

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

**GÜMÜŞ KAPLAMA ATIK SUYUNDAN GÜMÜŞÜN
GERİ KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif KURTULMUŞ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Murat TEKER

Mayıs 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ KAPLAMA ATIKSUYUNDAN GÜMÜŞÜN
GERİ KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif KURTULMUŞ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 17 / 04 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof.Dr. Murat TEKER
Jüri Başkanı


Prof.Dr. Osman TUTKUN
Üye


Yrd.Doç.Dr. Asude ATEŞ
Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakârlığı gösteren, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Murat Teker'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına katkıda bulunup her zaman destekleyen Yrd.Doç.Dr Hüseyin Karaca'ya ve tüm kimya bölümü hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan laboratuvar imkânlarından faydalanmamı sağlayan Adasu Genel Müdürlüğü Karaman Atık Su Arıtma Analiz laboratuvarı Çalışanlarına, imkânlarından yararlandığım Federal Elektrik AŞ'ye, İstanbul Üniversitesi Botanik Bahçesi öğretim üyelerine, bilgilerinden istifade ettiğim değerli eşim kimya yüksek mühendisi Yılmaz Kurtulmuş'a ve maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu Tezi destekleyen Sakarya Üniversitesi 2007.50.01.065 nolu proje olarak destekleyen BAPK'na teşekkürlerimi sunarım.

Elif KURTULMUŞ

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| TEŞEKKÜR | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ | vi |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | vii |
| TABLolar LİSTESİ | viii |
| ÖZET | ix |
| SUMMARY | x |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| GÜMÜŞ VE GÜMÜŞ KAPLAMA ile İLGİLİ GENEL BİLGİ | 2 |
| 2.1. Gümüş (Silver, Silber) Ag | 2 |
| 2.1.1. Tabiatta bulunuşu | 3 |
| 2.1.2. Tabiatta bulunuşu | 3 |
| 2.2. Gümüş Kaplama | 4 |
| 2.2.1. Metal kaplama | 4 |
| 2.2.2. Gümüş kaplama banyo bileşenleri ve çalışma prensipleri | 6 |
| BÖLÜM 3. | |
| ADSORPSİYON | 9 |
| 3.1. Adsorplayıcının Özellikleri | 10 |
| 3.2. Yüzeyin Adsorpsiyona Etkisi | 10 |
| 3.3. Fiziksel Adsorpsiyon | 11 |
| 3.4. Çözünmüş Maddelerin Solidler Tarafından Adsorpsiyonu | 11 |

| | |
|--|----|
| 3.4.1. Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon | 11 |
| 3.4.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon | 12 |
| 3.5. Adsorpsiyon İzotermi | 13 |
| 3.5.1. Freundlich izotermi | 13 |
| 3.5.2. Langmuir izotermi | 14 |
| 3.5.3. B.E.T izotermi | 14 |
| BÖLÜM 4. | |
| SU SÜMBÜLÜ | 16 |
| 4.1. Ağır Metallerin Bitkiler Tarafından Adsorbsiyonu | 18 |
| BÖLÜM 5. | |
| DENEYSEL BÖLÜM | 19 |
| 5.1. Kullanılan Cihaz ve Materyaller | 19 |
| 5.1.1. Kullanılan cihazlar | 19 |
| 5.1.2. Kullanılan materyaller | 19 |
| 5.2. Su Sümbülü Bitki Köklerinin Adsorpsiyona Hazırlanması | 19 |
| 5.3. Deneysel Çalışmaların Yapılışı | 20 |
| 5.3.1. pH ile adsorpsiyonun değişimi | 20 |
| 5.3.2. Konsantrasyon ve sıcaklık ile adsorpsiyonun değişimi | 21 |
| 5.3.3. Doz ile adsorpsiyonun değişimi | 21 |
| 5.3.4. Karıştırma hızı ile adsorpsiyonun değişimi | 21 |
| 5.3.5. Karıştırma süresi ile adsorpsiyonun değişimi | 22 |
| BÖLÜM 6. | |
| SONUÇLAR | 23 |
| 6.1. pH ile Adsorpsiyonun Değişimi | 23 |
| 6.2. Konsantrasyon ve Sıcaklık ile Adsorpsiyonun Değişimi | 24 |
| 6.3. Doz ile Adsorpsiyonun Değişimi | 30 |
| 6.4. Karıştırma Hızı ile Adsorpsiyonun Değişimi | 31 |
| 6.5. Karıştırma Süresi ile Adsorpsiyonun Değişimi | 32 |

| | |
|----------------------------|----|
| BÖLÜM 7. | |
| TARTIŞMA VE ÖNERİLER | 33 |
| KAYNAKLAR..... | 35 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 39 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|--------------------------------|---|
| Ag | : Gümüş |
| K ₂ CO ₂ | : Potasyumkarbonat |
| KAg(CN) ₂ | : Potasyumgümüşsiyanür |
| KCN | : Potasyumsiyaniür |
| C ₀ | : Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu |
| C _s | : Çözeltideki son konsantrasyon |
| pH | : Çözeltideki hidrojen iyonu molardeğişimin eksi logaritması değişimin eksi logaritması |
| ABS | : Akrilnitril – Butadion – Stiroil |
| AAS | : Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi |
| B.E.T | : Brunauer, Emmett, Teller |
| °C | : Santigrad derece |
| cm ³ | : Santimetre küp |
| dk | : Dakika |
| g | : Gram |
| K | : Kelvin |
| ppm | : Milligram/litre |
| rpm | : Devir/dakika |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 4.1. Su sümbülü bitkisi..... | 16 |
| Şekil 5.1. AgNO ₃ standart eğrisi | 20 |
| Şekil 6.1. % Adsorpsiyon - pH değişim grafiği | 24 |
| Şekil 6.2. % Adsorpsiyon - Co değişim grafiği | 25 |
| Şekil 6.3. % Adsorpsiyon - Co değişim grafiği | 26 |
| Şekil 6.4. Ag ⁺ iyonunun Freundlich izoterminde Log Cs - Log (x/m) eğrisi | 27 |
| Şekil 6.5. Ag ⁺ iyonunun Freundlich izoterminde Log Cs - Log (x/m) eğrisi | 28 |
| Şekil 6.6. Ag ⁺ iyonunun Langmuir izoterminde Cs - Cs/x/m grafiği | 29 |
| Şekil 6.7. Ag ⁺ iyonunun Langmuir izoterminde Cs - Cs/x/m grafiği | 29 |
| Şekil 6.8. % Adsorpsiyon-doz değişim grafiği | 30 |
| Şekil 6.9. % Adsorpsiyon - karıştırma hızı değişim grafiği | 31 |
| Şekil 6.10. % Adsorpsiyon - karıştırma süresi değişim grafiği..... | 32 |

TABLolar LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1. Gümüş'ün Özellikleri | 3 |
| Tablo 5.1. AgNO ₃ standart çözeltisine ait ads.değerleri | 20 |
| Tablo 6.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi | 23 |
| Tablo 6.2. 20 °C 'de adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi | 24 |
| Tablo 6.3. 35°C'de adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi | 25 |
| Tablo 6.4. Freundlich izoterm verileri | 26 |
| Tablo 6.5. Langmuir izoterm verileri | 28 |
| Tablo 6.6. Adsorpsiyonun doz ile değişimi | 30 |
| Tablo 6.7. Adsorpsiyonun karıştırma hızı ile değişimi | 31 |
| Tablo 6.8. Adsorpsiyonun karıştırma süresi ile değişimi..... | 32 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Gümüşün geri kazanılması, gümüşün biyosorpsiyonu, adsorpsiyon

Gümüş nitrat çözeltisinden gümüşün su sümbülü bitki kökü tarafından adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında pH, konsantrasyon ve sıcaklık, adsorban dozu, karıştırma süresi, karıştırma hızı değişiminin etkisi araştırıldı.

Gümüş için uygun adsorpsiyon şartları olarak; pH=2, konsantrasyon=50 ppm, doz=0,2 g. karıştırma süresi =15 dk., karıştırma hızı =150 rpm olduğu belirlendi.

Konsantrasyon ve sıcaklıkla ilgili deneysel çalışmaların sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulandı. Freundlich izoterm sabitleri 293 K ve 318 K olmak üzere iki sıcaklıkta hesaplandı. Freundlich izoterminden, adsorpsiyonun 293 K sıcaklığının lehine olduğu tespit edildi.

THE REMOVAL OF SILVER FROM ELECTROPLATING WASTEWATER

SUMMARY

Keywords: removal of silver, biosorption of silver adsorption, silver adsorption

The effects of pH, concentration, temperature adsorbent dosage, contact time and shaking rate to adsorption of silver in the silver nitrate solution by water hyacinth were investigated.

The optimum adsorption conditions of silver were determined as 2 of pH , 50 ppm of concentration, 0,2 g of water hyacinth dosage , 15 minute of contact time and 150 rpm of shaking rate.

Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were examined in the results of the experiments on the concentration at 293 K and 318 K Freundlich isotherm constants were calculated at both 293 K and 318 K. It has been determined from the values of Freundlich isotherm that adsorption is in favour of 293 K.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Gümüş büyük yansıma yeteneği, elektrik geçirgenliğinin yüksek olması, organik maddelere ve derişik asitlere dayanıklılığı gibi özelliklerinden dolayı metal endüstrisinde en çok kullanılan metaller arasındadır. İşletmelerde gümüş sarf malzeme maliyetinin yüksek olması sebebiyle bazı metallerin üzerine ince bir tabaka gümüş kaplanmak şartıyla da metal endüstrisinde kullanılmaktadır. Örn; Demir, bakır, alüminyum ve pirinç üzerine gümüş kaplandığında dayanıklı, korozyona dayanıklı bir tabaka elde edilir [1,2].

Ülkemizde galvanoteknik sanayi metal endüstrisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Üretim faaliyetlerinin günden güne artması ve endüstrinin gelişmesiyle galvanoteknik sanayi sarf malzeme kullanımının artması metal kaplama fabrikalarının atık su deşarjından çevreye bazı metallerin geçmesi söz konusu olmuştur.

Bu tip atık suların doğal yöntemlerle temizlenerek metallerin geri kazanılması ile ilgili son yıllarda bir çok çalışma yapılmıştır [3-7]. Bunlardan biri olan su sümbülü ile ilgili de birçok araştırma ve inceleme vardır [8-10].

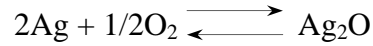
Bu çalışmada gümüşün, laboratuarda hazırlanan çözeltisinden ve metal kaplama fabrikasından alınan atık su numunesinden temizlenerek geri kazanılması incelenmiştir.

Çalışma sonucunda gümüşün geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu sebeple kullanıldığı proseslerde tekrar geri dönüşüm işlemiyle gümüş sarfiyatı en aza indirilecek ve sarf malzeme maliyetinin düşmesine sebep olacaktır. Gümüş kaplama banyosu durulama sularının deşarjındaki kimyasalların çevre kirliliğine etkilerinin azalması yönünde de katkı sağlanacaktır.

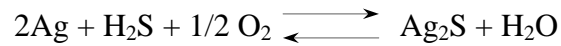
BÖLÜM 2. GÜMÜŞ VE GÜMÜŞ KAPLAMA İLE İLGİLİ GENEL BİLGİ

2.1. Gümüş (Silver, Silber) Ag

Gümüş parlak beyaz, oktaedrik kristaller içeren bir metaldir. Gümüşün özgül ağırlığı 10.50 g/cm³ olup erime ve kaynama noktası sırasıyla 950.5 °C ,1980 °C'dir. Gaz halinde mavi renkli ve tek atomludur. Elektrik iletkenliği en iyi olan metaldir. (18 °C de 6,14 x 10⁵ mho). Çok kolay tel ve levha durumuna gelebilmektedir. Soy bir metal olduğundan yüksek sıcaklıkta bile havadaki oksijenden etkilenmemektedir. Ancak saf oksijen ile belli bir basınç ve sıcaklıkta



dengesine uyararak yükseltgenmektedir. Gümüş malzemelerin kararması havada hemen her zaman bulunan çok az orandaki hidrojen sülfür gazının etkisi ile olmaktadır.



