

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Zn⁺²'NİN VALEKS TANİN REÇİNESİYLE
ADSORPSİYONU VE GERİ KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Sebahat ÇIRAKOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL

Mayıs 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

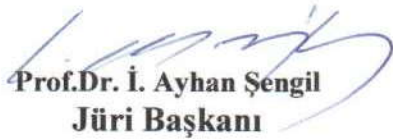
**Zn⁺²'NİN VALEKS TANİN REÇİNESİYLE
ADSORPSİYONU VE GERİ KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Sebahat ÇIRAKOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 27 / 05 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. İ. Ayhan Şengil
Jüri Başkanı


Yrd. Doç. Dr. Asude ATEŞ
Üye


Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR
Üye

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanması aşamasında beni laboratuarda çalışmaya teşvik eden, her türlü desteği veren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL ve özellikle deneysel çalışmalar esnasında hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, her zaman yanımda olan Arş. Görevlisi Dr. Meral EVCİ YURTSEVER'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Recep İLERİ ve tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, desteklerini arkamda hissettiğim ailem ve tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK ÇAYDAG grubu araştırma projesi tarafından desteklenmiştir (Proje No: 104Y258).

Sebahat ÇIRAKOĞLU

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
TANİNLER.....	3
2.1. Tanım.....	3
2.2. Taninlerin Yapıları.....	4
2.2.1. Gallotaninler.....	7
2.2.2. Ellagitaninler.....	8
2.3. Taninlerin Kullanım Alanları.....	9
2.3.1. Deri tabaklama.....	9
2.3.2. Boya, boyacılık ve pigment.....	10
2.3.3. Korozyon inhibitörü.....	11
2.3.4. Tıp ve eczacılık.....	11
2.3.5. Yapıştırıcılar.....	11
2.3.6. Taninlerin kullanıldığı diğer yerler.....	12
2.4. Türkiye’de Tanin Üretimi.....	12

BÖLÜM 3.

ADSORPSİYON.....	13
3.1. Tanım.....	13
3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	14
3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	14
3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	15
3.2.3. Değişim (exchange) adsorpsiyonu.....	16
3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	16
3.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	19
3.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	19
3.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	21
3.4.3. Temkin adsorpsiyon izotermi.....	22
3.4.4. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi.....	23
3.5. Adsorpsiyon Hız Eşitlikleri.....	24
3.5.1. Partikül içi difüzyon hız eşitliği	25
3.5.2. Pseudo birinci dereceden hız eşitliği	25
3.5.3. Pseudo ikinci dereceden hız eşitliği	26
3.5.4. Elovich hız eşitliği.....	26
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	27
3.7. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları.....	29
3.8. Adsorbentlerin Çeşitleri ve Özellikleri.....	30
3.9. Desorpsiyon ve Adsorbentin Geri Kazanılması.....	31
3.10. Çinko Metali ve Özellikleri.....	31
3.10.1. Çinkonun özellikleri.....	31
3.10.2. Çinkonun kullanım alanları.....	32
3.10.3. Çinkonun toksik etkileri.....	34
3.10.4. Çinko adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar.....	34

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOT.....	37
4.1. Kullanılan Cihazlar.....	37
4.2. Adsorbentin Hazırlanması.....	38

4.3. Adsorbent Karakterizasyonu.....	38
4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı görüntüleri ile yapılan adsorbent karakterizasyonu.....	38
4.3.1.1. Ham valekse ait SEM görüntüleri.....	39
4.3.1.2. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait SEM görüntüleri.....	41
4.3.1.3. 20°C’de Zn ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait SEM görüntüleri (C ₀ = 150 mg/L).....	44
4.3.1.4. 20°C’de Zn ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait SEM görüntüleri (C ₀ = 50 mg/L).....	46
4.3.1.5. 90°C’de Zn ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait SEM görüntüleri (C ₀ = 50 mg/L).....	49
4.3.2. FT-IR karakterizasyonu.....	51
4.3.2.1. Ham valeks, valeks reçinesine ait IR spektrumları.....	52
4.3.3. B.E.T. – N ₂ yüzey alanı (m ² /g) ile adsorbent karakterizasyonu...	53
4.3.4. Zeta potansiyeli ölçülerek yapılan adsorbent karakterizasyonu...	54
4.4. Adsorpsiyon Deneyleri.....	55
4.4.1. Tane boyutunun adsorpsiyona etkisi.....	55
4.4.2. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi.....	56
4.4.3. Başlangıç pH’I değişiminin adsorpsiyona etkisi.....	58
4.4.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	59
4.4.5. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi.....	61
4.5. Termodinamik Değerlendirmeler.....	62
4.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	64
4.6.1. Langmuir izotermi.....	64
4.6.2. Freundlich izotermi.....	65
4.6.3. Temkin izotermi.....	65
4.6.4. Dubinin- Radushkevich izotermi.....	66
4.7. Adsorpsiyon Kinetiklerinin Hesaplanması.....	66

4.7.1. Partikül içi difüzyon modeli.....	66
4.7.2. Pseudo birinci mertebe hız modeli.....	67
4.7.3. Pseudo ikinci mertebe hız modeli.....	68
4.7.4. Elovich denklemi.....	68
4.8. EDS Yüzey Bileşimlerinin İncelenmesi.....	70
4.9. Desorpsiyon Çalışmaları.....	71
4.9.1. Zn ⁺² iyonunun farklı asitlerle desorpsiyonu.....	71
4.10. Valeks Tanin Reçinesi Üzerinde Adsorpsiyon Mekanizması.....	73
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	75
5.1. Sonuçlar.....	75
5.2. Öneriler.....	76
KAYNAKLAR.....	78
EKLER.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	106

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

α	: Başlangıç metal sorpsiyon hızı
A	: Temkin sabiti, (L/g)
AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
a_L	: Langmuir sabiti, (L/mg)
A.Ş.	: Anonim Şirketi
β	: Herhangi bir deney süresince desorpsiyon sabiti, (g/mg)
B	: Temkin sabiti, (L/g)
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad derece
C_b	: Müsaade edilen çıkış konsantrasyonu, (mg/L)
C_e	: Adsorpsiyon başlangıcındaki metal iyonu konsantrasyonu, (mg/L)
ÇAYDAG	: Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu
dak	: Dakika
ΔG	: Standart serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS	: Entropi değişimi, (kJ/mol K)
E	: Ortalama serbest enerji
EDS	: Enerji Dağıtıcı Spektrofotometre (Energy Dispersive Spectrofotometer)
ε	: Polanyi potansiyeli
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
g	: Gram
H	: Entalpi
HT	: Hidrolize Tanin
K	: Kelvin sıcaklık birimi
K	: Hız sabiti
K.H.	: Karıştırma Hızı
KT	: Kondense Tanin

k_d	: Termodinamik denge sabiti
k_F	: Freundlich izoter sabiti
k_L	: Langmuir izoterm sabiti, (L/g)
k_p	: Partikül içi difüzyon hız sabiti, (mmol/gdak ^{1/2})
k_1	: Yalancı birinci modeline ait hız sabiti, (1/dak)
k_2	: Yalancı ikinci mertebe modeline ait hız sabiti, (g/mmol dak)
L	: Litre
m^2	: Metrekare
m^3	: Metreküp
meq	: Miliekivalent
mg	: Miligram
μm	: Mikrometre
mL	: mililitre
n	: Freundlich sabiti
ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
ppm	: Milyonda bir kısım, parts per million
q_e	: Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı, (mg/g)
q_m	: Dubinin-Radushkevich izotermi tek tabaka kapasitesi, (mmol/g)
q_t	: Adsorbent üzerinde adsorplanan metal iyonlarının miktarı, (mg/g)
Q_0	: Doyma kapasitesi
R	: Gaz sabiti, ((J/mol K)
R_L	: Adsorpsiyon elverişliliği
rpm	: Karıştırma hızı, revolutions per minute (devir/dak)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM)
T	: Mutlak sıcaklık, (°C)
t	: Sıcaklık, (°C)
t	: Adsorpsiyonun süresi, (dak)
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Grubu
%	: Yüzde

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kondense Taninlerin Yapısı.....	5
Şekil 2.2.	Hidrolize taninden sentezlenen bazı fenollerin kimyasal yapıları.....	6
Şekil 2.3.	Gallotaninlerin yapısı.....	7
Şekil 2.4.	Valonik asit dilaktonun yapısı.....	8
Şekil 2.5.	Ellagitaninlerin yapısı.....	9
Şekil 3.1.	Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van der Waals etkileşimleri).....	15
Şekil 3.2.	Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma – Kimyasal bağlar)	16
Şekil 4.1.	Ham valeks' in taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri.....	40
Şekil 4.2.	Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri.....	41
Şekil 4.3.	38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.....	43
Şekil 4.4.	38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri.....	43
Şekil 4.5.	20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.....	45
Şekil 4.6.	20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri.....	46

Şekil 4.7.	20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C _o =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.....	48
Şekil 4.8.	20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C _o =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri.....	48
Şekil 4.9.	90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C _o =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri.....	50
Şekil 4.10.	90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C _o =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri.....	51
Şekil 4.11.	Ham valeks, valeks reçinesine ait FT-IR spektrumları.....	52
Şekil 4.12.	İzoelektrik titrasyon grafiği.....	54
Şekil 4.13.	Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Zn ⁺² metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.2; sıcaklık=20 °C; C _o =10mg/L).....	56
Şekil 4.14.	Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH=5.188; sıcaklık=20 °C; C _o =10mg/L).....	57
Şekil 4.15.	Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C _o =10mg/L).....	59
Şekil 4.16.	Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı=350 rpm; pH=4; C _o =50mg/L).....	60
Şekil 4.17.	Zn ⁺² iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Zn ⁺² adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 °C).....	62

Şekil 4.18.	Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerleri.....	63
Şekil 4.19.	Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	64
Şekil 4.20.	Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	65
Şekil 4.21.	Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi.....	65
Şekil 4.22.	Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	66
Şekil 4.23.	Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partiküli difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	67
Şekil 4.24.	Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği.....	68
Şekil 4.25.	Zn^{+2} iyonu için sahte 2. mertebe denkleme ait grafik.....	68
Şekil 4.26.	Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denkleme ait grafik..	69
Şekil 4.27.	Zn^{+2} adsorbe etmiş valeks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	70
Şekil 4.28.	Zn^{+2} iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı.....	71
Şekil 4.29.	Zn^{+2} iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı.....	72
Şekil 4.30.	Zn^{+2} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu.....	73
Şekil 4.31.	Tanin reçinesi üzerinde adsorpsiyon mekanizması.....	74

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Çinkonun Özellikleri.....	32
Tablo 4.1.	Ham valeks için FT-IR spektral bölgeler.....	52
Tablo 4.2.	38-53 µm VAL2D reçinesi için FT-IR spektral bölgeler.....	52
Tablo 4.3.	Çok noktalı B.E.T. yüzey alanı analizi verileri.....	53
Tablo 4.4.	Çok Noktalı B.E.T. Yüzey alanı analizi sonuçları.....	54
Tablo 4.5.	Tane boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	55
Tablo 4.6.	Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	57
Tablo 4.7.	Başlangıç pH'ı değişimine göre valeks reçinesinin Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	58
Tablo 4.8.	Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi.....	60
Tablo 4.9.	Zn ⁺² iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin adsorpsiyonu.....	61
Tablo 4.10.	Zn ⁺² iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	63
Tablo 4.11.	Zn ⁺² iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri.....	63
Tablo 4.12.	Metal iyonları için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine ait sonuçlar.....	66
Tablo 4.13.	Zn ⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları.....	69
Tablo 4.14.	Enerji dağıtıcı spektrofotometre (EDS) de edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	70
Tablo 4.15.	Zn ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu.....	72

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Zn^{+2} , Valeks, reçine, tanin, adsorpsiyon, kinetik, izoterm

Bu çalışmada, bitkilerde bulunabilen, temini kolay olan valeks tanini kullanılarak reçine üretilmiştir. Bu reçine yardımıyla çinkonun adsorpsiyonla giderilmesi ve geri kazanılması sağlanmıştır. Adsorpsiyon izoterm ve kinetikleri çalışılmıştır. Ayrıca valeks tanin ve reçinesinin SEM görüntüleri, EDS, FT-IR, BET- N_2 , zeta potansiyeli karakterizasyonları incelenmiştir. Reçinede adsorpsiyon verimi, 38-53 μm tane boyutunda, 350 rpm'de ve pH 4'te %96'nın üzerinde sonuçlandığı görülmüştür. Çinkonun adsorpsiyonu endotermiktir ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar. Zn^{+2} metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonu, ikinci mertebe hız kinetiğine uymaktadır. İzoterm sabitleri incelendiğinde, adsorpsiyon prosesinin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu, ancak Freundlich izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür. Desorpsiyon çalışması yapılarak Zn^{+2} 'nin geri kazanılması mümkün olmaktadır.

Uygun işlemler gerçekleştirildikten sonra, valeks tanin reçinesinin Zn^{+2} iyonunun giderilmesinde yüksek verime sahip ve ekonomik adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

ADSORPTION OF Zn^{+2} IONS BY VALONIA TANNIN RESIN AND THE RECOVERY

SUMMARY

Keywords: Zn^{+2} , Valonia, Resin, Tannin, Adsorption, Kinetic, Isoterm.

In this study, the resin is produced by using valonia tannin which is can be easily supplied and obtained from plants. Removing and obtaining again of Zinc, by adsorption, are provided with the help of resin. Adsorption isoterm and kinetics are studied. In addition, SEM photographs of valonia tannin and resin, EDS, FT-IR, BET-N₂, potential of zeta characteristics are examined. It is found that adsorption efficiency for resin is 38-53 mikron in grain dimension, at 350 rpm, and pH 4 is above 96 %. Adsorption of zinc is endothermic and when the temperature increases, adsorption also increases. The adsorption of Zn^{+2} metal ions on tannin resin conforms to second degree velocity kinetic. When isoterm constants are examined, it is obtained that adsorption process conforms to Langmuir isoterms, but conforms to Freundlich isoterms much better. It is possible to obtain again Zn^{+2} by doing desorption study.

As a result, it is concluded that after appropriate procedures are realized, valonia tannin resin has high efficieny and can be used as economic adsorbed for removing of Zn^{+2} ions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İşlevini yerine getiren her malzeme atık olur. Atık arıtma ise, kullanımı sona eren ürünlerin zararlı maddeler yaymaksızın belirli proseslerle geri dönüşümlerinin sağlanması esasına dayanır. 20. yüzyılda hızla ilerleyen sanayileşme ve yaşam biçimlerindeki değişmeye paralel olarak ortaya çıkan atıklar, zaman içinde logaritmik bir artış göstermiş ve bu atıklardan kaynaklanan çevre sorunları, küresel bir boyut kazanmıştır. Çevresel ortamlarda ağır metallerin bulunuşu yaşayan türlere zararlı olup bu ağır metallerin su ve atık sulardan giderilmesi halk sağlığı için çok önemli bir olay haline gelmiştir.

Çevre kirlenmesi sanayinin gelişiminden sonra en önemli sorunlardan biri olmaya başlamıştır. Doğanın atık arıtım kapasitesi ve dayanıklılık sınırının kendi işlevleri içerisinde çok yüksek olduğu bilinmektedir.

Kullanılan atık arıtma yöntemlerinin veya sistemlerinin çoğu atık arıtımında etkindirler ama işlem sonucu oluşan ikincil atıkların uzaklaştırılmasından kaynaklanan sorunlar meydana gelmektedir. Özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani aktiviteler (sanayi, tarım, evsel gibi) sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunabilmektedir [1].

Sulardaki kirleticilerden en önemlilerinden olan ağır metaller bitkilere ve hayvanlara geçmektedir. İnsanların besin olarak hem bitkisel hem de hayvansal ürünleri kullanması sonucu çevreye atılan ağır metallerin insan vücudunda birikmesine neden olmaktadır.

Atık suların arıtılmasında kullanılan adsorbentlerin pahalı olması, işletmelerin atık suların arıtılmasına önem göstermesine engel olmaktadır. Bundan dolayı arıtmada kullanılan maddelerin ucuz ve kolay elde edilebilir olması çevreye olan duyarlılığı artıracaktır [2].

Çeşitli endüstri kollarından çıkan atıklar çevreye verilmekte ve bu atıklar yüksek oranlarda çinko, kurşun, nikel, cıva, krom, kadmiyum, bakır gibi ağır metalleri içermektedir. Bu endüstriyel ağır metal atıkları su kaynaklarını kirletmekte, çeşitli mikroorganizma ve canlıları zehirlenmekte, ekolojik dengeyi bozmaktadır. Bu metaller balıklar ve diğer deniz ürünleriyle insanlara kadar ulaşarak sağlık problemlerine neden olmaktadır. Yüksek konsantrasyonlardaki ağır metaller; hidroksitleri ve karbonatları şeklinde çöktürülerek, membran filtrasyonu ve sentetik iyon değiştiricilerle başarı ile giderilmekte ve geri kazanılabilmektedir. Ancak 100 ppm den daha az konsantrasyonlarda ya etkin giderme yapamamakta ya da çok pahalı olmaktadır [3]. Düşük konsantrasyonlar için adsorpsiyon teknikleri tercih edilmektedir. Büyük ölçekli kullanımlar için aktif karbon pahalı olduğu için çalışmalar daha ucuz, bol bulunan ve etkili giderme sağlayan adsorbentler üzerine yoğunlaşmaktadır. Literatürde çok değişik alternatifler önerilmektedir. Bunlar tarımsal ve orman ürünleri atıkları [4], linyit [5], tanin jelleri [6-7], kitosan, zeolit, talaş [8] ve diğer biosorbentler [9-10] sayılabilir.

Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması bakımından tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, bitkilerde özellikle meşe kabuğunda; meşenin meyvesi olan palamut kozalağında mazıda bulunan valeks tanin kullanılmıştır. Valeks tanini kullanılarak reçine üretilmiş olup bu reçine üzerinde çinkonun adsorpsiyon yöntemi ile giderimi ve geri kazanımı üzerine bir çalışma yapılmıştır. Tanin, aldehitlerle suda çözünmeyen reçine haline getirilerek Zn^{+2} nin adsorplama kapasitesi belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmalar da yapılmıştır.

BÖLÜM 2. TANINLER

2.1. Tanım

Her canlı organik bir madde olarak ifade edilebilir. Taninler, suyun içinde eriyen ve çürüten organik maddelerdir ve genelde yüksek sağlık riski taşırlar. Genelde ırmak veya göllerde bulunurlar fakat kuyu sularında da bazen görülebilirler. 12 000 değişik tip tanin çeşidi olduğu tahmin ediliyor. Birçok insan çayında ve kahvesinde bilmeden tanin içmektedir. Tanin, genelde sarı veya kahverengi dalgalar halinde suda görünmektedir. Bu dalgalanma, çürüten bitki veya hayvan atıklarından kaynaklanmakta olup, karbon esasludur. Karbon suyun içindeki oksijeni kırmak istediğinden tanin bulaşmış sular, suyun içindeki serbest oksijen miktarını azaltır.

Valeks, palamut özü olup, doğal bir tanin olarak uygulama esnasında çevreyi kirliletmeyen çevreci bir üründür. Yüksek tanin yüzdesi ve diğer özellikleriyle, derinin kalitesinde çok önemli rol oynar [11].

Bitkisel taninler, bitki orijinli polifenolik ürünlerdir. Taninler yüksek yapılı bitkilerin hemen hemen her kısmında oluşur. Taninlerin ticari miktarları ancak bazı bitkilerden elde edilebilir ve çoğu bitkilerin sadece belirli kısımlarındandır. Taninin ana kaynağı akçaağaçta kabukken, mirobalan ve meşede meyvedir. Taninler su ile kolayca ekstrakte edilebilirler [12]. En çok deri tabaklanmasında kullanılan tanin maddelerinden ayrıca, kumaşların boyanmasında, mürekkep yapımında, tannik asit imalinde, reçine, yapıştırıcı, bira ve şarap sanayisinde ve bazı hastalıkların tedavisinde yararlanılır [13].

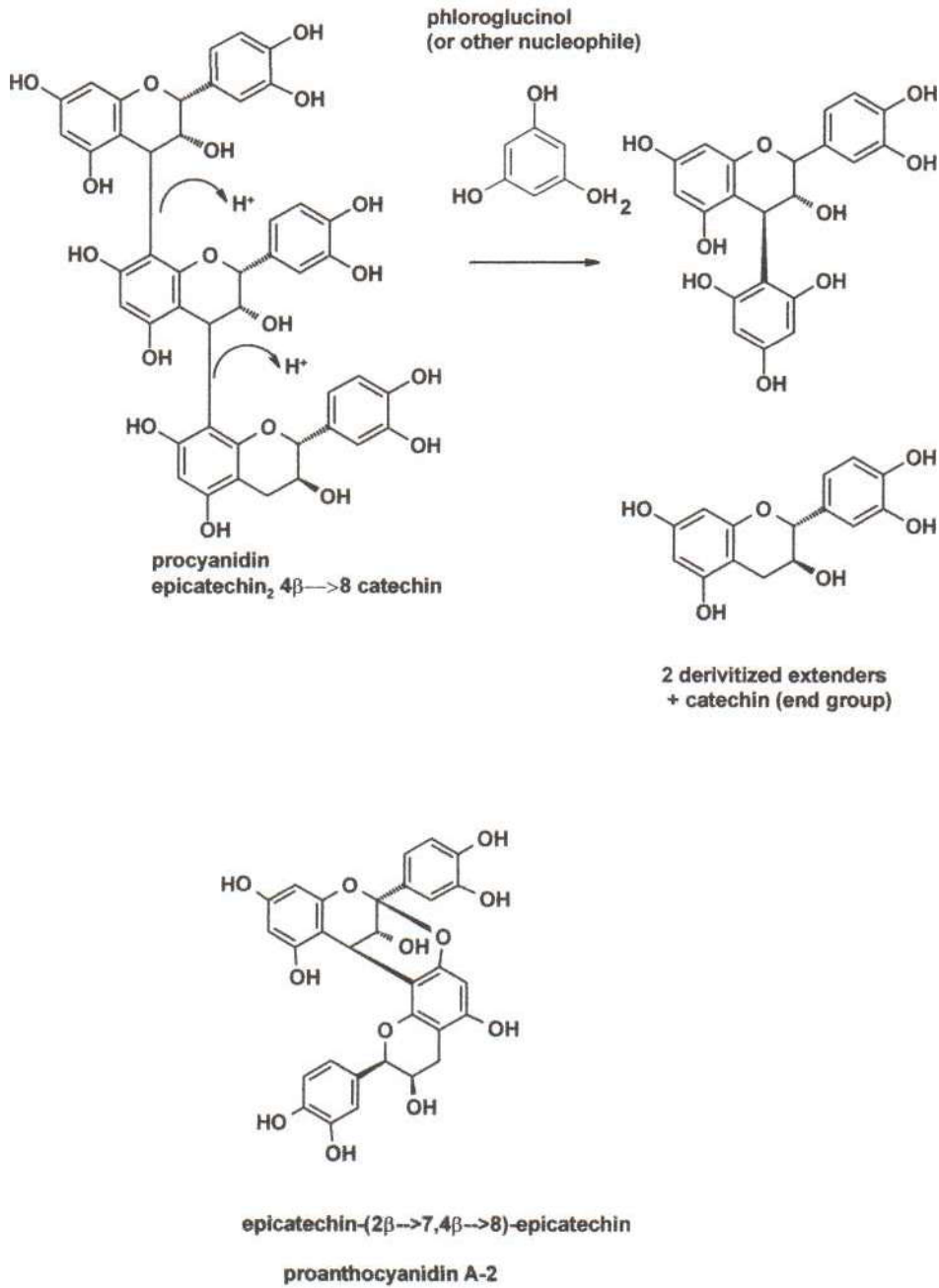
2.2. Taninlerin Yapıları

Taninler genel olarak hidroliz olabilen taninler ve kondense taninler olmak üzere iki ana grupta incelenmiştir. Hidroliz olabilen taninler; gallik asidin glikoz ile esterleşmesiyle oluşan gallotaninler ve ellagik asitle glikozun esterleşmesi sonucu oluşan ellagitaninlerdir

Kimyasal olarak taninler, 500–20.000 aralığındaki yüksek moleküler ağırlığa sahip kompleks fenolik bileşiklerden oluşur. Taninlerin iki ana kategorisi vardır: (a) hidrolize taninler (HT) (b) kondense taninler (KT). Taninler, bazı çok yüksek molekül ağırlıklı bileşikler hariç suda çözünebilirler [14, 15, 16].

Kondense taninler (Proantosiyanidinler), daha fazla yoğunlaşma reaksiyonlarına uğrama kabiliyetine sahip olmalarına rağmen, yoğunlaşmış bir kimyasal doğaya sahiptir. Kondense taninler genellikle hidroliz ile kolayca kırılmayan sert karbon-karbon bağlarına sahiptir [14, 17]. Şekil 2.1 'de kimyasal yapıları görülmektedir.

Kebrako (Quebracho), köknar (Fir), akasya (Wattle), mimoza (Mimosa), gambier, ladin ağacı (Spruce), meşe kabuğu (Oak bark) kondense taninlere örnek olarak verilebilir.

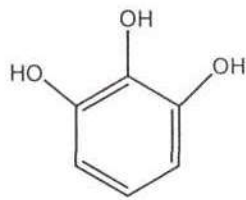


Şekil 2.1. Kondense taninlerin yapısı [18]

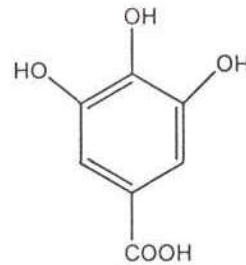
Hidrolize taninler suda kolayca çözünür, gallik asit (gallotaninler) veya ellagik asit (ellagitaninler) gibi geniş bir miktarda suda çözünebilir kimyasalların diğer maddelerle verimi artırmak için onların reaksiyona girmelerini mümkün kılar. Hidrolize taninden elde edilen basit fenollerin kimyasal yapıları Şekil 2.2'de görülmektedir [14, 16].

Sumak (Sumac), mersin ağacı (Myrtle), akçağaç (Maple), kestane (Chestnut), kayın ağacı (Birch), mirobalan (Myrobalan), meşe palamudu (Valonia), söğüt ağacı (Willow), çam ağacı (Pine) hidrolize taninlere örnek olarak verilebilir.

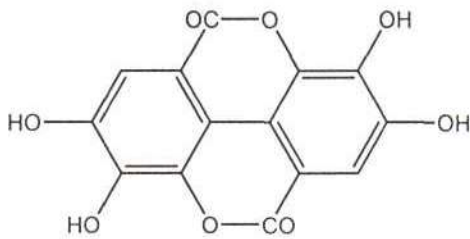
Hidrolize edilebilir taninler iki kısma ayrılır. Bunlardan biri gallotaninler diğeri de ellagitaninlerdir. Her iki tanin çeşidi de karbonhidrat merkezine sahiptir. Bu merkez genellikle glikozdur. Bu merkezde gallik asit veya değişik uzunluklara sahip poligaloil zincirleri hidroksil grupları üzerinde esterleştirir. Ellagitaninler ile ilgili olarak gallik asit ve özellikle de onun türevlerinin birçoğu ellagik asit hidrolizlerinin ürünleridir [19].



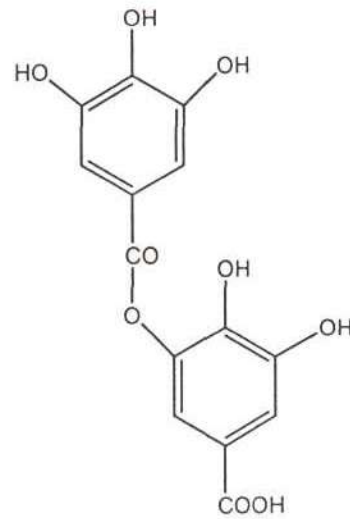
(a) Pyrogallol



(b) Gallic Acid



(c) Ellagic Acid

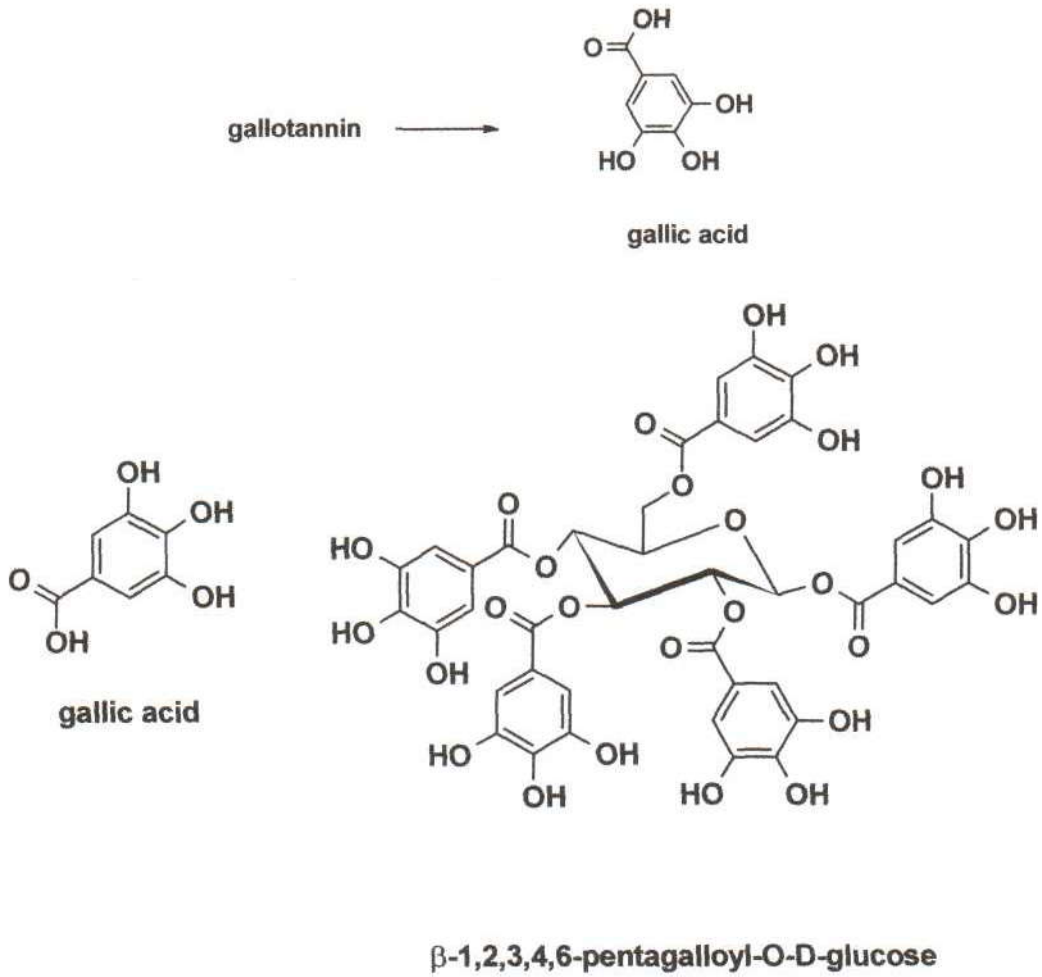


(d) m-Digallic Acid

Şekil 2.2. Hidrolize taninden sentezlenen bazı fenollerin kimyasal yapıları

2.2.1. Gallotaninler

Gallotaninin molekülü genellikle düz ve disk şeklindedir. Fenolik gruplar bu diskin kenarlarına doğru yayılmış durumdadır. Ayrıca bu durum ellagitaninlere benzememektedir. Çünkü ellagitaninlerde molekül şekli çok daha küresel bir yapıdadır ve fenolik gruplar kürenin yüzeyine serpiştirilmiş durumdadır [20]. Gallotaninlerin yapısı Şekil 2.3’de görülmektedir.

