

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİÜRE-POLİAMİN REÇİNESİ KULLANILARAK
SULU ÇÖZELTİLERDEN Co(II) İYONUNUN
GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

H.Hayal UÇAR

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

Mayıs 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİÜRE-POLİAMİN REÇİNESİ KULLANILARAK
SULU ÇÖZELTİLERDEN Co(II) İYONUNUN
GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

H.Hayal UÇAR

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 12/06/09 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR
Danışman



Yrd. Doç. Dr. Füsün BOYSAN
Üye

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmamı yöneten, beni tüm çalışmalarımda yürekten destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı titizlikle takip eden çalışmalarımın her aşamasında benden yardımını esirgemeyen ve destek olan Yrd. Doç. Dr. Füsun BOYSAN' a ve Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU' na teşekkür ederim.

Bana her türlü çalışma imkanı sağlayan ve desteklerini benden esirgemeyen Doğa Entegre Geri Dönüşüm Endüstri A.Ş. Genel Müdürü Kerim DAŞKAYA'ya ve çalışma arkadaşlarım'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni büyük fedakarlıklarla yetiştiren ve her aşamada destekleyen çok sevgili anne ve babama, kardeşime ve tüm çalışmalarım boyunca her konuda sürekli desteğini aldığım sevgili eşim İlkay GÜNGÖR'e sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

H.Hayal UÇAR

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	Xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ADSORPSİYON.....	3
2.1. Adsorpsiyonun Tanımı.....	3
2.2. Adsorpsiyonun Tarihçesi.....	5
2.3. Çözeltilerden Adsorpsiyon.....	5
2.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	7
2.5. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları.....	10
2.6. Adsorpsiyon Denge İzotermleri.....	11
2.6.1. Freundlich Eşitliği.....	12
2.6.2. Langmuir Eşitliği.....	13
2.6.3. BET (Brunauer-Emmet-Teller) Eşitliği.....	14
2.6.4. Sips Eşitliği.....	15
2.6.5. Redlich-Peterson Eşitliği.....	16
2.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	17
2.7.1. Pseudo-birinci-derece eşitliği.....	17

2.7.2. Pseudo-ikinci-derece eşitliği.....	18
2.7.3. Elovich eşitliği.....	19
2.8. Koordinasyon Bileşikleri, Şelatlaşma ve Şelatlaşma Yapan Reçinelerle Yapılmış Çalışmalar.....	20
BÖLÜM 3.	
KOBALT.....	23
3.1. Ağır Metallerin Çevrede Bulunuşu ve Zararları.....	23
3.2. Kobaltın Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	24
3.3. Kobaltın Sağlık Açısından Zararları.....	25
3.4. Ağır Metal İçerikleri Bakımından Su Standartları.....	25
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
4.1. Çalışmalarda Kullanılan Materyaller.....	27
4.1.1. TETA Poliüre-poliamin reçinesinin sentezi ve karakterizasyonu	27
4.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler ve metallerin standart çözeltilerinin hazırlanması.....	28
4.2. Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	28
4.3. Deneysel Çalışma Yöntemi.....	29
4.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması.....	30
4.3.2. Çalışma çözeltilerinin hazırlanması.....	30
4.3.3. Kesikli sistemle yapılan çalışmalar.....	30
4.3.4. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiği çalışmaları.....	31
BÖLÜM 5.	
BULGULAR	32
5.1. Poliamin-poliüre Reçinesinin Karakterizasyonu Karakterizasyonu.....	32
5.1.1. Elementel analiz sonuçları.....	32
5.1.2. FT-IR sonuçları.....	32
5.2. Kesikli Deneysel Çalışmalar.....	33
5.2.1. Adsorpsiyona pH etkisinin incelenmesi.....	33
5.2.2. Adsorpsiyona doz değişimi etkisinin incelenmesi.....	34

5.2.3. Adsorpsiyona karıştırma süresi etkisinin incelenmesi.....	35
5.2.4. Adsorpsiyona başlangıç derişimi etkisinin incelenmesi.....	36
5.3. Deneysel Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması.....	37
5.4. Deneysel Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması.....	39
BÖLÜM 6.	
SONUÇ VE TARTIŞMA.....	42
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$: Derece santigrad
C_0	: Metal iyonu başlangıç konsantrasyonu
C_e	: Adsorpsiyon sonu kalan metal iyonu konsantrasyonu
CO	: Karbon monoksit
Co	: Kobalt atomu
CoCl_3	: Kobalt (III) klorür
H	: Hidrojen atomu
H_2	: Hidrojen molekülü
HCl	: Hidroklorik asit
HNO_3	: Nitrik asit
H_2SO_4	: Sülfürik asit
g	: Gram
K	: Langmiur izoterm sabiti
K_F	: Freundlich izoterm sabiti
L	: Litre
M	: Molar
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
mmol	: milimol
Mn	: Mangan atomu
mV	: Milivolt
n	: Freundlich adsorpsiyon şiddeti
nm	: Nanometre
NaOH	: Sodyum hidroksit
NH_3	: Amonyak gazı
O	: Oksijen atomu
O_2	: Oksijen molekülü

R	: Korelasyon katsayısı
q_e	: Dengede birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı (mg/g)
q_t	: t zamanında birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı (mg/g)
t	: zaman (dak)
X_m	: Adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili sabit
μ	: Mikro
μm	: Mikrometre
ΔG	: Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	: Entropi değişimi (kJ/mol)
V	: Vanadyum atomu
AAS	: Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi
dak	: Dakika
EPA	: Environmental Protectect Agency
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
ISO	: International Organization for Standardization
KSN	: Karma sentetik numune
M.Ö.	: Milattan önce
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TETA (T)	: Trietilen tetraamin
TDI	: Toluen diizosiyanat
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
TOC	: Toplam organik karbon
TÜBİTAK(MAM)	:Türkiye Bilimsel ve Tenik Araştırmalar Kurulu (Marmara Araştırma Merkezi)
WHO	: World Health Organization

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1.	TETA poliüre-poliamin reçinesinin sentezi.....	27
Şekil 5.1.	TETA poliüre-poliamin reçinesinin FT-IR spektrumları.....	33
Şekil 5.2.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda pH etkisi.....	34
Şekil 5.3.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda doz etkisi.....	35
Şekil 5.4.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi.....	36
Şekil 5.5.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda başlangıç derişimi etkisi.....	37
Şekil 5.6.	Co(II) iyonu adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	38
Şekil 5.7.	Co(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği.....	38
Şekil 5.8.	Co(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği.....	39
Şekil 5.9.	Co(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği.....	40
Şekil 5.10.	Co(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği grafiği.....	41

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	AAS çalışma aralıkları.....	28
Tablo 5.1.	TUBİTAK MAM'da yapılan elementel analiz sonuçları.....	32
Tablo 5.2.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda pH'nın etkisi.....	34
Tablo 5.3.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda adsorban dozu etkisi.....	35
Tablo 5.4.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi.....	36
Tablo 5.5.	TETA ile adsorpsiyonda başlangıç derişiminin etkisi.....	37
Tablo 5.6.	Co(II) iyonu için Langmiur ve Freundlich eşitliği değerleri.....	38
Tablo 5.7.	TETA polimeri ile adsorpsiyonda Langmiur ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	39
Tablo 5.8.	TETA polimeri ile Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri.....	40
Tablo 5.9.	TETA polimeri ile Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri.....	41

ÖZET

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

Bu çalışmada, sulu çözeltilerin Co(II) iyonunun giderilmesi için toluen diizosiyanatın (TDI) triethylene tetramin (TETA) ile reaksiyonundan TETA poliamin-poliüre reçinesi sentezlenmiştir. Bu reçine, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi alınarak ve elementel analizi yapılarak karakterize edilmiştir.

Kesikli çalışmalarda, adsorpsiyona pH, adsorban dozu, karıştırma süresi ve başlangıç konsantrasyonu etkisi incelenmiş, adsorpsiyon sonuçları Langmiur ve Freundlich izotermi ile Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik eşitliklerine uygulanmıştır.

İzoterm ve kinetik incelemeleri sonucunda TETA reçinesi ile adsorpsiyonun Freundlich eşitliğine ve Pseudo birinci ve Pseudo ikinci derece eşitliğine uygunluğu saptanmıştır.

Langmiur eşitliğinde hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 23,31 mg/g olarak bulunmuştur.

THE INVESTIGATION ON THE REMOVAL OF Co(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING POLYUREA-POLYAMINE RESINS

SUMMARY

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

In this study, TETA polyamine-polyurea resin was synthesized from reaction of toluen diisocyanate with triethylene tetramine (TETA) for the removal of cobalt ions from aqueous solutions. The product was characterized by using FT-IR and elemental analysis.

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

As results of isotherm and kinetic investigations, the adsorption were fitted well to Freundlich isotherm adsorption and Pseudo first order and Pseudo second order kinetic models.

Maximum adsorption capacity of resin was calculated from Langmiur isotherms as 23,31 mg/g.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesi doğanın temizleme gücünün üstünde olan yüklerin çevrede oluşturduğu birikimler şeklinde tanımlanabilir ve temel nedeni insan etkileri ile ortaya çıkan atıkların, doğanın kendiliğinden giderme yeteneğini aşmasıdır [1]. Çağımızda doğal dengeyi ve canlıları tehdit eden en önemli tehlikelerin başında çevre sorunları gelmektedir. Bu sorunlardan birisi de ağır metal kirliliğidir [2]. Ağır metal iyonlarının oluşturduğu çevresel kirlilik insan sağlığı açısından önemli problemler arasında yer almaktadır. Ağır metal iyonları yaşam organizmalarında birikmelerinden dolayı artan önemli ekotoksikolojik bir risk oluşturmaktadır. Bu toksik etkiye sahip metal iyonları farklı yollardan yaşam organizmalarına girmektedir [3].

Son zamanlarda gazete haberlerinde ağır metal tanımı ile kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zarar geliştirilerek sık sık ağır metallerin çevresel problemlere neden oldukları yer almaya başlamıştır. Bu gruba kurşun, kadmilyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere çok sayıda metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapsolmuş olarak bulunmaktadır. Ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan geleneksel tekniklerin en büyük dezavantajı, ağır metal iyonlarının istenilen seviyelere çekilmelerinde verimlerinin düşük olmasıdır [4,5].

Bunların sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Kirletici olarak ağır metallerin en önemli kaynağı endüstridir [6]. Ağır metaller, su kaynaklarına endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yer altı sularına ulaşmasıyla geçmektedirler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelmekte ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çökmekte ve bu

bölgede zenginleşmektedirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselmektedir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli artmaktadır. Ağır metallerin çevreye yayınımlarında da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir [4,5].

Ağır metal gideriminde metal giderme yöntemleri arasında yer alan kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım, iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi pek çok toksik organik bileşikte olduğu gibi metal gideriminde de sıklıkla kullanılan etkin bir yöntemdir [7].

Bu çalışmada poliüre-poliamin sentezlenerek, sulu çözeltilerden Co(II) iyonlarının adsorpsiyon ile uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bunun için poliüre-poliamin reçinesi kullanılarak, Co(II) iyonları içeren sulu çözeltilerden etkin adsorpsiyon değişkenlerine göre adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Çalışma sonunda uygun adsorpsiyon değişkenleri tespit edilmiştir.

BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir yüzeyde tutundurulması işlemidir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbant denmektedir. Adsorbantlar bir ya da birden fazla sayıda olabilmektedir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorban olarak isimlendirilmektedir. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır [8].