Yükseltgen olmayan asitlerden gümüş etkilenmemektedir. Ancak nitrat asidi ve sıcak sülfat asidinde çözünmektedir. Oksidasyon sayısı genellikle 1+ olmakla birlikte bazen 2+ da olabilmektedir. (AgF₂) 3+ oksidasyon sayılı gümüş periyodat, K₇[Ag(IO₆)₂] veya potasyum tetrafluorür, KAgF₄.

Gümüş kimya laboratuvarlarında, bazlara dayanıklı kaplar ve ayna yapımında, diş dolgularında kullanılır. Kolloidal gümüş (Kollargol, Protargol) bakteri öldürücü etki gösterir. Gümüş bileşikleri arasında en önemlileri Ag₂O ve AgNO₃ 'tır [11].

Tablo 2.1. Gümüş'ün Özellikleri

| | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| Z | 47 |
| Atom Tartısı | 107,87 |
| İzotopların Kütle Numarası | 107,109 |
| Elektron Düzeni | Kr 4d ¹⁰ 5s ¹ |
| Oksidasyon Sayısı | 1+ |
| Özgül Ağırlık | 10,5 gr/dm ³ |
| Kaynama Noktası | 960,5 °C |

2.1.1. Tabiatta bulunuşu

Gümüş, soy bir metal olduğundan doğada genellikle metal şeklinde ve bir kısım da mineralleri halinde bulunmaktadır. En önemli mineralleri Argentit Ag₂S, Arsenikli Gümüş galeni Ag₃AsS₃ Antimonlu Gümüş galeni As₂SbS₃, Kerargirittir. AgCl-Simli kurşun adlı mineral bileşiminde olup Ag içermektedir.

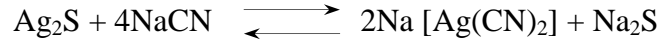
2.1.2. Gümüşün elde edilmesi

1. Kupelasyon Yöntemi: Kurşun içeren gümüş minerallerinde gümüş çeşitli yollarla elde edilmektedir. Bunlardan biri doğrudan doğruya yükseltgenmedir. Böylece Kurşun, okside dönüşürken Ag metalik olarak kalmaktadır.

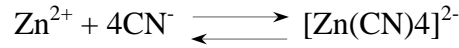
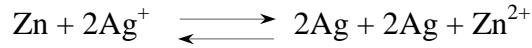
2. Parkins Yöntemi: Yüksek sıcaklıklarda, erimiş çinkonun gümüşü iyi, kurşunu az çözebilmesinden yararlanılmaktadır. Bu şekilde gümüş çinko içinde zenginleşerek kurşundan ayrılmış olacaktır ve çinkonun gümüşten destile edilerek ayrılmasından gümüş kazanılmaktadır.

3. Pattison Yöntemi: Gümüş içeren erimiş kurşun kristallendirirken önce saf kurşun ayrılmakta ve erimiş alaşım gümüş yönünden giderek zenginleşmektedir.

4. Diğer bir önemli yöntem sülfür içeren gümüş minerallerinden gümüşün sodyum siyanürle kompleks halinde bağlanarak çözülmesi temeline dayanmaktadır.



Böylece ele geçen çözeltiye alüminyum veya çinko çubuklar daldırılarak Gümüş metali bunların üzerinde toplanır:



2.2. Gümüş Kaplama

2.2.1. Metal kaplama

Elektrolitik yolla metal kaplamacılığı 1843 yılında başlamış, R. Boettper ilk nikel kaplamayı yapmıştır. Banyo içeriği nikel sülfat ve amonyum sülfattır. 1849' da ilk olarak ticari anlamda nikel kaplamacılığı başlamıştır. Gittikçe yeni terkipler geliştirilmiş ve karbonlu anotlar kullanılmaya başlanmıştır. 1912' de İngiltere' de ilk parlatici kullanılmıştır. 1915' ten sonra gelişmeler hızla artmış, Watt's ve De Verter özellikle kaplamada kalite kontrolün, 1935' te Thopson pH kontrolünün önemini belirtmişlerdir.. Modern parlak nikel banyolarının ticari anlamda değer kazanması ve kullanılmasını Schlötter başlatmıştır. Zamanla birçok gelişme olmuştur.. İlk krom kaplamayı 1843' te Antoine Clesar Becquerel uygulamıştır. Kitabında krom klorür (CrCl_3) ve krom sülfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ kullandığını belirtmektedir. Kromik asit çözeltisinden ilk krom kaplama 1856' da Geuther tarafından yapılmıştır.. 1919-1924 yıllarında Sargeut uzun çalışmalar sonucunda kromik asit çözeltisinin pratik ve uygunluğunu kitabında belirtmiştir.

Elektrolitik olarak metalik bir eşyanın başka bir metal tabakasıyla kaplanması şu amaçlarla yapılır:

1. Korozyona karşı koruma dayanıklılığın artırılması,
2. Dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünüm,
3. Aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklılığın artırılması,
4. Kalıpların ve piston yataklarının darbelere karşı dayanıklılığının artırılması için [1,2].

Diğer bir metal kaplama şekli de ergimiş çinko içerisinde daldırma yolu ile yapılan galvanizlemedir. Bu yöntem temel metale tutunma ve dayanıklılık bakımından en tercih edilenidir. Bu teknik bugün o kadar ilerlemiştir ki ABS (Akrilnitril – Butadion – Stiro) cinsi plastiklerin (ki bunlar iletken değildirler) bazı ön işlemlerden sonra iletken hale getirilerek istenilen kaplamalarla (bakır, nikel, krom, altın, sarı ve gümüş) kaplanmaları kabil olmaktadır. Bu kaplama cinsleri sadece dekoratif amaçlı ve ince kaplamalardır. Kaplanacak parçalar radyo, televizyon düğmeleri, küçük panolar ve bijuteride kullanılan parçalardır. Bu plastikler enjeksiyon makinelerinde şekillendirildikten sonra iletken hale getirilerek istenilen kaplama yapılabilmektedir.

Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan cisim uygun bir elektrolite batırılmakta ve katot olarak kullanılmaktadır.. Anot ise çöken metalden (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99.998) olmaktadır. Krom kaplamada ise çözünmeyen kurşun anot (%7 Sn+%93 Pb) kullanılmaktadır.. Elektrolitik yolla kaplamada kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır. Redresörlerden yararlanılmaktadır. Redresörlerin uygulama şekli 10 – 20 V ve 1200 – 2500 A verecek şekilde ayarlanmaktadır. Kademeli değil, değişken (variabl) redresörler tercih edilmektedir.

Elektrolitik olarak elde edilen bir metal tabakasını biçim ve yapısı yalnız metal cinsine değil, elektroliz koşullarına da bağlıdır. Bununla beraber işleme etki eden çeşitli yapıda tabakalar elde edilebilmektedir. Bugün gerek metalografik, gerek X ışınları düfraksion yöntemleriyle metallerin kristal bir yapıda oldukları saptanmıştır. Buna göre katod da bir metalin çökmesi bir kristalleşme olarak düşünülmektedir. Çözüntünün özellikleri kristalin yapısına ve büyüklüğüne bağlıdır. Kristallerin oluşma biçimi iki etkene bağlıdır:

- Kristallerin oluşum hızı,
- Kristallerin gelişme hızı.

Eğer kristal zerrelere büyüme hızları bunların oluşum hızından çok daha büyük ise çöküntü büyük kristaller halinde olur. Demek oluyor ki zerrelere oluşumunu kolaylaştıran koşullarda, küçük kristaller meydana gelir, küçük kristalli yapı gayet düzgün ince ve yapışık bir tabaka sağlar.

2.2.2. Gümüş kaplama banyo bileşenleri ve çalışma prensipleri

Siyanürlü banyolarda genellikle; Gümüşsiyanür, Sodyum ve Potasyumsiyaniür ve Sodyum veya Potasyumkarbonat kullanılmaktadır.. Banyoda Potasyum bileşiği, Sodyum bileşiğine nazaran daha yüksek, KATOD AKIMINA müsaade eder. Ve büyük bir iletkenliğe sahiptir. Kuvvetli gümüş banyolarında elektrolite: 25 ile 30 gr/lt. Gümüş bulunmalıdır.

1 – Ön gümüş banyosu;

| | | |
|--|----------------------|---------------------|
| Potasyumsiyaniür (%54 Ag) | KAg(CN) ₂ | 8 gr/lt. |
| Potasyumsiyaniür | KCN | 80 gr/lt. |
| Anod | – | Paslanmaz Çelik |
| Banyo sıcaklığı : | | 18 – 20° C |
| Katod akım yoğunluğu : | | 2 A/dm ² |
| Banyo gerilimi : (Anod katot arası 15 cm için) | | 4 – 6 V. |

Analiz değerleri:

| | |
|------------------------------------|--------------------|
| Banyodaki Gümüş miktarı : | 3 – 4 gr/lt. Ag |
| Serbest Potasyumsiyaniür miktarı : | 60 – 80 gr/lt. KCN |

2 – Kuvvetli gümüş kaplama banyosu;

| | | |
|---------------------------|----------------------|-----------|
| Potasyumsiyaniür (%54 Ag) | KAg(CN) ₂ | 50 gr/lt. |
|---------------------------|----------------------|-----------|

| | | |
|------------------|--------------------------------|-----------|
| Potasyumsiyaniir | KCN | 25 gr/lt. |
| Potasyumkarbonat | K ₂ CO ₂ | 30 gr/lt. |
| Anod : | | Gümüş |

| | |
|---|-----------------------------|
| Katod akım yoğunluğu : (hareketsiz banyoda) | 0,3 – 0,5 A/dm ² |
| Katod akım yoğunluğu : (hareketli banyoda) | 1 – 1,5 A/dm ² |
| Banyo sıcaklığı : | 18 – 24° C |
| Banyo alışma gerilimi : (An. – kat. 15 cm. için) | 0,7 – 1 V. |

Analiz değerleri:

| | |
|---|---|
| Banyodaki Gümüş miktarı : | 25 – 30 gr/lt. Ag |
| Serbest Potasyumsiyaniir : | |
| (% 70 – 100 Gümüşlü) | 25 – 30 gr/lt. KCN |
| Potasyumkarbonat | |
| (Bu değerin üzerine asla çıkılmamalıdır.) | 100 gr/lt. K ₂ CO ₂ |

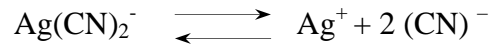
Katod Reaksiyonu ;

Alkali özeltide, Gümüşsiyaniir metal taşır.

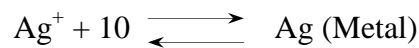


Ve kompleks Potasyumgümüşsiyaniir tuzu oluşur. Bu tuz çözeltide kompleks anyon:

Ag(CN)_2^- verir.



Burada, Gümüş katyonu (Ag^+) bir elektron alarak :



Gümüş metal haline geçmektedir.

Bu banyolarda, serbest Siyanür: % 70 – 100 arasında olmalıdır. Bakır, Pirinç, yeni Gümüş, veya kalayın direkt Gümüş kaplanmasında elektrolitteki Gümüş metal : 10 ile 25 gr/lt. ve Serbest Siyanürde : %70 – 100 olmalıdır. Fazla olması halinde, kaplama süngerimsi olur.

Gümüş kaplamada iki yöntem vardır.

1. Normal elektroliz yoluyla Gümüş kaplama.
2. Elektrik Akımı olmaksızın ön Gümüş kaplama banyosu ile ince bir şerit halinde Gümüş kaplama.