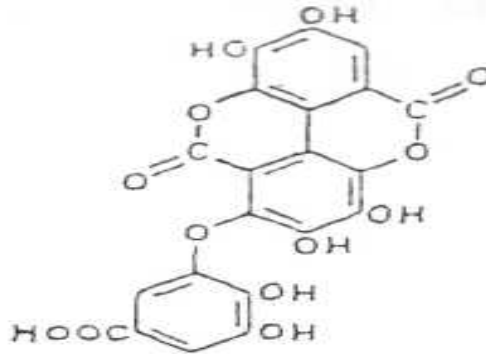


Şekil 2.3. Gallotaninlerin yapısı [18]

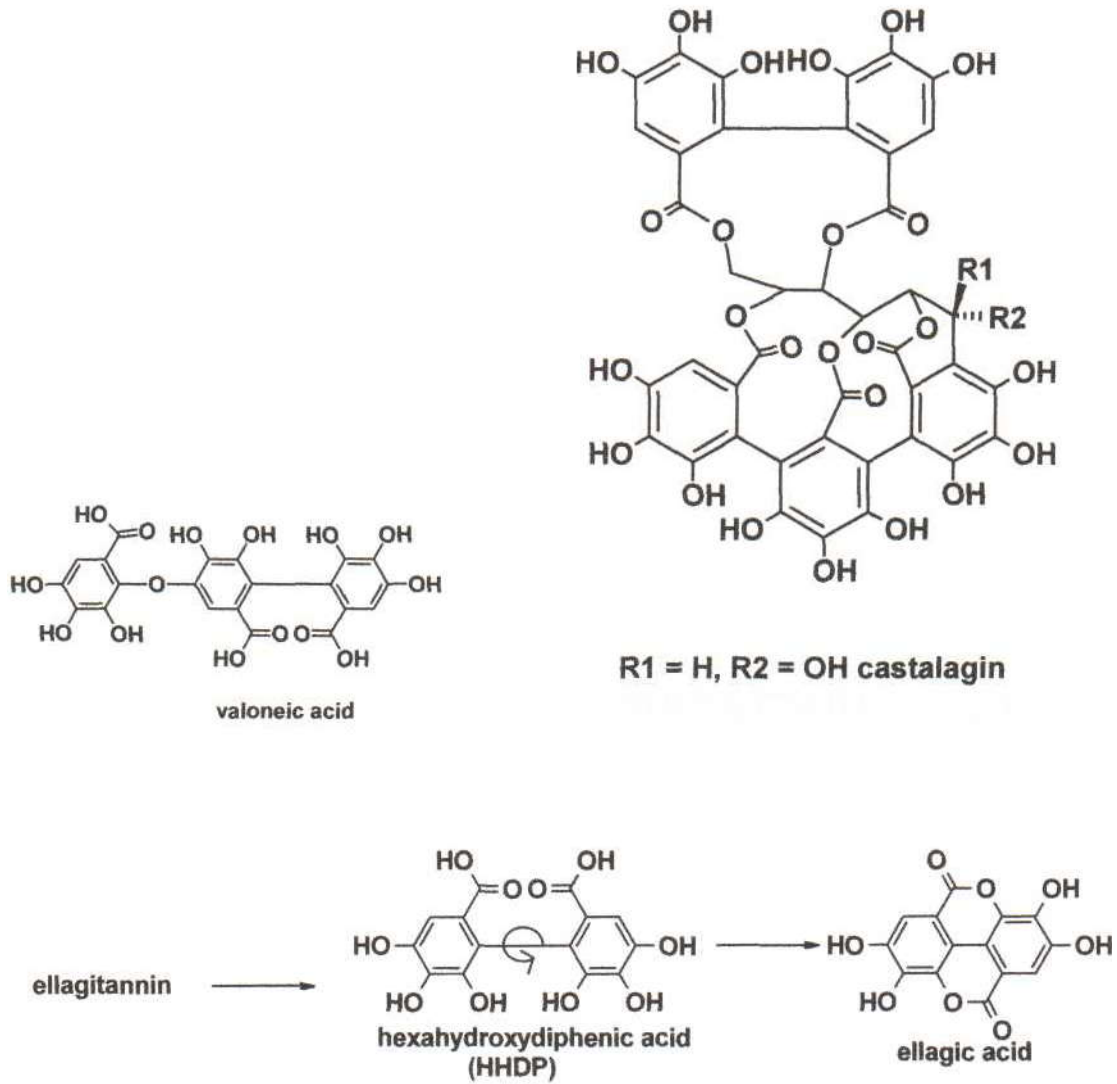
2.2.2. Ellagitaninler

Ellagitaninler, gallotaninlerden farklıdır. Değişik galloiller veya hegzadioksidifenolün türevleri, glikoz hidroksillerle esterlenmiş gruplar arasındaki kovalent bağlarla köprü meydana getiriler. Köprü kuran grup d- glikozun ve asimetric merkezlerinin oluşumunda yardımcı olur. Hem (+) hem de (-) izomerleri bulunur. Başka bir alternatif olarak glikozun zincir şekli birçok galloil türevleri arasındaki çok sayıda muhtemel köprüleme ile yetinmez. Zincir konfigürasyonu içinde D-glikoz içeren ve kestaneden ellagitanin, castalin örnek verilebilir. Bu hekzahidroksidifenik asitten çıkarılan yapısal özellik ile biogenetik ilişki arasında önemli bir noktadır [19]. Ellagitaninlerin en önemli kaynakları valonia, mirobalan, divi-divi ve algarobilladır [14, 16]. Ellagitaninlerin yapısı Şekil 2.5’de görülmektedir.

Sakallı meşede (*Quercus valonea*) bulunan meşe palamutu kadehlerinin asetondaki ekstraksiyonu sonucunda valeks (valonia) tanini elde edilir. Bu tanin hidroliz edilirse, önemli miktarda ellagik asitle birlikte fenolik asit özelliği gösteren valonik asit dilaktonu ele geçer [16]. Valonik asit dilaktonun yapısı Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Valonik asit dilaktonun yapısı



Şekil 2.5. Ellagitaninlerin yapısı [18]

2.3. Taninlerin Kullanım Alanları

2.3.1. Deri tabaklama

Çeşitli taninler kullanılabilir. Bunlar sentetik fenol-formaldehit, reçine esaslı olduğu gibi bitkilerden elde edilen doğal tanin diye tabir ettiğimiz sumak, mimoza, valeks, kebrako vs. olabilir. Bu taninler sayesinde deriye daha bir dayanıklılık ve dolgunluk sağlanır.

Hayvan derilerinin su ile teması sonucunda şişen proteinleri, suda çözünmez bir duruma getirir. Böylece deri kösele olur [21].

Sepileme - tabaklama maddesi olarak, büyük baş hayvanların derilerinin, özellikle kösele ve üst derilerin, işlenmesi, valeksin başlıca kullanım alanıdır [11].

Bir tabaklama maddesi, derinin esasını oluşturan kolojenin reaktif grupları arasına girerek çapraz bağlar meydana getirme kabiliyetinde olmalıdır. Bunun için suda çözünür olmalıdır, bitkisel tabaklama maddeleri de suda fazlaca çözünür madde ihtiva ederler ve kolojenin yani derinin stabilitesini arttırır. Bitkisel tabaklama maddeleri tek bir madde niteliğinde olmayıp, polifenolik karışımlardır. Hangi bileşiklerin tabaklamada ne ölçüde rol oynadığı tam olarak ortaya konamamıştır [12].

Meşe palamudu, yapısında tanin maddesi ihtiva ettiğinden, deri üretiminde oldukça önemli bir maddedir. Deri proteini, bakteri faaliyetlerine oldukça açıktır. Bakteri faaliyetlerini engellemek, deriyi bozulmadan, kokuşmadan ve çürümeden muhafaza etmek ayrıca deriye esnek bir yapı kazandırmak için meşe palamudunun yapısında bulunan tanin kullanılır. Tanin meşe palamudundan ekstrakte edilir ve deriyi tabaklama işleminde sepi maddesi (Valeks) olarak kullanılır. Ülkemizde üretilen valeksin %50'sinden fazlası ihraç edilmektedir [22].

Taninlerde deri tabaklama mekanizması, iki aşamalı bir işlemdir. Birinci adımda konsantrasyon farkıyla tanin, derideki kollojen lifleri arasına difüzlenir. İkinci adımda ise taninle kollojen arasında bağlanma meydana gelir [23].

2.3.2. Boya, boyacılık ve pigment

Taninin boya yapımı ve boyacılık işlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Sülfür ve sülfür bileşiklerine dayanıklı boyaların yapımı, kök boyası olarak bilinen ve eskiden boyama işlerinin bu boyalarla yürütülmesi, mürekkep yapımında tanin-demir komplekslerinin kullanılması bunlar arasında sayılabilir [24].

Tanin kolloidal haldedir ve renk partikülleri; organik yapıda olan tanin üzerine inorganik iyonların adsorpsiyonu ile oluşur. Bu renkler; negatif yüklü tanin partiküllerinin pozitif yüklü sulu oksit partiküllerini çekmesiyle oluşur. Tanin

renklerinin çoğu karakteristik olup, tantalumla oluşturduğu renk sarı ve niobyum ile oluşturduğu renk portakal-kırmızıdır [12]. Pigmentlerin çoğu su veya yağda çözündükleri için lak haline getirilerek kullanılırlar. Laklar, oksidasyona dayanıklı boyar maddelerin bazı metaller, tuzlar veya tanin ile birleşmesiyle oluşur. Bazik boyar maddeler; asidik bir dayanağı doğrudan, nötral dayanağı ise taninle yapılan bir kenetlenme işleminden sonra boyayabilir [25].

2.3.3. Korozyon inhibitörü

Taninler; demir ve diğer metallerle şelatlar oluşturabilirler. Tannatlar olarak bilinen bu şelatlar çözünmediği gibi metal yüzeyini kaplayarak korozyon inhibitörleri olarak davranırlar [24].

Normal korozyona karşı metal yüzeylerin korunması için kullanılan boyalar, kurşun oksit(kırmızı kurşun) veya kromatlar gibi korozyondan koruyucu pigmentleri ihtiva etmektedir. Toksikliklerinden dolayı bu bileşikler çevre için bir tehlike oluştururlar. Bu yüzden bunların yerini alacak daha çevre dostu korozyon inhibitörlerine ihtiyaç vardır.

2.3.4. Tıp ve eczacılık

Geleneksel halk ilaçları olarak kullanılan bitkilerin çoğu taninleri ihtiva etmektedir. Geleneksel Çin ilaç tedavileri için taninler temel teşkil etmiştir. Sayısız doğu ilaç bitkileri ve ham droglarının(uyuşturucu) aktif unsurlarının tanince zengin oldukları göze çarpmaktadır.

2.3.5. Yapıştırıcılar

Yapıştırıcılar olarak taninlerin kullanımı; taninlerin kimyası, makro molekül olarak taninlerin reaktivitesi yapıştırıcı oluşumunun teknolojisini içerecek şekilde kapsamlı olarak Pizzi ile Porter ve Hemingway tarafından tanımlanmıştır. Bir yapıştırıcı olarak tanin kullanmanın zorluğu, viskozitesinin yapıştırıcılarda gerekli olan düzeyden çok yüksek olmasıdır [13].

Taninlerin, odun yapıştırıcıda tutkal olarak kullanılması eski tarihlerden beri bilinmektedir. Son yıllarda, sentetik yapıştırıcıların istenmeyen formaldehit emisyonlarının fazla olması nedeniyle, taninler tekrar ilgi odağı olmaya başlamıştır [24].

2.3.6. Taninlerin kullanıldığı diğer yerler

- a. Petrol kuyularının inşası [17]
- b. Kazanlarda kireç taşı oluşumunun engellenmesi [26]
- c. İyon değiştirici reçinelerin yapımı [26]
- d. Cevherlerin flotasyonla zenginleştirilmesi [26]
- e. Balık ağları, sicimler ve kumaşlarda koruyucu olarak kullanılması, çeşitli maksatlar için metal komplekslerinin oluşturulması [27,28]
- f. Sindirim sistemi üzerine etkileri [26, 29].

2.4. Türkiye 'de Tanin Üretimi

Türkiye'de tanin üretimi ilk defa 1910 yılında İngilizler tarafından İzmir'de kurulan Valeks fabrikası ile başlamıştır. 1936'da yine İzmir'de 7000 ton/yıl kapasiteli ikinci bir fabrika kurulmuştur. Bu iki fabrika daha sonra kapanmıştır. Halen sektörde faaliyet gösteren iki fabrikadan, 9000 ton/yıl kapasiteli Sümer Holding A.Ş. Salihli Palamut ve Valeks İşletmesi 1955 yılında Manisa Salihli'de kurulmuştur. 1993 yılında kurulan özel sektöre ait 4000 ton /yıl kapasiteli İzmir Palamut Sanayi A.Ş. yine Manisa Salihli'de bulunmaktadır.

Salihli'de 1955 yılında kurulan, yılda 9000 ton üretim kapasiteli valeks (palamut özü) fabrikasının 1998'den beri sahibi artu kimyadır. Ülkemizdeki özelleştirme politikasının bir sonucu olarak, bu fabrikayı, Sümer Holding'ten satın almışlardır. Fabrika, teknik kalite açısından kullanılabilir valeksi üreten, tüm dünyadaki tek tesistir. Temel hedef kaliteyi ve valeksin özelliklerini (molekül yapısı, penetrasyon seviyesi, renk, kullanım alanları vb.) sürekli olarak geliştirmektir [30].

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

3.1. Tanım

Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması bakımından tercih edilmektedir.

Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Ama halen adsorpsiyonun, yeni bilgiler doğrultusunda, kullanım alanı ve şekli değişebilmektedir. Konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin gideriminde oldukça verimlidir. Ekonomik açıdan makul bir yöntemdir. Adsorpsiyon olayı adsorbent üzerinde aktif merkez olarak adlandırılan yerlerde olur. Aktif merkezler, adsorbentin yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetlerinin tamamen doyurulmaması sonucu oluşurlar. Bunun yanında, adsorbent üzerine adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde ile yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder ve süreç bir anlamda fizikseldir [31].

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır [32].

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbent denir. Adsorbentler bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbattır. İyi bir adsorbentin temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır [32, 33].

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorbent ve adsorbatın etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [34].

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlar [35].

3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

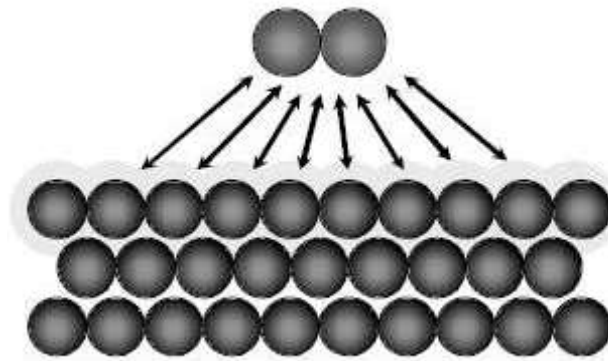
Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda, adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır sadece yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte adsorbat, adsorbentin yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorbent yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbentlerin yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorbent yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyon çok

tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez.

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir (<10 kcal/mol) ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Şekil 3.1’de fiziksel adsorpsiyon temsili olarak gösterilmiştir [31].



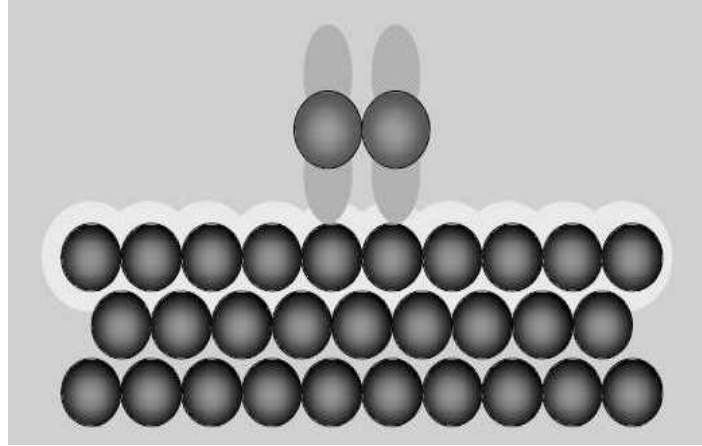
Şekil 3.1 Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van der Waals etkileşimleri)

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbent yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbentin adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbentin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır [1].

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya

endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir (>10 kcal/mol) ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Şekil 3.2’de kimyasal adsorpsiyon temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma – Kimyasal bağlar)

3.1.3. Değişim (exchange) adsorpsiyonu

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka deyişle, adsorbent üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorbent parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [31].

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

- a. pH: Maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun sebebi, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanmadır. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile

yüzeye bağlanma yarısına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır [19]. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

- b. 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 mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.
- c. Adsorbentin yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü yüzey alanı ile orantılıdır. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [32].
- d. Adsorbentin gözenek büyüklüğü: Adsorbentin gözenek büyüklüklerinin artması adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilmelerinin artması yani adsorpsiyonun artması demektir.
- e. Adsorbatın çözünürlüğü: Bir çözültideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözültiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.
- f. Adsorbatın molekül büyüklüğü: Eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorbatın molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zor veya daha yavaştır. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

- g. Adsorbatın iyon yükü: Adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorbent yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorbent üzerine bağlanmasını yani adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltilerden adsorpsiyonundan söz ediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.
- h. Çözelti karışımları: Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.
- i. Yüzey gerilimi: Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş, artırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Bu nedenle de bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır.
- j. Adsorbatın diğer özellikleri: Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorbatlar hidrofilitirler (Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar). Polar olmayan adsorbentler ise genelde hidrofobiktirler (Karbon esaslı ve polimer adsorbatlar).
- k. Basınç: Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorbent daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir [31].

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbent, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbentlerin optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözültüler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, mol/L, ppm vs.). [1,31]

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanılan izoterm Freundlich ve Langmuir denklemleridir [36–37].

3.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine oturtulmuş basit ve fiziksel olarak oldukça mantıklı bir adsorpsiyondur. Bu kabuller: (1) Adsorpsiyonda adsorbent yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. (2) Adsorbent tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. (3) Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır [31].

Langmuir izotermi, 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. Bu nedenle daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi için, izotermi iki farklı kaynağa göre ifadesi açıklanmıştır [1].

Langmuir denklemi aşağıdaki gibi gösterilir:

$$q_e = K_L C_e / (1 + a_L C_e) \quad (1)$$

K_L ve a_L sabitleri Langmuir denkleminin karakteristikleridir. 1 numaralı denklemin lineerleştirilmiş bir şekli olarak belirlenebilir ve aşağıdaki denklem elde edilir.

$$C_e / q_e = (1 / K_L) + [(a_L / K_L) C_e] \quad (2)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

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

K_L : Langmuir denge sabiti bağlı (L/g).

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg).

C_e / q_e nin C_e ye karşı çizilen grafikte düz çizginin eğimi a_L / K_L yi ve y eksenini kestiği nokta da $1 / K_L$ yi verir. K_L / a_L oranı teorik olarak tek tabaka doygunluk kapasitesi Q_0 'ı verir. Langmuir denklemi, her adsorplanan molekülün adsorpsiyonu, yüzey üzerinde eşit Adsorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğu homojen adsorpsiyona uygulanabilir. Langmuir denklemi aynı zamanda termodinamik olarak tutarlı olup, düşük konsantrasyonlarda Henry'in kuralına uyar. Eğer $C_e \rightarrow$ çok düşük ise, $1 \gg a_L C_e$ ve $q_e = K_L C_e$ dir [39].

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = 1 / (1 + b C_0)$$

R_L Değerleri izoterm Tipi

$R_L > 1$ Elverişli Olmayan

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli

$R_L = 0$ Tersinmez

Langmuir izotermi, yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbent ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar [39].

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbent başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbent miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izoterimde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbent konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbent miktarı ile doğru orantılıdır.

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbentin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir [40].

3.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir [31].

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarı çözeltildeki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz [41, 42]. Freundlich denklemi;

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

Burada K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorbent kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için (3) eşitliğinin logaritması alınır ve (4) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

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

$\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve ordinatı kestiği nokta ise $\log K_F$ 'yi verir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir [1].

Freundlich izotermi yüksek basınçlarda yanlış sonuçlar verir. Bu yüzden basınç yerine konsantrasyon alınarak çözeltilerden adsorpsiyona uygulanabilmektedir [15–30].

3.4.3. Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin izotermi sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılmaktadır [43].

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbat-adsorbent etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmaktadır. Temkin izotermi genel olarak eşitlik (5)'de gösterilmiştir [41].

$$q_e = RT / b \ln(AC_e) \quad (5)$$

Temkin izoterminin doğrusal hale getirilmiş şekli de eşitlik (6)'da verilmiştir.

$$q_e = RT / b \ln A + RT / b \ln C_e \quad (6)$$

RT/b yerine B yazılır.

R: Gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

A ve B: Temkin sabiti

T: Ortamın sıcaklığı (K)

q_e nin $\ln C_e$ ye karşı çizilen grafiği, A ve B sabitlerinin belirlenmesini sağlar.

3.4.4. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbentin gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılmaktadır [43]. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi, yüksek derecede dikdörtgensel izotermler veren sistemleri analiz etmek için önerilmiş bir adsorpsiyon izotermidir [44]. Bu izoterm;

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (7)$$

eşitliği ile ifade edilir ve bu izotermin lineer şekli eşitlik (8) ile verilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (8)$$

Burada q_m (mmol/g) Dubinin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi, β adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve ε ise eşitlik (9) ile denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen bir potansiyeldir [45].

$$\varepsilon = R T \ln (1/C_e + 1) \quad (9)$$

R: Gaz sabiti (8.31 J mol⁻¹ K⁻¹)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Yukarıda anlatılmış olan izotermler genel kullanım gören izotermlere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermlere örnek olarak aşağıdaki izotermler verilebilir [43]:

- a. Toth: Karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için kullanılır.
- b. Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda kullanılır.

3.5. Adsorpsiyon Hız Eşitlikleri

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbent-adsorbat temas süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [46]. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [40, 47–48]:

- a. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- b. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
- c. Sonra adsorbentın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
- d. En son olarak da adsorbentın adsorbatın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbentın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana gelir. Bu durumda adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz [48, 49, 50].

3.5.1. Partikül içi difüzyon hız eşitliği

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak amacıyla ortaya çıkan bir hız eşitliğidir [51–52]. Genel olarak başlangıç hızı eşitlik (16) ile gösterilir.

$$q_t = f(t^{1/2}) \quad (10)$$

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında partikül içi difüzyon (k_p) için hız parametreleri aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir.

$$q_t = k_p (t^{1/2}) \quad (11)$$

q_t : t zamanda adsorplanan miktar (mg/g)

k_p : Partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mmol/gdk}^{1/2}$) [52, 53].

3.5.2. Pseudo birinci dereceden hız eşitliği

Adsorpsiyon kinetikleri bir pseudo birinci-mertebe denklemi ile tanımlanabilir. Diferansiyel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (12)$$

Başlangıç koşulları uygulanarak integrasyon sonrası $t = 0$ da $q_t = 0$ ve $t = t$ de $q_t = q_t$, denklem (12) şöyle olur:

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

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mmol/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mmol/g)

k_1 : Pseudo birinci-mertebe adsorpsiyonunun hız sabiti (dk^{-1})

$\log (q_e - q_t)$ nin t ye karşı çizilen grafiğindeki eğim ve keseni, denge adsorpsiyon yoğunluğu q_e ve birinci-mertebe hız sabiti k_1 i belirlemek için kullanılmıştır [54–55].

3.5.3. Pseudo ikinci dereceden hız eşitliği

Pseudo ikinci dereceden kimyasal adsorpsiyon hız eşitliği, aşağıdaki gibi ifade edilir [42–51].

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Bu denklem ise sınır değerlerle birlikte integre edildiğinde eşitlik (14)' e ulaşılır.

$$1 / (q_e - q_t) = (1 / q_e) + k_2 t \quad (15)$$

Denklem (14) lineer bir şekil elde etmek için yeniden aşağıdaki gibi düzenlenebilir:

$$t / q_t = [1 / (k_2 q_e^2)] + [(1 / q_e)t] \quad (16)$$

k_2 : Pseudo ikinci-mertebe adsorpsiyonunun denge hız sabiti (g / mmol.dk)

t / q_t nin t ye karşı çizilen grafiğindeki eğim ve kesen, ikinci-mertebe hız sabitleri k_2 ve q_e yi hesaplamak için kullanılmıştır [54, 53–55].

3.5.4. Elovich hız eşitliği

Katılar üzerinde gazın kemisorpsiyonunun kinetiklerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan denklem Elovich tarafından önerilmiştir [55, 56, 57]. Elovich denklemi, Elovich kinetik denklemlerinden türetilmiştir:

$$d_q / d_t = \alpha e^{-\beta q} \quad (17)$$

Sahte birinci merteye denklemindeki gibi aynı sınır koşullarda hız denkleminin integrasyonu alındığında Elovich denklemi şöyle olur:

$$q_t = (1 / \beta) \ln (1 + \alpha\beta t) \quad (18)$$

veya

$$q_t = (1 / \beta) \ln (\alpha\beta) + (1 / \beta) \ln (t + t_0) \quad (19)$$

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Tabiattaki en önemli olaylardan birisi tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji adsorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji çeşitleri arasındaki ilişkiler termodinamiğin konusunu meydana getirir.

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini belirler ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişmenin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına ısı kapsamı ya da entalpi denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve

ΔH^0 ile simgelenir. Standart ΔH^0 değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

Entropi terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Sistemde dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Başka bir deyişle, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır.

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG^0 negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG^0 sıfırdır. ΔG^0 'ın pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise reaksiyonun zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir [31].

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (20)$$

ΔG° = Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° = Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° = Standart Entropi değişimi (kJ/mol K)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R = Üniversal gaz sabiti (J/mol K)

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

$$K_c = C_a / C_e \quad (21)$$

K_c = Adsorpsiyon denge sabiti

C_a = Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

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

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_c \quad (22)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'i verecektir.

$$\ln K_c = [(\Delta S^\circ - \Delta H^\circ) / R] 1/T \quad (23)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir [58].

3.7. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulaması vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların katalizinde yararlanır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı cisimler bazı iyonları üstünlükle adsorplar.

Örneğin baryum sülfat çöktürülmesinde, çözeltilerde bakır, kadmiyum ve başka metal iyonları varsa çökme esnasında bunlarda baryum sülfat çökeltisiyle birlikte sürüklenirler. Aynı şekilde bazı anyonlar ve örneğin nitrat iyonları da adsorplanırlar. Bu nedenle sülfat iyonunun çöktürülmesinde reaktif olarak baryum nitrat kullanılmaz. Birçok çözeltilerin (örneğin şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorbenttir. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır.

Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı gaz, sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir. Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük, bir gaz veya bir buharın sıvıdaki çözeltisidir. Köpük; sabunun köpürmesi, köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyecek maddelerin

hazırlanmasında çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesiyle kararlı köpükler elde edilir. Bu cisimler gaz-sıvı yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar [59].

3.8. Adsorbentlerin Çeşitleri ve Özellikleri

En önemli endüstriyel adsorbentler silikajel, aktif alümina, zeolitler ve temel yapı taşı karbon olan tabii maddelerdir [60].

Ayrıca fındık kabuğu, mısır koçanı, yün, fıstık kabuğu, ceviz kabuğu, talaş, samangibi bitkisel ürünlerin atık maddeleri, uçucu kül, kırmızı çamur, prit, dolomit, talaş, aktif turba, fırın küllerinin adsorbent olarak değerlendirilmesi hakkında çalışmalar mevcuttur [21]. Materyal maliyetini düşürmek için alternatif adsorbent olarak daha düşük maliyetli yer kömürü, odun talaşı, yanmış kil, diatome toprağı üzerinde çalışılmıştır [61].

Adsorbentler değişik çaplarda tanecikler halinde bulunabilir. Adsorbentler tanecik büyüklüğüne göre mikro gözenekli (2 mm den küçük) mezo gözenekli (2-50 nm) ve makro gözenekli (50 nm den büyük) olarak üç kısma ayrılırlar.

Mikro gözenekli adsorbentler, adsorbat birikimi için büyük ve spesifik bir iç yüzey oluşturur. Spesifik yüzeyler 200-2500 m²/g arasındadır.

Adsorbentlerin termal stabiliteye sahip olmaları endüstriyel uygulamalarda çok önemlidir. Zeolitler 1073 K, silikajel ve alüminyum oksit ise 573 K'e kadar dayanabilmektedir.

Adsorbentler yüksek sıcaklıklarda yapısal bozulmalar sonucunda tersinir olmayan değişmelere uğrarlar. Bu durumda gözenek yapısı bozunur ve safsızlıklar bu yapıda birikir. Böylece adsorbentin adsorplama özelliği azalır, gözenekler safsızlıkla dolduğundan difüzyon azalır ve sonuçta rejenere edilemeyecek duruma gelir.

Adsorbentlerin kimyasal dirence sahip olmaları gerekir [59-60]. Küçük asit miktarları alüminyum okside zarar verebilir fakat bazlar bir etki yapmaz. Silikajel ise sulu

hidrojen florür hariç asitlerden etkilenmez fakat bazlardan etkilenir. Zeolitler 512 arasındaki pH'larda kimyasal olarak dirençlidir [59-62].

3.9. Desorpsiyon ve Adsorbentin Geri Kazanılması

Bir üst yüzey üzerinden yapışıp kalan molekülün veya atomun çözülmesi olayı desorpsiyondur. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur.

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 “geri kazanım” denir. Aktif karbonun fiziksel kuvveti geri kazanım süreci boyunca dayanabilecek büyüklükte olmalıdır. Ancak zamanla ısısal yayılma, büzülme ve nihayet yapının parçalanması nedeniyle az bir miktar aktif karbon kaybolur veya oksitlenir.

3.10. Çinko Metali ve Özellikleri

3.10.1. Çinkonun özellikleri

Çinko, sık altıgen düzende kristal yapıya sahip, II B grubu geçiş metali ve çok açık mavimsi beyaz renktedir. Genellikle diğer metallerin sülfatlarıyla birlikte sülfat bileşikleri halinde bulunur [63, 64].

Tablo 3.1. Çinkonun özellikleri

Atom numarası	30
Atom yarıçapı, Å	1,38
İyon yarıçapı, Å	0,83
Erime noktası, °C	419
Kaynama noktası, °C	907
Yoğunluğu, g/cm ³	7,133
Yükseltgenme basamağı	+2
İyonlaşma enerjisi, kJ/mol	
Birinci	906
İkinci	1733
Elektrot potansiyeli, Volt	+0,762
Elektronegatiflik	1,6
İzotopları	64 (%48,89)
	66 (%27,81)
	68 (%18,56)
	70 (%0,62)

3.10.2. Çinkonun kullanım alanları

Çinko, metallerin kaplanmasında, kendisi aşınarak kapladığı metalleri korunması prensibinden faydalanılır. Oda sıcaklığında kırılmandır. 100-150 °C sıcaklıklarda biçimlendirmeye elverişli hale gelir. Daha yüksek sıcaklıklarda kristal yapısındaki değişimler sebebiyle tekrar kırılmanlaşır. Çinko kolaylıkla asitlerdeki hidrojenin yerini alır. Bu özelliğinden dolayı hidrojen gazı üretiminde yaygın biçimde kullanılır. Havadaki oksijenden etkilenerek yüzeyde ince bir oksit katı meydana getirir. Ancak bu katman gözeneksiz olduğundan derinlere işlemez ve metali korur. Dünya çinko üretiminin %42'si galvanizlemede, %32'si kalıpcılıkta, %16'sı pirinç yapımında, %6'sı saf çinko olarak ve kalan %4 çinko da muhtelif maksatlar için kullanılmaktadır.

Çinko tabiatta çinko sülfür ZnS, çinko karbonat ZnCO₃ ve çinko oksit ZnO şeklinde bulunur [63]. Çinko pek çok besin maddesinde, suda, havada ve çevrede hemen her yerde bulunan bir metaldir. Üretilen çinkonun yaklaşık üçte biri demiri korozyondan korumak için kaplamakta kullanılır. Çinkonun önemli bir kısmı alaşım yapmakta

kullanılır, ayrıca kuru pil, matbaa harfleri, inşaat malzemesi ve korozyondan korunmada yapay anotlar üretmekte kullanılır [63-65].

Bazı çinko bileşiklerinin kullanım alanları ise şöyledir:

ZnO Çinko oksit; Kauçuğu güçlendirmek için katkı maddesi, pigment, kozmetik ve fotokopi makinelerinde,

ZnS Çinko sülfür; X ışını ve televizyon ekranlarında, pigment ve lüminesan boyalarda,

ZnSO₄ Çinko sülfat; Rayon üretimi, hayvan yiyecekleri ve ahşap malzemenin korunmasında kullanılır [65].

