



2007-451

TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu
Environment, Atmospheric, Earth and Marine Sciences Research Grant Group

91 93308

Proje No: 104Y258

**Değerli ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonla Giderilmesi
ve Geri Kazanılması İçin Tanin Reçinelerinin
Geliştirilmesi**

Prof.Dr. İ. Ayhan ŞENGİL
Doç.Dr. Mahmut ÖZACAR
Arş. Gör. Meral YURTSEVER

TEMMUZ 2007
SAKARYA

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, doğal bir madde olan tanin, kullanılarak ağır metalleri adsorplamaya elverişli tanin reçineleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Sulu çözeltilerden Cr (VI), Cu⁺², Pb⁺², Cd⁺², Ni⁺², Zn⁺², Au⁺³ ve Ag⁺ gibi metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerini açıklayabilmek için deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmaların sonunda, doğal, ucuz ve temini kolay bir madde olan tanin malzemesini modifiye ederek, ağır metal yükü fazla olan endüstriyel atıksuların arıtılmasında ve/veya ağır ve değerli metallerin geri kazanılmasında kullanılabileceği anlaşılmıştır. Özellikle, geliştirilen tanin reçineleriyle altın ve gümüş gibi değerli metallerin çok yüksek bir verimle geri kazanılabilmesi mümkün olmaktadır. Bu çalışmadan elde edilen verilerin hayata geçirilmesiyle, ülke kaynakları kullanılarak, günümüzün en önemli problemlerinden biri olan, ağır metal içeren atıksuların arıtılması ve proses atıksularından ve katı atıklardan değerli ve ağır metallerin geri kazanılması daha ekonomik olarak ve yüksek bir verimle gerçekleştirilebilecektir.

Bu çalışma, TÜBİTAK Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu (ÇAYDAG), tarafından araştırma projesi olarak desteklenmiştir.

TEMMUZ 2007

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xxvi
ÖZET	xxxiv
SUMMARY	xxxvi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	38
BÖLÜM 2. TANINLER VE TANİN REÇİNELERİ.....	40
2.1. Taninlerin Kaynakları	40
2.2. Bitkilerin Tanin İçeriği Bakımından İncelenmesi.....	41
2.2.1. Bitki kabuklarında bulunan taninler	41
2.2.2. Bitkilerin odunsu kısmında bulunan taninler.....	42
2.2.3. Bitki meyve, tohum, yaprak ve kökünde bulunan taninler	42
2.3. Taninlerin Özellikleri	43
2.4. Tanin Çeşitleri.....	43
2.4.1. Türkiye’ de Tanin İçeren Bitkiler ve Tanin Üretimi.....	44
2.5. Tanin Yapıları	45
2.5.1. Tanin ve tanin bileşiklerine ait yapısal formüller	45
2.6. Taninlerin Kullanıldığı Alanlar.....	48
2.7. Tanin Reçineleri ve Adsorpsiyon Çalışmaları	49
BÖLÜM 3. ADSORPSİYON.....	56
3.1. Adsorpsiyon’ un Tanımı	56

3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	58
3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	58
3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	58
3.2.3. İyonik adsorpsiyon:	59
3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	60
3.4. Literatürde Kullanılan Bazı Adsorbentler.....	62
3.5. Adsorpsiyon İzotermi	65
3.5.1. Langmuir izotermi	66
3.5.2. Freundlich izotermi.....	66
3.5.3. Temkin izotermi.....	67
3.5.4. Dubinin-Radushkevich izotermi	68
3.6. Adsorpsiyon Kinetikleri	69
3.6.1. Partikülüçi difüzyon modeli	69
3.6.2. Sahte birinci mertebeli hız modeli	69
3.6.3. Sahte ikinci mertebeli hız modeli	70
3.6.4. Elovich denklemi	70
3.7. Adsorpsiyon için Termodinamik Değerlendirmeler	71
3.8. Kolon Deneyleri.....	73
3.8.1. Kırılma zamanı	73
3.8.2. Kolon' un adsorpsiyon kapasitesi ve Bohart-Adams teorisi.....	74
3.9. Desorpsiyon	75
3.10. Adsorbentin Geri Kazanılması.....	76
BÖLÜM 4. GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	77
4.1. Kullanılan Taninler ve Özellikleri	77
4.2. Tanin reçinelerinin hazırlanması.....	78
4.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Metal İyonları.....	82

4.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	83
4.5. Deneysel Çalışma Metodları	83
4.5.1. Tane boyutunun incelenmesi	84
4.5.2. Karıştırma hızının incelenmesi	84
4.5.3. pH değişiminin incelenmesi	85
4.5.4. Sıcaklık değişiminin incelenmesi	85
4.5.5. Başlangıç konsantrasyonunun incelenmesi	85
4.5.6. Desorpsiyon Çalışmaları.....	86
4.5.7. Kolon Deneyleri.....	86
BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR	87
5.1. Adsorbent Karakterizasyonu.....	87
5.1.1. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntüleri ile yapılan adsorbent karakterizasyonu:	87
5.1.1.1. Ham kebrako' ya ait TEM ve EDS görüntüleri.....	88
5.1.1.2. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri	91
5.1.1.3. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri	94
5.1.1.4. 90°C' de Pb ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C ₀ =75mg)	97
5.1.1.5. 30°C' de Cu ⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C ₀ =50mg) ...	100
5.1.1.6. 90°C' de Cu ⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C ₀ =50mg) ...	103
5.1.1.7. 90°C' de Cr ⁺⁶ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C ₀ =50mg) ...	106
5.1.1.8. Ham valeks' e ait TEM ve EDS görüntüleri	109

5.1.1.9. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri	112
5.1.1.10.100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri	114
5.1.1.11.20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (Co=150mg/L)..	117
5.1.1.12.20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (Co=50mg/L)....	120
5.1.1.13.90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (Co=50mg/L)....	123
5.1.1.14.90°C' de Cd ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (Co=50mg/L)....	127
5.1.1.15.90°C' de Ag ⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (Co=30mg/L)....	130
5.1.2. FT-IR karakterizasyonu:	134
5.1.2.1. Ham valeks, valeks reçinesi ve Ni ⁺² adsorplamış valeks reçinesine ait IR spektrumları	134
5.1.2.2. Ham kebrako ve kebrako reçinelerine ait IR spektrumları	135
5.1.3. B.E.T.-N ₂ yüzey alanı (m ² /g) ile adsorbent karakterizasyonu:.	136
5.1.4. Zeta potansiyeli ölçülerek yapılan adsorbent karakterizasyonu:	138
5.2. Adsorbent Seçiminde Ön Adsorpsiyon Deneyleri	140
5.3. Tanin Reçineleriyle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	142
5.3.1. Tane Boyutunun adsorpsiyona etkisi.....	142
5.3.2. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi	148
5.3.3. Başlangıç pH' ı değişiminin adsorpsiyona etkisi.....	152
5.3.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	157
5.3.5. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi.....	162

5.4. Valeks Reçinesinin Metal İyonlarına Karşı Gösterdiği Seçici Adsorpsiyon Özellikleri	166
5.4.1. Zn ⁺² ve Cd ⁺² iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon	166
5.4.1.1. Zn ⁺² ve Ni ⁺² iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon	170
5.4.1.2. Zn ⁺² , Cd ⁺² , Ni ⁺² , Au ⁺³ , Ag ⁺ , Cu ⁺² , Cr ⁺⁶ ve Pb ⁺² iyonlarının sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon	173
5.5. Termodinamik Değerlendirmeler	175
5.6. Adsorpsiyon İzotermilerinin Deneysel Verilere Uygulanması	185
5.6.1. Langmuir izotermi	185
5.6.2. Freundlich izotermi	192
5.6.3. Temkin izotermi	199
5.6.4. Dubinin-Radushkevich izotermi	206
5.7. Adsorpsiyon Kinetiklerinin Hesaplanması	210
5.7.1. Partikülüçi difüzyon modeli	211
5.7.2. Sahte birinci mertebe hız modeli	217
5.7.3. Sahte ikinci mertebe hız modeli	225
5.7.4. Elovich denklemi	232
5.8. EDS Yüzey Bileşimlerinin İncelenmesi	241
5.9. Kolon Deneyleri	245
5.9.1. Kebrako2 reçinesinin Pb ⁺² iyonu için adsorpsiyon kapasitesi ..	247
5.9.2. Yatak yüksekliğinin (adsorbent kütesinin) etkisi	248
5.9.3. Hidrolik yük' ün etkisi	249
5.9.4. Bohart-Adams katsayılarının hesaplanması	250
5.9.5. Örnek projelendirme	254
5.10. Desorpsiyon Çalışmaları	256

5.10.1. Metal iyonlarının farklı asitlerle desorpsiyonu.....	256
5.10.1.1. Cr ⁺⁶ iyonunun desorpsiyonu.....	256
5.10.1.2. Cu ⁺² iyonunun desorpsiyonu	258
5.10.1.3. Pb ⁺² iyonunun desorpsiyonu.....	259
5.10.1.4. Cd ⁺² iyonunun desorpsiyonu	261
5.10.1.5. Ni ⁺² iyonunun desorpsiyonu.....	262
5.10.1.6. Zn ⁺² iyonunun desorpsiyonu	263
5.10.1.7. Au ⁺³ iyonunun desorpsiyonu	265
5.10.1.8. Ag ⁺ iyonunun desorpsiyonu	267
5.11. Tanin Reçineler üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması	270
BÖLÜM 6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	275
6.1. Sonuçlar	275
6.2. Tartışma ve Öneriler	278
KAYNAKLAR	282

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kondanse tanin molekülünün kimyasal yapısı	45
Şekil 2.2. Kondanse Taninin Yapısal Formülü.....	46
Şekil 2.3. Hidrolize Taninden sentezlenen Bazı Fenollerin Kimyasal Yapısı (BISANDA, 2003)	46
Şekil 2.4. Tannik asit' in yapısı	46
Şekil 2.5. Kebrako' ya (Quebracho) ait monoflovonoidlerin ve oligomerlerin yapısı	47
Şekil 2.6. Mimoza tanini	47
Şekil 2.7. Tara Taninine ait bileşenlerin yapısı (GARRO GALVEZ, 1997).....	47
Şekil 2.8. Kestane tanini bileşenlerinin yapısal formülü	48
Şekil 3.1. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme olayları.....	60
Şekil 3.2. Sürekli bir kolonda adsorpsiyon mekanizması	73
Şekil 3.3. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri	75
Şekil 5.1. Ham kebrako' nun taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüleri	88
Şekil 5.2. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri.....	88
Şekil 5.3. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	91
Şekil 5.4. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri	91
Şekil 5.5. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	94
Şekil 5.6. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri	94

Şekil 5.7. 90°C' de Pb ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Co=75mg)	97
Şekil 5.8. 90°C' de Pb ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri (Co=75mg)	98
Şekil 5.9. 30°C' de Cu ⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Co=50mg)	100
Şekil 5.10. 30°C' de Cu ⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri (Co=50mg)	101
Şekil 5.11. 90°C' de Cu ⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Co=50mg)	103
Şekil 5.12. 90°C' de Cu ⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri (Co=50mg)	103
Şekil 5.13. 90°C' de Cr ⁺⁶ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (Co=50mg)	106
Şekil 5.14. 90°C' de Cr ⁺⁶ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri (Co=50mg)	106
Şekil 5.15. Ham valeks' in taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüleri	109
Şekil 5.16. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri	109
Şekil 5.17. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	112
Şekil 5.18. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri	112

Şekil 5.19. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	114
Şekil 5.20. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri	115
Şekil 5.21. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	117
Şekil 5.22. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri ..	118
Şekil 5.23. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	120
Şekil 5.24. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri ..	121
Şekil 5.25. 90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	123
Şekil 5.26. 90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri ..	124
Şekil 5.27. 90°C' de Cd ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	127
Şekil 5.28. 90°C' de Cd ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri ..	127
Şekil 5.29. 90°C' de Ag ⁺ adsorplamış olan (C ₀ =30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri	130
Şekil 5.30. 90°C' de Ag ⁺ adsorplamış olan (C ₀ =30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri ..	130
Şekil 5.31. Ham valeks, valeks reçinesi ve Ni iyonu adsorplamış (30°C ve 90°C' de) valeks reçinesine ait FT-IR spektrumları	134
Şekil 5.32. Ham kebrako ve kebrako1 reçinesine ait FT-IR spektrumları.....	135
Şekil 5.33. Ham kebrako ve kebrako2 reçinesine ait FT-IR spektrumları.....	135
Şekil 5.34. Valeks reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi.....	139

Şekil 5.35. Kebrako1 reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi	139
Şekil 5.36. Kebrako2 reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi	140
Şekil 5.37. Tane Boyutu değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=3.2; sıcaklık=20 °C; $C_o=10mg/L$).....	143
Şekil 5.38. Tane Boyutu değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.2; sıcaklık=20 °C; $C_o=10mg/L$).....	143
Şekil 5.39. Tane Boyutu değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.5; sıcaklık=20 °C; $C_o=10mg/L$)	144
Şekil 5.40. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{+2} metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.5; sıcaklık=20 °C; $C_o=10mg/L$)	144
Şekil 5.41. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{+2} metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.4; sıcaklık=20 °C; $C_o=10mg/L$)	145
Şekil 5.42. 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; $C_o=10mg/L$)	145
Şekil 5.43. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Au^{+3} metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=2.8; sıcaklık=20 °C; $C_o=10mg/L$)	146
Şekil 5.44. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Ag^{+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=3.5; sıcaklık=20 °C; $C_o=10mg/L$).....	146
Şekil 5.45. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =3.22; sıcaklık=20 °C; $C_o=10mg/L$).....	148

- Şekil 5.46. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =5.28; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_o=10mg/L$)..... 148
- Şekil 5.47. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =5,41; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_o=10mg/L$)..... 149
- Şekil 5.48. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =5.58; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_o=10mg/L$)..... 149
- Şekil 5.49. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =5.39; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_o=10mg/L$)..... 150
- Şekil 5.50. 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 $^{\circ}C$; $C_o=10mg/L$)..... 150
- Şekil 5.51. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Au^{+3} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =2.82; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_o=10mg/L$)..... 151
- Şekil 5.52. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Ag^{+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =3.48; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_o=10mg/L$)..... 151
- Şekil 5.53. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=53-75 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_o=10mg/L$) 152
- Şekil 5.54. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=75-100 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_o=10mg/L$) 153

- Şekil 5.55. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_0=10mg/L$) 153
- Şekil 5.56. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_0=10mg/L$) 154
- Şekil 5.57. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_0=10mg/L$) 154
- Şekil 5.58. 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 $^{\circ}C$; $C_0=10mg/L$) 155
- Şekil 5.59. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Au^{+3} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu<38 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_0=10mg/L$)..... 155
- Şekil 5.60. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Ag^{+} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 $^{\circ}C$; $C_0=10mg/L$) 156
- Şekil 5.61. Sıcaklık değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=53-75 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=5; $C_0=50mg/L$)..... 157
- Şekil 5.62. Sıcaklık değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=75-100 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=7; $C_0=50mg/L$)..... 158
- Şekil 5.63. Sıcaklık değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=5; $C_0=75mg/l$)..... 158
- Şekil 5.64. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=4; $C_0=50mg/L$) 159

- Şekil 5.65. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=4; $C_o=50mg/L$) 159
- Şekil 5.66. 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; $C_o=50mg/L$) 160
- Şekil 5.67. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Au^{+3} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu<38 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=2; $C_o=30mg/L$) 160
- Şekil 5.68. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=5; $C_o=30mg/L$) 161
- Şekil 5.69. Cr^{+6} iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{+6} adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=53-75 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)162
- Şekil 5.70. Cu^{+2} iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{+2} adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=75-100 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=7; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$) 163
- Şekil 5.71. Pb^{+2} iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{+2} adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)163
- Şekil 5.72. Cd^{+2} iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{+2} adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)164
- Şekil 5.73. Ni^{+2} iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{+2} adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)164

- Şekil 5.74. 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 $^{\circ}C$)165
- Şekil 5.75. Au^{+3} iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Au^{+3} adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu<38 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=2; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$).... 165
- Şekil 5.76. Ag^{+} iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Ag^{+} adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)166
- Şekil 5.77. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_o=0.2$ meq/L)..... 167
- Şekil 5.78. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_o=0.45$ meq/L)..... 167
- Şekil 5.79. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_o=0.9$ meq/L)..... 168
- Şekil 5.80. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_o=1.4$ meq/L)..... 168
- Şekil 5.81. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_o=1.8$ meq/L)..... 169
- Şekil 5.82. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane

- boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=2.6$ meq/L)..... 169
- Şekil 5.83. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.2$ meq/L)..... 170
- Şekil 5.84. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.45$ meq/L)..... 170
- Şekil 5.85. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=0.9$ meq/L)..... 171
- Şekil 5.86. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=1.4$ meq/L)..... 171
- Şekil 5.87. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=1.8$ meq/L)..... 172
- Şekil 5.88. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$; $C_0=2.6$ meq/L)..... 172
- Şekil 5.89. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} , Cu^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$) 173
- Şekil 5.90. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerleri. 176

Şekil 5.91. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerleri	176
Şekil 5.92. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerler..	177
Şekil 5.93. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerleri.....	178
Şekil 5.94. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerleri.....	179
Şekil 5.95. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerleri.....	180
Şekil 5.96. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerleri.....	181
Şekil 5.97. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerleri.....	182
Şekil 5.98. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	186
Şekil 5.99. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	186
Şekil 5.100. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	186
Şekil 5.101. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	187
Şekil 5.102. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	187
Şekil 5.103. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	187
Şekil 5.104. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	188
Şekil 5.105. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	188
Şekil 5.106. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi.....	189
Şekil 5.107. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi.....	189
Şekil 5.108. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi.....	189
Şekil 5.109. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi.....	190

Şekil 5.110. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	190
Şekil 5.111. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	191
Şekil 5.112. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	191
Şekil 5.113. Valeks reçinesi üzerinde Ag^{+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi	192
Şekil 5.114. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	192
Şekil 5.115. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	193
Şekil 5.116. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	193
Şekil 5.117. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	193
Şekil 5.118. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	194
Şekil 5.119. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	194
Şekil 5.120. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	194
Şekil 5.121. Valeks reçinesi üzerinde Ag^{+} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	195
Şekil 5.122. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	195
Şekil 5.123. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	196
Şekil 5.124. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	196

Şekil 5.125. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	197
Şekil 5.126. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	197
Şekil 5.127. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	198
Şekil 5.128. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	198
Şekil 5.129. Valeks reçinesi üzerinde Ag^{+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi	199
Şekil 5.130. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	199
Şekil 5.131. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	200
Şekil 5.132. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi	200
Şekil 5.133. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi ..	200
Şekil 5.134. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi ...	201
Şekil 5.135. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi...	201
Şekil 5.136. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi ..	201
Şekil 5.137. Valeks reçinesi üzerinde Ag^{+} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi ...	202
Şekil 5.138. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	202
Şekil 5.139. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	203
Şekil 5.140. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	203

Şekil 5.141. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	204
Şekil 5.142. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	204
Şekil 5.143. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	204
Şekil 5.144. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	205
Şekil 5.145. Valeks reçinesi üzerinde Ag^{+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi	205
Şekil 5.146. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	206
Şekil 5.147. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	206
Şekil 5.148. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	207
Şekil 5.149. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	207
Şekil 5.150. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi	207
Şekil 5.151. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	208
Şekil 5.152. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	208
Şekil 5.153. Valeks reçinesi üzerinde Ag^{+} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi	208
Şekil 5.154. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	211

Şekil 5.155. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	211
Şekil 5.156. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	212
Şekil 5.157. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	212
Şekil 5.158. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	213
Şekil 5.159. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	213
Şekil 5.160. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	213
Şekil 5.161. Valeks reçinesi üzerinde Ag^{+} iyonunun adsorpsiyonu için partikülüçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler.....	214
Şekil 5.162. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi	214
Şekil 5.163. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi	215
Şekil 5.164. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi	215
Şekil 5.165. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi	216
Şekil 5.166. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi	216
Şekil 5.167. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi	216
Şekil 5.168. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi	217

Şekil 5.169. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi	217
Şekil 5.170. Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği.....	218
Şekil 5.171. Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği	218
Şekil 5.172. Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği	219
Şekil 5.173. Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği	219
Şekil 5.174. Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği.....	219
Şekil 5.175. Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği	220
Şekil 5.176. Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği.....	220
Şekil 5.177. Ag^+ iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği	221
Şekil 5.178. Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	221
Şekil 5.179. Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	222
Şekil 5.180. Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	222
Şekil 5.181. Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	223
Şekil 5.182. Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	223
Şekil 5.183. Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	224
Şekil 5.184. Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	224
Şekil 5.185. Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	225
Şekil 5.186. Cr^{+6} iyonu için sahte 2. mertebe denkleme ait grafik	226
Şekil 5.187. Cu^{+2} iyonu için sahte 2. mertebe denkleme ait grafik	226

Şekil 5.188. Pb ⁺² iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik.....	227
Şekil 5.189. Cd ⁺² iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik	227
Şekil 5.190. Ni ⁺² iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik	228
Şekil 5.191. Zn ⁺² iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik.....	228
Şekil 5.192. Au ⁺³ iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik	229
Şekil 5.193. Ag ⁺ iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik.....	229
Şekil 5.194. Cr ⁺⁶ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	230
Şekil 5.195. Cu ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	230
Şekil 5.196. Pb ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	230
Şekil 5.197. Cd ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	231
Şekil 5.198. Ni ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	231
Şekil 5.199. Zn ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	231
Şekil 5.200. Au ⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	232
Şekil 5.201. Ag ⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi	232
Şekil 5.202. Cr ⁺⁶ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik	233
Şekil 5.203. Cu ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik.....	233
Şekil 5.204. Pb ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik	233
Şekil 5.205. Cd ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik.....	234
Şekil 5.206. Ni ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik	234

Şekil 5.207. Zn ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik.....	234
Şekil 5.208. Au ⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik.....	235
Şekil 5.209. Ag ⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik.....	235
Şekil 5.210. Cr ⁺⁶ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	236
Şekil 5.211. Cu ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	236
Şekil 5.212. Pb ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	236
Şekil 5.213. Cd ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	237
Şekil 5.214. Ni ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	237
Şekil 5.215. Zn ⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	237
Şekil 5.216. Au ⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	238
Şekil 5.217. Ag ⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi.....	238
Şekil 5.218. Ham kebroka ve kebroka reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	242
Şekil 5.219. Cu ⁺² adsorbe etmiş kebrokal reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	242
Şekil 5.220. Cr ⁺⁶ ve Pb ⁺² adsorbe etmiş kebrokal reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	243
Şekil 5.221. Ham valeks ve valeks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	244
Şekil 5.222. Cd ⁺² ve Ag ⁺ adsorbe etmiş valeks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri.....	244

Şekil 5.223. Zn ⁺² adsorbe etmiş valeks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri	245
Şekil 5.224. Q=0.5L/saat debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb ⁺² iyonu çıkış konsantrasyonları	246
Şekil 5.225. Q=1L/saat debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb ⁺² iyonu çıkış konsantrasyonları	246
Şekil 5.226. Q=1.5L/saat debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb ⁺² iyonu çıkış konsantrasyonları	247
Şekil 5.227. Optimum Akış Hızı ve Adsorpsiyon Kapasitesi.....	250
Şekil 5.228. Yatak yüksekliği-Servis Süresi.....	251
Şekil 5.229. Akış hızı-maksimum adsorpsiyon kapasitesi grafiği.....	252
Şekil 5.230. Akış Hızı-K katsayısı grafiği	252
Şekil 5.231. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi (v = 6,37 m/saat, SS = 0,550)	253
Şekil 5.232. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi (v = 12,74 m/saat, SS = 0,176)	253
Şekil 5.233. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi (v = 19,11 m/saat, SS = 0,094)	254
Şekil 5.234. Cr ⁺⁶ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı.....	256
Şekil 5.235. Cr ⁺⁶ iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu	257
Şekil 5.236. Cu ⁺² iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı	258
Şekil 5.237. Cu ⁺² iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı	258
Şekil 5.238. Cu ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu	259
Şekil 5.239. Pb ⁺² iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı	259
Şekil 5.240. Pb ⁺² iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı	260
Şekil 5.241. Pb ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu.....	260

Şekil 5.242. Cd ⁺² iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı	261
Şekil 5.243. Cd ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu	262
Şekil 5.244. Ni ⁺² iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı.....	262
Şekil 5.245. Ni ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu	263
Şekil 5.246. Zn ⁺² iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı	264
Şekil 5.247. Zn ⁺² iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı	264
Şekil 5.248. Zn ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu.....	265
Şekil 5.249. Au ⁺³ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı.....	265
Şekil 5.250. Au ⁺³ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı	266
Şekil 5.251. Au ⁺³ iyonunun 30 dakika süresince HCl+tiyoüre ile desorplanan miktarları....	266
Şekil 5.252. Au ⁺³ iyonunun 1N HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu.....	267
Şekil 5.253. Ag ⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı	268
Şekil 5.254. Ag ⁺ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı	268
Şekil 5.255. Ag ⁺ iyonunun 30 dakika süresince HCl+tiyoüre ile desorplanan miktarları.....	268
Şekil 5.256. Ag ⁺ iyonunun 1M HCl+%1tiyoüre ile desorpsiyonu	269
Şekil 5.257. Kebrako ve valonia taninlerinin formülleri	270
Şekil 5.258. Formaldehitle kondanse edilmiş tanin reçinesi.....	271
Şekil 5.259. Tanin reçinesi üzerinde adsorpsiyonun mekanizması	272
Şekil 5.260. Cr ⁺⁶ iyonunun tanin reçinesi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması.....	274

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı bitkilerde tam kuru ağırlığa oranla elde edilen tanin miktarları.....	41
Tablo 3.1. Adsorbent olarak kullanılan bazı doğal malzemelerin ve endüstriyel-tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri.....	63
Tablo 3.2. Çalışmalarımızda kullandığımız tanin reçinelerinin adsorpsiyon kapasiteleri.....	65
Tablo 4.1. Tanin reçinelerinin genel tanımı	78
Tablo 4.2. Tanin reçinelerin hazırlanması	80
Tablo 4.3. Metallerin konsantrasyonu belli olan Merck marka hazır standart çözeltileri	82
Tablo 5.1. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	89
Tablo 5.2. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	89
Tablo 5.3. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	90
Tablo 5.4. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	90
Tablo 5.5. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler	92
Tablo 5.6. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler	92
Tablo 5.7. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler	93
Tablo 5.8. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler	93
Tablo 5.9. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler	95

Tablo 5.10. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	95
Tablo 5.11. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	96
Tablo 5.12. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	96
Tablo 5.13. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 5. noktaya ait değerler.....	97
Tablo 5.14. 90°C' de Pb ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	98
Tablo 5.15. 90°C' de Pb ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	99
Tablo 5.16. 90°C' de Pb ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	99
Tablo 5.17. 90°C' de Pb ⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	100
Tablo 5.18. 30°C' de Cu ⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	101
Tablo 5.19. 30°C' de Cu ⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	102
Tablo 5.20. 30°C' de Cu ⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	102

Tablo 5.21. 90°C' de Cu^{+2} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	104
Tablo 5.22. 90°C' de Cu^{+2} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	104
Tablo 5.23. 90°C' de Cu^{+2} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	105
Tablo 5.24. 90°C' de Cu^{+2} adsorplamış olan 75 μm -100 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	105
Tablo 5.25. 90°C' de Cr^{+6} adsorplamış olan 53 μm -75 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	107
Tablo 5.26. 90°C' de Cr^{+6} adsorplamış olan 53 μm -75 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	107
Tablo 5.27. 90°C' de Cr^{+6} adsorplamış olan 53 μm -75 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	108
Tablo 5.28. 90°C' de Cr^{+6} adsorplamış olan 53 μm -75 μm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	108
Tablo 5.29. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	110
Tablo 5.30. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	110
Tablo 5.31. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	111

Tablo 5.32. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	111
Tablo 5.33. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler	113
Tablo 5.34. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler	113
Tablo 5.35. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler	114
Tablo 5.36. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler	115
Tablo 5.37. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler	116
Tablo 5.38. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler	116
Tablo 5.39. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	117
Tablo 5.40. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	118
Tablo 5.41. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	119
Tablo 5.42. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	119
Tablo 5.43. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	120

Tablo 5.44. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	121
Tablo 5.45. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	122
Tablo 5.46. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	122
Tablo 5.47. 20°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	123
Tablo 5.48. 90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	124
Tablo 5.49. 90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	125
Tablo 5.50. 90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	125
Tablo 5.51. 90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	126
Tablo 5.52. 90°C' de Zn ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 5. noktaya ait değerler.....	126
Tablo 5.53. 90°C' de Cd ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	128

Tablo 5.54. 90°C' de Cd ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	128
Tablo 5.55. 90°C' de Cd ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	129
Tablo 5.56. 90°C' de Cd ⁺² adsorplamış olan (C ₀ =50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	129
Tablo 5.57. 90°C' de Ag ⁺ adsorplamış olan (C ₀ =30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler.....	131
Tablo 5.58. 90°C' de Ag ⁺ adsorplamış olan (C ₀ =30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler.....	131
Tablo 5.59. 90°C' de Ag ⁺ adsorplamış olan (C ₀ =30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler.....	132
Tablo 5.60. 90°C' de Ag ⁺ adsorplamış olan (C ₀ =30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler.....	132
Tablo 5.61. 90°C' de Ag ⁺ adsorplamış olan (C ₀ =30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 5. noktaya ait değerler.....	133
Tablo 5.62. Çok noktalı B.E.T. yüzey alanı analizi verileri	137
Tablo 5.63. Çok Noktalı B.E.T. Yüzey alanı analizi sonuçları	137
Tablo 5.64. Reçinelerin zeta potansiyeli-pH sonuçları.....	138
Tablo 5.65. Ön adsorpsiyon deneyleri	141
Tablo 5.66. İncelenen parametreler	142

Tablo 5.67. Tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH, sıcaklık deneyleri sonucunda seçilen değerler	162
Tablo 5.68. Cr^{+6} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri	176
Tablo 5.69. Cr^{+6} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri	176
Tablo 5.70. Cu^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri	177
Tablo 5.71. Cu^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri	177
Tablo 5.72. Pb^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri	177
Tablo 5.73. Pb^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri	178
Tablo 5.74. Cd^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri	178
Tablo 5.75. Cd^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri	178
Tablo 5.76. Ni^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri	179
Tablo 5.77. Ni^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri	179
Tablo 5.78. Zn^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri	180
Tablo 5.79. Zn^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri	180
Tablo 5.80. Au^{+3} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri	181
Tablo 5.81. Au^{+3} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri	181
Tablo 5.82. Ag^{+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri	182
Tablo 5.83. Ag^{+} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri	182
Tablo 5.84. Adsorpsiyonları incelenen iyonların, termodinamik parametre değerleri	183
Tablo 5.85. Metal iyonları için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine ait sonuçlar	209

Tablo 5.86. Cr ⁺⁶ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	239
Tablo 5.87. Cu ⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	239
Tablo 5.88. Pb ⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları.....	239
Tablo 5.89. Cd ⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	239
Tablo 5.90. Ni ⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	240
Tablo 5.91. Zn ⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları.....	240
Tablo 5.92. Au ⁺³ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	240
Tablo 5.93. Ag ⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları	240
Tablo 5.94. Enerji dağıtıcı spektrofotometre (EDS) de edilen ortalama yüzey bileşimleri...	241
Tablo 5.95. Kolondaki reçine yatak yüksekliği ve kırılma zamanındaki sabit çıkış konsantrasyonları	248
Tablo 5.96. Farklı debi ve yatak yükseklikleri için hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri	249
Tablo 5.97. Servis süresi-yatak yüksekliği grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktası değerleri	251
Tablo 5.98. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi N ₀ , (kg/m ³ adsorbent).....	251
Tablo 5.99. K katsayıları.....	252
Tablo 5.100. Örnek proje' ye ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi - K katsayısı değerleri	255
Tablo 5.101. Cr ⁺⁶ iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu	257
Tablo 5.102. Cu ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu	258
Tablo 5.103. Pb ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu.....	260
Tablo 5.104. Cd ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu	261
Tablo 5.105. Ni ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu	263
Tablo 5.106. Zn ⁺² iyonunun 1N HNO ₃ ile desorpsiyonu.....	264
Tablo 5.107. Au ⁺³ iyonunun 1N HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu.....	267
Tablo 5.108. Ag ⁺ iyonunun 5M HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu	269
Tablo 5.109. Desorpsiyon çalışmaları ile ilgili deney sonuçları.....	270

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Geri Kazanım, İzoterm, Kinetik, Metal iyonları, Tanin, Tanin reçine

Bu çalışmanın amacı, geliştirilen tanin reçineleri üzerinde bazı değerli ve ağır metallerin adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarını incelemektir. Çalışmalarda kondanse taninler olarak; Mimoza, Kebrako ve Gambier, Hidroliz olabilen taninler olarak da; Valonia, Kestane, Tara taninleri kullanılmıştır. Ön denemelerle belirlenen kondanse ve hidrolize tanin türleri kullanılarak formaldehit, asetaldehit ve benzaldehit ile asidik ve bazik ortamdaki farklı şekilde ve sürede gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda reçineler üretilmiştir. Üretilen reçinelerle; Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} ve Ag^{+} gibi ağır ve değerli metal iyonlarıyla ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde en iyi verim formaldehit ile hazırlanan reçinelerle elde edilmiştir. Asetaldehit ve benzaldehit ile hazırlanan reçinelerle iyi sonuçlar alınamamıştır.

Adsorbent karakterizasyonu yapabilmek için reçinelerin; Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri ve FT-IR spektrumları elde edilmiş, BET yüzey alanları ve Zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Reçinelerin yüzey alanı fazla olmamakla birlikte, metal iyonlarına karşı gösterdiği sorpsiyon özelliğinin fazla olduğu ve reçinelerin hepsinin pH=2 değerinin üzerinde negatif bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür.

Formaldehit ile hazırlanan tanin reçineleri ile yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinde tanecik boyutu, karıştırma hızı, ilk pH, sıcaklık ve metal iyon konsantrasyonu gibi değişkenlerin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} ve Ag^{+} iyonlarının adsorpsiyonunda en uygun pH değerleri sırasıyla; pH:5, pH:7, pH:5, pH:4, pH:4, pH:4, pH:2 ve pH:5 civarındadır. Her metal iyonu için adsorpsiyon izoterm eşitlikleri ve kinetik

modeller bulunmuştur. Cd^{+2} , Ag^+ , Cu^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} ve Au^{+3} iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Langmuir denklemine çok iyi uyum sağlamaktadır. Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyon dengeleri ise Freundlich izotermine uymaktadır. Langmuir izotermi ile tanımlanabilen Cd^{+2} , Au^{+3} ve Ag^+ aynı zamanda Temkin izotermine de uyum sağlamaktadır. Dubinin-Raduskevich denklemi ile hiçbir iyonun izoterm dengesi tanımlanamamaktadır.

Çalışmada ayrıca, partikül içi difüzyon modeli, sahte birinci mertebe modeli, sahte ikinci mertebe modeli, ve Elovich denklemi gibi kinetik modeller kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin, en iyi ikinci mertebe hız kinetiğine uyduğu diğer kinetik modellerin ise, adsorpsiyon kinetiğini tanımlamadığı görülmüştür.

Termodinamik değerlendirmeler sonucunda; Cr^{+6} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonlarının endotermik, Cu^{+2} , Au^{+3} ve Ag^{+2} iyonlarının adsorpsiyonlarının ekzotermik olduğu görülmüştür.

Cu^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} iyonlarının ve Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} iyonlarının ikili ve üçlü karışımlarında ve Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Au^{+3} , Ag^+ , Cu^{+2} , Cr^{+6} ve Pb^{+2} çoklu metal iyonu karışımlarında, reçinelerin metal iyonlarına karşı gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Tanin reçinesinin seçicilik özelliği gösterdiği iyonlar en yüksekten en düşüğe doğru sırasıyla şöyledir; $Au^{+3} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Ag^+ > Cr^{+6} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Cd^{+2}$.

Desorpsiyon çalışmaları yapılarak, metal iyonlarının geri kazanım oranları bulunmuştur. Tanin reçineleri ile çözeltilerden Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Au^{+3} ve Ag^+ iyonlarının geri kazanılması mümkündür. Pb adsorpsiyonu için kolon deneyleri yapılarak Bohart-Adams katsayıları bulunmuştur. Tanin reçinelerinde Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Ag^+ iyonlarının iyon değiştirme mekanizmasıyla, Ni^{+2} , Zn^{+2} iyonlarının kompleks oluşum mekanizmasıyla, Cr^{+6} iyonunun $HCrO_4^-$ şeklinde ve Au^{+3} iyonunun metalik hale indirgenerek adsorbe olduğu anlaşılmıştır.

DEVELOPMENTS OF TANNIN RESINS FOR THE REMOVAL AND THE RECOVERY OF PRECIOUS AND HEAVY METALS BY ADSORPTION

SUMMARY

Keywords: Adsorption, Recovery, Isotherm, Kinetic, Metal ions, Tannin, Tannin resin

In this study, tannin resins were prepared by reactions of hydrolysable (Valonia, Chestnut, Tara) and condensed tannins (Mimosa, Quebracho, Gambier) with aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, benzaldehyde). The adsorption of heavy and precious metal ions (Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} and Ag^{+}) from aqueous solutions was studied using these resins and recovery of adsorbed and precious metal ions was investigated.

In the adsorption studies; particle size, agitation rate, initial pH, temperature and initial metal concentration parameters were changed. So, the optimum conditions for maximum metal adsorption were determined. Together and selective adsorption of metal ions from double and triple metal systems was also investigated. The time for attaining adsorption equilibrium of metals 180 min.

BET surface areas and zeta potentials of prepared tannin resins were measured, and their SEM photographs and IR spectra were taken. Although we were studied by six type tannin, only Valonia and Quebracho resins were exhibited significantly adsorption capacity. The optimal pH for the adsorption of Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} and Ag^{+} ions was found to be pH:5, pH:7, pH:5, pH:4, pH:4, pH:4, pH:2 and pH:5, respectively. It was found that agitation rate has not very much effect on adsorption.

Conformity of experimental results to different adsorption isotherms were examined using the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich and Temkin isotherm equations, and properties

of isotherms were explained. Kinetic studies were performed and experimental results were evaluated by Intraparticle diffusion rate, pseudo first and second kinetic models and Elovich model. Batch adsorption systems design were modeled using both equilibrium and kinetics data. The adsorption kinetic data of the Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} ve Ag^{+} metal ions are well fitted by the pseudo-second-order model. When the isotherm constants were examined, it was seen that adsorption process fits Langmuir model for Cd^{+2} , Ag^{+} , Cu^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} and Au^{+3} ions, Freundlich model for Ni^{+2} and Zn^{+2} very well. However Cd^{+2} , Au^{+3} and Ag^{+} ions fits Temkin isotherm, too.

In addition, desorption studies of Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} and Ag^{+} ions were also performed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği ilk defa kentsel yaşamın başlaması sonucu ortaya çıkmış ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak da artmıştır. Özellikle yirminci yüzyılın ikinci yarısında, nüfus artısındaki hızlanmaya bağılı olarak artan çevre kirliliği, yaşam kaynaklarının daha fazla kirlenmesine neden olmuş ve sonuçta ekosistemin bozulması giderek çok daha ciddi bir hal almıştır. Nitekim doğal dengeyi bozan bu kirletici unsurlar şu şekilde gruplandırılabilir. Bunlar; organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, atık ısı, pestisitler, inorganik tuzlar ve yapay organik kimyasal maddeler' dir. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisidler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır (KAYA, 1998) (HAMMAND, 1980). Çesitli metal ve metal bileşikleri, endüstrinin her alanında kullanılmaktadır ve metallerin geri kazanılması yöntemleri gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır.

Günümüzde kısıtlı su kaynaklarının artan ihtiyaçları karşılayabilmesi; bu kaynakların korunması ve dikkatli kullanımının yanı sıra, kullanılmış suların geri kazanımının da sağlanması ile mümkün olacaktır.

Doğada neredeyse tüm bitkilerin kök, gövde, kabuk, yaprak, meyve ve tohum kısımlarında "Tanin" bulunmaktadır. Tanin maddesinin çoğunlukla deri tabaklamada kullanıldığı bilinmektedir. Tanin temin edilmesi kolay ve ucuz olan bir maddedir. Kondanse ve hidrolize taninler aldehitlerle modifiye edilerek hazırlanan reçinelerden oluşan adsorbentlerle değerli ve ağır metaller hem giderilebilir hem de geri kazanılabilir.

Günümüzde metallerin bir biyokütle üzerine adsorpsiyonu çalışmaları çok ilgi çekici işlemlerdir ve ekolojik, beslenme ve sağlık konularıyla da yakından ilişkilidir (LAWRENCE, 1996).

Tanin reçinelerinin, metallerin adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent özelliği taşımasına rağmen yapılan araştırmalar sonucunda bu tür adsorbentlerin ülkemizde çok sınırlı olarak kullanıldığı görülmüştür. Tüm dünyada, çoğunlukla da Japonya ve Çin' de tanin reçinelerle çeşitli iyonların giderilmesi konusunda çok sayıda araştırmalar mevcuttur. Özellikle Japonya'da tanin reçineleriyle yapılmış olan Cr(VI), Au⁺³, Pd(II), Am(III), Pb⁺², VO⁺², VO₃⁻, U iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesi çalışmaları bulunmaktadır (NAKANO, 2001) (NAKANO, 2000) (PARAJULI, 2007) (OGATA, 2005) (KIM, 2004) (MATSUMURA, 1998) (ZHAN, 2003) (NAKAJIMA, 2002) (NAKAJIMA, 1999).

Literatürdeki bir çok çalışmada tanin reçineler geliştirilip tek başına adsorbent olarak kullanıldığı gibi bazı çalışmalarda da kolajen lifli membran üzerine tanin reçineler sabitlenerek adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Liao ve arkadaşlarının Çin' de yaptıkları çalışmalarda; Th(IV), UO₂²⁺, Cu(II), Pt(IV), Pd(II), Bi(III) iyonlarının adsorpsiyonları, üzerinde tanin reçine sabitlenmiş membran kullanılarak çok verimli bir şekilde gerçekleştirilmiştir (LIAO, 2004a) (LIAO, 2004b) (LIAO, 2004c) (MA, 2006) (WANG, 2006).

Tanin bileşikleri kadmiyum, kobalt, demir, altın, toryum, krom, vanadyum ve uranyum gibi iyonlar için yüksek bir afiniteye sahip olan çoklu bitişik hidroksifenil gruplara sahiptir (NAKANO, 2000) (NAKAJIMA, 2002).

Son zamanlarda biyosorpsiyona, sulu çözeltilerden metal iyonlarını toplayan ve bağlayan hareketsiz, ölü mikrobiyal biyokütle madde tiplerinin belirli özelliklerine giderek artan bir ilgi vardır (VOLESKY, 1995) (ROMERO-GONZALEZ, 2003). Taninler gibi biyokütle maddeleri nispeten ucuzdur ve dünya çapında bol miktarda bulunmaktadır.

BÖLÜM 2. TANINLER VE TANİN REÇİNELERİ

2.1. Taninlerin Kaynakları

Tanin terimi ilk kez 1796' da Sequin tarafından, ham derilerin işlenerek su geçirmez ve bozunmaz deri haline dönüştürülmesinde kullanılan mazı içerisindeki kimyasal bileşenler için tanımlanmıştır (RIBEREAU-GAYON, 1972). "Tanin" terimi, hayvan postunu deriye dönüştürmede (tanning) kullanılan taninler için hala popüler bir kaynak olarak kalan meşe ağacı için, eski Celtic kelimesinden gelir (BISANDA, 2003).

Taninler bitki alemi boyunca geniş dağılıma sahip, suda çözünen kompleks organik bileşikler olup, oldukça farklı aromatik yapıları karışımından meydana gelen çoğu glikozitleşmiş maddelerdir. Hemen hemen bütün bitkiler veya ağaçlar değişik tanin formlarını içerir. Taninler; erimiş olarak hücre vokuolünde veya amorf yapıda tanecikler ya da farklı büyüklükte kümeler halinde stoplazmaya yayılmış olarak bulunur. Bazı hallerde hücre çeperine de nüfuz edebilir. Taninlere farklı bitki gruplarındaki bitkilerin değişik dokularında rastlamak mümkündür. Özellikle koruyucu dokulardan mantarlarda fazla miktarda tanin bulunmaktadır.

Tanin içeren yüzlerce bitki mevcut olup, Türkiye'de tanin içeren bitkilerden 37 tanesi tespit edilmiştir. Tanin içeriği yüksek olan bazı bitkiler şöyle sıralanabilir; Meşe, Kestane, Huş ağacı, Akasya, Nar, Çam, Kayın ve bunların bir çok değişik türleri. Ayrıca çay yaprakları, kahve tohumları, üzüm, elma vs. de tanin içermektedir. Meşenin meyvası olan palamut ile mazıları, narın meyve kabukları ve sumak yaprağı bol tanin içermektedir (YAKAR, 1987) (T.S., 1988).

Değişik tanin ekstraktlarında glikoz, şikimik asit ve quinik asitlerin bulunması, taninlerin başlangıç maddesinin şikimik asit olabileceğini ortaya koymuştur. Bazı kondense taninlerinde gallik asit bileşenleri içerdiği gözlemlendikten sonra taninlerin her iki sınıfının da şikimat/kroşimat yolunda sentezlendiği kabul edilmiştir. Nitekim, glikozdan şikimik asit yoluyla gallik asit biyosentezlerin muhtemel yolları ve bazı ara kademeleri aydınlatılmıştır (SCHOFIELD, 2001) (NIEMETZ, 2001).

2.2. Bitkilerin Tanin İÇeriği Bakımından İncelenmesi

Bitkilerin ihtiva ettiği taninli maddeler çoğunlukla orman teşkil eden ağaç ve ağaçcıkların çeşitli kısımlarından elde edilmeleri dolayısıyla orman tali ürünleri arasında önemli bir yer işgal etmektedir. Taninli madde ihtiva eden bitkiler, bitki dünyasında fazlaca yayılmış bir durumdadırlar. Birçok familyalara giren bitkilerin kabuk, odun, yaprak ve meyvesinde taninli maddeler bulunmaktadır. Genel olarak taninin en çok toplanmış olduğu yer bitkinin kabuklarıdır. Öncelikle Meşe ve Ladin kabukları ile Çam ve diğer ağaç kabuklarından tanin elde edilmektedir.

Çeşitli ağaç türleri kabuklarının ve odunlarının ekstraksiyonu sonunda tam kuru ağırlığa oranla elde edilen tanin miktarları Tablo 2.1' de verilmiştir (BOZKURT, 1981).

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

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

2.2.1. Bitki kabuklarında bulunan taninler

Meşe kabuklarında tanin miktarı ortalama %7-20 arasında değişmektedir. Bilinen 300'e yakın Meşe türleri içerisinde kabukları sepi maddesi bakımından değerli olup ülkemizde üretimi yapılanları sapsız meşe (kara meşe) (*Quercus sessiliflora* L.), saplı meşe (akmeşe) (*Quercus robur* L.) ve pırnal meşesi (*Quercus ilex* L.)'dir.

Ladin kabukları Avrupa ve Kuzey memleketlerinde tabii olarak bol miktarda bulunan bir taninli madde kaynağıdır. Tanin bakımından değeri meşede olduğu gibi yaşa bağlıdır. Dış görünüşü ile ince, parlak, kırmızımtrak esmer renkte, iyi gelişmiş ve açık renkli bir iç kısmı olan ladin kabukları tanince zengindirler. Sıvı haldeki ekstrakt genel olarak %22, toz halindeki ise %52-55 tanin ihtiva etmektedir (BOZKURT, 1981) (HUŞ, 1969).

Akyüz ve arkadaşları, ülkemizdeki ladin (*Picea orientalis* L.) kabukları üzerinde yaptıkları bir araştırmada tanin miktarının %8.91-11.19 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Kabukların ağaç gövdesinden alındıkları yere göre yükseklik arttıkça tanin miktarı da artmaktadır. Ayrıca güney batılarda ve 750 metre rakımda kabuklardaki tanin miktarının daha yüksek oranda olduğu saptanmıştır (AKYÜZ, 2004).

2.2.2. Bitkilerin odunsu kısmında bulunan taninler

Meşe Odununun sıvı ekstraktı %20, katı ekstraktı ise %60, toz halinde ise %66 miktarında tanin içerir. Tanin, yaşlanmış ağaçların özellikle öz odun kısmında toplanmıştır. Meşe odunu değerli bir kullanacak odunu olması dolayısıyla tanin maddesi meşe artıklarından ekstrakt elde edilmek suretiyle çıkarılır. Yarım asırdır tabaklama alanında kullanılmakta halen Avrupa ve Amerika'da üretimi yapılmaktadır. Kestane odunundan bol miktarda ekstrakt çıkarılmaktadır. Kestane özellikle Akdeniz havzası ülkelerinde doğal olarak yayılış gösteren bir türdür. Odunundaki tanin miktarı ağaç yaşlandıkça artmasına karşılık, kabuklarındaki tanin azalmaktadır. Kestane odunu ekstraktı yapılırken bunların diri odun kısmı ile kabukları birlikte kaynatılır ve daha çok 60-70 yaşındaki ağaçların odunları kullanılır. Kestane odunu ekstraktı sıvı halde %30-40, parçalar ve toz halinde iken de %8-72 tanin ihtiva eder. Avrupa'da ve Amerika'da üretimi yapılmaktadır. Odun parçalarının ekstraksiyonu sonucu artakalan tanini alınmış madde yakıt malzemesi olarak ya da yarı kimyasal selüloz metoduyla selüloz üretiminde ya da yonga levhaları imalinde kullanılabilir (BOZKURT, 1981) (HUŞ, 1969).

2.2.3. Bitki meyve, tohum, yaprak ve kökünde bulunan taninler

Önemli taninli meyveler ve içerdikleri tanin miktarları: Valonea (valonea ve trillo) (%70), Dividivi (%41), Myrobalan (%50), Algarobilla (%44), Teri (%50), Bablah, Nar ve Kuşburnu. Sumak yaprakları toz ekstrakt %64, sıvı ekstrakt %30 tanin içermektedir. Gambier yaprağı %55, Sarağan yaprağı %17, Okaliptus yaprağı %10-15, Badan %17, Kermek %2,5 tanin

içermektedir. Köklerinden tanin üretimi yapılan Canaigre (%18-25), Badan (%20), Kermek (%17) tanin ihtiva etmektedir.

2.3. Taninlerin Özellikleri

- 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 kısımlarındadır.
- Taninlerin tadı burucudur.
- Taninler demir çözeltileri ile renk geliştirirler.
- Taninler; metaller, alkaloidler ve jelâtin'e benzeyen çözünebilir protein maddeleri ile çökeltilebilir oluştururlar.
- Taninler su ile kolayca ekstrakte edilebilirler.
- Taninler genel olarak hidroliz olabilen taninler (gallotaninler ve ellagitaninler veya onların türevleri) ve kondanse taninler (proantosiyanidinler veya poliflavonoidler) olmak üzere iki kısma ayrılır (ÖZACAR, 1998).

2.4. Tanin Çeşitleri

Taninler genel olarak hidroliz olabilen taninler ve kondanse taninler olmak üzere iki ana gruba ayrılarak incelenmiştir (KIRK-OTHMER, 1967) (SCALBERT, 1989) (HASLAM, 1966) (LEWIS, 1989). "Hidroliz olabilen" ve "kondanse" taninler terimleri; gallik veya hegzahidroksidifenik (HHDF) asit türevleri (hidroliz olabilen) ve başlıca flavon 3,4-diol türevleri (kondanse) taninler olarak isimlendirilen bitkisel taninlerin iki önemli sınıfı arasındaki farkı ayırt etmek için kullanılmıştır. Doğada, her sınıf için büyüleyici yapısal değişimler sayısız

bir düzende meydana gelmektedir. Her iki tipin örnekleri de asitle bozunmaya uğradığı için ne hidroliz olabilen ne de kondanse terimleri çok anlamlıdır. Böylece önceleri "kondanse" olarak sınıflandırılan taninler şimdi proantosiyanidinler olarak veya poliflavonoidler olarak daha geniş bir sınıflandırmaya tabi tutulmaktadır. Hidroliz olabilen taninler ise gallotaninler ve ellagitaninler veya onların türevleri olarak belirtilmektedir .

Son yıllarda biyomaddelere ve özellikle de taninlere olan ilgi dahada büyümektedir. Taninler önemli bir ikincil bitki metabolitleri sınıfındadır. Molekül ağırlığı 500 ile birkaç bin Dalton arasında olan, suda çözülebilir polifenolik bileşiklerdir. Taninler genelde 2 grup olarak bilinmesine rağmen, Okuda ve arkadaşları taninleri; hidrolize olabilen, kondanse ve kompleks taninler olmak üzere 3 grupta incelemiştir (OKUDA, 1990).

Kondanse taninler grubunda, Mimoza (Mimosa), Kebrako (Quebracho), Akasya (Wattle), Gambir (Gambier), Meşe Kabuğu (Oak Bark) Akakateşin (Acacatechin), Hindistan Sakız Ağacı (Mangrove), Ladin Ağacı (Spruce) taninleri sayılabilir. Hidroliz olabilen taninler ise, Meşe Palamudu (Valonia-Valex), Sumak (Sumac), Kestane (Chestnut), Mirobalan (Myrobalan), Tara (Tara), Trabzon Hurması (Persimmon-Kakishibu) taninleridir.

Ticari tanin üretmek için kullanılan çok sayıda diğer bitki türleri vardır. Bunlar: Acacia sp.(wattle), Eucalyptus sp., Mirtus sp. (myrtle), Acer sp. (maple), Betula sp. (birch), Salix Caprea (willow), pinus sp. (pine) vb. (BISANDA, 2003).

2.4.1. Türkiye’ de Tanin İçeren Bitkiler ve Tanin Üretimi

Ülkemizde tanin içeriği bakımından çam kabukları büyük önem arzetmektedir. Özellikle kızılçam kabukları tanin yönünden zengindir. Yaklaşık olarak %10 oranında tanin içermektedir. Kızılçam kabuğundan elde edilen sıvı ekstrakt %22, kuru haldeki ekstraktta %54 tanin içermektedir. Karaçam kabukları ise %2.7-5.4 gibi miktar bakımından teknik kullanım değeri az olan tanin ihtiva etmektedir. Sarıçam’ın kuru olan dış kabuk kısımlarında %6-10, iç kabuk kısımlarında da %12-13 tanin bulunmaktadır. Fıstıkçamı kabukları %13-20, kızılçam kabukları ise 20 yaşındaki gövdelerde %34 oranında tanin bulunmaktadır. Ağacın yaşı arttıkça (40 yaşına kadar) kabuklarındaki tanin miktarı da artmaktadır (BOZKURT, 1981).

Tanin ülkemizde geniş ölçüde ve özellikle de Ege Bölgesinde üretilmekte ve çoğunlukla deri tabaklamakta kullanılmaktadır. Ekstraksiyonu yapılacak olan tanin hammaddesinin özelliklerine göre ekstraksiyon işlemi çeşitli sıcaklıklarda yapılabilmektedir. Örneğin meşe palamudu ekstraktı üretilen Salihli, Artu kimya, Palamut ve Valeks İşletmesi'nde Valonea ekstraktı (Valeks) adı ile üretilen sepi maddesi 85 °C'de 80 dak süreyle ekstraksiyona tabi tutularak üretilmektedir (HUŞ, 1969) (AKYÜZ, 2004) (HARVEY, 2001) (ANONİM, 2006).

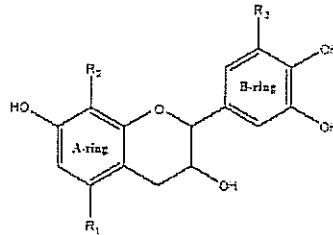
Ülkemizde tanin üretiminde kullanılan bitki türlerimiz palamut meşesi (*Quercus ithaburensis* subsp. *macrolepis*), mazi meşesi (*Quercus infectoria* oliv.), Sumak (*Rhus coriaria* L.) yaprakları ve çam kabukları (çameks) dir. En fazla miktarda üretimi yapılan meşe palamudu valex (valonea extract) adı altında ülkemizde birkaç fabrikada üretilmektedir. Bunlardan en önemlileri Salihli'deki Artu Kimya Sanayi AŞ nin Valeks işletmesi ve Balaban Palamut İşletmeleri sayılabilir (ARTUKİMYA, 2005). Meşe palamudu haricinde sumak yaprağı, meşe mazısı ve kızılçam kabukları da birçok küçük çaplı tabakhanelerde öğütülerek kullanılmaktadır.

2.5. Tanin Yapıları

2.5.1. Tanin ve tanin bileşiklerine ait yapısal formüller

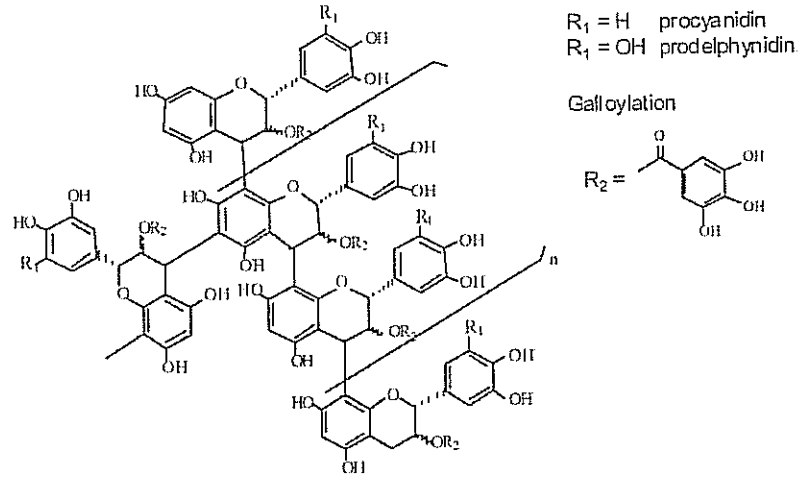
Aşağıdaki Şekil 2.1-2.8' de çeşitli tanin ve tanin bileşiklerine ait olan bazı yapısal formüller verilmiştir:

Kondanse taninler, ucuz ve her yerde bulunabilen doğal polimerlerdir ve birçok hidroksil grup içerirler (HEMINGWAY, 1989).

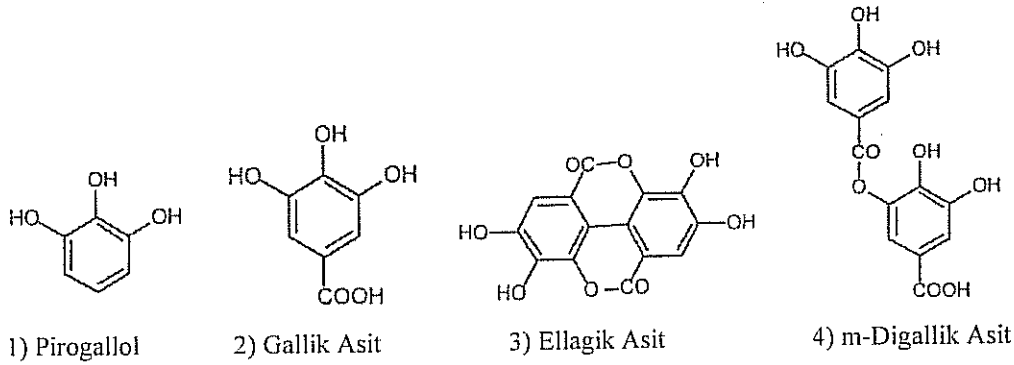


Şekil 2.1. Kondanse tanin molekülünün kimyasal yapısı

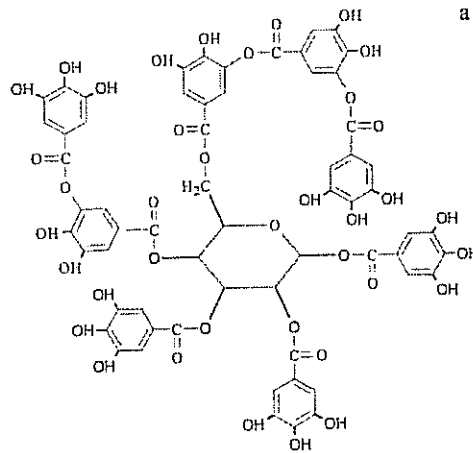
(A-halkası: R₁=OH, R₂=H, phloroglusinolik; R₁=R₂=H, resorsinolik; R₁=H, R₂=OH, pirogallolik. B-Halkası: R₃=H, kateşolik; R₃=pirogallolik)



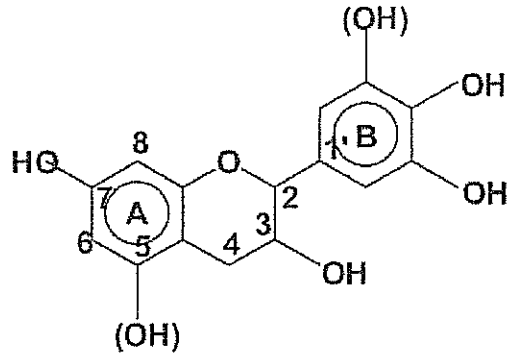
Şekil 2.2. Kondanse Taninin Yapısal Formülü



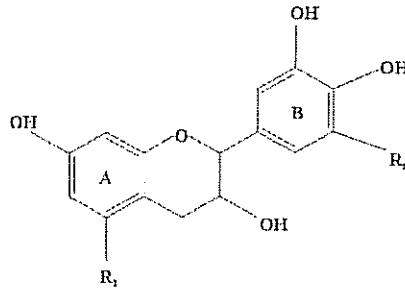
Şekil 2.3. Hidrolize Taninden sentezlenen Bazı Fenollerin Kimyasal Yapısı (BISANDA, 2003)



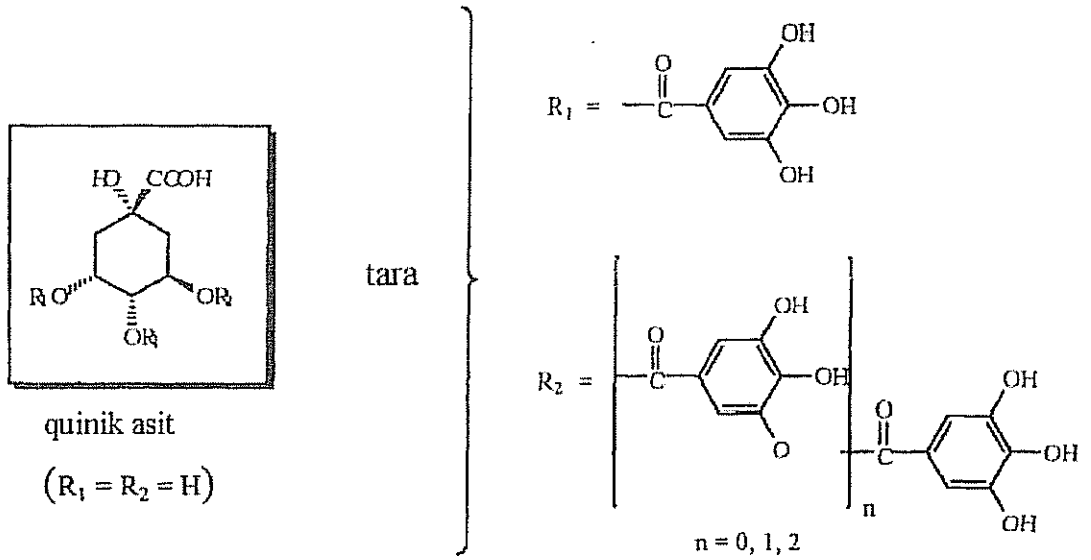
Şekil 2.4. Tannik asit' in yapısı



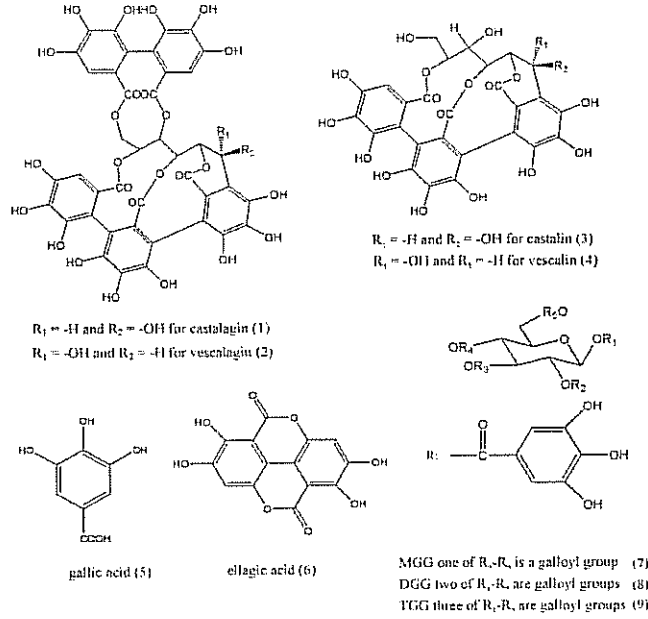
Şekil 2.5. Kibrako' ya (Quebracho) ait monoflavonoidlerin ve oligomerlerin yapısı



Şekil 2.6. Mimoza tanini



Şekil 2.7. Tara Taninine ait bileşenlerin yapısı (GARRO GALVEZ, 1997)



Şekil 2.8. Kestane tanini bileşenlerinin yapısal formülü

2.6. Taninlerin Kullanıldığı Alanlar

Genelde taninlerin aşağıdaki gibi kullanım alanları mevcuttur:

- Deri Tabaklama maddesi
- Odun yapıştırıcılar olarak
- Boya, Boyacılık ve Pigment sanayi
- Korozyon inhibitörü
- Tıp ve Eczacılık
- Su Arıtımında doğal polielektrolit olarak kullanılan taninler (ÖZACAR, 1998)

Taninli bitki ekstraktları günümüzde başlıca deri sanayinde her türlü derilerin işlenmesinde sepi maddesi olarak kullanılmaktadır (YAKALI, 1994). Ayrıca petrol sondajlarında inceltici olarak, sanayide tutkal, boya, saç boyaları ve mürekkep üretimi gibi çok değişik kullanım yerlerine sahiptir. Arıtma sistemlerinde, protein çöktürülmesinde, HCHO ile reaksiyona sokularak reçine tipli plaka ve benzeri ürünler eldesinde, kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır.

Taninli bitki, kök, kabuk, meyve ve yapraklar eski çağlardan beri halk arasında ilaç yapımında da kullanılmıştır. Antimikrobiyal özelliklerinden dolayı günümüzde ilaç sanayinde de geniş bir kullanım alanı mevcuttur (BAYTOP, 1999). Günümüzde tıpta iç kanamalar, tüberküloz, nefrit ve cinsel organların iltihaplı hastalıklarının tedavisinde, saç dökülmesini

önleyici pomatların yapımında, alkol ve afyon zehirlenmelerinde antidot olarak kullanılmaktadır (ŞEN, 2001). Son yıllarda gündeme gelen doğal koruyucu maddeler arasında bitkisel ekstraktlar ve taninler önemli bir yer tutmaktadır (ŞEN, 2002).

2.7. Tanin Reçineleri ve Adsorpsiyon Çalışmaları

Biyokütle maddeleri ile atıksular arıtılabildiğinden dolayı bu maddeler kirlenmiş bölgelerdeki çevre kirliliğinin önüne geçilmesinde çare niteliğinde bir potansiyele sahiptir. Biyokütle ile iyonların adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri doğada elementlerin taşınmasında çok önemli bir role sahiptir. Kirlenmiş yeraltı sularından ve atıksulardan radyoaktif ve ağır metallerin geri kazanılması için biyokütle maddelerinin kullanılması, arzu edilen iyonlara karşı seçiciliği ve bu maddelerin bolca bulunması sebebiyle ucuz ve cazip bir teknolojik alternatiftir (SANTANA, 2002).

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

1) Shiraho ve ark., atık sıvıların arıtımı ve elementlerin geri kazanılmasında Hidroliz olabilen ve Kondanse taninlerden hazırlanan “çözünmez tanin” kullanımı konusunda araştırmalar yapmıştır. Uranyum, toryum, transuranyum ve benzerleri gibi nükleer yakıt elementlerini gidermek için Trabzon Hurması suyundan (Persimmon juice-Kakishibu) elde edilmiş bir hidroliz olabilen tanin kullanarak jel kompozisyonunda bir adsorbent hazırlamıştır (SHIRATO, 1993): 8g Gallotanin tozunu, 50 mL 13.3N sulu amonyakta çözdürdükten sonra oluşan karışımı 65mL formaldehitin (%65) sulu çözeltisi ile karıştırarak bir çökelek formu elde etmiş ve bunu filtre kağıdından geçirerek süzmüş ve 50 mL saf su ilave etmiştir. Sonra çökeleği ısıtarak, bir mineral asitle karıştırmış, sonuçtaki karışımı filtreden geçirerek ayırmış ve 80 °C’ de kurutmuştur. Çözünmez tanin, ağır metal elementleri için yüksek bir adsorpsiyon özelliği göstermiştir ve ne suda ne asitte ne de bazda çözünmeyen bir madde elde etmiştir. Burada, yapısında şeker (genellikle glikoz), gallik asit ve bir asidin, bazın ve enzimin etkisi ile ilgili bileşikler olan bir hidroliz olabilen tanin kullanılmıştır. Bileşik bir depsit bağı ile bağlıdır. Depsit bağları, gallik asit veya benzer bir bileşik ile şekerin birleşmesiyle oluşmuştur.

2) Shiraho ve ark., kondanse tanin kullanarak yaptıkları çözünmez bir tanin hazırlama işleminde ise 8 g Akasya tanin tozu (ağırlıkça %37' lik) formaldehitin (ağırlıkça %37' lik) sulu çözeltisinde çözerek, en az 14 mL kadar sulu amonyakla (13.7 N) karıştırarak tanin bileşiğinin bir çökeleğini oluşturmuştur. Sonra çöktürülmüş tanini filtreden geçirdikten sonra elde ettiği çökeleği iki eşit parçaya bölmüştür; birinci parça oda sıcaklığında 4 gün bekletilmiştir, ikinci parça ise 70 °C' de etüvde 1 saat boyunca bekletilmiştir. Bu metodlarla elde edilen adsorbentler toz haline getirilerek belli tane boyutları elde etmek üzere eleme işleminden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir ve böylece çözünmez bir tanin üretilmiştir.

Burada; formaldehit çözeltisi, asetaldehit çözeltisi veya glutaraldehit çözeltisi gibi bir aldehitin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Ancak formaldehitin sulu çözeltisi en çok tercih edilen çözeltidir çünkü formaldehitin oluşturduğu çökeleğin yapısı en büyüktür (SHIRATO, 1991).

3) Çözülmez tanin üretim prosesive tanin kullanarak Cr⁺⁶ metodu

Bu proses aşağıdaki adımları içerir;

- 1) Bir kondanse tanin tozunun sulu alkali çözelti içinde çözülmesi,
- 2) Bu çözeltiye sulu aldehit çözeltisinin katılması,
- 3) Oluşan çözeltiye ısıtarak ve karıştırarak bir poliyeter tipi noniyonik sürfaktan içeren bir hidrofobik çözücüyü katmak,
- 4) Su bileşenlerinin buharlaşarak üstte bahsedilen hidrofobik damlacıklardan ayrılması ve sonuç olarak küresel yapıda ve jelleşmiş olan bir çözülmez tanin formunun elde edilmesidir.

Klasik adsorbente kıyasla jelin su içeriği büyük ölçüde kontrol edilebilir (%5' ten %90' a kadar) ve adsorplanacak olan metal iyonlarının büyüklüğüne bağlı olarak çözünmez bir tanin jel için ağ yapısı ve moleküller arası boşluklar değiştirilmiştir ve metallerin adsorpsiyon kapasitesi artırılmıştır. Böylece bir adsorbentin toz halinde ezilmiş olması gerekli değildir ve istenen su içeriğine sahip olan ve istenen parça büyüklüğünde bir çözülmez tanin jel elde edilebilir (NAKANO, 2001).

4) Daha önce hurma tanini ile bir aldehitin veya sülfürik asit veya fosforik asit gibi bir asidin reaksiyonu ile tanin jelinin sulu jel karışımları üretilmiştir. Bununla birlikte sulu jel karışımını hazırlanma sürecinde hurma tanini atık sıvı üzerine arıtma aşamasında kullanmak için

adsorbent üretiminde kullanılabilirdiğinden dolayı önemlidir. Hurma taninden daha çok diğer doğal taninler kullanılırsa, aldehit veya asit aynı zamanda reaksiyona girse bile tanin jelleşemez. Sonuç olarak çözünmez sulu jel karışımı oluşmaz.

Aldehitin sulu çözeltisinde bir tanin çözülerek, çökelti üretimi için çözeltiye amonyak eklenerek ve tortu kıvamına getirilerek çözünmez bir tanin üretilmiştir. Burada sözü geçen, “Çözünmez tanin” terimi suyun içinde çözünmez hale gelmesi için jelleşen tanin anlamında kullanılır (SHIRATO, 1994).

5) Doğal kondanse taninlerin bir çeşidi olan akasya tanini, adsorbentin sentezleneceği esas hammadde olarak seçilmiştir. Belirli bir miktarda dal tanin tozu, oda sıcaklığında % 25' lik Sodyum Hidroksit çözeltisinde çözülmüştür. Sonra tanin, dekahidronaftalin çözücüsünde 80 °C' de 1 saat % 37' lik formaldehitte polimerizasyonu yapılarak jelleştirilmiştir. Sonunda elde edilen tanin parçacıkları tamamiyle aseton ve distile su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca 40 °C' de kurutulmuştur. 20-40 mesh' lik elek çapı arasında kalan tanin parçacıkları adsorpsiyon deneyleri yapmak üzere seçilmiştir (ZHAN, 2003).

6) Mimoza tanin kondanse türdeki bir tanindir ve burada başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. Tanin, 24.6 ml/ lik alkali çözeltide çözülmüştür. Bu çözelti 6.25 N' lik 1.8 ml NaOH' a distile suyun eklenmesiyle hazırlanmıştır ve sonra formaldehit reaksiyonuyla sabitlenmiştir. 353 oK sıcaklıkta 12 saat boyunca polimerizasyon sonucunda elde edilen tanin jel 125-250 µm çaplı küçük parçacıklar şeklinde öğütülmüştür. Sonra jel parçaları diğer tepkimesiz maddeleri uzaklaştırmak için distile suya batırılmıştır. Sonuç olarak bunlar asidik çözeltilerde 6 değerlikli kromun geri kazanımında kullanılmıştır. Tanin jel parçalarının su muhtevası, mimoza tanin miktarının formaldehite oranı ile kontrol edilmiştir. Tanin jel parçalarının yapısındaki farklılık, tanin jel parçalarının su muhtevası ile gösterilir. Tablo1, tanin jel parçalarının su muhtevasını ve bileşimlerini gösterir (NAKANO, 2000).

7) Tanin adsorbentinin uygun bir formu tanin moleküllerinin çözünürlüğü için gerekmektedir. Tanin adsorbenti bir çapraz bağlanma ile 12 saat için 353 °K sıcaklığında formaldehit (%37' lik, 6mL) ile NaOH çözeltisi içinde Akasya (Wattle) tanin tozunun (28g, Kondanse tip tanin) katılaştırılarak jelleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Sentezlenmiş tanin jel ezilerek küçük parçacıklar haline getirilmiş ve 125-250 µm çapındakiler elenmiştir. Elde edilen tanin jel

distile su ve 0.05 mol/dm^3 lük HNO_3 ile yıkanmış ve sonuç olarak tanin jel içinde kalan sodyum iyonları ve reaksiyona girmeyen maddeler distile su ile yıkanarak giderilmiştir. PdCl_2 (100ppm, 500mL) çözeltileri hazırlanmış ve tanin jel parçacıkları (200mg kuru) eklendikten sonra sabit bir sıcaklıkta karıştırılmıştır ve bunlar farklı zaman aralıklarında örneklenmiştir. Tüm adsorpsiyon çalışmaları gruplama sistemiyle tamamlanmıştır. Çözeltinin başlangıç pH HCl ve HClO_4 ile kontrol edilmiştir. Klor konsantrasyonu ve iyonik şiddet sırasıyla NaCl ve NaClO_4 ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı $298\text{-}333 \text{ }^\circ\text{K}$ aralığında ayarlanmıştır (KIM, 2004).

Kemer ve arkadaşları, kızılçam ağacı (*Pinus brutia*) kabuğunun kadmiyum iyonunu tutması açısından incelemişlerdir. Bu amaçla pH' ya bağlı adsorpsiyon, adsorpsiyonun zamanla değişimi, adsorpsiyon kapasitesi, diğer iyonların adsorpsiyona etkisi ve metal iyonunun adsorbentten geri kazanılmasını araştırmışlardır. Kızılçam kabukları $\sim 5 \text{ mg/g}$ kabuk seviyesinde adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. pH 4' ün üzerindeki pH'larda adsorpsiyonun %95'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. Zamana bağlı yapılan çalışmada ise 4 saatten sonra maksimum adsorpsiyon değerlerine ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar kızılçam (*Pinus brutia*) kabuklarının kadmiyumun atık sulardan tutulmasında kullanılabilecek iyi bir doğal adsorbent olduğunu ortaya koymuştur (KEMER, 2005).

Palma ve arkadaşları, *Pinus radiata* taninleri, asitlendirilmiş formaldehit solüsyonuyla bakır kaynaklı sulardan ve sulu solüsyonlardan metal iyonlarının giderilmesi için kullanmışlardır. 200 gr *Pinus radiata* tanini 70°C ' de 90 dk süreyle suyla karıştırılmış ve filtre edilmiştir. Sonra $70 \text{ }^\circ\text{C}$ de kurutulmuştur. Elde edilen bu taninin 10 gramıyla $80 \text{ }^\circ\text{C}$ de su banyosunda 150 mL %3 lük sulu HNO_3 solüsyonu ve 0,25 mL %35 lik formaldehit solüsyonuyla 20 dk muamele edilmiş daha sonra süzölmüştür. Oluşan katı suyla yıkandıktan sonra $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutulmuştur ve adsorbent elde edilmiştir.

10 mL metal iyonu 1 gr adsorbentle muamele edilmiş ve $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1 saat çalkalanmıştır. Adsorbent daha sonra filtre edilmiş ve farklı metal iyonları için AAS de analizleri yapılmıştır. Adsorbentlerde maksimum kapasite farklı metaller için pH 3' te gerçekleşmiştir (PALMA, 2003).

Örnek, tezinde, modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmıştır. Modifiye palamut posasını iki grupta; biri H_2SO_4 , diğerini 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. Diğer 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, adsorban dozajı, sıcaklık, pH ve ilk konsantrasyon parametreleri incelenmiştir. Sülfürik 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 metallerinde ise % 45–50 olduğu tespit edilmiştir (ÖRNEK, 2006).

Ogata ve arkadaşları, doğal kondanse taninden sentezlenmiş yeni bir tanin jel adsorbent kullanarak sulu çözeltilerden altın'ın geri kazanılmasının mekanizmasını araştırmıştır. Wattle (sarı akasya) tanini kullanılarak, cep telefonu ve bilgisayar üretiminden kaynaklanan elektronik artıklardaki 3 değerli altın, metalik altına indirgenerek geri kazanılmıştır. Buradaki altın adsorpsiyon kapasitesi; 8000 mg-Au/gr-kuru jel' dir.

Adsorbent olarak kullanılan tanin jel parçacıkları şu şekilde hazırlanmıştır; 28 g wattle tanin tozu alınmıştır. 50 ml' lik NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında çözülmüştür (0,225 mol/dm³) ve çapraz bağlayıcı olarak 6 mL formaldehit (%37'lik) katılmıştır. 353 K'de 12 saat jelleşme sonrasında tanin jel elde edilmiştir. Ezilerek 125-250 µm çaplı parçalar elde edilmiştir. Distile su ile yıkanmış ve daha sonra 0,05 mol/dm³' lük HNO₃ ile yıkanarak reaksiyona girmeyen maddeler uzaklaştırılmıştır. En son distile su ile tekrar yıkanarak tanin jel parçacıkları elde edilmiştir (OGATA, 2005).

Elektronik artıklardan altının geri kazanılması için su prosesleri büyük ölçüde kullanılır. Bunlardan bazıları; iyon değiştirme reçinesi ile adsorpsiyon (SANCHEZ, 2000) (GOMES, 2001), solvent ekstraksiyonu ve bir indirgeçle indirgenen altının çöktürülmesidir. Bununla beraber, bazı geri kazanma prosesleri daha fazla yüksek maliyet zaman ve daha fazla çalışma gerektirmektedir.

Tanin molekülleri ile metal iyonlarının tutulması mekanizması pek açık değildir. Her durumda metaller için yüksek adsorpsiyon değerleri meydana gelir. Santana ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonuçlarına göre, Kondanse taninler; uranyum, toryum ve nadir toprak elementlerinin sulardan geri kazanılması için kullanışlıdır (SANTANA, 2002).

Taninler; kadmiyum, kobalt ve uranyum gibi ağır metaller için yüksek çekicilik özelliği gösterirler. Taninler adsorbent olarak kullanıldığında hareketsizleştirilmelidir. Çünkü tanin molekülleri suda çözülebilir. Çözünmez hale getirilmiş tanin; uranyum, kurşun, krom ve gümüş gibi bazı metallere karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterir. Tanin jellerin de böyle değerli metallerin giderilmesinde kullanışlı bir adsorbent olacağı beklenmektedir (NAKAJIMA, 1999) (NAKANO, 2001).

Ma ve arkadaşları, Pt (IV) ve Pd (II)' un kolajen lifli membran üzerine sabitlenmiş Bayberry tanini üzerinde adsorpsiyonunda en uygun pH' ların sırasıyla, 3 ve 4 olduğu bulunmuştur. Pt (IV) ve Pd (II)' un adsorpsiyon dengesine ulaşma zamanı 60 ve 240 dakikadır. Adsorpsiyon kinetik verileri, iki metal iyonu için de, Sahte 2. mertebe modeline iyi uyumuş ve iki iyonun membran üzerindeki adsorpsiyon izotermeleri, langmuir modeli ile tanımlamıştır (MA, 2006).

Lima ve arkadaşları immobilize (çözünmez) tanin adsorbent kullanarak, sulardan Cr(VI) iyonunu gidermişlerdir. Taninle yapılan Cr(VI) iyonun adsorpsiyonu en iyi pH=2 değerinde gerçekleşmiştir. Deneyler musluk suyunda ve deniz suyunda yapılmıştır [1*]. *Eucaliptus Saligna* sorbentinin sorplama kapasitesi 0,92 mmol/g ve *Lysiloma Latisiliqua* sorbentinin sorplama kapasitesi ise 3,8 mmol/g olarak açıklanmıştır. *Eucaliptus Saligna* tanini; %60 -70' i hidrolize tanin ve %30' u resorsinolik orijinli kondanse taninin karışımıdır. *Lysiloma Latisiliqua* tanini esasen resorsinolik tipte kondanse tanindir. Immobilize edilmiş taninler ham ekstraktlardan elde edilmiştir ve bunlar tam kimyasal saflıkta olmadıklarından dolayı kimyasal yapıları açıkça bilinmemektedir. Musluk suyu ve deniz suyu için en büyük adsorpsiyon kapasitesini *Lysiloma Latisiliqua* sorbenti göstermiştir (LIMA, 1998). Tanin sorbentler, STİASNY metodu kullanılarak karakterize edilmiştir. Ve tanin ekstraktlarda %64 reaktif fenol bulunmuştur (MARTINEZ, 1989).

Santana ve arkadaşları *Lysiloma Latisiliqua* tanin sorbentini bir iyon değiştirici reçine gibi kullanarak, çeşitli elementleri adsorplama davranışlarını incelemişlerdir. Ce, Cu(II), U(VI),

Eu, Fe(III), Th, Nd gibi farklı sınıflardaki metal iyonlarını temsil eden elementlerin sorpsiyonları farklı pH' larda gerçekleşmiştir. Örneğin *Lisiloma latisiqua* L.(soplillo) (LTS) tanin reçinesi kullanarak Cu için pH 7 de % 54,2 \pm 4,2 mg giderim elde etmişlerdir. Tannik iyon değiştirme maddesi, aktinitlerin ve nadir toprak elementlerinin sulardan adsorpsiyonu için mükemmel bir adsorplama yeteneği gösterir. Radiotracerler kullanılarak, her bir tanin-metal kompleksindeki kateşinlerin kısımlarının sayısı belirlenmiştir (SANTANA, 2002).

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyon' un Tanımı

Adsorpsiyon ilk olarak 1977 yılında Fontana tarafından kalsine edilmiş odun kömürü üzerinde çeşitli gazların tutulması ile fark edilmiştir. Aynı yıllarda Scheele ise, ısıtılan odun kömüründen dışarı hava çıktığını ve odun kömürü soğutulduğunda ise havayı tekrar tuttuğunu deneysel olarak kaydetmiştir.

1814 yılında Saussure de her katının bir adsorpsiyon gücü olduğunu, bunun da katının açığındaki yüzey alanına bağlı olduğunu buldu. 1843 yılında Hittscherlich, odun kömürünün adsorpsiyon olayında gözeneklerin büyük bir rolünün olduğunu kesin bir şekilde açıkladı. Yüzey alanı ve gözeneklilik sadece odun kömüründe değil diğer katıların da dahil olduğu geniş bir aralıkta adsorpsiyon konusunun tamamlayıcı kısmını ifade eder.

Adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kaiser tarafından kullanılmış ve serbest bir yüzey üzerinde gazların yoğunlaşması olarak ifade edilmiştir (MARAL, 1999) (HOŞSOZ, 2000) (AY, 2002).

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir (MORAIS, 1999) (SCMIT, 2001).

Adsorpsiyon ile absorpsiyon terimlerini birbirine karıştırmamak gerekir. Çünkü adsorpsiyon, iyon veya moleküllerin katı yüzeye tutunmasıdır, absorpsiyon ise iyon veya moleküllerin yüzeyin içine nüfuz etmesi yani emilmesidir. 1909 yılında Mc. Bain, adsorpsiyon ve absorpsiyon terimini içine alan "Sorpisyon" ifadesini kullanmıştır (GREGG, 1982) (FAUST) (SEO, 1997).

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltildeki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltildeki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir (YU, 2003). Adsorpsiyon, bir katının veya sıvının yüzeyi veya ara kesiti üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Konsantrasyonun artması durumunda pozitif adsorpsiyon, konsantrasyonun azalması durumunda ise negatif adsorpsiyon yani desorpsiyon meydana gelir (BERKEM, 1994). Başka bir tanımlama ile adsorpsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyonda katının gözenekli olması ara kesitin yüzeyini artıracığından dolayı adsorpsiyon; gözenekli katılarda gözenekli olmayanlara göre çok daha fazla gerçekleşir (WEBER, 1972).

Adsorpsiyon yoluyla tanecikleri tutan katı maddeye; adsorplayan, adsorban veya adsorbent; katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde veya adsorbat denir. Yüzeyde tutunmuş olan taneciklerin yüzeyden geri ayrılmasına ise desorpsiyon denir (SINGH, 1998) (SARIKAYA, 1997).

Biyosorpsiyon ise belirli özellikteki hareketsiz, ölü biyokütle tarafından, seyreltik veya konsantre ağır metal çözeltilisindeki metalin kimyasal bağlarla bağlanması olayıdır. Biyosorpsiyonda mikrobiyal hücreler hücre duvarı üzerinde, metalleri adsorbe eder ya da canlı hücrelerde biyoakümülyasyon ile biriktirir. Teorik olarak biosorpsiyon alanlarına metalin bağlanması, kovalent bağlarla gerçekleşir. Bu alanlara metalin elektrostatik bağlanması, metallerin iyonize olması ile mümkündür (THOMAS, 2003) (VOLESKY, 1995) (ROMERO-GONZALEZ, 2003) (AKSU, 2005).