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

Yoğunlaşabilen gazların bir katı yüzey tarafından tutulduğu, uzun zamandan beri bilinmekteydi. 1777’de Fontana kalsine edilmiş odun kömürünün ün çeşitli gazları kendi hacminin birkaç katı kadar miktarı adsorpladığını ifade etmiştir. Aynı yıllarda Sheele odun kömürünün ısıtıldığında havayı açığa çıkardığını ve soğutulduğunda tekrar adsorplandığını deneysel olarak kaydetmiştir.

1814 yılında SAUSSURE bir gazdan diğerine, odun kömüründen diğer bir katıya kadar değişen tutma olaylarında, katının bir adsorpsiyon gücü ve bununda katının açığıdaki yüzey alanına bağlı olduğunu ifade ederek, 1843’ de Mitescherlich tarafından odun kömürünün adsorpsiyonunda gözeneklerinin büyük olduğunu kesin bir şekilde açıklamasına yardımcı olmuştur. Yüzey alanı ve gözeneklilik(gözenek hacmi)sadece odun kömüründe değil, diğer katılarında dahil olduğu geniş bir aralıkta adsorpsiyon olduğunu ifade eder [12,13].

Adsorpsiyon terimi 1881’ de Kayser tarafından kullanılmış ve serbest yüzeylerde gazların yoğunlaşması şeklinde ifade etmiştir.1909 yılında ise Mc Bain adsorpsiyon ve absorpsiyon terimini içine alan “Sorpsiyon” ifadesini kullanmıştır [12,14].

Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayı birbirine karıştırılmamalıdır, absorpsiyon olayında, absorblanan madde absorblayıcı maddenin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde bir birikme olur. Yüzeyde tutulan bu maddenin uygun koşullarda tekrar serbest hale geçmesine Desorpsiyon denir.

Bir solidin ya da bir likidin sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına Adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde ise desorpsiyon olayı meydana gelir [12,15]. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri

gelir. Yüzeyde derişimi artmış olan cisme adsorplanmış madde (adsorbat), yüzeyde tutan maddeye ise adsorplayıcı madde (adsorban) isimleri verilir.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyonda katının gözenekli olması ara yüzeyi arttıracğından, adsorpsiyon olayı gözenekli katılarda gözenekli olmayanlara oranla çok büyüktür [12,16].

Adsorpsiyon doğadaki iyonik filtrasyon mekanizmaları içinde geniş bir alanda hareket eden ve işlevini yerine getirerek doğanın oto kontrolüne yardımcı olan son derece önemli bir yöntemdir [12,17].

3.1. Adsorplayıcının Özellikleri

Adsorplayıcının ön önemli karakteristiğı onun gözenekliliğidir. Gözenekliliğı, gözeneklerin toplam hacminin dispers sisteminin toplam hacmine oranı olarak verilir. Ancak burada, gözeneklilik kavramı adsorbanın gözenekli olmasını gerektirmez. Gözenekli olmayan partiküller arası boşluklar gözenekliliktir. Partikül boyutuna bağılı olarak yapı makro ya da mikro gözenekli olarak kabul edilir. Gözenek genişliliğı 20 \AA altında olanlar mikro gözenekli $20 - 200 \text{ \AA}$ arasındakiler orta gözenekli, 200 \AA üstünde olanlar makro gözenekli kabul edilir.

Gözenekli olamayan partiküllerden meydana gelen adsorban olarak karbon siyahı, kolloidal silika, oksitlerin ve tuzların mikro kristallerinin tanesi (TiO_2 ve BaSO_4 gibi) silikajen, aliminajen, aktif karbon, gözenekli camlar ve zeolitlerdir [12,14].

3.2. Yüzeyin Adsorpsiyona Etkisi

Çok dikkatli bir şekilde temizlenen yüzeyler bile mikroskobik bir hassasiyetle düzgün değıllerdir, bu değışen bölge civarında girinti ve çıkıntılar ile düzensizlik gösterirler. Bu düzensiz bölgeler yüzey kuvvetlerinin dengelenmemiş olmasından dolayı kısmen hassastırlar. Bu bölgelerde katıların yüzey atomları, gaz ya da likit faz etrafındaki moleküller veya atomlarla etkileşebilirler. Aynı şekilde saf kristallerin

yüzeylerindeki etki alanları, kristaldeki atomik yapı nedeniyle düzensizdir. Böyle yüzeylerdeki yerler veya aktif merkezler adsorpsiyonu arttırmaktadır [12,18,19].

3.3. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış moleküllerin adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasında var olan Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Seçimliliği azdır ve katının bütün yüzeyini ilgilendirir, adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur.

Fiziksel adsorpsiyon solidlerin Aktivasyon enerjisinde büyük miktarda azalmalar mümkün olmadığından dolayı moleküller arası tepkimelerde, katıların katalitik aktiviteleriyle açıklanamaz [12,20].

Yüzey atomlarının tepkimesi ve oluşan serbest radikaller, küçük aktivasyon enerjisine sahiptir ve fiziksel adsorpsiyon burada rol oynayabilir [12,20].

Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı 10 kcal veya daha azdır [12,21]. Gazlarda ise sıvılaştırma ısısı mertebesinde [12,22].

3.4. Çözünmüş Maddelerin Solidler Tarafından Adsorpsiyonu

Çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu iki şekilde olur.

3.4.1. Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Çözünmüş maddelerin çözelti yüzeyinde ve çözelti içindeki dağılımları farklıdır. W. Gibbs' e göre; yüzey gerilimi azaltan cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları likid içindekinden daha fazladır ve yüzey gerilimi artırılan cisimler için ise daha azdır. Birinci durumda adsorpsiyon pozitifdir [12,23].

Bir cisim, yüksek gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha kuvvetli adsorplanır. Adsorplanmış bir cismin, kendisine oranla daha kuvvetle

adsorplanan bir başka cisim tarafından adsorban yüzeyinden alınabilir [12,15,23]. Gibbs'e göre;

$$S = -\frac{C}{RT} \frac{dy}{dC}$$

denklemini verilmiştir. Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözülmüş maddenin konsantrasyonuna bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur. Adsorpsiyon kimyasala değişiminin olmadığı olaylarda iki yönlüdür. Adsorpsiyon izotermi ise, gaz adsorpsiyonunkine benzer ve izoterm bağıntıları yaklaşık kullanılabilir, ancak gazın kısmi basıncı yerine çözülmüş maddenin konsantrasyonu yer alır; çözeltilerden adsorpsiyonda, Freundlich ve Langmuir izotermi başarılı sonuçlar vermektedir [12,24]. Freundlich denklemini,

$$\frac{x}{m} = k.C^n$$

bağıntısı ile ifade edilmiştir. Langmuir denklemini ise;

$$\frac{C_s}{x/m} = \frac{1}{KXm} + \frac{C_s}{Xm}$$

Bağıntısı ile ifade edilmiştir.

Çözeltilerde Freundlich izotermi, Langmuir izoterm eşitliğinden daha iyi sonuç verir [12,25]. Freundlich eşitliğinde log x/m ile log C arasında çizilen grafikten ortaya çıkan doğrunun eğimi 1/n, ordinatı kestiği noktada k sabitini verir [12,21].

3.4.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon

Farklı kimyasal yapıya sahip iki faz birbiriyle temasta bulunursa iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark, ara yüzeyin bir tarafını pozitif diğer tarafına diğer tarafına negatif yükleyerek yük ayırması yapar. Eğer fazın birisi

solid diğeri bir elektrolit çözeltilde ise bir çok yapıda çift tabaka oluşabilir. Solid yüzeyin pozitif yüklendiği varsayılırsa elektrolit çözelti negatif yüke sahip olur. İlk olasılık olarak, negatif yük solid yüzeyden kısa bir δ uzaklığında yer alır. İkinci bir olasılık ise δ uzaklığında negatif yüklü sabit tabakadır. Bu solid yüzeyindeki pozitif yük ile yeterli derecede dengede değildir ve geriye kalan negatif yük difüzyon ile dağılır. Bu şekilde çift tabakanın difüzyon kısmına “Gouy tabakası” denir. Sabit ve difüzyon tabakalar birlikte “Stern çift tabakası” ismini alır.

Çözelti içinde iyonlarla solid yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel şekilde yapısını tayin eder. Eğer negatif iyonlar, pozitif solid üzerine özel bir şekilde adsorbe olmamışsa çift tabaka tamamı ile difüzyonlanır.

Birçok solid su ile temas getirildiğinde bir elektrik yük kazanırlar [12,15].

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban tarafından sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir [12,14,15]. Adsorpsiyon izotermi en çok kullanılan matematiksel ifadeleri; Freundlich izotermi, Langmuir izotermi ile Brunauer, Emmet ve Teller (B.E.T.) izotermidir. Bu izotermi gaz adsorpsiyonu için çıkarılmıştır. Çözeltilere uygulandığında ifadelerdeki basınç, konsantrasyon (yada aktivite) ile değiştirilir [12,15,21].

3.5.1. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı, basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleriyle doyması ile daha yavaş bir artış gösterir. Bu değişimi göstermek için şu bağıntı önerilmiştir [12,15].

$$\frac{x}{m} = k \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

3.5.2. Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda bir doymuşluğa varılır. x/m oranı bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. Bunun için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, şu bağıntıyı bulmuştur [12,15].

$$\frac{P}{x/m} = \frac{1}{x_m \cdot K} + \frac{P}{x_m}$$

3.5.3. B.E.T izotermi

Şu varsayımlar kabul edilmektedir;

- A. Katının yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur.
- B. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
- C. Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaştırmadaki sorumlu kuvvetlerin aynısıdır.

Brunauer, Emmett ve Teller bu varsayımlardan hareket ederek aşağıdaki bağıntıyı bulmuşlardır.

$$V = V_m \cdot \frac{c \cdot P}{(P - P_0) \left[1 + (c - 1) \cdot \frac{P}{P_0} \right]}$$

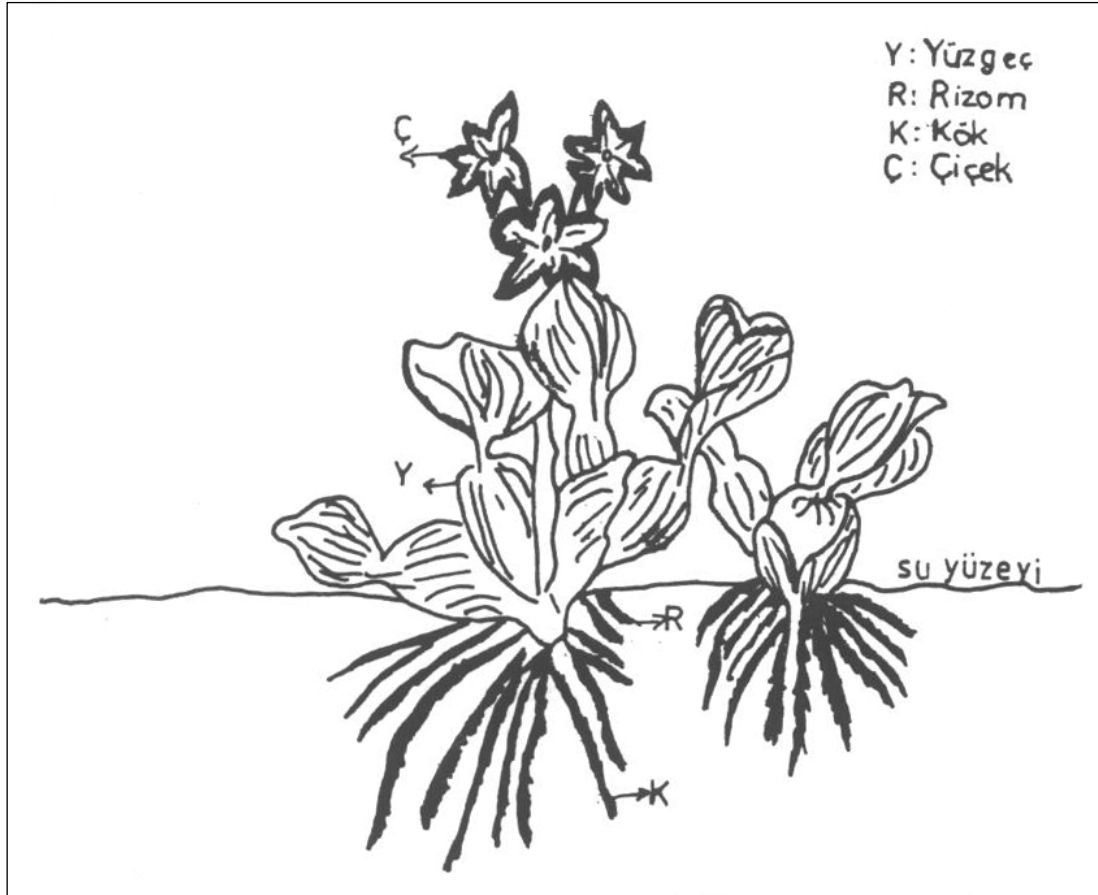
Bağıntıda V , P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi; P_0 , T sıcaklığında adsorplanmış cismin doymuş

buhar basıncını; V_m , yüzey unimoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri(mono tabaka kapasitesi); c de verilen herhangi bir sıcaklıktaki sabit olup yaklaşık olarak şöyledir [12,15].