Adsorbe olan cisimler, ya Van der Valls kuvvetleri veya valens bağları ile diğer cismin yüzeyinde bir veya iki molekülden daha fazla kalınlıkta bulunamazlar [9]. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorbant ve adsorbanın etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri göstermektedir [8]. Adsorpsiyon tekniği çok hassastır; yani, verilen bir absorplayıcı, ancak belirli çeşit iyon ve molekülleri adsorbe edebilmektedir. Seçilen bir adsorbanın, ne tür iyonları (maddeleri) adsorbe edebileceği daha önceden bilinirse, bunun bir çok yararlı uygulamaları olabilmektedir. Örneğin, bazı maddelerde istenmeyen boya veya bir kokunun uzaklaştırılması, bazı karışımların ayrılması, maden cevherlerinin konsantrasyonu ve muhtelif saflaştırma işlemleri için adsorpsiyon tekniğinden faydalanılabilmektedir. Örneğin, Birinci Dünya Harbinde Almanların klor gazını zehirli gaz olarak kullandıklarında, müttefik kuvvetleri havadaki kloru adsorbe etmeğe yarayan aktifleştirilmiş kömürlü maskeleri kullanmışlardır [9].

Adsorban olarak çeşitli doğal ve sentetik maddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon, metal hidroksitler, tarım atıkları, kimyasal olarak modifiye edilmiş odun kökenli maddeler, polietilen tereftalat lifi gibi selülozik ve polimerik malzemeler ve reçineler sayılabilmektedir. Aynı zamanda şelatlaşma yapan reçineler,

taşıyıcı matriksler, polimerik hidrojeller ve mikrosiferlerden oluşan spesifik adsorbanlar endüstriyel atıklardan metallerin seçici ekstraksiyonu için kullanılmaktadır [10]. Polimer ve karbonlu olmak üzere iki tür reçine bulunmaktadır. Polimer türü, polar sıvı içindeki nonpolarları veya non-polar içindeki polarları ayırabilirler. Karbonlu reçineler ise aktif karbonla polimer adsorbanlar arası bir özelliğe sahiptirler. Reçineler yatak veya kolonlar halinde olup, atıksu bu kütle içerisinden geçirilmektedir. Adsorplama kapasitesine erişildikten sonra buhar, asit, kostik, tuz veya solvent (metanol, etanol, aseton, izopropanol v.s) ile rejenere edilmektedir [11,12].

Adsorpsiyon dayandığı kuvvetlerin tabiatına bağlı olarak kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [13].

Fiziksel adsorpsiyon da, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Bu kuvvetler seçimsel olup adsorbanın bütün yüzeyini ilgilendirmektedir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup en çok 10 kkal/mol mertebesinde dir. Adsorplanan moleküller birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon halinde bir denge vardır, olay çift yönlüdür [13].

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan molekülle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki bir reaksiyondan ileri gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon ısısı 10 kkal/mol'den fazladır ve bir bağ oluşum enerjisi seviyesindedir. Adsorplanmış moleküller tek tabaka kalınlığındadır. Ayrıca adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen merkezlerde kendini göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon tek yönlüdür [13].

Bununla beraber bazı şartlar altında bu iki tip adsorpsiyon aynı anda meydana gelebilmekte ve aralarında kesin bir sınır saptanamamaktadır [13].

2.2. Adsorpsiyonun Tarihçesi

Adsorpsiyonun bilinen ilk kullanımı Mısırlılar ve Sümerler tarafından M.Ö. 3750 yılında başlamıştır. Mısırlılar M.Ö. 1550 yılında tıbbi amaçlarla kömürü kullanmışlardır. M.Ö. 460 yıllarında Hippocrates ve Pliny bir çok enfeksiyonun giderilmesi amacı ile odun kömürünün kullanımını gündeme getirmişlerdir. Aynı dönemde Phoenicianlar içme suyunu temiz hale getirmek için odun kömürünü kullanmışlardır. Böylelikle de adsorpsiyonun ilk kullanımı çevresel amaçlara dayanılarak gündeme gelmiştir. Claudius Galen (M.Ö.157), bir çok rahatsızlığın önlenmesi ve giderilmesi için de bitki ve hayvan kaynaklı karbonların kullanımını gündeme getirmiştir. Scheele (1773) adsorpsiyon ile bağlantılı ilk kantitatif gözlemleri yapmıştır ve odun kömürünün ısıtıldığında havayı açığa çıkardığını ve soğutulduğunda ise tekrar adsorpladığını deneysel olarak göstermiştir [14]. Fontana (1777) tarafından kalsine edilmiş odun kömürünün çeşitli gazları kendi hacminin birkaç katı kadar miktarını adsorpladığı bulunmuştur. 1814 yılında Saussure de her katının bir adsorpsiyon gücünün olduğunu bunun da katının açığıdaki yüzey alanına bağlı olduğunu bulmuştur. Adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kaiser tarafından önerilmiştir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon farklıdır. Absorpsiyon bir maddenin, katı madde içinde boşluklarda ilerlemesi olarak tanımlanmıştır. Daha geniş anlamda bu iki terim birleştirilmiş, sorpsiyon olarak 1909 yılında Mc Bain tarafından önerilmiştir [13].

2.3. Çözeltilerden Adsorpsiyon

Bir çözeltide çözünmüş maddenin adsorpsiyonu yüzey gerilimindeki değişiklikten ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelmektedir. Yüzey gerilimindeki değişikliklerden meydana gelen adsorpsiyonda yüzey gerilimini azaltan cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazladır. Bu durumda adsorpsiyon olmaktadır [15].

Çözünmüş bir bileşiğin adsorban tarafından adsorpsiyonunun üç adımda gerçekleştiği belirtilmektedir;

1- Film difüzyonu: Adsorplanacak olan çözünen moleküller, adsorbanın parçacıklarının içine girerek yüzey filmi oluşturmaktadırlar.

2-Gözenek difüzyonu: Adsorban gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine doğru çözünen moleküllerin göçünü içermektedir.

3-Adsorban Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması: Çözünen molekül, adsorban gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelmektedir [16].

Yüzey gerilimini arttıran cisimlerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonu sıvı içindekinden daha azdır. Bu durumda desorpsiyon olmaktadır. Yüzey geriliminden meydana gelen adsorpsiyonda şu özellikler görülmektedir [15].

1-Adsorplanan madde miktarı, çözünen maddenin konsantrasyonuna bağlı olmaktadır.

2- Adsorpsiyon iki yönlüdür, kimyasal adsorpsiyon durumunda tek yönlü olmaktadır.

3- Bir madde, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetli adsorplanmaktadır. Adsorplanmış madde kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir cisim tarafından adsorban yüzeyinden alınabilmektedir [15].

Elektrostatik kuvvetlerden meydana gelen adsorpsiyonda eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelmektedir. Bu fark ara yüzeyin bir tarafını pozitif diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayırması oluşmaktadır. Eğer fazın birisi katı diğeri bir elektrolit çözeltide ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilmektedir. Katı yüzeyin pozitif yüklendiğini varsayılırsa, elektrolit çözelti negatif yüke sahip olmaktadır. Çözelti içinde iyonlarla solid yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel şekilde yapısını tayin etmektedir. Eğer negatif iyonlar, pozitif solid üzerine özel bir şekilde adsorbe olmamış ise çift tabaka tamamıyla diffüzlenmektedir. Eğer negatif iyonların

hafif bir özel adsorpsiyonu varsa bir miktar negatif iyon yaklaşık bir molekül çapı uzaklığında yetişmektedir [15].

2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesi süresince, çözeltildeki kirletici adsorban tarafından tutularak çözeltilden uzaklaştırılmaktadır. Adsorbe olan moleküllerin çoğu porların yüzeylerinin oluşturduğu geniş bir alana adsorbe olurken, pek azı partikülün dış yüzeyinde adsorbe olmaktadır. Kirleticinin çözeltil fazından adsorbana transferi, adsorban tarafından adsorplanan kirleticinin konsantrasyonunun çözeltildeki konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar sürmekte ve dengeye ulaşıldığında transfer olayı durmaktadır. Katı ve sıvı fazlar arasındaki kirleticinin denge dağılımı adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve belirli bir sistemin kapasitesini tespit etmede yardımcı olmaktadır. Mühendisler için eşit öneme sahip parametrelerden biri de sistemin dengeye ulaştığı, hızı belirleyen kinetiktir. Adsorpsiyon hızı, arıtım için gerekli olan alıkonma zamanını belirlemekte ve bu yüzden karbon temas sistemlerinin boyutlarını doğrudan etkilemektedir [17].

Proses kinetiği, kirleticilerin çözeltilden karbon taneciklerindeki porlara transfer hızını açıklamaktadır. Adsorpsiyon hızında proses boyunca üç farklı mekanizma işlemektedir. Bunlar:

1-Adsorbe olacak molekül ilk olarak ana çözeltilden adsorbanın yüzeyine taşınmalıdır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, molekülün adsorbani çevreleyen çözücü filmi geçmesi gerekir ki bu olaya “film diffüzyonu” adı verilmektedir.

2- Adsorbant molekülü, porun adsorbe olacağı iç yüzeyine taşınmalıdır. Bu proses ise “por diffüzyonu” olarak adlandırılmaktadır.

3- Adsorbant molekülünün porların iç yüzeyine adsorbe olmasıdır [17].

Adsorpsiyon hızını ve adsorbe olan miktarı etkileyen bir çok parametre vardır. Bu parametrelerden önemli olan birkaçı: Karıştırma hızı, adsorbanın karakteristikleri, adsorbantın çözünürlüğü, adsorbant moleküllerinin boyutu, pH ve sıcaklıktır [16,17].

1- Adsorbanın yüzey alanı; kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğü reaksiyonu olumlu yönde artmaktadır. Adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbant ile temasının daha fazla olması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da arttırmaktadır.

2- Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorpsiyondaki temel mantığın adsorbantı, adsorban üzerine almak olduğu daha önce belirtilmişti. Burada adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbant moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme sanslarının artması yani adsorpsiyonun artması anlamına gelmektedir.

3- Adsorbantın çözünürlüğü; bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olmaktadır. Çünkü bu durumda adsorbantı çözeltilen ayırmak zorlaşmaktadır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelmektedir [16].

4- Adsorbantın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine diffüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olmaktadır. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbantın gözeneklere adsorpsiyonu zor olmaktadır. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması anlamına gelmektedir.

5- Adsorbantın iyon yükü; adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbantın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltilen adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor denebilir.

6- Çözeltinin pH değeri; parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbant, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulmaktadır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artmaktadır. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına girmektedirler. Bu da yüzeyin adsorbant molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

7- Ortam sıcaklığı; adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılmaktadır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artmaktadır. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon, sıcaklığın artması ile artacaktır.

8- Çözelti karışımları; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

9- Yüzey gerilimi; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı 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 yüzey bir nevi genişletilmiş, artırılmış olur. 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 [16].

10- Adsorbantın diğer özellikleri; adsorbantın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkilemektedir. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorbantlar hidrofilitirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbantlar ise genelde

hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbantlar, polimer adsorbantlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözültideki moleküllerin lifobik (çözülti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir.

11- Basınç; gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözültülerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir.

2.5. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları

Metal cilası, madencilik ve mineral arıtma, dericilik, kömür madenciliği ve yağ rafinerisi gibi bazı sektörlerden kaynaklı ağır metaller su kirliliğine sebebiyet vermektedir. Ancak arıtma yöntemlerinin seçimi, kirleticilerin konsantrasyonu ve arıtma maliyetleri üzerine odaklanmaktadır. Ekonomik sebeplerden dolayı, alternatif düşük-maliyetli ve doğal olan materyaller ve yöntemler atık suyun arıtılmasında kullanılmaktadır [18].