Isısal veya kimyasal yöntemlerle öldürülmüş mikroorganizmalarla yapılan, adsorpsiyon işlemi "biyosorpsiyon" olarak tanımlanmaktadır. Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikroçökeltme vb. gibi bir çok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir. Öte yandan bazı öldürme tekniklerinin biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesini arttırdığı da kanıtlanmıştır.

İlk olarak 1966 yılında Polikarpov, radyoaktif elementlerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabildiğine dikkat çekerek, bu özelliğin mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarından bağımsız olduğunu iddia etmiştir.

3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

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

3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir. Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbent yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorplanan moleküller birden çok tabaka oluşturabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çabuk gerçekleşir ve tersinirdir (İNTERNET, 2006) (SHAW, 1996).

3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Langmuir ve arkadaşlarına göre, adsorbatlar tüm atomlar ve moleküller arasında oluşan aynı özellikteki elektrostatik etkiler sayesinde adsorbent yüzeyinde tutulmaktadır (LANGMUIR, 1916). Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bir tepkime olduğundan dolayı daha yüksek aktivasyon enerjileri gerekmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon, katının tüm yüzeyinde değil yalnızca aktif merkezlerde olur. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbentin adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Oluşan bağ yapısı, bir bileşikteki kimyasal bağlar kadar kuvvetlidir. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbentin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır (ERDİK, 1999).

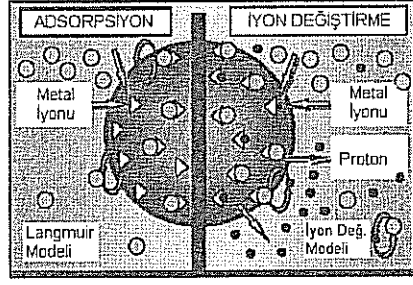
Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona göre daha seçicidir ve yalnızca adsorbatla adsorbentin kimyasal bağ yapabileceği durumlarda gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonda ısı, bir kimyasal tepkimenin derecesinde olup 20-100 kcal/mol' lük bir enerjiye sahiptir (ŞENVAR, 1986).

3.2.3. İyonik adsorpsiyon:

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

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür. Aşağıdaki

Şekil 3.1' de adsorpsiyon ve iyon değiştirme olayları arasındaki farklar görölmektedir
<http://botit.botany.wisc>.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme olayları

İyon değiştiriciler, çözünen olmayan katı maddenin yüzeyindeki anyon veya katyonun, çözeltideki benzer yüklü iyon ile yer değiştirmesi ilkesine dayanır.

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

3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

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

1. **pH:** Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

2. **Sıcaklık:** Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir (SAWYER, 1978).

3. **Yüzey alanı:** Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplantının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Çok pürüzsüz gibi görünen yüzeylere mikro ölçekte bakıldığında aslında yüzeyin tüm alanı boyunca girinti ve çıkıntılar olduğu yani düzensizlik gösterdiği söylenebilir. Bu düzensiz bölgeler yüzey kuvvetlerinin dengelenmemiş olmasından dolayı kısmen hassastırlar. Bu bölgelerde katıların yüzey atomları, gaz ya da sıvı faz etrafındaki moleküller veya atomlarla etkileşebilirler. Aynı şekildeki saf kristallerin yüzeylerindeki etki alanları, kristaldeki atomik yapı nedeniyle düzensizdir. Böyle yüzeylerdeki aktif merkezler, adsorpsiyonu arttırmaktadır (CLARK, 1990).

Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür.

Adsorbentler için gözenek büyüklüğü yarıçaplarına göre:

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

Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (METCALF&EDDY INC., 2003) (CHU, 2002) (KESKİNKAN, 2003):

1. 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.

2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbentın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbentın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbentın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir (SAWYER, 1978).

3.4. Literatürde Kullanılan Bazı Adsorbentler

Birçok çalışmada; zeolitler, klinoptilolit, bentonit, alunit, perlit, sepiyolit, paligorskit, pirit, dolomit, illit, hematit, montmorillonit, vollastonit, antrasit, kaolin, feldispat, fosfojips, kum, ponza taşı, vs. gibi tabii maddeler adsorbent olarak kullanılmıştır. Günümüzde doğal veya sentetik olarak elde edilen birçok maddenin adsorbent olarak değerlendirilmesi hakkında çeşitli çalışmalar mevcuttur. Materyal maliyetini düşürmek için alternatif adsorbent olarak daha düşük maliyetli yer kömürü, odun talaşı, aktif kil, diatome toprağı, alum çamuru, alüminyum oksitler, boksit çamuru, arıtma çamuru, odun külü, uçucu kül, fırın külleri ve yünler üzerinde çalışılmıştır. Literatürde ayrıca; Silika jel, aktif alümina, polimerler (poliakrilamidin vs.), sphagnum turbası, tarımsal ve orman ürünleri atıkları, tanin jelleri ve diğer biyosorbentler gibi değişik örnekler, alternatif adsorbentler olarak önerilmektedir. Bazı doğal veya modifiye edilerek üretilen adsorbent çeşitleri Tablo 3.1' de verilmiştir.

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

ADSORBENT	ADSORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g)								Referans
	Cr ⁺⁶	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Ni ⁺²	Zn ⁺²	Au ⁺³	Ag ⁺	
Tanin Sorbent (Eucaliptus Saligna)	47.87 pH=2	-	-	-	-	-	-	-	(LİMA,1997)
Tanin Sorbent (Lysiloma Latisiliqua)	197.58 pH=2	-	-	-	-	-	-	-	(LİMA,1997)
Kondanse Mimoza Tanin	287 pH=2	-	-	-	-	-	-	-	(NAKANO,2000)
Kondanse Wattle tanin	-	-	114.9 Ph=4.2	-	-	-	-	-	(ZHAN,2003)
Kondanse Wattle tanin	-	-	-	-	-	-	8000	-	(OGATA,2005)
Düşük verimli kömür	-	1,62	-	-	-	1,2	-	-	(KARABULUT,2000)
Salicylaldoxime ile modifiye edilmiş Silika Jel	-	5,08	-	-	-	2,61	-	-	(SARKAR,1996)
SDDC-Karbon Kolonu	-	38	-	-	-	9,9	-	-	(MONSER,2002)
Toz halindeki aktif karbon	-	-	-	15	-	-	-	-	(REED,1993)
Odun kömürü	-	0,04	-	-	-	-	-	-	(KHALFAOUI,1995)
2- mercaptobenzo-thiazole yüküklü kil	-	-	-	-	-	0,92	-	-	(FILHO, 1995)
Çitosan	-	-	-	5,93	-	-	-	-	(JHA,1988)
	-	-	-	-	-	-	600 pH=2- 3	-	(ARRASQUE,2003)
	273	222	-	250	164	75	-	-	(MCKAY,1989)
Klinoptiolit	-	-	1,60	-	-	-	-	-	(ZAMZOW,1990)
	-	-	23	0.6	-	24	-	-	(TURKMAN,2004)
	-	-	-	7.41 Ph=5- 6	-	-	-	-	(VASYLECHKO,2003)
Montmorillonite	-	-	0,68	0,72	-	-	-	-	(SRIVASTAVA,1989)
Kaolin	-	-	0,12	0,32	-	-	-	-	(SINGH,1988)
	-	-	-	-	-	1,25 (pH=8)	-	-	(YADAVA K,1991)
Çin Kili	-	-	0,41	-	-	-	-	-	(CHANTAWONG,2001)
Wallostonit	-	-	1,68	-	-	-	-	-	(KHAN,1995)
Toy kaolini	-	-	1,41	-	-	-	-	-	(MELLAH,1997)
Illit	-	-	4,29	-	-	-	-	-	(JHA,1988)
Bentonit	-	-	-	-	-	-	-	-	(MCKAY,1989)
	-	-	-	-	-	52,91	-	-	(ZAMZOW,1990)
	-	-	20	-	-	-	-	-	(NASEEM, 2001)

Tablo 3.2. Adsorbent olarak kullanılan bazı doğal malzemelerin ve endüstriyel-tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri (devam)

ADSORBENT	ADSORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g)								Referans
	Cr ⁺⁶	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Ni ⁺²	Zn ⁺²	Au ⁺³	Ag ⁺	
Seramik Malzeme	-	-	372	-	-	-	-	-	(ABDELHALİM,2003)
Silika Jel	-	-	-	-	-	-	50.9	24.5	(LIU,2000)
Ötrofik Turba	-	19,56	-	-	-	-	-	-	(SHARMA,1993)
Sfagnum Turbası	132 (pH=1,5-3)	-	-	-	-	-	-	-	(CHEN,1990)
Giridih Kömürü	-	-	-	0,91	-	-	-	-	(BHATTACHARYA,1984)
Kül-Kömür	0,76 (pH=2)	-	-	-	-	-	-	-	GUPTA,1990)
Alüminyum Oksit	11,70 (pH=4)	-	33	31	-	-	-	-	(GUPTA,1985)
Demir Oksit	-	-	230	72	-	-	-	-	(SRIVASTAVA,1988)
Selüloz	(Cr ⁺³) 73,46 (pH=6)	-	-	-	-	-	-	-	(LUI,2001)
Kül	-	1,39	-	-	-	-	-	-	(PANDAY,1985)
	-	-	-	-	-	-	-	-	(PANDAY,1984)
Kül-walloonit	2,92 (pH=2)	-	-	-	-	-	-	-	(SEN,1987)
Atık Çamur	640	-	1030	-	-	-	-	-	(NAMASIVAYAM,1992)
	-	20,97	-	15,73	15,73	-	-	-	(SRIVASTAVA,1989)
Demir(III) Hidroksit	0,47 (pH=5,6)	-	-	-	-	-	-	-	(LEE,2001)
Lignin	-	-	1865	-	-	95	-	-	(SRIVASTAVA,1994)
Lignin(kavak)	-	-	9	7,5	7,5	-	-	-	(DEMIRBAS, 2004)
Lignin(kayın)	-	-	8,2	6,7	6,7	-	-	-	(DEMIRBAS, 2004)
Talaş	-	1,79	-	-	-	-	-	-	(YU,2000)
	-	13,80	-	-	-	-	-	-	(AJMAL,1998)
Aktif Kırmızı Çamur	1,60 (pH=5,2)	-	-	-	-	-	-	-	(PRADHAN,1999)
Uçucu Kül	260	-	-	-	-	-	-	-	(GUPTA,1999)
Yanmış Kömür Külü	-	20,92	-	19,98	19,98	-	-	-	(PAPANDREOU,2007)
Saman	-	4,2	-	-	-	-	-	-	(MERDY,2002)
Ambalaj Kağıdı	-	3,4	-	-	-	-	-	-	(SCIBAN,2004)
	-	137	-	87	87	-	-	-	(MOHAN,2006)
Pirinç kabuğu	45,60 (pH=2,5)	-	-	-	-	-	-	-	(SRINIVASAN,1988)
Buğday kabuğu	-	25,73	49,97	39,99	19,56	33,81	-	-	(SAEED,2005)
Kakao kabuğu	-	-	6,20 (pH=2)	-	-	-	-	-	(MEUNIER,2003)
Narenciye kabuğu	-	-	-	-	158 (pH=6) (50°C)	-	-	-	(AJMAL,2000)

Çalışmalarımızda kullandığımız tanin adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri ise, Tablo 3.2' de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Çalışmalarımızda kullandığımız tanin reçinelerinin adsorpsiyon kapasiteleri

ADSORBENT	ADSORPSİYON KAPASİTESİ (mg/g)							
	Cr ⁺⁶	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Ni ⁺²	Zn ⁺²	Au ⁺³	Ag ⁺
Kebrako1	55.56	83.33	-	-	-	-	-	-
Kebrako2	-	-	86.21	-	-	-	-	-
Valeks	-	-	-	63.29	83.33	85.47	526.32	97.09

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi, üretilen tanin reçinesi en çok altın iyonunu adsorplamaktadır.

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbentler bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Bir adsorpsiyon prosesinin performansının değerlendirilmesi için en sık başvurulan yol izoterm çalışmalarıdır. Ayrıca adsorpsiyon izotermi, kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır (NG, 2003) (HO, 2003).

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, ppm v.s.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Adsorpsiyon izotermi için en çok kullanılan matematiksel ifadeleri Langmuir, Freundlich ve Brunauer, Emet ve Teller (B.E.T.) eşitlikleridir (NG, 2003) (WONG, 2003) (AKSU, 2001) (ROUQUEROL, 1999) (McKAY, 1996). Bu eşitlikler gaz adsorpsiyonu için çıkarılmıştır. Bu eşitlikler çözültüye uygulandıklarında ise ifadelerde geçen basınç yerine, konsantrasyon veya aktivite terimleri kullanılır.

3.5.1. Langmuir izotermi

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.

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

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

şeklindedir. Burada, q_e (mg/g) adsorbentin birim kütlesi başına dengede adsorplanan iyon kütlesi ve C_e (mg/L), adsorbe olmamış iyonun denge konsantrasyonudur. K_L ve a_L Langmuir izoterm sabitleridir. K_L/a_L teorik tek tabaka doyuma kapasitesi (q_{max}) ni verir. C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafikten izoterm sabitleri bulunur (COONEY, 1999).

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

3.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

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

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

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

K_F : Deneysel olarak hesaplanır, adsorpsiyon kapasitesini gösterir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

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

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

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

Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir (HO, 2002) (THOMAS):

3.5.3. Temkin izotermi

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

Temkin denklemi;

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

şeklinde ifade edilir.

Burada A ve B Temkin sabitleridir.

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

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

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

3.5.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich denklemi aşağıdaki gibidir,

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

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

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

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

ε : Denge konsantrasyonu ile ilgili polanyi potansiyelidir.

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

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

3.6. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Bu, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

3.6.1. Partikülüçi difüzyon modeli

Partikülüçi difüzyon modelinde ilk hız (AXE, 2002);

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

Burada,

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

t = Zaman (dakika)

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

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

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

3.6.2. Sahte birinci mertbe hız modeli

Doğrusal sahte birinci mertbe modeli (CHIOU, 2003);

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

Burada,

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

q_t =Adsorbent üzerinde t zamanında adsorplanmış metal iyonlarının miktarı (mg/g) k_1 =hız sabitidir (dak⁻¹).

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

3.6.3. Sahte ikinci mertebe hız modeli

Sahte 2. mertebe hız modeli şöyledir (McKAY, 1999);

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

Burada,

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

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

3.6.4. Elovich denklemi

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

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

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

3.7. Adsorpsiyon için Termodinamik Değerlendirmeler

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

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

Arrhenius denklemi adı verilen bu eşitlikte ,

Z_u = Tepkime için belirli olan bir sabit

E_e = Tepkimenin etkinleşme enerjisi

R = Gaz saiti

T = Mutlak sıcaklık

e = Doğal logaritma tabanı

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

E_e etkinleşme enerjisi ve daha büyük enerjiye sahip çarpmaların, toplam çarpışmalar içindeki kesrini veren $e^{-E_e/RT}$ çarpanına Boltzmann faktörü adı verilir. Maxwell-Boltzmann yasasından türetilen bu faktörü yalnızca tek satırda yazabilmek için $\exp(-E_e/RT)$ şekli kullanılır. Buna göre hız sabiti $k = Z_u \exp(-E_e/RT)$ şeklinde yazılabilir (ERDİK, 1999).

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

$$\Delta G^0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.14)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

k_c : Denge sabiti

denkleminde ΔH değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (TÜNAY, 1996).

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

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

K_c : Denge sabiti

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

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

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

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

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

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

ΔH^0 in pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 nin negatif değerleri ise adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 in pozitif değerleri adsorpsiyon sırasında sıvı-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. İyonların adsorpsiyonu sonucunda, iyonlara koordine olmuş düzenli su moleküllerinin sayısı azalır ve su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Ayrıca, iyon-adsorbent çevresinde serbest su moleküllerinin yeniden yönlenmesi ve yapılanması sırasında,

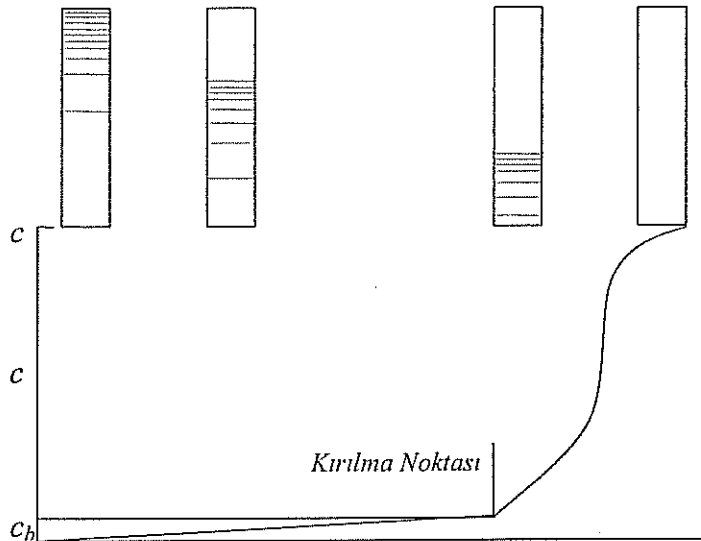
mevcut su yapısı yeni ve daha düzensiz hale geçer. Adsorpsiyon sonucunda oluşan yeni düzensiz su yapısı entropinin artışına yol açmaktadır (XIE, 2007).

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde H_2 gazının cam üzerinde tutulması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir (TUTKUN, 1998) (BERKEM, 1994).

3.8. Kolon Deneyleri

3.8.1. Kırılma zamanı

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



Şekil 3.2. Sürekli bir kolonda adsorpsiyon mekanizması

Başlangıçta, su kolondan geçerken, hemen üst tabakada adsorpsiyon olur. Suyun kolondan geçmeye devam etmesiyle, giriş konsantrasyonu ile dengedeki adsorpsiyon zonu aşağı doğru

hareket eder. Bu zon, yatağın dibine yaklaşırken, çıkış konsantrasyonu artar. Maksimum çıkış konsantrasyonuna ulaşmadan önce, yatak içinden geçen suyun hacmi *kırılma noktasını* gösterir. Adsorpsiyon zonu, yatağın dibine inerken, çıkış konsantrasyonuna eşitleninceye kadar artmaya devam eder.

Kırılma noktası zamanı;

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

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

Bohart ve Adams, sürekli karbon kolonlarında kullanılan, yüzey-reaksiyon-hız teorisine dayanan bir formül geliştirmişlerdir (LODERIO, 2006) (GOEL, 2005) (COONEY, 1999).

$$\ln(C_0/C_b) = \ln\left(e^{K.N_0.X/v} - 1\right) - K.C_0.t \quad (3.18)$$

$e^{K.N_0.X/v}$ ifadesi 1 den büyük olduğundan dolayı (3.18) denklemi basitleştirilerek,

$$t = \left(\frac{N_0}{C_0.v}\right) \left[X - \left(\frac{v}{K.N_0}\right) \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \right] \quad (3.19)$$

şeklinde yazılabilir.

Burada,

t = Servis süresi (saat)

v = Lineer akış hızı (m/saat)

X = Yatak derinliği (m)

K = Hız sabiti

N_0 = Adsorplama kapasitesi (kg/m^3 adsorbent)

C_0 = Giriş konsantrasyonu (mg/L)

C_b = Müsaade edilen çıkış konsantrasyonu (mg/L)

(3.19) denkleminde $t=0$ alınırsa

$$X = \left(\frac{v}{K.N_0}\right) \ln(C_0/C_b - 1) \quad (3.20)$$

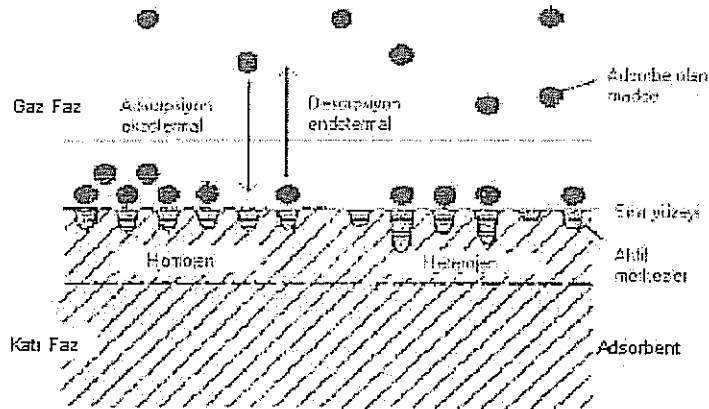
elde edilir. Burada X, kritik yatak derinliğidir. (3.19) denkleminde adsorpsiyon kapasitesi (N_0), t ile X arasında çizilen grafikten bulunabilir. Elde edilen doğrunun eğiminden N_0 , ordinat kesiminden de hız sabiti (K) hesaplanır;

$$-b = (1/C_0 \cdot K) \ln(C_0/C_b - 1) \quad (3.21)$$

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

3.9. Desorpsiyon

Adsorpsiyon, yapılan diğer tanımların yanı sıra, bir katı adsorbentın bağlı yüzeyinde adsorplanmak suretiyle çözünen maddelerin zenginleştirilmesidir. Aktif merkez olarak adlandırılan adsorbentın yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Bu aktif merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorbent üzerinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorbent kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 3.3’te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

3.10. Adsorbentin Geri Kazanılması

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

BÖLÜM 4. GEREÇ VE YÖNTEMLER

4.1. Kullanılan Taninler ve Özellikleri

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

Birçok metal iyonunun adsorpsiyon mekanizması metal iyonu ile reçine arasında bir kimyasal bağ oluşumunu içerir. Dolayısıyla burada reçinenin kimyasal özellikleri çok büyük önem arz etmektedir. Değişik şekillerde modifiye edilerek geliştirilmiş olan tanin reçineler arasında küçük fakat anlamlı farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu farklar, reçinenin kimyasal yapısındaki ve üretim metodlarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Örneğin; Pb^{+2} metal iyonu içeren sentetik bir atıksu numunesi ile farklı şekilde modifiye edilmiş olan yaklaşık 13 kadar farklı tipteki reçineler belli miktarlarda tartılarak sulu çözeltideki metal iyonlarıyla muamele edilerek metallerin adsorpsiyonu sağlanmıştır. Yapılan metal analizleri sonucunda, örneğin, reçinelerden biri Pb^{+2} iyonunu çok iyi adsorplarken diğer bir reçinenin ise Pb^{+2} iyonunu çok az tuttuğu fakat diğer metalleri çok iyi adsorpladığı görülmüştür. Bu deneyler diğer Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} , Cu^{+2} , Cr^{+6} metal iyonlarını içeren numuneler için de

uygulanmış ve bu ön denemeler sonucunda bir metali en iyi adsorplayan en verimli reçineler seçilmiştir.

4.2. Tanin reçinelerinin hazırlanması

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

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

Tablo 4.1. Tanin reçinelerinin genel tarifi

	1. FORMALDEHİT İLE
1-KESTANE	8g TARTIP AL
2-KEBRAKO	65 mL FORMALDEHİT EKLE
3-GAMBIER	5 DAKİKA KARIŞTIR
4-VALEKS	25 mL AMONYAK EKLE
5-MİMOZA	35 DAKİKA KARIŞTIR
6-TARA	SÜZ
	50 mL SAF SU EKLE
	70 °C' DE 3 SAAT BEKLET
	SÜZ
	50 mL 0,1 N NİTRİK ASİT EKLE
	30 DAKİKA KARIŞTIR
	SÜZ

	80 °C' DE 2 SAAT BEKLET
2. ASETALDEHİT İLE	
1-KESTANE	8g TARTIP AL
2-KEBRAKO	65 mL ASETALDEHİT EKLE
3-GAMBIER	5 DAKİKA KARIŞTIR
4-VALEKS	25 mL AMONYAK EKLE
5-MİMOZA	35 DAKİKA KARIŞTIR
	SÜZ
	50 mL SAF SU EKLE
	70 °C' DE 3 SAAT BEKLET
	SÜZ
	50 mL 0,1 N NİTRİK ASİT EKLE
	30 DAKİKA KARIŞTIR
	SÜZ
	80 °C' DE 2 SAAT BEKLET
3. BENZALDEHİT İLE	
1-KESTANE	8g TARTIP AL
2-KEBRAKO	65 mL BENZALDEHİT EKLE
3-GAMBIER	5 DAKİKA KARIŞTIR
4-VALEKS	25 mL AMONYAK EKLE
5-MİMOZA	35 DAKİKA KARIŞTIR
	SÜZ
	50 mL SAF SU EKLE
	70 °C' DE 3 SAAT BEKLET
	SÜZ
	50 mL 0,1 N NİTRİK ASİT EKLE
	30 DAKİKA KARIŞTIR
	SÜZ
	80 °C' DE 2 SAAT BEKLET

Buradaki, Mimoza, Kebrako ve Gambier, Valeks, Kestane, Tara taninlerinin her biri, karşısında görülen aldehit çeşidi ile listedeki miktarlara göre karıştırılarak her biri ayrı kodla kodlanmış olan yaklaşık 50' den fazla reçine üretilmiştir. Üretilen reçinelerden ilk denemelerde en verimli görülen 16 tanesi tekrar üretilerek ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Ön adsorpsiyon deneylerinde kullanılan 16 adet reçine tarifi Tablo 4.2' de sıralanmıştır.

Tablo 4.2. Tanin reçinelerin hazırlanması

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

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

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

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

4.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Metal İyonları

Çalışmalarda Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} metal iyonlarını içeren Merck marka hazır standart çözeltiler seyreltilerek kullanılmıştır. Bu çözeltilerin kimasal içeriği aşağıdaki gibidir.

Titrisol olarak adlandırılan çözeltilerde, çözelti bir ampul içerisinde konsantre halde bulunmaktadır. Belirtilen hacme saf su ile seyreltilmesi ile üzerinde yazılan derişim elde edilmektedir. Bu çözeltilerin derişimlerinin ayarlanma işlemleri yapılmıştır (www. merck.de, 2007). Metallerin konsantrasyonu belli olan Merck marka hazır standart çözeltilerinin hazırlandığı bileşiklerinin adları Tablo 4.3’ te verilmiştir.

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

Marka kodu	Metal adı	Metal standartı hazırlanan bileşik
109948	Krom standart çözeltisi 1000 mg Cr	($CrCl_3$ in 4,2% HCl)
109987	Bakır standart çözeltisi 1000 mg Cu	($CuCl_2$ in H_2O)
109969	Kurşun standart çözeltisi 1000 mg Pb	($Pb(NO_3)_2$ in H_2O)
109960	Kadmiyum standart çözeltisi 1000 mg Cd	($CdCl_2$ in H_2O)
109989	Nikel standart çözeltisi 1000 mg Ni	($NiCl_2$ in H_2O)
109953	Çinko standart çözeltisi 1000 mg Zn	($ZnCl_2$ in 0.06% HCl)
109868	Altın standart çözeltisi 1000 mg Au	($H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$ in 12,7% HCl)
109906	Gümüş standart çözeltisi 1000 mg Ag	($AgNO_3$ in HNO_3 5%)

4.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

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

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

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

4.5. Deneysel Çalışma Metodları

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

Her deneyde aşağıdaki başlıklarda görülen 5 parametreden biri değiştirilirken diğer parametreler sabit tutularak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Örneğin pH için kontrollü deneyler yapılırken, başlangıç konsantrasyonu belli olan bir çözelti ile belli miktarda tanin reçinesi toplam 3 saat süresince 350 rpm devirde karıştırılarak 1., 2., 3., 4., 5., 10., 15., 20., 25., 30., 40., 50., 60., 75., 90., 105., 120., 140., 160., ve 180. dakikalarda numuneler alınmış ve numunelerin analizleri Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre (AAS)

cihazında yapılmıştır. Metellerin adsorplanmış miktarı, çözeltinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki konsantrasyonları farkından hesaplanmıştır.

4.5.1. Tane boyutunun incelenmesi

Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, adsorbentin tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Tane boyutunun adsorpsiyona etkisini incelemek için;

- 1) $<38 \mu m$;
- 2) $38-53 \mu m$ arası;
- 3) $53-75 \mu m$ arası;
- 4) $75-100 \mu m$ arası ve
- 5) $100-150 \mu m$ arası tane boyutunda olan 5 adet farklı tane boyutlarında deneyler yapılmıştır.

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

4.5.2. Karıştırma hızının incelenmesi

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

- 1) 130 rpm ,
- 2) 250 rpm ,
- 3) 350 rpm ,
- 4) 450 rpm ve
- 5) 800 rpm ' dir.

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

4.5.3. pH değişiminin incelenmesi

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

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

Metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna pH değerinin etkisini incelemek üzere yapılan çalışmalarda 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 olan pH değerleri seçilmiştir.

Yapılan pH ayarlamalarında pH değerinde ± 0.05 sapma sözkonusudur.

4.5.4. Sıcaklık değişiminin incelenmesi

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

Sıcaklık ayarlamaları; çoklu mağnetik karıştırıcılı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

4.5.5. Başlangıç konsantrasyonunun incelenmesi

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

4.5.6. Desorpsiyon alışmaları

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

4.5.7. Kolon Deneyleri

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

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Adsorbent Karakterizasyonu

Hazırlanan reçinelerin Taramalı Elektron mikroskobu (TEM) ile görüntüleri çekilmiştir. Tanin ve tanin reçinelerinin fonksiyonel gruplarındaki titreşim frekansı değişiklikleri FT-IR kullanılarak ölçülmüştür. BET yüzey alanları ve Zeta potansiyelleri ölçülmüştür.

Adsorbentlerin adsorpsiyon işlemi için ne ölçüde uygun olduğunu belirlemek açısından adsorpsiyon karakterizasyonu yapmak çok önemlidir.

Üretilen tanin reçinelerinin adsorplama kapasitesi ile fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda gösterilmiştir.

Adsorbent karakterizasyonu dört şekilde yapılmıştır;

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

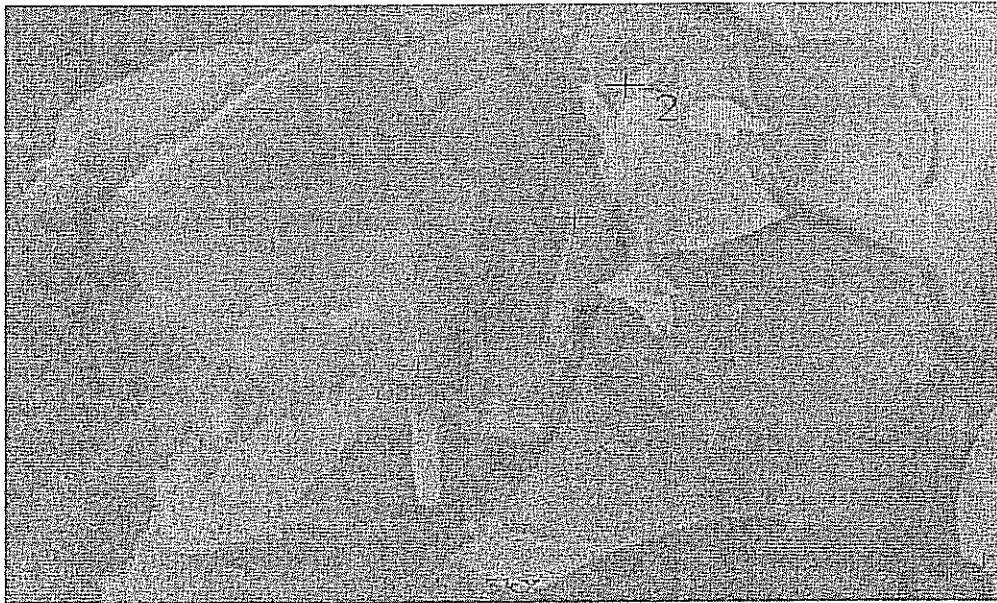
Ham taninlerin ve çeşitli işlemlerden geçirerek elde edilen tanin reçinelerinin partikül boyutu ve yüzey morfolojisi ile ilgili bilgi elde etmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM) (Scanning Electron Microscopy, SEM) ile adsorbentin yüzey görüntüleri elde edilmiştir. TEM görüntülerini elde etmek için Jeol JSM-6060LV Scanning Electron Microscopy Cihazı kullanılmıştır. Ayrıca ham taninlerin ve elde edilen reçinelerin Enerji Dağıtıcı Spektrofotometrede (Energy Dispersive Spectrofotometer) EDS analizleri yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki spektrum grafiklerinde gösterilmiştir. EDS sonuçları EXRF SYSTEMS, Inc 500 Digital Processing Cihazı yardımıyla elde edilmiştir.

Şekil 5.1-5.30' da kebrako ve valeks taninlerine ve reçinelerine ait TEM VE EDS görüntüleri görülmektedir. Tablo 5.1-5.61' de ise enerji dağıtıcı spektrofotometre (EDS) ile elde edilen yüzey bileşimleri görülmektedir. Görüntüler incelenecek olursa, ham taninin gevşek yapısının, reçine haline gelmesiyle daha yoğun bir hale geçtiği anlaşılır. Valeks reçinesinin yüzeyinin, kebrako reçinesine göre daha pürüzlü olduğu ve valeks reçinesinin tane boyutunun, kebrako reçinesinin tane boyutuna göre daha küçük olduğu görülmektedir.

5.1.1.1. Ham kebrako' ya ait TEM ve EDS görüntüleri

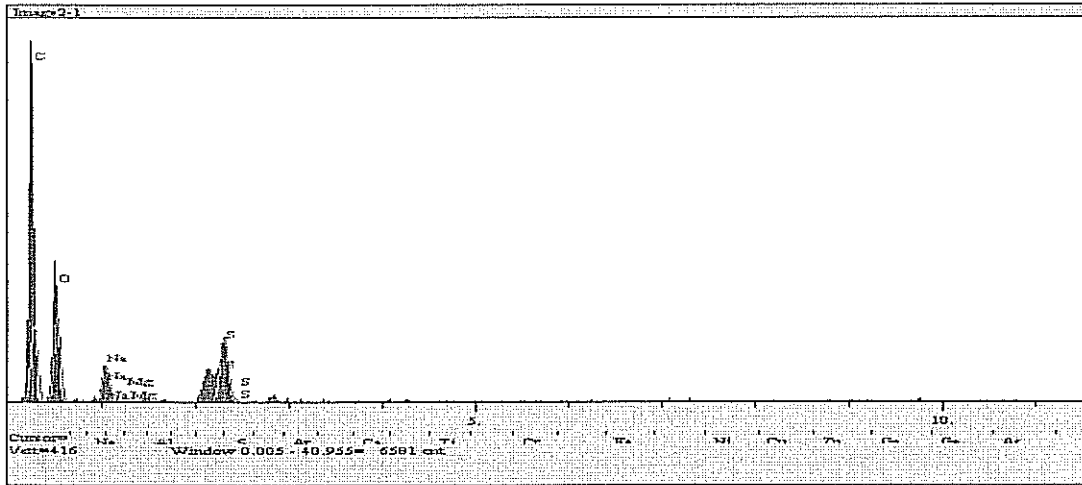


Şekil 5.1. Ham kebrako' nun taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüleri



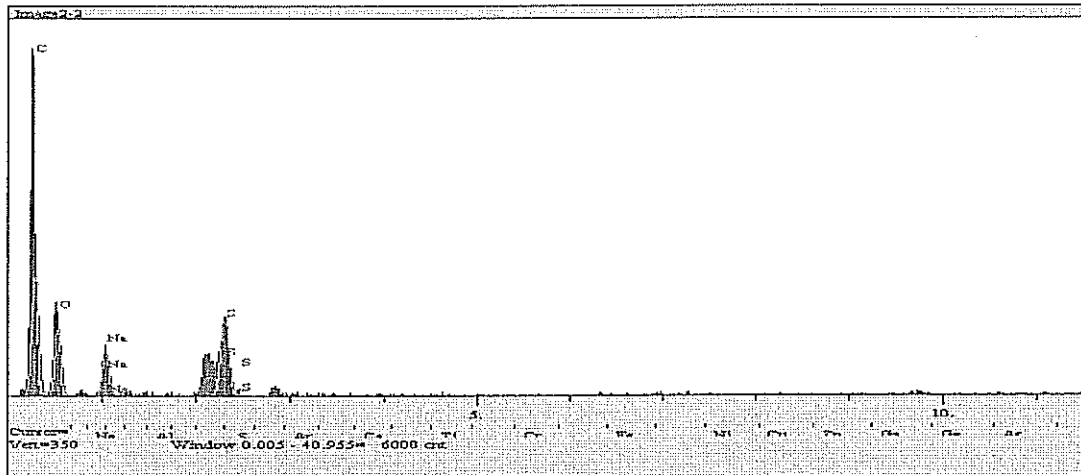
Şekil 5.2. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.1. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



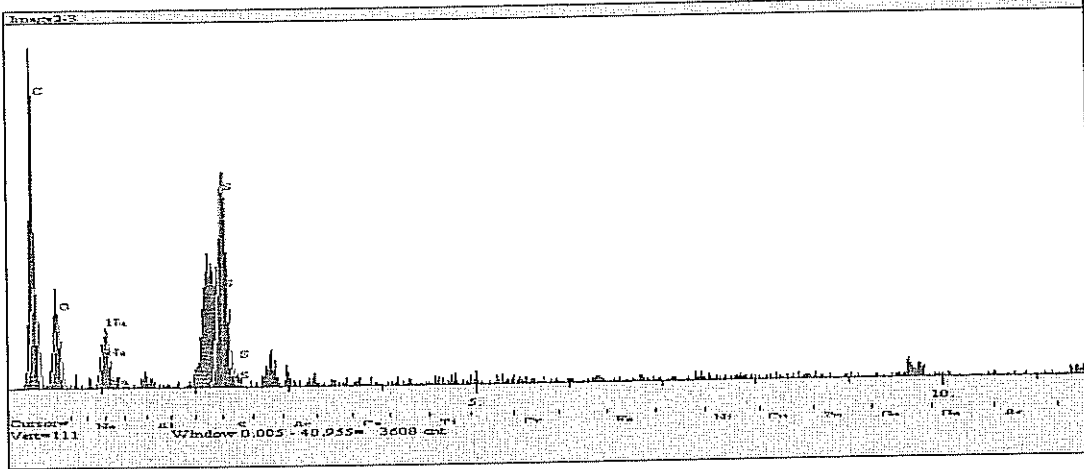
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	76.86	5.543	51.206	wt. %	
O	Ka	79.35	5.632	41.714	wt. %	
Na	Ka	35.95	3.791	3.289	wt. %	
Mg	Ka	3.54	1.190	0.224	wt. %	
S	Ka	78.54	5.604	3.566	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.2. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



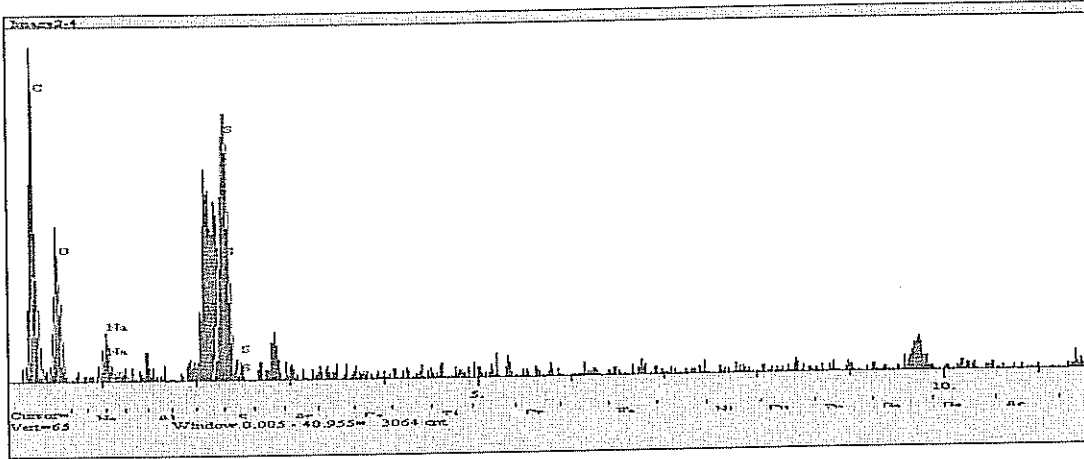
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	102.27	6.394	60.796	wt. %	
O	Ka	53.20	4.611	32.606	wt. %	
Na	Ka	37.03	3.847	3.099	wt. %	
S	Ka	80.96	5.689	3.499	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.3. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



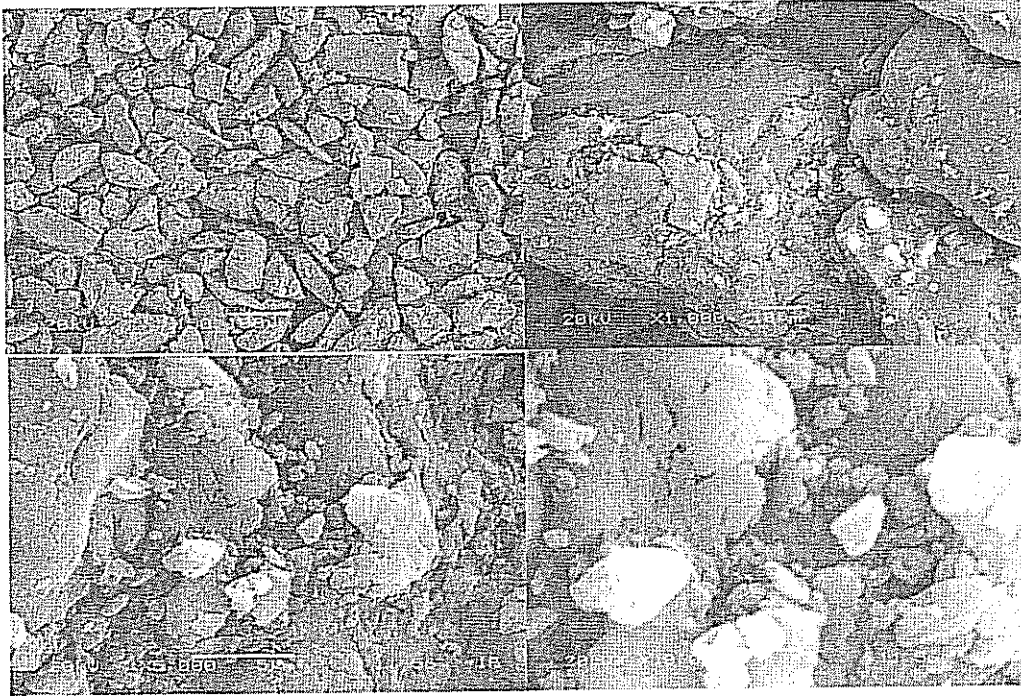
Elit.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	28.19	3.357	61.708	wt. %	
O	Ka	16.44	2.564	27.230	wt. %	
Na	Ka	16.03	2.532	3.221	wt. %	
S	Ka	72.96	5.401	7.841	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.4. Ham kebrako' nun enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



Elit.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	18.15	2.694	56.305	wt. %	
O	Ka	16.20	2.545	33.765	wt. %	
Na	Ka	6.20	1.574	1.817	wt. %	
S	Ka	54.15	4.654	8.113	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.2. 53 μ m-75 μ m tane boyutundaki kebrakol reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri

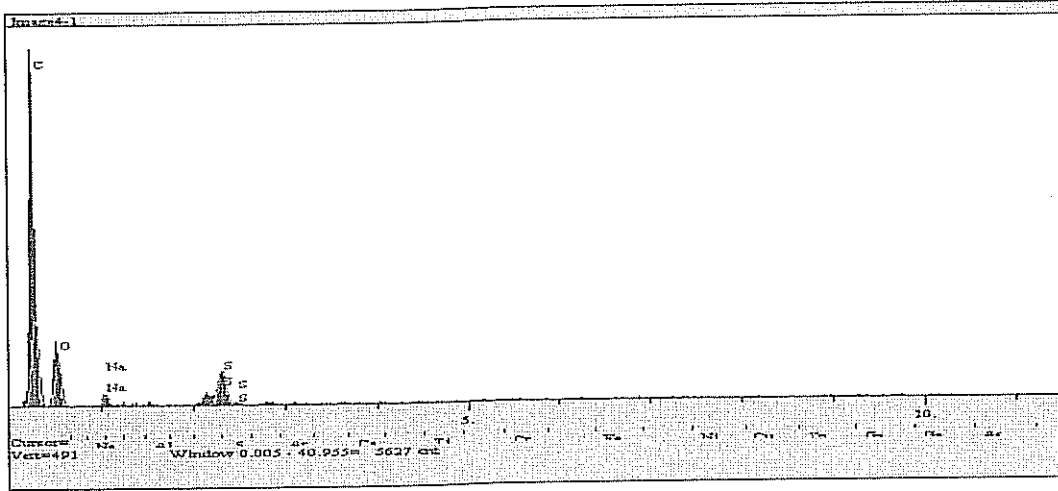


Şekil 5.3. 53 μ m-75 μ m tane boyutundaki kebrakol reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



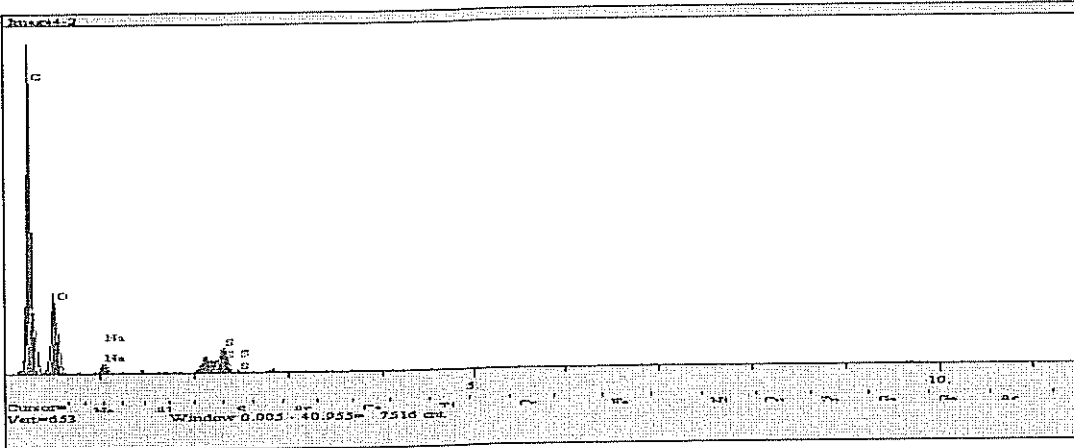
Şekil 5.4. 53 μ m-75 μ m tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.5. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



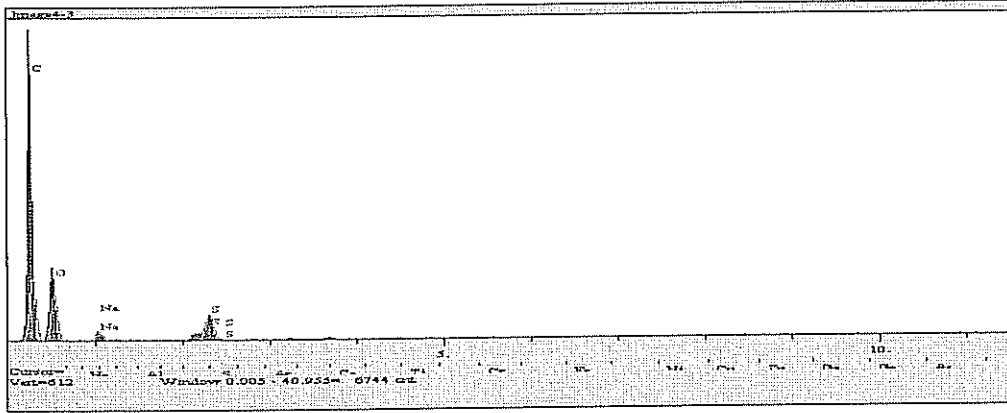
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	101.68	6.375	61.276	wt. %	
O	Ka	48.52	4.403	34.903	wt. %	
Na	Ka	13.21	2.298	1.346	wt. %	
S	Ka	48.54	4.404	2.476	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.6. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



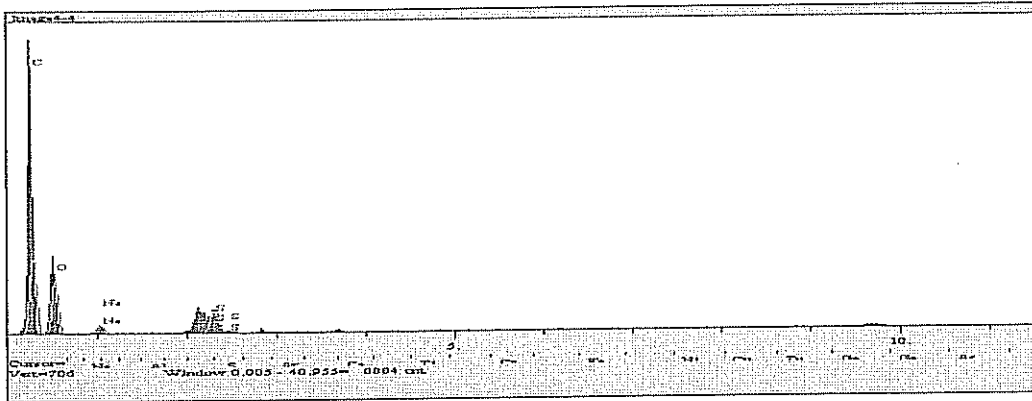
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	114.50	6.767	54.638	wt. %	
O	Ka	84.94	5.829	41.793	wt. %	
Na	Ka	17.47	2.644	1.456	wt. %	
S	Ka	52.28	4.573	2.112	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.7. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	109.48	6.617	55.893	wt. %	
O	Ka	74.85	5.471	40.511	wt. %	
Na	Ka	15.81	2.514	1.400	wt. %	
S	Ka	50.82	4.508	2.195	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.8. 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	158.67	7.965	56.430	wt. %	
O	Ka	102.34	6.397	40.524	wt. %	
Na	Ka	17.86	2.672	1.154	wt. %	
S	Ka	60.27	4.909	1.893	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.3. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki kebrako2 reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri

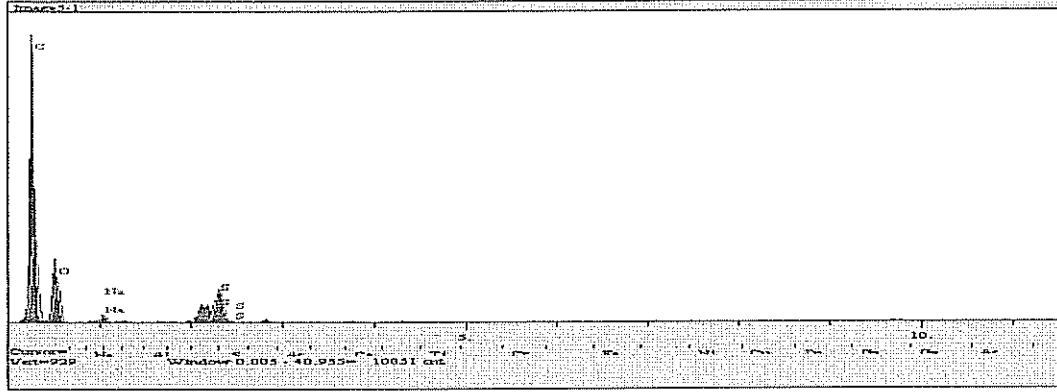


Şekil 5.5. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



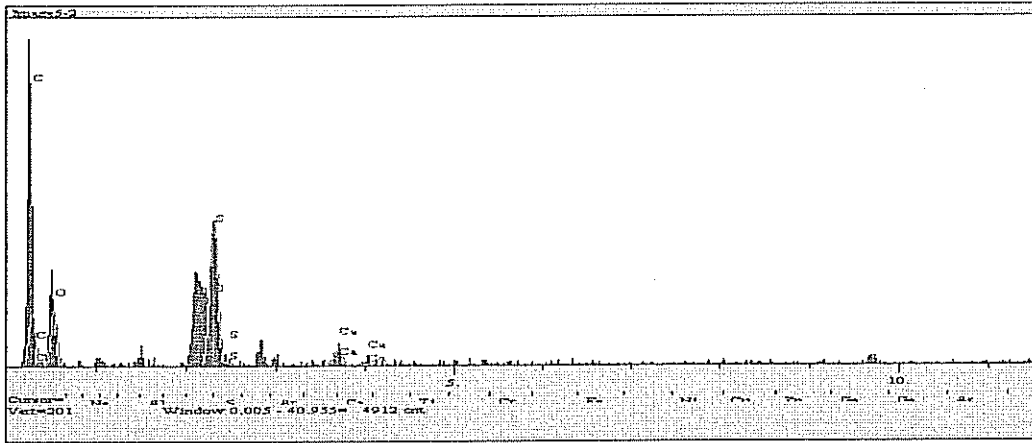
Şekil 5.6. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.9. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



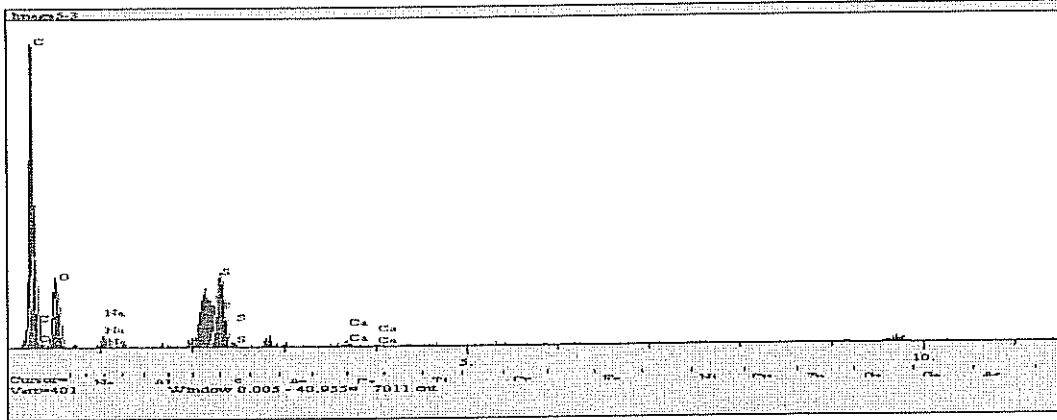
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	238.75	9.772	62.191	wt. %	
O	Ka	106.89	6.538	34.493	wt. %	
Na	Ka	18.82	2.744	0.847	wt. %	
S	Ka	109.98	6.632	2.469	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.10. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



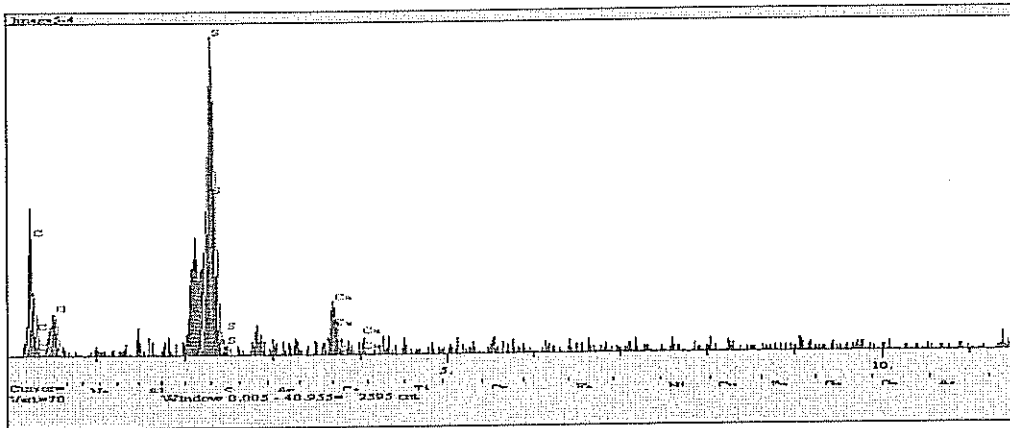
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	27.66	3.326	54.118	wt. %	
O	Ka	27.59	3.321	35.959	wt. %	
S	Ka	92.18	6.071	8.591	wt. %	
Ca	Ka	11.38	2.133	1.332	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.11. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



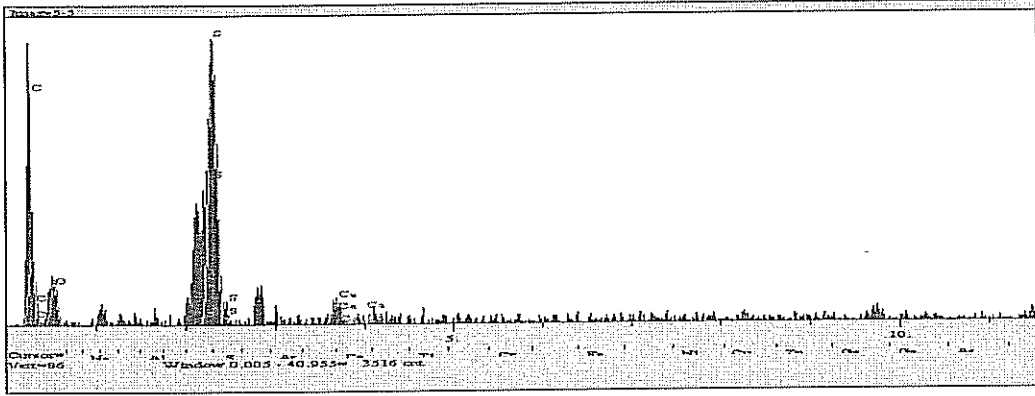
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	104.96	6.478	60.525	wt. %	
O	Ka	57.62	4.800	34.037	wt. %	
Na	Ka	11.52	2.146	0.942	wt. %	
S	Ka	101.80	6.380	4.173	wt. %	
Ca	Ka	6.39	1.599	0.323	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.12. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



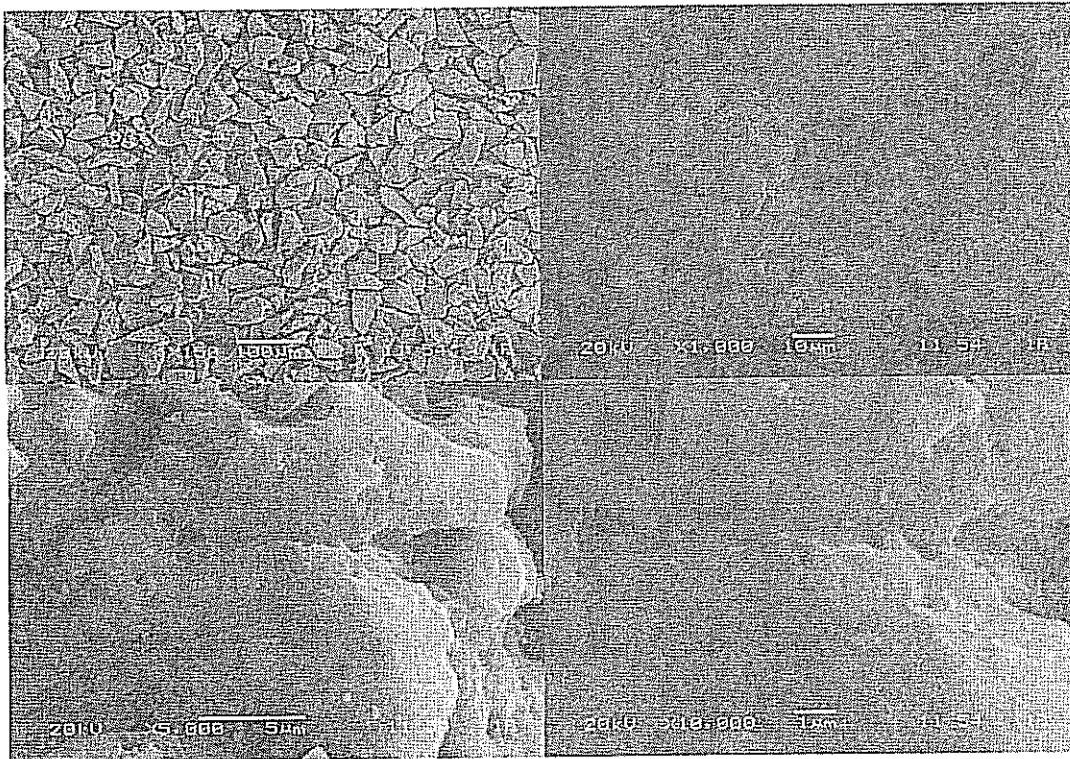
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	12.08	2.198	61.161	wt. %	
O	Ka	7.35	1.715	23.778	wt. %	
S	Ka	68.06	5.217	12.576	wt. %	
Ca	Ka	10.40	2.039	2.485	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.13. 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 5. noktaya ait değerler

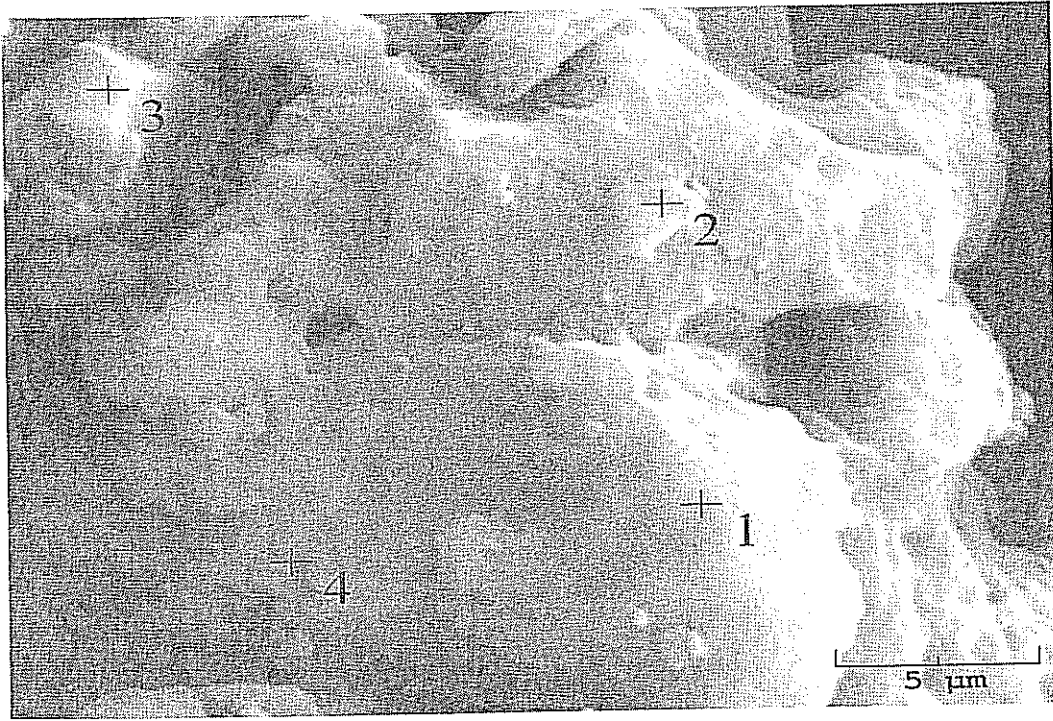


El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	17.49	2.645	61.302	wt. %	
O	Ka	11.29	2.125	25.532	wt. %	
S	Ka	88.21	5.940	11.837	wt. %	
Ca	Ka	7.69	1.754	1.330	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.4. 90°C' de Pb⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C₀=75mg)

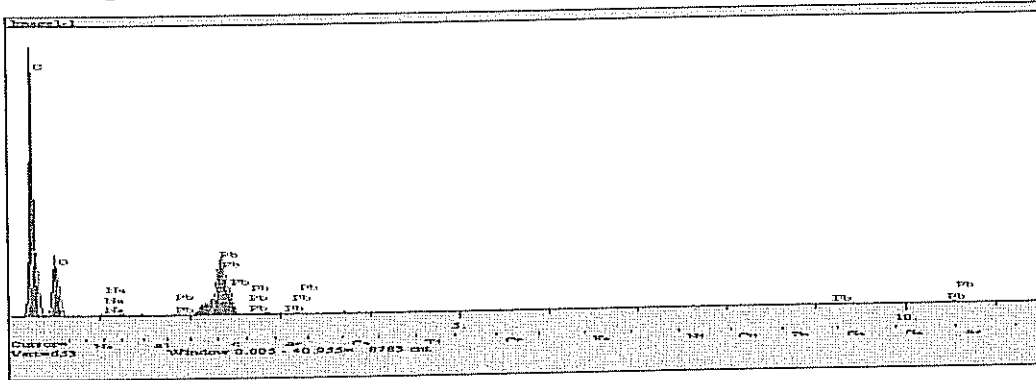


Şekil 5.7. 90°C' de Pb⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (C₀=75mg)



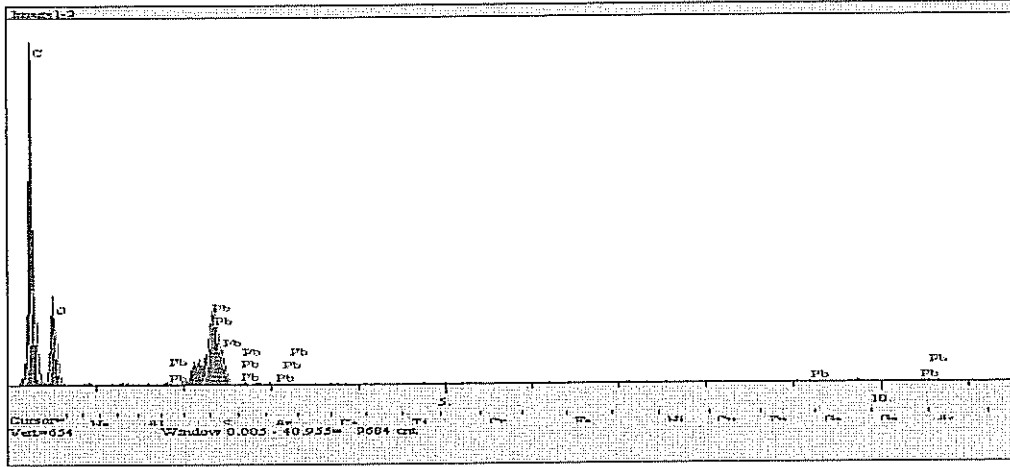
Şekil 5.8. 90°C' de Pb⁺² adsorplamış olan 38μm-53μm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri (Co=75mg)

Tablo 5.14. 90°C' de Pb⁺² adsorplamış olan 38μm-53μm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



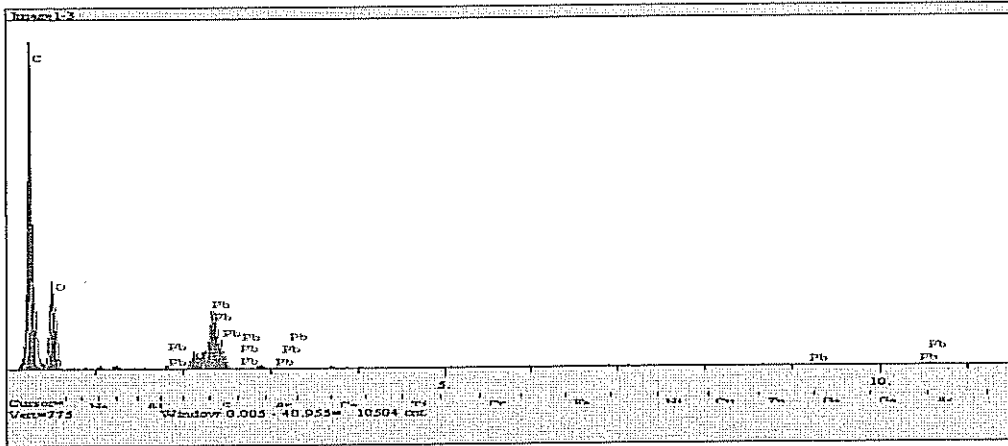
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	141.13	7.512	55.921	wt. %	
O	Ka	76.63	5.536	36.645	wt. %	
Na	Ka	4.69	1.369	0.382	wt. %	
Pb	La	4.78	1.383	7.052	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.15. 90°C' de Pb⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



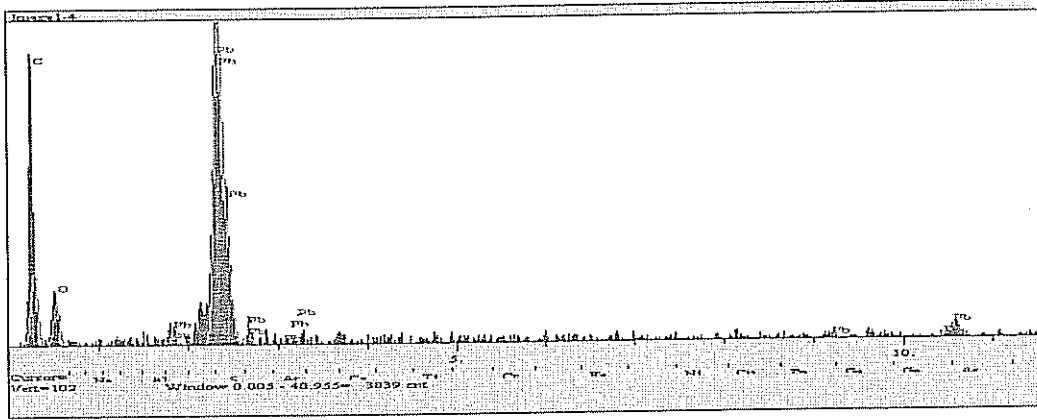
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	156.00	7.898	55.964	wt. %	
O	Ka	85.16	5.835	37.520	wt. %	
Pb	La	4.79	1.384	6.516	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.16. 90°C' de Pb⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



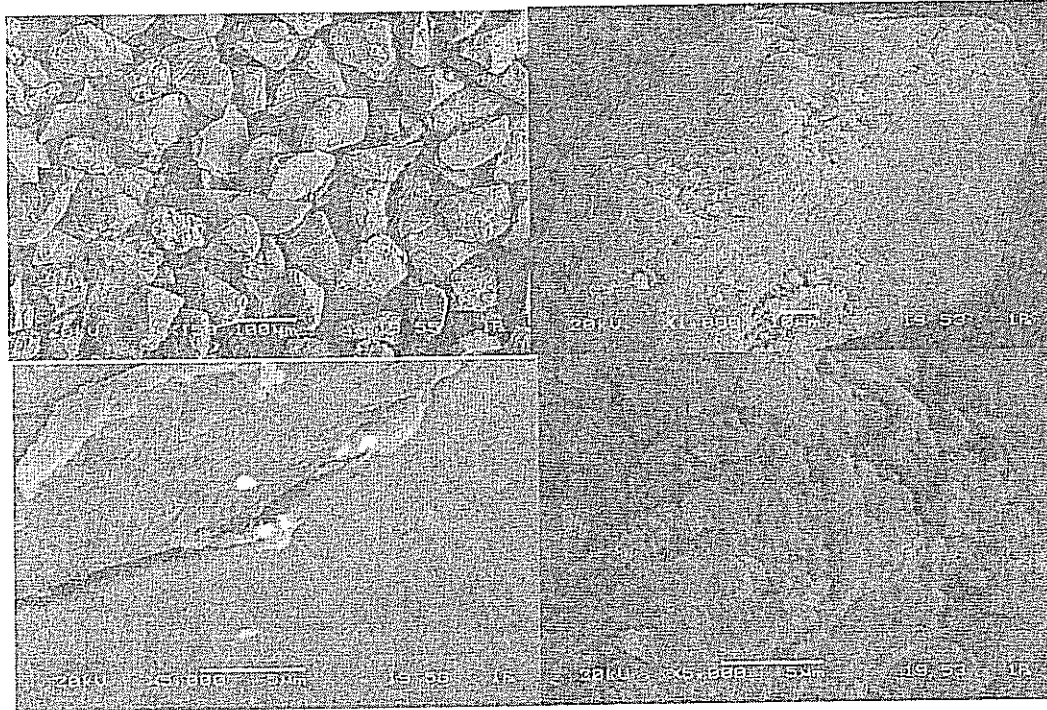
El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	179.75	8.479	53.108	wt. %	
O	Ka	119.38	6.910	40.198	wt. %	
Pb	La	6.12	1.565	6.694	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.17. 90°C' de Pb⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki kebrako2 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

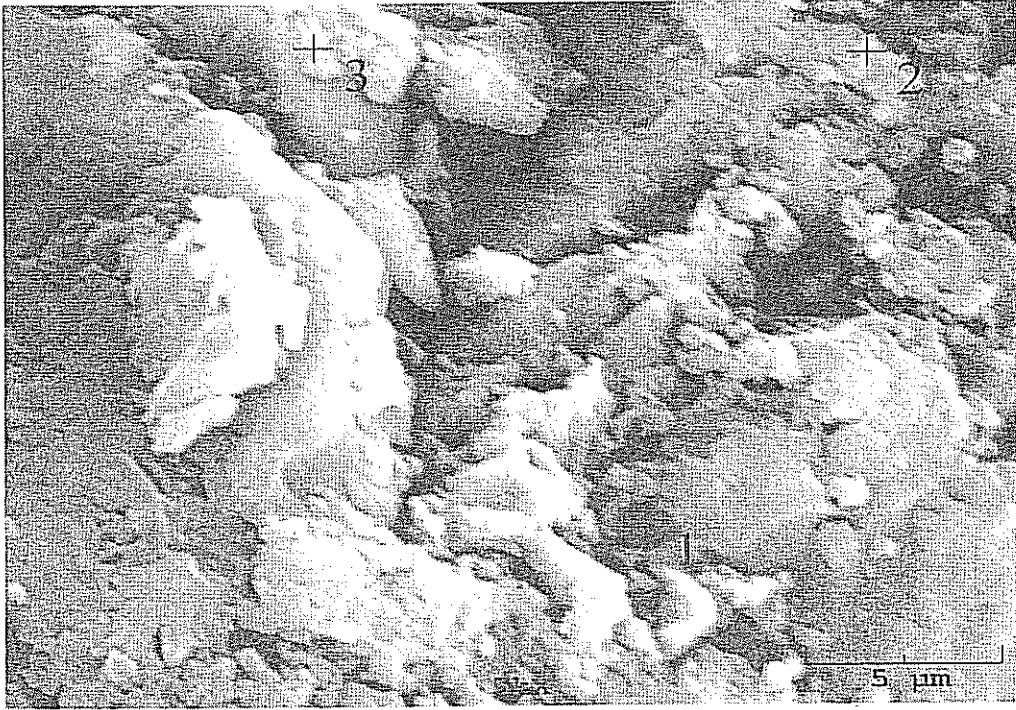


El.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	21.06	2.902	46.524	wt. %	
O	Ka	11.15	2.112	20.451	wt. %	
Pb	La	5.82	1.526	33.025	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.5. 30°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C₀=50mg)

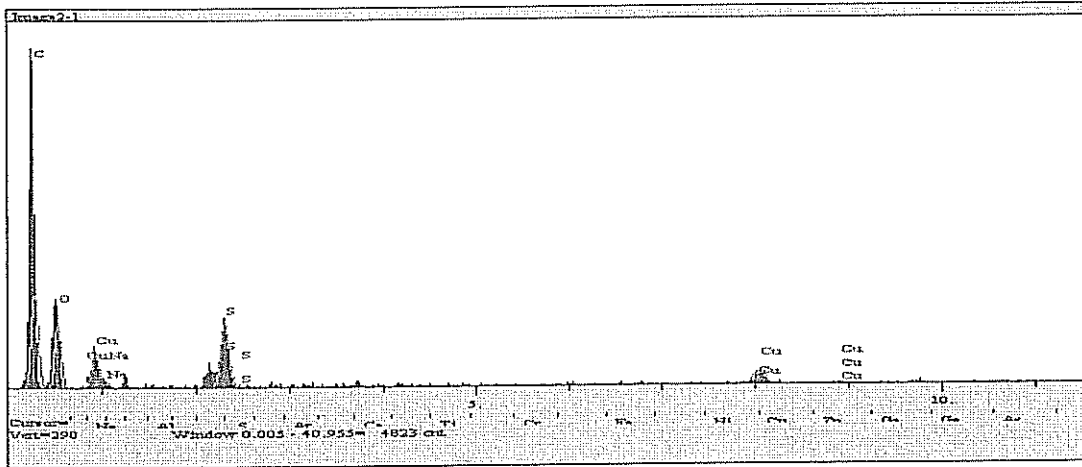


Şekil 5.9. 30°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri (C₀=50mg)



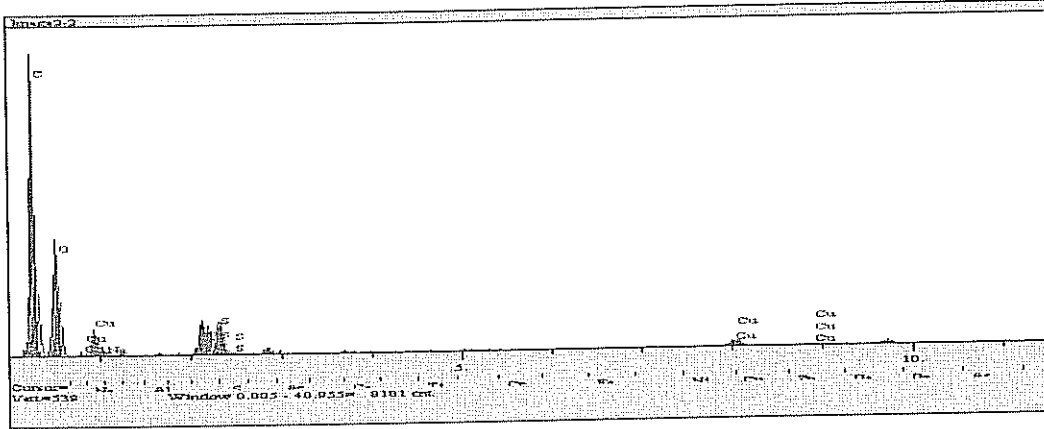
Şekil 5.10. 30°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri (Co=50mg)

Tablo 5.18. 30°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



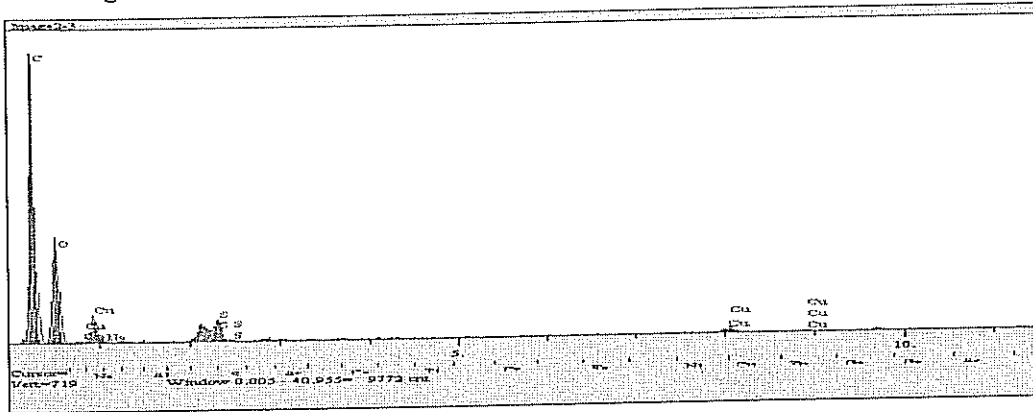
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	69.05	5.253	58.186	wt. %	
O	Ka	43.13	4.152	33.441	wt. %	
Na	Ka	4.73	1.374	0.593	wt. %	
S	Ka	55.07	4.692	3.295	wt. %	
Cu	Ka	16.54	2.571	4.485	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.19. 30°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	143.72	7.580	55.476	wt. %	
O	Ka	101.05	6.356	39.080	wt. %	
Na	Ka	8.85	1.881	0.598	wt. %	
S	Ka	62.18	4.986	1.983	wt. %	
Cu	Ka	19.75	2.810	2.863	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.20. 30°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	161.20	8.028	52.676	wt. %	
O	Ka	134.31	7.328	42.769	wt. %	
Na	Ka	9.63	1.962	0.578	wt. %	
S	Ka	57.85	4.810	1.618	wt. %	
Cu	Ka	18.58	2.726	2.359	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.6. 90°C' de Cu^{+2} adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri ($C_0=50\text{mg}$)

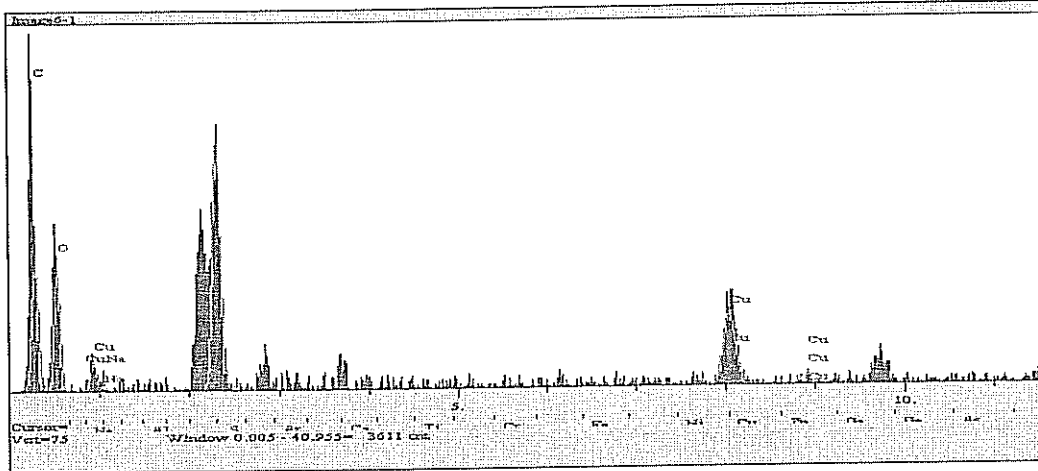


Şekil 5.11. 90°C' de Cu^{+2} adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri ($C_0=50\text{mg}$)



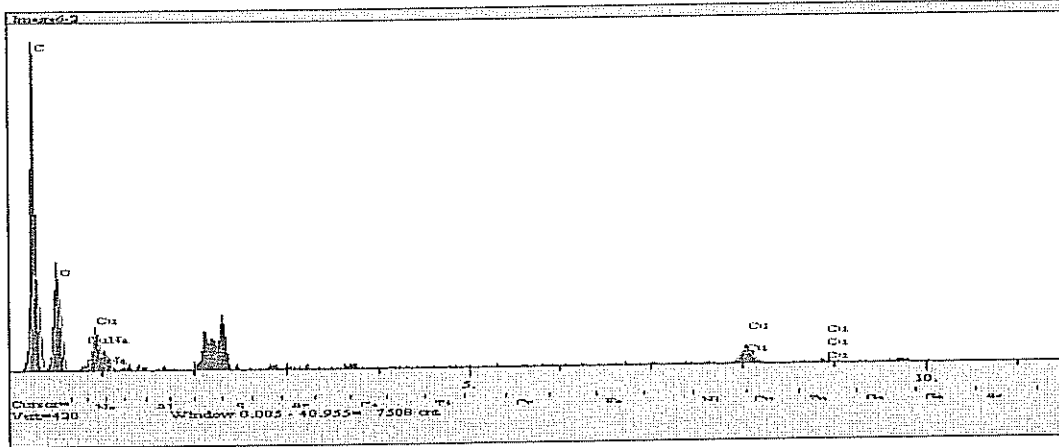
Şekil 5.12. 90°C' de Cu^{+2} adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri ($C_0=50\text{mg}$)

Tablo 5.21. 90°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



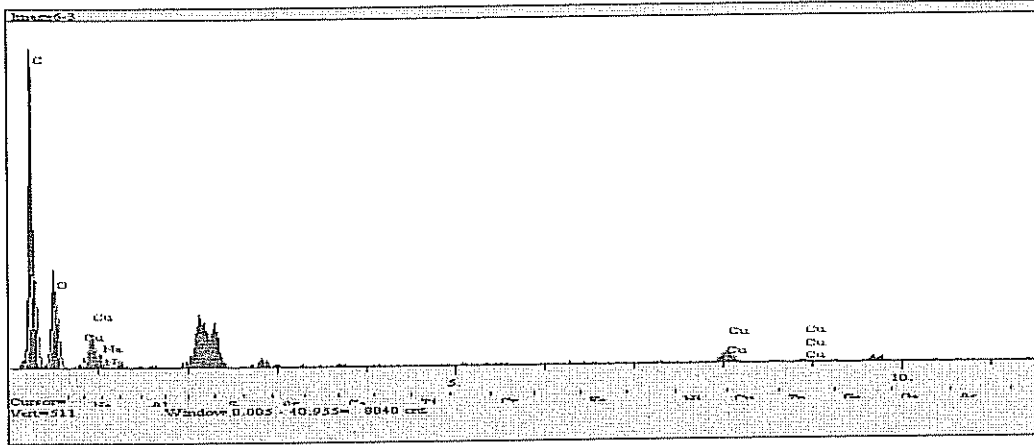
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	0.00	0.000	0.000	wt. %	
O	Ka	0.00	0.000	0.000	wt. %	
Na	Ka	1.48	0.768	0.370	wt. %	
Cu	Ka	0.00	0.000	0.000	wt. %	
				0.370	wt. %	Total

Tablo 5.22. 90°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



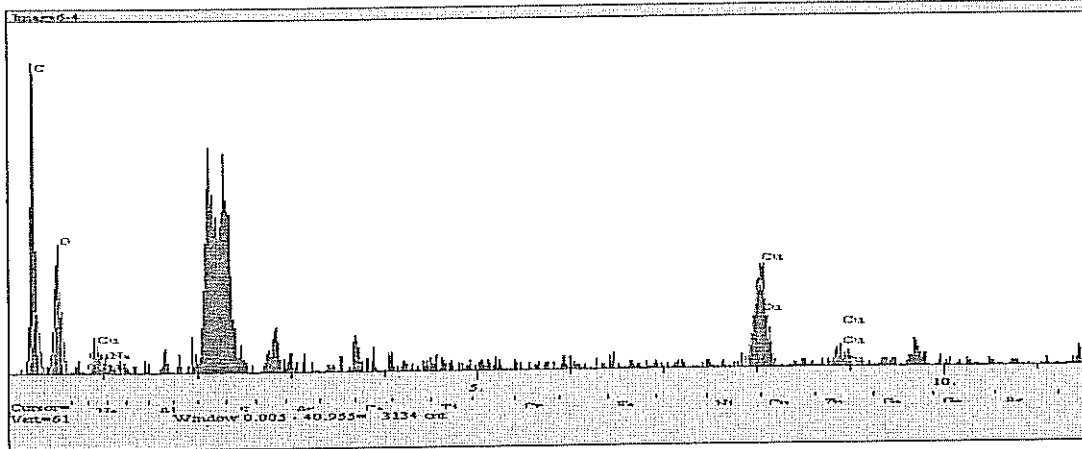
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	109.16	6.607	53.994	wt. %	
O	Ka	75.51	5.495	38.062	wt. %	
Na	Ka	18.52	2.721	1.814	wt. %	
Cu	Ka	30.56	3.496	6.130	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.23. 90°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



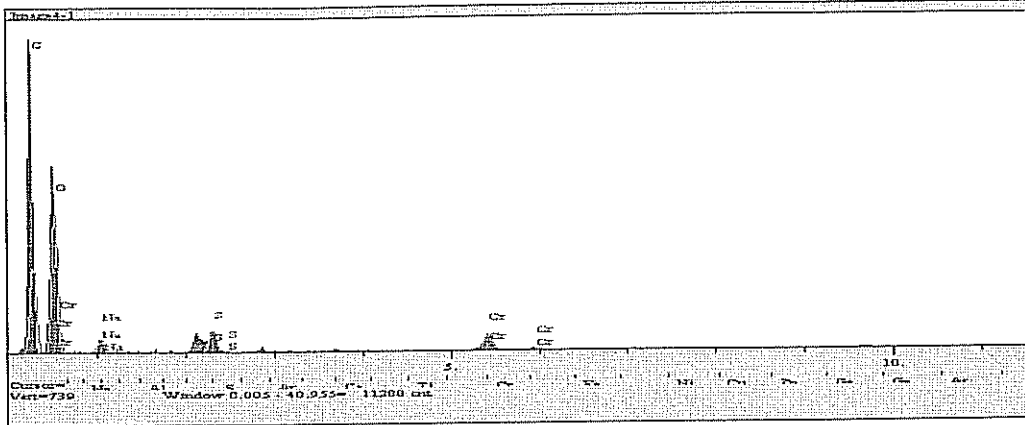
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error-2-sig	Conc	Units	
C	Ka	126.38	7.108	54.743	wt. %	
O	Ka	82.82	5.754	38.563	wt. %	
Na	Ka	13.52	2.325	1.202	wt. %	
Cu	Ka	30.03	3.465	5.492	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.24. 90°C' de Cu⁺² adsorplamış olan 75µm-100µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