Çinko tuzlarının havada kendi kendilerine yanabilmeleri nedeniyle tehlike teşkil ederler. Bu sebepten iyi bir şekilde ayrılmış çinko tuzları, kuvvetli oksidasyon araçları, ateş ve açık yangın tehlikelerinden, izole edilmiş, kuru, havalandırılan ve serin yerlerde küçük miktarlarda depolanmalıdır [66]. Günümüzde çinko; alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması nedeniyle çinko, endüstride temel girdisi ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanıldığı gibi bazı alaşımların da üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektro pozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir çelik ürünlerinin kimyasal aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Çinkonun başlıca kullanım alanları;

- a) Korozyon önleme
- b) Kaplamalar
- c) Metal alaşımları
- d) Plastiklerdir.

Çinko atıkların başlıca kaynağı elektrolitik kaplama banyolarıdır. Bu banyoların çoğunluğu çinko siyanür içeren bazik çözeltilerdir. Bu banyolardan ortaya çıkan atıksuda çinko genellikle çinko siyanür $Zn(C_2N)_2$ ve çinko ferrosiyanür $Zn_2Fe(CN)_6$ halinde bulunur. pH genellikle 9'un üzerindedir. Boya ve pigment üretiminde 0,2-10 mg/L' ye kadar çinko içeren atıksular olabilir [67].

3.10.3. Çinkonun toksik etkileri

Yüzey sularındaki çinko konsantrasyonları insan aktiviteleri ve şehirleşmeler ile bağlantılıdır. Düşen pH ve ortamın artan redoks potansiyeli sedimanlardaki çinkonun çözünerek çözeltiye geçmesini sağlamaktır [68].

Çinko madenleri ve metal işletmeleri, çinko ve pirinç kaplama sanayi, galvanizim endüstrisi, asidik maden drenajları, viskoz rayon fabrikaları atık sularında istenmeyen ölçüde Zn^{+2} kirliliğine rastlanmaktadır.

Çinko, pek çok besin maddesinde, suda, havada ve hemen her yerde bulunan bir metaldir. Yetersizliği neticesinde önemli sağlık problemleri oluşur. Ancak çinko tuzları eşik konsantrasyonların üstünde zehirlidir. Sularda bulunan çinkonun varlığı tat ve kokuyu değiştirir. Suda yaşayan canlılar için çinko bileşiklerinin zehirliliği sıcaklık, çözülmüş oksijen, sertlik vb. çevresel faktörlere bağlıdır.

Çinko klorür dumanlarının yüksek konsantrasyonlarının solunumu nedeniyle oluşan akciğer tahribatları ölüme neden olur. Çözünebilir çinko tuzları acı bir tada sahiptir, küçük dozlar bulantı ve kusmaya, aşırı dozlar ise şiddetli kusma ve ishal'e neden olur. Çinko tuzları havada kendi kendilerine yanabilmeleri nedeni ile tehlikeli yangınlara neden olabilirler [66].

Bir insanda böbrekler yoluyla günde 300-600 μg çinko atılır. Vücutta alıkonan çinkonun yaklaşık %40'ı karaciğerde bulunur. Bunun %25'i beş gün içerisinde karaciğerden uzaklaştırılır [28]. Çinko (Zn) beslenme açısından çok zaruri bir metaldir. Yetersizliği neticesinde önemli sağlık problemleri ve diğer taraftan çinkonun aşırı miktarlarına maruz kalınması halinde nadiren gastrointestinal sistem bozuklukları, diare olduğu bilinmektedir [69].

3.10.4. Çinko adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar

Ahmet Örnek tezinde modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmıştır. Modifiye palamut posasını iki grupta; biri

H₂SO₄, diğeri de HCOH ile muamele etmiştir. H₂SO₄ ile muamele edilen grup, 150 °C de üç saat 8 N H₂SO₄ ile düzenli olarak karıştırılıp, destile su ile yıkanmıştır. Asit kalıntısını tamamen gidermek amacı ile % 1'lik NaHCO₃ çözeltisinde bir gece bekletilmiştir. Son olarak destile su ile yıkanmış ve 105 °C 'de 24 saat kurutulup her bir tanecik boyutu ayrı ayrı poşetlenmiştir. Diğeri grup ise %1'lik HCOH çözeltisi ile 1/5 (g/mL) oranında karıştırılıp 50 °C de 4 saat muamele edilmiştir. Daha sonra saf su ile yıkanarak filtre edilmiş ve 80 °C de 24 saat kurutulduktan sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere poşetlenmiştir. Bu çalışmada Pb⁺², Zn⁺², Cd⁺² iyonlarının; tanecik boyutu, adsorbent dozajı, sıcaklık, pH ve ilk konsantrasyon parametreleri incelenmiştir. Sülfirik asitle muamele edilen grubun daha verimli olduğu gözlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 90-212µm tane boyutunda, pH aralığı 5-6 olduğunda gerçekleşmiştir. Giderme verimi Pb metalinde %75, Zn ve Cd metallere ise %45-50 olduğu tespit edilmiştir [67].

McKay G. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bazı metal iyonlarının kitosan üzerinde tutulması incelenmiştir. Zn⁺² 'nin kitosan ile gideriminde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 75 mg/g olarak bulunmuştur [70].

Singh V. N. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, daha çok alüminosilikatlardan oluşan Çin kili kullanılarak atıksudan çinko giderimi çalışılmıştır. Kaolin grubunun önemli yapı özelliği su ilavesi ile kabarmamalarıdır. Kaolin ile maksimum giderim verimi pH=8'de sağlanmış ve adsorpsiyon kapasitesi 1.25 mg Zn⁺²/g olarak bulunmuştur [71].

Mellah A. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, çinko giderimi için de bentonit kullanılmıştır. 52.91 Zn⁺² mg/g bentonit giderim verimi gözlenmiş ve deneysel veriler Langmuir izotermine uyum sağlamıştır [72].

Srivastava S.K. ve arkadaşları, kağıt endüstrisi atıksuyundan ekstraksiyon işlemi ile elde edilen lignin üzerine Zn⁺² adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Ligninin Zn⁺² için adsorpsiyon kapasitesi 95 mg/g olarak bulunmuştur. Araştırmalar, ligninin yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yüzeyinde bulunan polihidrik fenol gruplarına

bağlı olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta, yüksek giderim elde edildiğinden adsorpsiyon endotermik bir işlemdir [73].

Saeed ve diğerleri, buğday kabuğu ile Zn^{+2} giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon verimi başlangıç metal konsantrasyonundaki artış ile yükselmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyan çalışmada 30 dakika içinde dengeye ulaşılmış ve denge anında adsorplanan maksimum ağır metal miktarı Zn^{+2} 33.81 mg/g buğday kabuğu olarak belirlenmiştir [74].

A. Üçer ve arkadaşları düşük verimli Türk kömürü [75], Salicylaldoxime ile modifiye edilmiş silica jel [76], SDDC Karbon kolonu [77] ve 2-mercaptobenzothiazole yüklü kille [78] Zn^{+2} adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Zn^{+2} iyonu için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.2, 2.61, 9.9 ve 0.92 olarak hesaplamışlardır.

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Cihazlar

Tartımlar And GR-200 hassas terazi ile, karıştırma Isolab Hotplate Stirrer manyetik karıştırıcı ile, filtreleme ise Today's pompa ile yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu ile adsorbentin yüzey görüntüleri Jeol JSM-6060LV Scanning Electron Microscopy Cihazı ile elde edilmiştir. Ham tanin ve hazırlanan reçinenin 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 İnfrared (FT-IR) spektrumları; Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan, Mattson 60R marka IR cihazı ile elde edilmiştir.

Reçinenin tane boyutuna ayrılması için elek analizi yapılmıştır. Bu analizler için Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan eleme cihazı kullanılmıştır.

Tanin reçinesinin 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.

4.2. Adsorbentin Hazırlanması

8 gr ham tanin 50 mL amonyak ve 25 mL formaldehitle 60 dak karıştırıldı, 2 gün oda sıcaklığında bekletildi. Filtre edildi. Sonra 50 mL saf su ile muamele edilerek 80⁰C'de etüvde kurumaya bırakıldı(3 saat). Daha sonra 50 mL 0,1 N nitrik asit çözeltisiyle 60 dak karıştırılarak filtre edildi. 80⁰C'de etüvde kurutulduktan (2 saat) sonra ezildi ve tane boyutlarına ayrıldı.

4.3. Adsorbent Karakterizasyonu

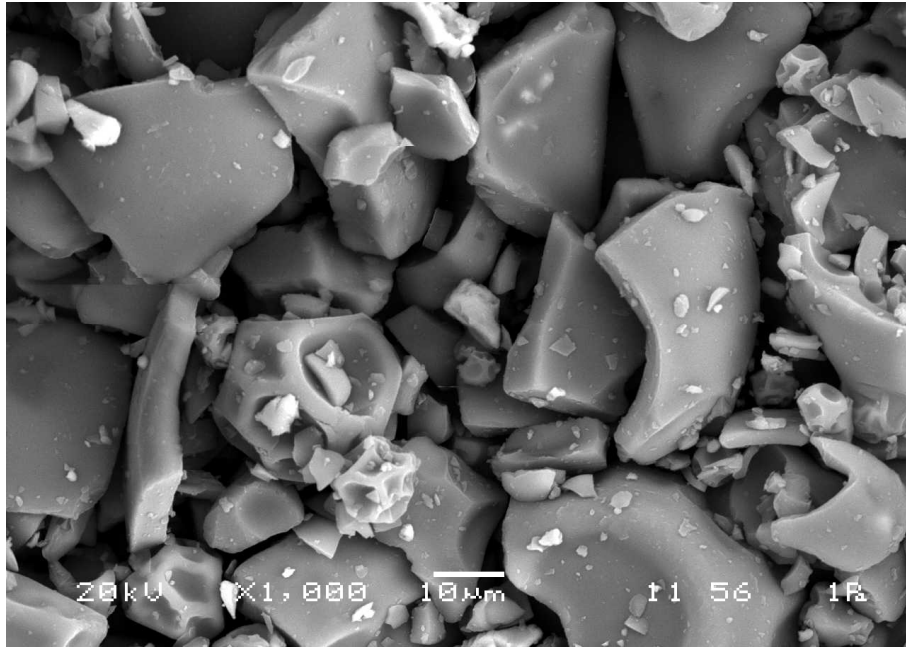
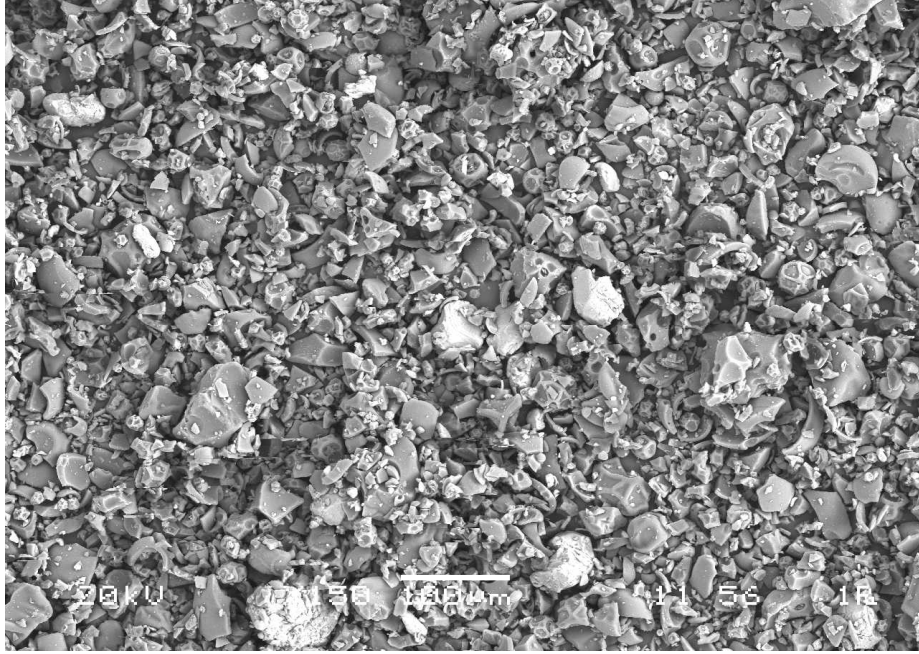
Adsorbent karakterizasyonu; taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı spektrofotometre (EDS), FT-IR, B.E.T.N₂ yüzey alanı, zeta potansiyeli ile belirlenmiştir.

4.3.1. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntüleri ile yapılan adsorbent karakterizasyonu:

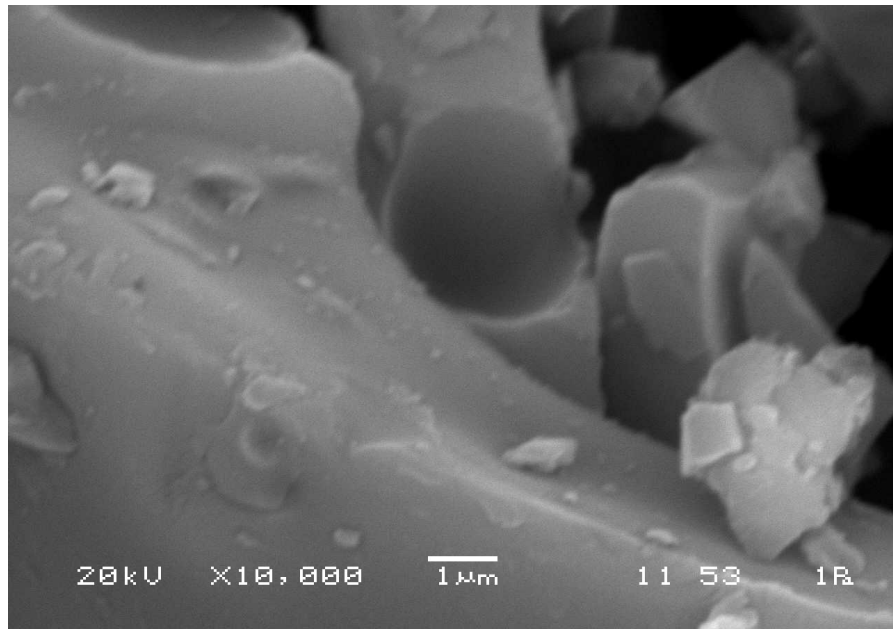
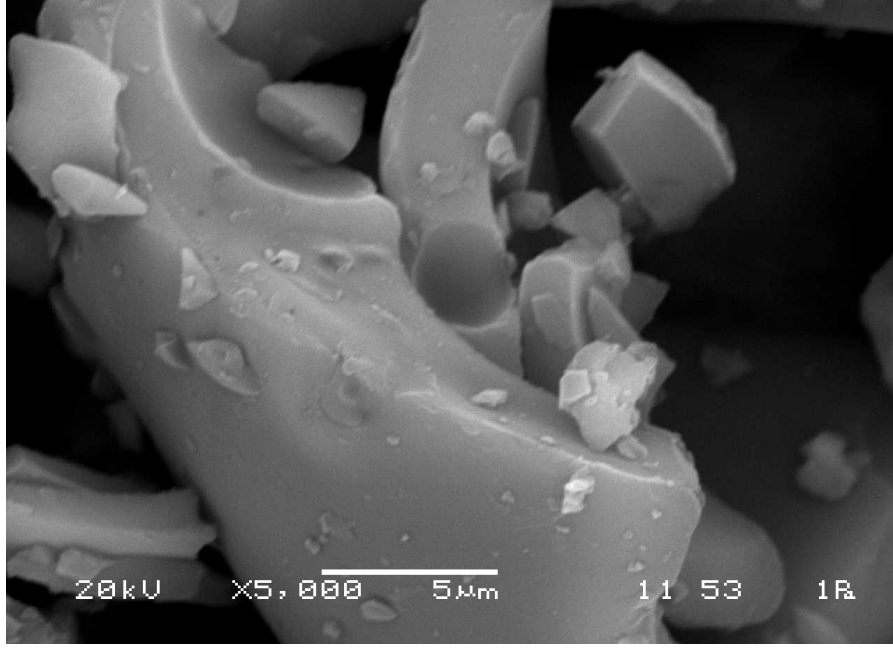
SEM 'de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir [79].

Partikül boyutu ve yüzey morfolojisi ile ilgili bilgi elde etmek için elde edilen adsorbentler SEM 'de incelenmiştir [80-81]. Bunlarla ilgili SEM'de belirlenen noktalardeki değerler aşağıdaki şekiller ve EDS 'de belirlenen noktalardeki değerler eklerdeki tablolarda verilmiştir.

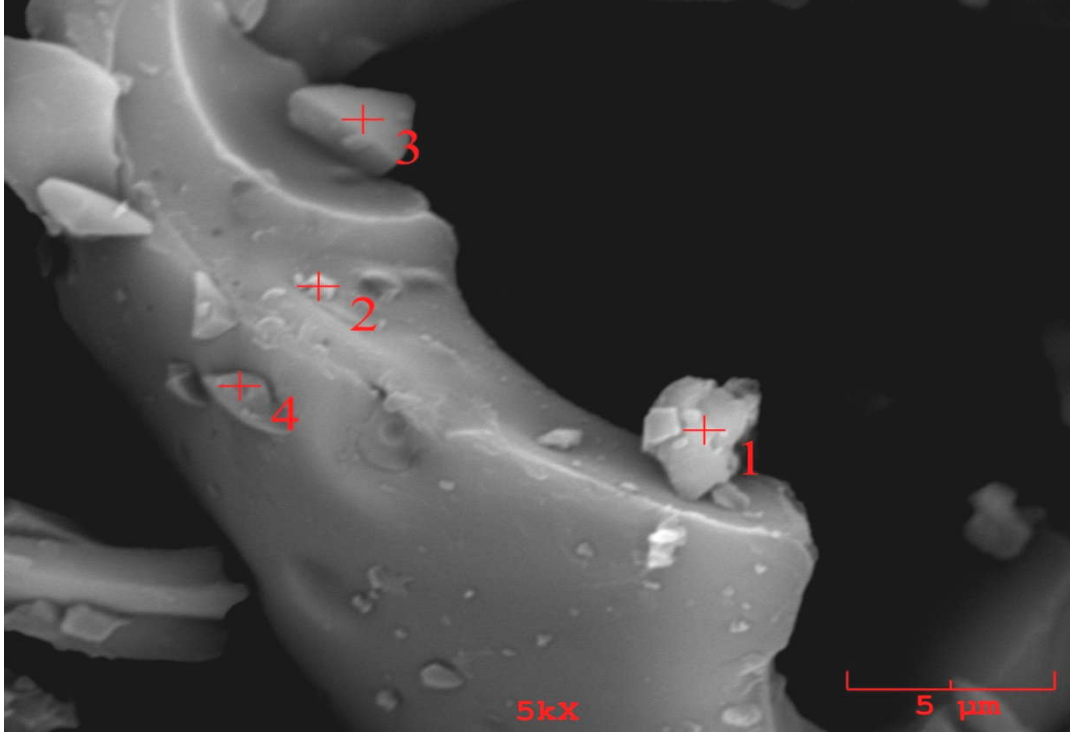
4.3.1.1. Ham valeks' e ait SEM görüntüleri



Şekil 4.1. Ham valeks' in taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri



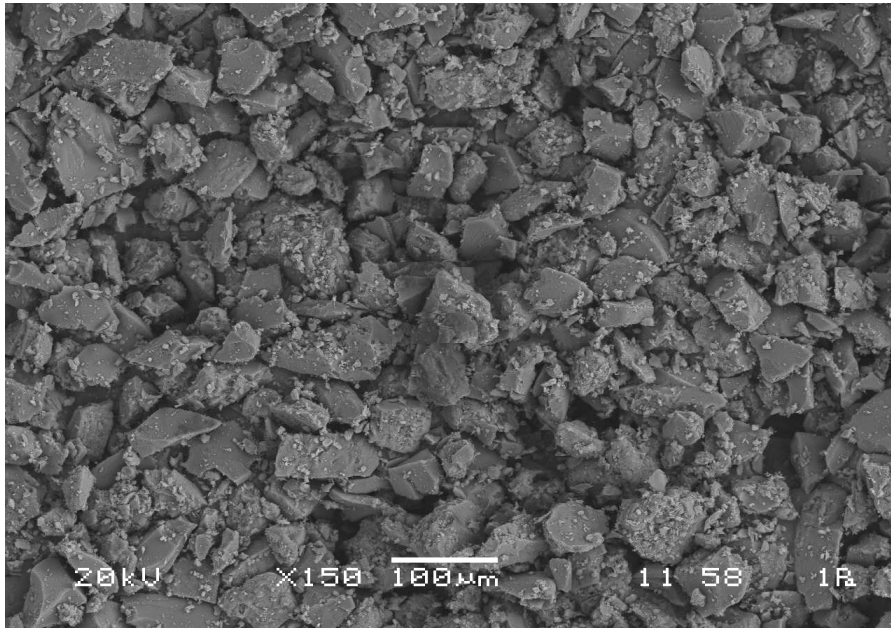
Şekil 4.2. Ham valeks' in taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri (Devam)



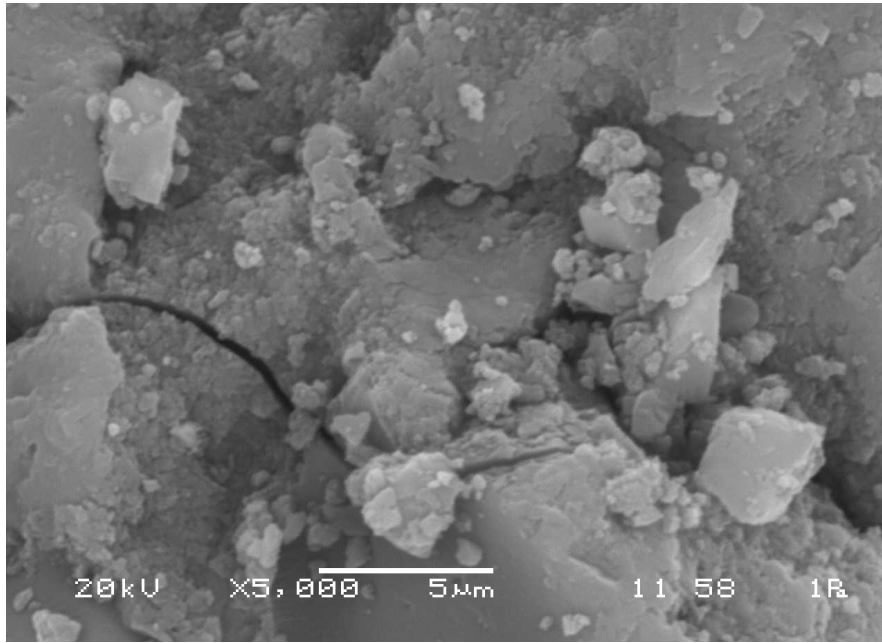
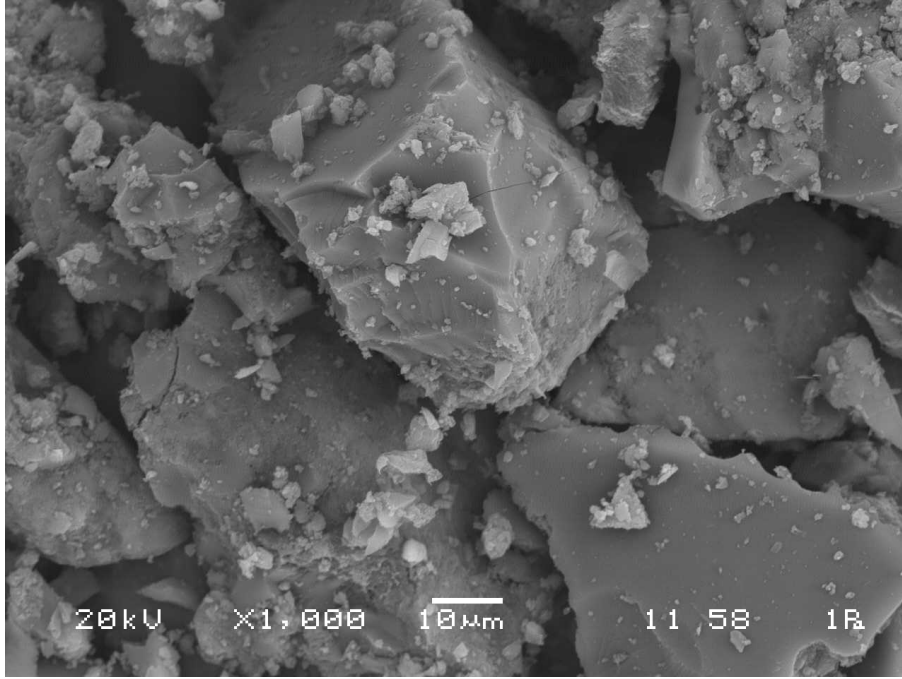
Şekil 4.2. Ham vales' in enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Şekil 4.2'de belirlenen noktalardaki EDS ile elde edilen değerler Ek 1, Ek 2, Ek 3, Ek 4'te verilmiştir.

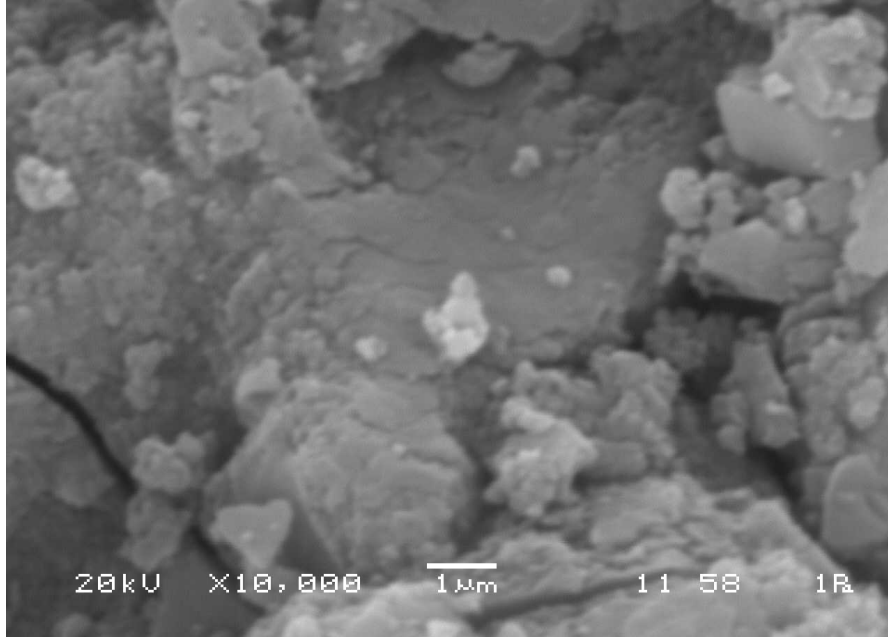
4.3.1.2. 38μm-53μm tane boyutundaki vales reçinesine ait SEM görüntüleri



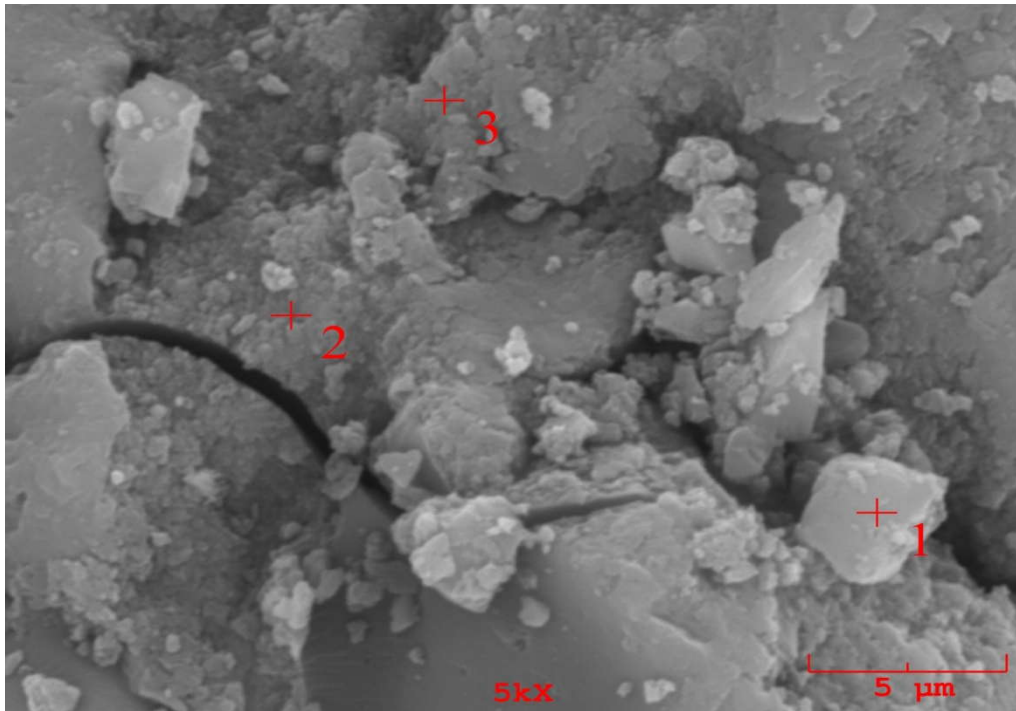
Şekil 4.3. 38μm-53μm tane boyutundaki vales reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



Şekil 4.3. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Devam)



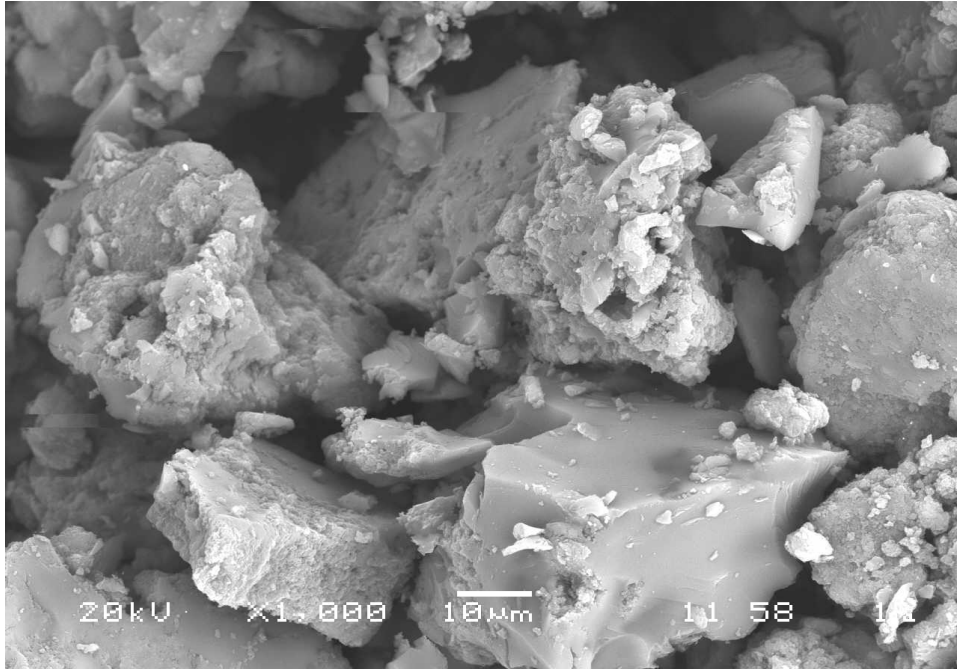
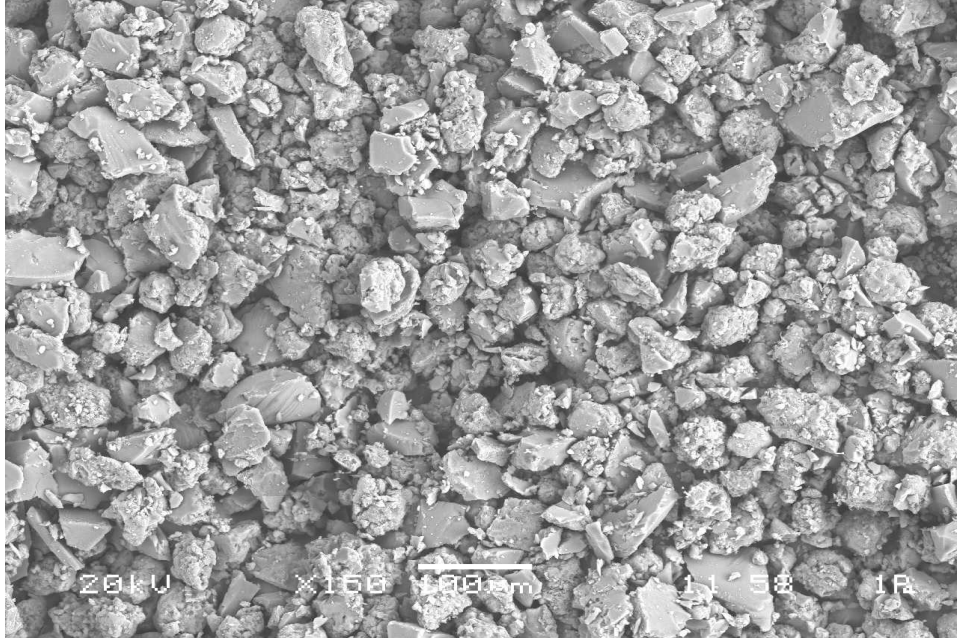
Şekil 4.3. 38µm-53µm tane boyutundaki vales reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Devam)