Adsorpsiyonun birçok alanlarda önemli uygulamaları vardır. Çevre mühendisliği alanında katı adsorbanlarla atıksudaki kimyasal ve biyolojik kirleticiler tutulmakta, kötü kokular giderilebilmekte, uygun ve ucuz adsorban temini durumunda bu işlemler verimli olmaktadır. Katıların gazları adsorplamasından gaz maskeleri yapımında, vakum yapımında faydalanılmaktadır. Çöktürme işleminde adsorpsiyonun önemi büyüktür. Bazı maddeler bazı iyonları seçici olarak adsorplamaktadırlar. Birçok çözültülerin (örneğin şeker çözültisi) renklerinin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorbandır. Aktif karbon renk gideriminin yanı sıra koku, tat ve çözünmemiş organik ve inorganik kirlilikleri, klor ve klor bileşiklerini, deterjan, petrol ve sanayi atıklarını, çözücülerini ve ağır metalleri sudan adsorplayabilen bir maddedir. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplaması esasına dayanmaktadır [10].

Adsorpsiyonun diğ er müh im bir kullanma alanı da katalizlerdir. Bir çok kimyasal reaksiyonların hızları, katı kolloid sel maddelerin eklenmesi ile artmaktadır. Örneğ in, gayet ince toz haldeki nikel metali, sıvı yağ ların katı yağ lara çevrilmesini temin eden hidrojenasyon endüstrisinde kullanılmaktadır. Diğ er taraftan, kolloid sel platin, sülfür ik asit imalatında kükürt dioksidin, kükürt triokside oksidlenmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Böyle bir reaksiyonda, reaksiyona giren cisimlerden birinin katalizör yüzeyinde adsorbe olduğ u aş ikardır. Bundan sonra meydana gelen reaksiyon ürünü kolayca katalizörü serbest halde bırakmakta ve böylece katalizör yüzeyi tekrar kullanılmış olmaktadır. Burada adsorbe olan reaktan ile katalizör olarak kullanılan kolloid madde arasında çekme kuvvetleri, reaktanı bir çeş it aktive ettiğ i düşünölmektedir [9].

Sıvı yüzeyinde meydana gelen tutunma da adsorpsiyon çeş itlerine ilave edilebilir. Sıvı-gaz sınırındaki adsorpsiyon, köpüğ ün meydana gelmesi ve yapısını sabit tutması açısından önemlidir. Bu anlamda köpük, gaz veya buharın sıvıdaki çözeltisidir. İlave olarak bazı maddelerin de kullanılması kararlı köpüklerin elde edilmesini sağlar. Örneğ in krema için katalizör yumurta akı, köpüklü söndürme aletlerindeki köpük için katalizör karbon dioksittir. Bu maddeler sıvı gaz yüzeyinde adsorplanmasını ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının kuvvetli bir şekilde tutunmasını sağlamaktadırlar [14,15]

2.6. Adsorpsiyon Denge İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi deney sel sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametrel i modeller geliştirilmiştir [19]. Metal iyonlarının giderilmesi için kurulacak adsorpsiyon sisteminin tasarımında izoterm eş itlik eğ rilerinin uygun korelasyonlar oluşturması önemlidir [10].

Adsorpsiyon, çözeltide kalan madde ile adsorblanan madde arasında bir denge oluş uncaya kadar devam etmektedir. Adsorbant gaz ise konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak belirtilmektedir. Adsorbant çözelti ise,

konsantrasyon kütle birimleri olarak ifade edilmektedir. Adsorpsiyon dengesini açıklamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan izotermiler Langmuir, Freundlich, BET, Sips ve Redlich-Peterson izoterm modelleridir [20].

2.6.1. Freundlich Eşitliği

The Freundlich izoterm eşitliği heterojen adsorpsiyon sistemini açıklayan deneysel bir eşitliktir. Bu model [21,22].

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{şeklinde ifade edilir. Bu eşitliği doğrusallaştırsak:} \quad (1)$$

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (2)$$

şeklini almaktadır.

Bu denklemde;

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

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

K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti (adsorban kapasitesini gösterir)

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

Eşitlik grafiği C_e ile q_e arasında çizilerek K_F Freundlich sabiti ve n adsorpsiyon şiddeti hesaplanmaktadır [10].

Freundlich adsorpsiyon izotermi I. Tip izotermi açıklar fakat adsorplanan maddenin bir limite erişmesi olayını açıklayamaz. Freundlich izotermi, basınç yerine konsantrasyon alınarak çözeltilerden adsorpsiyona uygulanabilmektedir [13].

2.6.2. Langmuir Eşitliği

Adsorpsiyon için en basit ve mantıklı fiziksel izotermdir ve Langmuir izotermi üç varsayıma dayanır [23].

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

Langmuir Denklemi [15, 24, 25];

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{X_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (3)$$

şeklinde ifade edilir

Bu eşitlik şu şekilde doğrusallaştırılabilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot X_m} + \frac{1}{X_m} C_e \quad (4)$$

Bu denklemde;

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

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

X_m : Adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili sabit

K : Adsorbe olan maddenin bağlanma enerjisi ile ilgili sabit

Adsorpsiyonun bir tabakadan sonra devam ettiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinin olduğu yerlerde Langmuir izoterm eşitliği bu davranışını pek açıklayamamaktadır. Bu yüzden bu eşitliğin heterojenlik terimleri ve enerji dağıtım fonksiyonları ile kombine edilerek heterojen adsorpsiyonu da kapsamı üzerinde çalışılmaktadır. Bununla beraber denklem matematiksel açıdan uygun ve kolayca integre edilebildiği için pratik öneme sahiptir [10].

Ancak yapılan varsayımlar; izoenerjistik yüzey, yatay yönde moleküler etkileşimin yok sayılması ve tek tabaka halinde kaplanma, olayı o kadar basite indirgenmektedir ki, model bağıntı bazı durumlarda gerçek bir durumu temsil edememektedir, yine de olayların açıklanması ve tartışılabilmesi açısından bağıntının katkısı büyüktür [25].

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

2.6.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Eşitliği

Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli çok tabakalı adsorpsiyonu tarif etmektedir. Model, her bir tabakaya Langmuir denklemini tatbik etmektedir [26].

Bir BET izotermi tüm basınçlarda geçerli olmayabilir, fakat endüstride katıların yüzey alanlarını belirlemek için yaygın olarak kullanılır [23]. Sistemin başlangıcında adsorplayan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse izoterm, belli bir doygunluk değerinde sabitlenmesi yerine artarak sonsuza gitmesi durumu oluşabilir [15].

BET modelinde de Langmuir Modelinde yapılan kabuller yapılmaktadır. Model her bir tabakaya Langmuir Denklemini uygulamaktadır ve bir tabakanın adsorplamaya

başlaması için bir öncekinin tamamen dolması gerekmediğini kabul etmektedir ve denklem aşağıdaki gibi verilmektedir [10].

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

Bu eşitlik aşağıdaki şekilde de doğrusallaştırılabilir:

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

BET Denkleminde:

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

C_s : Çözeltinin doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

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

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

q_0 : Enerji ile ilgili sabit

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

2.6.4. Sips Eşitliği

Sips eşitliği, Freundlich eşitliğine eşdeğer bir formdur, fakat bu eşitliğin Freundlich eşitliğinden farkı vardır. Bu fark, Sips eşitliği konsantrasyonun belli bir seviyeye gelmesiyle sınırlı bir limitte doygunluğa ulaşmasıdır. Bunun dışında da Freundlich

izotermi ile aynı dezavantajı taşımaktadır. Freundlich izotermi ve Sips eşitliği düşük konsantrasyonlarda (q_e sıfıra giderken) doğru davranışı vermemektedirler [14]. Sistemin heterojenlik karakteristiği olarak kabul edilen ilave bir 'n' parametresi mevcuttur. Eğer 'n' parametresi 1 ise Langmiur Eşitliği ideal yüzeyler için uygun kabul edilmektedir. Sistem heterojenliği, katı veya adsorbe edilen maddeden veya her ikisinin kombinasyonundan doğmaktadır. 'n' parametresi genellikle 1 den büyüktür ve 'n' in değeri arttıkça sistemin heterojenliği de artmaktadır [27]. Sips eşitliği:

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

Eşitliğin grafiği, q_e ve C_e arasında çizilmektedir.

2.6.5. Redlich-Peterson eşitliği

Jossens ve arkadaşları (1978) Langmiur ve Freundlich izotermelerini tek bir denklem ile daha genel ifade edilen Redlich ve Peterson eşitliğini oluşturmuşlardır. Bu izoterm modeli heterojen yüzeyler için eşitliği tanımlamaktadır [14]. Redlich-Peterson Eşitliği:

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

Bu denklemde;

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

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

a,b : Adsorpsiyon sabitleri

n : Heterojenlik faktörü dür.

İzoterm modeli, düşük konsantrasyonlarda Henry Kanununa uymaktadır ve termodinamik açısından da uygunluk göstermektedir. Fakat Redlich-Peterson İzotermi, üç izoterm sabitinin hesaplanmasının daha güç olması dolayısı ile Langmiur ve Freundlich İzoterm modelleri kadar geniş ve pratik uygulama yelpazesine sahip değildir [14].

Eşitliğin grafiği, C_e ye karşı q_e verileri ile çizilmektedir.

2.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon, bir fizikokimyasal süreçtir, bu süreç adsorbant yüzeyine akışkan fazdan kütle transferini içermektedir. Adsorpsiyon kinetiği adsorban ve adsorbant arasındaki etkileşime ve sistem koşullarına bağlıdır [28-30].

Adsorpsiyon prosesinde mekanizma ve reaksiyon hızı önemli etkenlerdir. Kinetik analizi ile adsorpsiyon hızı hesaplanabilir. Bunun durumun formüle edilebilmesi için bir çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan Lagergren (1898) oksalik asit ve malonik asidin odun kömürü ile adsorpsiyonunu formüle etmiştir. Lagergren Eşitliği katı maddenin kapasitesine dayanan sıvı-katı sistemin adsorpsiyonunu tarif eden ilk eşitliktir. Katının adsorpsiyon kapasitesi ve çözeltinin konsantrasyonuna dayanan kinetik eşitliğini ayırmak için Lagergren'in birinci dereceden eşitliği Pseudo-birinci mertebeden eşitlik tanımlanmıştır [29,30].

Adsorpsiyon işlemi için kinetik çalışma önemlidir, çünkü adsorbatın yüksek oranını gösterir ve tüm adsorpsiyon işleminin kalan zamanını kontrol eder. Adsorpsiyon prosesini açıklamak üzere genel olarak üç kinetik model vardır. Bunlar: Pseudo-birinci-derece, Pseudo-ikinci-derece eşitliği, Elovich eşitliği [31].

2.7.1. Pseudo-birinci-derece eşitliği

Pseudo-birinci-derece eşitliği daha çok düşük konsantrasyonlu çözeltiler için uygundur [30]. Sıvı-katı adsorpsiyon sistemlerinde katının adsorplama kapasitesi esas alan, Lagergren tarafından önerilmiş eşitliktir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

şeklini alır.

Bu denklemde:

t : Zaman (dak.)

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

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

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

Eşitliğin grafiği, $\ln(q_e - q_t)$ ye karşı t değerleri alınarak çizilmekte ve k_1 ile q_e değerleri elde edilmektedir [32].