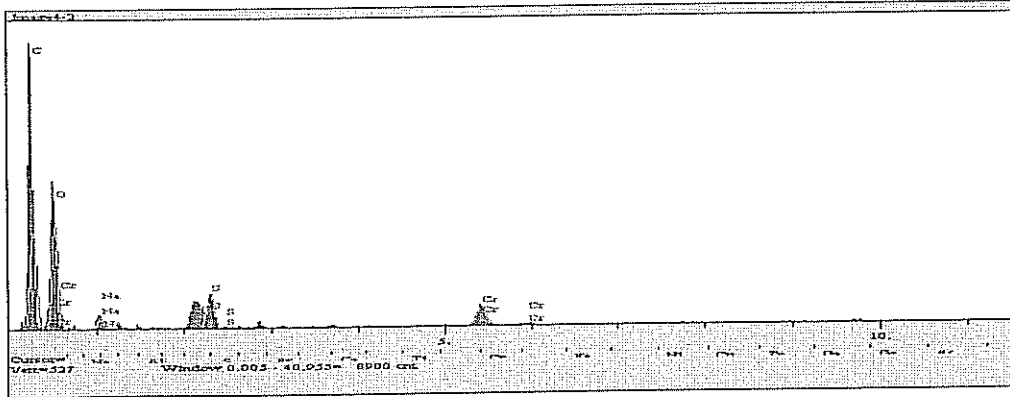
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error-2-sig	Conc	Units	
C	Ka	10.26	2.025	44.186	wt. %	
O	Ka	12.27	2.215	27.744	wt. %	
Na	Ka	1.46	0.764	0.972	wt. %	
Cu	Ka	25.60	3.200	27.098	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.25. 90°C' de Cr⁺⁶ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



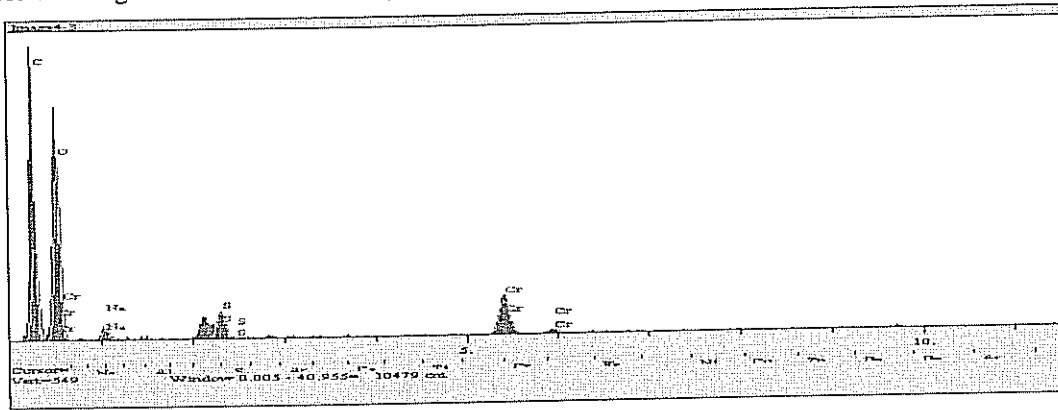
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	173.81	8.338	43.418	wt. %	
O	Ka	261.32	10.223	52.191	wt. %	
Na	Ka	26.50	3.255	1.269	wt. %	
S	Ka	54.04	4.649	1.176	wt. %	
Cr	Ka	45.77	4.279	1.945	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.26. 90°C' de Cr⁺⁶ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrakol reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



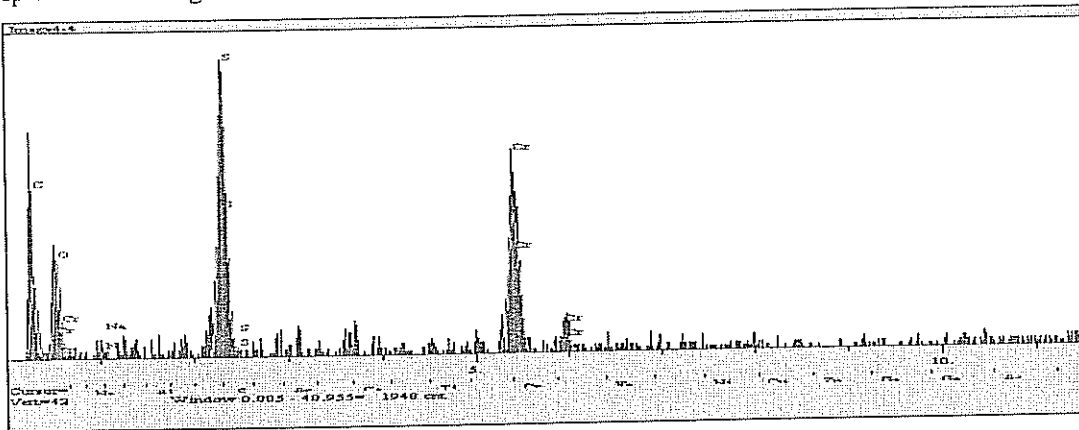
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	153.27	7.828	49.982	wt. %	
O	Ka	150.56	7.759	44.663	wt. %	
Na	Ka	20.02	2.829	1.175	wt. %	
S	Ka	65.66	5.124	1.804	wt. %	
Cr	Ka	43.84	4.187	2.376	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.27. 90°C' de Cr⁺⁶ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	151.70	7.790	41.229	wt. %	
O	Ka	264.11	10.278	52.674	wt. %	
Na	Ka	19.06	2.761	0.985	wt. %	
S	Ka	53.04	4.606	1.224	wt. %	
Cr	Ka	86.74	5.890	3.888	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.28. 90°C' de Cr⁺⁶ adsorplamış olan 53µm-75µm tane boyutundaki kebrako1 reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

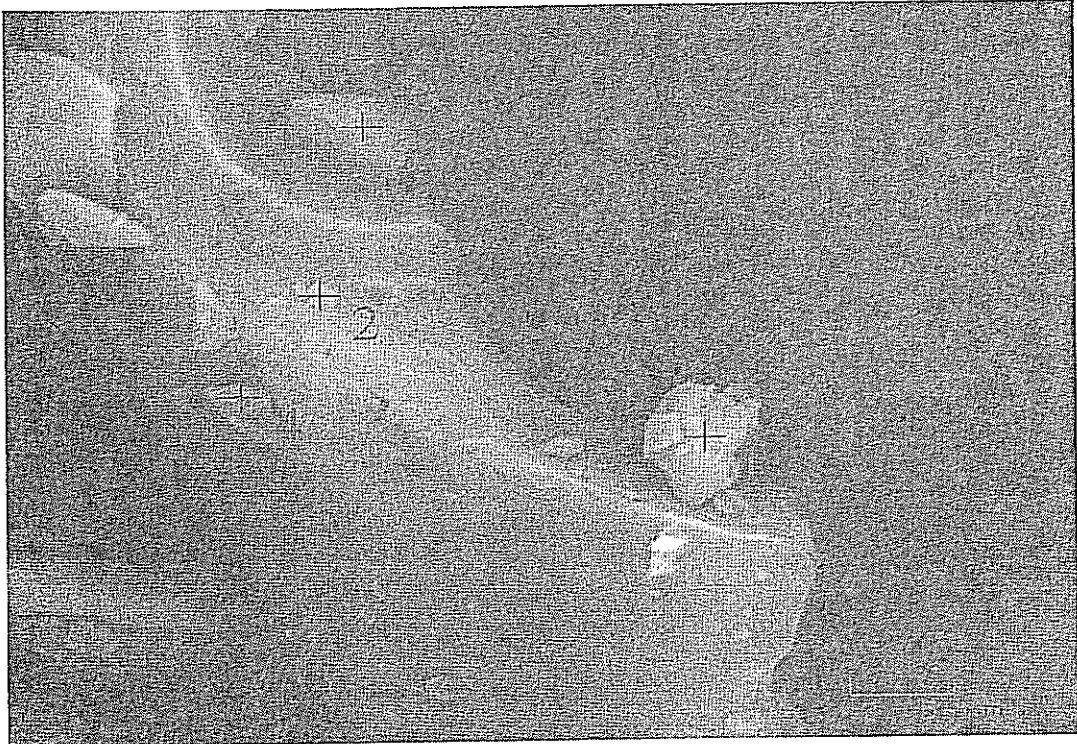


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	9.14	1.912	49.197	wt. %	
O	Ka	10.57	2.056	29.046	wt. %	
Na	Ka	1.23	0.700	0.619	wt. %	
S	Ka	37.88	3.892	8.976	wt. %	
Cr	Ka	25.89	3.218	12.162	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.8. Ham valeks' e ait TEM ve EDS görüntüleri

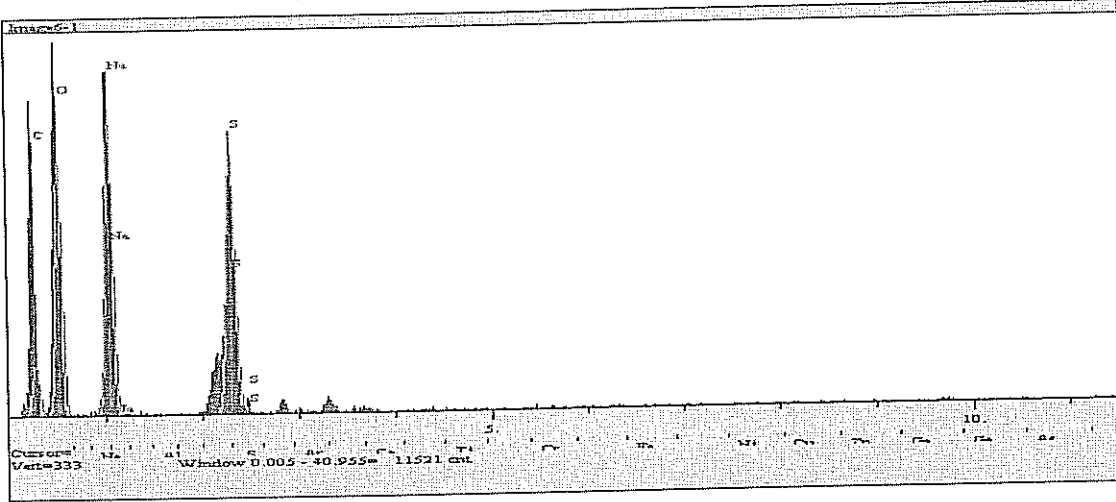


Şekil 5.15. Ham valeks' in taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen görüntüleri



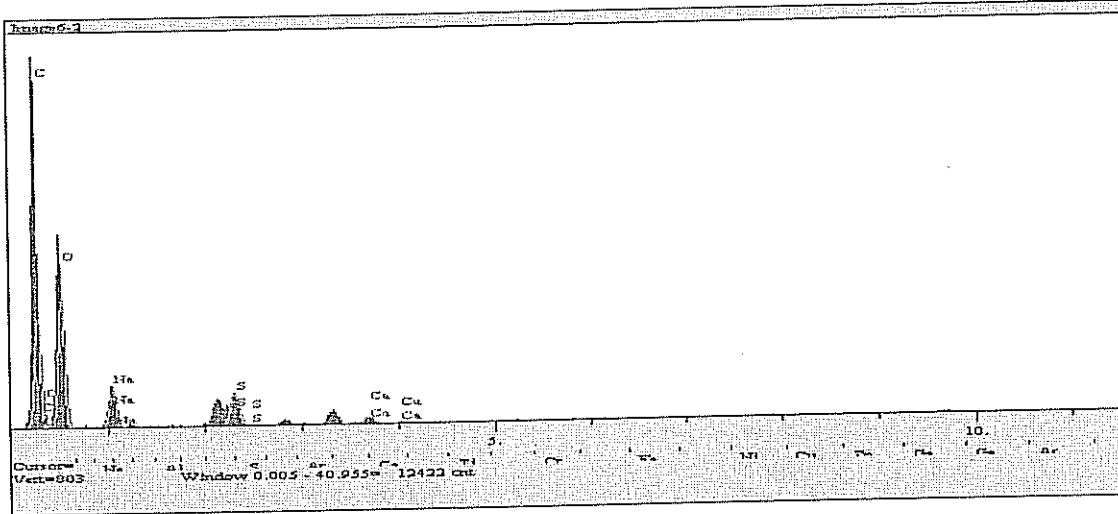
Şekil 5.16. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.29. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



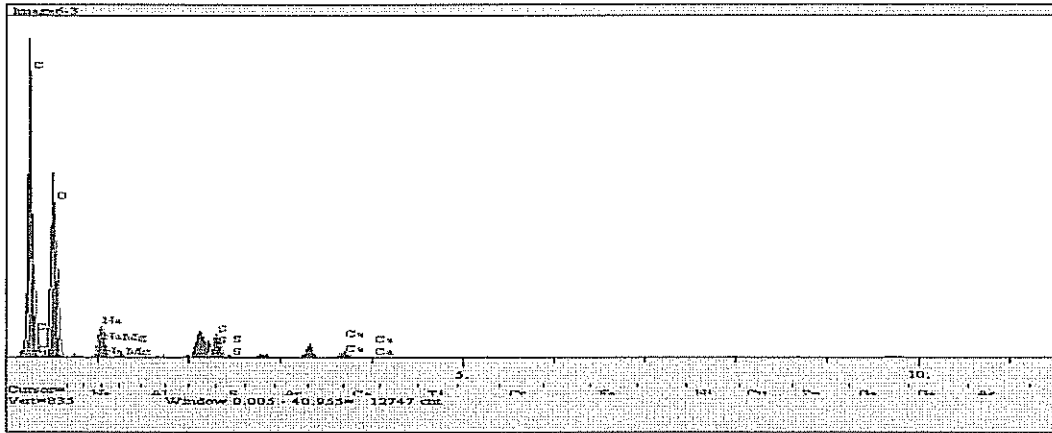
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	40.05	4.001	31.644	wt. %	
O	Ka	188.08	8.672	46.927	wt. %	
Na	Ka	239.08	9.777	13.713	wt. %	
S	Ka	249.67	9.991	7.716	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.30. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



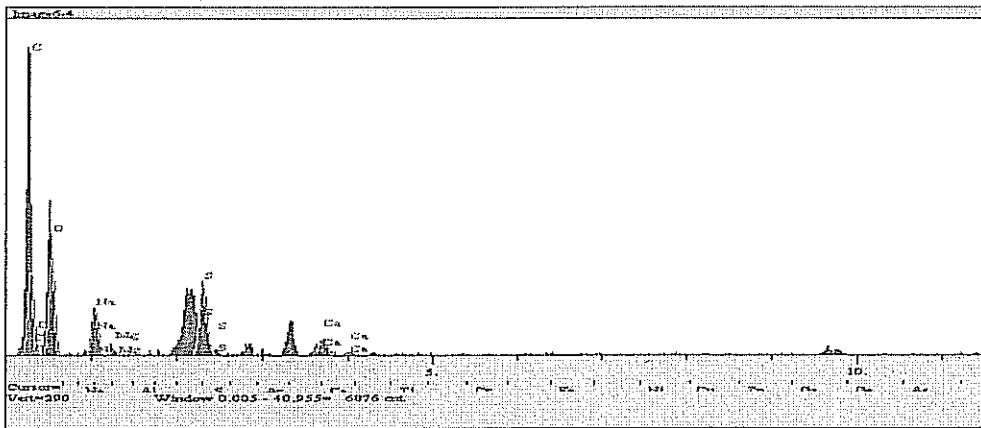
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	207.11	9.100	48.257	wt. %	
O	Ka	223.51	9.454	46.914	wt. %	
Na	Ka	71.29	5.339	2.947	wt. %	
S	Ka	71.70	5.354	1.420	wt. %	
Ca	Ka	19.51	2.793	0.461	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.31. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	223.31	9.447	47.810	wt. %	
O	Ka	245.33	9.902	47.761	wt. %	
Na	Ka	65.97	5.135	2.583	wt. %	
Mg	Ka	9.54	1.952	0.252	wt. %	
S	Ka	62.32	4.991	1.163	wt. %	
Ca	Ka	19.33	2.780	0.430	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.32. Ham valeks' in enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	67.44	5.193	49.421	wt. %	
O	Ka	72.81	5.396	42.197	wt. %	
Na	Ka	35.96	3.792	3.654	wt. %	
Mg	Ka	4.28	1.308	0.302	wt. %	
S	Ka	65.78	5.129	3.310	wt. %	
Ca	Ka	18.40	2.713	1.115	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.9. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri

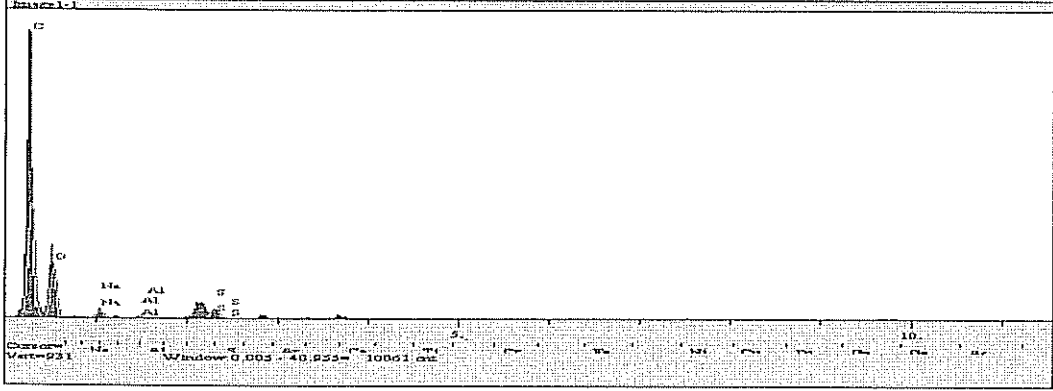


Şekil 5.17. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



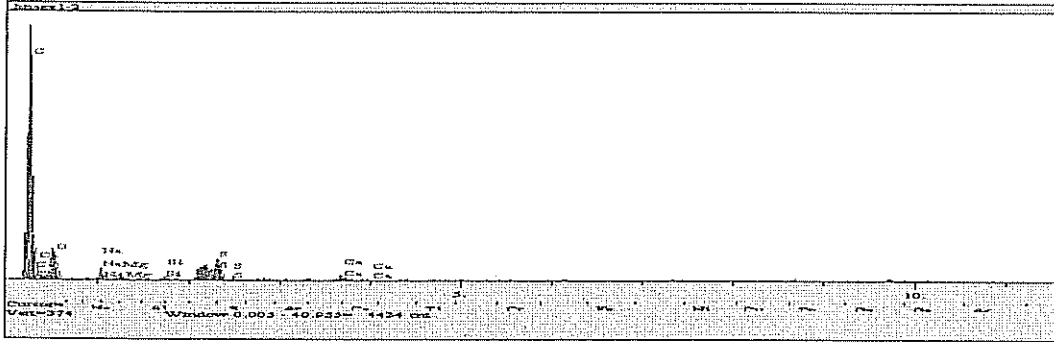
Şekil 5.18. 38 μ m-53 μ m tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.33. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



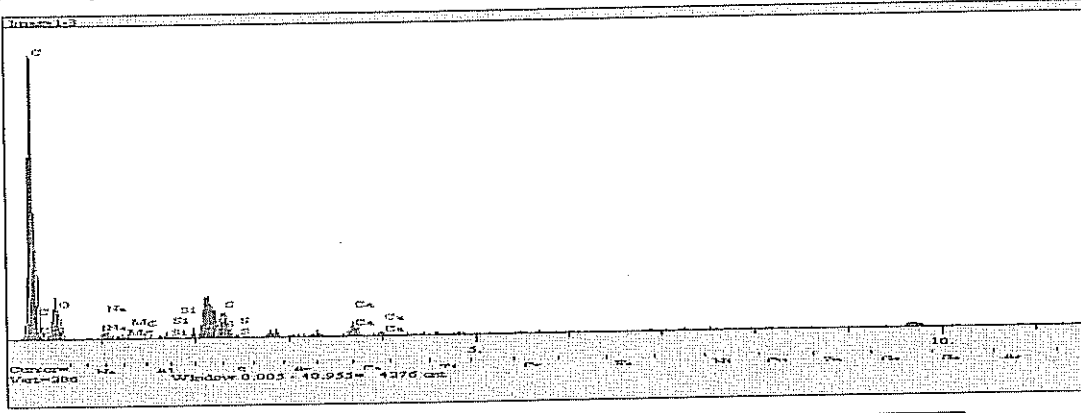
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	321.73	11.343	62.262	wt. %	
O	Ka	126.01	7.099	36.078	wt. %	
Na	Ka	20.91	2.892	0.868	wt. %	
Al	Ka	4.94	1.405	0.112	wt. %	
S	Ka	33.16	3.641	0.680	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.34. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



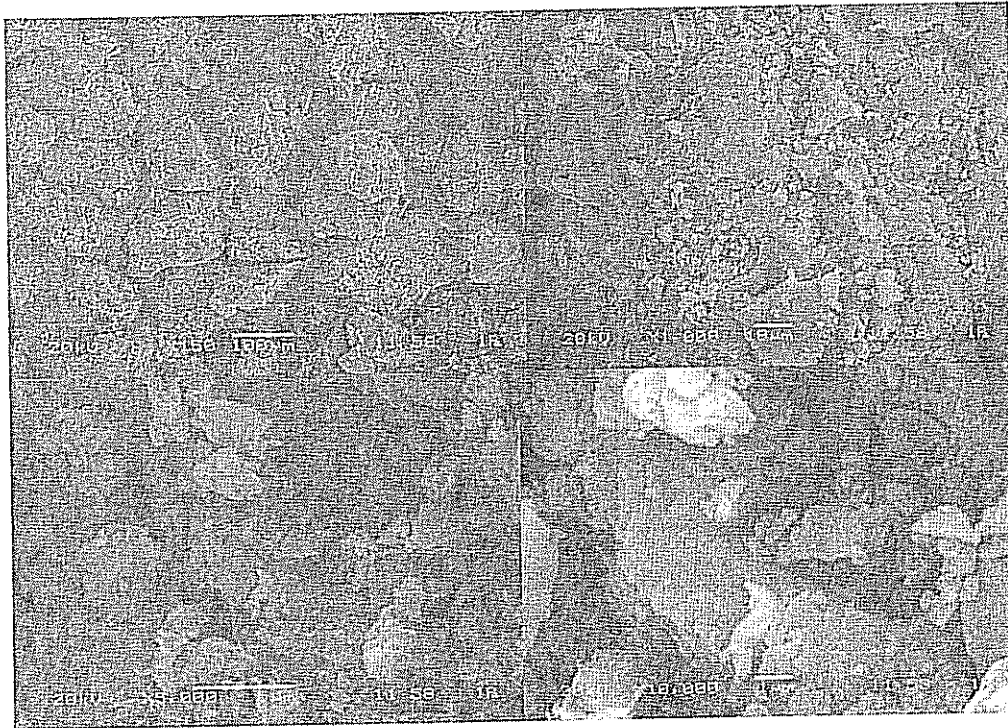
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	60.21	4.905	62.815	wt. %	
O	Ka	24.78	3.147	31.562	wt. %	
Na	Ka	8.42	1.835	1.403	wt. %	
Mg	Ka	5.50	1.483	0.619	wt. %	
Si	Ka	4.06	1.274	0.333	wt. %	
S	Ka	28.41	3.369	2.429	wt. %	
Ca	Ka	8.05	1.794	0.839	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.35. 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler

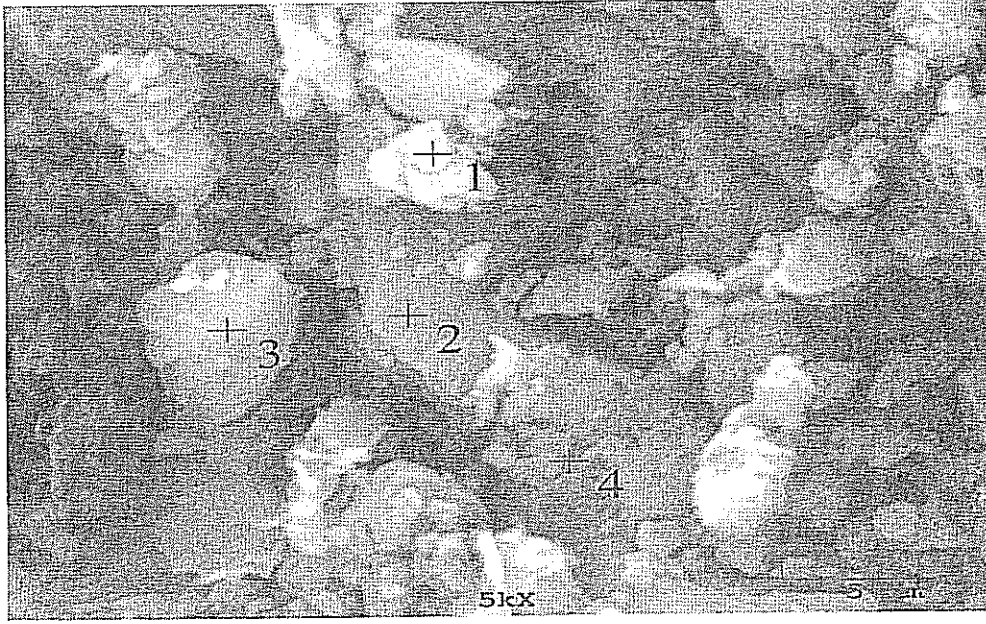


Elit.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	80.77	5.681	67.795	wt.%	
O	Ka	21.90	2.958	27.488	wt.%	
Na	Ka	8.00	1.788	1.178	wt.%	
Mg	Ka	3.32	1.152	0.331	wt.%	
Si	Ka	3.44	1.173	0.251	wt.%	
S	Ka	25.16	3.171	1.925	wt.%	
Ca	Ka	11.02	2.098	1.032	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

5.1.1.10. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri

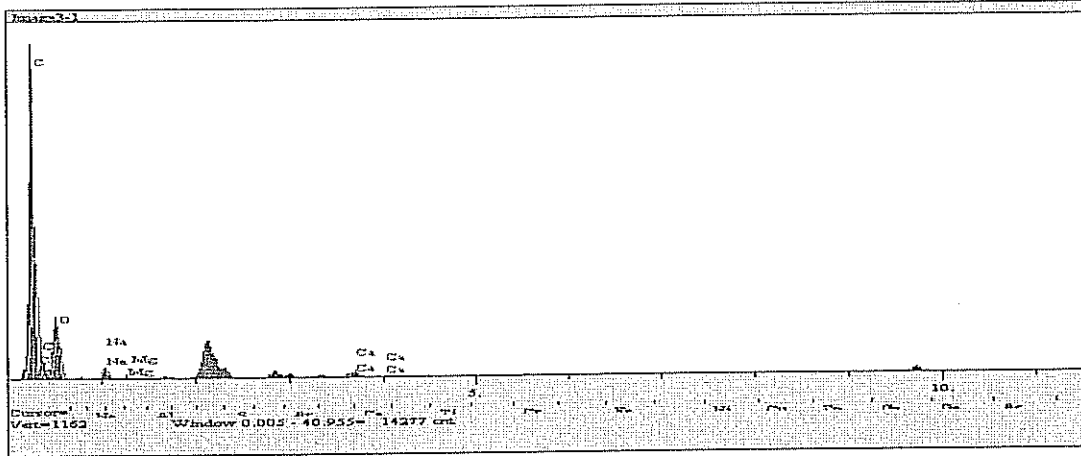


Şekil 5.19. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



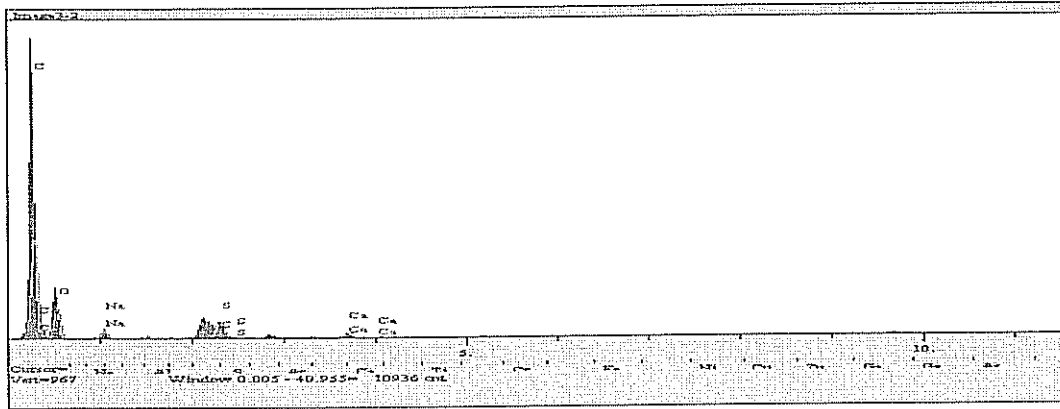
Şekil 5.20. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.36. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



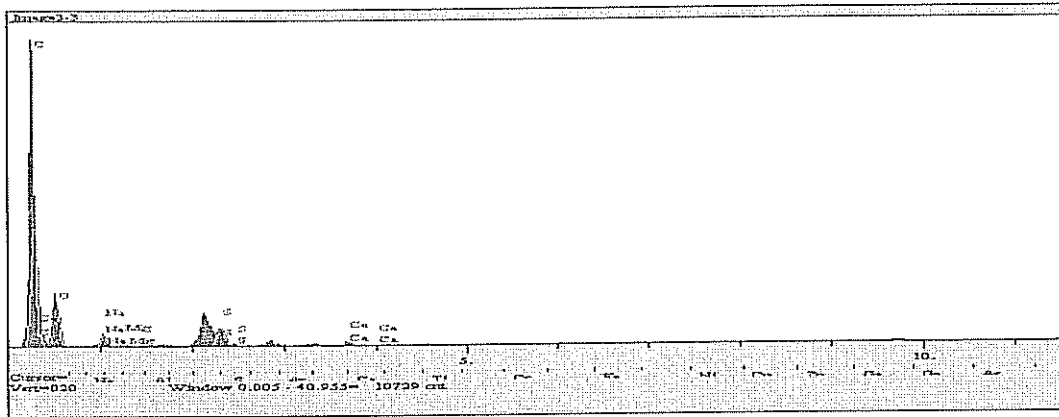
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	370.04	12.166	64.000	wt. %	
O	Ka	116.88	6.838	34.157	wt. %	
Na	Ka	28.08	3.351	1.131	wt. %	
Mg	Ka	6.04	1.555	0.163	wt. %	
Ca	Ka	22.63	3.008	0.549	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.37. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



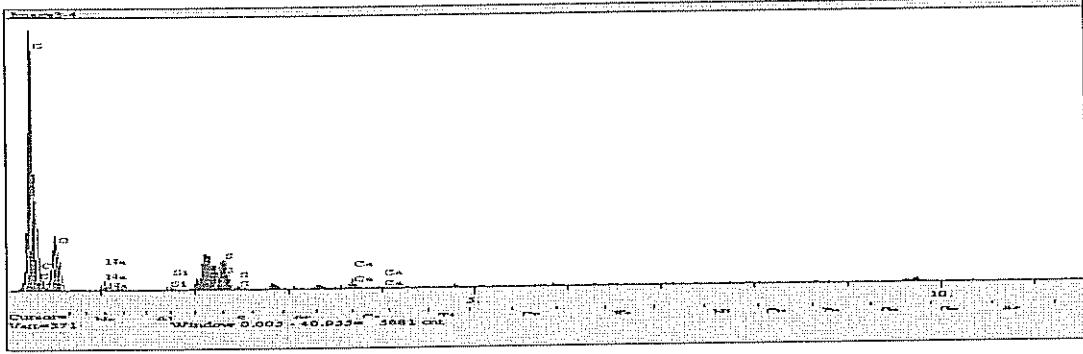
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	278.38	10.552	66.240	wt. %	
O	Ka	83.85	5.791	30.766	wt. %	
Na	Ka	21.59	2.938	1.003	wt. %	
S	Ka	61.74	4.969	1.453	wt. %	
Ca	Ka	18.71	2.735	0.538	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.38. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



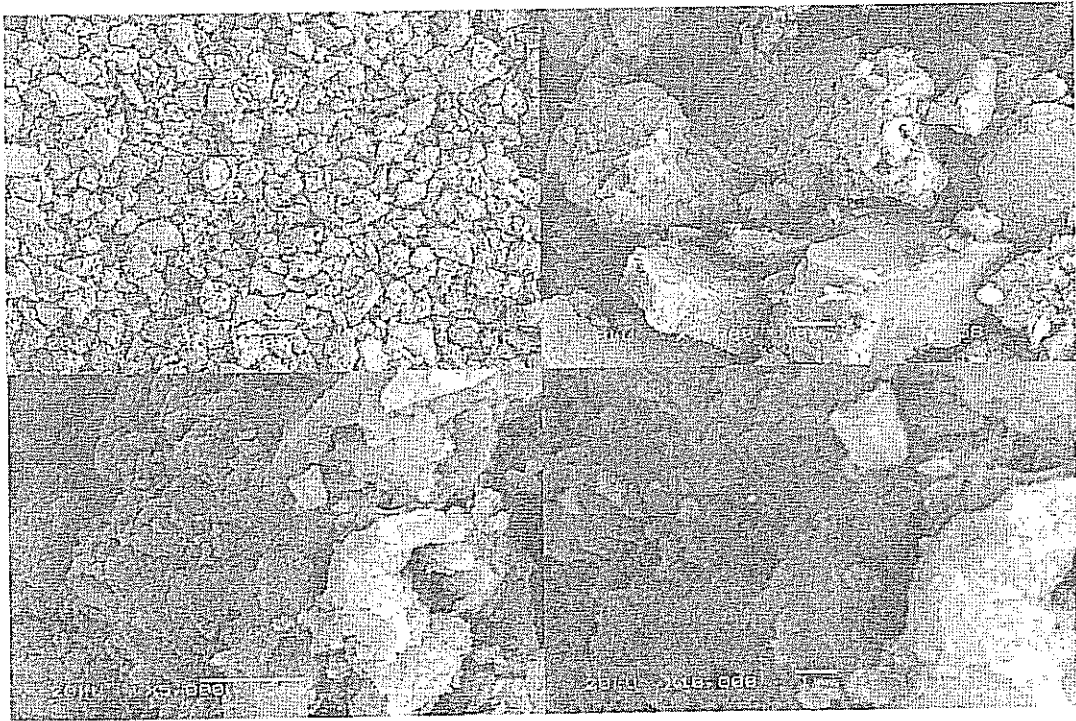
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	279.54	10.570	65.724	wt. %	
O	Ka	86.82	5.891	31.184	wt. %	
Na	Ka	26.86	3.276	1.239	wt. %	
Mg	Ka	5.76	1.517	0.179	wt. %	
S	Ka	53.43	4.621	1.252	wt. %	
Ca	Ka	14.78	2.431	0.422	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.39. 100µm-150µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

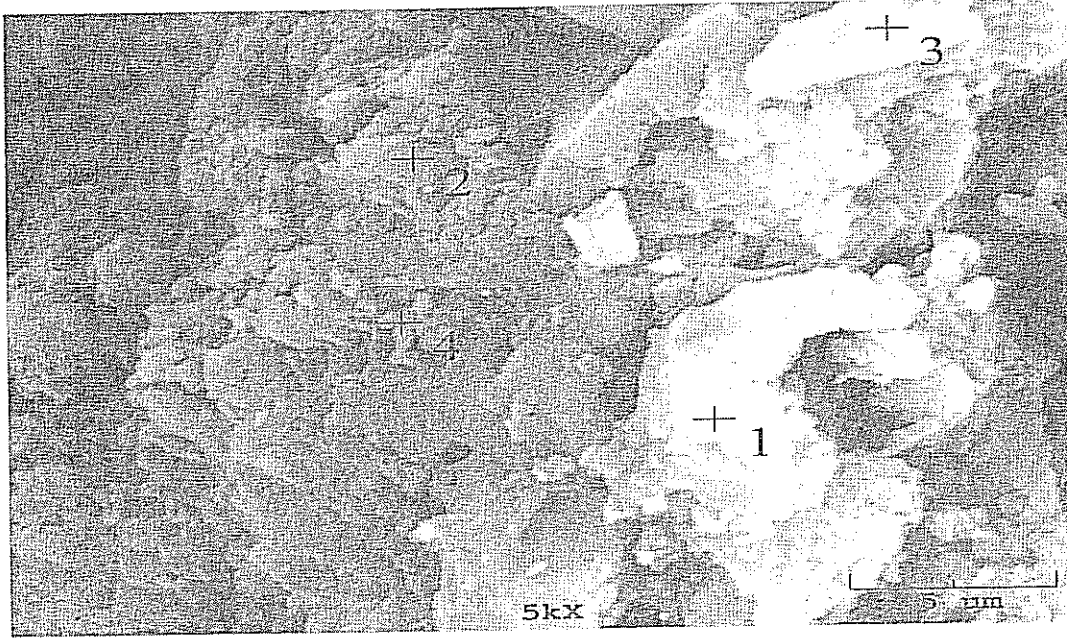


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	119.83	6.922	63.847	wt. %	
O	Ka	45.38	4.260	32.552	wt. %	
Na	Ka	7.12	1.687	0.675	wt. %	
Si	Ka	2.66	1.032	0.121	wt. %	
S	Ka	46.06	4.291	2.193	wt. %	
Ca	Ka	10.52	2.051	0.613	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.11.20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C₀=150mg/L)

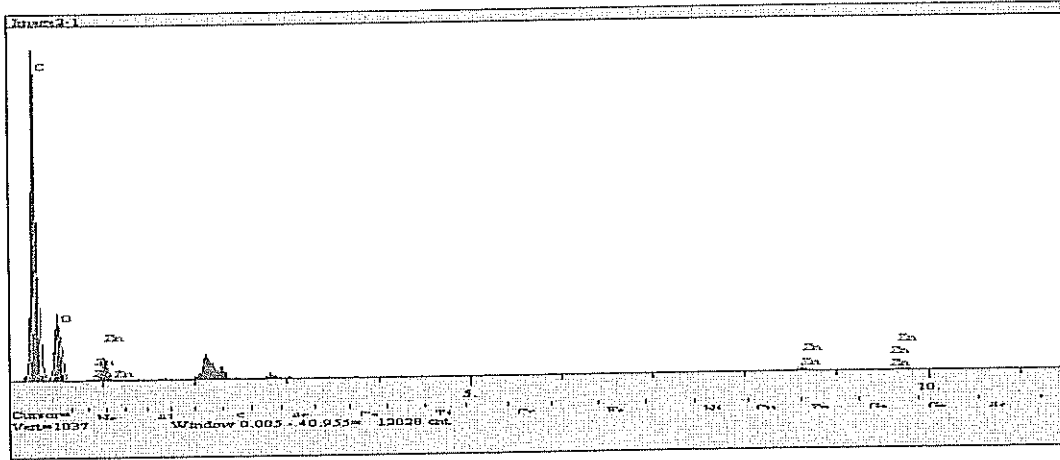


Şekil 5.21. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



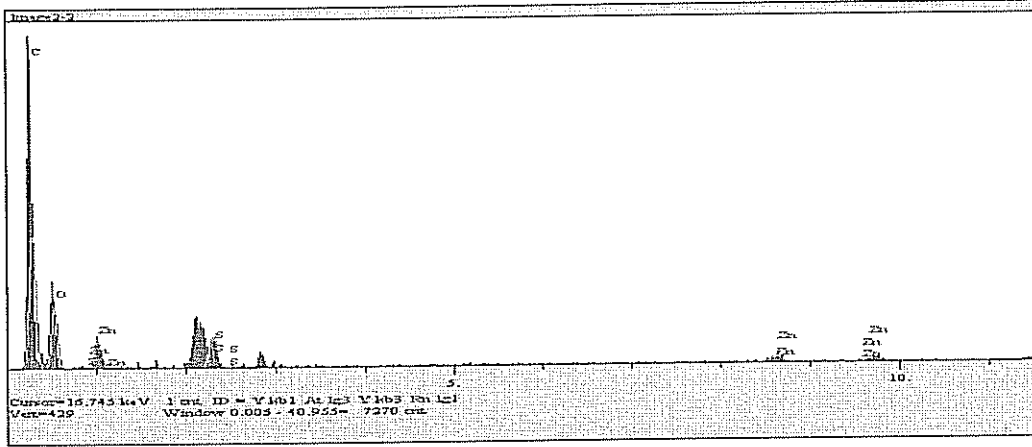
Şekil 5.22. 20°C' de Zn^{+2} adsorplamış olan ($C_0=150mg/L$) $38\mu m-53\mu m$ tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.40. 20°C' de Zn^{+2} adsorplamış olan ($C_0=150mg/L$) $38\mu m-53\mu m$ tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



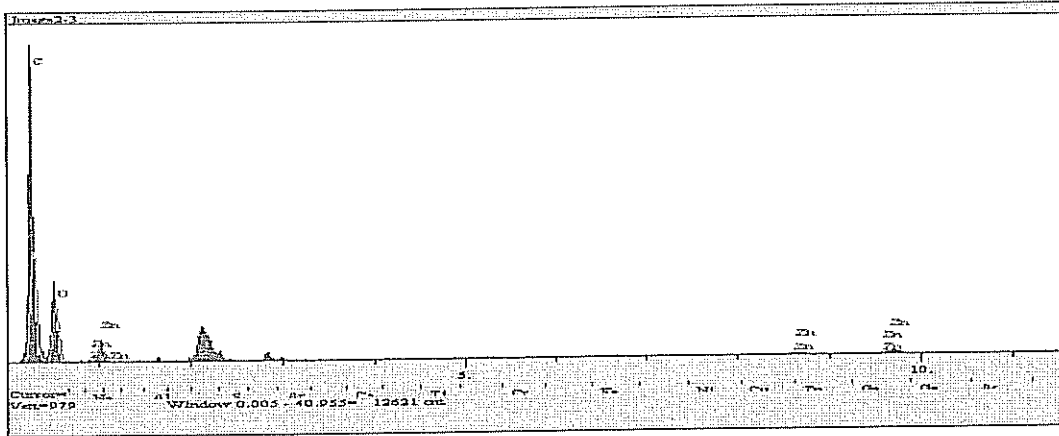
El.	Line	Intensity (c/s)	Error-2-sig	Conc	Units	
C	Ka	299.03	10.932	62.289	wt.%	
O	Ka	113.74	6.742	35.487	wt.%	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt.%	
Zn	Ka	17.23	2.624	2.223	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Tablo 5.41. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



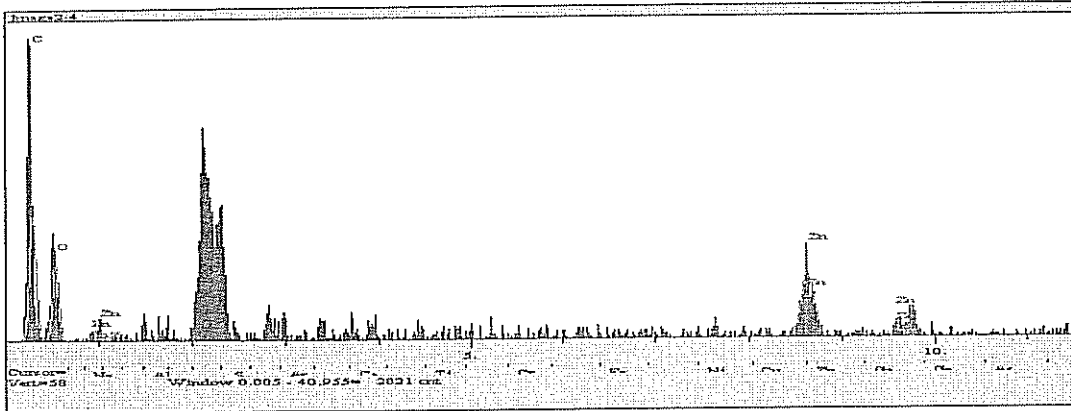
Elit.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	152.11	7.798	62.473	wt. %	
O	Ka	64.37	5.073	32.642	wt. %	
Na	Ka	1.86	0.861	0.139	wt. %	
S	Ka	42.75	4.134	1.562	wt. %	
Zn	Ka	15.59	2.496	3.184	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.42. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



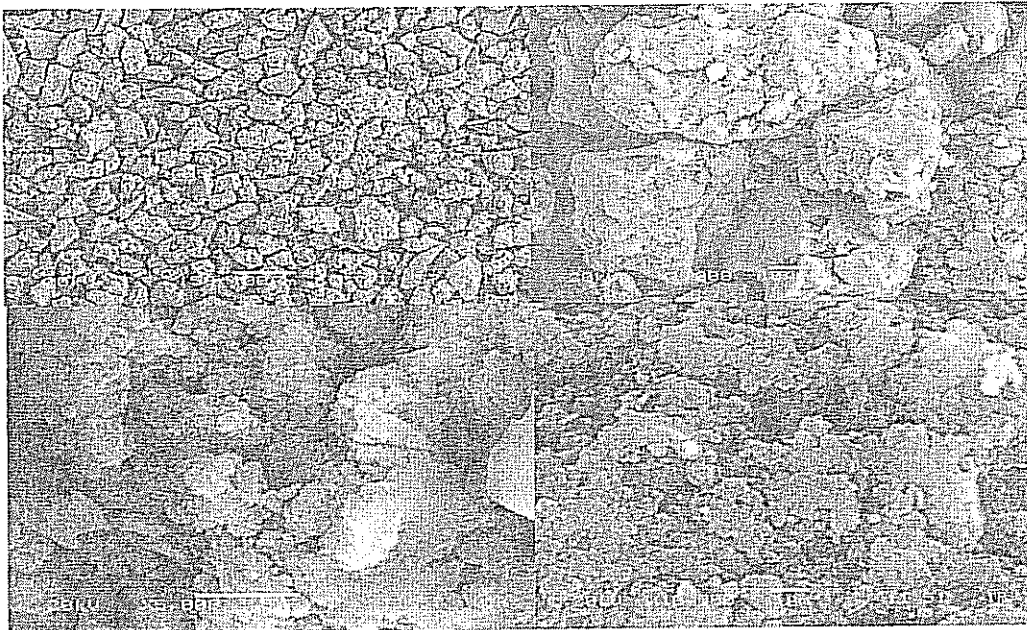
Elit.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	294.12	10.844	59.548	wt. %	
O	Ka	135.06	7.348	38.721	wt. %	
Na	Ka	0.13	0.226	0.006	wt. %	
Zn	Ka	13.80	2.349	1.725	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.43. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=150mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

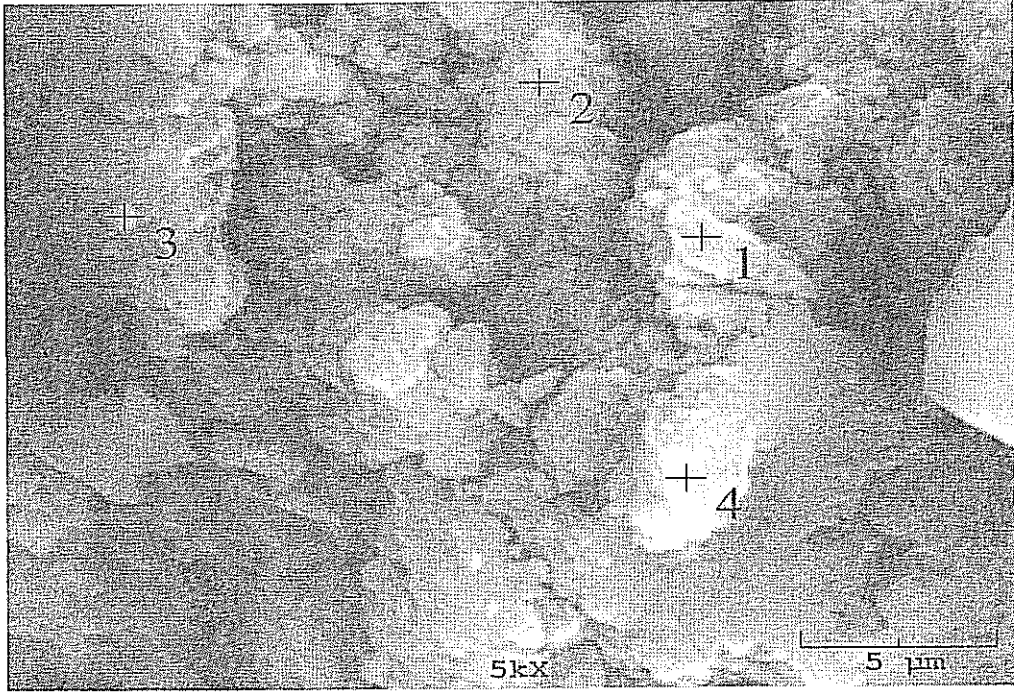


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	20.75	2.880	56.349	wt. %	
O	Ka	11.87	2.178	24.680	wt. %	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt. %	
Zn	Ka	19.88	2.819	18.970	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.12.20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C₀=50mg/L)

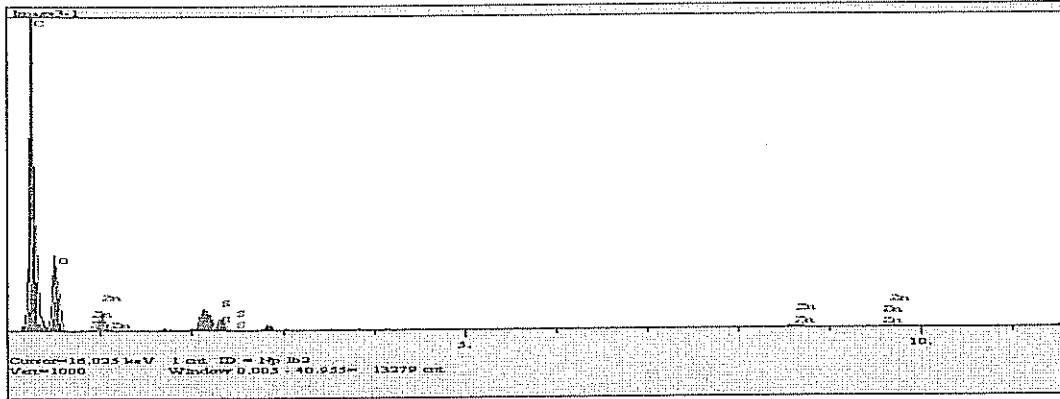


Şekil 5.23. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



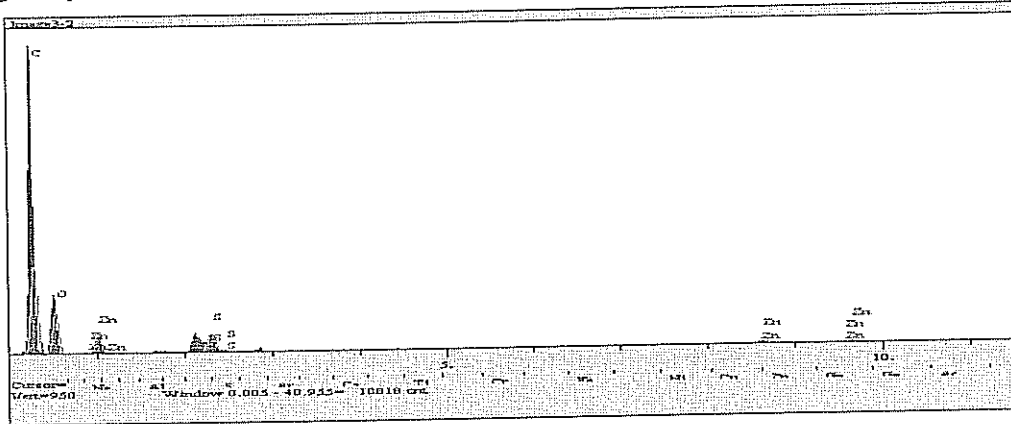
Şekil 5.24. 20°C' de Zn^{+2} adsorplamış olan ($C_0=50\text{mg/L}$) $38\mu\text{m}-53\mu\text{m}$ tane boyutundaki vales reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.44. 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 görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



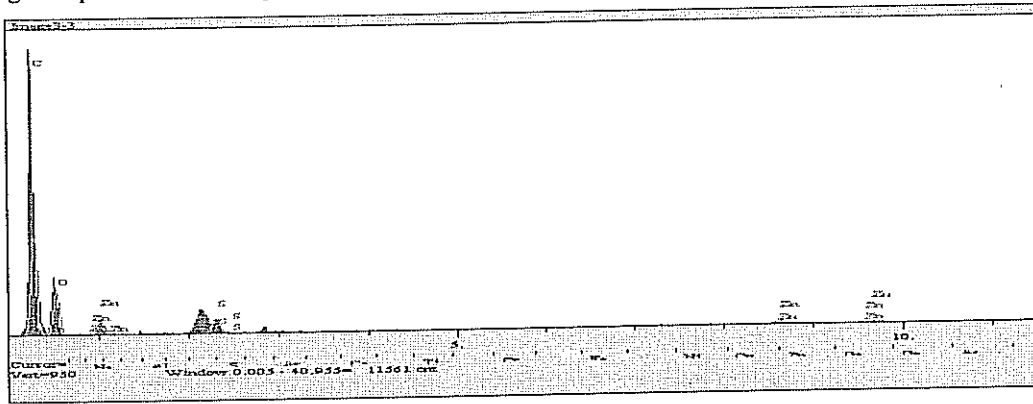
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	329.03	11.471	61.822	wt. %	
O	Ka	137.53	7.416	35.328	wt. %	
Na	Ka	2.81	1.060	0.109	wt. %	
S	Ka	44.93	4.239	0.844	wt. %	
Zn	Ka	17.94	2.678	1.897	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.45. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



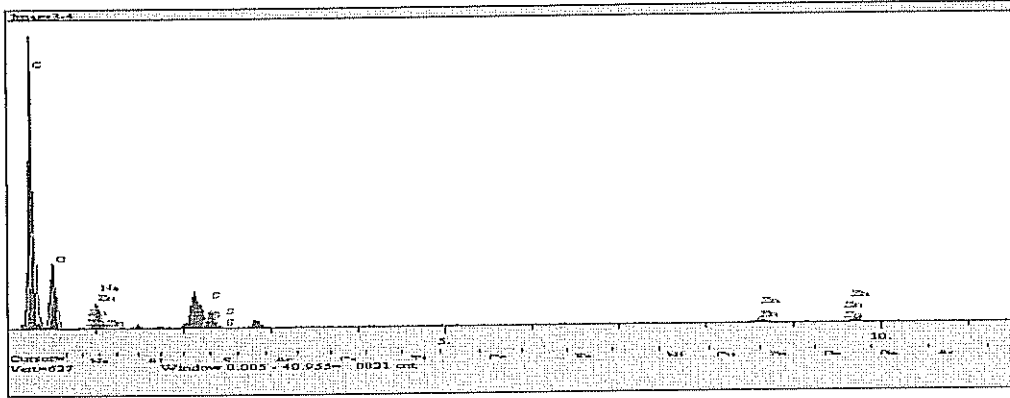
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	236.04	9.716	62.120	wt. %	
O	Ka	101.08	6.359	34.314	wt. %	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt. %	
S	Ka	59.35	4.872	1.452	wt. %	
Zn	Ka	15.35	2.478	2.114	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.46. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



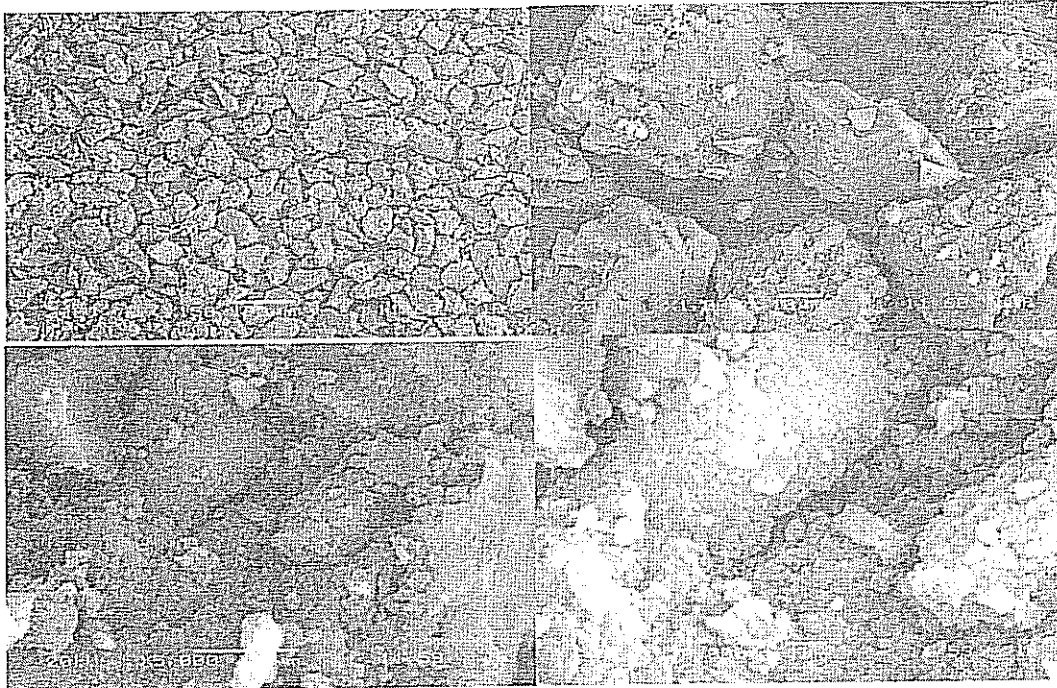
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	279.17	10.565	62.164	wt. %	
O	Ka	116.03	6.811	34.903	wt. %	
Na	Ka	1.73	0.831	0.077	wt. %	
S	Ka	51.67	4.545	1.122	wt. %	
Zn	Ka	14.16	2.379	1.734	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.47. 20°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

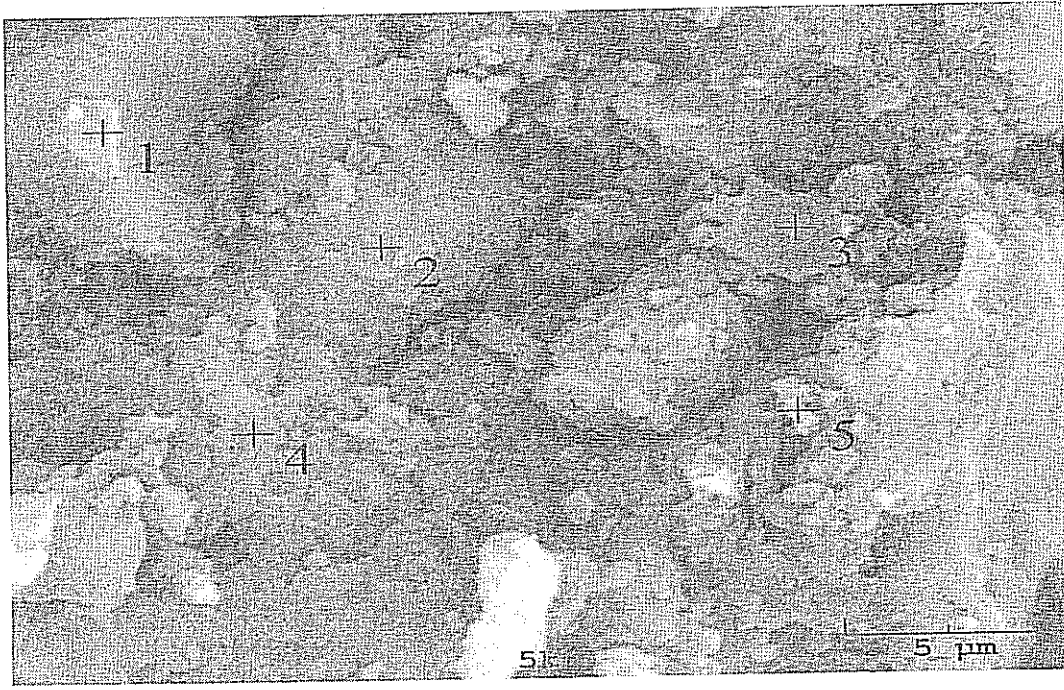


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	182.84	8.550	62.549	wt. %	
O	Ka	75.48	5.494	33.310	wt. %	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt. %	
S	Ka	40.45	4.022	1.287	wt. %	
Zn	Ka	16.01	2.531	2.854	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.13. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C₀=50mg/L)

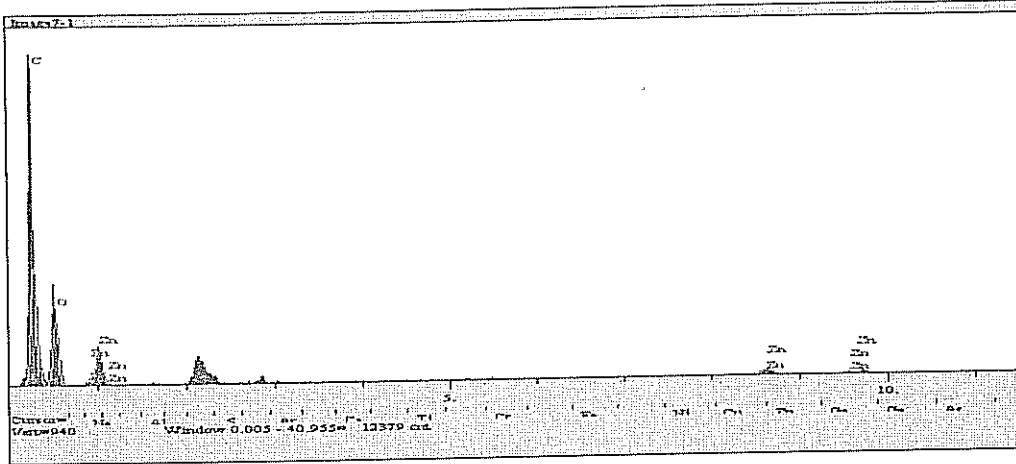


Şekil 5.25. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



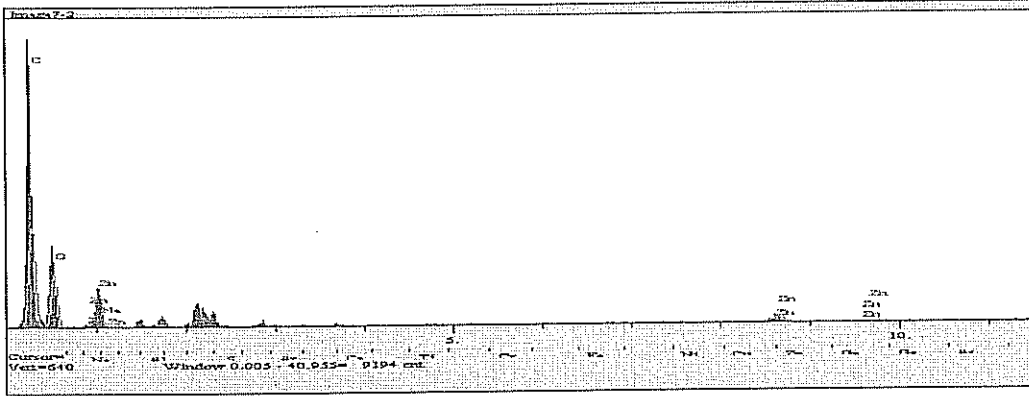
Şekil 5.26. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.48. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



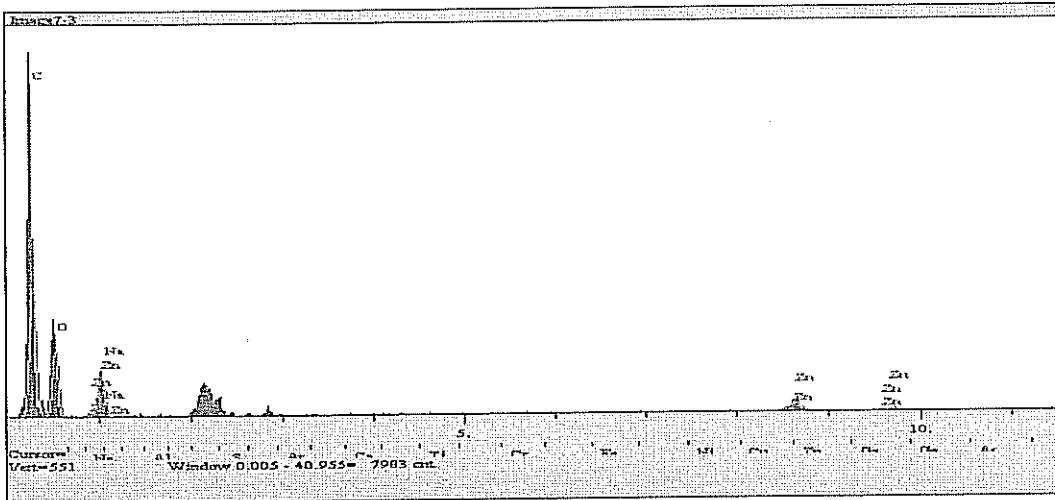
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	285.55	10.686	58.497	wt. %	
O	Ka	143.51	7.576	38.665	wt. %	
Na	Ka	0.00	0.000	0.000	wt. %	
Zn	Ka	23.64	3.075	2.838	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.49. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



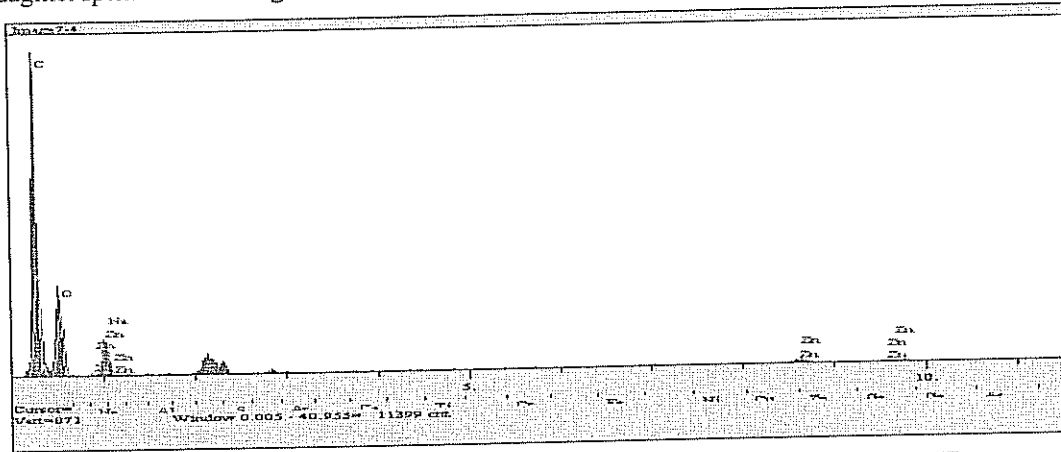
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	192.12	8.766	58.927	wt. %	
O	Ka	94.51	6.148	37.281	wt. %	
Na	Ka	3.18	1.128	0.211	wt. %	
Zn	Ka	20.56	2.867	3.582	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.50. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



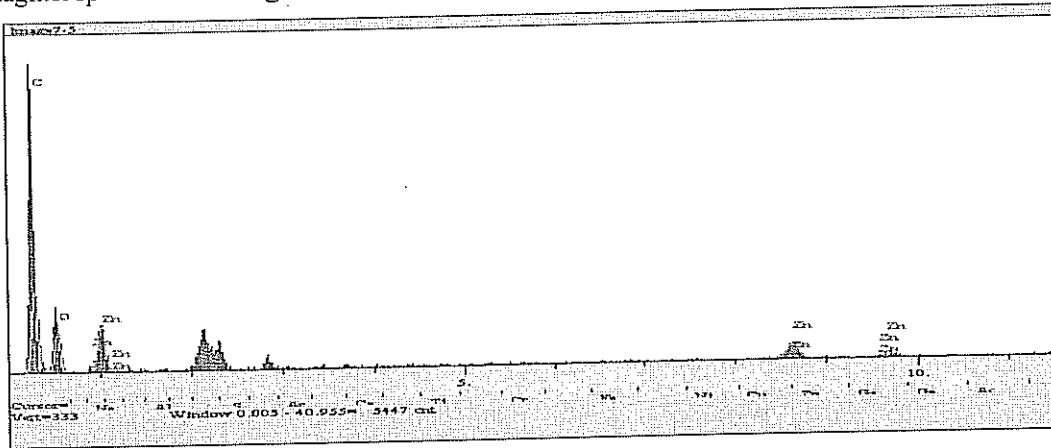
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	169.45	8.232	59.351	wt. %	
O	Ka	81.64	5.714	36.117	wt. %	
Na	Ka	1.02	0.640	0.076	wt. %	
Zn	Ka	22.98	3.031	4.456	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.51. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



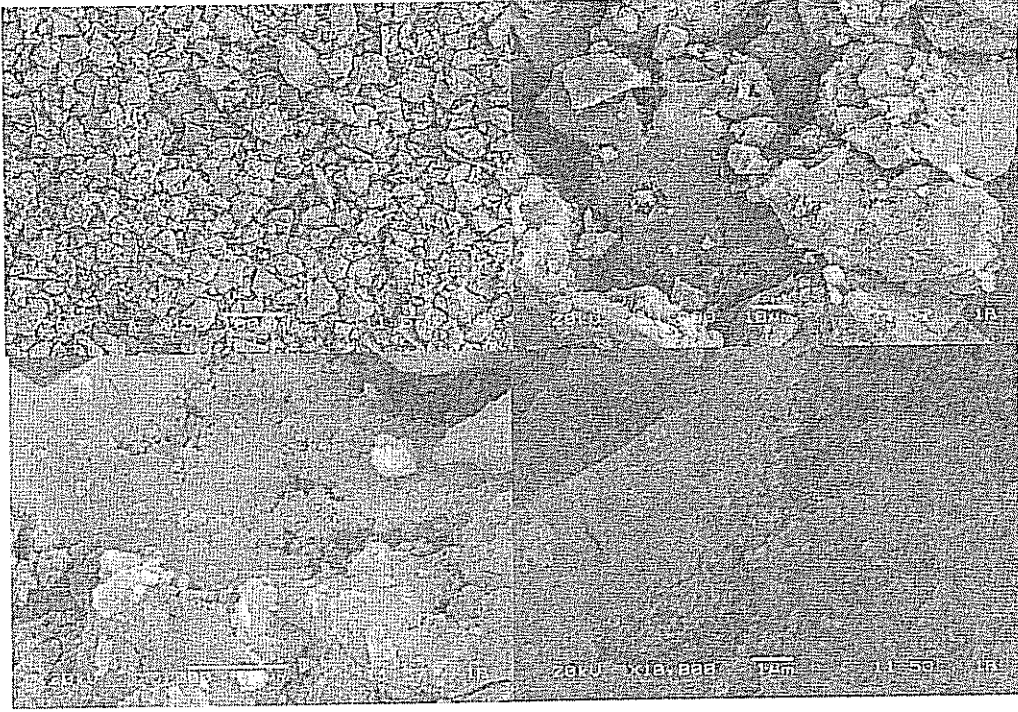
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	242.27	9.841	56.735	wt. %	
O	Ka	137.37	7.410	40.267	wt. %	
Na	Ka	8.53	1.847	0.439	wt. %	
Zn	Ka	18.95	2.752	2.559	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.52. 90°C' de Zn⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 5. noktaya ait değerler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	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

5.1.1.14. 90°C' de Cd⁺² adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C₀=50mg/L)

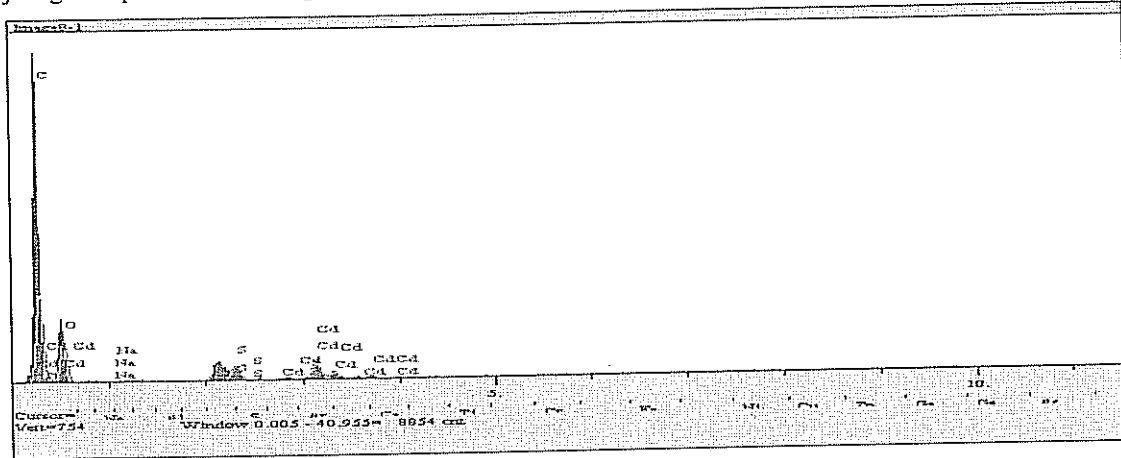


Şekil 5.27. 90°C' de Cd⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



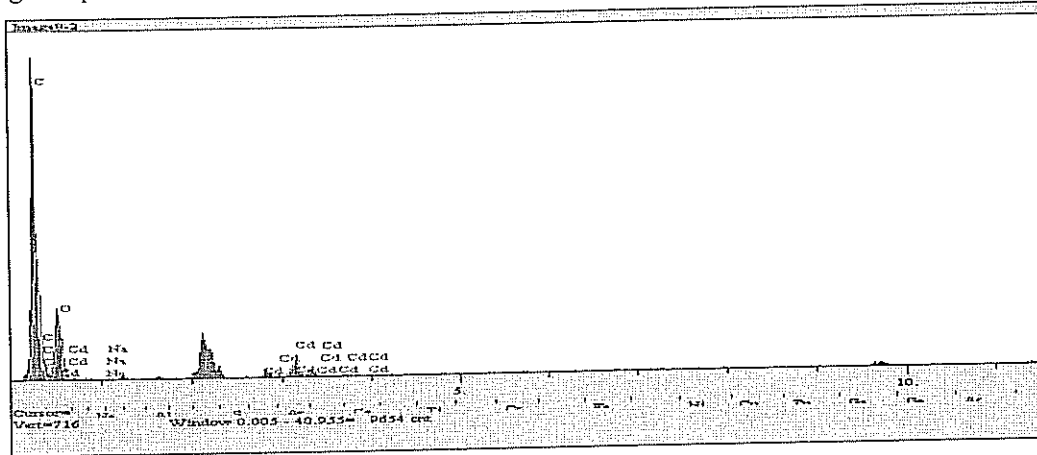
Şekil 5.28. 90°C' de Cd⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.53. 90°C' de Cd²⁺ adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



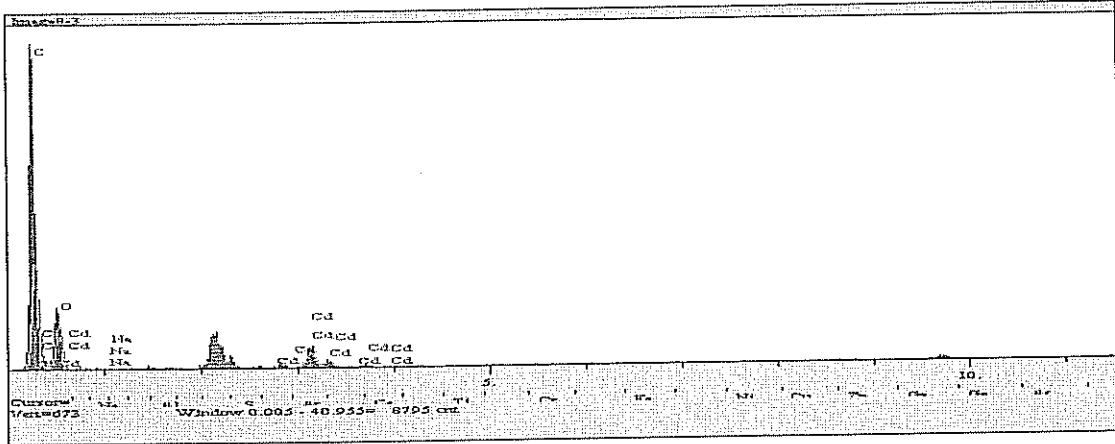
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	176.18	8.393	59.257	wt.%	
O	Ka	74.53	5.459	35.148	wt.%	
Na	Ka	0.57	0.479	0.041	wt.%	
S	Ka	34.69	3.724	1.220	wt.%	
Cd	La	41.07	4.052	4.334	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Tablo 5.54. 90°C' de Cd²⁺ adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



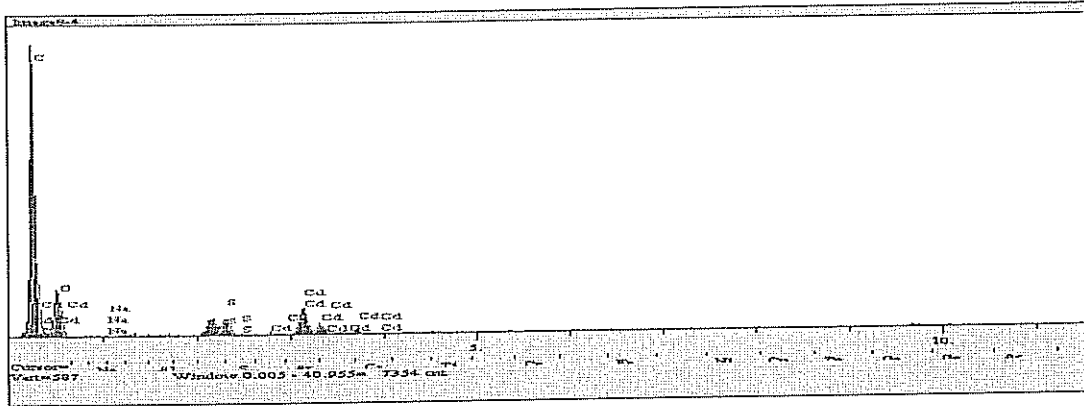
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	245.74	9.913	59.310	wt.%	
O	Ka	99.55	6.310	37.746	wt.%	
Na	Ka	1.12	0.668	0.067	wt.%	
Cd	La	33.34	3.652	2.877	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

Tablo 5.55. 90°C' de Cd⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



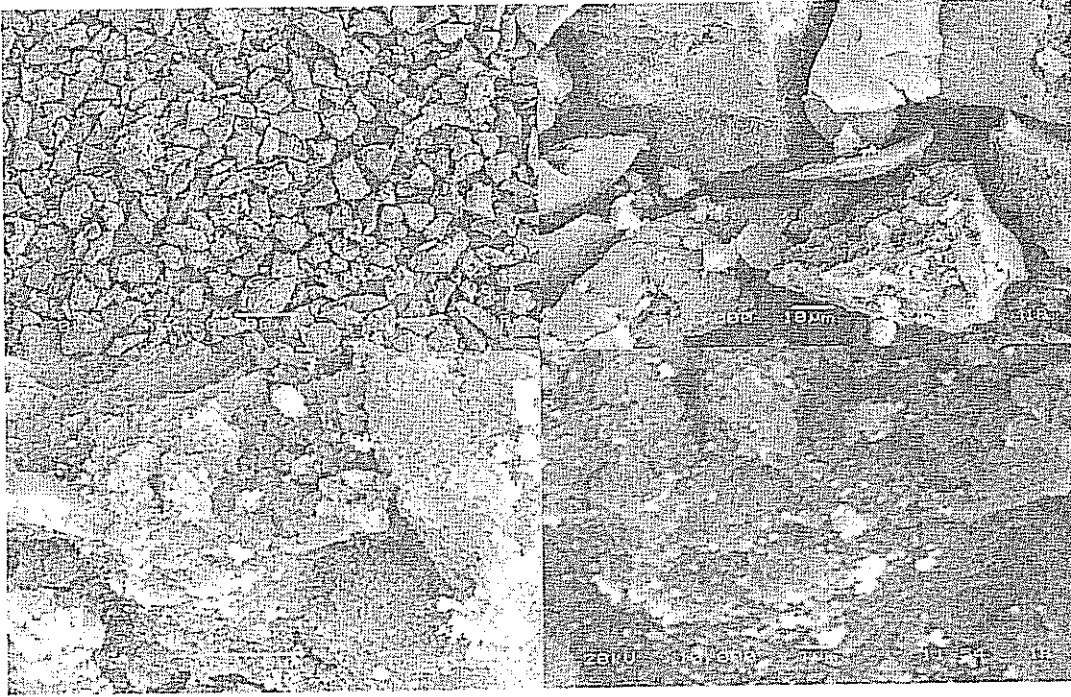
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	192.39	8.769	59.494	wt. %	
O	Ka	73.46	5.419	36.288	wt. %	
Na	Ka	2.23	0.943	0.172	wt. %	
Cd	La	36.32	3.810	4.046	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.56. 90°C' de Cd⁺² adsorplamış olan (C₀=50mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler

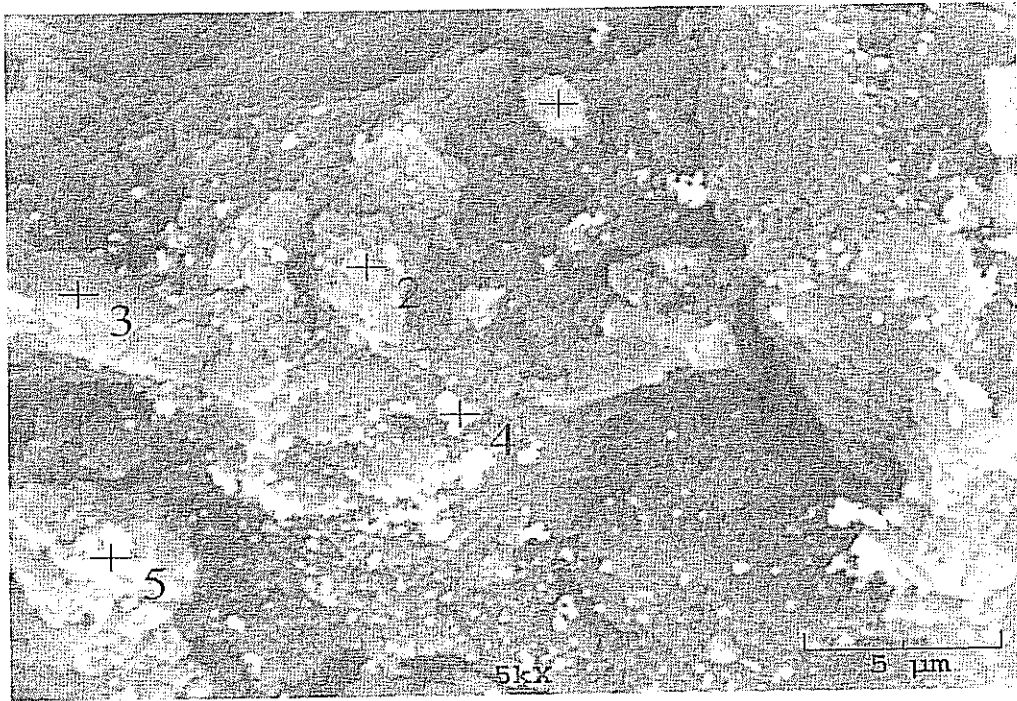


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	137.07	7.404	58.866	wt. %	
O	Ka	56.34	4.747	33.574	wt. %	
Na	Ka	1.42	0.753	0.128	wt. %	
S	Ka	31.96	3.575	1.418	wt. %	
Cd	La	45.22	4.253	6.014	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.1.15.90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesine ait TEM ve EDS görüntüleri (C₀=30mg/L)

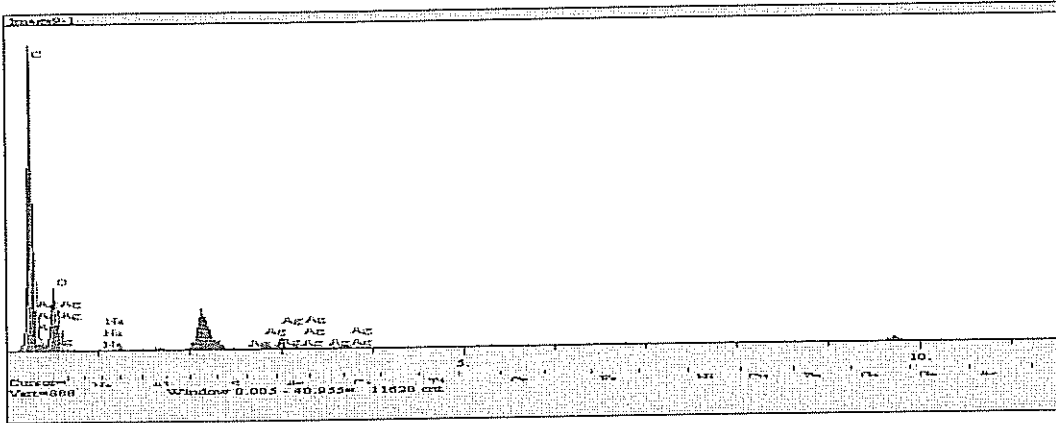


Şekil 5.29. 90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri



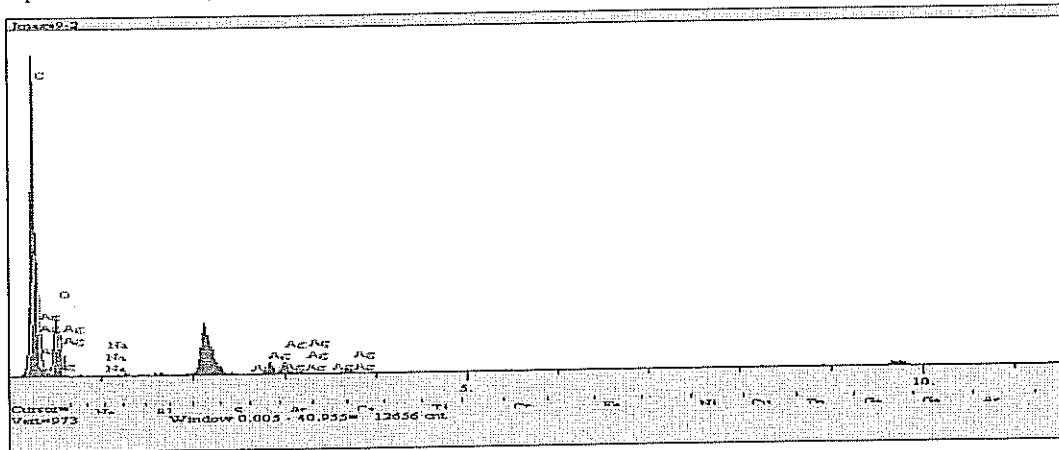
Şekil 5.30. 90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüleri

Tablo 5.57. 90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 1. noktaya ait değerler



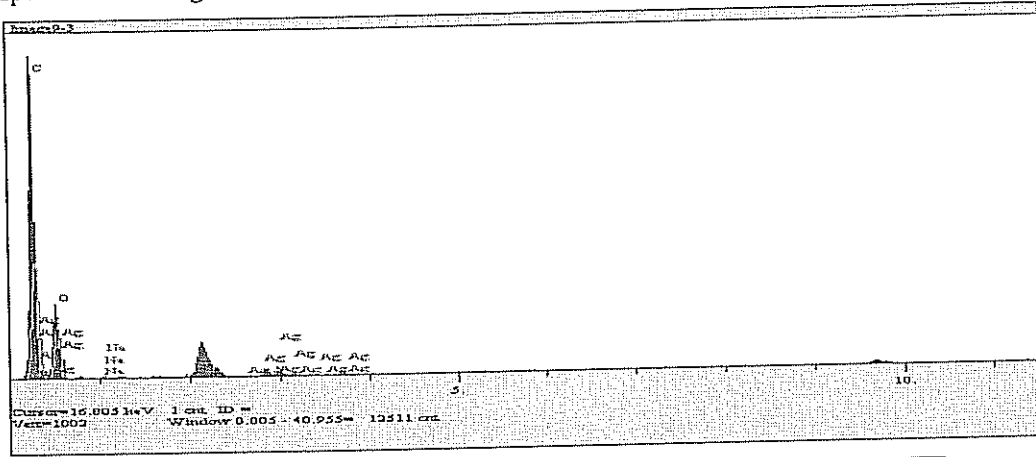
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	262.26	10.242	60.677	wt. %	
O	Ka	103.42	6.431	36.964	wt. %	
Na	Ka	1.97	0.888	0.113	wt. %	
Ag	La	28.56	3.380	2.246	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.58. 90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 2. noktaya ait değerler



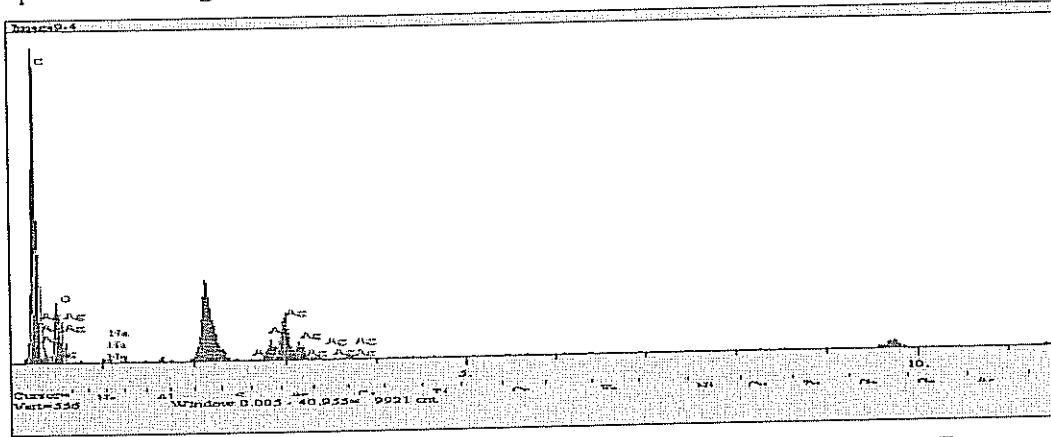
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	317.82	11.272	61.997	wt. %	
O	Ka	113.73	6.743	35.446	wt. %	
Na	Ka	4.28	1.308	0.207	wt. %	
Ag	La	35.14	3.748	2.350	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.59. 90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 3. noktaya ait değerler



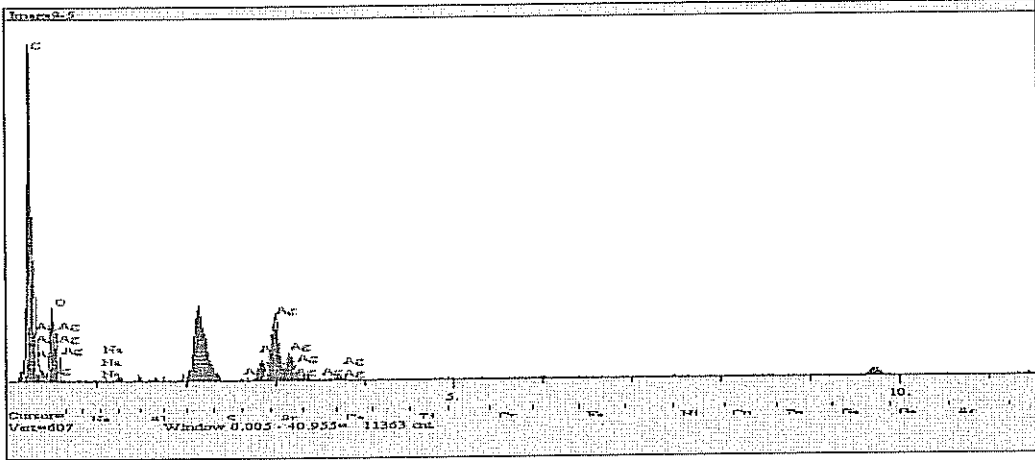
Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	313.71	11.199	59.918	wt. %	
O	Ka	132.19	7.270	38.160	wt. %	
Na	Ka	5.97	1.546	0.280	wt. %	
Ag	La	25.74	3.208	1.643	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.60. 90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 4. noktaya ait değerler



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	177.60	8.427	61.276	wt. %	
O	Ka	56.62	4.758	28.999	wt. %	
Na	Ka	4.83	1.390	0.427	wt. %	
Ag	La	75.32	5.488	9.298	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

Tablo 5.61. 90°C' de Ag⁺ adsorplamış olan (C₀=30mg/L) 38µm-53µm tane boyutundaki valeks reçinesinin enerji dağıtıcı spektrofotometre görüntülerindeki 5. noktaya ait değerler

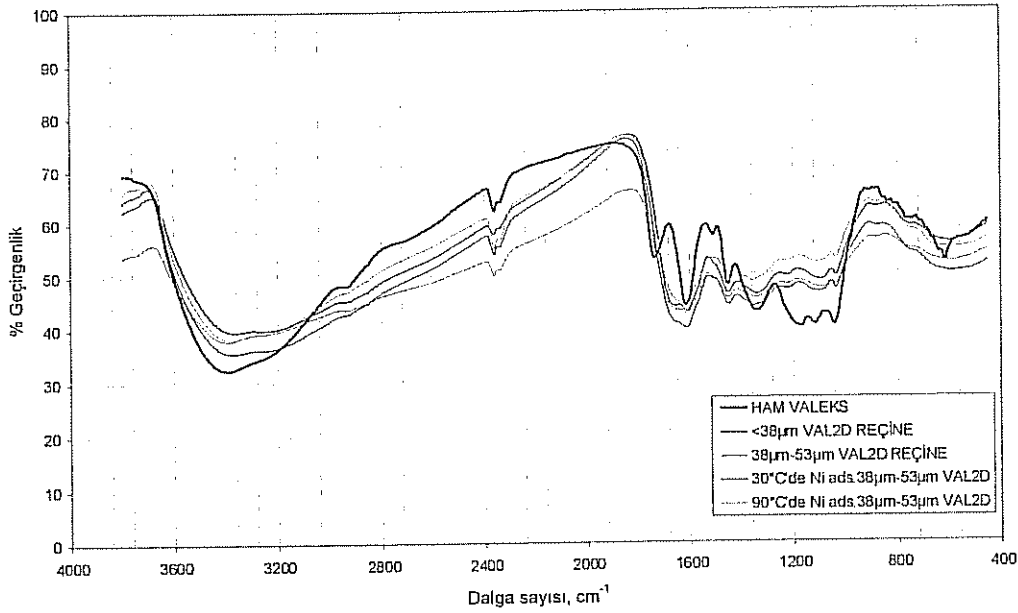


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units	
C	Ka	199.47	8.932	57.532	wt. %	
O	Ka	77.41	5.564	29.615	wt. %	
Na	Ka	3.07	1.109	0.231	wt. %	
Ag	La	122.52	7.000	12.622	wt. %	
				100.000	wt. %	Total

5.1.2. FT-IR karakterizasyonu:

Taninlerin adsorplayıcı reçine haline getirilmeden önceki ve sonraki durumlarının Fourier Dönüşümlü Infrared (FT-IR) spektrumları elde edilmiştir. Tanin ve reçinelerine ait spektrumlar aşağıdaki Şekil 5.31-5.33' te görülmektedir.