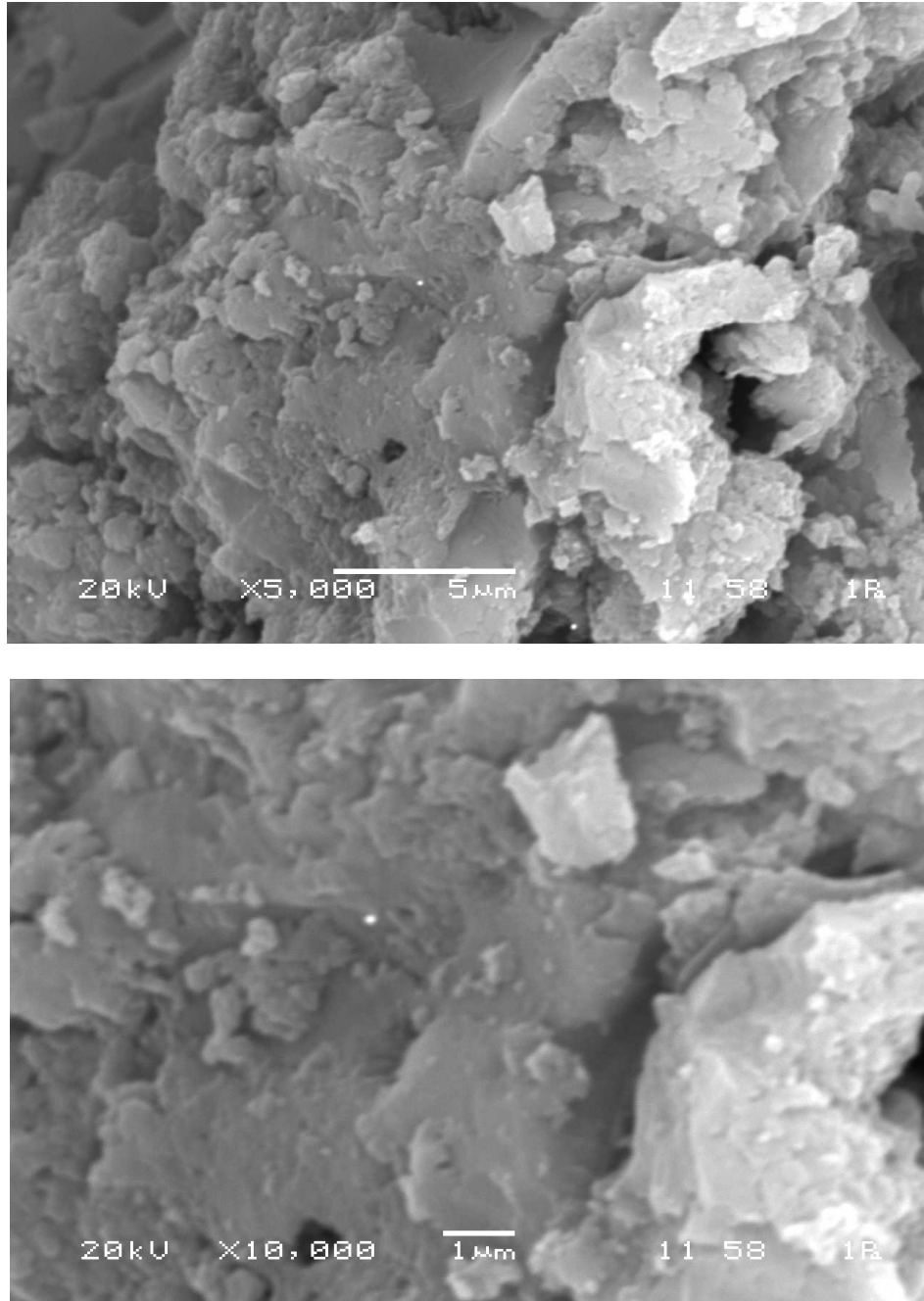
Şekil 4.4. 38µm-53µm tane boyutundaki vales reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Şekil 4.4’de belirlenen noktalardaki EDS ile elde edilen değerler Ek 5, Ek 6, Ek 7’de verilmiştir.

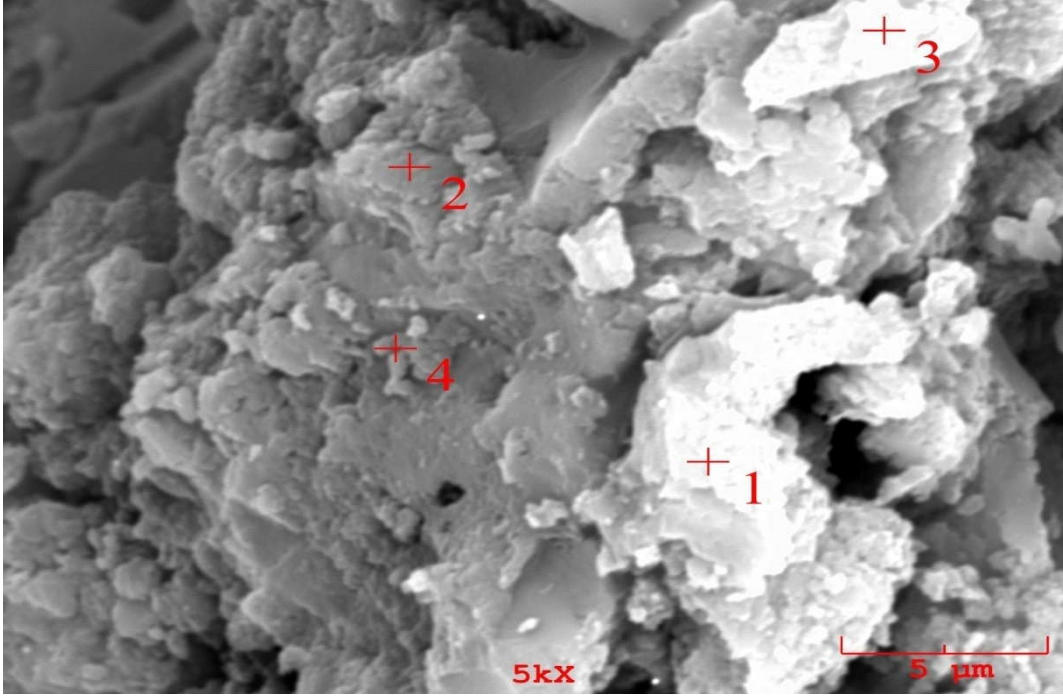
4.3.1.3. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki Valeks reçinesine ait SEM görüntüleri (Co=150mg/L)



Şekil 4.5. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



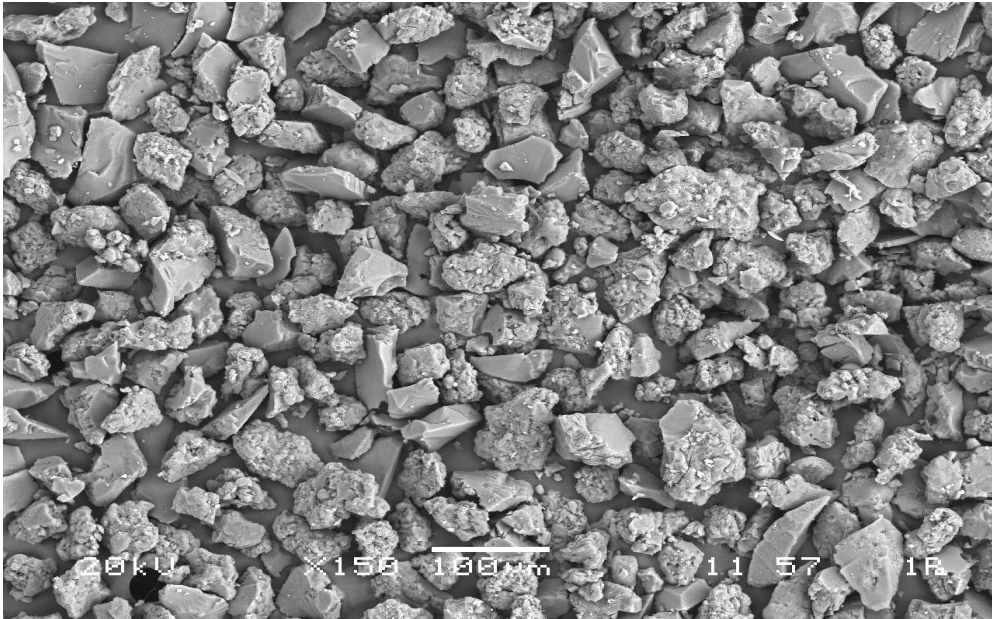
Şekil 4.5. 20°C' de Zn²⁺ adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki vales resininin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Devam)



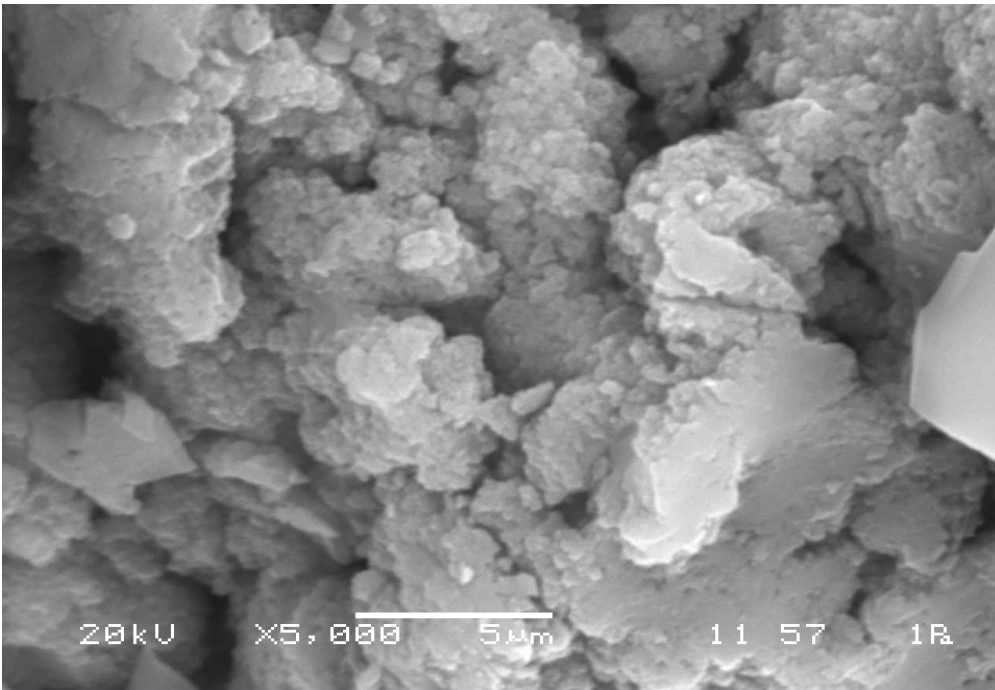
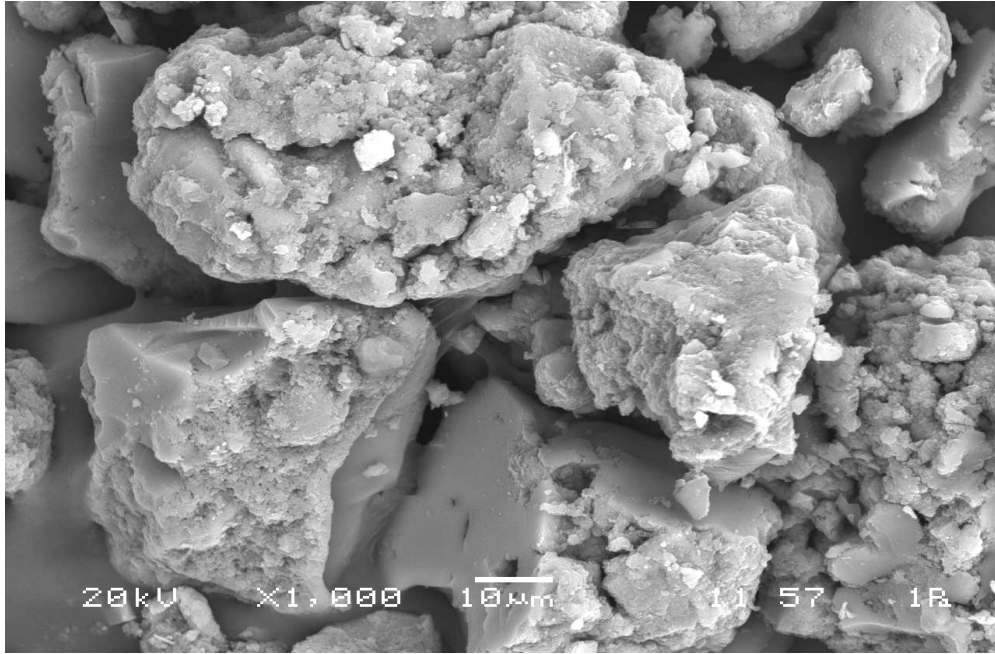
Şekil 4.6. 20°C’ de Zn^{+2} adsorplamış olan ($C_0=150mg/L$) $38\mu m-53\mu m$ tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Şekil 4.6’da belirlenen noktalardaki EDS ile elde edilen değerler Ek 8, Ek 9, Ek 10, Ek 11’de verilmiştir.

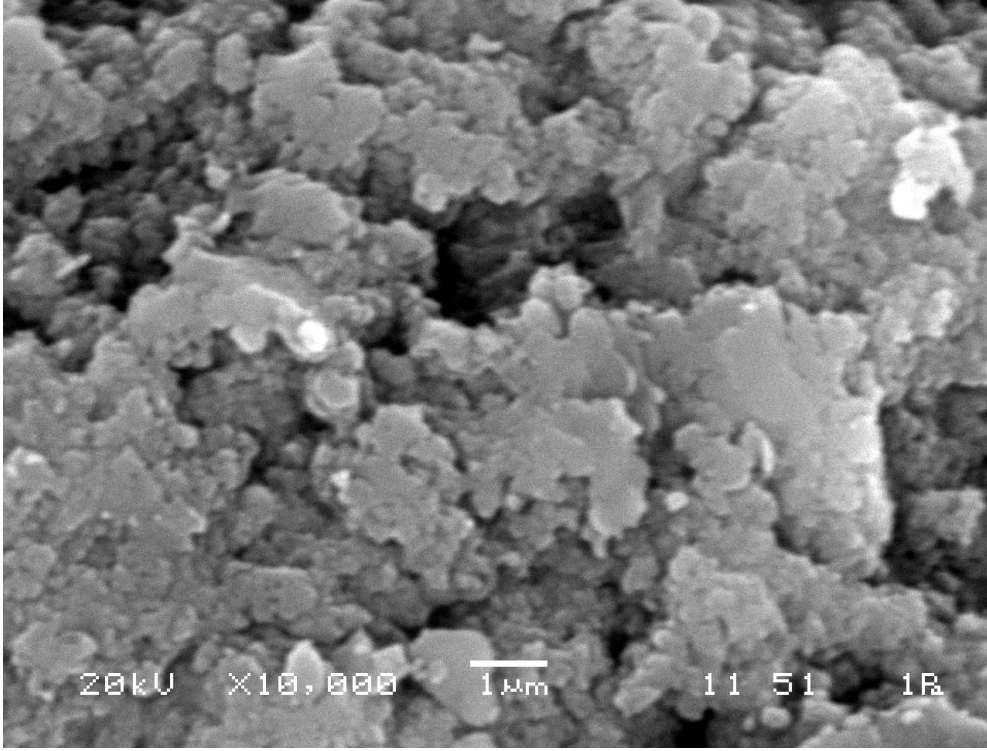
4.3.1.4. 20°C’ de Zn^{+2} adsorplamış olan $38\mu m-53\mu m$ tane boyutundaki valeks reçinesine ait SEM görüntüleri ($C_0=50mg/L$)



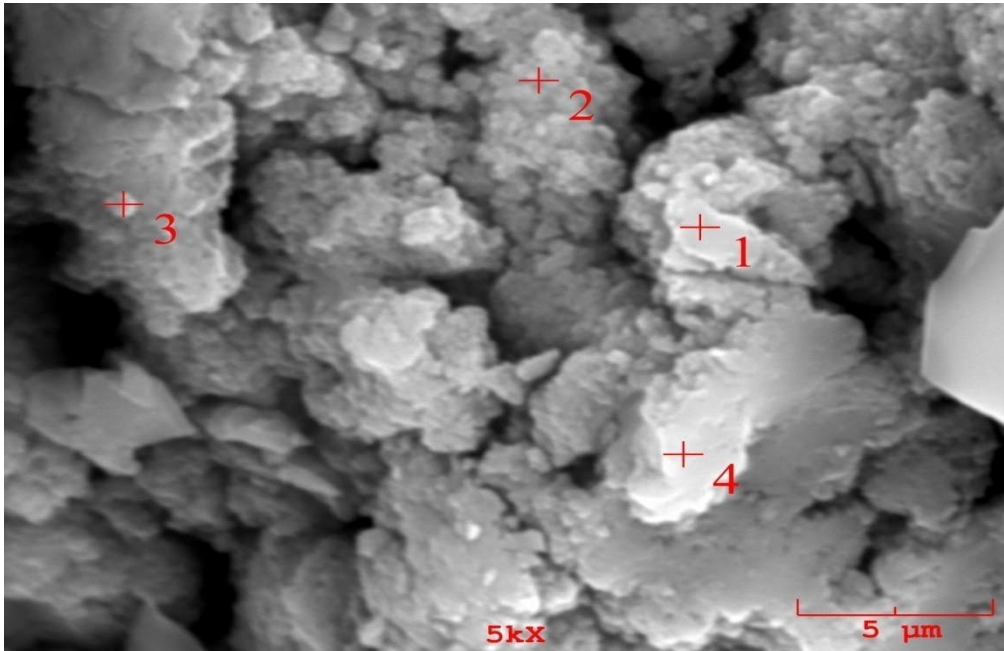
Şekil 4.7. 20°C’ de Zn^{+2} adsorplamış olan ($C_0=50mg/L$) $38\mu m-53\mu m$ tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



Şekil 4.7. 20°C’ de Zn^{+2} adsorplamış olan ($C_0=50\text{mg/L}$) 38μm-53μm tane boyutundaki vales resininin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Devam)



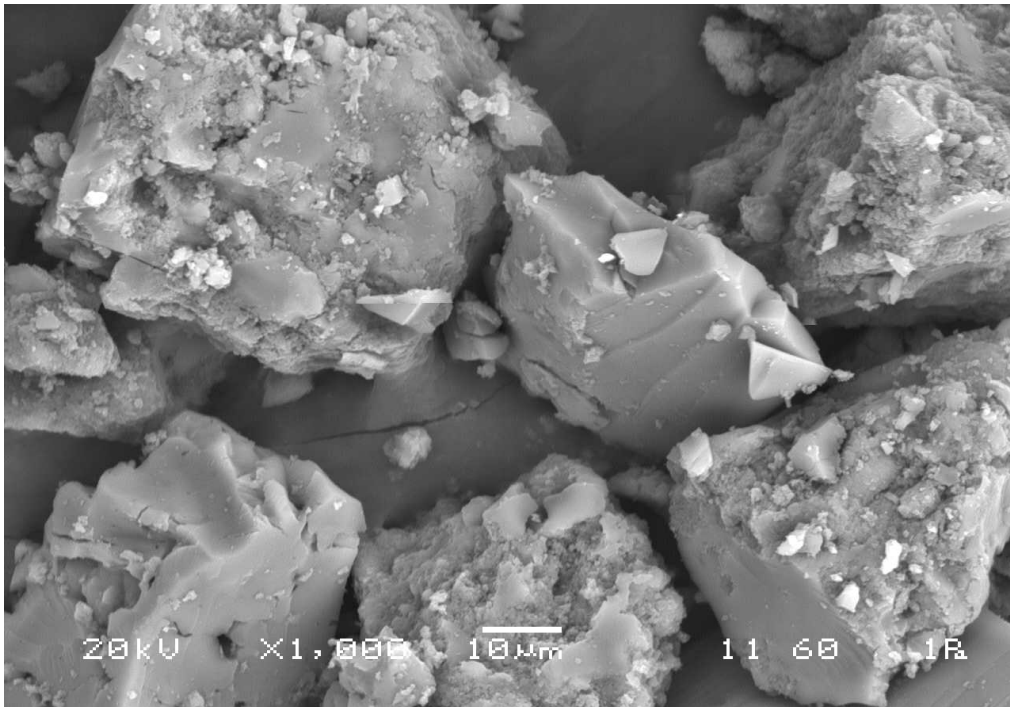
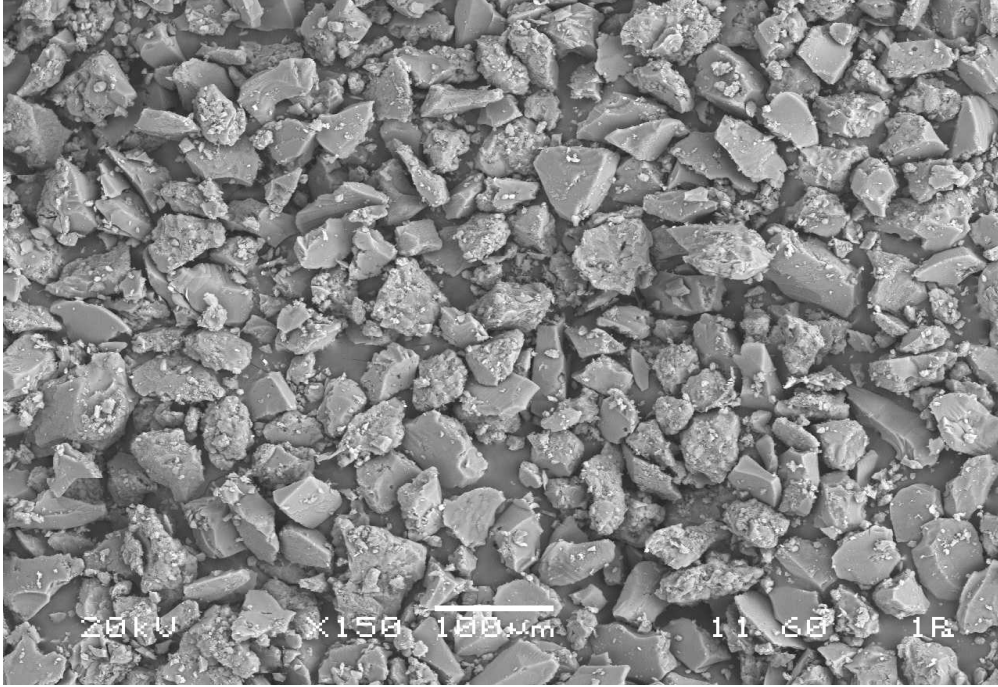
Şekil 4.7. 20°C’ de Zn^{+2} adsorplamış olan ($C_0=50\text{mg/L}$) $38\mu\text{m}$ - $53\mu\text{m}$ tane boyutundaki vales reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Devam)



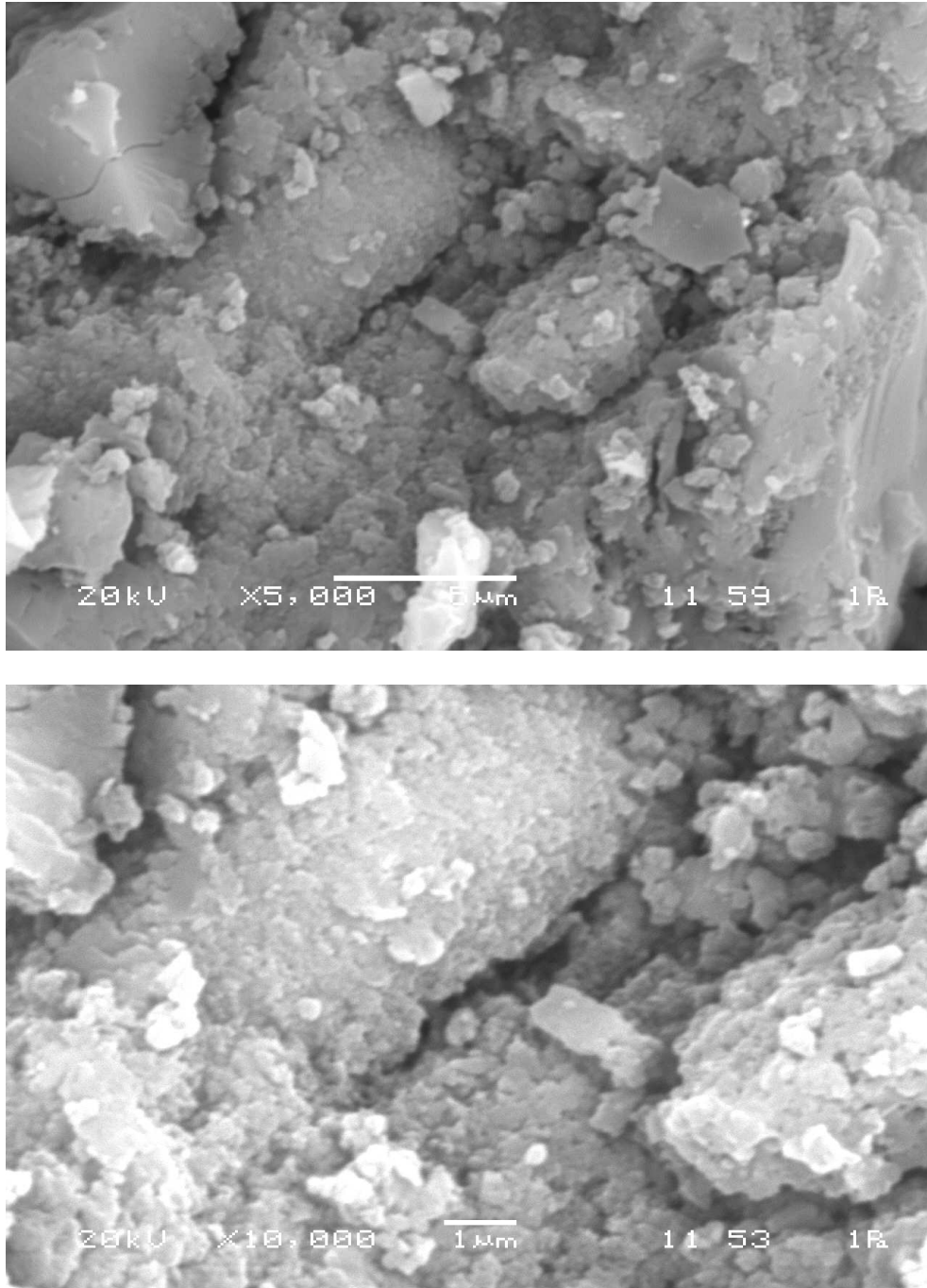
Şekil 4.8. 20°C’ de Zn^{+2} adsorplamış olan ($C_0=50\text{mg/L}$) $38\mu\text{m}$ - $53\mu\text{m}$ tane boyutundaki vales reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Şekil 4.8’de belirlenen noktalardaki EDS ile elde edilen değerler Ek-12, Ek-13, Ek-14, Ek-15’de verilmiştir.

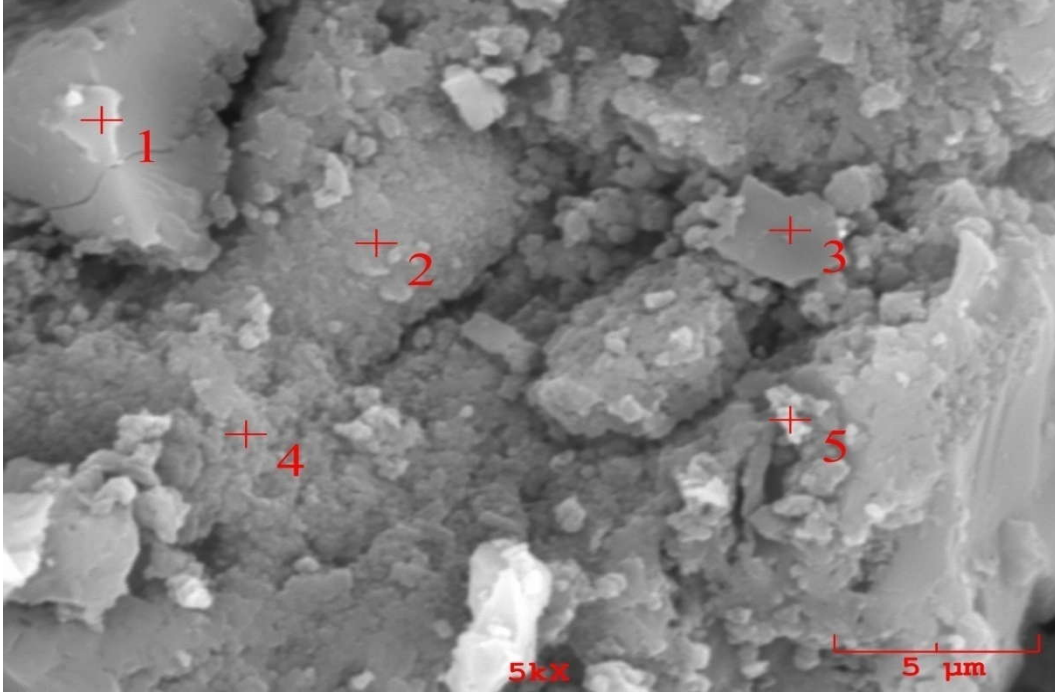
4.3.1.5. 90°C' de Zn^{+2} adsorplamış olan 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki valeks reçinesine ait SEM görüntüleri ($C_0=50$ mg/L)



Şekil 4.9. 90°C' de Zn^{+2} adsorplamış olan ($C_0=50$ mg/L) 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



Şekil 4.9. 90°C’ de Zn²⁺ adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38μm-53μm tane boyutundaki vales resininin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Devam)



Şekil 4.10. 90°C' de Zn^{2+} adsorplamış olan ($C_o=50\text{mg/L}$) $38\mu\text{m}-53\mu\text{m}$ tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

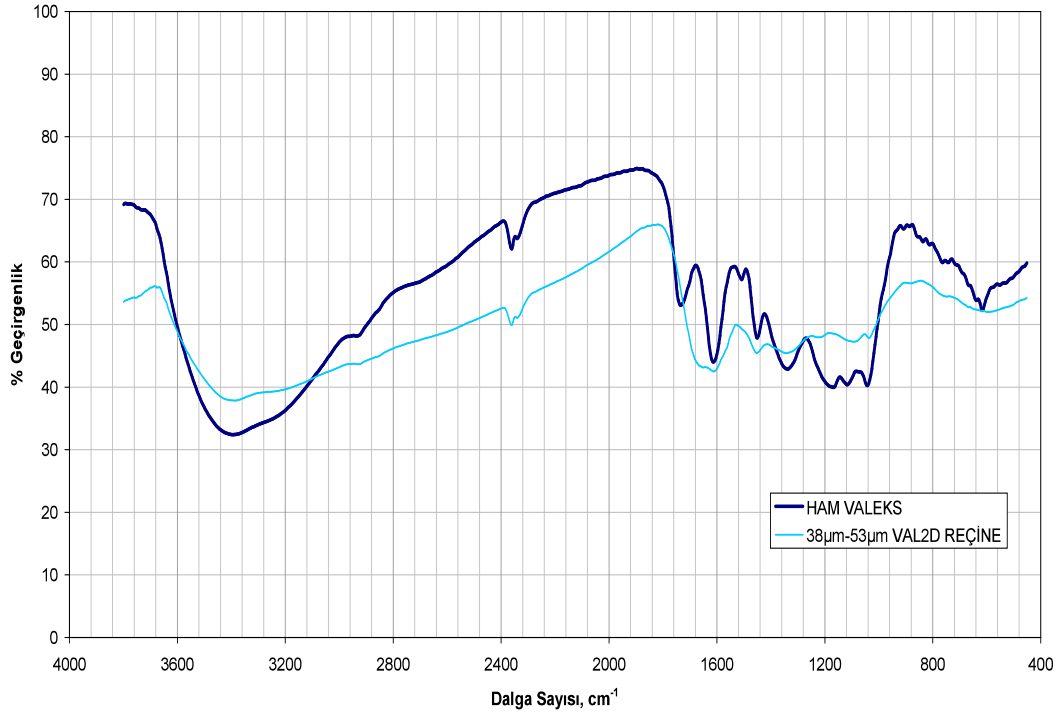
Şekil 4.10'da belirlenen noktalarındaki EDS ile elde edilen değerler Ek-16, Ek-17, Ek-18, Ek-19, Ek-20'de verilmiştir.