$$c = e^{[E_1 - E_2] / R.T}$$

BÖLÜM 4. SU SÜMBÜLÜ

Su Sümbülü [*Eichhornia Crassipes* (Mart.) Solms] – Water Hyacinth – su bitkilerinin iki büyük grubundan biri olan Amfifitlerden olup, gövdeleri su yüzeyinden bir metre veya daha fazla yüksekliğe uzanan helofit sınıfına girer.



Şekil 4.1. Su Sümbülü

Bitki yukarı doğru dönmüş yeşil ve parlak yapraklarla çevrilidir. Yaprakların bazısında oluşan yüzgeçlerin içleri hava ile dolu olduğundan oldukça hafiftir. Bu da bitkiye olağanüstü yüzme yeteneği sağlamaktadır. Yaprakların altından çıkan rizomlar 1 – 2 cm çapında ve bitkinin boyuna göre 1 ile 20 cm uzunluğunda

olabilmektedir. Bu rizomlar, su seviyesinin 1 ile 8 cm altında bulunmakta ve ucundan yeni bir kök ve yaprak oluşturarak vejetatif çoğalmayı sağlamaktadır. Ayrıca, tohum ıslahı ile de yapılan çoğalma çalışmaları vardır. Dünyadaki en üretken fotosentetik bitkilerden birisi olup ender görülen bir üreme yeteneğine sahiptir. Örneğin 10 bitkiden 8 ayda tam 655.350 bitki oluştuğu saptanmıştır[10,25]. Brezilya kökenli olan bu bitki, ilk defa 1844 yılında Amerika'nın Orleans eyaletinde görülmüştür. Sarı beneklerle süslenmiş açık mor renkli çiçeklerden dolayı bir süs bitkisi görünümündedir. Çok kısa bir zamanda, dünyanın 32 kuzey ve 20 güney paralelleri arasındaki tropikal ve yarı tropikal bölgelerindeki tatlı sulara yayılmıştır [10,26]. Boyları 10 ile 20 cm olan dayanıklı siyah kökleri vardır. Genç kökler ise daha açık renkleri ve boyları 4 ile 5 cm arasındadır. Bitkinin gelişmesi için gerekli besin maddelerinin bulunduğu pis sulara büyürken, bazı bitkilerin ortamdan alınmasıyla yani hasat edilmesiyle, kalanların kökleri daha da uzamaktadır.

Su Sümbülü'nün duyarlı olduğu iki faktör sıcaklık ve tuzluluktur. Optimum sıcaklık 20 – 35 °C' dir. Bu bitki, duyarlı olduğu soğuk havalardan korunmasını rizomları yardımı ile yapmaktadır. Yani soğuk havalarda bitkinin her tarafı ölürken, ancak rizomları suyun altında kaldığı için, donmaktan kurtularak elverişli koşullarda yeni bir bitki olarak ortaya çıkmaktadır. Bitkinin kök çevresi ve gövdesi en yüksek su içeren kısımlarıdır.

Toplam su içeriği %93 ile %96 arasındadır. [10,27,28]. Su sümbülü kontrollü olarak yetiştirilmeye başlamadan önce Amerika' da su yollarını ve kanalları tıkadığı ulaşımı engellediği için ciddi bir problem olarak bildirilmiştir. Daha sonra bu bitkiden ne şekilde yararlanılacağı araştırılmıştır [10,29]. Yapılan çalışmalarda bitkinin azot ve fosforu önemli ölçüde bünyesine aldığı saptanmıştır. Bu özelliği daha sonraki çalışmalar için yol gösterici olmuştur [10,25,30,31].

Yapılan çalışmalarda bulunduğu ortamın pH'ının düzenlendiği de dikkati çekmiştir [10,32,33]. Su Sümbülü ayrıca pestisitler DDT, Fenol gibi organik maddelere bazı kompleks bileşiklere radyoaktif atıkları kökleri ile absorblamakta konsantre veya metabolize etmektedir[10,34,35]. Su Sümbülü ile evsel ve endüstriyel atık su arıtımı

yapılabilmekte besin hayvan yemi, gübre, metan gazı üretilebilmektedir. [10,36,37, 38,39,40].

4.1. Ağır Metallerin Bitkiler Tarafından Adsorbsiyonu

Suya çeşitli yollarla giren birçok kimyasal maddeler suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkileyerek, doğanın dengesini bozmaktadır. Bunların sudan uzaklaştırılmasında kontrollü aquatik bitki kültürleri kullanılabilir. Bitkilerin buldukları ortamdaki az veya çok olarak kendi bünyelerinde topladıkları bilinmektedir. Bu özelliklerinden yararlanılarak, su arıtmak için bir takım pahalı araç ve madde gerektiren fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yanı sıra, su bitkilerinden de yararlanma düşünülmüştür. Bu amaçla önce yosunlarla çalışmalar başlatılmış fakat bunları toplamak, su yataklarına bağlı diğer bitkiler gibi çok pahalı araç gerektirmiştir. Bu nedenle suda yüzen bitkilere yönelinmiştir. Aquatik bitkilerin özellikle kökleri çeşitli kirlilikler absorblamaktadır.

Absorbsiyonda kullanılacak bitkilerin seçimi, bitkinin özelliklerine ve absorbsiyon ortamına bağlıdır.

Damarlı su bitkilerinden su sümbülünün yetiştiği suyun daima temiz olduğu dikkati çekmiştir. Ayrıca, ağır metallerin birikim atık suda gelişen bitkilerde, göllerde büyüyen bitkilerdekenden daha fazla olduğu görülmüştür[10,40]. Su Sümbülünün ağır metal iyonlarını fazla miktarda bünyesinde biriktirmesinden dolayı bu konuda araştırma ve incelemelere yönelinmiştir [10,42,43].

NASA / NSTL Araştırma merkezinde Su Sümbülü ve diğer yüzen aquatik bitkilerden olan “saz ve kamış” tan faydalanma çalışmaları 1975 yılında başlatılmıştır. Su Sümbülünün kullanımı, ağır metallerin uzaklaştırılmasında alışılmış olan çökeltme, sedimentasyon, iyon değiştiriciler, absorbsiyonla uzaklaştırılma, çelat teşkili gibi yöntemlere tercih edilmiştir. Aynı araştırma merkezinde uzay araçları gibi kapalı sistemlere de uygulanabileceği denenmektedir [10,44,37,45-49].

BÖLÜM 5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Kullanılan Cihaz ve Materyaller

5.1.1. Kullanılan cihazlar

Gümüş tayinleri, Shimadzu 6701 - alevli atomik adsorpsiyon fotometresi ile yapılmıştır. Ayrıca HANNA cep pH' metresi, shaker ve hassas terazi kullanılmıştır.

5.1.2. Kullanılan materyaller

Ag stok çözeltisi $AgNO_3$ kullanılarak hazırlanmıştır. Gümüş nitrattan 1.574 g. alınarak 1000 ml'lik balonjojeye konuldu ve saf su ile 1000 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan stok çözelti $pH = 6$ olduğu tespit edildi. Çalışmanın tamamında bu Ag çözeltisi seyreltilerek kullanılmıştır. AAS kalibrasyonu için hazır konsantre titrisol çözeltileri kullanılarak , pH ayarı için 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M $NaOH$ tampon çözeltisi hazırlanmıştır. Kullanılan bütün kimyasallar Merck ürünleridir.

5.2. Su Sümbülü Bitki Köklerinin Adsorpsiyona Hazırlanması

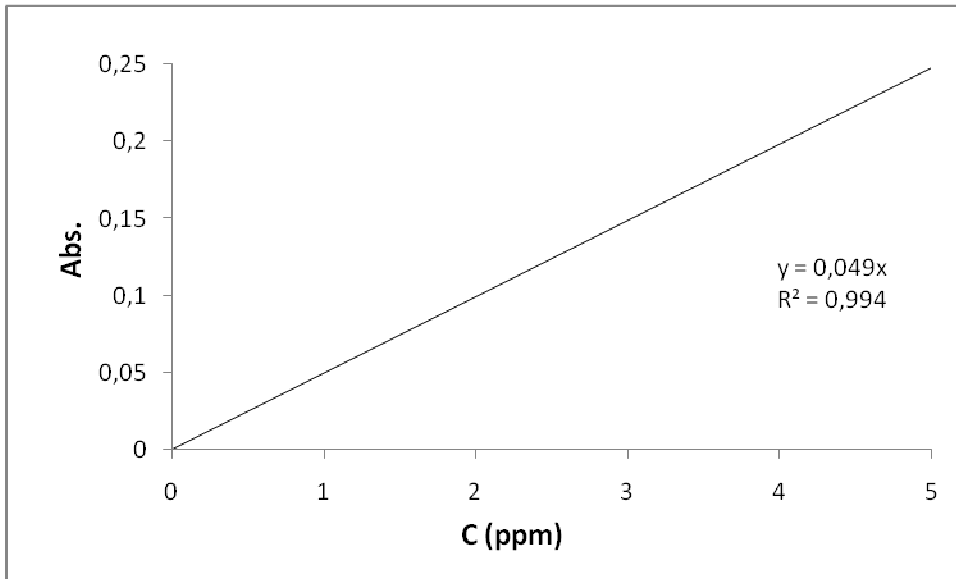
İstanbul Üniversitesi Botanik Bahçesi seralarında yetiştirilen su sümbülü bitkisinin kökleri yetiştirildikleri yerde koparılarak bitkiden ayrılmıştır. Laboratuara getirilen kökler, üzerlerindeki toprak ve planktonların uzaklaştırılması için çeşme suyuyla iyice yıkanmıştır. Son olarak destile suyla birkaç kere yıkanan kökler $80^{\circ}C$, 48 saat kurulmuştur. Kurutulmuş kökler öğütülerek 600 mikron altı boyutundaki parçacıklar adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak şekilde hazırlandı.

5.3. Deneysel Çalışmaların Yapılışı

Adsorpsiyon deneylerinden önce AgNO_3 standart çözeltisi hazırlandı, AAS ölçümleri yapıldı, standart grafik , şekil 5.1. ve tablo 5.1’de verildi. Daha sonra pH , konsantrasyon, sıcaklık, doz (g adsorban/ml çözelti), karıştırma hızı, karıştırma süresi gibi parametrelerin etkileri incelendi.