5.1.2.1. Ham valeks, valeks reçinesi ve Ni⁺² adsorplamış valeks reçinesine ait IR spektrumları

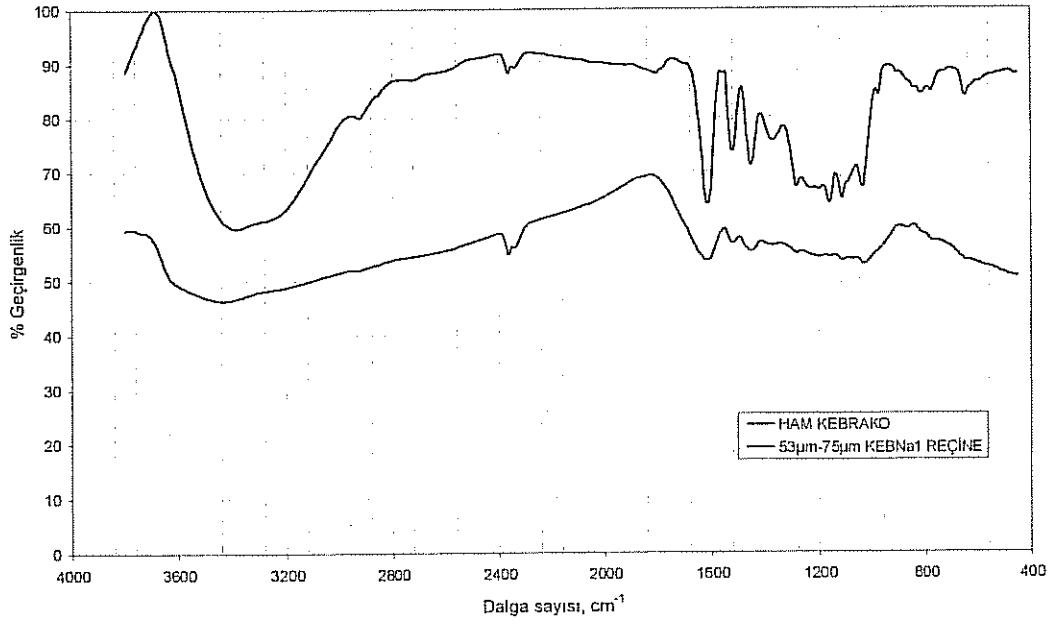


Şekil 5.31. Ham valeks, valeks reçinesi ve Ni iyonu adsorplamış (30°C ve 90°C' de) valeks reçinesine ait FT-IR spektrumları

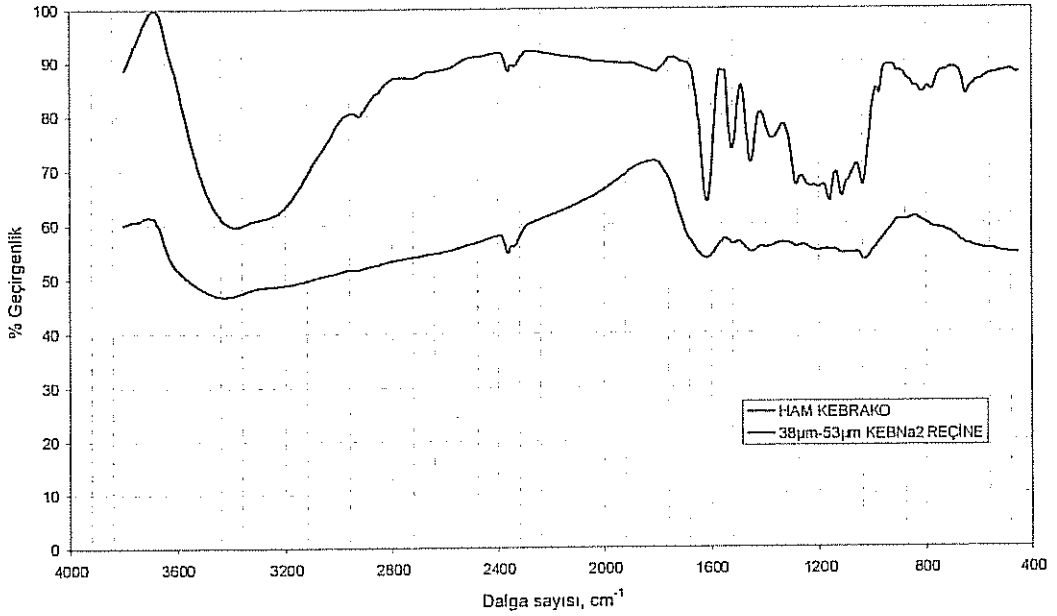
Ham valeks tanini ve valeks reçinesine ait FT-IR spektrumları Şekil 5.31' de gösterilmiştir. IR bandlarına bakıldığında; 3600-3200 cm⁻¹ arasındaki geniş bandlar, yapıda alkol veya fenol olduğunu, OH grubunun varlığını göstermektedir.

1600-1400 cm⁻¹ arasındaki çoklu pikler aromatik yapıdaki C=C bağlarını göstermektedir. 1000-750 cm⁻¹' deki pikler π bağlı karbonlara bağlı hidrojenleri (=C-H) gösterir. 1200-600 cm⁻¹ arası bandlar küçük yapısal değişiklikleri göstermektedir. Ham tanin ile reçine haline getirilmiş olan ve Ni adsorplamış olan tanin reçinesi arasındaki farklılık göze çarpmaktadır. 1260-1000 cm⁻¹ eter veya karboksil grubu varlığını gösterir.

5.1.2.2. Ham kebrako ve kebrako reçinelerine ait IR spektrumları



Şekil 5.32. Ham kebrako ve kebrako1 reçinesine ait FT-IR spektrumları



Şekil 5.33. Ham kebrako ve kebrako2 reçinesine ait FT-IR spektrumları

Ham kebrako ve kebrako1 ve kebrako2 reçinelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 5.32-5.33' te gösterilmiştir. Genel olarak 3600-2950 cm^{-1} arası geniş bandlar tüm sistemlerdeki OH köprü gruplarını temsil etmektedir ve bu, tanin parçacıkları içerisindeki OH grupları ile hidrojen bağlı su moleküllerinin varlığını gösterir. Ham kebrakoya ait 3600-2950 cm^{-1} arası geniş band

OH grubu varlığını gösterir. kebrako1 ve kebrako2 reçinelerine ait spektrumlarda 3600-2950 cm^{-1} arası bandlarda bu geniş bandın kısmen değişime uğradığı iyice yayılmış olduğu görülmektedir.

2940-2880 cm^{-1} bölgesindeki küçük pikler, taninformaldehit reçinesinin metilen (OCH_2O) köprüleri ile alakalıdır. Çok fazla sayıda metilen eter köprüleri ($\text{OCH}_2\text{OOCH}_2\text{O}$) meydana gelir. Benzen halkarındaki COH gerilim titreşimleri de bu bölgedeki absorpsiyon bandlarını verir. 1650 ve 1590 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon bandları, aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ bağlarının karakteristik uzamasıdır. 1500-1400 cm^{-1} arası bölgede fenolik gruplardaki C-C bağlarının titreşimleri görülmektedir.

5.1.3. B.E.T.- N_2 yüzey alanı (m^2/g) ile adsorbent karakterizasyonu:

Yüzey alanı bir adsorbentin adsorplama kapasitesini gösteren asıl karakteristikleriden biridir. Hazırlanan Valeks, Kebrako1, Kebrako2 reçinelerine ait 3 adet toz halindeki numunelerin Çok noktalı B.E.T. yüzey alanı analizleri; Gaz adsorpsiyon cihazı ile (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System) Gaz çıkış sıcaklığı= 75°C ve Banyo sıcaklığı= 77.35°C ' de N_2 gazı adsorplanarak yapılmıştır. B.E.T. Yüzey alanı analizlerine ait olan ilk ve son P/Po değeri ve gözenek hacmi V [cc/g] STP (cm^3/g) verileri Tablo 5.62' de görülmektedir.

Tablo 5.62. Çok noktalı B.E.T. yüzey alanı analizi verileri

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

Yukarıda Tablo 5.62' deki Valeks, Kebrako1, Kebrako2 numunelerinin ölçüm sonuçları; B.E.T.-N₂ özgül yüzey alanı m²/g, eğim değeri, grafiğin Y-kesim noktası (cm³/Torr), korelasyon katsayısı ve derişim değeri aşağıdaki Tablo 5.63' de verilmiştir.

Tablo 5.63. Çok Noktalı B.E.T. Yüzey alanı analizi sonuçları

TANİN REÇİNELERİ	SPESİFİK 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
KEBRAKO 1	1.141	2.553x10 ⁺³	5.01x10 ⁺²	0.9948	6.099
KEBRAKO 2	0.820	3.824x10 ⁺³	4.21x10 ⁺²	0.9946	10.07

Tablo 5.63' ten görüldüğü gibi valeks reçinesinin yüzey alanı kebrako reçinelerine göre daha fazladır. Ancak, tanin reçinelerinin yüzey alanları ile aktif karbonun yüzey alanını kıyaslırsak; tanin reçinelerinin yüzey alanları aktif karbonlara göre çok azdır. Aktif Karbon yüzey alanı 200-1500 m²/g arasında değişir. Reçinelerin yüzey alanı fazla olmamakla birlikte, metal iyonlarına karşı gösterdiği sorpsiyon özelliği fazladır. Bu sonuç, sorpsiyon olayında yüzey alanından ziyade, reçinedeki fonksiyonel grupların etkili olduğunu göstermektedir.

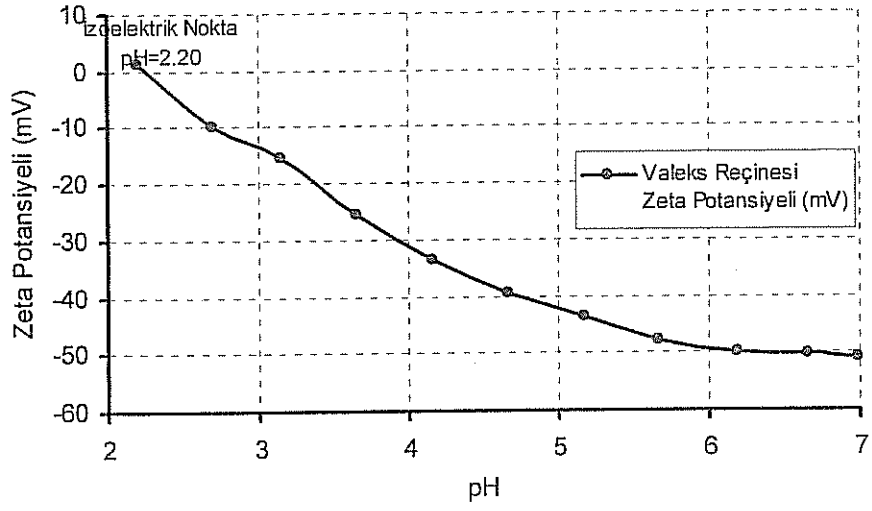
5.1.4. Zeta potansiyeli ölçülerek yapılan adsorbent karakterizasyonu:

Reçinelerin belli pH aralıklarında ölçülen Zeta Potansiyellerine ait veriler aşağıdaki Tablo 5.64 ve Şekil 5.34-5.36' da görülmektedir.

Tablo 5.64. Reçinelerin zeta potansiyeli-pH sonuçları

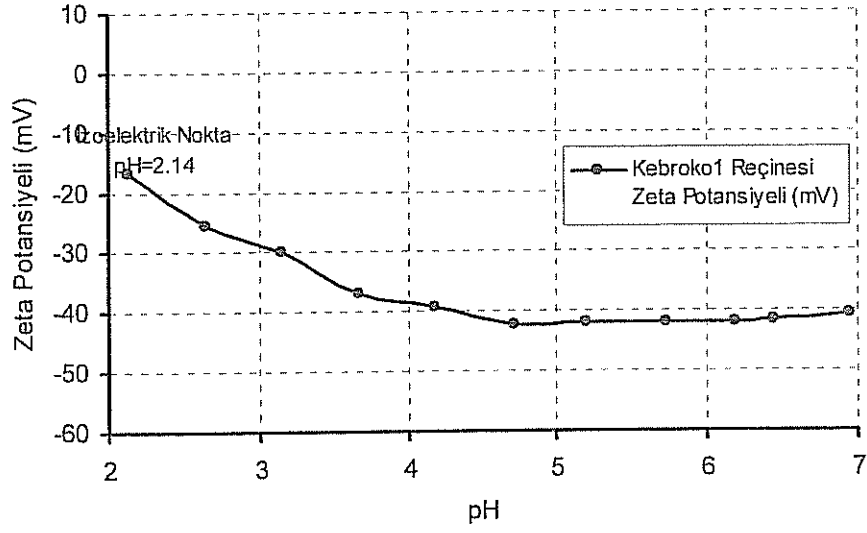
Numune Adı	Sıcaklık (°C)	Zeta Potansiyeli (mV)	Hareketlilik (µmcm/Vs)	Ölçülen pH
VALEKS	25.0	-51.08	-3.606	6.99
VALEKS	25.0	-50.28	-3.416	6.65
VALEKS	25.0	-49.82	-3.384	6.18
VALEKS	25.0	-47.71	-3.241	5.66
VALEKS	25.0	-43.70	-2.969	5.18
VALEKS	25.0	-39.32	-2.672	4.66
VALEKS	25.0	-33.39	-2.268	4.16
VALEKS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

İzoelektrik Titrasyon Grafiği



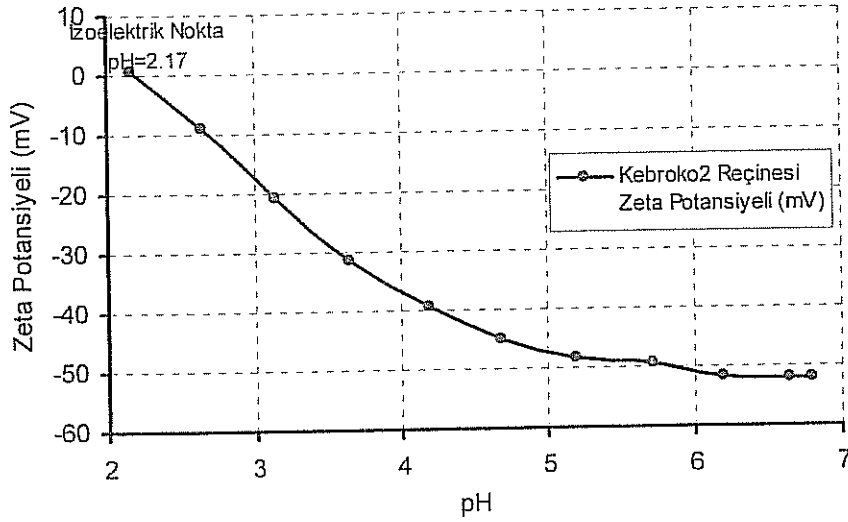
Şekil 5.34. Valeks reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi

İzoelektrik Titrasyon Grafiği



Şekil 5.35. Kebrako1 reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi

İzoelektrik Titrasyon Grafiği



Şekil 5.36. Kebrako2 reçinesinin zeta potansiyeli eğrisi

Şekillerden görüldüğü gibi, reçinelerin izoelektrik noktaları çok düşük pH' lara karşılık gelmektedir. İzoelektrik noktaları sırasıyla şöyledir; Valeks: pH=2.2 , Kebrako1: pH=2.14 , Kebrako2: pH=2.17. Reçinelerin hepsi pH=2 değerinin üzerinde negatif bir yüzeye sahiptirler. pH arttıkça, yüzeyin negatifliğide artmaktadır. Bu durum pH arttıkça reçinedeki fenolik (-OH) grupların daha çok iyonize olması ile ilgilidir. İyonizasyonun pH=5-6 civarında maksimuma ulaştığı anlaşılmaktadır. Sorpsiyon olayının elektrostatik çekim esaslı olması gerektiğinden, maksimum adsorpsiyonun da çoğu metal katyonları için pH=5-6 civarında olması beklenebilir.

5.2. Adsorbent Seçiminde Ön Adsorpsiyon Deneyleri

Reçine hazırlamada; bazı süreler ve bazı kimyasalların miktarları biraz azaltılıp- artırılarak ve ayrıca baz yerine asitler de denenerek farklı türlerde reçine örnekleri elde edilmiştir. Elde edilen bu reçineler iyice kurutulup suyu giderildikten sonra öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numunelerden belli miktarlar tartılıp alınarak, 1 Litresinde 10mg metal iyonu (10mg M⁺/L) olacak şekilde hazırlanmış olan metal çözeltileri ile 350 rpm' de 45 dakika süresince muamele yapılmıştır. Bu sayede adsorplanmış olan metal konsantrasyonları, Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre' sinde ölçülmüştür. Adsorbentin adsorpladığı metal miktarı, çözeltinin adsorpsiyondan önceki ve sonraki konsantrasyonları farkından hesaplanmıştır.

Üretilen reçinelerle; Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} metal iyonlarının tanin reçineleri gibi metal iyonlarıyla ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde en iyi verim formaldehit ile hazırlanan reçinelerle elde edilmiştir. Asetaldehit ve benzaldehitte hazırlanan reçinelerle iyi sonuçlar alınamamıştır.

Yaklaşık 50 adet tanin reçinesi içinden, en verimli olarak görülen 16 adet tanin reçinesi yeniden bol miktarda üretilmiş ve bu reçinelerle tekrar ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Ön adsorpsiyon deneyleri sonucuna göre en verimli olarak kabul edilen 16 adet tanin reçinesinin adsorpladığı metal iyonları miktarları aşağıdaki Tablo 5.65' te verilmiştir.

Tablo 5.65. Ön adsorpsiyon deneyleri

Tanin reçine / Adsorplanan Metal	Au, mg/g	Ag, mg/g	Cr, mg/g	Pb, mg/g	Cd, mg/g	Cu, mg/g	Zn, mg/g	Ni, mg/g
KEB1AS	3.324	6.426	4.023	6.783	6.318	3.779	6.579	5.347
KEBNa1	3.238	7.280	6.105	9.089	9.038	9.343	7.860	7.639
KEBNa2	4.499	6.520	2.512	9.379	7.788	6.991	7.046	6.498
KEB3A	7.694	5.210	0.938	6.931	4.412	4.197	6.350	3.978
VAL1C	4.309	7.023	1.913	4.095	8.148	7.836	8.203	7.756
VAL1E	3.998	7.303	1.786	2.626	7.339	3.073	7.629	7.641
VAL2D	9.444	9.695	1.650	2.003	9.484	9.018	9.563	9.333
VALNa1	1.216	5.784	4.395	6.104	8.450	7.360	7.733	7.513
KES1E	7.068	7.033	3.449	0.744	5.806	0.969	6.758	6.156
KES1C	7.274	6.890	3.697	0.855	7.479	6.056	7.558	5.907
KES2D	6.981	5.558	4.682	5.909	7.796	4.693	7.364	5.374
MİM2A	7.773	4.503	3.885	7.024	5.029	9.468	6.651	4.956
GAMNa1	3.910	5.922	1.940	7.424	4.545	3.680	6.340	4.189
TARA1	5.536	5.330	4.113	8.010	5.847	7.139	6.567	5.027
VAL1B	4.802	5.612	4.856	1.804	4.262	0.618	6.203	3.472
MİM2AS	5.730	5.156	3.754	6.530	3.751	0.465	6.116	2.953

Ön adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre en verimli olan tanin türlerine karar verilmiştir. Böylelikle değişik taninlerin en iyi adsorpladığı metaller seçilerek, seçilen metallerle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu sonuçlara göre en iyi adsorpsiyonun valeks ve kebrako tanini ile sağlandığı görülmüştür.

Valeks ve Kebrako türü taninlerle hazırlanan reçinelerle sürdürülen çalışmalarda; Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Au^{+3} ve Ag^{+} iyonları Valeks (VAL2D) reçinesiyle, Cu^{+2} ve Cr^{+6} iyonları Kebrako (KEBNa1) reçinesiyle ve Pb^{+2} iyonu ise Kebrako (KEBNa2) reçinesiyle en verimli adsorpsiyon büyüklüğü göstermiştir.

5.3. Tanin Reçineleriyle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

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

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH, sıcaklık ve başlangıçtaki metal konsantrasyonu ayrı ayrı parametreler olarak incelenmiştir. İncelenen parametreler aşağıda, Tablo 5.66' da verilmiştir.

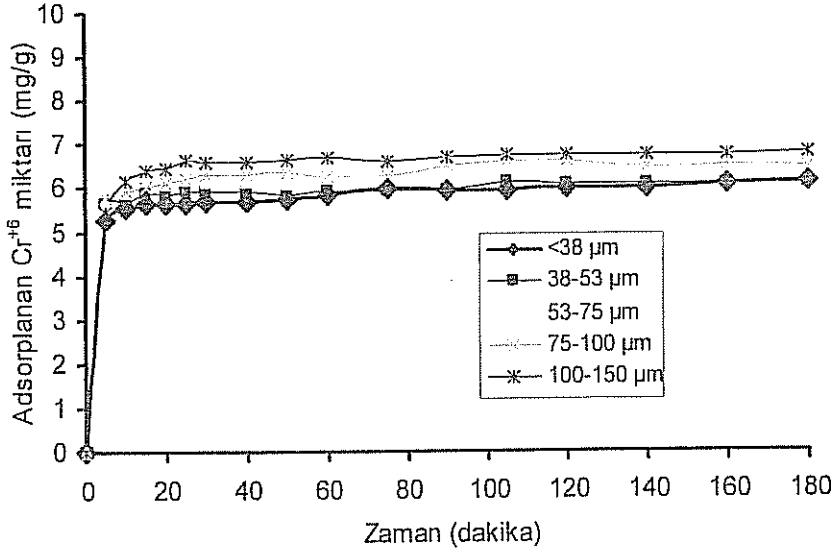
Tablo 5.66. İncelenen parametreler

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

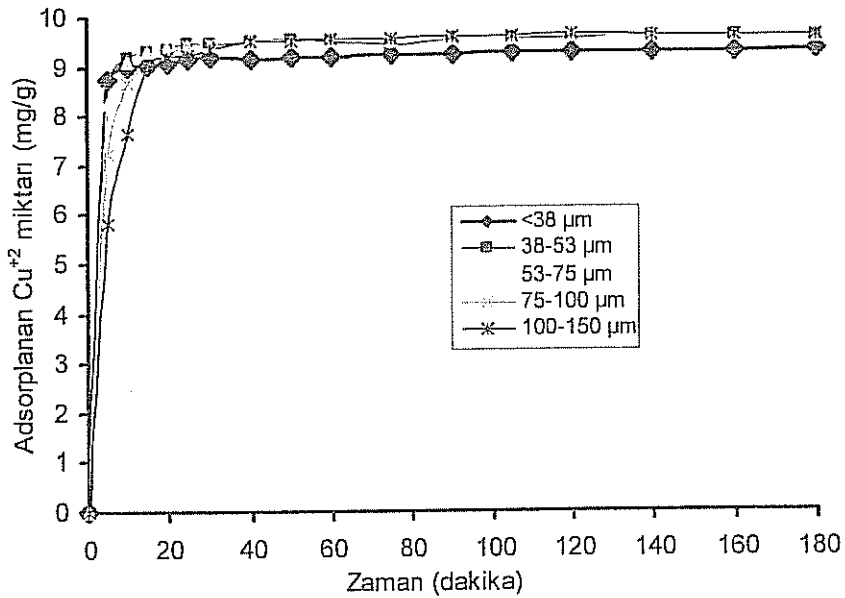
5.3.1. Tane Boyutunun adsorpsiyona etkisi

Bu çalışmalarda, Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonuna, adsorbentın tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Deneysel bulgular aşağıdaki Şekil 5.37-5.44' te gösterilmiştir.

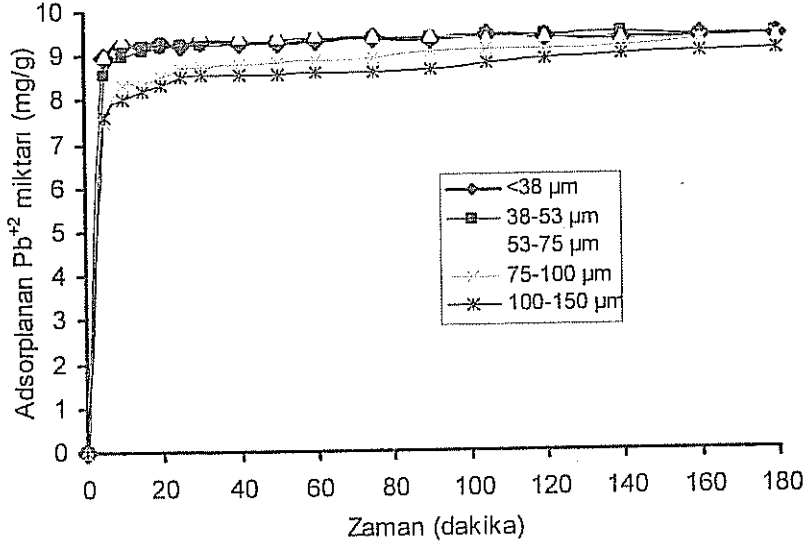
Kebrako tanininin 2 farklı şekilde modifiye edilmesi sonucunda Kebrako1 ve Kebrako2 şeklinde adlandırılan 2 farklı reçine elde edilmiştir. Aslında kebrako tanini ile hazırlanan bu iki reçinenin modifiye metodu çok farklı olmamasına rağmen, aşağıda yapılan tüm adsorpsiyon çalışmalarında Kebrako1 reçinesi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



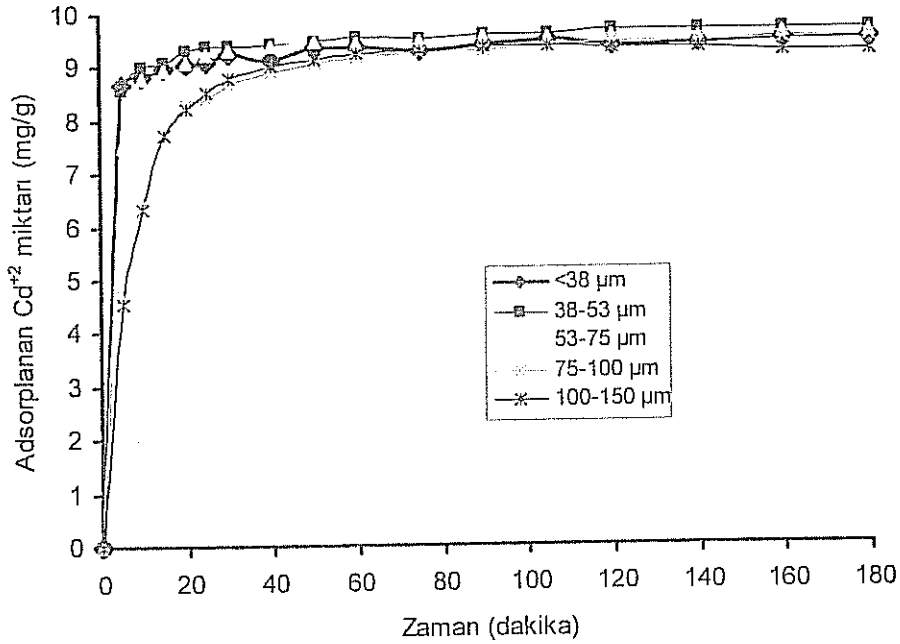
Şekil 5.37. Tane Boyutu değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=3.2; sıcaklık=20 °C; $C_0=10\text{mg/L}$)



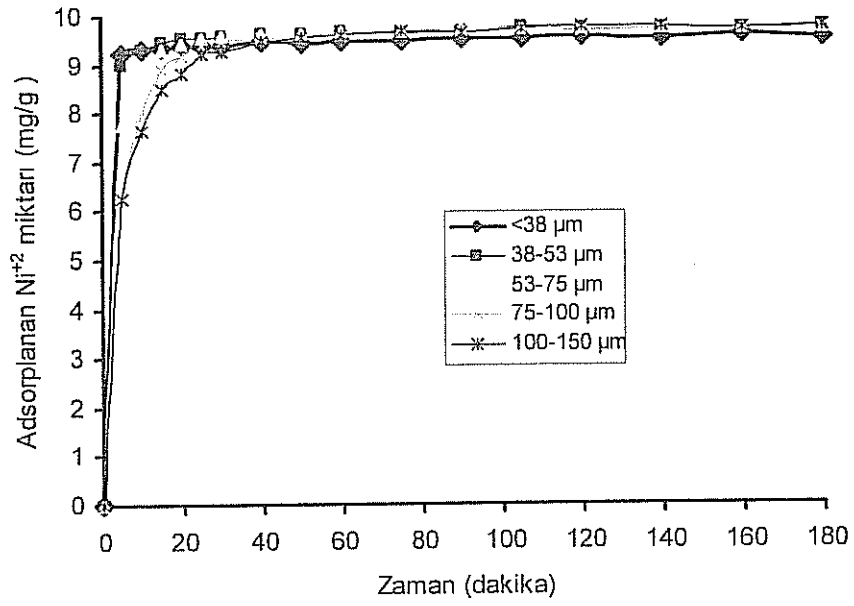
Şekil 5.38. Tane Boyutu değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.2; sıcaklık=20 °C; $C_0=10\text{mg/L}$)



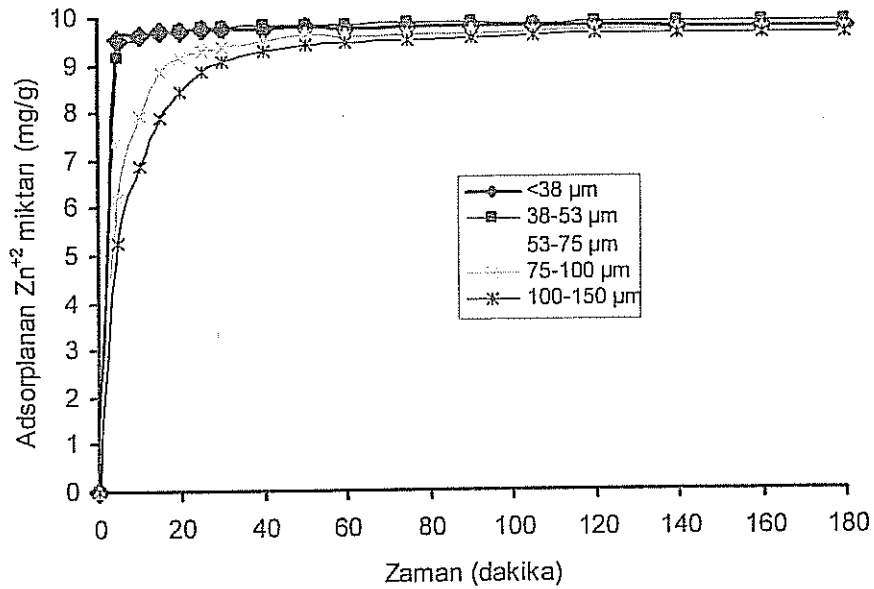
Şekil 5.39. Tane Boyutu değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.5; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)



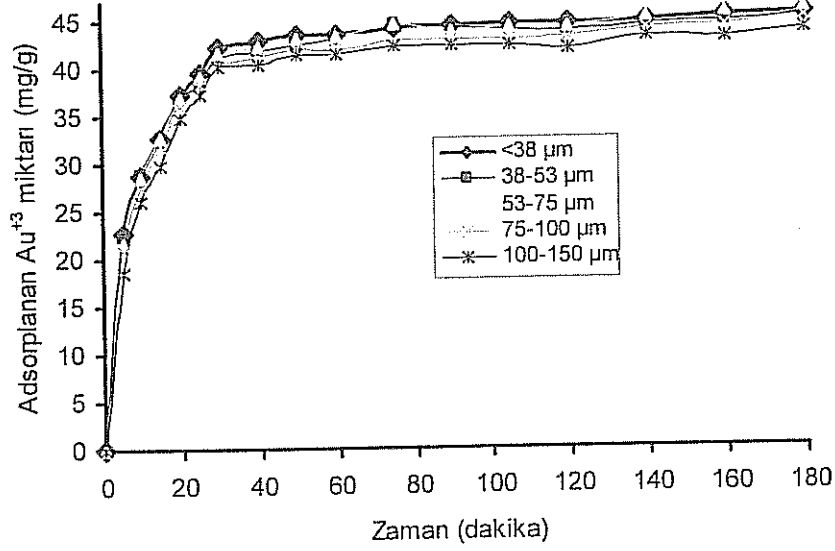
Şekil 5.40. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Cd²⁺ metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.5; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)



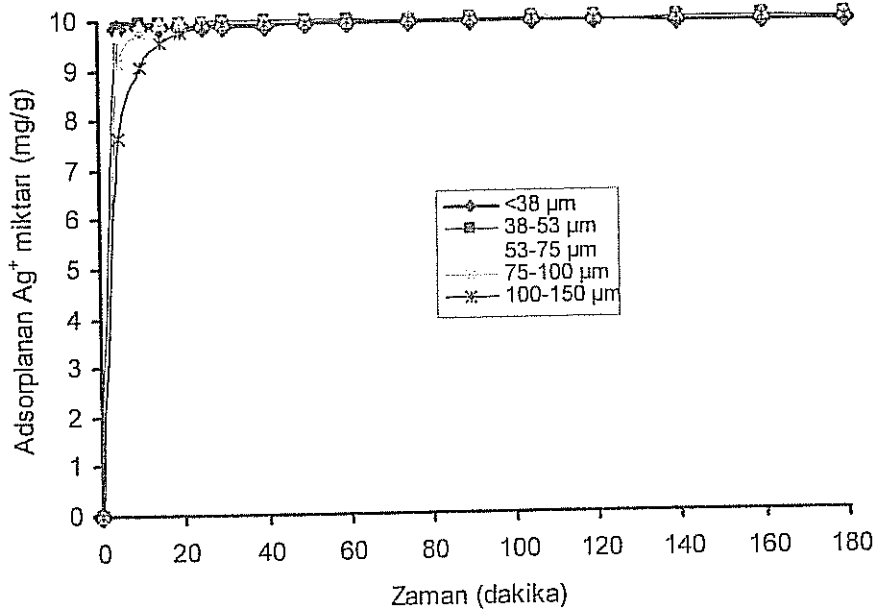
Şekil 5.41. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{+2} metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=5.4; sıcaklık=20 °C; $C_o=10\text{mg/L}$)



Şekil 5.42. 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; $C_o=10\text{mg/L}$)



Şekil 5.43. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Au^{+3} metal iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=2.8; sıcaklık=20 °C; $C_0=10\text{mg/L}$)



Şekil 5.44. Tane Boyutu değişimine göre valeks reçinesinin Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; karıştırma hızı=350 dev./dak; pH=3.5; sıcaklık=20 °C; $C_0=10\text{mg/L}$)

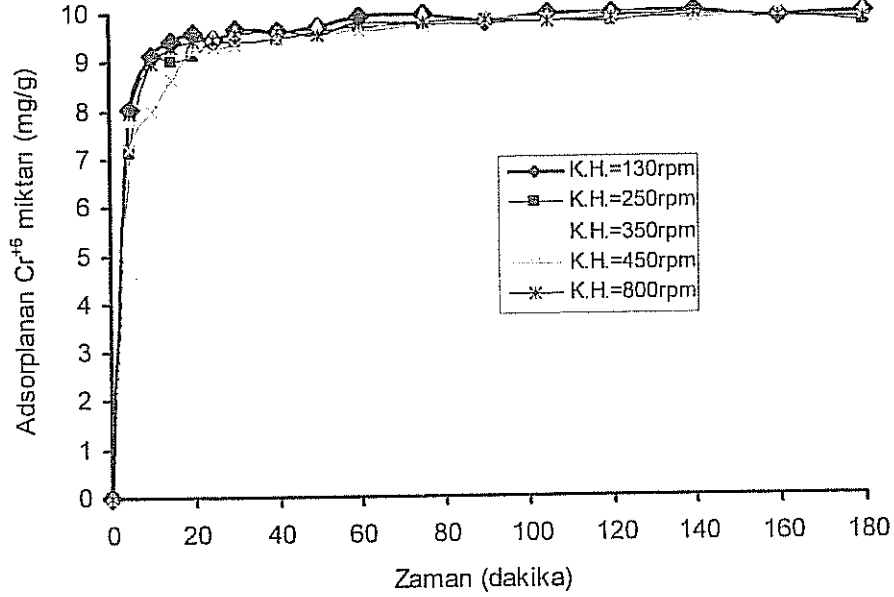
Şekil 5.37-5.44' ten görüldüğü gibi, genel olarak 38 µm den daha küçük taneciklerde adsorpsiyon daha az olmaktadır. Ancak sonuçlar arasında fazla fark da yoktur. Aslında tane

boyutu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azalması gerekirdi. Çünkü tane boyutu arttıkça yüzey alanı artarken, yüzey alanı azalır. Yüzey alanı azaldıkça adsorpsiyon siteleri azalacağı için adsorpsiyon kapasitesi de azalır. Tane boyutundaki azalma ise, adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif yüzey alanının artmasına yol açar. Ayrıca, reçinenin dış yüzeyindeki adsorpsiyon sonucunda dış yüzeyden reçinenin gözeneklerine doğru difüzyon meydana gelir. Büyük çaplı tanelerde difüzyon direnci daha fazladır. Difüzyonal yolun uzun olması, adsorpsiyonu azaltır. Bu yüzden büyük boyutlu tanelerin adsorpsiyon kapasitesi düşük olmaktadır. Ancak burada tam tersi olmuş, küçük boyutlu tanecikler üzerinde değil, büyük taneler üzerinde daha fazla adsorpsiyon olmuştur. Bu durum, 38µm altında olan küçük tanelerin iyi reçineleşmemiş olmasına karşılık büyük tanelerin daha çok reçineleşmiş olması ile ilgili olabilir. Reçineleşmemiş tanecikler adsorpsiyon işlemi gerçekleştirmiş olsalar bile, suda çözündükleri için, metal iyonlarının çözeltiden ayrılmasını sağlayamamaktadır.

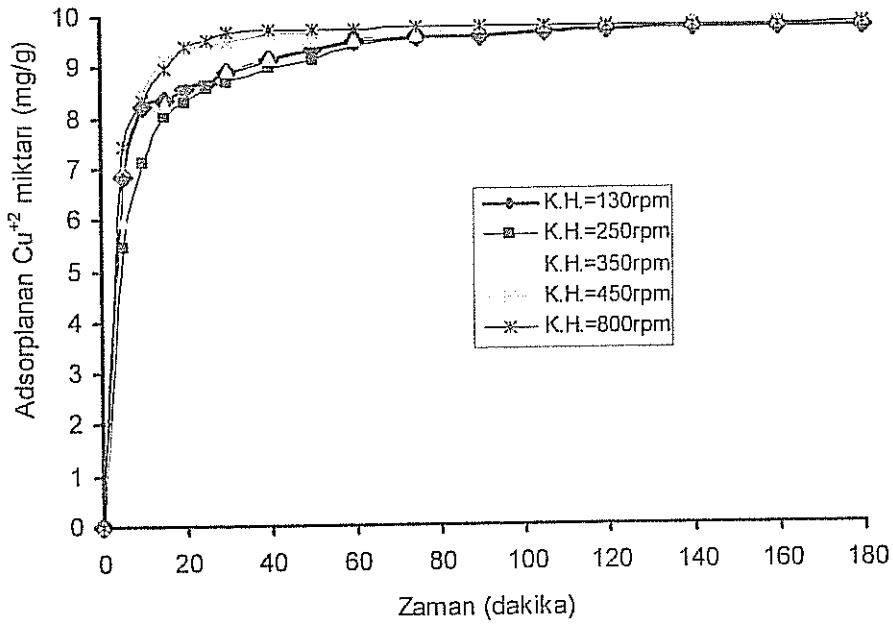
Elde edilen sonuçlara dayanarak, bundan sonraki çalışmalarda Zn^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ve Ag^{+} iyonları için 38-53 µm tane boyutundaki reçine kullanılmıştır. Au^{+3} iyonu için 38 µm' den küçük tane boyutundaki reçine kullanılmıştır. Cu^{+2} iyonu için 75-100 µm tane boyutundaki ve Cr^{+6} iyonu için ise 53-75 µm tane boyutundaki reçineler kullanılmıştır.

5.3.2. Karıştırma hızının adsorpsiyona etkisi

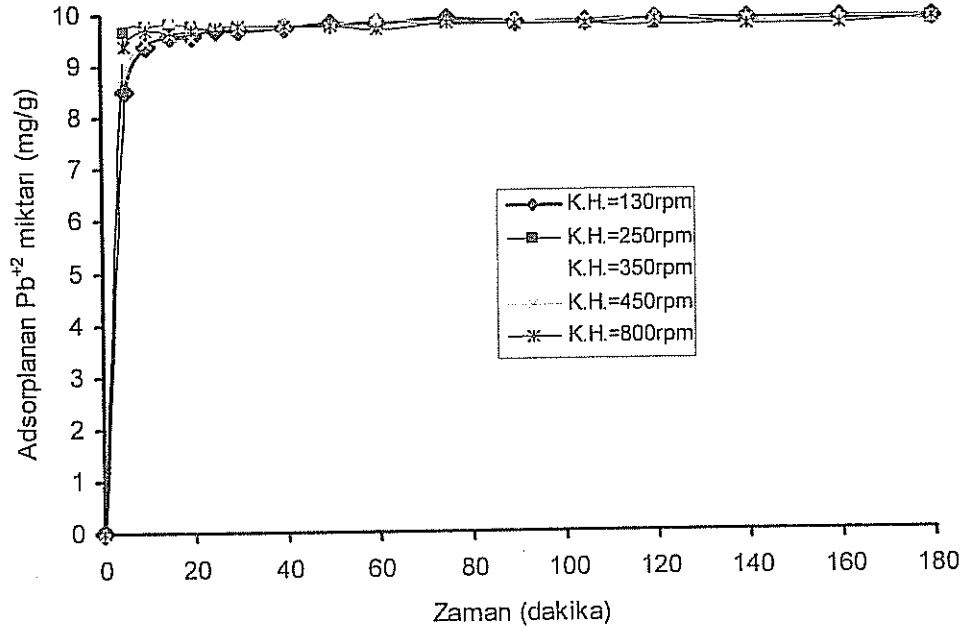
Çalışmalarda her metal iyonu için 5 farklı karıştırma hızı kullanılmıştır. Bu karıştırma hızları; 130, 250, 350, 450 ve 800 rpm' dir. Elde edilen deneysel bulgular Şekil 5.45-52' de verilmiştir.



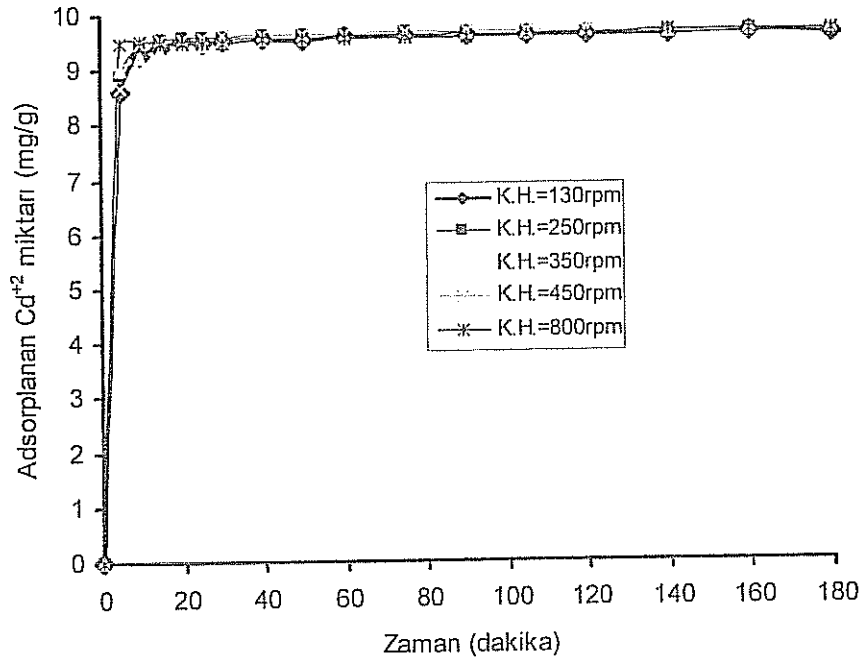
Şekil 5.45. Karıştırma hızı değişimine göre kebrakol reçinesinin Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =3.22; sıcaklık=20 °C; $C_0=10$ mg/L)



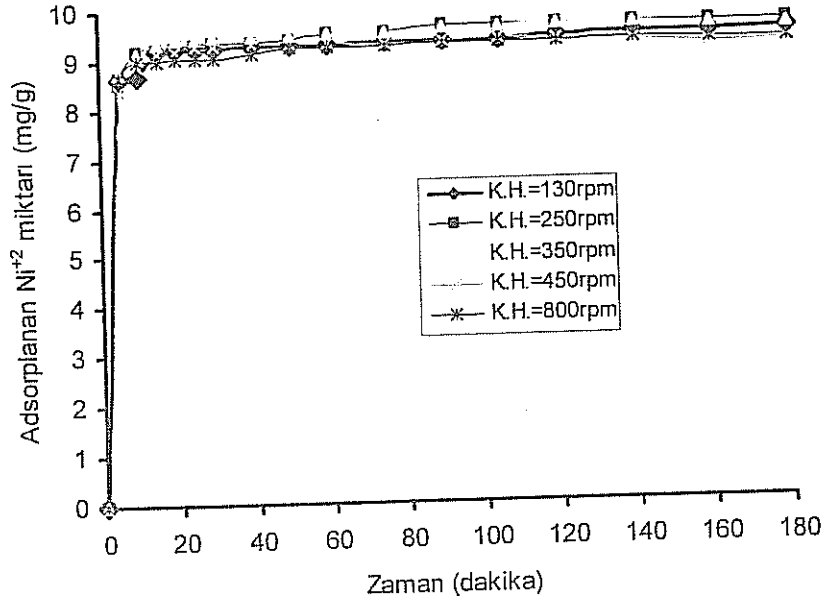
Şekil 5.46. Karıştırma hızı değişimine göre kebrakol reçinesinin Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =5.28; sıcaklık=20 °C; $C_0=10$ mg/L)



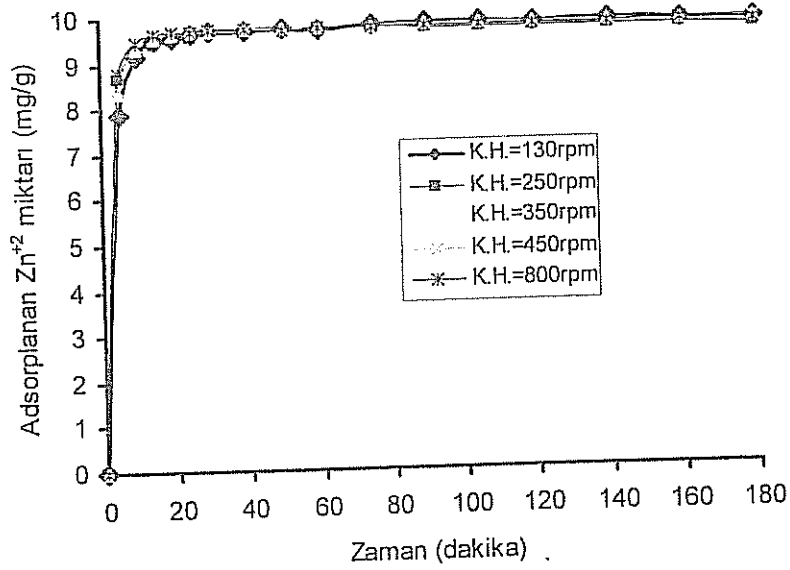
Şekil 5.47. Karıştırma hızı değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =5,41; sıcaklık=20 °C; $C_o=10\text{mg/L}$)



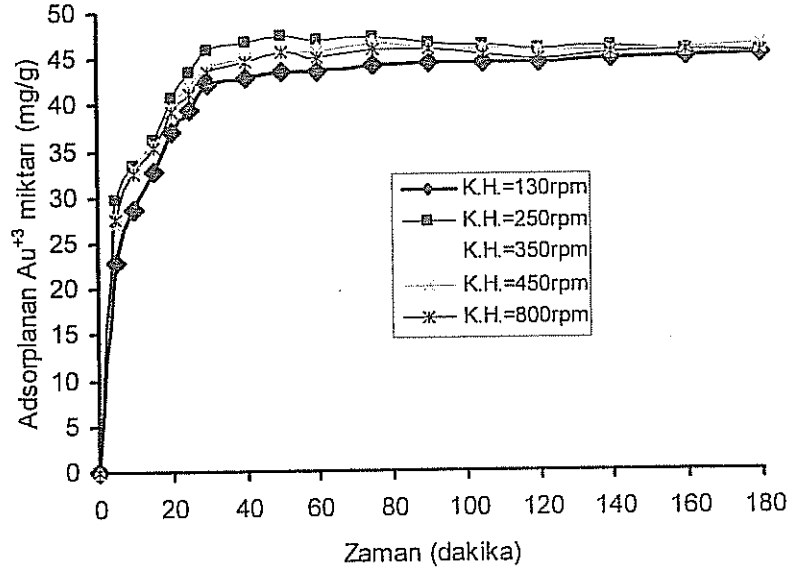
Şekil 5.48. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =5.58; sıcaklık=20 °C; $C_o=10\text{mg/L}$)



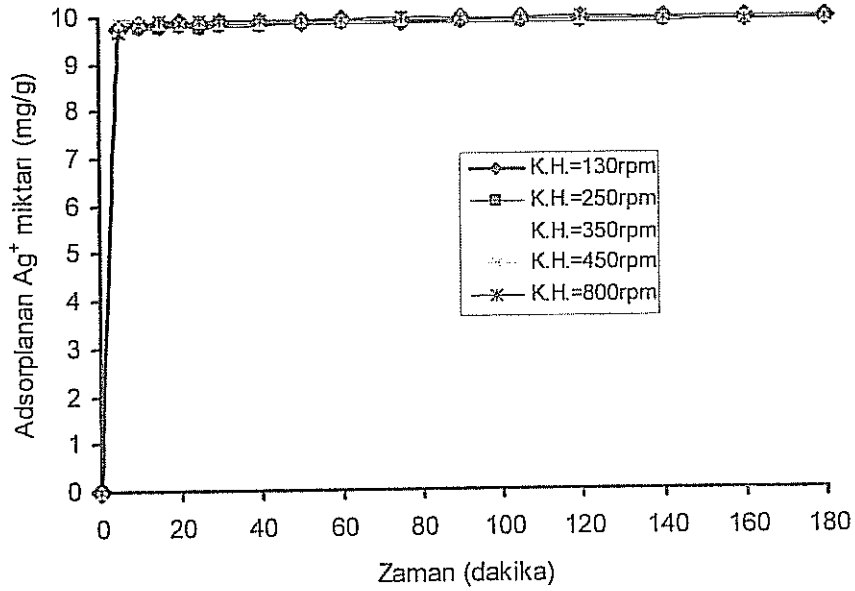
Şekil 5.49. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =5.39; sıcaklık=20 °C; $C_0=10\text{mg/L}$)



Şekil 5.50. 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; $C_0=10\text{mg/L}$)



Şekil 5.51. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Au³⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =2.82; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)



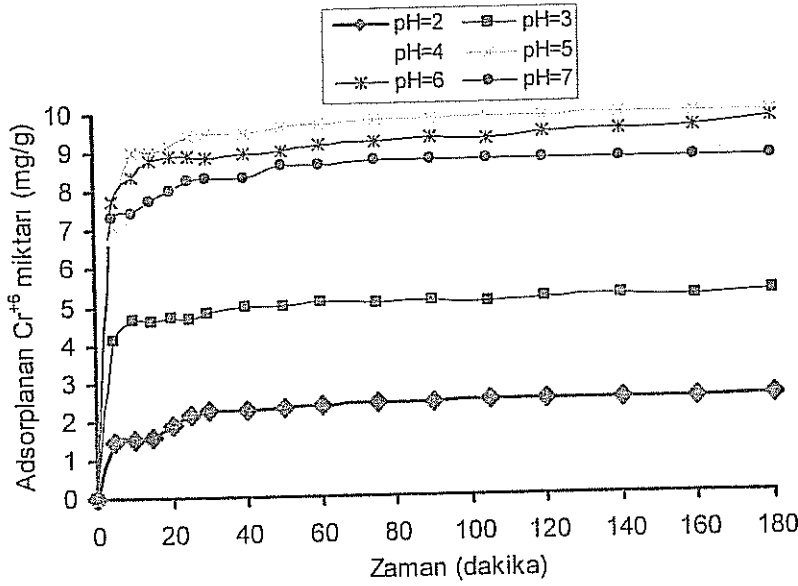
Şekil 5.52. Karıştırma hızı değişimine göre valeks reçinesinin Ag⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; pH =3.48; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

Şekil 5.45-5.52' de verilen sonuçlar; karıştırma hızının, metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine fazla etkili olmadığını açıkça ortaya koymaktadır. Bu durum, adsorpsiyonun difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. Adsorpsiyon difüzyon kontrollü olsaydı, karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyonun da artması gerekirdi. Çünkü karıştırma hızının artmasıyla adsorbent

taneciğinin yüzeyindeki sınır tabakasının kalınlığı azalır ve iyonların yüzeye ulaşması kolaylaşır. Bundan sonraki çalışmalarda, incelenen metal iyonları için, karıştırma hızı, ortalama bir değer olarak 350 rpm seçilmiştir.

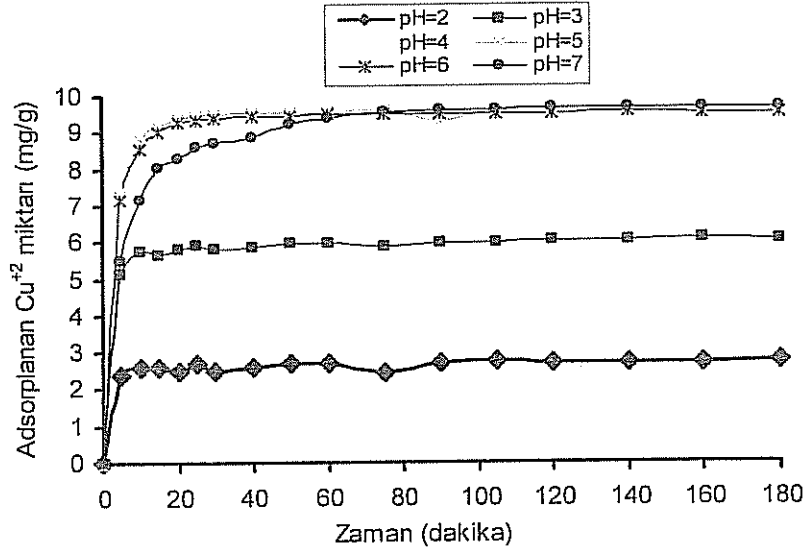
5.3.3. Başlangıç pH' ı değişiminin adsorpsiyona etkisi

Metal iyonlarının tanin reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna, çözeltinin başlangıç pH ının etkisi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel bulgular Şekil 5.53-60' da verilmiştir. pH deneylerinde; daha önceki çalışmalar sonucunda elde edilen uygun tane boyutu ve uygun karıştırma hızları kullanılmıştır. Ön çalışmalarda reçinenin asidik veya nötr şartlarda metal iyonları için daha yüksek bir adsorpsiyon verimi gösterdiği bulunmuştur. Ön çalışmalardan elde edilen sonuçlardan hareket ederek, adsorpsiyon çalışmaları pH=2-7 aralığında yapılmıştır.



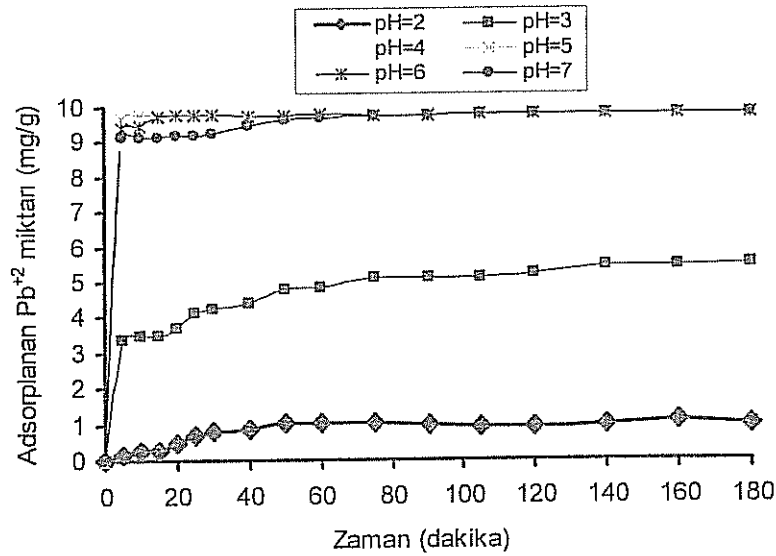
Şekil 5.53. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrakol reçinesinin Cr⁺⁶ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=53-75 µm; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

Şekil 5.53' de, kebrakol reçinesinin pH=5 değerinde Cr⁺⁶ iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 5' te adsorplamanın maksimum olduğu, pH 5'ten 7' ye artırıldığında ve/veya 5' ten 2' ye doğru azaltıldığında ise adsorplamanın giderek azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Cr⁺⁶ iyonu için pH değeri 5' e ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.



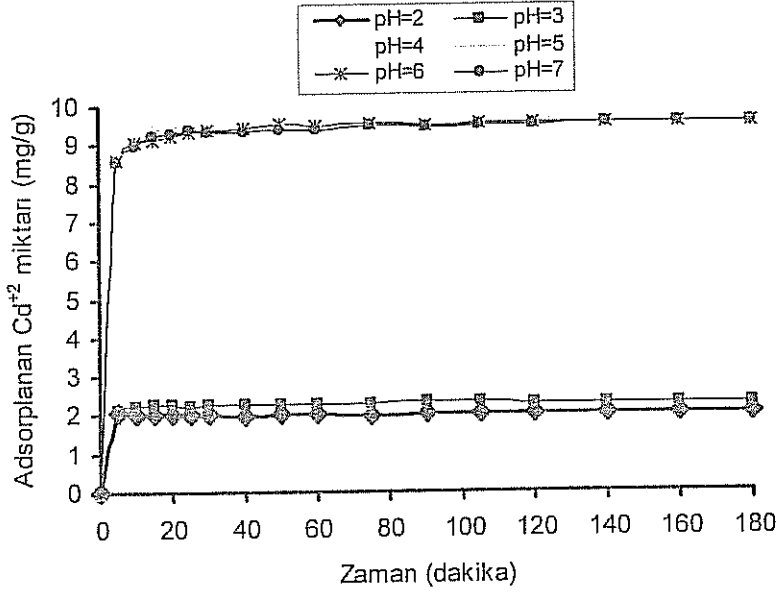
Şekil 5.54. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrakol reçinesinin Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=75-100 µm; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

Yukarıdaki Şekil 5.54' deki grafikte, kebrakol reçinesinin pH=7 değerinde Cu²⁺ iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 7' de adsorplamanın maksimum olduğu, pH 7' den 2' ye doğru düşürüldüğünde ise adsorplamanın giderek azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Cu²⁺ iyonu için pH değeri 7' ye ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.

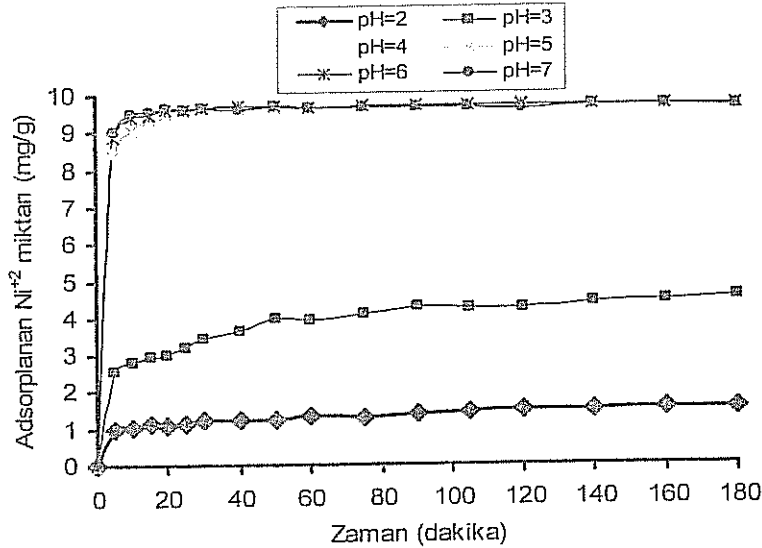


Şekil 5.55. Başlangıç pH' ı değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

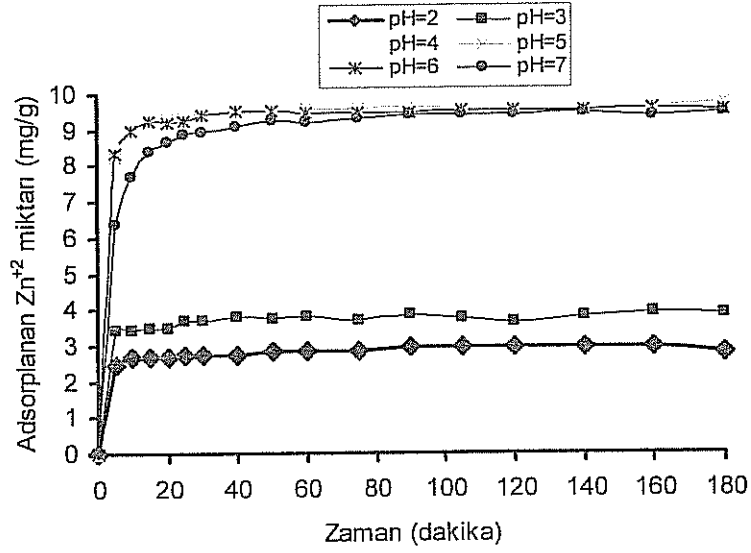
Yukarıdaki Şekil 5.55' te, kebrako2 reçinesinin pH=5 değerinde Pb⁺² iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 ve 3 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 5' te adsorplamanın maksimum olduğu, pH 4-7 aralığında ise adsorplamanın pek fazla değişmediği ve yüksek olduğu görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Pb⁺ iyonu için pH değeri 5' e ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 5.56. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Cd⁺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)

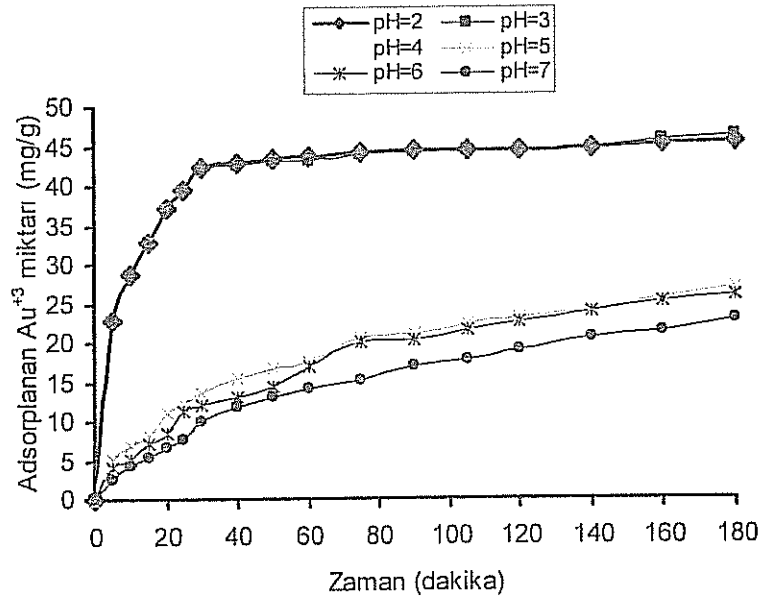


Şekil 5.57. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Ni⁺² iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)



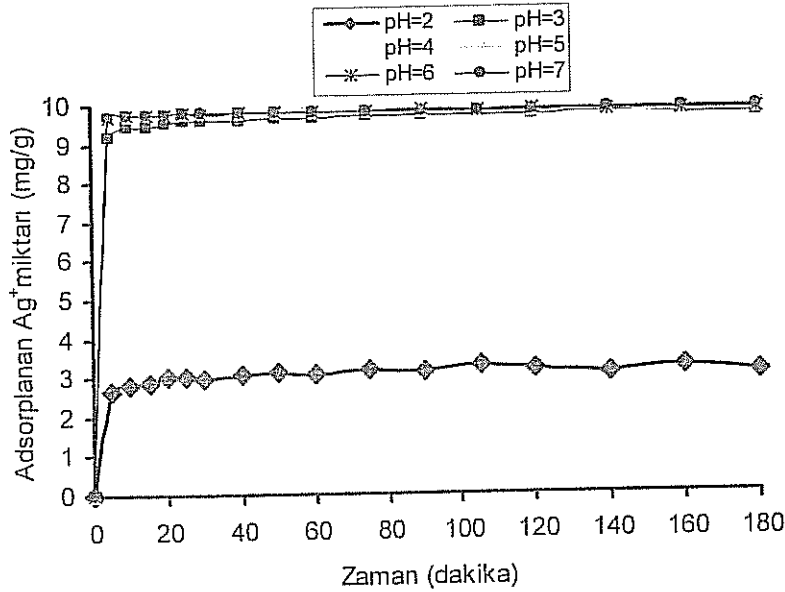
Şekil 5.58. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Zn²⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

Şekil 5.56-5.58' de, valeks reçinesinin pH=4 değerinde Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ iyonlarını daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 ve 3 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 4'te adsorplamanın maksimum olduğu, pH 4'ten 7' ye doğru çıktığında ise adsorplamanın azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ iyonları için pH değeri 4' e ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 5.59. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Au³⁺ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu<38 µm; karıştırma hızı=350 rpm; sıcaklık=20 °C; C₀=10mg/L)

Şekil 5.59' da, valeks reçinesinin pH=2 değerinde Au⁺³ iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 7 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 2' de adsorplamanın maksimum olduğu, pH 2'ten 7' ye doğru çıktığında ise adsorplamanın giderek azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda Au⁺³ iyonu için pH değeri 2' ye ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 5.60. Başlangıç pH' ı değişimine göre valeks reçinesinin Ag⁺ 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)

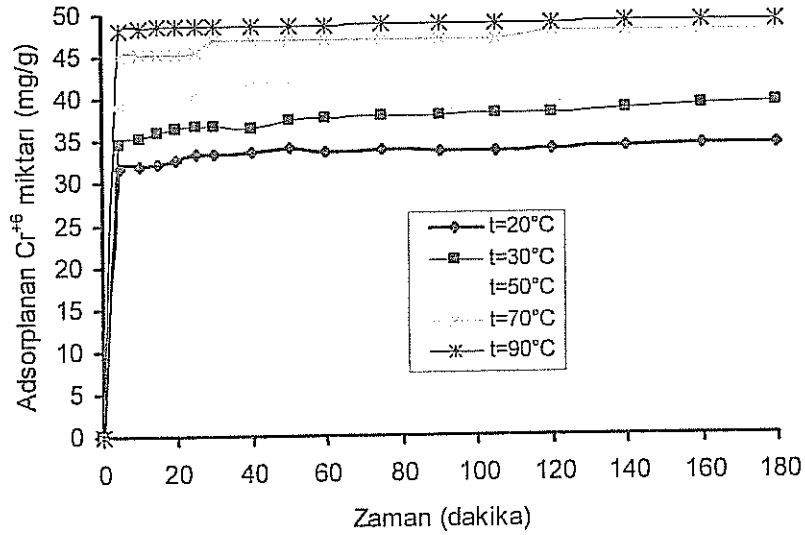
Şekil 5.60' da, valeks reçinesinin pH=5 değerinde Ag⁺ iyonunu daha iyi adsorpladığı görülmektedir. pH 2 değerinde tanin reçinesinin adsorplama kapasitesinin minimuma düştüğü gözlenmiştir. pH 5' te adsorplamanın maksimum olduğu, pH 3 ile 7 arasında ise adsorplamanın hemen hemen aynı ve yüksek olduğu görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda Ag⁺ iyonu için pH değeri 5' e ayarlanarak çalışmalara devam edilmiştir.

Yukarıdaki grafiklerden düşük pH' larda adsorpsiyon veriminin düşük olduğu görülmektedir (Au⁺³ iyonu hariç). Düşük başlangıç pH' larında adsorpsiyon veriminin düşük olması, sorpsiyon olayının daha çok iyon değiştirme mekanizmasıyla ileri geldiği sonucunu ortaya koymaktadır. Metal iyonunun reçineye bağlanması, fenolik gruplardaki H⁺ iyonları ile metal iyonlarının yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir. İyon değiştirme olayı bir denge olayı

olduğundan düşük pH' larda, denge metal iyonununun desorpsiyonu yönünde gerçekleşmektedir.

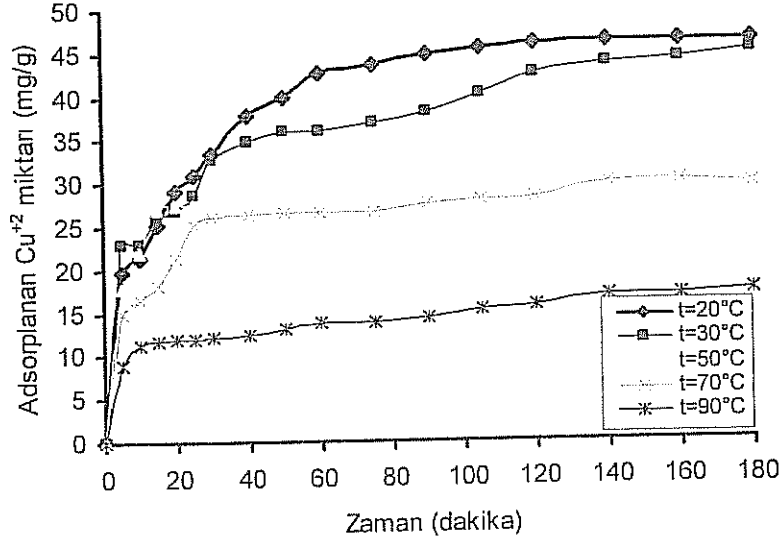
Tanin reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi pH 2' de en yüksek değere ulaşmaktadır. Bunun nedeni, diğer metal iyonlarının aksine, altın iyonlarının düşük pH değerlerinde tanin ile redoks reaksiyonu oluşturarak, metalik halde açığa çıkması ve bu şekilde adsorbe olmasından dolayıdır (OGATA, 2005).

5.3.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi



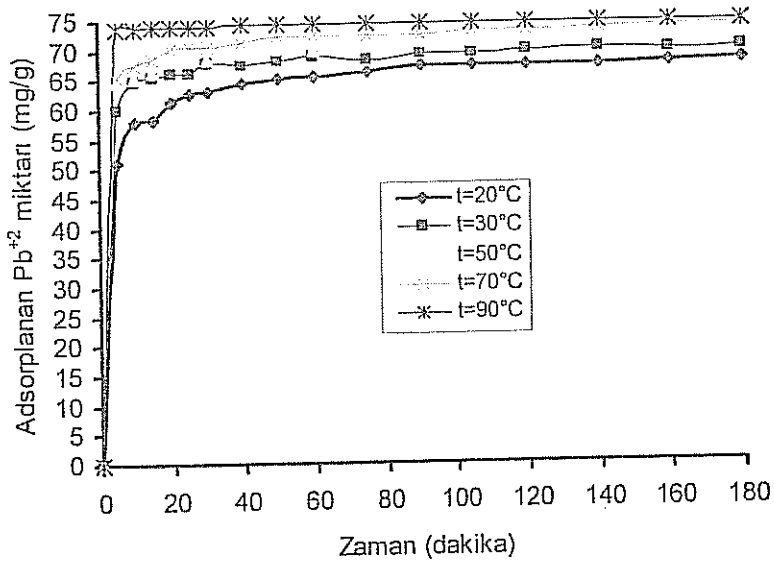
Şekil 5.61. Sıcaklık değişimine göre kebrakol reçinesinin Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=53-75 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=5; $C_0=50 mg/L$)

Şekil 5.61' de sıcaklık arttıkça, kebrakol reçinesinin Cr^{+6} iyonunu adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durum; Cr^{+6} iyonunun kebrakol reçinesi üzerindeki adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermektedir.



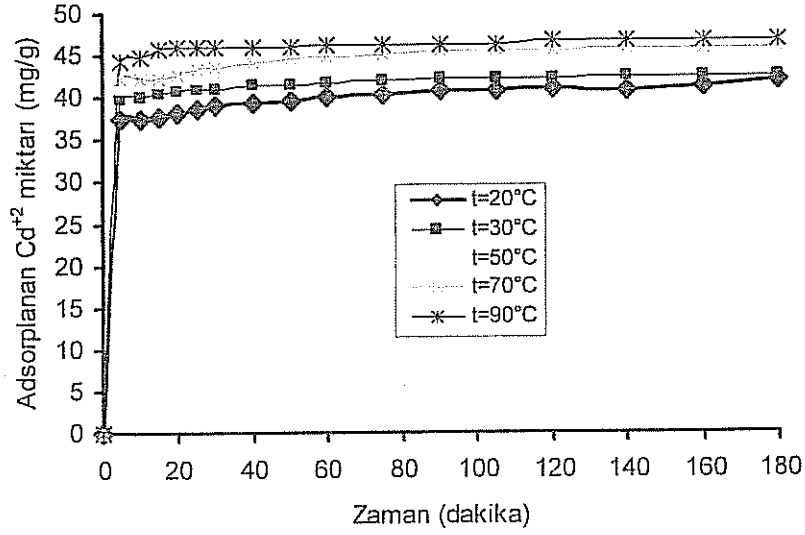
Şekil 5.62. Sıcaklık değişimine göre kebrako1 reçinesinin Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=75-100 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=7; $C_0=50\text{mg/L}$)

Şekil 5.62' de kebrako1 reçinesinin Cu^{+2} iyonunu adsorpsiyon kapasitesinin, sıcaklık arttıkça, azaldığı görülmüştür. Bu durum; Cu^{+2} iyonunun kebrako1 reçinesi üzerindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermektedir.

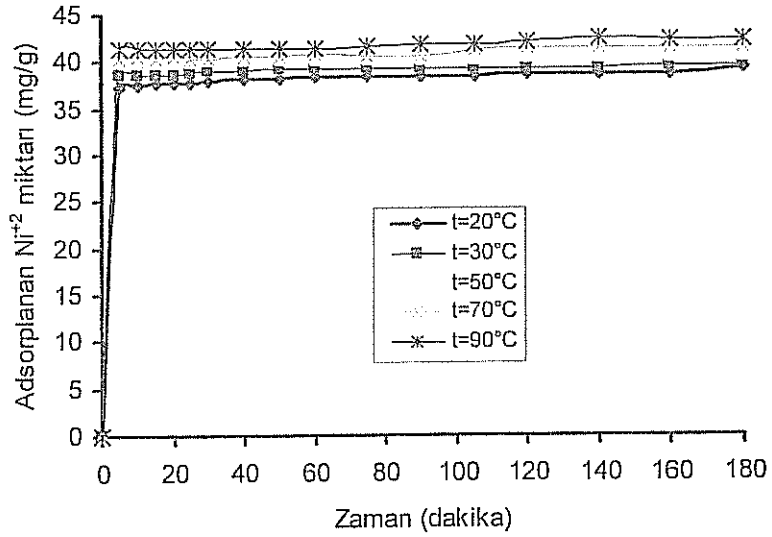


Şekil 5.63. Sıcaklık değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=5; $C_0=75\text{mg/l}$)

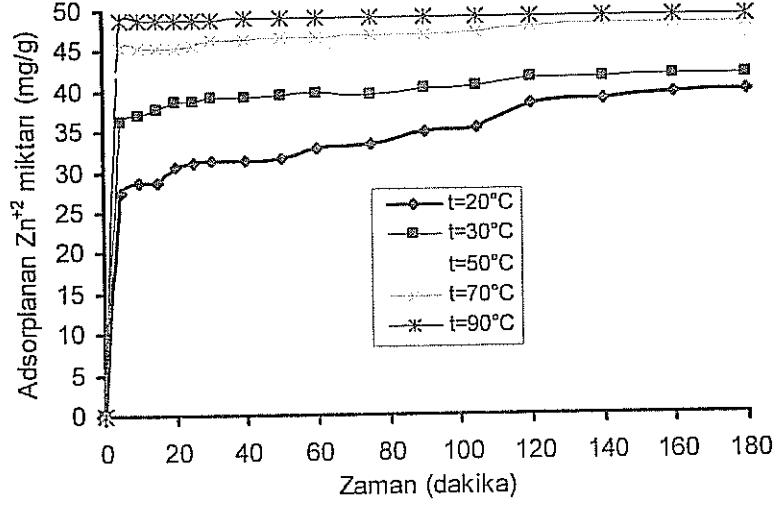
Şekil 5.63' te sıcaklık arttıkça, kebrako2 reçinesinin Pb^{+2} iyonunu adsorplama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durum; Pb^{+2} iyonunun kebrako2 reçinesi üzerindeki sorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermektedir.



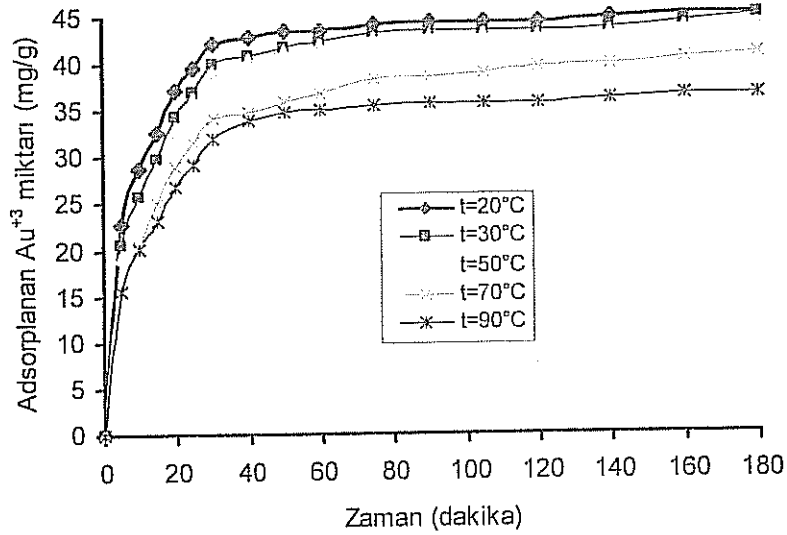
Şekil 5.64. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Cd^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=4; $C_0=50mg/L$)



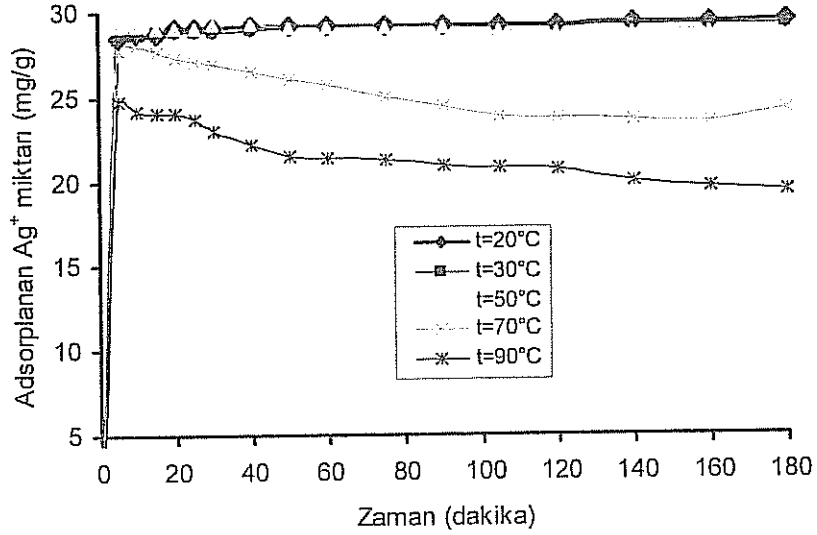
Şekil 5.65. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=4; $C_0=50mg/L$)



Şekil 5.66. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Zn²⁺ iyonu adsorpsiyonununun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı=350 rpm; pH=4; C₀=50mg/L)



Şekil 5.67. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Au³⁺ iyonu adsorpsiyonununun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu<38 µm; karıştırma hızı=350 rpm; pH=2; C₀=30mg/L)



Şekil 5.68. Sıcaklık değişimine göre valeks reçinesinin Ag^+ iyonu adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı=350 rpm; pH=5; $C_0=30 mg/L$)

Şekil 5.64- 5.68' den görüldüğü üzere, Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu endotermik, buna karşılık, Au^{+3} ve Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonu ekzotermiktir.