2.7.2. Pseudo-ikinci-derece eşitliği

Pseudo-ikinci-derece eşitliği, bir hız kontrol adımı olarak kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlamaktadır ve bu eşitliğin kullanımındaki amaç katı fazın adsorplama kapasitesini ölçmektir [33].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

t : Zaman (dak.)

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

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

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

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

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (12)$$

Denklem doğrusallaştırılırsa:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

şeklini alır [33].

Pseudo ikinci-derece eşitliği, kontrol prosesinin adsorban ile adsorbat arasındaki elektronların paylaşımı ya da alışverişi yoluyla birleşme değeri güçlerini kapsayan kimyasal bir adsorpsiyon olabileceğini öngörmektedir [33,34].

2.7.3. Elovich eşitliği

Elovich tarafından tarif edilmiş olan eşitlik, yaygın olarak daha çok katı gaz kemisorpsiyon kinetiği için kullanılmaktadır [35]. Elovich Eşitliği aşağıdaki gibidir.

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

Burada α başlangıç sorpsiyon hızı (mol/g.dak) ve β ise desorpsiyon sabitidir (g/mol). Basitleştirilmiş Elovich Eşitliği'nde $\alpha\beta > 1$ olduğu kabul edilir ve sınır koşulları uygulandığında $t=0$ 'da $q_t=0$ olur ve eşitlik aşağıdaki gibi olmaktadır [30]:

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

2.8. Koordinasyon Bileşikleri, Şelatlaşma ve Şelatlaşma İle Yapılmış Çalışmalar

Koordinasyon kimyası, metal iyon veya metal atomu (elektron alıcı-akseptör) ve ligandın (elektron verici donör) etkileşmesi sonucu oluşan yeni bileşikler ve bunların yapılarının aydınlatılmasını kapsar. Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu ile elektron verici grup bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks yada koordinasyon bileşiği denir. Meydana gelen molekül, şelat bileşiği veya şelat olarak adlandırılmaktadır [36].

Prusya mavisi bilinen ilk koordinasyon bileşiğidir. B.M. Tassaert (1789) CoCl_3 ve $\text{NH}_3(\text{aq})$ karışımından $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ bileşiminde sarı kristaller elde etmiştir. Her ikisi de tek başına kararlı bileşikler olmasına rağmen CoCl_3 ve NH_3 ün kararlı başka bir bileşik oluşturmaktadır. İki basit bileşikten oluşan böylesi bileşiklere koordinasyon bileşikleri denmektedir [37].

Koordinasyon bileşikleri, merkez atomu olarak metal içeren iyon veya moleküllerin metal atomunu sardığı bileşiklerdir. Günümüzde suların sertliğinin giderilmesinde, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzimleri inaktif kılmada, oksijen taşıyıcı olarak, metal iyonlarının titrasyonunda, kağıt kromatografisinde, amino asitlerin nicel tayinlerinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır [38].

Ligandların, donör özelliklerinin bağ oluşumunda önemli olması sebebiyle oluşacak koordinasyon bağı, metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak kovalent ve iyonik karaktere sahiptir. Bu sebeple kompleks veya şelat bileşiğinin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına

ve ligandın taşıdığı aktif grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomların elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bu sebepten dolayı koordinasyon bileşikleri, organik ve anorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkmaktadırlar [36].

Kompleks iyonlar meydana getirmede geçiş metalleri belirgin bir eğilime sahiptirler. Bu iyonlar diğer iyonlarla birleşerek koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler. Bir koordinasyon bileşiği bir veya daha çok kompleks iyon içeren nötral veya iyonik yapılu bileşiklerdir [39,40].

Adsorpsiyon prosesinde aktif karbon, zeolit gibi adsorbanlar kullanılabildiği gibi şimdilerde şelatlaşma yapan reçineler de kullanılmaktadır. Şelatlayıcı polimerlerle sulu çözeltilerden metallerin adsorpsiyonunda adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar rol oynamaktadır. Fonksiyonel grubun donör atomu metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Şelatlayıcı polimer materyaller kullanılarak iyon adsorpsiyonu ile çeşitli kaynaklardan gelen metal kirliliğinin ayrılması ve konsantre edilmesi amacıyla son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Lezzi ve Cobianco, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda ditiyokarbamat ve metil tiyoüre grupları bağlı şelatlaşma yapan reçineler kullanmışlardır. Ni ve arkadaşları, tiyoüre ve formaldehid arasındaki reaksiyonla şelasyon yapan reçine sentezlemişler ve bu reçine ile metal iyonu adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Lian ve arkadaşları, poliakrilonitril liflerinden ve benzolhidrazinden, poli (akril-benzolamidrazon-akril-benzolhidrazin) şelatlayıcı lifleri basit ve hızlı sentezlemişlerdir. Deepatana ve Valix, nikel ve kobalt sitrat komplekslerinin sorpsiyon karakteristiklerini şelasyon yapan iki ticari reçinede (Purolite S 930 ve S 950) karşılaştırılmıştır. Chen ve arkadaşları, sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II) un giderilmesi için sodyum aspartat çapraz bağ yapmış glikozid metakrilatla poli (glisidil metakrilat-aspartik asit (PASP) reçinesini sentezlemişlerdir [41].

Birçok ağır metal ve iz elementler özel bazı organik moleküllerle şelat oluşturarak kalıcı kompleksler meydana getirirler. Şelatların su ile karışmayan organik çözeltiler kullanılarak uygun pH koşulları altında ekstraksiyonu sonucunda iz elementler konsantre edilebilir. Bu şelatlaştırma-ekstraksiyon yönteminin başarısı,

kompleksleşme reaksiyonunun kimyasal dengesine bağlıdır. Dengeyi etkileyen ana unsurlardan biri ortamın pH değeridir [10].

Metal iyonlarının şelatlaşma yapan reçinelerle ekstraksiyonunun klasik yöntemlere nazaran bir çok avantajı vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir [42].

- 1- Hedeflenmiş metal iyonu yüksek seçicilikle adsorplanabilir.
- 2- Faz ayırmada daha kolaydır.
- 3- Küçük miktarda bağ ve ekstraksiyon çözücüsü gerektiği için ekonomik bir yöntemdir. Ve bu şekilde sistemin hassaslığını artmış olur.
- 4- Eser elementler çok düşük konsantrasyonlarda dahi tutulabilir, çünkü katı fazda tutulabilir.
- 5- Eğer metal iyonunun adsorpsiyonunda oluşan kompleksin farkedilebilir dalga boyunda adsorpsiyonu varsa, metal iyon konsantrasyonu katı fazın renk yoğunluğuna bakılarak tahmin edilebilir.
- 6- Karsinojenik organik çözücü kullanılmadığı için çevre dostu olarak nitelendirilebilir.

BÖLÜM 3. KOBALT

3.1. Ağır Metallerin Çevrede Bulunuşu ve Zararları

Fiziksel özellikleri bakımından yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Metal ve yarı metallerin potansiyel toksik ve ekotoksik olanlarının 'ağır metaller' olarak isimlendirilmesi son yirmi yıldır yaygınlaşmıştır. Bazı bilim adamlarınca 'ağır metal' atom ağırlığı suyun ağırlığının yaklaşık altı katı veya daha fazla olanlar olarak tanımlanmışsa da, örneğin tıp dünyasında bu tanıma uymayan alüminyum zehirlenmesine 'ağır metal zehirlenmesi' denmektedir. Bu terimin şemsiyesi altına giren metaller tam olarak listelenememekle birlikte yukarıda belirtildiği gibi toksik ve ekotoksik niteliğe sahip olmaları en önemli özellikleridir. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere altmıştan fazla metal girmektedir [43,44,45].

Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atıksularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir [46].

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7 600 ton kadmiyum, 18 800 ton arsenik, 3 600 ton civa 332 000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), civa, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3 kat)) daha fazla olduğu tespit edilmiştir [47].

Ağır metal kirliliği genellikle antropojeniktir. Madencilik, ergitme, metal sanayilerinden, enerji yakıt üretiminden, gübre, pestisit uygulamaları ve evsel atıklardan kaynaklanmaktadır. Bu aktiviteler sonucunda, ağır metallerin doğadaki birikimleri, organizmalara zarar verebilecek seviyeye ulaşmaktadır [48].

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamaları ana sistemler açısından kısaca ele alırsak bunları;

- 1-Kimyasal reaksiyonlara etki edenler
- 2-Fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler
- 3-Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler
- 4-Allerjen olarak etki edenler ve Spesifik etki edenler olarak sıralamak mümkündür. [47].

3.2. Kobaltın Özellikleri ve Kullanım Alanları

Kobalt adını ortaçağ Avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “**Kobald**” tanımlamasından almıştır. M.Ö. 2000’li yıllardan beri kobalt bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmasına rağmen, element olarak 1742 yılında İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından yeni bir metal olarak ve 1780’de Torbern Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır. Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları (% 0,25 Co) dışında, tahmini rezerv $5,7 \times 10^6$ ton olarak tahmin edilmektedir. Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılmaktadır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılmaktadır. Kimya endüstrisinde oksidasyon katalizörü ve radyoaktivite

kaynağı olarak kullanılan kobalt aynı zamanda cam, porselen ve boya yapımında kullanılmakta ve bu endüstrilerin atık sularında bol miktarda bulunmaktadır [49]. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Günümüzde kobaltın en büyük maden üretici ülke Zaire (% 52) ve en büyük metal kullanıcısı ise Amerika Bileşik Devletleri' dir [47].

3.3. Kobaltın Sağlık Açısından Zararları

Kobalt kalp hastalıklarından biri olan kardiyomiyopati ile doğrudan ilişkisi saptanan tek çevresel faktördür. Biradaki köpüğü stabilize etmek için 1960 lı yıllarda biraların içine kobalt ilave edilirdi. Alkol ve diğer diyet vb. alışkanlıkların standardize edilerek yapıldığı kontrollü çalışmalarla ağır bira içicilerinde kobaltın bu etkiyi yaptığı ispatlanmıştır. İşyeri ve fabrika ortamında karşılaşılabilecek kobalt düzeyinin ise bu kadar etkili olmadığı bilinmektedir [50].

Kobalt ve tuzları deri ile temas edince allerjiye neden olmaktadır. Soluk alıp verme yolu ile ve ağızdan alma durumlarında akciğer ve karaciğerde fibrozis ve sindirim yolu irritasyonuna bağlı bozukluklar ortaya çıkmaktadır [49].

Kobalt iyonları ter yoluyla deriden insan vücuduna geçebilmektedir. Kobalt B12 vitamininin merkez atomu olarak yaşamsal öneme sahiptir ve nikel ve öncelikle demir gibi kan dolaşımına katılmaktadır. Eksikliği durumunda lethargie, ağırlık kaybı ve anemi görülmektedir [51].

3.4. Ağır Metal İçerikleri Bakımından Su Standartları

Dünyada içme ve alıcı ortam suları ile ilgili çalışmalar yapan ve standart geliştiren başlıca kuruluşlar şunlardır.

- Us Public Healt Service (USPHS)
- American Water Works Association (AWWA)
- Water Pollution Control Federation (WPCF)
- World Healt Organization, Euopen (WHO-E)

- World Health Organization, International (WHO-I)
- United States Environmental Protection Agency (US-EPA)

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

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde "kıta içi su kaynakları kalite kriterleri" içerisinde , inorganik kirlenme parametresi olan Kobalt'ın bulunma miktarına göre 10 mg Co/L ise I. Sınıf, 20 mg Co/L ise II. Sınıf, 200 mg Co/L ise III. Sınıf, 200 mg Co/L'den büyük ise IV. Sınıf olarak gruplandırılmaktadır [52].