Tablo 5.1. AgNO_3 standart çözeltisine ait ads.değerleri

| C (ppm) | Abs. |
|---------|--------|
| 0 | 0 |
| 1 | 0,0423 |
| 2 | 0,0891 |
| 3 | 0,1468 |
| 5 | 0,2548 |



Şekil 5.1. AgNO_3 standart eğrisi

5.3.1. pH ile adsorpsiyonun değişimi

AgNO_3 stok çözeltisinden hazırlanan 50 ppm’lik 100’er ml çözeltiler pH 1-2-3-4-5-6-7-8 olacak şekilde 0,1 M HNO_3 ile ayarlandı. 0.2’şer g. 600 μ altı boyuttaki su

sümbülü kökü ilave edilerek 150 rpm’de 15 dk çalışıldı. Çözeltiler süzgeç kağıdı ile süzülerek, süzüntüler AAS ile okundu. Sonuçlar tablo 6.1 ve şekil 6.1’de verildi.

5.3.2. Konsantrasyon ve Sıcaklık ile adsorpsiyonun değişimi

AgNO₃ stok çözeltilerinden hazırlanan 10, 20, 40, 50, 75, 100, 150 ppm’lik 100’er mL lik çözeltiler pH= 2’ye ayarlandı. 0.2’şer g. 600 µ altı boyuttaki su sümbülü kökü ilave edilerek 150 rpm ve 25⁰C de 15’er dk çalışıldı. Çözeltiler süzgeç kağıdı ile süzülerek, süzüntüler AAS ile okundu. Sonuçlar tablo 6.2 ve şekil 6.2’de verildi.

AgNO₃ stok çözeltilerinden hazırlanan 10,20,40,50,75,100,150 ppm’lik 100’er ml.çözeltiler pH 2’ye ayarlandı. 0.2’şer g. 600 µ altı boyuttaki su sümbülü kökü ilave edilerek, 150 rpm ve 35⁰C de 15’er dk çalışıldı. Çözeltiler süzgeç kağıdı ile süzülerek, süzüntüler AAS ile okundu. Sonuçlar tablo 6.3 ve şekil 6.3 ‘de verildi.

İki farklı sıcaklıkta yapılan konsantrasyonla adsorpsiyonun değişimi çalışmalarında elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanarak termodinamik parametreler tespit edildi. Freundlich izotermine göre düzenlenen veriler Tablo 6.4, şekil 6.4 ve 6.5 de gösterildi. Langmuir izotermine göre düzenlenen veriler Tablo 6.5, şekil 6.6 ve 6.7 de gösterildi

5.3.3. Doz ile adsorpsiyonun değişimi

AgNO₃ stok çözeltilerinden hazırlanan 50 ppm’lik 100’er ml çözeltiler pH =2’ye ayarlandı.0,1-0,2-0,3-0,4-0,5 g. 600 µ altı boyuttaki su sümbülü kökü ilave edilerek 150 rpm’de 15 dk çalışıldı. Çözeltiler süzgeç kağıdı ile süzülerek, süzüntüler AAS ile okundu. Sonuçlar tablo 6.6 ve şekil 6.8 ‘de verildi.

5.3.4. Karıştırma hızı ile adsorpsiyonun değişimi

AgNO₃ stok çözeltilerinden hazırlanan 50 ppm’lik 100’er ml çözeltiler pH =2’ye ayarlandı. 0.2’şer g. 600 µ altı boyuttaki su sümbülü kökü ilave edilerek 15 dk ,50-100-150-200-250 rpm’de çalışıldı. Çözeltiler süzgeç kağıdı ile süzülerek, süzüntüler AAS ile okundu. Sonuçlar tablo 6.7 ve şekil 6.9 ‘de verildi.

5.3.5. Karıştırma süresi ile adsorpsiyonun değişimi

AgNO₃ stok çözeltisinden hazırlanan 50 ppm'lik 100'er ml çözeltiler pH =2'ye ayarlandı. 0.2'şer g. 600 µ altı boyuttaki su sümbülü kökü ilave edilerek 150 rpm 'de 5-10-15-20-30-40-50 dk çalışıldı. Çözeltiler süzgeç kağıdı ile süzülerek, süzüntüler AAS ile okundu. Sonuçlar tablo 6.8 ve şekil 6.10 'da verildi.

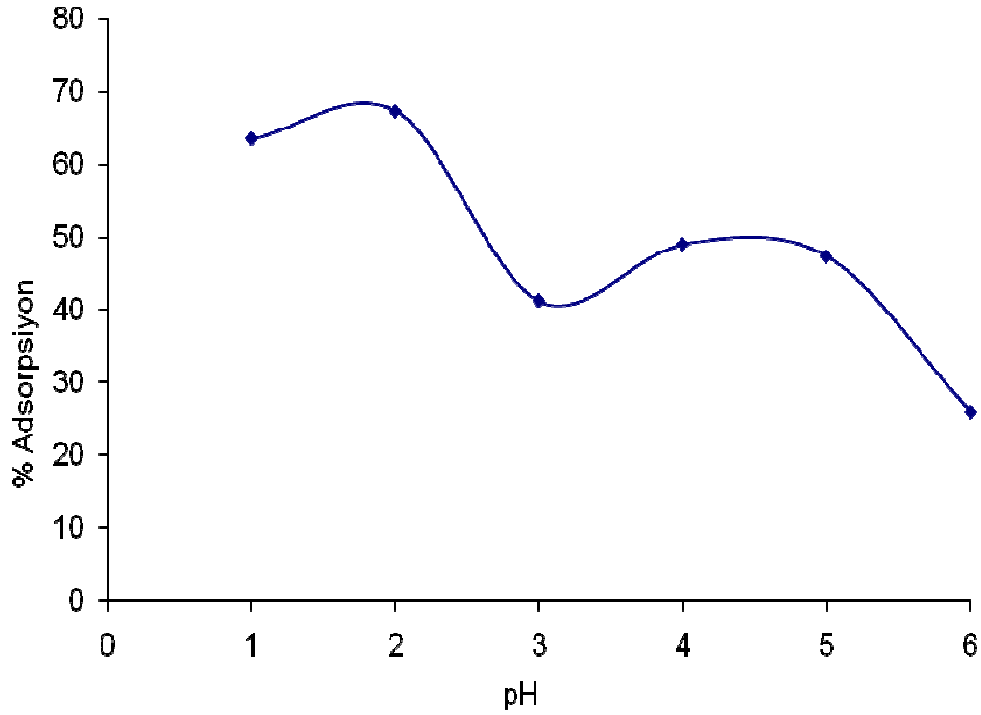
BÖLÜM 6. SONUÇLAR

6.1. pH ile Adsorpsiyonun Değişimi

pH ile adsorpsiyonun değişimi ile ilgili olarak tablo 6.1 ve şekil 6.1 de gösterilen veriler, Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun pH =2'de en yüksek değerde olduğunu belirtmektedir.

Tablo 6.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi

| pH | Cson (ppm) | % Adsorpsiyon |
|----|------------|---------------|
| 1 | 18,24 | 63,52 |
| 2 | 16,3 | 67,4 |
| 3 | 29,39 | 41,22 |
| 4 | 25,47 | 49,06 |
| 5 | 26,32 | 47,36 |
| 6 | 37,03 | 25,94 |
| 7 | 25,36 | 49,28 |
| 8 | 37,26 | 25,48 |



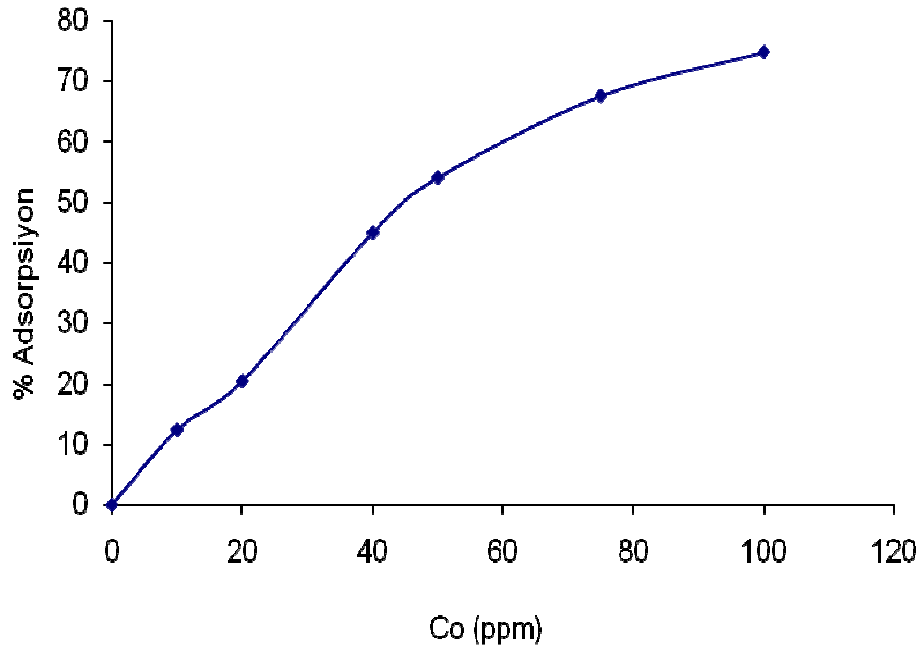
Şekil 6.1. % Adsorpsiyon - pH değişim grafiği

6.2. Konsantrasyon ve Sıcaklık ile Adsorpsiyonun Değişimi

20 °C ve 35 °C'de başlangıç konsantrasyonu artışı ile adsorpsiyonun değişiminin verileri tablo 6.2, 6.3 ve şekil 6.2, 6.3 de verildi. Bu veriler Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanarak izoterm değişkenlerine dönüştürüldü ve tablo 6.4 ,6.5 ve şekil 6.4, 6.5, 6.6, 6.7' de verildi. Elde edilen verilerden izoterm sabitleri hesaplandı

Tablo 6.2. 20 °C 'de adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi

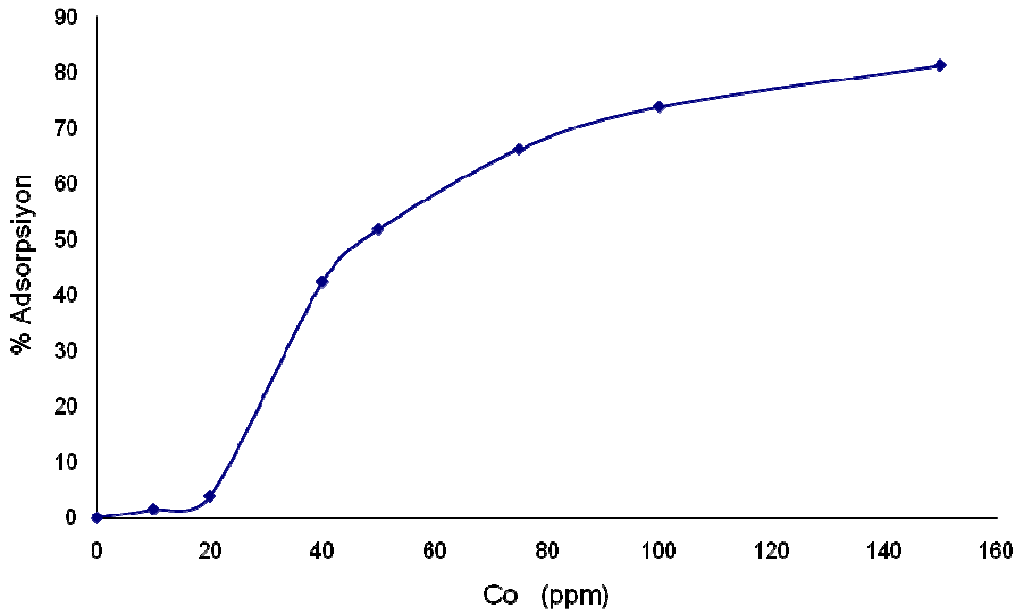
| Co (ppm) | Cson (ppm) | % Adsorpsiyon |
|----------|------------|---------------|
| 10 | 8,76 | 12,40 |
| 20 | 13,45 | 32,75 |
| 40 | 21,03 | 47,43 |
| 50 | 23,03 | 53,94 |
| 75 | 24,33 | 67,56 |
| 100 | 25,21 | 74,79 |
| 150 | 25,80 | 82,80 |