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

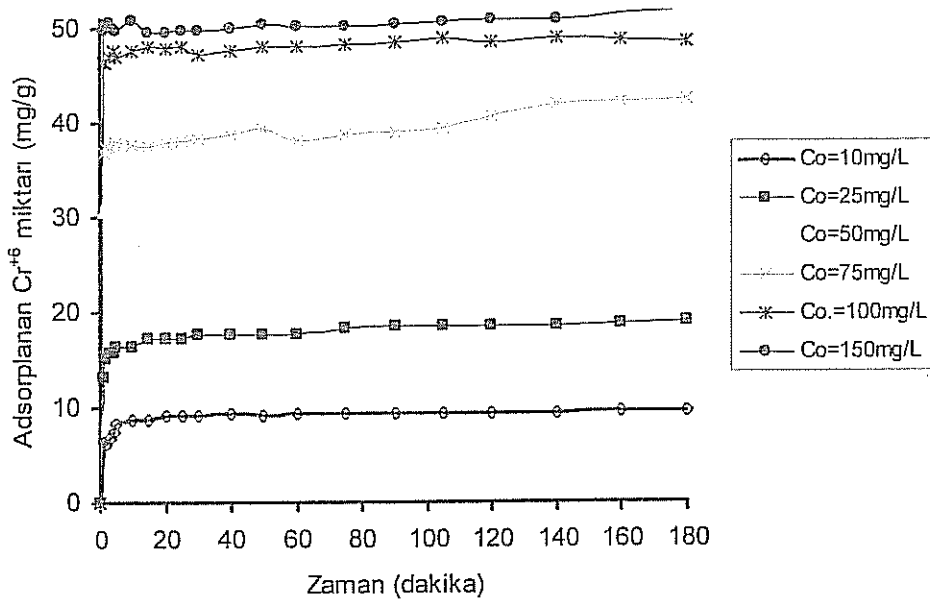
Tanecik boyutu, karıştırma hızı, pH ve sıcaklığın, metal iyonu adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneylerden bulunan ve adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu şartlar aşağıdaki Tablo 5.67' de özet olarak verilmiştir;

boyutu, karıştırma hızı, pH, sıcaklık deneyleri sonucunda seçilen değerler

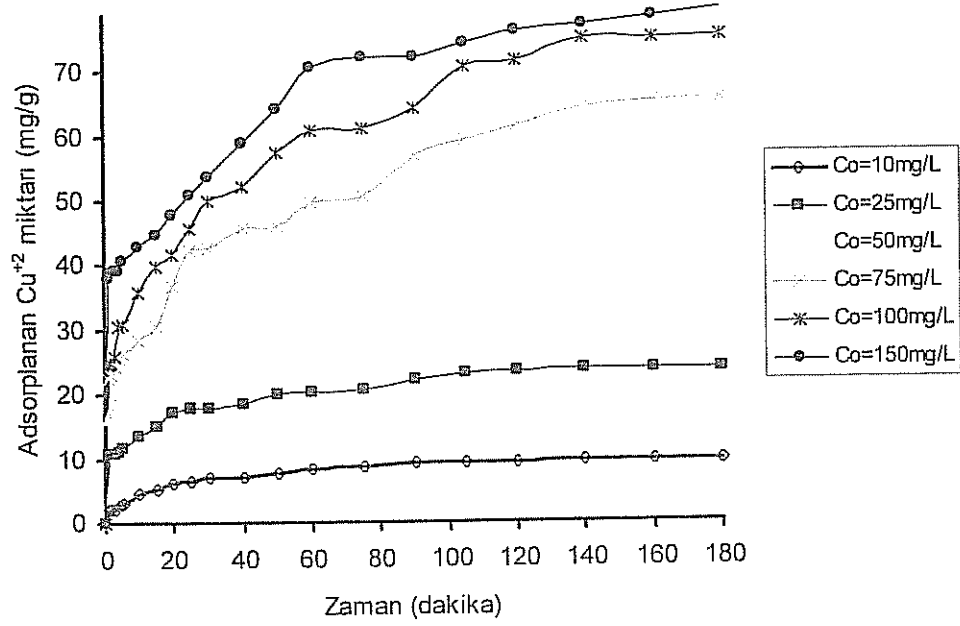
	Fanın reçine	Tane boyutu	pH	Karıştırma hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)
	Kebrako1	53-75µm	5	350	20
Cu	Kebrako1	75-100µm	7	350	90
Pb ⁺²	Kebrako2	38-53µm	5	350	20
Cd ⁺²	Valeks	38-53µm	4	350	20
Ni ⁺²	Valeks	38-53µm	4	350	20
Zn ⁺²	Valeks	38-53µm	4	350	20
Au ⁺³	Valeks	<38µm	2	350	90
Ag ⁺	Valeks	38-53µm	5	350	90

5.3.5. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi

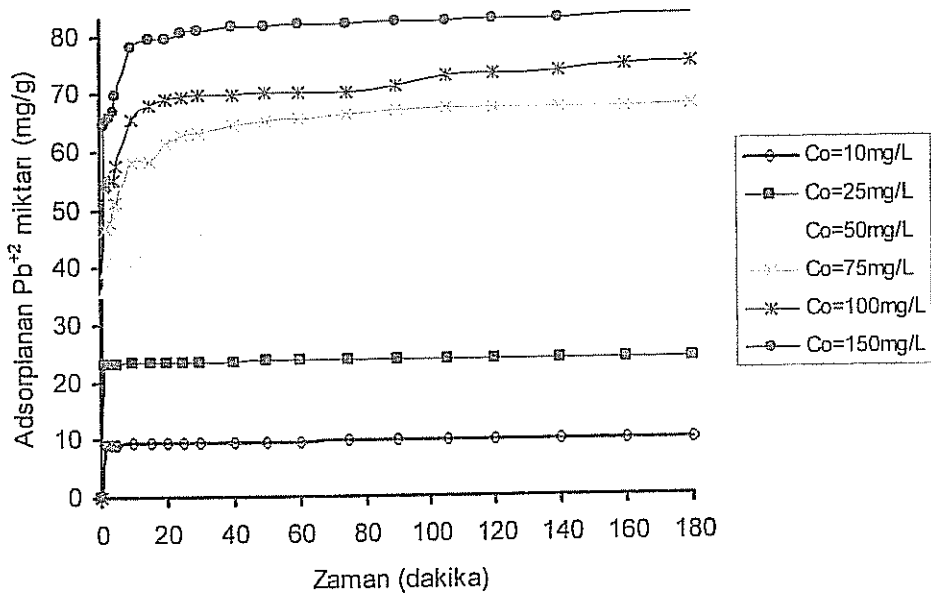
Valeks reçinesi üzerinde, başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi; Zn⁺², Cd⁺², Ni⁺², Au⁺³, Ag⁺, Cu⁺², Cr⁺⁶, Pb⁺² iyonları için incelenmiştir. Deneysel bulgular Şekil 5.69 - 5.76' da verilmiştir.



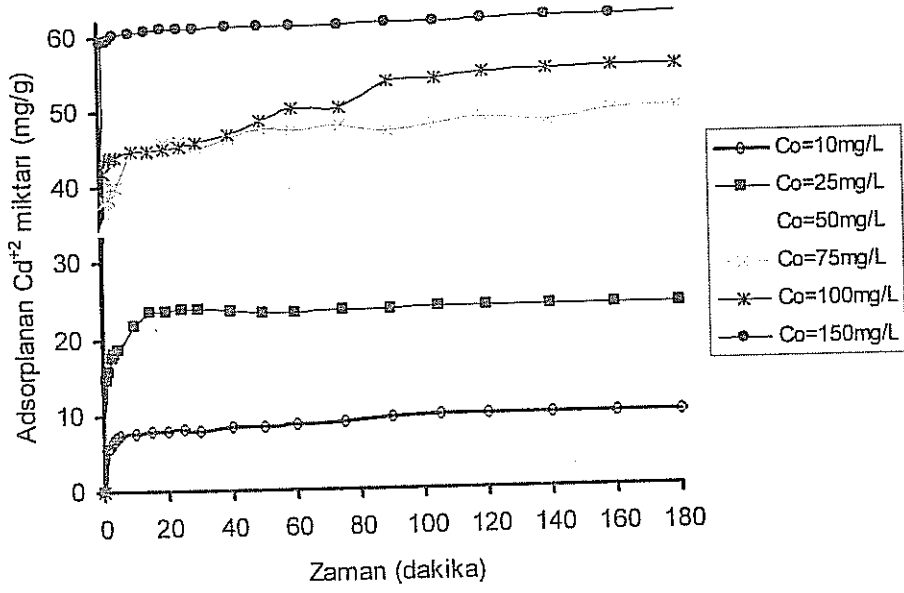
Şekil 5.69. Cr⁺⁶ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrakol reçinesinin Cr⁺⁶ adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=53-75 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 °C)



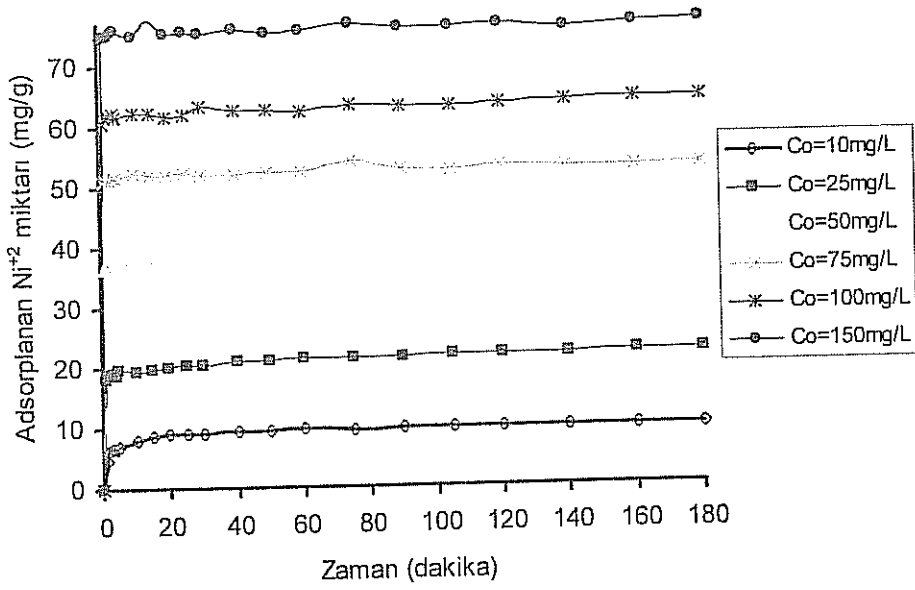
Şekil 5.70. Cu²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrakol reçinesinin Cu²⁺ adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=75-100 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=7; sıcaklık= 20 °C)



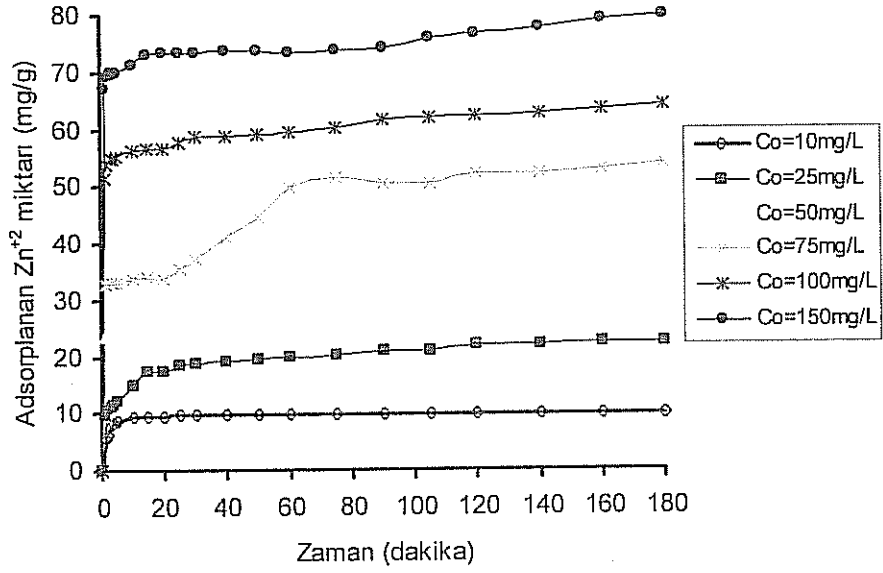
Şekil 5.71. Pb²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre kebrako2 reçinesinin Pb²⁺ adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 °C)



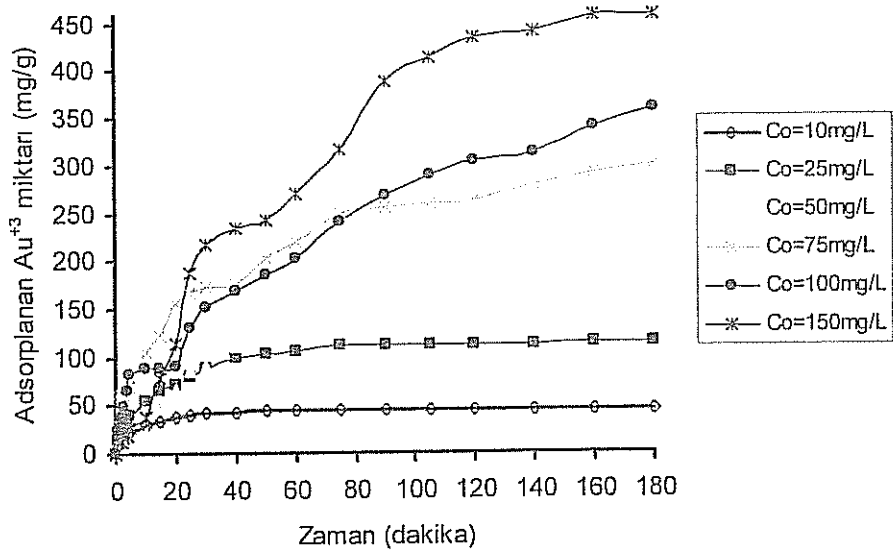
Şekil 5.72. Cd²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Cd²⁺ adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 °C)



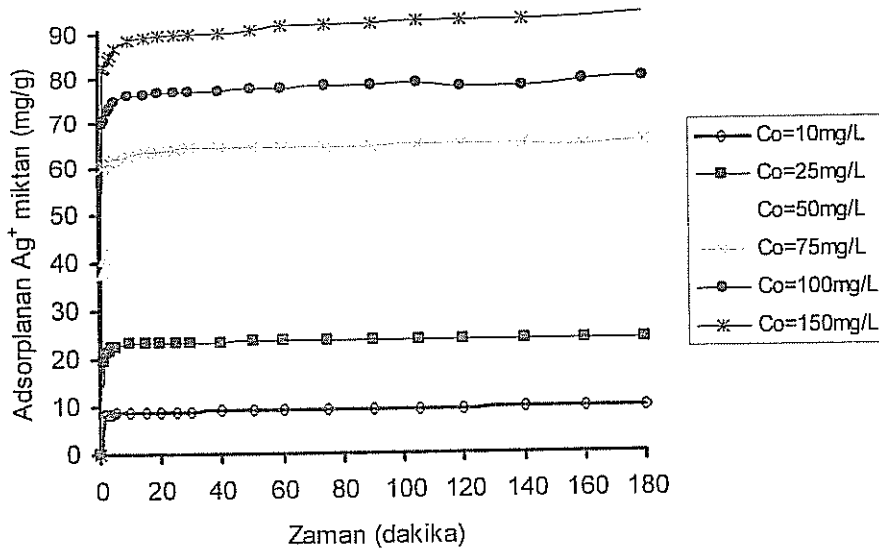
Şekil 5.73. Ni²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Ni²⁺ adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 °C)



Şekil 5.74. Zn²⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Zn²⁺ adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 °C)

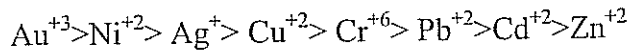


Şekil 5.75. Au³⁺ iyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimine göre valeks reçinesinin Au³⁺ adsorpsiyonunun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu<38 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=2; sıcaklık= 20 °C)



Şekil 5.76. Ag^+ iyonunun başlangıç konsantrasyonununun değişimine göre valeks reçinesinin Ag^+ adsorpsiyonununun değişimi (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$)

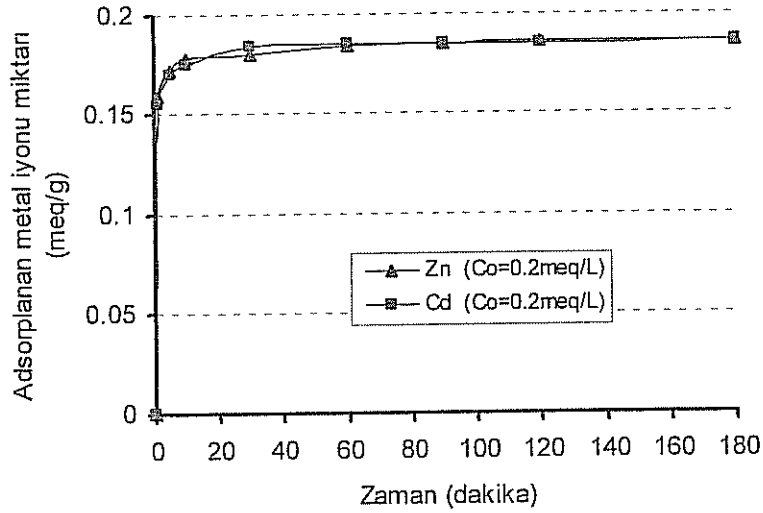
Şekil 69-76' dan görüldüğü gibi çözeltinin konsantrasyonu arttıkça adsorbentın yüzeyi doymaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi en yüksek değerden en düşük değere doğru şöyle sıralanmaktadır;



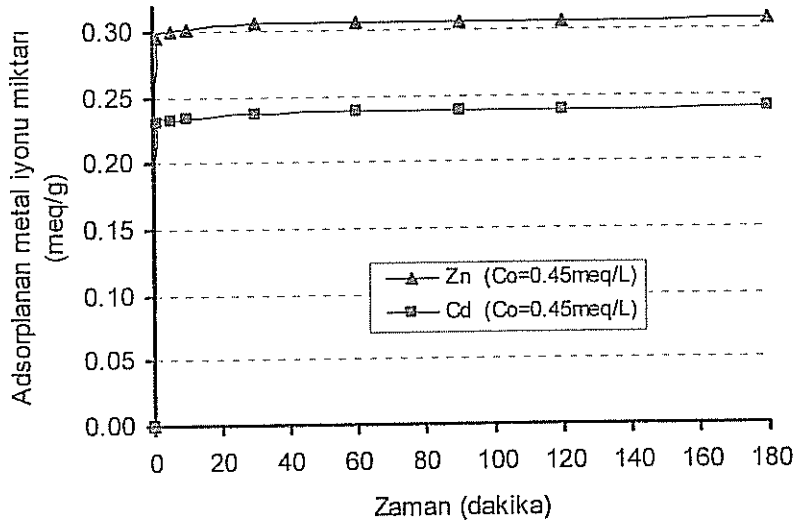
5.4. Valeks Reçinesinin Metal İyonlarına Karşı Gösterdiği Seçici Adsorpsiyon Özellikleri

5.4.1. Zn^{+2} ve Cd^{+2} iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon

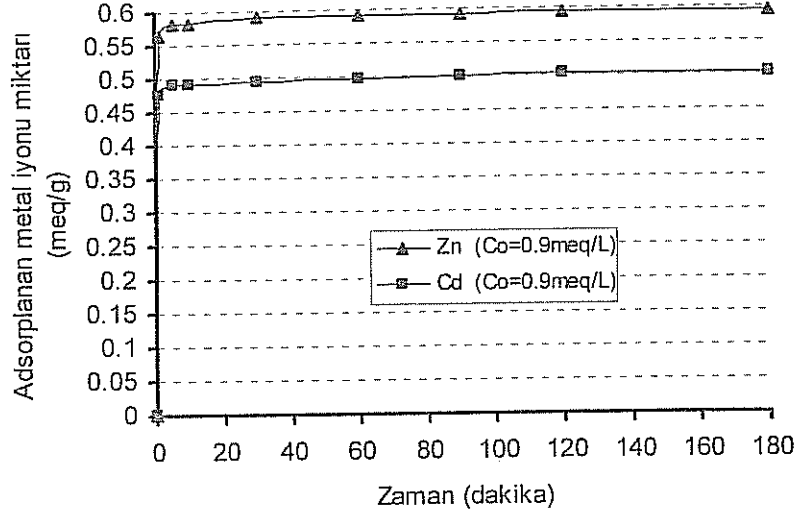
38-53 μm tane boyutundaki Valeks reçinesi ile Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonlarının 0.2 , 0.45 , 0.9 , 1.4 , 1.8 ve 2.6 meq/L' lik miktarları 350rpm karıştırma hızı ile 180 dakika boyunca muamele edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki Şekil 5.77-5.82' de verilmiştir.



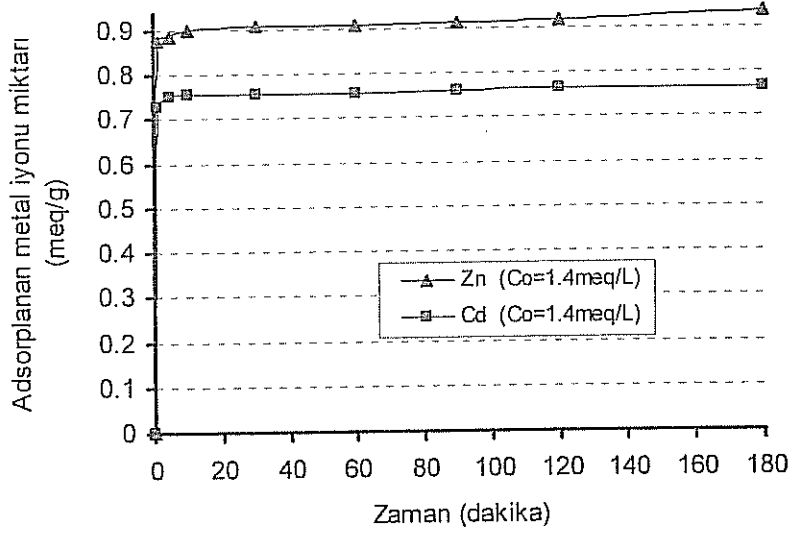
Şekil 5.77. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn²⁺, Cd²⁺ iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 °C; C₀=0.2 meq/L)



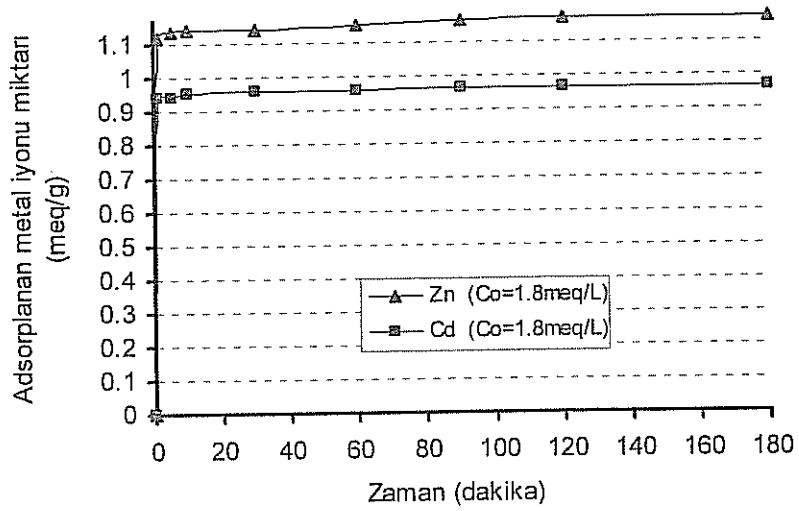
Şekil 5.78. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn²⁺, Cd²⁺ iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 °C; C₀=0.45 meq/L)



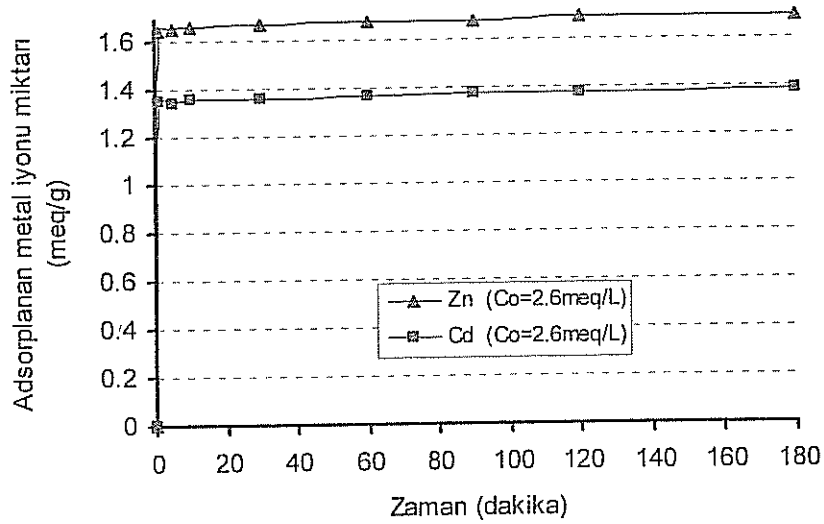
Şekil 5.79. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_0=0.9$ meq/L)



Şekil 5.80. Valeks reçinesinin aynı çözeltilerde bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_0=1.4$ meq/L)



Şekil 5.81. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn²⁺, Cd²⁺ iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 °C; C₀=1.8 meq/L)

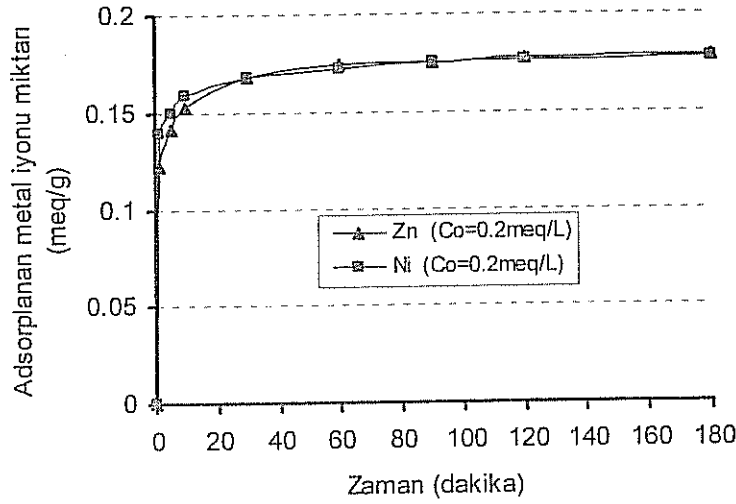


Şekil 5.82. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn²⁺, Cd²⁺ iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 µm; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 °C; C₀=2.6 meq/L)

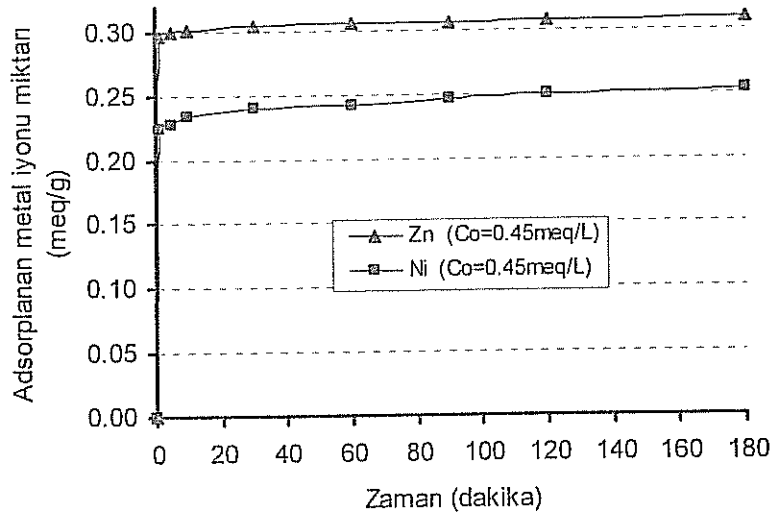
Zn²⁺, Cd²⁺ iyonlarının farklı başlangıç konsantrasyonları ile Valeks reçinesi kullanılarak yapılan adsorpsiyonu sonucunda Zn²⁺ iyonunun, Cd²⁺ iyonuna göre reçine tarafından daha fazla oranda adsorplandığı görülmüştür. Her iki iyon da d¹⁰ ile biten bir elektronik konfigürasyona sahiptir. Bu iyonların elektronegatiflikleri birbirine yakın olduğundan adsorplanma miktarları da yakın olmaktadır.

5.4.1.1. Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonu sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon

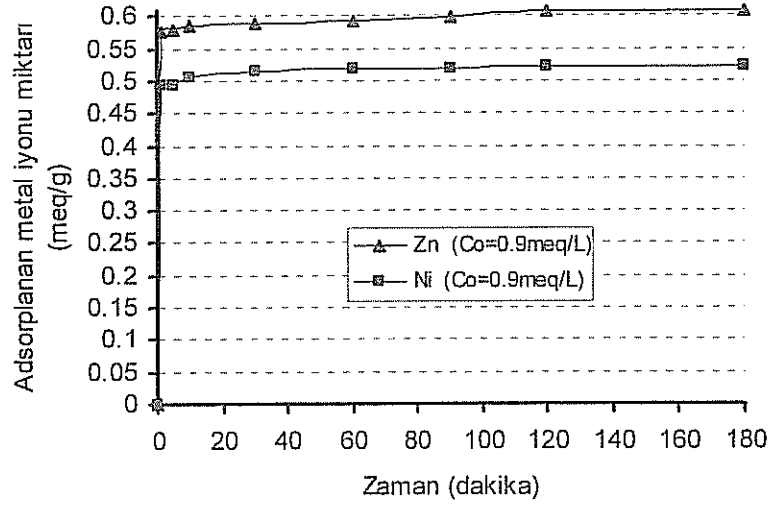
38-53 μm tane boyutundaki Valeks reçinesi ile Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonlarının; 0.2 , 0.45 , 0.9 , 1.4 , 1.8 ve 2.6 meq/L' lik miktarları 350rpm karıştırma hızı ile 180 dakika boyunca muamele edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki Şekil 5.83-5.88' de verilmiştir.



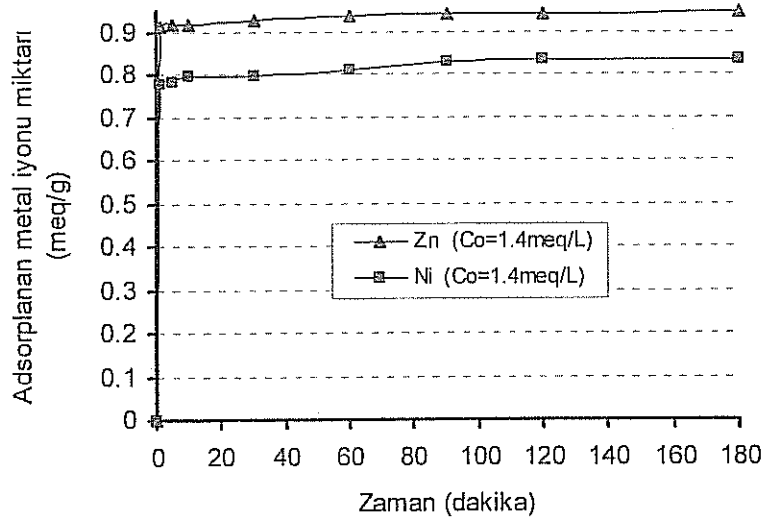
Şekil 5.83. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_0=0.2 meq/L$)



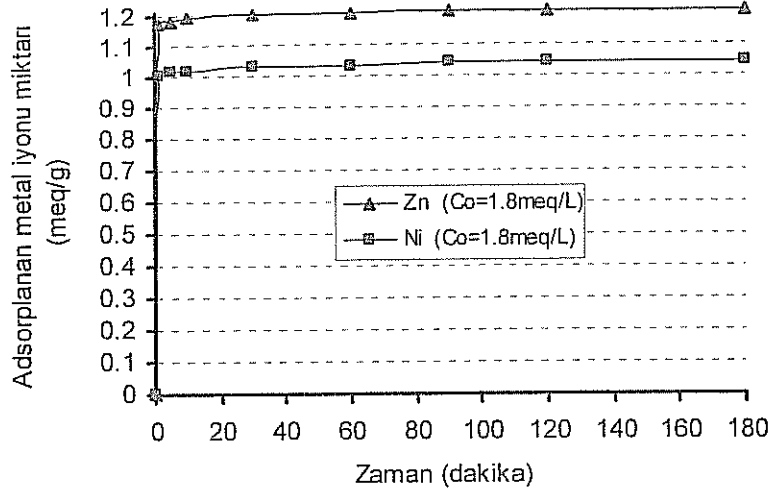
Şekil 5.84. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_0=0.45 meq/L$)



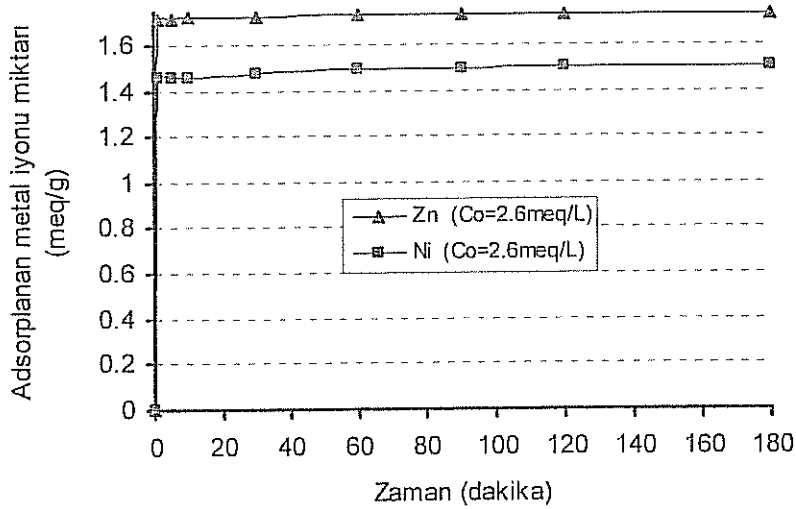
Şekil 5.85. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_0=0.9meq/L$)



Şekil 5.86. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_0=1.4meq/L$)



Şekil 5.87. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_o=1.8meq/L$)

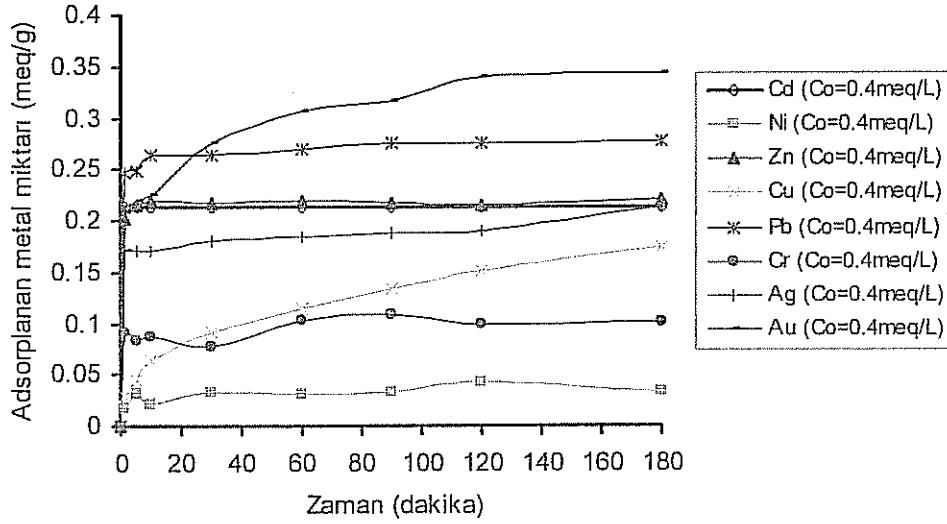


Şekil 5.88. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=4; sıcaklık= 20 $^{\circ}C$; $C_o=2.6meq/L$)

Zn^{+2} , Ni^{+2} iyonlarının farklı başlangıç konsantrasyonları ile valeks reçinesi kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda Zn^{+2} iyonunun, Ni^{+2} iyonuna göre, reçine tarafından daha fazla oranda adsorplandığı görülmüştür.

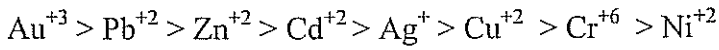
5.4.1.2. Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} , Cu^{+2} , Cr^{+6} ve Pb^{+2} iyonlarının sulu çözeltisinden valeks reçinesi üzerine adsorpsiyon

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, $C_0=0.4\text{meq/L}$ olan Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} , Cu^{+2} , Cr^{+6} ve Pb^{+2} metal iyonlarının Valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonu aşağıdaki Şekil 5.89' da verilmiştir.



Şekil 5.89. Valeks reçinesinin aynı çözeltide bulunan Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} , Cu^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} iyonları için gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri (adsorbent dozu=1 g/L; karıştırma süresi=180 dak.; tane boyutu=38-53 μm ; karıştırma hızı= 350rpm; pH=5; sıcaklık= 20 $^{\circ}\text{C}$)

Başlangıç konsantrasyonları eşit olarak alınan ($C_0=0.4\text{ meq/L}$) metal iyonlarının tanin reçinesi üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi en yüksek değerden en düşük değere doğru şöyle sıralanmaktadır;



Buna göre; valeks reçinesinin aynı çözelti içerisinde bulunan 8 adet metal iyonundan; Au^{+3} iyonu için en yüksek seçicilik özelliği gösterdiği ve bunun yanında Ni^{+2} iyonu için en düşük seçicilik özelliği gösterdiği söylenebilir.

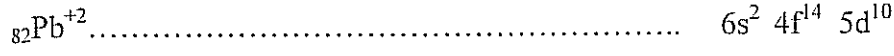
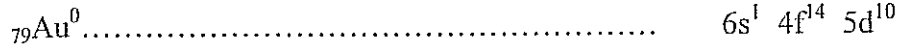
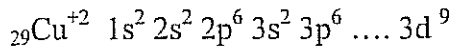
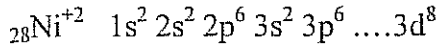
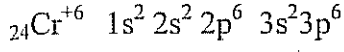
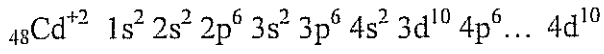
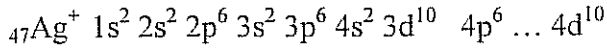
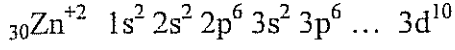
Seçiciliğin,

1. İyonların elektronik konfigürasyonlarıyla,
2. İyonların çaplarıyla,

3. Çözelti pH'ına bağlı olarak oluşan iyon türleri ile,
4. Adsorpsiyon mekanizması ile,
5. İyonun elektronegatifliği ile,

ilgisi vardır.

Adsorpsiyonları incelenen iyonların elektronik konfigürasyonları şöyledir;



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

Buradaki metal iyonlarının seçimli adsorpsiyonunda aşağıdaki durumlar etkili olmaktadır:

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

2) $..d^{10}$ elektronik konfigürasyonuna sahip ${}_{30}\text{Zn}^{+2}$, ${}_{48}\text{Cd}^{+2}$ ve ${}_{47}\text{Ag}^+$ iyonlarının dengedeki adsorplanma değerleri birbirine çok yakındır.

3) Cr^{+6} iyonu, tanin üzerinde HCrO_4^- şeklinde adsorplanır (NAKAJIMA, 2004). Bu yüzden diğer iyonlara göre seçici adsorplanma özelliği farklıdır.

4) Metal iyonunun yarıçapı ve elektronegatifliği arttıkça adsorpsiyonu artar (SAG, 2002) (CHONG, 1995).

Elektronegatiflik ve iyonik yarıçapın artışı adsorbent ile etkileşimi arttırmaktadır. Pb^{+2} nin hem iyonik çapı ve hem de elektronegatifliği büyük olduğundan diğer iyonlara göre seçimli adsorpsiyonu fazla olmaktadır.

5) Cu^{+2} iyonu ve $HCrO_4^-$ iyonu pH 5 civarında, Ni^{+2} iyonu ise pH 4' te iyi adsorplanmaktadır. Çözelti pH' ı 5 olduğu için Ni^{+2} iyonu diğer ikisinden daha az adsorplanır.

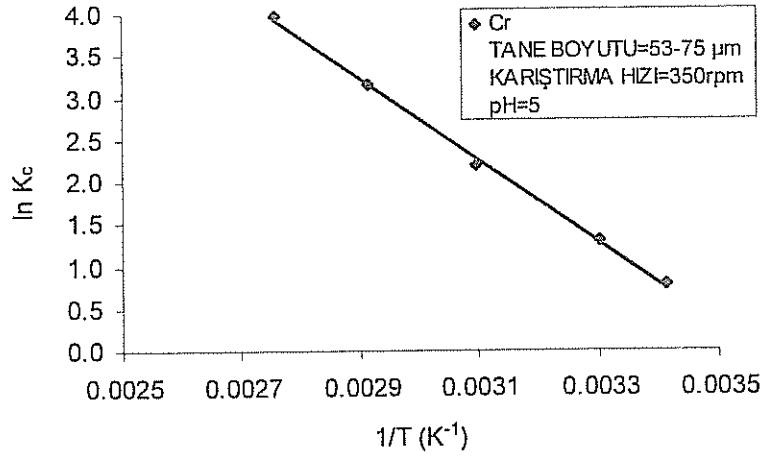
6) d orbitalleri tam dolu olmayan Cu^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının adsorplanma seçicilikleri mukayese edildiğinde iyonik yarıçapı daha büyük olan Cu^{+2} iyonunun daha fazla adsorplandığı görülür.

7) Au^{+3} iyonu, pH 5'te $AuCl_4^-$ iyonu olarak bulunmaktadır ve reçine üzerinde indirgenerek metalik hale geçtikten sonra adsorplanır. (PARAJULI, 2007). Metalik altın atomunun yarıçapı ve elektronegatifliği çok yüksektir (1.79 \AA , 2.54 (pauling)). Bu yüzden altının seçimli adsorpsiyonu da çok yüksek olmaktadır.

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

5.5. Termodinamik Değerlendirmeler

(3.14-3.17) numaralı eşitlikler kullanılarak termodinamik hesaplar yapılmıştır. Termodinamik parametreleri hesaplamak için, 293-363 K arasında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} , Ag^+ iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonunda; termodinamik denge sabiti, Gibb's serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi parametreler hesaplanmış ve aşağıdaki Şekil 5.90-5.97' de ve Tablo 5.68-5.83' te gösterilmiştir.



Şekil 5.90. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr⁺⁶ iyonu adsorpsiyonunda logK_c - 1/T değerleri

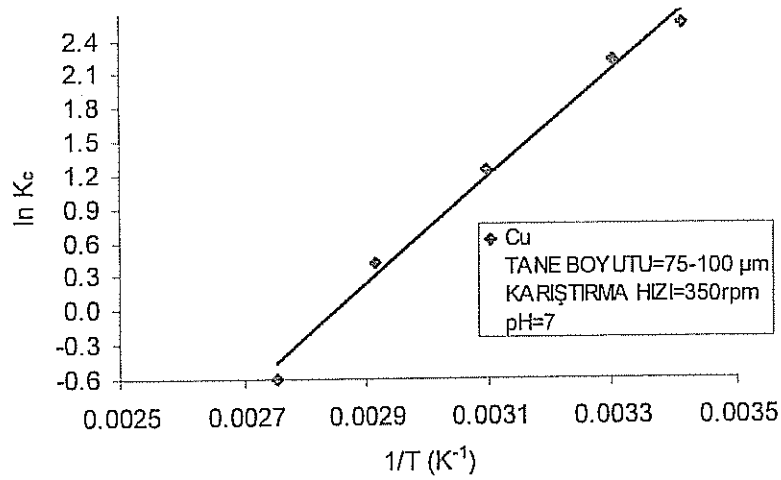
Tablo 5.68. Cr⁺⁶ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Kebrako1 Reçinesi-Cr ⁺⁶ iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	R ²
	K _c		2.18	3.66	8.85	23.63	53.33

Tablo 5.69. Cr⁺⁶ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Cr ⁺⁶ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG ⁰ (kJ/mol)					ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/mol.K)
	293	303	323	343	363		
Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363		
Kebrako1 Reçinesi	-1.90	-3.27	-5.86	-9.02	-12.00	40.38	143.96

Bu sonuçlara göre Cr⁺⁶ iyonunun, kebrako1 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 5.91. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu⁺² iyonu adsorpsiyonunda logK_c - 1/T değerleri

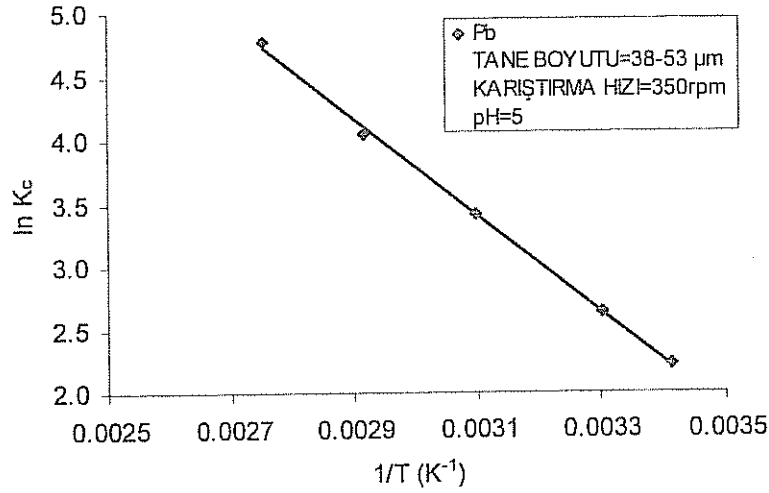
Tablo 5.70. Cu⁺² iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

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

Tablo 5.71. Cu⁺² iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Cu ⁺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
Kebrako1 Reçinesi		-6.07	-5.46	-3.22	-1.06	1.94	-39.54	-113.13

Bu sonuçlara göre Cu⁺² iyonunun, kebrako1 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 5.92. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb⁺² iyonu adsorpsiyonunda logK_c - 1/T değerler

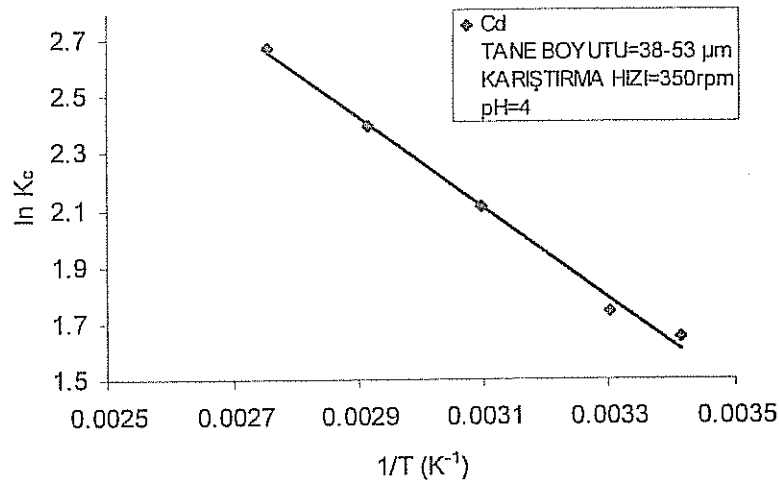
Tablo 5.72. Pb⁺² iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

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

Tablo 5.73. Pb⁺² iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Pb ⁺² iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG^0 (kJ/mol)					ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
	293	303	323	343	363		
Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	31.84	127.02
Kebrako2 Reçinesi	-5.43	-6.63	-9.17	-11.54	-14.42	31.84	127.02

Bu sonuçlara göre Pb⁺² iyonunun, kebrako2 reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 5.93. Valeks reçinesi üzerinde Cd⁺² iyonu adsorpsiyonunda logK_c - 1/T değerleri

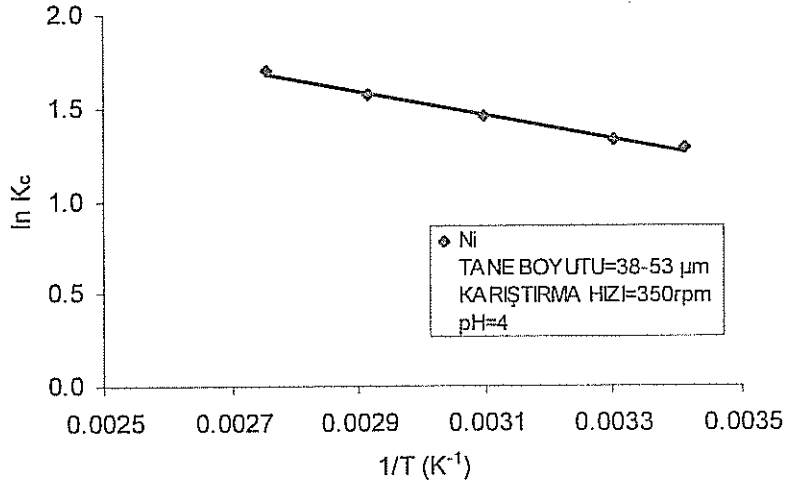
Tablo 5.74. Cd⁺² iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

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

Tablo 5.75. Cd⁺² iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Cd ⁺² iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG^0 (kJ/mol)					ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
	293	303	323	343	363		
Sıcaklık, T (K)	293	303	323	343	363	13.29	7.06
Valeks Reçinesi	-4.02	-4.38	-5.68	-6.84	-8.06	13.29	7.06

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



Şekil 5.94. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c - 1/T$ değerleri

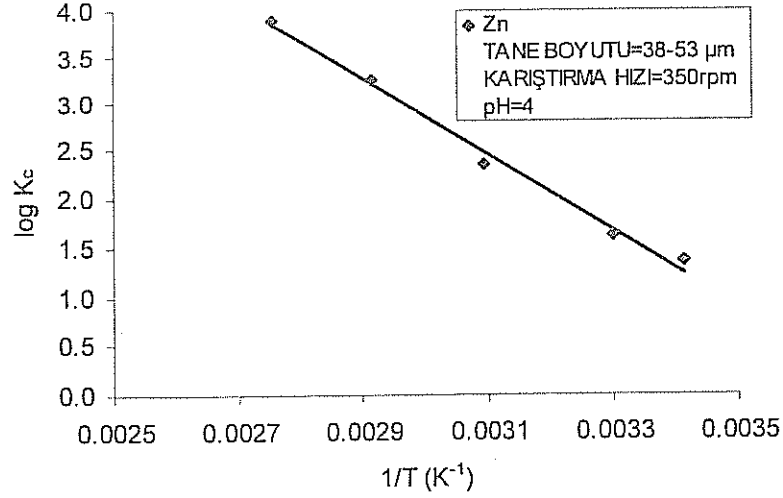
Tablo 5.76. Ni^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

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

Tablo 5.77. Ni^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Ni^{+2} iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG^0 (kJ/mol)					ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
	293	303	323	343	363		
Sıcaklık, T (K)							
Valeks Reçinesi	-3.12	-3.34	-3.89	-4.49	-5.12	5.32	3.45

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



Şekil 5.95. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonunda $\log K_c$ - $1/T$ değerleri

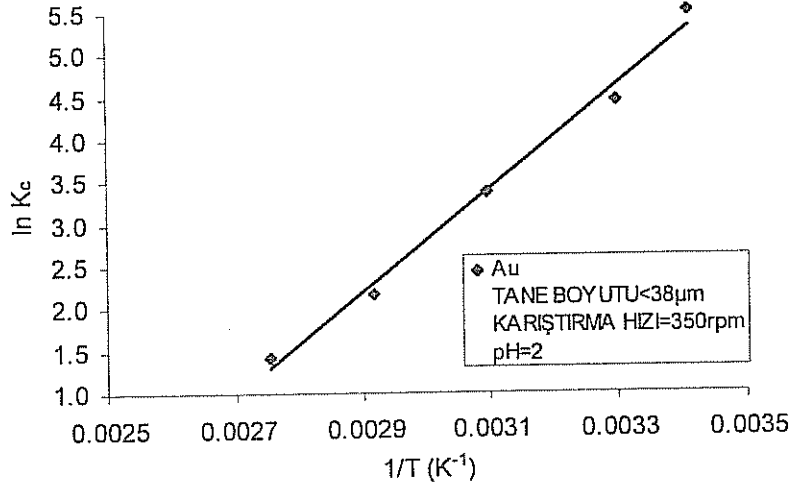
Tablo 5.78. Zn^{+2} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

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 5.79. 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)
	293	303	323	343	363		
Sıcaklık, T (K)							
Valeks Reçinesi	-3.27	-4.08	-6.27	-9.18	-11.58	32.34	120.67

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



Şekil 5.96. Valeks reçinesi üzerinde Au⁺³ iyonu adsorpsiyonunda logK_c - 1/T değerleri

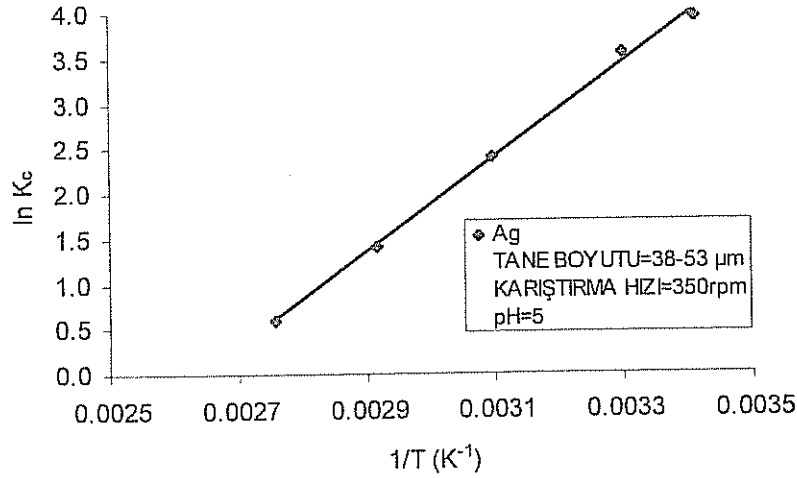
Tablo 5.80. Au⁺³ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

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

Tablo 5.81. Au⁺³ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Au ⁺³ 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		-14.39	-12.27	-10.15	-7.37	-5.55	-50.67	-125.31

Bu sonuçlara göre Au⁺³ iyonunun, valeks reçinesi üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu söylenebilir.



Şekil 5.97. Valeks reçinesi üzerinde Ag⁺ iyonu adsorpsiyonunda logK_c - 1/T değerleri

Tablo 5.82. Ag⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

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

Tablo 5.83. Ag⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Ag ⁺ 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		-9.59	-8.90	-6.45	-4.04	-1.79	-43.17	-113.90

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

Kimyasal termodinamikte Gibbs serbest enerji değişimi, olayın olabilirliğinin bir ölçüsüdür. ΔG⁰ değeri negatifse reaksiyon, doğal olarak gerçekleşecek demektir. Negatif değer büyük olması, reaksiyonun gerçekleşme eğiliminin de büyük olduğunu gösterir. ΔG⁰ değeri -20 kJ mol⁻¹ sınırına kadar bir değer alıyorsa, sorpsiyon siteleri ile metal iyonu arasında elektrostatik bir etkileşim var demektir. Adsorpsiyon, fiziksel bir adsorpsiyondur. Eğer, ΔG⁰ değeri -40kJ

mol^{-1} den daha büyük negatif değerler alıyorsa, koordine bağ teşekkül ediyor demektir ve adsorpsiyon, kimyasal bir adsorpsiyondur.

Adsorpsiyonu incelenen iyonların, termodinamik fonksiyon değerleri, Tablo 5.84' te toplu olarak verilmiştir. İncelenen iyonların tamamı için ΔG^0 değerleri negatif olduğundan, bu iyonların tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonlarının spontane olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 5.84. Adsorpsiyonları incelenen iyonların, termodinamik parametre değerleri

İyon	293K'de ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
Au^{+3}	-14.39	-50.67	-125.31
Ag^+	-9.59	-43.17	-113.90
Cu^{+2}	-6.70	-39.54	-113.13
Pb^{+2}	-5.43	31.84	127.02
Cd^{+2}	-4.02	13.29	7.06
Zn^{+2}	-3.27	32.34	120.67
Ni^{+2}	-3.12	5.32	3.45
Cr^{+6}	-1.90	40.38	143.96

Tablo 5.84' deki ΔG^0 değerleri -20 kJ mol^{-1} den küçüktür. Buna göre metal iyonlarının reçine üzerindeki adsorpsiyonu, elektrostatik çekimle meydana gelmektedir ve olay fiziksel bir adsorpsiyondur (HORSFALL, 2006).

Tabloda verilen ΔG^0 değerleri büyükten küçüğe doğru sıralanırsa, metallerin adsorpsiyon eğilim sırası elde edilmiş olur.

<u>Au > Ag > Cu ></u>	<u>Pb</u>	<u>> Cd > Zn ></u>	<u>Ni ></u>	<u>Cr</u>
1B	4A	2B	8B	6B

Bu sıraya göre adsorplanma eğilimi en yüksek olan ilk 3 atom Au, Ag ve Cu' dır. Bu elementler periyodik cetvelde 1B grubunda yer alırlar. Tablodan görüldüğü gibi bunların ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri de ortak olarak negatiftir. Bu değerlerin negatif olması adsorpsiyon eğilimini

arttırmaktadır. Cd ve Zn, 2B grubunda bulunmaktadır. Geçiş metalleri için “aynı grupta yer alan atomların adsorpsiyon eğilimleri, grupta aşağıya doğru inildikçe artmaktadır” şeklinde bir genelleme yapılabilir.

Adsorpsiyonu incelenen Au, Ag ve Cu hariç diğer bütün iyonların ΔG^0 değerleri sıcaklık arttıkça daha büyük negatif bir değer almaktadır. Bu durum Au, Ag ve Cu adsorpsiyonun ekzotermik, diğerlerinin endotermik olması ile ilgilidir. Au, Ag ve Cu iyonlarının adsorpsiyon eğilimleri; sıcaklık arttıkça azalmakta, diğerlerinde ise sıcaklık arttıkça artmaktadır.

Tablo 5.84 incelenecek olursa, Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve Cr^{+6} iyonlarının adsorpsiyonlarının endotermik olduğu görülür. Endotermik adsorpsiyon adsorbat ile adsorbent arasında zayıf bir bağlanmaya işaret eder. Genellikle difüzyonun etkili olduğu adsorpsiyon prosesleri endotermik karakterlidir. Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve Cr^{+6} iyonlarının adsorpsiyonlarının yüksek sıcaklıklarda artmasının nedeni iyonların yüksek sıcaklıkta daha çok difüzenmesi veya yeni aktif sitelerin meydana gelmesiyle ilgilidir. Adsorpsiyonun endotermik olmasının diğer bir nedeni de, iyon değiştirme mekanizması ile meydana gelen adsorpsiyon sırasında hidrojen iyonlarının açığa çıkışı ile ilgilidir. Bu iyonların adsorpsiyonu entropi artışı ile birlikte gerçekleşmektedir. Entalpi değeri, 84 kJ/mol değerinden daha küçük değerler aldığı fiziksel adsorpsiyon, 84-420 kJ/mol değerleri aralığında ise kemisorpsiyon söz konusu olmaktadır. Tablo 5.84’ ten görüldüğü gibi, bu iyonların adsorpsiyon entalpilerinin 84kJ/mol değerinden küçük olduğu ve bu nedenle adsorpsiyonun, fiziksel adsorpsiyon şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, Tablo 5.84’ te görüldüğü gibi, bu iyonların adsorpsiyon entropileri de pozitifdir. ΔS^0 nin pozitif değerleri adsorpsiyon sırasında sıvı-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. İyonların adsorpsiyonu sonucunda, iyonlara koordine olmuş düzenli su moleküllerinin sayısı azalır ve su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Ayrıca, iyon-adsorbent çevresinde serbest su moleküllerinin yeniden yönlendirilmesi ve yapılanması sırasında, mevcut su yapısı yeni ve daha düzensiz hale geçer. Adsorpsiyon sonucunda oluşan yeni düzensiz su yapısı entropinin artışına yol açmaktadır. Entropinin artışının diğer bir nedeni de adsorbe olan iyon mol sayısı başına 2 mol hidrojen iyonunun açığa çıkması ile ilgilidir.

Tablo 5.84’ ten, Au^{+3} , Ag^+ , Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu ekzotermik olduğu anlaşılmaktadır. Bu iyonların adsorpsiyonlarının ekzotermik olmasının nedeni, bu iyonların reçine üzerinde

indirgenerek metalik hale geçtikten sonra adsorplanmasından ileri gelmektedir. Adsorpsiyon entropilerinin negatif olması da bu mekanizmayı desteklemektedir. İyonların indirgenerek metalik hale geçmesi adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ayırım yüzeyi üzerinde entropinin azalmasına yol açmaktadır (CESTARI, 1099) (DEBNATH, 2007) (RAYMON, 1998) (HUANG, 2007) (AL-DEGS, 2008) (SALES, 2007) (XIE, 2007).

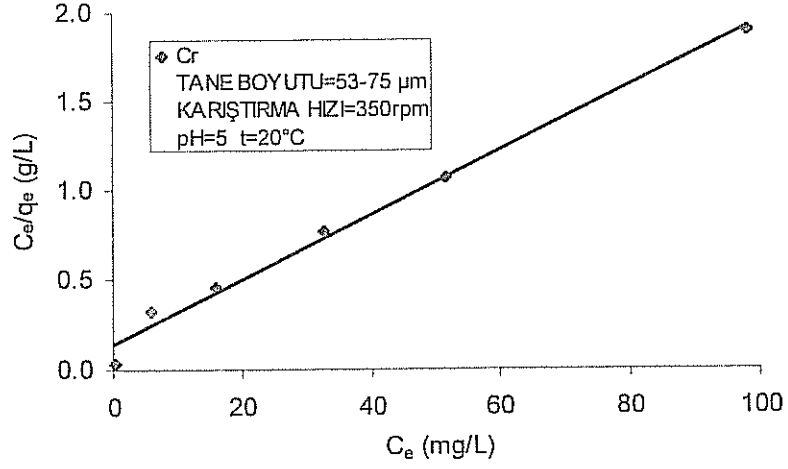
5.6. Adsorpsiyon İzotermalarının Deneysel Verilere Uygulanması

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

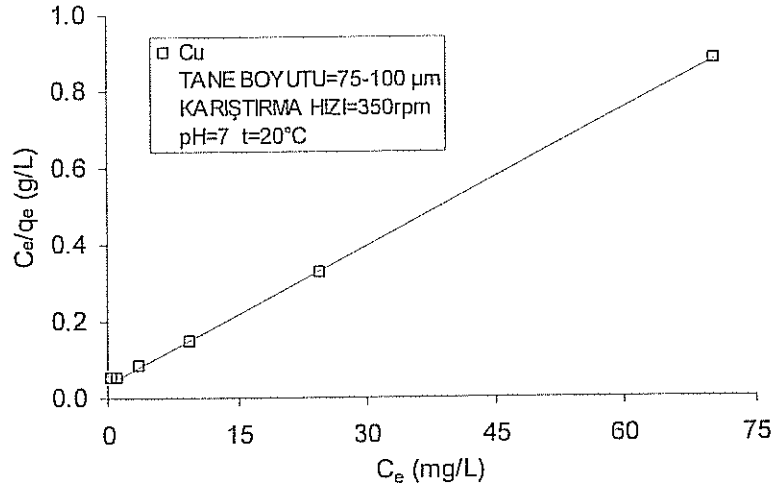
5.6.1. Langmuir izotermi

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

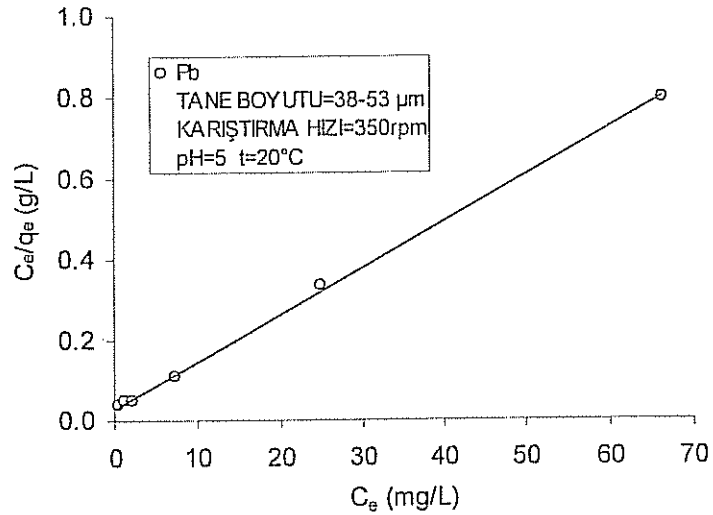
Şekil 5.98-5.105' te, incelenen iyonlar için C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafikler verilmiştir. Adsorpsiyon çalışması yapılan tüm metal iyonlarının, hesaplanan izoterm sabitleri, Tablo 5.85' te sunulmuştur.



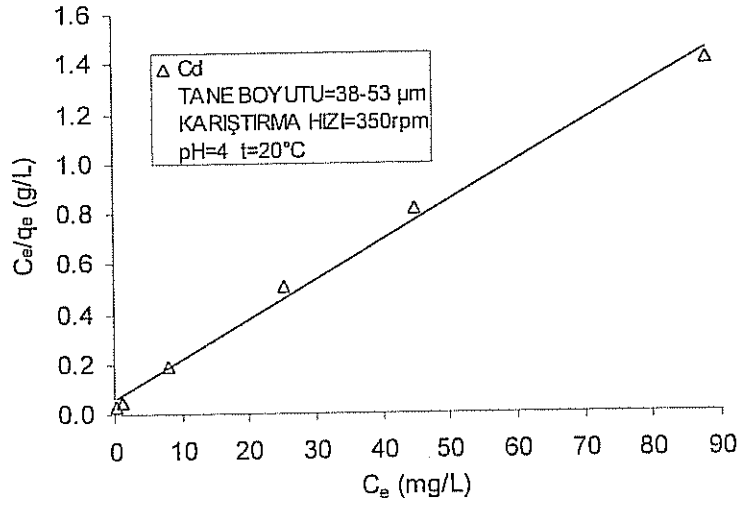
Şekil 5.98. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



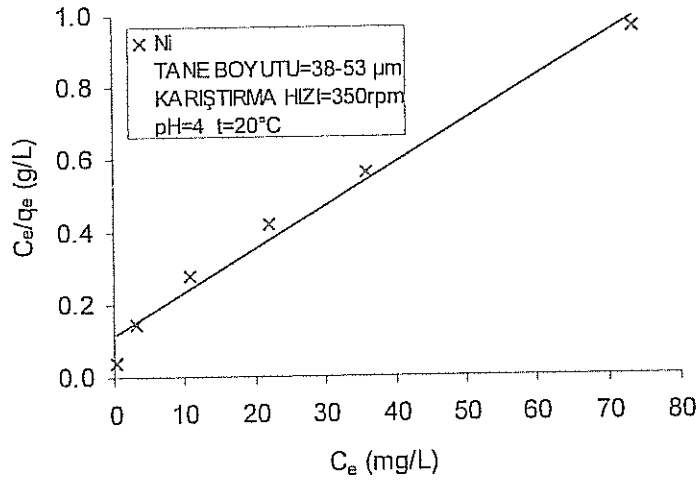
Şekil 5.99. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



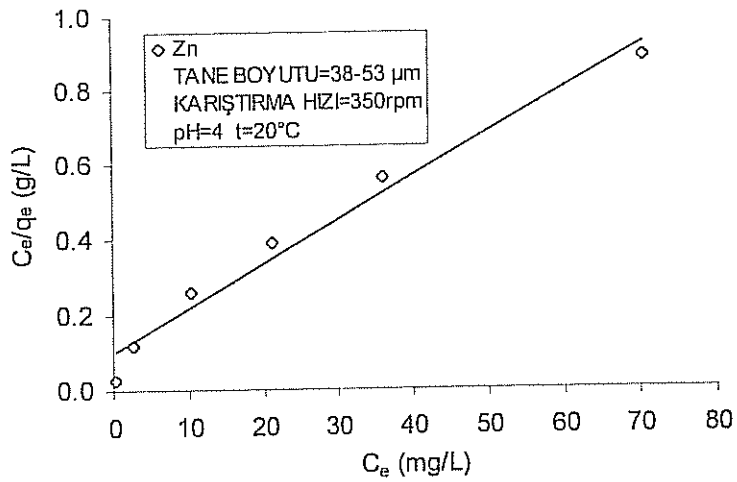
Şekil 5.100. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



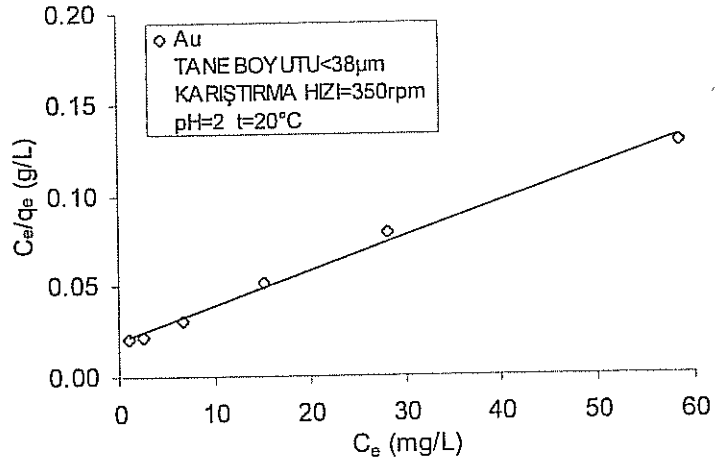
Şekil 5.101. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



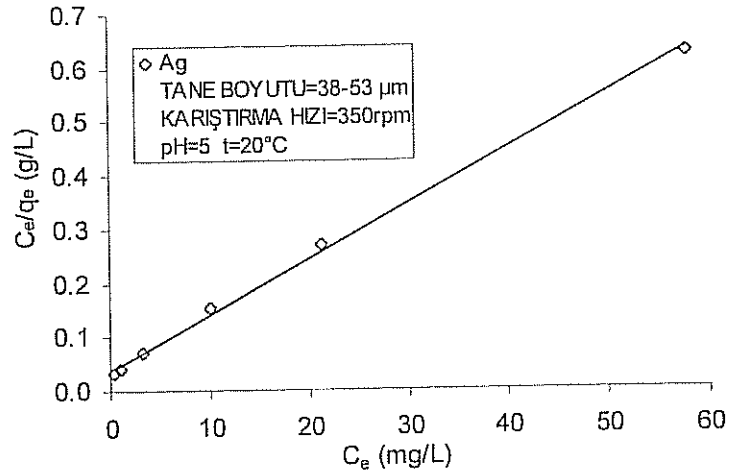
Şekil 5.102. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 5.103. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

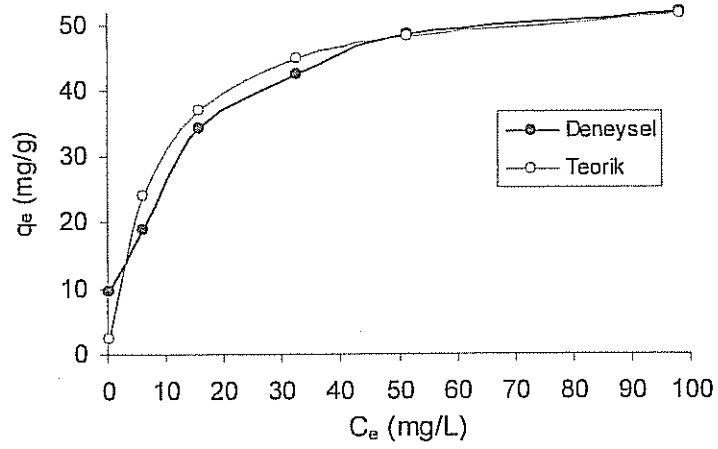


Şekil 5.104. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

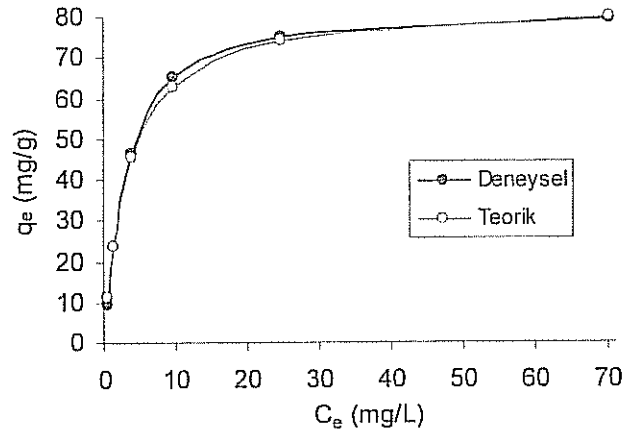


Şekil 5.105. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

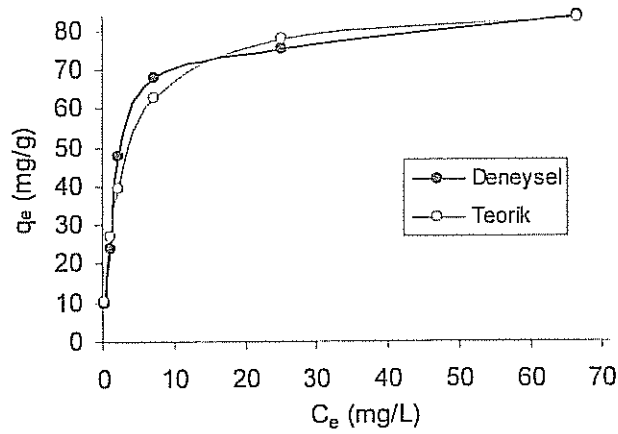
Ayrıca, incelenen her metal iyonu için, Langmuir izoterm sabitleri olan K_L ve a_L değerleri ile hesaplanan q_{teorik} değerleri ile $q_{deneysel}$ verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.106-5.113' te verilmiştir.



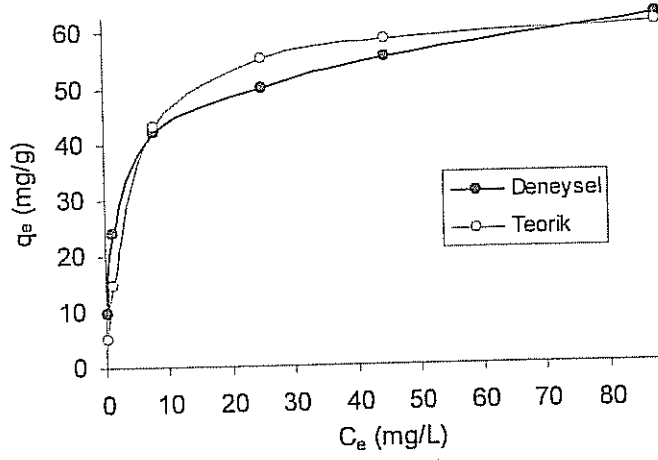
Şekil 5.106. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr⁺⁶ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



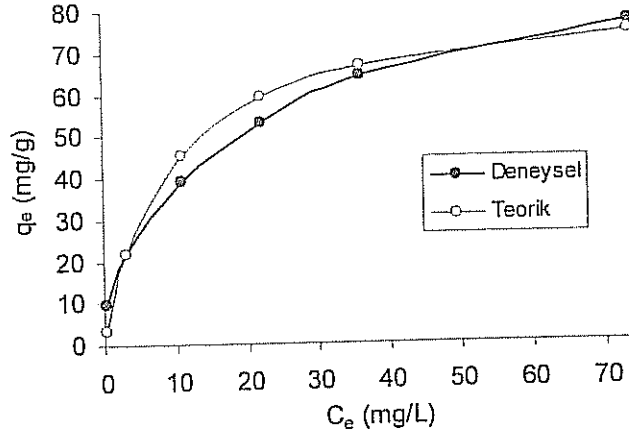
Şekil 5.107. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



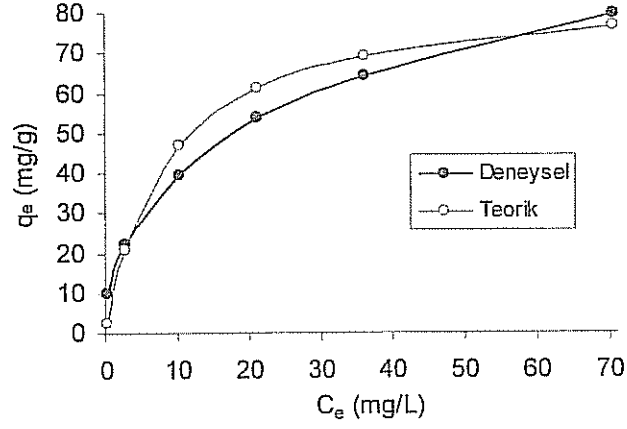
Şekil 5.108. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



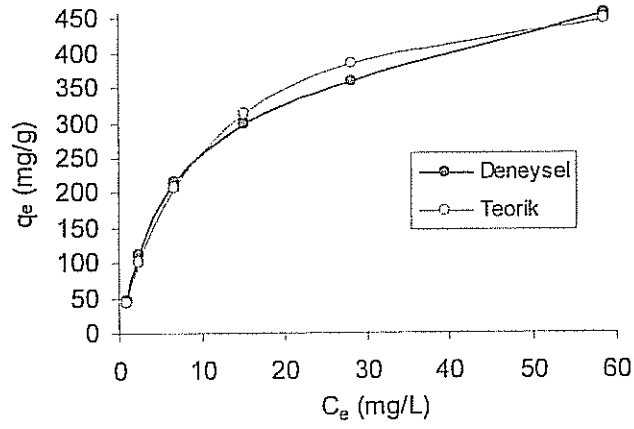
Şekil 5.109. Valeks reçinesi üzerinde Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



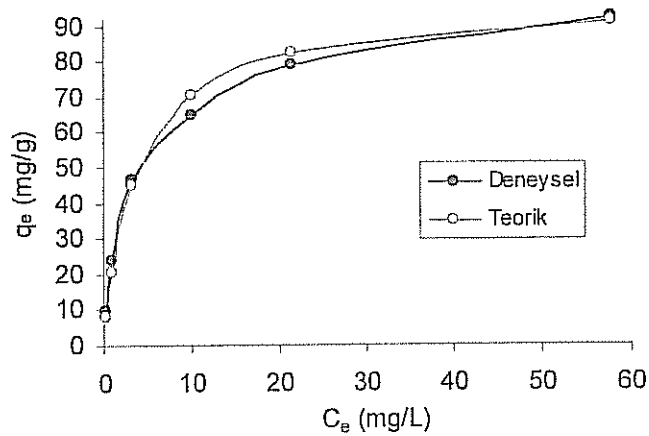
Şekil 5.110. Valeks reçinesi üzerinde Ni²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



Şekil 5.111. Valeks reçinesi üzerinde Zn⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



Şekil 5.112. Valeks reçinesi üzerinde Au⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi



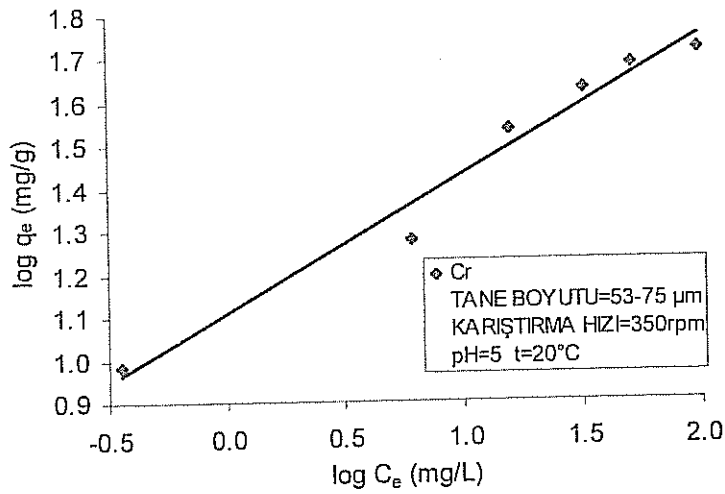
Şekil 5.113. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi

Şekil 5.106-5.113' ten görüldüğü gibi, deneysel veriler Langmuir modelleri ile uyum sağlamaktadır.

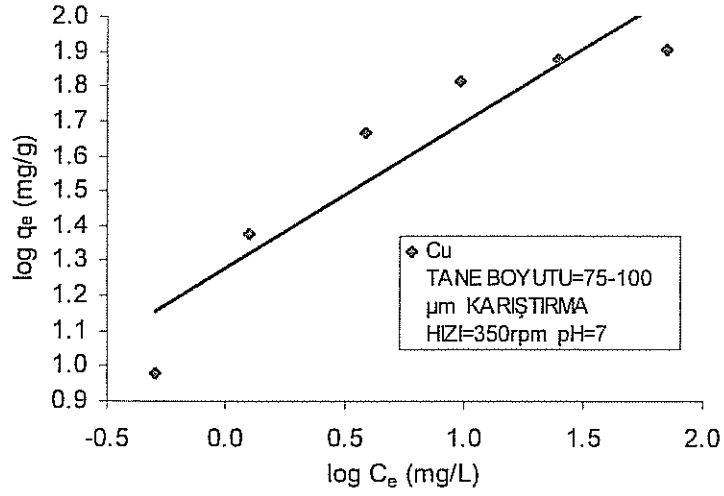
5.6.2. Freundlich izotermi

(3.3) numaralı denklem kullanılarak Freundlich sabitleri hesaplanmıştır.

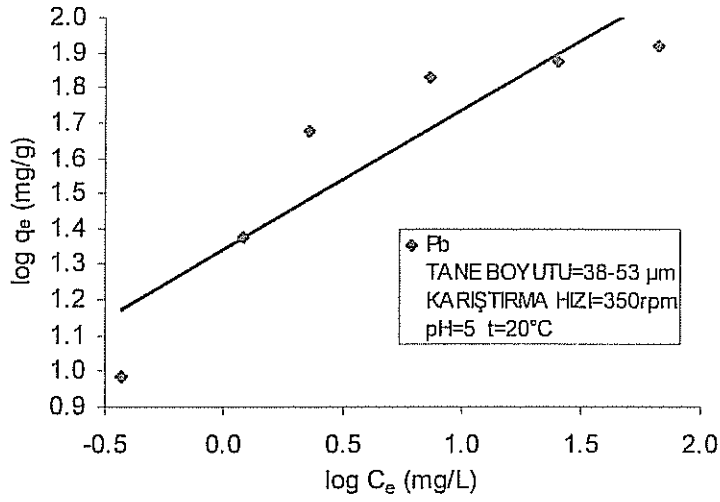
Şekil 5.114-5.121' de $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafikler görülmektedir. Bu grafiklerden bulunan sabitler Tablo 85' te verilmiştir.



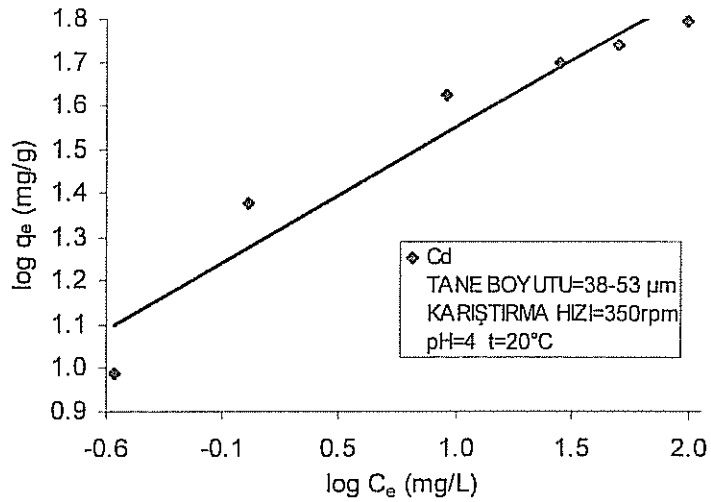
Şekil 5.114. Kebrakol reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



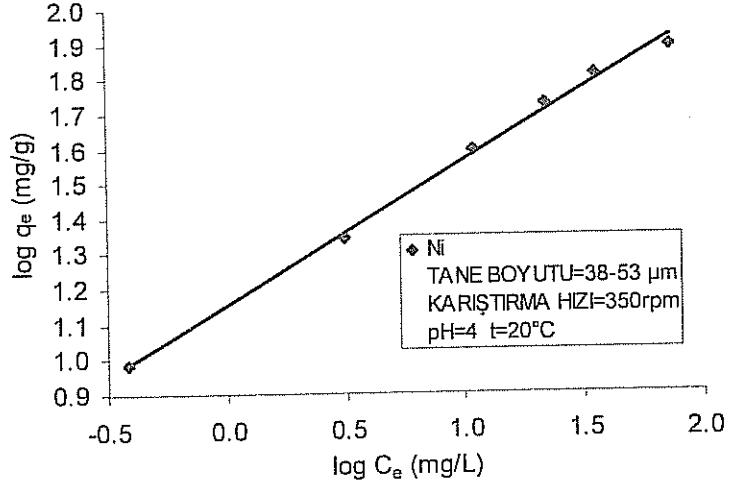
Şekil 5.115. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



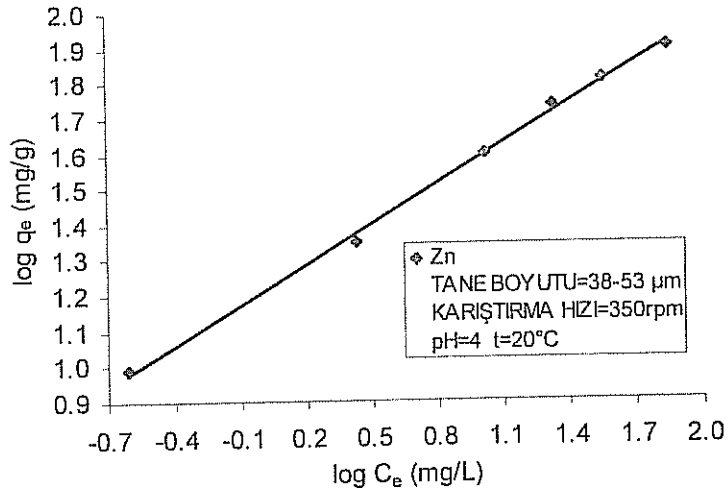
Şekil 5.116. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



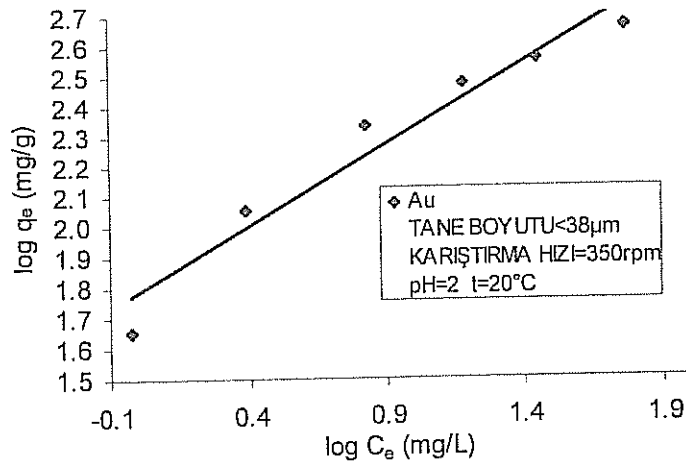
Şekil 5.117. Valeks reçinesi üzerinde Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



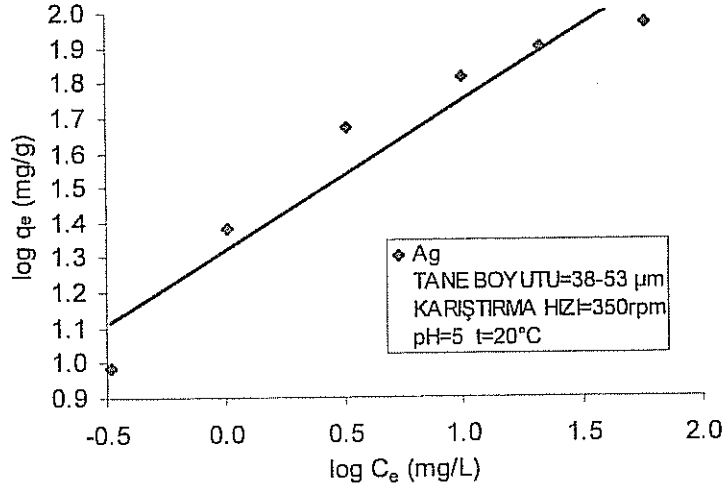
Şekil 5.118. Valeks reçinesi üzerinde Ni⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 5.119. Valeks reçinesi üzerinde Zn⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

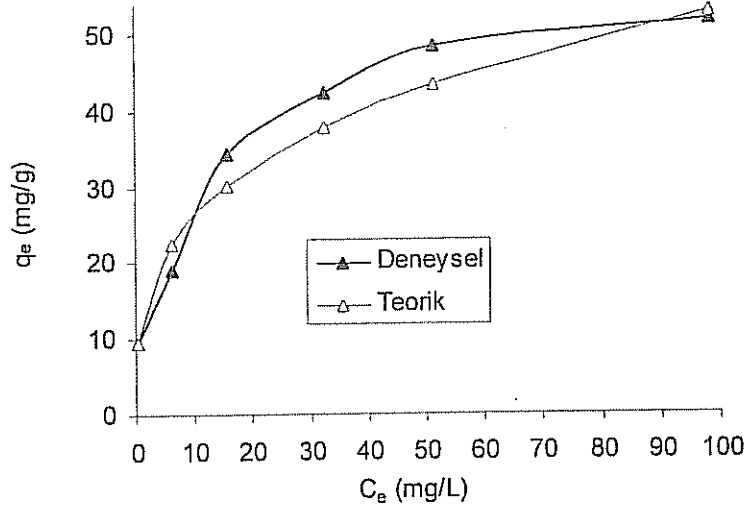


Şekil 5.120. Valeks reçinesi üzerinde Au⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

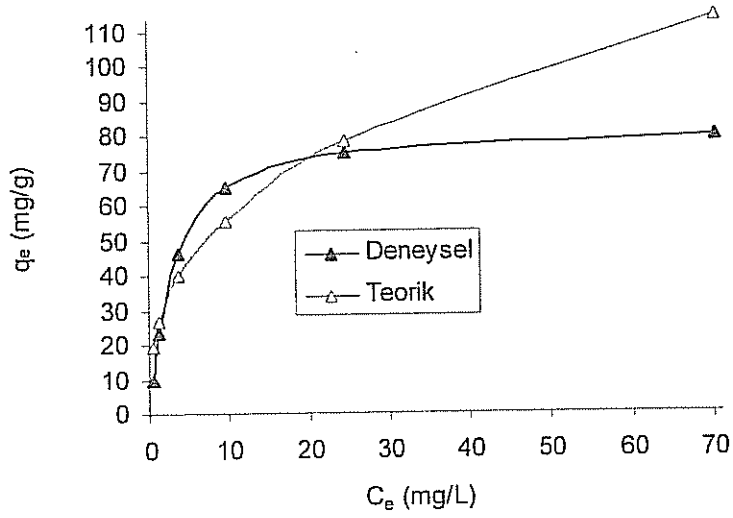


Şekil 5.121. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

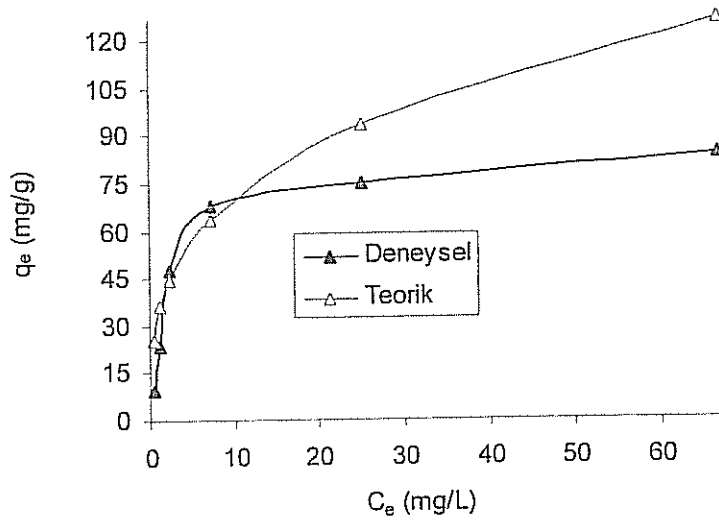
İncelenen her metal iyonu için, deneysel veriler kullanılarak elde edilen Freundlich izoterm sabitleri ile hesaplanan q_{teorik} değerleri ile $q_{deneysel}$ verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.122-5.129' da verilmiştir.