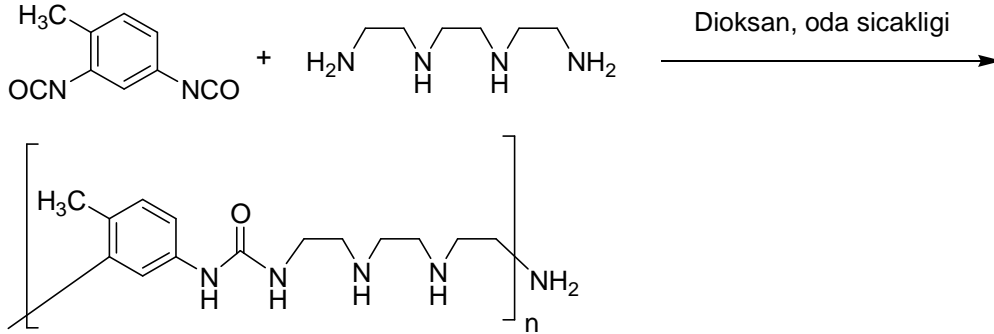
Kobalt iyonuna WHO, EPA, TSE standartları içerisinde yer verilmemiş olup, kansere neden olmasından dolayı ileride su standartları içerisinde yer alması için çalışmalar yapılmaktadır [53].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Çalışmalarda Kullanılan Materyaller

4.1.1. TETA Poliüre- poliamin reçinesinin sentezi ve karakterizasyonu

TETA poliüre-poliamin reçinesinin sentezi için 50 mmol TDI (toluendiizosiyanat), 250 mL kuru dioksan içerisinde çözülmüş, üzerine yine 50 mL kuru dioksanda çözülen 50 mmol TETA (trietilentetramin) ilave edilmesi esnasında çözelti oda sıcaklığında sürekli olarak karıştırılmış ve sonuçta reçinenin çöktüğü gözlenmiştir. Oluşan reçine süzölmüş, dioksanın uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Önce oda sıcaklığında, sonra 40 °C de etüvde kurutulmuştur [10]. Reaksiyon şeması şekil 4.1. de gösterilmiştir.



Kapalı formül: $N_5C_{14}H_{24}O$

Şekil 4.1. TETA poliüre-poliamin reçinesinin sentezi

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

4.1.2. Deneyleerde kullanılan çözeltiler ve Co(II) standart çözeltilisinin hazırlanması

Deneyleerde E. Merck marka, analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Çalışmalarımız için kullanacağımız standart çözeltili $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dan 1000 mg/L olarak hazırlanmıştır.

pH ayarlamak için seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır.

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

4.2. Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

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

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

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

Tablo 4.1. AAS çalışma aralıkları

Element	Akım şiddeti (mA)	Dalda boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Gaz akış hızı (L.dk ⁻¹)
Co	12	240,7	0,2	2,2

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

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

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

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

4.3. Deneysel Çalışma Yöntemi

Kesikli sistem ile yapılan çalışmalarda metal sanayi atıksularında ve çeşitli endüstriyel kuruluşların atıksularında rastlanan Co iyonunun sentetik numuneleri hazırlanmıştır. Co iyonlarının atıksularda bulunma miktarına yakın olarak Co çözeltisi konsantrasyonları 10 mg/L olarak seçilmiştir.

TETA polimerinin çözeltilerden Co(II) iyonunu giderim verimi dört kısımda incelenmiştir. Bunlar pH etkisi, doz etkisi, karıştırma süresi etkisi, konsantrasyon etkisi olarak sınıflandırılmıştır. pH etkisinde pH 8'e kadar tüm pH değerleri incelenmiştir. Yapılan ön deneme çalışmaları sonucunda kobalt ağır metalinin TETA polimeri tarafından en iyi adsorplanabilecek değerler belirlenmiştir. $m=0,5$ g $C=10$ mg/L $t=1$ saat $pH=7$ $V=100$ mL'dir. 1000 mg/L stok çözeltilerden standart ve çalışma çözeltileri hazırlanmış, deney sonuçları standart çözeltilerle kalibrasyonu yapılan AAS de analiz edilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm cam malzemeler önce (1+5) HNO₃ ile daha sonra su ve distile su ile yıkanmıştır.

4.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması

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

4.3.2. Çalışma çözeltilerinin hazırlanması

Çalışma çözeltileri pH değişimi, reçine dozu değişimi ve karıştırma süresi, konsantrasyon değişimi etkilerini incelemek için 100 mg/L lik Co iyonu çözeltisinin derişimi 10 mg/L olmak üzere 100 mL olarak hazırlanmıştır. Konsantrasyon değişimi etkisini incelemek için ise derişimi 10, 50, 80 ve 100 mg/L lik 100 mL çözeltiler hazırlanmıştır.

4.3.3. Kesikli sistem ile yapılan çalışmalar

Ağır metal iyonlarının TETA reçinesi ile ortamdan uzaklaştırılma kapasitesi ölçülürken, ortam sıcaklığı 20 ± 1 °C olarak sabit tutulmuştur. pH etkisini incelemek üzere, pH 1-8 aralığında 10 mg/L derişiminde 100 mL Co çözeltisi hazırlanmış ve 250 mL lik erlenlere konulmuştur. Co(II) metali için 0,5 g adsorban dozu alınarak 60 dak 750 devir/dak hızda karıştırılmıştır.

Karıştırma süresi etkisi için 10 mg/L lik 100 mL Co(II) çözeltisi 250 mL lik erlene konulmuş, Co(II) çözeltisinin pH sı 7,0 ye ayarlanmış, 0,5 g adsorban eklenerek 15-30-45-60-90 dak sürelerinde 750 devir/dak hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Adsorban dozu etkisini incelemek için 10 mg/L lik 100 mL Co(II) çözeltisi 250 mL lik erlenlere konulmuş pH sı 7,0 ye ayarlanmıştır. Adsorban dozları 0,5-0,7-1,0-1,5-2,0 g seçilerek 60 dak, 750 devir/dak hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Başlangıç derişimi etkisi için derişimi 10-50-80-100 mg/L olarak hazırlanan 100 mL çözeltiler 250 mL lik erlenlere konulmuş, Co(II) çözeltisinin pH sı 7,0 ye,

ayarlanmış, 0,5 g , reçine eklenerek 60 dak., 750 devir/dak hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Bütün işlem sonucu çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzöntüdeki metal derişimleri AAS de ölçölmüştür.

4.3.4. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiği çalışmaları

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

BÖLÜM 5. BULGULAR

5.1. Poliüre- poliamin Reçinesinin Karakterizasyonu

5.1.1. Elementel analiz sonuçları

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

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

Adsorban	Teorik elementel % leri			Deneysel elementel % leri		
	N	C	H	N	C	H
TETA polimer	25,16	60,40	8,69	21,35	57,79	6,58

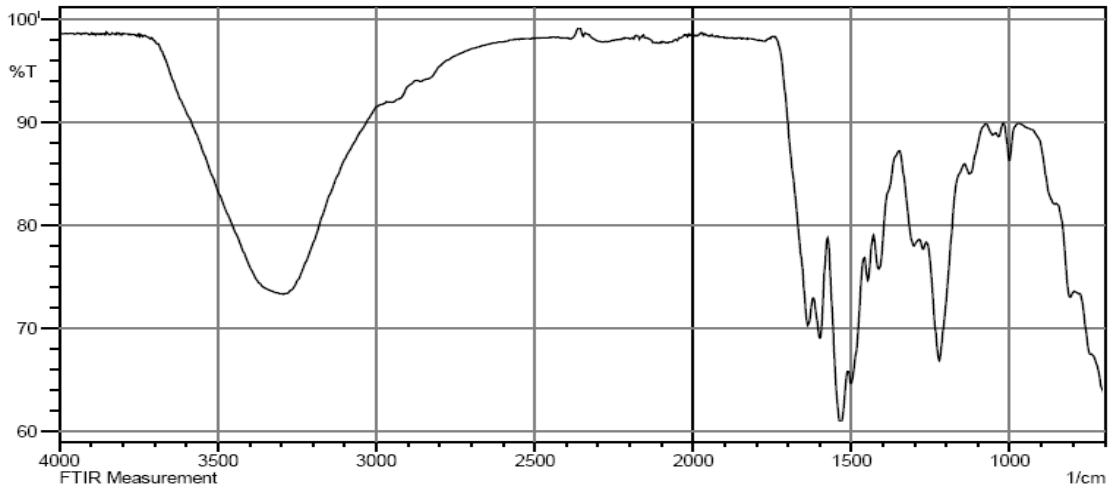
Teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasındaki fark polimerin lineer yapıda olmayıp, dallanmış bir yapıda olduğunu düşündürmektedir [10].

5.1.2. FT-IR sonuçları

TETA poliüre-poliamin reçinesinin karakteristik FT-IR pikleri sırasıyla şu şekildedir; poliüre –NHCONH- grubundaki N-H bağına ait gerilme titreşimleri TETA için 3290 cm^{-1} de yapıdaki aromatik halkaya ait =C-H gerilimleri 3080 cm^{-1} de ve 2951 cm^{-1} de, alfatik gruplara ait -C-H gerilimleri titreşimleri $2910\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$ ve $2856\text{-}2839\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır. Yapıdaki üre gruplarına ait C=O gerilme titreşimleri amid grubunun elektron verici azotundan dolayı 1641 cm^{-1} ye ve 1637 cm^{-1} ye kaymıştır. Yine benzen halkasına ait C=C gerilme titreşimleri 1599 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} çıkmıştır. Benzen halkasına ait diğer gerilme titreşimleri $1530\text{-}1506\text{ cm}^{-1}$ de ve $1528\text{-}1502\text{ cm}^{-1}$

de çıkan amido grubuna ait kuvvetli C-N gerilme titreşimleri tarafından gölgelemiştir. Alifatik karbon iskeletine ait C-C gerilimleri ise $1448-1418\text{ cm}^{-1}$ ve $1448-1414\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. Sonuçlar fonksiyonel gruplar içeren poliüre reçinelerinin karakterizasyonunu inceleyen literatür bilgileri ile uyum içerisindedir [10].

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



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

5.2. Kesikli Deneysel Çalışmalar

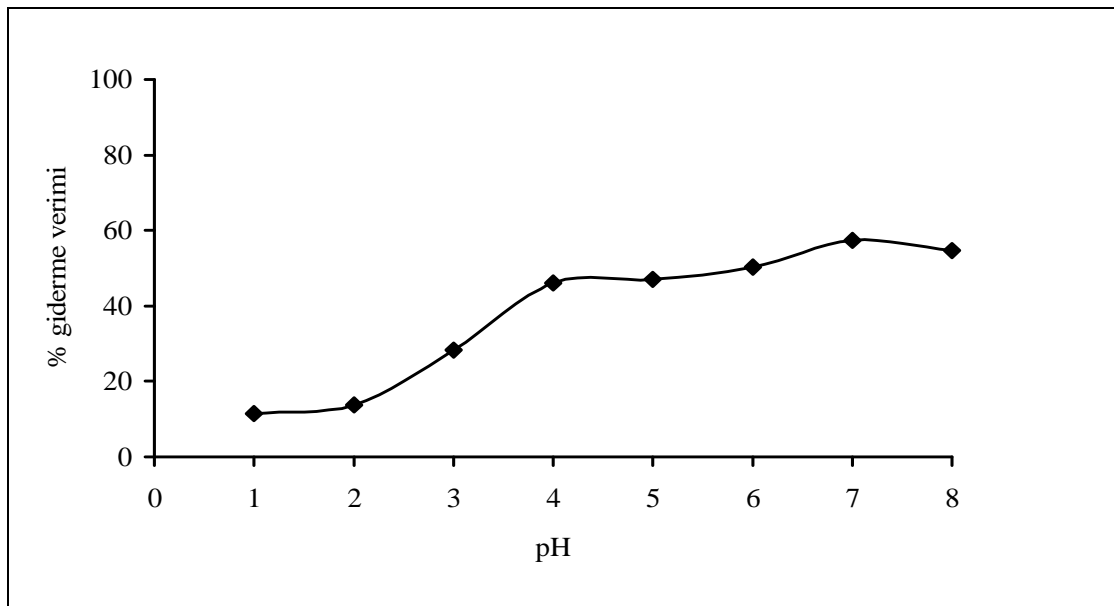
TETA poliüre-poliamin polimeri ile Co(II) çözeltisine adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır ve bu adsorpsiyonda pH etkisi, adsorban dozu etkisi, karıştırma süresi etkisi ve başlangıç derişimi etkisi incelenmiştir. Bir parametrenin etkisi incelenirken diğer şartlar sabit tutulmuştur.