Şekil 6.2. % Adsorpsiyon - Co değişim grafiği

Tablo 6.3. 35°C'de adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi

| Co (ppm) | Cson (ppm) | % Adsorpsiyon |
|----------|------------|---------------|
| 10 | 9,85 | 1,5 |
| 20 | 19,23 | 3,85 |
| 40 | 23,04 | 42,4 |
| 50 | 24,07 | 51,86 |
| 75 | 25,31 | 66,25 |
| 100 | 26,14 | 73,86 |
| 150 | 28,07 | 81,28 |

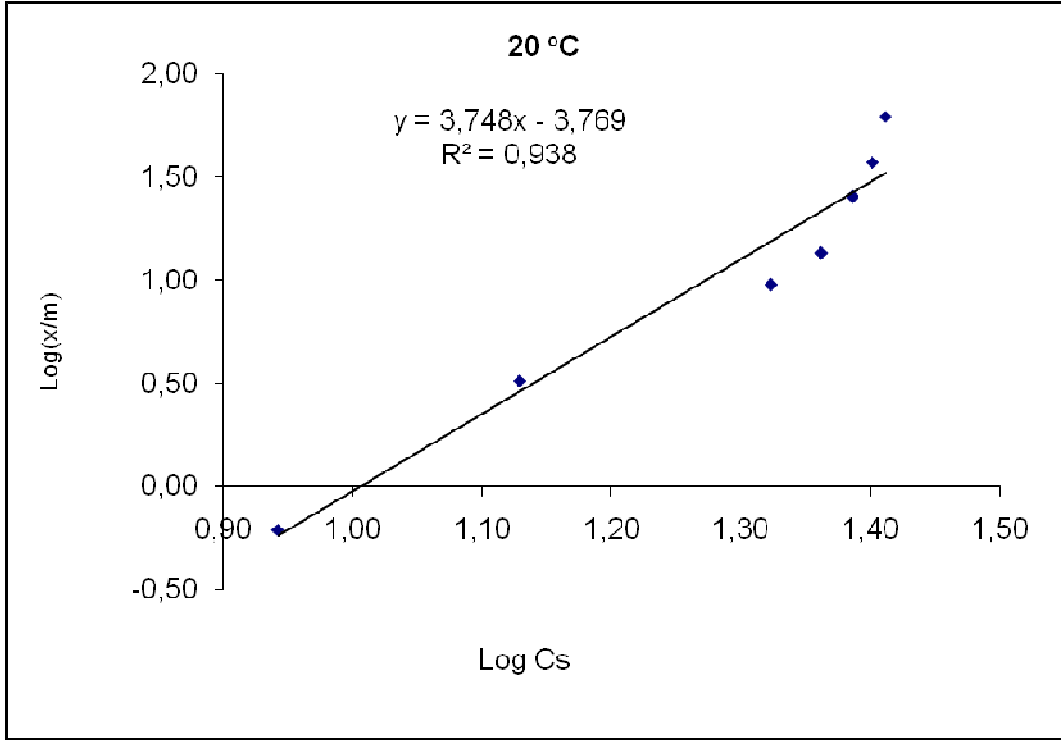


Şekil 6.3. % Adsorpsiyon - Co değişim grafiği

Freundlich denkleminde $[\log(x/m) = \log k + n \log C_s]$ için 20°C için k ve n değerleri regresyon analizi yapılarak $y = 3,748x - 3,769$ denklemi yardımıyla hesaplandı. Regresyon katsayısı $R^2 = 0,9380$ dir. k sabiti için $1,7 \times 10^{-4}$ ve $n = 3,748$ bulundu.

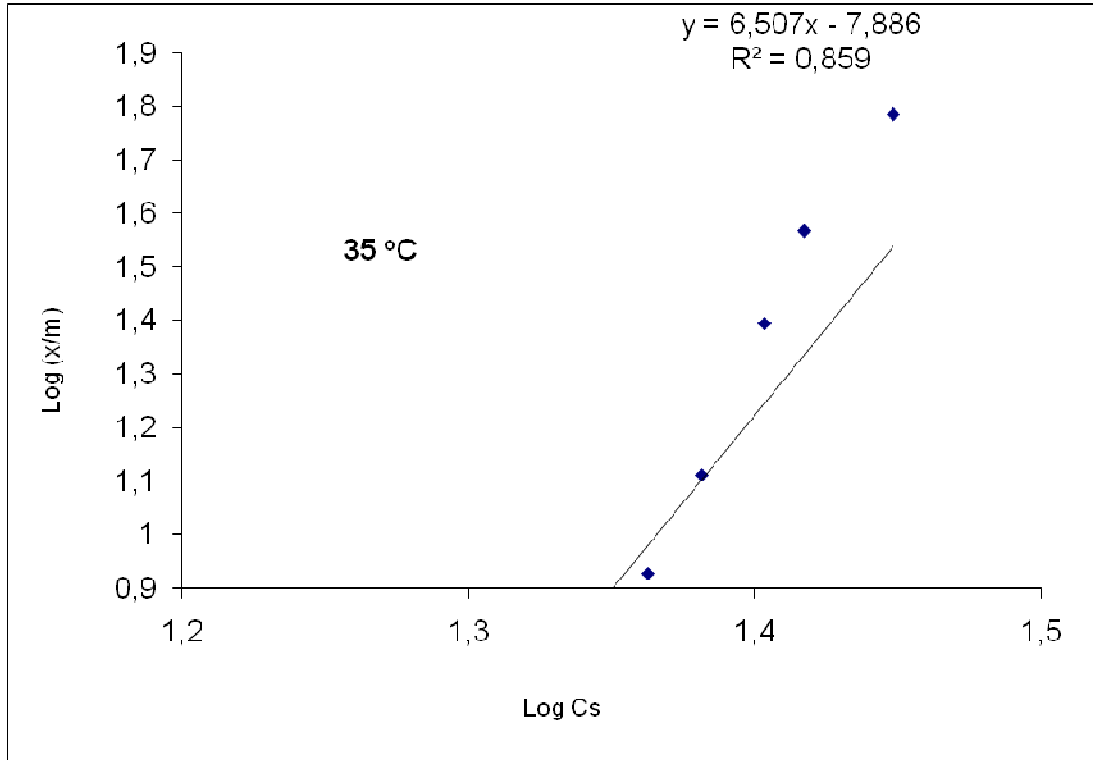
Tablo 6.4. Freundlich izotermi verileri

| Co (ppm) | 20°C | | | 35°C | | |
|----------|--------|-------|-----------|----------|--------|-----------|
| | Log Cs | x/m | Log (x/m) | Log Cs | x/m | Log (x/m) |
| 10 | 0,94 | 0,62 | -0,21 | 0,993436 | 0,075 | -1,12494 |
| 20 | 1,13 | 3,28 | 0,52 | 1,283979 | 0,385 | -0,41454 |
| 40 | 1,32 | 9,49 | 0,98 | 1,362482 | 8,48 | 0,928396 |
| 50 | 1,36 | 13,49 | 1,13 | 1,381476 | 12,965 | 1,112773 |
| 75 | 1,39 | 25,34 | 1,40 | 1,403292 | 24,845 | 1,395239 |
| 100 | 1,40 | 37,40 | 1,57 | 1,417306 | 36,93 | 1,567379 |
| 150 | 1,41 | 62,10 | 1,79 | 1,448242 | 60,965 | 1,785081 |



Şekil 6.4. Ag^+ iyonunun Freundlich izoterminde Log Cs - Log (x/m) eğrisi

Freundlich denkleminde $[\log(x/m) = \log k + n \log C_s]$ $35^{\circ}C$ için k ve n değerleri regresyon analizi yapılarak $y = 6,507x - 7,886$ denklemi yardımıyla hesaplandı. Regresyon katsayısı $R^2 = 0,859$ dir. k sabiti için $1,3 \times 10^{-8}$ ve $n = 6,507$ bulundu.

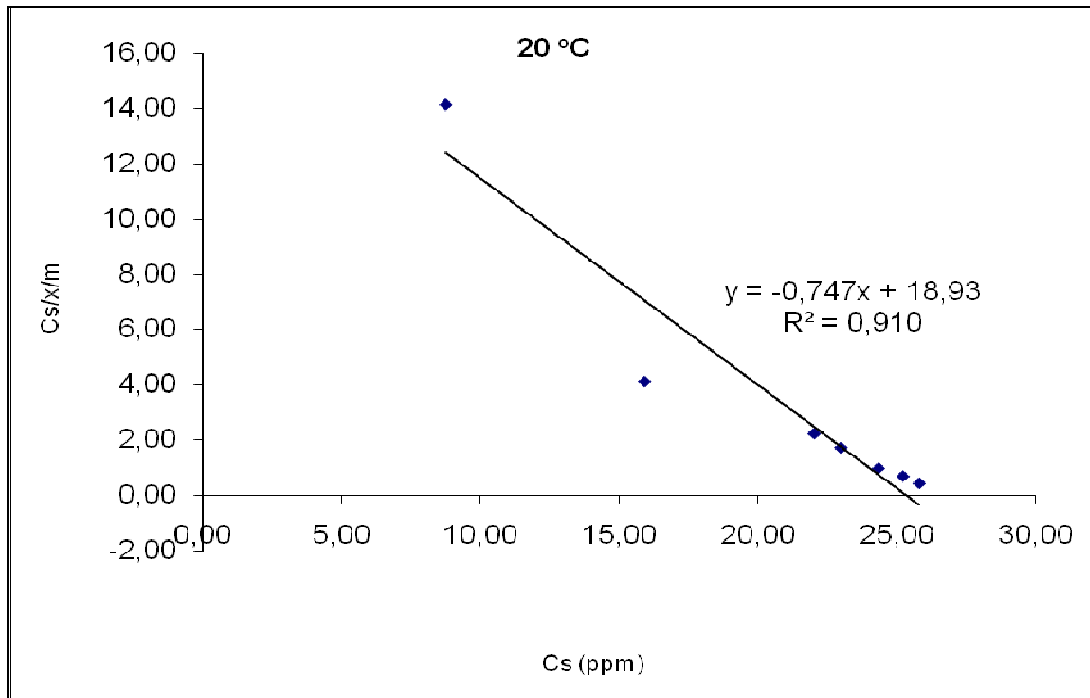


Şekil 6.5. Ag⁺ iyonunun Freundlich izoterminde Log Cs - Log (x/m) eğrisi

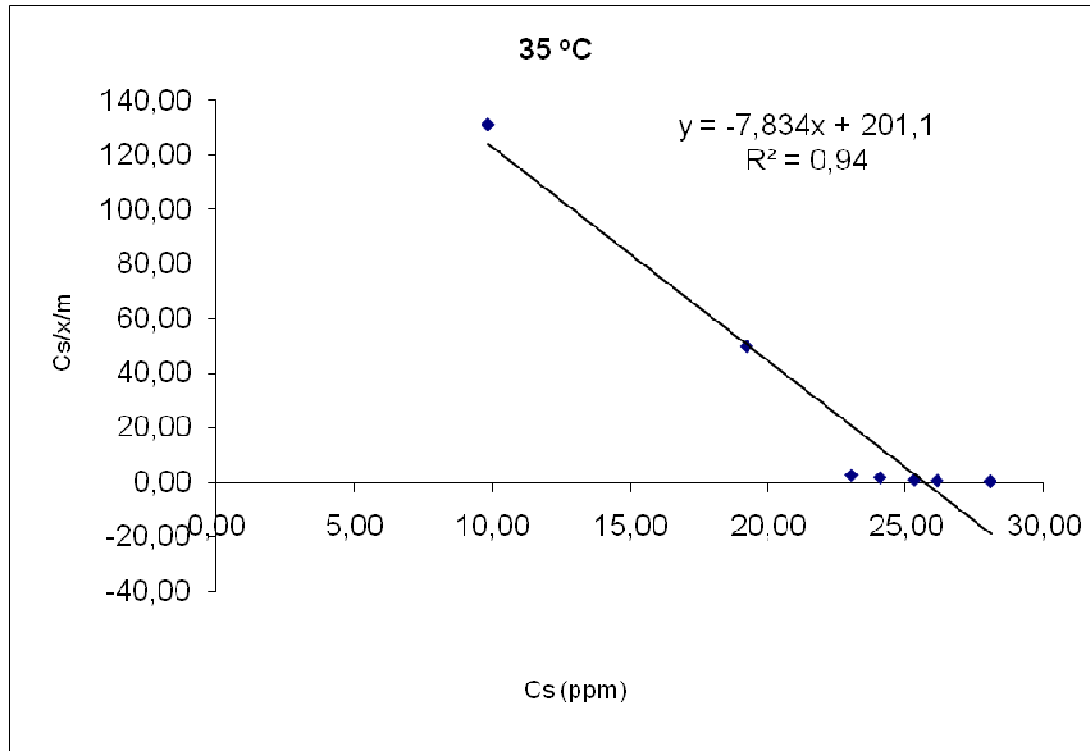
Langmuir denklemine $\left[\frac{C_s}{x/m} = \frac{1}{KX_m} + \frac{C_s}{X_m} \right]$ 20⁰C ve 35⁰ C'deki veriler uygulandığında eğimin (-) çıkması sebebiyle termodinamik değerler hesaplanamadı.