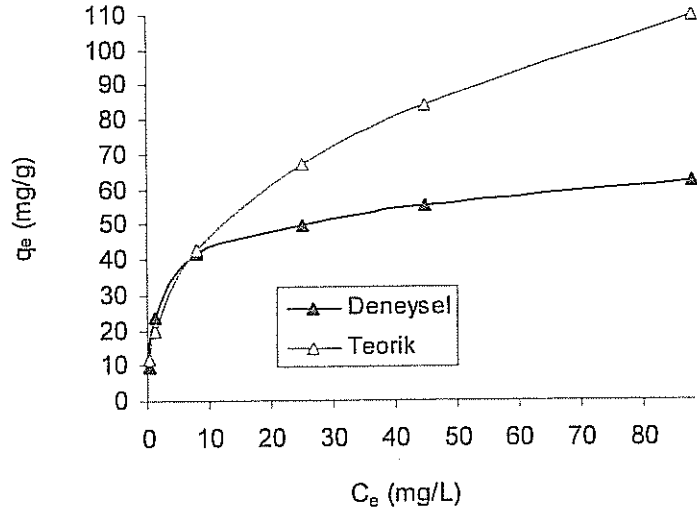
Şekil 5.122. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



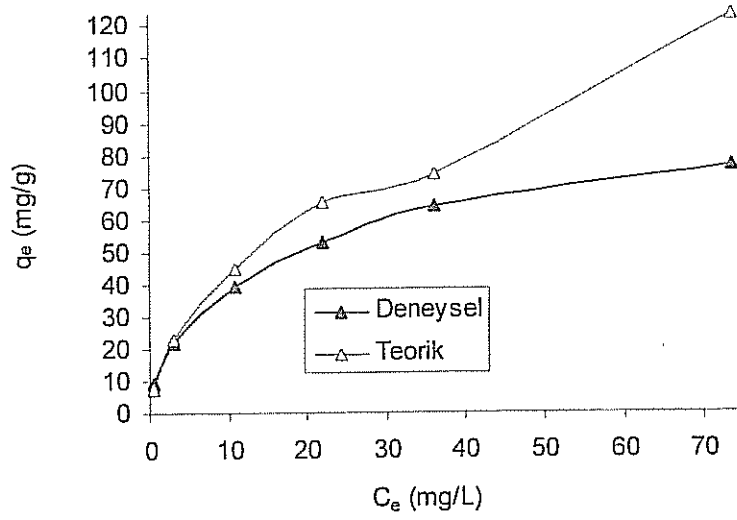
Şekil 5.123. Kebrakol reçinesi üzerinde Cu⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



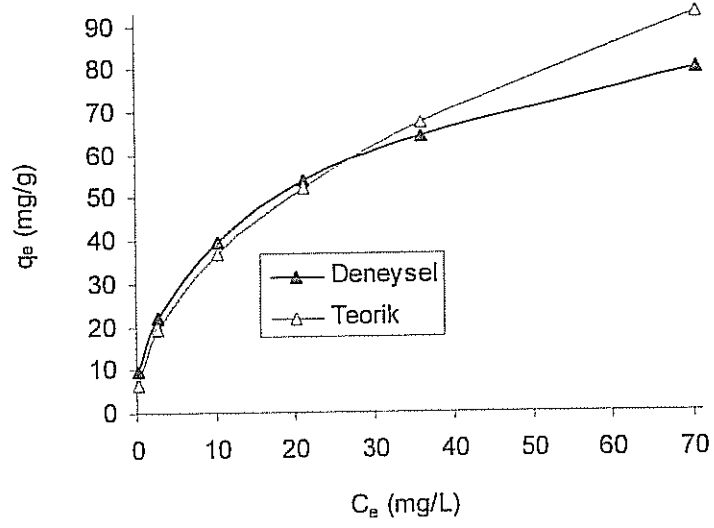
Şekil 5.124. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



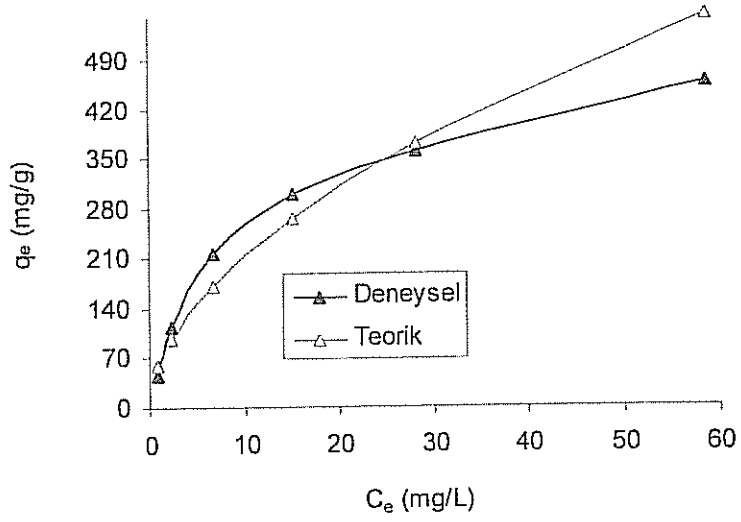
Şekil 5.125. Valeks reçinesi üzerinde Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



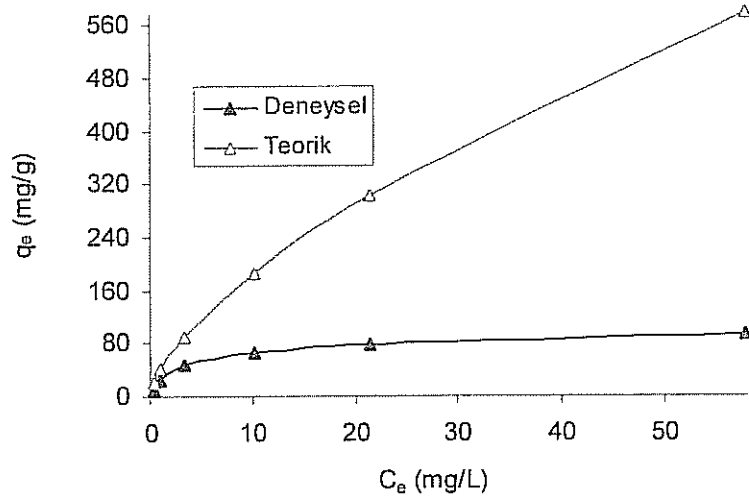
Şekil 5.126. Valeks reçinesi üzerinde Ni²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



Şekil 5.127. Valeks reçinesi üzerinde Zn⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi



Şekil 5.128. Valeks reçinesi üzerinde Au⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi

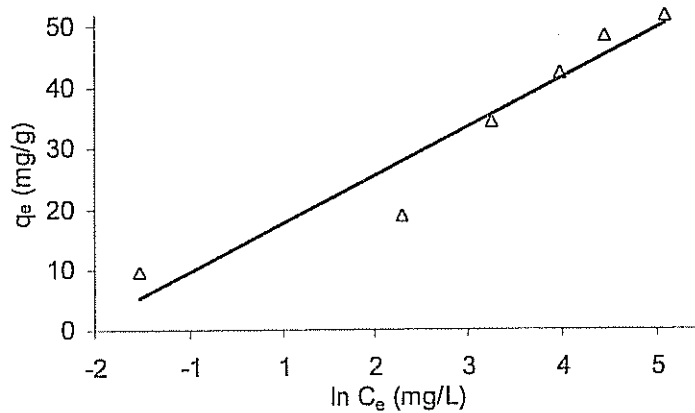


Şekil 5.129. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi

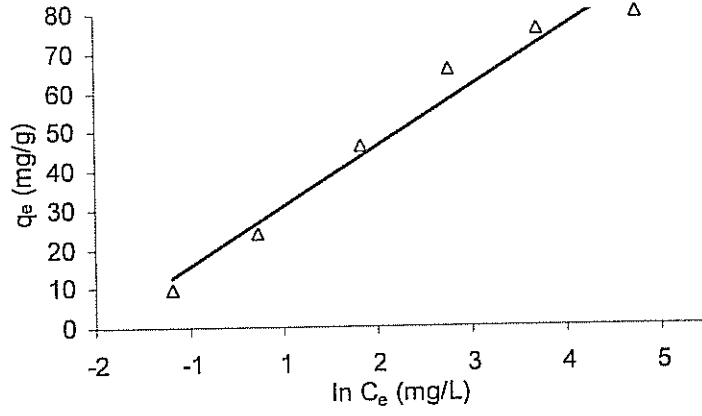
Şekil 5.122-5.129' dan görüldüğü gibi deneysel verilerle Freundlich modelleri, Ni ve Zn iyonları ile uyum sağlamış, bu iyonlarının haricindeki diğer metal iyonlarıyla pek uyum sağlamamıştır.

5.6.3. Temkin izotermi

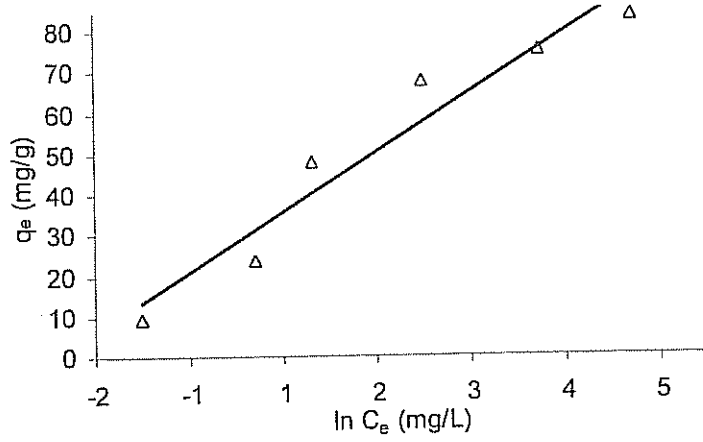
(3.4) numaralı eşitlik kullanılarak Temkin sabitleri; A ve B hesaplanmıştır. Sabitleri bulmak için q_e ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafikler Şekil 5.130-5.137' de ve grafiklerden bulunan sabitler Tablo 85' te verilmiştir.



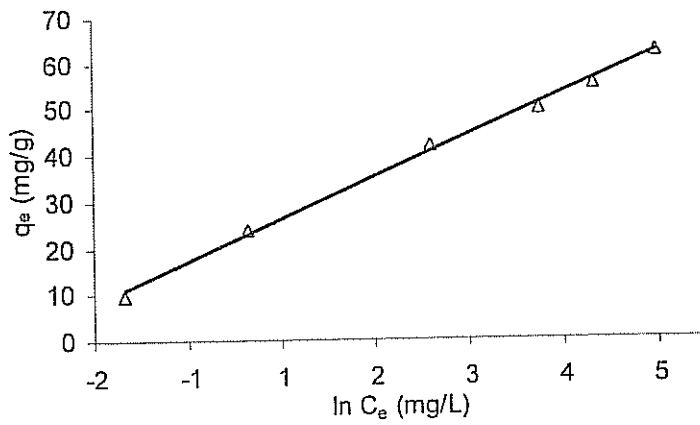
Şekil 5.130. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi



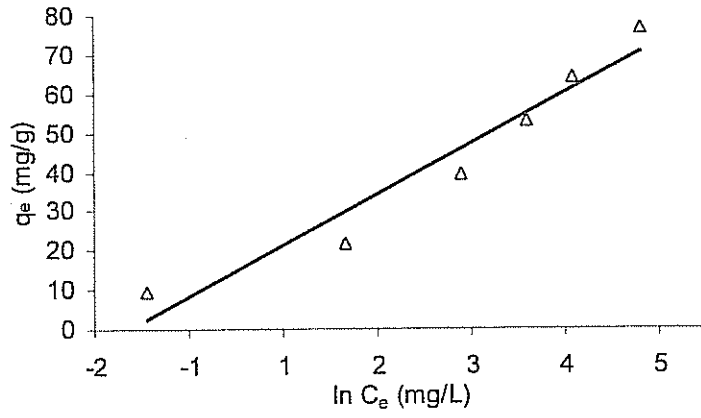
Şekil 5.131. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi



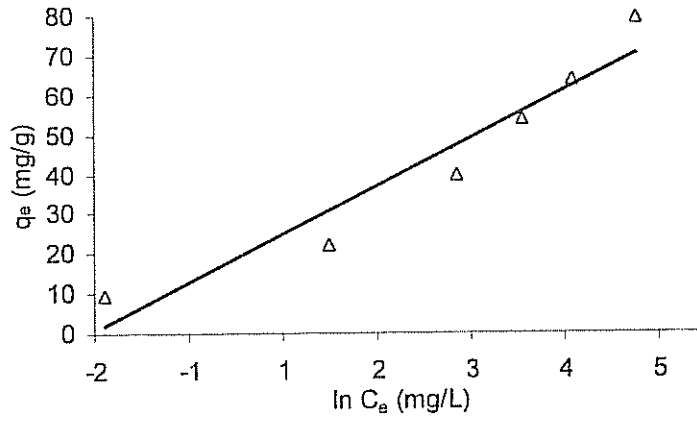
Şekil 5.132. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi



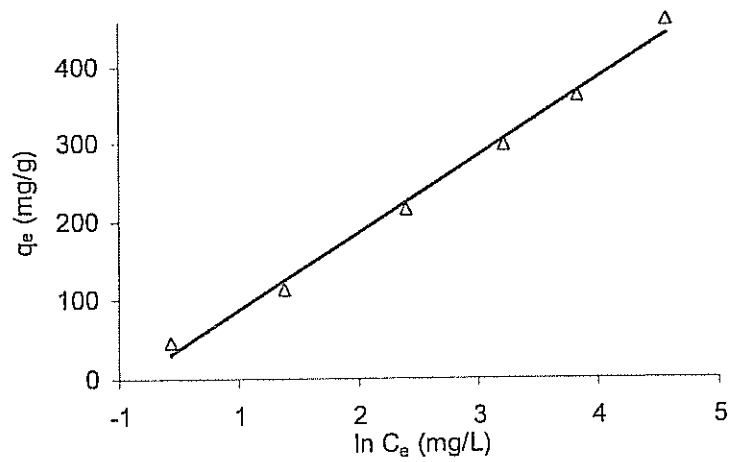
Şekil 5.133. Valeks reçinesi üzerinde Cd⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi



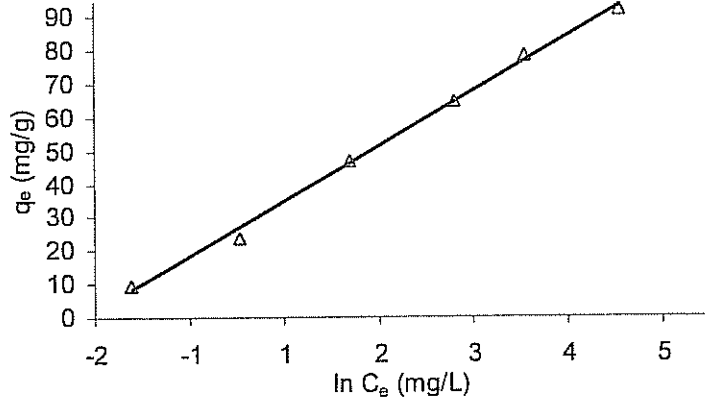
Şekil 5.134. Valeks reçinesi üzerinde Ni⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi



Şekil 5.135. Valeks reçinesi üzerinde Zn⁺² iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi

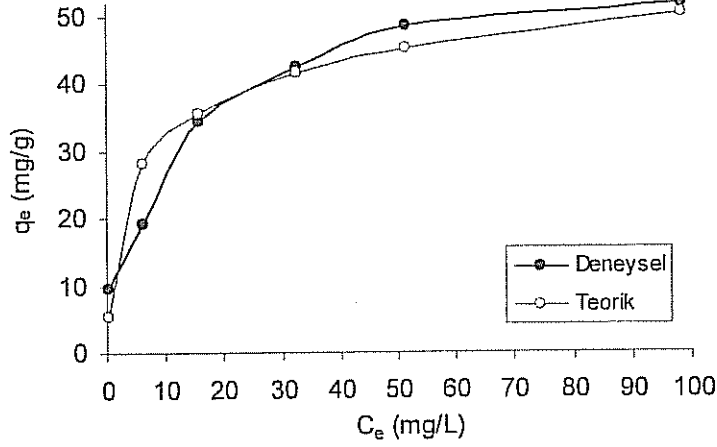


Şekil 5.136. Valeks reçinesi üzerinde Au⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi

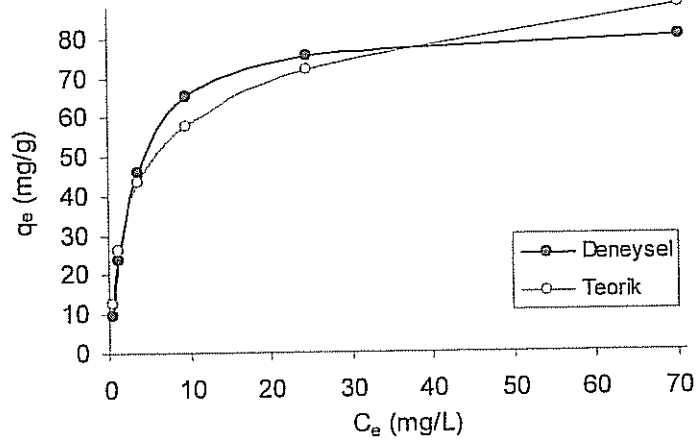


Şekil 5.137. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Temkin izotermi

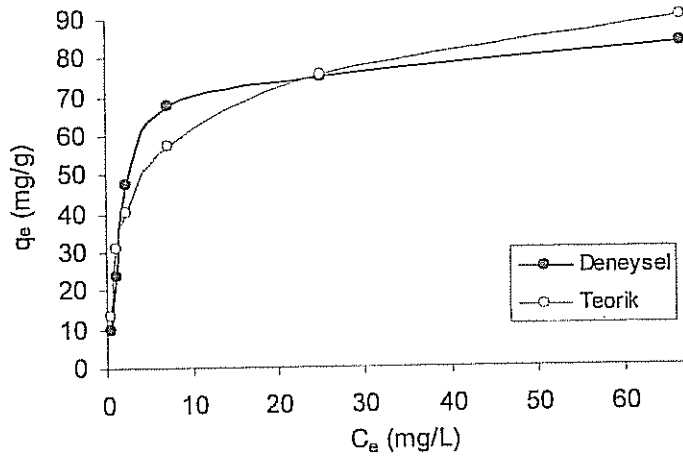
İncelenen her metal iyonu için, deneysel veriler kullanılarak elde edilen Temkin izoterm sabitleri ile hesaplanan q_{teorik} değerleri ile $q_{deneysel}$ verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.138-5.145' te verilmiştir.



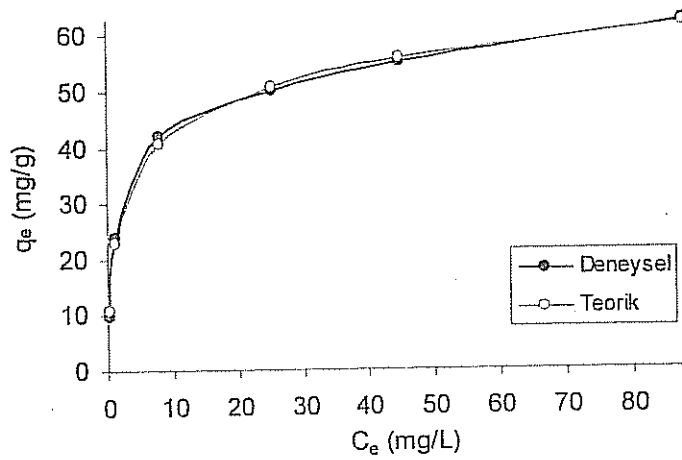
Şekil 5.138. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



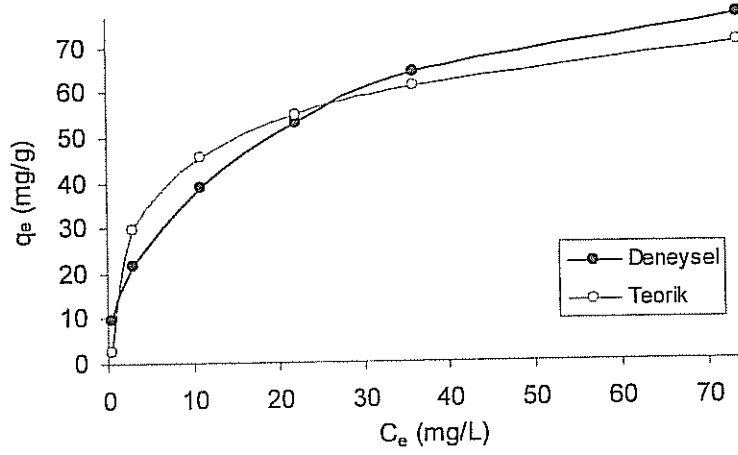
Şekil 5.139. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



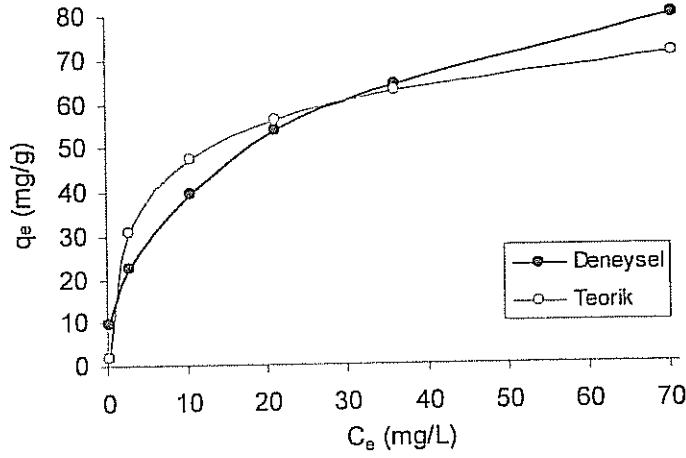
Şekil 5.140. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



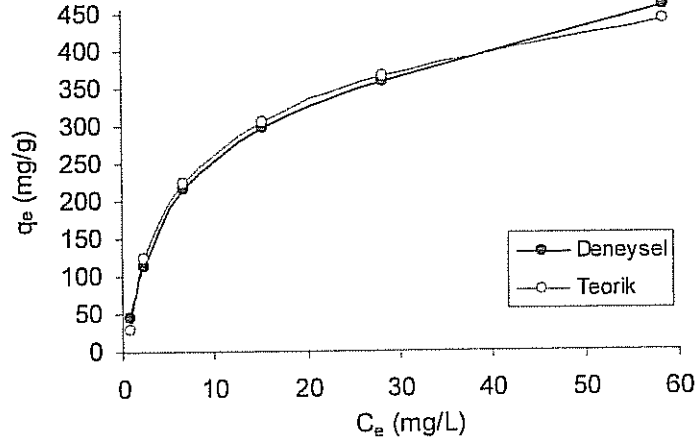
Şekil 5.141. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



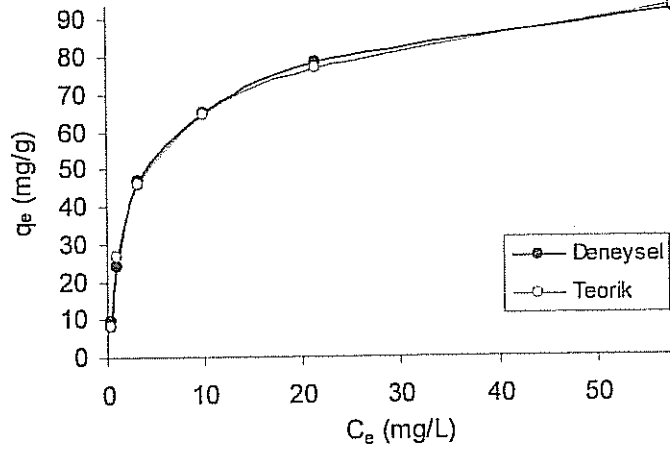
Şekil 5.142. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



Şekil 5.143. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi



Şekil 5.144. Valeks reçinesi üzerinde Au⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi

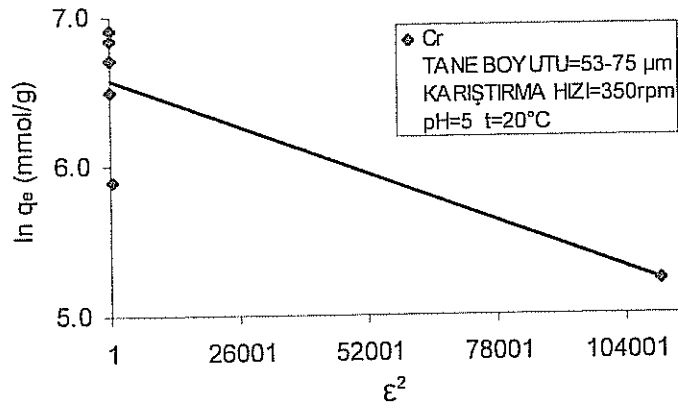


Şekil 5.145. Valeks reçinesi üzerinde Ag⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi

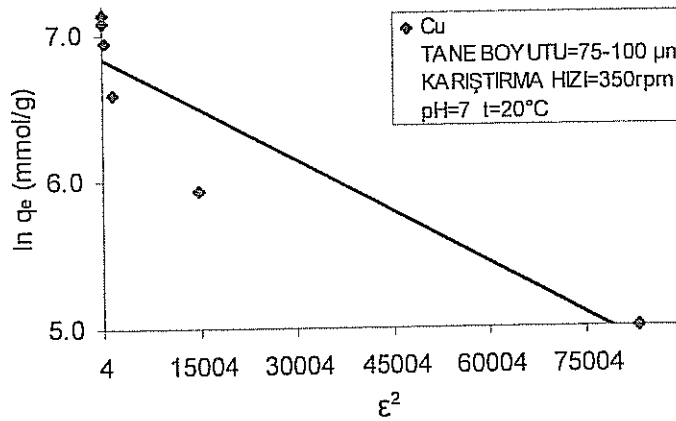
Şekil 5.138-5.145' ten görüldüğü gibi deneysel verilerle Temkin modelleri; Cd, Au ve Ag iyonları ile uyum sağlamış, bu iyonlarının haricindeki diğer metal iyonlarıyla pek uyum sağlamamıştır.

5.6.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

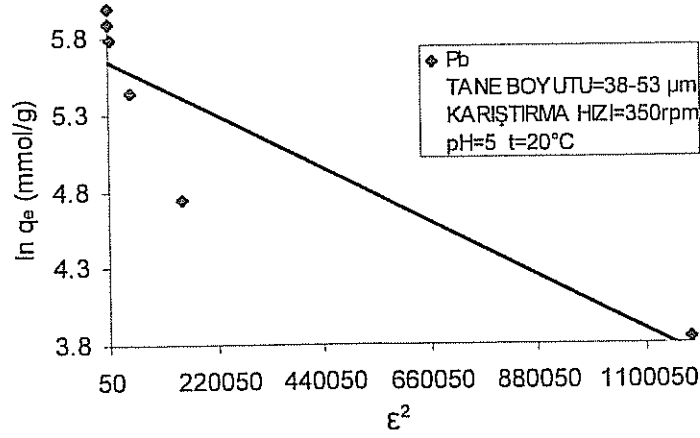
Tüm metal iyonları için, (3.6) ve (3.7) eşitliklerine göre hesaplanan ϵ^2 ile $\ln q_e$ değerleri arasında çizilen grafikler Şekil 5.146-5.153' te ve grafiklerden bulunan sabitler Tablo 85' te verilmiştir.



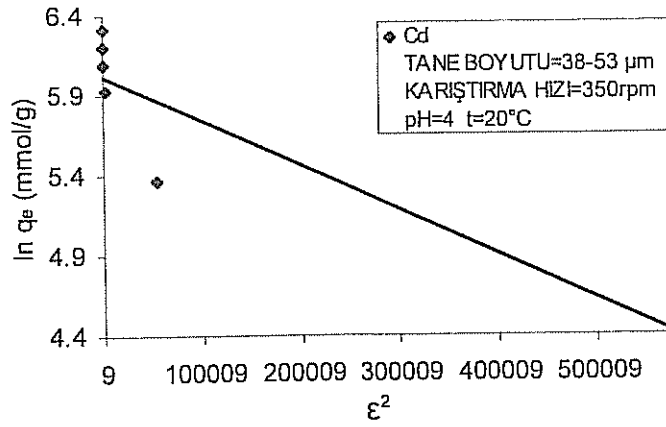
Şekil 5.146. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



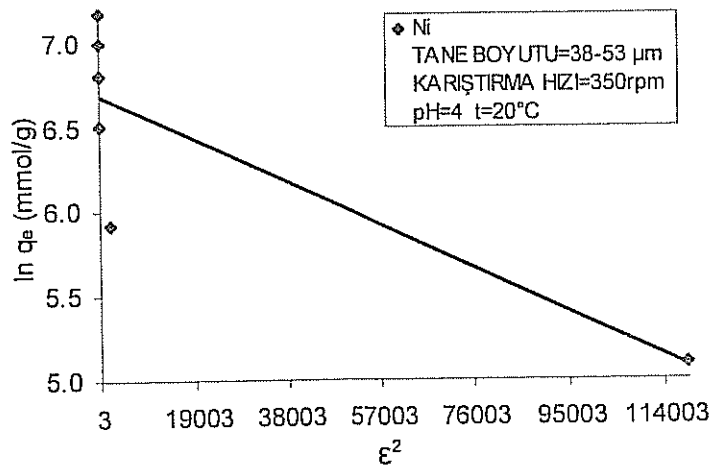
Şekil 5.147. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



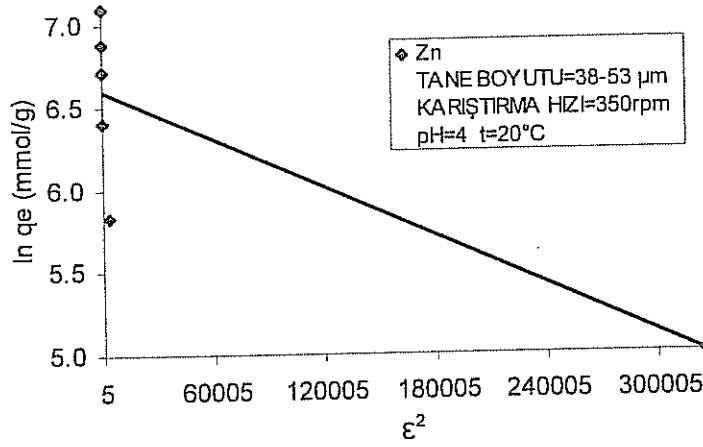
Şekil 5.148. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



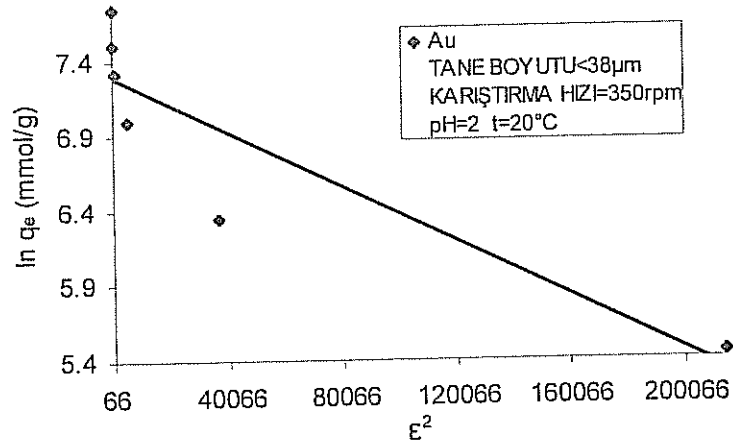
Şekil 5.149. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



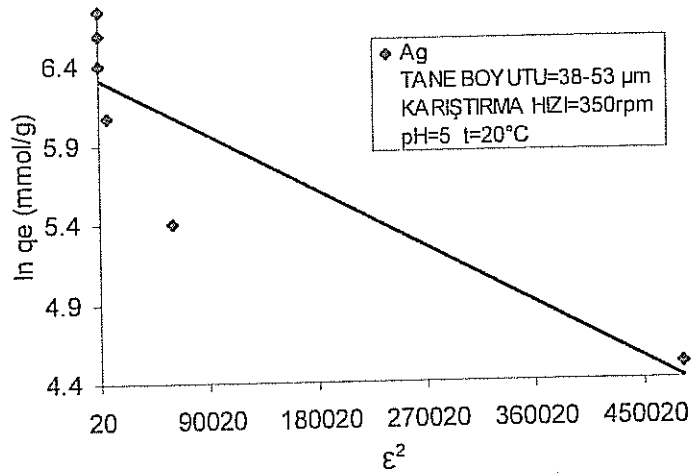
Şekil 5.150. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 5.151. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 5.152. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 5.153. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi

Tablo 5.85. Metal iyonları için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine ait sonuçlar

		Langmuir izotermi				Freundlich izotermi			Temkin izotermi			Dubinin-Radush. izo.		
		a_L (L/mg)	K_L (L/g)	Q_0 (mg/g)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2	B	A (L/g)	R^2	q_m (mmol/g)	β (mmol ² /J ²)	R^2
Keb1	Cr ⁺⁶	0.126	7.013	55.556	0.991	13.002	3.262	0.971	7.979	5.511	0.918	712.728	-1.E-05	0.700
Keb1	Cu ⁺²	0.317	26.455	83.333	0.999	24.769	2.786	0.858	15.202	4.574	0.960	924.266	-2.E-05	0.844
Keb2	Pb ⁺²	0.372	32.051	86.207	0.999	34.308	3.213	0.828	14.743	6.719	0.939	285.231	-2.E-06	0.808
Valeks	Cd ⁺²	0.267	16.920	63.291	0.995	18.793	2.539	0.925	9.029	10.894	0.997	410.141	-3.E-06	0.839
Valeks	Ni ⁺²	0.110	9.200	83.333	0.982	12.691	1.891	0.996	12.914	3.152	0.937	802.154	-1.E-05	0.696
Valeks	Zn ⁺²	0.118	10.111	85.470	0.974	12.117	2.093	0.998	12.150	4.738	0.919	730.844	-5.E-06	0.691
Valeks	Au ⁺³	0.097	51.020	526.316	0.994	60.926	1.844	0.947	99.299	1.432	0.993	1462.204	-9.E-06	0.813
Valeks	Ag ⁺	0.263	25.575	97.087	0.998	41.773	1.544	0.925	16.471	5.028	0.997	552.747	-4.E-06	0.788

Tablo 5.85' ten, Cd⁺², Ag⁺, Cu⁺², Cr⁺⁶, Pb⁺² metal iyonları için Langmuir denkleminin korelasyon katsayılarının 0.99' dan büyük olduğu görülmektedir. Cd⁺², Au⁺³, Ag⁺, Cu⁺², Cr⁺⁶, Pb⁺² iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Langmuir denklemine çok iyi uyum sağlamaktadır. Langmuir izotermine uygunluğu, adsorbentin yüzeyindeki sorpsiyon sitelerinin homojen olduğunu gösterir. Tablo 5.85' ten, tüm metal iyonları için tek tabaka doyma kapasitelerinin (Q_0) yüksek olduğu görülür. Tanin reçinelerinin Au⁺³ ve Ag⁺ iyonlarını adsorplama kapasiteleri çok yüksektir.

Tablo 5.85' ten görüldüğü gibi, Ni⁺² ve Zn⁺² iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Freundlich izotermine uymaktadır. Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerji sistemleri için kullanılır. Freundlich denklemindeki K_F sabiti, adsorpsiyondaki bağ mukavemetinin bir ölçüsüdür. K_F değeri büyük olan iyonlara karşı tanin reçinesinin ilgisi daha fazladır. Au⁺³, Pb⁺² ve Ag⁺ iyonlarının K_F değerleri diğerlerinden daha büyüktür. O halde, tanin reçinelerinin bu iyonlara karşı afinitesi fazladır. n değerinin 1 den büyük olması, adsorpsiyonun uygun olduğunu gösterir. Bu duruma göre, adsorpsiyonları incelenen bütün iyonlar, tanin reçineleri üzerindeki uygun bir adsorpsiyon davranışı göstermektedir.

Langmuir izotermi ile tanımlanabilen Cd⁺², Au⁺³ ve Ag⁺ aynı zamanda Temkin izotermine de uyum sağlamaktadır.

Dubinin-Radushkevich denklemi ile hiçbir iyonun izoterm dengesi tanımlanamamaktadır.

5.7. Adsorpsiyon Kinetiklerinin Hesaplanması

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

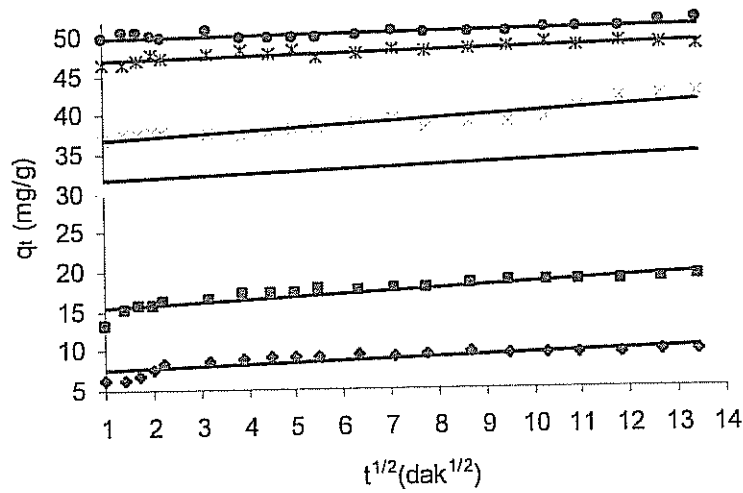
Tanin reçineleriyle metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine, metal iyonu konsantrasyonu ve temas zamanı arasındaki değişim Şekil 5.69-5.76 da verilmiştir. Temas süresi arttıkça adsorbe olan metal iyon miktarı artmaktadır. Şekillerden görüldüğü gibi, denge zamanı ilk iyon konsantrasyonundan bağımsızdır. Fakat ilk 30 dakikada, daha yüksek iyon konsantrasyonlarında, ilk adsorpsiyon hızı daha büyüktür. Çünkü iyonların çözeltiden adsorbent yüzeyine difüzyonu, karıştırma hızı sabit tutulurken, iyon konsantrasyonundan etkilenir. İlk 30 dakikadan sonra, dengeye ulaşmaya kadar adsorpsiyon daha yavaş bir hızda devam eder. İncelenen konsantrasyon aralığında denge zamanı 180 dakika olarak bulunmuştur. Adsorbent dozu arttırılırsa, yüzey alanı artacağı için, adsorpsiyon hızı artar. Ancak, çalışmalarda sabit adsorbent dozu ile çalışılmıştır (1g/L). Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek ve hız dadasını analiz etmek için, uygun kinetik modeli bulmak gerekir.

Bu çalışmada adsorpsiyon kinetiği, farklı kinetik modeller kullanılarak incelenmiştir. İncelenen modeller: partikül içi difüzyon modeli, sahte birinci mertebe modeli, sahte ikinci mertebe modeli, ve Elovich denklemidir. Birçok durumda Lagergren'in birinci mertebe modeli temas süresinin tamamı için adsorpsiyon hızını iyi tanımlayamaz. Bu model daha çok adsorpsiyonun ilk kademesini tanımlayabilir. Birinci mertebe modeli katı-sıvı arasında kurulan reversibl denge reaksiyonlarında daha doğru sonuçlar vermektedir. İkinci mertebe modeli ise, hızı sınırlayan adımın kimyasal adsorpsiyon olduğu durumlarda iyi sonuç vermektedir. Genellikle ikinci mertebe kinetik modeli adsorpsiyon kinetiğini daha iyi tanımlamaktadır. Bu modele göre adsorpsiyon olayı; geçiş metal iyonları ile adsorbent arasında elektron paylaşmasına dayanan elektrostatik güçlerin oluştuğunu varsayar (KALAVATHY, 2005).

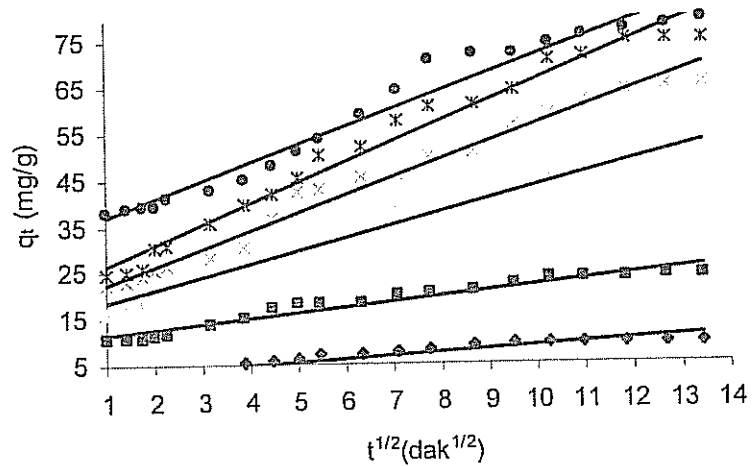
5.7.1. Partiküliçi difüzyon modeli

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

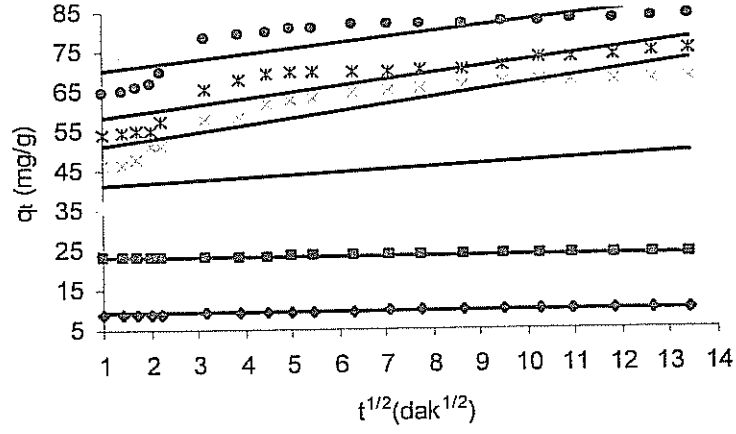
Aşağıda, Şekil 5.154-5.161' de bütün metal iyonları için partiküliçi difüzyon modelinin doğrusal grafikleri görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 5.86-5.93' te verilmiştir.



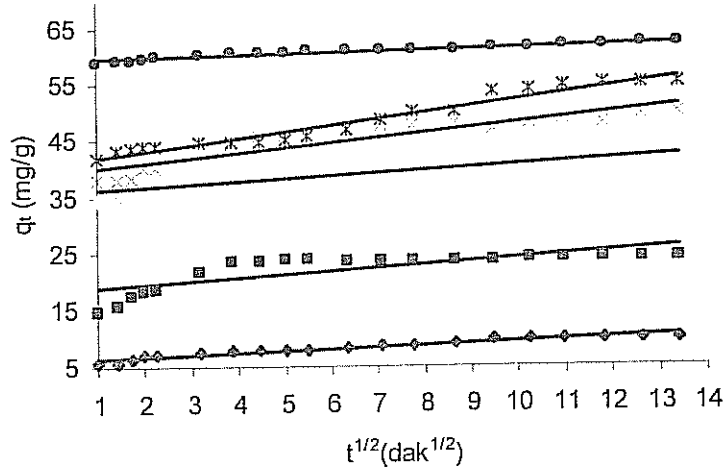
Şekil 5.154. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



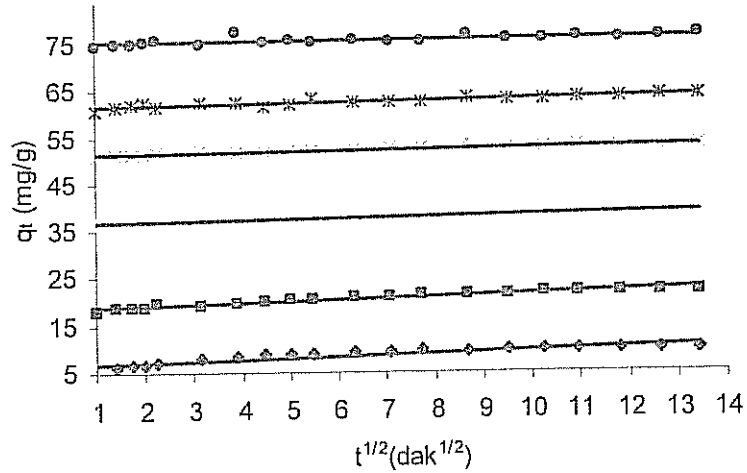
Şekil 5.155. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



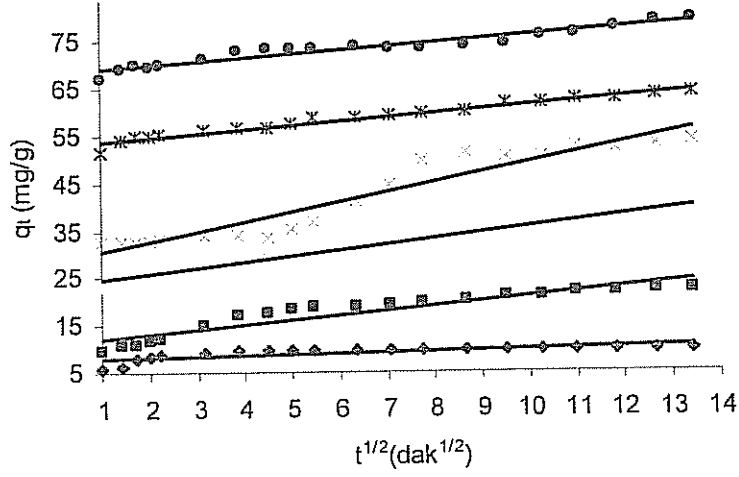
Şekil 5.156. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



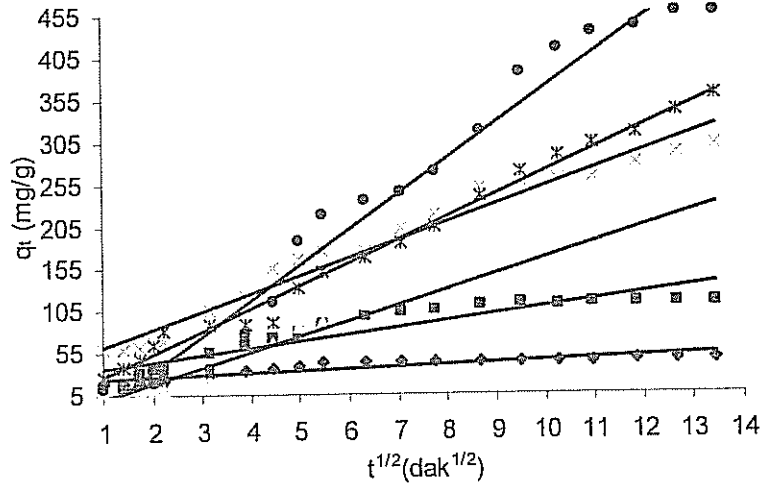
Şekil 5.157. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



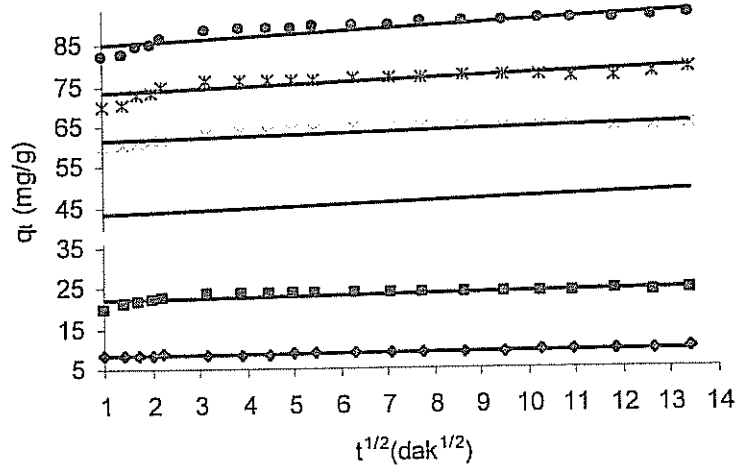
Şekil 5.158. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler



Şekil 5.159. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler

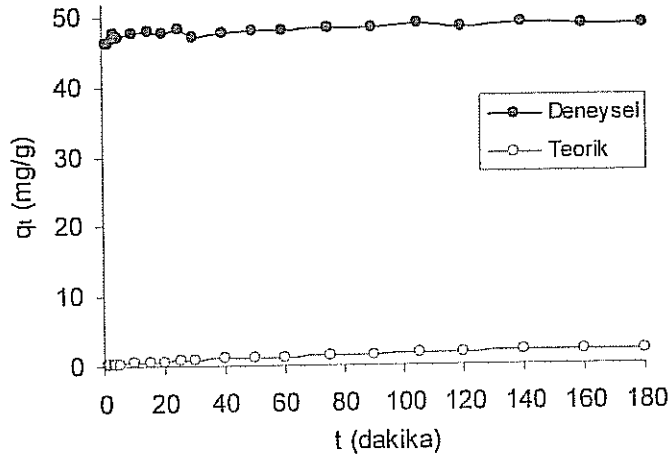


Şekil 5.160. Valeks reçinesi üzerinde Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler

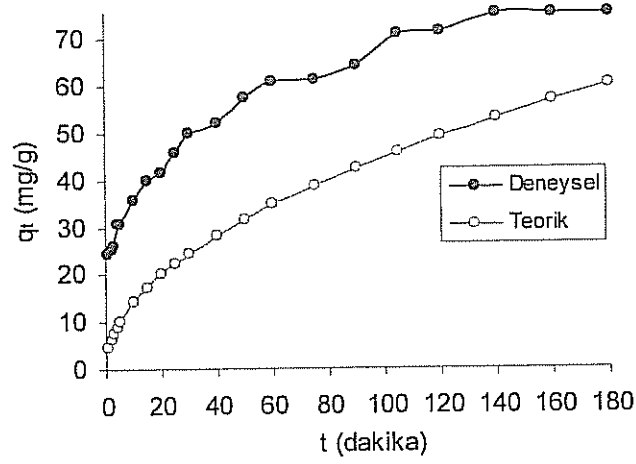


Şekil 5.161. Valeks reçinesi üzerinde Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için partiküliçi difüzyon modeli ile ilgili kinetik parametreler

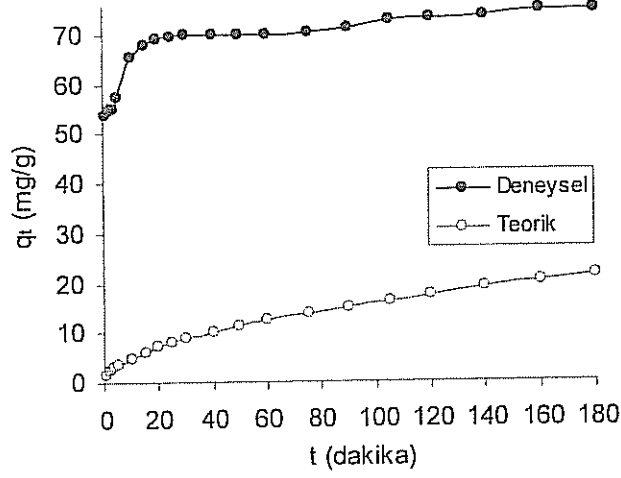
Partiküliçi difüzyon modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 5.162-5.169' da verilmiştir.



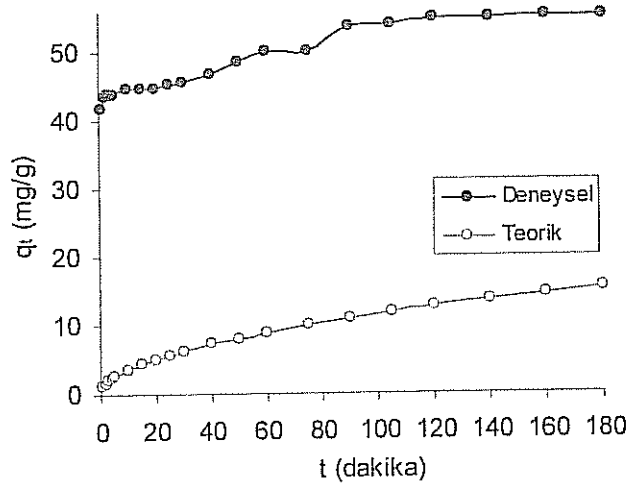
Şekil 5.162. Kebrakol reçinesi üzerinde Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi



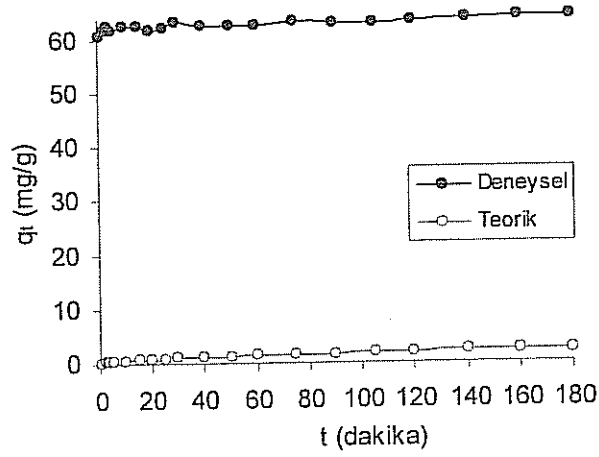
Şekil 5.163. Kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi



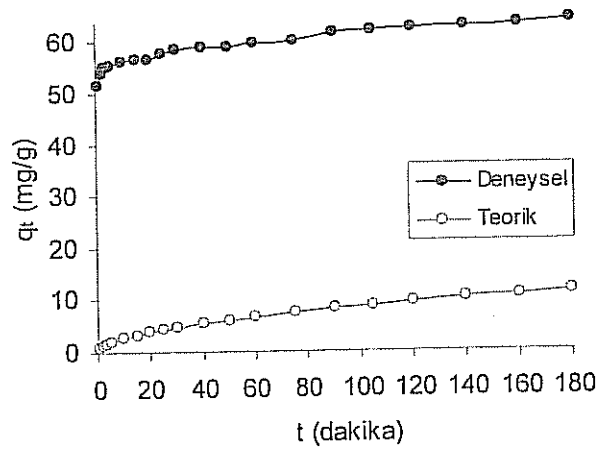
Şekil 5.164. Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partiküliçi difüzyon modelinin mukayesesi



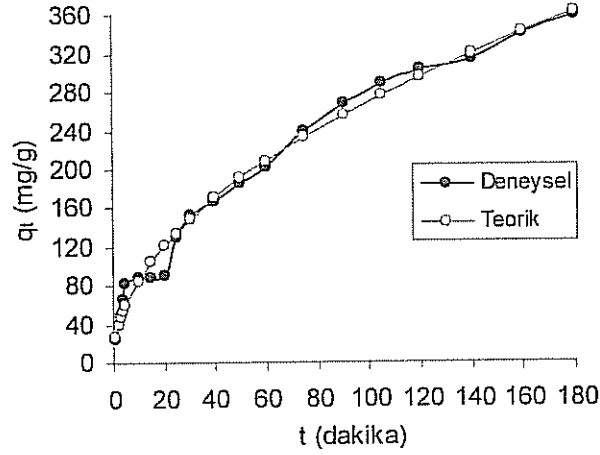
Şekil 5.165. Valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi



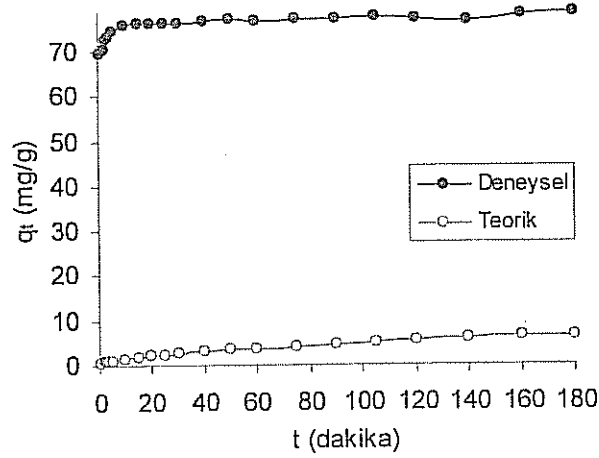
Şekil 5.166. Valeks reçinesi üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi



Şekil 5.167. Valeks reçinesi üzerinde Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi



Şekil 5.168. Valeks reçinesi üzerinde Au³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi

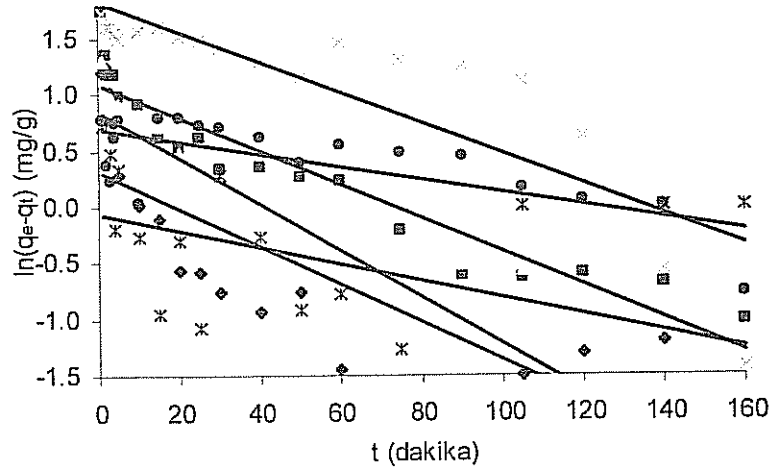


Şekil 5.169. Valeks reçinesi üzerinde Ag⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikülüçi difüzyon modelinin mukayesesi

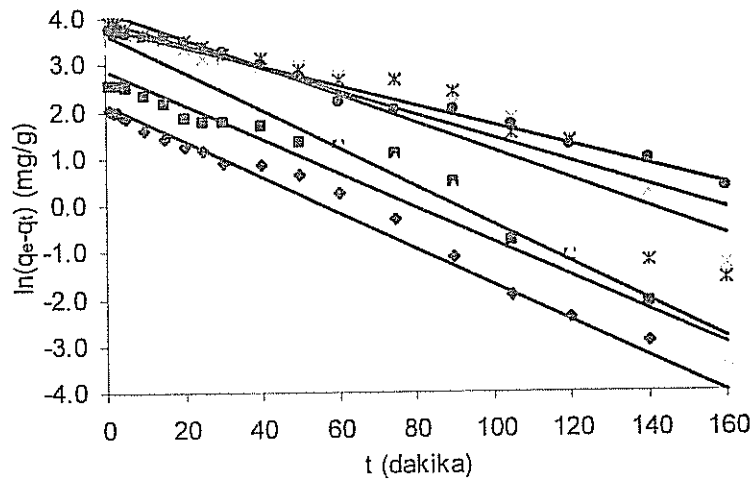
5.7.2. Sahte birinci mertebe hız modeli

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

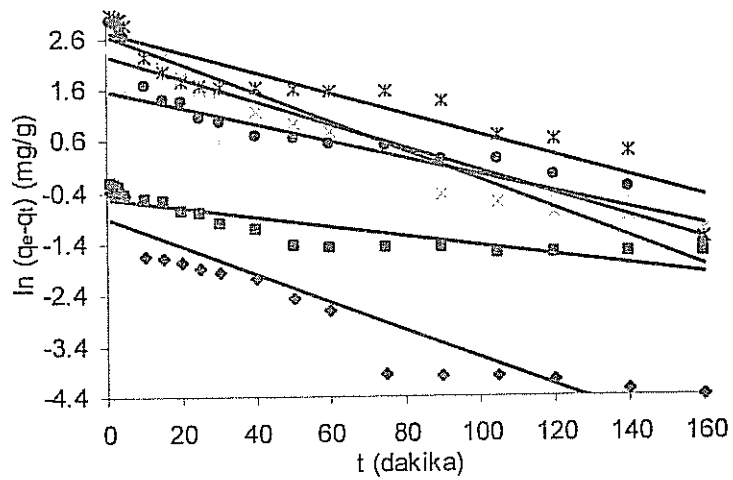
Aşağıda, Şekil 5.170-5.177' de tanin reçineleri üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, $\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 5.86-5.93' te verilmiştir.



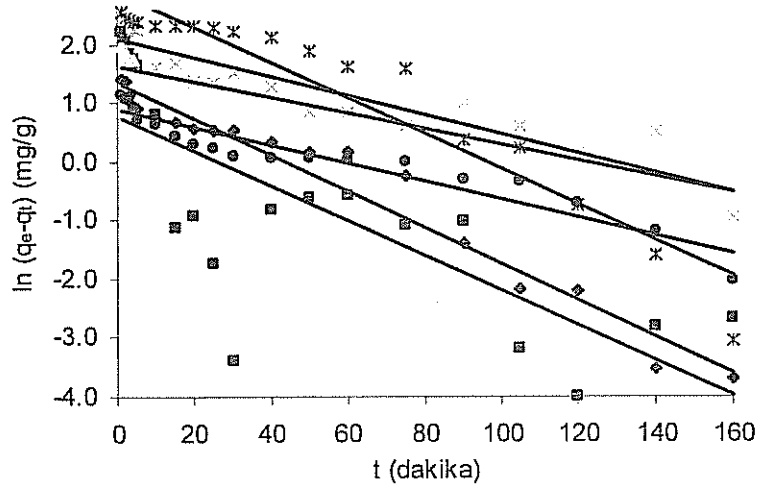
Şekil 5.170. Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği



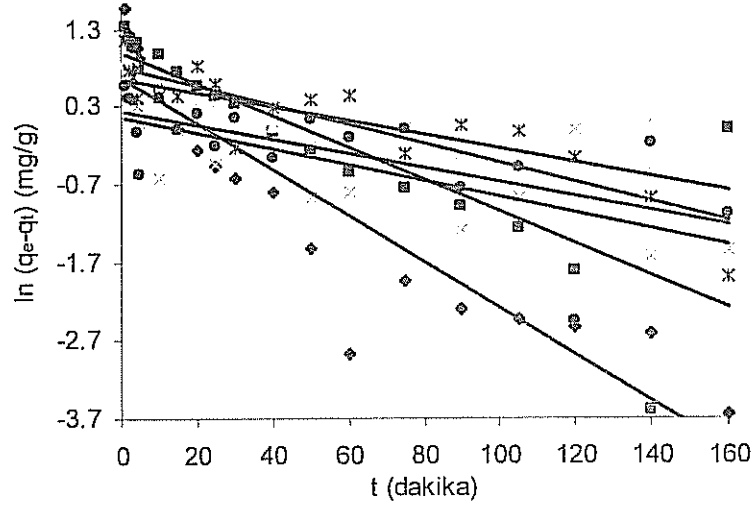
Şekil 5.171. Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği



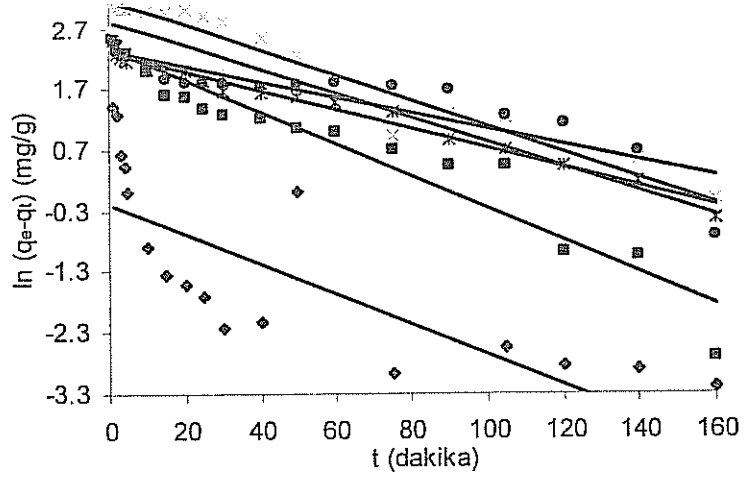
Şekil 5.172. Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği



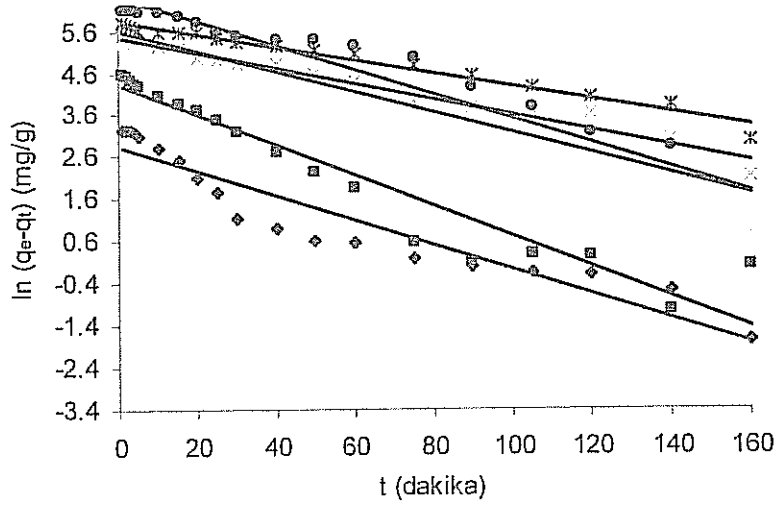
Şekil 5.173. Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği



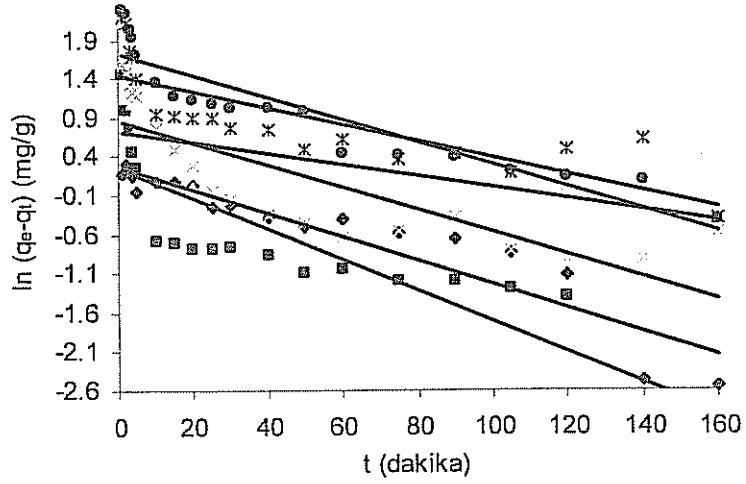
Şekil 5.174. Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği



Şekil 5.175. Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği

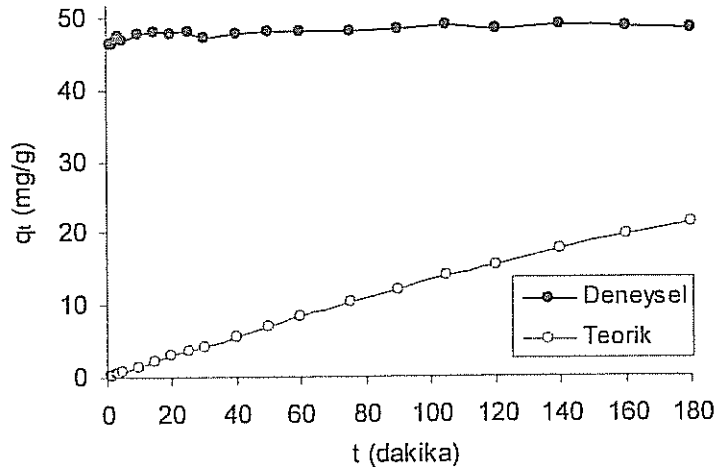


Şekil 5.176. Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemi grafiği

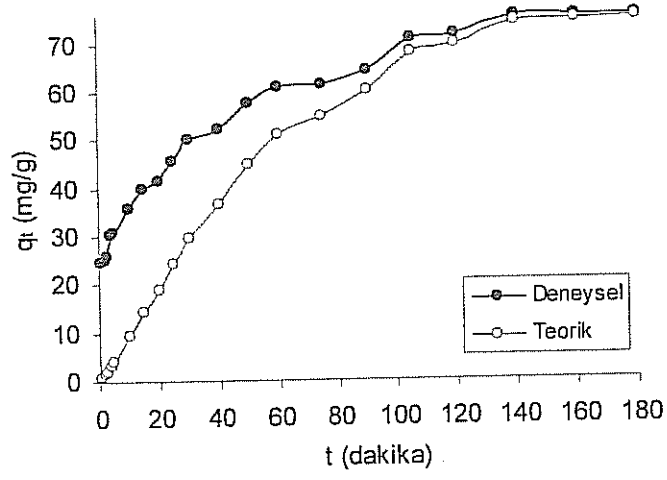


Şekil 5.177. Ag^+ iyonunun adsorpsiyonuna ait sahte 1. mertebe denklemleri grafiği

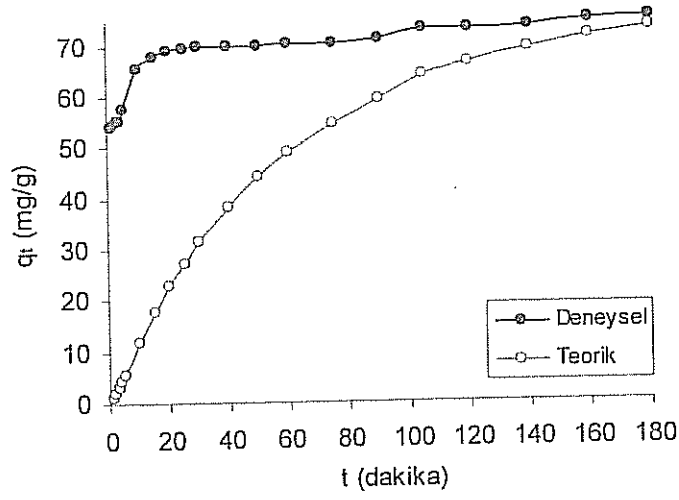
1. Mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 5.178-5.185' te verilmiştir.



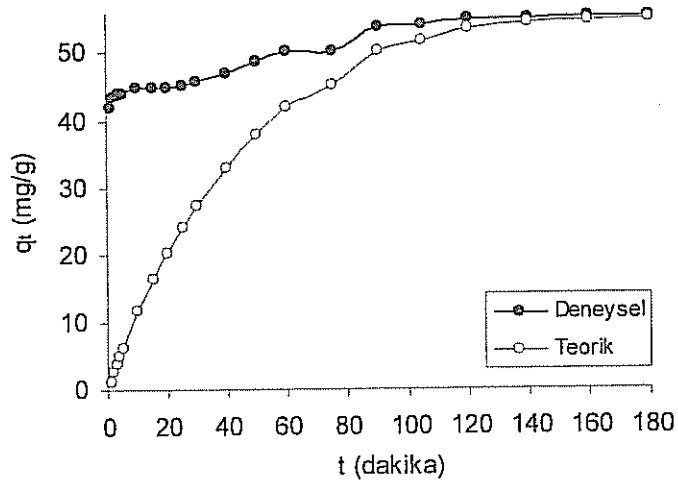
Şekil 5.178. Cr^{6+} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



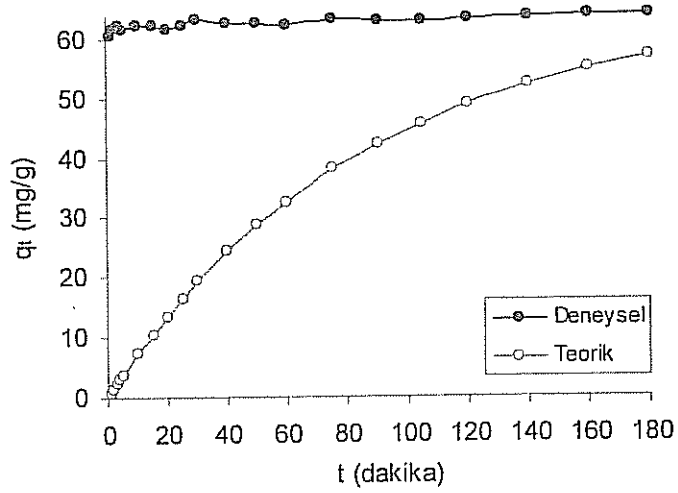
Şekil 5.179. Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



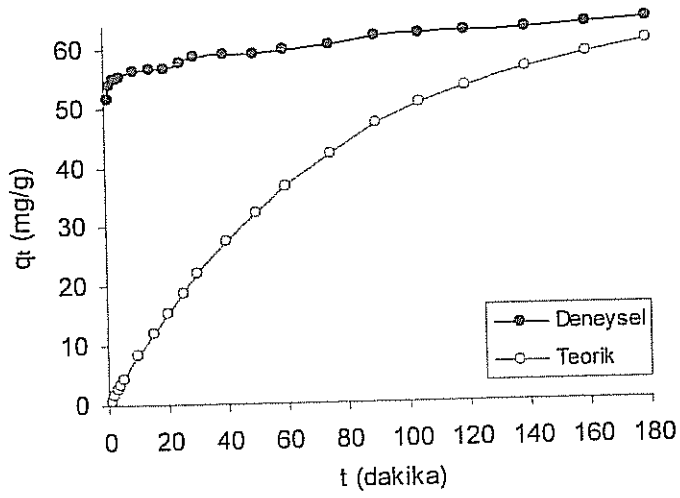
Şekil 5.180. Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



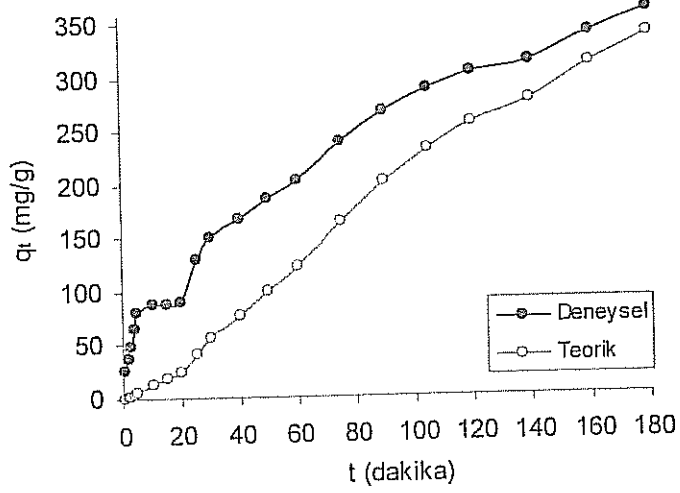
Şekil 5.181. Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



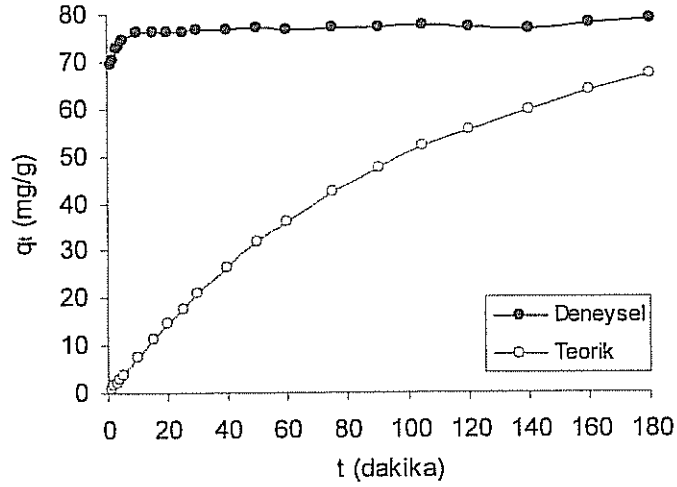
Şekil 5.182. Ni²⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



Şekil 5.183. Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



Şekil 5.184. Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



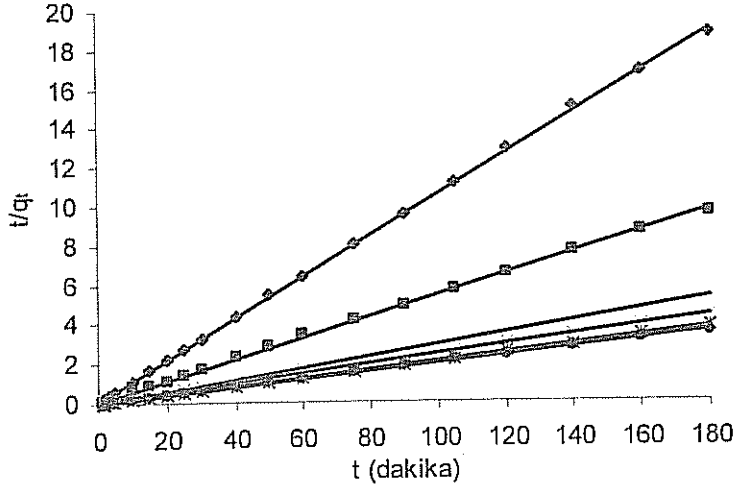
Şekil 5.185. Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi

5.7.3. Sahte ikinci mertebe hız modeli

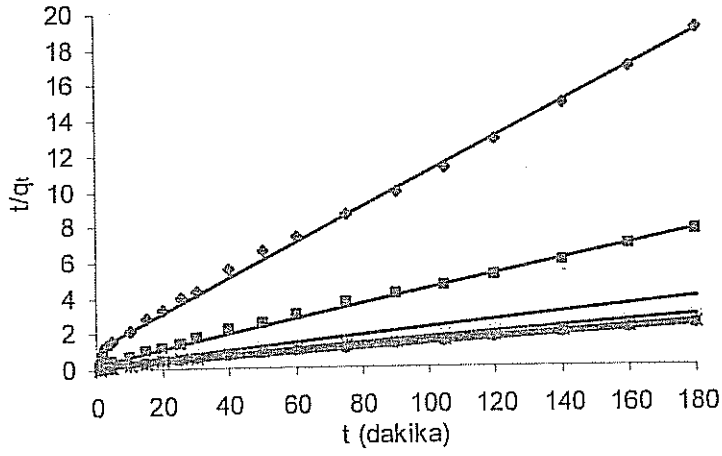
(3.11) numaralı eşitliğe göre yapılan hesaplar sonucunda ikinci mertebe hız kinetiği için veriler elde edilmiştir.

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

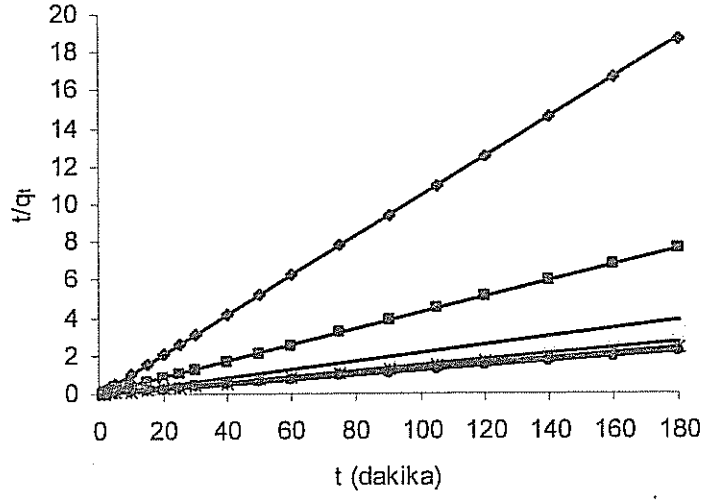
Aşağıda, Şekil 5.186-5.193' te tanin reçineleri üzerinde adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için, t/q_t ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 5.86-5.93' te verilmiştir.