Yukarıdaki bütün görüntüler incelendiği zaman, ham valeks taninin serbest yapıda, reçine haline geldiği zaman daha sıkışık yapıda olduğu görülmektedir.

4.3.2. 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 aşağıdaki Şekil 4.11'de görülmektedir.

4.3.2.1. Ham valeks, valeks reçinesine ait IR spektrumları



Şekil 4.11. Ham valeks, valeks reçinesine ait FT-IR spektrumları

Tablo 4.1. Ham valeks için FT-IR spektral bölgeler

Dalga Sayısı cm^{-1}	Spektral Bölge
3600-3150	O-H gerilme
1720-1710	C=O gerilme
1650-1590	C=C gerilme
1250-1000	C-F gerilme C-O gerilme

Tablo 4.2. 38-53 μm VAL2D reçinesi için FT-IR spektral bölgeler

Dalga Sayısı cm^{-1}	Spektral Bölge
3600-3150	O-H gerilme
1700-1500	C=C gerilme
1300-1000	C-F gerilme C-O gerilme

Şekil 4.11, Tablo 4.1 ve 4.2 incelendiğinde, 3600-3150 cm^{-1} arasındaki geniş bantlar OH köprü gruplarını temsil etmektedirler. Bu bölgedeki adsorpsiyon pikleri genellikle hidrojen titreşimlerinden ileri gelir. Hidrojen çok hafif olduğundan karşısındaki atom duruyor ve hidrojen titreşiyor gibi gözükabilir [82]. Ham valeks

tanini için 1720-1710 cm^{-1} 'deki tanin spektrumundaki bant karboksil gruplarına aittir. 1650-1590 cm^{-1} arasındaki adsorpsiyon bantları aromatik C=C bağlarından ileri gelir. 1300-1000 cm^{-1} arasındaki tanin spektrumundaki pikler fenol gruplarına aittir.

Valeks reçinesinde ise, 3600-3150 cm^{-1} arasındaki genişlik aynen korunmuştur. 1700-1500 cm^{-1} arasındaki spektrumda ham valekse göre biraz büyüme görülmüştür. 1300-1000 cm^{-1} arasındaki pik yine korunmuştur. İki üç çeşit bağ görülmektedir. Bu çeşitlilik formaldehitten ileri gelebilir. Ayrıca reçinedeki küçük pikler formaldehitle gallik asidin reaksiyona girmiş olmasından kaynaklanabilir [83-84, 85].

4.3.3. B.E.T.-N₂ yüzey alanı (m^2/g) ile adsorbent karakterizasyonu

B.E.T.-N₂ yüzey alanı adsorbentin adsorplama kapasitesini gösterir. Valeks reçinesine ait olan numunenin çok noktalı B.E.T. yüzey alanı analizleri; gaz adsorpsiyon cihazı ile, gaz çıkış sıcaklığı 75 °C ve banyo sıcaklığı 77.35 °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 (cm^3/g) verileri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Çok noktalı B.E.T. yüzey alanı analizi verileri

	P/P ₀	HACİM [cc/g] STP	1/(W((P ₀ /P)-1))
VALEKS REÇİNE	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

B.E.T.-N₂ özgül yüzey alanı m^2/g , eğim değeri, grafiğin Y kesim noktası (cm^3/Torr), korelasyon katsayısı ve derişim değeri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Çok Noktalı B.E.T. Yüzey alanı analizi sonuçları

TANİN REÇİNE	SPEŞİFİK YÜZEYALANI m ² /g	EĞİM	Y EKSENİ KESİM NOKTASI	KORELASYON KATSAYISI	C DEĞERİ
VALEKS	3.821	8.949x10 ⁺²	1.652x10 ⁺¹	0.999	55.18

Tablo 4.4 incelendiği zaman valeks tanin reçinesinin yüzey alanının fazla olmadığı anlaşılmaktadır.

4.3.4. Zeta potansiyeli ölçülerek yapılan adsorbent karakterizasyonu

Reçinelerin belli pH aralıklarında ölçülen Zeta Potansiyellerine ait veriler aşağıdaki Şekil 4.12' de görülmektedir.



Şekil 4.12. İzoelektrik titrasyon grafiği

Şekilden görüldüğü gibi, reçinelerin izoelektrik noktaları çok düşük pH' lara karşılık gelmektedir. İzoelektrik noktaları şöyledir; Valeks: pH=2.2. Reçine pH=2 değerinin üzerinde negatif bir yüzeyle sahiptirler. pH arttıkça zeta potansiyeli negatifliği artmaktadır.

4.4. Adsorpsiyon Deneyleri

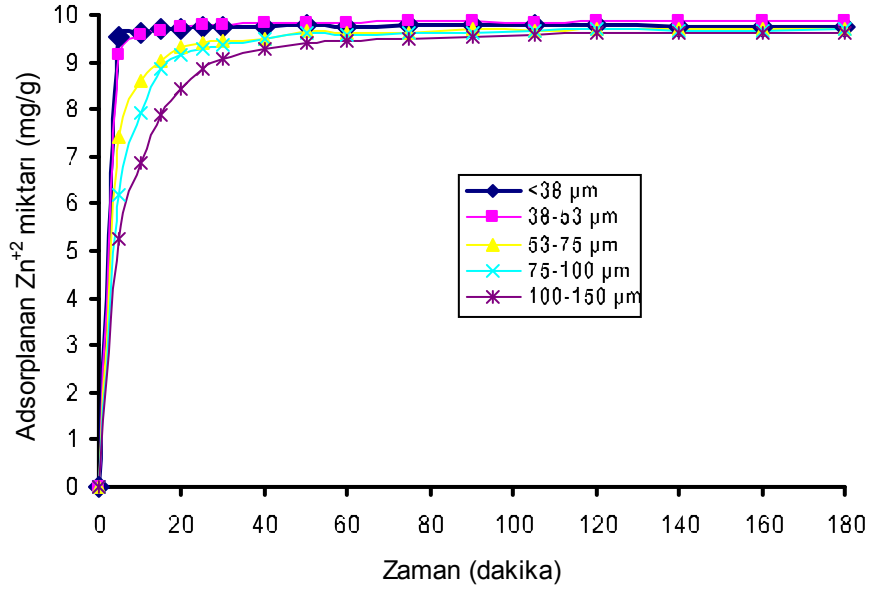
Bu çalışmada tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Manyetik karıştırıcı cihazı kullanılmıştır. Her çalışmada, değişik bir parametrenin farklı büyüklüğü ile çalışılırken diğer parametreler sabit tutulmuştur.

4.4.1. Tane boyutunun adsorpsiyona etkisi

Zn⁺² metal iyonlarının valesk reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna, tanecik boyutunun etkisi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel bulgular Tablo 4.5' te ve Şekil 4.13' de verilmiştir.

Tablo 4.5. Tane boyutu değişimine göre valesk reçinesinin Zn⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi

Zaman (dakika)	Adsorplanan Zn ⁺² iyonu miktarı (mg/g)				
	<38 µm	38-53 µm	53-75 µm	75-100 µm	100-150 µm
5	9.52	9.16	7.40	6.19	5.27
10	9.61	9.58	8.62	7.92	6.87
15	9.69	9.67	9.03	8.86	7.89
20	9.71	9.73	9.34	9.14	8.43
25	9.74	9.77	9.39	9.30	8.84
30	9.76	9.78	9.46	9.35	9.08
40	9.75	9.83	9.49	9.51	9.30
50	9.78	9.82	9.64	9.64	9.41
60	9.73	9.85	9.62	9.60	9.46
75	9.79	9.86	9.63	9.61	9.50
90	9.80	9.86	9.70	9.63	9.52
105	9.78	9.85	9.66	9.66	9.59
120	9.78	9.87	9.70	9.71	9.62
140	9.76	9.88	9.69	9.66	9.63
160	9.76	9.86	9.70	9.67	9.62
180	9.75	9.86	9.69	9.69	9.61



Şekil 4.13. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Zn^{+2} metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.2; sıcaklık=20 °C; $C_0=10\text{mg/L}$)

Reçinede adsorpsiyon verimi tüm tane boyutlarında %95'in üzerinde çıkmıştır. Tane boyutu büyüdükçe yüzey alanının azalması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. 38-53 µm tane boyutunda diğer tanecik boyutlarına göre daha fazla adsorplama olmuştur.

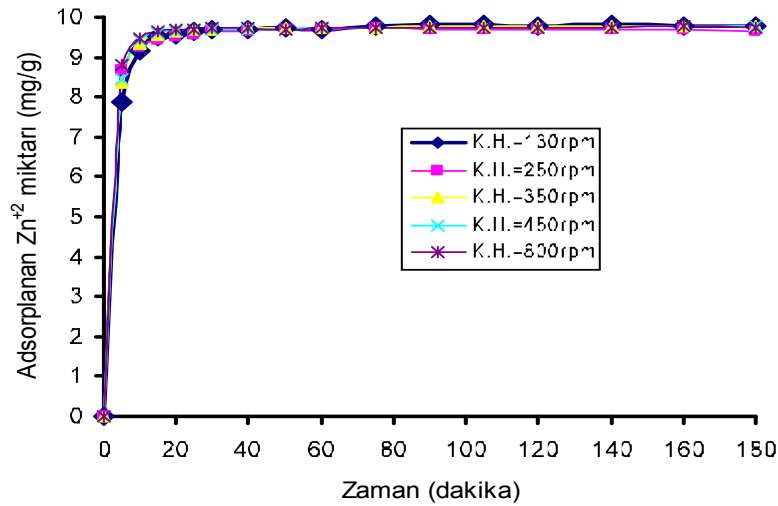
Sonuçlara göre, bundan sonraki çalışmalarda Zn^{+2} iyonları için 38-53 µm tane boyutundaki reçine kullanılmıştır.

4.4.2. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi

Zn^{+2} metal iyonlarının valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna, karıştırma hızının etkisi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel bulgular Tablo 4.6'da ve Şekil 4.14' de verilmiştir.

Tablo 4.6. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi

Zaman (dakika)	Adsorplanan Zn^{+2} iyonu miktarı (mg/g)				
	K.H.=130rpm	K.H.=250rpm	K.H.=350rpm	K.H.=450rpm	K.H.=800rpm
5	7.86	8.66	8.38	8.47	8.79
10	9.18	9.26	9.36	9.44	9.46
15	9.53	9.44	9.55	9.61	9.63
20	9.56	9.52	9.66	9.65	9.67
25	9.65	9.58	9.68	9.67	9.68
30	9.67	9.63	9.69	9.68	9.71
40	9.71	9.64	9.73	9.71	9.71
50	9.73	9.67	9.73	9.71	9.71
60	9.70	9.71	9.74	9.72	9.74
75	9.76	9.72	9.75	9.74	9.73
90	9.81	9.70	9.76	9.73	9.73
105	9.80	9.68	9.77	9.75	9.74
120	9.79	9.68	9.79	9.75	9.74
140	9.80	9.69	9.79	9.75	9.74
160	9.79	9.71	9.80	9.76	9.77
180	9.79	9.65	9.80	9.77	9.75

Şekil 4.14. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH=5.188; sıcaklık=20 °C; $C_0=10$ mg/L)

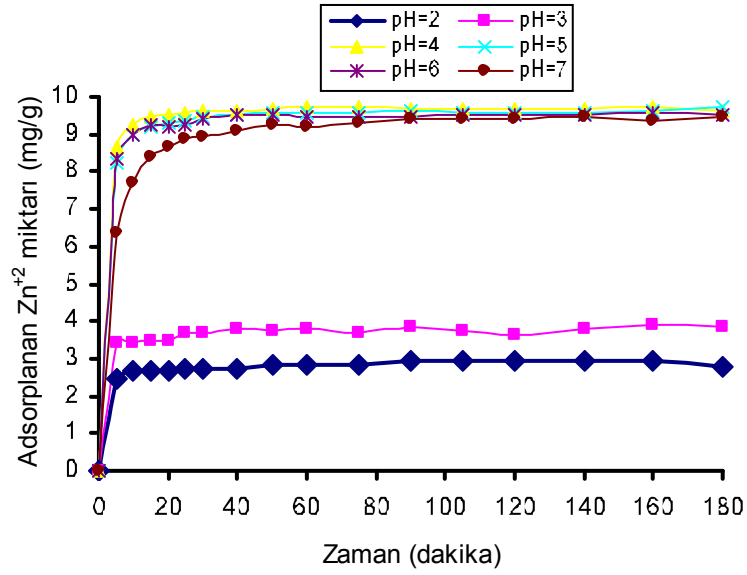
Sonuçlar; karıştırma hızının, metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine fazla etkili olmadığını ortaya koymaktadır. 350 rpm karıştırma hızındaki verim daha iyi olduğundan bundan sonraki parametrelerde çalışılmak üzere seçilmiştir.

4.4.3. Başlangıç pH' ı değişiminin adsorpsiyona etkisi

Zn⁺² metal iyonlarının valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna, çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel bulgular Tablo 4.7'de ve Şekil 4.15'de verilmiştir..

Tablo 4.7. Başlangıç pH'ı değişimine göre valeks reçinesinin Zn⁺² iyonu adsorpsiyonununun değişimi

Zaman (dakika)	Adsorplanan Zn ⁺² iyonu miktarı (mg/g)					
	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
5	2.48	3.43	8.66	8.26	8.33	6.38
10	2.67	3.44	9.26	9.00	8.97	7.69
15	2.67	3.49	9.44	9.20	9.25	8.38
20	2.67	3.50	9.52	9.30	9.21	8.68
25	2.73	3.68	9.58	9.37	9.26	8.86
30	2.75	3.69	9.63	9.44	9.43	8.93
40	2.75	3.81	9.64	9.52	9.51	9.10
50	2.83	3.77	9.67	9.57	9.52	9.23
60	2.84	3.78	9.71	9.59	9.45	9.20
75	2.84	3.67	9.72	9.59	9.46	9.29
90	2.92	3.87	9.70	9.61	9.49	9.39
105	2.92	3.75	9.68	9.59	9.53	9.40
120	2.93	3.66	9.68	9.59	9.54	9.43
140	2.95	3.81	9.69	9.60	9.54	9.44
160	2.96	3.91	9.71	9.64	9.55	9.38
180	2.80	3.86	9.65	9.74	9.53	9.44



Şekil 4.15. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Zn⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

Reçinede pH'ın etkisini incelediğimizde düşük pH'larda adsorpsiyon veriminin düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi tanin molekülündeki fenolik hidrojen iyonlarının düşük pH'larda daha zor kopmasından ileri gelmiş olabilir.

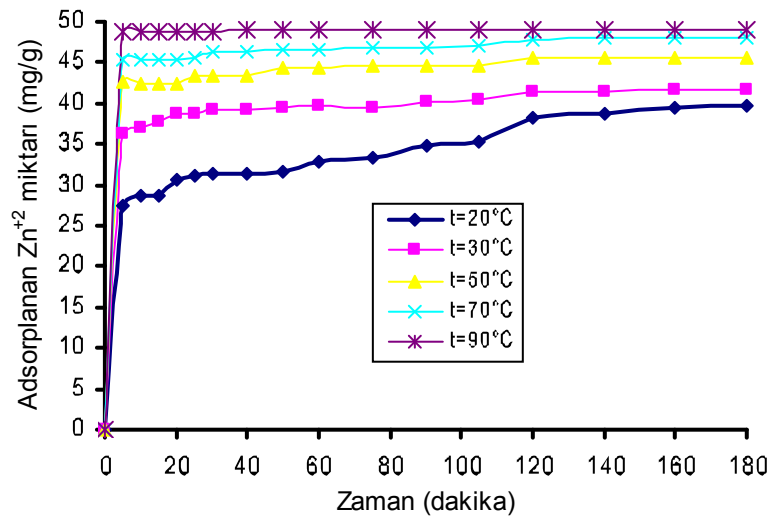
Sonuçlara göre, valeks reçinesinin pH=4 değerinde Zn⁺² iyonlarını daha iyi adsorpladığı görülmektedir.

4.4.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Zn⁺² metal iyonlarının valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna, sıcaklığın etkisi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel bulgular Tablo 4.8'de ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.8. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonununun değişimi

Zaman (dakika)	Adsorplanan Zn^{+2} iyonu miktarı (mg/g)				
	t=20 ⁰ C	t=30 ⁰ C	t=50 ⁰ C	t=70 ⁰ C	t=90 ⁰ C
5	27.48	36.37	42.53	45.24	48.72
10	28.60	37.04	42.39	45.27	48.86
15	28.66	37.66	42.36	45.29	48.78
20	30.75	38.67	42.40	45.32	48.76
25	31.19	38.77	43.50	45.60	48.89
30	31.43	39.17	43.41	46.28	48.70
40	31.44	39.31	43.39	46.28	48.91
50	31.67	39.55	44.31	46.45	48.92
60	32.87	39.69	44.37	46.51	48.94
75	33.36	39.49	44.50	46.79	48.92
90	34.69	40.25	44.51	46.77	48.94
105	35.34	40.56	44.60	47.08	48.95
120	38.25	41.33	45.55	47.71	48.93
140	38.68	41.45	45.56	48.02	48.94
160	39.44	41.67	45.56	48.05	48.94
180	39.66	41.75	45.59	48.08	48.95

Şekil 4.16. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonununun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μ m; karıştırma hızı=350 rpm; pH=4; C_0 =50mg/L)

Sıcaklığa göre yapılan deneyler bize adsorpsiyon değişimlerinin yanında adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyonun enerjisinin yani adsorpsiyonun endotermik (ısı alan) ya da ekzotermik (ısı veren) bir reaksiyon olup olmadığını bilgisini vermektedir.

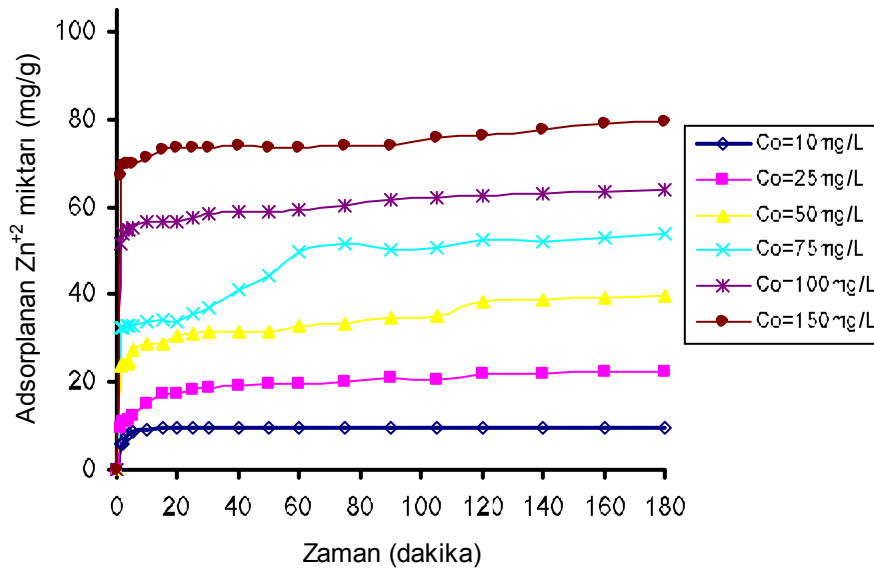
Tablo 4.8 ve Şekil 4.16 incelendiğinde, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Sonuçlara göre, Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu endotermiktir..

4.4.5. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi

Zn^{+2} metal iyonlarının valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna, başlangıç konsantrasyonu değişiminin etkisi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel bulgular Tablo 4.9'da ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.9. Zn^{+2} iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin adsorpsiyonu

Zaman (dakika)	Adsorplanan Zn^{+2} iyonu miktarı (mg/g)					
	Co=10 mg/L	Co=25 mg/L	Co=50 mg/L	Co=75 mg/L	Co=100 mg/L	Co=150 mg/L
1	5.71	9.68	23.69	32.61	51.62	67.20
2	6.15	10.79	24.09	32.60	53.99	69.19
3	7.85	11.02	24.26	32.90	54.83	69.94
4	8.20	11.58	24.55	32.93	54.95	69.72
5	8.72	12.23	27.48	32.98	55.43	69.95
10	9.34	14.96	28.60	33.86	56.38	71.38
15	9.49	17.37	28.66	34.11	56.54	73.13
20	9.53	17.43	30.75	33.67	56.64	73.38
25	9.57	18.38	31.19	35.41	57.67	73.41
30	9.64	18.74	31.43	37.06	58.64	73.54
40	9.63	18.97	31.44	41.07	58.84	73.78
50	9.80	19.49	31.67	44.38	59.10	73.65
60	9.72	19.68	32.87	49.62	59.56	73.52
75	9.70	20.31	33.36	51.41	60.23	73.83
90	9.72	20.78	34.69	50.31	61.64	74.13
105	9.67	20.76	35.34	50.53	61.94	75.99
120	9.69	21.96	38.25	52.35	62.42	76.42
140	9.70	21.98	38.68	52.18	62.78	77.60
160	9.71	22.26	39.44	53.00	63.31	79.03
180	9.75	22.33	39.66	53.89	63.96	79.52

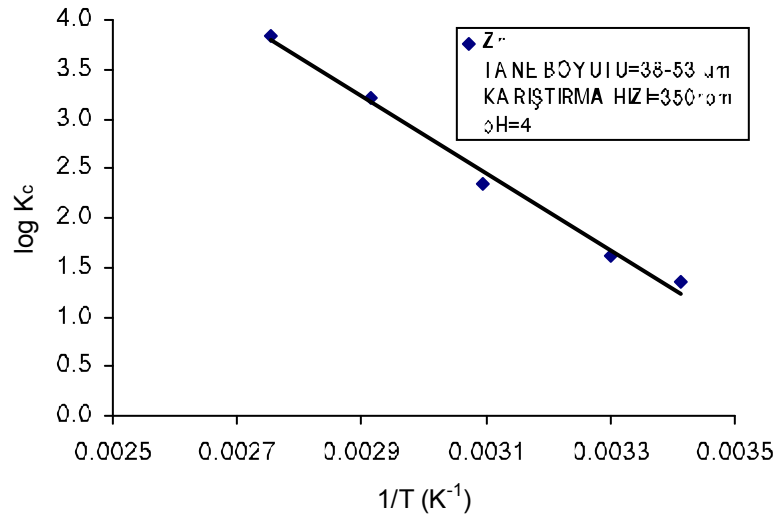


Şekil 4.17. Zn^{+2} iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Zn^{+2} adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)

Tablo 4.9 ve Şekil 4.17 incelendiğinde adsorpsiyon veriminin tüm konsantrasyonlarda %50'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Çözeltide Zn^{+2} iyonunun konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi düşmektedir. Konsantrasyon arttıkça adsorbent yüzeyindeki aktif noktaları işgal etmektedir.

4.5. Termodinamik Değerlendirmeler

Termodinamik değerlendirmeler Bölüm 3.6'da bulunan denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.18. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c$ - $1/T$ değerleri

Tablo 4.10. Zn^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Valeks Reçinesi- Zn^{+2} iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	R^2
	K_c		3.83	5.06	10.34	25.04	46.46

Tablo 4.11. Zn^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Zn ⁺² iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG^0 (kJ/mol)					ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)	
	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343			363
Valeks Reçinesi		-3.27	-4.08	-6.27	-9.18	-11.58	32.34	120.67

Termodinamik parametreler, termodinamik denge sabitinin (K) değişiminden hesaplanır. Bu sabit yüzeyde bulunan metal konsantrasyonunun, çözeltideki metal konsantrasyonuna bölümü ile bulunur.

Entalpi değeri 40 kJ/mol değerinden daha küçük değerler aldığı fiziksel adsorpsiyon olur [86]. Tablo 4.11'de görüldüğü gibi Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu fizikseldir. Zn^{2+} iyonun valeks tanin reçinesi ile adsorpsiyonunda serbest enerji değişiminin (ΔG) negatif olması, prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceğini ifade eder.

Entalpi değişiminin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, serbest entropi değişiminin ise pozitif işaretli olması, metal adsorpsiyonu esnasında katı ile

çözelti ara yüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığı anlamına gelir. Katı ile çözelti ara yüzeyindeki adsorpsiyondaki artış, adsorbent ile adsorbat arasındaki yakın ilişki ve birtakım yapısal değişikliklerden ileri gelmektedir [52].

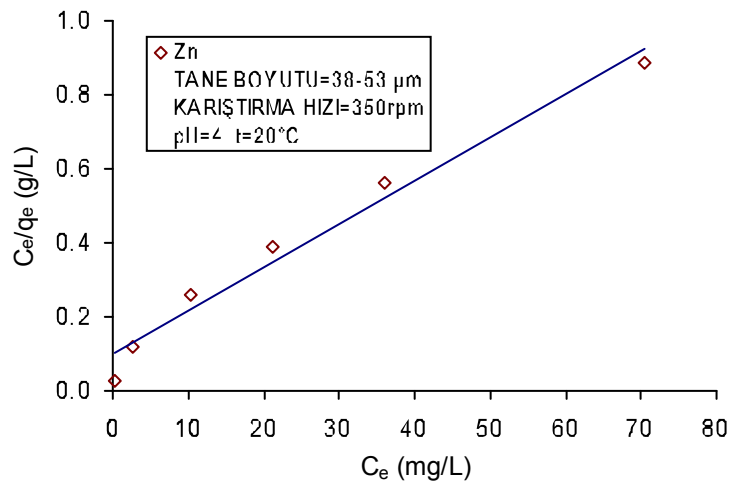
Bu sonuçlara göre Zn^{+2} iyonunun, valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.

4.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorbentin kapasitesini ve metal iyonunun birim kütlesini çözülden uzaklaştırmak için gerekli adsorbent kütlesini bulmayı sağlamaktadır. Burada, deneylerden elde edilen denge eğrilerine dört değişik izoterm modeli uygulanmıştır. Bunlar, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermidir.

4.6.1. Langmuir izotermi

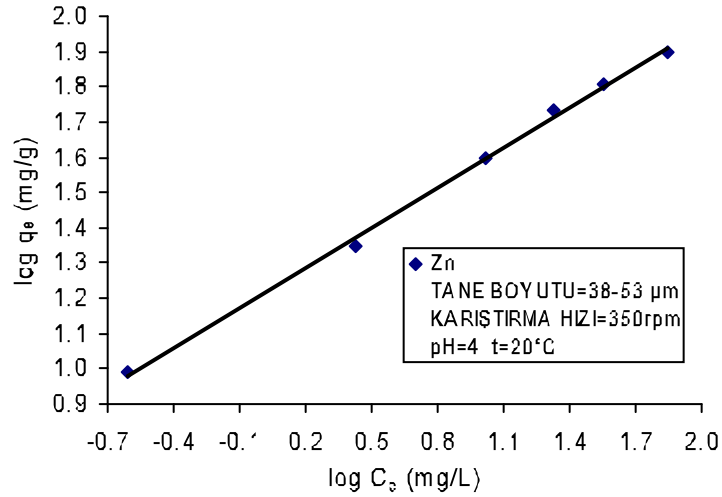
Bölüm 3.4.1’de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.19, Zn^{+2} iyonu için C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafiği vermektedir. Bu grafikten elde edilen izoterm sabitleri Tablo 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.19. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

4.6.2. Freundlich izotermi

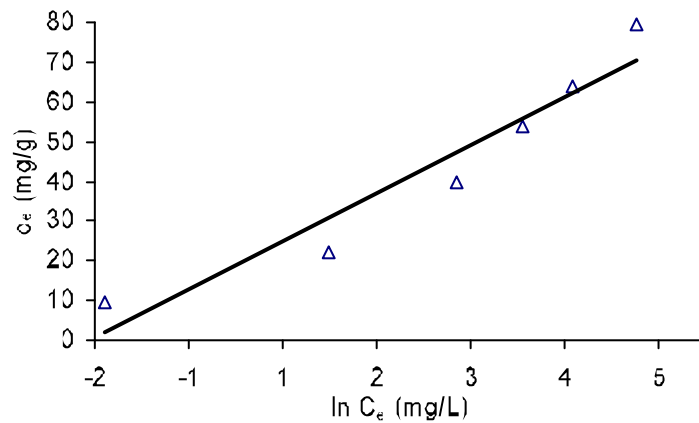
Bölüm 3.4.2’de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.20, Zn^{+2} iyonu için $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafiği vermektedir. Bu grafikten elde edilen izoterm sabitleri Tablo 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.20. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

4.6.3. Temkin izotermi

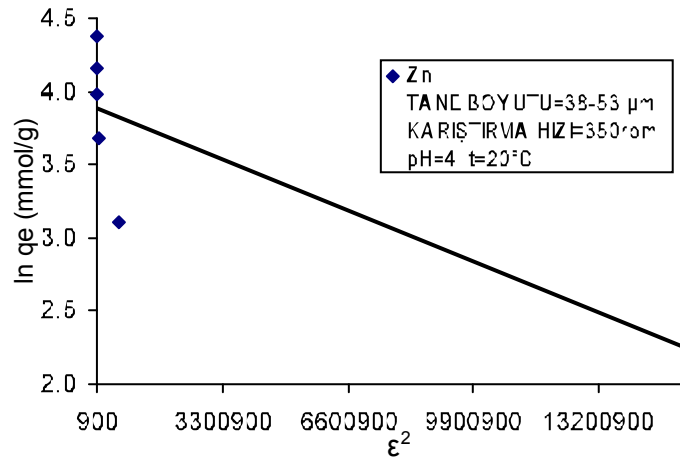
Bölüm 3.4.3’de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.21, Zn^{+2} iyonu için q_e ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafiği vermektedir. Bu grafikten elde edilen izoterm sabitleri Tablo 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.21. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi

4.6.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Bölüm 3.4.4’de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.22, Zn^{+2} iyonu için $\ln q_e$ ile ε^2 arasında çizilen grafiği vermektedir. Bu grafikten elde edilen izoterm sabitleri Tablo 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.22. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi

Tablo 4.12. Zn^{+2} iyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine ait sonuçlar

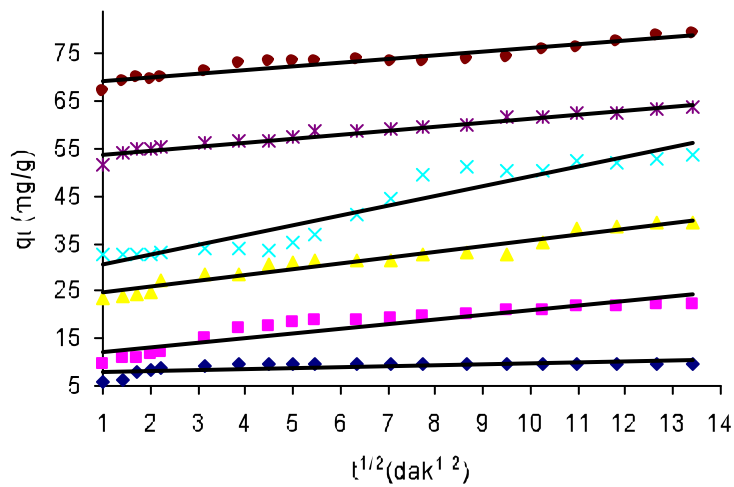
	Langmuir izotermi				Freundlich izotermi			Temkin izotermi			Dubinin-Radush. izo.		
	a_L (L/mg)	K_L (L/g)	Q_0 (mg/g)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2	B	A (L/g)	R^2	q_m (mmol/g)	β (mmol ² /j ²)	R^2
Valeks Zn^{+2}	0.118	10.111	85.470	0.974	16.241	2.636	0.998	12.150	4.738	0.919	48.482	-1.E-07	0.713

Tablo 4.12’den izotermelerin korelasyon katsayıları Langmuir ve Freundlich denklemleri için 0,95’ten büyük olduğu görülmektedir. Zn^{+2} ’nin adsorpsiyon dengeleri her ikisine de uymakta ancak Freundlich izotermine daha iyi uyduğu anlaşılmaktadır.