Tablo 6.5. Langmuir izoterm verileri

| Co (ppm) | 20 °C | | | 35 °C | | |
|----------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|
| | x/m | Cs/x/m | Cs | x/m | Cs/x/m | Cs |
| 10 | 0,62 | 14,13 | 8,76 | 0,075 | 131,33 | 9,85 |
| 20 | 3,28 | 4,11 | 15,91 | 0,385 | 49,95 | 19,23 |
| 40 | 9,49 | 2,22 | 22,02 | 8,48 | 2,72 | 23,04 |
| 50 | 13,49 | 1,71 | 22,98 | 12,965 | 1,86 | 24,07 |
| 75 | 25,34 | 0,96 | 24,33 | 24,845 | 1,02 | 25,31 |
| 100 | 37,40 | 0,67 | 25,21 | 36,93 | 0,71 | 26,14 |
| 150 | 62,10 | 0,42 | 25,8 | 60,965 | 0,46 | 28,07 |



Şekil 6.6. Ag^+ iyonunun Langmuir izoterminde Cs - Cs/x/m grafiği



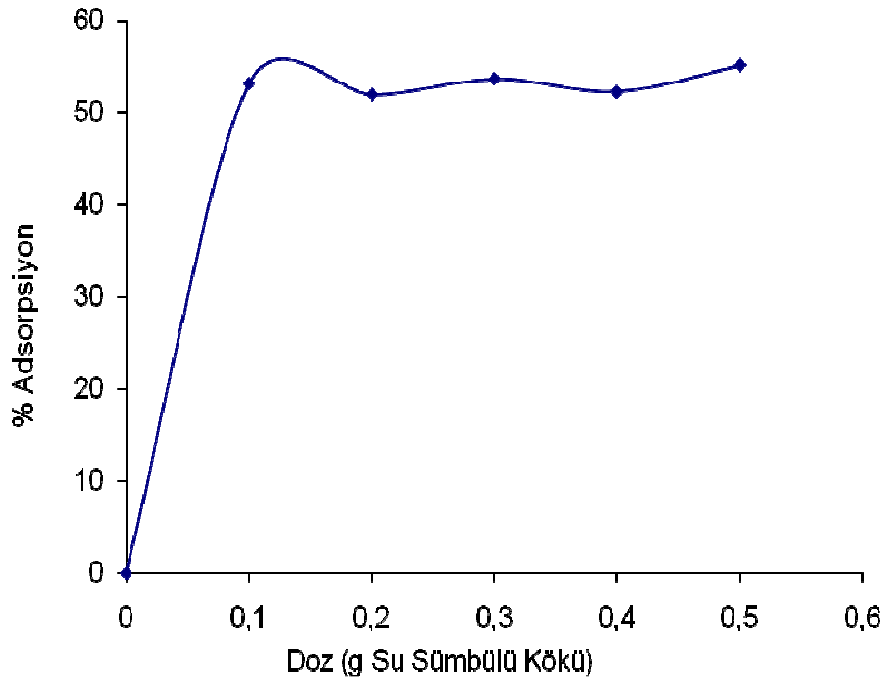
Şekil 6.7. Ag^+ iyonunun Langmuir izoterminde Cs - Cs/x/m grafiği

6.3. Doz ile Adsorpsiyonun Değişimi

Doz ile adsorpsiyonun değişimi ile ilgili olarak elde edilen tablo 6.6 ve şekil 6.8 daki veriler, Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun doz artışı ile pek fazla değişmediğini göstermektedir. Buna uygun rastgele seçilen 0.2 g su sümbülü bitkisi kökü deneylerde uygun doz değeri olarak alındı.

Tablo 6.6. Adsorpsiyonun doz ile değişimi

| Doz (gr) | Cson (ppm) | % Adsorpsiyon |
|----------|------------|---------------|
| 0,1 | 23,39 | 53,22 |
| 0,2 | 24 | 52 |
| 0,3 | 23,13 | 53,74 |
| 0,4 | 23,84 | 52,32 |
| 0,5 | 22,4 | 55,2 |



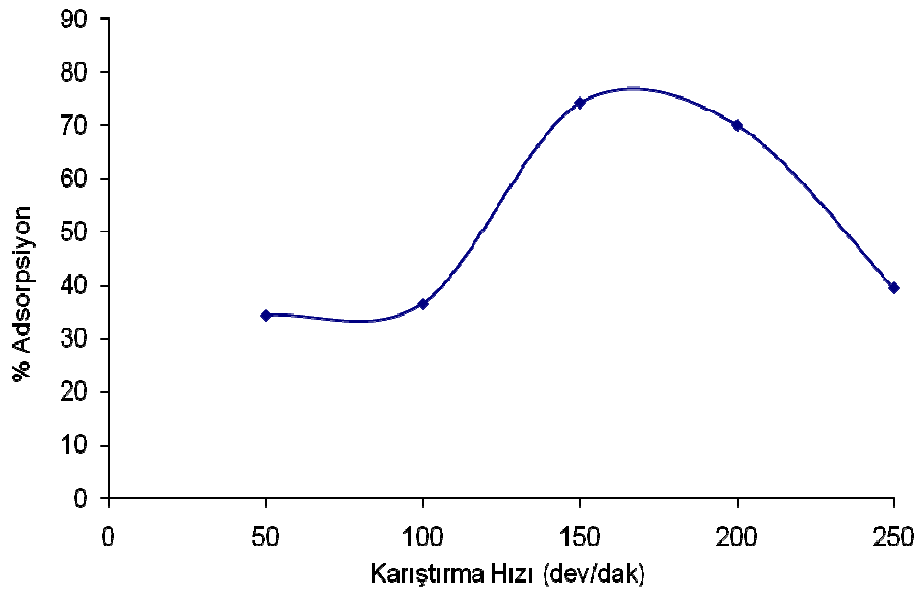
Şekil 6.8. % Adsorpsiyon-doz değişim grafiği

6.4. Karıştırma Hızı ile Adsorpsiyonun Değişimi

Karıştırma hızı ile adsorpsiyonun değişimi ile ilgili olarak tablo 6.7 ve şekil 6.9 de gösterilen veriler, Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun 150 rpm'de en yüksek değerde olduğunu belirtmektedir.

Tablo 6.7. Adsorpsiyonun karıştırma hızı ile değişimi

| Karıştırma Hızı (dev/dak) | Cson (ppm) | % Adsorpsiyon |
|---------------------------|------------|---------------|
| 50 | 32,8 | 34,4 |
| 100 | 31,69 | 36,62 |
| 150 | 12,87 | 74,26 |
| 200 | 14,95 | 70,1 |
| 250 | 30,23 | 39,54 |



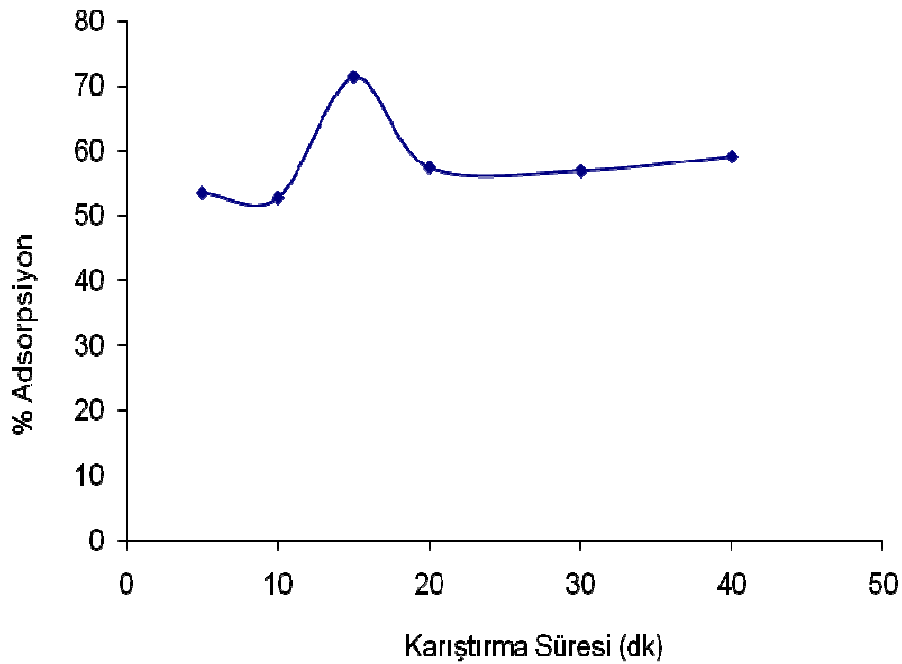
Şekil 6.9. % Adsorpsiyon - karıştırma hızı değişim grafiği

6.5. Karıştırma Süresi ile Adsorpsiyonun Değişimi

Karıştırma süresi ile adsorpsiyonun değişimi ile ilgili olarak tablo 6.8 ve şekil 6.10 de gösterilen veriler, Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun 15 dakikalık işlem süresinde en yüksek değerde olduğunu göstermektedir. Karıştırma süresinin pek fazla değişmediğini tablodaki veriler ifade edebilir. Adsorpsiyon çalışmalarında 15 dakikalık süreler uygulandı.

Tablo 6.8. Adsorpsiyonun karıştırma süresi ile değişimi

| Karıştırma Süresi (dak) | Cson (ppm) | % Adsorpsiyon |
|-------------------------|------------|---------------|
| 5 | 23,22 | 53,56 |
| 10 | 23,56 | 52,88 |
| 15 | 14,33 | 71,34 |
| 20 | 21,26 | 57,48 |
| 30 | 21,51 | 56,98 |
| 40 | 20,39 | 59,22 |
| 50 | 22,52 | 54,96 |



Şekil 6.10. % Adsorpsiyon - karıştırma süresi değişim grafiği

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

pH ile değişimde artan pH larda adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Düşük pH larda Örn: PH=2'nin altında adsorpsiyon etkili değildir. Bu sebeple uygun pH olarak 2 alınmıştır.

İki farklı sıcaklıkta başlangıç konsantrasyonun artışı ile adsorpsiyonun değişimi daha çok su sümbülü köklerinin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek ve iki sıcaklıkta termodinamik değerleri belirlemek için yapılmıştır. Fakat adsorpsiyonun sıcaklık lehine olup olmadığı belirtisi freundlich izotermi ile açıklanabilir. Freundlich izotermi k katsayısına bakılarak açıklanabilir. 20 °C deki k değeri $1,7 \times 10^{-4}$ ve 35 °C deki k değeri ise $1,3 \times 10^{-8}$ bulunmuştur. k değeri ne kadar büyük olursa adsorpsiyon o kadar fazla olacaktır.