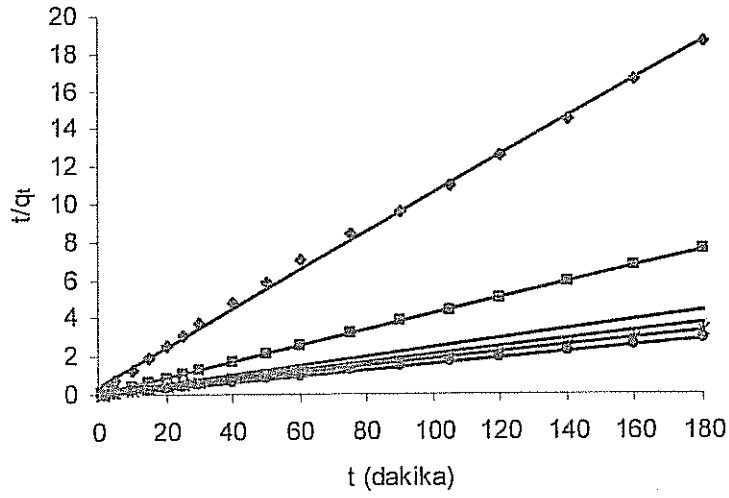
Şekil 5.186. Cr^{+6} iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik



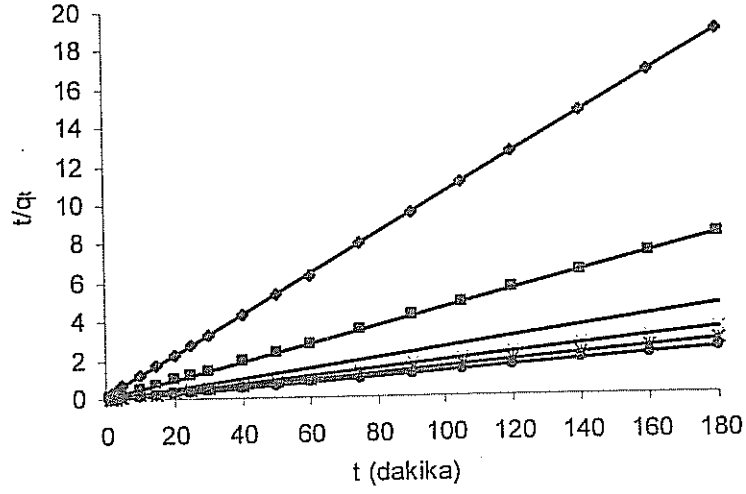
Şekil 5.187. Cu^{+2} iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik



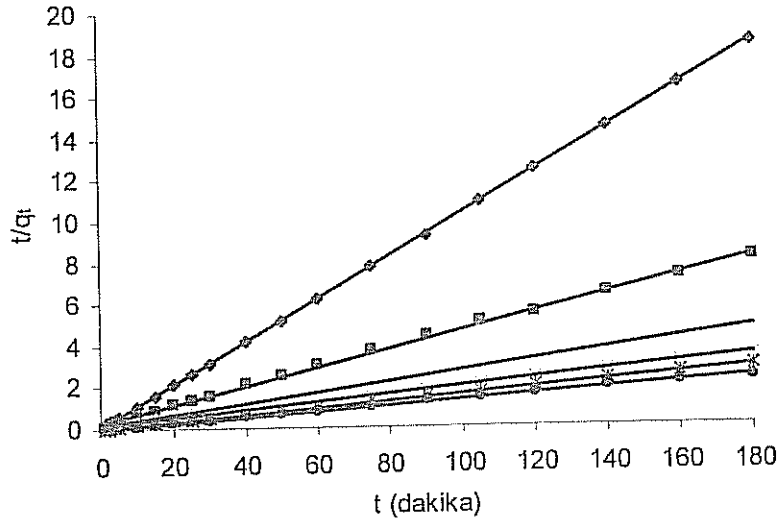
Şekil 5.188. Pb^{+2} iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik



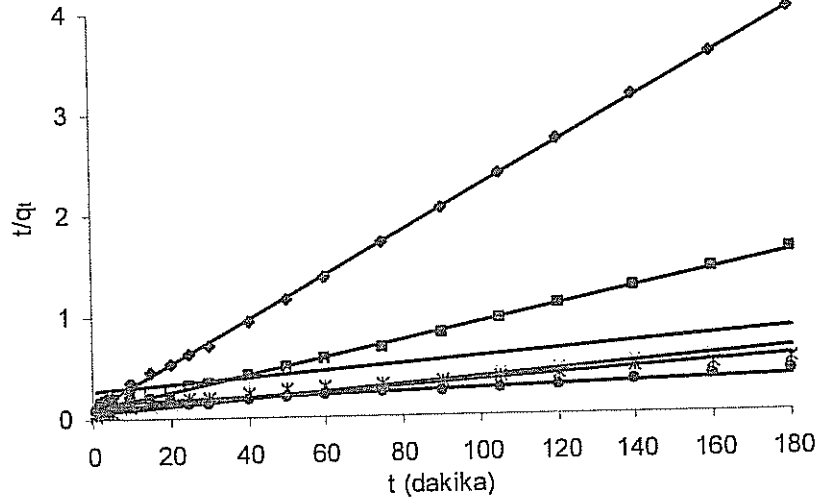
Şekil 5.189. Cd^{+2} iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik



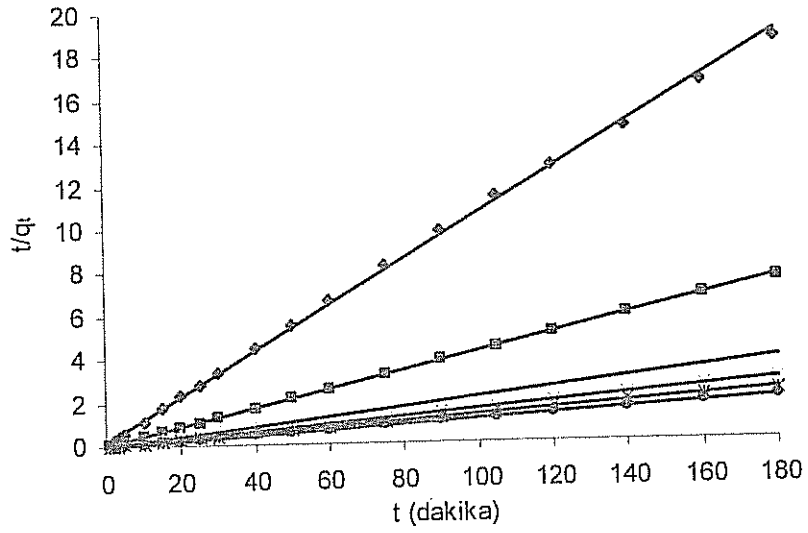
Şekil 5.190. Ni⁺² iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik



Şekil 5.191. Zn⁺² iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik

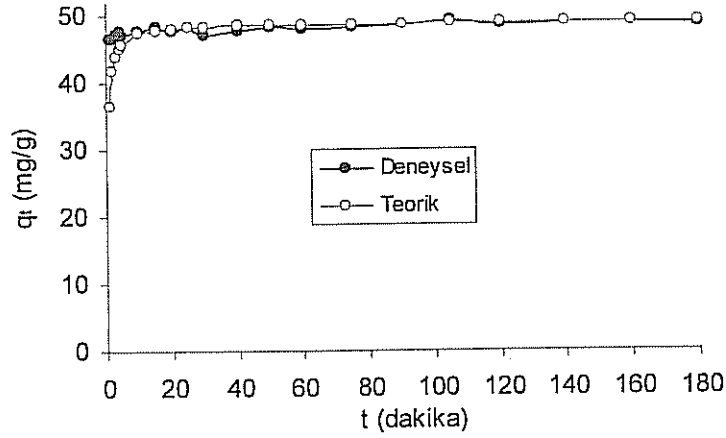


Şekil 5.192. Au^{+3} iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik

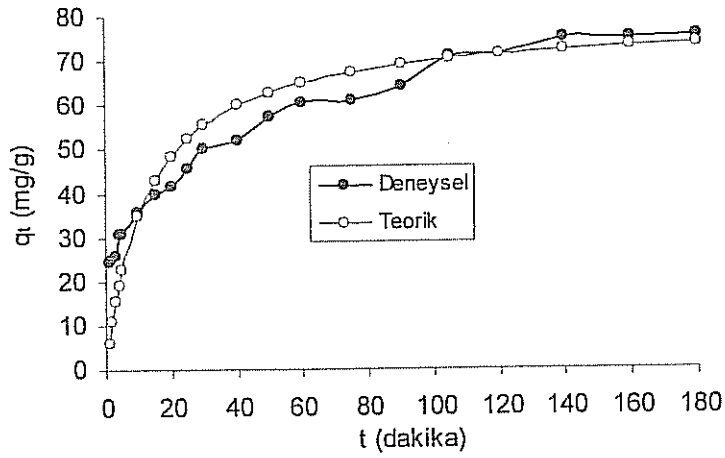


Şekil 5.193. Ag^+ iyonu için sahte 2. mertebe denklemine ait grafik

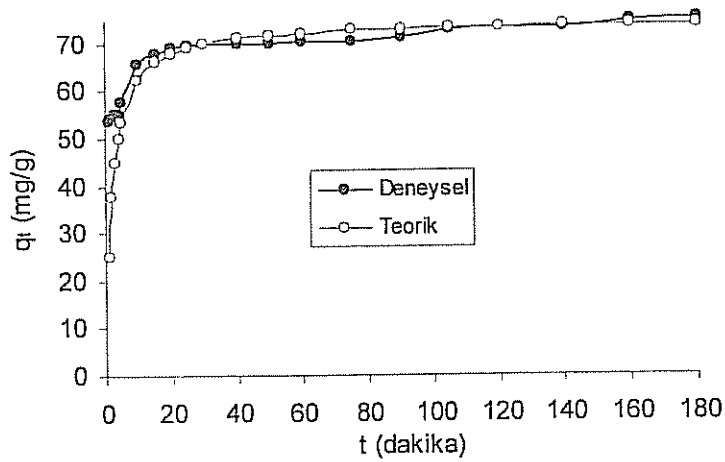
2. Mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 5.194-5.201' de verilmiştir.



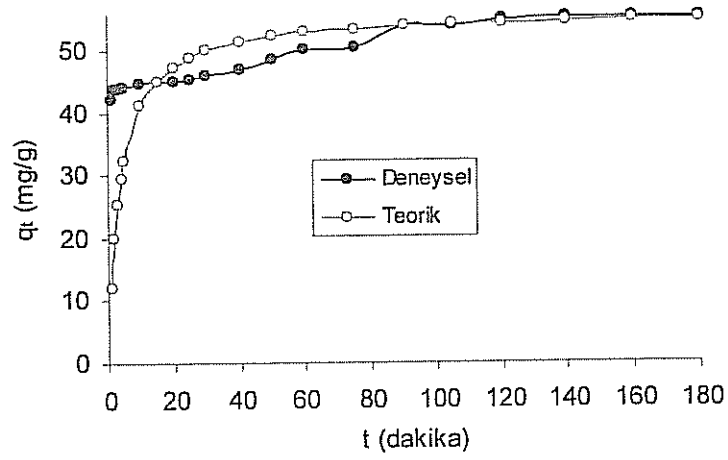
Şekil 5.194. Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



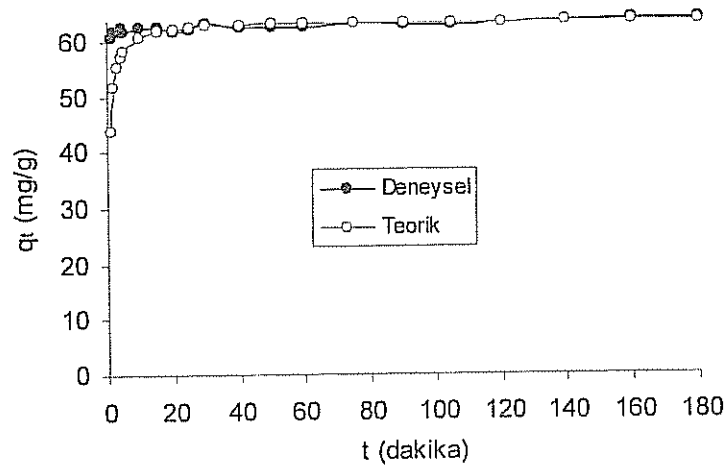
Şekil 5.195. Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



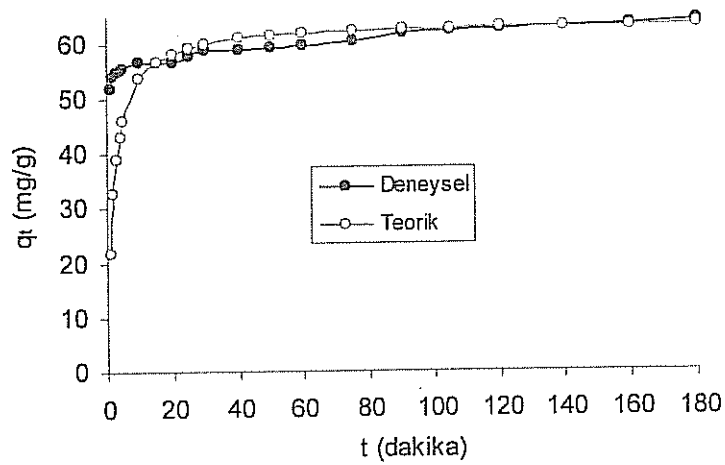
Şekil 5.196. Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



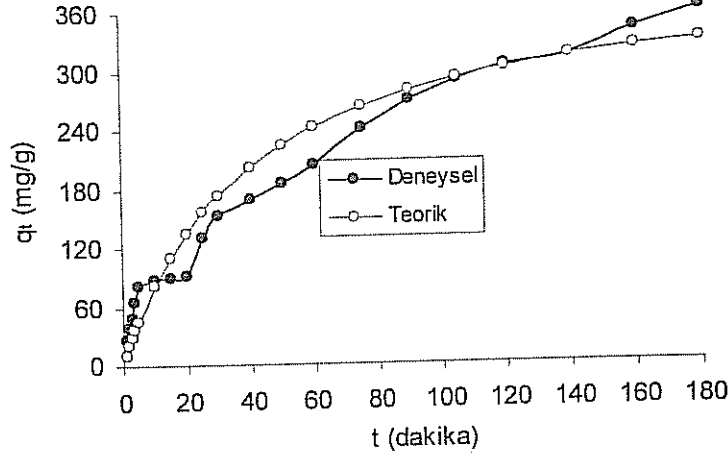
Şekil 5.197. Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



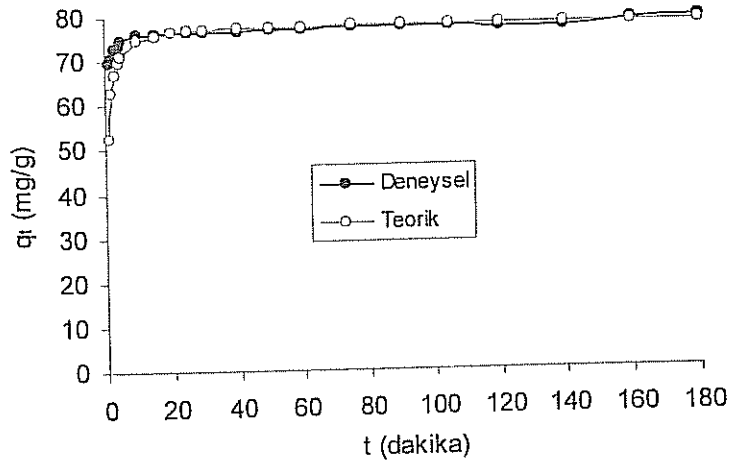
Şekil 5.198. Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



Şekil 5.199. Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



Şekil 5.200. Au⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi

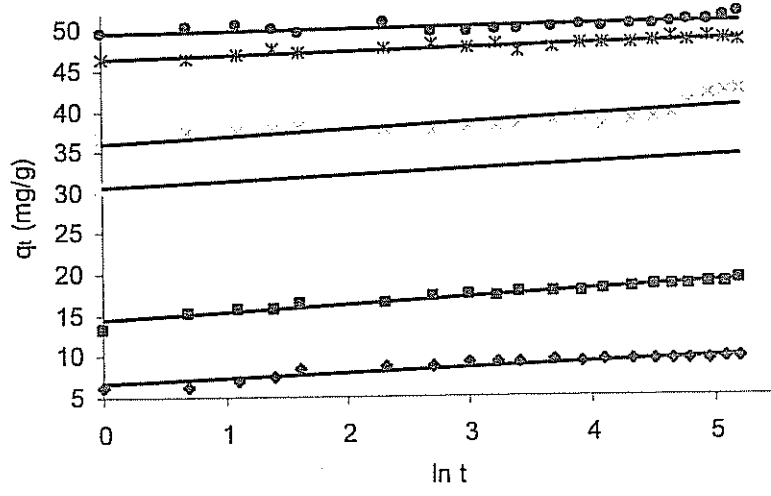


Şekil 5.201. Ag⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi

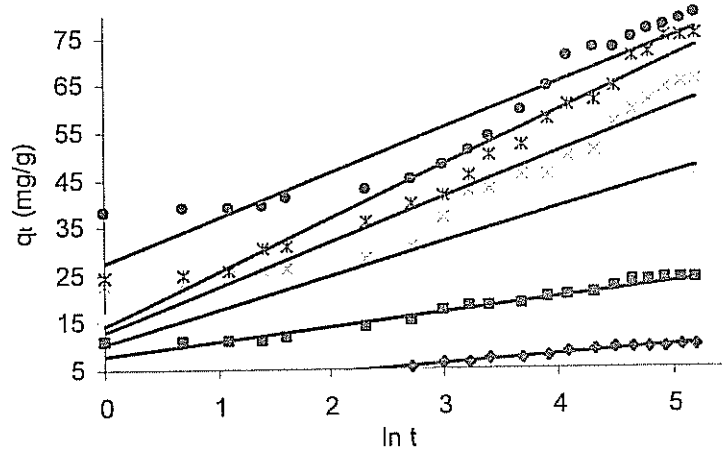
Şekil 5.194-5.201' den Cr⁺⁶, Cu⁺², Pb⁺², Cd⁺², Ni⁺², Zn⁺², Au⁺³, Ag⁺ metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonu, ikinci mertebe hız kinetiğine uyduğu görülmektedir.

5.7.4. Elovich denklemi

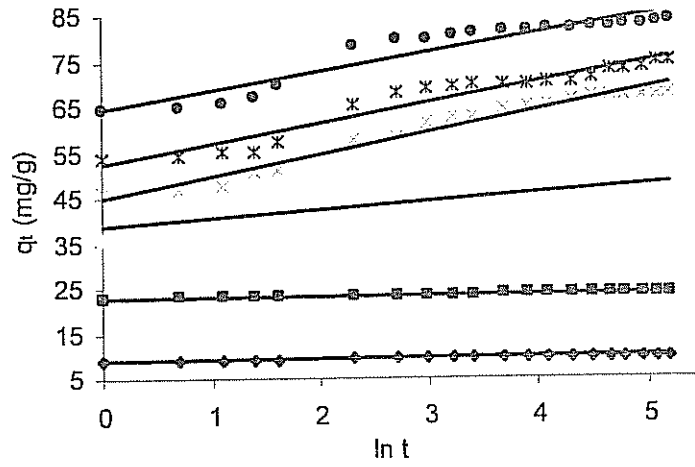
(3.12) numaralı eşitlik kullanılarak Elovich denklemi için veriler elde edilmiştir. Adsorpsiyonu incelenen metal iyonları için Elovich denklem sabitlerini bulabilmek için q_t ile $\ln t$ arasında çizilen grafikler ve bu grafiklerden hesaplanan sabitler Şekil 5.202-5.209 ve Tablo 5.86-5.93' te verilmiştir.



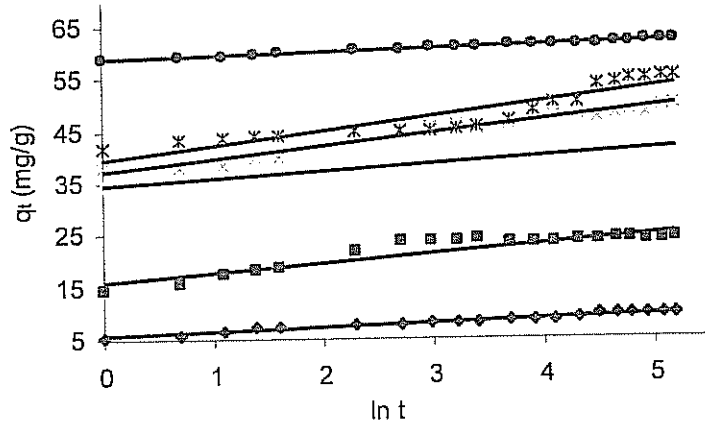
Şekil 5.202. Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik



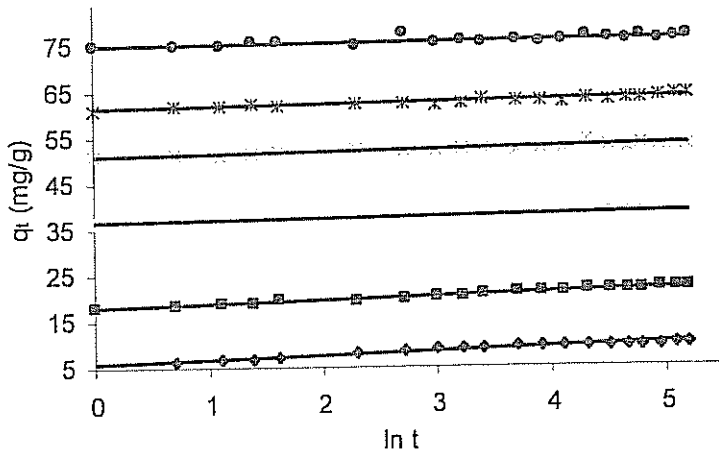
Şekil 5.203. Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik



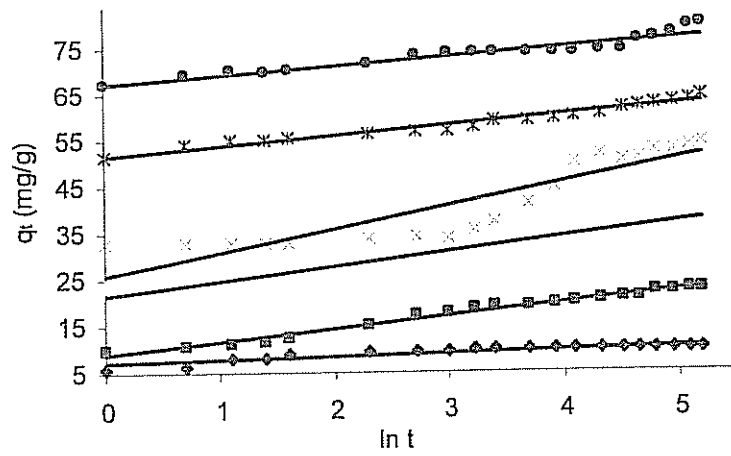
Şekil 5.204. Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik



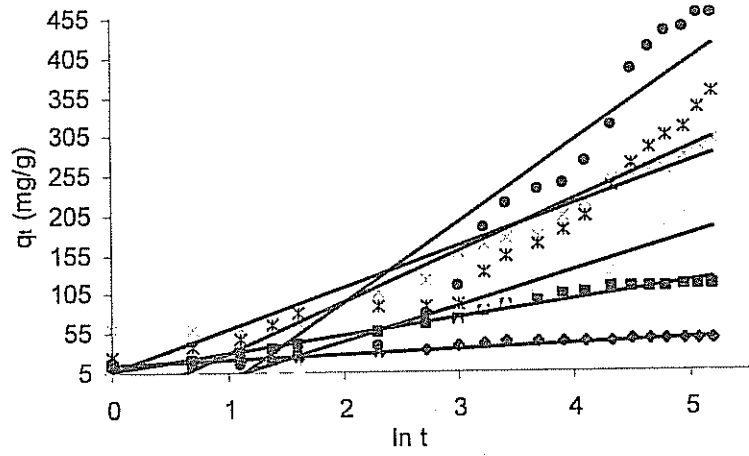
Şekil 5.205. Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik



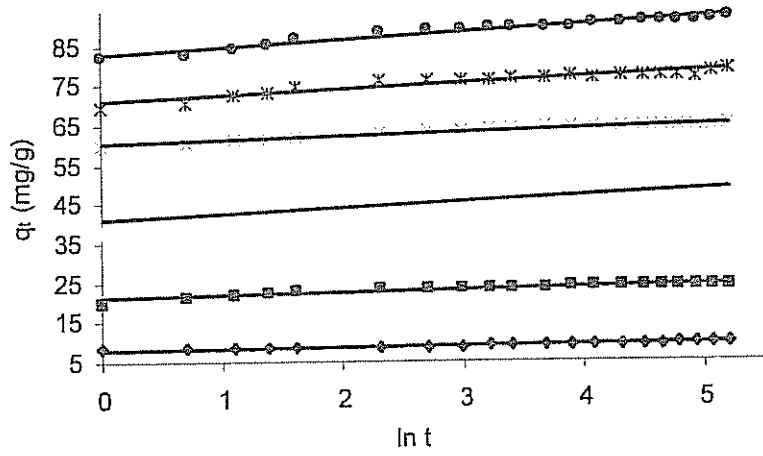
Şekil 5.206. Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik



Şekil 5.207. Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik

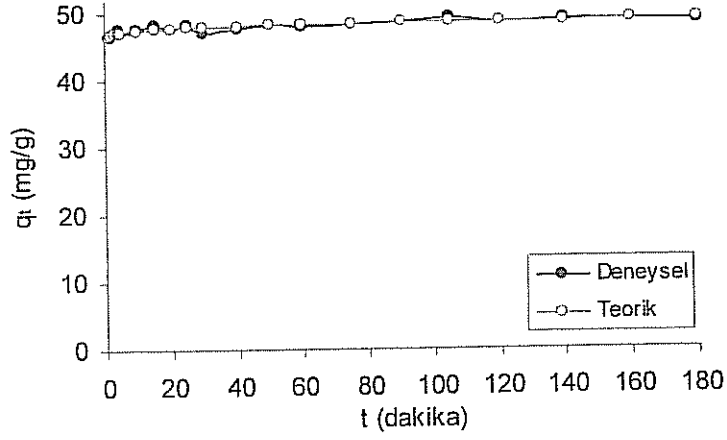


Şekil 5.208. Au^{+3} iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik

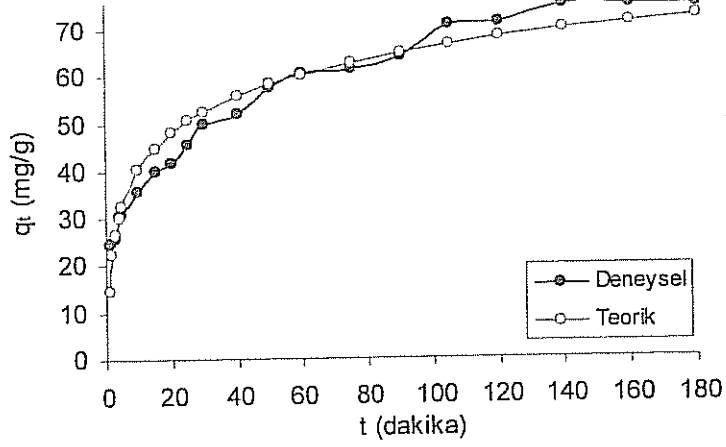


Şekil 5.209. Ag^+ iyonunun adsorpsiyonu için Elovich denklemine ait grafik

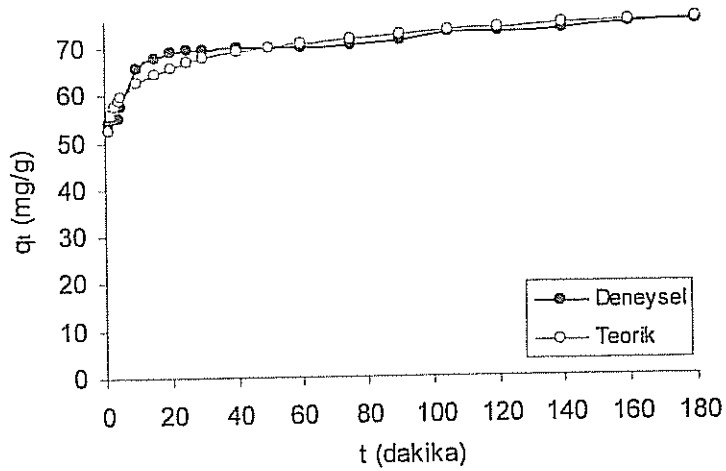
Elovich modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 5.210-5.217' de verilmiştir.



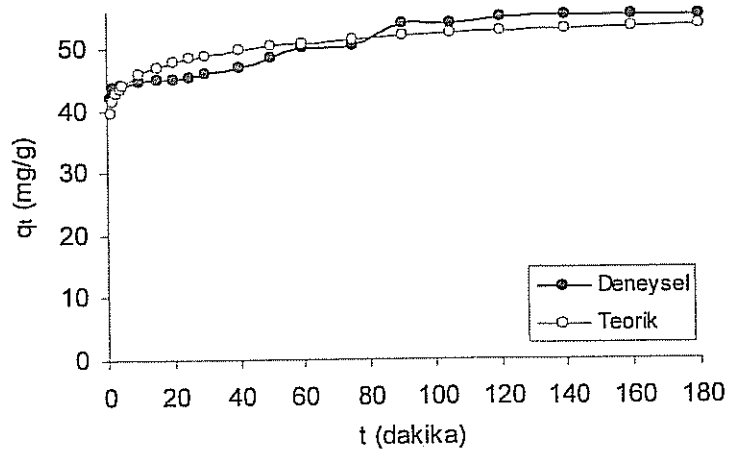
Şekil 5.210. Cr⁺⁶ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



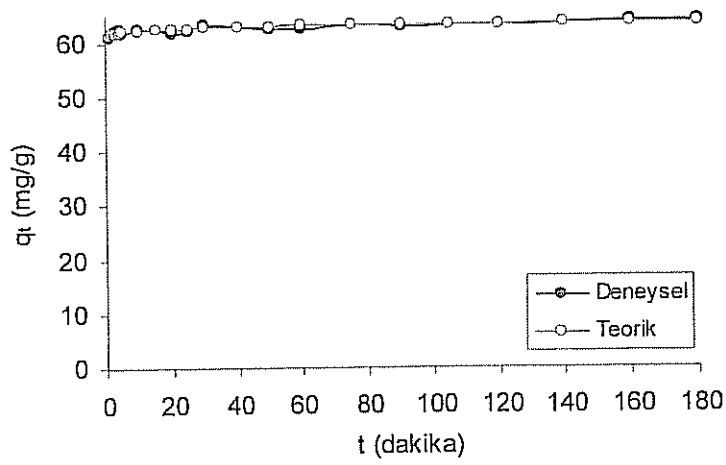
Şekil 5.211. Cu⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



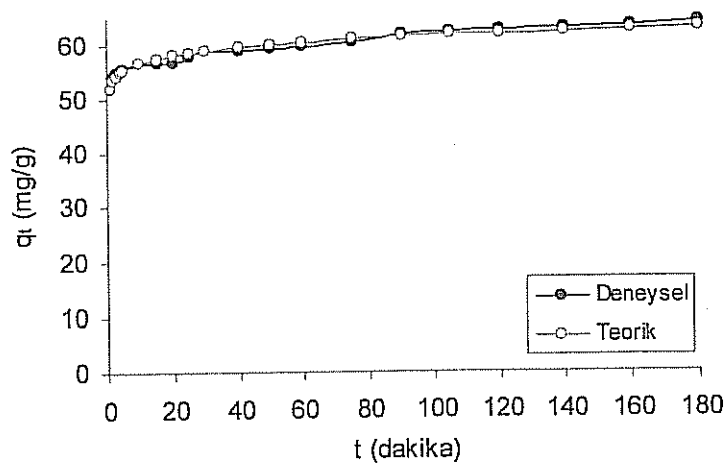
Şekil 5.212. Pb⁺² iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



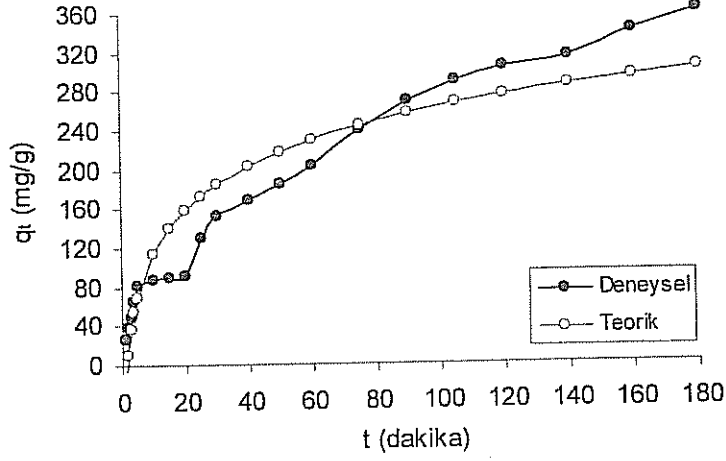
Şekil 5.213. Cd^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



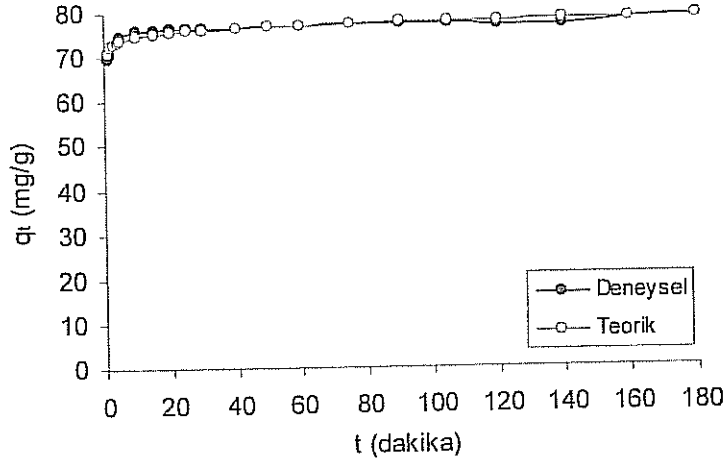
Şekil 5.214. Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



Şekil 5.215. Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



Şekil 5.216. Au⁺³ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi



Şekil 5.217. Ag⁺ iyonunun adsorpsiyonu için deneysel veriler ile Elovich modelinin mukayesesi

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

Elde edilen bu grafiklere göre her modele ait katsayılar hesaplanmış bu katsayılar Cr⁺⁶, Cu⁺², Pb⁺², Cd⁺², Ni⁺², Zn⁺², Au⁺³ ve Ag⁺ metal iyonları için aşağıdaki Tablo 5.86-5.93' te gösterilmiştir.

Tablo 5.86. Cr⁺⁶ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Cr ⁺⁶ C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Sahte birinci merteye denklemi		Sahte 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	9.645	0.2144	0.620	0.0168	0.686	0.0840	0.9998	2.036E+04	1.5637	0.856
25	18.978	0.3169	0.788	0.0148	0.894	0.0317	0.9996	1.075E+07	1.1360	0.944
50	34.289	0.2531	0.824	0.0207	0.793	0.0468	0.9999	1.900E+19	1.4537	0.945
75	42.381	0.3774	0.832	0.0059	0.729	0.0107	0.9979	3.838E+18	1.1906	0.640
100	48.465	0.1601	0.730	0.0032	0.161	0.0600	0.9999	6.506E+46	2.3386	0.808
150	51.830	0.1045	0.478	0.0025	0.529	0.0302	0.9998	3.065E+105	4.9237	0.281

Tablo 5.87. Cu⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Cu ⁺² C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Sahte birinci merteye denklemi		Sahte 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	9.495	0.6580	0.904	0.0386	0.977	0.0084	0.997	2.892	0.5763	0.977
25	23.749	1.1845	0.938	0.0363	0.917	0.0054	0.996	42.436	0.3288	0.960
50	46.181	2.7692	0.918	0.0403	0.986	0.0023	0.996	30.812	0.1401	0.946
75	65.391	3.7862	0.981	0.0252	0.907	0.0011	0.985	38.449	0.1073	0.923
100	75.301	4.4766	0.977	0.0301	0.894	0.0010	0.989	40.845	0.0893	0.948
150	79.744	3.8830	0.960	0.0211	0.989	0.0014	0.994	167.002	0.1050	0.897

Tablo 5.88. Pb⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Pb ⁺² C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Sahte birinci merteye denklemi		Sahte 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	9.634	0.0553	0.714	0.0273	0.879	0.3249	1.0000	6.129E+23	6.3613	0.896
25	23.789	0.0554	0.898	0.0093	0.792	0.1729	1.0000	7.046E+67	6.9013	0.954
50	47.718	0.6466	0.668	0.0165	0.786	0.0225	0.9999	1.733E+09	0.5350	0.867
75	67.712	1.7029	0.786	0.0281	0.939	0.0083	0.9999	6.213E+04	0.2097	0.958
100	74.956	1.5965	0.768	0.0200	0.860	0.0068	0.9994	6.016E+05	0.2248	0.926
150	83.517	1.3925	0.666	0.0224	0.828	0.0130	1.0000	3.147E+07	0.2455	0.884

Tablo 5.89. Cd⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Cd ⁺² C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Sahte birinci merteye denklemi		Sahte 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	9.692	0.3014	0.891	0.0308	0.957	0.0253	0.9980	9.149E+02	1.2583	0.962
25	23.862	0.5713	0.556	0.0297	0.574	0.0454	0.9999	1.684E+04	0.5676	0.821
50	41.934	0.5043	0.909	0.0134	0.923	0.0178	0.9997	2.370E+11	0.7504	0.985
75	49.803	0.8772	0.808	0.0164	0.850	0.0120	0.9994	1.221E+07	0.4143	0.949
100	55.160	1.1457	0.955	0.0302	0.914	0.0049	0.9980	6.450E+06	0.3709	0.821
150	62.179	0.2182	0.883	0.0151	0.907	0.0387	1.0000	7.204E+43	1.7224	0.971

Tablo 5.90. Ni⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Ni ⁺² C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Sahte birinci mertebe denklemi		Sahte ikinci mertebe denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	9.614	0.2922	0.681	0.0296	0.845	0.0616	1	6.571E+02	1.1617	0.917
25	21.858	0.2969	0.904	0.0205	0.685	0.0343	0.9999	6.676E+09	1.2775	0.975
50	39.119	0.1556	0.640	0.009	0.681	0.0408	0.9996	1.216E+39	2.4913	0.661
75	52.909	0.1383	0.624	0.0103	0.590	0.1051	0.9999	1.250E+59	2.6846	0.703
100	63.991	0.1738	0.768	0.0123	0.776	0.0342	0.9999	5.639E+60	2.2989	0.747
150	76.529	0.0829	0.239	0.0091	0.443	0.0903	1	2.367E+141	4.3573	0.285

Tablo 5.91. Zn⁺² iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Zn ⁺² C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Sahte birinci mertebe denklemi		Sahte ikinci mertebe denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	9.752	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

Tablo 5.92. Au⁺³ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Au ⁺³ C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Sahte birinci mertebe denklemi		Sahte ikinci mertebe denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	45.291	2.2488	0.766	0.0292	0.898	0.0053	0.9996	79.600	0.1592	0.928
25	112.962	8.0622	0.842	0.0360	0.925	0.0008	0.9987	32.686	0.0454	0.974
50	216.578	18.5810	0.984	0.0244	0.866	0.0000	0.8516	16.549	0.0223	0.891
75	298.731	20.9230	0.968	0.0187	0.972	0.0002	0.9856	60.049	0.0190	0.947
100	359.119	26.9950	0.990	0.0155	0.975	0.0001	0.9265	37.730	0.0155	0.882
150	457.334	42.0320	0.974	0.0292	0.886	0.0000	0.7494	34.550	0.0098	0.892

Tablo 5.93. Ag⁺ iyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Ag ⁺ C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	Partiküli difüzyon modeli		Sahte birinci mertebe denklemi		Sahte ikinci mertebe denklemi		Elovich denklemi		
		k _{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R ²	k ₁ (1/dak)	R ²	k ₂ (g/mg.dak)	R ²	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R ²
10	9.672	0.0993	0.958	0.0151	0.884	0.0580	0.9992	2.106E+14	4.2105	0.850
25	23.985	0.1931	0.517	0.0196	0.753	0.0929	1.0000	1.409E+15	1.6683	0.774
50	46.736	0.4310	0.448	0.0072	0.265	0.7491	0.9999	7.640E+12	0.7106	0.741
75	64.957	0.3178	0.722	0.0142	0.681	0.0539	1.0000	3.543E+28	1.0894	0.934
100	78.656	0.4794	0.644	0.0106	0.649	0.0260	0.9999	1.276E+22	0.7103	0.861
150	92.197	0.6359	0.766	0.0143	0.847	0.0186	0.9999	2.251E+20	0.5580	0.944

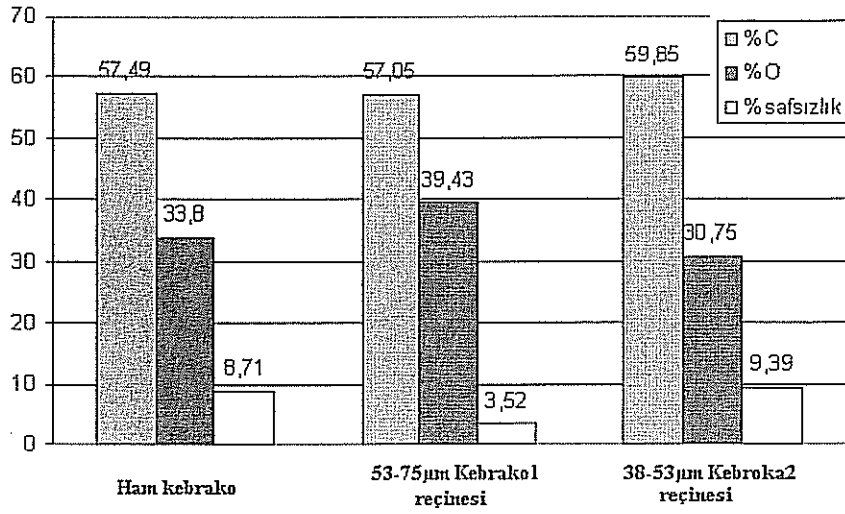
Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre çizilen Tablo 5.86-5.93' te görüldüğü gibi, Cr^{+6} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} metal iyonlarının tanin reçineleri üzerindeki adsorpsiyonu, ikinci mertebe hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. İkinci mertebe hız kinetiğine göre elde edilen korelasyon katsayıları, bütün metaller için 0.99' dur. Diğer kinetik modeller adsorpsiyon kinetiğini tanımlamamaktadır.

5.8. EDS Yüzey Bileşimlerinin İncelenmesi

Enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntülerin değişik noktalarındaki bileşimlerin ortalamaları alınarak Tablo 5.94 ve Şekil 5.218-5.223' te verilmiştir.

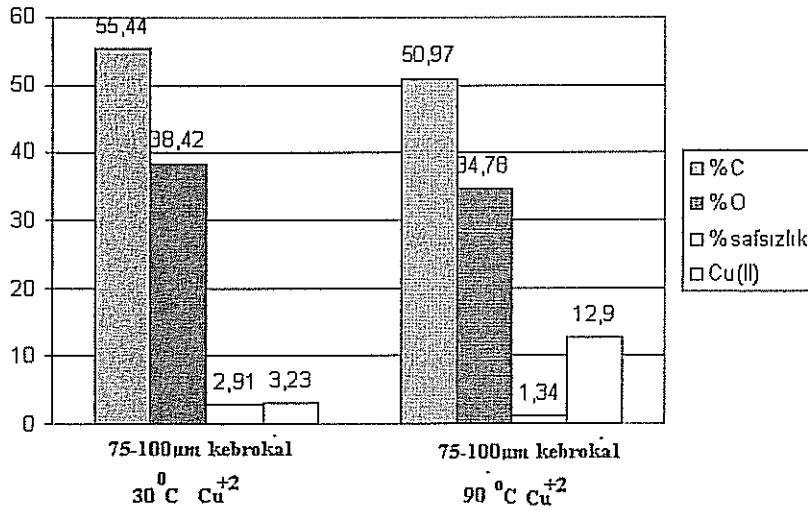
Tablo 5.94. Enerji dağıtıcı spektrofotometre (EDS) de edilen ortalama yüzey bileşimleri

Adsorbent	C (%)	O (%)	Safsızlık (%)	Adsorbe olan iyon
Ham kebrako	57.49	33.80	8.71	-
53-75µm Kebrako1 reçinesi	57.05	39.43	3.52	-
38-53µm Kebrako2 reçinesi	59.85	30.75	9.39	-
75-100µm kebrako1 30°C Cu^{+2}	55.44	38.42	2.91	3.23 Cu^{+2}
75-100µm kebrako1 90°C Cu^{+2}	50.97	34.78	1.34	12.90 Cu^{+2}
53-75µm Kebrako1 90°C Cr^{+6}	45.95	44.64	4.33	5.08 Cr^{+6}
38-53µm Kebrako2 90°C Pb^{+2}	52.87	33.70	-	13.31 Pb^{+2}
Ham valeks	44.28	45.94	9.77	-
38-53µm valeks reçine	64.28	31.70	4.01	-
100-150µm valeks reçine	64.95	32.16	2.88	-
38-53µm valeks re. 90°C Cd^{+2} $C_0=50$ mg/L	59.22	35.68	0.78	4.61 Cd^{+2}
38-53µm valeks re. 90°C Ag^{+} $C_0=50$ mg/L	60.27	33.83	0.27	5.62 Ag^{+}
38-53µm valeks 90°C Zn^{+2} $C_0=50$ mg/L	58.78	36.39	0.17	4.66 Zn^{+2}
38-53µm valeks 20°C Zn^{+2} $C_0=50$ mg/L	62.16	34.46	1.24	2.14 Zn^{+2}
38-53µm valeks 20°C Zn^{+2} $C_0=150$ mg/L	61.43	32.88	-	6.52 Zn^{+2}



Şekil 5.218. Ham kebrako ve kebrako reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

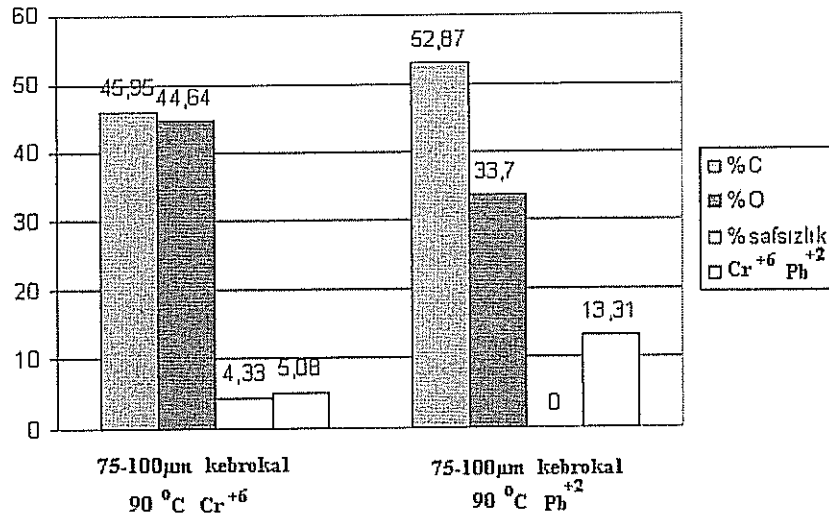
Şekil 5.218 incelenecek olursa kebrako taninin saf olmadığı ve %8.71 oranında safsızlık içerdiği görülür. Kebrako 53-75 µm boyutlu reçine haline getirildiğinde safsızlık oranı %3.52' e düşer. Ancak reçinenin boyutu aha küçük olduğunda (38-53 µm) safsızlık oranı artar. Bu durum, çok küçük boyutlu reçine kütlesinde reçineleşmemiş bir kalıntının olduğunu gösterir.



Şekil 5.219. Cu⁺² adsorbe etmiş kebrako1 reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

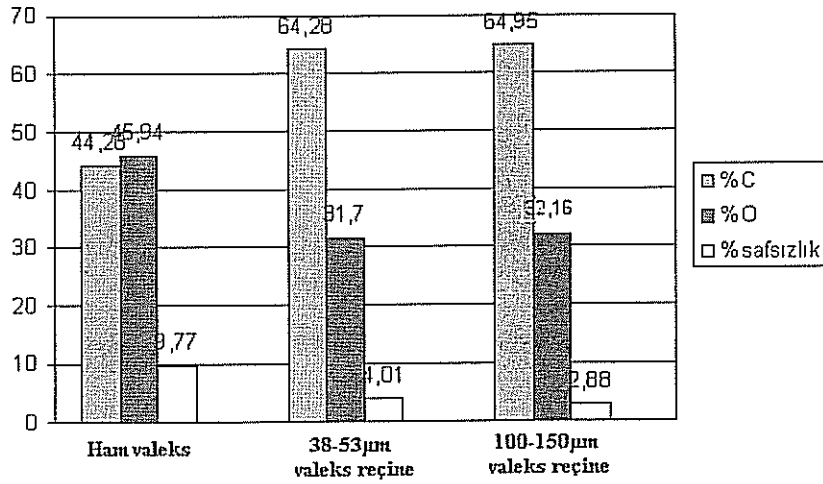
Şekil 5.219' da, kebrako1 reçinesi üzerinde 30 °C ve 90 °C' de bakır iyonu adsorplandıktan sonra elde edilen reçinenin, enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen görüntüdeki

ortalama yüzey bileşimlerini göstermektedir. Bakır iyonu adsorlandıktan sonra reçine üzerindeki safsızlıklar azalmıştır. Şekilden görüldüğü gibi 90 °C' de, 30 °C' den daha fazla Cu^{+2} iyonu adsorplanmıştır. Ancak Bölüm 5.3.4' te incelendiği gibi, Cu^{+2} iyonunun adsorpsiyonu ekzotermiktir ve buna göre sıcaklık arttıkça bakır adsorpsiyonu azalmalıdır. Bu durumda 90 °C için EDS den elde edilen yüzey bileşimi hatalıdır. Bu hata, görüntü üzerinde rastgele seçilen noktaların bileşimlerinin incelenmesinden ileri gelmektedir. Şekil 5.12 ve Tablo 5.24' de görüldüğü gibi görüntü üzerinde seçilen 4 no'lu noktada %27.098 kadar yüksek bir oranda bakır bulunmuştur. Diğer noktalarda ise bakır daha düşük oranda bulunmaktadır.



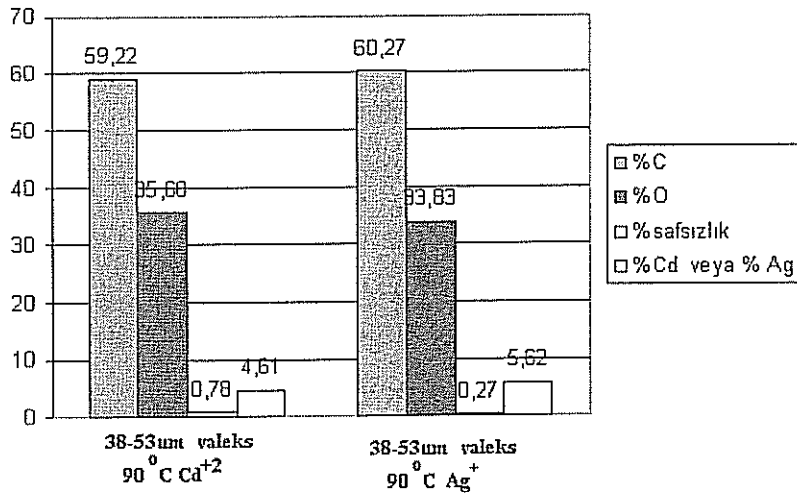
Şekil 5.220. Cr^{+6} ve Pb^{+2} adsorbe etmiş kebrokal reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

Kebrakol reçinesi üzerinde Cr^{+6} ve Pb^{+2} adsorpsiyonu yapıldıktan sonra çekilmiş EDS görüntülerinin yüzey bileşimleri ortalaması Şekil 5.220' de görülmektedir. Bu görüntüden kurşunun kromdan daha fazla adsorlandığı anlaşılmaktadır. Bu durum, Tablo 5.85' te verilmiş olan maksimum adsorpsiyon sonuçlarını doğrulamaktadır (Cr^{+6} için $Q_0 = 55.55 \text{ mg/g}$ Pb^{+2} için $Q_0 = 86.20 \text{ mg/g}$).



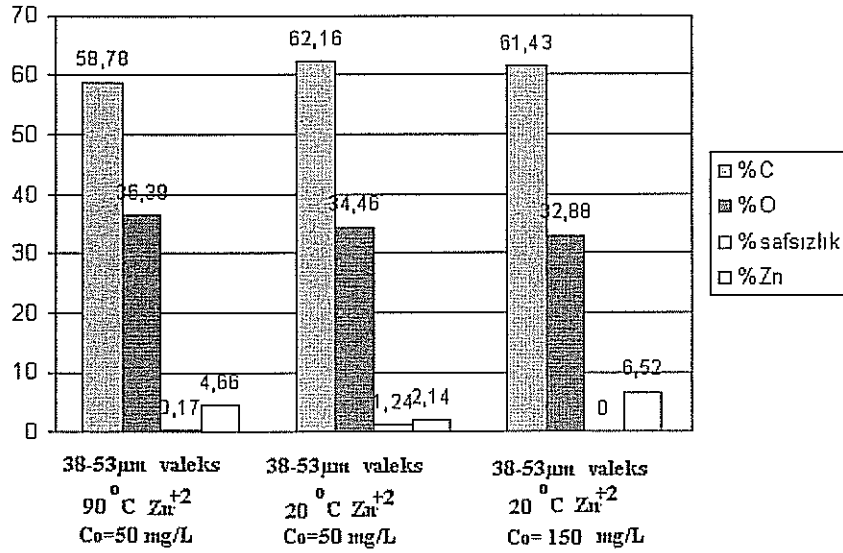
Şekil 5.221. Ham valesks ve valesks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

Şekil 5.221’ de ham valesks tanini ve valesks reçinelerinin EDS ile elde edilmiş yüzey bileşim ortalama sonuçlarını göstermektedir. Bileşimler incelenecek olursa, ham valesks tanininin saf olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak valesks reçine haline getirildiğinde safsızlık azalmaktadır. Daha büyük boyutlu reçine içinde daha az oranda safsızlık kalmaktadır.



Şekil 5.222. Cd²⁺ ve Ag⁺ adsorbe etmiş valesks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

Şekil 5.222’ de, Cd²⁺ ve Ag⁺ iyonlarının 90 °C’ de valesks reçinesi üzerinde adsorplandıktan sonra elde edilmiş olan EDS görüntülerindeki ortalama yüzey bileşimleri görülmektedir. Şekilden gümüş iyonunun kadmiyumdan daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Bu sonuç Tablo 5.85’ te verilen Q₀ değerleriyle uyum sağlamaktadır.

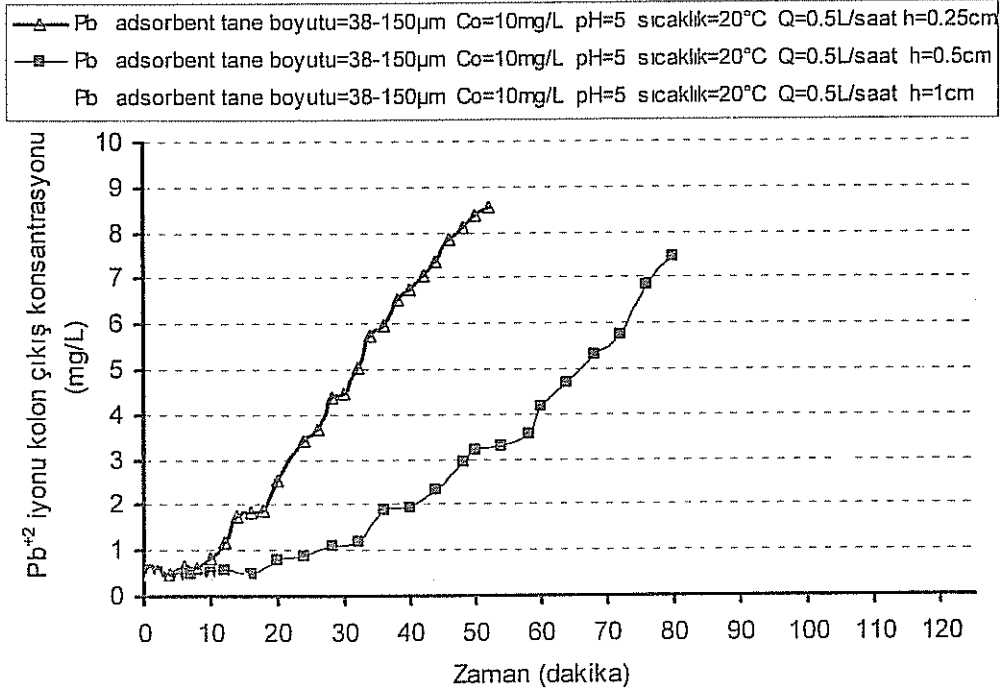


Şekil 5.223. Zn⁺² adsorbe etmiş valeks reçinelerinin enerji dağıtıcı spektrofotometre ile elde edilen ortalama yüzey bileşimleri

Üzerinde çinko adsorpsiyonu gerçekleşmiş valeks reçinesinin EDS görüntülerinden elde edilen yüzey bileşimleri Şekil 5.223' te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, 90 °C' deki adsorpsiyon 20 °C' dekinden daha fazla olmaktadır. Bu sonuç Bölüm 5.3.4' te verilen sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Çinkonun adsorpsiyonu endotermiktir ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar. Diğer taraftan Şekil 5.223' ten görüldüğü gibi, başlangıç konsantrasyonu daha fazla olduğunda (150 mg/L) adsorpsiyon artmıştır. Bu durum da Şekil 5.74' de görülen sonuçlarla doğrulanmaktadır.

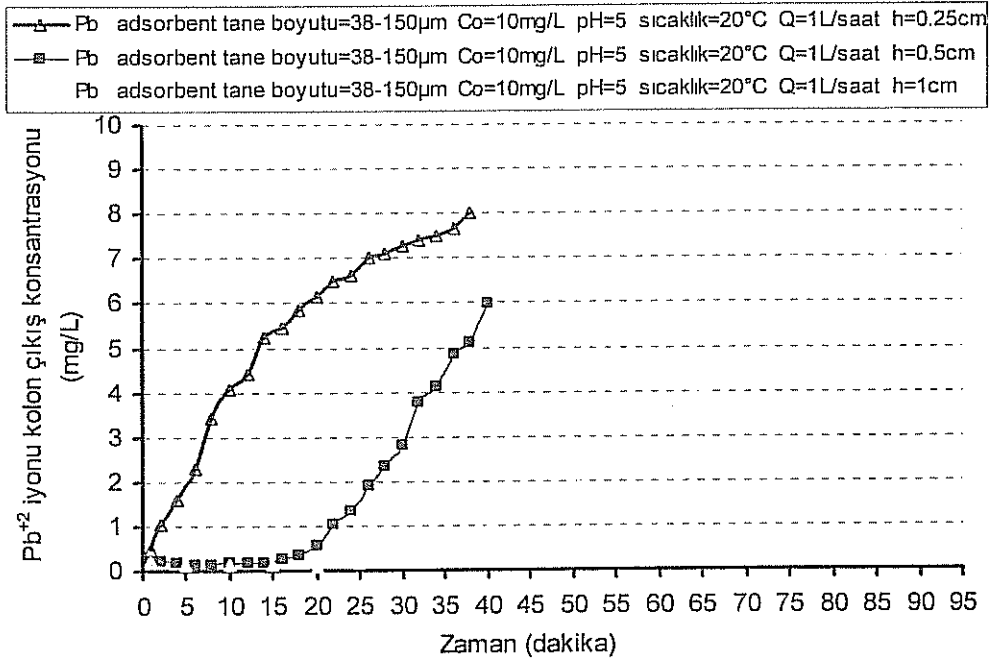
5.9. Kolon Deneyleri

Kurşun iyonu içeren çözelti Q=0.5L/saat' lik debi ile adsorpsiyon kolonundan geçirilmiştir. h=0.25cm, h=0.5cm ve h=1cm olan farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb⁺² iyonunun adsorpsiyonundan sonra çıkış konsantrasyon değerleri aşağıdaki Şekil 5.224' te görülmektedir.



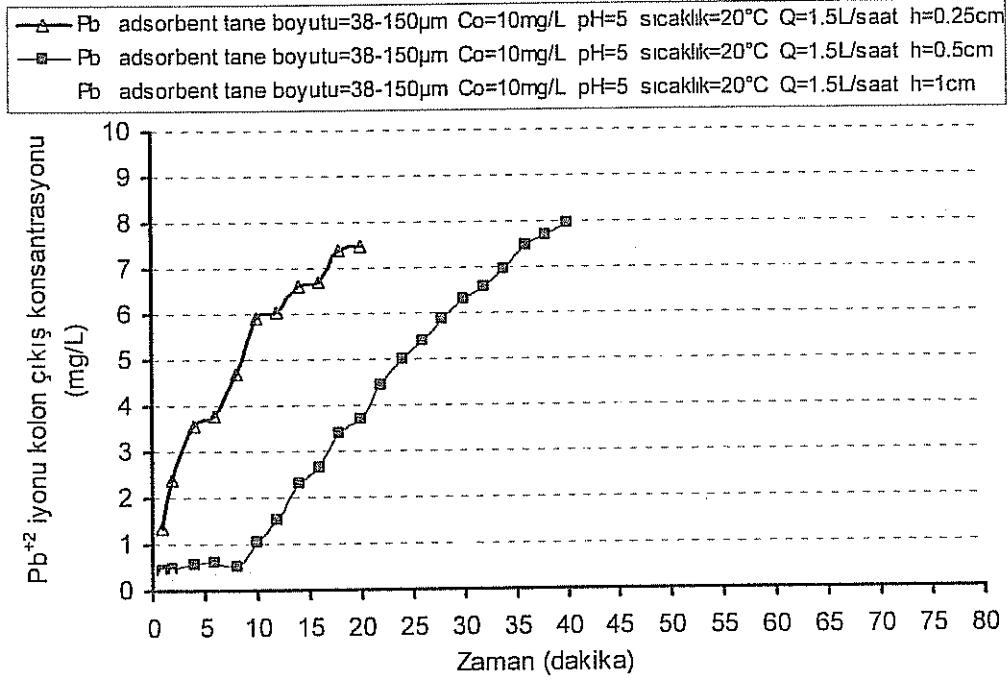
Şekil 5.224. Q=0.5L/saat debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb⁺² iyonu çıkış konsantrasyonları

Kurşun iyonu içeren çözelti Q=1L/saat' lik debi ile adsorpsiyon kolonundan geçirilmiştir. h=0.25cm, h=0.5cm ve h=1cm olan farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb⁺² iyonunun adsorpsiyonundan sonra çıkış konsantrasyon değerleri aşağıdaki Şekil 5.225' te görülmektedir.



Şekil 5.225. Q=1L/saat debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb⁺² iyonu çıkış konsantrasyonları

Kurşun iyonu içeren çözelti $Q=1.5L/saat$ lik debi ile adsorpsiyon kolonundan geçirilmiştir. $h=0.25cm$, $h=0.5cm$ ve $h=1cm$ olan farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonundan sonra çıkış konsantrasyon değerleri aşağıdaki Şekil 5.226' da görülmektedir.



Şekil 5.226. $Q=1.5L/saat$ debide, farklı yatak yüksekliklerindeki Kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonu çıkış konsantrasyonları

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

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

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

q = Adsorplama kapasitesi(mg/g adsorbent)

Q = Debi ($L/saat$)

t_{servis} = Servis süresi (saat)

C_o = Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)

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

$C_o=10mg/L$

$C_{çıkış}= mg/L$

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

$$\Delta C = 10 - 1$$

$$\Delta C = 9 \text{ mg/L}$$

5.9.2. Yatak yüksekliğinin (adsorbent kütlesinin) etkisi

Kırılma zamanı deneyleri, Pb^{+2} metal iyonunun 10 mg/L' lik sabit beslenme konsantrasyonunda ve tanin reçinesinin 0.25 cm, 0.50 cm ve 1.0 cm yatak yüksekliklerinde yapılmıştır. Yatak yüksekliği ile ilgili deneyler; diğer parametreler sabit tutularak yatak yüksekliği arttırıldığında, minimum çıkış konsantrasyonunun azaldığını göstermiştir. Minimum çıkış konsantrasyonu, ilk sabit fazdaki çıkışta ortalama metal iyonu konsantrasyonudur. Ayrıca yatak yüksekliği arttıkça ilk sabit faz süresi de artmaktadır. Örnek olarak $6.37 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ hidrolik yükte, 0.25 cm yatak yüksekliğinde minimum çıkış konsantrasyonunu 0.617 mg/L iken, yatak yüksekliği 0.50 cm olduğunda, minimum çıkış konsantrasyonu 0.586 mg/L ve 1 cm yatak yüksekliğinde 0.423 mg/L olmaktadır. Yatak yüksekliği arttıkça, toplam adsorpsiyon kapasitesi de artar. Aşağıdaki Tablo 5.95' te her bir hidrolik yük için, değişik yatak yüksekliklerindeki sabit faz süreleri ve sabit faz süresi içerisindeki çıkış konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 5.95. Kolondaki reçine yatak yüksekliği ve kırılma zamanındaki sabit çıkış konsantrasyonları

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

5.9.3. Hidrolik yük' ün etkisi

Tablo 5.96' da görüldüğü gibi, bütün yatak yüksekliklerinde hidrolik yük arttıkça kırılma zamanı azalmaktadır. Tablodaki adsorpsiyon kapasiteleri;

$$q = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{servis}}{m_{adsorbent}} \quad (5.3)$$

denkleminde hesaplanmıştır.

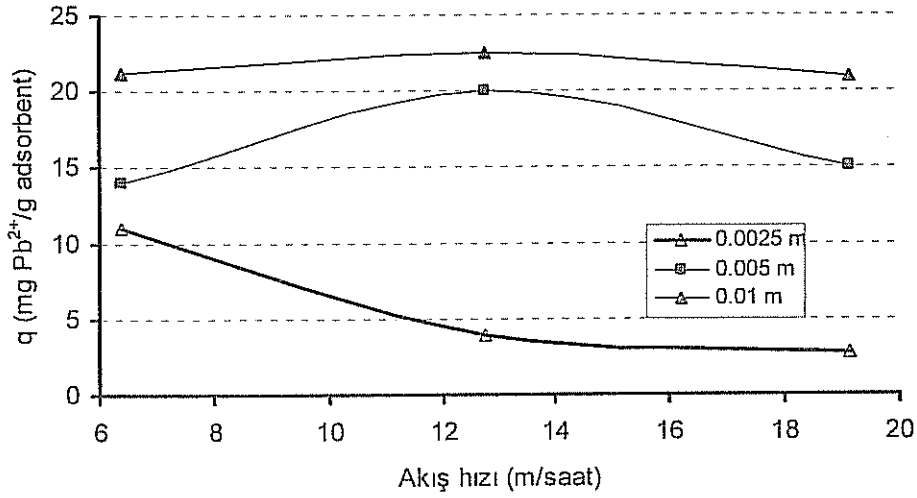
Tablo 5.96. Farklı debi ve yatak yükseklikleri için hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri

Başlangıç konsantrasyonu, C_0 (mg/L)	Debi, Q (L/h)	Hidrolik yük $(m^3/m^2 \cdot h)$	Yatak yüksekliği, h (cm)	Kırılma zamanı, t_b (saat)	Adsorpsiyon kapasitesi, $q_{0.5}$ (mg/g)
10	0.50	6.37	0.25	0.18	10.98
10	0.50	6.37	0.50	0.33	19.99
10	0.50	6.37	1.00	0.47	20.99
10	1.00	12.74	0.25	0.03	3.99
10	1.00	12.74	0.50	0.33	19.99
10	1.00	12.74	1.00	0.75	22.50
10	1.50	19.11	0.25	0.02	2.70
10	1.50	19.11	0.50	0.17	14.99
10	1.50	19.11	1.00	0.47	20.99

Tablo 5.96' dan görüldüğü gibi tanin adsorbent kolonunda, adsorbent yatak yüksekliği düşük (0.25 cm) olduğunda, daha büyük hidrolik yüklerde ($6.37 m^3/m^2 \cdot h$) daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi (10.98 mg/g) elde edilmesine rağmen, yatak yüksekliği arttıkça (0.50 ve 1.0 cm) daha yüksek hidrolik yük değerlerinde (12.74 veya $19.11 m^3/m^2 \cdot h$) daha yüksek kapasiteler elde edilmiştir (19.99 mg/g veya 20.99 mg/g).

Kırılma doğrusunun eğimindeki değişim ve adsorpsiyon kapasitesi kütle transferi esaslarına dayanarak açıklanabilir (GOEL, 2005). Hidrolik yükteki artış, kolondaki adsorpsiyon zonu daha hızlı hareket etmesine ve böylece kırılma azalmasına yol açar.

Aşağıdaki Şekil 5.227' de görüldüğü gibi yatak yüksekliği arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bu çalışmada 0.01 m yatak yüksekliğinde optimum hidrolik yük (akış hızı) 12.74 m/saat olmaktadır. Bu noktadaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi 22.50mg/g' dir.

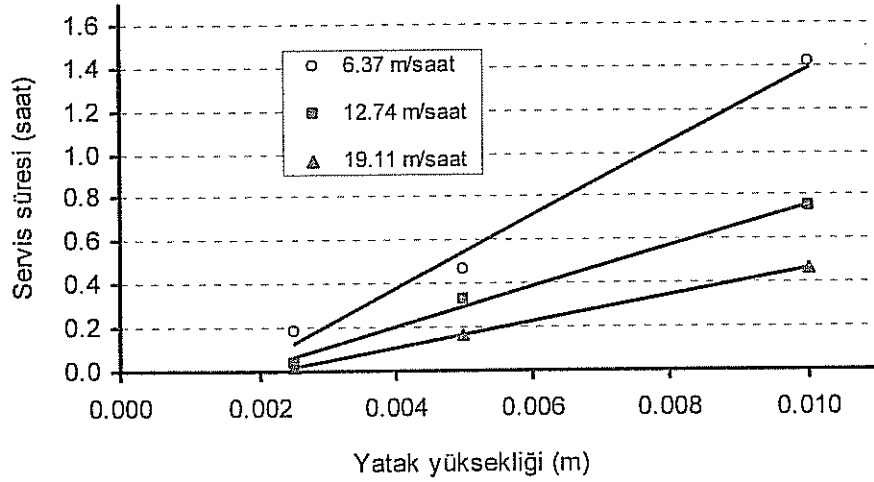


Şekil 5.227. Optimum Akış Hızı ve Adsorpsiyon Kapasitesi

Diğer taraftan Akış hızı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bunun nedeni yüksek akış hızlarında kolondaki adsorbatın adsorpsiyon dengesine ulaşması için bekleme süresinin yeterli olmaması ile ilgilidir. Böyle yüksek akış hızlarında adsorbat çözeltisi dengeye ulaşmadan önce kolonu terk eder. Üstelik yüksekliği az ve düşük hacimli bir yatağın sabit doyma kapasitesi, yüksek akış hızlarında daha kısa zamanda kullanılır. Buna karşılık, yatak yüksekliği (yatak hacmi) arttıkça, adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, daha yüksek akış hızlarında gerçekleşmektedir. Bu yüzden Şekil 5.227' de görüldüğü gibi 0.0025 m yatak yüksekliğinde adsorpsiyon kapasitesi, akış hızı artışına bağlı olarak, daha yüksek (0.01 ve 0.005 m) yataklara göre, daha hızlı bir azalma göstermektedir (GOEL, 2005).

5.9.4. Bohart-Adams katsayılarının hesaplanması

Tablo 5.96' da verilen yatak yüksekliği ile kırılma zamanı değerleri arasında bir grafik çizilmiştir (Şekil 5.228). Elde edilen doğruların eğim ve kesim noktaları (b) bulunarak Tablo 5.97' de verilmiştir.



Şekil 5.228. Yatak yüksekliği-Servis Süresi

Tablo 5.97. Servis süresi-yatak yüksekliği grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktası değerleri

AKIŞ HIZI, (m/saat) ($m^3/m^2 \cdot h$)	Eğim	b	R ²
6.37	168.1	-0.2917	0.9874
12.74	93.81	-0.175	0.9907
19.11	60.19	-0.135	1

Eğim değerlerinden maksimum adsorplama kapasitesi (N_0) bulunur.

$$N_0 = C_0 \cdot v \cdot \text{Eğim} \quad (5.4)$$

Tablo 5.98. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi N_0 , (kg/m^3 adsorbent)

C_0 (kg/m^3)	AKIŞ HIZI, v (m/saat)	Eğim	N_0 , ($kg Pb^{2+}/m^3$ adsorbent)
0.01	6.37	168.1	10.758
0.01	12.74	93.81	12.008
0.01	19.11	60.19	11.556

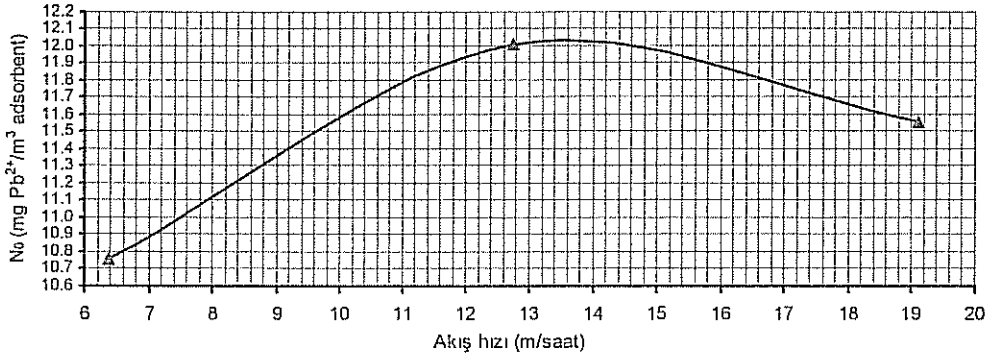
Kesim noktalarından K katsayıları bulunur.

$$K = -\left(\frac{1}{C_0 \cdot b}\right) \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \quad (5.5)$$

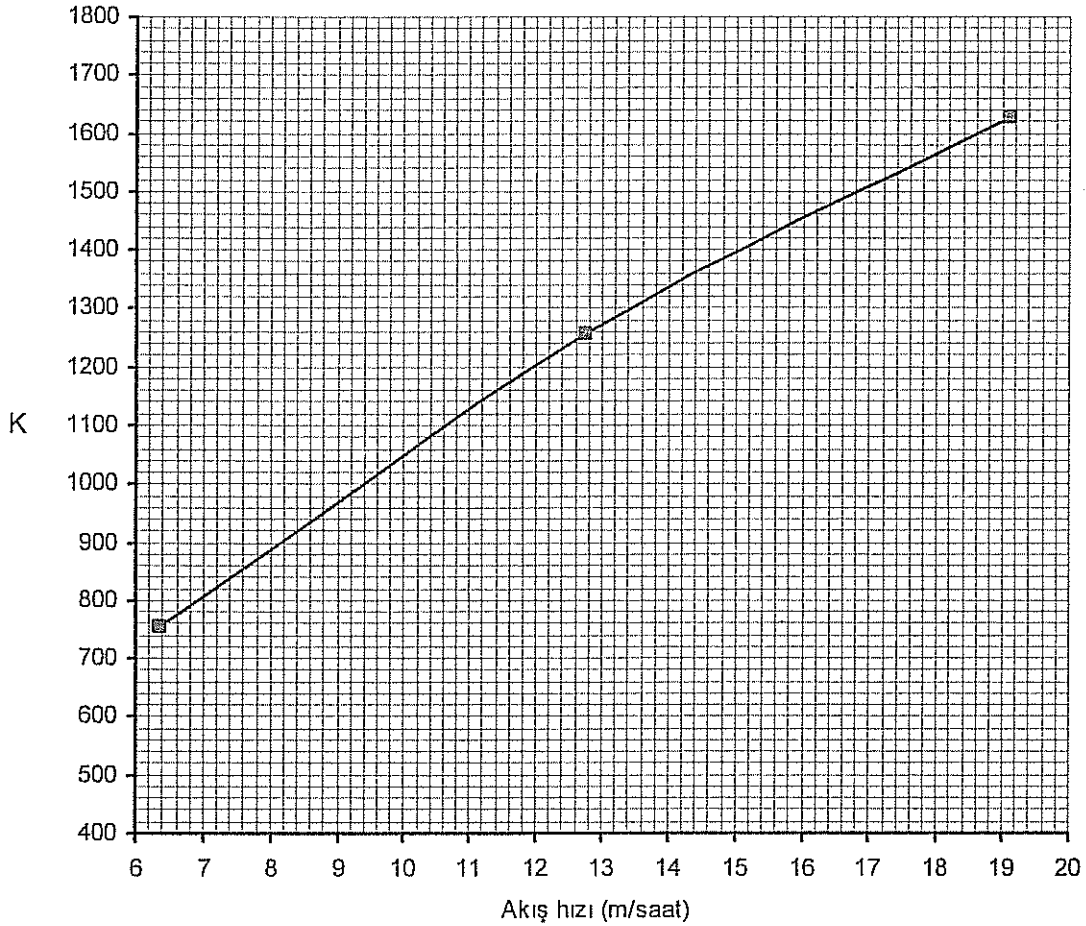
Tablo 5.99. K katsayıları

C_0 (kg/m ³)	b	C_b (kg/m ³)	AKIŞ HIZI, v (m/saat)	$K=-(1/C_0 \cdot b) \cdot \ln[(C_0/C_b)-1]$
0.01	-0.2917	0.001	6.37	753.248
0.01	-0.175	0.001	12.74	1255.557
0.01	-0.135	0.001	19.11	1627.574

Tablo 5.98' deki değerlere göre çizilen grafikler Şekil 5.229-5.230' da verilmiştir.



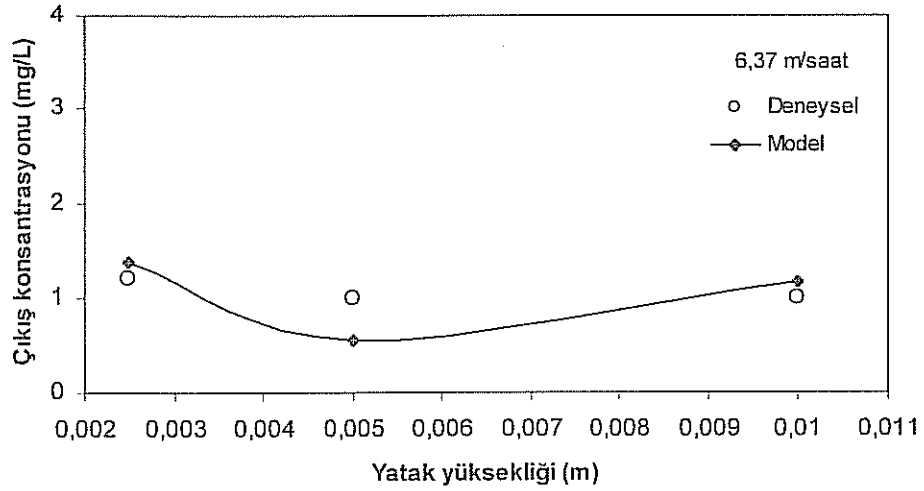
Şekil 5.229. Akış hızı-maksimum adsorpsiyon kapasitesi grafiği



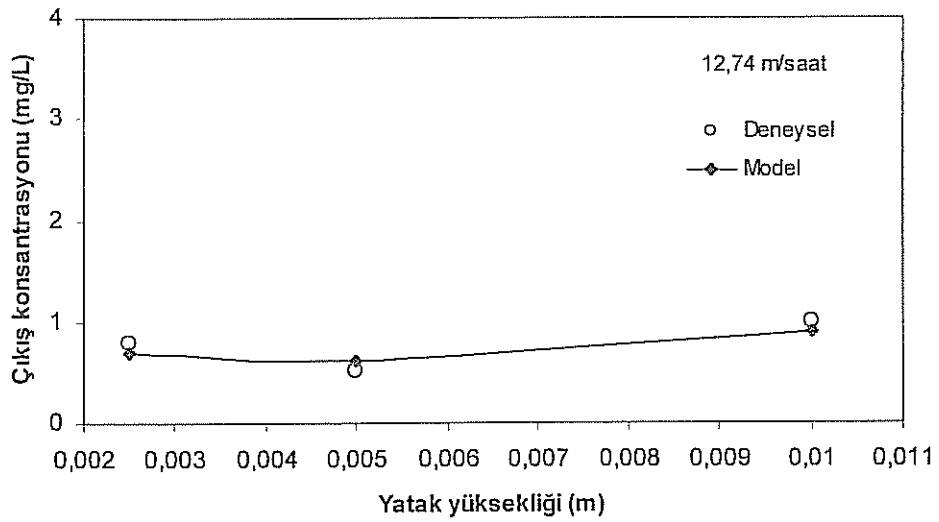
Şekil 5.230. Akış Hızı-K katsayısı grafiği

Şekil 5.231-5.233' te kırılma zamanında değişik yatak yükseklikleri için Bohart-Adams denkleminde hesaplanan teorik çıkış konsantrasyonları ile deneysel veriler işaretlenmiştir. Deneysel verileri ile modelin önerdiği sonuçlar arasındaki standart sapma denklem (5.6) ile hesaplanmıştır;

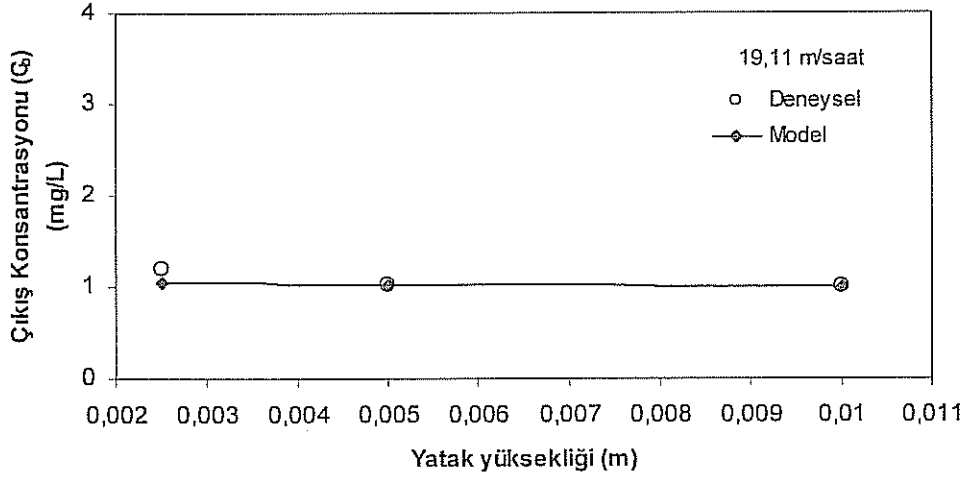
$$SS = \sqrt{\frac{\sum [(c_{b,dency} - c_{b,model}) / c_{b,dency}]^2}{(n-1)}} \quad (5.6)$$



Şekil 5.231. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi (v = 6.37 m/saat, SS = 0,550)



Şekil 5.232. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi (v = 12,74 m/saat, SS = 0,176)



Şekil 5.233. Değişik yatak yüksekliklerinde kırılma zamanındaki teorik ve deneysel çıkış konsantrasyonlarının mukayesesi ($v = 19,11$ m/saat, $SS = 0,094$)

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

5.9.5. Örnek projelendirme

Bir atıksuda 10 mg/L Pb^{+2} iyonu bulunmaktadır. Kurşun arıtımı için çapı 1 m, yatak yüksekliği $1,5$ m olan bir adsorpsiyon kolonu kullanılmaktadır. Atık suyun debisi 200 m³/gün olup, fabrika 5 gün ve günde 8 saat çalışmaktadır. Adsorbent olarak, tanin reçinesi kullanılacaktır.

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

nedir?

Çözüm:

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

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

$$\pi=3.14$$

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

$$C_0=0.01 \text{ kg/m}^3$$

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

$$Q=200 \text{ m}^3/\text{gün}$$

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

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

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

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

Akış hızı değeri, Şekil 3 ve Şekil 4' teki grafiklerde yatay eksenle sırayla yerine konularak, dikey eksenle buna karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesi (N_0) ve K katsayısı bulunur.

Tablo 5.100. Örnek proje' ye ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi - K katsayısı değerleri

AKIŞ HIZI, (m/saat)	N_0 (kg Pb ⁺² /m ³ adsorbent)	K
10.616	11.72	1110

$$(3.19) t = \left(\frac{N_0}{C_0 \cdot v} \right) \left[X - \left(\frac{v}{K \cdot N_0} \right) \cdot \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \right] \text{ denklemine göre } t, \text{ hesaplanmıştır:}$$

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

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

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

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

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

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

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

c) Yatak verimi;

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

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

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

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

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

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

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

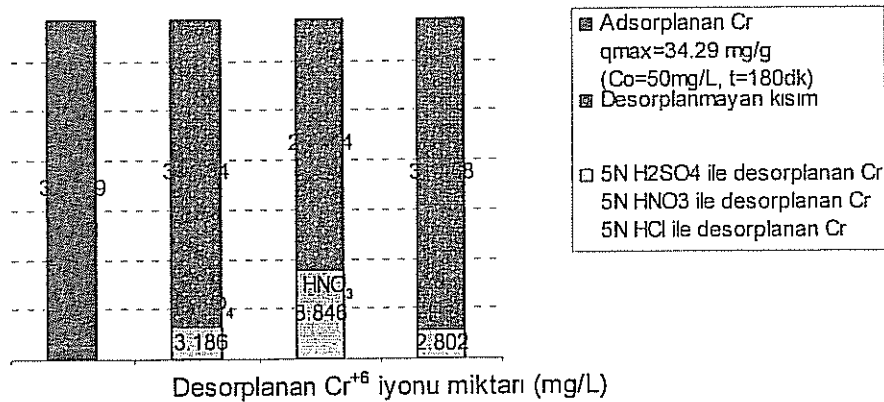
5.10. Desorpsiyon Çalışmaları

H₂SO₄, HNO₃ ve HCl asitleri kullanılarak desorpsiyon çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda desorplanan metal iyonu konsantrasyonları aşağıdaki Tablo 5.101-5.108 ve Şekil 5.234-5.255' te gösterilmiştir. H₂SO₄, HNO₃ ve HCl asitlerinin 5N' i kullanılarak yapılan çalışmalarda desorpsiyon için en verimli sonuçların, HNO₃ asidi kullanıldığında elde edildiği görülmüştür. Daha sonra yapılan desorpsiyon çalışmalarında 1N HNO₃ asidi kullanılmıştır. Desorpsiyon çalışmalarında ilk önce metallerin desorpsiyonu 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlara göre 10 dakikanın desorpsiyonun gerçekleşmesi için yeterli olduğuna karar verilmiş ve sonra 10 dakika süresince desorpsiyonlar da yapılmıştır.

5.10.1. Metal iyonlarının farklı asitlerle desorpsiyonu

5.10.1.1. Cr⁺⁶ iyonunun desorpsiyonu

Kebrokal reçinesi üzerinde adsorbe olan Cr⁺⁶ iyonunun desorpsiyonu için değişik asitler denenmiştir. Bulunan sonuçlar Şekil 5.234' te verilmiştir.



Şekil 5.234. Cr⁺⁶ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı

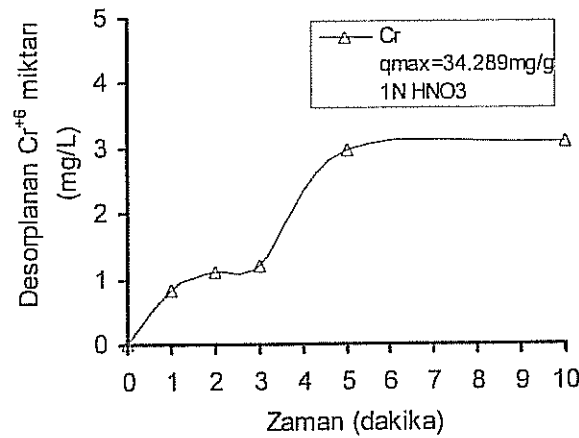
Desorpsiyon işleminden önce, Kebrakol reçinesi üzerinde $C_0=50\text{mg/L}$ olan çözeltilerden Cr^{+6} iyonunun reçine üzerinde adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu adsorpsiyonda $q_{\text{max}}= 34.29$ mg/g olmuştur. Daha sonra, adsorplanmış olan Cr^{+6} iyonunun, 5N H_2SO_4 , 5N HNO_3 ve 5N HCl asidik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

Şekil 5.234' ten görüldüğü gibi, Cr^{+6} yeterince desorbe edilememektedir. Cr^{+6} iyonu için 5N HNO_3 ile %8.8 oranında bir desorpsiyon sağlanmıştır.

Tablo 5.101 ve Şekil 5.235' te Kebrakol reçinesi üzerinde adsorplanan Cr^{+6} iyonunun, 1N HNO_3 ile 10 dakikaya kadar değişik zaman aralıklarında desorplanan miktarları verilmiştir.

Tablo 5.101. Cr^{+6} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu

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



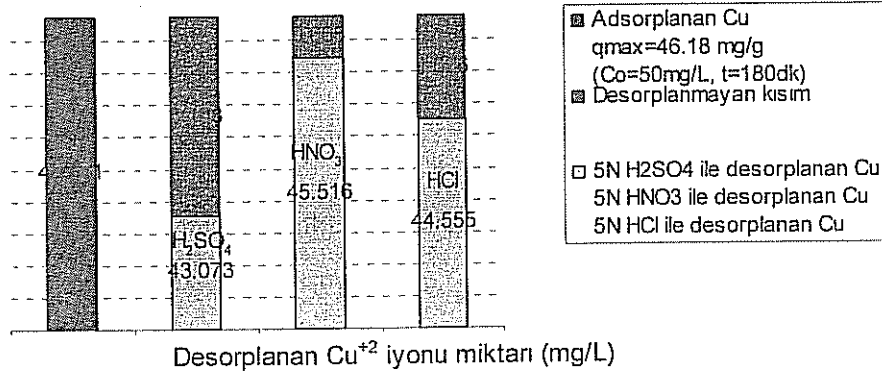
Şekil 5.235. Cr^{+6} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu

Şekil 5.235' ten görüldüğü gibi, desorpsiyon 5 dakikada tamamlanmaktadır. Yukarıdaki tablo ve şekillerden açıkça görüldüğü gibi, tanin reçinesine adsorbe olan krom iyonunun asit

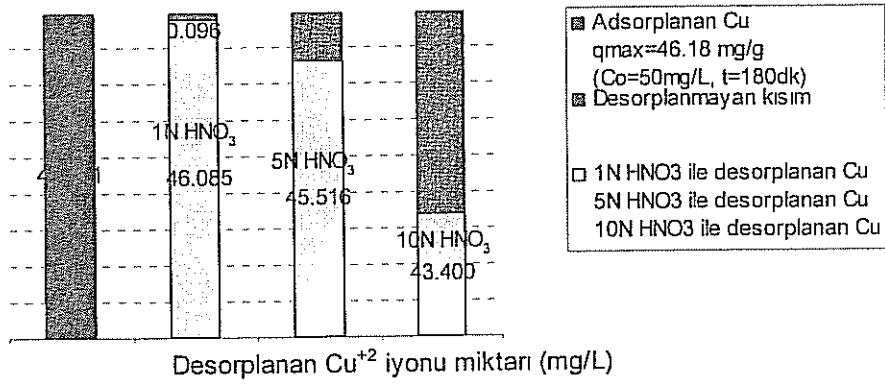
çözeltileri ile geri kazanılması mümkün olamamaktadır. Bu durum krom iyonunun tanin ile kuvvetli bir bağ oluşturduğunu göstermektedir.

5.10.1.2. Cu^{+2} iyonunun desorpsiyonu

Kebrokal reçinesi üzerinde adsorplanmış olan Cu^{+2} iyonunun desorpsiyon çalışmaları, Şekil 5.236-5.237' de verilmiştir.