5.2.1. Adsorpsiyona pH etkisinin incelenmesi

pH: 1-8 aralığında değerler seçilmiştir. Çalışma koşulları: $C_0=10\text{ mg/L}$, $m = 0,5\text{ g/100 mL}$, $t=60\text{ dak}$, karıştırma hızı = 750 devir/dak dır. Sonuçlar Tablo 5.2. de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. TETA polimeri ile adsorpsiyonda pH'nın etkisi

pH	C_e (mg/L)	% verim
1	8,8534	11,47
2	8,6263	13,73
3	7,1686	28,31
4	5,3943	46,06
5	5,3013	47,00
6	4,9642	50,36
7	4,2721	57,28
8	4,5295	54,71



Şekil 5.2. TETA polimeri ile adsorpsiyonda pH etkisi.

Deney sonuçlarından $Co(II)$ 'nin adsorpsiyon veriminin pH'nın artmasıyla arttığı ve $Co(II)$ iyonu için en uygun pH'nın $pH = 7$ olduğu gözlenmektedir.

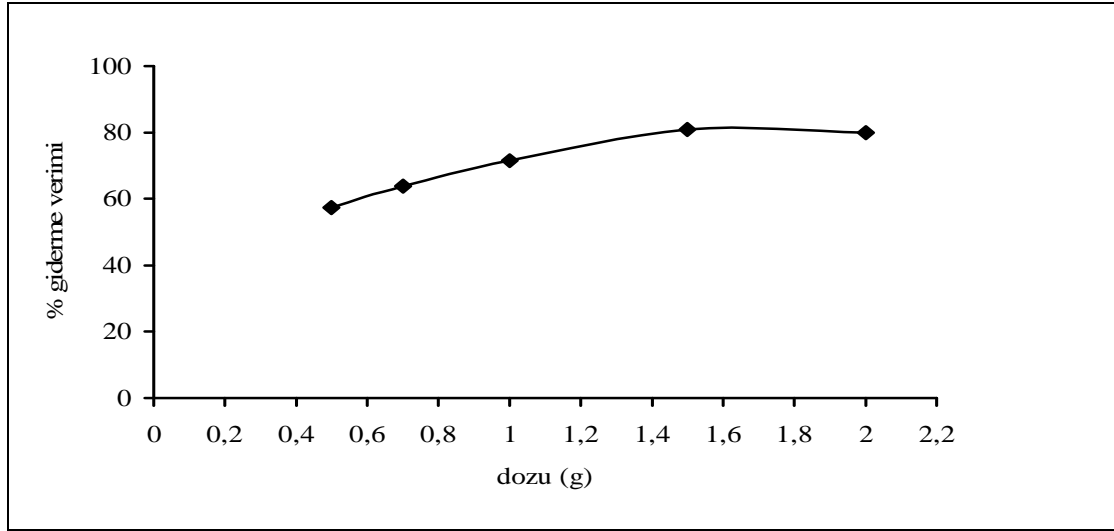
5.2.2. Adsorpsiyona doz etkisinin incelenmesi

Çalışmalarımızda ön denemelerin sonucu esas alınarak adsorban dozları 0,5-0,7-1,0-1,5-2,0 g. olarak seçilmiştir.

Çalışma koşulları: $C_0=10$ mg/L, $pH = 7$ $t = 60$ dak, karıştırma hızı=750 devir/dak dır. Sonuçlar Tablo 5.3. ve Şekil 5.3. te gösterilmiştir.

Tablo 5.3. TETA polimeri ile adsorpsiyonda adsorban dozu etkisi

m (g)	C _e (mg/L)	% verim
0,5	4,2721	57,28
0,7	3,6145	63,86
1,0	2,8488	71,51
1,5	1,9127	80,87
2,0	2,0142	79,86



Şekil 5.3. TETA polimeri ile adsorpsiyonda doz etkisi.

Adsorpsiyon verimine bakıldığında adsorban miktarı 1,5 g değerine kadar verimin artmakta olduğu, 1,5 g dan sonra aynı kaldığı gözlenmektedir. Bu durumda ideal doz miktarının 1,5 g olduğu söylenebilir.

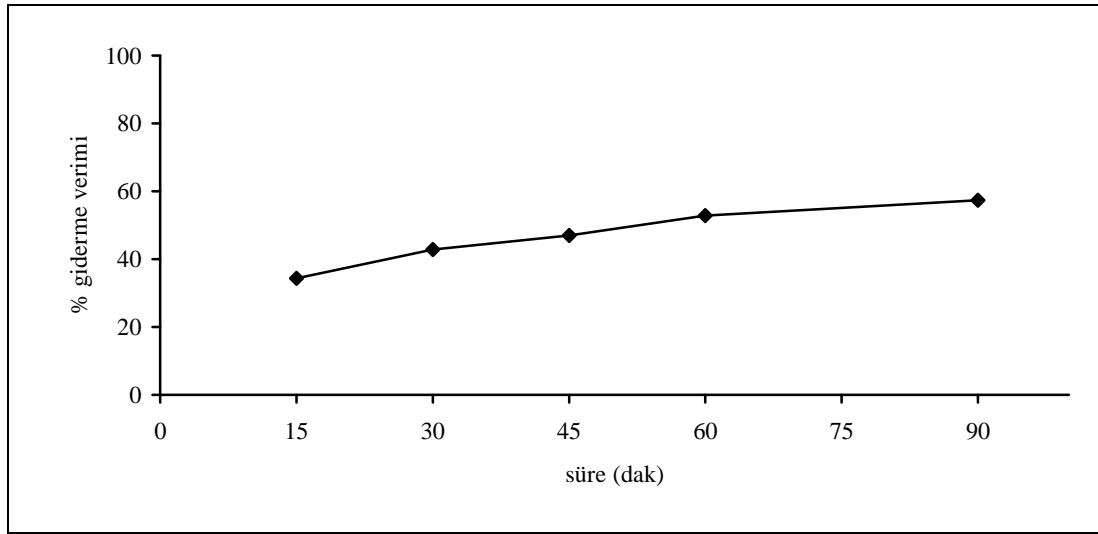
5.2.3. Adsorpsiyona karıştırma süresi etkisinin incelenmesi

Çalışmada karıştırma süreleri 15-30-45-60-90 dak olarak belirlenmiştir.

Çalışma koşulları: C_o=10 mg/L, pH= 7,0, m=0,5 g/100 mL, karıştırma hızı=750 devir/dak dır. Sonuçlar Tablo 5.4. ve Şekil 5.4. de gösterilmiştir.

Tablo 5.4. TETA polimeri ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi

T (dak)	C _e (mg/L)	% verim
15	6,5624	34,38
30	5,7238	42,76
45	5,3059	46,94
60	4,7095	52,905
90	4,2721	57,279



Şekil 5.4. TETA polimeri ile adsorpsiyonda karıştırma süresi etkisi.

Adsorpsiyon sonuçlarına bakıldığı zaman TETA polimerinin, Co(II) iyonunu 60 dak karıştırma süresi sonunda en yüksek verimde adsorpladığı görülmüştür.

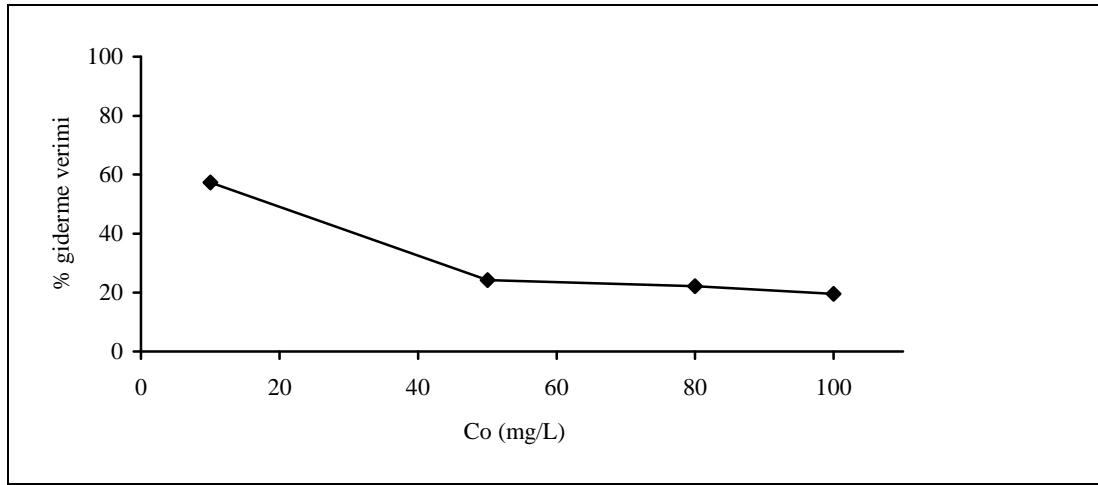
5.2.4. Adsorpsiyona Başlangıç Derişimi Etkisinin İncelenmesi

Adsorpsiyona başlangıç derişiminin etkisini inceleyebilmek için 10-50-80-100 mg/L başlangıç konsantrasyon değerleri seçilmiştir.

Çalışma koşulları: pH: 7,0, m=0,5 g./100 mL. t=60 dak, karıştırma hızı=750 devir/dak dır. Sonuçlar Tablo 5.5., Şekil 5.5. de gösterilmiştir.

Tablo 5.5. TETA polimeri ile adsorpsiyonda başlangıç derişiminin etkisi

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	% verim
10	4,272	57,28
50	37,84	24,32
80	62,22	22,23
100	80,34	19,66



Şekil 5.5. TETA polimeri ile adsorpsiyonda başlangıç derişimi etkisi

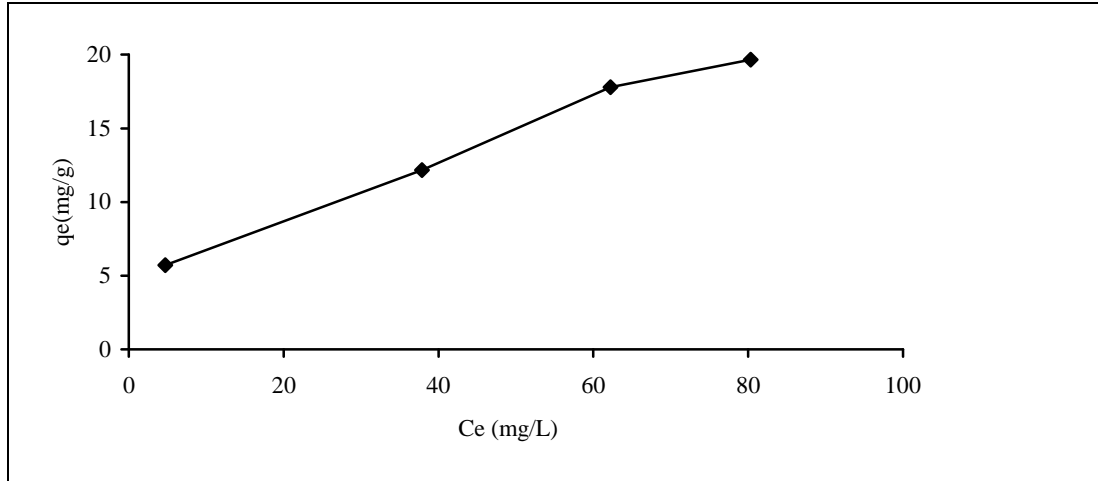
Adsorpsiyon verimlerine bakıldığında artan derişimle birlikte adsorpsiyon verimlerinin düştüğü görülmüştür.

5.3. Deneysel Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması

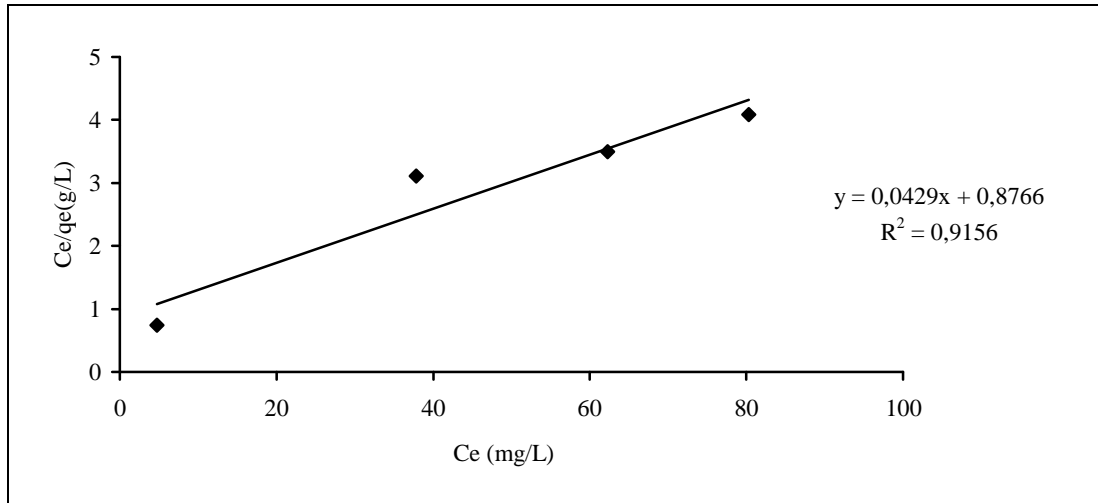
Derişim etkisi sonuçlarının doyunluk grafiği ve Langmiur ve Freundlich eşitliklerine uygulanma sonuçları, Tablo 5.6, Şekil 5.6., 5.7. ve 5.8. de, Langmiur ve Freundlich eşitlikleri katsayıları da Tablo 5.7. de gösterilmiştir.

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

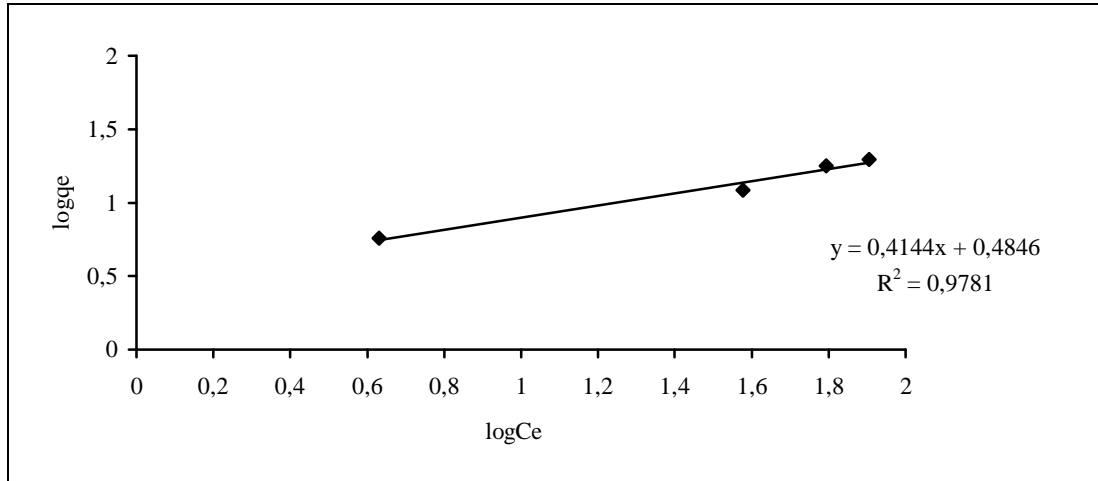
C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	Log C_e	Log q_e
10	4,27	5,73	0,745	0,631	0,758
50	37,84	12,16	3,112	1,578	1,085
80	62,22	17,78	3,500	1,794	1,250
100	80,34	19,66	4,086	1,905	1,294



Şekil 5.6. Co(II) iyonu adsorpsiyonu izotermi grafiği



Şekil 5.7. Co(II) iyonu adsorpsiyonu Langmiur izotermi grafiği



Şekil 5.8. Co(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği

Tablo 5.7. TETA polimeri ile adsorpsiyonda Langmiur ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları

Metal iyonu	Langmiur sabitleri ve korelasyon katsayısı			Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayısı		
	X_m (mg/g)	K (Lmg^{-1})	R^2	K_F	n	R^2
Co(II)	23,31	0,049	0,9156	3,0521	2,4131	0,9781

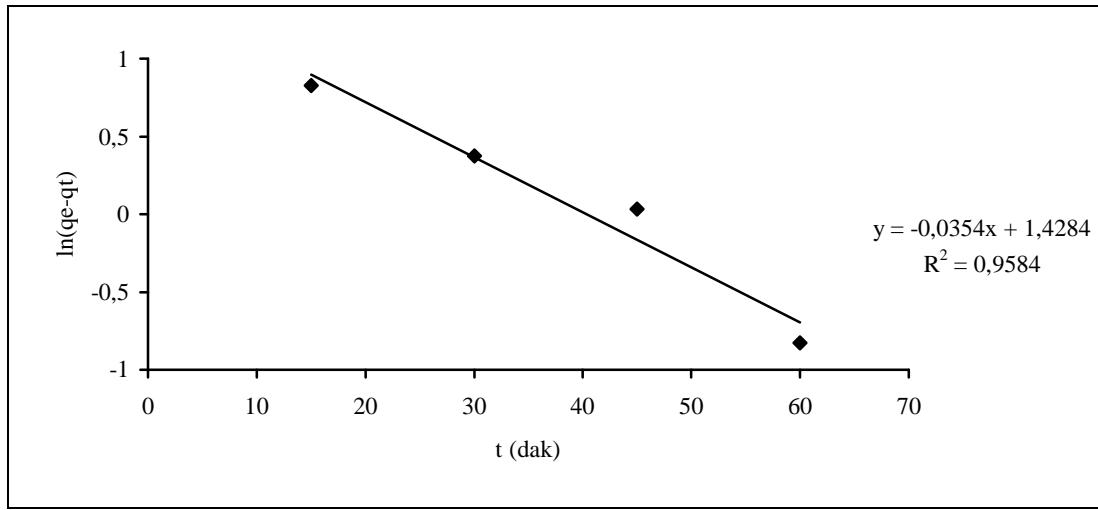
Gerçekleştirilen çalışmalarımız sonucunda Co(II) iyonunun TETA polimeri ile adsorpsiyon uygulamasında Langmiur ve Freundlich izoterm eşitliklerinden düşük başlangıç konsantrasyonlarıyla çalışılması neticesinde adsorbantın doygunluk değerine ulaşamaması nedeniyle Langmiur izoterm eşitliğine uygun olmadığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon değerleri Freundlich izoterm eşitliği ile uyumludur.

5.4. Deneysel Verilerin Kinetik Modellere Uygulanması

Deneysel verilerden adsorpsiyon süre etkisi sonuçları, Pseudo 1. derece ve Pseudo 2. derece eşitliklerine uygulanmış ve sonuçlar Pseudo 1. derece eşitliği için, Tablo 5.8. de ve Şekil 5.9. da, Pseudo 2. derece eşitliği için, Tablo 5.9. da ve Şekil 5.10. da gösterilmiştir.

Tablo 5.8. TETA polimeri ile Pseudo 1. derece denklemi kinetik parametreleri

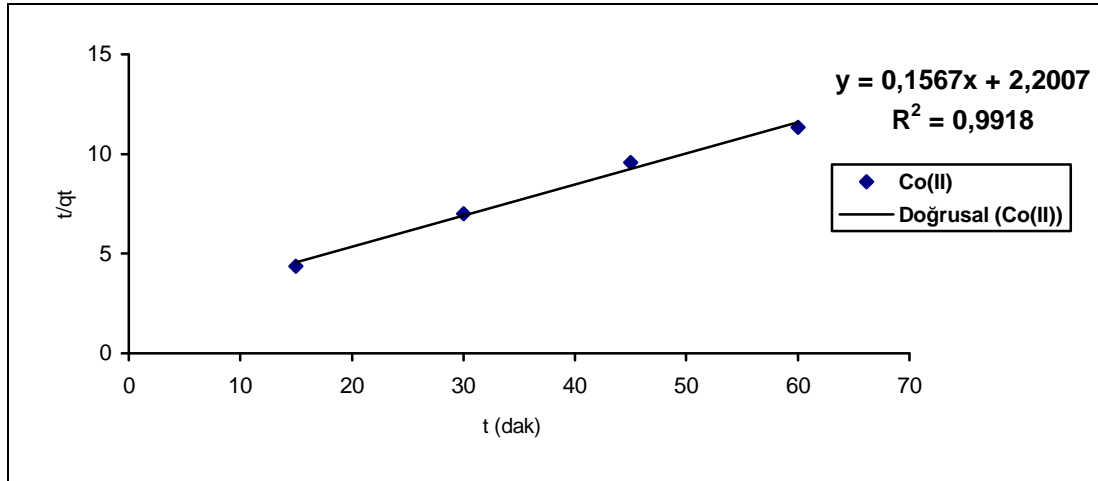
Metal iyonu	t (dak.)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	q _e -q _t	ln(q _e -q _t)	R ²	k ₁ (dak ⁻¹)
Co(II)	15	3,4376	5,7279	2,2903	0,8286	0,9584	0,0354
	30	4,2762		1,4517	0,3727		
	45	4,6941		1,0338	0,0332		
	60	5,2905		0,4374	-0,8269		



Şekil 5.9. Co(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 1. derece eşitliği grafiği

Tablo 5.9. TETA polimeri ile Pseudo 2. derece denklemi kinetik parametreleri

Metal iyonu	t (dak.)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	t/q _t	R ²	k ₂ (g/mg.dak)
Co(II)	15	3,4376	5,7279	4,3635	0,9602	0,1394
	30	4,2762		7,0155		
	45	4,6941		9,5865		
	60	5,2905		11,3411		



Şekil 5.10. Co(II) iyonu adsorpsiyonu Pseudo 2. derece eşitliği

TETA poliamin-poliüre polimeriyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçlarının Pseudo 1. Derece ve 2. Derece eşitliklerine uygulanması sonucunda, Co(II) metalinin adsorpsiyonunun 2. derece eşitliğine uygun olduğu belirlenmiştir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada TETA'nın TDI ile reaksiyonu sonucu şelat oluşturan poliüre-poliamin reçinesi sentezlenmiş ve bu reçinenin Co(II) iyonlarını sulu çözeltilerinden kesikli sistemle adsorpsiyon yöntemi ile giderimi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

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

FT-IR sonuçları incelendiğinde Gao ve arkadaşlarının fonksiyonel gruplu poliürenin sentezi, morfolojisi ve spektroskopisi çalışmasıyla uyum içinde olduğu belirlenmiştir [10].

Deneysel 20±1 °C de, 0,05-2,0 g/100 mL aralığında, adsorban dozları ile 15-90 dak zaman aralığında, 1-8 pH değerlerinde adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Sonuç olarak en yüksek verimin elde edildiği değerler 1.5 g, 90 dakika ve pH 7 olarak saptanmıştır.

Adsorpsiyon sonuçları Langmiur ve Freundlich izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. İzoterm ve kinetik incelemeleri sonucunda TETA reçinesi ile adsorpsiyonun Freundlich eşitliğine ve Pseudo birinci ve Pseudo ikinci derece eşitliğine uygunluğu saptanmıştır. Langmiur eşitliğinde hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 23,31 mg/g. olarak bulunmuştur.

Literatür incelemeleri sonucunda da şelatlaşma yapan reçinelerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında yüksek verim ile adsorpsiyon kapasitelerine ulaşıldığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KOÇ, A., 'Environmental Pollution and Effects On Human Health', T Klin Pediatri 1996, 5:127-131.
- [2] AKSOY, A., DUMAN, F., DEMİREZEN, D., Erc. Üniv.Fen. Bil. Enst. Derg., 16 (1-2);31-37, 2000.
- [3] ATAR, N., ERDOĞAN, Y., OLGUN, A., BÜYÜKKIDAN, N., KALFA, O.M., IXI.Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 2005;AKP31.
- [4] SABAH, E., ÇELİK, M.S., 'Atıksulardaki Kirleticilerin Sepiyolit ile uzaklaştırılması', Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi, sf. 56-72, 2006.
- [5] UÇURUM, M., 'Lavvar Tesisi Besleme Malı, Ara Ürün ve Atığının Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Adsorbent Olarak Kullanımı' , Madencilik, Cilt 47, Sayı 3, Sayfa 43-48, Eylül 2008
- [6] BOYBAY, M., ASLAN, M., 'Elazığ ve Çevresinde Endüstriyel Kirlenme' Ekoloji Dergisi.; 39-41
- [7] ALYÜZ, B., VELİ, S., 'Low-Cost Adsorbents Used In Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment', Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Sigma 2005/3.
- [8] BALKAYA, N., CESUR, H., 'Fosfojips Kullanılarak Kurşun Giderimi' Ekoloji Dergisi 11, 42, 27-29, 2002.
- [9] ÖZDEMİR, İ., 'Genel Anorganik ve Teknik Kimya, Arı Kitabevi', sf. 227-237, İstanbul, 1970.
- [10] BOYSAN, F., 'Poliüre-Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi', Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü SF. 14-18, 2008.
- [11] GÖNÜLLÜ, T., 'Endüstriyel Kirlenme Kontrolü' Cilt 1, Birsen Yayınevi, İstanbul 2004.
- [12] VENGRIS, T., BINKIEN, R., SVEIKAUSKAITE, Nickel, Copper and Zinc Removal from Wastewater by a Modified Clay Sorbent, Applied Clay Science, 2001; 18(3-4):183-190.
- [13] İMAMOĞLU, M., 'Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması', Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü SF. 3-6, 2008.

- [14] INGLEZAKIS, V.J., POULOPOULOS, S.G., 'Adsorption, Ion Exchange and Catalysis' Elsevier 1st Edition, 2006.
- [15] BERKEM, A.R., BAYKUT, S., 'Fizikokimya' sayfa: 787-816. İstanbul Üniversitesi Yayınları. Sayı: 2345. Fatih Yayınevi Matbaası 1977.
- [16] KAYACAN, S., 'Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması', Yüksek Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü SF. 18-20, 2007.
- [17] BİNGÜL, Z., SAĞOL, S., DEMİRCİOĞLU, N., 'Kalsiyum Aljinat Bilyeleri ile Çinko İyonlarının Adsorpsiyonu', İ.T.Ü. 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu 11-13 Haziran 2008: 84-87.
- [18] TÜRMAN, A., ASLAN, Ş., EGE, İ., 'Treatment Of Metal Containing Wastewaters By Natural Zeolites, Fresenius Environmental Bulletin, PSP Volume 13-No 6, 274-275, 2004.
- [19] OYMAK, İ., SEKMAN, E., TOP, S., YAZICI, R., BİLGİLİ, S.M., DEMİR, A., VARANK, G., 'Kurşunun Zeolitle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi', Y.T.Ü. Çev. Müh., İstanbul.
- [20] NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., McKAY, G., 'Equilibrium Studies for the Sorption of Lead from Effluents Using Chitosan' Chemosphere 2003; 52: 1021-1030.
- [21] DEEPATANA, A., VALIX, M., Comparative Adsorption Isotherms and Modeling of Nickel and Cobalt Citrate Complexes onto Chelating Resins, ScienceDirect Desalination, 2008; 218:334-342.
- [22] WEBER, W.J., Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, ISBN 0-471-92435-0, 1972.
- [23] ATKINS, P.W., 'Physical Chemistry' 6th Ed. Oxford University Press 1998.
- [24] AHALYA, N., KANAMADI, R.D., RAMACHANDRA, T.V., 'Biosorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by the Husk of Bengal Gram(Cicer Arientinum), Environmental Biotechnology, 2005; 8(3).
- [25] TÜRKMAN, A., 'Endüstri Atıksularının Arıtılmasında İleri Arıtma Teknikleri' sf. 1-15, İzmir.
- [26] ŞENGÖRÜR, B., İLERİ, R., SÜMER, B., 'Biyosorpsiyon Kinetiği ve İzotermelerinin Araştırılması' Çevre Dergisi, Sayı 7, SF. 39-45, 1993.
- [27] AKSU, Z., AKPINAR, D., 'Modelling of Simultaneous Biosorption of Phenol and Nickel(II) onto Dried Aerobic Activated Sludge, Separation and Purification Technology, 2002; 21:87-99.

- [28] DOĞAN, M., ABAK, H., ALKAN, M., 'Adsorption of Methylene Blue Onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism and Activation Parameters', *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 172–181
- [29] HO, Y.S. "Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions", *Scientometrics*, 2004; 59(1):171-177.
- [30] DOĞAN, M., ÖZDEMİR, Y., ALKAN, M., Adsorption Kinetic and Mechanism of Cationic Methyl Violet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite, *Dyes and Pigments*, 2007; 75:701-713.
- [31] DEMİRBAŞ, E., DİZGE, N., SULAK, M.T., KOBYA, M., 'Adsorption Kinetics and Equilibrium of Copper From Aqueous Solutions Using Hazelnut Shell Activated Carbon', *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 480–487
- [32] LAGERGREN, S., 'Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe', *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar. Band. 24 (4) (1898) 1–39.*
- [33] HO, Y.S. McKAYG., 'Pseudo-second-order Model for Sorption Processes, *Processes Biochemistry*, 1999; 34:451-465.
- [34] CHEUNG, W.H., NG, J.C.Y., McKAY, G., 'Kinetic Analysis of the Sorption of Copper (II) Ions on Chitosan, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2003; 78:562-571.
- [35] IGBAL, M., SAEED, A., ZAFAR, I.S., 'FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste', *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 161–171
- [36] YENİKAYA, C., GÜLEÇ, A., İLKİMEN, H., ÇETİN, V., 'Amino Asit Sisteinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu', *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1302-3055, 2007.
- [37] PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S., HERRING, F.G., *General Chemistry Principles and Modern Applications*, 8th Ed., Prentice Hall, 2002.
- [38] KURTOĞLU, M., SERİN, S., 'Oksimler; Sentezi, Reaksiyonları ve Metal Kompleksleri', *KSU. Journal of Science and Engineering* 9(2), 2006
- [39] JI, C., QU, R., CHANGMEI, S., WANG, C., XU, Q., SUN, Y., LI, C., GUO, S., *Macroporous Chelating Resins Incorporating Heterocyclic Functional Groups via Hydrophilic PEG Spacer Arms. I. Synthesis and Characterization*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007; 103:3220-3227.
- [40] SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., *Inorganic Chemistry*, 3th Edition, Oxford University Press 1999.

- [41] BOYSAN, F., ŞENGÖRÜR, B., KÜÇÜKİSLAMOĞLU, M., 'Cu(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Poliamin-Poliüre Reçinesi Kullanılarak Giderilmesi', SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi; 12, 1, sf.43-48, 2008.
- [42] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions, Microchemical Journal, 1999; 61:94-114.
- [43] MALKOÇ, E., NUHOĞLU, Y., 'Palamut Meşesi (Quercus ithaburensis) Atığı ile Sabit Yataklı Kolonda Cr(VI) Biyosorpsiyonu', DEÜ Mühendislik Fakültesi Dergisi, 2006;8,:2,31-45.
- [44] THORNTON, I., Metals in the Global Environment Fact and Misconceptions, ICME, Ottawa, 1995
- [45] DUFFUS, J.H., "Heavy Metals" – A Meaningless Term, (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., 2002; 74(5):793-807.
- [46] SAĞLAM, N., CİHANGİR, N., 'Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorpsiyonu Çalışmaları', Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi 11: 157-161 [1995]
- [47] KAHVECİOĞLU, Ö., KARTAL, G., GÜVEN, A., TİMUR, S., 'Metallerin Çevresel Etkileri', TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayınları, Sayı 136,137,138
- [48] VELİ, S., AYBERK, S., ÇELİKER, B.S., ALYÜZ, B., 'Investigation Of Soil Contaminated By Lead, Cadmium, Mercury and Nickel' Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Sigma, 2005/1.
- [49] MAHRAMANLIOĞLU, M., TUNCER, G., BİÇER, Ö., ÖZGEN, Ö., 'Sulu Çözeltilerden Ağaçlı Kömürlerinden Üretilen Adsorbent üzerine Kobalt Adsorpsiyonu', Türkiye 2.kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, 23-26 May 2000, Zonguldak-Kdz Ereğli, Türkiye
- [50] TEKBAŞ, Ö.F., 'Kalp Damar Hastalıkları ve Çevresel Faktörler', TAF Preventive Medicine Bulletin, 2008: 7(5), 435-444.
- [51] BAYRAKTAR, T., 'Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe Ekoloji ve Ekolojik Etiketler', İTKİB AR&GE VE Mevzuat Şubesi, 2005.
- [52] SKKY. Resmi Gazete 31.12.2004, sayı: 25687.
- [53] SAMSUNLU, A., 'Çevre Mühendisliği Kimyası' , Birsen Yayınevi, İstanbul 2004.

ÖZGEÇMİŞ

H.Hayal UÇAR 19.05.1984 de Burdur'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Çorlu'da, lise eğitimini ise Kocaeli'nde tamamladı. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesinden Çevre Mühendisi olarak iyi derece ile mezun oldu. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve öğrenimine devam etmektedir. Halen Doğa Entegre Geri Dönüşüm Endüstri A.Ş.' de çalışıyor.