4.7. Adsorpsiyon Kinetiklerinin Hesaplanması

4.7.1. Partikül içi difüzyon modeli

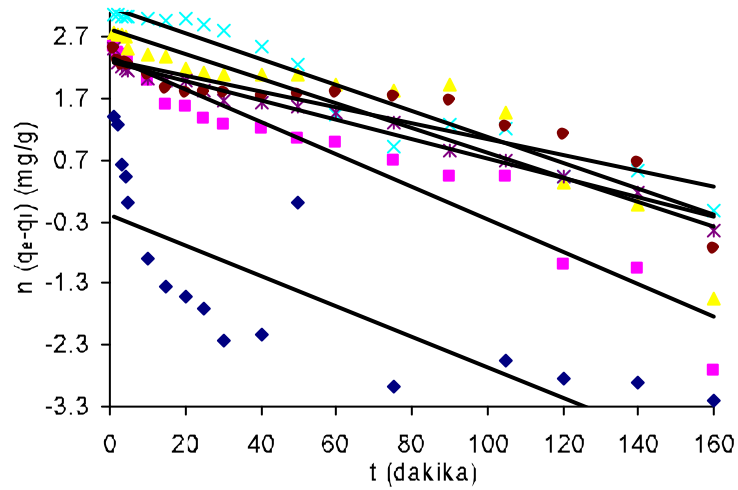
Bölüm 3.5.1'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.23'de tanin reçineleri üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, q_t ile $t^{1/2}$ arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.23. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler

4.7.2. Pseudo birinci mertbe hız modeli

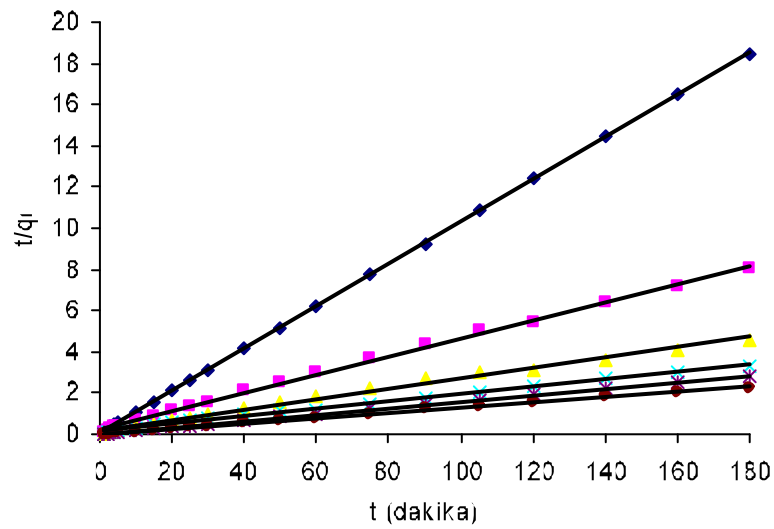
Bölüm 3.5.2'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.24'de tanin reçineleri üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, $\ln q_e - q_t$ ile t arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.24. Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait pseudo 1. mertebe denklemi grafiği

4.7.3. Pseudo ikinci mertebe hız modeli

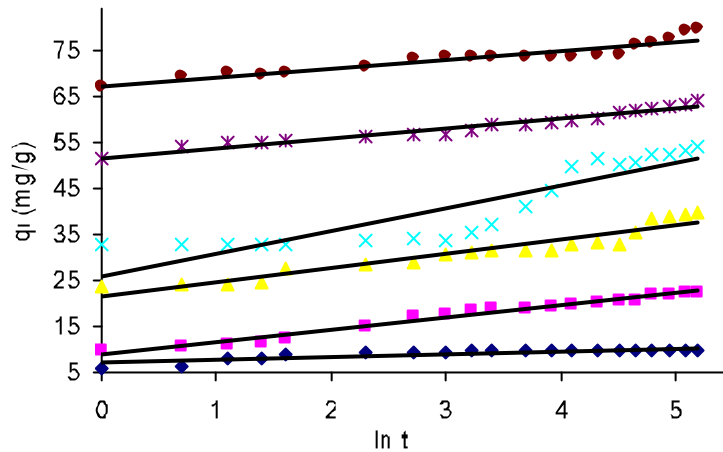
Bölüm 3.5.3'de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Şekil 4.25'de tanin reçineleri üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, t/q_t ile t arasında çizilmiş olan grafik görülmektedir. Grafikten bulunan hız sabitleri Tablo 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.25. Zn^{+2} iyonu için pseudo 2. mertebe denklemine ait grafik

4.7.4. Elovich denklemi

Bölüm 3.5.4’de verilen denklemlere göre hesaplanmıştır. Adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için Elovich denklem sabitlerini bulabilmek için q_t ile $\ln t$ arasında çizilen grafik ve bu grafikten hesaplanan sabitler Tablo 4.13’ te verilmiştir.



Şekil 4.26. Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik

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

Elde edilen bu grafiklere göre her modele ait katsayılar hesaplanmış bu katsayılar Zn^{+2} metal iyonu için aşağıdaki Tablo 4.13’te gösterilmiştir.

Tablo 4.13. Zn^{+2} iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Zn^{+2} C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	Partikül içi 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	9.752	0.2018	0.456	0.0246	0.589	0.1796	1.0000	30345.877	1.5425	0.730
25	22.328	0.9853	0.860	0.0264	0.930	0.0085	0.9981	75.316	0.3746	0.979
50	39.658	1.2415	0.947	0.0200	0.846	0.0042	0.9913	3163.977	0.3235	0.912
75	53.892	2.0908	0.919	0.0210	0.944	0.0026	0.9943	906.150	0.2016	0.803
100	63.962	0.8483	0.964	0.0158	0.981	0.0082	0.9994	6.296E+10	0.4670	0.953
150	79.515	0.7722	0.907	0.0130	0.802	0.0073	0.9989	1.991E+15	0.5148	0.891

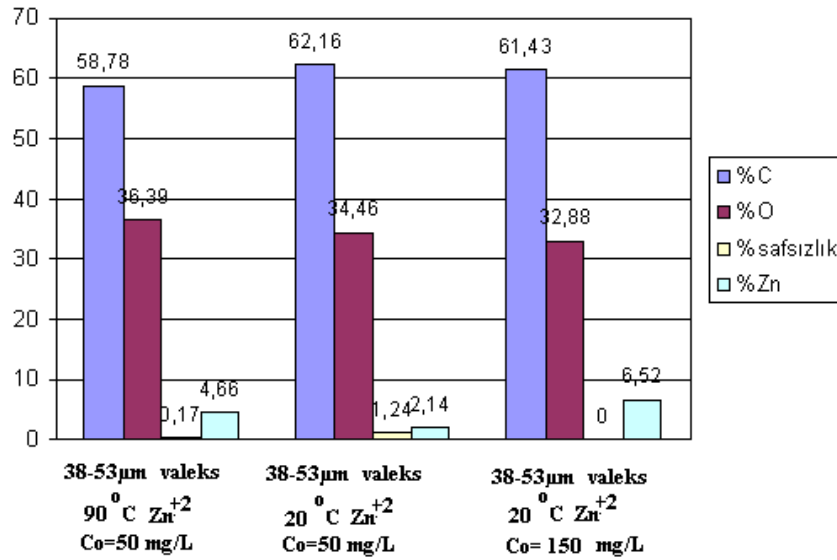
Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre çizilen Tablo 4.13'te görüldüğü gibi, Zn^{+2} metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonu, ikinci merteye hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. Diğer kinetik modellere iyi uymadığı görülmektedir.

4.8. EDS Yüzey Bileşimlerinin İncelenmesi

Enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntülerin değişik noktalarındaki bileşimlerin ortalamaları alınarak Tablo 4.14 ve Şekil 4.27' de verilmiştir.

Tablo 4.14. Enerji dağıtıcı spektrofotometre (EDS) de edilen ortalama yüzey bileşimleri

Adsorbent	C (%)	O (%)	Hidrojen ve Tanımlanamayan Maddeler (%)	Adsorbe olan iyon
Ham valeks	44.28	45.94	9.77	-
38-53 μ m valeks reçine	64.28	31.70	4.01	-
38-53 μ m valeks 90°C Zn^{+2} $C_0=50$ mg/L	58.78	36.39	0.17	4.66 Zn^{+2}
38-53 μ m valeks 20°C Zn^{+2} $C_0=50$ mg/L	62.16	34.46	1.24	2.14 Zn^{+2}
38-53 μ m valeks 20°C Zn^{+2} $C_0=150$ mg/L	61.43	32.88	-	6.52 Zn^{+2}



Şekil 4.27. Zn^{+2} adsorbe etmiş valeks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

Üzerinde çinko adsorpsiyonu gerçekleşmiş valeks reçinesinin EDS görüntülerinden elde edilen yüzey bileşimleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, 90°C deki adsorpsiyon 20°C dekinden daha fazla olmaktadır. Çinkonun adsorpsiyonu

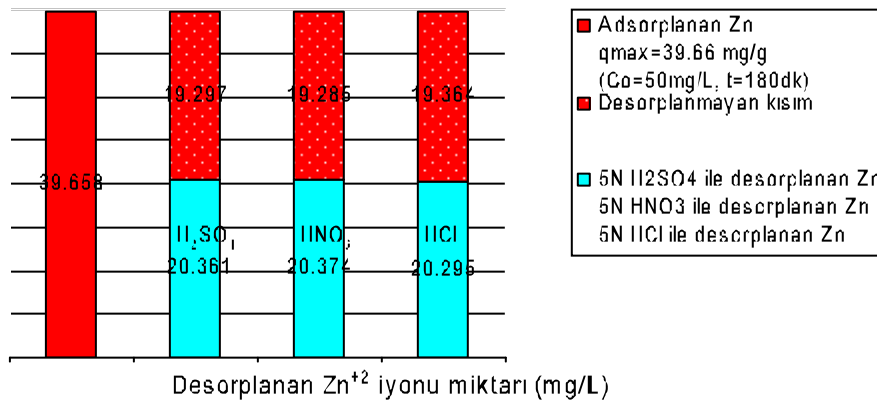
endotermiktir ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar. Diğer taraftan Şekil 4.27' den görüldüğü gibi, başlangıç konsantrasyonu daha fazla olduğunda (150 mg/L) adsorpsiyon artmıştır. Ayrıca ham valeks ve reçinenin saf olmadığı görülmektedir. Valeks tanini reçine haline getirildiğinde ve konsantrasyon arttıkça safsızlık oranı azalmaktadır.

4.9. Desorpsiyon Çalışmaları

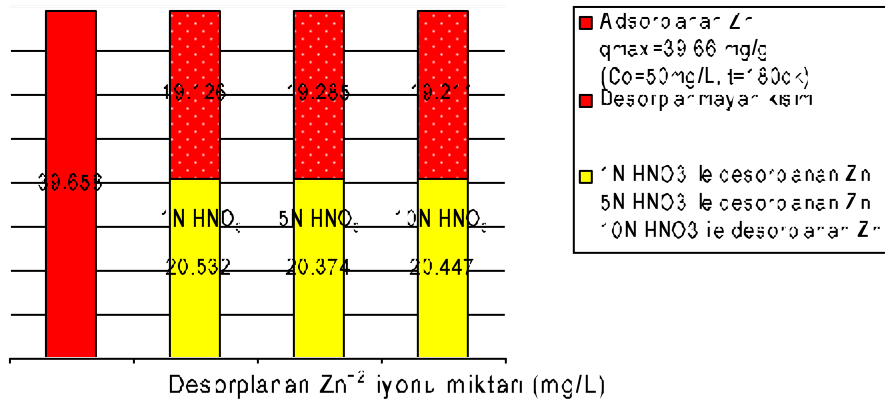
H₂SO₄, HNO₃ ve HCl asitleri kullanılarak desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda desorplanan metal iyonu konsantrasyonları aşağıdaki Tablo 4.15 ve Şekil 4.28–4.29' da gösterilmiştir.

4.9.1. Zn⁺² iyonunun farklı asitlerle desorpsiyonu

Şekil 4.28'de valeks reçinesi üzerinde adsorplanan Zn⁺² iyonunun, farklı asitlerle yapılan desorpsiyon çalışmalarının sonuçları görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, asitlerin hepsi hemen hemen aynı desorpsiyon verimini sağlamıştır.



Şekil 4.28. Zn⁺² iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı



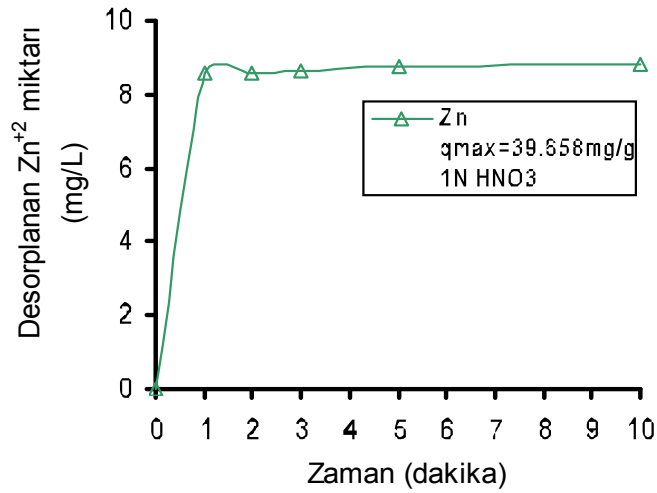
Şekil 4.29. Zn⁺² iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı

Şekil 4.29'da değişik konsantrasyondaki HNO₃ çözeltisi ile yapılan çalışmalar görölmektedir. Şekil 4.29'dan, asit konsantrasyonunun desorpsiyon üzerine etkili olmadığı anlaşılmaktadır. 5N HNO₃ ile 30 dakikalık desorpsiyon sonucunda % 51.3 lük bir verim elde edilmiştir.

Tablo 4.15 ve Şekil 4.30'da 10 dakikaya kadar, 1N HNO₃ ile süreye bağlı olarak yapılmış olan çalışmalardan elde edilen sonuçlar görölmektedir.

Tablo 4.15. Zn⁺² iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

Zaman (dakika)	Desorplanan Zn ⁺² (mg/L)	Des. verimi %
1	8.568	21.6
2	8.596	21.7
3	8.655	21.8
5	8.786	22.2
10	8.830	22.3



Şekil 4.30. Zn²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

1 dakikadan sonra desorpsiyon yavaş gelişmektedir. 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyonda 5N HNO₃ e göre daha düşük bir verim elde edilmiştir. 30 dakika süreyle 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Zn²⁺ içeren bir çözülden , %40.7 oranında çinko geri kazanımı mümkündür.

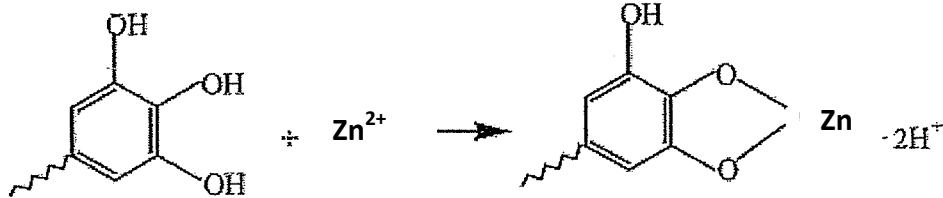
4.10. Valeks Tanin Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması

Valeks reçine üzerinde Zn²⁺ iyonunun adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermlerine ve Pseudo İkinci Mertebe Hız kinetik modeline uyum sağladığı görülmektedir.

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.

Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için, açığa çıkan protonların tutulması gerekir. Çok asidik şartlarda, denge sola doğru kayar. Bu yüzden düşük pH değerlerinde adsorpsiyon azalır [87].

Zn^{+2} iyonunun maksimum adsorpsiyonu pH 4-5 civarında gerçekleşmiştir. Şekil 4.12'de zeta potansiyeli değişimi eğrilerinden görüldüğü gibi, pH artıkça yüzeyin negatifliği artmaktadır. pH değeri 4-5 civarına geldiğinde, -OH grupları daha çok iyonize olmakta ve denge sağa doğru kaymaktadır.



Şekil 4.31. 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 kompleksleşme mekanizması etkili ise, asidik şartlarda iyonun desorpsiyonu tam olarak gerçekleşmeyebilir. Buna göre, desorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre (Bkz. Bölüm 4.9), Zn^{+2} iyonu kolay desorbe olduğu için, iyon değiştirme mekanizması ile adsorbe olduğu söylenebilir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Çalışmada Zn^{+2} 'nin sulu çözeltilerden arıtılması ve geri kazanılması için valeks tanin ile yapılan reçine kullanıldı. Reçinenin tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. SEM görüntüleri çekilmiş olup, FT-IR spektrumları, Zeta potansiyeli, EDS yüzey analizleri yapılmıştır. Zn^{+2} iyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izoterm eşitlikleri kullanılarak izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları bulunmuştur. Ayrıca, partikül içi difüzyon modeli, pseudo birinci ve ikinci mertebeli model, elovich denklemi gibi kinetik modeller kullanılıp, adsorpsiyon kinetiği çalışılmıştır.

- a. Reçinede adsorpsiyon verimi tüm tane boyutlarında %95'in üzerinde çıkmıştır. 38-53 μm tane boyutunda diğer tanecik boyutlarına göre daha fazla adsorplama olmuştur.
- b. Zn^{+2} iyonları için 38-53 μm tane boyutundaki reçine kullanılmıştır
- c. 350 rpm karıştırma hızındaki verim daha iyi olduğundan bundan sonraki parametrelerde çalışılmak üzere seçilmiştir.
- d. Valeks reçinesinin pH=4 değerinde Zn^{+2} iyonlarını daha iyi adsorpladığı görülmektedir.
- e. Çözeltide Zn^{+2} iyonunun konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi düşmektedir.

- f. Zn^{+2} metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonu, ikinci derece hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. Diğer kinetik modellere iyi uymadığı görülmektedir.
- g. Çinkonun adsorpsiyonu endotermiktir ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artmaktadır.
- h. İzoelektrik noktaları ham valeks için pH=2.2, reçine için pH=2 değerinin üzerinde negatif bir yüzeyle sahiptirler. pH arttıkça zeta potansiyeli negatifliği artmaktadır.
- i. Valeks tanin reçinesi ile sulu çözeltilerden Zn^{+2} iyonlarının geri kazanılması da mümkün olmaktadır.
- j. 1N HNO_3 ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Zn^{+2} içeren bir çözeltilerden , %40.7 oranında çinko geri kazanımı olmuştur.

6.2. Öneriler

Atık sular yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler (proteinler, karbonhidratlar, yağ ve gres, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), ağır metal bileşikleri (arsenik, bor, bakır, baryum, çinko, kurşun, nikel krom, kalay, gümüş, magnezyum, vb.), siyanür, poliklorobifenil (PCB), polibrobifenil (PBB), aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, asbest, rafinerizasyon ve distilasyon işlemleri sırasında oluşan maddeler, parçalanmaya dirençli deterjanlardır.

Galvanizleme, polimer işleme ve diğer uygulamaların sonucu olarak endüstriyel atık suda ortaya çıkan kirlilik çinko içeren sulardır. Bu ve bunun gibi ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırmak için, adsorpsiyon, iyon değiştirme, çöktürme, membran filtrasyonu, biyosorpsiyon, ters osmoz gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin bir çoğu belli pH aralıklarında kullanılabildiği gibi işletme fiyatları da yüksektir.

Ağır metal arıtımında en etkili yöntemler adsorpsiyon ve iyon değiştirmedir. Bir çok doğal ve atık malzeme, sahip oldukları fizikokimyasal karakterlerden dolayı adsorbent özelliği taşımaktadır. Bir adsorbent hem maliyet bakımından ucuz ve bol bulunabilen malzeme olmalıdır.

Ülkemizde değişik bitkilerden üretilen, doğal ve temini kolay olan tanin formaldehitte kondanse hale getirildikten sonra, Zn^{+2} yükü (ve diğer ağır metaller) fazla olan endüstriyel atık suların arıtılmasında ve/veya Zn^{+2} (ağır ve değerli metallerin) geri kazanılmasında kullanılabilir. Geliştirilen valeks tanin reinesiyile çinko bulaşmış sulardan Zn^{+2} 'nin yüksek verimle giderilmesi sağlanabilmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar gerçeğe dönüştürülürse, bitkilerden üretilen taninler kullanılarak ağır metal gideriminde yüksek verimler elde edilebilir ayrıca bir çok pahalı metot yerine kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ÇAKMAK M. E., Adsorpsiyon Teorisi, 2004.
- [2] TEKİR O. Fındık zürufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bil. Ens.Sakarya, Haziran 2006.
- [3] MATHEICHAL, J.T., YU, Q., FELTHAM, J., Cu(II) Binding by E. Radiat Biomaterial., Environ. Technol., 18, 25-34, 1997.
- [4] MCKAY, G., PORTER, J.F., Equilibrium Parameters for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc Ions onto Peat, J. Chem. Tech. Biotechnol., 69, 309-320, 1997.
- [5] ALLEN, S.J., BROWN, P.A., ISOTHERM Analyses for Single Component and Multi-Component Metal Sorption onto Lignite, J. Chem. Tach. Biotechnol., 62, 17-24, 1195.
- [6] NAKANO, Y., TAKESHITO, K., TSUTSUMI, T., Adsorption Mechanism of Hexavalent Chromium by Redox within Condensed-Tannin Gel, Wat. Res., 35(2), 496-500, 2001
- [7] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., The Use of Tannins from Turkish Acorns (Valonia) in Water Treatment as a Coagulant and Coagulant Aid, Turkish J. Eng. Env. Sci., 26, 255-263, 2002.
- [8] ALYÜZ, B., VELİ, S., Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment J.Eng.Nat.Sci. Müh. ve Fen Bilimleri Dergisi, 2005.
- [9] KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T., CULLIMORE, D.R., Removal of Heavy Metals Using the Fungus Aspergillus Niger, Bioresource Technol., 70, 95-104, 1999
- [10] 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 Technol., 82, 247-251, 2002.
- [11] www.artukimya.com, 05.2007.

- [12] ŞENGİL, İ.A., ÖZACAR, M., Tanin Kimyası ve Teknolojisi, SA.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 1(1998)79-85.
- [13] YÜCEL, İ., Deri Tabaklamada Kullanılan Bitkisel Taninler ve Özellikleri, 2003.
- [14] BISANDA, E.T.N., OGOLA, W.O., TESHAI, J.V., Characterisation of Tannin Resin Blends for Particle Board Applications, Cement & Concrete Composites 25, 593-598, 2003.
- [15] NIEMETZ, R., GROSS, G.G., Gallotannin Biosynthesis: β -glucogallin: Hexagalloyl 3-O-galloyltransferase from *Rhus Typhina* Leaves, Phytochemistry, 58, 657-661, 2001.
- [16] HARVEY, I., Analysis of Hydrolysable Tannins, Animal Feed Sci. and Tech., 91, 3-20, 2001.
- [17] ZHAN, X., ZHAO, X., et al., Removal of Lead from Aqueous Solutions by Condensed Tannin Gel Adsorbent, Jour. of Environ. Sci., Vol. 15, No. 1., pp. 102-106, 2003.
- [18] www.users.muohio.edu/hagermae/tannin.pdf, 09.2007.
- [19] DARVIL, A. M. Mc NEIL, P., ALBERSHEIM, The Primary Cell Walls of Flowering Plants, 92-162, 1980.
- [20] FEENY P. and H. BOSTOCK, Seasonal Changes in the Tannin Content of Oak Leaves, 871-880, 1998.
- [21] KAMANOĞLU, K., Genel Botanik, Çağlayan Basımevi, İstanbul, 1983.
- [22] KÜÇÜKYAVUZ, O., Valeks İmalatı Sanayi Profili, T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, Sanayi Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, Ankara, 2002.
- [23] SUNDARARAO, V.S., et al., Leather Chemicals-Vegetable and Synthetic Tannin Agents, J. Leather Age, 12: 11-23, 1995.
- [24] ÖZACAR, M., Meşe Palamutundan (*Valonia*) Elde Edilen Taninin Su Arıtımında Doğal Polielektrolit Olarak Kullanılması Üzerine Bir Araştırma, Sakarya Üniversitesi, Fen Bil.Ens., Doktora Tezi, Kasım 1997.
- [25] TEREM, H.N., Anorganik Sınai Kimya, 5. Baskı, Okan Dağıtım ve Yayıncılık Ltd.Şti., İstanbul, 1984.
- [26] HASLAM, E., Natural Polyphenols (vegetable Tannins) as Drugs: Possible Modes of Action, J. Nat. Prod. 59, 205-215, 1996.

- [27] ACHMADI, S.S., CHOONG, E.T., Utilization of Tannins in Indonesia, (R.W. Hemingway and P.E., Laks, Eds.), pp. 881-893, Plenum Press, New York, 1992.
- [28] GLOAGUEN, U., MORVAN, H., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Modified Barks, *J. Environ. Sci. Health, A* 32(4), 901-912, 1997. (C.A. 126:320552).
- [29] HEDQVIST, H., et al., Characterisation of Tannins and in Vitro Protein Digestibility of Several Lotus Corniculatus Varieties, *Anim. Feed Sci. Tech.* 87, 41-56, 2000.
- [30] TÜRK STANDARTLARI, Palamut Özü (Valeks), TS 5829, Nisan 1988.
- [31] KAYACAN, S. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bil. Ens., Ankara, 2007.
- [32] HARWARD and et. al., 1964; ROSS and et. al. , 1964; HUMPHREY and et. al. 1973; HASSLER, 1974; OĞUZ, 1986; AKSU, 1988.
- [33] SARIKAYA Y., Çevre Sorunları, A. Ü. Fen Fak., Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993.
- [34] TIEN C., Adsorbition Calculations and Modeling, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, Butterworth-Heinemann, Newton, 1994.
- [35] BABEL S., KURNIAWAN T A., Low-Cost Adsorbents for Heavy Metal Uptake From Contaminated Water, *J. Hazard. Mater.*, 9,219-243, 2003.
- [36] 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.
- [37] AKSU, Z., ÇALIK, A., DURSUN, A. Y., DEMİRCAN, Z., Biosorption of Iron (III)-Cyanide Complex Anions to *Rhizopus Arrhizus*: Application of Adsorption Isoterms, *Process Biochem.*, 34, 483-491, 1999.
- [38] DANIELS, F., ALBERY, R.A., "Physical Chemistry", Thir Edition, Printed in the USA, 287-289, 1967.
- [39] RAMAKRISHNA, K. R. and VIRARAGHAVAN, T., Dye Removal Using Low Cost Adsorbents, *Water Science Technology*, 189-196, 1997.
- [40] SAWYER, C. N. and McCARTY P. L. Chemistry for Environmental Engineering, 3rd Ed., Mcgraw Hill Inc., Singapore, 519, 1978.

- [41] TEMKİN, M.J., PYZHEV, V., *Acta Pysiochim USSR*, 12;217 ,1940.
- [42] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A, Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite From Aqueous Solutions *J. Hazard Mater*, B 98; 211-24, 2003.
- [43] HO, Y. S., PORTER, J. F., McKAY, Equilibrium Isotherms Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nichel and Lead Single Component Systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1-33, 2002.
- [44] DUBİNİN, M.M., RADUSHKEVICH, L. V., Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal *Chem. Zentr*, 1;875, 1947.
- [45] HASANS, S. M, CHAUDHARY M. H., Sorption Potential of Hare River Sand Fort the Removal of Antimony From Acidic Aqueous Solution *Appl.Radiat.isot.*, 47; 467, 1996.
- [46] HO, Y. S., McKAY, G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem.*, 34, 451-465, 1999.
- [47] *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, Metcalf & Eddy Inc., N. Y., 4. Baskı, 1819 s., 2003.
- [48] KESKİNKAN, O., GÖKSU, M. Z. L., YÜCEER, A., BAŞIBÜYÜK, M., FORSTER, C. F., Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum Spicatum*), *Process Biochem.*, 39(2), 179-183, 2003.
- [49] BAŞIBÜYÜK, M. ve FORSTER, C. F, An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) and Live Activated Sludge System, *Process Biochem.*, 38, 1311-1316, 2003.
- [50] CHU, H. C. VE 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.
- [51] ÖZACAR, M. , Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption of Phosphorus on Calcined Alunite Adsorption, 9: 125 -132, 2003.
- [52] ANNADURAI, G, JUANG R-S, LEE, D-J., Use of Cellulose – Based Wastes for Adsorption of Dyes From Aqueous Solution *J. Hazard Mater*, 92: 263- 274, 2002.
- [53] WU, F.C., et al, Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan, *Wat. Res. Vol. 35, No. 3*, pp. 613-618, 2001.
- [54] RAMAKRISHNA, K.R. and VIRARAGHAVAN, T., Dye Removal Using Low Cost Adsorbents, *Wat. Sci. Tech.*, 189196, 1997.

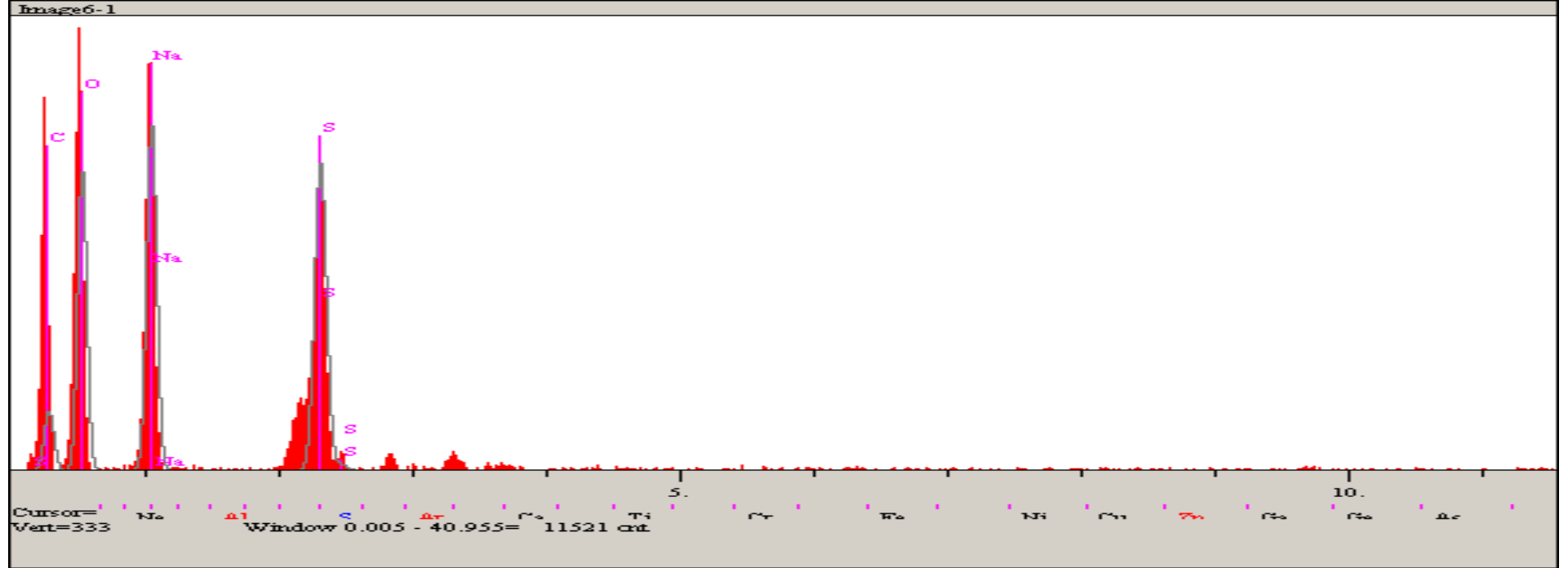
- [55] HO, Y.S., and MCKAY, G., Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat”, Adsorption Sci. & Tech., Vol. 20, No. 8, 2002.
- [56] CHEUNG, C.W, PORTER, J.F., MCKAY, G., Sorption Kinetics for the Removal of Copper and Zinc from Effluents Using Bone Char, Sep. and Purif. Tech., 19,55-64,2000.
- [57] CHEUNG, C.W., PORTER, J.F., MCKAY, G., Sorption Kinetic Analysis For the Removal of Cadmium Ions from Effluents Using Bone Char, Wat. Res. Vol. 35, No. 3, pp. 605-612, 2001.
- [58] ERDİK, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Ankara Üni. 2. Baskı, 1998.
- [59] BERKEM, A.R., BAYKUT, S., Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1980.
- [60] GREGG, S.I., and SİNG, K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, England, 1967.
- [61] SHENG, J. and L.N, H., Adsorption of Disperse Dye by Various Adsorbents, J. Chem. Tech. Biotechnol, 159-163, 1993.
- [62] DUMAN, S., Adapazarı Grup İçme Suyu Sisteminin Geleceğe Dönük Kalite ve Yeterlilik Yönünden İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi SAÜ Fen Bil. Ens., Çevre Mühendisliği, Sakarya, 1998.
- [63] BREUSCH, F.L. and ULUSOY, E., Genel Anorganik Kimya, İ.Ü. Yayınları Sayı:2234, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1976.
- [64] ÖZCAN, E. ve DÖLEN, E., Anorganik Kimya Laboratuvarı, Şirketi Murettebiye Basımevi, İstanbul, 1976.
- [65] TAN, T.C. and TEO, W.K., Water Res. Vol 21, No:10, pp. 1183-1188, Eng., 1987.
- [66] GÜZEL, M.C., Atık Sulardaki Bazı Ağır Metal Bileşiklerinin Adsorpsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bil. Ens., İstanbul, 1993.
- [67] ÖRNEK, A. Modifiye Edilmiş Meşe Palamudu Posası ile Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üni., Sakarya, Haziran 2006.
- [68] BAYKUT, F., AYDIN, A. ve BAYKUT, S., “Çevre Sorunları ve Korunma”, İ.Ü. Yayınları Sıra:3449, Mühendislik Fakültesi, No:73, İstanbul, 1987.

- [69] KLASSEN C.D., AMDUR M.O. and DOULL J., Toxicology. 3th Ed. Macmillan Publishing Company, New York. 1986.
- [70] MCKAY G., BLAIR H.S., FINDON A., Equilibrium Studies for the Sorption of Metal-Ions onto Chitosan, *Ind. Chem.*, 28A, 356-360, 1989.
- [71] SINGH V. N., *Environ. Technol. Lett.*, 9,1153-1162, 1988.
- [72] MELLAH A., CHEGROUCHE S., The Removal of Zinc from Aqueous Solution by Natural Bentonite, *Water Res.*, 31, 621-629, 1997.
- [73] SRIVASTAVA S.K., SINGH A.K., SHARMA A., Studies on the uptake of Lead and Zinc by Lignin Obtained from Liquor-a Paper- Industry Waste Material, *Environ Technol.*, 15, 353-361, 1994.
- [74] 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.
- [75] KARABULUT S., KARABAKAN A., DENİZLİ A., YURUM Y., *Sep. Purif. Technol.* 18-177, 2000.
- [76] SARKAR A. R., DATA P. K., SARKAR M., *Talanta* 43-1857, 1996.
- [77] MONSER L., ADHOUM N., *Sep. Purif. Technol.* 26-137, 2002.
- [78] FILHO L. D., GUSHIKEM Y., POLITOI W. L., *Anal. Chim. Acta* 306-167, 1995.
- [79] www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem, 01.2008.
- [80] ZHANG, X., BAI, R., Mechanisms and Kinetics of Humic Acid Adsorption onto Chitosan-Coated Granules, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 264, 30-38, 2003.
- [81] LEE, S.M., DAVIS, A., "Removal of Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Seafood Processing Waste Sludge", *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 2, pp. 534-540,2001.
- [82] GÜNDÜZ, T., *İnstrümental Analiz*, 122-134, Ankara, 1990.
- [83] ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Effect of Tannins on Phosphate Removal Using Alum, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 27, 227-236, 2003.
- [84] HOLOPAINEN, T., et al., IR Spectroscopy as a Quantitative and Predictive Analysis Method of Phenol-Formaldehyde Resol Resins, *J. of Applied Polymer Sci.*, Vol. 69, 2175-2185, 1998.

- [85] OGATA, T., NAKANO, Y., Mechanism of Gold Recovery from Aqueous Solutions Using a Novel Tannin Gel Adsorbent Synthesized from Natural Condensed Tannin, *Water Research* 1-6, 2005.
- [86] WU, C.H. Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 2006.
- [87] RAYMON, C., Chemistry: Thermodynamic, McGraw-Hill, Boston, (1998), pp:737.

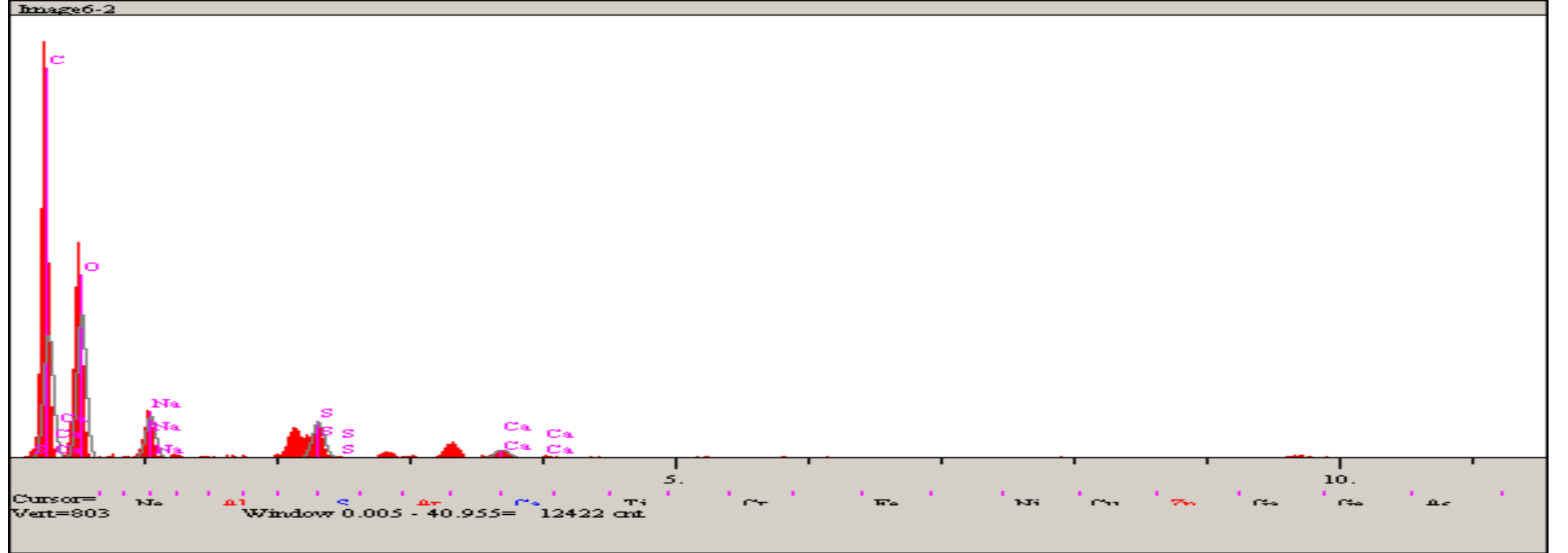
EKLER

Ek-1. Ham vales' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



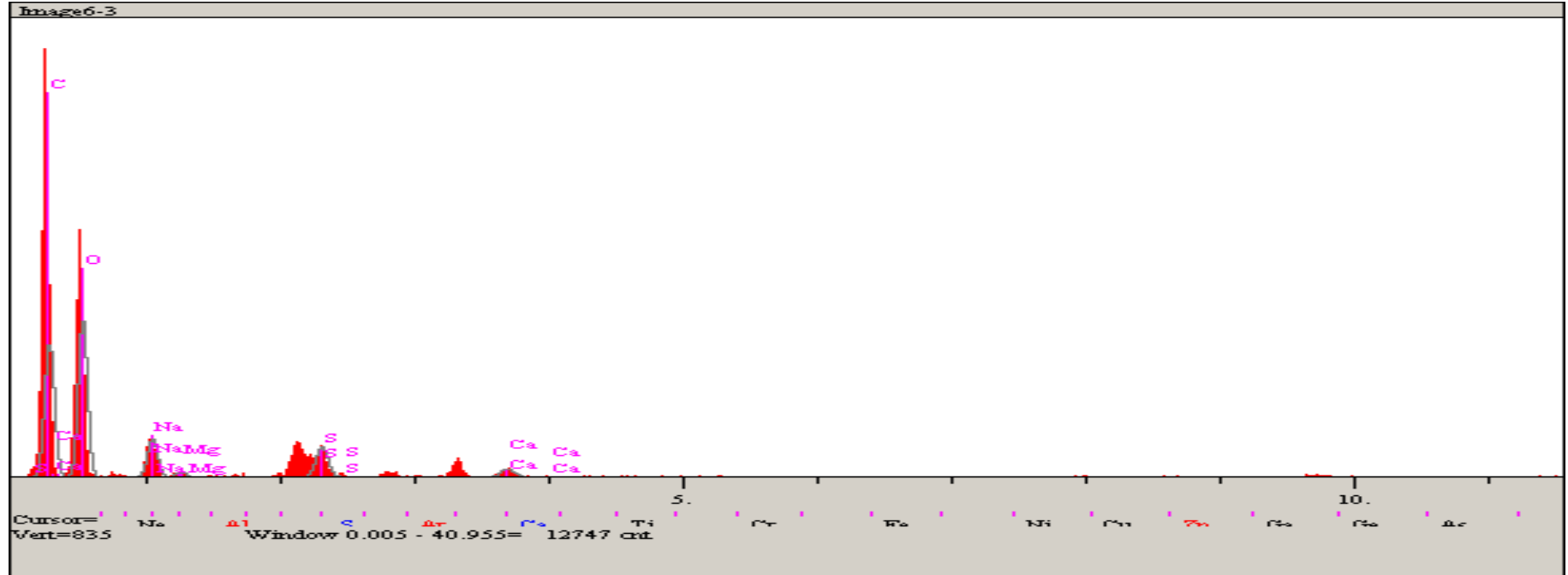
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	40.05	4.001	31.644	wt.%	
O	Ka	188.08	8.672	46.927	wt.%	
Na	Ka	239.08	9.777	13.713	wt.%	
S	Ka	249.67	9.991	7.716	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-2. Ham vales' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



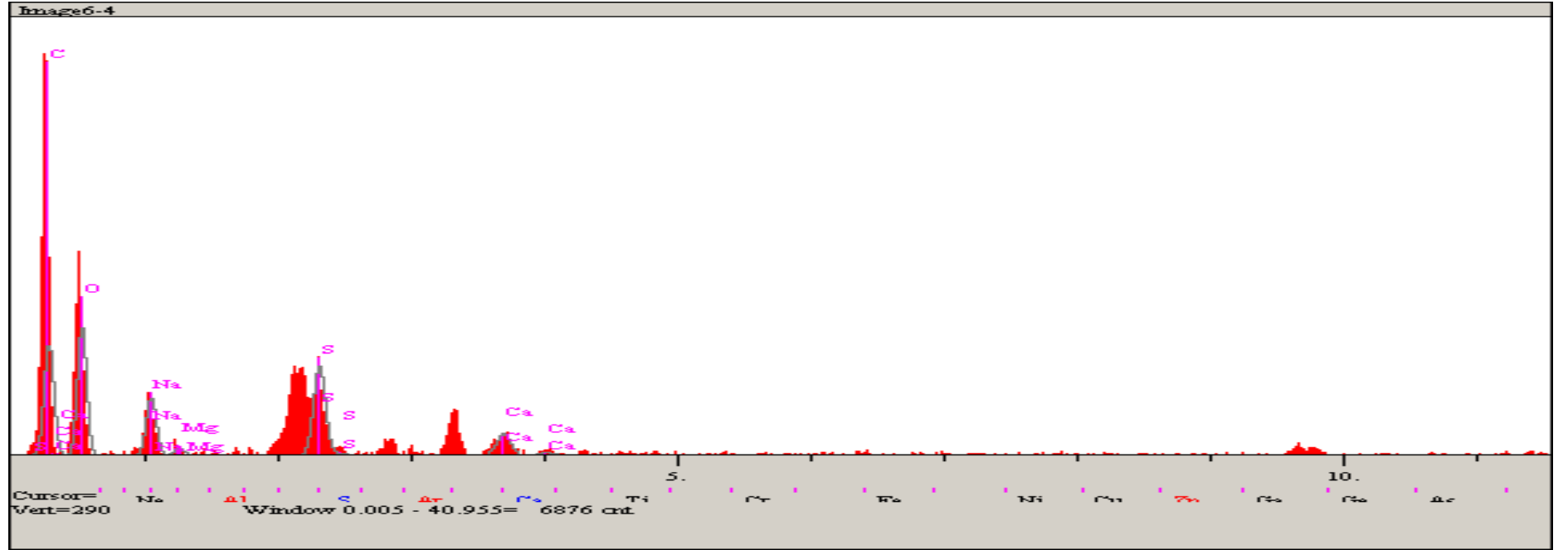
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	207.11	9.100	48.257	wt. %	
O	Ka	223.51	9.454	46.914	wt. %	
Na	Ka	71.29	5.339	2.947	wt. %	
S	Ka	71.70	5.354	1.420	wt. %	
Ca	Ka	19.51	2.793	0.461	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Ek-3. Ham vales' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



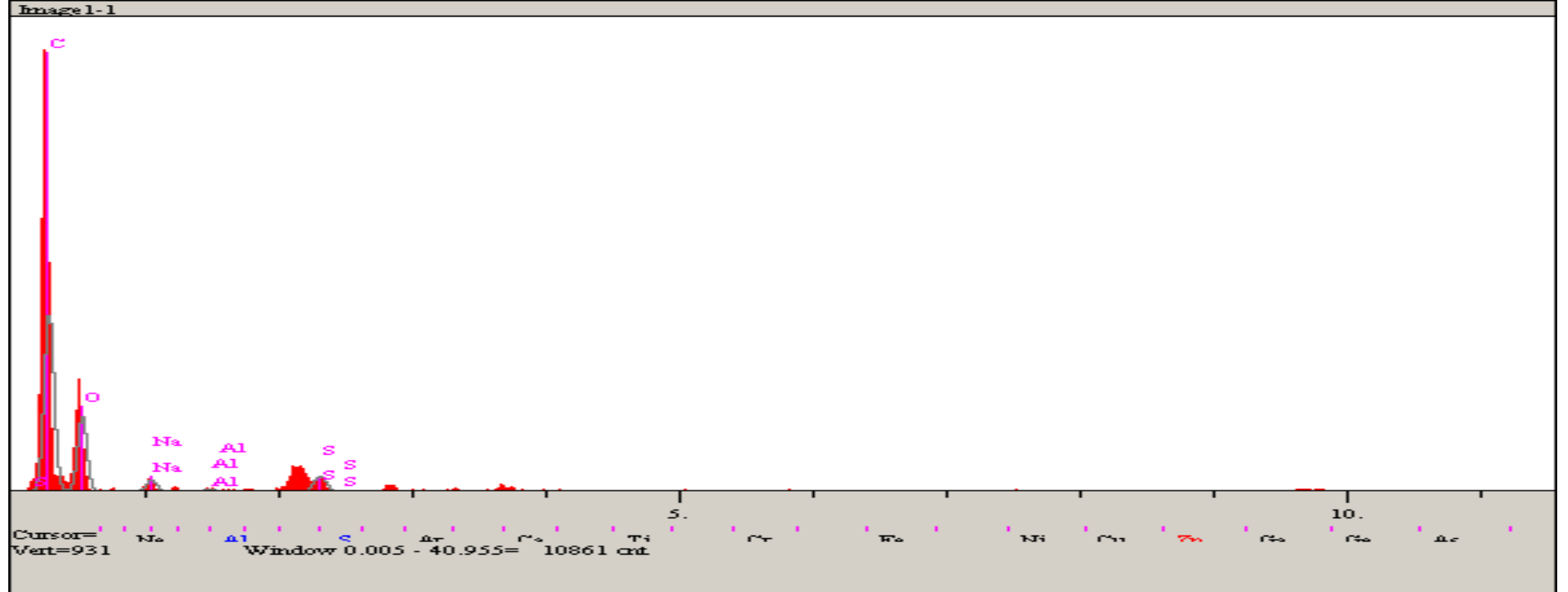
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	223.31	9.447	47.810	wt.%	
O	Ka	245.33	9.902	47.761	wt.%	
Na	Ka	65.97	5.135	2.583	wt.%	
Mg	Ka	9.54	1.952	0.252	wt.%	
S	Ka	62.32	4.991	1.163	wt.%	
Ca	Ka	19.33	2.780	0.430	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-4. Ham vales' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



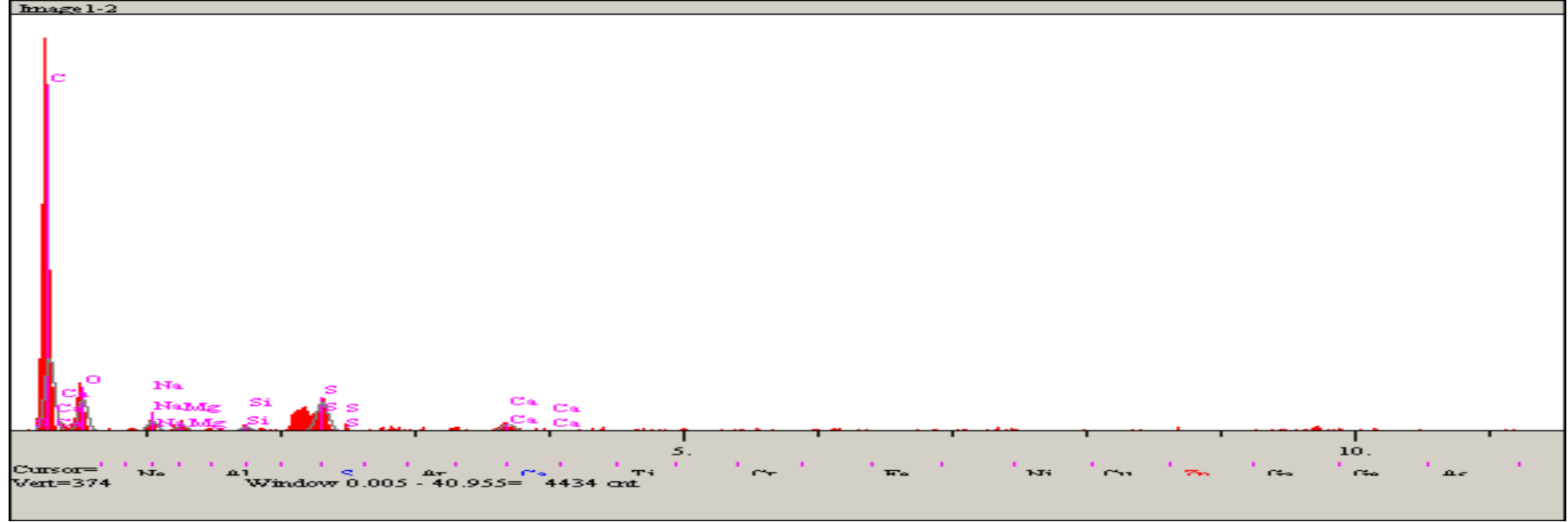
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	67.44	5.193	49.421	wt. %	
O	Ka	72.81	5.396	42.197	wt. %	
Na	Ka	35.96	3.792	3.654	wt. %	
Mg	Ka	4.28	1.308	0.302	wt. %	
S	Ka	65.78	5.129	3.310	wt. %	
Ca	Ka	18.40	2.713	1.115	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Ek-5. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



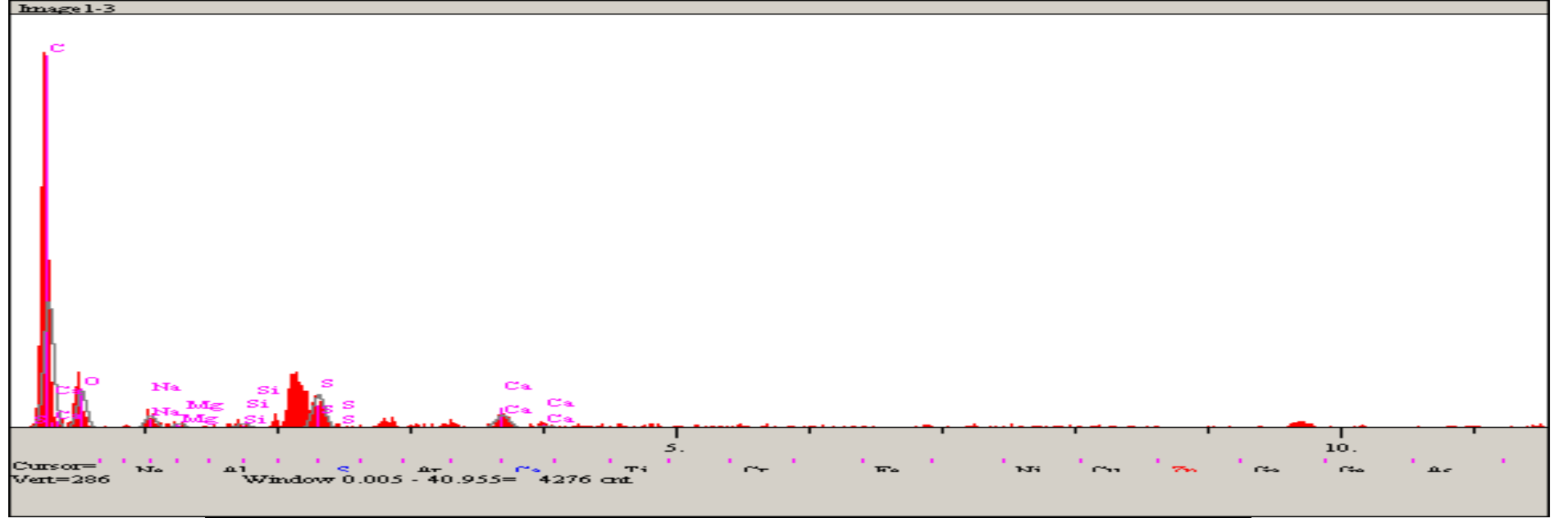
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	321.73	11.343	62.262	wt.%	
O	Ka	126.01	7.099	36.078	wt.%	
Na	Ka	20.91	2.892	0.868	wt.%	
Al	Ka	4.94	1.405	0.112	wt.%	
S	Ka	33.16	3.641	0.680	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-6. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



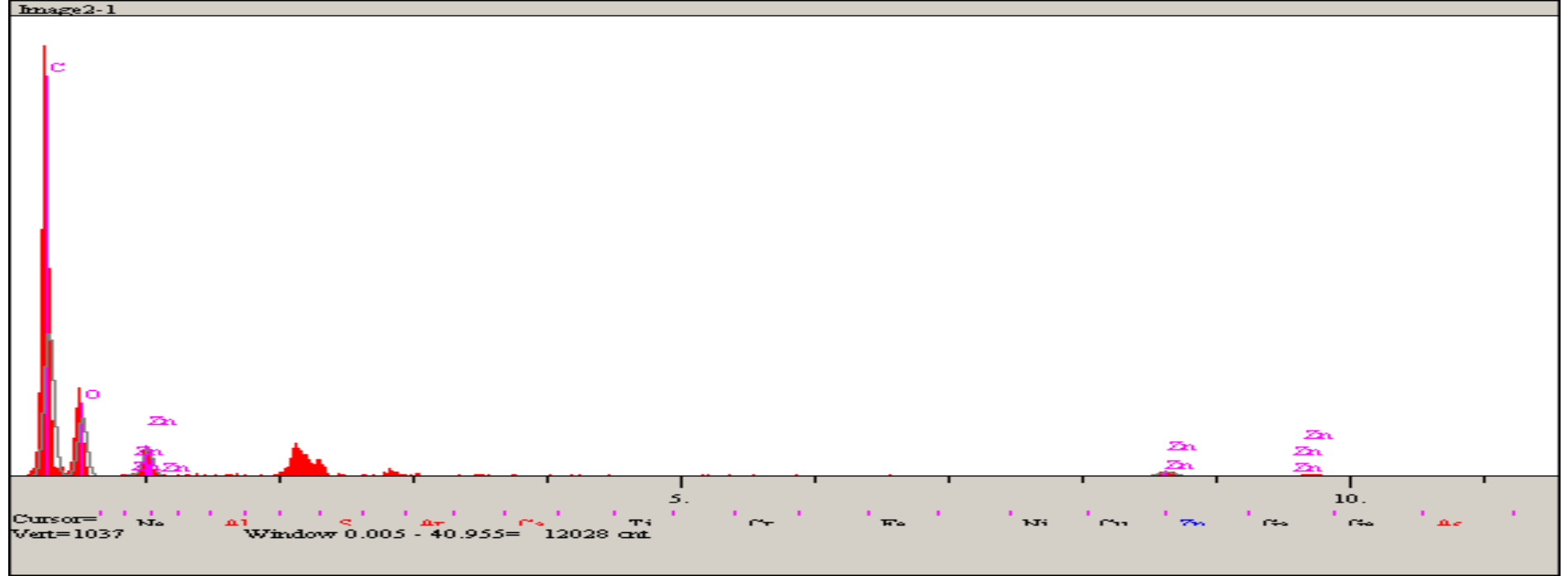
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	60.21	4.905	62.815	wt.%	
O	Ka	24.78	3.147	31.562	wt.%	
Na	Ka	8.42	1.835	1.403	wt.%	
Mg	Ka	5.50	1.483	0.619	wt.%	
Si	Ka	4.06	1.274	0.333	wt.%	
S	Ka	28.41	3.369	2.429	wt.%	
Ca	Ka	8.05	1.794	0.839	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-7. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



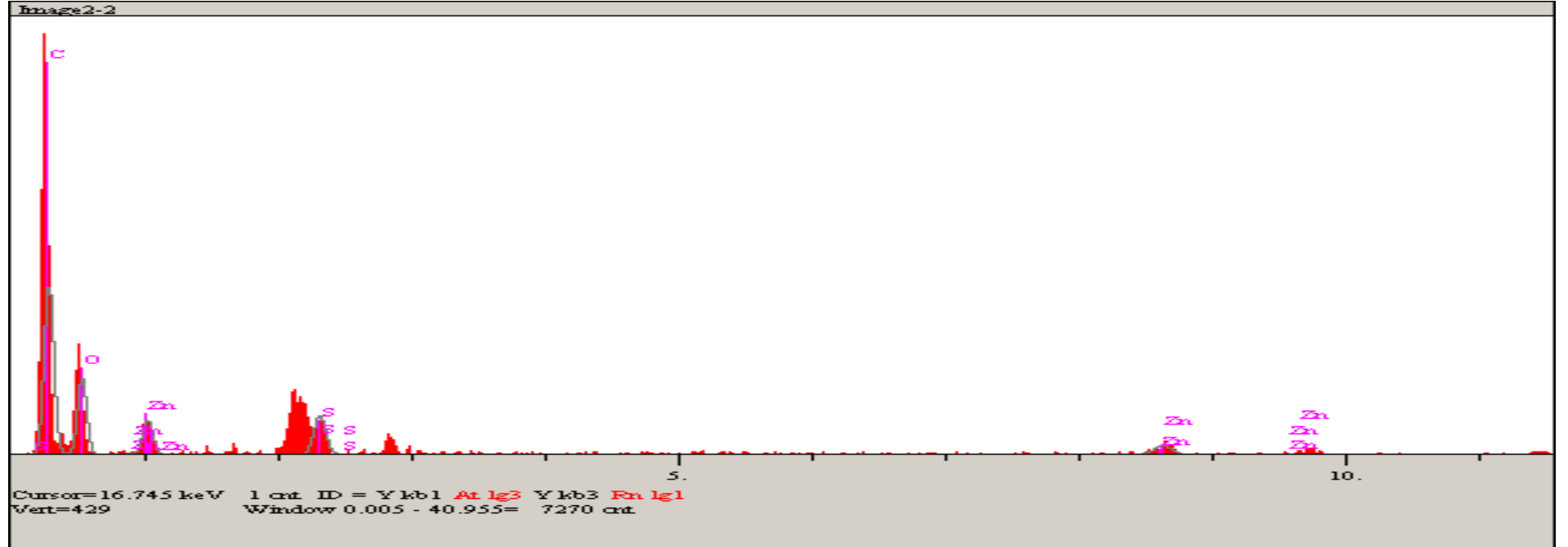
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	80.77	5.681	67.795	wt.%	
O	Ka	21.90	2.958	27.488	wt.%	
Na	Ka	8.00	1.788	1.178	wt.%	
Mg	Ka	3.32	1.152	0.331	wt.%	
Si	Ka	3.44	1.173	0.251	wt.%	
S	Ka	25.16	3.171	1.925	wt.%	
Ca	Ka	11.02	2.098	1.032	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-8. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



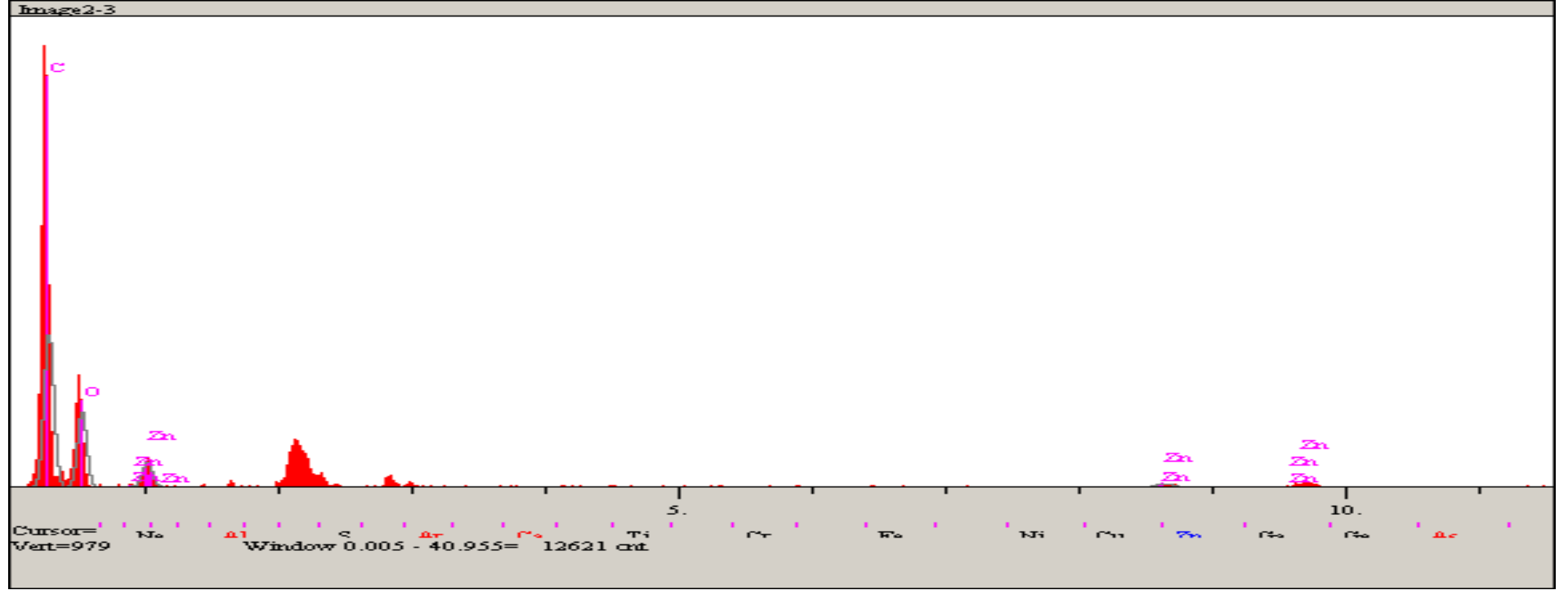
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	299.03	10.932	62.289	wt.%	
O	Ka	113.74	6.742	35.487	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Zn	Ka	17.23	2.624	2.223	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-9. 20°C’ de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



