullanılacak sorpsiyon sisteminin projelendirilmesinde, denge eğrileri için en uygun modeli bulmak çok önemlidir. Burada, deneylerden elde edilen denge eğrilerine dört değişik izoterm modeli uygulanmıştır: Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich.

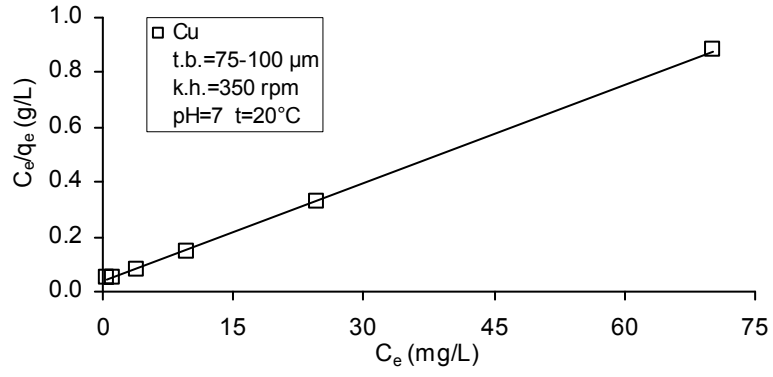
5.7.1. Langmuir izotermi

Bölüm 3' te (3.1) numaralı Langmuir denklemine göre hesaplar yapılmış ve Langmuir izoterm sabitleri olan K_L ve a_L değerleri bulunmuştur.

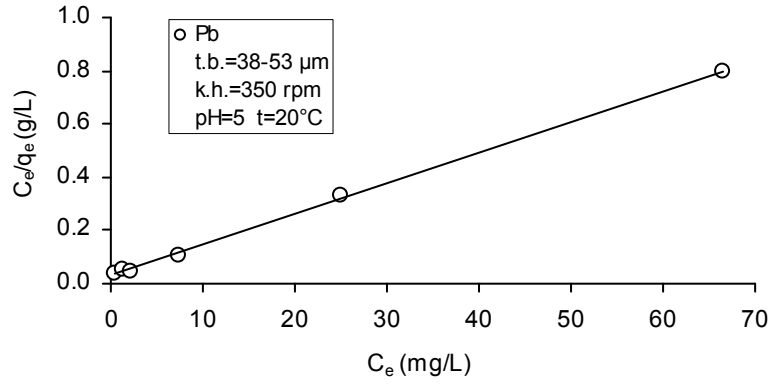
Şekil 5.81-5.87' de, incelenen iyonlar için C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafikler verilmiştir. Adsorpsiyon çalışması yapılan tüm metal iyonlarının, hesaplanan izoterm sabitleri, Tablo 5.22' de sunulmuştur.



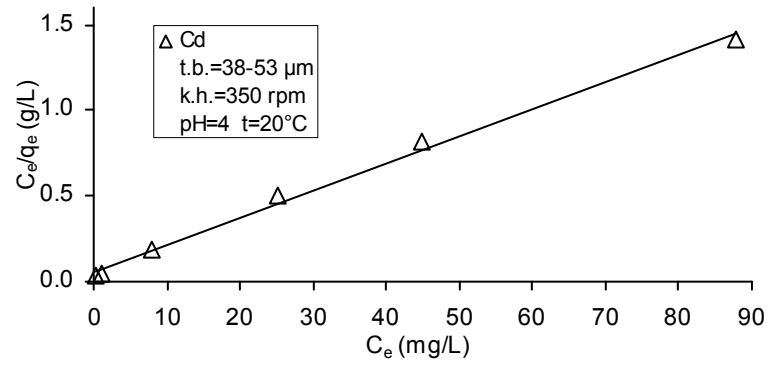
Şekil 5.81. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



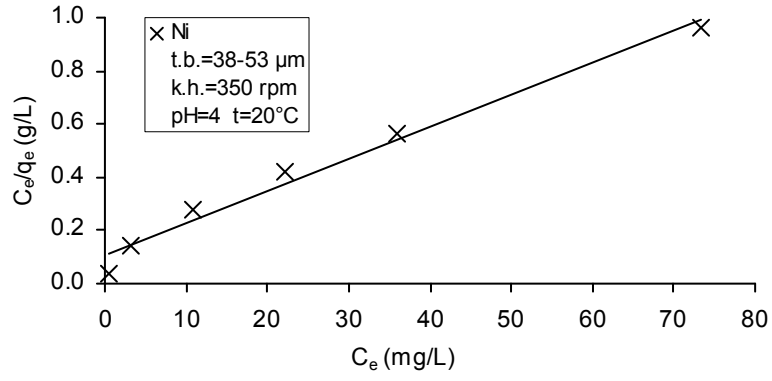
Şekil 5.82. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



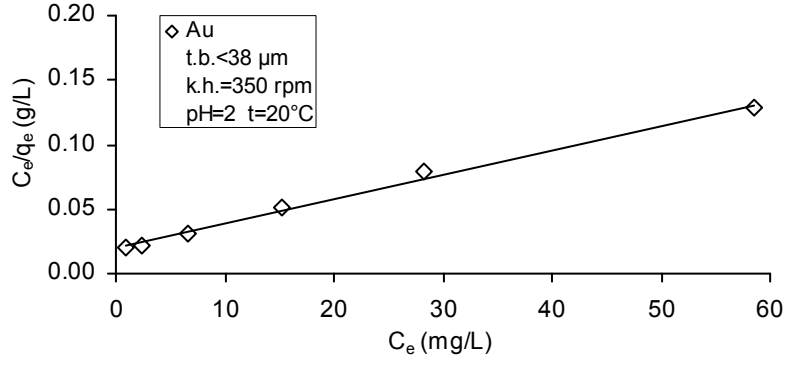
Şekil 5.83. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



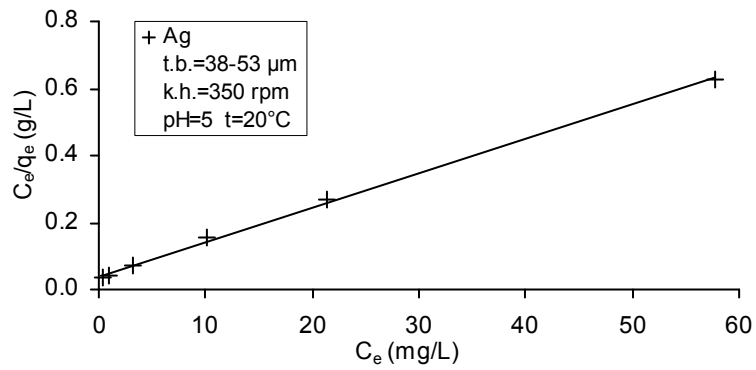
Şekil 5.84. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 5.85. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

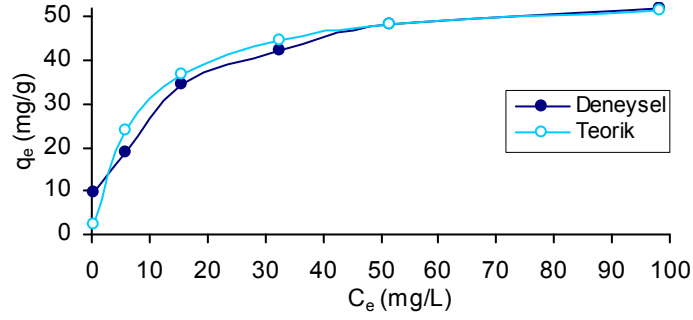


Şekil 5.86. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

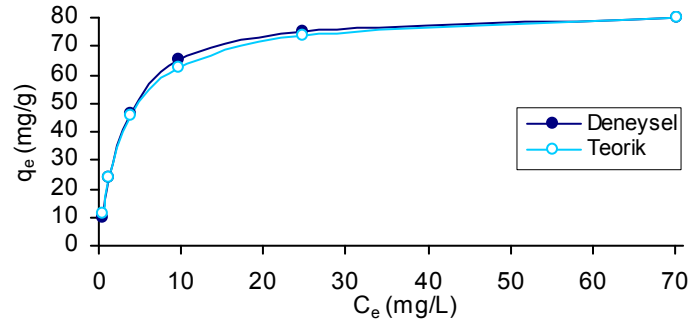


Şekil 5.87. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

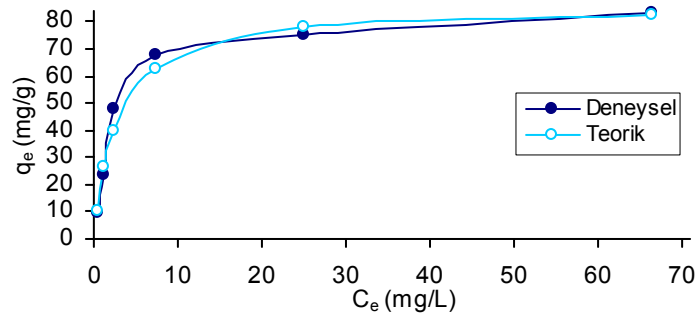
Ayrıca, incelenen her metal iyonu için, Langmuir izoterm sabitleri olan K_L ve a_L değerleri ile hesaplanan q_{teorik} değerleri ile $q_{deneysel}$ verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.88-5.94' te verilmiştir.



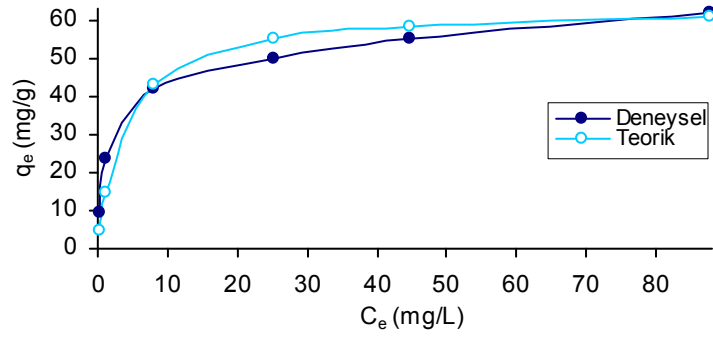
Şekil 5.88. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



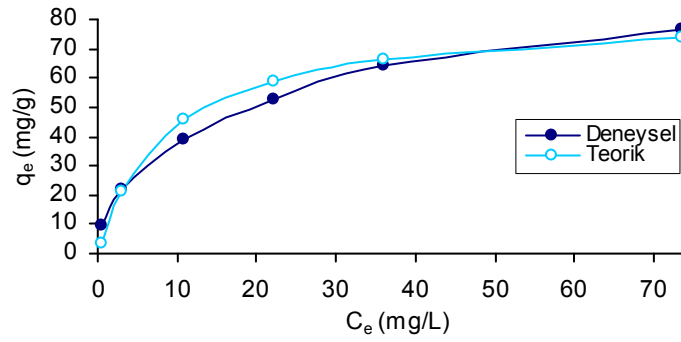
Şekil 5.89. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



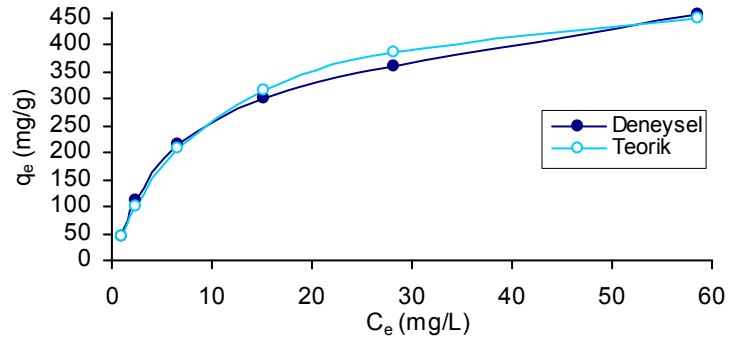
Şekil 5.90. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



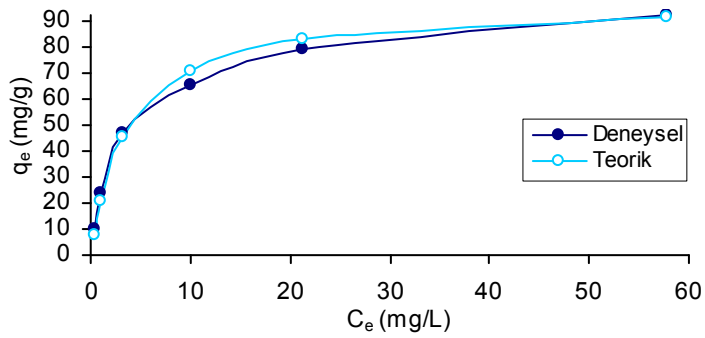
Şekil 5.91. Valeks reçinesi üzerinde Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



Şekil 5.92. Valeks reçinesi üzerinde Ni²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



Şekil 5.93. Valeks reçinesi üzerinde Au³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



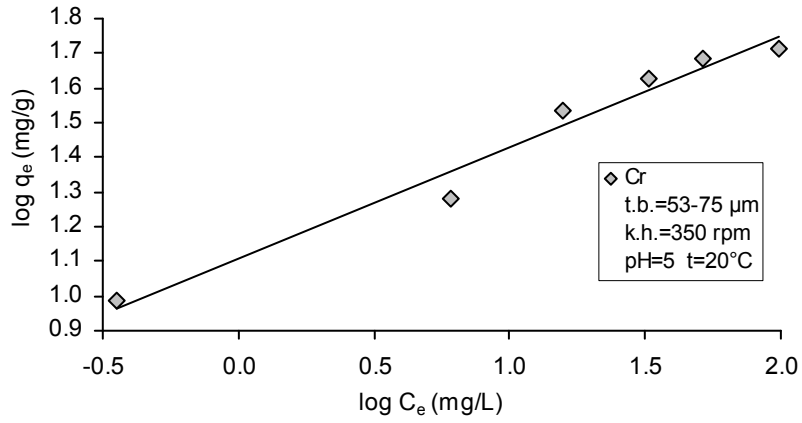
Şekil 5.94. Valeks reçinesi üzerinde Ag⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi

Şekil 5.88-5.94' te görüldüğü gibi, deneysel veriler Langmuir modelleri ile uyum sağlamaktadır.

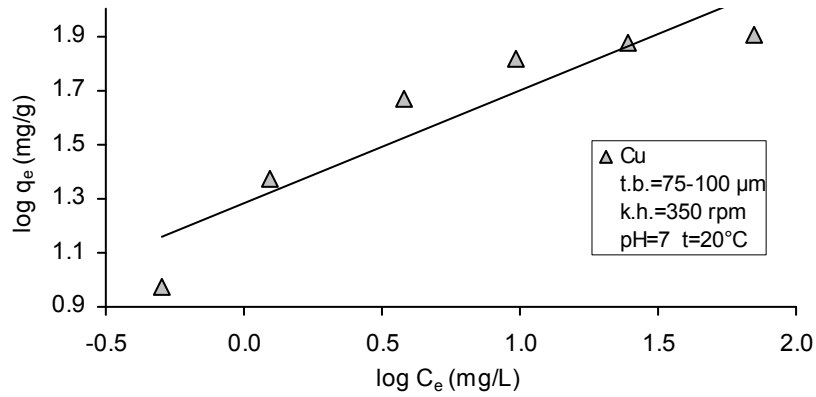
5.7.2. Freundlich izotermi

(3.3) numaralı denklem kullanılarak Freundlich sabitleri hesaplanmıştır.

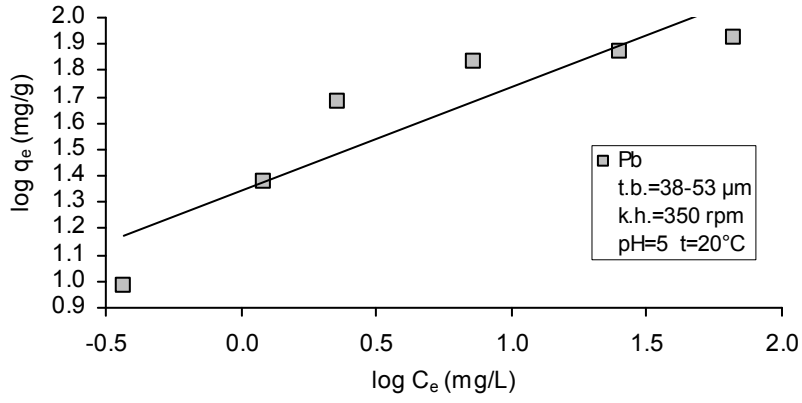
Şekil 5.95-5.101' de $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafikler görülmektedir. Bu grafiklerden bulunan sabitler Tablo 5.22' de verilmiştir.



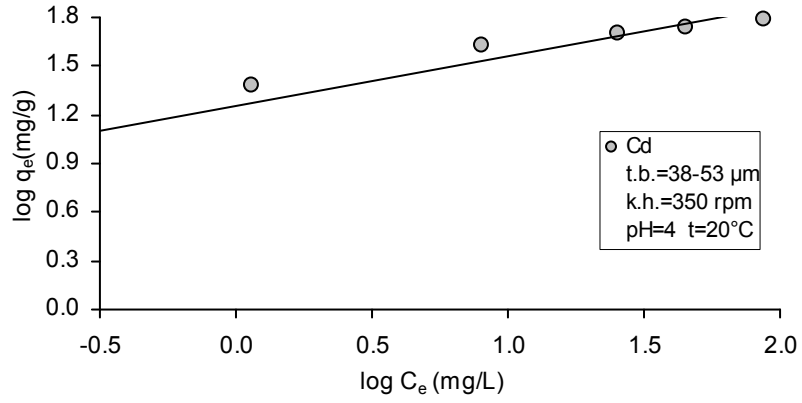
Şekil 5.95. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



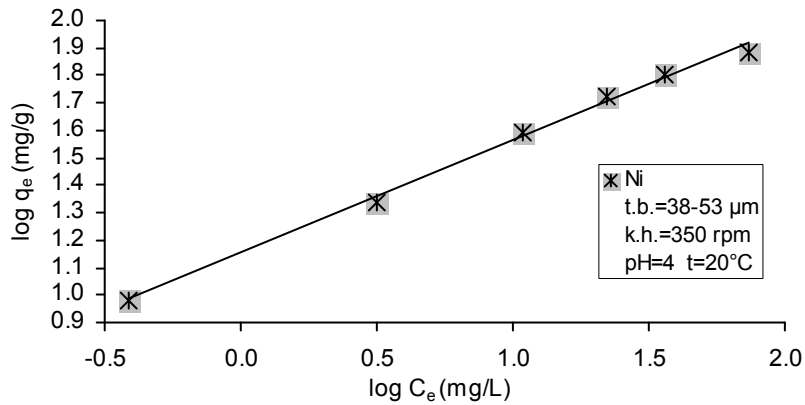
Şekil 5.96. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



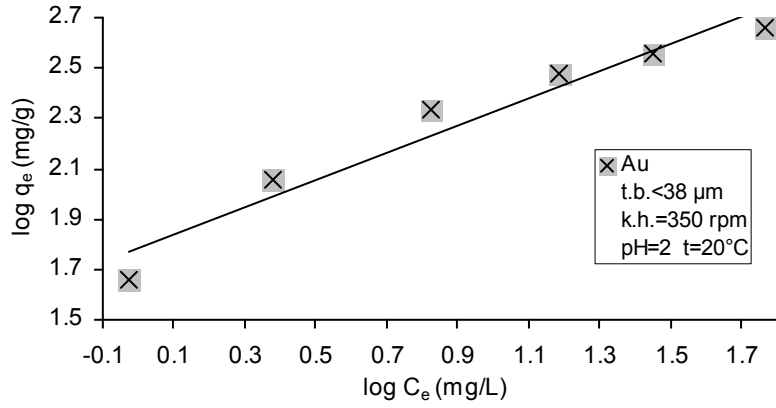
Şekil 5.97. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



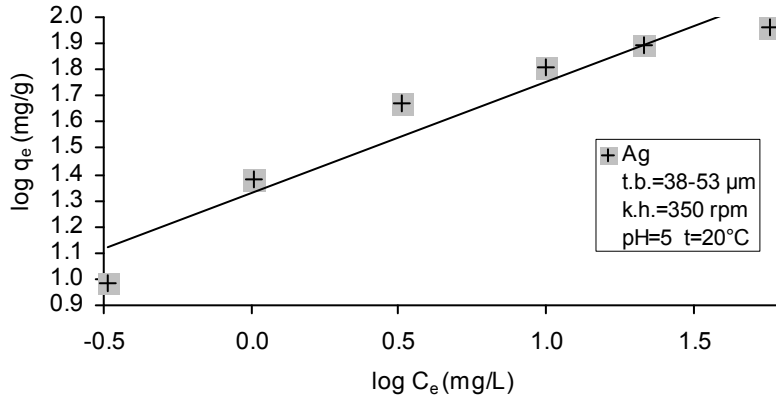
Şekil 5.98. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 5.99. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

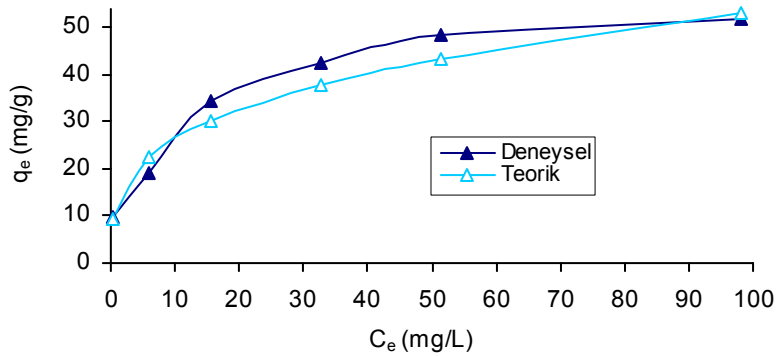


Şekil 5.100. Valeks reçinesi üzerinde Au³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

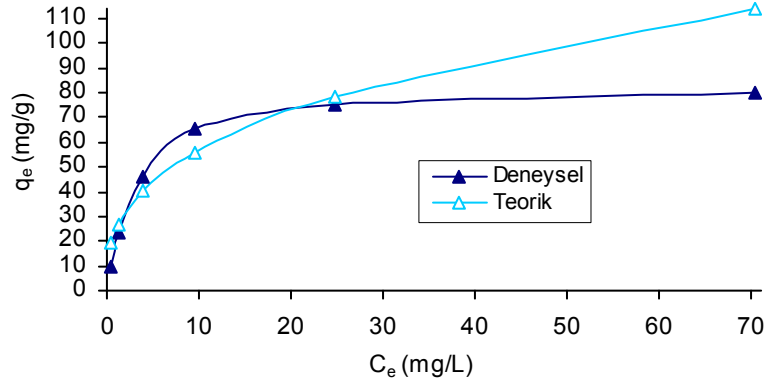


Şekil 5.101. Valeks reçinesi üzerinde Ag⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

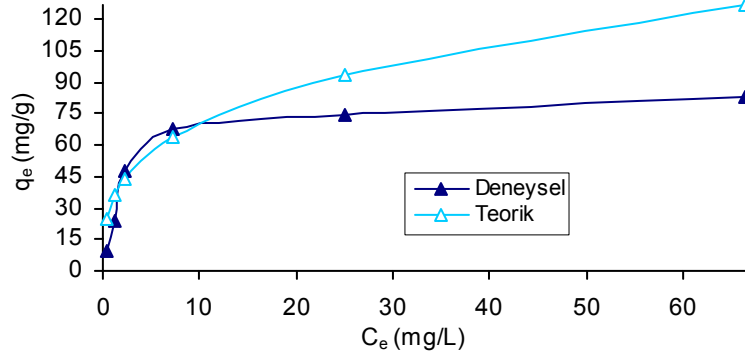
İncelenen her metal iyonu için, deneysel veriler kullanılarak elde edilen Freundlich izoterm sabitleri ile hesaplanan q_{teorik} değerleri ile q_{deneysel} verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.102-5.108' de verilmiştir.



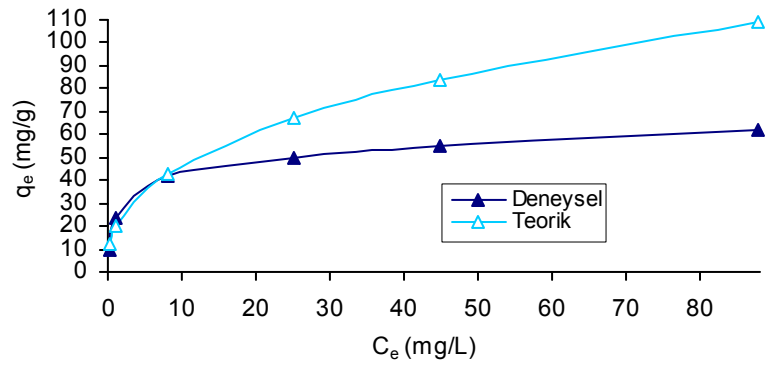
Şekil 5.102. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr⁶⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



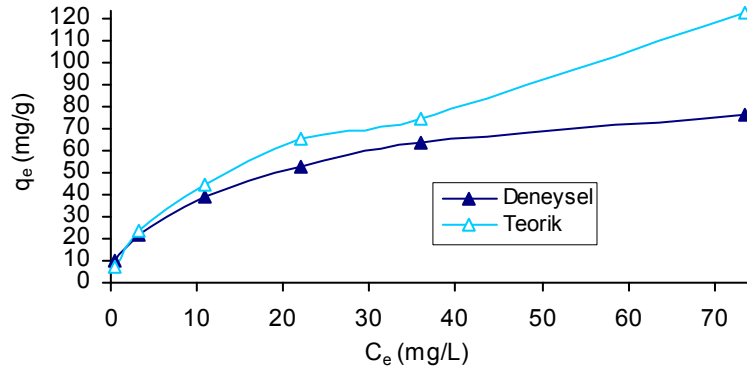
Şekil 5.103. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



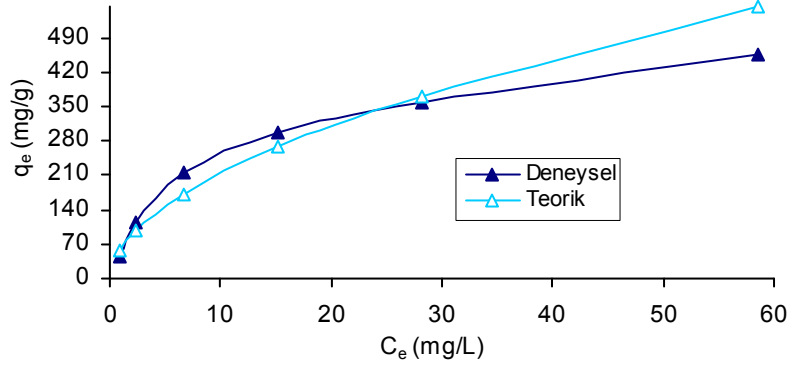
Şekil 5.104. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



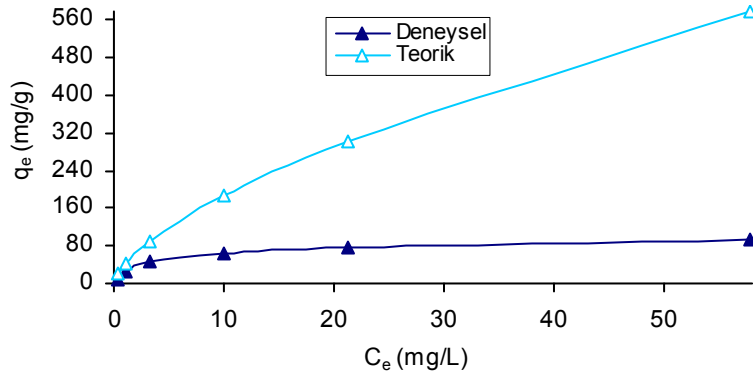
Şekil 5.105. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



Şekil 5.106. Valeks reçinesi üzerinde Ni²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



Şekil 5.107. Valeks reçinesi üzerinde Au³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi

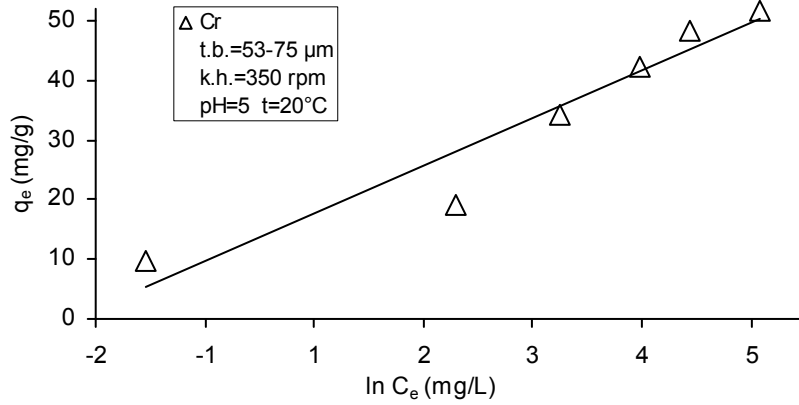


Şekil 5.108. Valeks reçinesi üzerinde Ag⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi

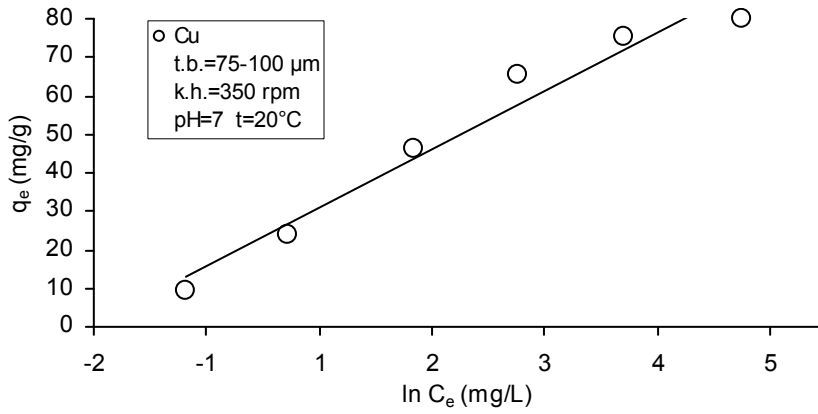
Şekil 5.102-5.108' den görüldüğü gibi deneysel verilerle Freundlich modeli, Ni iyonu için uyum sağlamış, bunun haricindeki diğer metal iyonlarıyla pek uyum sağlamamıştır.

5.7.3. Temkin izotermi

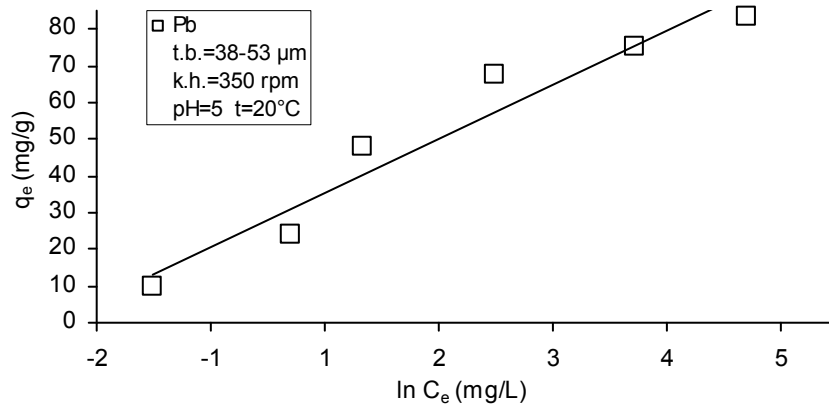
(3.4) numaralı eşitlik kullanılarak Temkin sabitleri; A ve B hesaplanmıştır. Sabitleri bulmak için q_e ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafikler Şekil 5.109-5.115' te ve grafiklerden bulunan sabitler Tablo 5.22' de verilmiştir.



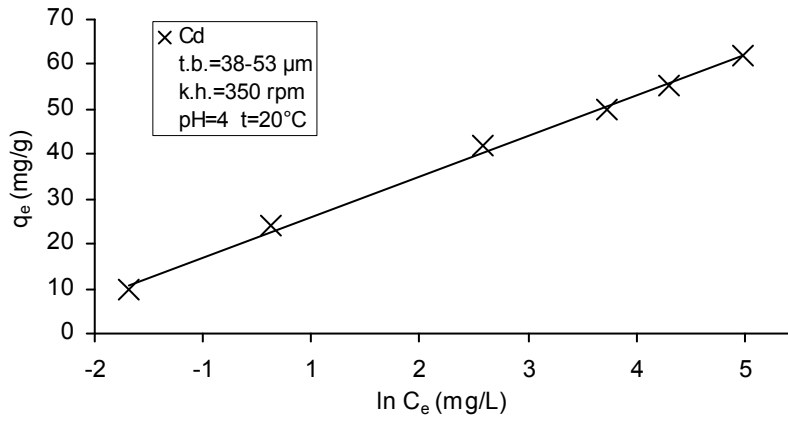
Şekil 5.109. Kebrakol reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi



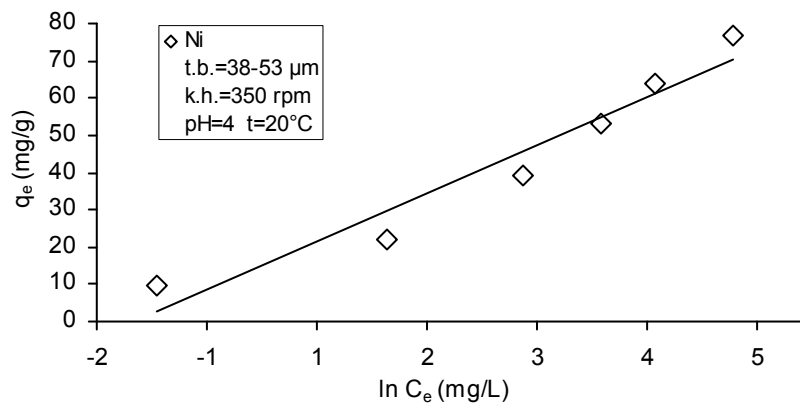
Şekil 5.110. Kebrakol reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi



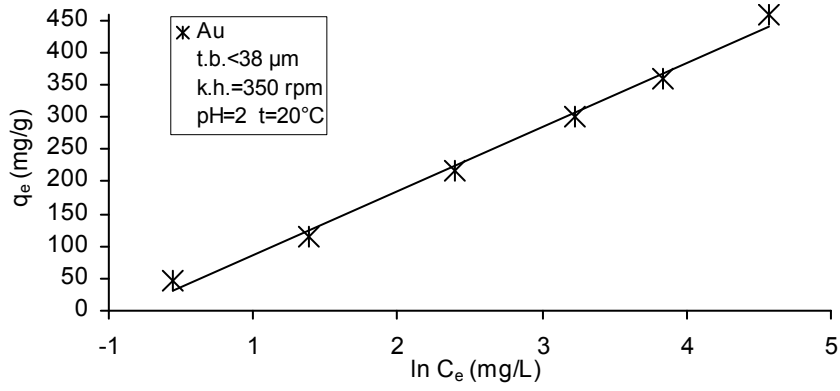
Şekil 5.111. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi



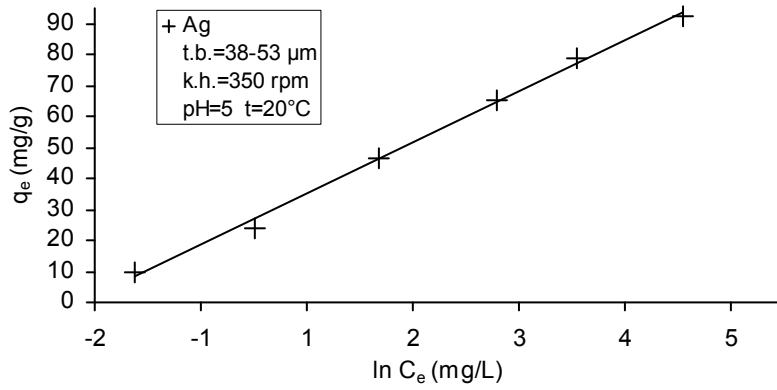
Şekil 5.112. Valeks reçinesi üzerinde Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi



Şekil 5.113. Valeks reçinesi üzerinde Ni²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi

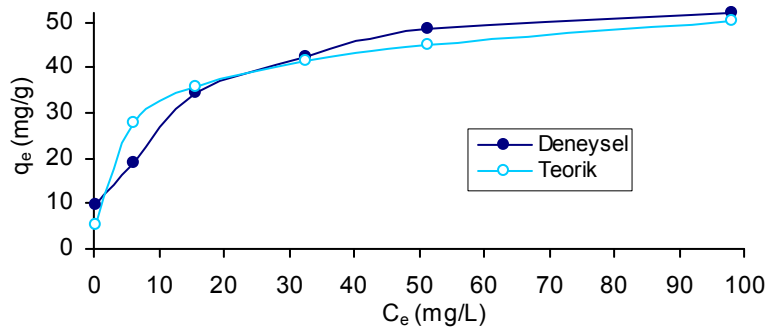


Şekil 5.114. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi

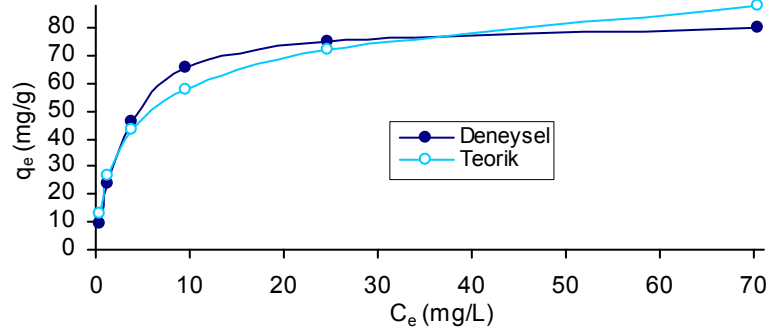


Şekil 5.115. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi

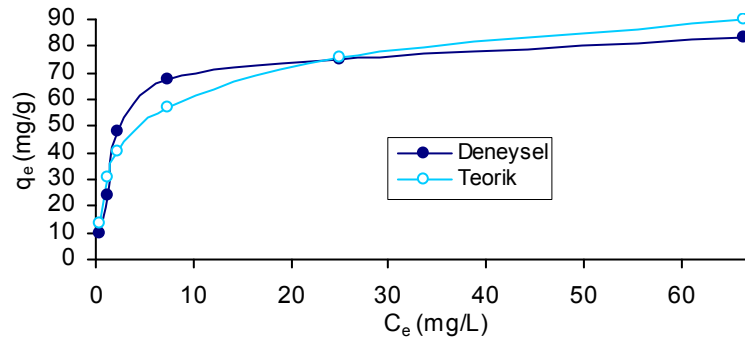
İncelenen her metal iyonu için, deneysel veriler kullanılarak elde edilen Temkin izoterm sabitleri ile hesaplanan q_{teorik} değerleri ile $q_{deneysel}$ verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.116-5.122' de verilmiştir.



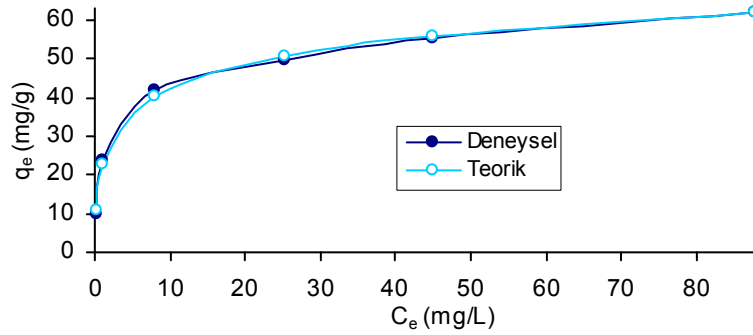
Şekil 5.116. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



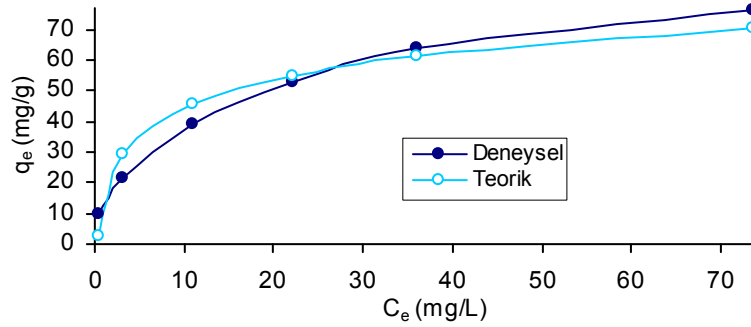
Şekil 5.117. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



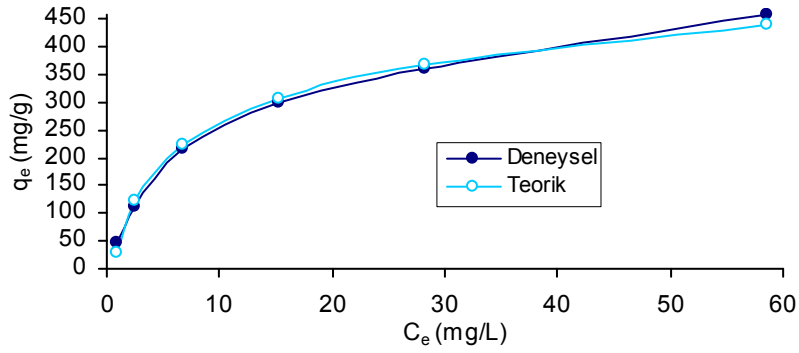
Şekil 5.118. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



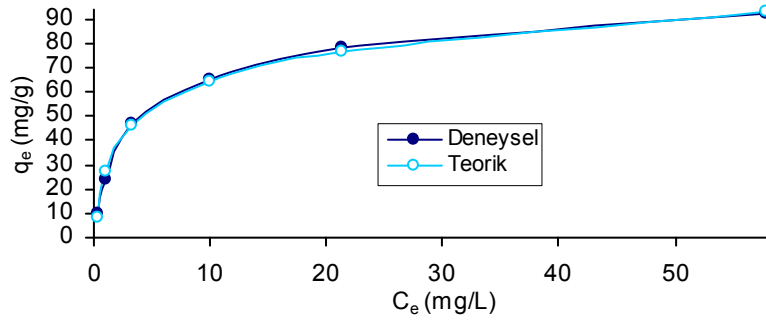
Şekil 5.119. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



Şekil 5.120. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



Şekil 5.121. Valeks reçinesi üzerinde Au³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi

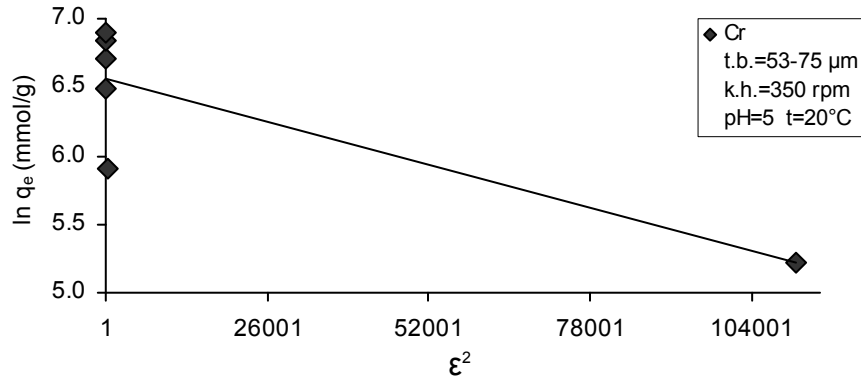


Şekil 5.122. Valeks reçinesi üzerinde Ag⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi

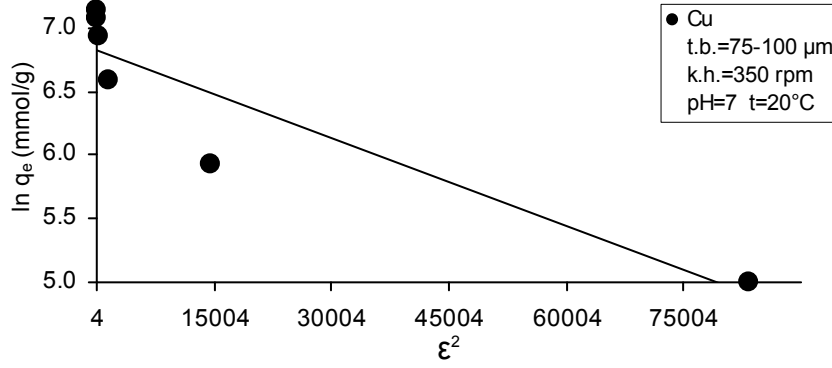
Şekil 5.116-5.122' den görüldüğü gibi deneysel verilerle Temkin modelleri; Cd, Au ve Ag iyonları ile uyum sağlamış, bu iyonlarının haricindeki diğer metal iyonlarıyla pek uyum sağlamamıştır.

5.7.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

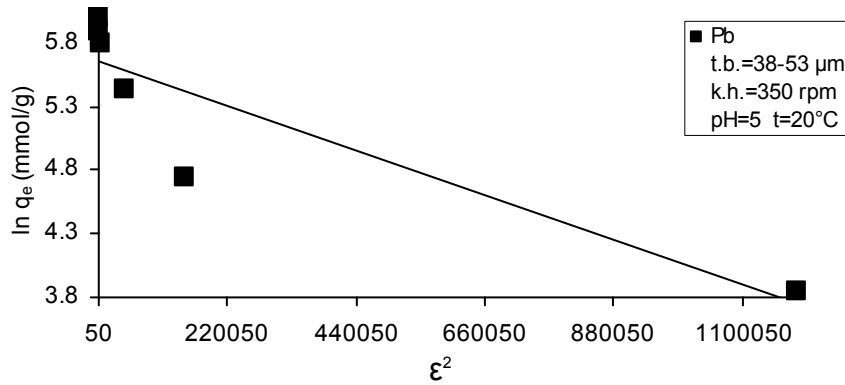
Tüm metal iyonları için, (3.6) ve (3.7) eşitliklerine göre hesaplanan \mathcal{E}^2 ile $\ln q_e$ değerleri arasında çizilen grafikler Şekil 5.123-5.129' da ve grafiklerden bulunan sabitler Tablo 5.22' de verilmiştir.



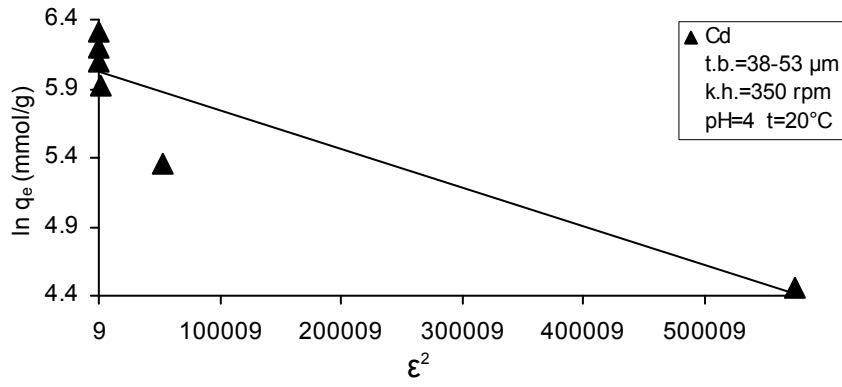
Şekil 5.123. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



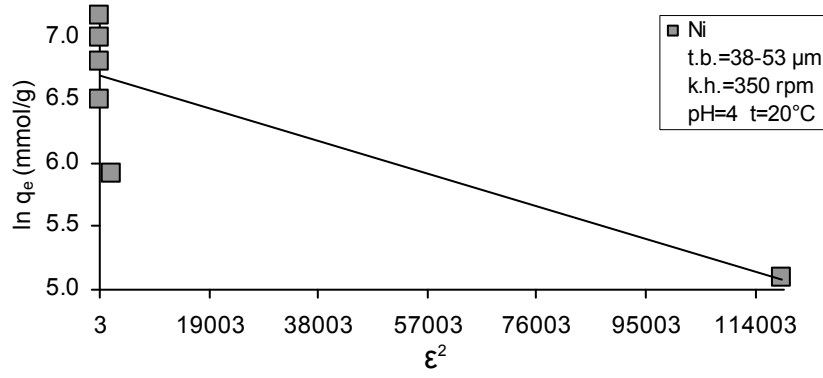
Şekil 5.124. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



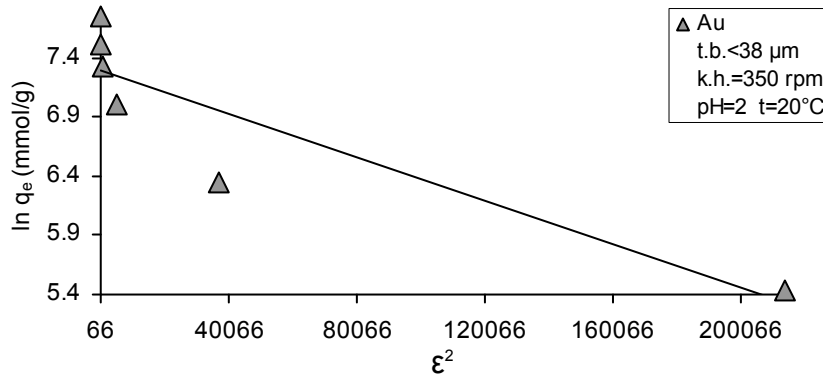
Şekil 5.125. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



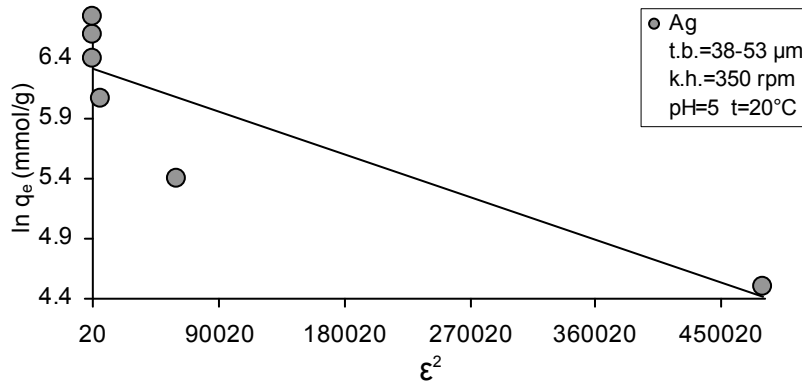
Şekil 5.126. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 5.127. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 5.128. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 5.129. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi

Tablo 5.22. Metal iyonları için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine ait sonuçlar

		Langmuir izotermi				Freundlich izotermi			Temkin izotermi			Dubinin-Radush. izo.		
		a_L (L/mg)	K_L (L/g)	Q_0 (mg/g)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2	B	A (L/g)	R^2	q_m (mmol/g)	β (mmol ² /j ²)	R^2
Keb1	Cr^{6+}	0.126	7.013	55.556	0.991	13.002	3.262	0.971	7.979	5.511	0.918	712.728	-1.E-05	0.700
Keb1	Cu^{2+}	0.317	26.455	83.333	0.999	24.769	2.786	0.858	15.202	4.574	0.960	924.266	-2.E-05	0.844
Keb2	Pb^{2+}	0.372	32.051	86.207	0.999	34.308	3.213	0.828	14.743	6.719	0.939	285.231	-2.E-06	0.808
Valeks	Cd^{2+}	0.267	16.920	63.291	0.995	18.793	2.539	0.925	9.029	10.894	0.997	410.141	-3.E-06	0.839
Valeks	Ni^{2+}	0.110	9.200	83.333	0.982	12.691	1.891	0.996	12.914	3.152	0.937	802.154	-1.E-05	0.696
Valeks	Au^{3+}	0.097	51.020	526.316	0.994	60.926	1.844	0.947	99.299	1.432	0.993	1462.204	-9.E-06	0.813
Valeks	Ag^+	0.263	25.575	97.087	0.998	41.773	1.544	0.925	16.471	5.028	0.997	552.747	-4.E-06	0.788

Tablo 5.22' de, Cd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} metal iyonları için Langmuir denkleminin korelasyon katsayılarının 0.99' dan büyük olduğu görülmektedir. Cd^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Langmuir denklemine çok iyi uyum sağlamaktadır. Langmuir izotermine uygunluğu, adsorbentin yüzeyindeki sorpsiyon sitelerinin homojen olduğunu gösterir. Tablo 5.22' den, tüm metal iyonları için tek tabaka doyma kapasitelerinin (Q_0) yüksek olduğu görülmektedir. Tanin reçinelerinin Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarını adsorplama kapasiteleri çok yüksektir.