Termodinamik katsayıların hesaplanması için kullanılan Langmuir denklemindeki katsayılar tezatlıklar oluşturmuştur. Konsantrasyon artışı adsorpsiyonun artışı ile paralellik göstererek giderek artan adsorplama görülmüştür.

Bu durumun yanı sıra su sümbülü köklerinin ortama klorür iyonlarını vermesi ve Ag^+ konsantrasyonunun artması sebebiyle çökelmeler meydana gelmiştir. Bu durum çözeltideki iyon konsantrasyonunun düşmesine yol açmış ve adsorpsiyon artmış gibi görünmüştür. Bu sebeple elde edilen veriler Langmuir izotermine uygulanması doğru sonuçları vermediği için termodinamik değerler hesaplanmamıştır. Düşük konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda bu problem çok daha azdır. Ag^+ derişimi arttıkça çökme oluşacağından adsorpsiyon çalışması doğru sonuçlar vermemektedir. Düşük dozdaki yapılan çalışmalarda adsorpsiyon çok fazla değişmediği görülmüştür. Uygun doz olarak 0,2 g. tercih edilmiştir. Dozun artması ekonomik değildir. Ayrıca Cl^- artışına da yol açabilmektedir.

Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun 15 dakikalık işlem süresinde en yüksek değerde olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon süresinin pek fazla değişmediğini tablodaki veriler ifade edebilir. Adsorpsiyon çalışmalarında 15 dakikalık süreler uygulanmıştır.

Karıştırma hızı ile ilgili yapılan çalışmada Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun 150 rpm'de en yüksek değerde olduğu görülmüştür. 50 ve 100 ppm 'de adsorpsiyon değerleri düşüken 150 ile maximuma ulaşmış ve daha sonra tekrar azalmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] YONAR, İ. K., “Genel Galvanoteknik”, MEB, ISBN 975-11-1197-8.
- [2] GRAHAM, A.K., “Electroplating engineering handbook”.
- [3] PANAYOTOVA, T., DIMOVA-TODOROVA, I. D., “Purification and reuse of heavy metals containing wastewaters from electroplating plants”
Desalination 206 (2007) 135–140.
- [4] MOHAMMAD, A., RIFAQAT, A.K., RAO, Ahmad, R., JAMEEL, A.,
LIAQAT, A.K.R., Journal of Hazardous Materials B87 (2001) 127–137,
“Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by
using Kyanite as an adsorbent”.
- [5] MARINA, S., BOGDANKA, R., ZARKO, K., MILE K., “Adsorption of
heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust”,
Bioresource Technology 98 (2007) 402–409.
- [6] MOHAMMAD, A., RIFAQAT, A.K.R., RAIS, A., JAMEEL, A.,
“Adsorption studies on Citrus reticulata _fruit peel of orange/: removal
and recovery of Ni_II/ from electroplating wastewater”, Journal of
Hazardous Materials B79_2000.117–131.
- [7] ISHIKAWA, S., KYOZO, S., KEIZO, A., MAKATO, I.,”Uptake and
recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell
membrane”, Bioresource Technology 81 (2002) 201-206.
- [8] DYMOND, C.C., The Water Hyacinth, A Cinerella of the
PlantWorld,Dover Publication,New York, 236 (1948).
- [9] AKÇIN ,G., Afşar, H., SALTABAŞ, Ö., ”EndüstriyelAtık Sulardan
Kurşunun Su Sümbülü Kullanarak Uzaklaştırılması”, Çevre Biyolojisi
Sempozyumu,Ankara, 17-19 Ekim (1990).
- [10] SALTABAŞ,Ö.,”Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin su sümbülü ile
uzaklaştırılması”Yüksek Lisans Tezi,Yıldız Teknik Üniversitesi,Fen
Bil.Ens.,İstanbul.
- [11] OTHMER, K., “Encyclopedia of Chemical Techonology”.

- [12] TOSUN, L., "Adsorpsiyon Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Pb(II), Zn(II), Cr(IV) İyonlarının Uzaklaştırılması, Yüksek Lis. Tezi , SAU, Fen Bil. Ens.
- [13] TEKER, M., "Adsorpsiyon ve Yüzey Kimyası", YLS Notları, 1994.
- [14] GREGG, S.J. and SING, K.S.W., "Adsorption Surface Area and porosity", 2.Ed.pp.1-2, 1982.
- [15] BERKEM, A. L., BAYKUT, S. ve BERKEM, M. L., "Fizikokimya", İstanbul, 1994
- [16] WEBER, W. J., "Phoicacheical process for water Quality control , John Miby and Song. Ins. 1972
- [17] GÜZEL, M. C., "Atık Sulardaki Bazı Ağır Metal Bileşiklerinin Adsorpsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması "Yüksek lisans tezi, İ.Ü. Fen Bil. Ens., İstanbul, 1993.
- [18] CLARK, A., "Theory of Adsorption and Catalysis", Academic Press, New York, 1990
- [19] OAKLEY, S. M., MELSON, P.O. and Williamson, K.J., Environ Sci.Tech., Vol. 15, pp. 474, 1981.
- [20] YOUNG, D. M. and CROWELL, A.D., "Physical Adsorption of gases", Butterworth, Co, Publishers, London, 1936
- [21] ŞENVAR, C., "Kımyasal Kinetik ve makromoleküller" Marmara Üniversitesi, Yayın no:435, İstanbul, 1986
- [22] SHAW, D.J., "Introductions Colloid and surface Chemistry, Butterworths, Co. Publisher, London, 1996
- [23] GLASSTON, S. and LEWIS, D., "Elements of physical chemistry" 2.nd. Ed. Macmilan & Co Lrd, London, 1960
- [24] SRIVASTOVA, S.K., TYAGI, R. and PONT, N., Water Res. Vol 23, No:9, pp.1161-1165, Eng., 1989.
- [25] BREUSCH, F. L. and ULUSOY, E., "Genel Anorganik Kimya", İ.Ü. Yayınları Sayı:2234, Fatih Yayınevi Matbaası, İst. 1976.
- [26] BOYD, C.E., "Vascular Aquatic Plants for Mineral Nutrients Removal from Polluted Water", Economic Botany, 24, 25-103, 1970.
- [27] LITTLE, E.C.S., "The Worldwide Distribution of the Water Hyacinth", Hyacinth Control Journal, 4, 30-32, 1965.

- [28] PENFOUNDÖ, W.T and EARLE, T.T., "The Biology of the Water Hyacinth" in Ecol. Monogr., 18, 447-472, 1948.
- [29] AKÇIN, G., "Water Hyacinth Bitkisinin Tanıtılması", Dördüncü Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, İzmir, 1988.
- [30] WOLVERTON, B.C. and MCDONALD, R.C., "Don't Wastewater Weeds", New Sciences, 12, 318-320, 1976.
- [31] STEWARD, K.K., "Nutrient Removal Potentials of Various Aquatic Plants", Hyacinth Control Journal, 8, 34-35, 1970.
- [32] AKÇIN, G., GÜLDEDE, N., AFŞAR, H., BAKOĞLU, M., "Su Sümbülü (*Eichharnia crassipes*) Bitkisinin Besi Maddesi Alımı", Çevre-89 Beşini Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, Adana, 5-9 Haziran 1989.
- [33] JAMIL, K., JAMIL, M.Z., RAO, P.V.R., et, al., "Eichhornia crassipes (Mart) Solms. In Relation to pH", Indian Journal of Botany, 8,2,156,158, 1985.
- [34] AKÇIN, G., AFŞAR, H., GÜLDEDE, N., "Su Bitkisi ile Su Ortamının pH'nın Düzenlenmesi", Fırat Havzası Birinci Çevre Sempozyumu, Elazığ, 1-6, 13-15 Ekim 1988.
- [35] WOLVERTON, B.C. and MCKNOWN, M., "Water Hyacinths for Removal of Phenols from Polluted Water", Aquatic Botany, 2, 191-201, 1976.
- [36] VAIDYANATHAN, S., KAVADIA, K.M., RAO, M.G., et. al., "Removal of Phenol Using Water Hyacinth in a Continuous Unit, International Journal of Enviromental Studies, 21, 181-191, 1983.
- [37] WIDYANTO, L.S., SOERJAN'S, M., "The Effect of Agricultural, Domestic and Industrial Pollutants on Water Hyacinth", Proceeding 2nd World Congress, International Resources Association, New Delhi, IV, 331-338, 1975.
- [38] WOLVERTON, B.C. and MCDONALD, R.C., "Water Hyacinth for Upgrading Sewage Lagoon to Meet Advanced Waste Treatment Standards, NASA Technical Memorandum Tm-X, 72729, 1975.
- [39] TRIVEDY, R.K., "Water Hyacinth for Pollution Control, Biogas, Paper Pulp, Animal Feed and Manure", Enviromental Ecology, 1, 143-193, 1983.
- [40] MARTYN, R.D., Samuelson, D.A. and Freeman, T.E., "Phenol Storing Cell in Water Hyacinth Leaves", Journal of Aquatic Plant Management, 21, 49-53, 1983.

- [41] WOLVERTON, B.C., MCDONALD, R.C., "Natural Processes for Treatment of Organic Chemical Waste", *The Environmental Professional*, 3, 99-104, 1981.
- [42] DINGES, R., "Aquatic Plant Systems – An Unconventional Approach to Removal of Toxic Materials", presented in the Tenth Water Resources Symposium, Toxic Materials Methods of Control", University of Texas, Austin, Texas, May 4-6, 1982.
- [43] WIDYANTO, L.S., SUSILO, H., "Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) (Mart. Solms) as Bioagent to Absorb Heavy Metals and Nitrogen in Polluted Waters", First Symposium of the Asia and Oceania Biochemists, Singapore, April 20-22, 1978.
- [44] FAYED, S.E., ABD-EL-Shafy, H.J., "Accumulation of Cu, Zn, Cd and Pb by Aquatic Macrophytes", *Environment International*, 11, 77-87, 1985.
- [45] WOLVERTON, B.C., MCDONALD, R.C. and GORDON, J., "Water Hyacinth and Alligator Weeds for Final Filtration of Sewage", NASA Technical Memorandum Tm-X, 72724, 1975.
- [46] WOLVERTON, B.C. and MCDONALD, R.C., "Water Hyacinths for Upgrading Sewage Lagoons to Meet Advanced Wastewater Treatment Standards", Part II, NASA Technical Memorandum Tm-X, 72730, 1976.
- [47] WOLVERTON, B.C. and MCDONALD, R.C., "Wastewater Treatment and Disposal of Industrial Wastewaters and Residues, Houston, Texas, April, 26-28, 1977.
- [48] GUPTA, G.C., "Potential Application of Water Hyacinth in Water and Soil Pollution", 17, 199-209, 1982.
- [49] FAKHRY, A.A., BASILY, A.B., HIGAZY, H.M., et. al., "Technogenic Contamination of Soil and Plants by Waste Water from 'Kaha' Chemical Factory", *Egypt Journal of Soil Sciences*, 27, 2, 171-179, 1987.
- [50] WOLVERTON, B.C., MCDONALD, R.C., REBECCA, C., "Bioaccumulation and Detection of Trace Levels of Cadmium in Aquatic Systems by *Eichhornia crassipes*", *Environmental Health Perspectives*, 27, 161-164, 1978.

ÖZGEÇMİŞ

Elif Kurtulmuş 1979 yılında Adapazarı'nda doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adapazarı'nda tamamladı. 1998 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesini kazanarak 2002 yılında mezun oldu. 2004–2005 yıllarında Federal Elektrik AŞ. de kimyager olarak görev yaptı.