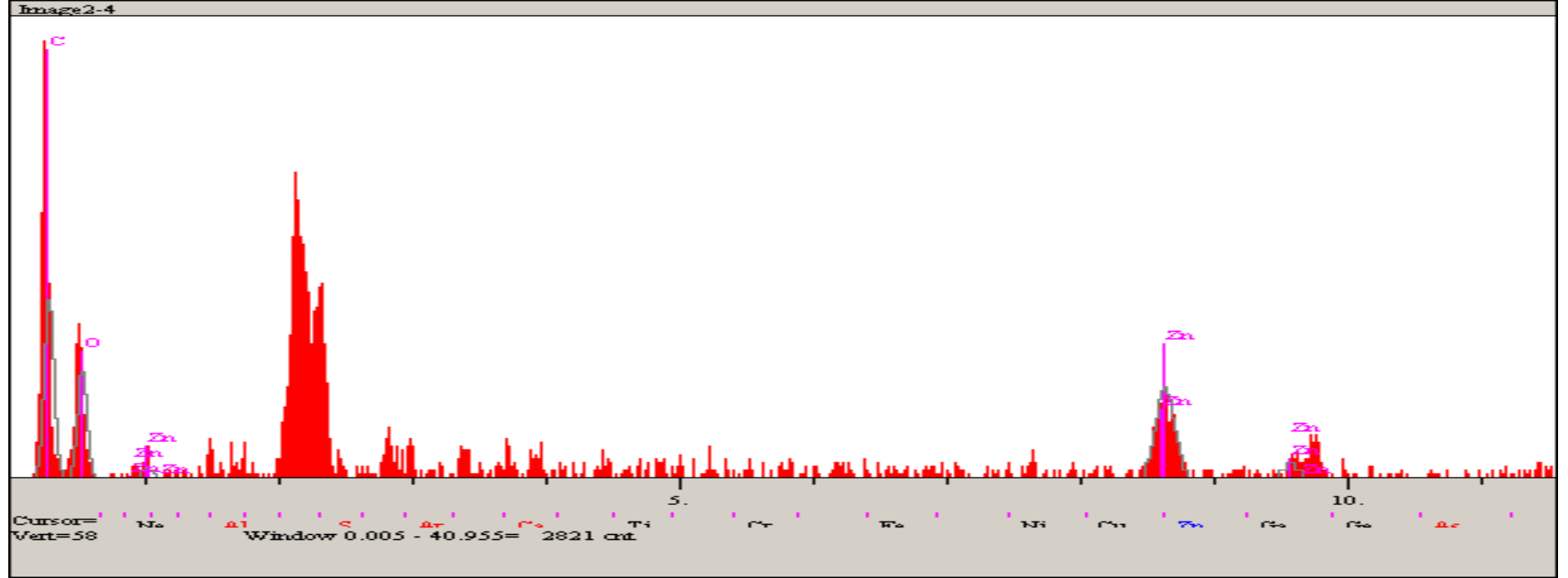
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	152.11	7.798	62.473	wt.%	
O	Ka	64.37	5.073	32.642	wt.%	
Na	Ka	1.86	0.861	0.139	wt.%	
S	Ka	42.75	4.134	1.562	wt.%	
Zn	Ka	15.59	2.496	3.184	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-10. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



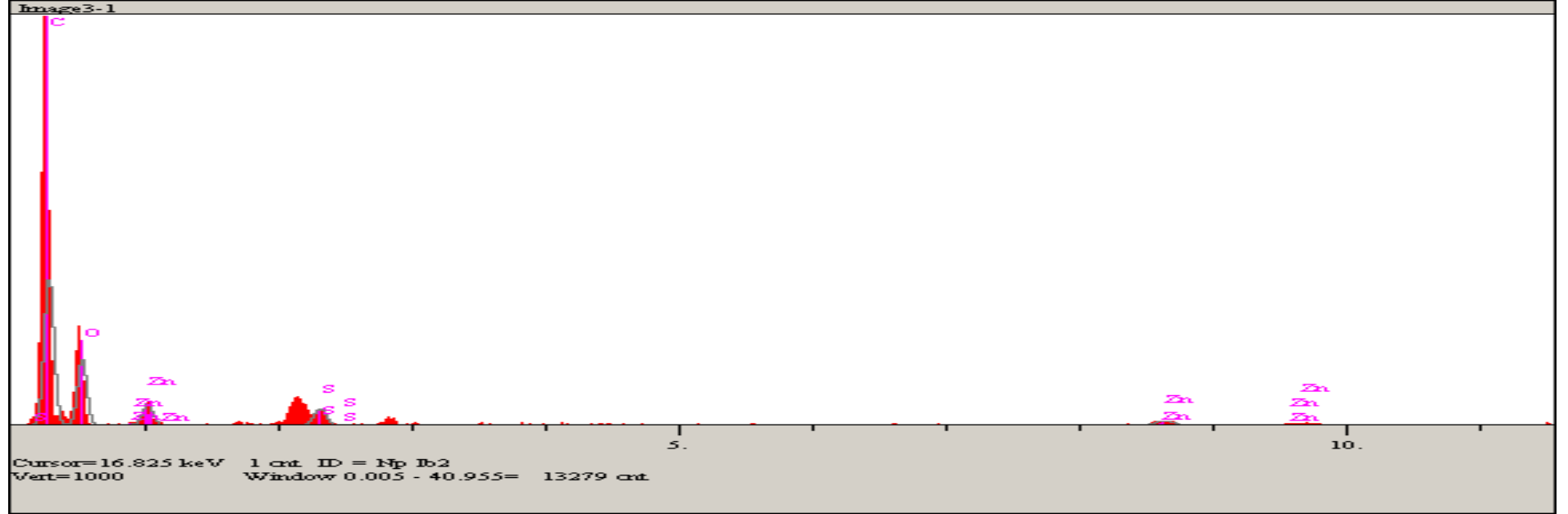
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	294.12	10.844	59.548	wt.%	
O	Ka	135.06	7.348	38.721	wt.%	
Na	Ka	0.13	0.226	0.006	wt.%	
Zn	Ka	13.80	2.349	1.725	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-11. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



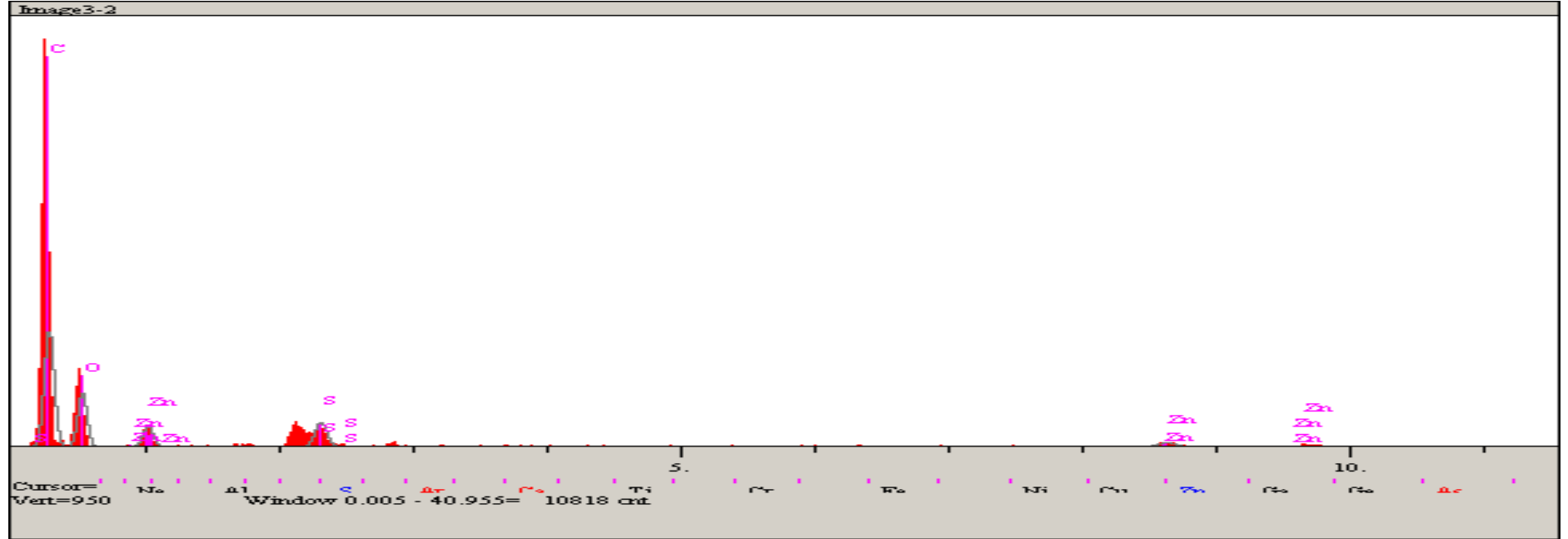
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	20.75	2.880	56.349	wt.%	
O	Ka	11.87	2.178	24.680	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Zn	Ka	19.88	2.819	18.970	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-12. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



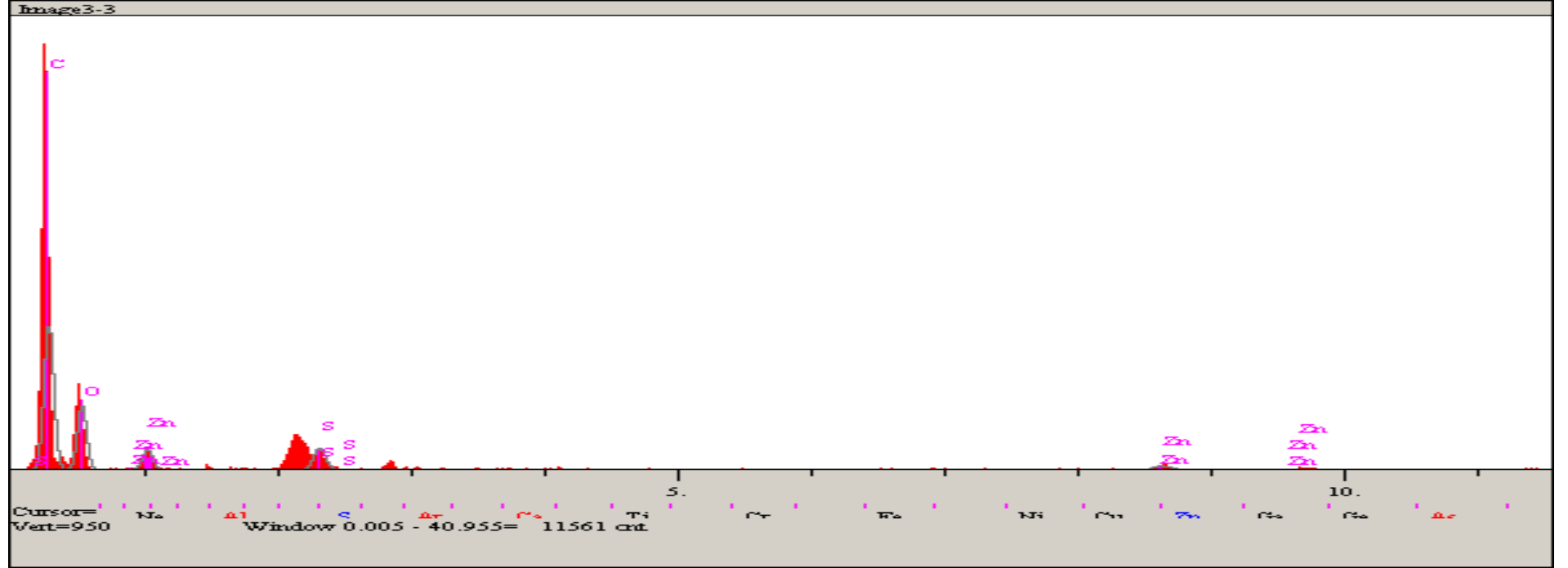
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	329.03	11.471	61.822	wt.%	
O	Ka	137.53	7.416	35.328	wt.%	
Na	Ka	2.81	1.060	0.109	wt.%	
S	Ka	44.93	4.239	0.844	wt.%	
Zn	Ka	17.94	2.678	1.897	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-13. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



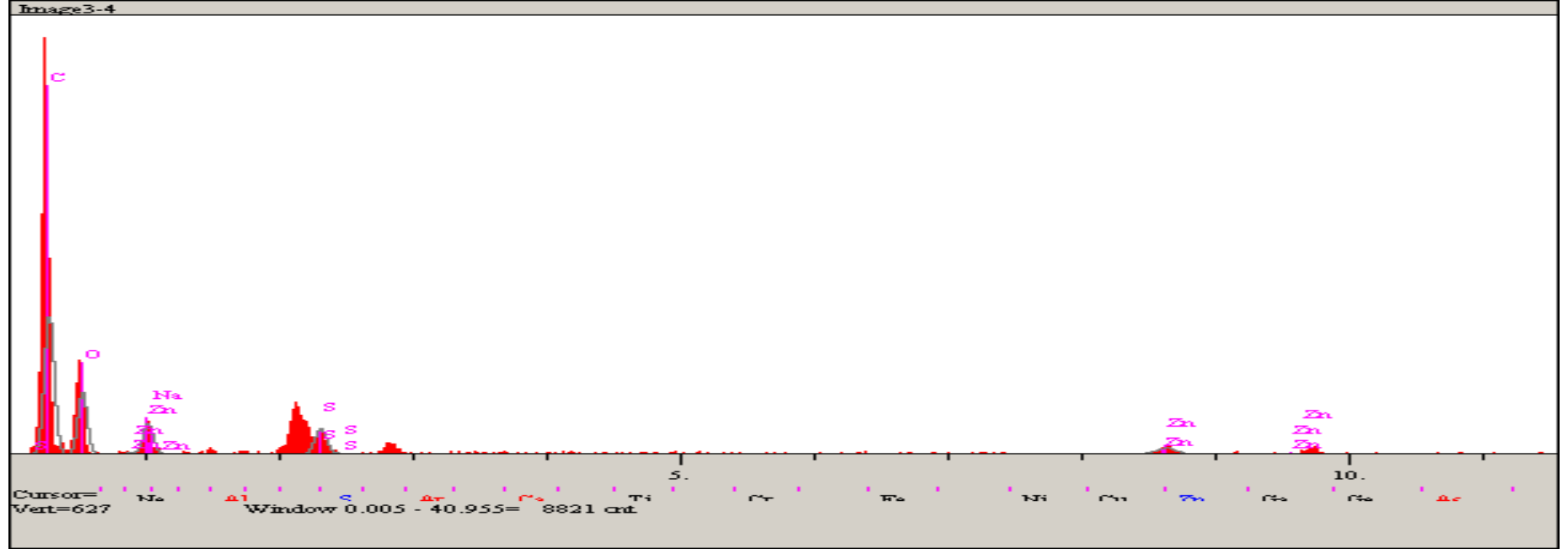
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	236.04	9.716	62.120	wt.%	
O	Ka	101.08	6.359	34.314	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
S	Ka	59.35	4.872	1.452	wt.%	
Zn	Ka	15.35	2.478	2.114	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-14. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



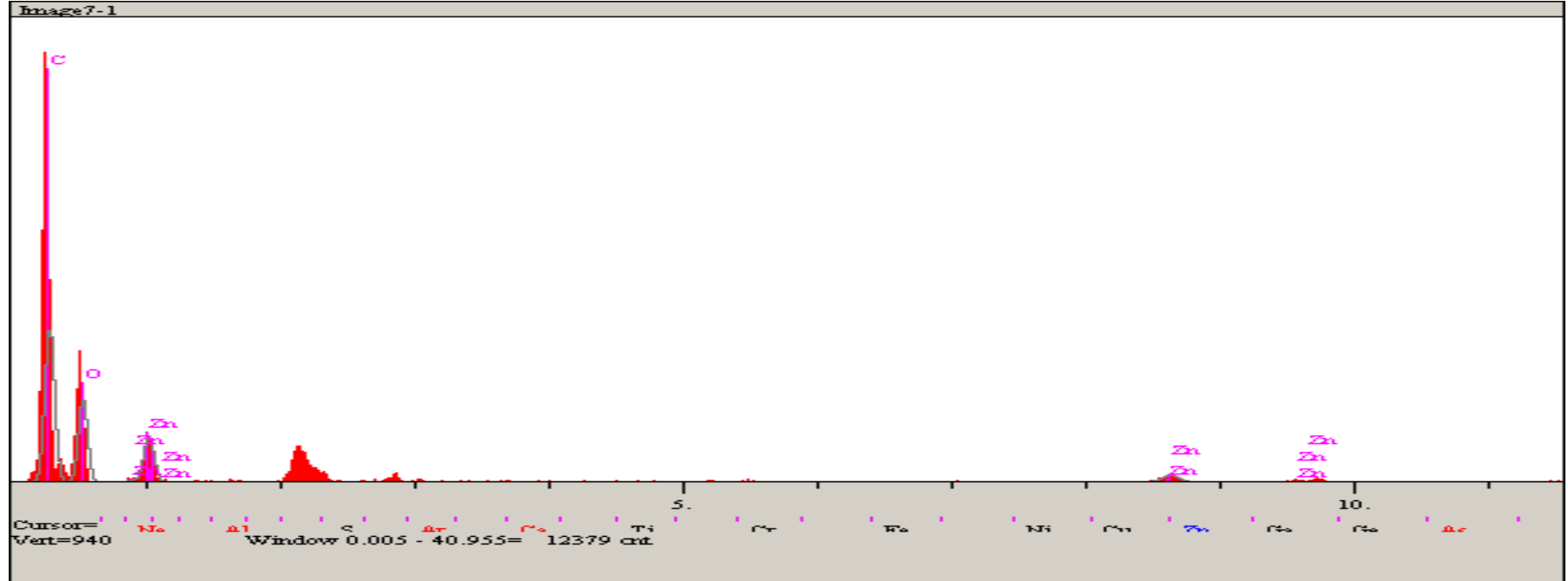
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	279.17	10.565	62.164	wt. %	
O	Ka	116.03	6.811	34.903	wt. %	
Na	Ka	1.73	0.831	0.077	wt. %	
S	Ka	51.67	4.545	1.122	wt. %	
Zn	Ka	14.16	2.379	1.734	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Ek-15. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



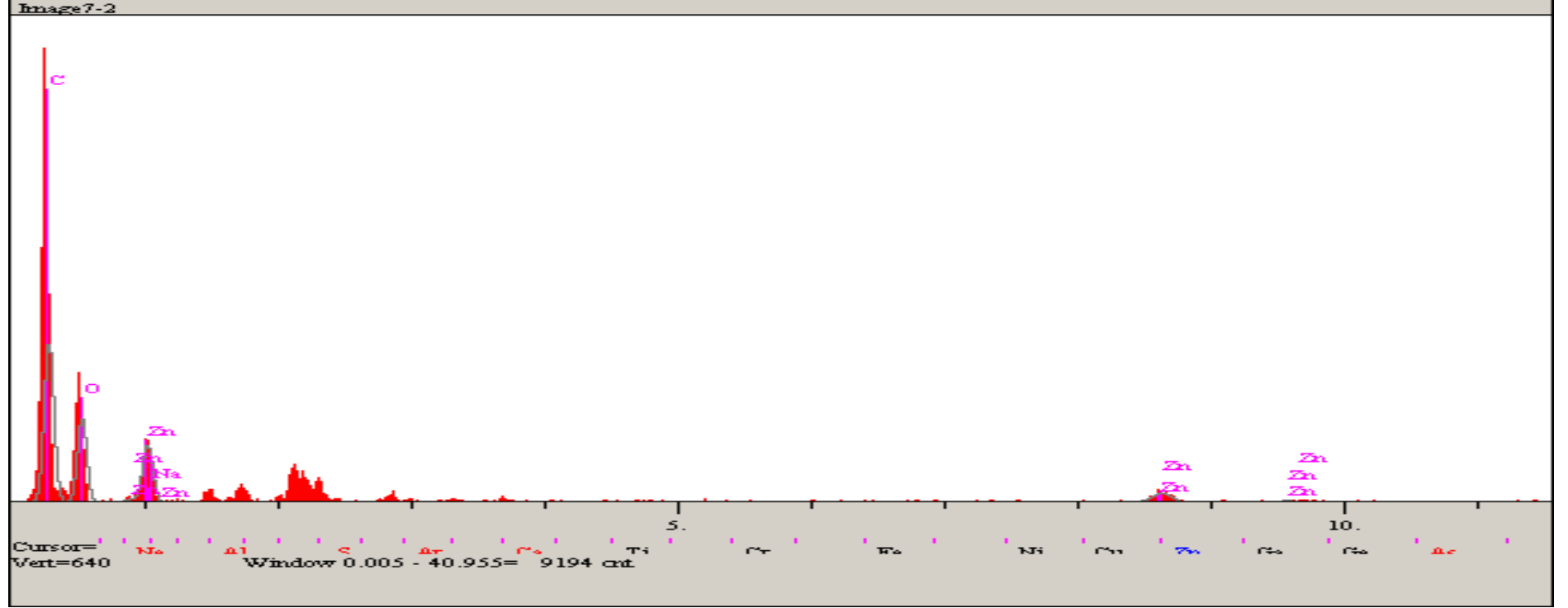
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	182.84	8.550	62.549	wt.%	
O	Ka	75.48	5.494	33.310	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
S	Ka	40.45	4.022	1.287	wt.%	
Zn	Ka	16.01	2.531	2.854	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-16. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



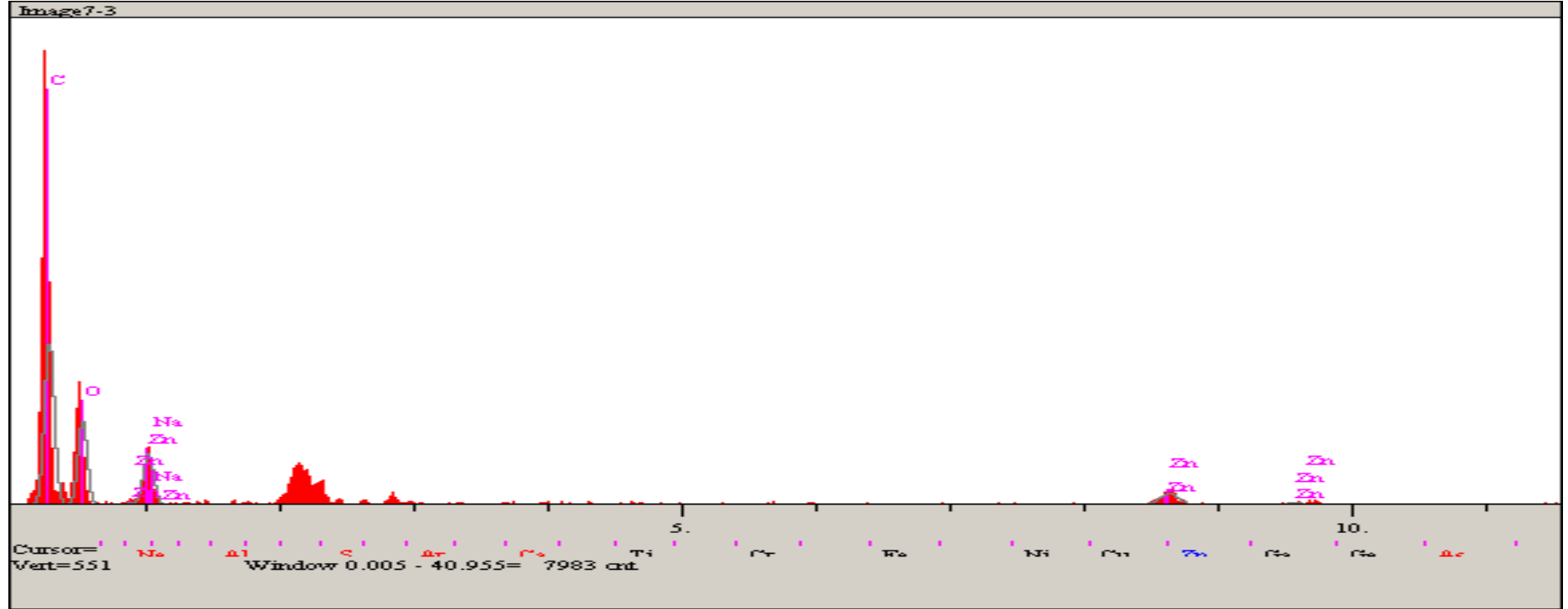
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	285.55	10.686	58.497	wt.%	
O	Ka	143.51	7.576	38.665	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Zn	Ka	23.64	3.075	2.838	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-17. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



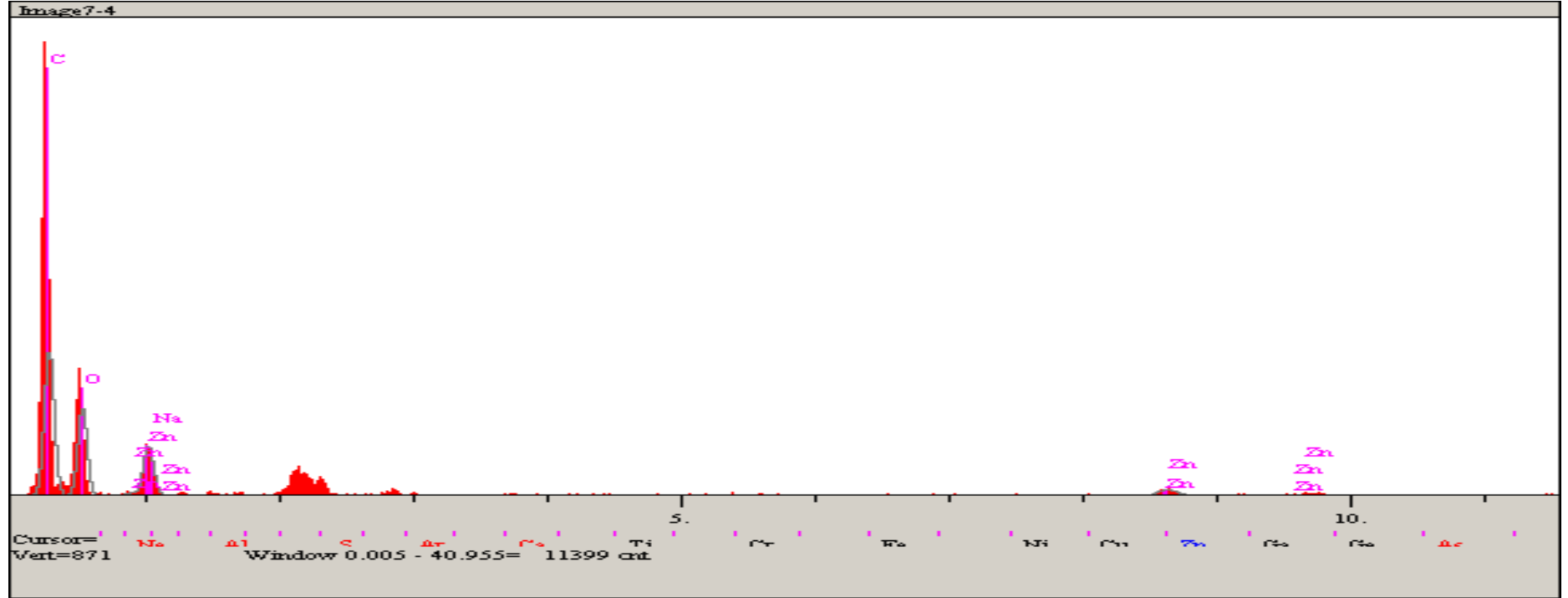
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	192.12	8.766	58.927	wt.%	
O	Ka	94.51	6.148	37.281	wt.%	
Na	Ka	3.18	1.128	0.211	wt.%	
Zn	Ka	20.56	2.867	3.582	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-18. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



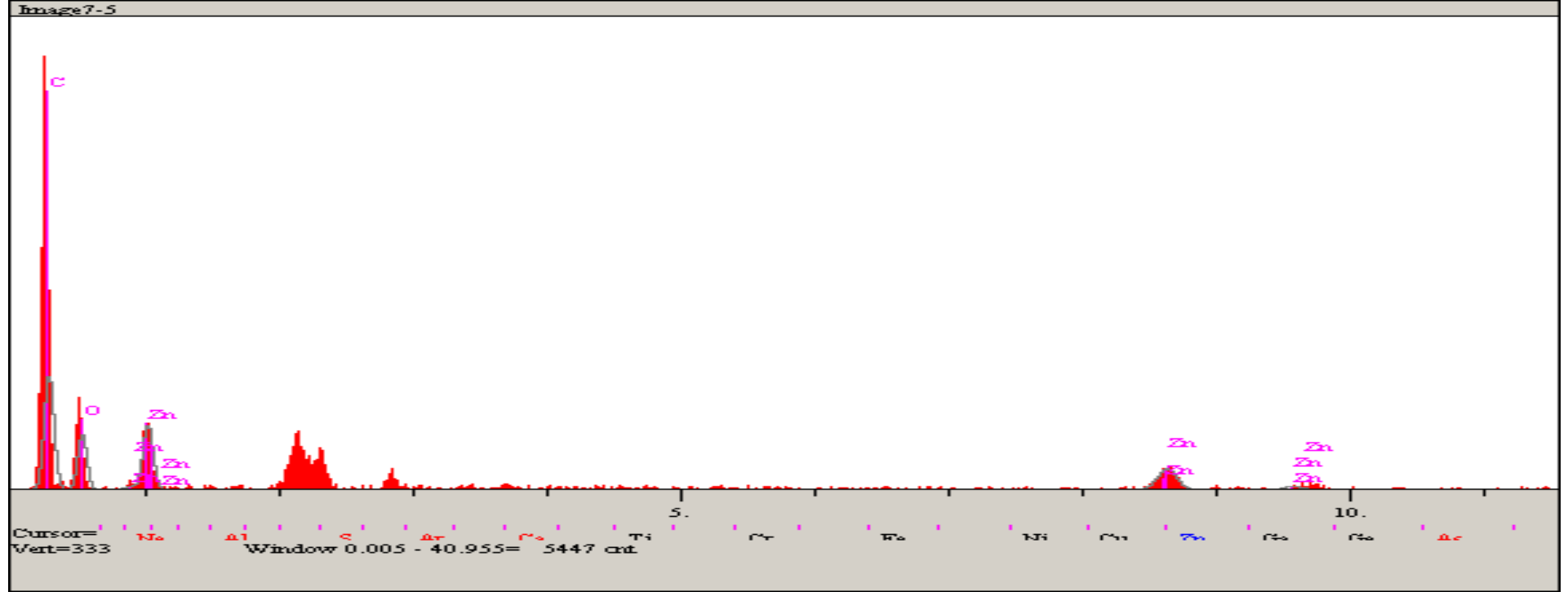
Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	169.45	8.232	59.351	wt.%	
O	Ka	81.64	5.714	36.117	wt.%	
Na	Ka	1.02	0.640	0.076	wt.%	
Zn	Ka	22.98	3.031	4.456	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-19. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	242.27	9.841	56.735	wt.%	
O	Ka	137.37	7.410	40.267	wt.%	
Na	Ka	8.53	1.847	0.439	wt.%	
Zn	Ka	18.95	2.752	2.559	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Ek-20. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 5. noktaya ait değerler



Element	Çizgisi	Şiddeti (c/s)	Hata 2-sig	Kons.	Units	
C	Ka	73.79	5.431	60.442	wt.%	
O	Ka	33.53	3.661	29.668	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Zn	Ka	26.00	3.223	9.889	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

ÖZGEÇMİŞ

Sebahat Çırakoğlu, 01.10.1982'de Sakarya' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 2000 yılında Adapazarı Atatürk Lisesinde Fen bilimlerinden mezun oldu. 2001 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü 2005 yılında bitirdi. 2005 yılında aynı üniversite ve bölümde yüksek lisans eğitimine başladı.