Tablo 5.22' den görüldüğü gibi, Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyon dengesi Freundlich izotermine uymaktadır. Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerji sistemleri için

kullanılır. Freundlich denklemindeki K_F sabiti, adsorpsiyondaki bağ mukavemetinin bir ölçüsüdür. K_F değeri büyük olan iyonlara karşı tanin reçinesinin ilgisi daha fazladır. Au^{3+} , Pb^{2+} ve Ag^+ iyonlarının K_F değerleri diğerlerinden daha büyüktür. O halde, tanin reçinelerinin bu iyonlara karşı afinitesi fazladır. n değerinin 1 den büyük olması, adsorpsiyonun uygun olduğunu gösterir. Bu duruma göre, adsorpsiyonları incelenen bütün iyonlar, tanin reçineleri üzerindeki uygun bir adsorpsiyon davranışı göstermektedir.

Langmuir izotermi ile tanımlanabilen Cd^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ aynı zamanda Temkin izotermine de uyum sağlamaktadır. Dubinin-Raduskevich denklemi ile hiçbir iyonun izoterm dengesi tanımlanamamaktadır.

5.8. Adsorpsiyon Kinetiklerinin Hesaplanması

Adsorpsiyon kinetikleri, tanin reçinesi üzerinde iyonların adsorpsiyon hızını tanımlar. Bu hız da denge zamanını kontrol eder. Kinetik modeller, tam-skala kesikli adsorpsiyon proseslerinde, optimum işletme şartlarını seçmek için gereklidir. Kinetik parametreler, adsorpsiyon hızını öngörmek için kullanılır ve prosesin modellenmesi için önemli bilgiler sağlar.

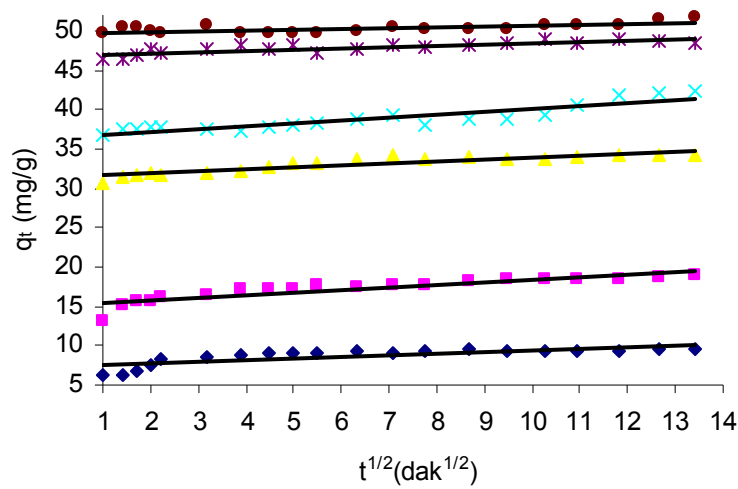
Tanin reçineleriyle metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine, metal iyonu konsantrasyonu ve temas zamanı arasındaki değişim Şekil 5.47-5.53' te verilmiştir. Temas süresi arttıkça adsorbe olan metal iyon miktarı artmaktadır. Şekillerden görüldüğü gibi, denge zamanı ilk iyon konsantrasyonundan bağımsızdır. Fakat ilk 30 dakikada, daha yüksek iyon konsantrasyonlarında, ilk adsorpsiyon hızı daha büyüktür. Çünkü iyonların çözeltiden adsorbent yüzeyine difüzyonu, karıştırma hızı sabit tutulurken, iyon konsantrasyonundan etkilenir. İlk 30 dakikadan sonra, dengeye ulaşmaya kadar adsorpsiyon daha yavaş bir hızda devam eder. İncelenen konsantrasyon aralığında denge zamanı 180 dakika olarak bulunmuştur. Adsorbent dozu arttırılırsa, yüzey alanı artacağı için, adsorpsiyon hızı artar. Ancak, çalışmalarda sabit adsorbent dozu ile çalışılmıştır (1g/L). Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek ve hız dadasını analiz etmek için, uygun kinetik modeli bulmak gerekir.

Bu çalışmada adsorpsiyon kinetiği, farklı kinetik modeller kullanılarak incelenmiştir. İncelenen modeller: partikül içi difüzyon modeli, Pseudo birinci merteye modeli, Pseudo ikinci merteye modeli, ve Elovich denklemdir. Birçok durumda Lagergren'in birinci merteye modeli temas süresinin tamamı için adsorpsiyon hızını iyi tanımlayamaz. Bu model daha çok adsorpsiyonun ilk kademesini tanımlayabilir. Birinci merteye modeli katı-sıvı arasında kurulan reversibl denge reaksiyonlarında daha doğru sonuçlar vermektedir. İkinci merteye modeli ise, hızı sınırlayan adımın kimyasal adsorpsiyon olduğu durumlarda iyi sonuç vermektedir. Genellikle ikinci merteye kinetik modeli adsorpsiyon kinetiğini daha iyi tanımlamaktadır. Bu modele göre adsorpsiyon olayı; geçiş metal iyonları ile adsorbent arasında elektron paylaşmasına dayanan elektrostatik güçlerin oluştuğunu varsayar [189].

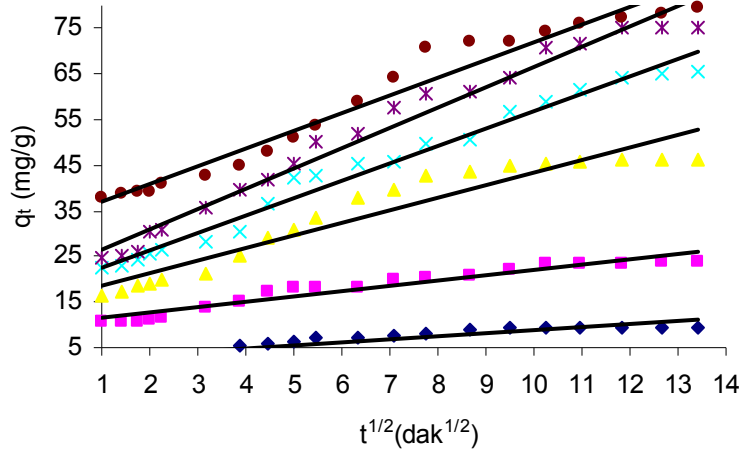
5.8.1. Partikülüçi difüzyon modeli

(3.9) numaralı denkleme göre, $t^{1/2}$ e karşı çizilen q_t grafiğinin doğrusal çizgisinin eğiminden, partikül içi difüzyon hızı sabiti (k_{int}) elde edilmiştir.

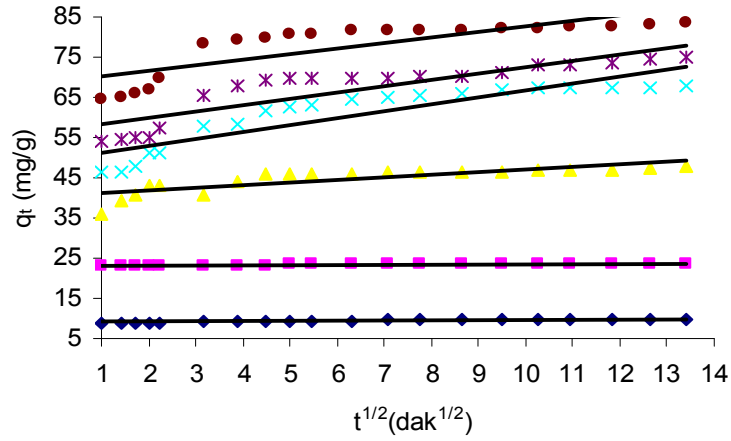
Şekil 5.130-5.136' da bütün metal iyonları için partikülüçi difüzyon modelinin doğrusal grafikleri görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 5.23-5.29' da verilmiştir.



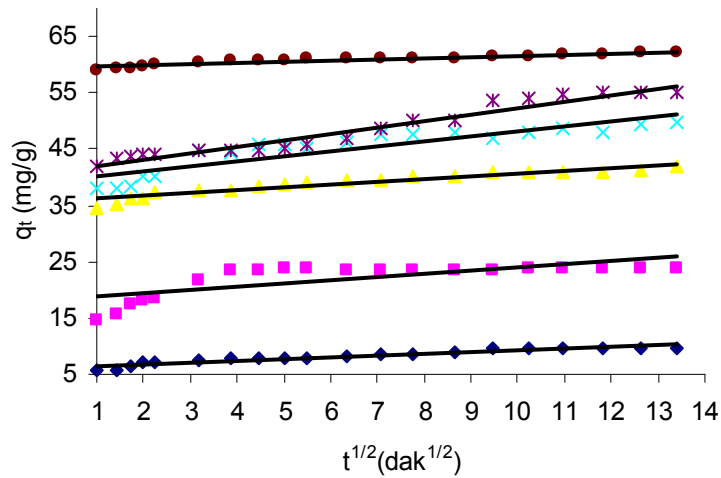
Şekil 5.130. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



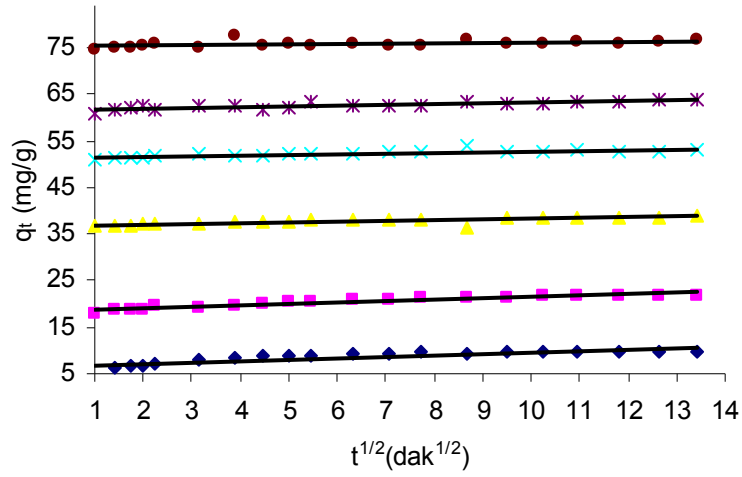
Şekil 5.131. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



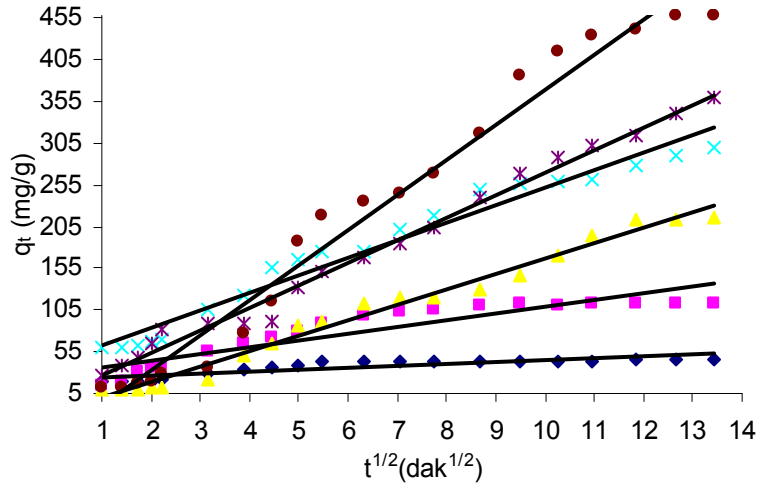
Şekil 5.132. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



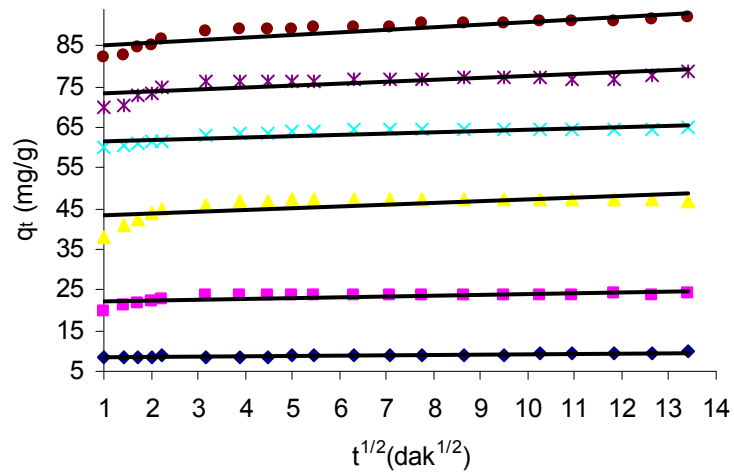
Şekil 5.133. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



Şekil 5.134. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler

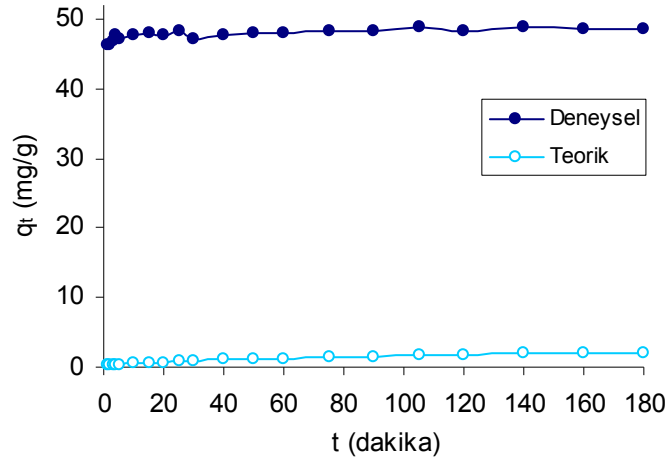


Şekil 5.135. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler

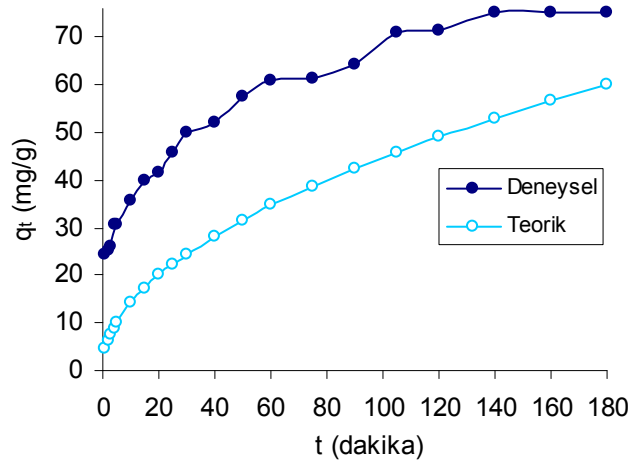


Şekil 5.136. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler

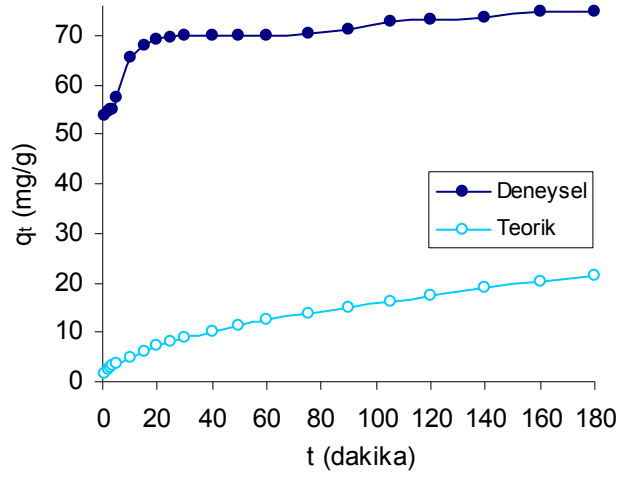
Partiküliçi difüzyon modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 5.137-5.143' te verilmiştir.



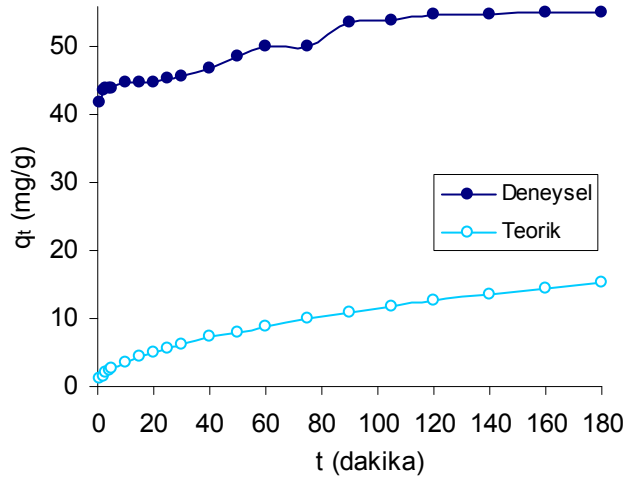
Şekil 5.137. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi



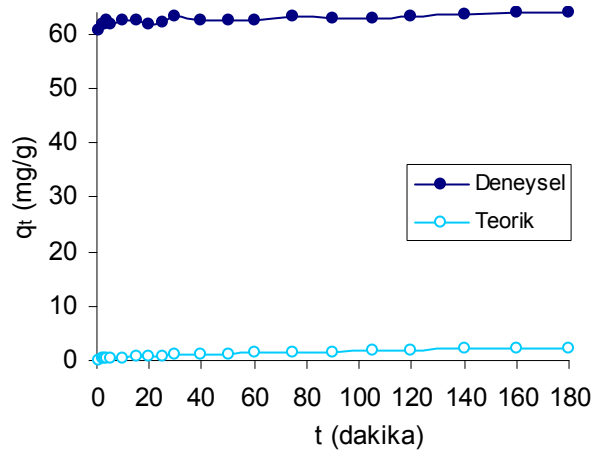
Şekil 5.138. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi



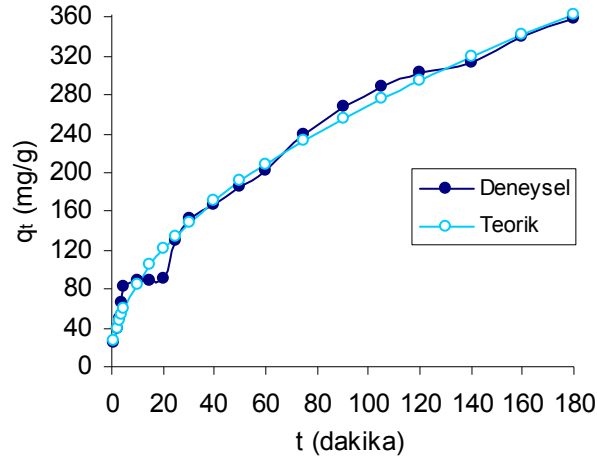
Şekil 5.139. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküli difüzyon modelinin mukayesesi



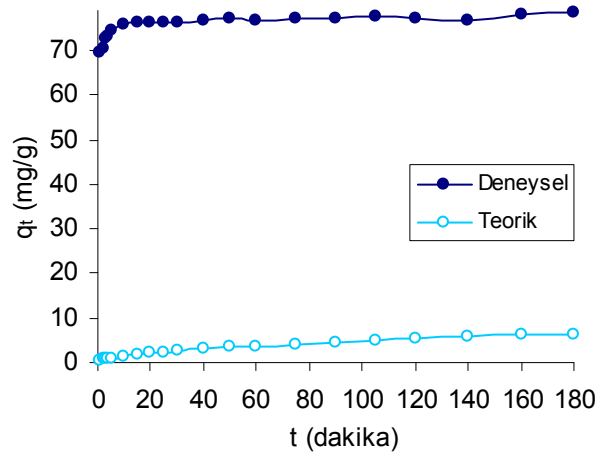
Şekil 5.140. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküli difüzyon modelinin mukayesesi



Şekil 5.141. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküli difüzyon modelinin mukayesesi



Şekil 5.142. Valeks reçinesi üzerinde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi

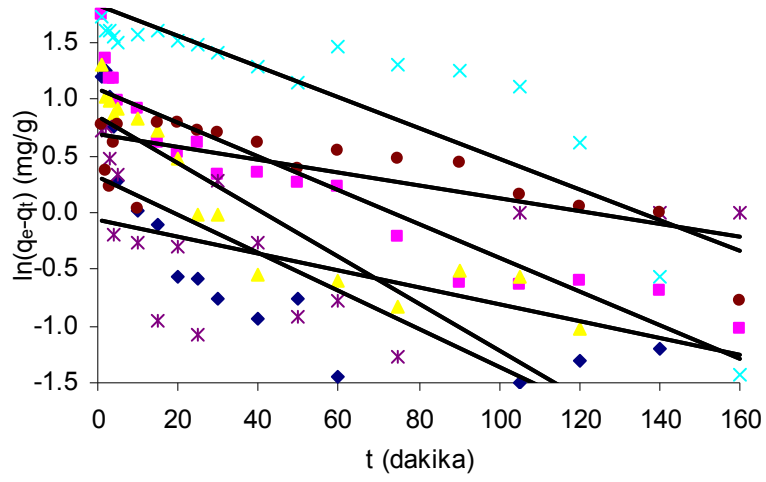


Şekil 5.143. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi

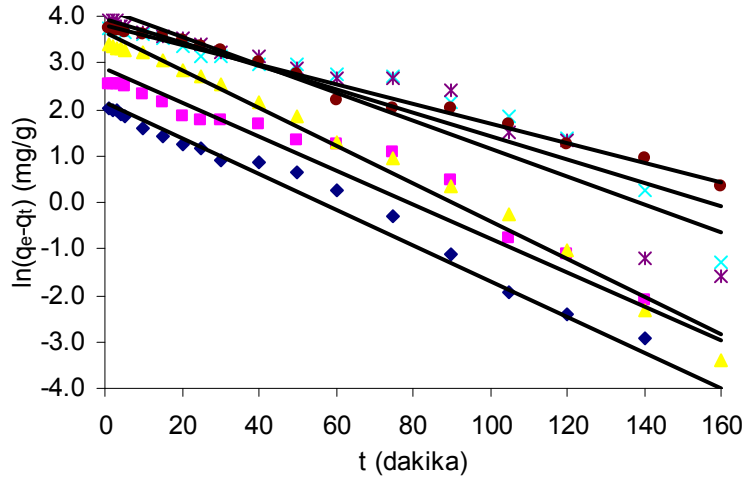
5.8.2. Pseudo birinci merteye hız modeli

(3.10) numaralı denklem kullanılarak birinci merteye hız verileri hesaplanmıştır.

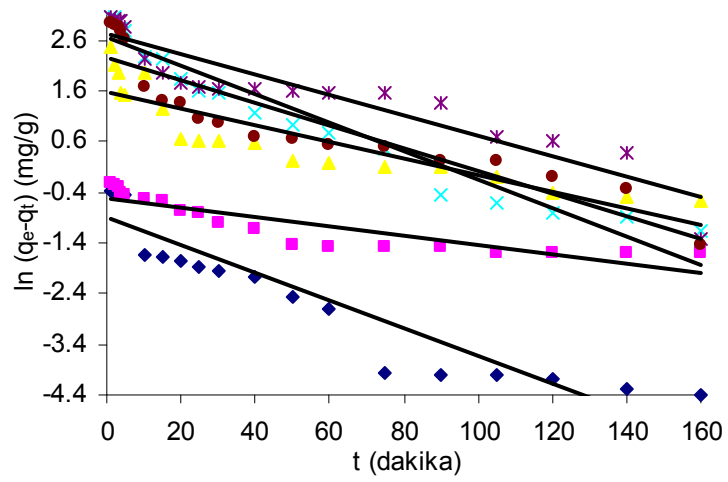
Şekil 5.144-5.150' de tanin reçineleri üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, $\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 5.23-5.29' da verilmiştir.



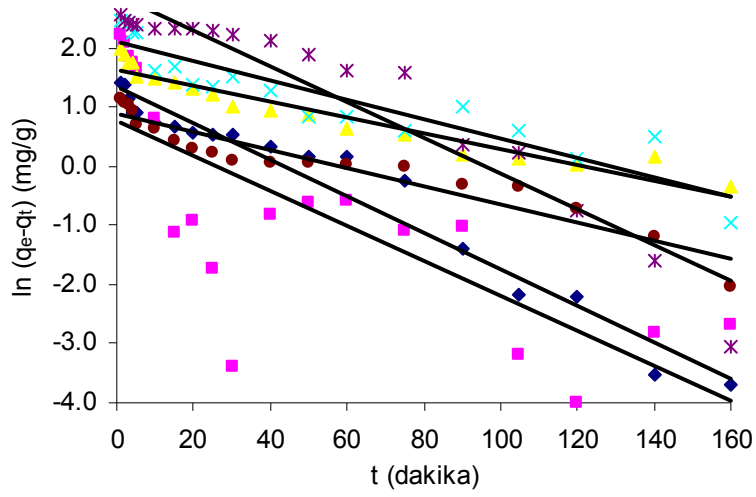
Şekil 5.144. Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği



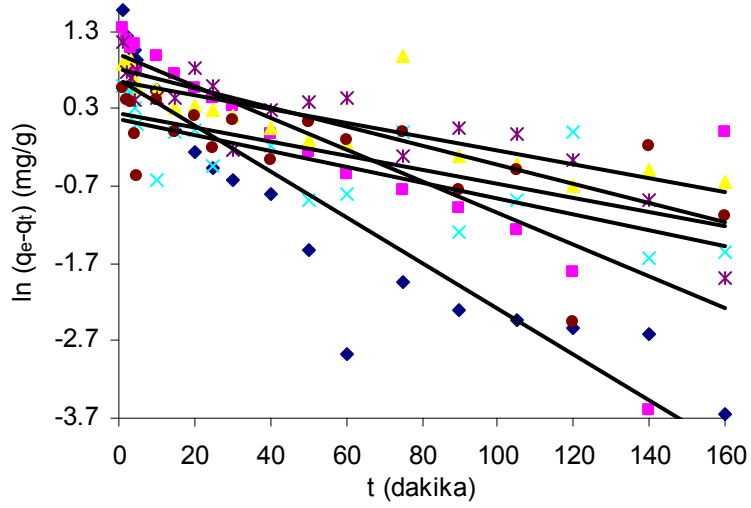
Şekil 5.145. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği



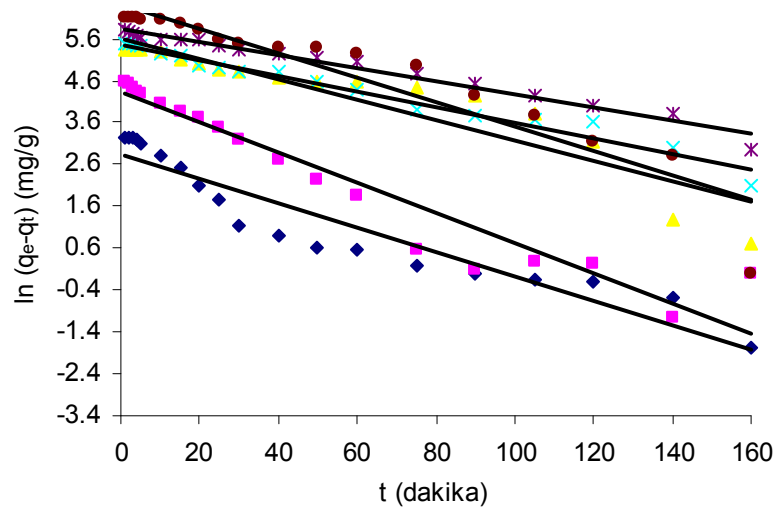
Şekil 5.146. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği



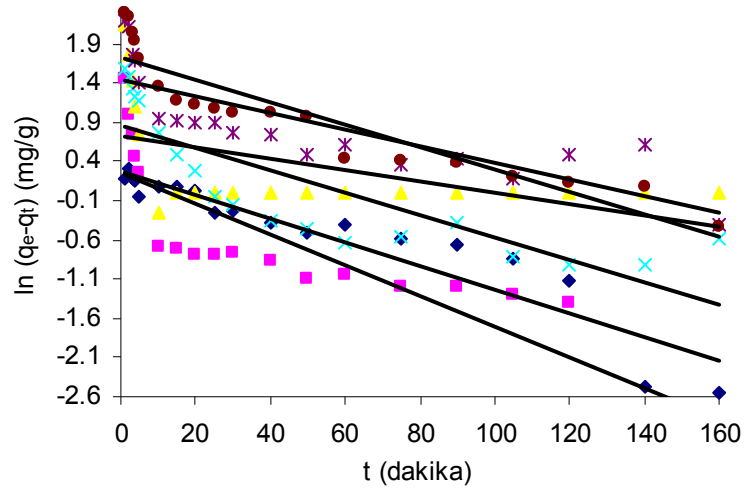
Şekil 5.147. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği



Şekil 5.148. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği

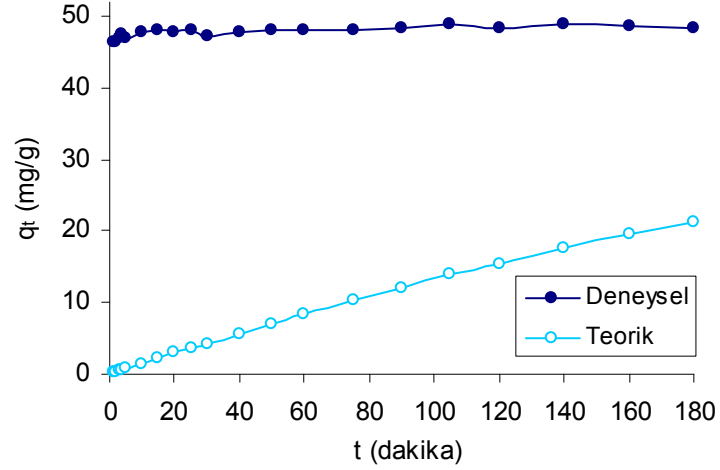


Şekil 5.149. Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği

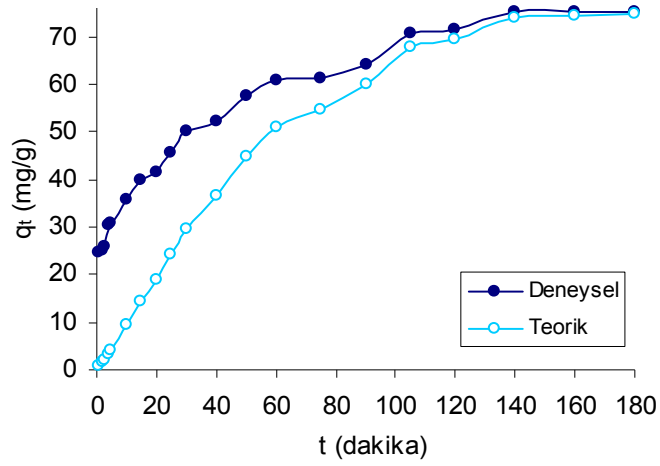


Şekil 5.150. Ag^+ iyonunun adsorpsiyonuna ait Pseudo 1. mertebe denklemi grafiği

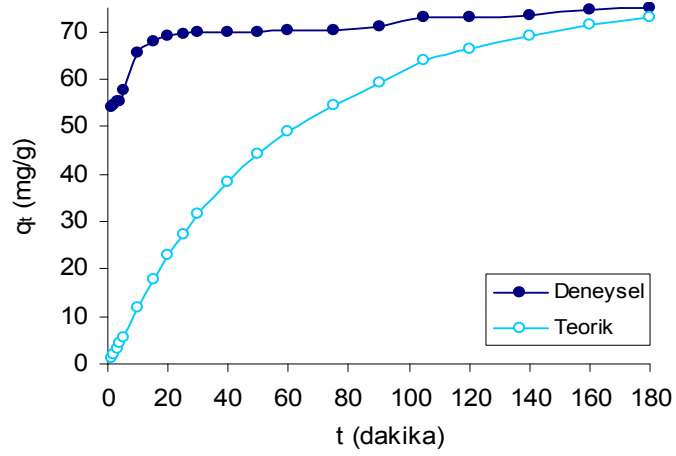
1. Mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 5.151-5.157' de verilmiştir.



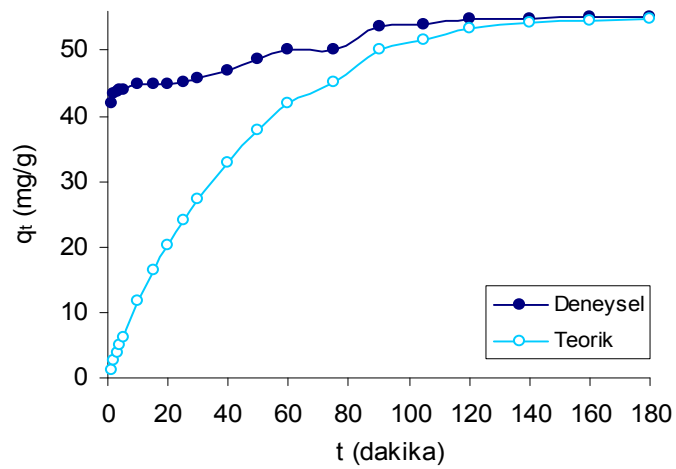
Şekil 5.151. Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



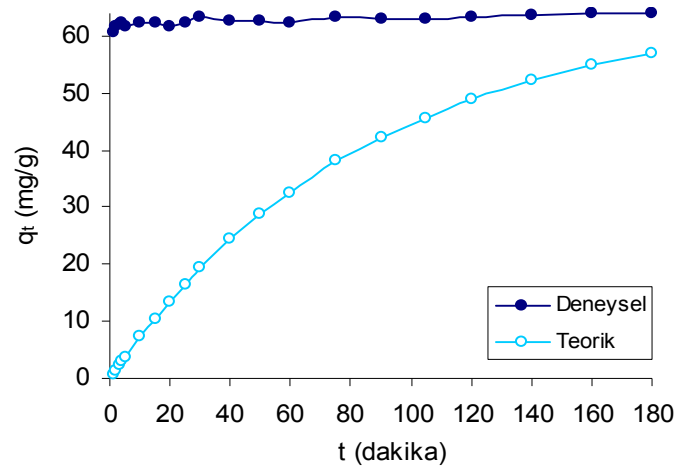
Şekil 5.152. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



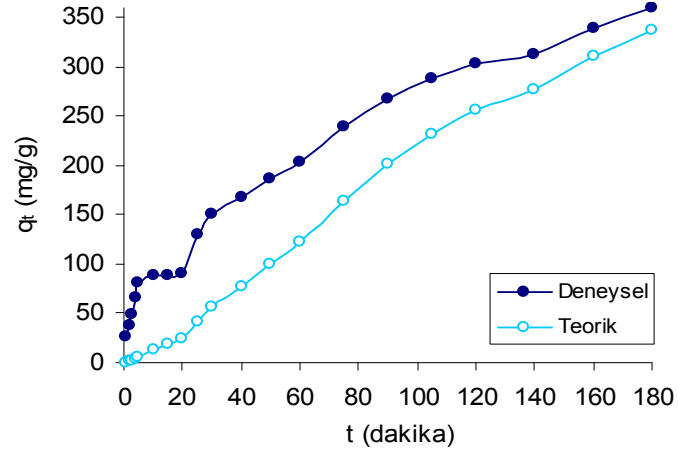
Şekil 5.153. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



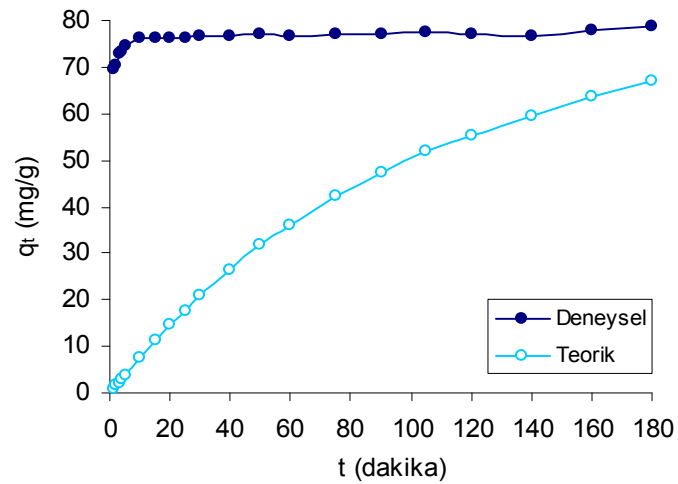
Şekil 5.154. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



Şekil 5.155. Ni²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



Şekil 5.156. Au³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



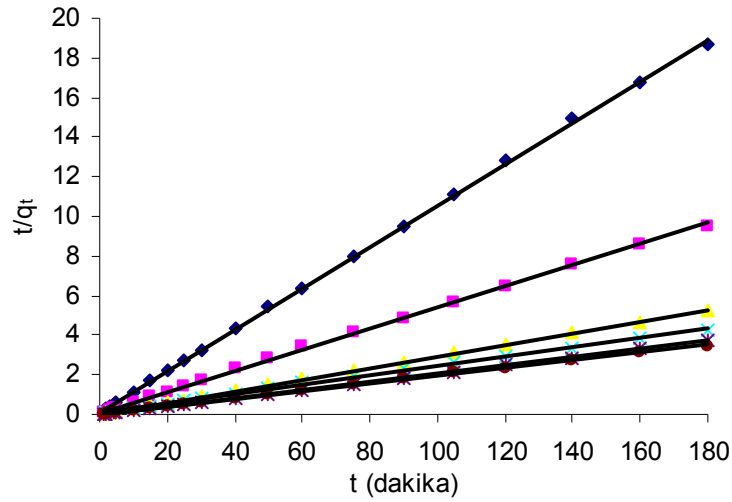
Şekil 5.157. Ag⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi

5.8.3. Pseudo ikinci merteye hız modeli

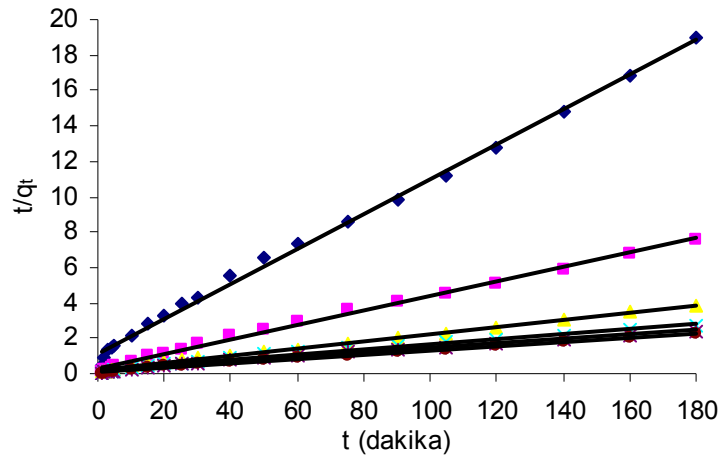
(3.11) numaralı eşitliğe göre yapılan hesaplar sonucunda ikinci merteye hız kinetiği için veriler elde edilmiştir.

t' ye karşı t/q_t değerleri yerine konularak bir grafik çizilmiş ve grafikten düz bir doğru elde edilmiştir. Bu doğrunun denklemindeki eğimden q_e , kesimden de hız sabiti k_2 ' nin değerleri belirlenmiştir.

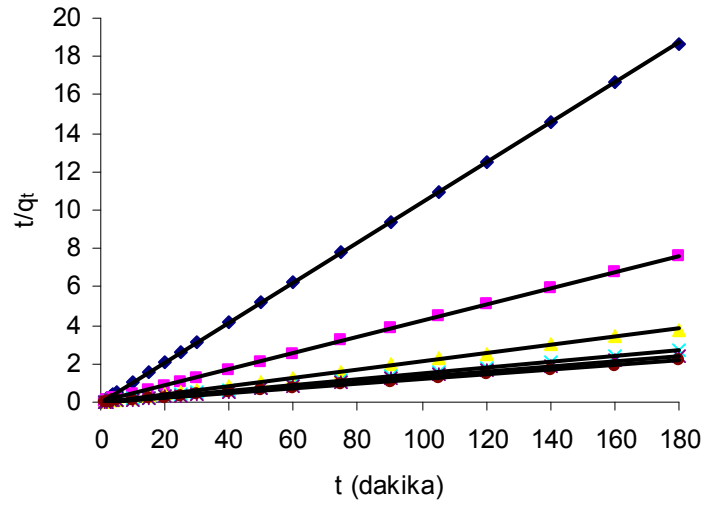
Aşağıda, Şekil 5.158-5.164' te tanin reçineleri üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, t/q_t ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 5.23-5.29' da verilmiştir.



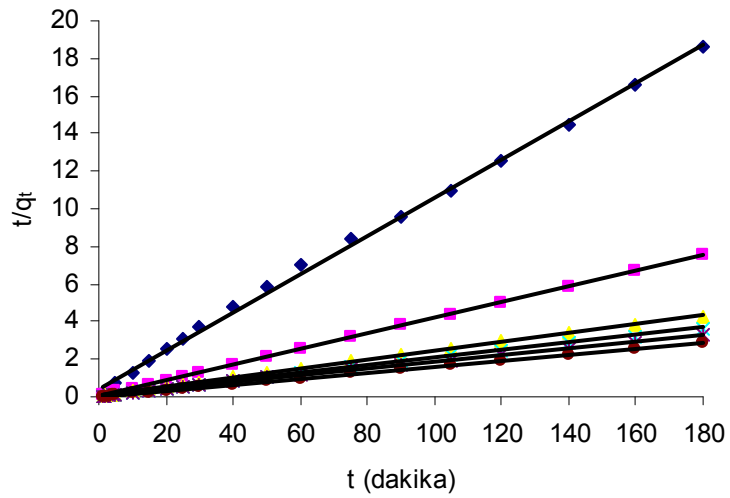
Şekil 5.158. Cr^{6+} iyonu için pseudo 2. merteye denklemine ait grafik



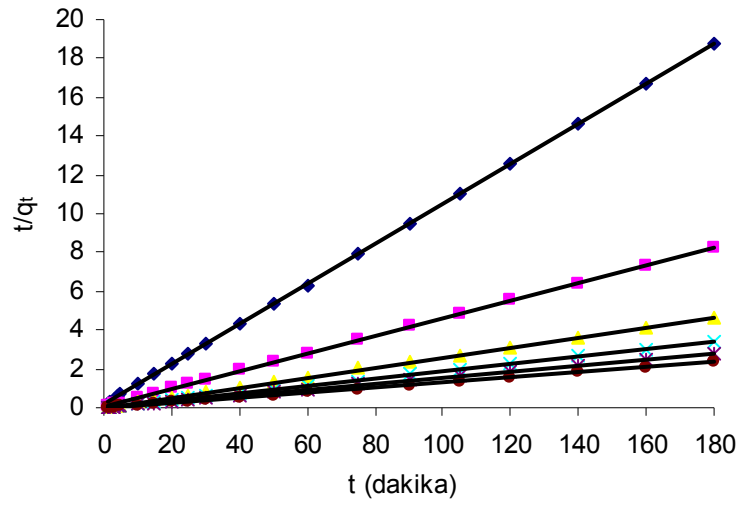
Şekil 5.159. Cu^{2+} iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik



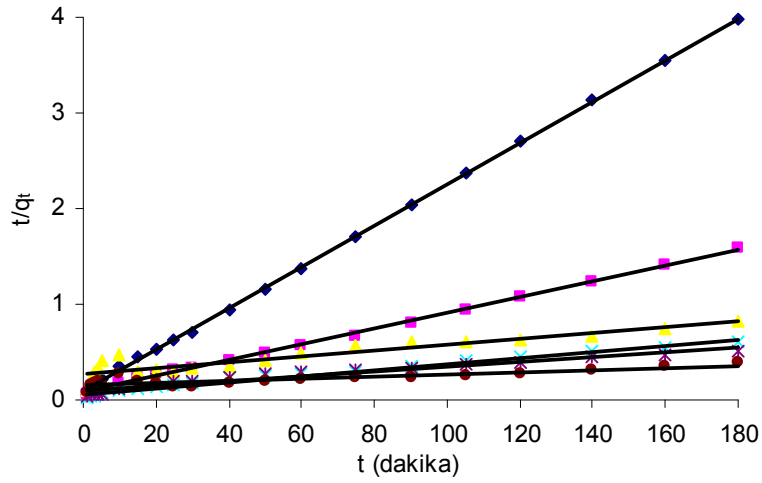
Şekil 5.160. Pb^{2+} iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik



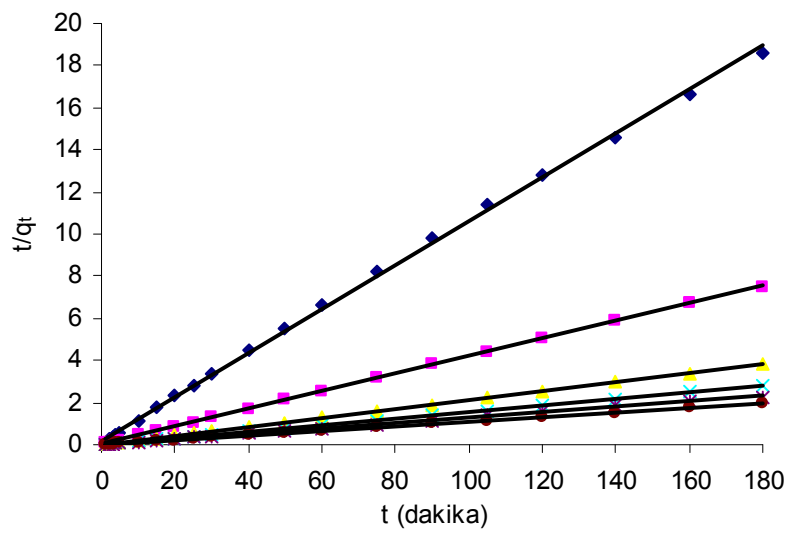
Şekil 5.161. Cd^{2+} iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik



Şekil 5.162. Ni²⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik

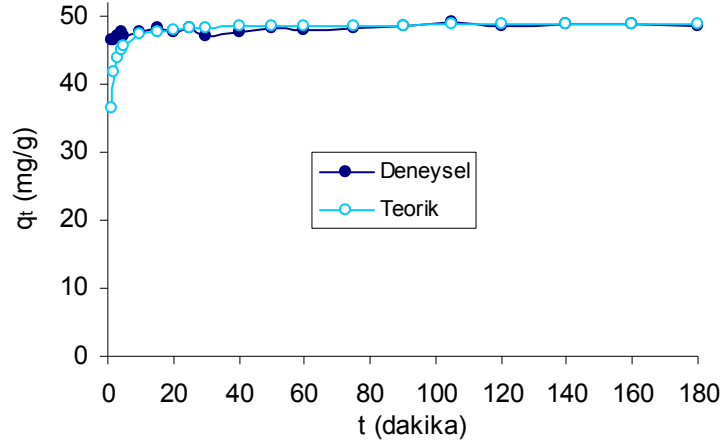


Şekil 5.163. Au³⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik

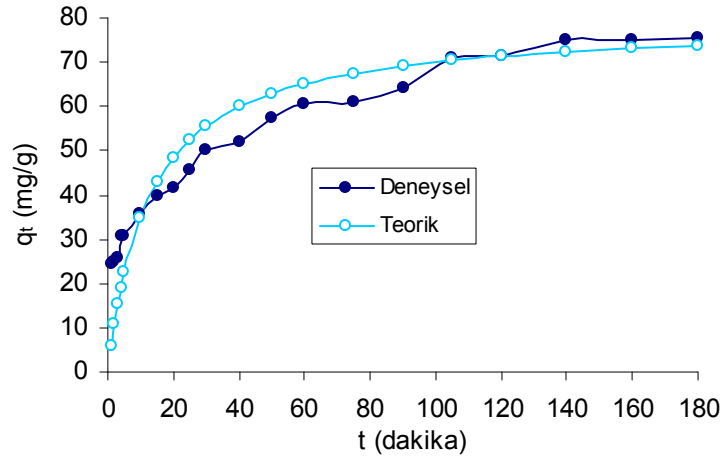


Şekil 5.164. Ag⁺ iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik

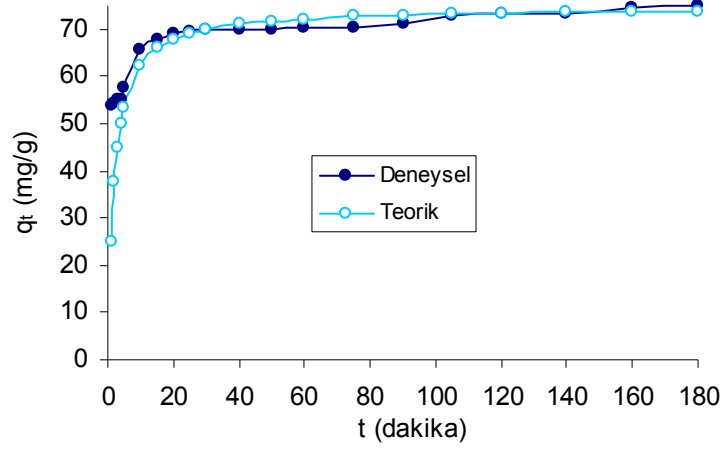
2. Mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 5.165-5.171' de verilmiştir.



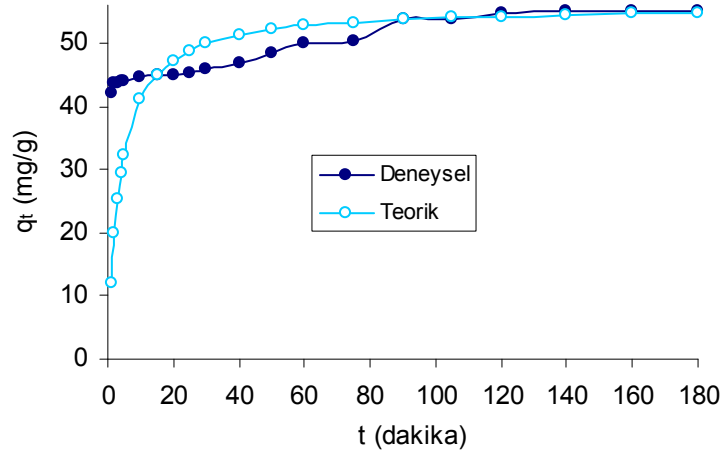
Şekil 5.165. Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



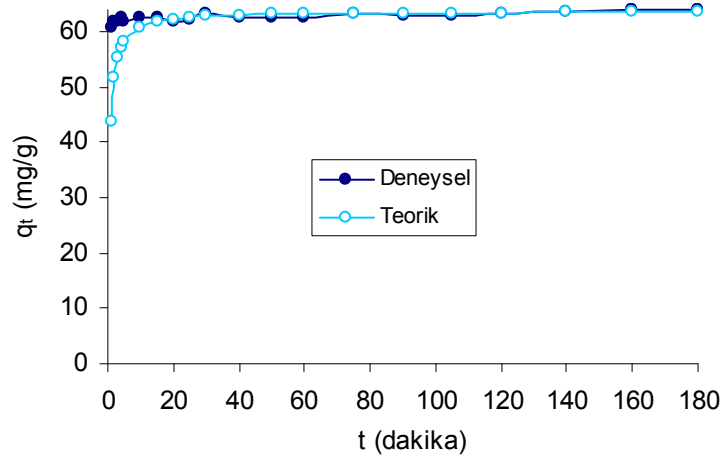
Şekil 5.166. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



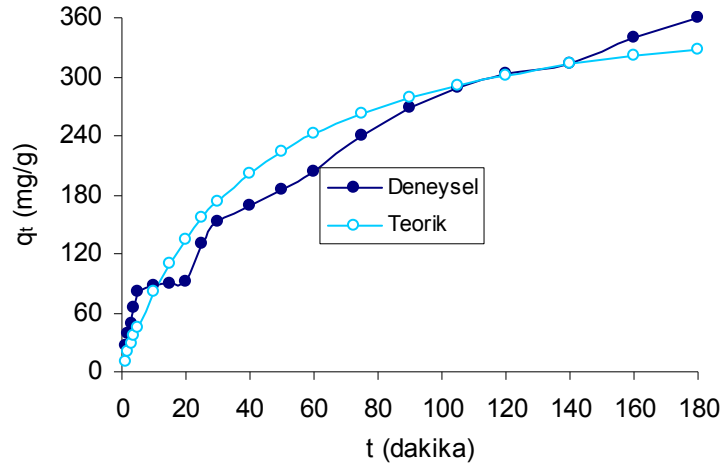
Şekil 5.167. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



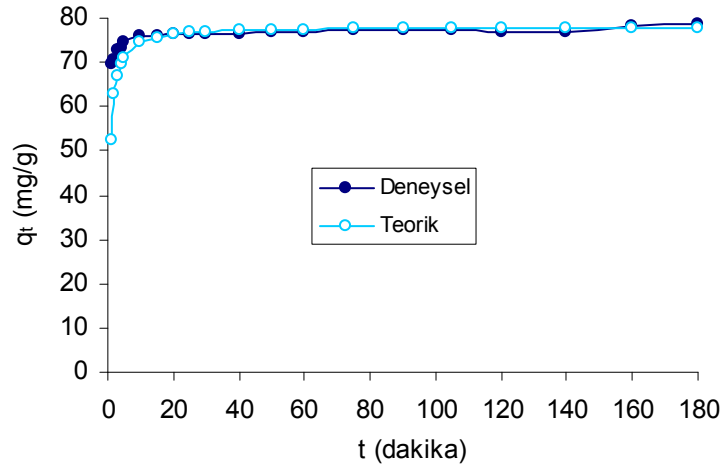
Şekil 5.168. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



Şekil 5.169. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



Şekil 5.170. Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi

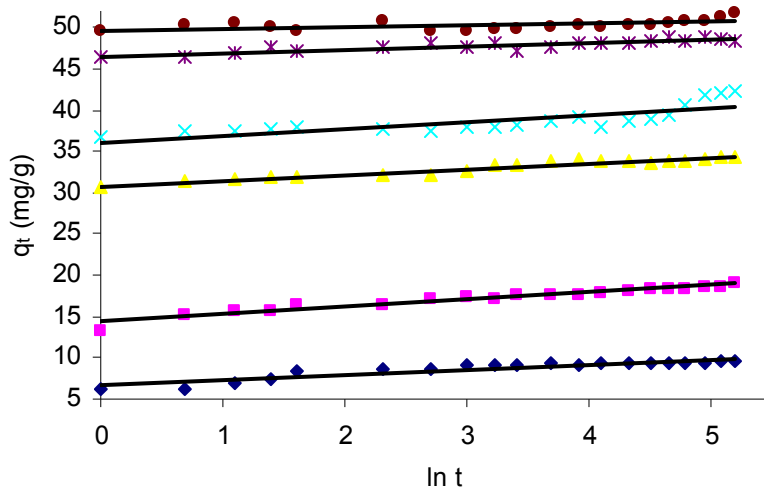


Şekil 5.171. Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi

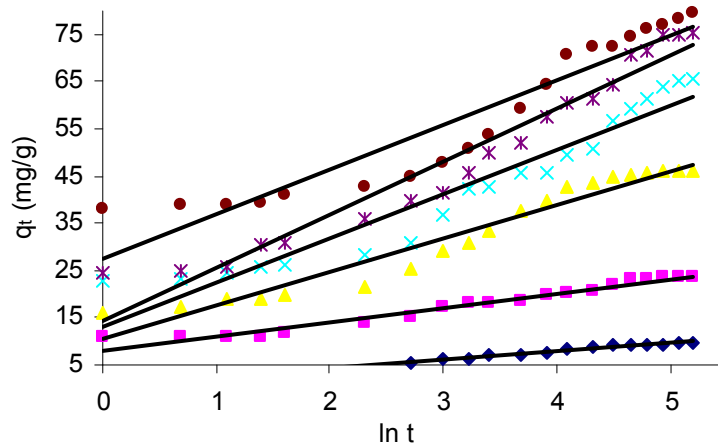
Şekil 5.165-5.171' den Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ metal iyonlarının tanın reçineleri üzerindeki adsorpsiyonu, ikinci mertebe hız kinetiğine uyduğu görülmektedir.

5.8.4. Elovich denklemi

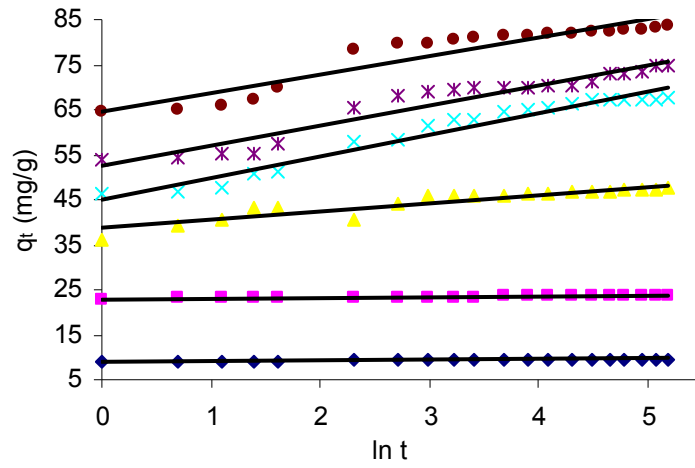
(3.12) numaralı eşitlik kullanılarak Elovich denklemi için veriler elde edilmiştir. Adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için Elovich denklem sabitlerini bulabilmek için q_t ile $\ln t$ arasında çizilen grafikler ve bu grafiklerden hesaplanan sabitler Şekil 5.172-5.178 ve Tablo 5.23-5.29' da verilmiştir.



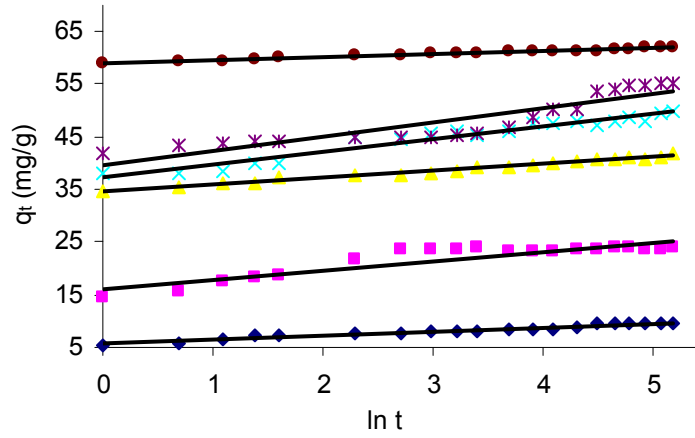
Şekil 5.172. Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik



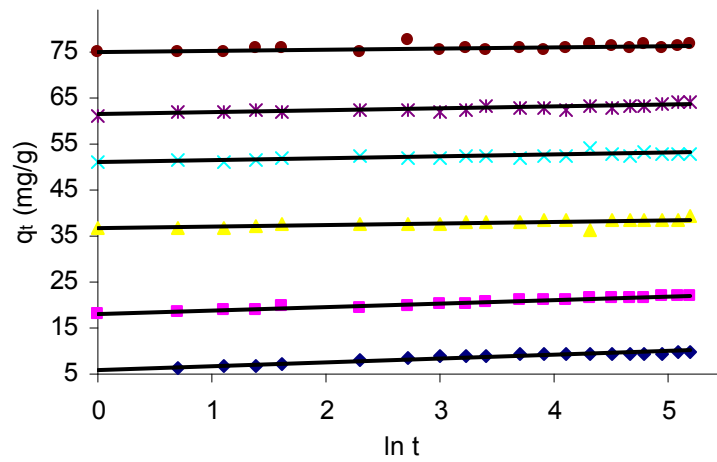
Şekil 5.173. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik



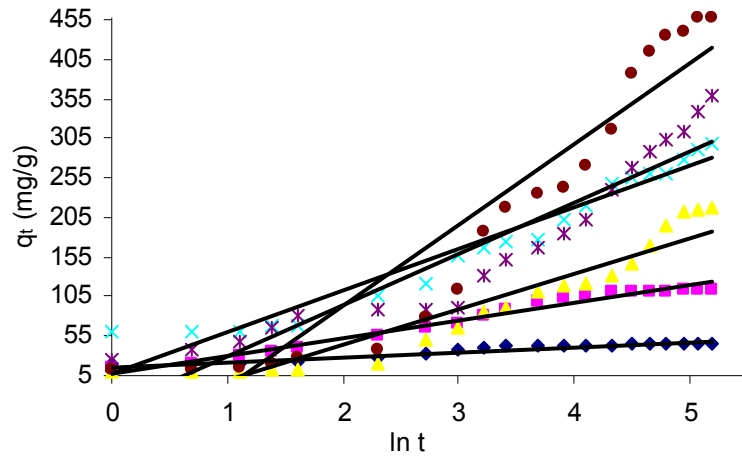
Şekil 5.174. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik



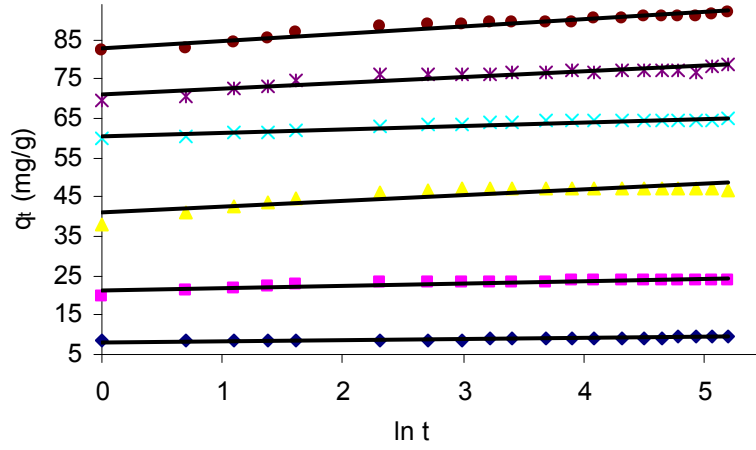
Şekil 5.175. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik



Şekil 5.176. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik

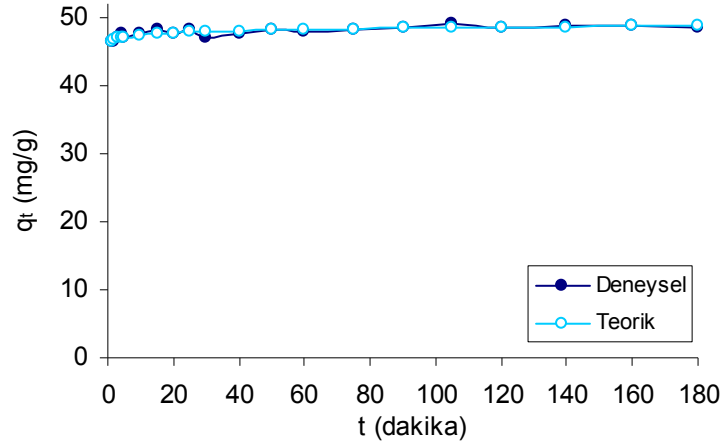


Şekil 5.177. Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik

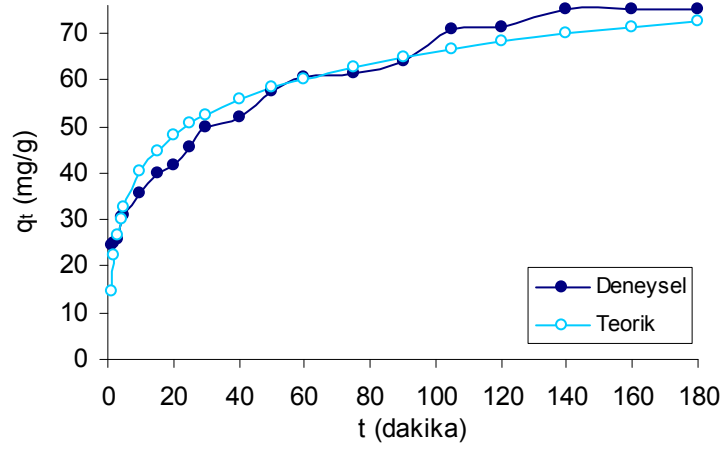


Şekil 5.178. Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik

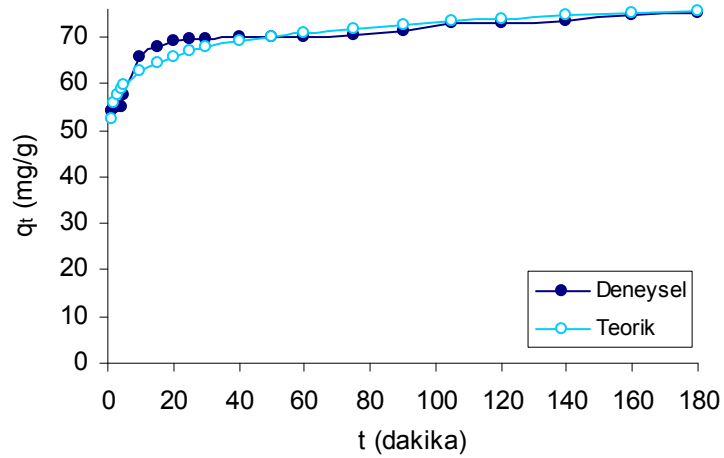
Elovich modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 5.179-5.185' te verilmiştir.



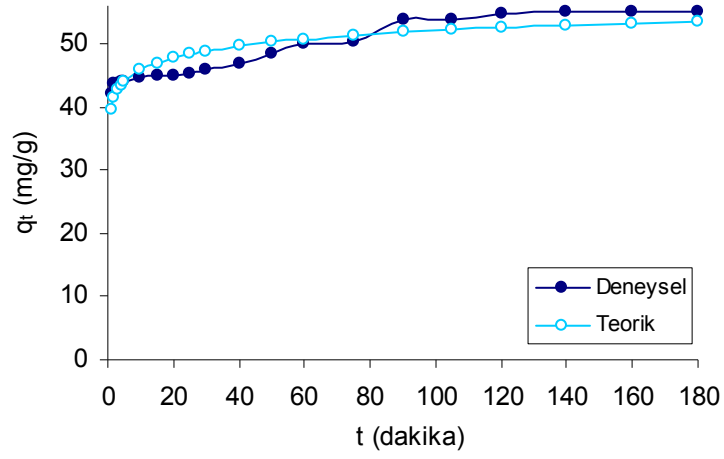
Şekil 5.179. Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



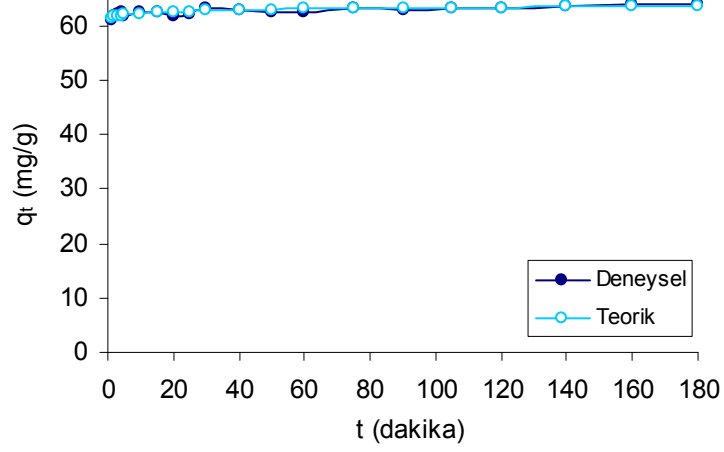
Şekil 5.180. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



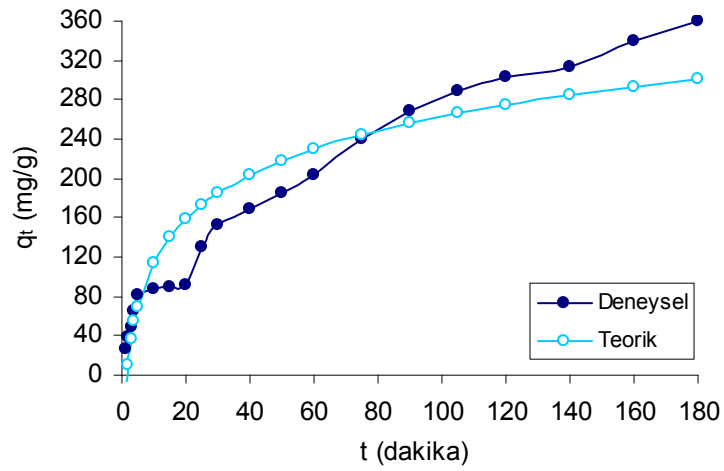
Şekil 5.181. Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



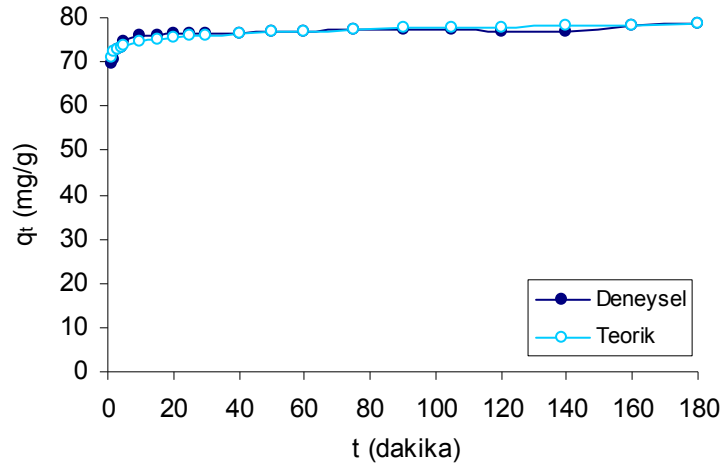
Şekil 5.182. Cd^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



Şekil 5.183. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



Şekil 5.184. Au^{3+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



Şekil 5.185. Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi

Adsorpsiyon kinetiğinin daha iyi anlaşılması için, partikül içi difüzyon modeli, pseudo birinci merteye modeli, pseudo ikinci merteye modeli, ve Elovich denklemini gibi kinetik modeller kullanılarak yukarıdaki grafikler elde edilmiştir.

Elde edilen bu grafiklere göre her modele ait katsayılar hesaplanmış bu katsayılar Cr^{6+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ metal iyonları için aşağıdaki Tablo 5.23-5.29' da gösterilmiştir.

Tablo 5.23. Cr⁶⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Cr ⁶⁺ C _o (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Pseudo birinci mertebe denklemi		Pseudo ikinci mertebe denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	9.645	0.2144	0.620	0.0168	0.686	0.0840	0.9998	2.036E+04	1.5637	0.856
25	18.978	0.3169	0.788	0.0148	0.894	0.0317	0.9996	1.075E+07	1.1360	0.944
50	34.289	0.2531	0.824	0.0207	0.793	0.0468	0.9999	1.900E+19	1.4537	0.945
75	42.381	0.3774	0.832	0.0059	0.729	0.0107	0.9979	3.838E+18	1.1906	0.640
100	48.465	0.1601	0.730	0.0032	0.161	0.0600	0.9999	6.506E+46	2.3386	0.808
150	51.830	0.1045	0.478	0.0025	0.529	0.0302	0.9998	3.065E+105	4.9237	0.281

Tablo 5.24. Cu²⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Cu ²⁺ C _o (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Pseudo birinci mertebe denklemi		Pseudo ikinci mertebe denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	9.495	0.6580	0.904	0.0386	0.977	0.0084	0.997	2.892	0.5763	0.977
25	23.749	1.1845	0.938	0.0363	0.917	0.0054	0.996	42.436	0.3288	0.960
50	46.181	2.7692	0.918	0.0403	0.986	0.0023	0.996	30.812	0.1401	0.946
75	65.391	3.7862	0.981	0.0252	0.907	0.0011	0.985	38.449	0.1073	0.923
100	75.301	4.4766	0.977	0.0301	0.894	0.0010	0.989	40.845	0.0893	0.948
150	79.744	3.8830	0.960	0.0211	0.989	0.0014	0.994	167.002	0.1050	0.897

Tablo 5.25. Pb²⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Pb ²⁺ C _o (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Pseudo birinci mertebe denklemi		Pseudo ikinci mertebe denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	9.634	0.0553	0.714	0.0273	0.879	0.3249	1.0000	6.129E+23	6.3613	0.896
25	23.789	0.0554	0.898	0.0093	0.792	0.1729	1.0000	7.046E+67	6.9013	0.954
50	47.718	0.6466	0.668	0.0165	0.786	0.0225	0.9999	1.733E+09	0.5350	0.867
75	67.712	1.7029	0.786	0.0281	0.939	0.0083	0.9999	6.213E+04	0.2097	0.958
100	74.956	1.5965	0.768	0.0200	0.860	0.0068	0.9994	6.016E+05	0.2248	0.926
150	83.517	1.3925	0.666	0.0224	0.828	0.0130	1.0000	3.147E+07	0.2455	0.884

Tablo 5.26. Cd²⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Cd ²⁺ C _o (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Pseudo birinci mertebe denklemi		Pseudo ikinci mertebe denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	9.692	0.3014	0.891	0.0308	0.957	0.0253	0.9980	9.149E+02	1.2583	0.962
25	23.862	0.5713	0.556	0.0297	0.574	0.0454	0.9999	1.684E+04	0.5676	0.821
50	41.934	0.5043	0.909	0.0134	0.923	0.0178	0.9997	2.370E+11	0.7504	0.985
75	49.803	0.8772	0.808	0.0164	0.850	0.0120	0.9994	1.221E+07	0.4143	0.949
100	55.160	1.1457	0.955	0.0302	0.914	0.0049	0.9980	6.450E+06	0.3709	0.821
150	62.179	0.2182	0.883	0.0151	0.907	0.0387	1.0000	7.204E+43	1.7224	0.971

Tablo 5.27. Ni²⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Ni ²⁺ C _o (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküliçi difüzyon modeli		Pseudo birinci merteye denklemi		Pseudo ikinci merteye denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	9.614	0.2922	0.681	0.0296	0.845	0.0616	1	6.571E+02	1.1617	0.917
25	21.858	0.2969	0.904	0.0205	0.685	0.0343	0.9999	6.676E+09	1.2775	0.975
50	39.119	0.1556	0.640	0.009	0.681	0.0408	0.9996	1.216E+39	2.4913	0.661
75	52.909	0.1383	0.624	0.0103	0.590	0.1051	0.9999	1.250E+59	2.6846	0.703
100	63.991	0.1738	0.768	0.0123	0.776	0.0342	0.9999	5.639E+60	2.2989	0.747
150	76.529	0.0829	0.239	0.0091	0.443	0.0903	1	2.367E+141	4.3573	0.285

Tablo 5.28. Au³⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Au ³⁺ C _o (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküliçi difüzyon modeli		Pseudo birinci merteye denklemi		Pseudo ikinci merteye denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	45.291	2.2488	0.766	0.0292	0.898	0.0053	0.9996	79.600	0.1592	0.928
25	112.962	8.0622	0.842	0.0360	0.925	0.0008	0.9987	32.686	0.0454	0.974
50	216.578	18.5810	0.984	0.0244	0.866	0.0000	0.8516	16.549	0.0223	0.891
75	298.731	20.9230	0.968	0.0187	0.972	0.0002	0.9856	60.049	0.0190	0.947
100	359.119	26.9950	0.990	0.0155	0.975	0.0001	0.9265	37.730	0.0155	0.882
150	457.334	42.0320	0.974	0.0292	0.886	0.0000	0.7494	34.550	0.0098	0.892

Tablo 5.29. Ag⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Ag ⁺ C _o (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküliçi difüzyon modeli		Pseudo birinci merteye denklemi		Pseudo ikinci merteye denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	9.672	0.0993	0.958	0.0151	0.884	0.0580	0.9992	2.106E+14	4.2105	0.850
25	23.985	0.1931	0.517	0.0196	0.753	0.0929	1.0000	1.409E+15	1.6683	0.774
50	46.736	0.4310	0.448	0.0072	0.265	0.7491	0.9999	7.640E+12	0.7106	0.741
75	64.957	0.3178	0.722	0.0142	0.681	0.0539	1.0000	3.543E+28	1.0894	0.934
100	78.656	0.4794	0.644	0.0106	0.649	0.0260	0.9999	1.276E+22	0.7103	0.861
150	92.197	0.6359	0.766	0.0143	0.847	0.0186	0.9999	2.251E+20	0.5580	0.944

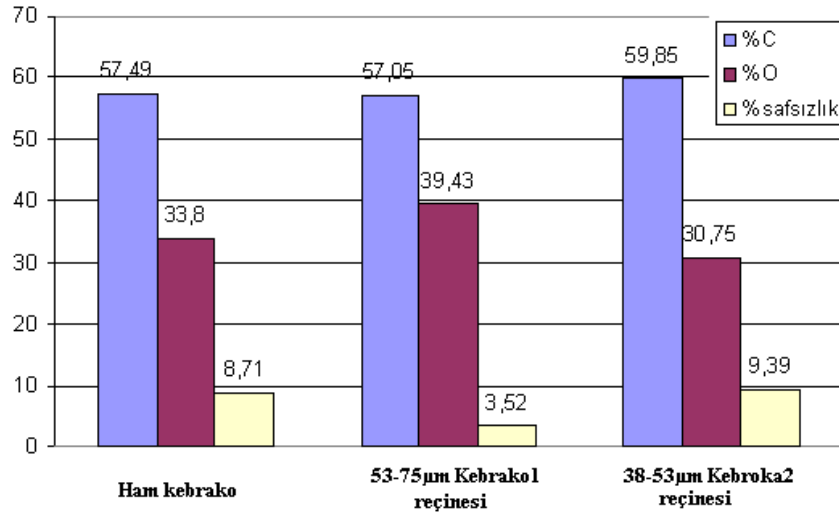
Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre çizilen Tablo 5.23-5.29' da görüldüğü gibi, Cr⁶⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Au³⁺, Ag⁺ metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonu, ikinci merteye hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. İkinci merteye hız kinetiğine göre elde edilen korelasyon katsayıları, bütün metaller için 0.99' dur. Diğer kinetik modeller adsorpsiyon kinetiğini tanımlamamaktadır.

5.9. EDS Yüzey Bileşimlerinin İncelenmesi

Enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntülerin değişik noktalarındaki bileşimlerin ortalamaları alınarak Tablo 5.30 ve Şekil 5.186-5.190' da verilmiştir.

Tablo 5.30. Enerji dağıtıcı spektrofotometre (EDS)' de edilen ortalama yüzey bileşimleri

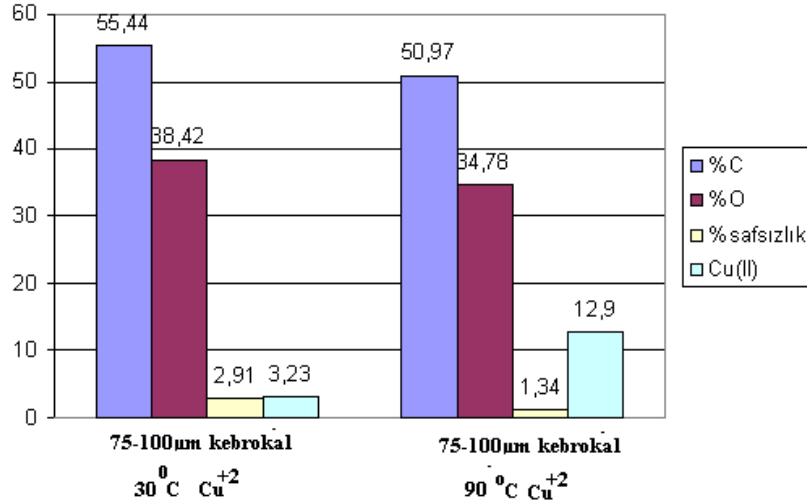
Adsorbent	C (%)	O (%)	Safsızlık (%)	Adsorbe olan iyon
Ham kebrako	57.49	33.80	8.71	-
53-75µm Kebrako1 reçinesi	57.05	39.43	3.52	-
38-53µm Kebrako2 reçinesi	59.85	30.75	9.39	-
75-100µm Kebrako1 30°C Cu ²⁺	55.44	38.42	2.91	3.23 Cu ²⁺
75-100µm Kebrako1 90°C Cu ²⁺	50.97	34.78	1.34	12.90 Cu ²⁺
53-75µm Kebrako1 90°C Cr ⁶⁺	45.95	44.64	4.33	5.08 Cr ⁶⁺
38-53µm Kebrako2 90°C Pb ²⁺	52.87	33.70	-	13.31 Pb ²⁺
Ham valeks	44.28	45.94	9.77	-
38-53µm valeks reçine	64.28	31.70	4.01	-
100-150µm valeks reçine	64.95	32.16	2.88	-
38-53µm valeks re. 90°C Cd ²⁺ C ₀ =50 mg/L	59.22	35.68	0.78	4.61 Cd ²⁺
38-53µm valeks re. 90°C Ag ⁺ C ₀ =50 mg/L	60.27	33.83	0.27	5.62 Ag ⁺



Şekil 5.186. Ham kebrako ve kebrako reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

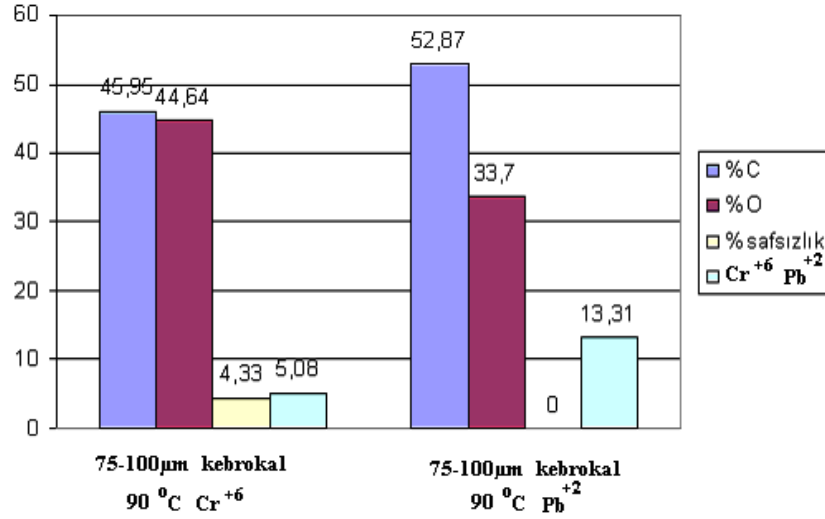
Şekil 5.186 incelenecek olursa kebrako taninin saf olmadığı ve %8.71 oranında safsızlık içerdiği görülür. Kebrako 53-75 µm boyutlu reçine haline getirildiğinde safsızlık oranı %3.52' e düşer. Ancak reçinenin boyutu daha küçük olduğunda (38-53

μm) safsızlık oranı artar. Bu durum, çok küçük boyutlu reçine kütlelerinde reçineleşmemiş bir kalıntının olduğunu gösterir.



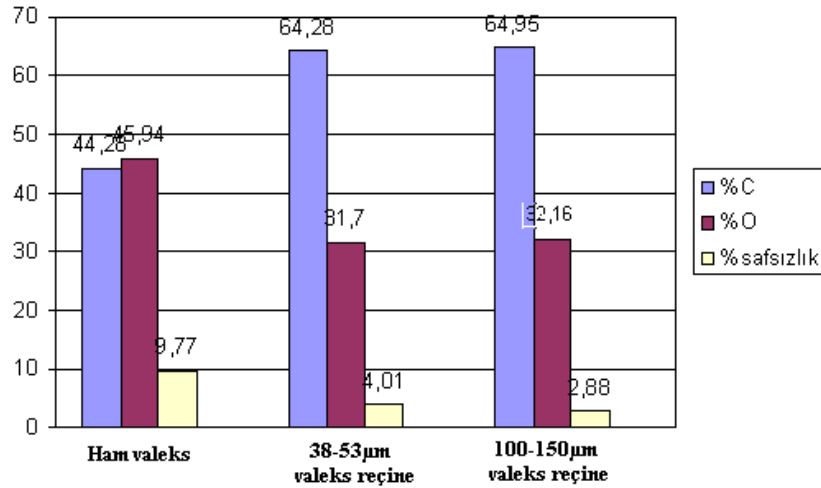
Şekil 5.187. Cu^{2+} adsorbe etmiş kebrakol reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

Şekil 5.187' de, kebrakol reçinesi üzerinde 30 °C ve 90 °C' de bakır iyonu adsorplandıktan sonra elde edilen reçinenin, enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüdeki ortalama yüzey bileşimlerini göstermektedir. Bakır iyonu adsorplandıktan sonra reçine üzerindeki safsızlıklar azalmıştır. Şekilden görüldüğü gibi 90 °C' de, 30 °C' den daha fazla Cu^{2+} iyonu adsorplanmıştır. Ancak Bölüm 5.3.4' te incelendiği gibi, Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu ekzotermiktir ve buna göre sıcaklık arttıkça bakır adsorpsiyonu azalmalıdır. Bu durumda 90 °C için EDS den elde edilen yüzey bileşimi hatalıdır. Bu hata, görüntü üzerinde rastgele seçilen noktaların bileşimlerinin incelenmesinden ileri gelmektedir.



Şekil 5.188. Cr⁶⁺ ve Pb²⁺ adsorbe etmiş kebrako1 reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

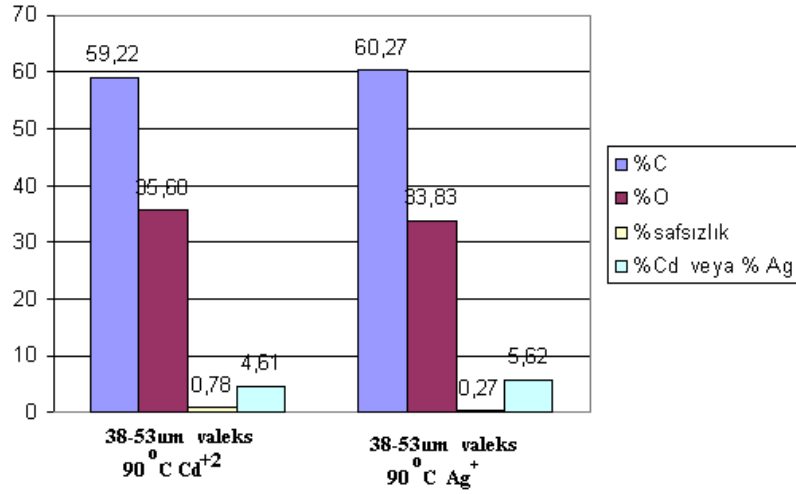
Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr⁶⁺ ve Pb²⁺ adsorpsiyonu yapıldıktan sonra çekilmiş EDS görüntülerinin yüzey bileşimleri ortalaması Şekil 5.188’ de görülmektedir. Bu görüntüden kurşunun kromdan daha fazla adsorplandığı anlaşılmaktadır. Bu durum, Tablo 5.22’ de verilmiş olan maksimum adsorpsiyon sonuçlarını doğrulamaktadır (Cr⁶⁺ için Q₀= 55.55 mg/g Pb²⁺ için Q₀= 86.20 mg/g).



Şekil 5.189. Ham vales ve vales reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

Şekil 5.189’ da ham vales tanini ve vales reçinelerinin EDS ile elde edilmiş yüzey bileşim ortalama sonuçlarını göstermektedir. Bileşimler incelenecek olursa, ham vales tanininin saf olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak vales reçine haline

getirildiğinde safsızlık azalmaktadır. Daha büyük boyutlu reçine içinde daha az oranda safsızlık kalmaktadır.

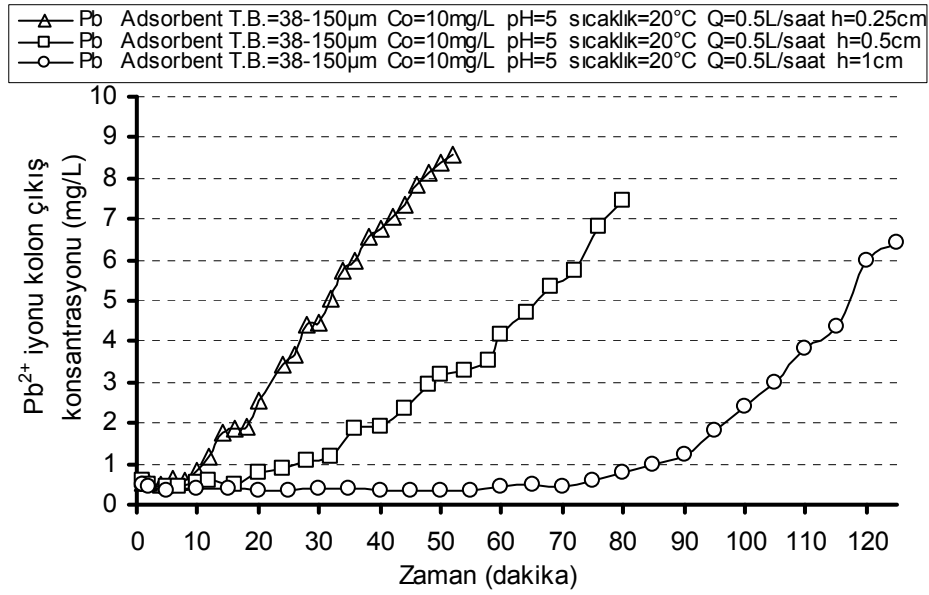


Şekil 5.190. Cd²⁺ ve Ag⁺ adsorbe etmiş vales reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

Şekil 5.190' da, Cd²⁺ ve Ag⁺ iyonlarının 90 °C' de vales reçinesi üzerinde adsorplandıktan sonra elde edilmiş olan EDS görüntülerindeki ortalama yüzey bileşimleri görülmektedir. Şekilden gümüş iyonunun kadmiyumdan daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Bu sonuç Tablo 5.22' de verilen Q₀ değerleriyle uyum sağlamaktadır.

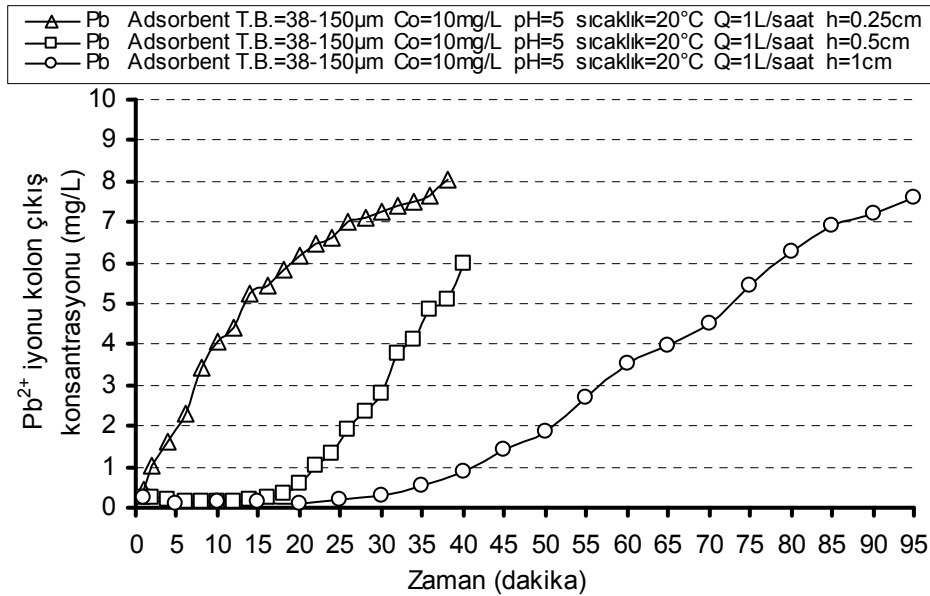
5.10. Kolon Deneyleri

Kurşun iyonu içeren çözelti Q=0.5L/saat' lik debi ile adsorpsiyon kolonundan geçirilmiştir. h=0.25cm, h=0.5cm ve h=1cm olan farklı yatak yüksekliklerindeki kebrako2 reçinesi üzerinde Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyonundan sonra çıkış konsantrasyon değerleri Şekil 5.191' de görülmektedir.



Şekil 5.191. Q=0.5L/saat debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb²⁺ iyonu çıkış konsantrasyonları

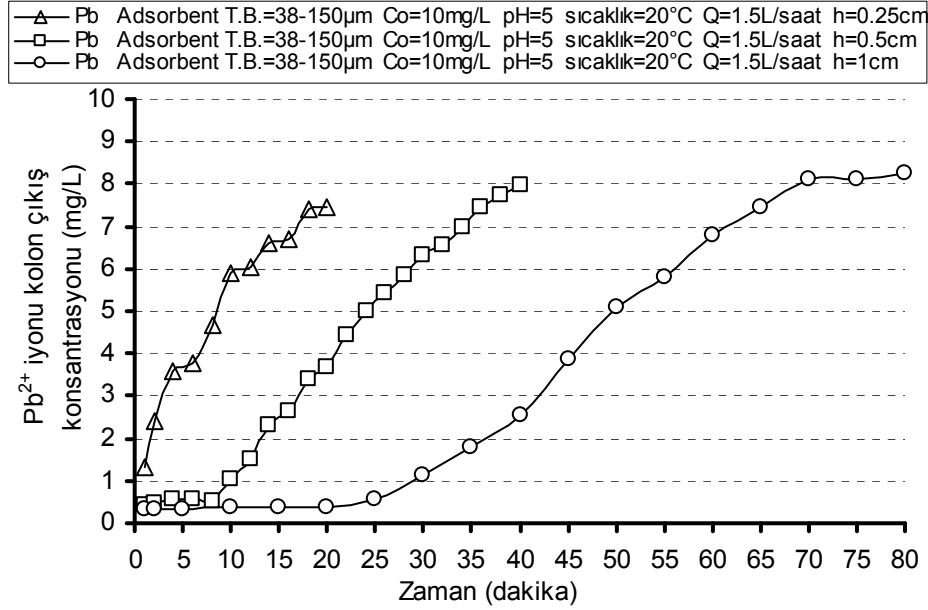
Kurşun iyonu içeren çözelti Q=1L/saat' lik debi ile adsorpsiyon kolonundan geçirilmiştir. h=0.25cm, h=0.5cm ve h=1cm olan farklı yatak yüksekliklerindeki kebrako2 reçinesi üzerinde Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyonundan sonra çıkış konsantrasyon değerleri Şekil 5.192' de görülmektedir.



Şekil 5.192. Q=1L/saat debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb²⁺ iyonu çıkış konsantrasyonları

Kurşun iyonu içeren çözelti Q=1.5L/saat' lik debi ile adsorpsiyon kolonundan geçirilmiştir. h=0.25cm, h=0.5cm ve h=1cm olan farklı yatak yüksekliklerindeki

Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonundan sonra çıkış konsantrasyon değerleri Şekil 5.193' te görülmektedir.



Şekil 5.193. Q=1.5L/saat debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonu çıkış konsantrasyonları

5.10.1. Kebrako2 reçinesinin Pb^{2+} iyonu için adsorpsiyon kapasitesi

Burada, konsantrasyon 1mg/L' ye gelince kırılma noktasına geldiği kabul edilmiştir.

$$q = \left\{ \frac{[Q(L/saat) \cdot t_{servis}(saat) \cdot \Delta C(mg/L)]}{(m_{adsorbent}(g))} \right\} \quad (5.1)$$

q= Adsorplama kapasitesi(mg/g adsorbent)

Q= Debi (L/saat)

t_{servis} = Servis süresi (saat)

C_o = Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)

$m_{adsorbent}$ = Adsorbent miktarı (g)

C_o =10mg/L

$C_{çıkış}$ = 1mg/L

$$\Delta C = C_o - C_{çıkış} \quad (5.2)$$

ΔC = 10-1

ΔC = 9 mg/L

5.10.2. Yatak yüksekliğinin (adsorbent kütlesinin) etkisi

Kırılma zamanı deneyleri, Pb^{2+} metal iyonunun 10 mg/L' lik sabit besleme konsantrasyonunda ve tanin reçinesinin 0.25 cm, 0.50 cm ve 1.0 cm yatak yüksekliklerinde yapılmıştır. Yatak yüksekliği ile ilgili deneyler; diğer parametreler sabit tutularak yatak yüksekliği arttırıldığında, minimum çıkış konsantrasyonunun azaldığını göstermiştir. Minimum çıkış konsantrasyonu, ilk sabit fazdaki çıkışta ortalama metal iyonu konsantrasyonudur. Ayrıca yatak yüksekliği arttıkça ilk sabit faz süresi de artmaktadır. Örnek olarak $6.37 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ hidrolik yükte, 0.25 cm yatak yüksekliğinde minimum çıkış konsantrasyonunu 0.617 mg/L iken, yatak yüksekliği 0.50 cm olduğunda, minimum çıkış konsantrasyonu 0.586 mg/L ve 1 cm yatak yüksekliğinde 0.423 mg/L olmaktadır. Yatak yüksekliği arttıkça, toplam adsorpsiyon kapasitesi de artar. Tablo 5.31' de her bir hidrolik yük için, değişik yatak yüksekliklerindeki sabit faz süreleri ve sabit faz süresi içerisindeki çıkış konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 5.31. Kolondaki reçine yatak yüksekliği ve kırılma zamanındaki sabit çıkış konsantrasyonları

Hidrolik yük, ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	Yatak yüksekliği, h (cm)	$m_{\text{adsorbent}}$, (g)	Sabit faz konsantrasyonu, (mg/L)	Kırılma zamanı, t_b (dak.)	Kırılma zamanı, t_b (saat)
6.37	0.25	0.075	1	11	0.18
6.37	0.50	0.150	1	28	0.47
6.37	1.00	0.300	1	85	1.42
12.74	0.25	0.075	1	2	0.03
12.74	0.50	0.150	1	20	0.33
12.74	1.00	0.300	1	45	0.75
19.11	0.25	0.075	1	0.9	0.02
19.11	0.50	0.150	1	10	0.17
19.11	1.00	0.300	1	28	0.47

5.10.3. Hidrolik yük' ün etkisi

Tablo 5.32' de görüldüğü gibi, bütün yatak yüksekliklerinde hidrolik yük arttıkça kırılma zamanı azalmaktadır.

Tablodaki adsorpsiyon kapasiteleri;

$$q = \frac{C_o \cdot Q \cdot t_{servis}}{m_{adsorbent}} \quad (5.3)$$

denklemden hesaplanmıştır.

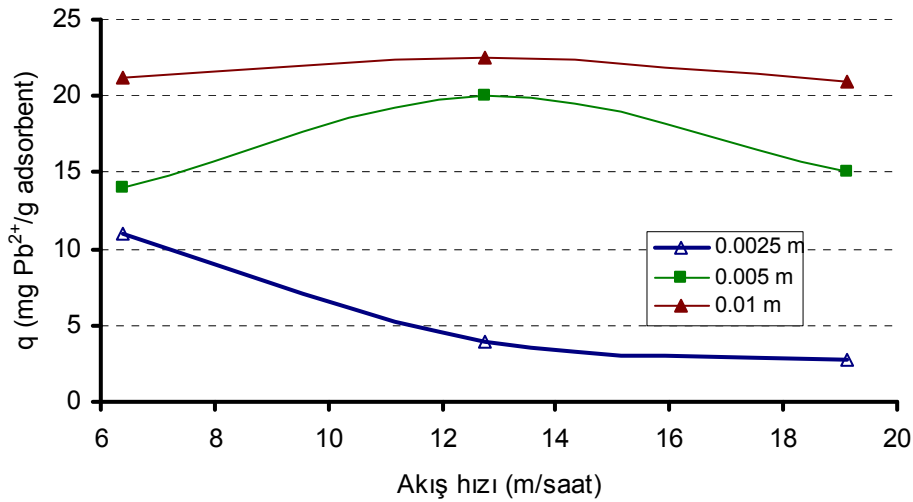
Tablo 5.32. Farklı debi ve yatak yükseklikleri için hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri

Başlangıç konsantrasyonu, C_o (mg/L)	Debi, Q (L/h)	Hidrolik yük ($m^3/m^2 \cdot h$)	Yatak yüksekliği, h (cm)	Kırılma zamanı, t_b (saat)	Adsorpsiyon kapasitesi, $q_{0.5}$ (mg/g)
10	0.50	6.37	0.25	0.18	10.98
10	0.50	6.37	0.50	0.47	13.99
10	0.50	6.37	1.00	1.42	21.24
10	1.00	12.74	0.25	0.03	3.99
10	1.00	12.74	0.50	0.33	19.99
10	1.00	12.74	1.00	0.75	22.50
10	1.50	19.11	0.25	0.02	2.70
10	1.50	19.11	0.50	0.17	14.99
10	1.50	19.11	1.00	0.47	20.99

Tablo 5.32’ de görüldüğü gibi tanin adsorbent kolonunda; adsorbent yatak yüksekliği düşük (0.25 cm) olduğunda daha büyük hidrolik yüklerde ($6.37 m^3/m^2 \cdot h$) daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi (10.98 mg/g) elde edilmesine rağmen, yatak yüksekliği arttıkça (0.50 ve 1.0 cm) daha yüksek hidrolik yük değerlerinde (12.74 veya $19.11 m^3/m^2 \cdot h$) daha yüksek kapasiteler elde edilmiştir (19.99 mg/g veya 20.99 mg/g).

Kırılma doğrusunun eğimindeki değişim ve adsorpsiyon kapasitesi kütle transferi esaslarına dayanarak açıklanabilir [176]. Hidrolik yükteki artış, kolondaki adsorpsiyon zonunun daha hızlı hareket etmesine ve böylece kırılma azalmasına yol açar.

Aşağıdaki Şekil 5.194’ te görüldüğü gibi yatak yüksekliği arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu çalışmada 0.01 m yatak yüksekliğinde optimum hidrolik yük (akış hızı) $12.74 m^3/m^2 \cdot h$ olmaktadır. Bu noktadaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi $22.50 mg/g$ ’ dir.

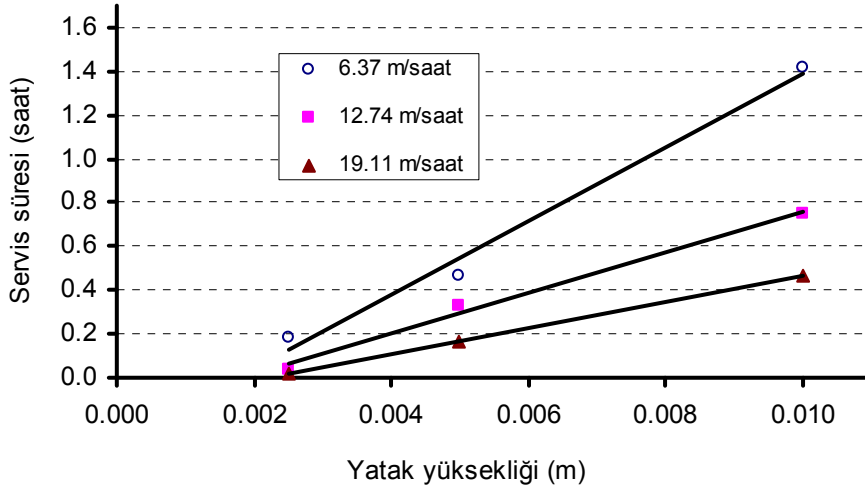


Şekil 5.194. Optimum Akış Hızı ve Adsorpsiyon Kapasitesi

Diğer taraftan akış hızı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bunun nedeni yüksek akış hızlarında kolondaki adsorbatın adsorpsiyon dengesine ulaşması için bekleme süresinin yeterli olmaması ile ilgilidir. Böyle yüksek akış hızlarında adsorbat çözeltisi dengeye ulaşmadan önce kolonu terk eder. Üstelik yüksekliği az ve düşük hacimli bir yatağın sabit doyma kapasitesi, yüksek akış hızlarında daha kısa zamanda kullanılır. Buna karşılık, yatak yüksekliği (yatak hacmi) arttıkça, adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, daha yüksek akış hızlarında gerçekleşmektedir. Bu yüzden Şekil 5.194' te görüldüğü gibi 0.0025 m yatak yüksekliğinde adsorpsiyon kapasitesi, akış hızı artışına bağlı olarak, daha yüksek (0.01 ve 0.005 m) yataklara göre, daha hızlı bir azalma göstermektedir [176].

5.10.4. Adams-Bohart katsayılarının hesaplanması

Tablo 5.32' de verilen yatak yüksekliği ile kırılma zamanı değerleri arasında bir grafik çizilmiştir (Bkz. Şekil 5.195). Elde edilen doğruların eğim ve kesim noktaları (b) bulunarak Tablo 5.33' te verilmiştir.



Şekil 5.195. Yatak yüksekliği-Servis Süresi

Tablo 5.33. Servis süresi-yatak yüksekliği grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktası değerleri

Akış hızı, (m/saat) ($m^3/m^2.h$)	Eğim	b	R ²
6.37	168.1	-0.2917	0.9874
12.74	93.81	-0.175	0.9907
19.11	60.19	-0.135	1

Eğim değerlerinden maksimum adsorplama kapasitesi (N_o) bulunur.

$$N_o = C_o \cdot v \cdot \text{Eğim} \quad (5.4)$$

Tablo 5.34. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, N_o (kg/m^3 adsorbent)

C_o (kg/m^3)	Akış hızı, v (m/saat)	Eğim	N_o , ($kg Pb^{2+}/m^3$ adsorbent)
0.01	6.37	168.1	10.758
0.01	12.74	93.81	12.008
0.01	19.11	60.19	11.556

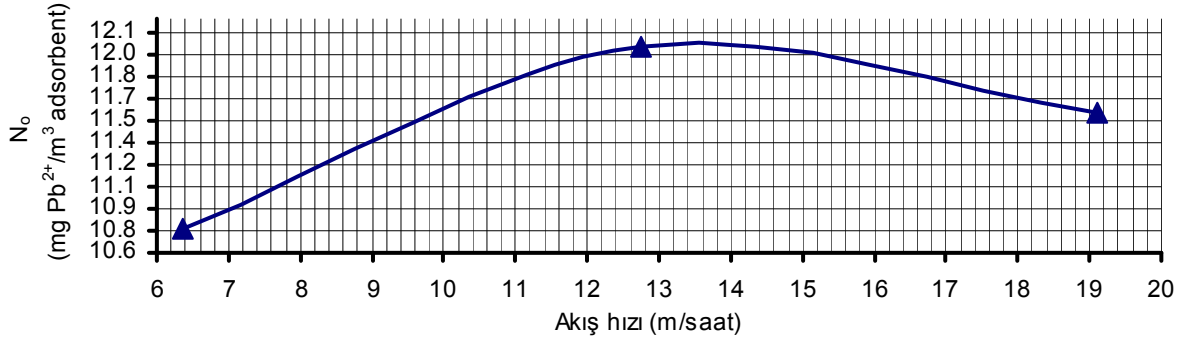
Kesim noktalarından K katsayıları bulunur.

$$K = -\left(\frac{1}{C_o \cdot b}\right) \cdot \ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) \quad (5.5)$$

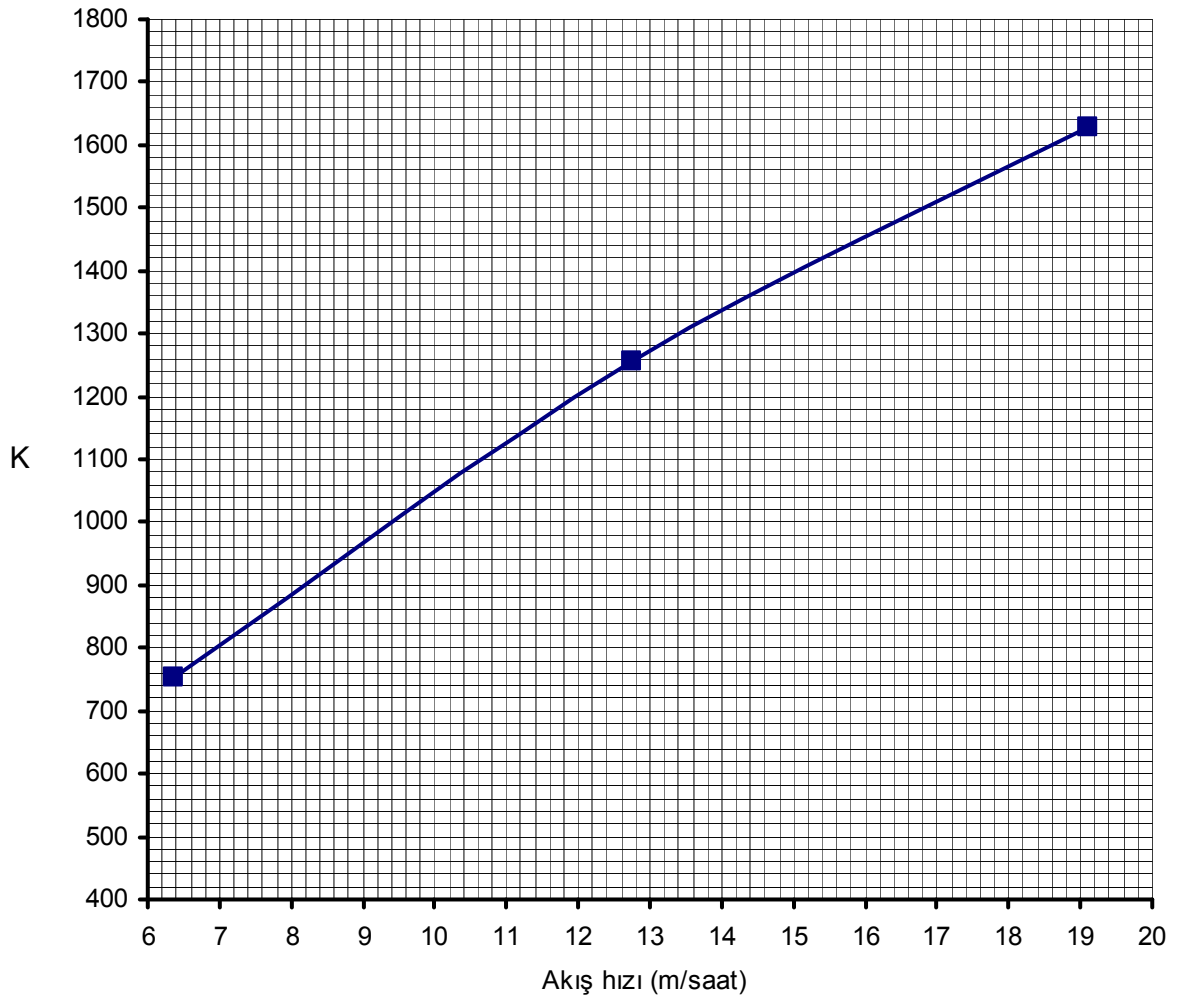
Tablo 5.35. K katsayıları

C_o (kg/m^3)	b	C_b (kg/m^3)	Akış hızı, v (m/saat)	$K = -(1/C_o \cdot b) \cdot \ln[(C_o/C_b) - 1]$
0.01	-0.2917	0.001	6.37	753.248
0.01	-0.175	0.001	12.74	1255.557
0.01	-0.135	0.001	19.11	1627.574

Tablo 5.35' teki değerlere göre çizilen grafikler Şekil 5.196-5.197' de verilmiştir.



Şekil 5.196. Akış hızı-maksimum adsorpsiyon kapasitesi grafiği

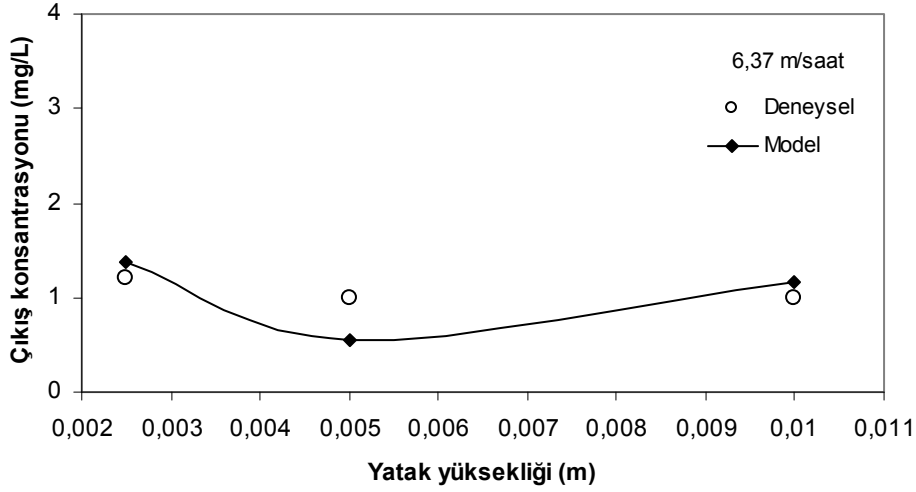


Şekil 5.197. Akış Hızı-K katsayısı grafiği

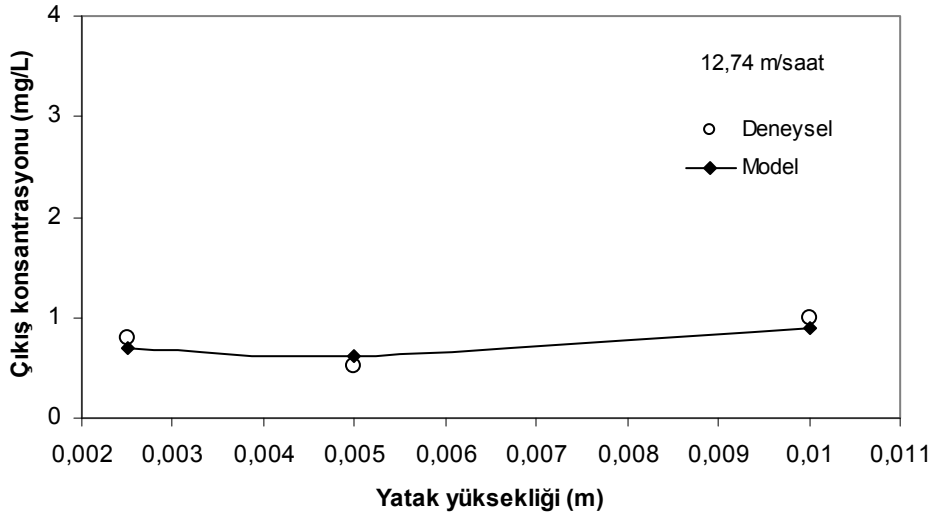
Şekil 5.198-5.200' de kırılma zamanında değişik yatak yükseklikleri için Adams-Bohart denkleminde hesaplanan teorik çıkış konsantrasyonları ile deneysel veriler

işaretlenmiştir. Deney verileri ile modelin önerdiği sonuçlar arasındaki standart sapma, denklem (5.6) ile hesaplanmıştır;

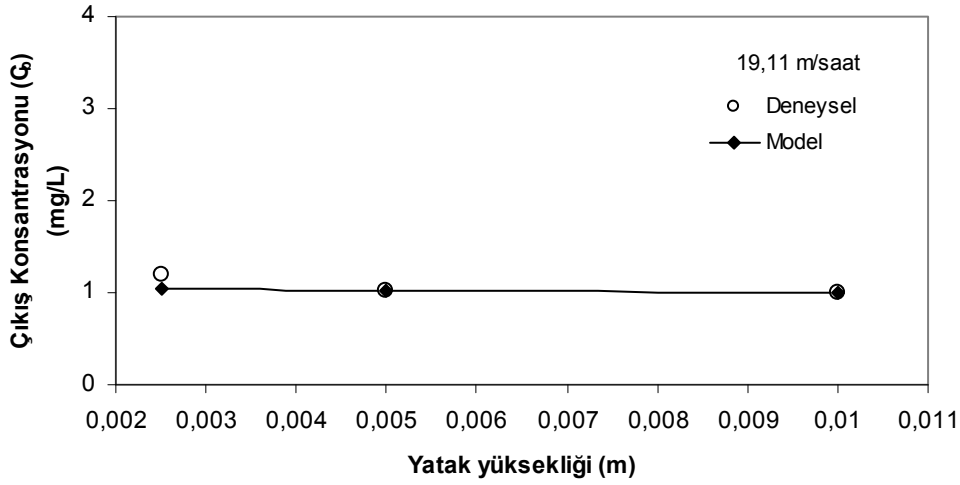
$$SS = \sqrt{\frac{\sum [(c_{b,deney} - c_{b,model}) / c_{b,deney}]^2}{(n-1)}} \quad (5.6)$$



Şekil 5.198. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi ($v = 6,37$ m/saat, $SS = 0,550$)



Şekil 5.199. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi ($v = 12,74$ m/saat, $SS = 0,176$)



Şekil 5.200. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi ($v = 19,11$ m/saat, $SS = 0,094$)

Grafiklerden ve standart sapma değerlerinden görüldüğü gibi deneysel veriler ile hesaplanan değerler birbirine çok yakındır.

5.10.5. Örnek projelendirme

Bir atıksuda 10 mg/L Pb^{2+} iyonu bulunmaktadır. Kurşun arıtımı için çapı 1 m, yatak yüksekliği 1,5 m olan bir adsorpsiyon kolonu kullanılmaktadır. Atık suyun debisi $200 \text{ m}^3/\text{gün}$ olup, fabrika 5 gün ve günde 8 saat çalışmaktadır. Adsorbent olarak, tanin reçinesi kullanılacaktır.

- Kolonun servis süresi;
- Arıtılacak suyun hacmi;
- Kolonun yatak verimi;

nedir?

Çözüm:

$$d=1\text{m}$$

$$r=0.5 \text{ m}$$

$$Jl=3.14$$

$$X=\text{Yatak yüksekliği}=1.5\text{m}$$

$$C_o=0.01 \text{ kg/m}^3$$

$$C_b=0.001 \text{ kg/m}^3$$

$$Q=200 \text{ m}^3/\text{gün}$$

$$\begin{aligned} \text{a) Kolonun kesit alanı; } A &= \pi \cdot r^2 = (3,14)(0,5)^2 \\ &= 0,785 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

$$\text{Saatlik debi} = Q_{\text{saat}} = 200/24 = 8,33 \text{ m}^3/\text{saat}$$

$$\text{Akış hızı} = V = Q/A \text{ (m/saat) (m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h)}$$

$$\text{Akış hızı} = (8,33 \text{ m}^3/\text{saat}) / (0,785 \text{ m}^2) = 10,616 \text{ m/saat}$$

Akış hızı değeri, Şekil 5.196 ve Şekil 5.197' deki grafiklerde yatay eksenle sırayla yerine konularak, dikey eksenle buna karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesi (N_o) ve K katsayısı bulunur.

Tablo 5.36. Örnek proje' ye ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi - K katsayısı değerleri

Akış hızı, (m/saat)	N_o (kg Pb^{2+} /m ³ adsorbent)	K
10.616	11.72	1110

$$(3.19) \text{ denklemine göre, } t = \left(\frac{N_o}{C_o \cdot v} \right) \left[X - \left(\frac{v}{K \cdot N_o} \right) \cdot \ln \left(\frac{C_o}{C_b} - 1 \right) \right], t, \text{ hesaplanmıştır:}$$

$$t = \left(\frac{11.72}{0.01 \cdot 10.616} \right) \left[1.5 - \left(\frac{10.616}{1100 \cdot 11.72} \right) \cdot \ln \left(\frac{0.01}{0.001} - 1 \right) \right]$$

$$t = 165.4 \text{ saat}$$

$$\text{Fabrika çalışma süresi} = t = 8 \cdot 5 = 40 \text{ saat/hafta}$$

$$\text{Fabrika çalışma süresi} = t = 165.2/40 = 4.13 \text{ hafta}$$

$$\text{Fabrika çalışma süresi} = t = 4.13 \cdot 7 = 28.94 \text{ gün}$$

Kolondaki reçine 29 gün dayanır. Her 29 günde bir değiştirilmelidir.

$$\text{b) Arıtılacak toplam su hacmi} = 165.2 \cdot 8.33 \text{ m}^3/\text{saat} = 1377.78 \text{ m}^3$$

c) Yatak verimi;

$$\text{Toplam adsorplanan } Pb^{2+} = 1377.78 \text{ m}^3 \cdot (0.01 - 0.001)$$

$$\text{Toplam adsorplanan } Pb^{2+} = 12.4 \text{ kg}$$

$$\text{Toplam Kapasite} = N_0 * \text{Yatak Hacmi} \quad (5.6)$$

$$\text{Toplam Kapasite} = (11.72 \text{ kg Pb}^{2+} / \text{m}^3 \text{ adsorbent}) * (0.785 \text{ m}^2 * 1.5 \text{ m})$$

$$\text{Toplam Kapasite} = 13.8 \text{ kg}$$

$$\text{Yatak Verimi} = 12.4 / 13.8 = 0.899$$

$$\text{Yatak Verimi} = \% 89.9$$

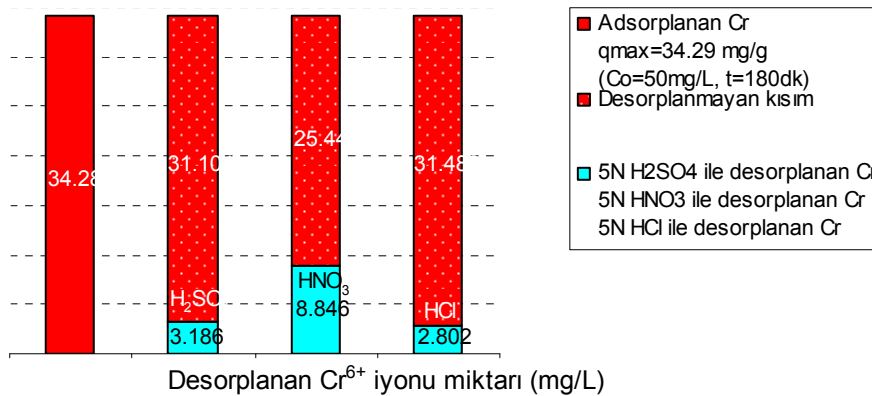
5.11. Desorpsiyon Çalışmaları

H₂SO₄, HNO₃ ve HCl asitleri kullanılarak desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda desorplanan metal iyonu konsantrasyonları aşağıdaki Tablo 5.37-5.43 ve Şekil 5.201-5.220' de gösterilmiştir. H₂SO₄, HNO₃ ve HCl asitlerinin 5N' i kullanılarak yapılan çalışmalarda desorpsiyon için en verimli sonuçların, HNO₃ asidi kullanıldığında elde edildiği görülmüştür. Daha sonra yapılan desorpsiyon çalışmalarında 1N HNO₃ asidi kullanılmıştır. Desorpsiyon çalışmalarında ilk önce metallerin desorpsiyonu 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlara göre 10 dakikanın desorpsiyonun gerçekleşmesi için yeterli olduğuna karar verilmiş ve sonra 10 dakika süresince desorpsiyonlar da yapılmıştır.

5.11.1. Metal iyonlarının farklı asitlerle desorpsiyonu

5.11.1.1. Cr⁶⁺ iyonunun desorpsiyonu

Kebrako1 reçinesi üzerinde adsorbe olan Cr⁶⁺ iyonunun desorpsiyonu için değişik asitler denenmiştir. Bulunan sonuçlar Şekil 5.201' de verilmiştir.



Şekil 5.201. Cr⁶⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı

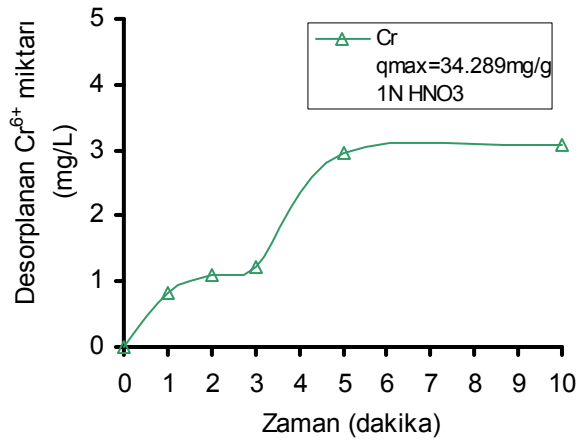
Desorpsiyon işleminden önce, Kebrakol reçinesi üzerinde $C_0=50\text{mg/L}$ olan çözültiden Cr^{6+} iyonunun reçine üzerinde adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu adsorpsiyonda $q_{\text{max}}= 34.29 \text{ mg/g}$ olmuştur. Daha sonra, adsorplanmış olan Cr^{6+} iyonunun, 5N H_2SO_4 , 5N HNO_3 ve 5N HCl asidik çözülteleri içinde, 30 dakika boyunca desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.202' de görüldüğü gibi, Cr^{6+} yeterince desorbe edilememektedir. Cr^{6+} iyonu için 5N HNO_3 ile %8.8 oranında bir desorpsiyon sağlanmıştır.

Tablo 5.37 ve Şekil 5.202' de Kebrakol reçinesi üzerinde adsorplanan Cr^{6+} iyonunun, 1N HNO_3 ile 10 dakikaya kadar değişik zaman aralıklarında desorplanan miktarları verilmiştir.

Tablo 5.37. Cr^{6+} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu

Zaman (dakika)	Desorplanan Cr^{6+} (mg/L)	Des. verimi %
1	0.818	2.4
2	1.097	3.2
3	1.208	3.5
5	2.953	8.6
10	3.090	9.0

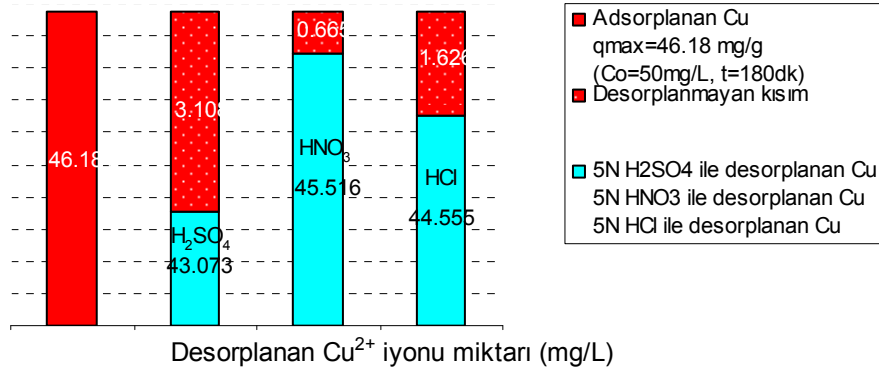


Şekil 5.202. Cr^{6+} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu

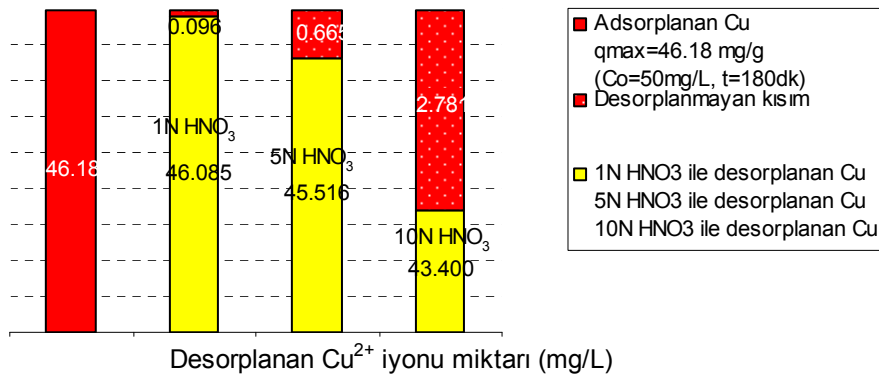
Şekil 5.202' den görüldüğü gibi, desorpsiyon 5 dakikada tamamlanmaktadır. Yukarıdaki tablo ve şekillerden açıkça görüldüğü gibi, tanin reçinesine adsorbe olan krom iyonunun asit çözülteleri ile geri kazanılması mümkün olamamaktadır. Bu durum krom iyonunun tanin ile kuvvetli bir bağ oluşturduğunu göstermektedir.

5.11.1.2. Cu^{2+} iyonunun desorpsiyonu

Kebrako1 reçinesi üzerinde adsorplanmış olan Cu^{2+} iyonunun desorpsiyon çalışmaları, Şekil 5.203-5.204' te verilmiştir.



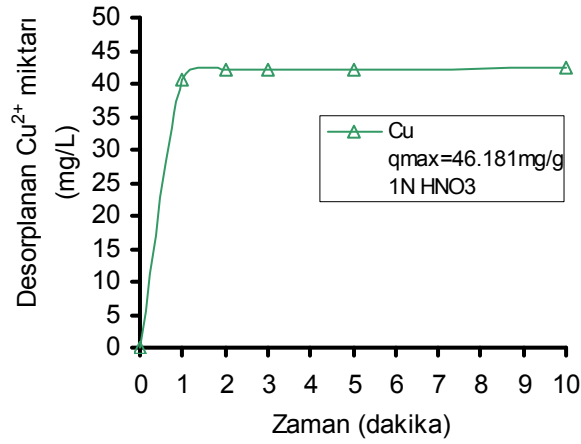
Şekil 5.203. Cu^{2+} iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı



Şekil 5.204. Cu^{2+} iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı

Tablo 5.38. Cu^{2+} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu

Zaman (dakika)	Desorplanan Cu^{2+} (mg/L)	Des. verimi %
1	40.512	87.7
2	41.987	90.9
3	42.115	91.2
5	42.256	91.5
10	42.353	91.7

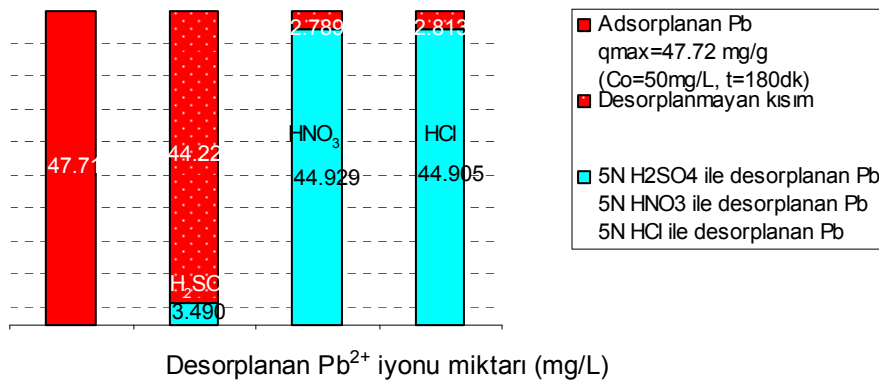


Şekil 5.205. Cu²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

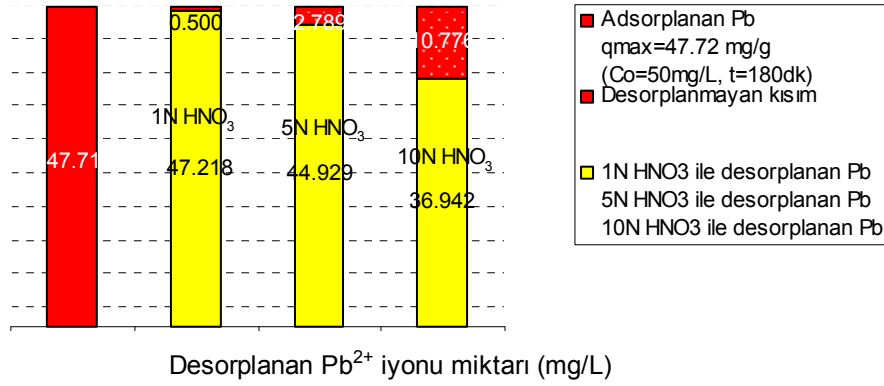
Tablo 5.38 ve Şekil 5.205' te görüldüğü gibi 1N HNO₃ desorpsiyon için yeterli olmaktadır. 1N HNO₃ çözeltisi ile adsorplanmış olan Cu²⁺ iyonları 30 dakikada %99.8 ve 10 dakikada %91.7 oranında desorplanmıştır. Bu sonuçlara göre tanin reçinesi üzerinde adsorplanmış olan Cu²⁺ iyonlarının asit çözeltileri ile geri kazanımı mümkün olabilmektedir. 30 dakika süreyle 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Cu²⁺ içeren bir çözeltiden, bakırın %92.1 oranında geri kazanımı mümkündür.

5.11.1.3. Pb²⁺ iyonunun desorpsiyonu

Kebrako2 reçinesi üzerinde adsorplanan Pb²⁺ iyonunun değişik asitlerle desorpsiyonu Şekil 5.206-5.207' de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, HNO₃ veya HCl ile yüksek oranda desorpsiyon gerçekleşmektedir.



Şekil 5.206. Pb²⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı

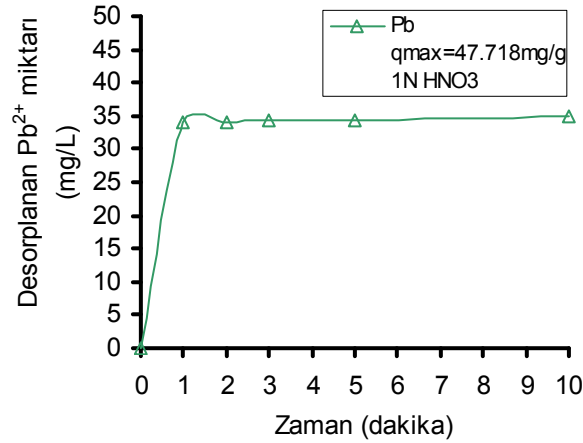


Şekil 5.207. Pb²⁺ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı

Tablo 5.39 ve Şekil 5.208' de 1N HNO₃ çözeltisi ile 10 dakikaya kadar, değişik sürelerdeki desorpsiyon verimleri görülmektedir. Bu çalışmalardan, 1 dakikadan sonra desorpsiyonun yavaş geliştiği anlaşılmaktadır.

Tablo 5.39. Pb²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

Zaman (dakika)	Desorplanan Pb ²⁺ (mg/L)	Des. verimi %
1	34.133	71.5
2	34.165	71.6
3	34.189	71.6
5	34.405	72.1
10	34.902	73.1

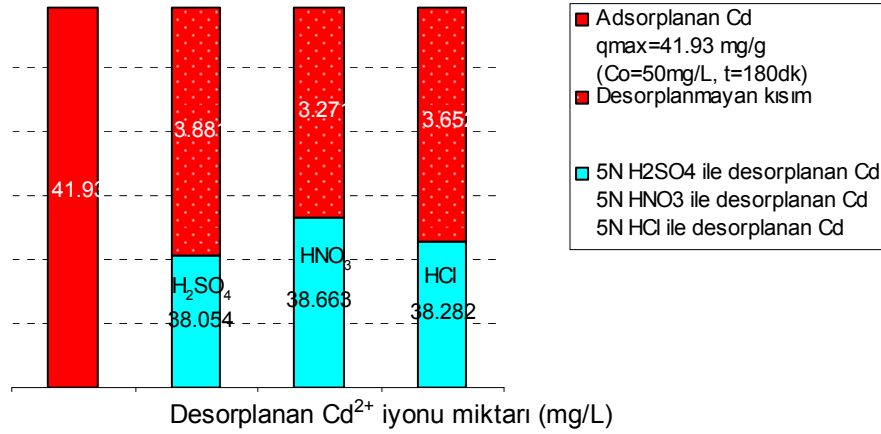


Şekil 5.208. Pb²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

Desorpsiyon için 10 dakika yeterli olmamaktadır. 30 dakika süreyle 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Pb²⁺ içeren bir çözeltiden, kurşunun %94.4 oranında geri kazanımı mümkündür.

5.11.1.4. Cd²⁺ iyonunun desorpsiyonu

Valeks reçinesi üzerinde adsorplanan Cd²⁺ iyonunun değişik asitlerle yapılan desorpsiyon çalışmaları Şekil 5.209' da verilmiştir.



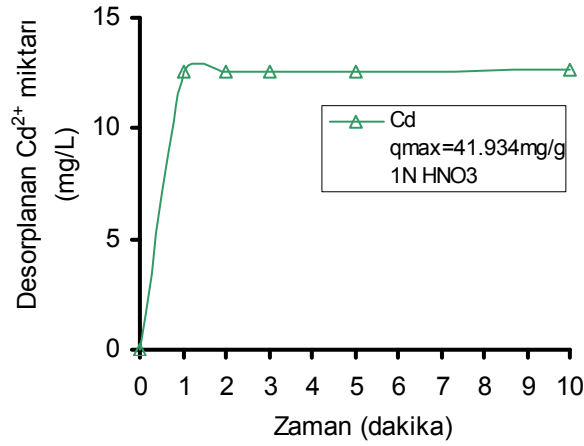
Şekil 5.209. Cd²⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı

Şekil 5.209' dan görüldüğü gibi, en fazla desorpsiyon verimi, %92.2 oranında, 5N HNO₃ ile elde edilmiştir.

Tablo 5.40 ve Şekil 5.210' da 10 dakikaya kadar 1N HNO₃ çözeltisi ile yapılan desorpsiyon çalışmaları görülmektedir. Desorpsiyon olayı 1 dakikadan sonra yavaş gelişmektedir.

Tablo 5.40. Cd²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

Zaman (dakika)	Desorplanan Cd ²⁺ (mg/L)	Des. verimi %
1	12.546	29.9
2	12.556	29.9
3	12.565	30.0
5	12.599	30.0
10	12.606	30.1

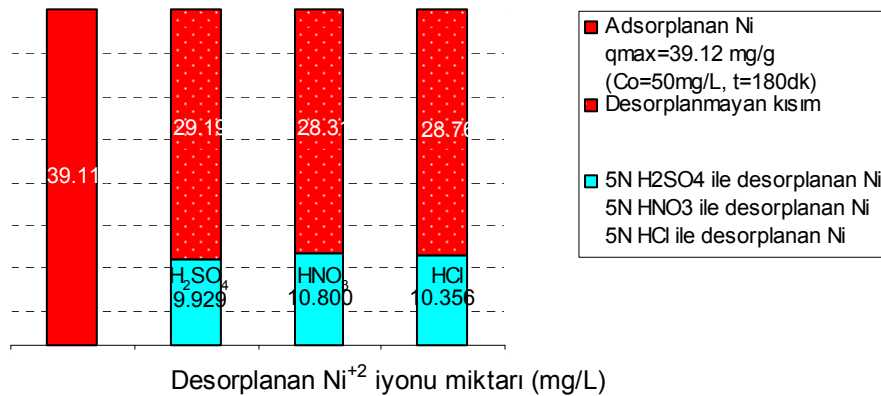


Şekil 5.210. Cd²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

Cd²⁺ desorpsiyonu için 1N HNO₃ ve 10 dakika desorpsiyon süresi yeterli olmamaktadır. 30 dakika süreyle 5N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Cd²⁺ içeren bir çözeltilerden, %77 oranında kadmiyum geri kazanımı mümkündür.

5.11.1.5. Ni²⁺ iyonunun desorpsiyonu

Valeks reçinesi ile yapılan adsorpsiyondan sonra, değişik asitlerle yapılan desorpsiyon çalışmalarının sonuçları Şekil 5.211' de verilmiştir.



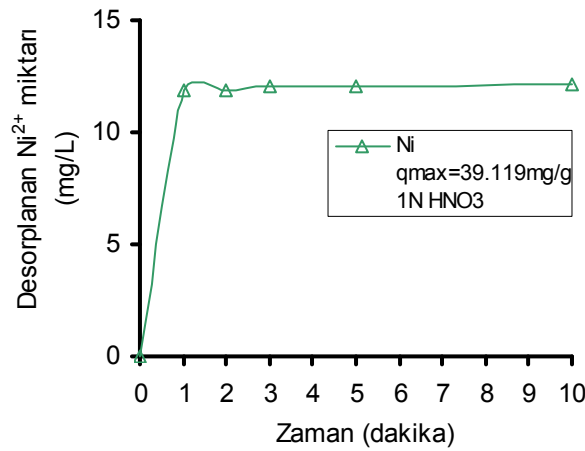
Şekil 5.211. Ni²⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı

Şekil 5.211' den görüldüğü gibi, asitlerin desorpsiyon verimleri yaklaşık olarak aynıdır. Ni²⁺ en fazla, 5N HNO₃ ile 30 dakika süreyle yapılan desorpsiyon çalışmasında, %27.6 gibi düşük bir oranda desorbe olmuştur.

Tablo 5.41 ve Şekil 5.212' de 1N HNO₃ ile süreye bağlı olarak 10 dakikaya kadar yapılan desorpsiyon sonuçları görülmektedir.

Tablo 5.41. Ni²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

Zaman (dakika)	Desorplanan Ni ²⁺ (mg/L)	Des. verimi %
1	11.902	30.4
2	11.908	30.4
3	12.056	30.8
5	12.074	30.9
10	12.099	30.9

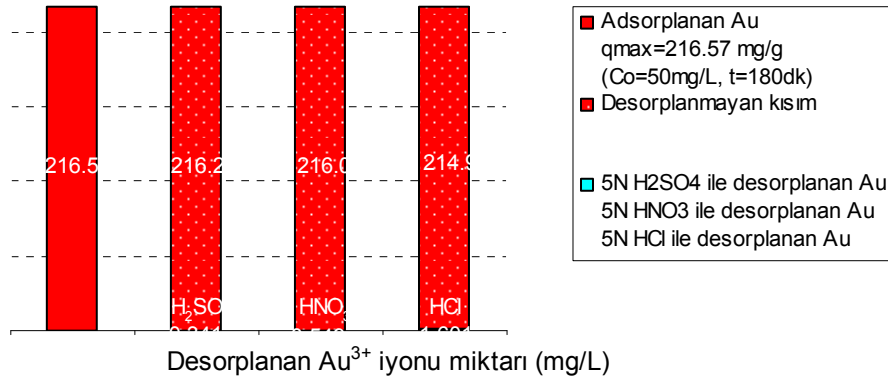


Şekil 5.212. Ni²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

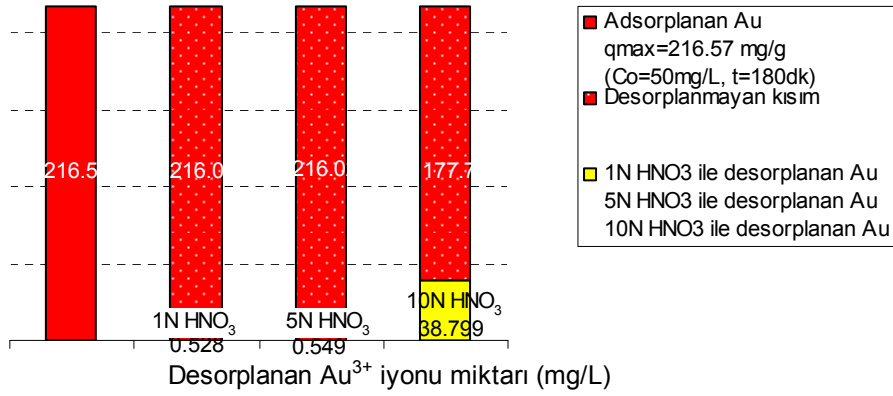
Desorpsiyon 1 dakikadan sonra yavaş gelişmektedir. 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon 10 dakikada %30.9 verim sağlamıştır. 10 dakika süreyle 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Ni²⁺ içeren çözeltilerden, %24.2 oranında nikel geri kazanımı mümkündür. 1N HNO₃ ile 30 dakikada daha yüksek bir verim elde edilebilir.

5.11.1.6. Au³⁺ iyonunun desorpsiyonu

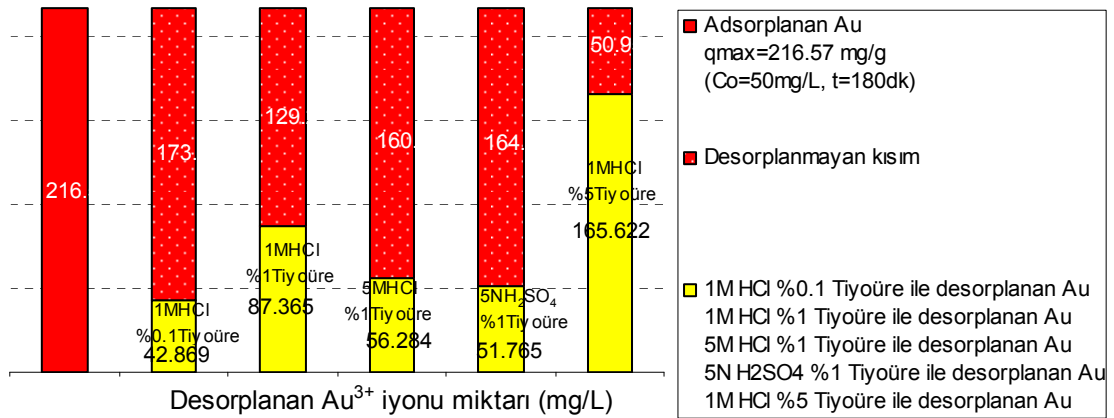
Au³⁺ iyonunun valeks reçinesi üzerinde adsorpsiyonundan sonra, değişik asitlerle desorpsiyonu Şekil 5.213' te ve değişik konsantrasyondaki HNO₃ çözeltileri ile desorpsiyonu Şekil 5.214' te verilmiştir.



Şekil 5.213. Au³⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı



Şekil 5.214. Au³⁺ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı



Şekil 5.215. Au³⁺ iyonunun 30 dakika süresince HCl+tiyoüre ile desorplanan miktarları

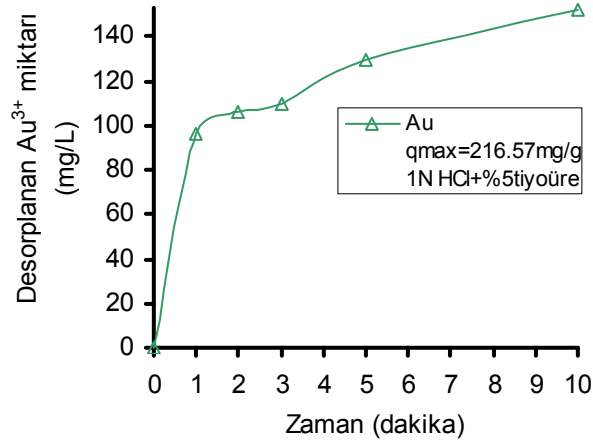
Şekil 5.213' ten görüldüğü gibi, 5N konsantrasyonlu asitlerle, hemen hemen hiç desorpsiyon olmamıştır. Ancak, 1N HNO₃ ile %7.6 lık desorpsiyon sağlanabilmiştir (Bkz. Şekil 5.214). Altının desorbe olmamasının nedeni, adsorpsiyon sırasında metalik hale indirgendikten sonra adsorplanmasından dolayıdır. Reçine üzerindeki

metalik altın, asitlerle çözünmemektedir. Altını desorplayabilmek için asit çözeltisine altın ile kompleks oluşturması için tiyoüre ilave edilerek çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları Şekil 5.215' de görülmektedir. En fazla desorpsiyon, 1M HCl+ %5 tiyoüre çözeltisinde 30 dakika süreyle yapılan çalışma sonucunda %76.4 lük bir verimle elde edilmiştir.

1NHCl+ %5 tiyoüre ile yapılan süreye bağlı desorpsiyon çalışmaları Tablo 5.42 ve Şekil 5.216' da verilmiştir. Desorpsiyon 1 dakikadan sonra daha yavaş devam etmektedir.

Tablo 5.42. Au³⁺ iyonunun 1N HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu

Zaman (dakika)	Desorplanan Au ³⁺ (mg/L)	Des. verimi %
1	96.3234	44.5
2	106.1610	49.0
3	109.6576	50.6
5	129.9312	60.0
10	152.2389	70.3

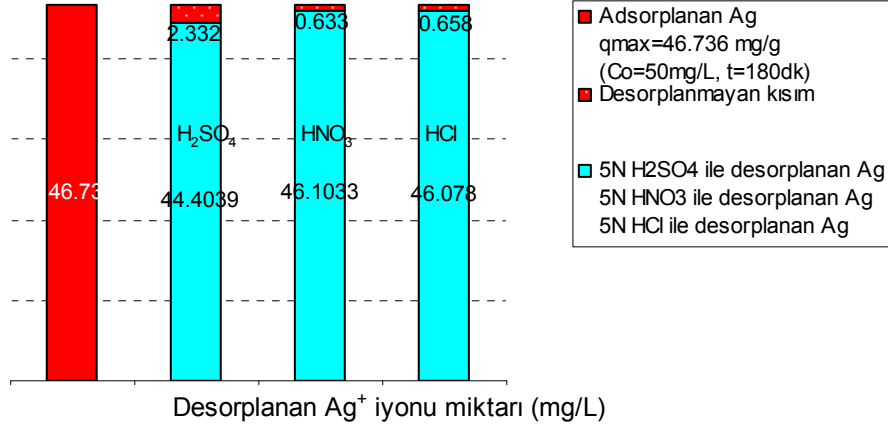


Şekil 5.216. Au³⁺ iyonunun 1N HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu

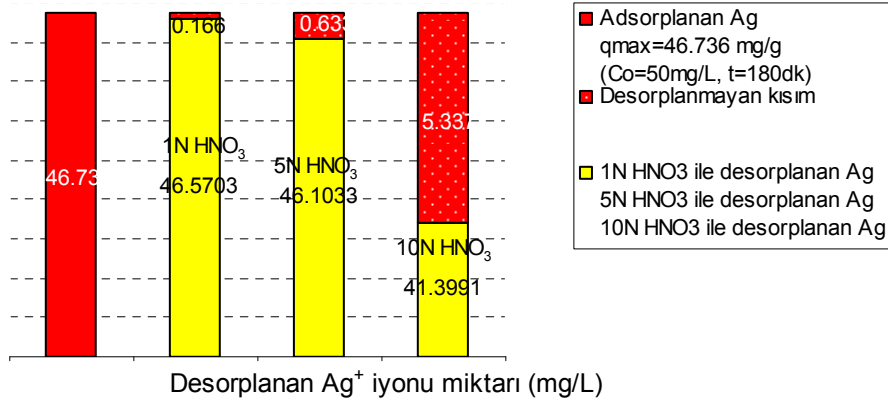
30 dakika süreyle 1N HCl+%5 tiyoüre ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Au³⁺ içeren bir çözeltiden, %74 oranında altın geri kazanımı mümkündür. Ancak HCl ve tiyoüre konsantrasyonu artırılarak ve daha uzun süre desorpsiyon yapmak suretiyle altın geri kazanımını arttırmak mümkündür.

5.11.1.7. Ag⁺ iyonunun desorpsiyonu

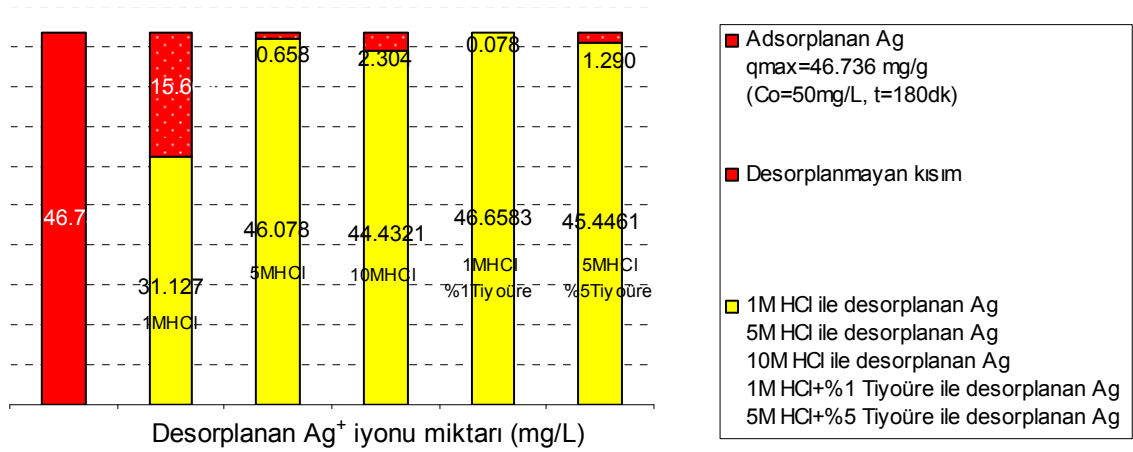
Ag⁺ iyonunun valeks reçinesi üzerinde adsorpsiyonundan sonra, değişik asitlerle desorpsiyonu Şekil 5.217' de ve değişik konsantrasyondaki HNO₃ çözeltileri ile desorpsiyonu Şekil 5.218' de verilmiştir.



Şekil 5.217. Ag⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı



Şekil 5.218. Ag⁺ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı

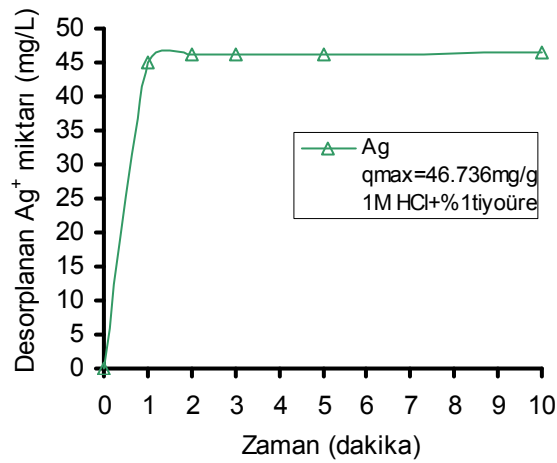


Şekil 5.219. Ag⁺ iyonunun 30 dakika süresince HCl+tiyoüre ile desorplanan miktarları

Yukarıdaki grafiklerden görüldüğü gibi 10N HNO₃ asidiyle yapılan desorpsiyon deneyleri dışında neredeyse tüm desorpsiyon çalışmalarında çok yüksek desorpsiyon değerleri elde edilmiştir. 1NHCl+ %1 tiyoüre ile yapılan süreye bağlı desorpsiyon çalışmaları Tablo 5.43 ve Şekil 5.220' de verilmiştir.

Tablo 5.43. Ag⁺ iyonunun 5M HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu

Zaman (dakika)	Desorplanan Ag ⁺ (mg/L)	Des. verimi %
1	44.887	96.0
2	46.070	98.6
3	46.096	98.6
5	46.159	98.8
10	46.531	99.6



Şekil 5.220. Ag⁺ iyonunun 1M HCl+%1tiyoüre ile desorpsiyonu

Tanin reçineleri tarafından adsorbe edilen metal iyonlarının desorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Tablo 5.44' te özet olarak verilmiştir.

Tablo 5.44. Desorpsiyon çalışmaları ile ilgili deney sonuçları

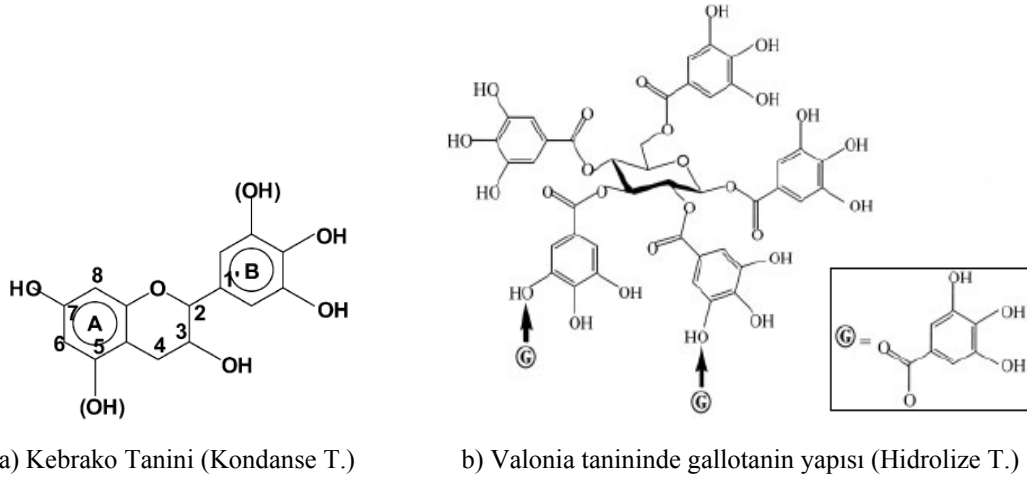
İyon	Tanin reçinesi	q_{max} (mg/g)	Desorpsiyon çözeltisi	Desorpsiyon süresi (dak.)	Desorpsiyon verimi (%)	Çözeltiden geri kazanım (%)
Cr ⁶⁺	Kebrako1	34.29	5N HNO ₃	30	25.8	17.7
Cu ²⁺	Kebrako1	46.18	1N HNO ₃	30	99.8	92.1
Pb ²⁺	Kebrako2	47.7	1N HNO ₃	30	98.9	94.4
Cd ²⁺	Valeks	41.9	5N HNO ₃	30	92.2	77
Ni ²⁺	Valeks	39.1	1N HNO ₃	10	30.9	24.2
Au ³⁺	Valeks	48.5	1N HCl+%5 tiyoüre	30	76.4	74
Ag ⁺	Valeks	46.736	1N HCl+%1 tiyoüre	30	99.6	93.1

Tablo 5.44' ten görüldüğü gibi, tanin reçineleri ile çözeltilerden Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Au³⁺ ve Ag⁺ iyonlarının geri kazanılması mümkündür.

5.12. Tanin Reçineler üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması

Tablo 5.22’ de, valeks reçinesi üzerinde Cd^{2+} , Ag^+ , kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{2+} , Cr^{6+} ve kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir izoterminin, buna karşılık valeks reçinesi üzerinde adsorbe olan Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyon dengesinin Freundlich izoterminin deneysel verilerine çok iyi uyum sağladığı görülmektedir. Diğer taraftan, bu iyonların adsorpsiyon kinetiklerinin Bölüm 5.7 de incelendiği gibi, Pseudo ikinci merteye kinetik modeline uyduğu anlaşılmıştır.

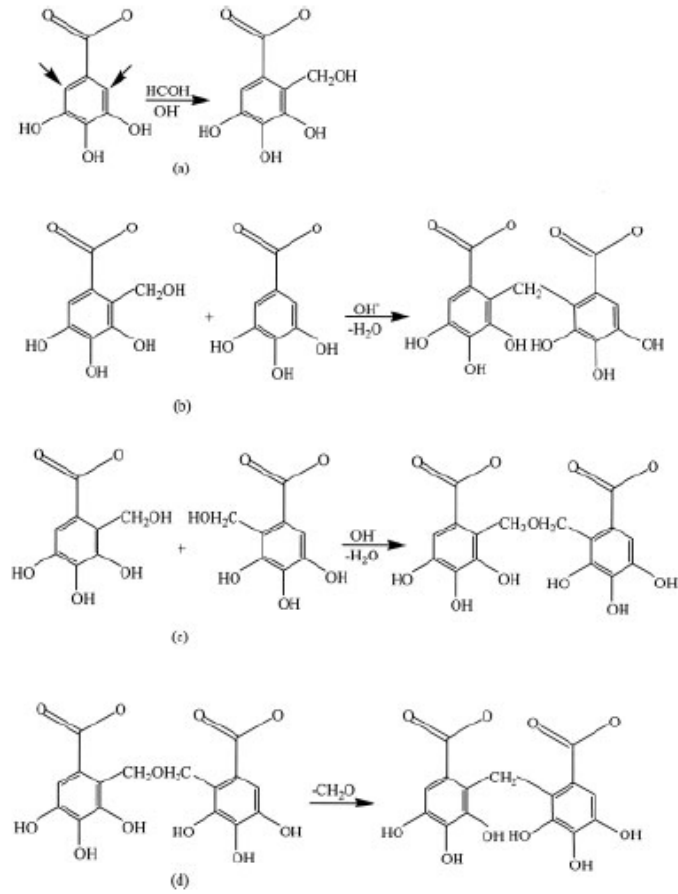
Şekil 5.221’ de, kebrako ve valonia taninlerinin formülleri görülmektedir.



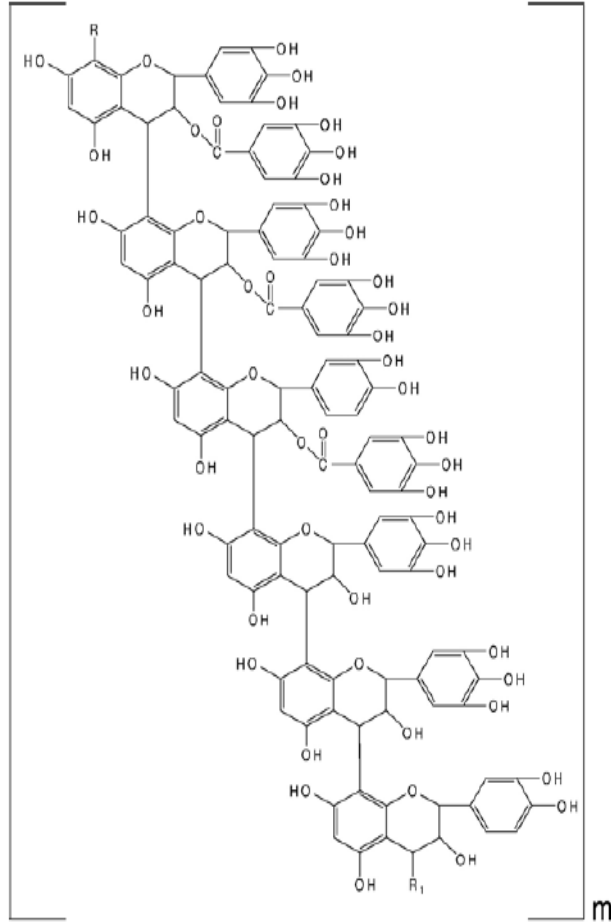
Şekil 5.221. Kebrako ve valonia taninlerinin formülleri

Tanin reçinesinin yüzeyi metal iyonlarıyla bağlanan piragallol gruplarını içerir. Bunlar, benzer -OH gruplarıdır ve homojendirler. Etkili adsorpsiyon mekanizması, reçine ile metal iyonu arasında elektron transferi veya paylaşması sonucu ortaya çıkan çekim güçleri sonucunda iyonun reçineye bağlanması şeklinde meydana gelmektedir. Reçinedeki fonksiyonel gruplar, metal iyonları için çok sayıda adsorpsiyon sitesi sağlar.

Şekil 5.222 ve 5.223’ te polimerize olmuş tanin reçinelerinin muhtemel formülleri görülmektedir.



Şekil 5.222. Valonia taninindeki gallol gruplarının formaldehitte kondenzasyonu (a)-taninindeki gallol ünitesinin metilolasyon reaksiyonu, (b-d)- taninindeki gallol ünitesinin kondenzasyonu



Şekil 5.223. Formaldehitte kondanse edilmiş tanin reçinesi

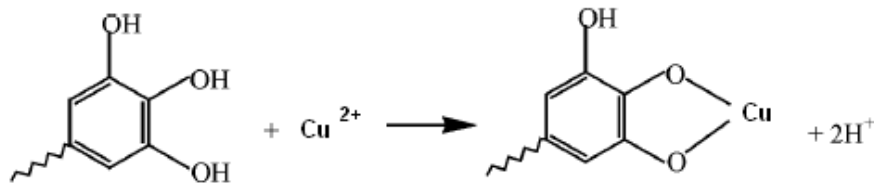
Kebrako tanini B halkasında metaller ile bağ yapan iki farklı grup (kateşol ve pirogallol) içerir. Valonia tanini de üç komşu hidroksil grubu içerir. Metal iyonlarının adsorpsiyonu, iyon değişirme veya kompleksleşme şeklinde meydana gelir.

Şekil 5.224' te görüldüğü gibi, iyon değişirme mekanizmasında metal iyonları, komşu fenolik gruplarla reaksiyona girer, proton açığa çıkar ve kalan anyon grubu metal iyonu ile bağlanır. Kompleks oluşturma mekanizmasında, tanindeki iki komşu hidroksil grubu, metal iyonları ile kompleks oluşturur. Üçüncü komşu hidroksil grubu ise kompleksin stabilitesini artırır [5, 87].

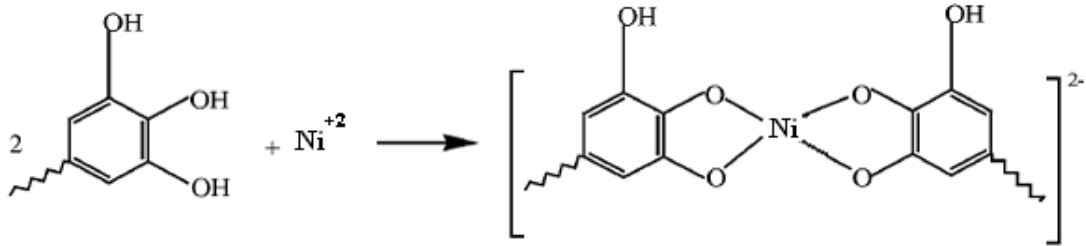
Adsorpsiyonda her iki mekanizma da etkili olabilir. Adsorpsiyon sırasında Şekil 5.224' te görüldüğü gibi proton açığa çıkar. Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için,

açığa çıkan protonların tutulması gerekir. Çok asidik şartlarda, denge sola doğru kayar. Bu yüzden düşük pH değerlerinde adsorpsiyon azalır [190].

İncelenen metal iyonlarının maksimum adsorpsiyonları, Au^{3+} hariç, pH 5 civarında gerçekleşmiştir. Tablo 5.3 ve Şekil 5.16-5.18' de zeta potansiyel değişimi eğrilerinden görüldüğü gibi, pH arttıkça yüzeyin negatifliği artmaktadır. pH değeri 5-6 civarına geldiğinde, $-\text{OH}$ grupları daha çok iyonize olmakta ve denge sağa doğru kaymaktadır.



a) iyon değiştirme mekanizması



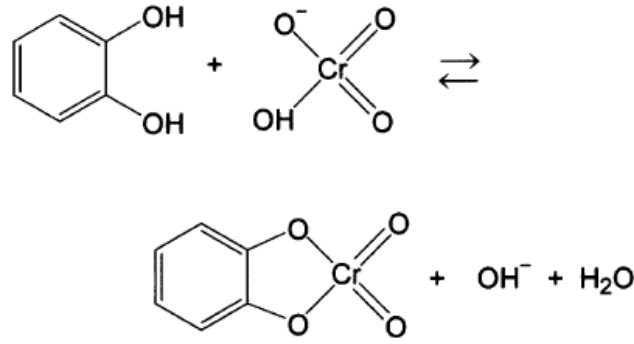
b) kompleksleme mekanizması

Şekil 5.224. Tanin reçinesi üzerinde adsorpsiyonun mekanizması

İyon değiştirme mekanizmasının etkili olması durumunda asidik şartlarda denge tersine döneceği için, adsorbe olan iyonun desorpsiyonu, asit çözeltileriyle kolayca sağlanabilir. Buna karşılık kompleksleme mekanizması etkili ise, asidik şartlarda iyonun desorpsiyonu tam olarak gerçekleştirilemeyebilir. Buna göre, desorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre (Bkz. Tablo 5.44), Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ag^+ iyonlarının, kolay desorbe oldukları için, iyon değiştirme mekanizmasıyla adsorbe oldukları, buna karşılık, daha zor desorbe olan Ni^{2+} iyonlarının kompleks oluşturarak adsorbe oldukları söylenebilir. Cr^{6+} ve Au^{3+} ise farklı mekanizmalarla adsorbe olurlar.

Diğer taraftan, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} , Ag^+ ve Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğu için bunların adsorpsiyonunun iyon değiştirme mekanizmasıyla olduğu kabul edilebilir. Çünkü, Langmuir izotermi 4 esas üzerine yapılandırılmıştır: Birincisi, adsorpsiyon yüzey üzerindeki yeri kesin belli olan sitelerde olur; İkincisi, her bir site belirli sayıda bir iyon veya moleküle bağlanır; üçüncüsü, adsorpsiyon enerjisi (yani, yüzey ile adsorbe olan tür arasındaki bağ kuvveti) bütün adsorpsiyon siteleri için aynıdır; dördüncüsü, adsorbe olan komşu iyon veya moleküller arasında herhangi bir çekim etkisi yoktur. Langmuir türü bir adsorpsiyonda, adsorbentin birim ağırlığı başına site sayısı sabit olduğundan, adsorpsiyon bu siteler tamamen doluncaya kadar devam eder. Böylece yüzey üzerinde tam olarak monomoleküler bir tabaka meydana gelir. Tanin reçinesi üzerinde iyon değiştirme mekanizmasıyla gerçekleşen adsorpsiyon tam olarak Langmuir izotermine uygundur. Çünkü adsorpsiyon benzer $-\text{OH}$ grupları üzerinde olur ve reçine üzerindeki adsorpsiyon sitelerinin ($-\text{OH}$) sayısı sınırlıdır. Bu sitelerin iki adedine kesin olarak bir iyon bağlanır. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğuna göre, bu iyonların adsorpsiyonu iyon değiştirme mekanizmasına göre meydana gelmektedir. Cr^{6+} iyonu ise Langmuir izotermine uymasına karşılık, iyon değişiminden farklı bir mekanizmayla adsorplanır. Bu yüzden, Cr^{6+} asidik çözeltilerde kolayca desorbe olmaz. Cr^{6+} aşağıdaki gibi adsorplanır:

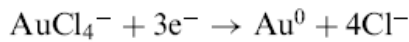
Cr^{6+} iyonu, adsorpsiyonunun maksimum olduğu pH 5' de HCrO_4^- şeklinde bulunur. Krom, Şekil 5.225' te görüldüğü gibi, HCrO_4^- şeklinde adsorplanır. HCrO_4^- ile kateşol grupları arasında esterleşme olur. Adsorpsiyon sonucunda OH^- iyonları çözeltilere geçer. Asidik çözeltilerde Cr^{6+} iyonu desorbe olmaz çünkü asidik çözeltilerde denge sola dönmeyiz [180].



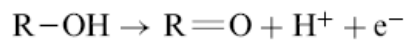
Şekil 5.225. Cr^{6+} iyonunun tanin reçinesi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Freundlich izotermine uyan adsorpsiyonda, yüzeydeki bazı siteler daha yüksek enerjilidir. Bu sitelere bağlanan iyon veya moleküller daha kuvvetli bağ yaparlar. Buna karşılık bazı siteler daha az enerjilidir ve daha zayıf bir bağ oluşur. Adsorpsiyon/desorpsiyon hızları bu sitelerin enerjisine göre değişir. Bu durum, bir monomoleküler tabakadan daha fazla tabaka oluşmasına ve izoterm farklı biçimlerde olmasına yol açar. Tanin reçinesiyle kompleks oluşturarak adsorplanan metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi Freundlich'e uyar. Çünkü kompleks oluşumu tüm yüzey üzerinde homojen olarak meydana gelemez. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonu Freundlich'e uyduğu için, tanin reçinesi ile bu iyonun kompleks oluşturma mekanizmasıyla adsorbe olduğu söylenebilir. Bu yüzden bu iyonların desorpsiyonu yüksek bir verimle gerçekleştirilemez.

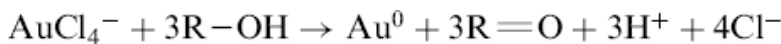
Diğer metal iyonlarından farklı olarak, altın pH 2' de adsorbe olmaktadır. pH 2' de altının baskın iyon türü, AuCl_4^- kompleksidir. Bu iyon adsorpsiyon sırasında tanin üzerinde indirgenir;



Bu sırada tanindeki hidroksil grupları, karbonil gruplarına yükseltgenir;



Toplam reaksiyon;



şeklinde. Bu redoks reaksiyonu sırasında açığa çıkan proton iyonlarından dolayı, pH düşer. Açığa çıkan metalik altın, tanin reçinesi üzerinde adsorplanır [9, 10].

Tablo 5.45' te tanin maddesi kullanılarak yapılmış olan biyosorpsiyon çalışmaları görülmektedir.

Tablo 5.45. Literatürdeki tanin biyosorbentleriyle yapılmış çalışmalar

Tanin Biyosorbentler	Metal	pH	Maks. giderme	Ref.
Tanin sorbent (<i>Eucalyptus saligna</i>)	Cr ⁶⁺	2	47.87mg/g	[42]
Tanin sorbent (<i>Lysiloma latisiliqua</i>)	Cr ⁶⁺	2	197.58mg/g	
Kondanse Mimoza tanin	Cr ⁶⁺	2	287mg/g	[8]
Kondanse Akasya tanin	Pb ²⁺	4.2	114.9mg/g	[5]
Kondanse Akasya tanin	Au ³⁺	2	8000mg/g	[10]
Japon hurması kabuğu jeli	Au ³⁺	-	-	[9]
Defne meyvesi tanini (KT) sabitlenmiş olan kollajen lifli membran	Pt ⁴⁺	3	(Lang) 45.8mg/g	[17]
	Pd ²⁺	4	(Lang) 33.4 mg/g	
Akasya tanini	Pd ²⁺	-	-	[71]
Akasya tanini	Pd ²⁺	-	-	[11]
Defne meyvesi tanini (KT) sabitlenmiş olan kollajen lif	Bi ³⁺	-	0.348 mmol/g	[18]
Defne meyvesi tanini (KT) sabitlenmiş olan kollajen lifli membran	UO ₂ ²⁺	-	56.8mg U/g	[15]
Kara akasya tanini sabitlenmiş olan kollajen lifli membran	UO ₂ ²⁺	-	53.0mg U/g	
Sabitlenmiş Japon hurması tanini	U	6	>30 °C	[13]
Kırmızı defne meyvesi tanini sabitlenmiş olan kollajen lifler	Th ⁴⁺	-	73.67 mg/g	[14]
Karaçam tanini sabitlenmiş olan kollajen lifler	Th ⁴⁺	-	18.19 mg/g	
<i>Lysiloma latisiliqua</i> tanin sorbenti	Ce, Cu ²⁺ , U ⁶⁺ , Eu, Fe ³⁺ , Th, Nd	7	Cu, % 54,2 mg	[66]
Fıstık çamı (<i>Pinus pinaster</i>) kabuğu	Cd ²⁺ , Hg ²⁺	≥6	-	[77]
<i>Eucalyptus saligna</i> Sm sorbenti	Hg ²⁺	7	1.2 mmol/g	[78]
<i>Lysiloma latisiliqua</i> sorbenti (LTS)	Hg ²⁺	7	Hg, 8.5mmol/g	
Japon hurması tanin jeli	VOCl ₂ çöz.denV	5-6	0.832 mmol/g	[7]
	NH ₄ VO ₃ çöz.den V	3.7	0.955 mmol/g	
Akasya tanin jeli (TANNIX ^R)	Am ³⁺	-	1.7 mg Am/g	[12]
Valeks reçinesi	Pb ²⁺	4	138.9	[191]
	Cu ²⁺	5	45.4	
	Cd ²⁺	7	52.04	
	Zn ²⁺	4	35.5	
Mimoza reçinesi	Pb ²⁺	4	97.9	
	Cu ²⁺	5	43.7	
	Cd ²⁺	7	35.9	
	Zn ²⁺	4	27.4	

Çalışmalarımızda kullandığımız tanin adsorbentlerin Langmuir denklemine göre hesaplanmış olan adsorpsiyon kapasiteleri (Q_0) ise, Tablo 5.46' da gösterilmiştir.

Tablo 5.46. Çalışmalarımızda kullandığımız tanin reçinelerinin adsorpsiyon kapasiteleri

ADSORBENT	ADSORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g)						
	Cr ⁶⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Au ³⁺	Ag ⁺
Kebrako1	55.56	83.33	-	-	-	-	-
Kebrako2	-	-	86.21	-	-	-	-
Valeks	-	-	-	63.29	83.33	526.32	97.09

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi, üretilen tanin reçinesinin altın ve gümüş iyonlarına karşı adsorplama kapasitesi çok yüksektir.

Elde edilen sonuçlara dayanarak, tanin malzemesinin, radyoaktif elementlerde dahil olmak üzere bir çok değerli ve ağır metal gidermede çok kullanışlı bir adsorbent olacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, ağır ve değerli metallerin sulu çözeltilerden arıtılması ve/veya geri kazanılması için değişik bitkilerden elde edilmiş olan taninler ile geliştirilmiş olan reçineler kullanılmıştır. Tanin, ucuz ve her yerde bulunan doğal bir polimerdir. Taninler genellikle değişik bitkilerin gövde, meyve veya kabuklarından üretilir. Poli-hidroksi-fenil grubu içeren tanin bileşiklerinin ağır metal iyonlarına karşı çok yüksek afinitesi vardır. Ancak taninin adsorbent olarak kullanılabilmesi için suda çözünmeyen bir hale getirmek gerekir. Bu araştırmanın amacı; suda çözünmez tanin reçineler üreterek, bu reçineler üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak ve mevcut geri kazanım proseslerine göre daha etkin ve basit bir geri kazanım yöntemi geliştirmektir.

Çalışmaların başlangıcında taninlerle; formaldehit, asetaldehit ve benzaldehit gibi 3 adet farklı aldehit türü ile türü kullanılarak 50' den fazla reçine üretilmiştir. Fakat en verimli reçinelerin formaldehit ile hazırlanan reçineler olduğu görülmüştür. Üretilen reçinelerden ilk denemelerde en verimli görülen 16 tanesi tekrar üretilerek ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Mimoza, Kebrako ve Gambier, Valeks, Kestane, Tara taninleri ile çeşitli reçineler hazırlanmasına rağmen yapılan ön adsorpsiyon deneyleri sonunda, valeks ve kebrako taninleri ile hazırlanan reçinelerin en verimli sonuçları verdiği görülmüştür. Bu sebeplerden dolayı, kesikli adsorpsiyon çalışmaları; Kebrako ve Valeks türü taninler ile formaldehit kullanılarak hazırlanan valeks reçinesi, kebrako1 ve kebrako2 reçinesi ile yürütülmüştür. Valeks ve Kebrako türü taninlerle hazırlanan reçinelerle yürütülen çalışmalarda; Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} ve Ag^{+} iyonları Valonia tanini (Valeks) reçinesiyle, Cu^{2+} ve Cr^{6+} iyonları Kebrako tanini (kebrako1) reçinesiyle ve Pb^{2+} iyonu ise Kebrako tanini (kebrako2) reçinesiyle en verimli adsorpsiyon büyüklüğü göstermiştir.

Üretilen reçinelerin fizikokimyasal özelliklerini ve adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için yapılan “adsorbent karakterizasyonu” çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında tanin ve tanin reçinelerinin; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, Enerji Dağıtıcı Spektrofotometre (EDS) ile elde edilen yüzey bileşimleri elde edilmiş ve IR spektrumları, BET yüzey alanları ve Zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Görüntüler incelendiğinde, ham taninin gevşek yapısının, reçine haline gelmesiyle daha yoğun bir hale geçtiği belirlenmiştir. Ayrıca valeks reçinesinin yüzeyinin, kebrako reçinesine göre daha pürüzlü olduğu ve valeks reçinesinin tane boyutunun, kebrako reçinesinin tane boyutuna göre daha küçük olduğu görülmüştür. Reçinelerin yüzey alanının çok büyük olmadığı fakat metal iyonlarına karşı gösterdiği adsorplama özelliğinin fazla olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç, sorpsiyon olayında yüzey alanından ziyade, reçinedeki fonksiyonel grupların etkili olduğunu göstermektedir. Reçinelerin izoelektrik noktaları çok düşük pH’lara karşılık gelmektedir ve izoelektrik noktaları sırasıyla; Valeks için pH=2.2, Kebrako1 için pH=2.14 ve Kebrako2 için pH=2.17’dir. Reçinelerin hepsinin pH=2 değerinin üzerinde negatif bir yüzeyle sahip olduğu görülmüştür. pH arttıkça, yüzeyin negatifliği de artmaktadır. Bu durum pH arttıkça reçinedeki fenolik (-OH) grupların daha çok iyonize olması ile ilgilidir. İyonizasyonun pH=5-6 civarında maksimuma ulaştığı anlaşılmaktadır.

Tanin reçineleri ile yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinde tanecik boyutu, karıştırma hızı, ilk pH, sıcaklık ve metal iyon konsantrasyonu gibi değişkenlerin, adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Her metal iyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izoterm eşitlikleri kullanılarak izoterm sabitleri ve R^2 değerleri bulunmuştur. Çalışmada ayrıca, partikül içi difüzyon modeli, pseudo birinci mertebe modeli, pseudo ikinci mertebe modeli, ve Elovich denklemi gibi kinetik modeller kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{6+} ve Pb^{2+} çoklu metal iyonu karışımlarında, reçinelerin metal iyonlarına karşı gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir. Pb^{2+} metal iyonu için 10 mg/L’lik sabit besleme konsantrasyonunda ve tanin reçinesinin 0.25 cm, 0.50 cm ve 1.0 cm yatak yüksekliklerinde kolon deneyleri yapılarak Adams-Bohart katsayıları bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları ile metal iyonlarının geri kazanım oranları bulunmuştur.

Yapılan çalışmaların sonucunda; valeks (HT) ve kebrako (KT) taninlerinden üretilen tanin reçineleri ile Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ gibi ağır ve değerli metallerin atıksulardan çok yüksek bir verimle arıtılabileceğini ve/veya geri kazanılabileceği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- (1) Aslında tane boyutu arttıkça, adsorpsiyon kapasitesinin azalması gerekirken, bu çalışmalarda, en küçük tane boyutu olan $38 \mu m$ ' den daha küçük tane boyu ile yapılan adsorpsiyonun daha küçük olduğu görülmüştür. Bu durum, $38 \mu m$ altında olan küçük tanelerin iyi reçineleşmemiş olmasına karşılık büyük tanelerin daha çok reçineleşmiş olmasıyla ilgili olabilir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında; Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Ag^+ iyonları için $38-53 \mu m$ tane boyutundaki, Au^{3+} iyonu için $<38 \mu m$ tane boyutundaki, Cu^{2+} iyonu için $75-100 \mu m$ tane boyutundaki ve Cr^{6+} iyonu için $53-75 \mu m$ tane boyutundaki reçineler kullanılmıştır.
- (2) Çalışmaların sonunda, karıştırma hızının, metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine fazla etkili olmadığı belirlenmiştir.
- (3) Tanin reçineleri üzerinde maksimum adsorpsiyon için en uygun pH değerinin; Cr^{6+} iyonu için $pH=5$, Cu^{2+} iyonu için $pH=7$, Pb^{2+} iyonu için $pH=5$, Cd^{2+} iyonu için $pH=4$, Ni^{2+} iyonu için $pH=4$, Au^{3+} iyonu için $pH=2$ ve Ag^+ iyonu için $pH=5$ civarında olduğu belirlenmiştir.
- (4) Tüm metal iyonları için Langmuir izotermine göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon değerleri: Kebrako1 reçinesiyle; Cr^{6+} adsorpsiyonu için 55.56 mg/g , Cu^{2+} adsorpsiyonu için 83.33 mg/g , Kebrako2 reçinesiyle Pb^{2+} adsorpsiyonu için 86.21 mg/g olarak, Valeks reçinesiyle; Cd^{2+} adsorpsiyonu için 63.29 mg/g , Ni^{2+} adsorpsiyonu için 83.33 mg/g , Au^{3+} adsorpsiyonu için 526.32 mg/g , Ag^+ adsorpsiyonu için 97.09 mg/g olarak elde edilmiştir. Valeks tanin reçinesinin altın ve gümüş iyonlarına karşı adsorplama kapasitesinin çok yüksek olduğu görülmüştür.
- (5) Termodinamik değerlendirmeler sonucunda; Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonlarının endotermik, Cu^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonlarının ekzotermik olduğu görülmüştür.
- (6) Cd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} ve Au^{3+} iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Langmuir denkleminde çok iyi uyum sağlamaktadır. Ni^{2+} iyonlarının

adsorpsiyon dengesi ise Freundlich izotermine uymaktadır. Langmuir izotermi ile tanımlanabilen Cd^{2+} , Au^{3+} ve Ag^+ aynı zamanda Temkin izotermine de uyum sağlamaktadır. Dubinin-Raduskevich denklemi ile hiçbir iyonun izoterm dengesi tanımlanamamaktadır.

- (7) Adsorpsiyon kinetiğinin, en çok ikinci merteye hız kinetiğine uyduğu diğer kinetik modellerin ise, adsorpsiyon kinetiğini tanımlamadığı görülmüştür.
- (8) Gerçek ve sentetik atıksu numuneleriyle metal adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve gerçek atıksu numuneleriyle yapılan çalışmalarda, sentetik numunelere göre daha düşük giderimler elde edilmiştir. Bu durum; gerçek numunedeki diğer metal iyonlarından, çeşitli organik ve/veya inorganik safsızlıklardan ya da metal iyonlarının başlangıçtaki konsantrasyonlarının farklılığından kaynaklanmış olabilir.
- (9) Tanin reçinelerinde Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ag^+ iyonlarının iyon değiştirme mekanizmasıyla, Ni^{2+} iyonlarının kompleks oluşumu mekanizmasıyla, Cr^{6+} iyonunun $HCrO_4^-$ şeklinde ve Au^{3+} iyonunun metalik hale indirgenerek adsorbe olduğu anlaşılmıştır.
- (10) Çalışma sonuçları, tanin reçinesi üzerinde metal iyonlarının iyon değiştirme veya kompleks oluşumu ile adsorplandığını ortaya koymuştur. Tanin reçinesi sadece adsorbent olarak değil aynı zamanda bir indirgen olarak da rol oynar. Au^{3+} iyonu, tanin reçinesi üzerinde metalik altına indirgendikten sonra adsorplanmaktadır.
- (11) Pb^{2+} metal iyonu için yapılan kolon deneyleri; diğer parametreler sabit tutularak yatak yüksekliği arttırıldığında, minimum çıkış konsantrasyonunun azaldığını göstermiştir. Minimum çıkış konsantrasyonu, ilk sabit fazdaki çıkışta ortalama metal iyonu konsantrasyonudur. Yatak yüksekliği arttıkça, toplam adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.
- (12) Tanin reçineleri ile adsorplanmış olan Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Au^{3+} ve Ag^+ iyonlarının asidik çözeltiler kullanılarak kolayca geri kazanılması mümkündür.

6.2. Öneriler

Maden ocakları atıksularından, topraklardan ve atıksulardan toksik metal iyonlarını uzaklaştırmak ve değerli metalleri geri kazanmak hem ekonomik açıdan hem de çevresel açıdan çok önemlidir. Ağır metaller ve diğer metal iyonları birçok endüstriden çıkan atıksularda bulunur. Bu metallerin bazıları canlılar için çok tehlikelidir. Örnek olarak, petrokimya, boya, döküm, metal kaplama, madencilik, akü üretimi gibi endüstriler çevreye kurşun deşarj ederler. Kurşun kalıcıdır, biyolojik olarak ayrışmaz ve besin zincirinde birikir. Bu yüzden canlı hayatını tehdit eder. Atıksulardan kurşunu arıtmak veya geri kazanmak için kil, cüruf, turba ve uçucu kül gibi değişik ucuz materyaller adsorbent olarak kullanılmıştır. Atıksulardan kurşunu uzaklaştırmak için özellikle etkili ve basit proseslerin kullanılması istenir. Cr^{6+} içeren suların arıtılmasında, krom hidroksit şeklinde çöktürme veya iyon değiştirme yöntemi geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu proseslerin birkaç dezavantajı vardır; +6 değerli kromun indirgenmesi, asidik çözeltinin nötralizasyonu ve çöktürme gibi işlemler sırasında büyük miktarlarda ikincil atık açığa çıkar. Cr^{6+} nın güçlü bir oksitleyici olmasından dolayı, iyon değiştiricinin stabilitesi bozulur. Bu yüzden ucuz ve kolay temin edilebilen ve Cr^{6+} yı ekonomik olarak geri kazanma imkânı veren yöntemler geliştirmek gerekir.

Ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırmak için genel olarak; kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran teknolojileri, ters osmoz ve solvent ekstraksiyonu gibi çeşitli metodlar kullanılmaktadır. Bu tekniklerin belli pH aralıklarında kullanılması, fazla atık oluşturması, ilk maliyet ve işletme fiyatlarının yüksek olması gibi dezavantajları vardır. Ağır metal arıtımında en etkili yöntemler, adsorpsiyon ve iyon değiştirme yöntemleridir. Adsorbent olarak, büyük miktarlardaki suları arıtmak için, ucuz materyallere ihtiyaç vardır. Birçok doğal ve atık malzeme, sahip oldukları fizikokimyasal karakterden dolayı sorbent özelliği taşımaktadır. Bir sorbent hem ucuz olmalıdır hem de bol bulunmalıdır. Endüstriyel, zirai ve orman ürünlerinin atıkları, metal iyonları için iyi bir adsorbent özelliği taşıyan ve bol bulunan maddeler arasında yer alırlar.

Altın ve gümüş gibi değerli metaller genelde takı, süs ve eşya malzemesi olarak antik çağlardan beri kullanılmaktadır. Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle elektronik malzeme alanındaki geniş uygulamalarından dolayı altın ihtiyacı gittikçe artmaktadır. Bu yüzden özellikle atık elektronik cihazlardan altın geri kazanımı gerekli bir hale gelmiştir. 1 ton atık elektronik cihaz 200 gram altın içerir. Bu oran, altın cevherlerindeki altın miktarından daha fazladır. Çünkü 1 ton altın cevherinde 5-30 gram altın bulunur. Bu yüzden altın içeren elektronik atıklar (cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar) altın cevherlerinden daha fazla altın içerirler ve bu altının geri kazanılması çok önemli ekonomik bir gereksinimdir. Elektronik cihazlardan altını geri kazanmak için, (i) İyon değiştirici reçineyle adsorpsiyon, (ii) solvent ekstraksiyonu, (iii) reaktiflerle altını indirgeyerek çöktürme işlemleri yapılır. Ancak, bu mevcut geri kazanma prosesleri pahalı olup, fazla iş ve zaman gerektirir. Üstelik büyük miktarlarda ikincil atıklar çıkar. Eski çağlardan beri gümüşün antibakteriyel özellikleri bilinmektedir. Saf gümüşün herhangi bir olumsuz etkisi bilinmemektedir. Günümüzde nanoteknolojik yöntemlerle gümüş nano parçacıkları kullanılarak antimikrobik malzemeler üretilmektedir. Bu gibi faydalı bir çok kullanıma sahip ve değerli olan altın, gümüş gibi kısıtlı metallerin geri kazanımında yüksek verimle çalışan, az miktarlarda ikincil atık üreten, pahalı olmayan bir sistem geliştirmek gerekmektedir.

Bu çalışmada; Cd^{2+} , Ni^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{6+} ve Pb^{2+} metal iyonlarının kebrako ve valeks reçineleri üzerine adsorpsiyonu gerçek ve sentetik atıksu numuneleri kullanılarak incelenmiştir. Gerçek atıksu numuneleriyle yapılan çalışmalarda, sentetik numunelere göre daha düşük giderimler elde edilmiştir. Bu durumun; gerçek numunedeki safsızlıklardan ve/veya çeşitli organiklerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Bu sebeple, ortamda organik maddelerin varlığı durumundaki adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi açıklayabilmek için; bu çalışmada kullanılmış olan sentetik numune çözeltilerine, organik maddeler de eklenerek daha ileri çalışmalar yapılabilir. Bu şekilde daha iyi bir kıyaslama ve sonuç elde edilebilir.

Sonuç olarak çeşitli bitki türlerinden üretilebilen, doğal, ucuz ve temini kolay bir madde olan tanin maddesi, formaldehitte kondanase hale getirildikten sonra, ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtılmasında ve/veya ağır ve değerli metallerin

geri kazanılmasında kullanılabilir. Geliştirilen tanin reçineleriyle altın ve gümüş gibi değerli metallerin çok yüksek bir verimle geri kazanılabilmesi mümkün olmaktadır. Tanin reçinelerinin, ağır metal adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent özelliği taşımasına rağmen yapılan araştırmalar sonucunda bu tür adsorbentlerin ülkemizde çok az kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen verilerin hayata geçirilmesiyle, ülke kaynakları kullanılarak, günümüzün en önemli problemlerinden biri olan; ağır metal içeren atıksuların arıtılması ve proses atıksularından ve katı atıklardan değerli ve ağır metallerin geri kazanılması, daha ekonomik olarak ve yüksek bir verimle gerçekleştirilebilecektir. Ağır veya değerli metal alanlarında faaliyet gösteren sektörler ile su ve atıksu arıtma sektöründe çalışan endüstriyel kuruluşlara, tanin reçinelerinin üretimi ve kullanımı doğrultusunda yönlendirme yapılması çevre ve ekonomi açısından yararlı olacaktır. Böyle ucuz ve kolay temin edilebilen ve doğada bol miktarda bulunan doğal malzemeleri kullanarak alternatif arıtma tekniklerinin geliştirilmesi yolunda daha fazla çalışmalar yapılmalıdır. Bu konuda da daha fazla çalışma yaparak, tanin reçinelerinin ticari boyutta üretilmesinin yolları aranmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] GARDEA-TORRESDEY, J.L., HERMANDEZ, A., TIEMANN, K.J., BIBB, J., RODRIGUEZ, O., Adsorption of toxic metal ions from solution by inactivated cells of *Larrea tridentata* (Creosote Bush), J. of Hazardous Substance Research, Volume 1, 1998.
- [2] KAYA, S., PİRİNÇCİ, I., BİLGİLİ, A., Çevre Bilimi ve Çevre Toksikolojisi, Medisan Yayın Serisi, Yayın No:36, 1998.
- [3] HAMMAND, P. B. et al., Toxicology, 2th Ed. McMillan Publishing Co. Inc., 409-462, New York, 1980.
- [4] LAWRENCE, R., RAYSON, G. D., Anal. Chem., 1, 23, 1996.
- [5] ZHAN, X.M., ZHAO, X., Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin, Water Research, 37, 3905-3912, 2003.
- [6] NAKANO, Y., TANAKA, M., NAKAMURA, Y., KOMO, M., Removal and recovery system of hexavalent chromium from wastewater by tannin gel particles, J. Chem. Eng. Japan, 33(5), 747-752, 2000.
- [7] NAKAJIMA, A., Electron spin resonance study on the vanadium adsorption by persimmon tannin gel, Talanta, 57, 537-544, 2002.
- [8] NAKANO, Y., TAKESHITA, K., TSUTSUMI, T., Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed tannin gel, Water Research, 35(2), 496-500, 2001.
- [9] PARAJULI, D., KAWAKITA, H., INOUE, K., OHTO, K., KAJIYAMA K., Persimmon peel gel for the selective recovery of gold, Hydrometallurgy, 87, 133-139, 2007.
- [10] OGATA, T., NAKANO, Y., Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin, Water Research, 39, 4281-4286, 2005.
- [11] KIM, Y. H., NAKANO, Y., Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed tannin gel, Water Research, 39, 1324-1330, 2005.

- [12] MATSUMURA, T., USUDA, S., Applicability of insoluble tannin to treatment of waste containing americium, *J. of Alloys and Compounds*, 244–247, 1998.
- [13] NAKAJIMA, A., SAKAGUCHI, T., Recovery of uranium from uranium refining waste water by using immobilized persimmon tannin, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 242, No. 3, 623–626, 1999.
- [14] LIAO, X., LI, L., SHI, B., Adsorption recovery of thorium(IV) by myrica rubra tannin and larch tannin immobilized onto collagen fibres, *J. Radioanalytical and Nuclear Chem.*, 260, No:3, p:619–625, 2004.
- [15] LIAO, X., MA, H., WANG, R., SHI, B., Adsorption of UO_2^{2+} on tannins immobilized collagen fiber membrane, *J. of Membr. Sci.*, 243, 235–241, 2004.
- [16] LIAO, X., LU, Z., ZHANG, M., LIU, X., SHI, B., Adsorption of Cu(II) from aqueous solutions by tannins immobilized on collagen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79:335–342, 2004.
- [17] MA, H.W., LIAO, X., LIU, X., SHI, B., Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution, *J. of Membrane Sci.*, 278: 373–380, 2006.
- [18] WANG, R., LIAO, X., ZHAO, S., SHI, B., Adsorption of bismuth(III) by bayberry tannin immobilized on collagen fiber, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81:1301–1306, 2006.
- [19] PHILIPP, W. H. Jr., STREET, K.W.Jr., A new material for removing heavy metals from water - Update 1, Lewis Research Center, 1993.
- [20] WAN NGAH, W.S., HANAFIAH, M.A.K.M., Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technology*, 99, 3935–3948, 2008.
- [21] http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf (2007).
- [22] http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf (2007).
- [23] CUI, Y., CHANG, X., ZHU, X., LUO, H., HU Z., ZOU, X., HE, Q., Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES, *Microchemical Journal*, 87, 20–26, 2007.
- [24] <http://www.lab-cevreorman.gov.tr/mevzuat/yonetmelikler.htm> (2007).
- [25] AZIZ, H.A., ADLAN M.N., ARIFIN, K.S., Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone, *Bioresource Technology*, 99, 1578–1583, 2008.

- [26] KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W.H., BABEL, S., Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.* 118, 83–98, 2006.
- [27] MEUNIER, N., DROGUI, P., MONTAN'E, C., HAUSLER, R., MERCIER, G., BLAIS, J.F., Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate, *J. Hazardous Mater.*, 137 (1), 581–590, 2006.
- [28] SANCHEZ, A.G., AYUSO, E.A., Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite: application to purification of industrial wastewater, *Miner. Eng.*, 15, 539–547, 2002.
- [29] MOHANTY, K., JHA, M., MEIKAP, B.C., BISWAS, M.N., Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*, *Chemical Engineering Journal*, 117, 71–77, 2006.
- [30] VOLESKY, B., MAY-PHILLIPS, H. A., Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 42, 797–806, 1995.
- [31] VOLESKY, B., HOLAN, Z.R., Biosorption of heavy metals, *Biotechnol. Progr.* 11, 235–250, 1995.
- [32] ROMERO-GONZALEZ, M.E., WILLIAMS, C.J., GARDINER, P.H.E., GURMAN, S.J., HABESH, S., Spectroscopic studies of the biosorption of gold(III) by dealginate d seaweed waste, *Env. Sci. Tech.* 37, 4163–4169, 2003.
- [33] RIBEREAU-GAYON, P., *Plant phenolics*, Institute d'Oenologie, Universite de Bordeaux II., Oliver and Boyd, 254, Edinburg, 1972.
- [34] BISANDA, E.T.N., OGOLA, W.O., TESHAI, J.V., Characterisation of tanin resin blends for particle board applications, *Cement&Concrete Composites*, 25, 593-598, 2003.
- [35] YAKAR, N., BİLGE, E., Genel Botanik, 3. Baskı, İ.Ü. Yayınları, Gençlik Basımevi, İstanbul, 1987.
- [36] T.S., Palamut Özü (Valeks), 5829, 1988.
- [37] SCHOFIELD, D.M., MBUGUA, D.M., PELL, A.N., Analysis of condensed tannins: A review, *Animal Feed Sci. and Tech.*, 91, 21-40, 2001.
- [38] NIEMETZ, R., GROSS, G.G., Gallotannin biosynthesis: β -glucotannin: hexagalloyl 3-O-galloyltransferase from *rhus typhina* leaves, *Phytochemistry*, 58, 657-661, 2001.
- [39] BOZKURT, Y., GÖKER, Y., Orman Ürünlerinden Faydalanma, İstanbul Üniversitesi, Yayın No:3402, O.F. Yayın No:379, 448, İstanbul, 1981.

- [40] HUŞ, S., Orman Mahsulleri Kimyası, İÜ Orman Fakültesi, İÜ Yayın No:1451, OF Yayın No:150, İstanbul, 195, 1969.
- [41] AKYÜZ, M., ŞAHİN, A., GERÇEK, V., Doğu ladini (*Picea orientalis L.*) kabuklarında tanin miktarının saptanmasına ilişkin araştırmalar, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayın No:197, DKOYA Yayın No:20, Trabzon, 2004.
- [42] LIMA, L., OLIVARES, S., MARTINEZ, F., TORRES, J., DE LA ROSA, D., SEPULVEDA, C., Use of immobilized tannin adsorbent for removal of Cr(VI) from water, J. of Radioanalytical and Nuclear Chem., Vol 231, 35-40, 1998.
- [43] HEMINGWAY, R.W., KARCHESY, J.J., BRANHAM, S.J., Chemistry and significance of condensed tannins, Plenum Press, New York, USA, 83–107, 1989.
- [44] KIRK-OTHEMER, Encyclopedia of Chemical Technology 2nd Edition, (A. Standen, Ed), Vol. 12, 303-343, USA, 1967.
- [45] SCALBERT, A., MONTIES, B., JANIN, G., Tanins in wood: Composition of different estimation methods, J. Agr. Food Chem., 37(5), 1324-1329, 1989.
- [46] HASLAM, E., Chemistry of vegetable tannins, Academic Press, London, 1966.
- [47] LEWIS, N.G., YAMAMOTO, E., Tannins-their place in plant metabolism, (R.W. Hemingway and J.J. Karchesy, Eds.), Chemistry and significance of condensed tannins, Plenum Press, 23-46, New York, 1989.
- [48] OKUDA, T., YOSHIDA, T., HATANO, T., Heterocycles, 30, 202, 1990.
- [49] HARVEY, I., Analysis of hydrolysable tannins, Animal Feed Sci. and Tech., 91, 3-20, 2001.
- [50] ANONİM, Salihli Palamut Sanayi ve Valeks İşletmesi., Salihli, İzmir.
- [51] <http://www.artukimya/valex.html> (2005).
- [52] PASCH, H., PIZZI, A., RODE, K., MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins, Polymer, 42, 7531-7539, 2001.
- [53] GARRO GALVEZ, J.M., RIEDL, B., CONNER, A. H., Analytical Studies on Tara Tannins, Holzforschung, 51, 235-243, 1997.
- [54] SIMON, C., PIZZI, A., Tannins/melamine-urea-formaldehyde (MUF) resins substitution of chrome in leather and its characterization by thermomechanical analysis, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, 1889–1903, 2003.

- [55] CASSANO, A., ADZET, J., MOLINARI, R., BUONOMENNA, M.G., ROIG, J., DRIOLI, E., Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry, *Water Research*, 37, 2426–2434, 2003.
- [56] VAZQUEZ, G., GONZALEZ-ALVAREZ, J., LOPEZ-SUEVOS, F., ANTORRENA, G., Effect of veneer side wettability on bonding quality of *Eucalyptus globulus* plywoods prepared using a tannin–phenol–formaldehyde adhesive, *Bioresource Technology*, 87, 349–353, 2003.
- [57] GARNIER, S., PIZZI, A., VORSTER, O. C., HALA, L., Rheology of polyflavonoid tannin–formaldehyde reactions before and after gelling. II. Hardener Influence and Comparison of Different Tannins, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, 864–871, 2002.
- [58] STEFANI, P.M., PENA, C., RUSECKAITE, R.A. PITER, J.C. MONDRAGON, I. Processing conditions analysis of *Eucalyptus globulus* plywood bonded with resol-tannin adhesives, *Bioresource Technology*, 99, 5977–5980, 2008.
- [59] MARTINEZ, S., STAGLJAR, I., Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 640, 167–174, 2003.
- [60] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Tanin Kimyası ve Teknolojisi, Sakarya Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1, 79-85,1998.
- [61] YAKALI, T., DİKMELİK, Y., Deri Teknolojisi Yaş İşlemler, Özen Ofset, İzmir, 1994.
- [62] OSBORNE, N.J.T., MCNEILL, D.M., Characterisation of *Leucaena* condensed tannins by size and protein precipitation capacity, *J. Sci. Food Agric.*, 81:1113-1119, 2001.
- [63] BAYTOP, T., Türkiye’de Bitkiler İle Tedavi, ISBN:975-420-021-1, İstanbul, 1999.
- [64] ŞEN, S., Bitki Fenollerinin Odun Koruma Etkinliklerinin Belirlenmesi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Zonguldak, 2001.
- [65] ŞEN, S., Bazı Bitkisel Ekstraktların Fungisit Olarak Odun Koruyucu Etkilerinin Araştırılması, ZKÜ KSÜ Fen ve Müh. Dergisi, 99-110, 2002.
- [66] SANTANA, J.L., LIMA, L., TORRES, J., MARTINEZ, F., OLIVARES, S. Simultaneous metal adsorption on tannin resins, *J. of Radioanalytical and Nuclear Chem.*, Vol. 251, No. 3, 467–471, 2002.
- [67] SHIRATO et al., US Patent, 5, 300, 677, Method of preparing insoluble hydrolysable tannin and method of treating waste liquid with the tannin,1993.

- [68] SHIRATO et al., European Patent Specification, 0 438 776 B1, Preparation of insoluble tannin and its applications for waste treatment and adsorption processes, 1994.
- [69] SHIRATO et al., European Patent Application, EP 0 438 776 A1, Insoluble tannin preparation process, Waste treatment process employing insoluble tannin and adsorption process using tannin, 1991.
- [70] NAKANO et al., US Patent, US6264840, Process for producing insoluble tannin and method hexavalent chromium by using tannin, 2001.
- [71] KIM, Y.H., OGATA, T., NAKANO, Y., Kinetic analysis of palladium(II) adsorption process on condensed-tannin gel based on redox reaction models, *Wat. Res.*, 41, 3043–3050, 2007.
- [72] PALMA, G., FREER, J., BAEZA, J., Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions, *Wat. Res.*, 37, 4974–4980, 2003.
- [73] SANCHEZ, J.M., HIDALGO, M., SALVADO, V., The separation of Au(III) and Pd in hydrochloric acid solutions by strong anion type II exchange resins: the effect of counter ion concentration and temperature, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 18 (6), 1199–1217, 2000.
- [74] GOMES, C.P., ALMEIDA, M.F., LOUREIRO, J.M., Gold recovery with ion exchange used resins, *Sep. Purif. Technol.*, 24, 35–57, 2001.
- [75] NAKANO, Y., MIYAZAKI, A., YAMAZAKI, K., Recovery of silver from metal scraps by gel/liquid extraction, Sixth World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, CD-ROM, 2001.
- [76] MARTINEZ, F., Removal, characterization and industrial uses of vegetable tannin from bark of five forestry species that grow in Cuba, Ph.D. Dissertation, CNIC, Havana, 1989.
- [77] VAZQUEZ, G., GONZALEZ-ALVAREZ, J., FREIRE, S., LOPEZ-LORENZO, M., ANTORRENA, G., Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms, *Bioresource Technology* 82, 247–251, 2002.
- [78] TORRES, J., OLIVARES, S., DE LA ROSA, D., LIMA, L., MARTINEZ, F., MUNITA, C. S., FAVARO, D. I. T., Removal of mercury(II) and methylmercury from solution by tannin adsorbents, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 240, No. 1, 361-365, 1999.
- [79] MARAL, B.M., Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi ve metilen mavisinin adsorpsiyonu, SAU Yüksek Lisans tezi, 1999.
- [80] HOŞSOZ, B., Tekstil atıksularında aktif karbon ile boyarmadde adsorpsiyonu, SAU Yüksek Lisans tezi, 2000.

- [81] AY, Z., Bentonit ile boyarmaddelerin adsorpsiyonu, SAU Yüksek Lisans tezi, 2002.
- [82] MORAIS, D., L.C., et al., Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on Eucalyptus bark: Variables that define the process, *Wat. Res.*, Vol.33, No.4, 979-988, 1999.
- [83] SCHMIT, D., et al., The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth, *Wat. Res.*, Vol.35, No.3, 779-785, 2001.
- [84] GREGG, S.J., SING, K.S.W., Adsorption surface area and porosity, 2. Edit., 1,2, 1982.
- [85] FAUST, S.D., ALY, O.M., Chemistry of Water Treatment, 187-266.
- [86] SEO, G.T., OHGAKI, S., SUZUKI, Y., Sorption characteristics of biological powdered activated carbon in BPAC-MF System for refractory organic removal, *Wat. Sci.Tech.*, Vol.35, No.7, 163-170, 1997.
- [87] YU, L.J., SHUKLA, S.S., DORRIS, K.L., SHUKLA, A., MARGRAVE, J.L., Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *J. Hazard. Mater. B.*, 100, 53-63, 2003.
- [88] BERKEM, A.L., BAYKUT, S., BERKEM, M.L., Fizikokimya, İÜ, İstanbul, 1994.
- [89] WEBER, W.J., Phocacheical process for water quality control, 1972.
- [90] SINGH, D.B., et al., Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption, *J. of Hazard. Materials*, 60, 29-40, 1998.
- [91] SARIKAYA, Y., Fizikokimya, Cilt 2, 1997.
- [92] THOMAS, A. D., VOLESKY, B., MUCCIB, A., A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Wat. Res.*, 37, 4311-4330, 2003.
- [93] AKSU, Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997-1026, 2005.
- [94] www.mmf.cu.edu.tr (2007).
- [95] SHAW, D.J., Introductions Colloidal and Surface Chemistry, London, 1996.
- [96] LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1368, 1918.
- [97] ERDİK E., SARIKAYA, Y., Temel Üniversite Kimyası, 13. Baskı, 441-445, Ankara, 1999.

- [98] ŞENVAR, C., Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller, Marmara Üniv., No:435, İstanbul, 1986.
- [99] http://botit.botany.wisc.edu/toms_fungi (2007).
- [100] GABALLAH, I., KILBERTUS, G., Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 241–286, 1998.
- [101] FOUREST, E. ROUX, J.C., Heavy metal biosorption by fungal mycelial byproducts: mechanisms and influence of pH, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37, 399–403, 1992.
- [102] ALVES, M.M., CECA, C.G., DE CARVALHO, R.G. CASTANHEIRA, J.M., PERIERA, M.C.S. VASCONCELOS, L.A.T., Chromium removal in tannery wastewaters polishing by *Pinus sylvestris* bark, *Water Research*, 27, 1333–1338, 1993.
- [103] SAWYER, C.N., MCCARTY P.L., *Chemistry For Environmental Engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519, 1978.
- [104] CLARK, A., *Theory of adsorption and catalysis*, Academic Pres, Newyork, 1990.
- [105] *Wastewater Engineering: Treatment And Reuse*, Metcalf & Eddy Inc., N.Y., 4. press, 1819 p., 2003.
- [106] CHU, H.C., CHEN, K.M., Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Bio.*, 37: 1129-1134, 2002.
- [107] KESKİNKAN, O., GOKSU, M. Z. L., YUCEER, A., BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F., Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochem.*, 39(2):179-183, 2003.
- [108] BAIG, T.H., GARCIA, A.E., TIEMANN, K.J., GARDEA-TORRESDEY, J.L., Adsorption of heavy metal ions by the biomass of *Solanum elaeagnifolium* (Silverleaf Nightshade), *Conference on Hazardous Waste Research*, 1999.
- [109] MATTUSCHKA, B., STRAUBE, G., Biosorption of metals by a waste biomass, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 58, 57–63, 1993.
- [110] SHENG, P.X., TING, Y.P., CHEN, J.P., HONG, L., Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism, *J. Colloid Interf. Sci.*, 275, 131–141, 2004.

- [111] GAMEZ, G., GARDEA-TORRESDEY, J.L., TIEMANN, K.J., PARSONS, J., DOKKEN, K., YACAMAN, M.J., Recovery of gold(III) from multi-elemental solutions by Alfalfa biomass, *Adv. Env. Res.*, 7, 563–571, 2003.
- [112] TUNALI, S., ÇABUK, A., AKAR, T., Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, *Chemical Engineering Journal*, 115, 203–211, 2006.
- [113] ÖZER, A., ÖZER, D., EKİZ, H., The equilibrium and kinetic modeling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophora crispata*, *Adsorption*, 10, 317–326, 2004.
- [114] HAWARI, A.H., MULLIGAN, C.N., Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass, *Bioresource Technology*, 97, 692–700, 2006.
- [115] BUENO, B.Y.M., TOREM, M.L., MOLINA, F., MESQUITA, L.M.S., Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies, *Minerals Engineering*, 21, 65–75, 2008.
- [116] SINGH, V., TIWARI, S., KUMAR SHARMA, A., SANGHI, R., Removal of lead from aqueous solutions using *Cassia grandis* seed gum-graft-poly(methylmethacrylate), *J. Colloid and Interface Sci.*, 316, 224–232, 2007.
- [117] ÖZDEMİR, G., CEYHAN, N., ÖZTÜRK, T., AKIRMAK, F., COSAR, T., Biosorption of chromium(VI), cadmium(II) and copper(II) by *Pantoea* sp. TEM18, *Chemical Engineering Journal*, 102, 249–253, 2004.
- [118] PARVATHI, K., NAGENDRAN, R., NARESH KUMAR, R., Lead biosorption onto waste beer yeast by-product, a means to decontaminate effluent generated from battery manufacturing industry, *Electronic Journal of Biotechnology* [online], vol. 10, no. 1, 15 January 2007.
- [119] DAHIYA, S., TRIPATHI, R.M., HEGDE, A.G., Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass, *Bioresource Technology*, 99, 179–187, 2008.
- [120] GABALLAH, I., GOY, D., KILBERTUS, G., LOUBINOX, B., THAURONT, J., Decontamination of synthetic solutions containing copper ions using modified barks, *Proc. Symp. Extraction and Processing Division, TMS Annu. Meet., Denver*, 57–70, 1993.
- [121] S. MONTES S., E. VALERO G., L. MORALES S., A. M. VILCHES., R. SCHMIDT, Adsorption capacity of copper of natural and modified Radiata bark pine, *J. Chil. Chem. Soc.*, 48, N 4, 0717-9324, 2003.
- [122] ABDEL-HALIM, S.H., SHEHATA, A.M.A., EL-SHAHAT, M.F., Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials, *Water Res.*, 37, (7), 1678–1683, 2003.

- [123] NASIR, M. H., NADEEM, R., AKHTAR, K., HANIF, M.A., KHALID, A.M., Efficacy of modified distillation sludge of rose (*Rosa centifolia*) petals for lead(II) and zinc(II) removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 1006–1014, 2007.
- [124] DEMIRBAS, A., Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification, *J. Hazard. Mater.*, B109, 221–226, 2004.
- [125] SINGH, C.K., SAHU, J.N., MAHALIK, K.K., MOHANTY, C.R., RAJ MOHAN, B., MEIKAP, B.C., Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 221–228, 2008.
- [126] ISSABAYEVA, G., AROUA, M.K., SULAIMAN, N.M.N., Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon, *Bioresour. Technol.*, 97, (18), 2350–2355, 2006.
- [127] YIN, C.Y., AROUA, M.K., DAUD, W. M. A. W., Impregnation of palm shell activated carbon with polyethyleneimine and its effects on Cd²⁺ adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 307, 128–136, 2007.
- [128] KIKUCHI, Y., QIAN, Q., MACHIDA, M., TATSUMOTO, H., Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution, *Carbon* 44, 195–202, 2006.
- [129] RIVERA-UTRILLA, J., BAUTISTA-TOLEDO, I., FERRO-GARCIA, M.A., MORENO-CASTILLA, C., Bioadsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions, *Carbon* 41, 323–330, 2003.
- [130] FIOL, N., VILLAESCUSA, I., MARTINEZ, M., MIRALLES, N., POCH, J., SERAROLS, J., Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*, 50, 132–140, 2006.
- [131] DOYURUM, S., CELIK, A., Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake, *Journal of Hazardous Materials* B138, 22–28, 2006.
- [132] HO, Y.S., MCKAY, G., Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat, *Adsorption*, 5, 409–417, 1999.
- [133] NOELINE, B.F., MANOHAR, D.M., ANIRUDHAN, T.S., Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, *Separation and Purification Technology*, 45, 131–140, 2005.

- [134] JACQUES, R. A., LIMA, E. C., DIAS, S.L.P., MAZZOCATO, A. C. PAVAN, F.A., Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution, *Separation and Purification Technology* 57, 193–198, 2007.
- [135] MEENA, A.K., KADIRVELU, K., MISHRA, G.K., RAJAGOPAL, C., NAGAR, P.N., Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk, *J. of Hazardous Materials*, 150, 619–625, 2008.
- [136] SAEED, A., IQBAL, M., AKHTAR, W., Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *J. Hazar. Mater.*, B 117, 65-73, 2005.
- [137] KHOTIMCHENKO, M., KOVALEV, V., KHOTIMCHENKO, Y., Equilibrium studies of sorption of lead(II) ions by different pectin compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 693–699, 2007.
- [138] LI, F.T., YANG, H., ZHAO, Y., XU, R., Novel modified pectin for heavy metal adsorption, *Chinese Chemical Letters*, 18, 325–328, 2007.
- [139] FUJIWARA, K., RAMESH, A., MAKI, T., HASEGAWA, H., UEDA, K., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 39–50, 2007.
- [140] AMUDA, O.S., GIWA, A.A., BELLO, I.A., Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, *Biochemical Engineering Journal*, 36, 174–181, 2007.
- [141] WAN NGAH, W.S., KAMARI, A., KOAY, Y.J., Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, 34, 155–161, 2004.
- [142] TIWARI, D., KIM, H.U., LEE, S.M., Removal behavior of sericite for Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *Separation and Purification Technology*, 57, 11–16, 2007.
- [143] AMARASINGHE, B.M.W.P.K., WILLIAMS, R.A., Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 132, 299–309, 2007.
- [144] PEHLIVAN, E., YANIK, B.H., AHMETLİ, G., PEHLIVAN, M., Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, 99, 3520–3527, 2008.
- [145] REDDAD, Z., GERENTE, C., ANDRES, Y., LE CLOIREC, P., Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.* 36, 2067–2073, 2002.

- [146] TATY-COSTODES, V.C., FAUDUET, H., DELACROIX, C.P., Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, Journal of Hazardous Materials, B105, 121–142, 2003.
- [147] MEENA, A.K., KADIRVELU, K., MISHRA, G.K., RAJAGOPAL, C., NAGAR, P.N., Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*), J. of Hazard. Mat., 150, 604–611, 2008.
- [148] ÖREN, A.H., KAYA, A., Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites, Journal of Hazardous Materials, B131, 59–65, 2006.
- [149] OK, Y.S., YANG, J.E., ZHANG, Y.S., KIM, S.J., CHUNG, D.Y., Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture, Journal of Hazardous Materials, 147, 91–96, 2007.
- [150] MOUFLIH, M., AKLIL, A., JAHROUD, N., GOURAI, M., SEBTI, S., Removal of lead from aqueous solutions by natural phosphate, Hydrometallurgy, 81, 219–225, 2006.
- [151] KARABULUT, S., KARABAKAN, A. DENİZLİ, A., YURUM, Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals, Y. Sep. Purif. Technol., 18, 177-184, 2000.
- [152] LIU, P., PU, Q., SU, Z., Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium, Analyst, 125(1), 147–150, 2000.
- [153] KAZEMIPOUR, M., ANSARI, M., TAJROBEHKAR, S., MAJZADEH, M., KERMANI, H.R., Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone, J. of Hazard. Mat., 150, 322–327, 2008.
- [154] PRADHAN, S., SHUKLA, S.S., DORRIS, K.L., Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells, J. of Hazard. Mat., B125, 201–204, 2005.
- [155] FU, Y., VIRARAGHAVAN, T., Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, Biosource Technology, 79, 251-262, 2001.
- [156] NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, Chemosphere, 52, 1021-1030, 2003.
- [157] HO, Y.S., WANG, C.C., Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, Process Biochem., 2003.
- [158] WONG, Y.C., SZETO, Y.S., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses, Process Biochem., 2003.

- [159] AKSU, Z., YENER, J., A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Manag.*, 21, 695-702, 2001.
- [160] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K., Adsorption by powders and porous solids [principles, methodology and applications], UK, 1999.
- [161] MCKAY G., Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, USA, 1996.
- [162] COONEY., D. O., Adsorption design for wastewater treatment, USA, 1999.
- [163] FREUNDLICH, H.M.F., Over the adsorption in solution, *J. Physical Chemistry*, vol. 57A, 385-470, 1906.
- [164] HO, Y. S., PORTER, J. F., MCKAY, G., Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air and Soil Pollution*, 141, 1-33, 2002.
- [165] THOMAS, W.J., CRITTENDEN, B., Adsorption Technology and Design, 33-38, 1998.
- [166] TEMPKIN, M.J., PYZHEV, V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physicochim.*, URSS 12, 217-222, 1940.
- [167] AXE, L., TRIVEDI, P., Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 15, 259, 2002.
- [168] WEBER, W.J., MORRIS, J.C., Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption, *International Conference on Water Pollution Symposium*, vol. 2. Pergamon, 231-266, Oxford, 1962.
- [169] LAGERGREN, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Ventenskapskad. Handl.*, 24, 1-39, 1898.
- [170] HO, Y.S., MCKAY, G., Pseudo-second-order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34, 451-465 1999.
- [171] ELOVICH, S.Y., LARINOV, O.G., Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk* 2, 209-216, 1962.
- [172] HORSFALL JR. M., ABIA, A.A., SPIFF, A.I., Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste, *Biores. Tech.*, 97, 283-291, 2006.

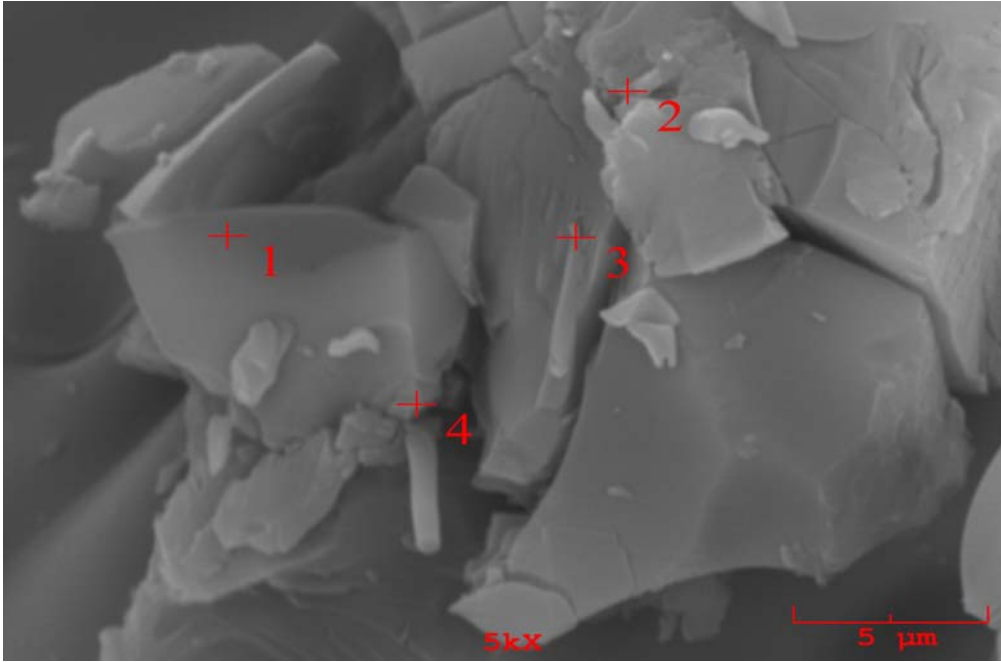
- [173] XIE, X., GAO, L., SUN, J., Thermodynamic study on aniline adsorption on chemical modified multi-walled carbon nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 308, 54–59, 2007.
- [174] BOHART G.S., ADAMS EQ., Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. of the American Chemical Society*, 42, 523–544, 1920.
- [175] LODEIRO, P., HERRERO, R., SASTRE DE VICENTE, M.E., The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column, *J. Hazard. Materials*, 2006.
- [176] GOEL, J., KADIRVELU, K., RAJAGOPAL, C., GARG, V.K., Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, *J. Hazard. Materials*, B125, 211–220, 2005.
- [177] www.merck.de (2007).
- [178] www.kimyaevi.org (2007).
- [179] ERDİK, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Ankara Üniversitesi, 2.Baskı, 1998.
- [180] NAKAJIMA, A., BABA Y., Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel, *Water Research*, 38, 2859–2864, 2004.
- [181] SAG, Y., AKAEL, B., KUTSAL, T., Ternary biosorption equilibria of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) on *Rhizopus arrhizus*, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2), 279-309, 2002.
- [182] CHONG, K.H., VOLESKY, B., Description of 2-metal biosorption equilibria by Langmuir-type, *Biotechnol. Bioeng.* 47, 451-460, 1995.
- [183] CESTARI, A. R., VIEIRA, E. F.S., MATTOS, C. R.S., Thermodynamics of the Cu(II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan membranes, *J. Chem. Thermodynamics*, 38, 1092–1099, 2006.
- [184] DEBNATH, S., GHOSH, U. C., Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide, *J. Chem. Thermodynamics*, 2007.
- [185] RAYMON, C., *Chemistry: Thermodynamic*, McGraw-Hill, Boston, p:737, 1998.
- [186] HUANG, J., ZHOU, Y., HUANG, K., LIU, S., LUO, Q., XU, M., Adsorption behavior, thermodynamics, and mechanism of phenol on polymeric adsorbents with amide group in cyclohexane, *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 10–18, 2007.

- [187] AL-DEGS, Y. S., EL-BARGHOUTH, M. I., EL-SHEIKH, A. H., WALKER, G. M., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, 77, 16-23, 2008.
- [188] SALES, J.A.A., PETRUCCELLI, G.C., OLIVEIRA, F.J.V.E., AIROLDI, C., Mesoporous silica originating from a gaseous ammonia epoxide ring opening and the thermodynamic data on some divalent cation adsorptions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 426–433, 2007.
- [189] KALAVATHY, M. H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L.R., Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 292, 354–362, 2005.
- [190] ÖZACAR, M., SOYKAN, C., ŞENGİL, İ.A., Studies on synthesis, characterization and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 786–797, 2006.
- [191] TÜRKMENLER, H., Valeks, mimoza tanini reçinelerinde ağır metallerin adsorpsiyonu, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, 2005.

EKLER

Ham taninlerin ve elde edilen tanin reçinelerin Enerji Dağıtıcı Spektrofotometrede (Energy Dispersive Spectrophotometer) EDS analizleri EXRF SYSTEMS, İnc 500 Digital Processing Cihazı ile yapılmıştır. şekil A.1-A12’ de kebrako ve valeks taninlerine ve reçinelerine ait EDS görüntüleri verilmiştir. Tablo A.1-A.48’ de ise enerji dağıtıcı spektrofotometre (EDS) ile elde edilen yüzey bileşenleri görülmektedir.

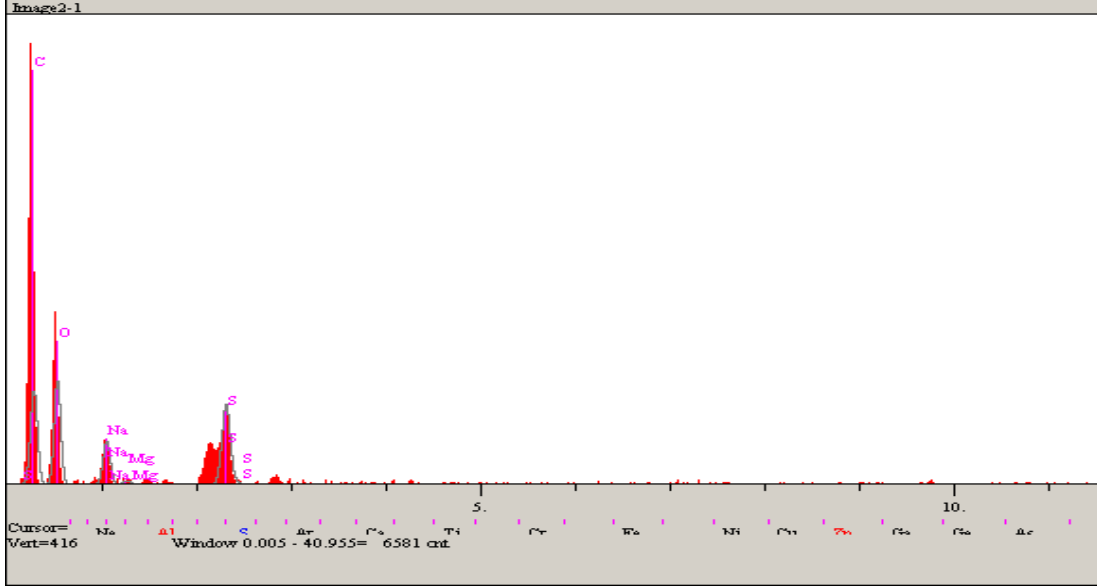
(1) Ham kebrako’ ya ait EDS görüntüleri



şekil A.1. Ham kebrako’ nun enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

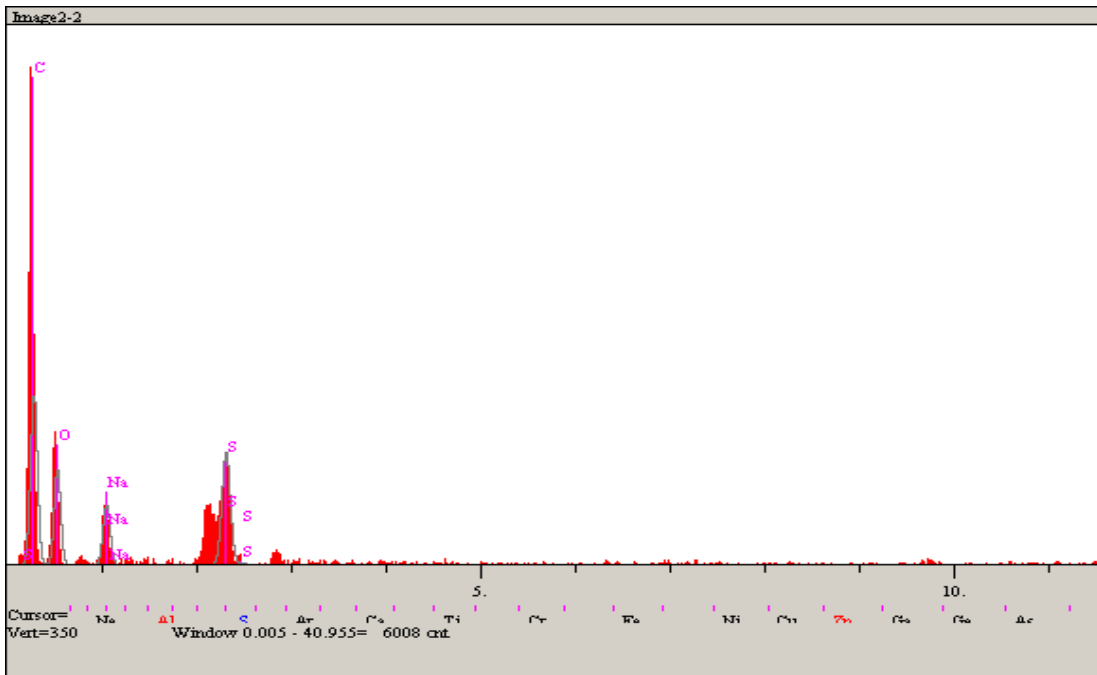
Tablo A.1. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	76.86	5.543	51.206	wt.%	
O	Ka	79.35	5.632	41.714	wt.%	
Na	Ka	35.95	3.791	3.289	wt.%	
Mg	Ka	3.54	1.190	0.224	wt.%	
S	Ka	78.54	5.604	3.566	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



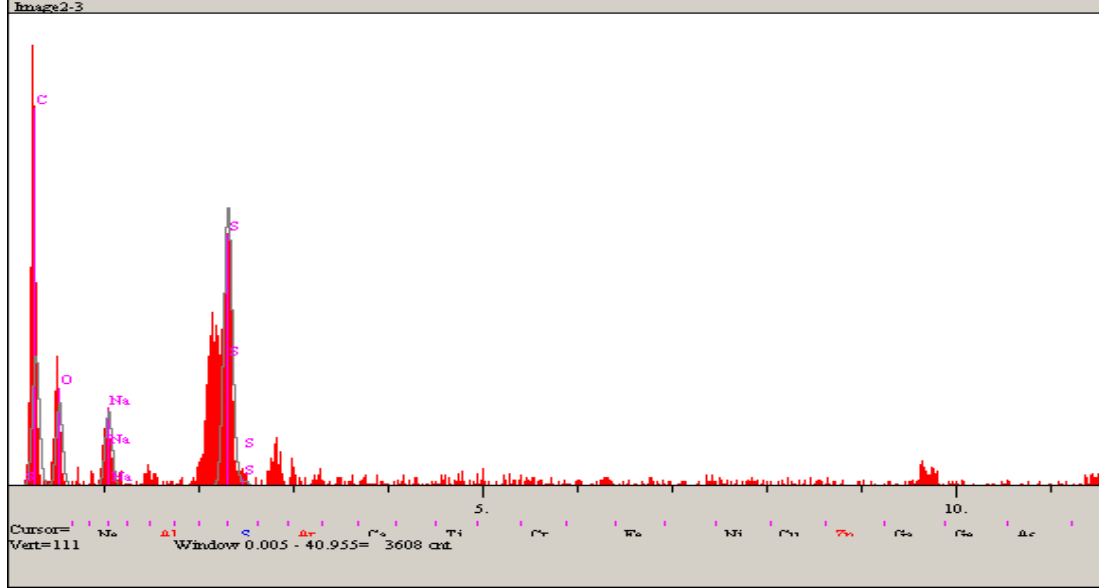
Tablo A.2. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	102.27	6.394	60.796	wt.%	
O	Ka	53.20	4.611	32.606	wt.%	
Na	Ka	37.03	3.847	3.099	wt.%	
S	Ka	80.96	5.689	3.499	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



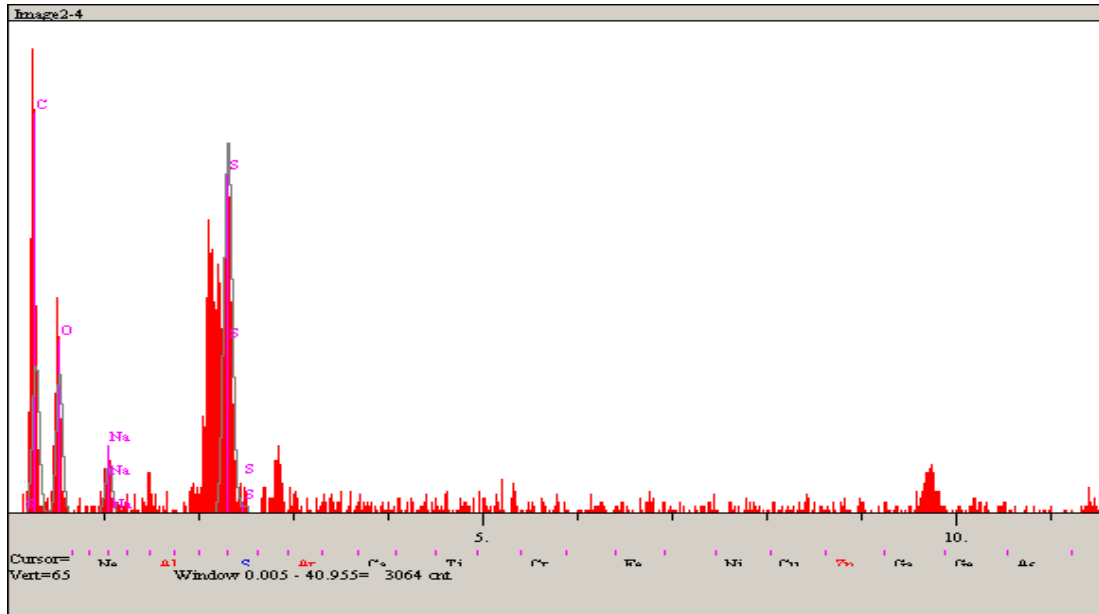
Tablo A.3. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	28.19	3.357	61.708	wt.%	
O	Ka	16.44	2.564	27.230	wt.%	
Na	Ka	16.03	2.532	3.221	wt.%	
S	Ka	72.96	5.401	7.841	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

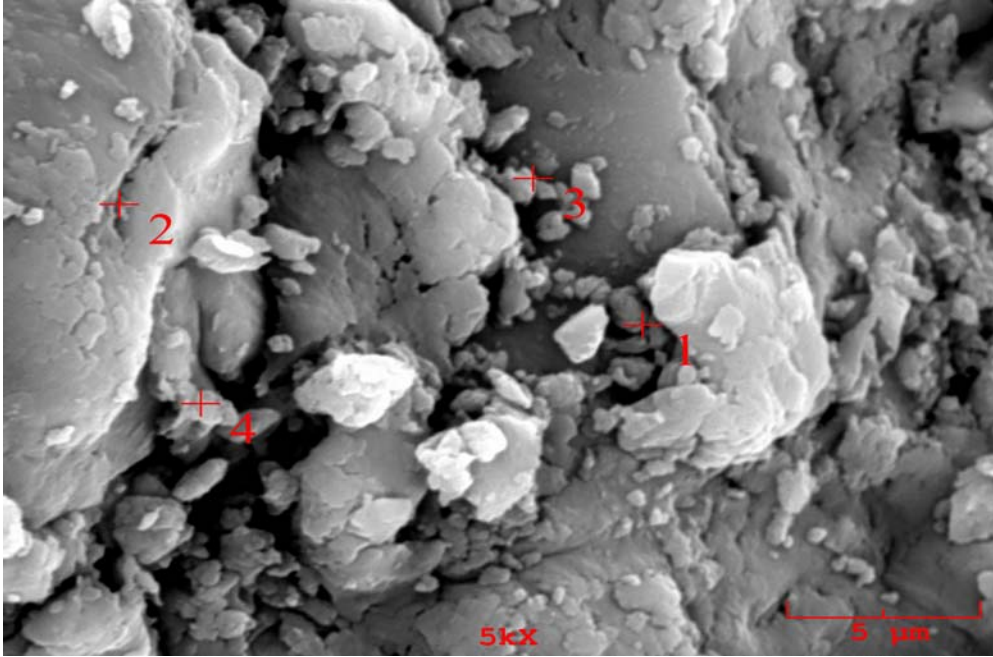


Tablo A.4. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	18.15	2.694	56.305	wt.%	
O	Ka	16.20	2.545	33.765	wt.%	
Na	Ka	6.20	1.574	1.817	wt.%	
S	Ka	54.15	4.654	8.113	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



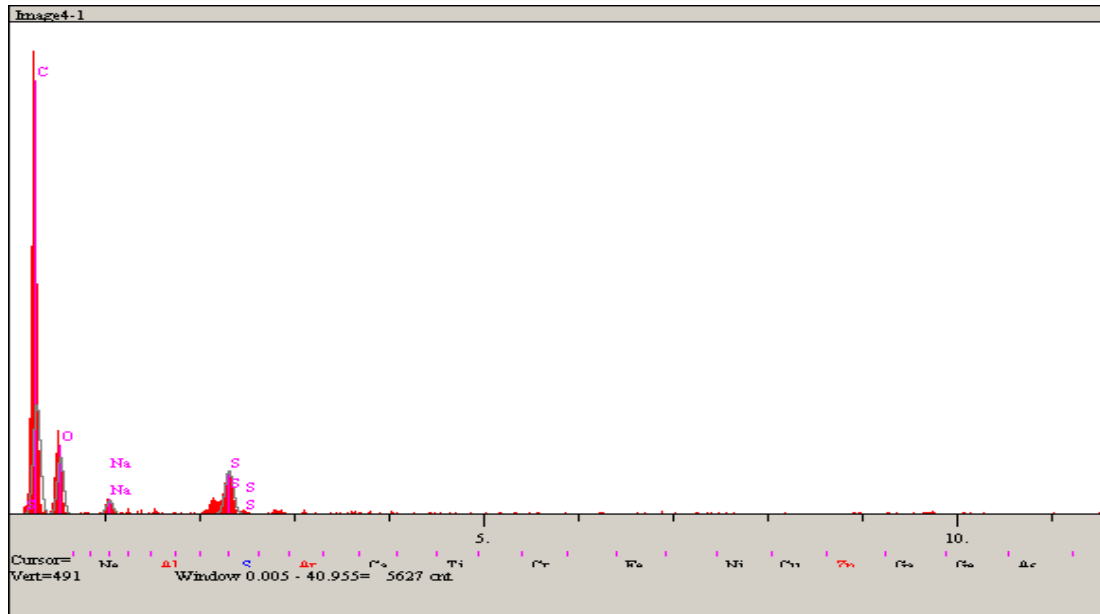
(2) 53 μm -75 μm tane boyutundaki kebrako1 reçinesine ait EDS görüntüleri



Şekil A.2. 53 μm -75 μm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

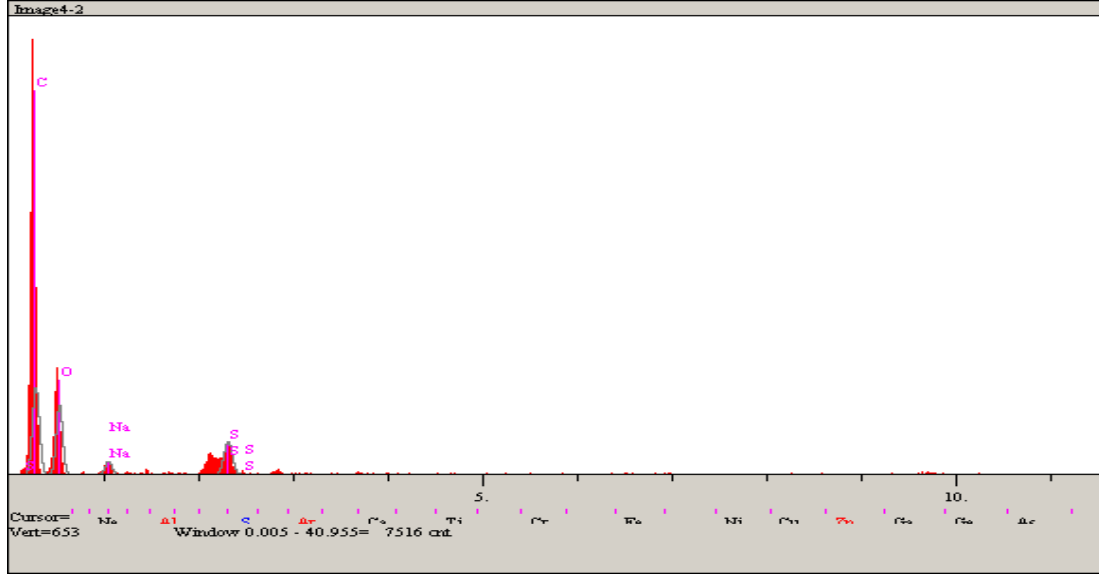
Tablo A.5. 53 μm -75 μm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	101.68	6.375	61.276	wt.%	
O	Ka	48.52	4.403	34.903	wt.%	
Na	Ka	13.21	2.298	1.346	wt.%	
S	Ka	48.54	4.404	2.476	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



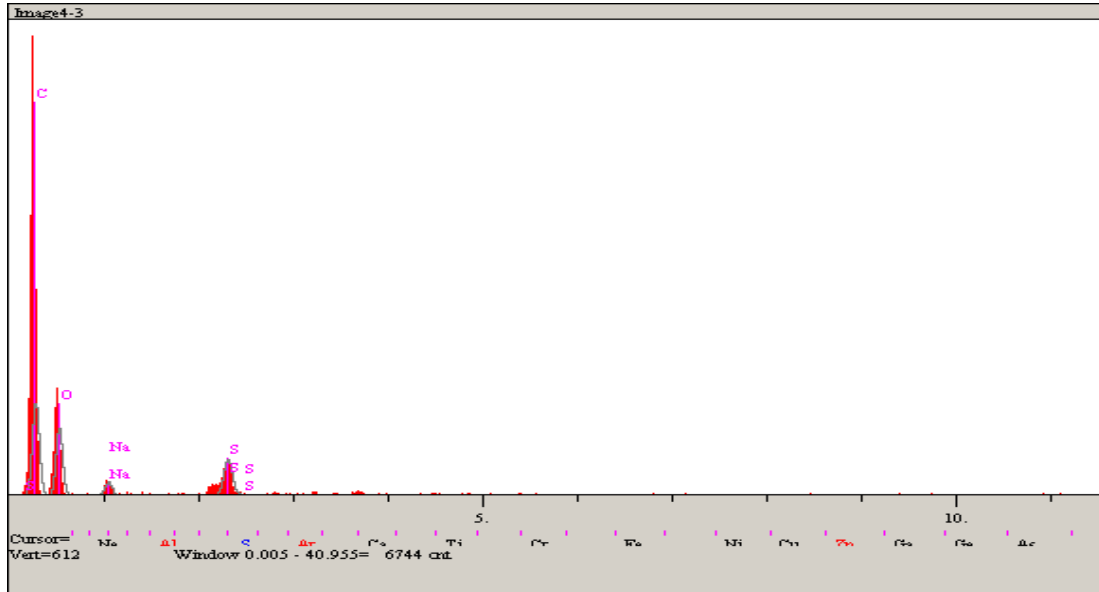
Tablo A.6. 53 μ m-75 μ m tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	114.50	6.767	54.638	wt.%	
O	Ka	84.94	5.829	41.793	wt.%	
Na	Ka	17.47	2.644	1.456	wt.%	
S	Ka	52.28	4.573	2.112	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



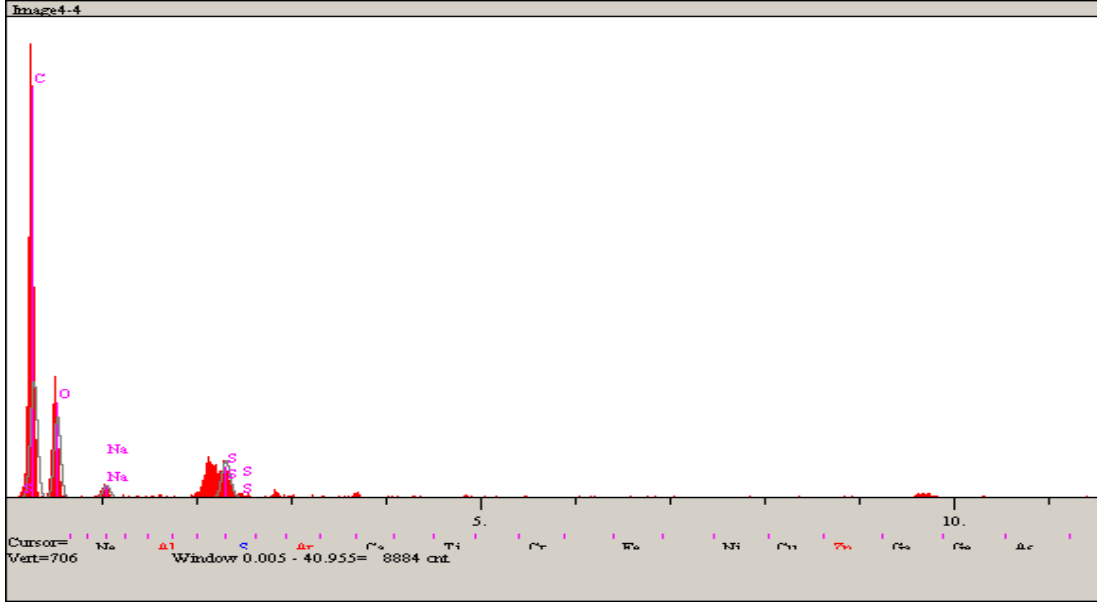
Tablo A.7. 53 μ m-75 μ m tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	109.48	6.617	55.893	wt.%	
O	Ka	74.85	5.471	40.511	wt.%	
Na	Ka	15.81	2.514	1.400	wt.%	
S	Ka	50.82	4.508	2.195	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

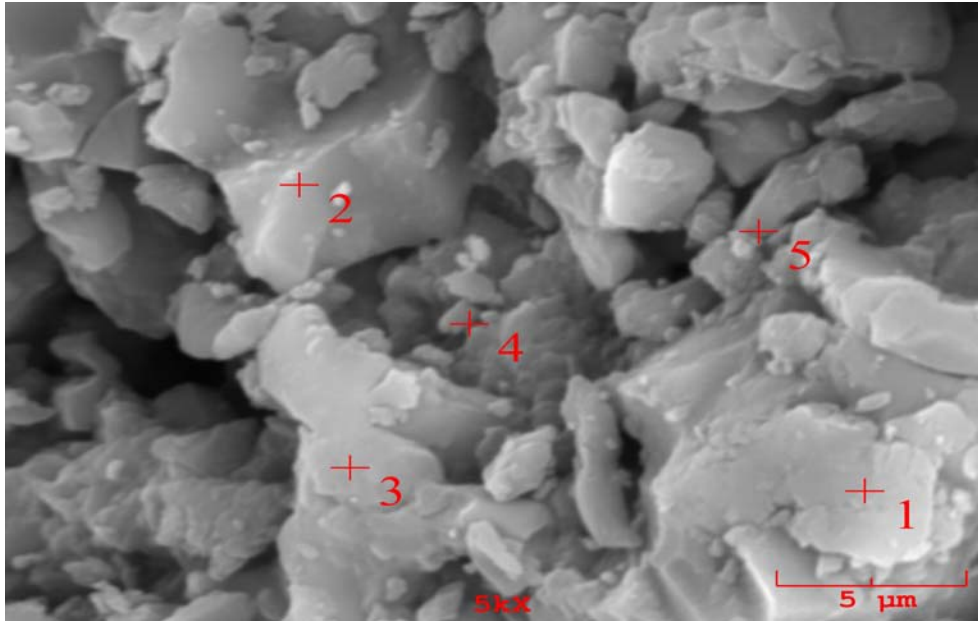


Tablo A.8. 53 μ m-75 μ m tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	158.67	7.965	56.430	wt.%	
O	Ka	102.34	6.397	40.524	wt.%	
Na	Ka	17.86	2.672	1.154	wt.%	
S	Ka	60.27	4.909	1.893	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



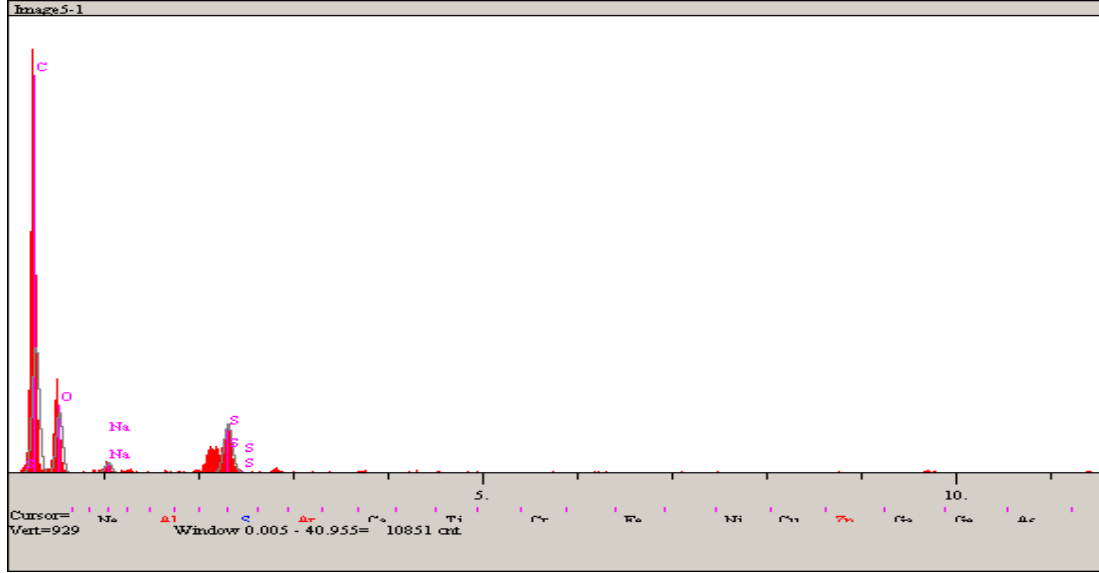
(3) 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki kebrako2 reçinesine ait EDS görüntüleri



Şekil A.3. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

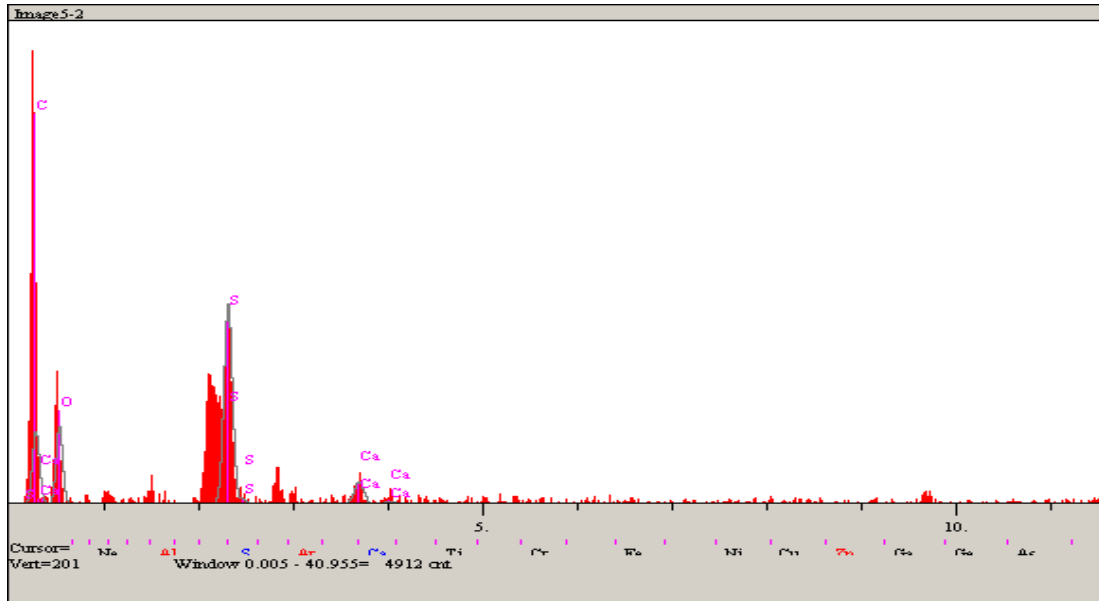
Tablo A.9. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	238.75	9.772	62.191	wt.%	
O	Ka	106.89	6.538	34.493	wt.%	
Na	Ka	18.82	2.744	0.847	wt.%	
S	Ka	109.98	6.632	2.469	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



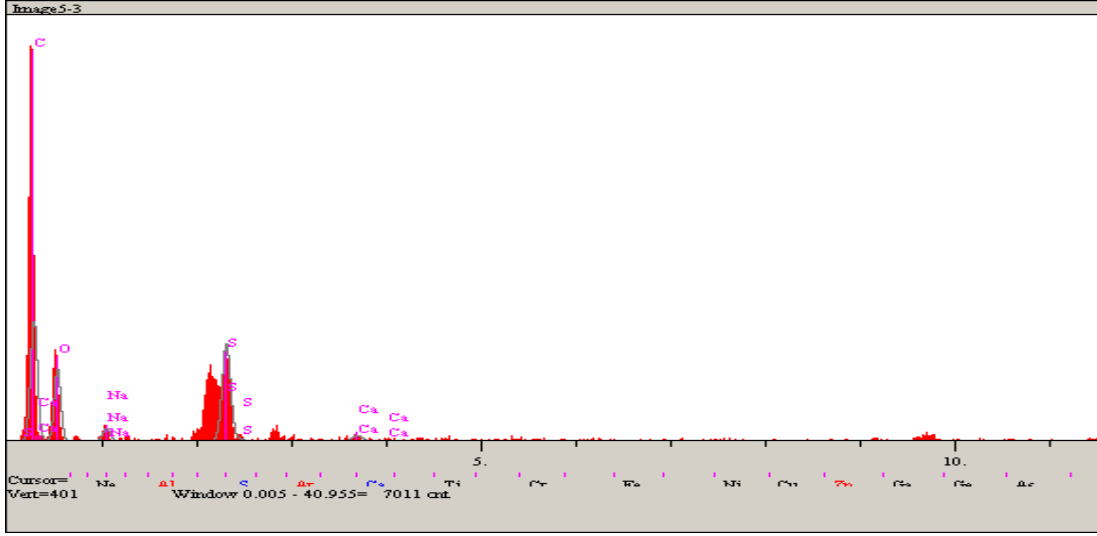
Tablo A.10. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	27.66	3.326	54.118	wt.%	
O	Ka	27.59	3.321	35.959	wt.%	
S	Ka	92.18	6.071	8.591	wt.%	
Ca	Ka	11.38	2.133	1.332	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



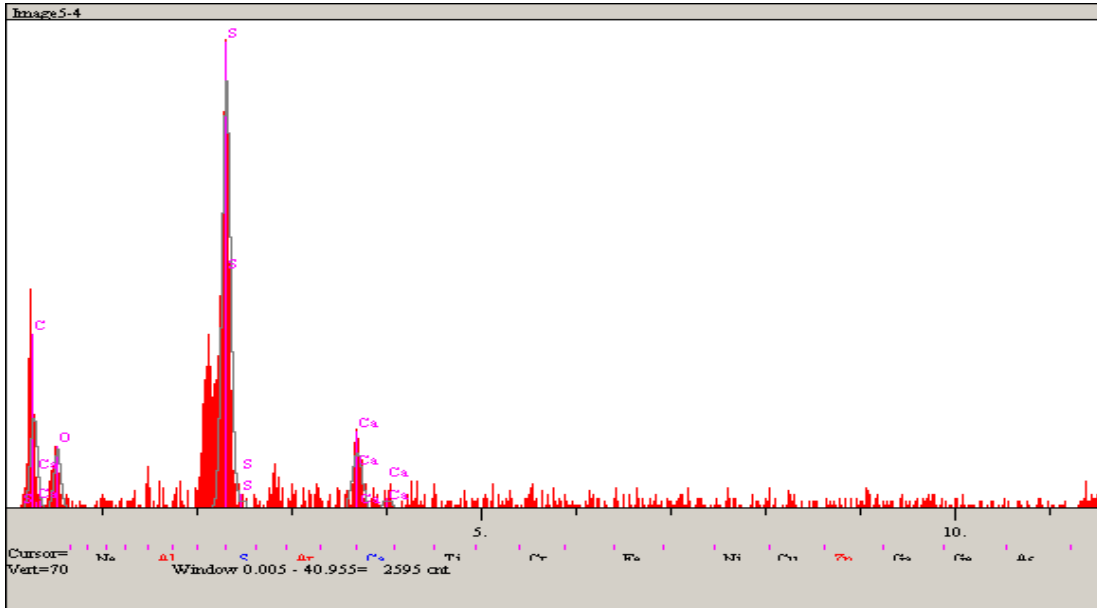
Tablo A.11. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	104.96	6.478	60.525	wt.%	
O	Ka	57.62	4.800	34.037	wt.%	
Na	Ka	11.52	2.146	0.942	wt.%	
S	Ka	101.80	6.380	4.173	wt.%	
Ca	Ka	6.39	1.599	0.323	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



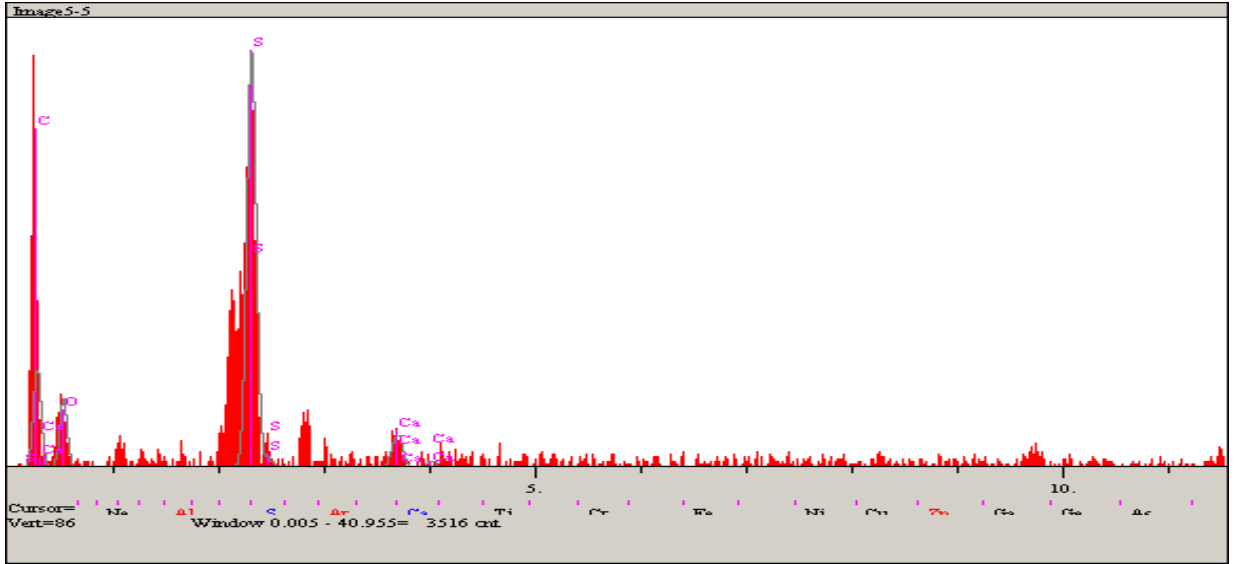
Tablo A.12. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	12.08	2.198	61.161	wt.%	
O	Ka	7.35	1.715	23.778	wt.%	
S	Ka	68.06	5.217	12.576	wt.%	
Ca	Ka	10.40	2.039	2.485	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

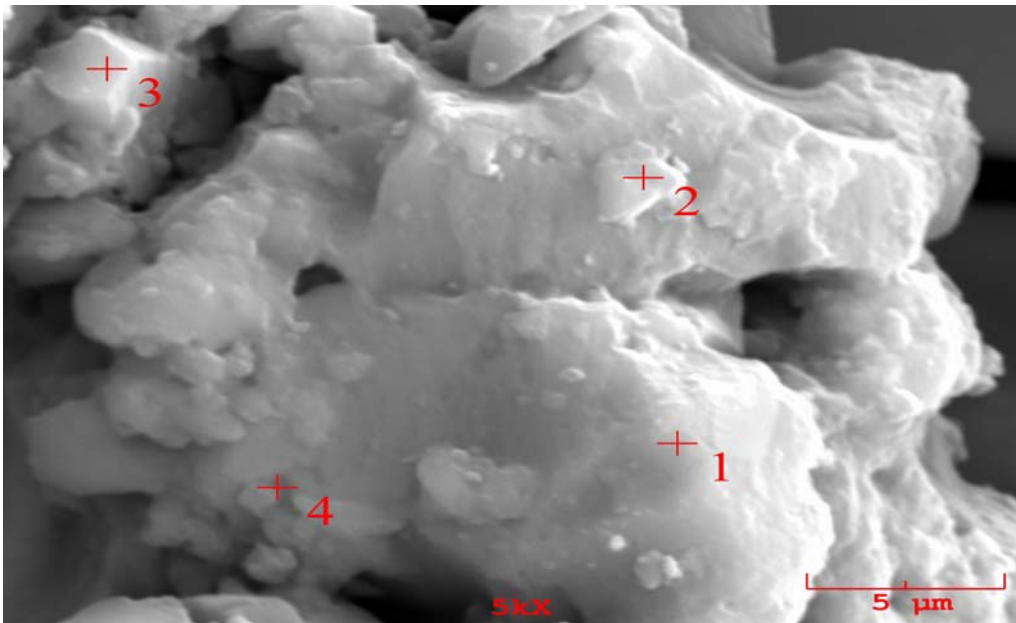


Tablo A.13. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 5. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	17.49	2.645	61.302	wt.%	
O	Ka	11.29	2.125	25.532	wt.%	
S	Ka	88.21	5.940	11.837	wt.%	
Ca	Ka	7.69	1.754	1.330	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



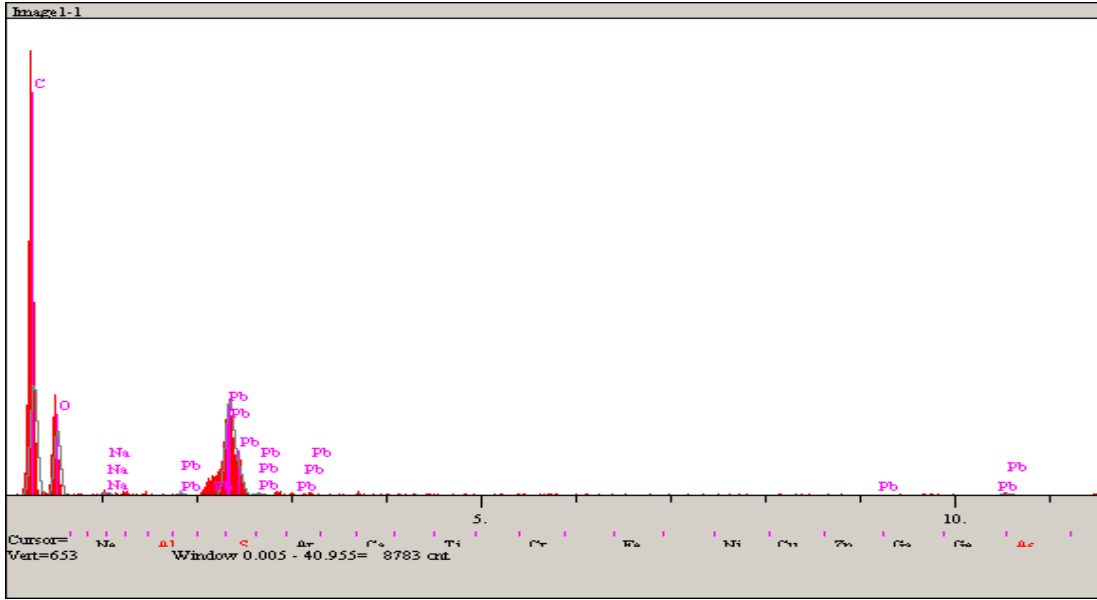
(4) 90°C' de Pb²⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesine ait EDS görüntüleri (C₀=75mg/L)



Şekil A.4. 90°C' de Pb²⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri (C₀=75mg/L)

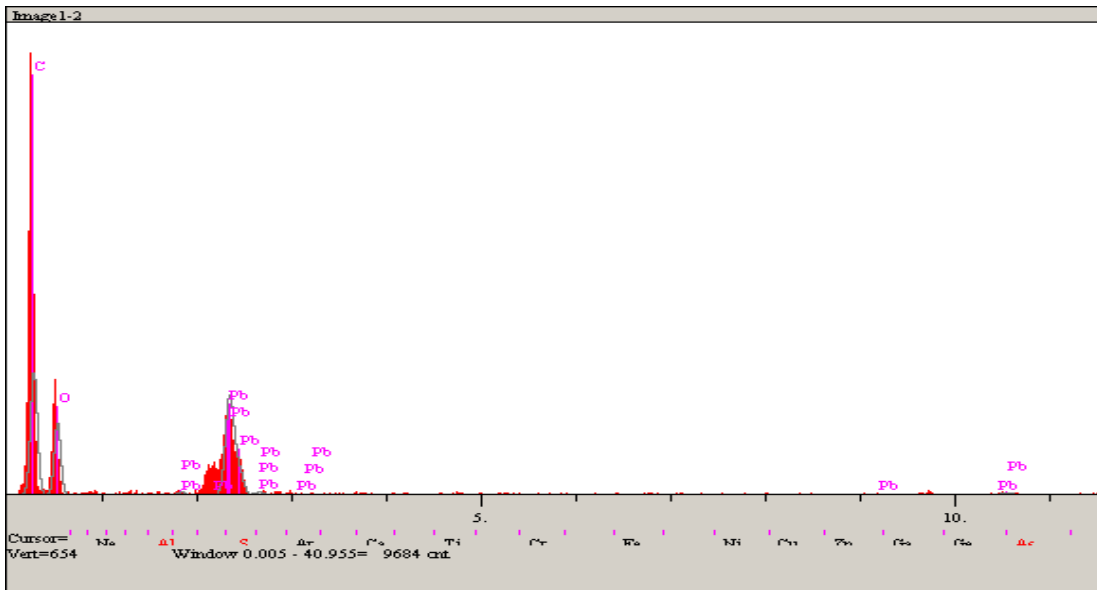
Tablo A.14. 90°C' de Pb²⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	141.13	7.512	55.921	wt.%	
O	Ka	76.63	5.536	36.645	wt.%	
Na	Ka	4.69	1.369	0.382	wt.%	
Pb	La	4.78	1.383	7.052	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



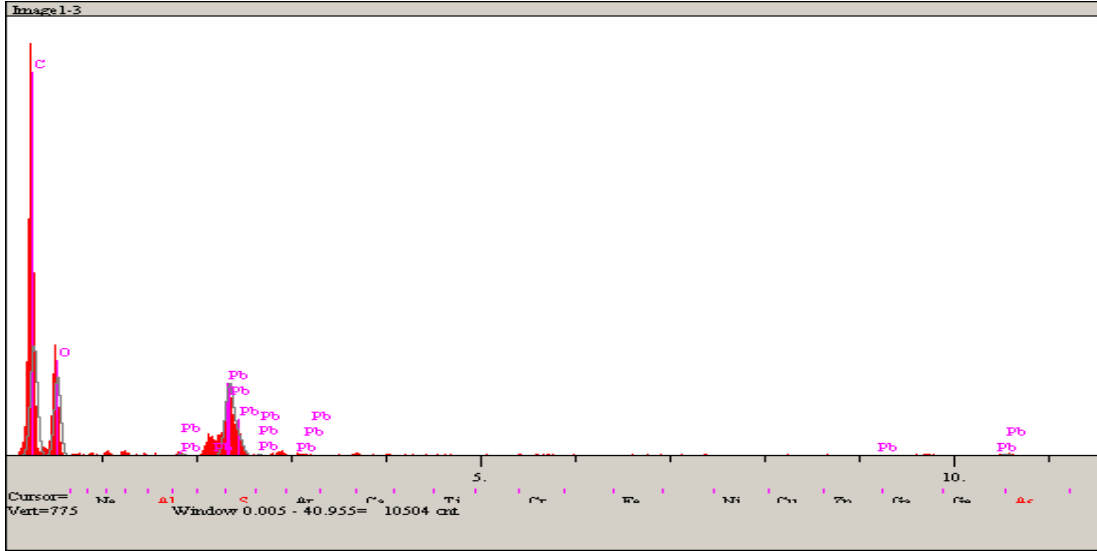
Tablo A.15. 90°C' de Pb²⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	156.00	7.898	55.964	wt.%	
O	Ka	85.16	5.835	37.520	wt.%	
Pb	La	4.79	1.384	6.516	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



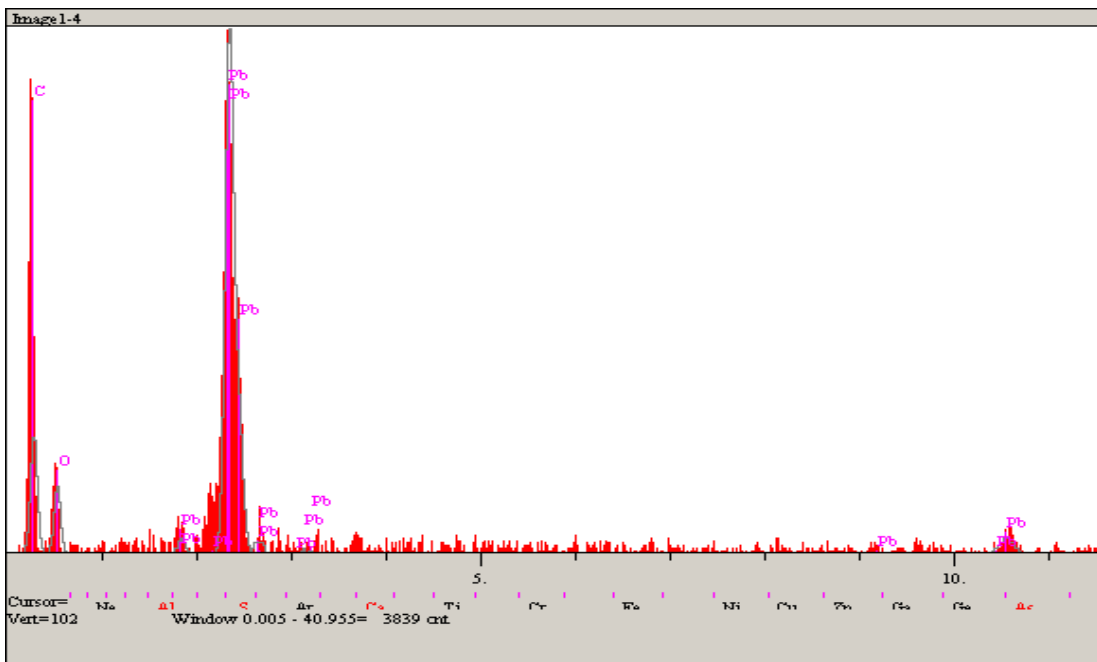
Tablo A.16. 90°C’ de Pb²⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	179.75	8.479	53.108	wt.%	
O	Ka	119.38	6.910	40.198	wt.%	
Pb	La	6.12	1.565	6.694	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

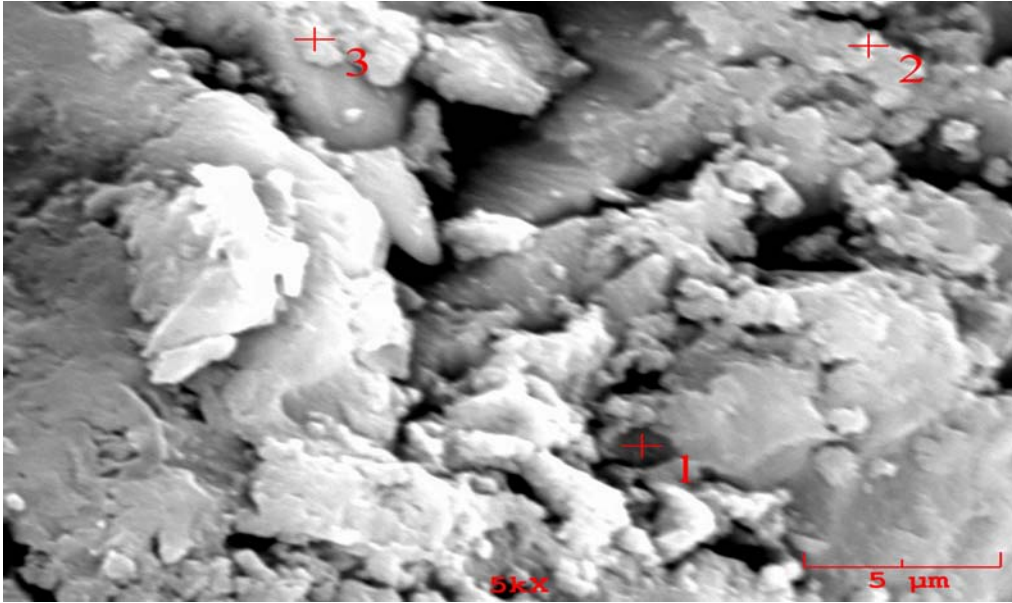


Tablo A.17. 90°C’ de Pb²⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	21.06	2.902	46.524	wt.%	
O	Ka	11.15	2.112	20.451	wt.%	
Pb	La	5.82	1.526	33.025	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



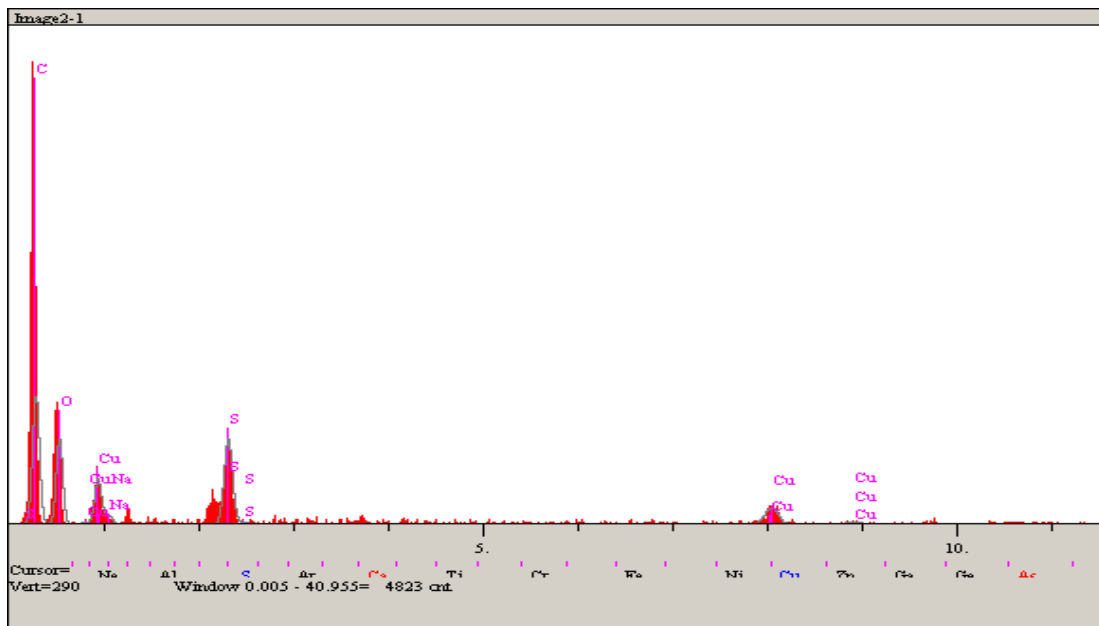
(5) 30°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesine ait EDS görüntüleri ($C_0=50\text{mg/L}$)



Şekil A.5. 30°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri ($C_0=50\text{mg/L}$)

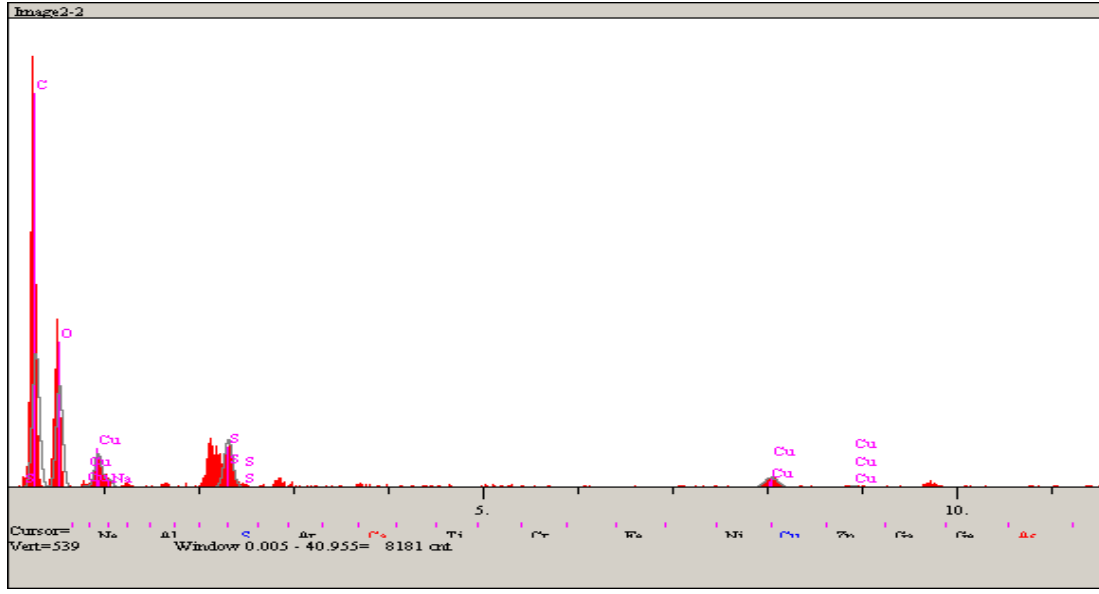
Tablo A.18. 30°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	69.05	5.253	58.186	wt.%	
O	Ka	43.13	4.152	33.441	wt.%	
Na	Ka	4.73	1.374	0.593	wt.%	
S	Ka	55.07	4.692	3.295	wt.%	
Cu	Ka	16.54	2.571	4.485	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



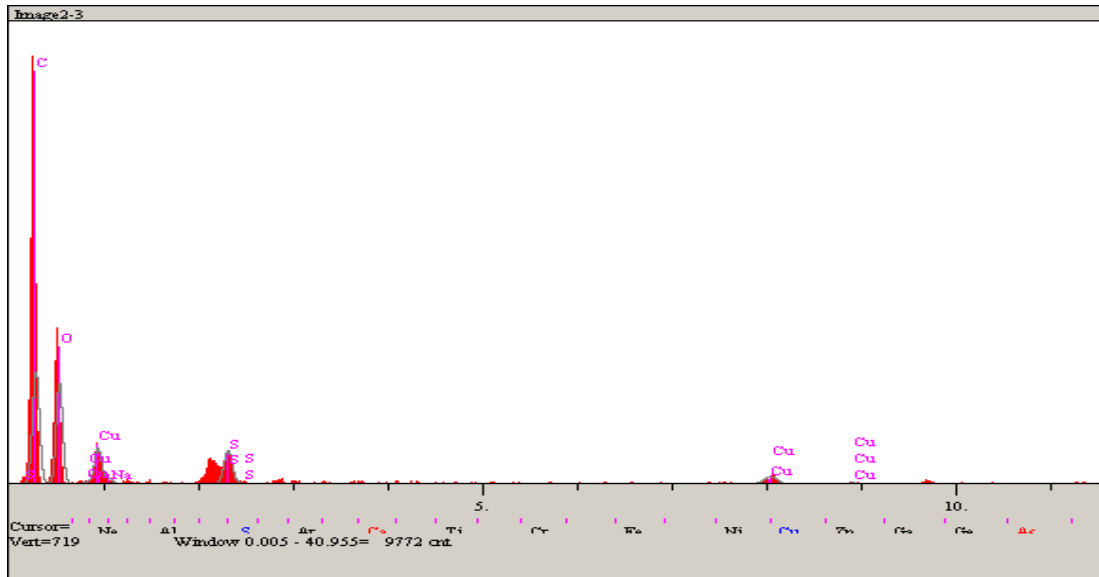
Tablo A.19. 30°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	143.72	7.580	55.476	wt.%	
O	Ka	101.05	6.356	39.080	wt.%	
Na	Ka	8.85	1.881	0.598	wt.%	
S	Ka	62.18	4.986	1.983	wt.%	
Cu	Ka	19.75	2.810	2.863	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

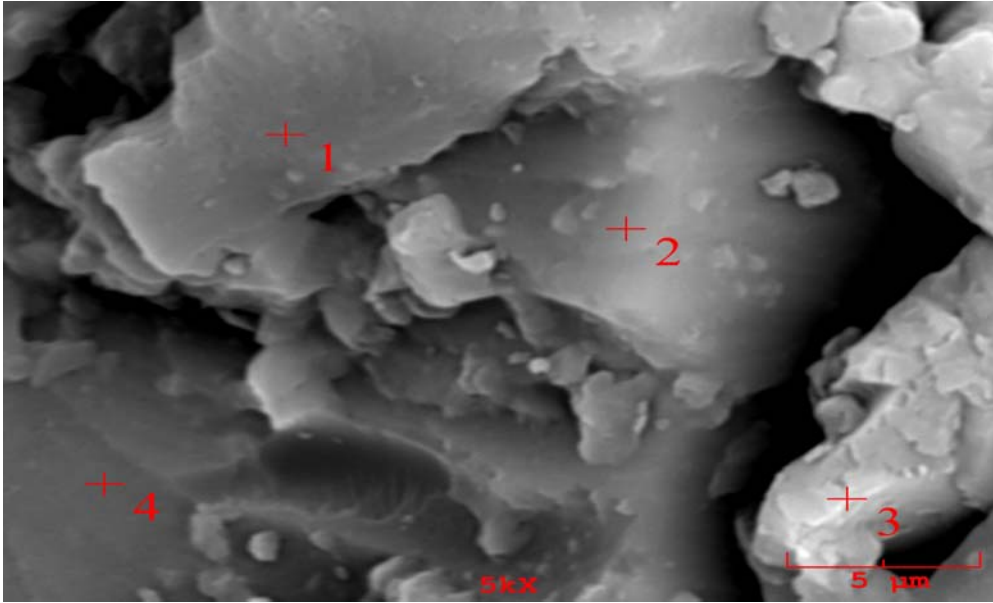


Tablo A.20. 30°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	161.20	8.028	52.676	wt.%	
O	Ka	134.31	7.328	42.769	wt.%	
Na	Ka	9.63	1.962	0.578	wt.%	
S	Ka	57.85	4.810	1.618	wt.%	
Cu	Ka	18.58	2.726	2.359	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



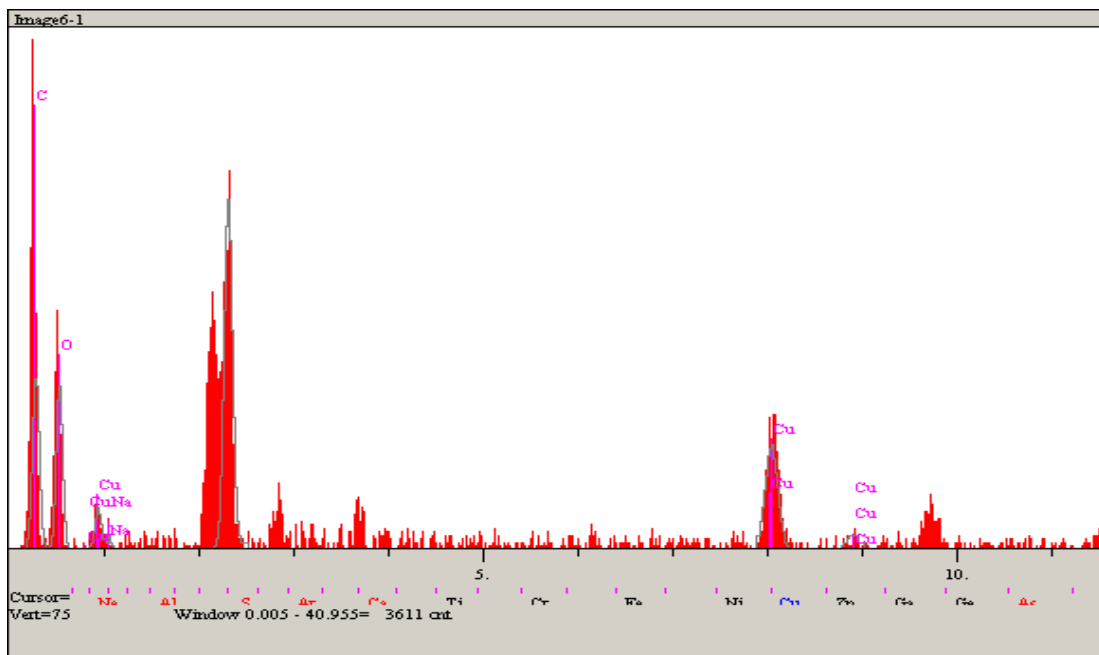
(6) 90°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesine ait EDS görüntüleri ($C_0=50\text{mg/L}$)



Şekil A.6. 90°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri ($C_0=50\text{mg/L}$)

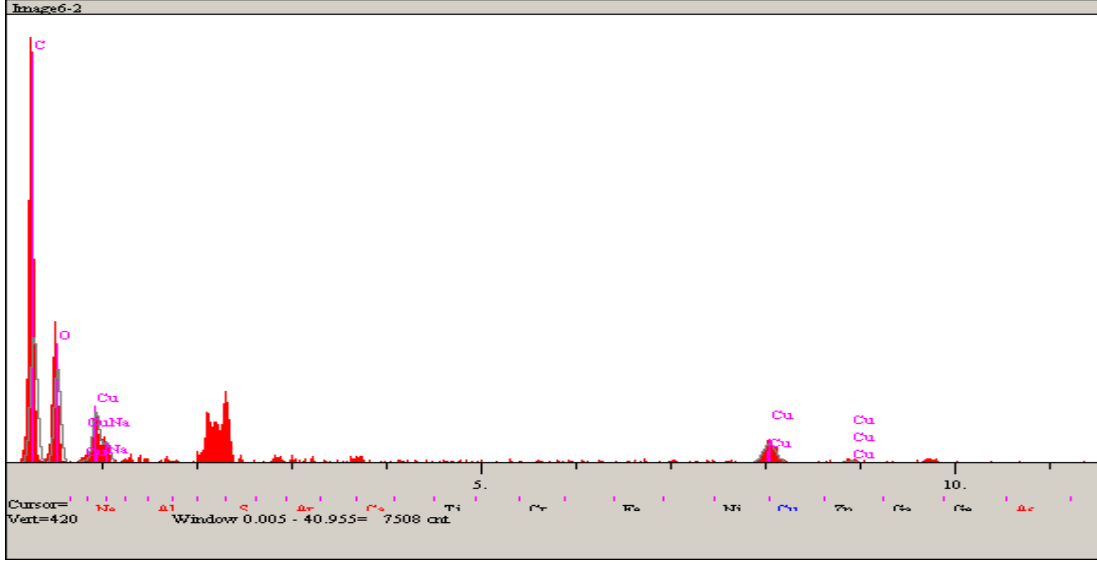
Tablo A.21. 90°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
O	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Na	Ka	1.48	0.768	0.370	wt.%	
Cu	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
				0.370	wt.%	Total



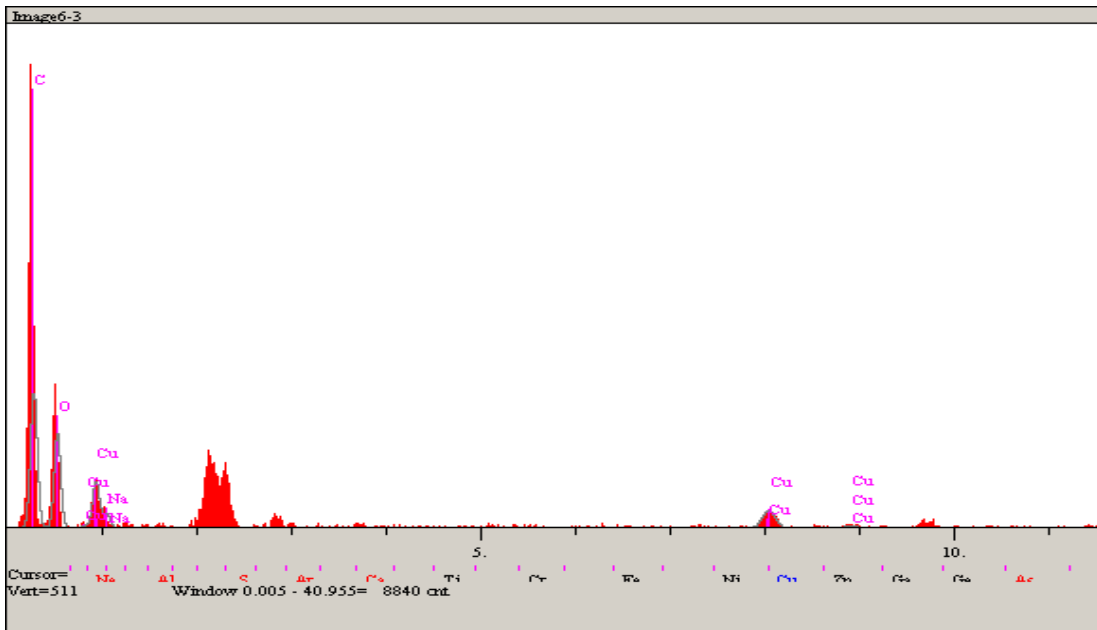
Tablo A.22. 90°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	109.16	6.607	53.994	wt.%	
O	Ka	75.51	5.495	38.062	wt.%	
Na	Ka	18.52	2.721	1.814	wt.%	
Cu	Ka	30.56	3.496	6.130	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



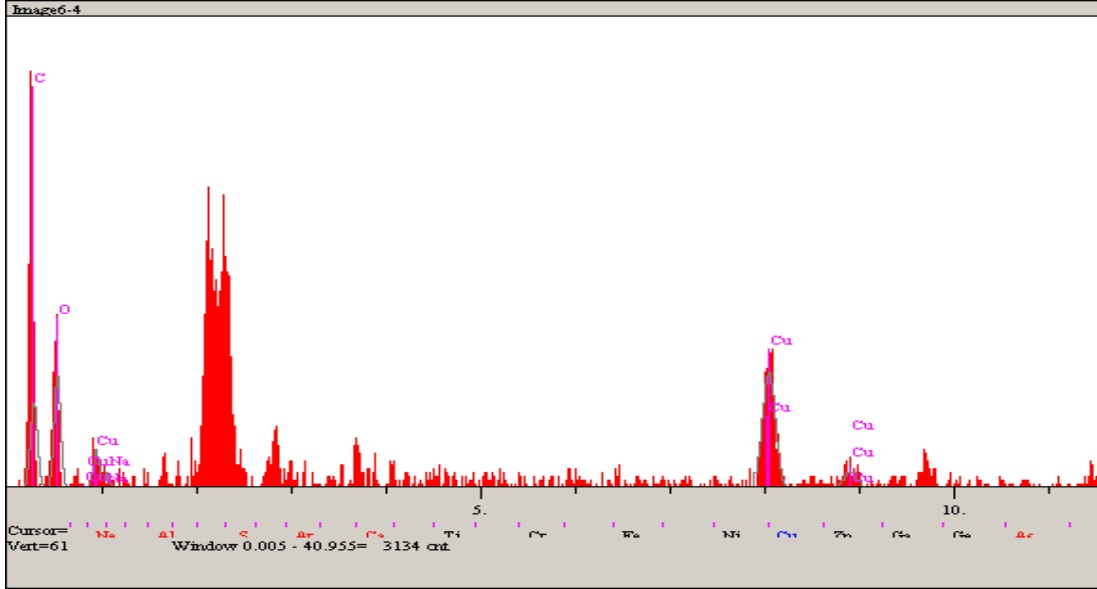
Tablo A.23. 90°C' de Cu^{2+} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	126.38	7.108	54.743	wt.%	
O	Ka	82.82	5.754	38.563	wt.%	
Na	Ka	13.52	2.325	1.202	wt.%	
Cu	Ka	30.03	3.465	5.492	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

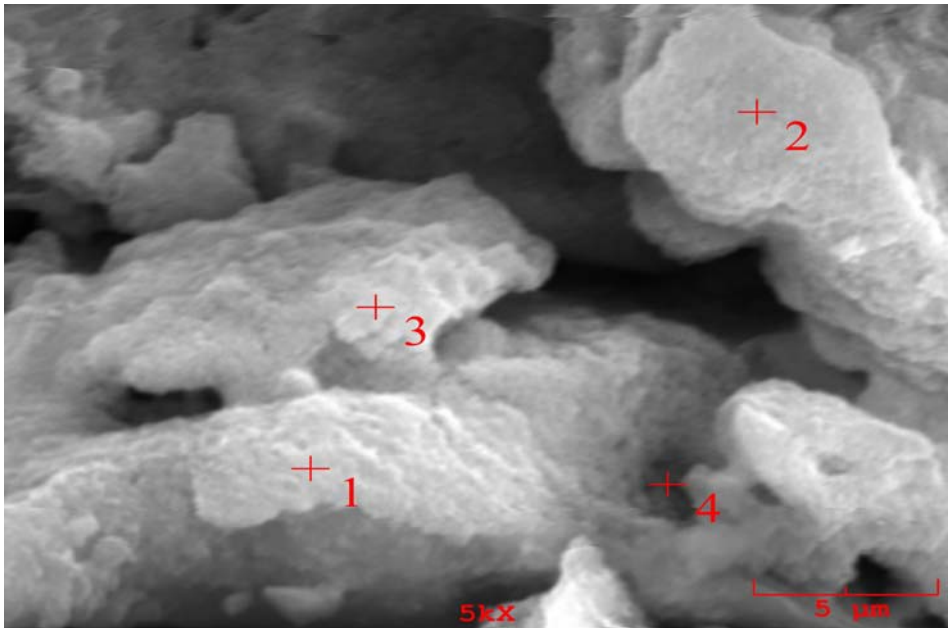


Tablo A.24. 90°C’ de Cu^{2+} adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	10.26	2.025	44.186	wt.%	
O	Ka	12.27	2.215	27.744	wt.%	
Na	Ka	1.46	0.764	0.972	wt.%	
Cu	Ka	25.60	3.200	27.098	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



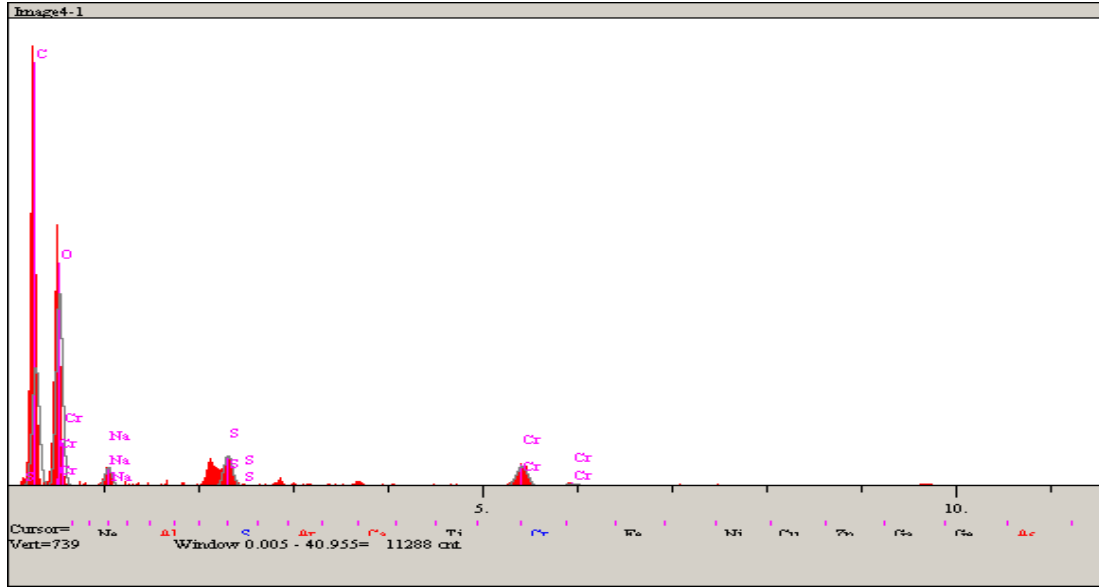
(7) 90°C’ de Cr^{6+} adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesine ait EDS görüntüleri ($C_0=50\text{mg/L}$)



Şekil A.7. 90°C’ de Cr^{6+} adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri ($C_0=50\text{mg/L}$)

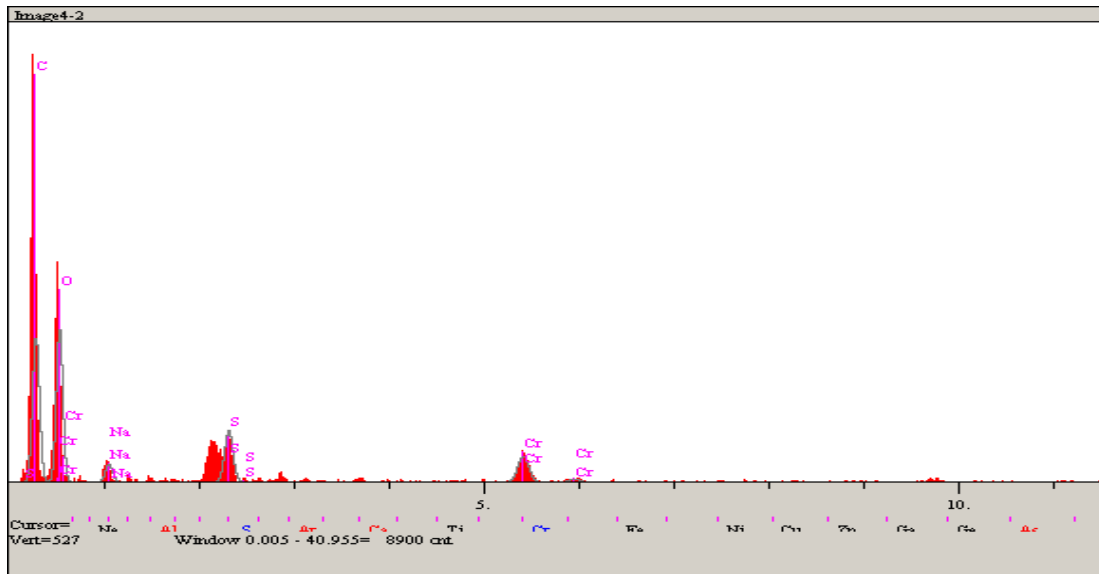
Tablo A.25. 90°C’ de Cr⁶⁺ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	173.81	8.338	43.418	wt.%	
O	Ka	261.32	10.223	52.191	wt.%	
Na	Ka	26.50	3.255	1.269	wt.%	
S	Ka	54.04	4.649	1.176	wt.%	
Cr	Ka	45.77	4.279	1.945	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



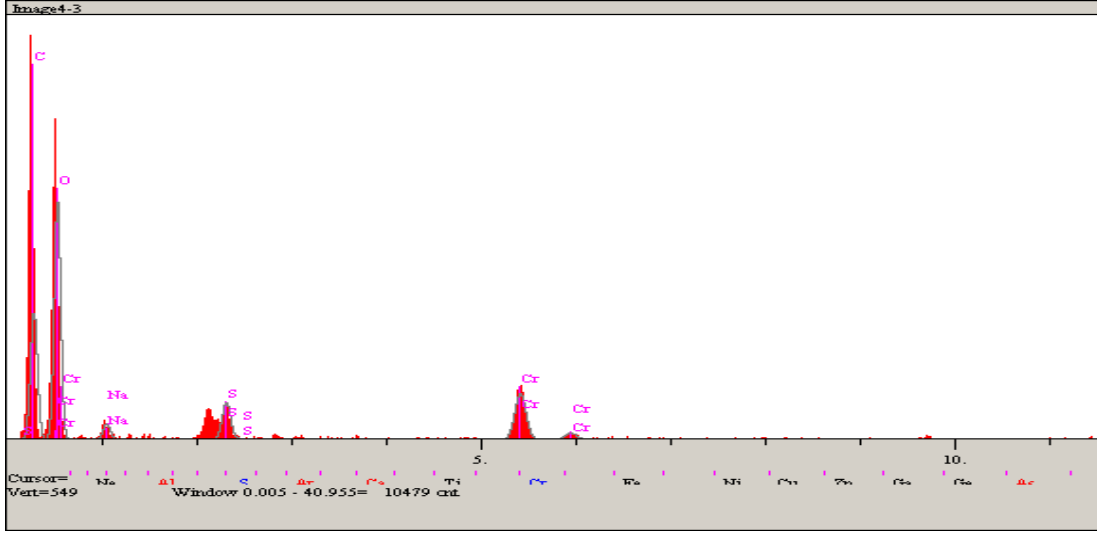
Tablo A.26. 90°C’ de Cr⁶⁺ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	153.27	7.828	49.982	wt.%	
O	Ka	150.56	7.759	44.663	wt.%	
Na	Ka	20.02	2.829	1.175	wt.%	
S	Ka	65.66	5.124	1.804	wt.%	
Cr	Ka	43.84	4.187	2.376	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



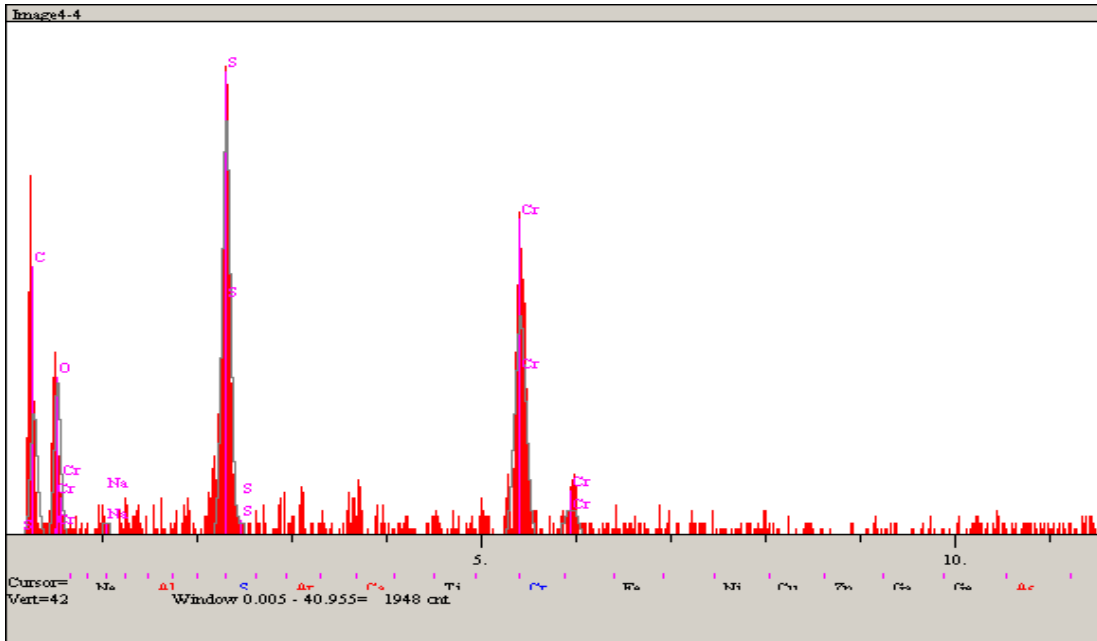
Tablo A.27. 90°C’ de Cr⁶⁺ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	151.70	7.790	41.229	wt.%	
O	Ka	264.11	10.278	52.674	wt.%	
Na	Ka	19.06	2.761	0.985	wt.%	
S	Ka	53.04	4.606	1.224	wt.%	
Cr	Ka	86.74	5.890	3.888	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

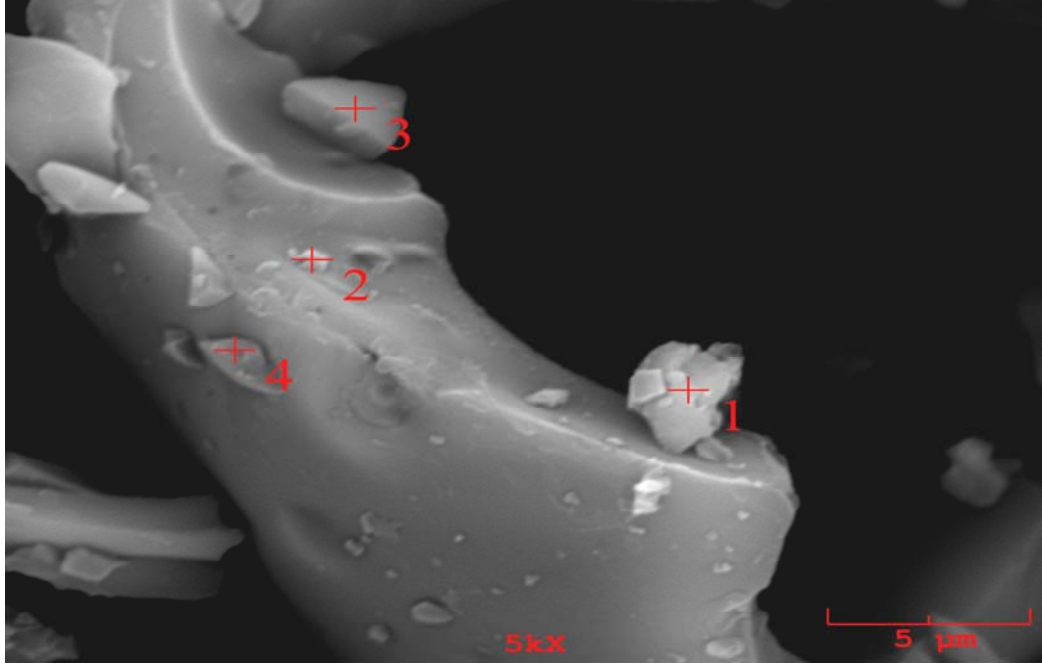


Tablo A.28. 90°C’ de Cr⁶⁺ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	9.14	1.912	49.197	wt.%	
O	Ka	10.57	2.056	29.046	wt.%	
Na	Ka	1.23	0.700	0.619	wt.%	
S	Ka	37.88	3.892	8.976	wt.%	
Cr	Ka	25.89	3.218	12.162	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



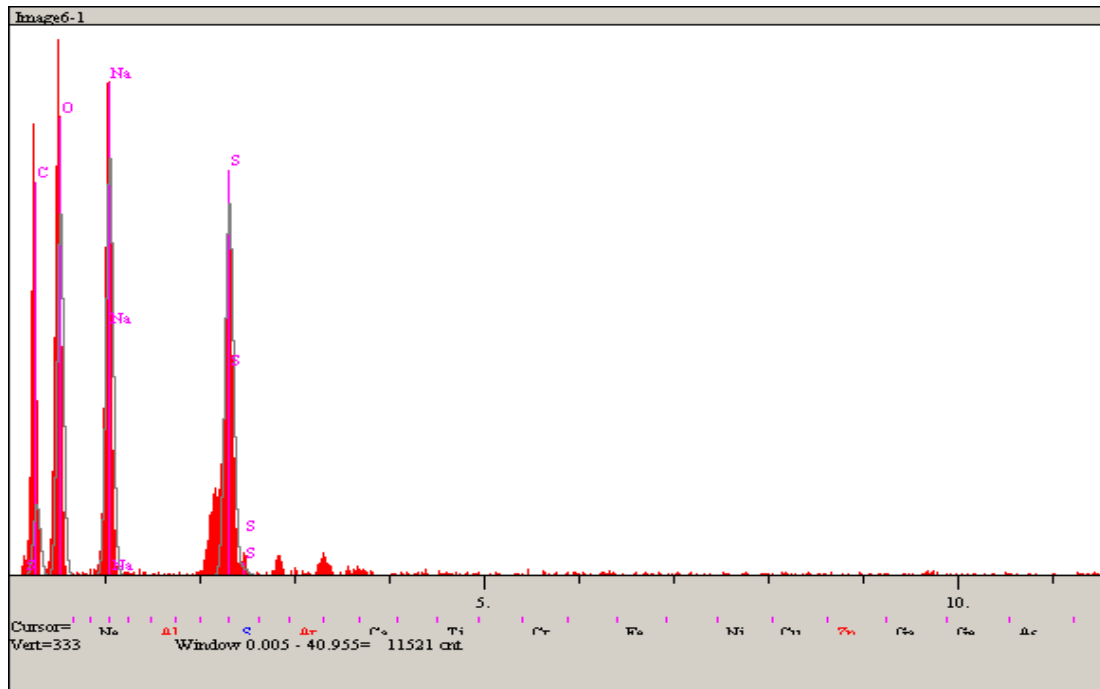
(8) Ham valesk' e ait TEM ve EDS görüntüleri



Şekil A.8. Ham valesk' in enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

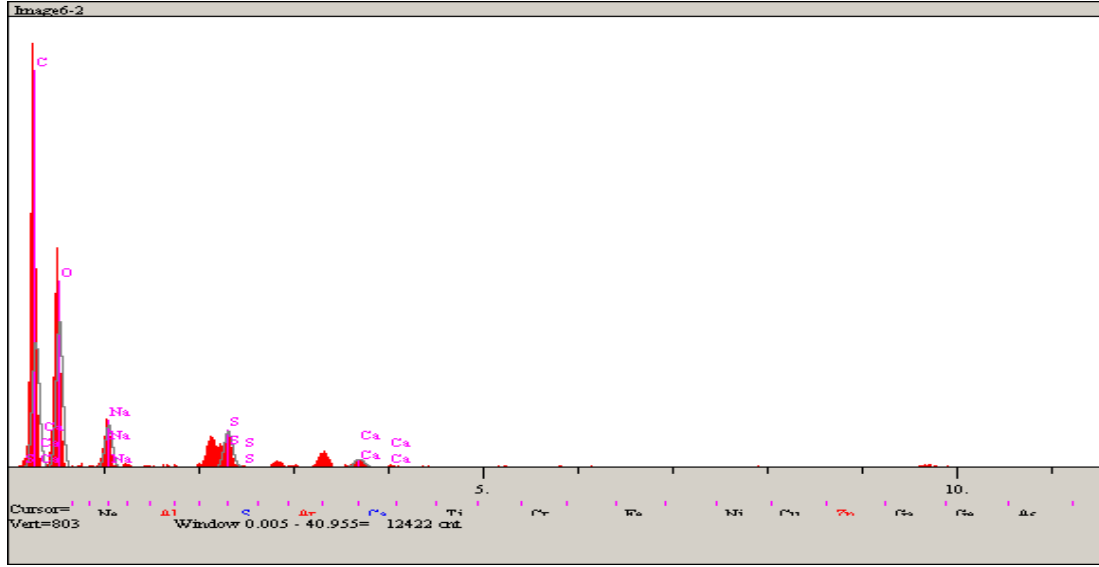
Tablo A.29. Ham valesk' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	40.05	4.001	31.644	wt.%	
O	Ka	188.08	8.672	46.927	wt.%	
Na	Ka	239.08	9.777	13.713	wt.%	
S	Ka	249.67	9.991	7.716	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



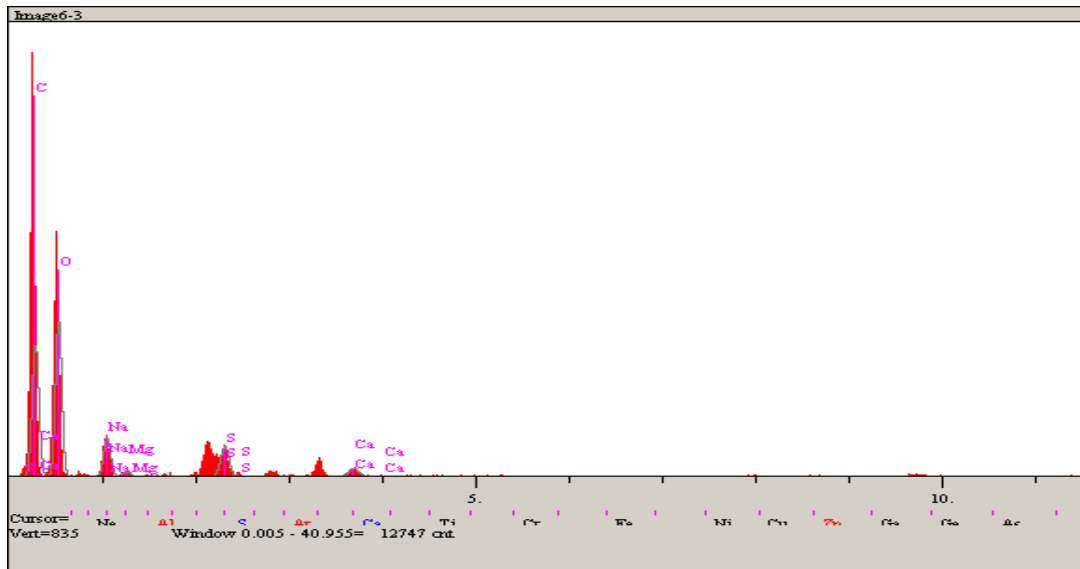
Tablo A.30. Ham valesk' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	207.11	9.100	48.257	wt. %	
O	Ka	223.51	9.454	46.914	wt. %	
Na	Ka	71.29	5.339	2.947	wt. %	
S	Ka	71.70	5.354	1.420	wt. %	
Ca	Ka	19.51	2.793	0.461	wt. %	
				100.000	wt. %	Total



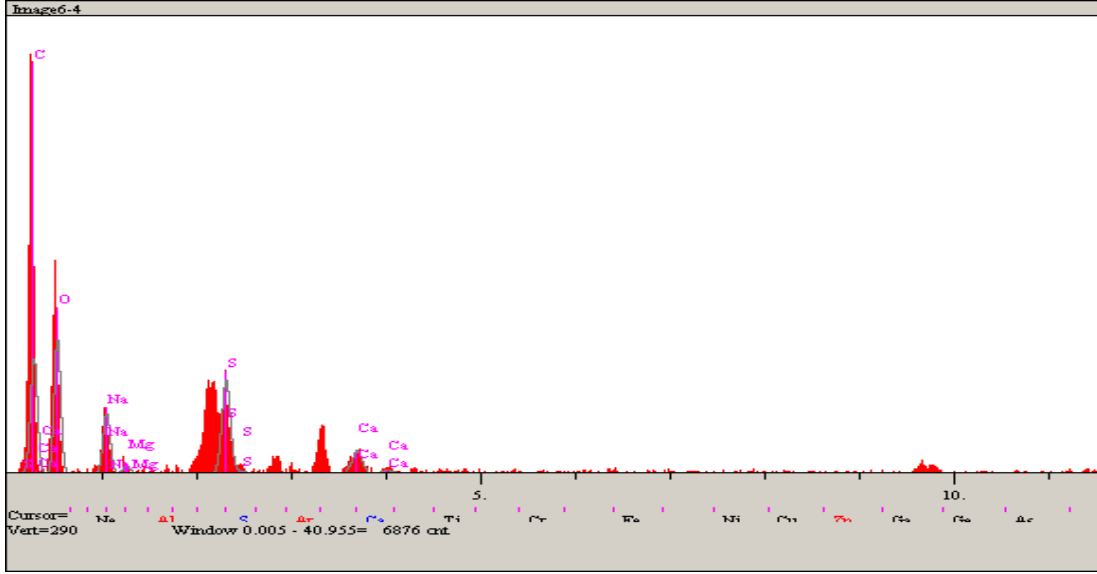
Tablo A.31. Ham valesk' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	223.31	9.447	47.810	wt. %	
O	Ka	245.33	9.902	47.761	wt. %	
Na	Ka	65.97	5.135	2.583	wt. %	
Mg	Ka	9.54	1.952	0.252	wt. %	
S	Ka	62.32	4.991	1.163	wt. %	
Ca	Ka	19.33	2.780	0.430	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

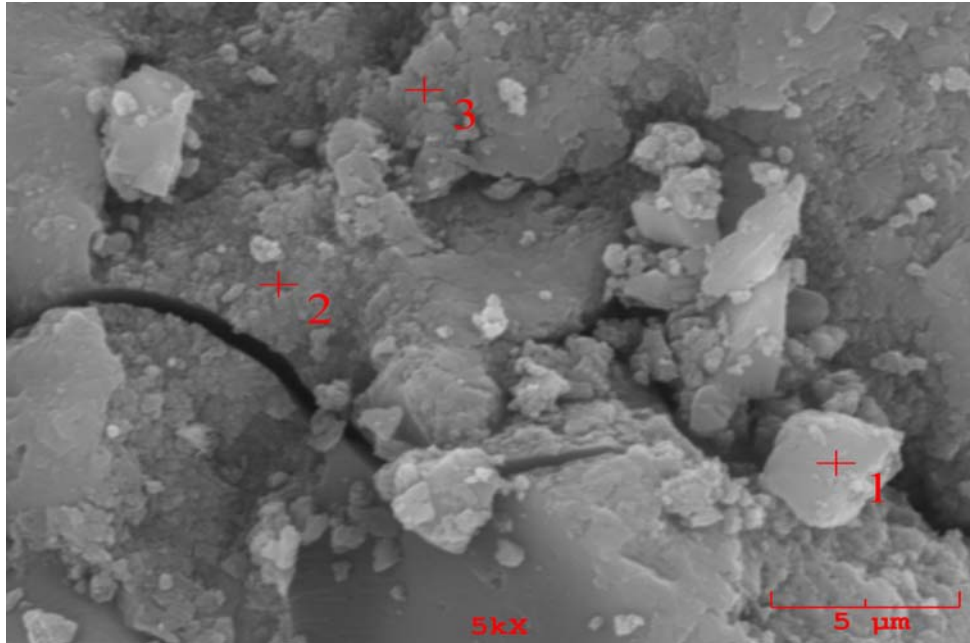


Tablo A.32. Ham vales' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	67.44	5.193	49.421	wt.%	
O	Ka	72.81	5.396	42.197	wt.%	
Na	Ka	35.96	3.792	3.654	wt.%	
Mg	Ka	4.28	1.308	0.302	wt.%	
S	Ka	65.78	5.129	3.310	wt.%	
Ca	Ka	18.40	2.713	1.115	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



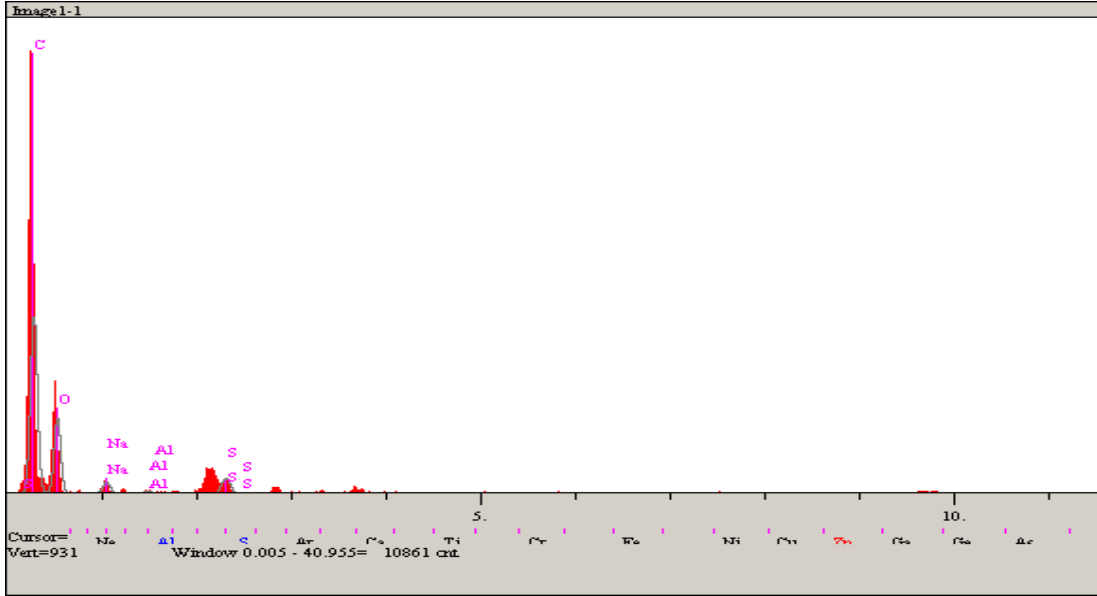
(9) 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki vales reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri



Şekil A.9. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki vales reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

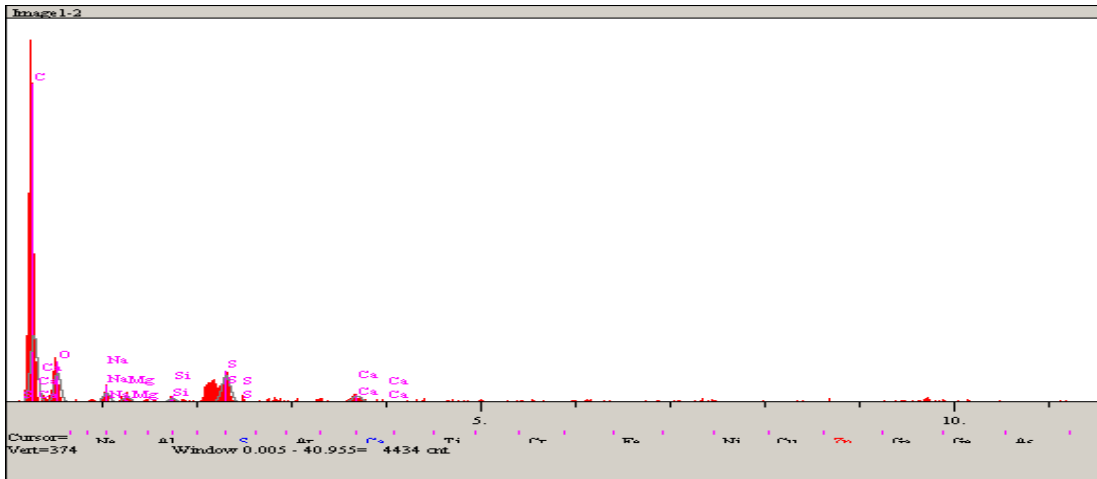
Tablo A.33. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	321.73	11.343	62.262	wt.%	
O	Ka	126.01	7.099	36.078	wt.%	
Na	Ka	20.91	2.892	0.868	wt.%	
Al	Ka	4.94	1.405	0.112	wt.%	
S	Ka	33.16	3.641	0.680	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



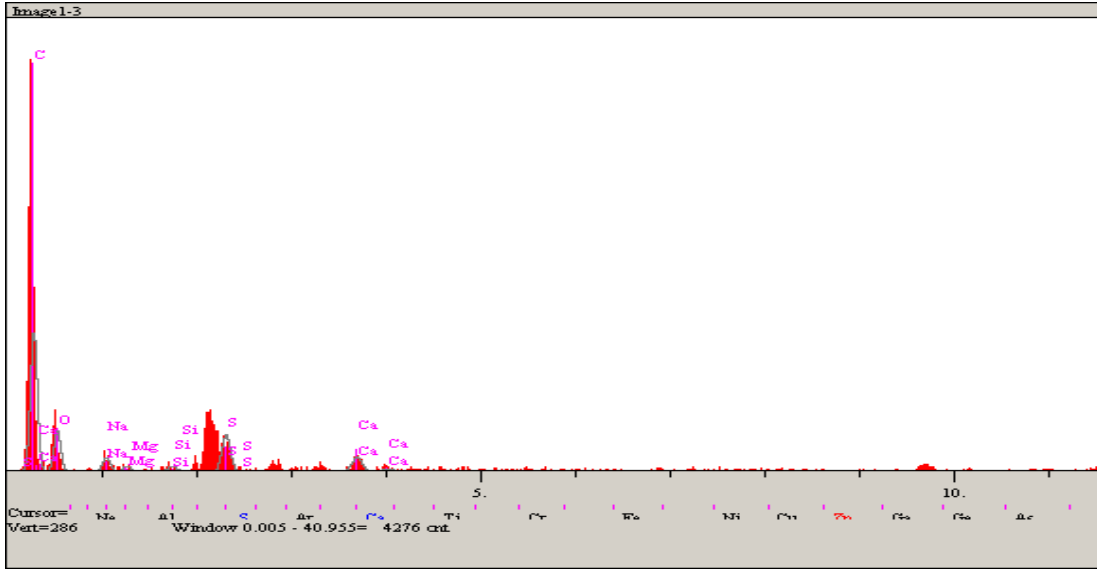
Tablo A.34. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	60.21	4.905	62.815	wt.%	
O	Ka	24.78	3.147	31.562	wt.%	
Na	Ka	8.42	1.835	1.403	wt.%	
Mg	Ka	5.50	1.483	0.619	wt.%	
Si	Ka	4.06	1.274	0.333	wt.%	
S	Ka	28.41	3.369	2.429	wt.%	
Ca	Ka	8.05	1.794	0.839	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

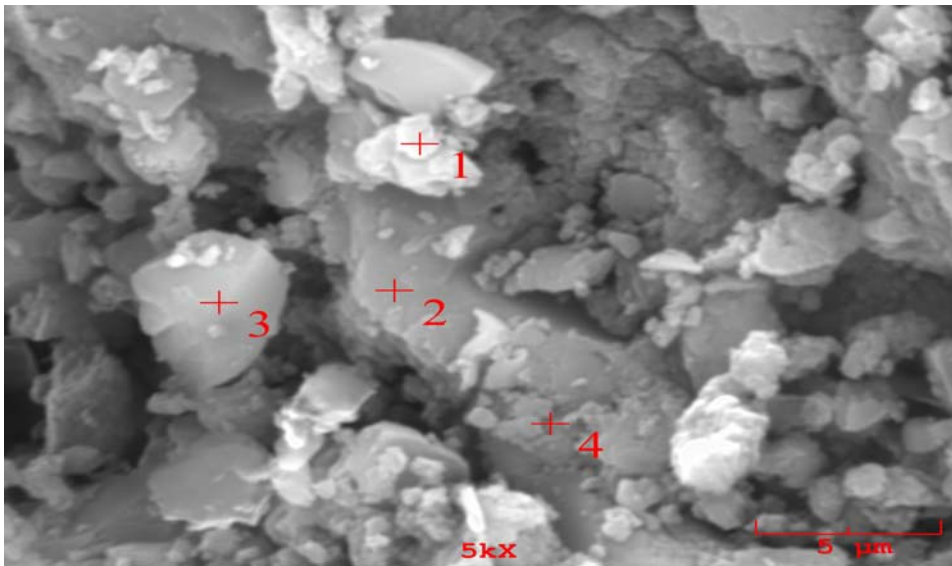


Tablo A.35. 38 μm -53 μm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	80.77	5.681	67.795	wt.%	
O	Ka	21.90	2.958	27.488	wt.%	
Na	Ka	8.00	1.788	1.178	wt.%	
Mg	Ka	3.32	1.152	0.331	wt.%	
Si	Ka	3.44	1.173	0.251	wt.%	
S	Ka	25.16	3.171	1.925	wt.%	
Ca	Ka	11.02	2.098	1.032	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



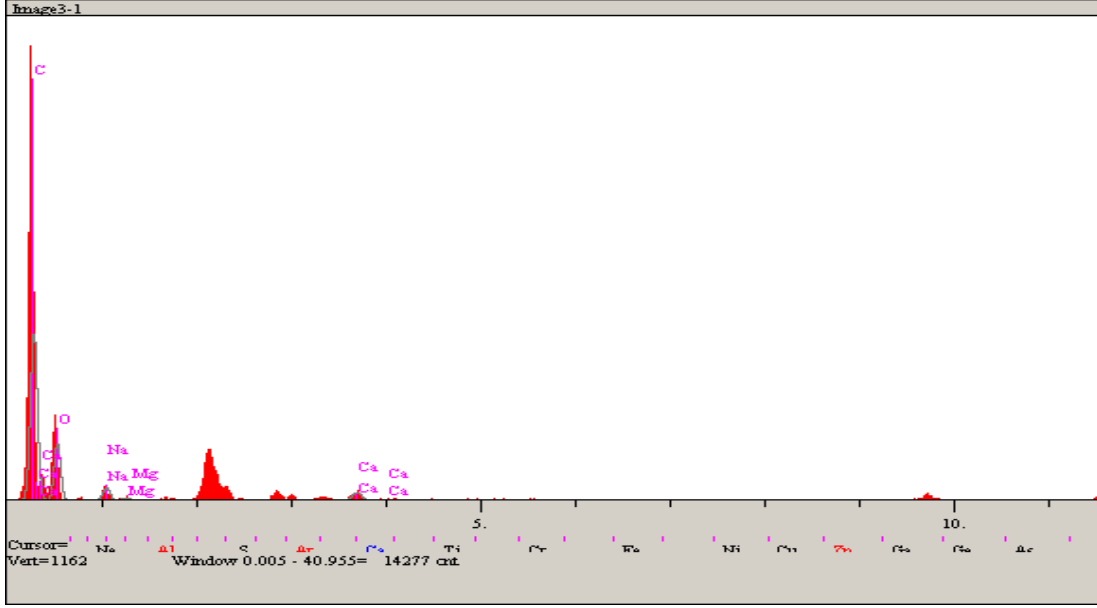
(10) 100 μm -150 μm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri



Şekil A.10. 100 μm -150 μm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

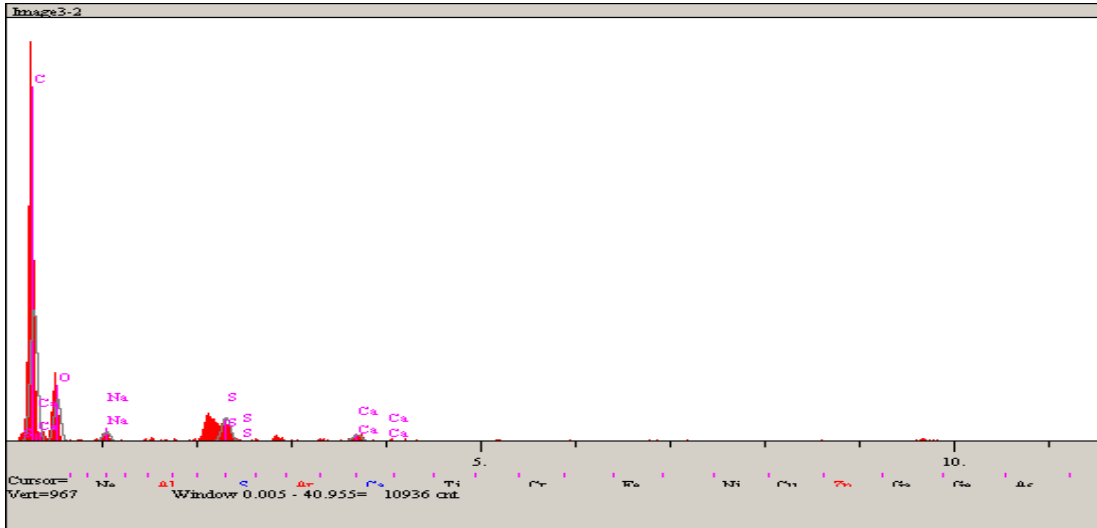
Tablo A.36. 100 μm -150 μm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	370.04	12.166	64.000	wt. %	
O	Ka	116.88	6.838	34.157	wt. %	
Na	Ka	28.08	3.351	1.131	wt. %	
Mg	Ka	6.04	1.555	0.163	wt. %	
Ca	Ka	22.63	3.008	0.549	wt. %	
				100.000	wt. %	Total



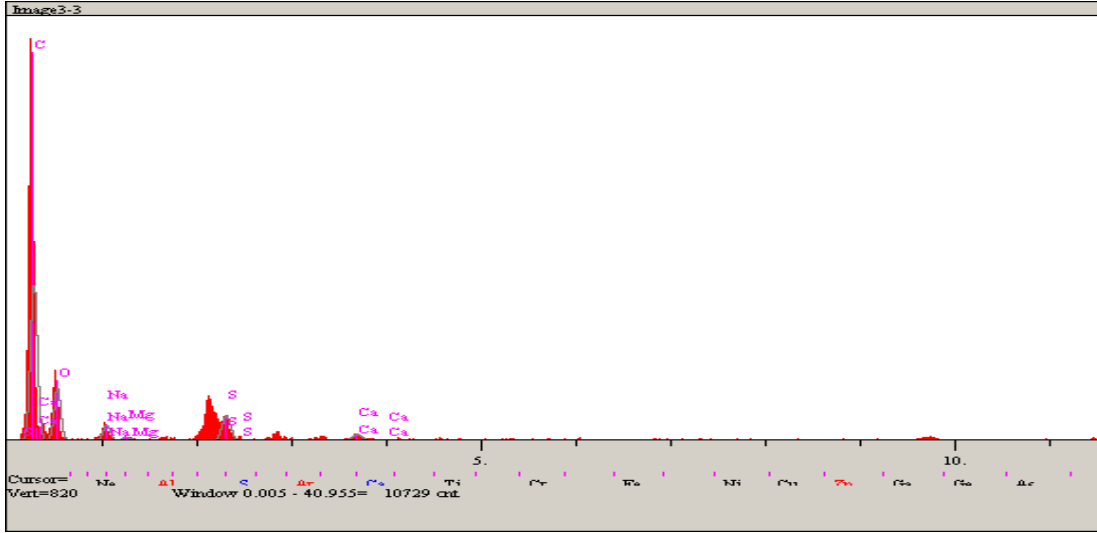
Tablo A.37. 100 μm -150 μm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	278.38	10.552	66.240	wt. %	
O	Ka	83.85	5.791	30.766	wt. %	
Na	Ka	21.59	2.938	1.003	wt. %	
S	Ka	61.74	4.969	1.453	wt. %	
Ca	Ka	18.71	2.735	0.538	wt. %	
				100.000	wt. %	Total



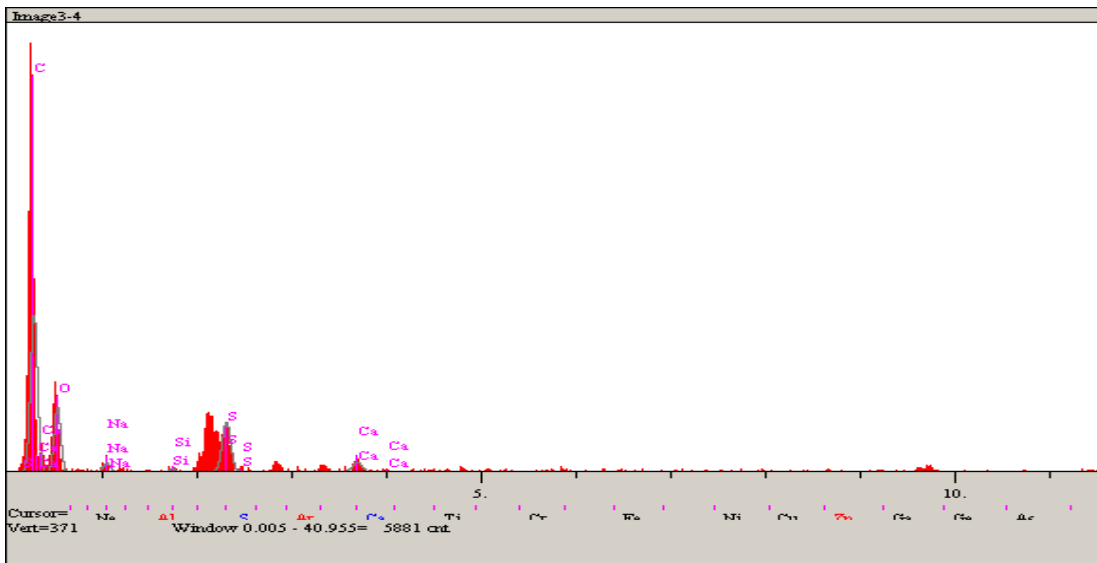
Tablo A.38. 100 μm -150 μm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	279.54	10.570	65.724	wt. %	
O	Ka	86.82	5.891	31.184	wt. %	
Na	Ka	26.86	3.276	1.239	wt. %	
Mg	Ka	5.76	1.517	0.179	wt. %	
S	Ka	53.43	4.621	1.252	wt. %	
Ca	Ka	14.78	2.431	0.422	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

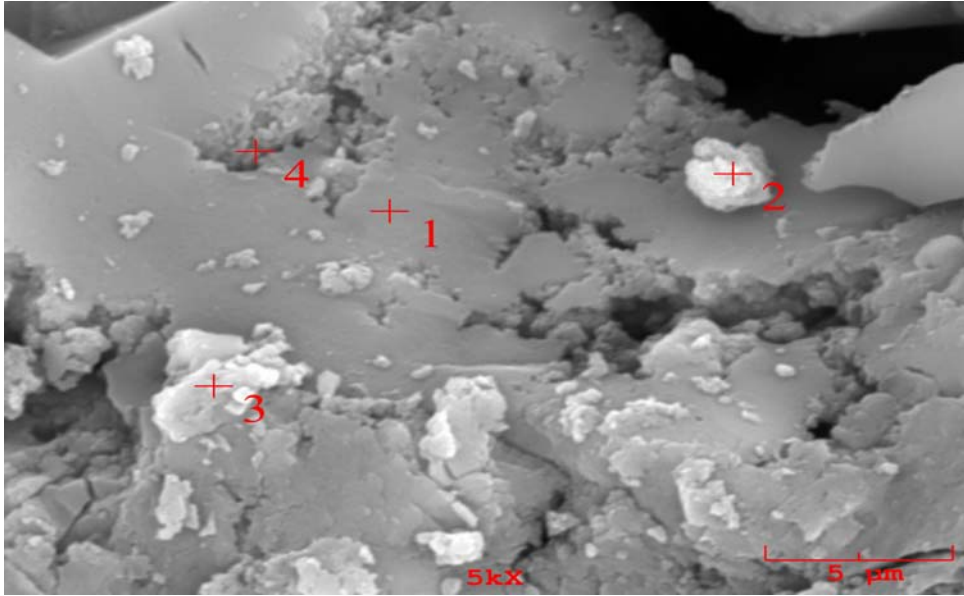


Tablo A.39. 100 μm -150 μm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	119.83	6.922	63.847	wt. %	
O	Ka	45.38	4.260	32.552	wt. %	
Na	Ka	7.12	1.687	0.675	wt. %	
Si	Ka	2.66	1.032	0.121	wt. %	
S	Ka	46.06	4.291	2.193	wt. %	
Ca	Ka	10.52	2.051	0.613	wt. %	
				100.000	wt. %	Total



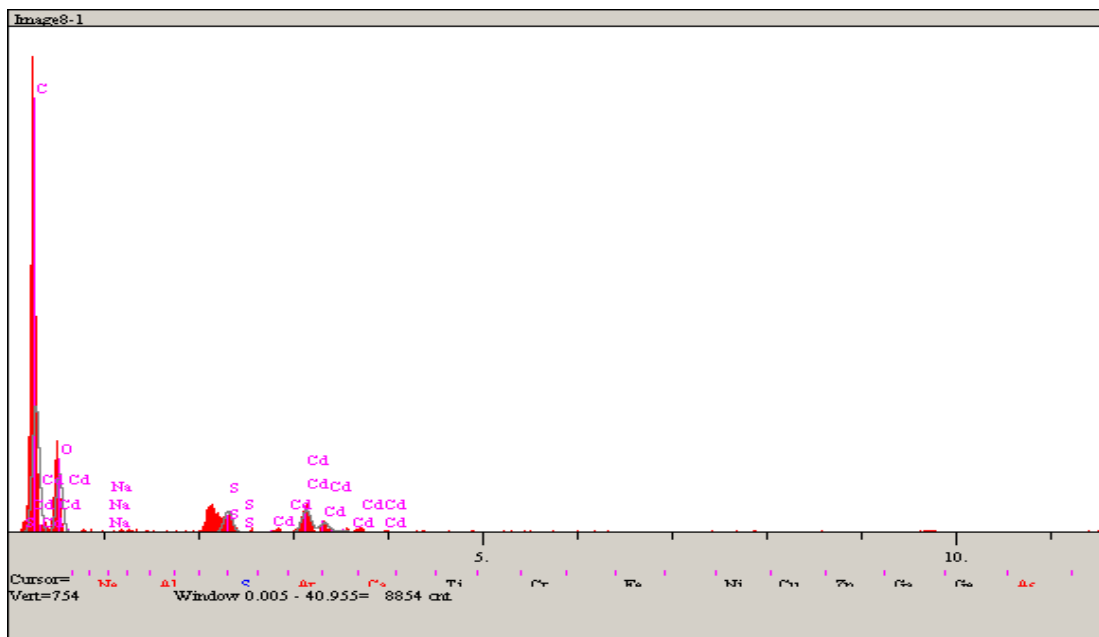
(11) 90°C' de Cd²⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki vales reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (Co=50mg/L)



Şekil A.11. 90°C' de Cd²⁺ adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki vales reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

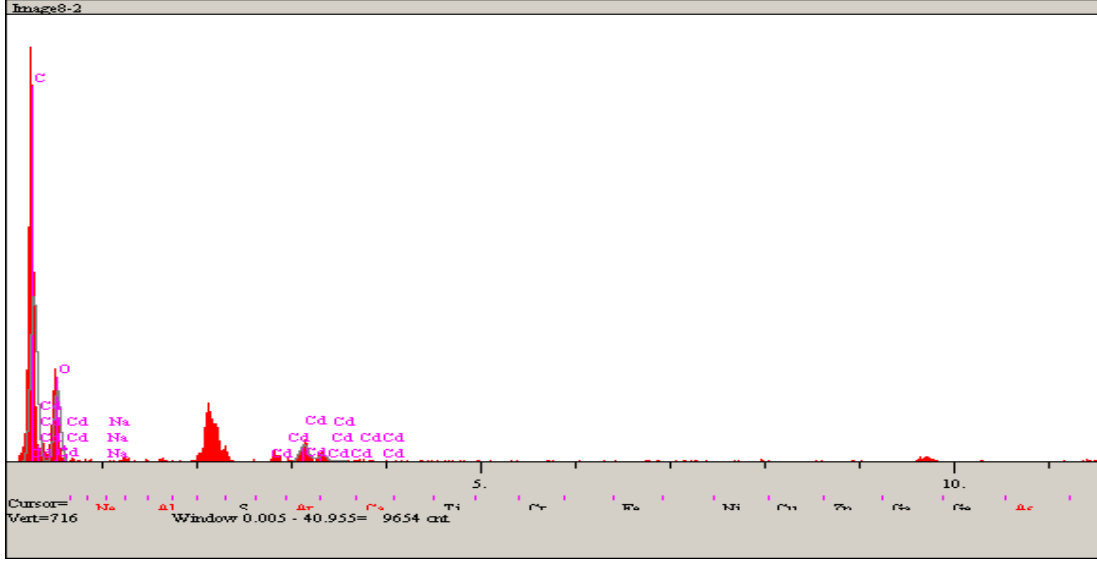
Tablo A.40. 90°C' de Cd²⁺ adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki vales reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	176.18	8.393	59.257	wt. %	
O	Ka	74.53	5.459	35.148	wt. %	
Na	Ka	0.57	0.479	0.041	wt. %	
S	Ka	34.69	3.724	1.220	wt. %	
Cd	La	41.07	4.052	4.334	wt. %	
				100.000	wt. %	Total



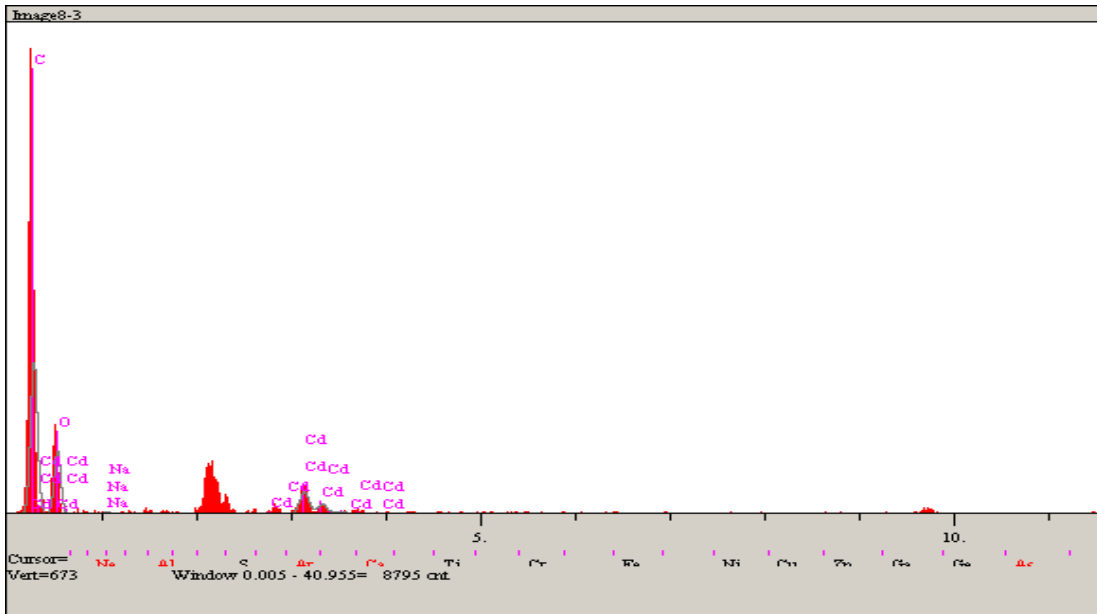
Tablo A.41. 90°C’ de Cd²⁺ adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	245.74	9.913	59.310	wt. %	
O	Ka	99.55	6.310	37.746	wt. %	
Na	Ka	1.12	0.668	0.067	wt. %	
Cd	La	33.34	3.652	2.877	wt. %	
				100.000	wt. %	Total



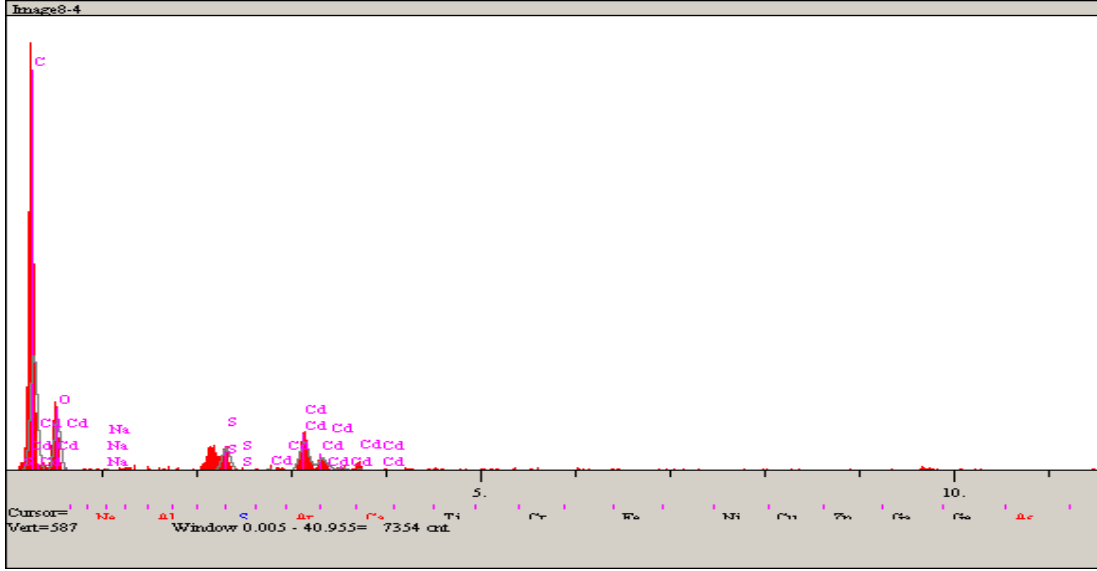
Tablo A.42. 90°C’ de Cd²⁺ adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	192.39	8.769	59.494	wt. %	
O	Ka	73.46	5.419	36.288	wt. %	
Na	Ka	2.23	0.943	0.172	wt. %	
Cd	La	36.32	3.810	4.046	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

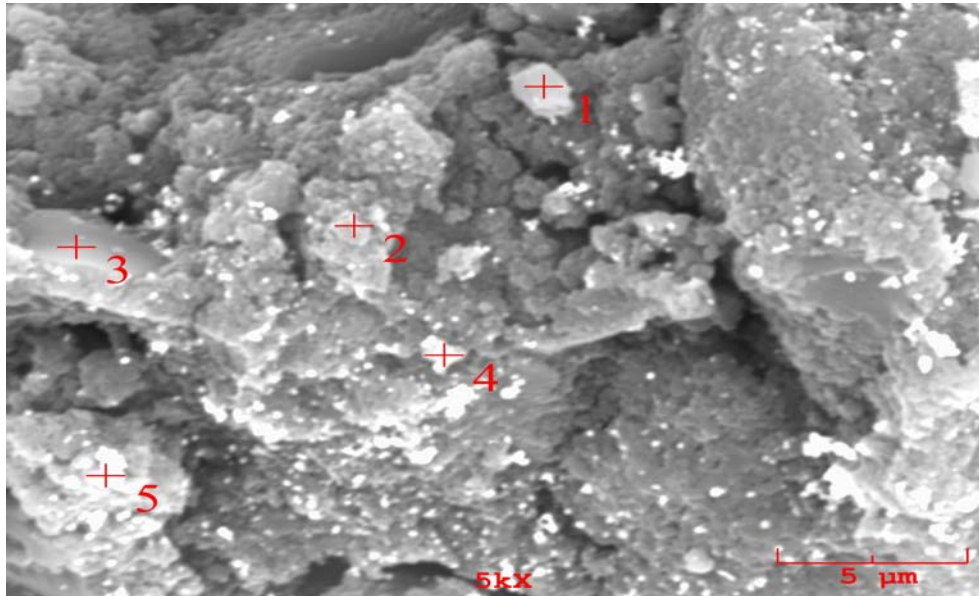


Tablo A.43. 90°C’ de Cd²⁺ adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	137.07	7.404	58.866	wt.%	
O	Ka	56.34	4.747	33.574	wt.%	
Na	Ka	1.42	0.753	0.128	wt.%	
S	Ka	31.96	3.575	1.418	wt.%	
Cd	La	45.22	4.253	6.014	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



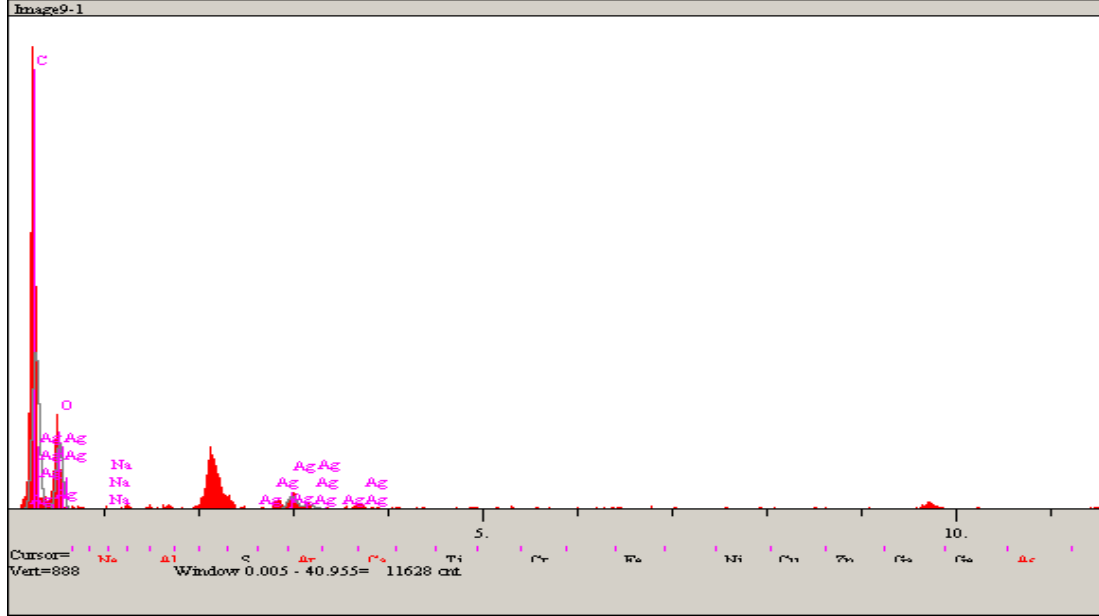
(12) 90°C’ de Ag⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C₀=30mg/L)



Şekil A.12. 90°C’ de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

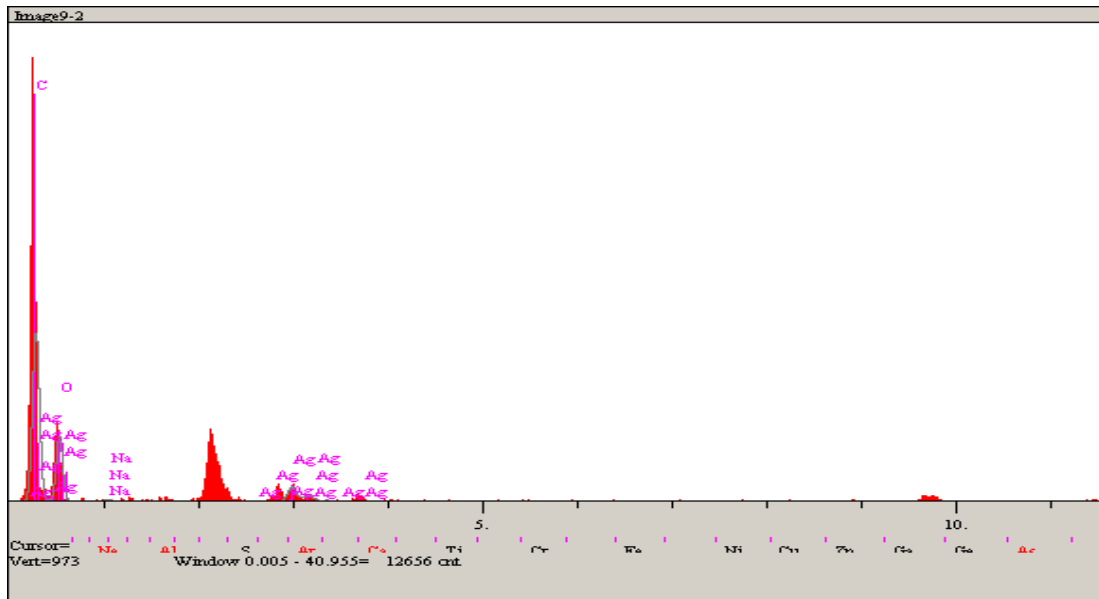
Tablo A.44. 90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	262.26	10.242	60.677	wt. %	
O	Ka	103.42	6.431	36.964	wt. %	
Na	Ka	1.97	0.888	0.113	wt. %	
Ag	La	28.56	3.380	2.246	wt. %	
				100.000	wt. %	Total



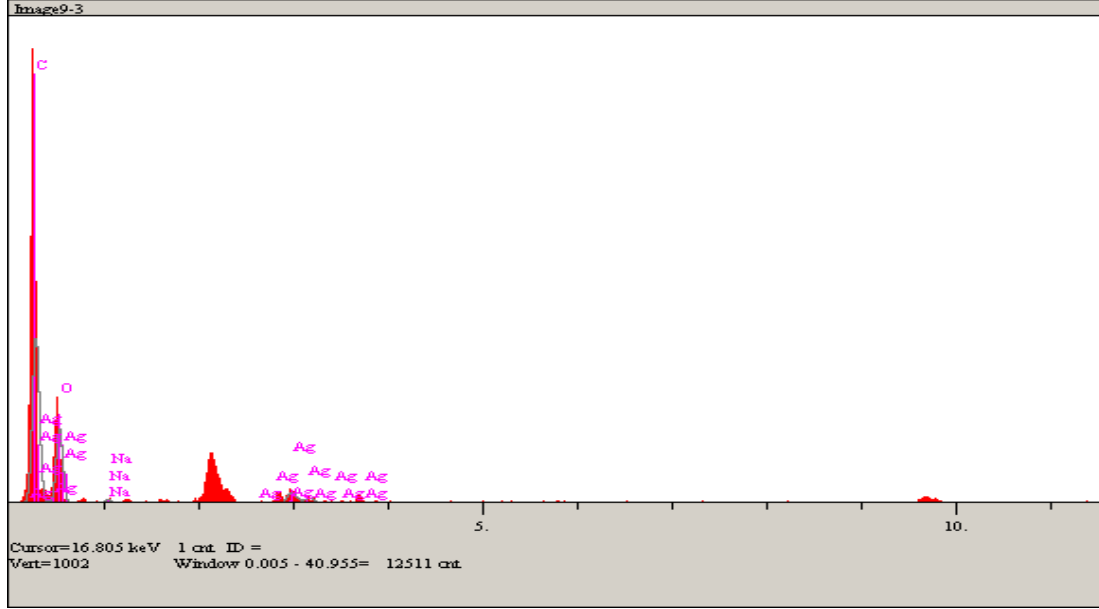
Tablo A.45. 90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	317.82	11.272	61.997	wt. %	
O	Ka	113.73	6.743	35.446	wt. %	
Na	Ka	4.28	1.308	0.207	wt. %	
Ag	La	35.14	3.748	2.350	wt. %	
				100.000	wt. %	Total



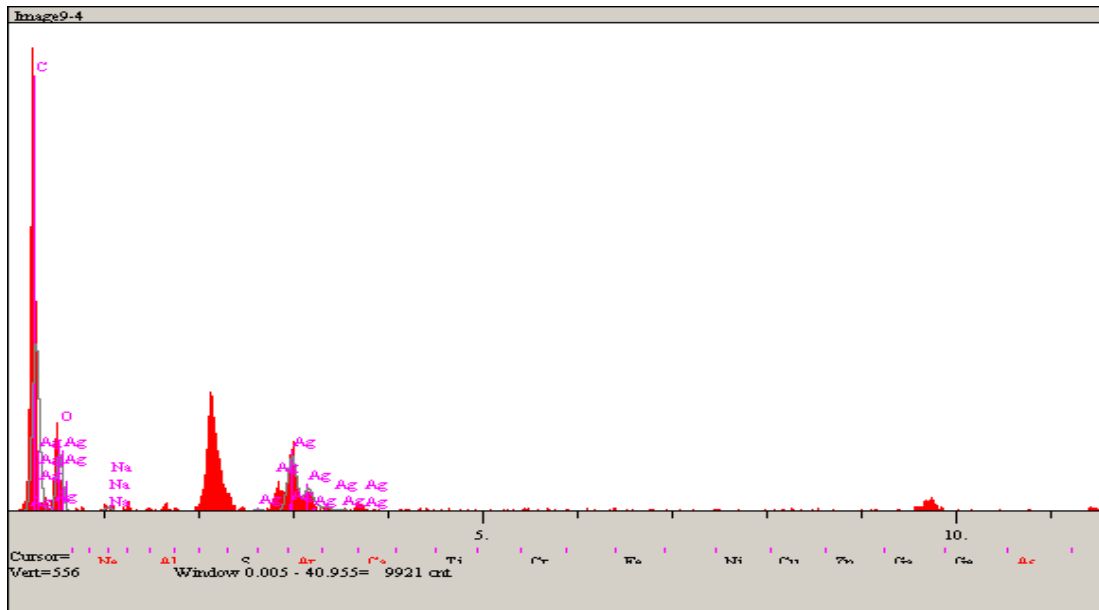
Tablo A.46. 90°C’ de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	313.71	11.199	59.918	wt.%	
O	Ka	132.19	7.270	38.160	wt.%	
Na	Ka	5.97	1.546	0.280	wt.%	
Ag	La	25.74	3.208	1.643	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



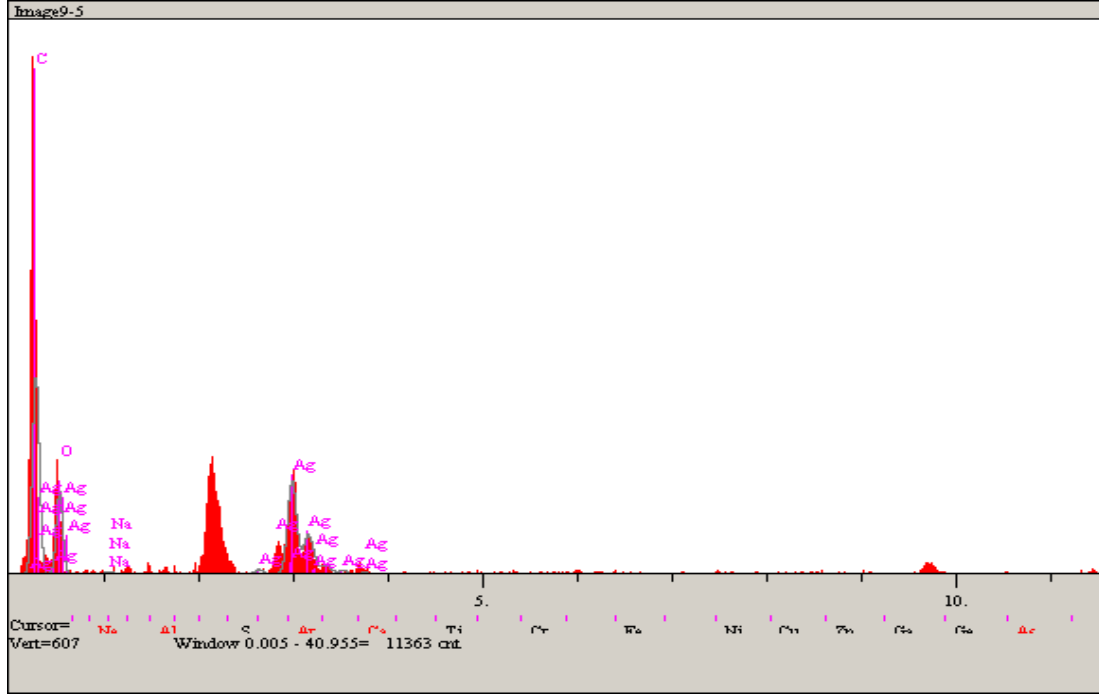
Tablo A.47. 90°C’ de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	177.60	8.427	61.276	wt.%	
O	Ka	56.62	4.758	28.999	wt.%	
Na	Ka	4.83	1.390	0.427	wt.%	
Ag	La	75.32	5.488	9.298	wt.%	
				100.000	wt.%	Total



Tablo A.48. 90°C’ de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 5. noktaya ait değerler

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	199.47	8.932	57.532	wt. %	
O	Ka	77.41	5.564	29.615	wt. %	
Na	Ka	3.07	1.109	0.231	wt. %	
Ag	La	122.52	7.000	12.622	wt. %	
				100.000	wt. %	Total



ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Sivas'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 1993 yılında kazandığı Erciyes Üniversitesi Fizik Bölümündeki eğitimini bırakarak; 1995 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı ve buradaki eğitimini 1999 yılında tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2000 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojisi Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2001 Yılında Yüksek Lisans çalışmasını bitirerek aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. Halen araştırma görevlisi olarak Çevre Mühendisliği Bölümünde görevine devam etmektedir.