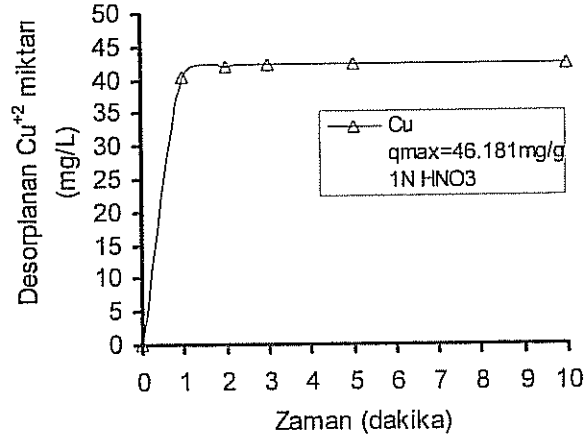
Şekil 5.236. Cu^{+2} iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı



Şekil 5.237. Cu^{+2} iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı

Tablo 5.102. Cu^{+2} iyonunun 1N HNO_3 ile desorpsiyonu

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

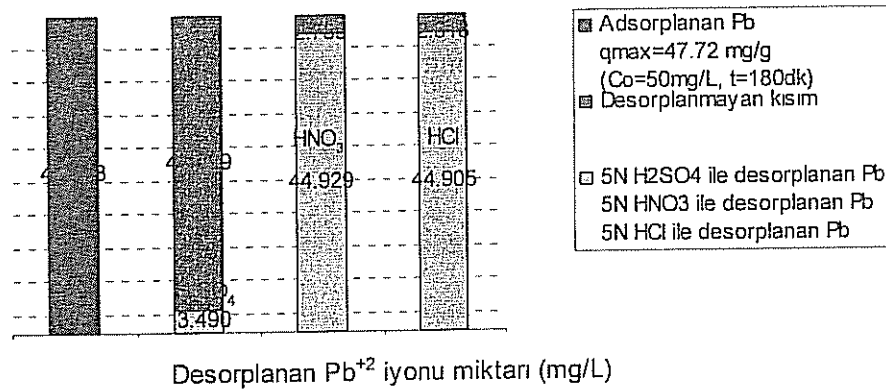


Şekil 5.238. Cu²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

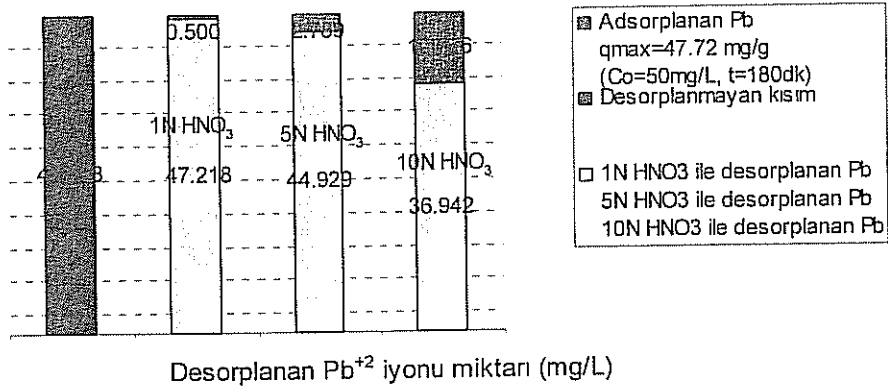
Tablo 5.102 ve Şekil 5.238' de görüldüğü gibi 1N HNO₃ desorpsiyon için yeterli olmaktadır. 1N HNO₃ çözeltisi ile adsorplanmış olan Cu²⁺ iyonları 30 dakikada %99.8 ve 10 dakikada %91.7 oranında desorplanmıştır. Bu sonuçlara göre tanin reçinesi üzerinde adsorplanmış olan Cu²⁺ iyonlarının asit çözeltileri ile geri kazanımı mümkün olabilmektedir. 30 dakika süreyle 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Cu²⁺ içeren bir çözeltiden, bakırın %92.1 oranında geri kazanımı mümkündür.

5.10.1.3. Pb²⁺ iyonunun desorpsiyonu

Kebrako2 reçinesi üzerinde adsorplanan Pb²⁺ iyonunun değişik asitlerle desorpsiyonu Şekil 5.239-5.240' da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, HNO₃ veya HCl ile yüksek oranda desorpsiyon gerçekleşmektedir.



Şekil 5.239. Pb²⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı

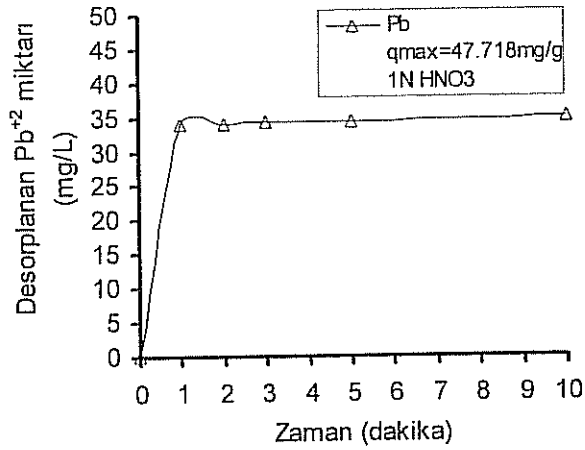


Şekil 5.240. Pb²⁺ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı

Tablo 5.103 ve Şekil 5.241' de 1N HNO₃ çözeltisi ile 10 dakikaya kadar, değişik sürelerdeki desorpsiyon verimleri görülmektedir. Bu çalışmalardan, 1 dakikadan sonra desorpsiyonun yavaş geliştiği anlaşılmaktadır.

Tablo 5.103. Pb²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

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

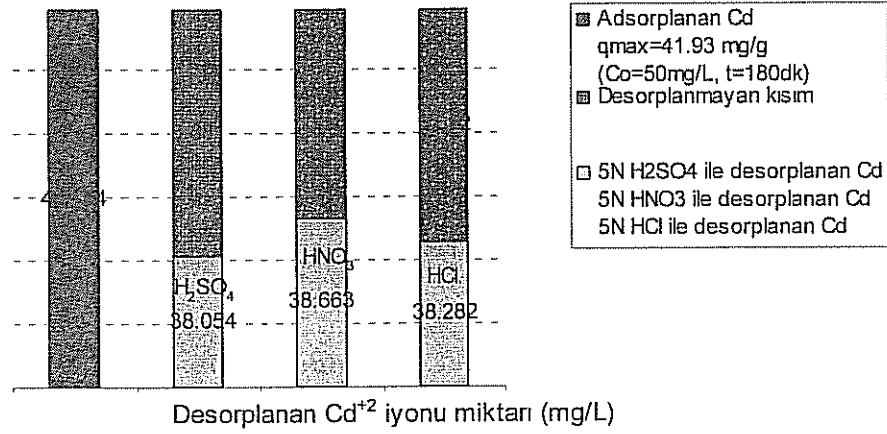


Şekil 5.241. Pb²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

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

5.10.1.4. Cd⁺² iyonunun desorpsiyonu

Valeks reçinesi üzerinde adsorplanan Cd⁺² iyonunun değişik asitlerle yapılan desorpsiyon çalışmaları Şekil 5.242' de verilmiştir.



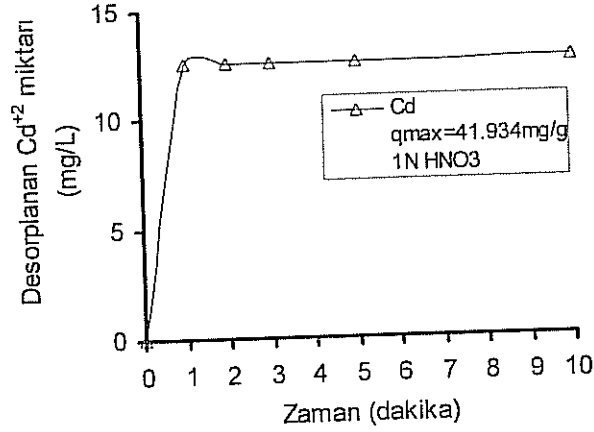
Şekil 5.242. Cd⁺² iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı

Şekil 5.242' den görüldüğü gibi, en fazla desorpsiyon verimi, %92.2 oranında, 5N HNO₃ ile elde edilmiştir.

Tablo 5.104 ve Şekil 5.245' te 10 dakikaya kadar 1N HNO₃ çözeltisi ile yapılan desorpsiyon çalışmaları görülmektedir. Desorpsiyon olayı 1 dakikadan sonra yavaş gelişmektedir.

Tablo 5.104. Cd⁺² iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

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

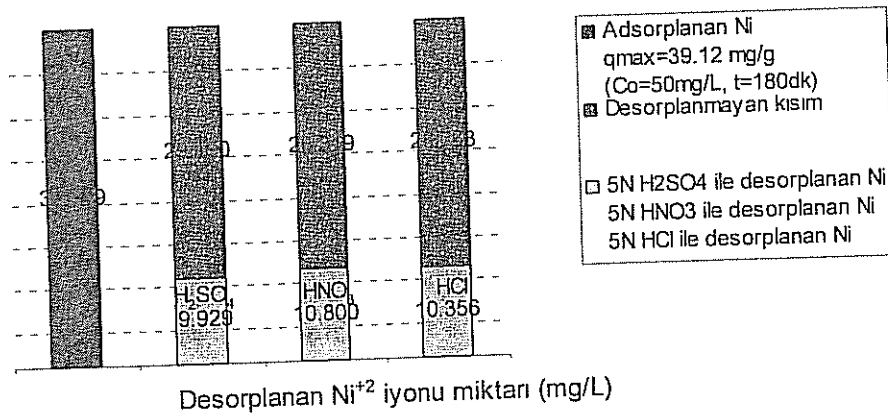


Şekil 5.243. Cd²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

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

5.10.1.5. Ni²⁺ iyonunun desorpsiyonu

Valeks reçinesi ile yapılan adsorpsiyondan sonra, değişik asitlerle yapılan desorpsiyon çalışmalarının sonuçları Şekil 5.244' te verilmiştir.



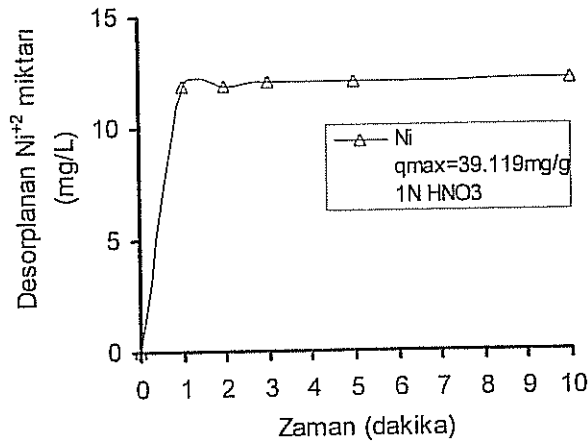
Şekil 5.244. Ni²⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı

Şekil 5.244' ten görüldüğü gibi, asitlerin desorpsiyon verimleri yaklaşık olarak aynıdır. Ni²⁺ en fazla, 5N HNO₃ ile 30 dakika süreyle yapılan desorpsiyon çalışmasında, %27.6 gibi düşük bir oranda desorbe olmuştur.

Tablo 5.105 ve Şekil 5.245' te 1N HNO₃ ile süreye bağlı olarak 10 dakikaya kadar yapılan desorpsiyon sonuçları görülmektedir.

Tablo 5.105. Ni⁺² iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

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

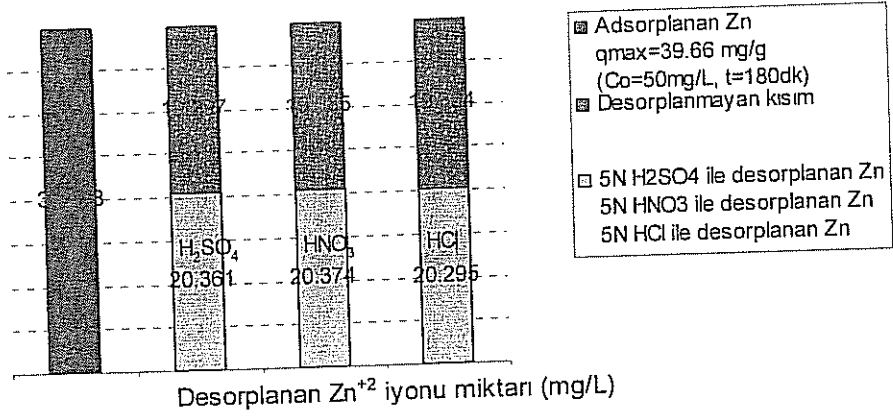


Şekil 5.245. Ni⁺² iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

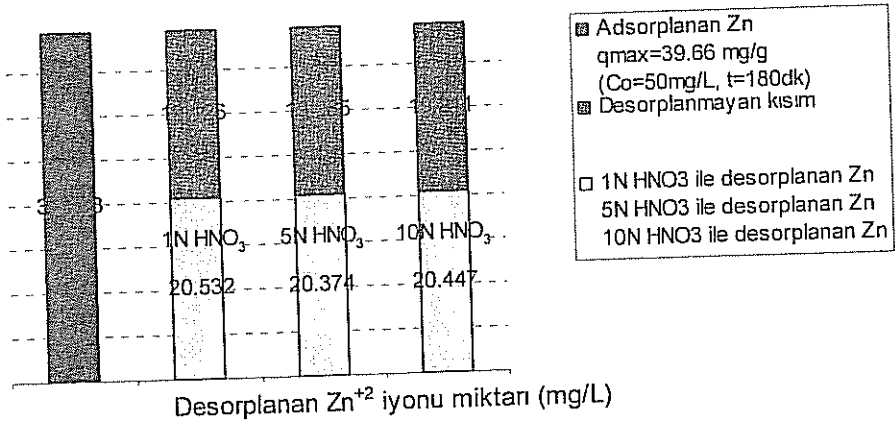
Desorpsiyon 1 dakikadan sonra yavaş gelişmektedir. 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon 10 dakikada %30.9 verim sağlamıştır. 10 dakika süreyle 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Ni⁺² içeren bir çözeltiden, %24.2 oranında kadmiyum geri kazanımı mümkündür. 1N HNO₃ ile 30 dakikada daha yüksek bir verim elde edilebilir.

5.10.1.6. Zn⁺² iyonunun desorpsiyonu

Şekil 5.246' da 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 5.246. Zn⁺² iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı



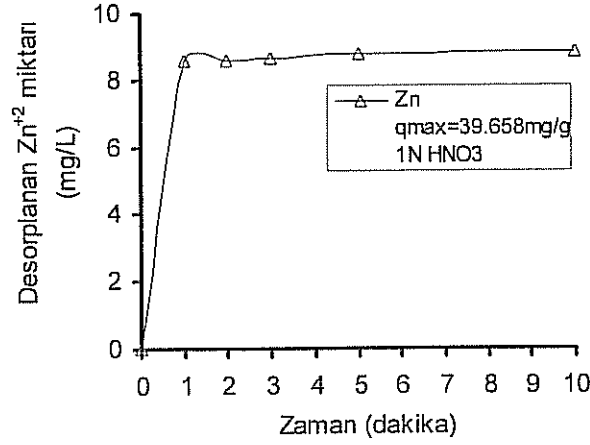
Şekil 5.247. Zn⁺² iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı

Şekil 5.247' de değişik konsantrasyondaki HNO₃ çözeltisi ile yapılan çalışmalar görülmektedir. Şekil 5.247' den, asit konsantrasyonunun desorpsiyon üzerine etkili olmadığı anlaşılmaktadır. 5N HNO₃ ile 30 dakikalık desorpsiyon sonucunda % 51.3 lük bir verim elde edilmiştir.

Tablo 5.106 ve Şekil 5.248' de 10 dakikaya kadar, 1N HNO₃ ile süreye bağlı olarak yapılmış olan çalışmalardan elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Tablo 5.106. 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

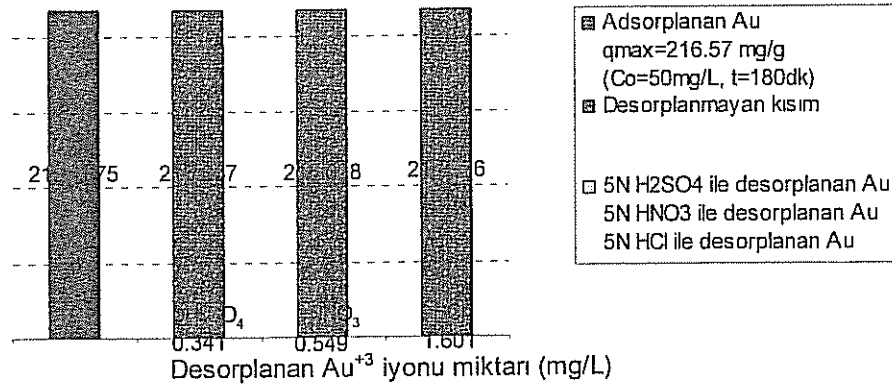


Şekil 5.248. Zn²⁺ iyonunun 1N HNO₃ ile desorpsiyonu

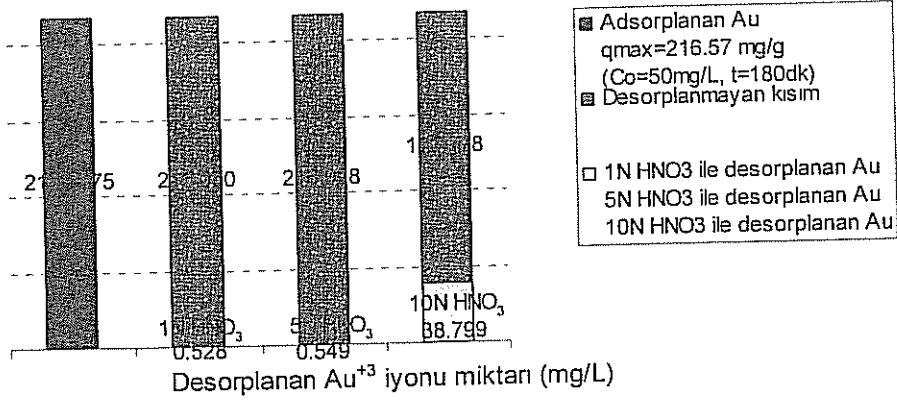
1 dakikadan sonra desorpsiyon yavaş gelişmektedir. 1N HNO₃ ile yapılan desorpsiyonda 5N HNO₃ e göre daha düşük bir verim elde edilmiştir. 30 dakika süreyle 15N HNO₃ ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Ni²⁺ içeren bir çözeltiliden , %40.7 oranında çinko geri kazanımı mümkündür.

5.10.1.7. Au³⁺ iyonunun desorpsiyonu

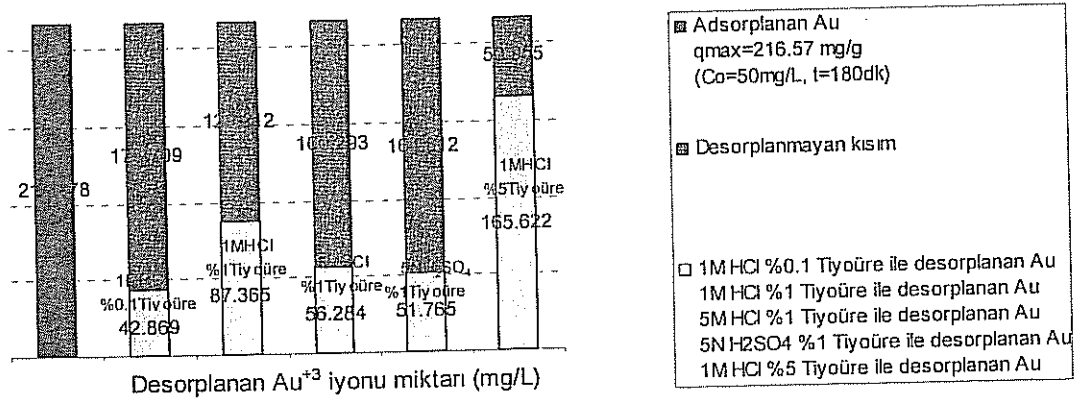
Au³⁺ iyonunun valeks reçinesi üzerinde adsorpsiyonundan sonra, değişik asitlerle desorpsiyonu Şekil 5.249' da ve değişik konsantrasyondaki HNO₃ çözeltileri ile desorpsiyonu Şekil 5.250' de verilmiştir.



Şekil 5.249. Au³⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı



Şekil 5.250. Au⁺³ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı



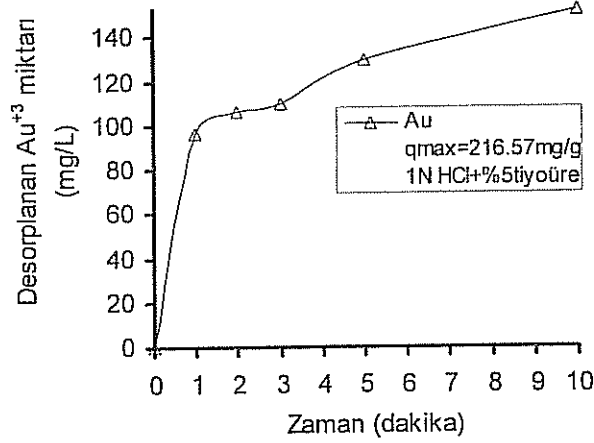
Şekil 5.251. Au⁺³ iyonunun 30 dakika süresince HCl+tiyoüre ile desorplanan miktarları

Şekil 5.249' dan görüldüğü gibi, 5N konsantrasyonlu asitlerle, hemen hemen hiç desorpsiyon olmamıştır. Ancak, 1N HNO₃ ile %7.6 lık desorpsiyon sağlanabilmiştir (Şekil 5.250). Altının desorbe olmamasının nedeni, adsorpsiyon sırasında metalik hale indirgendikten sonra adsorplanmasından dolayıdır. Reçine üzerindeki metalik altın, asitlerle çözünememektedir. Altını desorplayabilmek için asit çözeltisine altın ile kompleks oluşturması için tiyoüre ilave edilerek çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları Şekil 5.251' de görülmektedir. En fazla desorpsiyon, 1M HCl+ %5 tiyoüre çözeltisinde 30 dakika süreyle yapılan çalışma sonucunda %76.4 lük bir verimle elde edilmiştir.

1NHCl+ %5 tiyoüre ile yapılan süreye bağlı desorpsiyon çalışmaları Tablo 5.107 ve Şekil 5.252' de verilmiştir. Desorpsiyon 1 dakikadan sonra daha yavaş devam etmektedir.

Tablo 5.107. Au⁺³ iyonunun 1N HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu

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

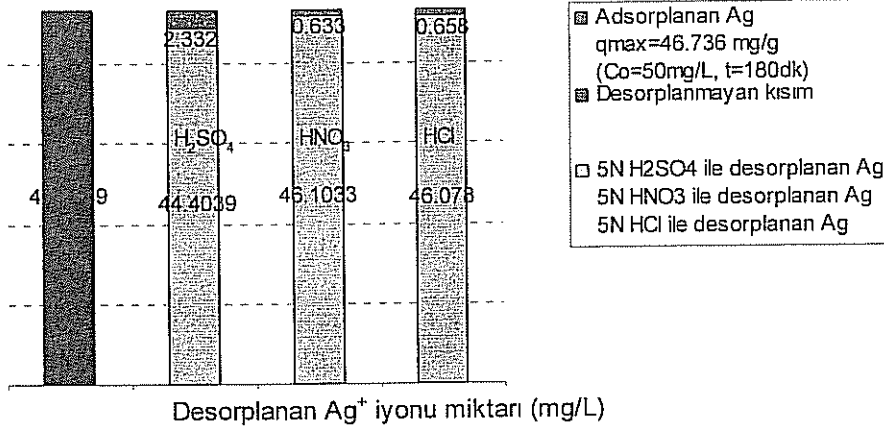


Şekil 5.252. Au⁺³ iyonunun 1N HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu

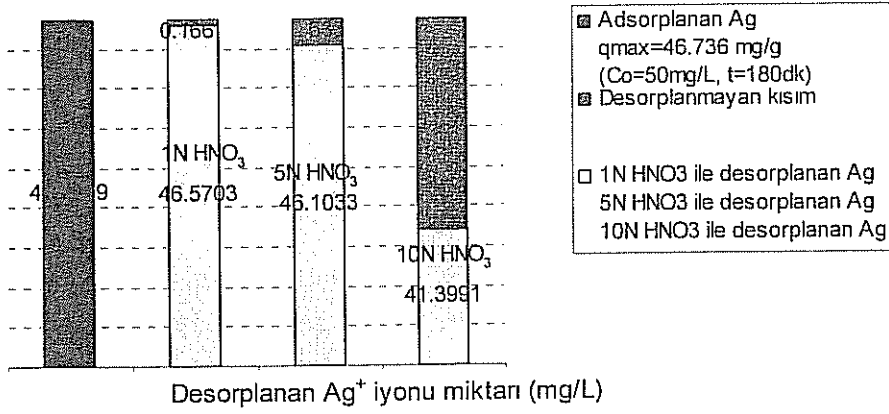
30 dakika süreyle 1N HCl+%5 tiyoüre ile yapılan desorpsiyon ile 50 mg/L Au⁺³ içeren bir çözeltiden , %74 oranında altın geri kazanımı mümkündür. Ancak HCl ve tiyoüre konsantrasyonu artırılarak ve daha uzun süre desorpsiyon yapmak suretiyle altın geri kazanımı arttırmak mümkündür.

5.10.1.8. Ag⁺ iyonunun desorpsiyonu

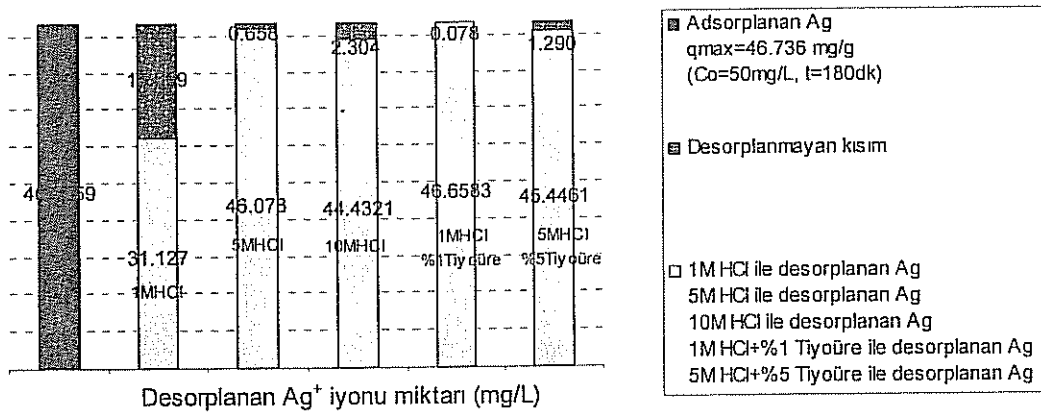
Ag⁺ iyonunun valeks reçinesi üzerinde adsorpsiyonundan sonra, değişik asitlerle desorpsiyonu Şekil 5.253' te ve değişik konsantrasyondaki HNO₃ çözeltileri ile desorpsiyonu Şekil 5.254' te verilmiştir.



Şekil 5.253. Ag⁺ iyonunun 30 dakika süresince farklı asitlerle desorplanan miktarı



Şekil 5.254. Ag⁺ iyonunun 30 dakika süresince aynı asidin farklı derişimiyle desorplanan miktarı



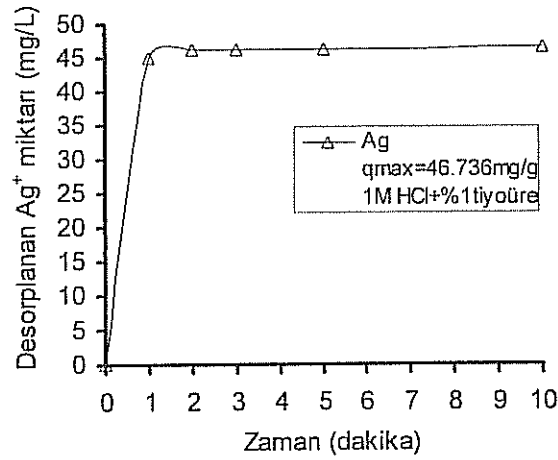
Şekil 5.255. Ag⁺ iyonunun 30 dakika süresince HCl+tiyoüre ile desorplanan miktarları

Yukarıdaki grafiklerden görüldüğü gibi 10N HNO₃ asidiyle yapılan desorpsiyon deneyleri dışında neredeyse tüm desorpsiyon çalışmalarında çok yüksek desorpsiyon değerleri elde edilmiştir.

1NHCl+ %1 tiyoüre ile yapılan süreye bağlı desorpsiyon çalışmaları Tablo 5.108 ve Şekil 5.256' da verilmiştir.

Tablo 5.108. Ag⁺ iyonunun 5M HCl+%5tiyoüre ile desorpsiyonu

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



Şekil 5.256. Ag⁺ iyonunun 1M HCl+%1tiyoüre ile desorpsiyonu

Tanin reçineleri tarafından adsorbe edilen metal iyonlarının desorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Tablo 5.109' da özet olarak verilmiştir.

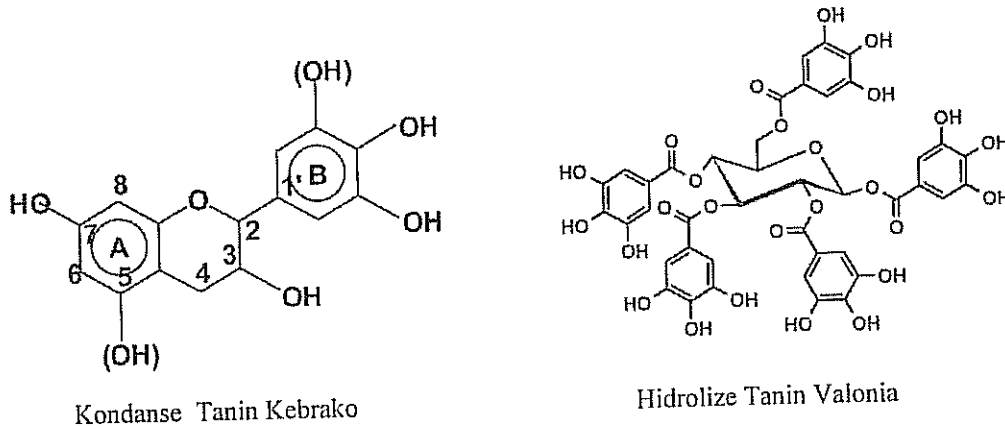
Tablo 5.109. Desorpsiyon çalışmaları ile ilgili deney sonuçları

İyon	Tanin reçinesi	q_{max} (mg/g)	Desorpsiyon çözeltisi	Desorpsiyon süresi (dak.)	Desorpsiyon verimi (%)	Çözüldüden geri kazanım (%)
Cr^{+6}	Kebrako1	34.29	5N HNO_3	30	25.8	17.7
Cu^{+2}	Kebrako1	46.18	1N HNO_3	30	99.8	92.1
Pb^{+2}	Kebrako2	47.7	1N HNO_3	30	98.9	94.4
Cd^{+2}	Valeks	41.9	5N HNO_3	30	92.2	77
Ni^{+2}	Valeks	39.1	1N HNO_3	10	30.9	24.2
Zn^{+2}	Valeks	39.6	5N HNO_3	30	51.3	40.7
Au^{+3}	Valeks	48.5	1N HCl+%5 tiyoüre	30	76.4	74
Ag^{+}	Valeks	46.736	1N HCl+%1 tiyoüre	30	99.6	93.1

Tablo 5.109' dan görüldüğü gibi, tanin reçineleri ile çözüldülerden Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Au^{+3} ve Ag^{+} iyonlarının geri kazanılması mümkündür.

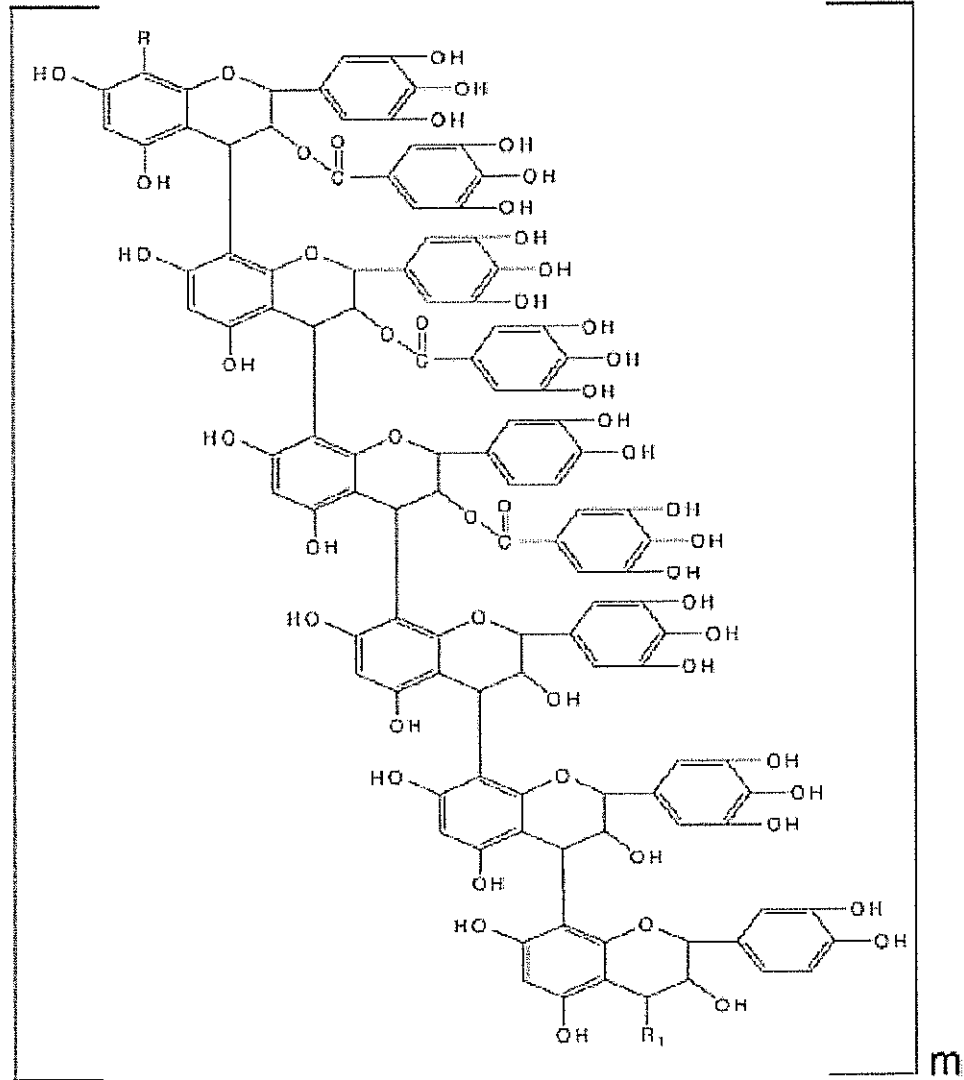
5.11. Tanin Reçineler üzerindeki Adsorpsiyon Mekanizması

Tablo 5.85' ten , valeks reçinesi üzerinde Cd^{+2} , Ag^{+} , kebrako1 reçinesi üzerinde Cu^{+2} , Cr^{+6} ve kebrako2 reçinesi üzerinde Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda Langmiur izoterminin, buna karşılık valeks reçinesi üzerinde adsorbe olan Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyon dengelerinin Freundlich izoterminin deneysel verilerine çok iyi uyum sağladığı görülmektedir. Diğer taraftan, bu iyonların adsorpsiyon kinetiklerinin Bölüm 5.7' de incelendiği gibi, sahte ikinci mertbe kinetik modeline uyduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.257. Kebrako ve valonia taninlerinin formülleri

Tanin reçinesinin yüzeyi metal iyonlarıyla bağlanan piragallol gruplarını içerir. Bunlar, benzer -OH gruplarıdır ve homojendirler. Etkili adsorpsiyon mekanizması, reçine ile metal iyonu arasında elektron transferi veya paylaşması sonucu ortaya çıkan çekim güçleri sonucunda iyonun reçineye bağlanması şeklinde meydana gelmektedir. Reçinedeki fonksiyonel gruplar, metal iyonları için çok sayıda adsorpsiyon sitesi sağlar. Şekil 257' de kebrako ve valonia taninlerinin, Şekil 5.258' te polimerize olmuş tanin reçinesinin muhtemel formülü görülmektedir.



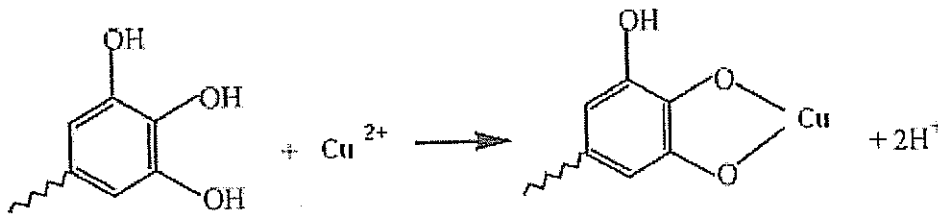
Şekil 5.258. Formaldehit ile kondanse edilmiş tanin reçinesi

Kebroka tanini B halkasında metaller ile bağ yapan iki farklı grup (kateşol ve pirgallol) içerir. Valonia tanini de üç komşu hidroksil grubu içerir. Metal iyonlarının adsorpsiyonu, iyon değiştirme veya kompleksleşme şeklinde meydana gelir.

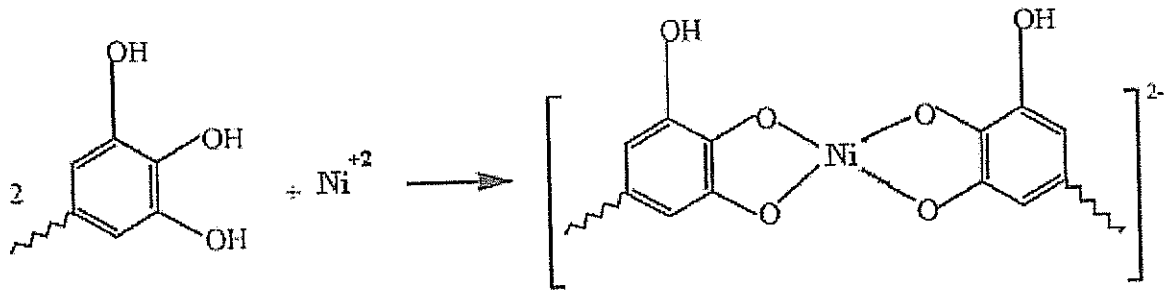
Şekil 5.259' da görüldüğü gibi, iyon değiştirme mekanizmasında metal iyonları, komşu fenolik gruplarla reaksiyona girer, proton açığa çıkar ve kalan anyon grubu metal iyonu ile bağlanır. Kompleks oluşturma mekanizmasında, tanindeki iki komşu hidroksil grubu, metal iyonları ile kompleks oluşturur. Üçüncü komşu hidroksil grubu ise kompleksin stabilitesini artırır (ZHAN, 2003) (YU, 2003).

Adsorpsiyonda her iki mekanizma da etkili olabilir. Adsorpsiyon sırasında Şekil 5.259' da görüldüğü gibi proton açığa çıkar. Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için, açığa çıkan protonların tutulması gerekir. Çok asidik şartlarda, denge sola doğru kayar. Bu yüzden düşük pH değerlerinde adsorpsiyon azalır (ÖZACAR 2006).

İncelenen metal iyonlarının maksimum adsorpsiyonları, Au^{+3} hariç, pH 5 civarında gerçekleşmiştir. Tablo 5.64 ve Şekil 5.34-5.36' da zeta potansiyel değişimi eğrilerinden görüldüğü gibi, pH arttıkça yüzeyin negatifliği artmaktadır. pH değeri 5-6 civarına geldiğinde, -OH grupları daha çok iyonize olmakta ve denge sağa doğru kaymaktadır.



a) iyon değiştirme mekanizması



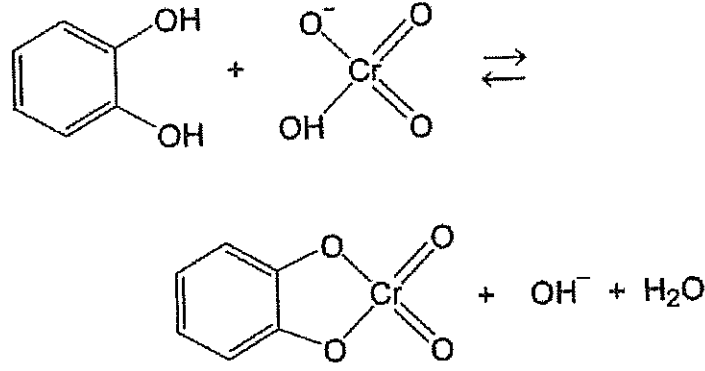
b) kompleksleme mekanizması

Şekil 5.259. Tanin reçinesi üzerinde adsorpsiyonun mekanizması

İyon değiştirme mekanizmasının etkili olması durumunda asidik şartlarda denge tersine döneceği için, adsorbe olan iyonun desorpsiyonu, asit çözeltileriyle kolayca sağlanabilir. Buna karşılık kompleksleme mekanizması etkili ise, asidik şartlarda iyonun desorpsiyonu tam olarak gerçekleştirilemeyebilir. Buna göre, desorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre (Tablo 5.109) , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Ag^+ iyonlarının, kolay desorbe oldukları için, iyon değiştirme mekanizmasıyla adsorbe oldukları, buna karşılık, daha zor desorbe olan Ni^{+2} , Zn^{+2} iyonlarının kompleks oluşturarak adsorbe oldukları söylenebilir. Cr^{+6} ve Au^{+3} ise farklı mekanizmalarla adsorbe olurlar.

Diğer taraftan, Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} , Ag^+ ve Cr^{+6} iyonlarının adsorpsiyonu Langmiur izotermine uyduğu için bunların adsorpsiyonunun iyon değiştirme mekanizmasıyla olduğu kabul edilebilir. Çünkü, Langmiur izotermi 4 esas üzerine yapılandırılmıştır: Birincisi, adsorpsiyon yüzey üzerindeki yeri kesin belli olan sitelerde olur; İkincisi, her bir site belirli sayıda bir iyon veya moleküle bağlanır; üçüncüsü, adsorpsiyon enerjisi (yani, yüzey ile adsorbe olan tür arasındaki bağ kuvveti) bütün adsorpsiyon siteleri için aynıdır; dördüncüsü, adsorbe olan komşu iyon veya moleküller arasında herhangi bir çekim etkisi yoktur. Langmiur türü bir adsorpsiyonda, adsorbentin birim ağırlığı başına site sayısı sabit olduğundan, adsorpsiyon bu siteler tamamen doluncaya kadar devam eder. Böylece yüzey üzerinde tam olarak monomoleküler bir tabaka meydana gelir. Tanin reçinesi üzerinde iyon değiştirme mekanizmasıyla gerçekteşen adsorpsiyon tam olarak Langmiur izotermine uygundur. Çünkü adsorpsiyon benzer -OH grupları üzerinde olur ve reçine üzerindeki adsorpsiyon sitelerinin (-OH) sayısı sınırlıdır. Bu sitelerin iki adedine kesin olarak bir iyon bağlanır. Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonu Langmiur izotermine uyduğuna göre, bu iyonların adsorpsiyonu iyon değiştirme mekanizmasına göre meydana gelmektedir. Cr^{+6} iyonu ise Langmiur izotermine uymasına karşılık, iyon değişiminden farklı bir mekanizmayla adsorplanır. Bu yüzden, Cr^{+6} asidik çözeltilerde kolayca desorbe olmaz. Cr^{+6} aşağıdaki gibi adsorplanır:

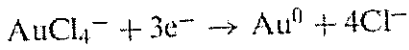
Cr^{+6} iyonu, adsorpsiyonunun maksimum olduğu pH 5' te HCrO_4^- şeklinde bulunur. Krom, şekil 5.260' ta görüldüğü gibi, HCrO_4^- şeklinde adsorplanır. HCrO_4^- ile kateşol grupları arasında esterleşme olur. Adsorpsiyon sonucunda OH^- iyonları çözletiyeye geçer. Asidik çözeltilerde Cr^{+6} iyonu desorbe olmaz çünkü asidik çözeltilerde denge sola dönmez (NAKAJIMA, 2004).



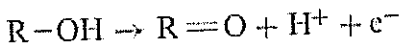
Şekil 5.260. Cr⁺⁶ iyonunun tanin reçinesi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması

Freundlich izotermine uyan adsorpsiyonda, yüzeydeki bazı siteler daha yüksek enerjilidir. Bu sitelere bağlanan iyon veya moleküller daha kuvvetli bağ yaparlar. Buna karşılık bazı siteler daha az enerjilidir ve daha zayıf bir bağ oluşur. Adsorpsiyon/desorpsiyon hızları bu sitelerin enerjisine göre değişir. Bu durum, bir monomoleküler tabakadan daha fazla tabaka oluşmasına ve izotermin farklı biçimlerde olmasına yol açar. Tanin reçinesiyle kompleks oluşturarak adsorplanan metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi Freundlich'e uyar. Çünkü kompleks oluşumu tüm yüzey üzerinde homojen olarak meydana gelemez. Ni⁺² ve Zn⁺² iyonları adsorpsiyonu Freundlich'e uyduğu için bunlar tanin reçinesi ile bunların kompleks mekanizmasıyla adsorbe olduğu söylenebilir. Bu yüzden bu iyonların desorpsiyonu yüksek bir verimle gerçekleştirilemez.

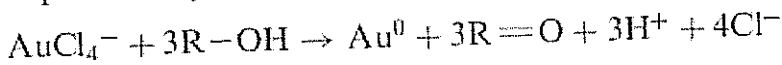
Diğer metal iyonlarından farklı olarak, altın pH 2' de adsorbe olmaktadır. pH 2' de altının baskın iyon türü, AuCl₄⁻ kompleksidir. Bu iyon adsorpsiyon sırasında tanin üzerinde indirgenir;



Bu sırada tanindeki hidroksil grupları, karbonil gruplarına yükseltgenir;



Toplam reaksiyon;



şeklindedir. Bu redoks reaksiyonu sırasında açığa çıkan proton iyonlarından dolayı, pH düşer. Açığa çıkan metalik altın, tanin reçinesi üzerinde adsorplanır (PARAJULI, 2007) (OGATA, 2005).

BÖLÜM 6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, ağır ve değerli metallerin sulu çözeltilerden arıtılması ve/veya geri kazanılması için değişik bitkilerden elde edilmiş olan taninler ile geliştirilmiş olan reçineler kullanıldı. Tanin iyi bilinen, ucuz ve her yerde bulunan doğal bir polimerdir. Taninler genellikle değişik bitkilerin yaprak ve kabuklarından üretilir. Poli-hidroksi-fenil grubu içeren tanin bileşiklerinin ağır metal iyonlarına karşı çok yüksek afinitesi vardır. Ancak taninin adsorbent olarak kullanılabilmesi için suda çözünmeyen bir hale getirmek gerekir. Bu araştırmanın amacı, suda çözünmez tanin reçineleri üreterek ve bu reçineler üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak ve mevcut geri kazanma proseslerine göre daha etkili ve basit bir geri kazanma yöntemi geliştirmektir.

Çalışmaların başlangıcında taninlerle, formaldehit, asetaldehit ve benzaldehit gibi 3 adet farklı aldehit türü ile türü kullanılarak 50' den fazla reçine üretilmiştir. Fakat en verimli reçinelerin formaldehit ile hazırlanan reçineler olduğu görülmüştür. Üretilen reçinelerden ilk denemelerde en verimli görülen 16 tanesi tekrar üretilerek ön adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Mimoza, Kebrako ve Gambier, Valeks, Kestane, Tara taninleri ile çeşitli reçineler hazırlanmasına rağmen yapılan ön adsorpsiyon deneyleri sonunda, valeks ve kebrako taninleri ile hazırlanan reçinelerin en verimli sonuçları verdiği görülmüştür. Bu sebeplerden dolayı, kesikli adsorpsiyon çalışmaları; Kebrako ve Valeks türü taninler ile formaldehit kullanılarak hazırlanan valeks reçinesi, kebrako1 ve kebrako2 reçinesi ile yürütülmüştür. Valeks ve Kebrako türü taninlerle hazırlanan reçinelerle sürdürülen çalışmalarda; Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Au^{+3} ve Ag^{+} iyonları Valeks tanini (valeks) reçinesiyle, Cu^{+2} ve Cr^{+6} iyonları Kebrako tanini (kebrako1) reçinesiyle ve Pb^{+2} iyonu ise Kebrako tanini (kebrako2) reçinesiyle en verimli adsorpsiyon büyüklüğü göstermiştir.

Üretilen reçinelerin fizikokimyasal özelliklerini ve adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için yapılan “adsorbent karakterizasyonu” çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında tanin ve tanin reçinelerinin; Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri, Enerji Dağıtıcı Spektrofotometre (EDS) ile elde edilen yüzey bileşimleri elde edilmiş ve IR spektrumları, BET yüzey alanları ve Zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Görüntüler incelendiğinde, ham taninin gevşek yapısının, reçine haline gelmesiyle daha yoğun bir hale geçtiği belirlenmiştir. Ayrıca valeks reçinesinin yüzeyinin, kebrako reçinesine göre daha pürüzlü olduğu ve valeks reçinesinin tane boyutunun, kebrako reçinesinin tane boyutuna göre daha küçük olduğu görülmüştür. Reçinelerin yüzey alanının çok büyük olmadığı fakat metal iyonlarına karşı gösterdiği adsorplama özelliğinin fazla olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç, sorpsiyon olayında yüzey alanından ziyade, reçinedeki fonksiyonel grupların etkili olduğunu göstermektedir. Reçinelerin izoelektrik noktaları çok düşük pH’ lara karşılık gelmektedir ve izoelektrik noktaları sırasıyla; Valeks için pH=2.2 , Kebrako1 için pH=2.14 ve Kebrako2 için pH=2.17’ dir. Reçinelerin hepsinin pH=2 değerinin üzerinde negatif bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. pH arttıkça, yüzeyin negatifliğide artmaktadır. Bu durum pH arttıkça reçinedeki fenolik (-OH) grupların daha çok iyonize olması ile ilgilidir. İyonizasyonun pH=5-6 civarında maksimuma ulaştığı anlaşılmaktadır.

Tanin reçineleri ile yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinde tanecik boyutu, karıştırma hızı, ilk pH, sıcaklık ve metal iyon konsantrasyonu gibi değişkenlerin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Her metal iyonu için Langmiur, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izoterm eşitlikleri kullanılarak izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları bulunmuştur. Çalışmada ayrıca, partikül içi difüzyon modeli, sahte birinci mertebe modeli, sahte ikinci mertebe modeli, ve Elovich denklemi gibi kinetik modeller kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Cu^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} iyonlarının ve Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} iyonlarının ikili ve üçlü karışımlarında ve Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} , Cu^{+2} , Cr^{+6} ve Pb^{+2} çoklu metal iyonu karışımlarında, reçinelerin metal iyonlarına karşı gösterdiği seçici adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir. Pb^{+2} metal iyonu için 10 mg/L’ lik sabit beslenme konsantrasyonunda ve tanin reçinesinin 0.25 cm, 0.50 cm ve 1.0 cm yatak yüksekliklerinde kolon deneyleri yapılarak Bohart-Adams katsayıları bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları ile metal iyonlarının geri kazanım oranları bulunmuştur.

Biz bu çalışmada, valeks ve kebrako taninlerinden ürettiğimiz kondanse-tanin reçineleri ile Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , $Cr(VI)$, Pb^{+2} , Au^{+3} , Ag^{+} gibi ağır ve değerli metallerin atıksulardan çok yüksek bir verimle arıtılabileceğini ve/veya geri kazanılabileceğini gösterdik. Yapılan çalışmaların sonuçları, aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Aslında tane boyutu arttıkça, adsorpsiyon kapasitesinin azalması gerekirken, bu çalışmalarda, en küçük tane boyutu olan $38 \mu m$ ' den daha küçük tane boyu ile yapılan adsorpsiyonun daha küçük olduğu görülmüştür. Bu durum, $38 \mu m$ altında olan küçük tanelerin iyi reçineleşmemiş olmasına karşılık büyük tanelerin daha çok reçineleşmiş olmasıyla ilgili olabilir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında; Zn^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ve Ag^{+} iyonları için $38-53 \mu m$ tane boyutundaki, Au^{+3} iyonu için $<38 \mu m$ tane boyutundaki, Cu^{+2} iyonu için $75-100 \mu m$ tane boyutundaki ve Cr^{+6} iyonu için $53-75 \mu m$ tane boyutundaki reçineler kullanılmıştır.
- Çalışmaların sonunda, karıştırma hızının, metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine fazla etkili olmadığı belirlenmiştir.
- Tanin reçineleri üzerinde maksimum adsorpsiyon için en uygun pH değerinin; Cr^{+6} iyonu için $pH=5$, Cu^{+2} iyonu için $pH=7$, Pb^{+2} iyonu için $pH=5$, Cd^{+2} iyonu için $pH=4$, Ni^{+2} iyonu için $pH=4$, Zn^{+2} iyonu için $pH=4$, Au^{+3} iyonu için $pH=2$ ve Ag^{+} iyonu için $pH=5$ civarında olduğu belirlenmiştir.
- Termodinamik değerlendirmeler sonucunda; Cr^{+6} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonlarının endotermik, Cu^{+2} , Au^{+3} ve Ag^{+2} iyonlarının adsorpsiyonlarının ekzotermik olduğu görülmüştür.
- Cd^{+2} , Ag^{+} , Cu^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} ve Au^{+3} iyonlarının adsorpsiyon dengeleri Langmuir denkleminde çok iyi uyum sağlamaktadır. Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyon dengeleri ise Freundlich izotermine uymaktadır. Langmuir izotermi ile tanımlanabilen Cd^{+2} , Au^{+3} ve Ag^{+} aynı zamanda Temkin izotermine de uyum sağlamaktadır. Dubinin-Raduskevich denklemi ile hiçbir iyonun izoterm dengesi tanımlanamamaktadır.
- Adsorpsiyon kinetiğinin, en iyi ikinci mertebe hız kinetiğine uyduğu diğer kinetik modellerin ise, adsorpsiyon kinetiğini tanımlamadığı görülmüştür.
- Tanin reçinesinin seçicilik özelliği gösterdiği iyonlar en yüksekte en düşüğe doğru sırasıyla şöyledir; $Au^{+3} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Ag^{+} > Cr^{+6} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Cd^{+2}$.
- Tanin reçinelerinde Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Ag^{+} iyonlarının iyon değiştirme mekanizmasıyla, Ni^{+2} , Zn^{+2} iyonlarının kompleks oluşum mekanizmasıyla, Cr^{+6}

iyonunun HCrO_4^- şeklinde ve Au^{+3} iyonunun metalik hale indirgenerek adsorbe olduğu anlaşılmıştır.

- Çalışma sonuçları, tanin reçinesi üzerinde metal iyonlarının iyon değiştirme veya kompleks oluşumu ile adsorplandığını ortaya koymuştur. Tanin reçinesi sadece adsorbent olarak değil aynı zamanda bir indirgen olarak da rol oynar. Au^{+3} iyonu, tanin reçinesi üzerinde metalik altına indirgendikten sonra adsorplanmaktadır.
- Pb^{+2} metal iyonu için yapılan kolon deneyleri; diğer parametreler sabit tutularak yatak yüksekliği arttırıldığında, minimum çıkış konsantrasyonunun azaldığını göstermiştir. Minimum çıkış konsantrasyonu, ilk sabit fazdaki çıkışta ortalama metal iyonu konsantrasyonudur. Yatak yüksekliği arttıkça, toplam adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.
- Tanin reçineleri ile çözeltilerden Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Au^{+3} ve Ag^+ iyonlarının geri kazanılması mümkündür.

6.2. Tartışma ve Öneriler

Maden ocakları atıksularından, topraklardan ve atıksulardan toksik metal iyonlarını uzaklaştırmak ve değerli metalleri geri kazanmak hem ekonomik açıdan hem de çevresel açıdan çok önemlidir. Ağır metaller ve diğer metal iyonları birçok endüstriden çıkan atıksularda bulunur. Bu metallerin bazıları canlılar için çok tehlikelidir.

Örnek olarak, petrokimya, boya, döküm, metal kaplama, madencilik, akü üretimi gibi endüstriler çevreye kurşun deşarj ederler. Kurşun kalıcıdır, biyolojik olarak ayrışmaz ve besin zincirinde birikir. Bu yüzden canlı hayatını tehdit eder. Kurşun vücutta depolanan bir metaldir, en çok kemiklerde olmak üzere yumuşak dokularda ve parankimal organlarda da depolanır. Kurşun zehirlenmesinde sinir sistemi ile ilgili belirtiler olur. Kurşun kan-beyin bariyerini aştığı için beyin-omurilik sıvısına geçer ve beyin ödemeine yol açar. Baş ağrısı, bulantı, kusma, şuur bulanıklığı, koma ve ölüme kadar ilerleyebilen tablo, kurşun ensefalopatisi olarak adlandırılır.

Elektrokaplama, tekstil, deri ve metal işleme gibi değişik endüstrilerden çıkan atıksularda Cr^{+6} bulunur. Deride iritan etki sonucu, maruziyetin kesilmesi ve tedavi ile tam iyileşme

gösteren ülserlere neden olur. Burun septumunda ülserasyon sonucu perforasyona yol açar ve akciğer kanseri etkenidir.

Bakır çevrede en çok bulunan metallere biridir. Metal işleme ve kaplama banyoları, rafineriler, kağıt, gübre ve ağaç koruyucu kimyasalları üretiminde açığa çıkan atıksular yüksek oranda bakır içerirler. Çoğu bakır bileşikleri çökebilir ve sediment ve toprak taneciklerine bağlanır. Çözülebilir bakır bileşikleri insan sağlığını büyük ölçüde tehdit eder. Bakır toprak ve suda ayrışmaz ve besin zincirinde birikir. Aşırı bakır alımı, mukoza tahrişine ve merkezi sinir sisteminde problemlere yol açar.

Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır. Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar: kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik (alerjik) etkidir.

Çinko, demir konstrüksiyon malzemelerinkine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik çinkonun en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak kullanılır. Akut zehirlenme semptomları sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklinde ortaya çıkar. Aşırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik ve yazmada zorluk çekme gibi semptomlar gözlenir

Elektronik sahasındaki geniş uygulamalarından dolayı altın ihtiyacı gittikçe artmaktadır. Bu yüzden özellikle atık elektronik cihazlardan altın geri kazanımı gerekli bir hale gelmiştir. 1 ton atık elektronik cihaz 200 gram altın içerir. Bu oran, altın cevherlerindeki altın miktarından daha fazladır. Çünkü 1 ton altın cevherinde 5-30 gram altın bulunur. Bu yüzden altın içeren elektronik atıklar (cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar) altın cevherlerinden daha fazla altın içerirler ve bu altının geri kazanılması çok önemli ekonomik bir gereksinimdir.

Ağır metalleri atıksulardan uzaklaştırmak için, çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran filtrasyonu, sıvı membranlar, biyosorpsiyon, ters osmoz ve solvent ekstraksiyonu gibi çeşitli metodlar kullanılmaktadır. Bu tekniklerin belli pH aralıklarında kullanılması ve işletme fiyatlarının yüksek olması gibi dezavantajları vardır.

Cr^{+6} içeren suların arıtılmasında, krom hidroksit şeklinde çöktürme veya iyon değiştirme yöntemi geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu proseslerin birkaç dezavantajı vardır; +6 değerli kromun indirgenmesi, asidik çözeltinin nötralizasyonu ve çöktürme gibi işlemler sırasında büyük miktarlarda ikincil atık açığa çıkar. Cr^{+6} nın güçlü bir oksitleyici olmasından dolayı, iyon değiştiricinin stabilitesi bozulur. Bu yüzden ucuz ve kolay temin edilebilen ve Cr^{+6} yı ekonomik olarak geri kazanma imkânı veren yöntemler geliştirmek gerekir.

Atıksulardan kurşunu arıtmak veya geri kazanmak için kil, cüruf, turba ve uçucu kül gibi değişik ucuz materyaller adsorbent olarak kullanılmıştır. Atıksulardan kurşunu uzaklaştırmak için özellikle etkili ve basit proseslerin kullanılması istenir.

Ağır metal arıtımında en etkili yöntemler, adsorpsiyon ve iyon değiştirme yöntemleridir. Adsorbent olarak, büyük miktarlardaki suları arıtmak için, ucuz materyallere ihtiyaç vardır. Birçok doğal ve atık malzeme, sahip oldukları fizikokimyasal karakterden dolayı sorbent özelliği taşımaktadır. Bir sorbent hem ucuz olmalıdır hem de bol bulunmalıdır. Endüstriyel, zirai ve orman ürünlerinin atıkları, metal iyonları için iyi bir adsorbent özelliği taşıyan ve çok bulunan maddeler arsında yer alırlar.

Elektronik cihazlardan altını geri kazanmak için, (i) İyon değiştirici reçineyle adsorpsiyon, (ii) solvent ekstraksiyonu, (iii) reaktiflerle altını indirgeyerek çöktürme işlemleri yapılır. Ancak, bu mevcut geri kazanma prosesleri pahalı olup, fazla iş ve zaman gerektirir. Üstelik büyük miktarlarda ikincil atıklar çıkar. Bu sebeplerden dolayı, altın geri kazanımında yüksek verimle çalışan, az miktarlarda ikincil atık üreten, pahalı olmayan bir sistem geliştirmek gerekir.

Türkiye’de değişik bitkilerden (özellikle meşe palamutundan) üretilen, doğal, ucuz ve temini kolay bir madde olan tanin maddesi, formaldehitte kondanse hale getirildikten sonra, ağır metal yükü fazla olan endüstriyel atıksuların arıtılmasında ve/veya ağır ve değerli metallerin geri kazanılmasında kullanılabilecektir. Geliştirilen tanin reçineleriyle altın ve

gümüş gibi değerli metallerin çok yüksek bir verimle geri kazanılabilmesi mümkün olmaktadır.

Bu çalışmadan elde edilen verilerin hayata geçirilmesiyle, ülke kaynakları kullanılarak, günümüzün en önemli problemlerinden biri olan, ağır metal içeren atıksuların arıtılması ve proses atıksularından ve katı atıklardan değerli ve ağır metallerin geri kazanılması daha ekonomik olarak ve yüksek bir verimle gerçekleştirilebilecektir. Tanin reçinelerinin endüstriyel boyutta üretilmesi ve kullanımının teşvik edilmesi gerekmektedir. Ağır veya değerli metal alanlarında faaliyet gösteren sektörler ile su ve atıksu arıtma sektöründe çalışan endüstriyel kuruluşlara, tanin reçinelerinin üretim ve kullanımı doğrultusunda teşvik ve yönlendirilme yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. KAYA, S., PİRİNÇÇİ, I., BİLGİLİ, A., Çevre Bilimi ve Çevre Toksikolojisi. Medisan Yayın Serisi, Yayın No:36, (1998).
2. HAMMAND, P. B. et al., Toxicology 2th Ed. McMillan Publishing Co. Inc., 409-462, New York, (1980).
3. LAWRENCE, R., RAYSON, G. D., Anal. Chem., 1, 23, (1996).
4. NAKANO, Y., TAKESHITO, K., TSUTSUMI, T., "Adsorption Mechanism of Hexavalent Chromium by Redox within Condensed-Tannin Gel", Wat. Res., 35(2), (2001), pp:496-500.
5. NAKANO, Y., TANAKA, M., NAKAMURA, Y., KOMO, M., "Removal and Recovery System of Hexavalent Chromium from Wastewater by Tannin Gel Particles", J. Chem. Eng. Japan, 33(5), (2000), pp:747-752.
6. PARAJULI, D., KAWAKITA, H., INOUE, K., OHTO, K., KAJIYAMA K., "Persimmon peel gel for the selective recovery of gold", Hydrometallurgy, 87, (2007), pp:133-139.
7. OGATA, T., NAKANO, Y., "Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin", Wat. Res., 39, (2005), pp:4281-4286.
8. KIM, Y. H., NAKANO, Y., "Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel", Wat. Res., (2004).
9. MATSUMURA, T., USUDA, S., Applicability of insoluble tannin to treatment of waste containing Americium, Journal of Alloys and Compounds, (1998), pp:244-247.
10. ZHAN, X.M., ZHAO, X., Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tanin, Water Research, 37, (2003), pp:3905-3912.
11. NAKAJIMA, A., "Electron Spin Resonance Study on the Vanadium Adsorption by Persimmon Tanin Gel", Talanta, 57, (2002), pp:537-544.
12. NAKAJIMA, A., SAKAGUCHI, T., "Recovery of uranium from uranium refining waste water by using immobilized persimmon tannin", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 242, No. 3, (1999), pp:623-626.
13. LIAO, X., LI, L., SHI, B., "Adsorption Recovery of thorium(IV) by Myrica rubra tannin and larch tannin immobilized onto collagen fibres", J.Radioanalytical and Nuclear Chem., 260, No:3, (2004), pp:619-625.
14. LIAO, X., MA, H., WANG, R., SHI, B., "Adsorption of UO_2^{2+} on tannins immobilized collagen fiber membrane", Journal of Membrane Science 243, (2004), pp:235-241.
15. LIAO, X., LU, Z., ZHANG, M., LIU, X., SHI, B., "Adsorption of Cu(II) from aqueous solutions by tannins immobilized on collagen", J. Chem Technol Biotechnol, 79, (2004), pp:335-342.
16. MA, H.W., LIAO, X., LIU, X., SHI, B., "Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by

- bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution", J. of Membrane Sci., 278, (2006), pp:373-380.
17. WANG, R., LIAO, X., ZHAO, S., SHI, B., "Adsorption of bismuth(III) by bayberry tannin immobilized on collagen fiber", J.Chem Technol Biotechno, 81, (2006), pp:1301-1306.
 18. VOLESKY, B., HOLAN, Z.R., "Biosorption of heavy metals", Biotechnol. Progr. 11, (1995), pp:235-250.
 19. ROMERO-GONZALEZ, M.E., WILLIAMS, C.J., GARDINER, P.H.E., GURMAN, S.J., HABESH, S., "Spectroscopic studies of the biosorption of gold(III) bydealginate d seaweed waste" Environ. Sci. Technol. 37, (2003), pp:4163-4169.
 20. RIBEREAU-GAYON, P., *Plant Phenolics*, Institute d'Oenologie, Universite de Bordeaux II., Oliver and Boyd, 254, Edinburg, (1972).
 21. BISANDA, E.T.N., OGOLA, W.O., TESHAI, J.V., Characterisation of Tanin Resin Blends for Particle Board Applications, Cement&Concrete Composites 25, (2003), pp:593-598.
 22. YAKAR, N., BİLGE, E., Genel Botanik, 3. Baskı, İ.Ü. Yayınları, Gençlik Basımevi, İstanbul, (1987).
 23. T.S., Palamut Özütü (Valeks), 5829, (1988).
 24. SCHOFIELD, D.M., MBUGUA, D.M., PELL, A.N., Analysis of Condensed Tannins: A Review, Animal Feed Sci. And Tech., 91, (2001), pp:21-40.
 25. NIEMETZ, R., Gross, G.G., Gallotannin Biosynthesis: β -glucotannin: Hexagalloyl 3-O-galloyltransferase from Rhus Typhina Leaves, Phytochemistry, 58, (2001), pp:657-661.
 26. BOZKURT, Y., GÖKER, Y., Orman Ürünlerinden Faydalanma, İstanbul Üniversitesi, Yayın No:3402, O.F. Yayın No:379, 448, İstanbul, (1981).
 27. HUŞ, S., *Orman Mahsulleri Kimyası*, İÜ Orman Fakültesi, İÜ Yayın No:1451, OF Yayın No:150, İstanbul, (1969).
 28. AKYÜZ, M., ŞAHİN, A., GERÇEK, V., Doğu Ladini (*Picea orientalis* L.) Kabuklarında Tanin Miktarının Saptanmasına İlişkin Araştırmalar, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayın No:197, DKOYA Yayın No:20, Trabzon, (2004).
 29. ÖZACAR, M., ŞENGİL, İ.A., Tanin Kimyası ve Teknolojisi, Sakarya Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1, 79-85, (1998).
 30. KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology 2nd Edition, (A. Standen, Ed), Vol. 12, USA, (1967), pp:303-343.
 31. SCALBERT, A., MONTIÈS, B., JANİN, G., Tanins in Wood: Composition of Different Estimation Methods", J. Agr. Food Chem., 37(5), (1989), pp:1324-1329.
 32. HASLAM, E., Chemistry of Vegetable Tannins, Academic Press, London, (1966).
 33. LEWIS, N.G., YAMAMOTO, E., Tannins-Their Place in Plant Metabolism, (R.W. Hemingway and JJ. Karchesy, Eds.), Chemistry and Significance of Condensed Tannins, Plenum Pres, 23-46, New York, (1989).
 34. OKUDA, T., YOSHIDA, T., HATANNO, T., Heterocycles, 30, 202, (1990).

35. HARVEY, I., Analysis of Hydrolysable Tannins, *Animal Feed Sci. and Tech.*, 91, (2001), pp:3-20.
36. ANONİM, Salihli Palamut Sanayi ve Valeks İşletmesi., Salihli, İzmir.
37. <http://www.artukimya/valex.html>, (2005).
38. HEMINGWAY, R.W., KARCHESY, J.J., BRANHAM, S.J., "Chemistry and Significance of Condensed Tannins", Plenum Press, New York, USA, (1989), pp:83-107.
39. GARRO GALVEZ, J.M., RIEDL, B., CONNER, A. H., "Analytical Studies on Tara Tannins", *Holzforschung*, 51, (1997), pp:235-243.
40. YAKALI, T., DİKMELİK, Y., *Deri Teknolojisi Yaş İşlemler*, Özen Ofset, İzmir, (1994).
41. BAYTOP, T., *Türkiye'de Bitkiler İle Tedavi*, ISBN:975-420-021-1, İstanbul, (1999).
42. ŞEN, S., *Bitki Fenollerinin Odun Koruma Etkinliklerinin Belirlenmesi*, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora Tezi), 300 s., Zonguldak, (2001).
43. ŞEN, S., "Bazı Bitkisel Ekstraktların Fungisit Olarak Odun Koruyucu Etkilerinin Araştırılması", *ZKÜ KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 99-110, (2002).
44. SANTANA, J. L., LIMA, L., TORRES, J., MARTINEZ, F., OLIVARES, S. "Simultaneous metal adsorption on tannin resins", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chem.*, Vol. 251, No. 3, (2002), pp:467-471.
45. SHIRATO et al., US Patent, 5, 300, 677, Method of Preparing Insoluble Hydrolysable Tannin and Method of Treating Waste Liquid with the Tannin, (1993).
46. SHIRATO et al., European Patent Application, EP 0 438 776 A1, Insoluble Tannin Preparation Process, Waste Treatment Process Employing Ins. Tanin and adsorption Process Using Tannin, (1991).
47. NAKANO et al., US Patent, US6264840, Process for producing insoluble tannin and method hexavalent chromium by using teh tannin, (2001).
48. SHIRATO et al., European Patent Specification, 0 438 776 B1, Preparation of Insoluble Tannin and its applications for Waste Treatment and adsorption processes, (1994).
49. KEMER, B., XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 100, (2005).
50. PALMA, G., *Water Research*, 37, (2003), 4974-4980.
51. ÖRNEK, A., "Modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, (2006).
52. SANCHEZ, J.M., HIDALGO, M., SALVADO, V., "The separation of Au(III) and Pd in hydrochloric acid solutions by strong anion type II exchange resins: the effect of counter ion concentration and temperature", *Solvent Extr. Ion Exch.* 18 (6), (2000), pp:1199-1217.
53. GOMES, C.P., ALMEIDA, M.F., LOUREIRO, J.M., "Gold recovery with ion exchange used resins," *Sep. Purif. Technol.* 24, (2001), pp:35-57.
54. NAKANO, Y., MIYAZAKI, A., YAMAZAKI, K., "Recovery of silver from metal scraps by gel/liquid extraction", In: Sixth World Congress of Chemical Engineering, Melbourne,

- Australia, CD-ROM, (2001).
55. LIMA, L., OLIVARES, S., MARTINEZ, F., TORRES, J., DE LA ROSA, D., SEPULVEDA, C., "Use of immobilized tannin adsorbent for removal of Cr(VI) from water", J. of Radioanalytical and Nuclear Chem., Vol 231, (1998), pp:35-40.
 56. MARTINEZ, F., "Removal, characterization and industrial uses of vegetable tannin from bark of five forestry species that grow in Cuba", Ph.D. Dissertation, CNIC, Havana, (1989).
 57. MARAL, B.M., "Fındık kabuğundan aktif karbon üretimi ve metilen mavisinin adsorpsiyonu", (SAU Yüksek Lisans tezi), (1999).
 58. HOŞSOZ, B., "Tekstil atıksularında aktif karbon ile boyarmadde adsorpsiyonu", (SAU Yüksek Lisans tezi), (2000).
 59. AY, Z., "Bentonit ile boyarmaddelerin adsorpsiyonu", SAU Yüksek Lisans tezi, (2002).
 60. MORAIS, D., L.C., et al Reactive Dyes Removal from Wastewaters by Adsorption on Eucalyptus Bark: Variables That Define the Process, Wat. Res. Vol.33, No.4, (1999), pp:979-988.
 61. SCHMIT, D., et al., The Adsorption Kinetics of Metal Ions onto Different Microalga and Siliceous Earth, Wat. Res. Vol.35, No.3, (2001), pp:779-785.
 62. GREGG, S.J., SING, K.S.W., "Adsorption surface area and porosity, 2. Edit., (1982).
 63. FAUST, S.D., ALY, O.M., Chemistry of Water Treatment, 187-266.
 64. SEO, G.T., OHGAKI, S., SUZUKI, Y., Sorption Characteristics of Biological Powdered Activated Carbon in BPAC-MF System for Refractory Organic Removal, Wat. Sci. Tech., Vol.35, No.7, (1997), pp:163-170.
 65. YU, L.J., SHUKLA, S.S., DORRIS, K.L., SHUKLA, A., MARGRAVE, J.L., "Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust", J Hazard Mater B., 100, (2003), pp:53-63.
 66. BERKEM, A.L., BAYKUT, S., BERKEM, M.L., "Fizikokimya", İÜ, İstanbul, (1994).
 67. WEBER, W.J., "Phoicacheical proses for water quality control", 1972.
 68. SINGH, D.B., et al., studies on the Cd(II) Removal from Water by Adsorption, J. of Hazard. Materials, 60, (1998), pp:29-40.
 69. SARIKAYA, Y., "Fizikokimya", Cilt 2, (1997).
 70. THOMAS, A. D., VOLESKY, B., MUCCIB, A., "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae", Water Research 37, (2003), pp:4311-4330.
 71. AKSU, Z., "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review", Process Biochemistry 40, (2005), pp:997-1026.
 72. www.mmf.cu.edu.tr
 73. SHAW, D.J., "Introductions Colloidal and Surface Chemistry", London, (1996).
 74. LANGMUIR, J., J. Ame. Chem. Soc., 38, 221, (1916).
 75. ERDİK E., SARIKAYA, Y., "Temel Üniversite Kimyası", 13. Baskı, , 441-445, Ankara,

(1999).

76. ŞENVAR, C., "Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller", Marmara Üniv., No:435, İstanbul, (1986).
77. http://botit.botany.wisc.edu/toms_fungi
78. SAWYER, C. N., MCCARTY P. L., Chemistry For Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519, (1978).
79. CLARK, A., "Theory of adsorption and catalysis", Academic Pres, Newyork, (1990).
80. Wastewater Engineering: Treatment And Reuse, Metcalf & Eddy Inc., N.Y., 4. Baskı, 1819 s., (2003).
81. 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, (2002), pp:1129-1134.
82. KESKİNKAN, O., GOKSU, M. Z. L., YUCEER, A., BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F., Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochem., 39(2), (2003), pp:179-183.
83. S. KARABULUT, A. KARABAKAN, A. DENİZLİ, Y. YURUM, Sep. Purif. Technol. 18 (2000) 177.
84. A.R. SARKAR, P.K. DATA, M. SARKAR, Talanta 43 (1996) 1857.
85. L. MONSER, N. ADHOUM, Sep. Purif. Technol. 26 (2002) 137.
86. B.E. REED, M.R. MATSUMOTO, Sep. Sci. Technol. 28 (1993) 2179.
87. B. KHALFAOUI, A.H. MENIAI, R. BORJA, J. Chem. Tech. Biotechnol. 64 (1995) 153.
88. L.D. FILHO, Y. GUSHIKEM, W.L. POLITO, Anal. Chim. Acta 306 (1995) 167.
89. JHA I.N., IYENGAR L., RAO S.P., "Removal of cadmium using chitosan", J. Environ. Eng, 114, 1988, pp:962-974.
90. ARRASCUE, M., L., GARCIA, H., M., HORNA, O., GUIBAL, E., Gold Sorption on Chitosan Derivatives, Hydrometallurgy, 71(1-2), 191-200, 2003.
91. MCKAY G., BLAIR H.S., FINDON A., "Equilibrium studies for the sorption of metal-ions onto chitosan", Ind. Chem., 28A, 1989, pp:356-360.
92. ZAMZOW M. J., EICHBAUM B.R., "Removal of heavy-metals and other cations from waste water using zeolits", Sep. Sci. Technol., 25, (1990), pp:1555-1569.
93. TÜRKMAN A., ASLAN Ş., EGE İ. " Treatment of Metal Containing Wastewaters by Natural Zeolites", Fresenius Environmental Bulletin, 13, (2004), pp:574- 579.
94. VASYLECHKO V.O., GRYSCHOUK G.V., " Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite" Microporous and mesoporous materials , 60 , (2003), pp:183-196.
95. SRIVASTAVA S.K., TYAGI R., PAL N., "Studies on the removal of some toxic metal-ions. 2. Removal of lead and cadmium by montmorillonite and kaolinite", Environ. Technol. Lett., 10, (1989), pp: 275-282.
96. SINGH V. N., Environ. Technol. Lett., 9, 1988, pp:1153-1162.

97. YADAVA K.P., TYAGI B.S., SINGH V. N., *J. Chem. Biotechnol.* 51, (1991), pp:47-60.
98. CHANTAWONG V., HARVEY N. W., BASHKIN V.N., "Comparison of heavy metal adsorptions By thai kaolin and ballclay", *Asian J. Energy Environ.*, 1, (2001), pp:33-48.
99. KHAN S.A., REHMAN R., KHAN M.A., "Adsorption of strontium (II) on bentonite", *Waste Manage.*, 15, (1995), pp:271-282.
100. MELLAH A., CHEGROUCHE S., "The removal of zinc from aqueous solution by natural bentonite", *Water Res.*, 31, (1997), pp:621-629.
101. NASEEM R., TAHIR S.S., "Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent", *Water Res.*, 35, (2001), pp:3982-3986.
102. ABDEL-HALIM S.H., "Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials" *Water Research, Technical Note*, 37, (2003), pp:1678-1683.
103. LIU, P., PU, Q., SU, Z., Synthesis of Silica Gel Immobilized Thiourea and Its Application to the On-line Preconcentration and Separation of Silver, *Gold and Palladium Analyst*, 125(1), (2000), pp:147-150.
104. SHARMA D.C., FORSTER C.F., "Removal of hexavalent chromium using sphagnum mass peat", *Water Res.*, 27, (1993), pp:1201-1208.
105. CHEN X.-H., GOSSET T., THEVENOT D.R., "Batch copper ion binding and Exchange properties of peat" *Water Res.*, 24, (1990), pp:1463-1471.
106. BHATTACHARYA A.K., VENKOBACHAR C., "Removal of cadmium (II) by low-cost adsorbents", *J. Environ. Eng.*, 110, (1984), pp:110-122.
107. GUPTA G. S., PRASAD G., SINGH V. N., *Water Res.*, 24, (1990), pp:45-50.
108. GUPTA D.C., TIWARI U.C., *Ind. J. Environ. Health*, 27, (1985), pp:205-215.
109. SRIVASTAVA S.K., BHATTACHARJEE G., TYGAI R., et. al., "Studies on the removal of some toxic metal-ions from aqueous-solutions and industrial-waste. I. (Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminum-oxide)", *Environ. Technol. Letter.*, 9, (1988), pp:1173-1185.
110. LUI M. H, HONG H.Z., ZHANG X.S., "Removal and recovery of chromium (III) from aqueous solutions by a spheroidal cellulose adsorbent", *Water Environ. Res.*, 73, (2001), pp:322-328.
111. PANDAY K.K., PRASAD G., SINGH V.N., "Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash", *Water Res.*, 19, (1985), pp:869-873.
112. PANDAY K.K., PRASAD G., SINGH V.N., "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly-ash wollastonite", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 34A, (1984), pp:367-374.
113. SEN A.K., ARNAB K.D., "Adsorption of mercury on coal fly-ash", *Water Res.*, 21, (1987), pp:885-887.
114. NAMASIVAYAM C., RANGANATHAN K., "Waste Fe (III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater", *Environ. Pollut.*, 82, (1992), pp:255-261.
115. SRIVASTAVA S.K., TYAGI R., N PANT., "Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer

- plants", *Water Res.*, 23, (1989), pp:1161-1165.
116. LEE S.M., DAVIS A.P., "Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge", *Water Res.*, 35, (2001), pp:534-540.
 117. 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, (1994), pp:353-361.
 118. DEMIRBAS, A., "Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification", *J. Hazard. Mater.* B109, (2004), pp:221-226.
 119. B. YU, Y. ZHANG, A. SHUKLA, S.S. SHUKLA, K.L. DORRIS, *J. Hazard. Mater.* B 80 (2000) 33.
 120. AJMAL M., KHAN A.H., AHMAD S. AHMAD, A, "Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes", *Water Res.*, 32, (1998), pp:3085-3091.
 121. PRADHAN J., DAS S.N., THAKUR R.S., "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud", *J. Colloid Interf. Sci.*, 217, (1999), pp:137-141.
 122. GUPTA V.K., MORHAN D., SHARMA S., et. al., *The Environmentalist*, 19, (1999), pp:129-136.
 123. A.PAPANDREOU et al./ *Journal of Hazardous Materials* 148, (2007), pp:538-547.
 124. MERDY, P., GUILLON, E., APLINCOURT, M., DUMONCEAU, J., VEZIN, H., "Copper sorption on a straw lignin: experiments and EPR characterization", *J. Colloid Interf. Sci.* 245, (2002), pp:24-31.
 125. SCIBAN, M., KLASNJA, M., "Study of the adsorption of copper(II) from water onto wood sawdust, pulp and lignin", *Adsorp. Sci. Technol.* 22, 195-206. *Hazar. Mater.*, 79, (2004), pp:117-131.
 126. MOHAN, D., PITTMAN JR., C.U., STEELE, P.H., "Single, binary and multicomponent adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin a biosorbent", *J. Colloid Interf. Sci.* 297, (2006), pp:489-504.
 127. SRINIVASAN, K., BALASUBRAMANIAN, N., RAMAKHRISNA T.V., *Indian J. Environ. Health*, 30, (1988), pp:376-387.
 128. 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, (2005), pp:65-73.
 129. MEUNIER N., LAROULANDIE J., BLAIS J. F., TYAGI R.D., "Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions", *Bioresource Technology*, 90, (2003), pp:255-263.
 130. AJMAL M., RAO R.A.K., AHMAD R., et.al., "Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): Removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater", *J. of Hazar. Mater.*, 79, (2000), pp:117-131.
 131. NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*, 52, (2003), pp:1021-1030.
 132. HO, Y. S., WANG, C. C., Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochem.*, (2003).

133. WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G., Adsorption of acid dyes on chitosanequilibrium isotherm analyses, *Process Biochem.*, (2003).
134. AKSU, Z., YENER, J., A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21, (2001), pp:695-702.
135. ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K., "Adsorption by powders and porous solids [principles, methodology and applications]" ,UK, (1999).
136. MCKAY G., "Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters", USA, (1996).
137. COONEY, D.O., "Adsorption Design for Wastewater Treatment", Lewis Publishers, Boca Raton, FL, (1999).
138. HO, Y. S., PORTER, J. F., MCKAY, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air, and Soil Pollution*, 141:1-33, (2002).
139. THOMAS, W.J., C RITTENDEN, B., "Adsorption Technology and Design"
140. AXE, L., TRIVEDI, P., "Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides", *J. Colloid Interface Sci.*, 15, 259, (2002).
141. CHIOU, M.S., LI, H.Y., "Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads", *Chemosphere*, 50, 1095, (2003).
142. MCKAY, G., HO, Y.S. Pseudo-second-order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34, 451, (1999).
143. TÜNAY, O., KABDAŞLI, I. *Fiziksel Kimya*, 1. baskı, I.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168, (1996).
144. XIE, X., GAO, L., SUN, J., "Thermodynamic study on aniline adsorption on chemical modified multi-walled carbon nanotubes", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 308 (2007) 54–59.
145. TUTKUN, O., *Fizikokimya* , ders notları, SAÜ, (1998).
146. LODEIRO, P., HERRERO, R., SASTRE DE VICENTE, M.E., "The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column", *J. Hazard. Materials*, (2006).
147. GOEL, J., KADIRVELU, K., RAJAGOPAL, C., GARG, V.K., "Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies", *J. Hazard. Materials*, B125, (2005), pp:211–220.
148. www.merck.de
149. www.kimyaevi.org
150. SAG, Y., AKAEL, B., KUTSAL, T., "Ternary biosorption equilibria of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) on *Rhizopus arrhizus*", *Sep. Sci. Technol.* 37 (2), (2002), pp:279-309.
151. CHONG, K.H., VOLESKY, B., "Description of 2-metal biosorption equilibria by Langmuir-type", *Biotechnol. Bioeng.* 47, (1995), pp:451-460.
152. HORSFALL JR. M., ABIA, A.A., SPIFF, A.I., "Kinetic studies on the adsorption of Cd⁺², Cu⁺² and Zn⁺² ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste", *Bioresource Technology*, 97, (2006), pp:283–291.

153. CESTARI, A. R., VIEIRA, E. F.S., MATTOS, C. R.S., "Thermodynamics of the Cu(II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan membranes", *J. Chem. Thermodynamics* 38 (2006) 1092–1099.
154. DEBNATH, S., GHOSH, U. C., "Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide", *J. Chem. Thermodynamics*, 2007.
155. RAYMON, C., *Chemistry: Thermodynamic*, McGraw-Hill, Boston, (1998), pp:737.
156. HUANG, J., ZHOU, Y., HUANG, K., LIU, S., LUO, Q., XU, M., "Adsorption behavior, thermodynamics, and mechanism of phenol on polymeric adsorbents with amide group in cyclohexane", *Journal of Colloid and Interface Science* 316 (2007), 10–18.
157. AL-DEGS, Y. S., EL-BARGHOUTHI, M. I., EL-SHEIKH, A. H., WALKER, G. M., "Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon", *Dyes and Pigments* 77 (2008) 16-23.
158. SALES, J. A. A., PETRUCELLI, G. C., OLIVEIRA, F.J.V.E., AIROLDI, C., "Mesoporous silica originating from a gaseous ammonia epoxide ring opening and the thermodynamic data on some divalent cation adsorptions", *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 426–433.
159. KALAVATHY, M. H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L.R., "Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust", *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, (2005), pp:354–362.
160. OZACAR, M., SOYKAN, C., SENGIL, I.A., "Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins". *Journal of Applied Polymer Science*, 102, (2006), pp:786–797.
161. NAKAJIMA, A., BABA Y., "Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel", *Water Research*, 38, (2004), pp:2859–2864.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 104Y258
Proje Başlığı: Değerli ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonla Giderilmesi ve Geri Kazanılması İçin Tanin Reçinelerinin Geliştirilmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: İ. Ayhan Şengil Mahmut Özacar, Meral Yurtsever
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Sakarya Üniversitesi
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK ÇAYDAG ANKARA
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.07.2005- 01.07.2007
Öz <p>Bu çalışmada, kondanse ve hidrolize olabilen taninler bazık ortamda formaldehit ile modifiye edilerek tanin reçineleri üretilmiştir. Reçinelerin, SEM görüntüleri, IR spektrumları, BET yüzey alanları ve Zeta potansiyelleri ölçülerek adsorbent karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen reçinelerin, Cr^{+6}, Cu^{+2}, Pb^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Au^{+3} ve Ag^{+} gibi değerli ve ağır metal iyonlarını adsorplama yetenekleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermi, kinetikleri ve termodinamiği çalışılmıştır. Ayrıca reçine üzerinde adsorplanan metallerin desorpsiyonu çalışmaları da yapılmıştır.</p> <p>Çalışmalar sonucunda, tanin reçineleri kullanılarak, ağır ve değerli metallerin atıksulardan çok yüksek bir verimle arıtılabileceği ve/veya geri kazanılabileceği görülmüştür.</p>
Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Geri Kazanım, İzoterm, Kinetik, Metal iyonları, Tanin, Tanin reçine
Projeden Yapılan Yayınlar: