

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**KARBAMOTİYOLİLİMİDAMİT İÇEREN REÇİNE
HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN METAL
İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN
KULLANILMASI**

Enver ER

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN**

Yozgat 2016

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**KARBAMOTİYOLİLİMİDAMİT İÇEREN REÇİNE
HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN METAL
İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN
KULLANILMASI**

Enver ER

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından 2014 FBE/T113 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2016

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110112001 numaralı öğrencisi Enver ER 'in hazırladığı "Karbamotiyolimidamit İçeren Reçine Hazırlanması Ve Sulu Çözeltilerden Metal İyonlarının Uzaklaştırılması İçin Kullanılması" başlıklı Yüksek Lisans tezi ile ilgili Tez Savunma Sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 11/01/2016 Pazartesi günü saat 13:00'te yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Doç.Dr.Nuri ÜNLÜ



Üye : Yrd.Doç.Dr.Ramazan COŞKUN
(Danışman)



Üye : Yrd.Doç.Dr. Ali DELİBAŞ



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 18.01/2016. tarih ve ...01. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

18.01/2016
T.C.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Doç. Dr. Fuat KÖKSAL
Müdür



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	III
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	X
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER.....	3
2.1. Krom	6
2.2. Kurşun	8
2.3. Kadmiyum.....	10
2.4. Nikel.....	11
3. ADSORPSİYON	13
3.1 Adsorpsiyon Çeşitleri.....	13
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	14
3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	15
3.1.3. Değişim Adsorpsiyonu.....	16
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	16
3.2.1. Adsorpsiyona Adsorbanın Yüzey Alanının Etkisi	17
3.2.2. Adsorpsiyona Adsorbanın Gözenek Büyüklüğünün Etkisi	17
3.2.3. Adsorpsiyona Ortam pH Değerinin Etkisi	17
3.2.4. Adsorpsiyona Ortam Sıcaklığının Etkisi.....	18
3.2.5. Adsorpsiyona Çözünürlüğün Etkisi	18
3.2.6. Adsorpsiyona Karıştırma Hızının Etkisi	18
3.2.7. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi	18
3.2.8. Adsorpsiyona İyonların Etkisi	19
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	20

3.3.1. Langmuir izotermi	20
3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon izotermi.....	21
3.3.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi	22
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği	24
3.4.1. Yalancı Birinci Derecen Kinetik Model	25
3.4.2. Yalancı İkinci Derecen Kinetik Model	25
3.4.3. Partikül İçi Difüzyon Hız Kinetik Modeli	26
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	26
4. ADSORBANLAR.....	28
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
5.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları	30
5.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	30
5.3. Adsorbanın Hazırlanması	32
5.3.1. Monomer Sentezi	32
5.3.2. Reçine Sentezi.....	32
5.3.3. Reçinenin Modifikasyonu	33
5.4. Karakterizasyon.....	33
5.4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	33
5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	33
5.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	33
5.4.4. Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi (BET).....	33
5.5. pH_{ZCB} (nötral pH) Noktasının Belirlenmesi	34
5.6. Adsorpsiyon Çalışmaları	34
5.6.1. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi.....	35
5.6.2. Adsorpsiyona pH Etkisi	35
5.6.3. Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişimi Etkisi	35
5.6.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	36
5.6.5. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi.....	36
5.6.6. Adsorpsiyona Anyonların Etkisi	36
5.6.7. Adsorpsiyona Katyonların Etkisi	37
5.6.8. Adsorbanın Atık suya uygulanması	37
6. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	38
6.1 Adsorbanın Hazırlanması.....	38
6.2. Karakterizasyon.....	40
6.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	40

6.2.2. Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları	42
6.2.3. Termogravimetrik Analiz Sonuçları	44
6.2.4. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Analiz Sonuçları	47
6.2.5. Nötral pH noktasının (pHZCB) Belirlenmesi	48
6.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	49
6.3.1. Adsorpsiyona pH'ın Etkisi	49
6.3.2. Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi	51
6.3.3. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	53
6.3.4. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının etkisi	54
6.3.5. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi	55
6.4. Adsorpsiyon İzotermi	56
6.4.1. Langmuir İzotermi	56
6.4.2. Freundlich İzotermi	61
6.4.3. Dubin – Radushkevich (D-R) İzotermi	64
6.5. Adsorpsiyon kinetiği	68
6.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği	68
6.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği	70
6.5.3. Partikül İçi Difüzyon Hız Kinetiği	71
6.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	73
6.7. Yarışmalı Adsorpsiyon	76
6.9. Atık Suya Uygulanabilirliği	79
7. SONUÇ	80
8. KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	89

KARBAMOTİYOLİLİMİDAMİT İÇEREN REÇİNE HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN KULLANILMASI

Enver ER

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2016; Sayfa: 89

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

ÖZET

Bu çalışmada, düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen Cr(VI) iyonlarını sulu çözeltilerden gidermek için yeni bir adsorban hazırlandı. Bu amaçla, 4-aminobenzonitril çıkış maddesinden çeşitli reaktifler kullanılarak monomer, daha sonra bu monomer uygun bir başlatıcı ve çapraz bağlayıcı ile polimerleştirilerek reçine sentezlendi. Bu reçinenin alkali etanol içerisinde tiyoüre ile modifikasyonu gerçekleştirilerek istenilen adsorban hazırlandı ve FTIR, TGA, SEM ve BET analizleri ile karakterize edildi. Adsorbanın nötral pH noktası belirlendi. Daha sonra adsorpsiyon üzerine; başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, pH'ın, sıcaklığın, süre ve adsorban miktarının etkileri incelendi. Ayrıca nitrat, sülfat gibi anyonların ve kurşun, nikel ve kadmiyum gibi katyonların etkileri de araştırıldı. Adsorpsiyonun maksimum olduğu optimum şartlar ve adsorbanın kapasitesi belirlendi. Ayrıca izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalarda gerçekleştirildi. Adsorpsiyon dengesine 6 saatte ulaşıldığı, optimum pH'ın 2 olduğu, artan konsantrasyon miktarı ve artan sıcaklıkla adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarının arttığı gözlemlendi. Cr(VI) adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygulandı ve izoterm sabitleri hesaplandı. Cr(VI) adsorpsiyon verilerinin en iyi Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği ve adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C'de 88,5 mg/g olduğu belirlendi. Kinetik çalışma verileri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve

partikül içi difüzyon kinetik modellerine uygulanarak kinetik veriler hesaplandı. Kinetik verilerinden geliştirilen adsorbana Cr(VI)'nın adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu bulunmuştur. Termodinamik çalışma sonuçlarından ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplandı. Adsorpsiyonun istemli ve endotermik olduğu belirlendi. Hazırlanan adsorbannın, pH 2'de nitrat, sülfat gibi anyonların ve kurşun, nikel ve kadmiyumun gibi toksik metallerin varlığında ise Cr(VI) adsorpsiyonunun etkilenmediği yani adsorbannın Cr(VI)'ya seçici olduğu bulundu.

Anahtar kelimeler: Polimerizasyon, Reçine, Modifikasyon, Adsorpsiyon, Cr(VI), Kinetik, Termodinamik.



PREPARATION OF RESIN CONTAINING KARBAMOTİYOLİLİMİDAMİT AND USE FOR REMOVAL OF METAL İONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Enver ER

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
MSC. Thesis**

2016; Page: 89

Thesis Supervisor: Asst. Assoc. Dr. Ramazan COŞKUN

ABSTRACT

In this study, a new adsorbent was prepared to remove chromium (VI) ions adversely affect human health even at low concentrations from aqueous solutions. For this purpose, a new monomer using 4-aminobenzonitrile and various reagents was synthesized. Using this monomer, resin was synthesized by suitable initiator and crosslinker. Then the desired adsorbent was prepared by performing alkali modification with thiourea in ethanol and was characterized by FTIR, TGA, SEM and BET analysis. The neutral pH point of adsorbent was determined. Later, the effects of initial ion concentration, pH, temperature, time, amount of adsorbent on adsorption were investigated. Moreover, on adsorption both anions like nitrate and sulfate and cations like lead, cadmium and nickel, were also investigated. The optimal adsorption conditions that adsorption was maximum and the maximum adsorption capacity was determined. In addition, isotherm, kinetic and thermodynamic studies were also carried out. It was found that adsorption equilibrium time was 6 hours, optimum pH was 2, the adsorption amount of chromium (VI) increased with increasing chrome concentration and increasing temperature. Cr (VI) adsorption results are applied Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms and isotherm constants were calculated. Cr (VI) adsorption data showed compliance best with the Langmuir isotherm, and adsorption capacity of adsorbent was found 88.5 mg / g at 25 °C. Kinetic study data were evaluated with applying

pseudo-first order kinetic model, pseudo-second order kinetic model and the particle intra-diffusion kinetic model and kinetic constants were calculated. From kinetic data, adsorption of Cr (VI) onto developed adsorbent was found to comply with pseudo-second kinetic model. From the results of thermodynamic study, values of ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 were calculated. It was determined that the adsorption was endothermic and spontaneous. Prepared adsorbent chromium (VI) adsorption was decreased at pH 2 in the presence of anions such as nitrate and sulfate, but in the presence of toxic metals such as Pb^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} the adsorption of chrome was not affected, that is, adsorbent was found to be selective for Cr (VI).

Keywords: Polymerization, Resin, Modification, Adsorption, Cr(VI), Kinetics, Thermodynamics.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince desteğini ve ilgisini esirgemeyen, bilgi, birikim ve hoşgörüsünden yararlandığım Saygı Değer Hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN 'a sonsuz saygı ve en içten dileklerle,

Tez çalışmam sırasında bana göstermiş olduğu hoşgörü ve yardımlarından dolayı Saygı Değer Hocam Yrd. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ ve Uzman Mehmet GÜMÜŞ 'e en içten dileklerle,

Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin projemi desteklediklerinden dolayı,

Tez çalışmam da bana yardımcı olan yüksek lisans arkadaşlarım Hanım BİRGÜL ve Deniz BAYSAL 'a,

Ayrıca beni yalnız bırakmayan, desteklerini esirgemeyen birbirinden değerli arkadaşlarım Ahmet ALTINBEK, Murat KAYAALP ve İbrahim DEMİREL 'e,

Varlıklarıyla her zaman beni güçlendiren, her zaman destekleyen, babam Mustafa, annem Hikmet, kardeşlerim Emre ve Ekrem 'e en içten sevgi ve saygıyla teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: Okso krom anyonlarının ortam pH'ı ve krom miktarına bağlı olarak bulunuşları.....	7
Şekil 6. 1: Monomerin sentez reaksiyonu.	38
Şekil 6. 2: Reçinenin sentez reaksiyonu.	39
Şekil 6. 3: Reçinenin modifikasyon reaksiyonu.	39
Şekil 6. 4: FTIR spektrumları, a) monomer, b) reçine ve c) modifiyeli reçine.	41
Şekil 6. 5: a) reçine ve b) modifiye edilmiş reçinenin 5.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	42
Şekil 6. 6: a) reçine ve b) modifiye edilmiş reçinenin 10.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	42
Şekil 6. 7: a) reçine ve b) modifiye edilmiş reçinenin 20.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.	43
Şekil 6. 8: a) Reçine ve b) Modifiye edilmiş reçinenin TGA/DTG grafikleri.....	46
Şekil 6. 9: Adsorbanın pH_{ZCB} grafiği.	48
Şekil 6. 10: Adsorpsiyona pH'ın etkisi. (T=25 °C, Adsorban miktarı=50 mg, t=24 sa, $C_i=50$ ppm).....	50
Şekil 6. 11: Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç iyonu derişimi etkisi. (pH=2, Adsorban miktarı=50 mg, t=24 sa).....	51
Şekil 6. 12: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi. (Adsorban miktarı=50 mg, t=24 sa)	53
Şekil 6. 13: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi. (pH=2, T=25 °C, t=24 sa, $C_i=50$ ppm)	54
Şekil 6. 14: Cr(VI) adsorpsiyonuna sürenin etkisi. pH=2, adsorban miktarı=50 mg, $C_i=100$ ppm.....	55
Şekil 6. 15: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C'deki Langmuir izotermi.....	57
Şekil 6. 16: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 35 °C'deki Langmuir izotermi.	58

Şekil 6. 17: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 45 °C'deki Langmuir izotermi.....	59
Şekil 6. 18: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C'deki Freundlich izotermi.	61
Şekil 6. 19: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 35 °C'deki Freundlich izotermi.	62
Şekil 6. 20: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 45 °C'deki Freundlich izotermi.	63
Şekil 6. 21: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C'deki D-R izotermi.	64
Şekil 6. 22: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 35 °C'deki D-R izotermi.	65
Şekil 6. 23: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 45 °C'deki D-R izotermi.	66
Şekil 6. 24: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C ve 45 °C'deki yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.	69
Şekil 6. 25: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C ve 45 °C'deki yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.	70
Şekil 6. 26: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C ve 45 °C'deki partikül içi difüzyon hız kinetiği.	71
Şekil 6. 27: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 100 ppm, 150 ppm ve 200 ppm 'deki adsorpsiyon termodinamiği.....	74
Şekil 6. 28: Modifiye edilmiş reçine üzerine Pb(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyona pH'nın etkisi. (Adsorban miktarı=50 mg, T=25 °C, V _t =30 mL, C _i =50 ppm)	76
Şekil 6. 29: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonuna anyonların etkisi (Adsorban miktarı=50 mg, T=25 °C, V _t =30 mL, C _i =50 ppm, CSO ₄ ²⁻ =50 ppm, CNO ₃ ⁻ =50 ppm).	78
Şekil 7. 1: Adsorpsiyon mekanizması.	82

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2. 1: Türkiye Çevre Orman Bakanlığı Su kirliliği Yönetmeliği ağır metallere verilen izinler.	4
Tablo 2. 2: Çevreye ağır metal iyonları bırakan endüstriyel kuruluşlar.....	5
Tablo 2. 3: Küresel olarak ağır metal atımı. (1000 metrik ton/yıl).....	6
Tablo 2. 4: Kurşunun endüstriyel kaynakları ve kullanım alanları.....	8
Tablo 4. 1: Bazı doğal adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri (başlangıç iyon derişimi 100 ppm).	29
Tablo 5. 1: Atık suda bulunan iyonlar.....	37
Tablo 6. 1: Reçine ve Modifiye edilmiş reçinenin termogravimetrik analiz sonuçları.	45
Tablo 6. 2: Reçine ve Modifiye reçinenin BET analiz sonuçları.....	47
Tablo 6. 3: Bazı modifiye edilmiş adsorbanların karşılaştırmalı Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri.	60
Tablo 6. 4: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonun da izoterm hesaplamaları.....	67
Tablo 6. 5: D-R izotermi enerji değerleri.....	68
Tablo 6. 6: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorpsiyon kinetik hesaplamaları.	72
Tablo 6. 7: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonun da termodinamik parametreler.....	75
Tablo 6. 8: Modifiye edilmiş reçinenin atık suya uygulanmasında Cr(VI) adsorpsiyonu.	79

KISALTMALAR LİSTESİ

RC	: Reçine
MRC	: Modifiye Reçine
DVB	: Divilbenzen
AIBN	: Azobisizobütironitril
DMF	: N,N-Dimetilformamit
TEA	: Trietilamin
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
DTA	: Diferansiyel termal analiz
BET	: Yüzey alanı ve Boyutu analizi
pH_{ZCB}	: Nötral pH noktası

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu, büyük bir hızla gelişmekte olan teknoloji ve makineleşme ile çevreye boşaltılan kirleticiler büyük bir oranda artmaktadır. Ayrıca artan dünya nüfusu başka sorunlara da yol açmaktadır. Bu sorunlardan birisi besin ihtiyacıdır ve bu ihtiyaç da artan nüfusla büyük ölçüde artmaktadır. Artan bu besin ihtiyacını karşılamak amacıyla birim alandan daha fazla verim elde etmek için tarım arazilerinde daha fazla gübre ve kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bu işlemler sonucunda tarım arazileri aşırı kullanılan kimyasallarla kirlenmekte, elde edilen ürünler de insan sağlığına olumsuz yönde etki etmektedir. Ayrıca; tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan kirlenmelerin yanı sıra daha büyük bir problem de hızla gelişen sanayinin tarım bölgelerinin çevrelerine kurulmuş olması ve oluşan atıkların buldukları tarım alanlarını büyük ölçüde kirletmeleridir. Endüstriyel atıklar içinde yer alan kirleticiler içerisinde özellikle ağır metaller; toprak, hava ve su için önemli kirlilik kaynağıdır [1]. Ağır metallerin birikmeleri sonucu olarak tarım arazilerinde toksik maddelerin sayısı her geçen gün artmaktadır [2, 3].

Çevredeki en önemli ağır metal kaynakları; metal üretimi, boyalar, pil üretimi, metal kaplama, madencilik, mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi endüstriyel süreçlerden çevreye boşaltılan atık sularıdır. Sularda bulunan ağır metallerin organik kirleticiler gibi biyokimyasal yöntemlerle zararsız bileşiklere dönüşmesi mümkün değildir [4].

Ağır metaller; besin zincirine kolaylıkla girmeleri, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyesinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılamadıklarından dolayı belirli sınır konsantrasyonların aşılması durumunda toksik etki yapmaları nedeniyle üzerinde dikkatle durulması gereken kirleticilerdir [5].

Ağır metal uzaklaştırmada en yaygın metotlardan birisi çöktürmedir. Ancak çöktürme kolaylığına karşın metaller çöktürme ile tamamen uzaklaştırılamamaktadır ve bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. Bu yüzden adsorpsiyonla ağır metallerin uzaklaştırılması daha etkin bir yöntemdir [6].

Adsorpsiyonda kullanılabilecek adsorbanların geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada amaçlanan karbamotiyolilimidamit fonksiyonel grubunu içeren yeni bir adsorban geliştirilmesi ve ağır metal adsorptif özelliklerinin araştırılmasıdır.



2. AĞIR METALLER

İnsanlar asırlar öncesinden metalleri farklı şekillerde işleyip kullanmaya başlamışlardır. Asırlardır insanlar ağır metallerin toksik etkilerinin farkına varmadan süs eşyaları, ev araç gereçleri, tesisatta ve silah gibi birçok farklı amaçlar için metalleri kullanmışlardır. İnsanların bu bilinçsizce kullanımlarından dolayı metaller toprağa, suya ve havaya yayılmıştır. Çevreye toksik etkileri olan metaller ağır metal olarak isimlendirilir.

Ağır metal, yoğunluğu yüksek ve düşük konsantrasyonlarda bile canlı hayatını etkileyip, zehirleyici etkiye sahip olan ve yoğunluğu genellikle 5 g/cm^3 'ten büyük olan metaller için kullanılmaktadır. Bu sınıflandırmada; kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko gibi birçok ağır metal yer alır [7, 8, 9].

Son zamanlardaki nüfustaki hızlı artış, enerji ihtiyacı ve gıda yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların bilinçsiz ve gereksiz tüketim isteği, şaşırtıcı ve çok hızlı gelişen teknolojik gelişmeler çevre kirliliği sorununu önemli derecede hissettirir duruma getirmiştir. Çevre kirliliğinin artmasına neden olan ve doğal dengenin bozulmasında etkili olan en önemli faktörlerin başında bulunan endüstri kuruluşlarından, atık sularında ağır metaller bulunduran kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, yapılan işlemlerin gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında cıva, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını bulundurmaktadır. Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda bu ağır metallerin göl, nehir, deniz, okyanus gibi canlılar sağlığını etkileyecek ortamlara boşaltılması, hem suda hayatını devam ettiren hem de bu suyu kullanarak yaşamını sağlayan canlılar ve ayrıca çevresi için de oldukça toksik olmaktadır.

Kimyasal maddelerin toksik etkisi yapmasına neden olabilecek en önemli sebep, o kimyasalın miktarıdır. Bu kimyasalların miktarı artıkça toksik etkisi de o oranla artmaya neden olmaktadır[10]. Bu nedenle bu ağır metallerin canlı sağlığını etkileyecek olan sularda bulunma oranları kontrol altına alınmalı ve alternatif arıtma yöntemleri geliştirilmelidir. Bu değerler "Türkiye Çevre Orman Bakanlığı Su Kirliliği Yönetmeliğine" göre Tablo 2.1 'da gösterilmiştir [8].

Tablo 2. 1: Türkiye Çevre Orman Bakanlığı Su Kirliliği Yönetmeliği ağır metallere verilen izinler.

Metal	İzin verilen maksimum değer($\mu\text{g/L}$)
Arsenik	50
Kadmiyum	5
Krom	50
Cıva	1
Nikel	50
Kurşun	50
Bakır	1
Demir	1

Ağır metallerin çevreye yayılmasında en büyük etken endüstriyel faaliyetlerdir. Tablo 2.2 'de değişik endüstri kuruluşları tarafından çevreye yayılan birçok ağır metal gösterilmiştir[11].

Tablo 2. 2: Çevreye ağır metal iyonları bırakan endüstriyel kuruluşlar.

Endüstriyel kaynaklar	Al	Zn	As	Sn	Ag	Sb	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Bi
Otomobil		+		+			+	+		+			+	+	
Petrol arıtma		+	+					+	+	+			+	+	
Kâğıt		+						+	+		+		+	+	
Tekstil								+							
Çelik		+	+			+	+	+		+			+	+	
Organik kimyasallar	+	+	+	+			+	+		+	+		+		
İnorganik kimyasallar	+	+	+				+	+		+	+		+		
Gübre	+	+	+				+	+	+	+	+	+	+	+	
Plastik ve sentetik										+					
Deri								+							
Enerji santralleri		+						+							
Madencilik			+				+		+		+	+	+		
Asit maden suları	+	+							+	+		+			
Metal kaplama		+					+	+	+						
Cam			+												
Nükleer enerji															+
Kömür ve benzin											+		+		+

Tablodan görüldüğü gibi çevreye ağır metal bırakan endüstri kuruluşları oldukça fazla ve çeşitlidir.

Ayrıca Tablo 2.3 'de bazı ağır metallerin su, hava ve toprağa yıllık başaltımı görülmektedir. Tablo incelendiğinde yaşam için vazgeçilmez üçlünün (su, hava ve toprak) ağır metaller tarafından yoğun bir şekilde kirletildiği görülür.

Tablo 2. 3: Küresel olarak ağır metal atımı. (1000 metrik ton/yıl) [12].

Metaller	Su	Hava	Toprak
Arsenik	41	19	82
Kadmiyum	9,4	7,4	22
Krom	142	30	896
Bakır	112	35	954
Kurşun	138	332	796
Cıva	4,6	3,6	8,3
Nikel	113	56	325
Selenyum	41	3,8	41

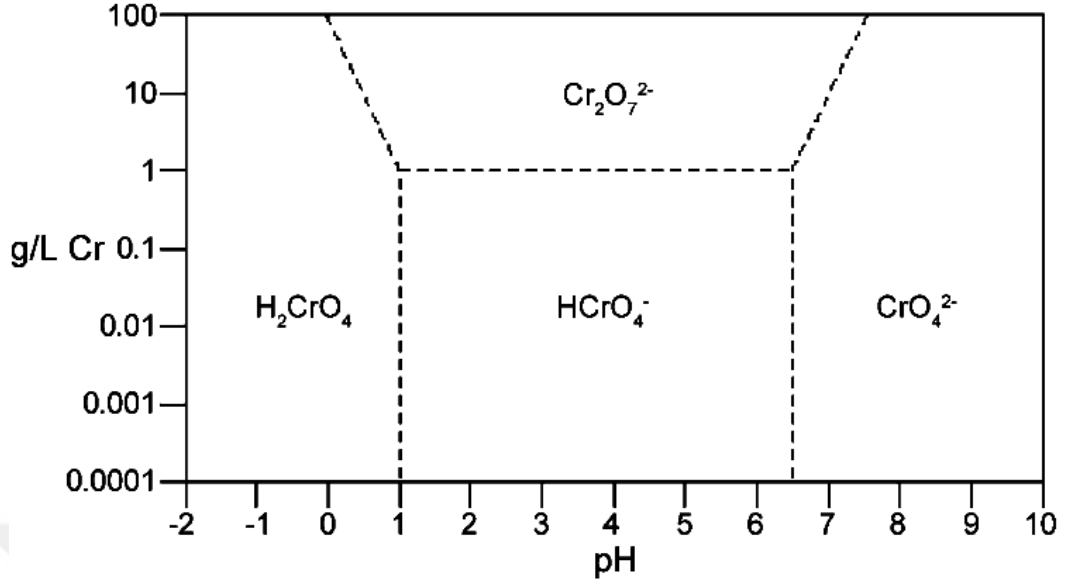
2.1. Krom

Krom, 1797 yılında Fransız kimyager Louis Vauquelin tarafından keşfedilmiştir. Kromun +2, +3 ve +6 oksidasyon basamağı vardır. Cr^{2+} kararsızdır ve hidrolizi hakkında çok az bilgi vardır.

Cr^{3+} hidrolizi karmaşıktır. Cr^{3+} , iyon halindeki türleri $CrOH^{2+}$, $Cr_3(OH)_4^{5+}$, $Cr(OH)_4^-$, nötr türleri $Cr(OH)_3$, $Cr_2(OH)_2$ 'dir.

Cr^{6+} hidroliz olduğunda CrO_4^{2-} , $HCrO_4^{2-}$, $Cr_2O_7^{2-}$ iyonik türleri şeklinde bulunur[13,17].

Düşük pH ve yüksek krom konsantrasyonunda $Cr_2O_7^{2-}$ türü baskın iken pH=6,5 'dan yüksek pH 'da CrO_4^{2-} türü bulunur [13]. Cr^{3+} sert asit olarak sınıflandırılır ve oksijen ile nispeten kuvvetli kompleksler oluşturur. Cr^{6+} bileşikleri, suda yüksek oranda çözüldüğü için ve hareketliliğinden dolayı Cr^{3+} 'den daha fazla zehirleyicidir. Diğer yandan, Cr^{3+} suda çözünmez ve bu nedenle hareketsiz kalır. Çözünürlüğü yüksek hareketli ve toksik olan Cr^{6+} 'dır. Cr^{6+} kromat ve dikromat olarak bulunur. Cr^{3+} oksijenli ortamda büyük bir hızla Cr^{6+} 'ya dönüşür [14].



Şekil 2. 1: Okso krom anyonlarının ortam pH'ı ve krom miktarına bağlı olarak bulunuşları [15].

Şekil 2.1 'de görüldüğü gibi Cr⁶⁺ ortam pH 'sına bağlı olarak farklı hallerde bulunabilir. Cr⁶⁺ esas olarak kromik asit ve tuzları olarak bulunmaktadır. H₂CrO₄, HCrO₄⁻ ve CrO₄²⁻ pH değerine bağlı olarak bulunur. H₂CrO₄ pH 1'den küçük değerlerde baskın, 1 ve 6 pH değerlerinde HCrO₄⁻ baskın ve yaklaşık olarak 6 üzerindeki pH değerlerinde CrO₄²⁻ baskındır (Şekil 2.1) [15].

Cr³⁺ çeşitli gıdalarda örneğin bira mayası, karaciğer, peynir, tam tahıllı ve tahıllar, brokolide bulunur. Kromun kas gelişimine yardımcı olduğu bilinmektedir ve krom pikolinat içeren besin takviyeleri vücut geliştiriciler tarafından çok miktarda kullanılmaktadır. Bunun aksine, Cr⁶⁺ zehirleyici etkiye sahiptir.

Cr⁶⁺ insan vücudunda ki etkileri kısa süreli mide bulantısı, ishal, karaciğer ve böbrek yetmezliği, deri iltihabı, iç kanama ve solunum problemlerine yol açmaktadır[17]. Ayrıca kısa süreli de olsa solumak zehirlenmeye ve burun bölgesinde tahrişe neden olabilir [12,17,18]. Ciltle temasından sonra kısa süre içinde vücuttan uzaklaştırılmazsa bu durum ciddi yaralara ve kronik, alerjik, deri hastalıklarına yol açabilir. Göz ile temas ettiğinde kalıcı hasarlara yol açar. Amerika Birleşik Devleti çevre koruma ajansı tarafından tavsiye edilen içme sularında Cr⁶⁺ konsantrasyonu 100 µg/L.

Kromun zehirleyici etkilerinin yanı sıra faydalı özellikleri de vardır. Krom insan metabolizma için önemli bir eser elementtir. İnsüline ilave olarak kan şekeri seviyesini azaltmakta ve şeker hastalığını kontrol altına almak için kullanılır. Aynı zamanda kandaki düşük yoğunluklu lipoprotein miktarını azaltarak kolesterol düzeyini düşürmek için de kullanılmaktadır.

Krom ve diğer ağır metaller açısından zengin atık sular üreten endüstriyel işlemler Tablo 2.2 'de verilmiştir. Krom bileşikleri yaygın olarak elektro kaplama, metal kaplama, ahşap koruma, kimyasal üretim, pirinç, elektrik ve elektronik ekipmanlar, kataliz ve benzeri endüstri kuruluşlarında kullanılmaktadır[18]. Ağır metal iyonları açısından zengin endüstriyel atık suları kirletici olarak önemli bir çevre sorunu olmaya devam etmektedir. Arıtma sistemleri birçok endüstriyel ve kaynaklarına uygulanmasına rağmen çevreye bırakılan bu maddelerin toplamı şaşırtıcıdır. (Tablo 2.3).

2.2. Kurşun

Kurşun çeşitli sebeplerden dolayı havaya, suya ve toprağa karışarak, solunumla veya gıdalar üzerinden canlı metabolizmasına giren bir diğer önemli derecede zehirleyici etkiye sahip bir metaldir [5].

Endüstrinin çok fazla kullandığı ve vazgeçemediği ve birçok alanda kullanılan (Tablo 2.4) metallerden birisi olan kurşun endüstride; işlenmemiş kurşun, rafine kurşun ve antimonlu kurşun olarak üç değişik şekilde kullanılır ve işlem görür.

Tablo 2. 4: Kurşunun endüstriyel kaynakları ve kullanım alanları[19].

Endüstriyel kaynak	Kullanım yerleri
Otomotiv ve makine imalat sanayi	Akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretimi
İnşaat	Kurşun boru, tesisat malzemesi, kurşun yünü yapımında
Savunma sanayi	Mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım üretimi
Ambalaj sanayi	Paket mühürü, ambalaj malzemesi
Matbaacılık	Kalıp yapımında
Kimya sanayi	Kurşun oksit, kurşun kromat, üstübeç, kurşun borosilikat
Diğer	Aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşim önleyici bloklar, lehim olarak, av malzemeleri yapımında

Canlı sağlığını olumsuz yönde etkileyen aşırı miktar da kurşun, için de kurşun bulunduran petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı arttırılmış yakıtlarla çalışan içten yanmalı motor taşıyan araçların ürettiği gazlarla havaya karışmaktadır. Havada ki kurşun (metal oksitleri ve tuzları) yağmurla yerküreye inerek yaşam alanlarımızda her geçen gün daha fazla yayılmakta ve miktarı artmaktadır. Topraktaki kurşun ortam pH 'sına bağlı olarak, yüksek pH 'lar da kurşun, hidroksit, fosfat ve karbonat bileşikleriyle çökelek oluşturur ve bu hallerinden biri şeklinde bulunur. Bu olay daha çok kireç bulunan topraklarda kurşunun kalsiyumla yer değiştirerek toprakta kalmasına neden olmaktadır. İnorganik kurşun yüksek oranda bitkilerin yaprak ve gövdelerinin dış kısmında kaldığından su ile yıkama işlemiyle yüzeyden büyük oranda temizlenir. İnorganik kurşun bitkinin diğer kısımların da (tohum ve kök) çok fazla miktarda birikme

meydana gelmez. Organik kurşun ise bitkiler tarafından hücre içine yüksek oranda emilmektedir [5].

Kurşun kimyasal yapısından dolayı ten ile temasından deri ve solunum yoluyla hızlı ve kolayca vücuda girebilir. Bundan dolayı bu tip zehirlenmeler oldukça fazla ve genellikle kurşun üretiminin yapıldığı endüstri kuruluşlarında görülebilmektedir. Benzinin içinde organik kurşun bulunmasına rağmen, egzoz zehirlenmelerindeki bulunan kurşun ise inorganiktir. Ayrıca inorganik kurşun vücuda sindirim yoluyla girer. Gıdaların iyi temizlenmemesi durumunda sindirim sistemimize giren kurşun yaklaşık olarak %5-10 arasında kana karışır. Kan dolaşımına giren kurşunun bir miktarı kemiklerde birikir, diğer kısmı da boşaltım ile idrarla vücuttan dışarı atılır. Bu durum insan sağlığını bir nebze olsa kurşunun yumuşak dokularda birikmesini ve zehirli etkilerinden korunmamızı sağlar [20].

2.3. Kadmiyum

Kadmiyum doğada saf halde bulunmaz. Genellikle metallerle beraber maden cevheri şeklinde bulunur. Genel olarak çinko, kurşun ve bakır gibi metallerin elde edilmesinde yan ürün olarak kadmiyum elde edilir.

Kadmiyum, çeşitli sebeplerden dolayı çıkan yangınlar, rüzgâr gibi doğa olaylarının getirdiği toprağa ve yanar dağların patlamaları sonucu havaya doğal yollardan karışır ve canlı sağlığını etkiler. Kadmiyum solunum yoluyla, kadmiyum bulaşmış gıdaların tüketilmesiyle, içilen sigara dumanlarından, kadmiyum bulunduran içme sularının tüketilmesiyle vücuda alınabilir. İnsan vücudunda yıllarca kalabilir ve çok az miktarda dahi olsa vücutta birikebilir. Aşırı miktarda kadmiyumun solunum yoluyla vücuda girmesi akciğerlerin hasar görmesine ve bu durum insanın ölümüne neden olabilir. Aşırı miktarda kadmiyumun besin maddeleri ile vücuda alınması kusma ve ishale neden olmaktadır. Vücuda giren kadmiyum düşük miktarı bile böbreklerde birikmesine ve böbrek hasarına ve hastalıklarına yol açabilir.

Kadmiyumun deriye temasıyla ilgili neden olduğu bir hastalık bilinmemektedir.

Yapılan hayvan deneylerinde kadmiyumun tansiyon yükselmesine, kandaki demir düzeyinin düşmesine, karaciğer hastalıklarına, sinir sistemi ve beyinde hastalıklara neden olduğu tespit edilmiştir.

Kadmiyum oksit (CdO), kadmiyum klorür ($CdCl_2$), kadmiyum sülfat ($CdSO_4$) ve kadmiyum sülfid ($CdSO_3$) bileşikleri şeklinde bulunabilir.

Kadmiyum genel olarak plastik ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Buna ek olarak tarım arazilerinin verimini artırmak için kullanılmakta olan bazı gübreler de bol miktarda kadmiyum bulundurmaktadır.

Kadmiyum özellikle deniz suyuna ve alkali ortam aşınmaya karşı göstermiş olduğu direnç sebebiyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplamaları genel olarak elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayinde oldukça yaygındır. Kadmiyumun kullanım alanların den en önemlisi Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alan da boya endüstrisidir. Kadmiyum bu endüstri kuruluşları dışında televizyon tüpleri ve aydınlatmada kullanılan florasan lamba imalatında, nükleer reaktörlerin kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanılmaktadır [6, 20].

2.4. Nikel

Nikel dünya üzerinde ki önemli ağır metallere birisidir, bir asırdan beri birçok endüstri kuruluşunda kullanılmaktadır. Yeryüzünde genellikle demir elementi ile birlikte sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunmaktadır [21].

Diğer metallere göre sahip olduğu daha iyi niteliklerden dolayı endüstri kuruluşlarında en çok kullanılan ve tercih edilen metallere birisidir. Alaşımları, paslanmaz çelik yapımında geniş kullanım alanları olan bir metaldir. Ticari olarak %99,5 saflıkta bulunmaktadır.

Nikelin sahip olduğu yüksek mekanik ve fiziksel özelliklerin beraberinde korozyona uğramama yani yüksek dirençlilik, kolaylıkla soğukta ve sıcakta işlenebilir olması.

İşlenmiş nikelin, yumuşak çeliğe benzeyen özellikler gösterdiği fakat çeliğin aksine aşınmaya göstermiş olduğu yüksek direnç önemli özelliklerinden birisidir [21].

Canlı sağlığı açısından bakıldığında nikelin en zehirleyici bileşiği nikel karbonildir. Aşırı miktarda vücuda nikel karbonil alımı; zatürreye, akciğer hastalıklarına, baş ağrısına, baş dönmesine, mide bulantısına, kusmaya, uykusuzluğa ve sinirsel hastalıklara yol açmaktadır. Bunlara ek olarak karaciğer, böbrekler, adrenal bezleri, dalak ve beyinde olumsuz etkiler gözlenmektedir. Nikel zehirlenmesi, nikel sülfat ve nikel klorür içeren suları tüketen insanlarda görülmektedir. Nikel üreten endüstri kuruluşlarında çalışan işçilerin rinit, sinüzit, genizde mikro düzeyde yaralar ve astım gibi kronik hastalıkların gözlemlendiği verilerle tespit edilmiştir [22, 29].

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kayser tarafından, ‘‘gaz moleküllerinin konsantrasyonlarının komşu katı yüzeylerinde artması’’ olarak tanımlanmıştır. 1777 yılında Fontana ve Scheele tarafından da bu olaya dikkat çekilmiştir [7].

Adsorpsiyon, iyon ve moleküllerin bir maddenin yüzeyine tutunması olayıdır ve maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir [6].

Adsorpsiyon işlemi sırasında yüzeye tutunan maddeye adsorbat, ona destek olan alttaki yüzeye ise adsorban adı verilir. Adsorpsiyon, seçimli bir yüzey olayıdır ve adsorbe olan maddeler iyon ya da molekül olabilirler [7].

Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Aynı adsorban tarafından bazı maddeler az veya çok, bazıları ise hiç adsorplanmayabilir.

Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir olaydır. Adsorbanın doygunluğa yaklaşması oranında hız azalır.

Adsorpsiyon sadece Adsorbanın yüzey alanına bağlı değildir. Adsorbanın kimyasal özelliklerine ve geçirmiş olduğu bir takım ön işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorpsiyon güçleri daha fazladır.

Adsorpsiyon bazen iki yönlü bir olaydır ve kısmen tersinebilir; yani adsorpsiyon yoluyla tutunabilen madde, adsorban yüzeyinden desorbe olabilir (serbest kalarak tekrar çözeltiliye difüzlenebilir) [23].

3.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

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

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal Adsorpsiyon
- İyon Değişimi Adsorpsiyonu.

İyon değişim adsorpsiyonu elektriksel çekim kuvvetleri üzerinden ilerler. Fiziksel adsorpsiyon da Wan Der Waals kuvvetlerinin etkisi ile oluşur. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorplanan ve adsorban arasında kimyasal bağ oluşturur [4].

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorban yüzeyine tutunmayı sağlayan, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Adsorplanan madde adsorbanın iç kısımlarına girmez ve çözünmez ama adsorban yüzeyini tamamen kaplar. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşebildiği gibi çok tabakalı ve geri dönüşümü oldukça kolay bir adsorpsiyon türüdür. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır [24].

Adsorban katı, adsorplanan madde gaz ise adsorban ve adsorplanan maddelerin molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, adsorplanan madde adsorban yüzeyindeki gözeneklerde yoğunlaşır.

Katı adsorbanlar, çözelti içinde çözülmüş halde bulunan maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde katının iç kısımlarına ve yapısına nüfuz etmez, yüzeyine tutunmaktadır. Düzgün bir yüzeye sahip adsorbanın üzerinde adsorplanan madde miktarı fazla değildir. Ancak gözenekli bir yapıya sahip katının gözenekli olması bu yüzey adsorpsiyonunda gözeneklerde yoğunlaşma olayı da gerçekleşeceği için adsorplanan madde miktarı, düz yüzeylere oranla ciddi bir miktarda artar.

Bu işlem, yoğunlaşma olayı gibi egzotermik ve tersinirdir, (2-20 kJ/mol). Adsorplanan gazın veya adsorplayan katının tekrar tekrar kullanılmasında tersinirlikten yararlanılabilir. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek desorpsiyon sağlanır. Tersinirliğinden dolayı kullanılmış adsorbanlar rejenerasyondan sonra tekrar kullanılabilir [25].

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, adsorplanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyonda ki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılr. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molü başına 20.000 – 100.000 kalori arasındadır. Olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak bu değer, kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Kıyaslama yapıldığında; kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel Adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir [30].

Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kimyasal adsorpsiyon ise özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır [30].

3.1.3. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişim adsorpsiyonu da bu sınıfa dahil edilmektedir. Burada, zıt elektrik yüklerine (pozitif ve negatif) sahip olan ve adsorplanan madde ile adsorbanın yüzeyi arasında oluşan çekim önem kazanmaktadır. Elektriksel yükü fazla ve küçük çaplı iyonlar daha iyi yüzeye tutunurlar ve adsorbe olurlar.

Değişim adsorpsiyonu, iyonların adsorbanın yüzeydeki yüklü alanlarda elektrostatik çekim ile yüzeyde birikmesidir. Aynı derişimlerde iki iyonik adsorplanan madde için iyonun yükü adsorpsiyon için belirleyicidir. Buna bağlı olarak birbirinden farklı değerlikteki iyonların bulunduğu bir ortamda, değerliği büyük olan iyon adsorban yüzeyine iyon yükü küçük olandan daha kuvvetli bir şekilde tutunacaktır [4].

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin sıralayacak olursak; adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın gözenek boyutu, ortamın pH değeri, ortam sıcaklığı, çözünürlük, karıştırma hızı ve temas süresidir.

3.2.1. Adsorpsiyona Adsorbanın Yüzey Alanının Etkisi

Adsorpsiyon adsorbanın yüzeyinde gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi spesifik yüzey alanı ile genellikle doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorbanın toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılan kısmı olarak tanımlanır.

Bu nedenle adsorpsiyon miktarı, iyi bölünmüş ve gözenekli yapıya sahip olması ile artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını ölçmek kolay değildir ancak adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artar [4].

3.2.2. Adsorpsiyona Adsorbanın Gözenek Büyüklüğünün Etkisi

Adsorpsiyonun temel mantığı adsorblanan maddenin adsorban üzerine tutunmasıdır. Adsorbanın gözenek boyutunun büyük olması demek adsorblanan maddenin moleküllerinin bu gözeneklere girebilme ve tutunabilmesini artırır bu da adsorpsiyonun artması demektir [31].

3.2.3. Adsorpsiyona Ortam pH Değerinin Etkisi

Adsorpsiyonun olayının meydana geldiği ortamın pH'sı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidroksil (OH^-) ve Proton (H^+) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorplanması diğer iyonların adsorpsiyonu ortam pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşması bu bileşiklerin adsorpsiyonunu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde birbirinden farklı iyonların değişik pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemlidir. Anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler [4, 9, 19]

3.2.4. Adsorpsiyona Ortam Sıcaklığının Etkisi

Sıcaklık adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyon olayı adsorbanın cinsine göre endotermik veya ekzotermik olay olarak değişir. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilemez [30].

3.2.5. Adsorpsiyona Çözünürlüğün Etkisi

Adsorpsiyonda en önemli etkenlerden biri ise adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorplanan maddenin çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözelti ortamdaki çözünürlüğü ters orantılıdır.

Adsorplanan maddenin çözünürlüğü büyük olursa adsorplanan madde ile çözelti arasındaki bağ kuvvetli olur ve buna bağlı olarak adsorpsiyon miktarı da düşük olur. Su ve atık sularındaki bileşiklerin büyük bir kısmı iyonik olarak bulunmaktadır [4].

3.2.6. Adsorpsiyona Karıştırma Hızının Etkisi

Film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlıdır. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumda adsorban etrafında dolaşan yüzey film kalınlığını artıracak, bu da difüzyona karşı direnci arttırır (sürekli sistem). İyi karıştırma, gözenek difüzyonunu tetikler (kesikli sistem) bu da adsorpsiyonun hızlı olmasını sağlar [25].

3.2.7. Adsorpsiyona Temas Süresinin Etkisi

Adsorban ile çözeltilinin temas süresi önemli faktörlerden biridir. Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı içerisinde ki maddeyi hızlı bir şekilde adsorplamaya başlar. Adsorpsiyonun başladığı ilk temas anında adsorpsiyon hızı oldukça yüksektir.

Zaman geçtikçe adsorpsiyon hızında azalmalar görülür. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban ve adsorplanana ait optimum sürenin bulunması, özellikle bu adsorbanın karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir [30].

3.2.8. Adsorpsiyona İyonların Etkisi

Adsorpsiyon, içinde birden fazla çözünmüş madde bulunduran su veya atık su arıtımında kullanılır. Bu farklı maddelerin adsorpsiyon davranışları 3 şekilde incelenebilir:

- 1- Birbirinden etkilenmeyebilirler, böylece tek başına olduğu durumdaki gibi adsorpsiyon davranışını gösterebilirler,
- 2- Adsorpsiyon hızı yüksek olan maddeler daha önce adsorplanarak adsorbanın yüzeyini önceden kaplar diğerinin maddelerin adsorpsiyon davranışını engelleyici olarak davranabilirler,
- 3- Birlikte iken, tek başına olduklarından daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilirler. Çözelti ortamında karışım halinde bulunan ağır metaller adsorbanın yüzeye doğru yarış içindedirler, her biri farklı yüzeylere yönelirler ve yarış adsorplanacak uygun yüzey bittiğinde sona erer. Metallerin cinsine göre yarışan metallerin adsorplanma öncelik sırası değişir [30].

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Birçok etkenlere bağılı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar ve adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir [32].

3.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde adsorblanan maddeyi tutmak için alıcı noktaların olduğunu, her alıcı noktanın ise sadece bir molekülü adsorplayarak, yüzeyinde bir molekül kalınlığında tek tabaka oluşacağını kabul eder. Ayrıca, tüm yüzey alanı adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular. Yüzeyde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmaz. Adsorpsiyon işleminin hangi tür olduğunu açıklamakta Langmuir izotermi diğer izotermilere göre daha iyi sonuç verir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon işlemi, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonuna bağılı olarak doğrusal bir şekilde artar. Maksimum doyma noktasına erişildiğinde, yüzeyde tek tabaka oluşmaktadır ve yüzeyde tutunan madde miktarında herhangi bir değişiklik gözlenmez.

Langmuir bu izotermi önerirken bazı kabullerde bulunmuştur.

-Adsorpsiyon enerjisi tüm yüzey boyunca uniform kalır ve tüm yüzey aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir.

-Adsorbanlar arasında herhangi bir etkileşim ve ya rekabet yoktur.

-Tüm adsorpsiyon işleminin gerçekleşme mekanizması aynıdır ve her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıda olduğu kabul edilir.

-Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerinde tek moleküler tabaka halindedir, daha büyük tabakalaşma olamaz [33].

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$C_e/Q_e = 1/Q_b + C_e/Q \quad (3.1)$$

Q_e: Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e: Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)

b: Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)

Q: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon prosesini ifade etmek için Freundlich ampirik bir eşitlik oluşturmuştur. Freundlich bir adsorplayıcı maddenin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanlarını heterojen kabul etmiştir yani adsorban çeşitli türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşur [33].

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde formüle edilir:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (3.3)$$

K_f: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Q_e: Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e: Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)

n: Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit.

3.3.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi

D-R adsorpsiyon izotermi Dubinin-Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir.

Gözenek çapı 2 nm den küçük olan gözenekler mikro gözenekler olarak tanımlanırlar. 2-50 veya bazen de 2-100 nm çaplı gözenekler mezo gözenekler olarak nitelenirler. Büyük mikro gözenekler süpermikro gözenekler olarak nitelenirler.

Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi mezo ve makro gözeneklerdeki adsorpsiyona göre çok daha güçlüdür. Adsorplanan moleküller mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrenir. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla ($F(r) \propto 1/r^3$) küçük gözeneklerde adsorplanan madde katı madde gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer. Gözenek duvarlarına adsorblananın yakın olması daha büyük gözenekli yapılara göre diğer gözenek duvarlarıyla çok daha zayıf etkileşim olmasına yol açar.

Mikro gözenekli hacim doldurma teorisi Eucken/Polanyi potansiyeli teorisiyle ilgilidir. Bu teoride karakteristik adsorpsiyon potansiyeli eğrisi $a=f(A)$ ile tanımlanır. Burada a adsorpsiyon $A = RT \ln (P_s/P)$ de adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanır. $A=0$ doygunluk noktasıdır. Gazlar için tanımlanan A benzer şekilde çözeltiler için de $A = RT \ln (C_s/C)$ olarak tanımlanır.

D-R izotermi eş boyutlu, tek tip gözenekli yapıya gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlar. Bu yönüyle D-R izotermi Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine benzemektedir.

D-R izotermi ;

$$\ln Q_e = \ln Q - k\epsilon^2 \quad (3.4)$$

Denklemlerle tanımlanır (Singh ve Pant, 2003). Burada;

ϵ (polanyi potansiyeli) : $RT \ln [1 + (1/C_e)]$

Q_e : birim ağırlık başına tutulan metal miktarı (mol/g),

Q : adsorpsiyon kapasitesi (mol/g),

C_e : metalin denge konsantrasyonu (mol/L),

k : adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (mol^2/kJ^2),

R : gaz sabiti- $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}$

T : sıcaklık (K)' tır.

Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir fikir vermezler. Bu noktada adsorpsiyon tipini anlamak üzere D-R izotermi çizilir D-R izoterminden hesaplanan k değerleri kullanılarak adsorpsiyonun ortalama enerji (E) değeri hesaplanabilir. $[E = (-2k)^{-0.5}]$ formülü ile hesaplanan bu E değerlerinin büyüklüğünden hareketle adsorpsiyonun tipine karar verilebilir. Eğer E değerinin $E < 8 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunması durumunda adsorpsiyon tipi zayıf Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan fiziksel adsorpsiyon olarak, E değeri $8-16 \text{ kJ/mol}$ değerleri arasında yer alırsa adsorpsiyonun tipi iyon değişim reaksiyonu ve E değeri 16 kJ/mol üzerinde olursa kimyasal adsorpsiyon ile açıklanabilir. [34].

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır:

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

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

Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplananın, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olması film tabakası difüzyonu olarak adlandırılır. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla

ihmal edilir. Film tabakasına gelen adsorplananın buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemesi ise sınır tabakası difüzyonudur.

Daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemesi parçacık içi difüzyondur. En son olarak da adsorplananın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması yani sorpsiyon meydana gelir [4].

3.4.1. Yalancı Birinci Derecen Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1 \cdot t) / 2.303 \quad (3.5)$$

Burada, q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dak^{-1}), t ise temas süresidir.

Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır.

3.4.2. Yalancı İkinci Derecen Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho. tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir. Bu model,

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/(q_e) \quad (3.6)$$

Bağıntısıyla verilir.

Burada, q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t her hangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2

hız sabiti (g/mg. dk)'dir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesişim ve eğiminden hesaplanır.

3.4.3. Partikül İçi Difüzyon Hız Kinetik Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (3.7)$$

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dk²), C adsorban ile adsorblananın arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesişim değerine eşittir [35].

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve ΔH° ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS° ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir.

Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma

eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve ürünlerinin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorpluyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon endotermiktir. ΔH° negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi ΔG° ile ifade edilir.

Negatif ΔG° değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ve reaksiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise reaksiyon endotermiktir [26].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.8)$$

ΔG° : Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değeri denge sabiti olan K_D ile Eşitlik 3.9 yardımı ile hesaplanır. Daha sonra $\ln K_D$ ile $1/T$ 'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanabilir.

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (3.9)$$

$$\ln K_D = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (3.10)$$

4. ADSORBANLAR

Adsorbanın kapasitesi ve seçiciliği, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine, adsorbana ve adsorpsiyon ortamının koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir [44]. Uygun adsorban, ortamdaki istenmeyen maddeyi maksimum verimde giderebilecek; seçicilik, yüksek kapasite ve uzun kullanım ömrüne sahip olmalıdır. Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini artırabilmek için uygun adsorbanın seçilmesi ya da adsorbanın hazırlanması adsorpsiyon da en önemli işlemlerden birisidir.

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda değişik adsorban kullanılmaktadır. Kullanılan bazı adsorbanlar, adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; doğal kabuklar (ceviz kabuğu, fındık kabuğu, badem kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, şeftali çekirdeği, yer fıstığı kabuğu, Antep fıstığı kabuğu, ağaç kabukları vb.), diğer tarımsal atıklar (arpa sapı, buğday sapı, çavdar sapı, yulaf sapı, talaşlar, çay artığı, meyve kabukları, ağaç yaprakları vb.), kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanırlar. Ayrıca makroporoz reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir [45].

Literatür de kullanılan bazı adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4. 1: Bazı doğal adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri (başlangıç iyon derişimi 100 ppm).

Adsorban	Ortam Şartları		Kapasite (mg/g)	Referans
	T (°C)	pH		
Akasya ağacı	25	3	38,3	[46]
Tarımsal atık	25	2	2,56	[47]
Yün	30	2	41,15	[48]
Talaş	30	2	15,82	[48]
Çam yaprağı	25	2	21,5	[48]
Yer Fıstığı kabuğu	25	3	11,4	[49]
Fındıkkabuğu	25	5	25,43	[50]
Siyah çay yaprağı	25	2	45,5	[51]
Aktif karbon (H ₂ SO ₄ - Zeytin çekirdeğı)	25	1,5	71	[52]
Şeker pancarı posası	25	2	17,2	[53]
Hindistan cevizi kabuğu lifi	25	2	29	[54]
Palmiye lifi	25	2	15	[54]

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Kullanım Amaçları

Deneyleerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından sağlanmıştır.

Çalışmalarda monomer sentezinde 4-aminobenzonitril, trietilamin, diklormetan, metakriloilklorür metanol kullanılmıştır.

Reçine sentezinde divilbenzen, azobisizobütironitril, N,N-dimetilformamid kullanılmıştır.

Reçinenin modifikasyonunda etanol, tiyoüre kullanılmıştır.

Modifiye edilmiş reçinenin nötral pH noktasını bulmak için sodyum hidroksit, hidroklorik asit, potasyum klorür kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında potasyum kromat, saf su ve ortam pH'sını ayarlamak için fosforik asit tampon çözeltisi kullanılmıştır.

Ayrıca deneysel çalışmalarda ultra saf su kullanılmıştır.

5.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

ADI	MARKASI	BULUNDUĞU YER
Terazi	Precisa XB 220 A 0,0001 g duyarlılıkta	Bozok Üniversitesi
Etüv	Elektro. Mag. M 6040 P	Bozok Üniversitesi
Su Banyosu (karıştırıcı)	Memmert	Bozok Üniversitesi
Buzdolabı	Altus	Bozok Üniversitesi
SEM	Jeol 30kv SEM	Kırıkkale Üniversitesi
TGA	Setaram Labsys TG- DTA/DSC	Bozok Üniversitesi
ATR-FTIR	Perkin Elmer Spektrum Two	Bozok Üniversitesi
UV-Vis Spektrometre	Shimadzu 1208	Bozok Üniversitesi
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei Standart	Bozok Üniversitesi
pH Metre	WTW 82362 Weilheim	Bozok Üniversitesi
BET	Micromertitics Gemini	Erciyes Üniversitesi

5.3. Adsorbanın Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan adsorban monomer sentezi, reçine sentezi ve sentezlenen reçinenin modifikasyonunu içeren üç basamakta hazırlandı.

5.3.1. Monomer Sentezi

100 mL'lik balona çıkış maddesi olan 4-aminobenzonitril'den 2 gram kondu ve 20 mL diklormetan eklenerek çözüldü. Üzerine 7 mL trietilamin (TEA) ilave edildi ve soğuk su banyosuna (0-5 °C) konup manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 2,1 mL metakriloilklorür damla damla ilave edildi. Daha sonra ağzı kapatılıp 24 saat karıştırıldı. Oluşan trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı. Süzüntü döner buharlaştırıcıya alınıp çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen viskoz olan madde az miktarda metanol de çözüldükten sonra saf soğuk su ile çöktürüldü.

5.3.2. Reçine Sentezi

Toplam karışım miktarı 0,03 mol de sabit tutularak monomer ve çapraz bağlayıcı (DVB) molce (monomer/çapraz bağlayıcı) 3:1 oranında ve toplam molün %1 kadar başlatıcı (AIBN) polimerizasyon tüpüne eklendi. Daha sonra üzerine 20 mL N,N-dimetilformamit (DMF) eklenerek çözüldü. Önceden hazırlanmış 70°C'deki su banyosuna konularak 24 saat beklendi. Elde edilen reçine saf su ile yıkanarak etüvde 50 °C 'de kurutuldu.

5.3.3. Reçinenin Modifikasyonu

Elde edilen reçineden reaksiyon balonuna 1 gram alınarak üzerine 50 mL alkali etanol eklendi. Üzerine 0,613 gram tiyoüre eklendi ve 85°C'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 7 gün boyunca reaksiyon gerçekleştirildi.

5.4. Karakterizasyon

Hazırlanan monomerin, reçinenin ve tiyoüre ile modifikasyon reaksiyonlarıyla modifikasyonu gerçekleştirilen reçinenin (Adsorbanın) karakterizasyonu FTIR, SEM, TGA ve BET analizleri ile gerçekleştirildi.

5.4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Hazırlanan monomer, reçine ve modifiye edilmiş reçinenin karakterizasyonu için FTIR, Perkin Elmer marka Spektrum Two model ATR FTIR cihazı ile alındı.

5.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan örneklerin SEM görüntüleri, Jeol 30kv Model mikroskop ile alındı.

5.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan reçine ve modifiye edilmiş reçine TGA analizi, 0-800 °C sıcaklık aralığında, akış hızı 20 mL/dk olan Helyum (He) atmosferinde, Setaram marka TG-DTA/DSC termal analiz cihazı kullanılarak yapıldı.

5.4.4. Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi (BET)

Micromertitics Gemini cihazı ile sonuçlar alındı. Analizler statik volümetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı Azot gazı yardımıyla BET 'e göre gerçekleştirilmektedir.

Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamaktadır (m^2/g veya cm^2/g).

5.5. pH_{ZCB} (nötral pH) Noktasının Belirlenmesi

Adsorban olarak kullanılacak modifiye edilmiş reçinenin pH_{ZCB} değerini belirlemek için 0,05 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 3-10 arasında, 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile ayarlanan, 0,1 M KCl çözeltileri ile 24 saat süreyle çalkalandı. Çalkalama sonucunda çözeltilerin dengedeki pH değerleri pH metre ile ölçüldü. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak y eksenine (Δ pH), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizildi ve grafiğin x eksenini kestiği nokta, pH_{ZCB} olarak belirlendi [36].

5.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları batch yöntemi ile 100 mL'lik erlenlerde gerçekleştirildi. Toplam hacim 30 mL olacak şekilde istenilen pH'da 50 ppm'lik metal çözeltileri hazırlandı. Modifiye edilmiş reçineden (Adsorban) 50 mg alındı. Daha sonra ağzı kapatılarak çalkalayıcı su banyosuna yerleştirilerek 125 rpm karıştırma hızıyla sabit sıcaklık ve sabit zamanda karıştırıldı. Sabit ve belirli süre sonunda çözeltide kalan metal iyonları konsantrasyonları AAS ve difenilkarbazit eklenerek oluşan kompleksi Uv-Vis Spektrometresi ile 540 nm'de ölçümleri ile tayin edilir [37].

Modifiye edilmiş reçinenin metal kapasitesi aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı.

$$Q = ((C_0 - C)V)/m$$

Q = Bir gram adsorban tarafından adsorplanan metal miktarı (mg/g)

C₀ = Metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (ppm)

C = Metal çözeltisinin dengede ki konsantrasyonu (ppm)

V = Metal çözeltisinin hacmi (L)

m = Adsorbanın miktarı (g)

5.6.1. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının etkisini araştırmak için önceden hazırlanmış 1000 ppm'lik Cr(VI) çözeltilisinden 5 ayrı 100 mL'lik erlenlere toplam hacim 30 mL olacak şekilde 50 ppm'lik Cr(VI) çözeltileri hazırlandı. Ortam pH'ı tampon çözeltili ile 2'ye ayarlandı. Ortam sıcaklığı 25 °C ve adsorpsiyon süreleri 24 saat olacak şekilde ayarlandı ve sabitlendi. Son olarak erlenlere 25, 50, 75, 100 ve 125 mg adsorbanlar eklendi. Adsorpsiyon sonunda adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon miktarları hesaplandı.

5.6.2. Adsorpsiyona pH Etkisi

Adsorban olarak kullandığımız reçinemizin metal iyonlarının adsorpsiyonu için uygun pH değerini bulmak için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon yapılmıştır. 100 mL'lik erlenlere toplam 30 mL olacak şekilde 50 ppm'lik metal iyonlarının konsantrasyonları ve çözeltilerin pH'ları 2, 3, 4, 5, 6 ve 8 olarak ayarlandı. pH'ları ayarlamak için tampon çözeltili kullanıldı. Daha sonra erlenlerin ağızını kapatılarak çalkalamalı su banyosuna konularak ortam sıcaklığı 25°C ayarlandı ve üzerine 50 mg adsorban konularak 24 saat çalkalandı. Adsorpsiyon sonunda çözeltilerimiz süzülerek çözeltideki metal iyonları konsantrasyonları hesaplandı.

5.6.3. Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişimi Etkisi

Başlangıç iyon derişimini araştırmak için önceden hazırlanmış 1000 ppm'lik Cr(VI) çözeltilisinden, kullandığımız 100 mL'lik erlenlere sırasıyla 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, ppm'lik Cr(VI) çözeltileri toplam 30 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Tampon çözeltili ile çözeltilerin pH'ı 2'ye ayarlanmıştır. Erlenlerin her birine 50 mg adsorban konuldu. Ve sonra çalkalayıcı su banyosuna konularak 25 °C' de 24 saat süresince karıştırıldı, daha sonra çalkalayıcıdan alınıp çözeltili içerisinde ki adsorban süzülerek çözeltiden ayrıldı. Çözeltili de kalan Cr(VI) konsantrasyonları ölçülerek hesaplamalar yapıldı.

5.6.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisini araştırmak için önceden hazırlanmış 1000 ppm'lik Cr(VI) çözeltisinden sırasıyla 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 ppm'lik Cr(VI) çözeltileri toplam 30 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Tampon çözelti ile çözeltilerin pH'ı 2'ye ayarlandı. Erlenlerin her birine 50 mg adsorban konuldu. Ve sonra çalkalayıcı su banyosuna konularak sıcaklıkları sırasıyla 25, 35 ve 45 °C 'de ayrı ayrı ayarlanarak 24 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra çalkalayıcıdan alınıp çözelti içerisinde ki adsorban süzülerek çözeltiden ayrıldı. Çözelti de kalan Cr(VI) konsantrasyonları bulunarak hesaplamalar yapıldı.

5.6.5. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

Sürenin etkisini araştırmak için önceden hazırlanmış 1000 ppm'lik Cr(VI) çözeltisinden 100 ppm'lik Cr(VI) çözeltisi hazırlandı. pH'ı tampon çözelti ile 2'ye ayarlandı. Üzerine 0,05 gram adsorban konularak çalkalamalı su banyosuna konularak sırasıyla 25, 35 ve 45 °C 'de ayrı ayrı 6 zaman için sürenin etkisi incelendi. Bu süre içerisinde belirli zaman aralıkların da numune alınarak Cr(VI) konsantrasyonları bulundu ve hesaplamalar buna göre yapıldı.

5.6.6. Adsorpsiyona Anyonların Etkisi

Anyonların etkisini araştırmak için önceden hazırlanmış 500 ppm SO_4^{2-} , 500 ppm NO_3^- ve 1000 ppm'lik Cr(VI) çözeltilerinden 100 mL'lik 3 tane erlene toplam hacim 30 mL olacak şekilde sırasıyla; birinci erlene 50 ppm SO_4^{2-} ve 50 ppm Cr(VI), ikinci erlene 50 ppm NO_3^- ve 50 ppm Cr(VI), üçüncü erlene 50 ppm SO_4^{2-} , 50 ppm NO_3^- ve 50 ppm Cr(VI) ayarlandı. Ortam pH'ı tampon çözelti ile 2'ye ayarlandı. Üzerine 50 mg adsorban konularak çalkalamalı su banyosuna konularak ortam sıcaklığı 25 °C ayarlandı adsorpsiyon için 24 saat beklendi. Adsorpsiyondan sonra ölçüm alınarak hesaplamalar yapıldı.

5.6.7. Adsorpsiyona Katyonların Etkisi

Katyonların etkisini araştırmak için 500 ppm Pb(II), 500 ppm Ni(II), 500 ppm Cd(II) ve 1000 ppm Cr(VI) çözeltilerinden 100 mL'lik 3 tane erlene toplam hacim 30 mL olacak şekilde sırasıyla; birinci erlene 25 ppm Pb(II) ve 25 ppm Cr(VI) ikinci erlene 50 ppm Ni(II) ve 50 ppm Cr(VI) ve üçüncü erlene 50 ppm Cd(II) ve 50 ppm Cr(VI) olarak ayarlandı. Ortam pH 'ı tampon çözelti ile 2'ye ayarlandı. Üzerine 50 mg adsorban konularak çalkalamalı su banyosuna konularak ortam sıcaklığı 25 °C 'ye ayarlandı adsorpsiyon için 24 saat beklendi. Adsorpsiyondan sonra ölçüm alınarak hesaplamalar yapıldı.

5.6.8. Adsorbanın Atık suya uygulanması

Geliştirilen adsorbanın endüstriyel atık suya uygulaması bir endüstri kaynağından arıtılmadan önce alınan, bileşimi Tablo5.2 'de verilen ve pH 'ı 1 olarak belirlenen atık suya uygulamasıyla gerçekteştirilmiştir. 100 mL'lik erlenlerden birincisine 30 mL atık su, ikinci erlene ise 15 mL atık su ve 15 mL pH=5 tamponu eklendikten sonra her bir erlene 50 mg adsorban eklendi ve daha sonra önceden 25°C ayarlanan çalkalamalı su banyosuna konularak 24 saat süreyle çalkalandı. Adsorpsiyondan sonra reçine süzülerek çözeltilerden ayrıldı ve süzüntüden Cr(VI) ölçümü yapıldı.

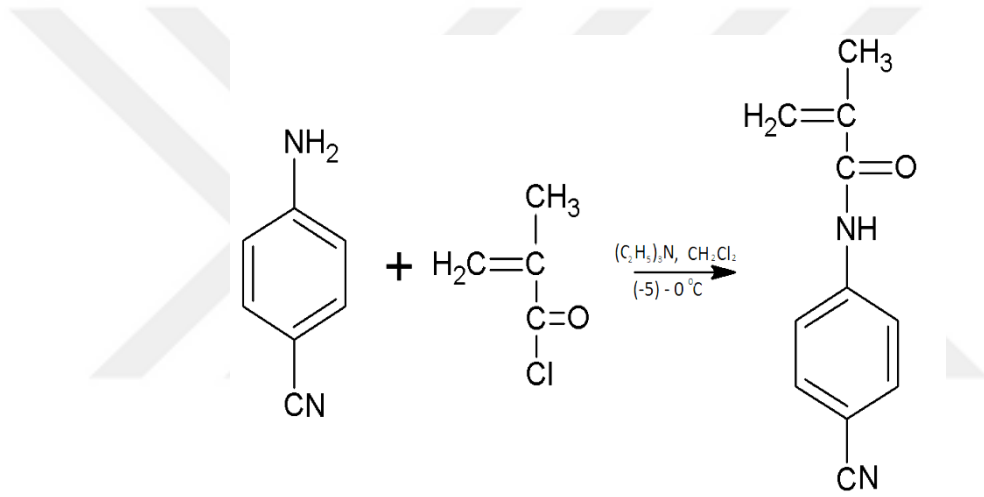
Tablo 5. 2: Atık suda bulunan iyonlar.

İyonlar	Miktarı (ppm)
Fe(II)	94,8
Cu(II)	326
Zn(II)	166,3
Cd(II)	0,01
Hg(II)	0,18
Pb(II)	0,06
Cr(VI)	8,3

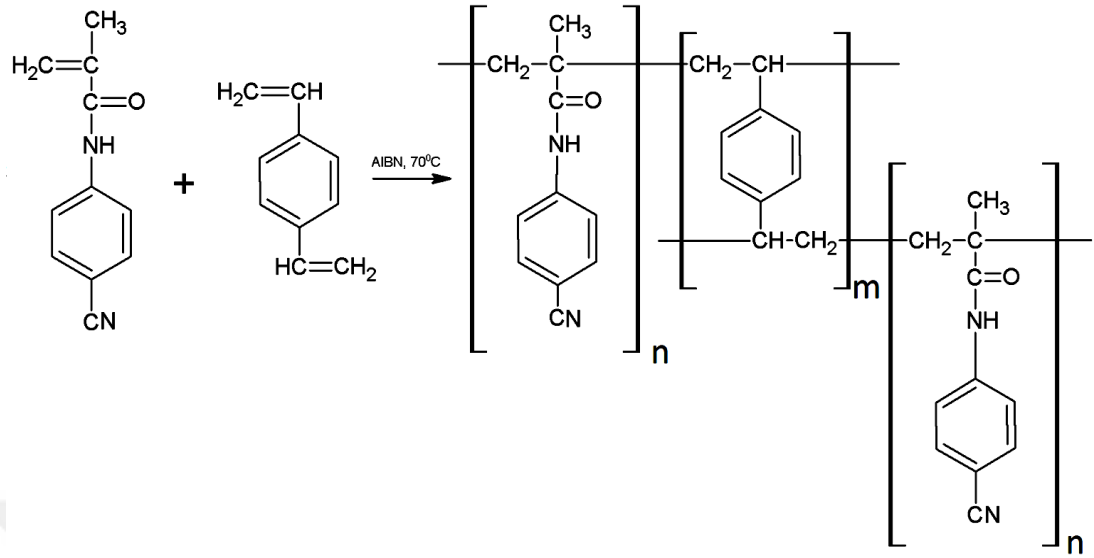
6. ARAŞTIRMA BULGULARI

6.1 Adsorbanın Hazırlanması

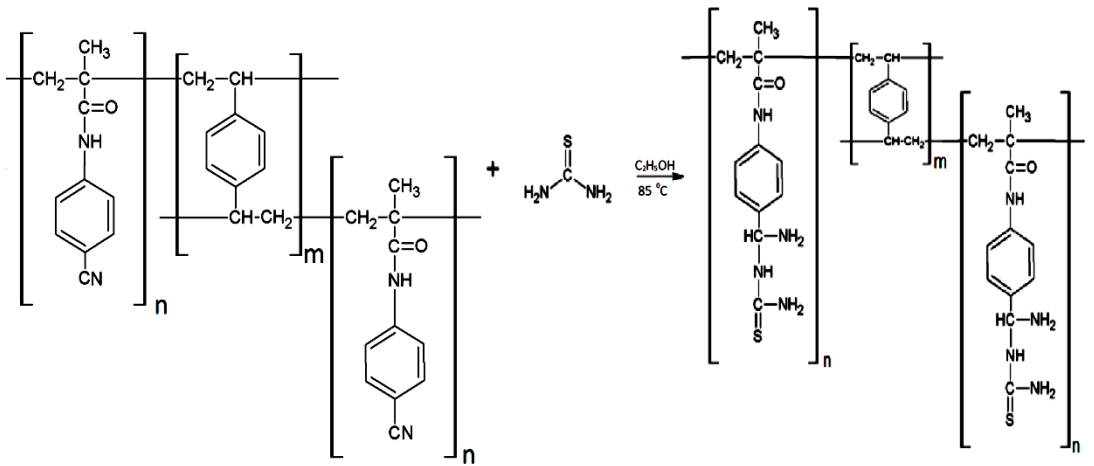
Bu çalışmada kullanılan adsorban üç basamakta hazırlandı. Birinci basamakta metakriloil klorür ile 4-aminobenzonitril kullanılarak monomer sentezlendi. İkinci basamakta sentezlenen monomerin divinilbenzen çapraz bağlayıcı kullanılarak reçine sentezlendi. Üçüncü basamakta ise sentezlenen reçinenin alkali etanol ortamında tiyoüre ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Reçine hazırlanmasında gerçekleşen reaksiyon basamakları şekil 6.1, şekil 6.2 ve şekil 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6. 1: Monomerin sentez reaksiyonu.



Şekil 6. 2: Reçinenin sentez reaksiyonu.



Şekil 6. 3: Reçinenin modifikasyon reaksiyonu.

6.2. Karakterizasyon

Hazırlanan adsorbanın fonksiyonel grupları FTIR, yüzey morfolojisi SEM, yüzey özellikleri BET ve termal özellikleri ise TGA/DTA analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

6.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

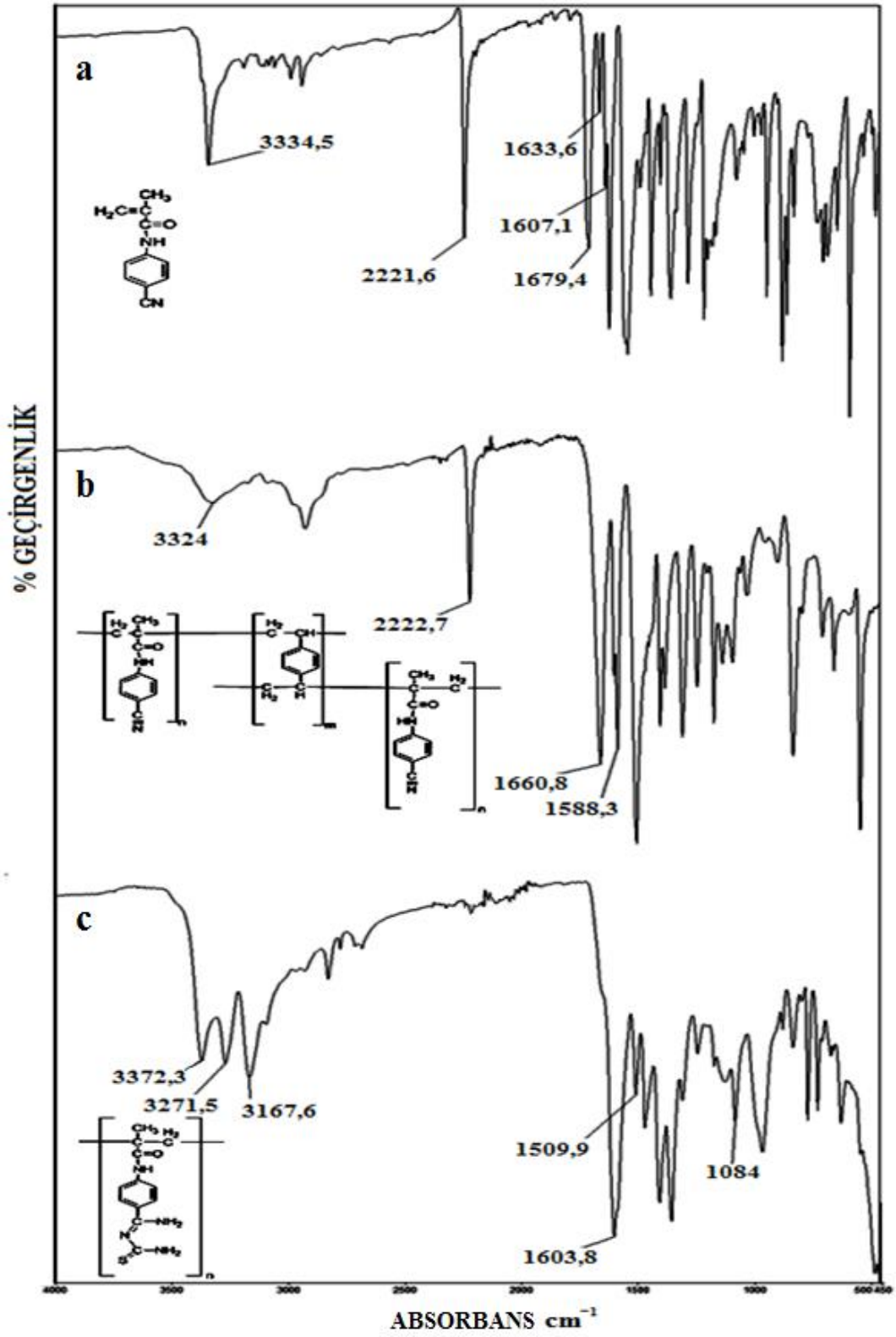
Monomer, reçine ve modifiye edilmiş reçinenin spektrumları Şekil 6.4'de gösterilmiştir.

Monomere ait spektrumu incelediğimizde 2221 cm^{-1} 'de bulunan nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$), amit fonksiyonel grubundan gelen 1679 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 3334 cm^{-1} (N-H) ve 1607 cm^{-1} (C-N). Ayrıca 1633 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) piki bulunmaktadır. Bu durum monomerin sentezlendiğini göstermektedir.

Sentezlenen reçinedeki belirgin pikler 2222 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 3324 cm^{-1} (N-H) ve 1588 cm^{-1} (C-N) şeklindedir. Sentezlenen reçineye ait spektrumda ise 1633 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) deki pikin kaybolması polimerizasyonun gerçekleştiğini gösterir.

Modifiye edilen reçineye ait spektrum incelendiğinde reçinenin spektrumunda gözlenmeyen aminlerden gelen 3372 cm^{-1} , 3271 cm^{-1} ve 1084 cm^{-1} (C-S) yeni piklerin gözlenmesi ve ayrıca 2221 cm^{-1} deki nitril pikinin kaybolması modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

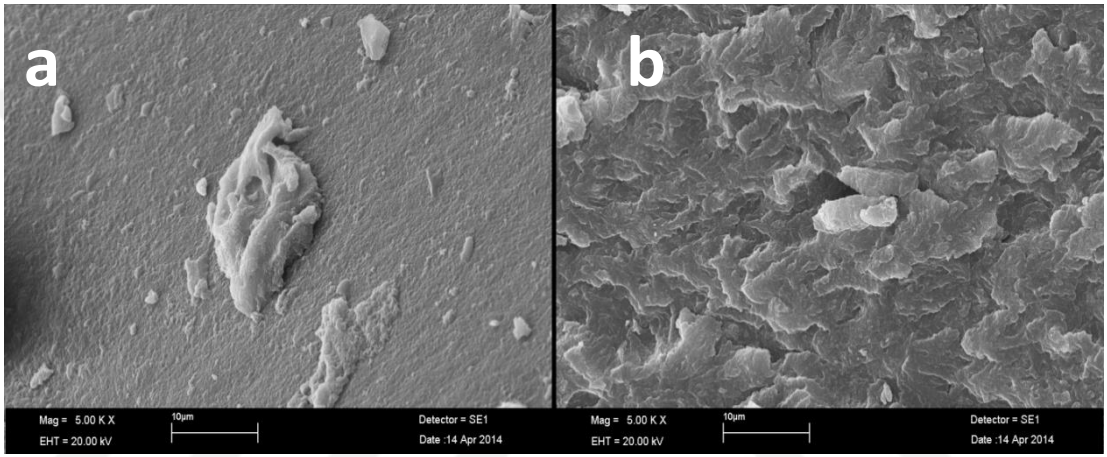
FTIR spektrumlarından elde edilen verilerden adsorban hazırlamada yapılan işlemlerim gerçekleştiği söylenebilir [38].



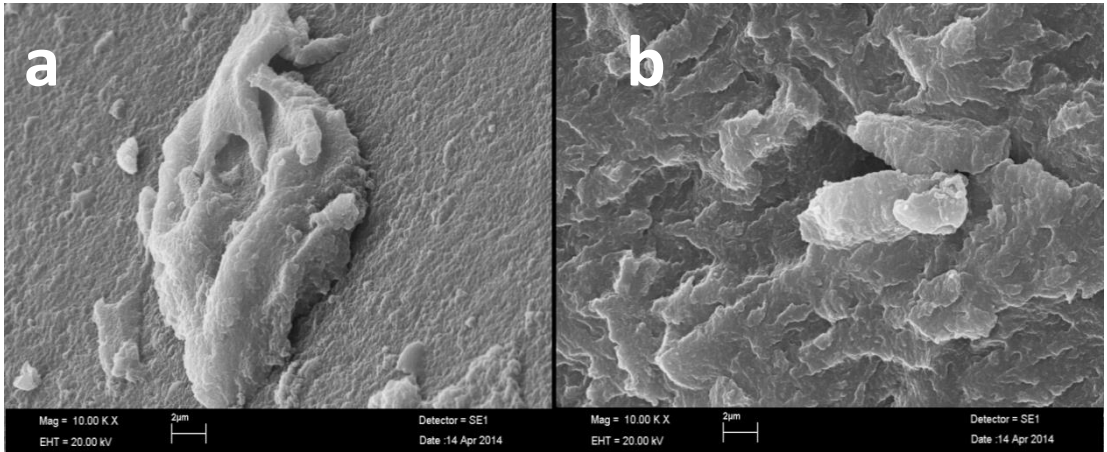
Şekil 6. 4: FTIR spektrumları, a) monomer, b) reçine ve c) modifiyeli reçine.

6.2.2. Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları

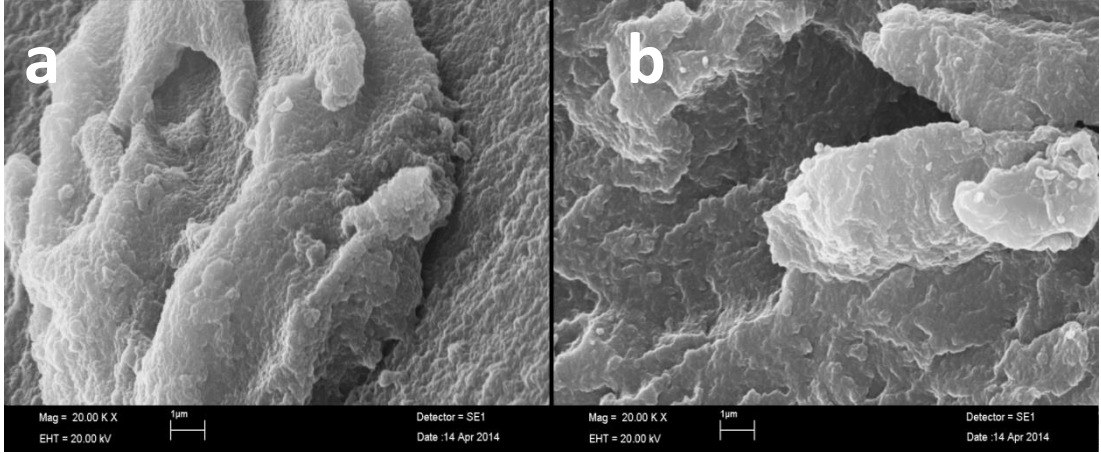
Hazırlamış olduğumuz reçine ve modifiye edilmiş reçinenin yüzey morfolojisindeki değişimleri araştırmak için hazırlanan reçinelerin farklı büyütmelerdeki yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiş ve görüntüleri Şekil 6.5 Şekil 6.6 ve Şekil 6.7 verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi modifiye edilmemiş reçinenin yüzey yapısı daha düz ve düzenli bir yapıda görünürken modifiye edilmiş reçinenin ise katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6. 5: a) reçine ve b) modifiye edilmiş reçinenin 5.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.



Şekil 6. 6: a) reçine ve b) modifiye edilmiş reçinenin 10.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.



Şekil 6. 7: a) reçine ve b) modifiye edilmiş reçinenin 20.000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

6.2.3. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Reçinenin ve modifiye edilmiş reçinenin 20 °C/dk ısıtma hızında ve 0 – 800 °C sıcaklık aralığında TGA/DTG analizlerinden elde edilen Termogramları Şekil 6.8 ‘de termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Tablo 6.1 ‘de verilmiştir.

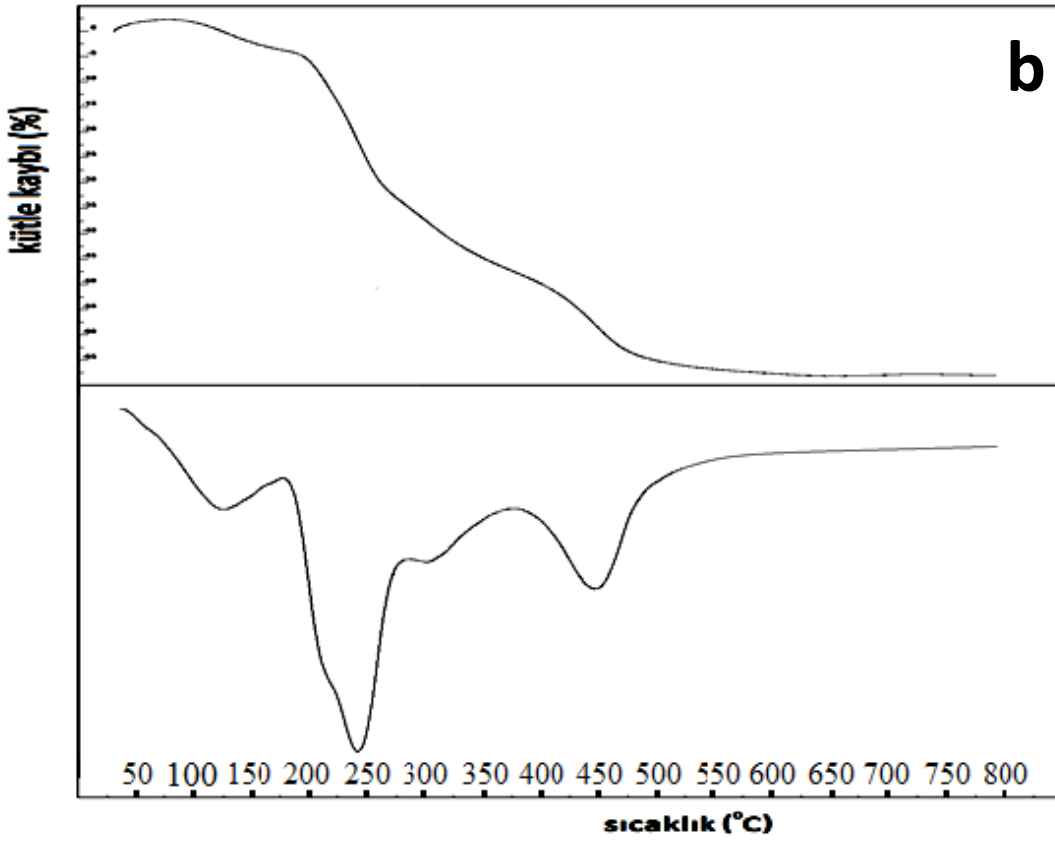
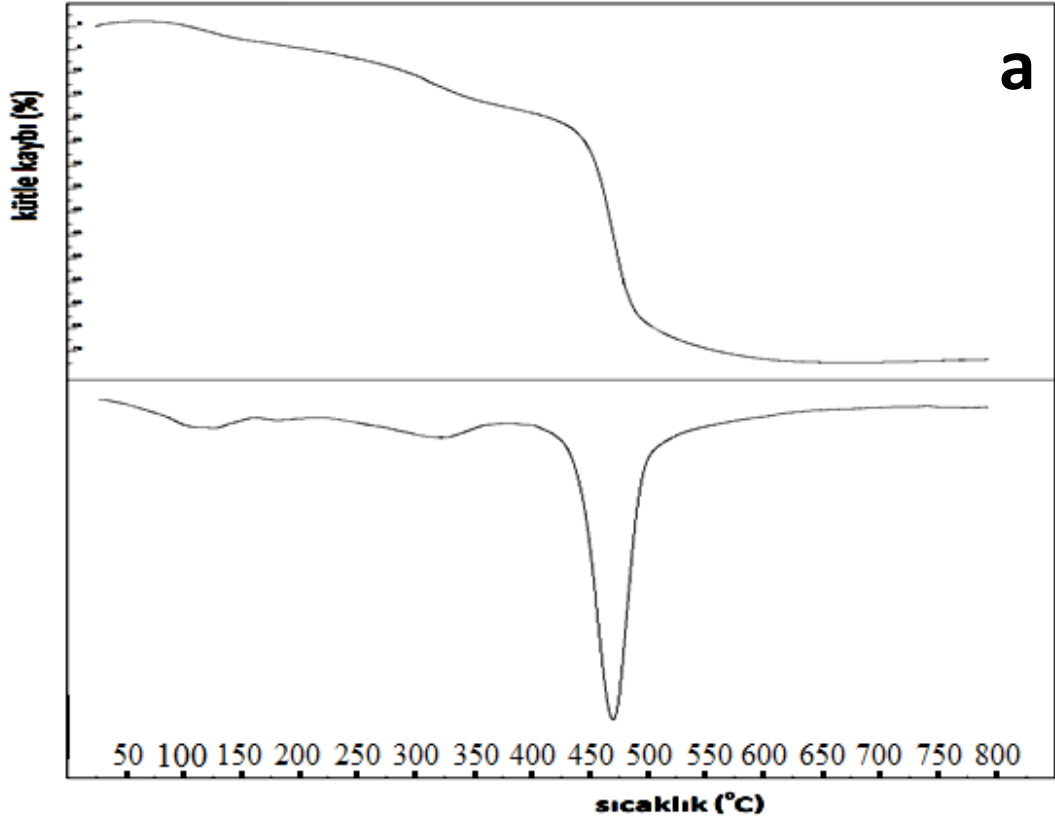
Şekil 6.8a de görüldüğü gibi modifiye edilmemiş reçinenin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. Termogramda birinci basamak 100 °C başlayıp 215 °C kadar olan bozunmanın fiziksel ve kimyasal suya ait olduğu, 215 °C – 380 °C aralığındaki ikinci basamakta ki bozunmanın dekarboksilasyon veya polimer zincirindeki yan grupların bozunmasına ait olduğu söylenebilir. En yüksek bozunmanın gerçekleştiği 380 °C – 650 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşen üçüncü basamakta ki bozunmanın ise ana zincir yapısındaki bozunma olduğu söylenilebilir.

Modifiye edilmiş reçinenin ise dört basamakta bozunduğu görünmektedir (Şekil 6.8b). Termogramda birinci basamaktaki bozunmanın (100 °C – 175 °C aralığında ki bozunmanın) fiziksel ve kimyasal suya ait olduğu, 175 °C – 280 °C ve 280 °C – 380 °C aralıklarında ki bozunmanın yan grupların bozunması ve dekarboksilasyona ait olduğu, dördüncü basamaktaki bozunmanın (380 °C – 650 °C) ise ana iskeletin parçalanması olarak düşünülebilir.

Termogramlardan hesaplanan kütle kayıpları ve atık miktarları Tablo 6.1’de verilmiştir[39].

Tablo 6. 1: Reçine ve Modifiye edilmiş reçinenin termogravimetrik analiz sonuçları.

Örnekler	1.Basamak		2.Basamak		3.Basamak		4.Basamak		Atık miktarı (%)
	Sıcaklık (°C)	Bozunma miktarı (%)	Sıcaklık (°C)	Bozunma miktarı (%)	Sıcaklık (°C)	Bozunma miktarı (%)	Sıcaklık (°C)	Bozunma miktarı (%)	
Reçine	100	5,00	215	12,50	380	60,00	-	-	22,5
Modifiye reçine	100	3,75	175	33,50	280	13,75	380	20,00	29,0



Şekil 6. 8: a) Reçine ve b) Modifiye edilmiş reçinenin TGA/DTG grafikleri.

6.2.4. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Analiz Sonuçları

Adsorpsiyon olayı yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan adsorbanın yüzeyi adsorpsiyon da oldukça önemlidir. Adsorbanların yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, gözenek hacmi gibi fiziksel özelliklerin belirlenmesinde BET analizi kullanılır. Reçine ve modifiye edilmiş reçinenin BET analiz sonuçları Tablo 6.2 de verilmiştir.

Tablo 6. 2: Reçine ve Modifiye reçinenin BET analiz sonuçları.

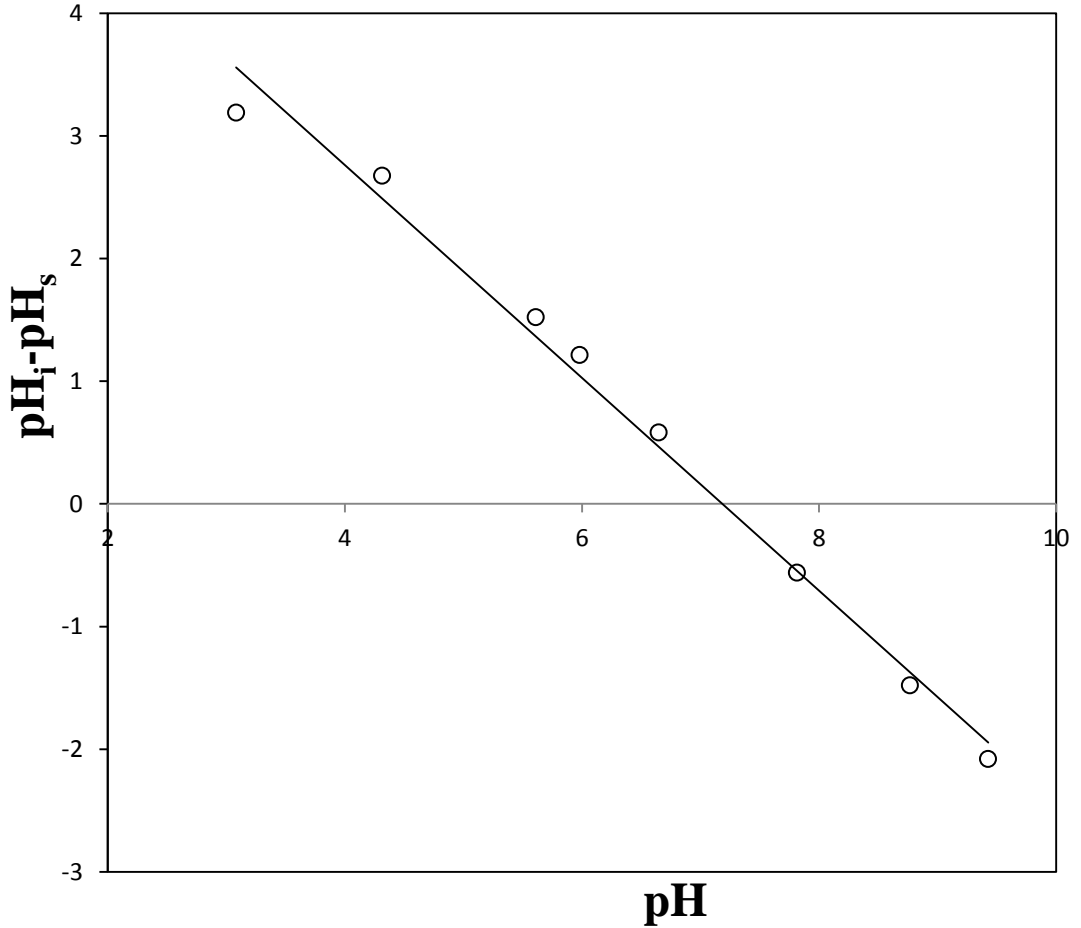
ÖRNEK	BET Yüzey Alanı (m ² /g x10 ³)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g x10 ³)	Gözenek Büyüklüğü (nm)
Reçine	58,8	1,351	91,93935
Modifiye Reçine	39,8	0,252	25,34403

Tablo 6.2 de görüldüğü gibi modifiye edilmiş reçinenin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğünde azalmalar görülmektedir. Bu durum modifikasyon sonucu reçinenin gözeneklerinin tiyoüre ile dolmasıyla ayrıca oluşan hidrofilik grupların etkileşimi sonucu reçine yapısındaki sık istiflenme ile açıklanabilir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında yüzey yapısında ki bu değişimler adsorpsiyonda olumsuzluğa yol açmamıştır. Modifikasyon adsorpsiyon kapasitesini oldukça artırmıştır. Bu durumdan da anlaşılacağı üzere bizim yaptığımız adsorbanın adsorpsiyonun da fonksiyonel grupların önemini başka bir deyişle modifikasyonun önemini göstermektedir.

6.2.5. Nötral pH noktasının (pH_{ZCB}) Belirlenmesi

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı(pH_{ZCB}) yani izoelektrik noktadaki pH değeri adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir.

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı (pH_{ZCB}) yani izoelektrik noktadaki pH değerinin bilinmesi adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH'da çalışılacağına karar vermede yardımcı olan bir parametredir. Adsorbanların nötral pH'sını hesaplamak için deneysel bölüm 5.5 'de belirtilen deneysel çalışmalar yapıldı ve bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 6.9 da verilmiştir.



Şekil 6. 9: Adsorbanın pH_{ZCB} grafiği.

Şekilden görüldüğü gibi geliştirilen adsorbanın pH_{ZCB} değerinin 7,2 olduğu görülmektedir. Bu durumda geliştirilen adsorbanın yüzey yükü ortam pH'ın 7,2'den

küçük olması durumunda pozitif 7,2'den büyük olması durumunda ise yüzey yükünün negatif olacağı söylenebilir. Geliştirilen adsorbanın pH değeri 7,2'den küçük olması durumunda anyonik kirleticilere pH 7,2'den büyük olması durumunda ise katyonik kirleticilere etkili bir adsorban olabileceği söylenilebilir [40].

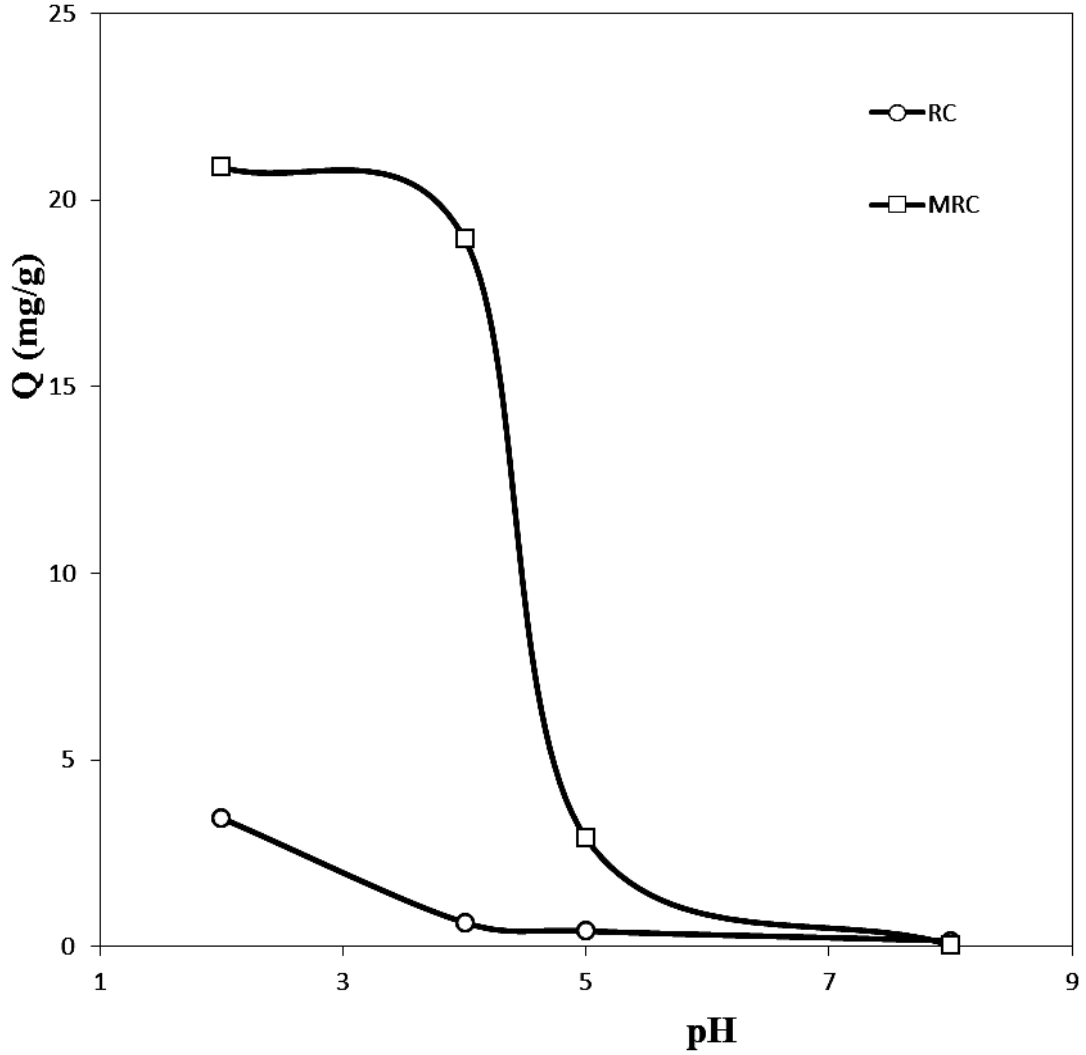
6.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin optimizasyonu için yapılan çalışmalar aşağıdaki alt başlıklarda verilmiştir.

6.3.1. Adsorpsiyona pH'ın Etkisi

Adsorpsiyona pH'ın etkisini araştırmak için diğer değişkenler sabit tutularak 2-8 aralığın da değişik pH'larda modifiye edilmemiş (RC) ve modifiye edilmiş reçineler (MRC) kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen değerler Şekil 5.10'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi modifiye edilmemiş reçinenin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi oldukça düşük gözükmemektedir ancak modifiye edilen reçinenin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi pH 2'de en yüksek iken bu değer in üstündeki pH artışlarında ise önemli bir derecede azalmaktadır. Ortam pH'sı hem adsorban yüzeyini hem de adsorplanan türü etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Daha önce adsorbanın yüzey pH'sını belirleme çalışma sonuçlarından adsorbanın nötral pH değeri 7 olarak belirlenmiştir. Ortam pH'sı bu değer in altında olması durumun da adsorban yüzeyi pozitif yük ile yüklenir. Ayrıca ortam pH'ına bağlı olarak oksokrom anyonları CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gibi farklı hallerde bulunabilir [41]. Düşük pH değerlerinde reçine üzerinde bulunan amino ($-\text{NH}_2$) grupları protonlanır ve protonlanmış aminlere ($-\text{NH}_3^+$) dönüşür. Oluşan bu pozitif yüklü amonyum iyonları ile HCrO_4^- iyonları arasında elektrostatik etkileşimden dolayı modifiye edilmiş reçinenin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi artar. Ancak artan pH ile ortamda ki H^+ iyonları konsantrasyonun azalmasından dolayı amino gruplarının protonlanması zayıflar sonuçta adsorpsiyon kapasitesi düşer. Ayrıca pH 4 üzerinde ve bazik bölgede adsorpsiyon kapasitesinde ki azalma modiyfiye edilmiş reçine üzerindeki adsorpsiyon merkezlerine OH^- ve HCrO_4^- anyonlarının yarışmalı

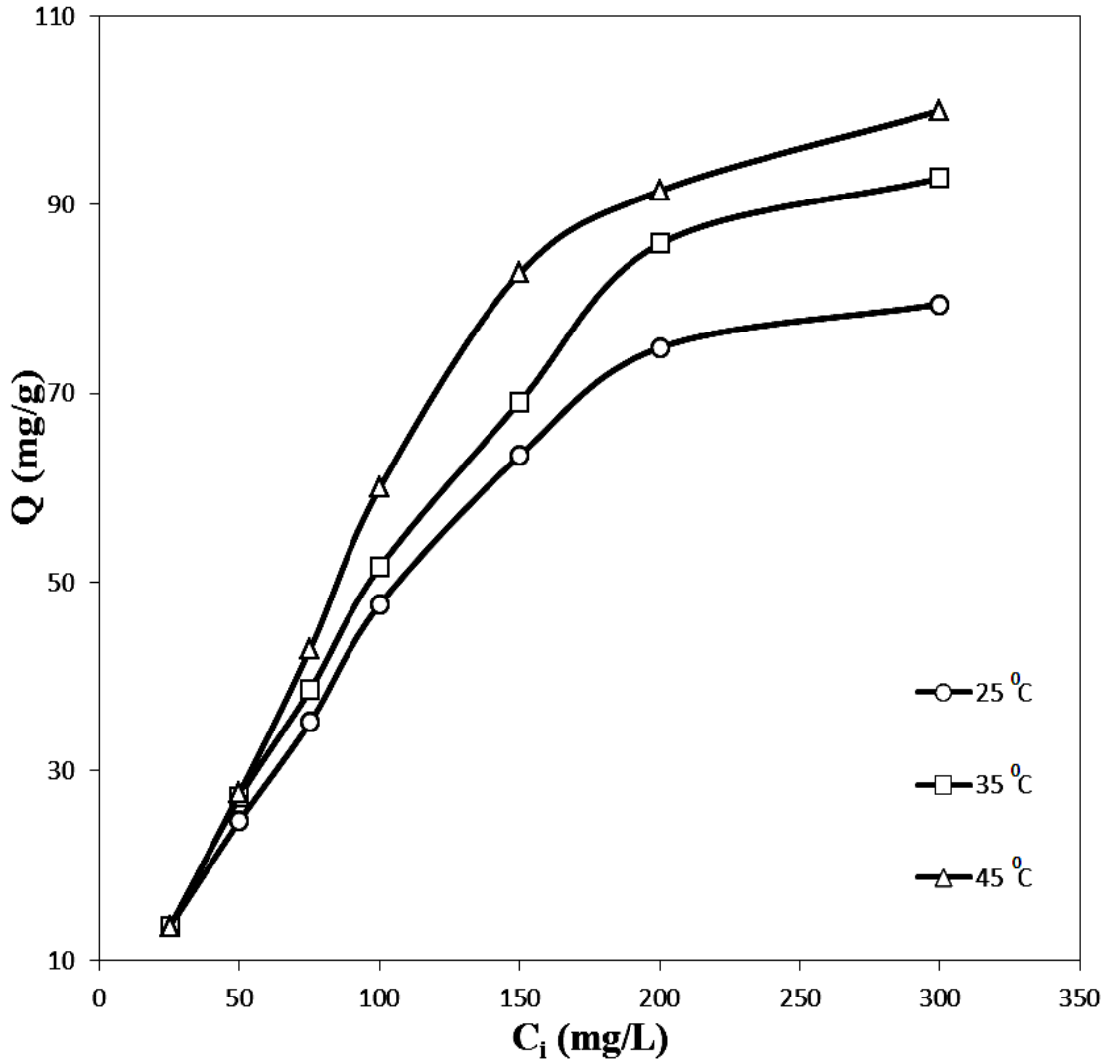
adsorpsiyonuyla açıklanabilir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacıların çalışmalarında da gözlenmiştir [42].



şekil 6. 10: Adsorpsiyona pH'ın etkisi. (T=25 °C, Adsorban miktarı=50 mg, t=24 sa, C_i=50 ppm)

6.3.2. Adsorpsiyona Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi

Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç iyon derişimi etkisini incelemek için farklı derişimler de bir önce ki basamakta optimize edilen ortam pH 'sına göre pH 2 'de çalışmalar yapıldı. Elde edilen deneysel veriler birim adsorban başına adsorplanan madde miktarına karşı başlangıç iyon derişimi olarak Şekil 6.11'de gösterildi.



Şekil 6. 11: Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç iyonu derişimi etkisi. (pH=2, Adsorban miktarı=50 mg, t=24 sa)

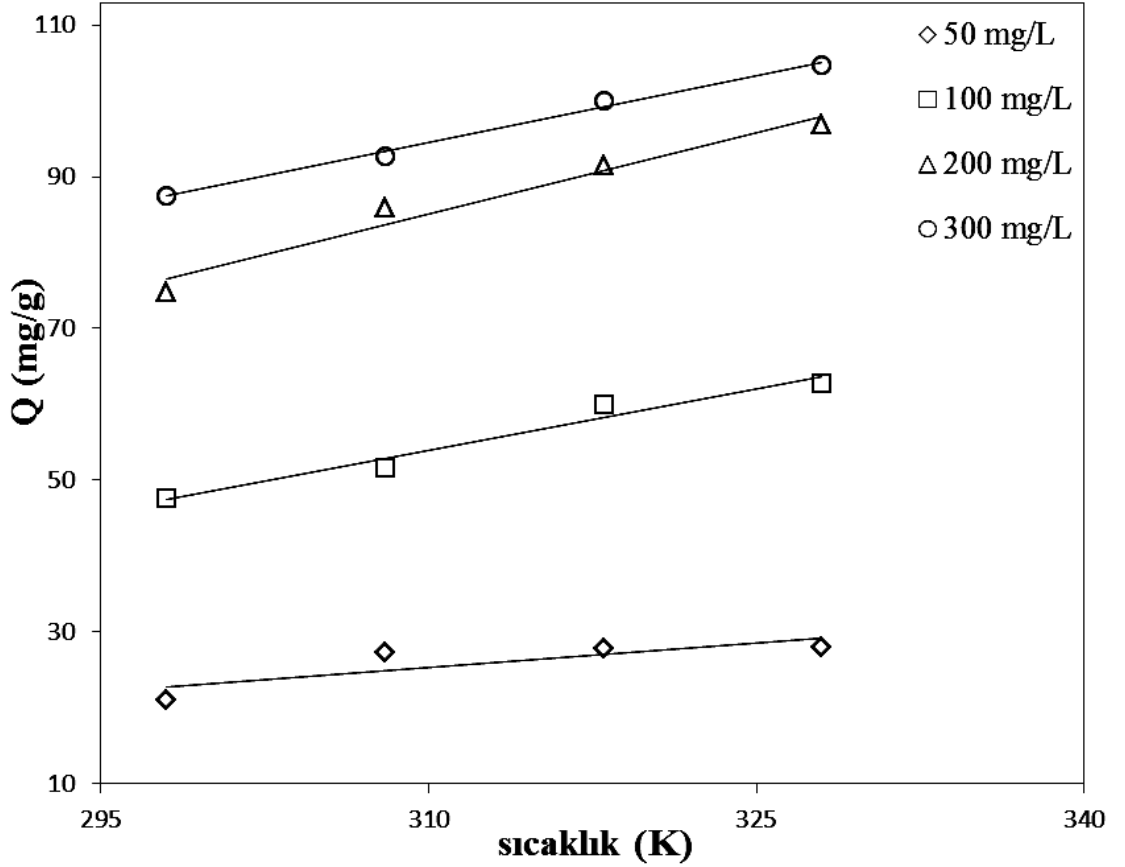
Şekil 6.11’de görüldüğü gibi başlangıç iyon derişimi ve ortam sıcaklığı arttıkça modifiye edilmiş reçinenin adsorpsiyonu da artmaktadır ve modifiye edilmiş reçine belirli bir iyon derişiminde doygunluğa geldiğinde adsorpsiyon sabit kalmıştır. Artan iyon derişimiyle adsorpsiyonun hızlı olmasının nedeni aynı yüklü iyonların birbirini itmesinden kaynaklanabilir. Ayrıca adsorpsiyonun belli bir değerdan sonra sabit kalması ise modifiye edilmiş reçinenin fonksiyonel gruplarının doygunluğa gelmesi ile açıklanabilir.



6.3.3. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun da sıcaklığın etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapıldı. Elde edilen deneysel veriler birim adsorban başına adsorplanan madde miktarına karşı ortam sıcaklığı olarak Şekil 6.12’de gösterildi.

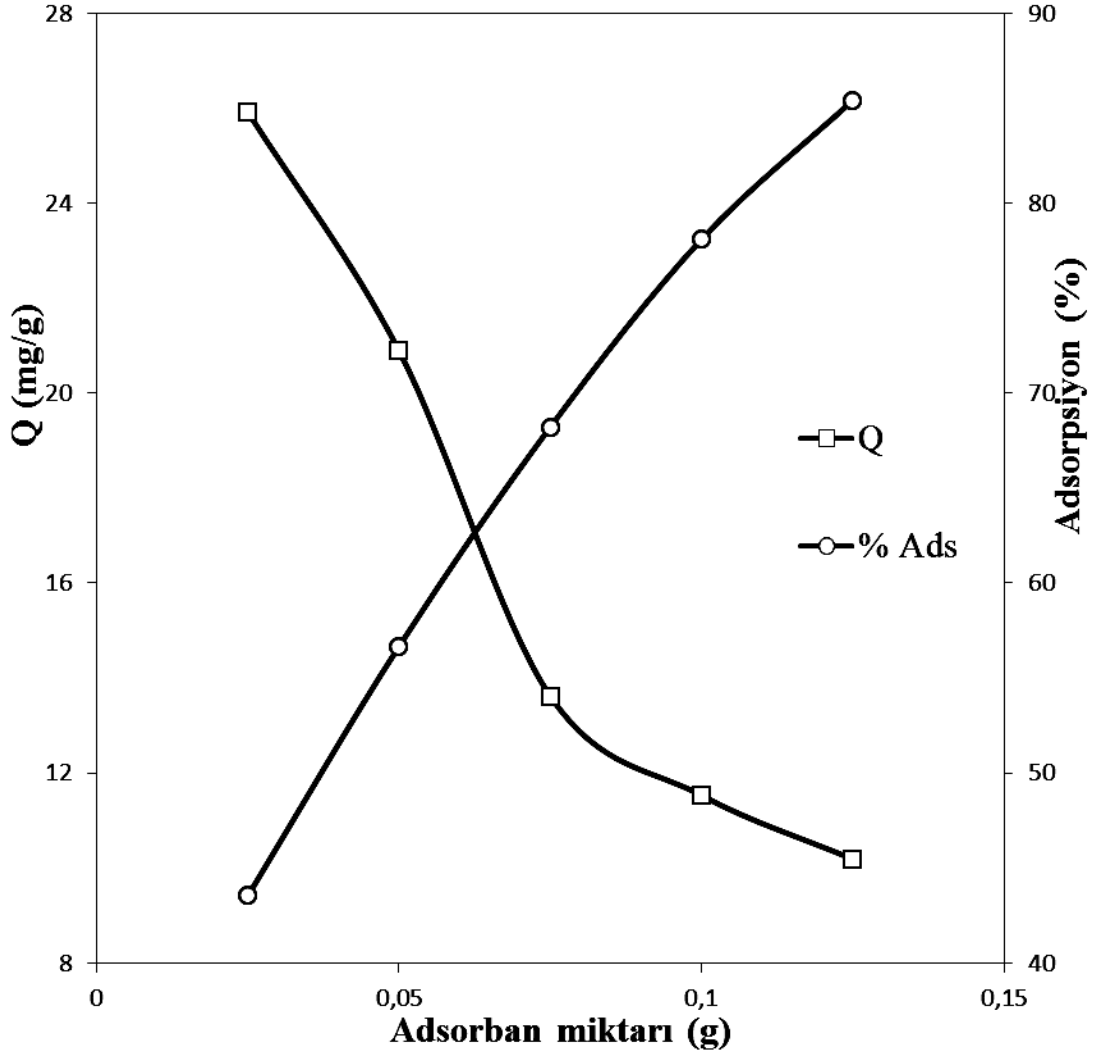
Şekil 6.12 ’den görüldüğü gibi sıcaklık artmasıyla modifiye edilmiş reçinenin adsorpsiyon kapasitesinde artış olmuştur. Bu artış yüksek başlangıç iyon derişimlerinde daha belirgin gözlenmiştir.



Şekil 6. 12: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi. (Adsorban miktarı=50 mg, t=24 sa)

6.3.4. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının etkisi

Adsorban miktarının etkisini araştırmak için çalışma parametreleri; başlangıç iyon derişimi, ortam pH, ortam sıcaklığı ve çalışma süresi sabit tutularak değişik adsorban miktarları (0,025, 0,050, 0,075, 0,100 ve 0,1250 g) kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen adsorpsiyon miktarları Şekil 6.13 'de gösterildi.



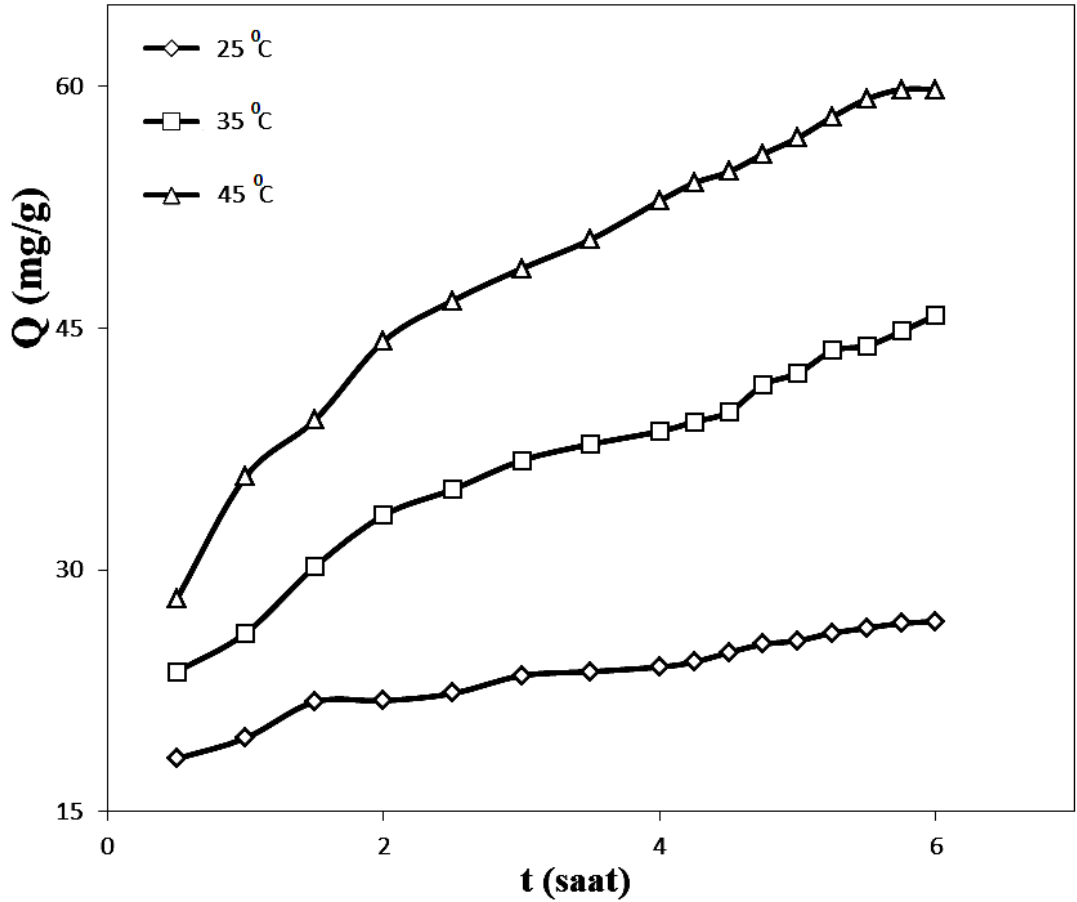
Şekil 6. 13: Modifiye edilmiş reçine zerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi. (pH=2, T=25 0C, t=24 sa, Ci=50 ppm)

Şekil 6.13'den görüldüğü gibi artan adsorban miktarıyla adsorbanın gramı başına adsorplanan maksimum Cr(VI) miktarı azalmış ancak % adsorpsiyon miktarı artmıştır. Artan adsorban miktarı ile adsorbanın gramı başına adsorplanan Cr(VI) miktarının (Q) azalması, birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. Adsorban miktarı

arttıkça aslında adsorplanan Cr(VI) miktarı artmakta fakat adsorbanın birimi başına hesaplandığı için Q değeri yani birim adsorpsiyon daha az çıkmaktadır.

6.3.5. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

Adsorpsiyon işleminde önemli parametrelerden birisi de süredir. Sürenin etkisini araştırmak için pH'ın etkisinden elde ettiğimiz adsorpsiyonun maksimum olduğu pH 2'de, başlangıç iyon derişimini 100 ppm'de sabit tutarak üç farklı sıcaklıkta adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar şekil 6.14'de verilmiştir.



Şekil 6. 14: Cr(VI) adsorpsiyonuna sürenin etkisi. pH=2, adsorban miktarı=50 mg, $C_i=100$ ppm.

Şekil 6.14 'den görüldüğü gibi adsorpsiyonun ilk anlarında hızlı daha sonra yavaşlayarak devam eden ve yaklaşık 6 saat sonra doygunluğa ulaştığı gözlenmiştir.

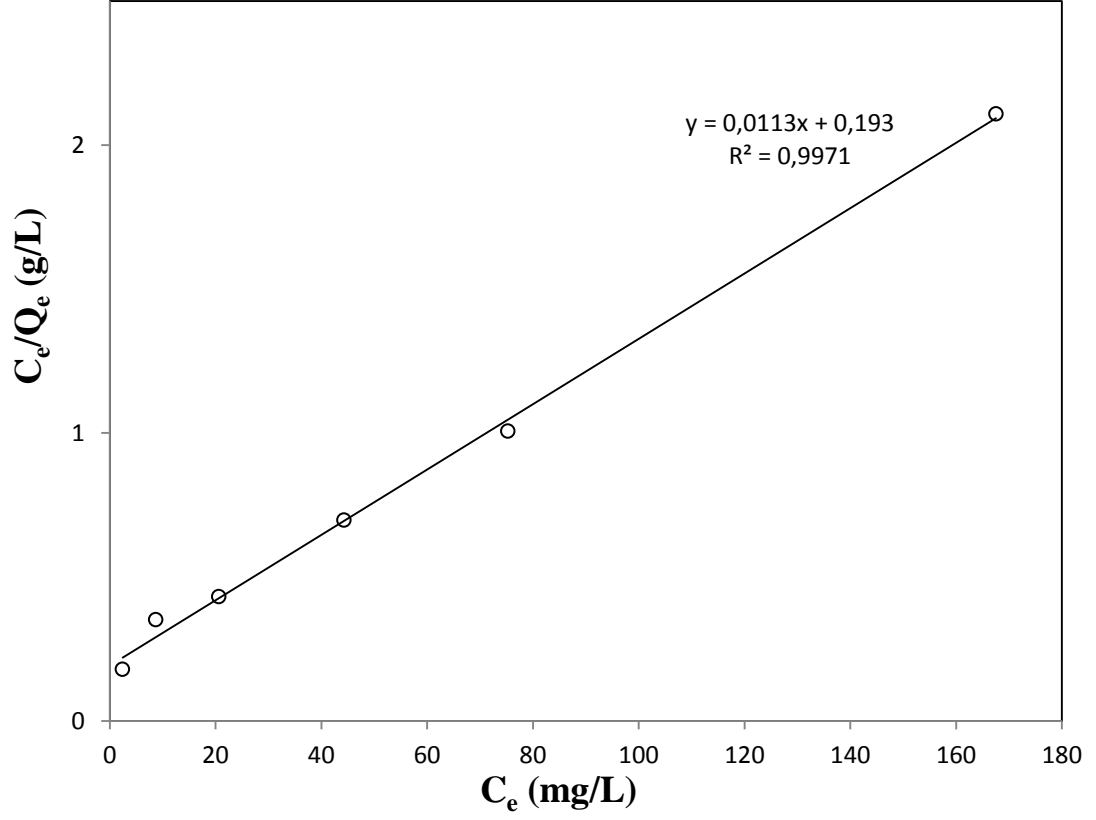
Adsorpsiyonun ilk aşamasında adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerinin açık olması nedeniyle, adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşir. İkinci aşamada ki adsorpsiyonun yavaş olması yüzeyde aktif fonksiyonel grupların azalması ve adsorplanan metalin sterik etki yapması sonucu gözenek içlerine doğru difüzyonunu yavaşlatması ile açıklanabilir. Üçüncü aşamadaki gerçekleşen daha yavaş adsorpsiyon ise çok az miktarda da olsa adsorplanan metalinde adsorban gibi davranıp adsorpsiyon yapmasına atfedilebilir. Sonuç olarak şekilden görüldüğü gibi adsorpsiyon doygunluk süresi yaklaşık 6 saat olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengesi kuruluncaya kadar adsorpsiyonda artış gözlenir. Denge kurulup adsorpsiyonda etkili olan fonksiyonel grupların doygunluğa erişmesiyle adsorpsiyon durur. Şekil 6.14'de görüldüğü gibi adsorpsiyon dengeye ulaştığı ve adsorpsiyon altı saat sonra durmuştur.

6.4. Adsorpsiyon İzotermi

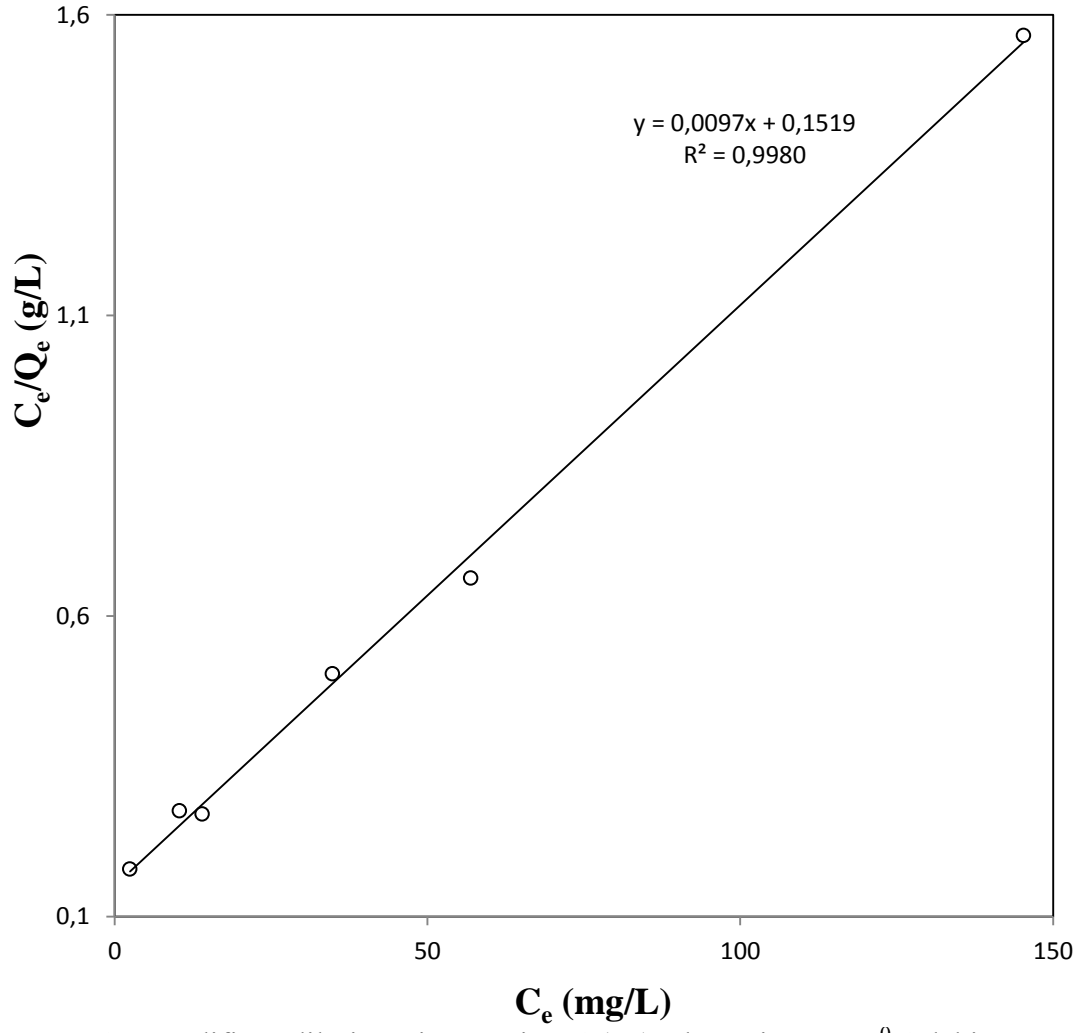
Adsorpsiyona başlangıç iyon derişiminin etkisinden elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radushkevich izotermine uygulanmıştır.

6.4.1. Langmuir İzotermi

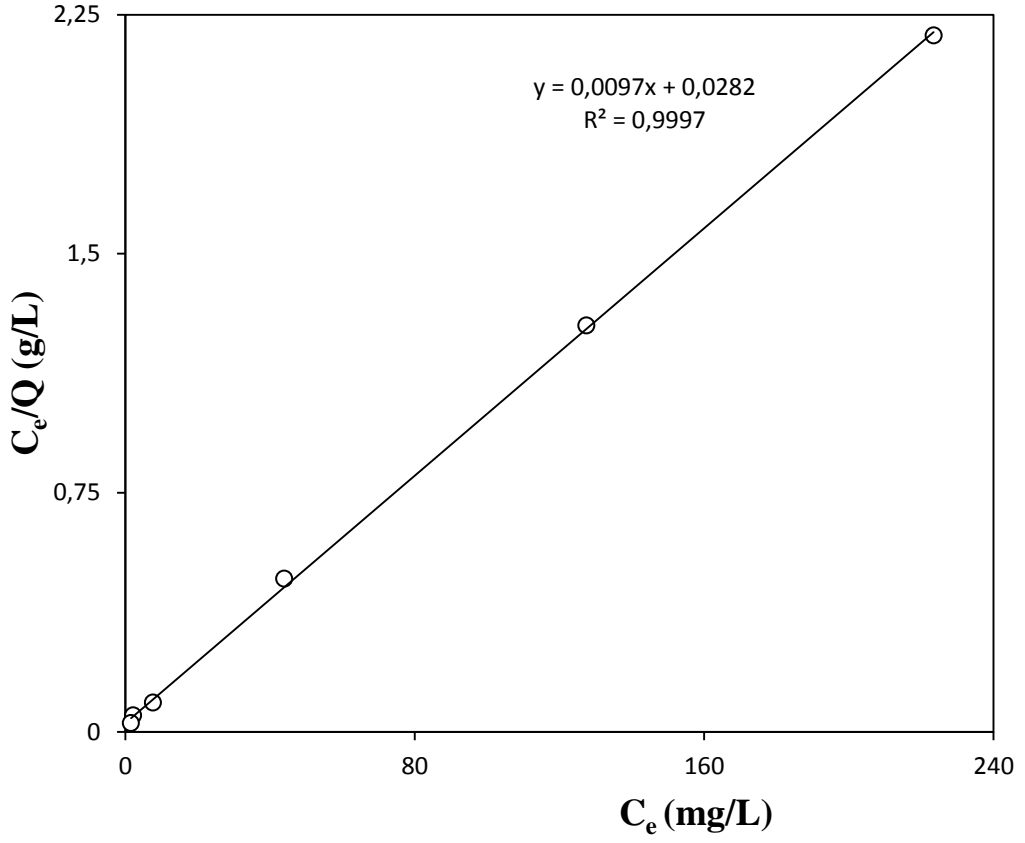
Adsorpsiyona başlangıç iyon derişiminden elde edilen verilerin (3.1) de verilen Langmuir denklemi kullanılarak C_e/Q_e ye karşı C_e grafiğı çizildi ve Şekil 6.15 'de gösterildi. Farklı sıcaklıklarda çizilen izoterm eğrilerinden elde edilen sabitler Tablo 6.3'de verilmiştir.



Şekil 6. 15: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C'deki Langmuir izotermi.



Şekil 6. 16: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 35 °C'deki ; Langmuir izotermi.



Şekil 6. 17: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 45 °C'deki Langmuir izotermi.

Tablo 6.3 de verilen değerlerden görüldüğü gibi Cr(VI)'nın geliştirilen reçineye adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak adsorpsiyonun modifiye edilmiş reçine üzerin de büyük oranda tek tabakalı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Geliştirilen adsorbanın Langmuir izotermine elde edilen Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi literatürde verilen bazı adsorbanların kapasiteleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 6.3 'de verilmiştir.

Tablo 6. 3: Bazı modifiye edilmiş adsorbanların karşılaştırmalı Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteleri.

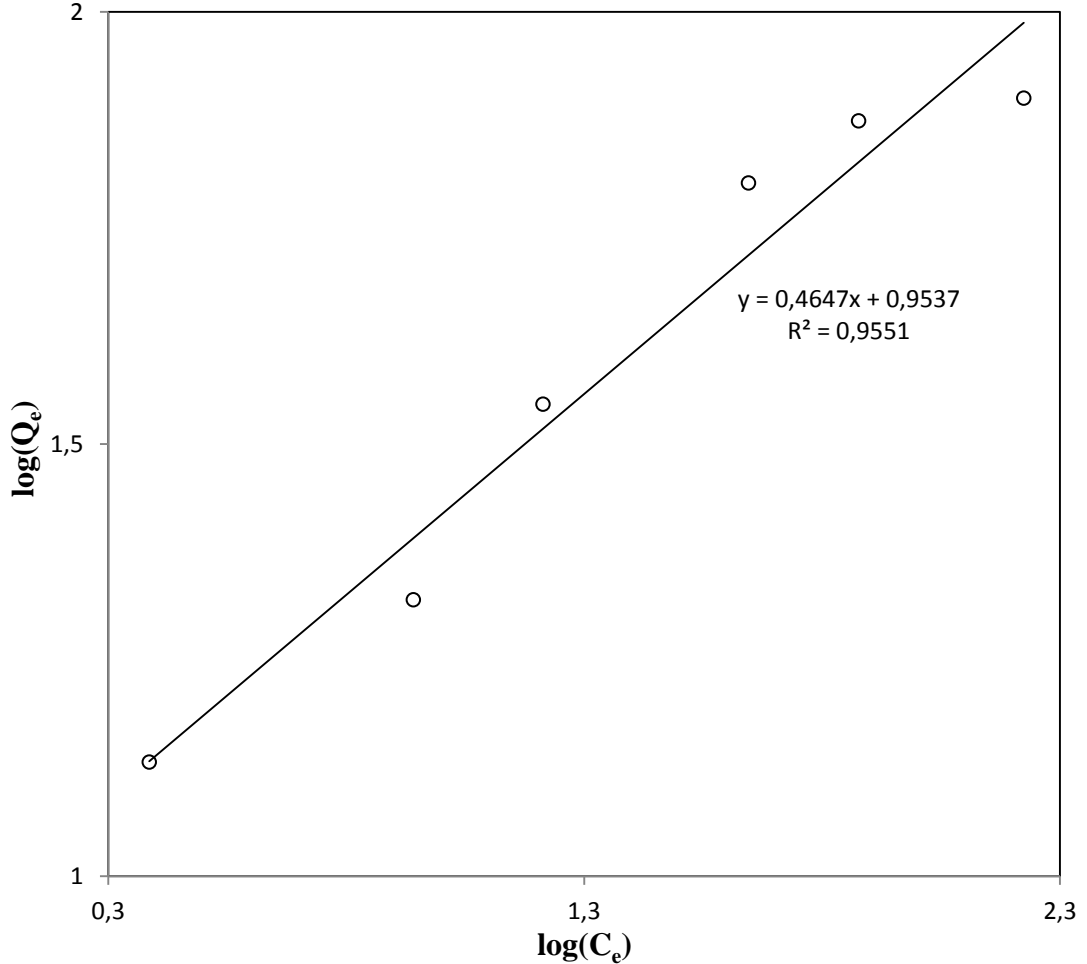
Adsorban	Ortam şartları		Kapasite (mg/g)	Referans
	pH	T (°C)		
Kitosan	3	25	76,92	[55]
Kitosan - glutaraldehit	8	25	145,6	[56]
Kitosan - antranilik asit glutaraldehit	2	25	58,48	[57]
Kitosan - 1.5-difenilkarbazit	4-6	25	2,2	[58]
Fe ₃ O ₄ - Kitosan	2	25	39,61	[59]
Kitosan – etilendiamin -Fe (III)	7	25	81,04	[60]
Kitosan – etilendiamin	2	20	51,81	[61]
		30	48,78	
		40	45,87	
MRC	2	25	88,5	[Bu çalışmada]
		35	103,1	
		45	107,5	

Tablo 6.3 de görüldüğü gibi geliştirilen adsorbanın Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin verilen adsorbanların kapasiteleri ile karşılaştırıldığında genelde yüksek olduğu görülmektedir.

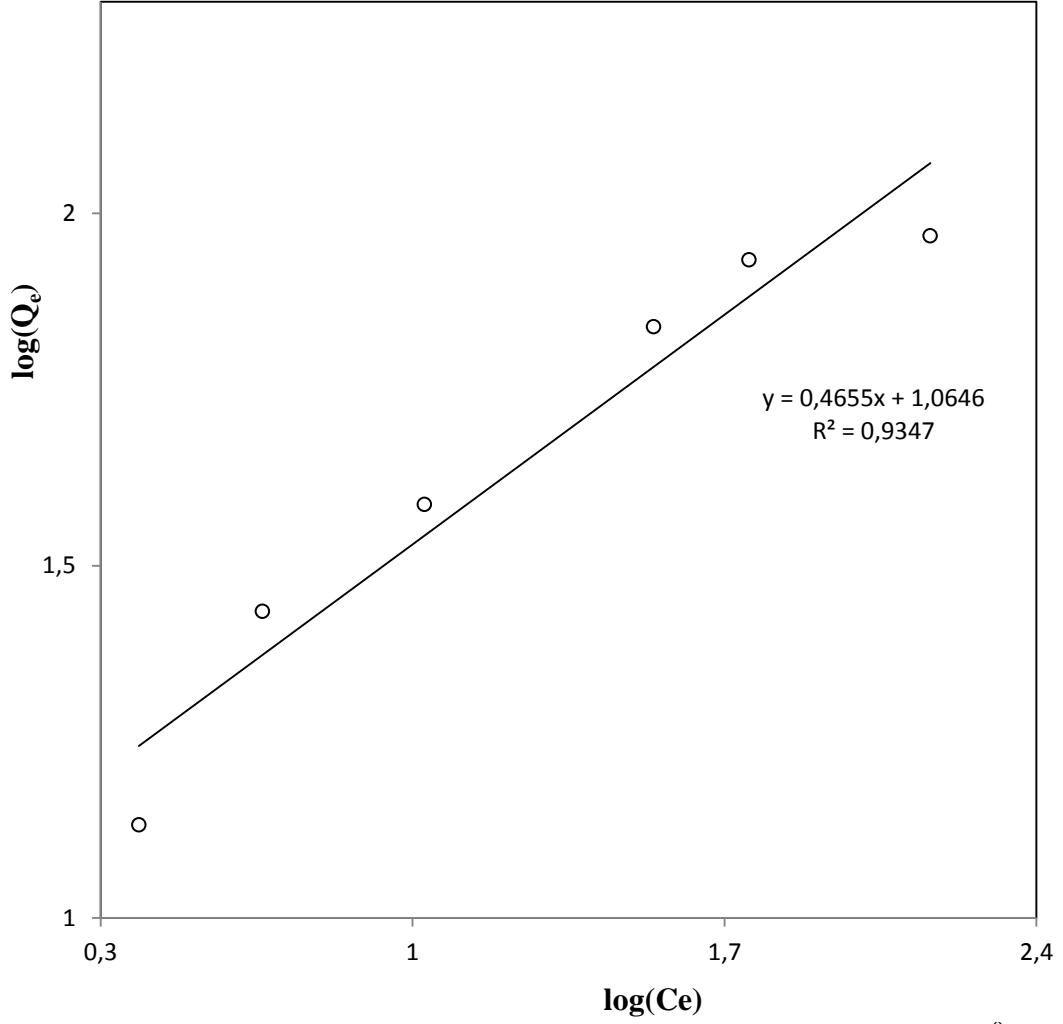
6.4.2. Freundlich İzotermi

Adsorpsiyona başlangıç iyon derişiminin etkisinden elde edilen verilerin (3.2) de verilen Freundlich denklemi kullanılarak $\log(Q_e)$ 'ye karşı $\log(C_e)$ grafiği çizildi ve Şekil 6.18, Şekil 6.19 ve Şekil 6.20 'de gösterildi. Farklı sıcaklıklarda çizilen izoterm eğrilerinden elde edilen sabitler Tablo 6.4'de verilmiştir.

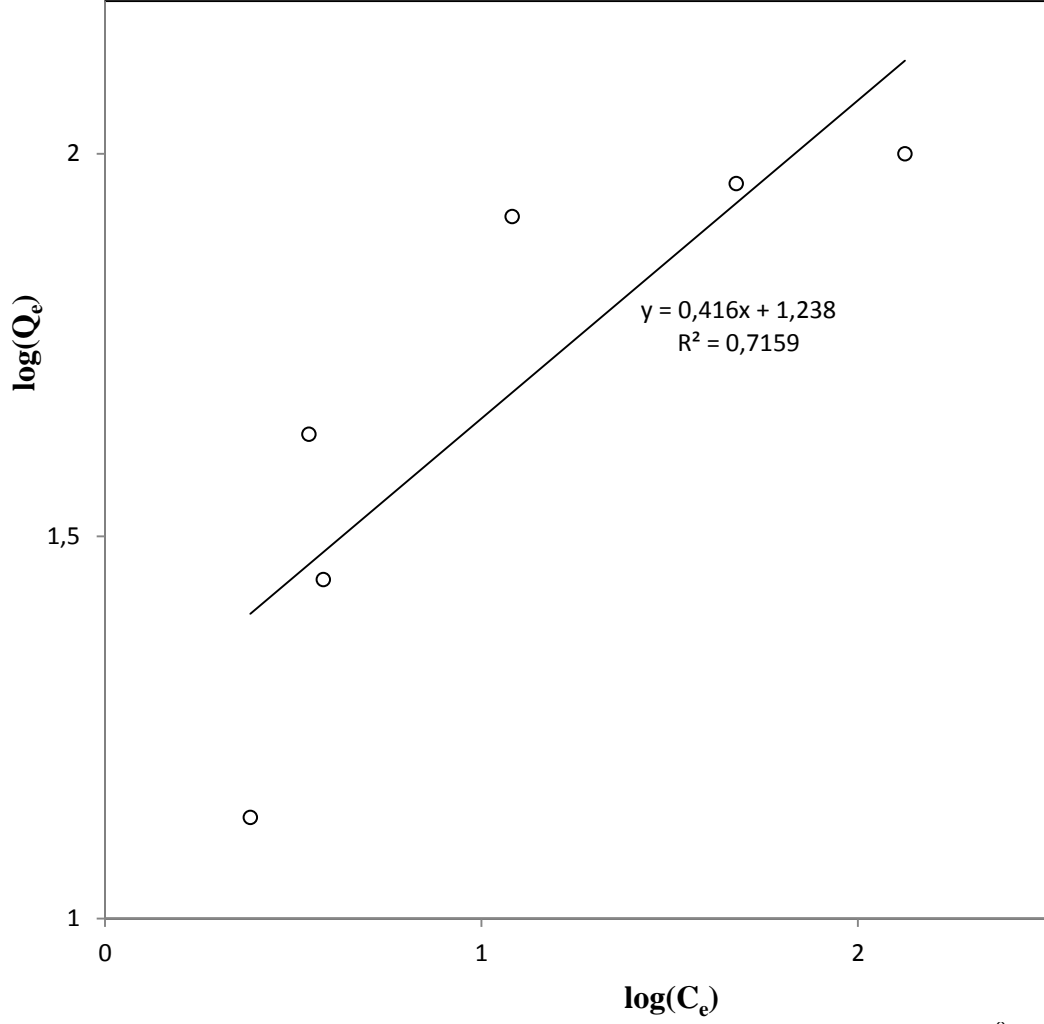
Tablo 6.4 de verilen değerlerde görüldüğü gibi modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu Freundlich izotermine kısmen uygunluk gösterdiği düşünülmektedir. Buna bağlı olarak modifiye edilmiş reçine üzerin de adsorpsiyon için kısmen olarak çoklu tabakalı bölgelerin olduğu söylenilebilir.



Şekil 6. 18: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C'deki Freundlich izotermi.



Şekil 6. 19: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 35 °C'deki Freundlich izoterminin grafiği.

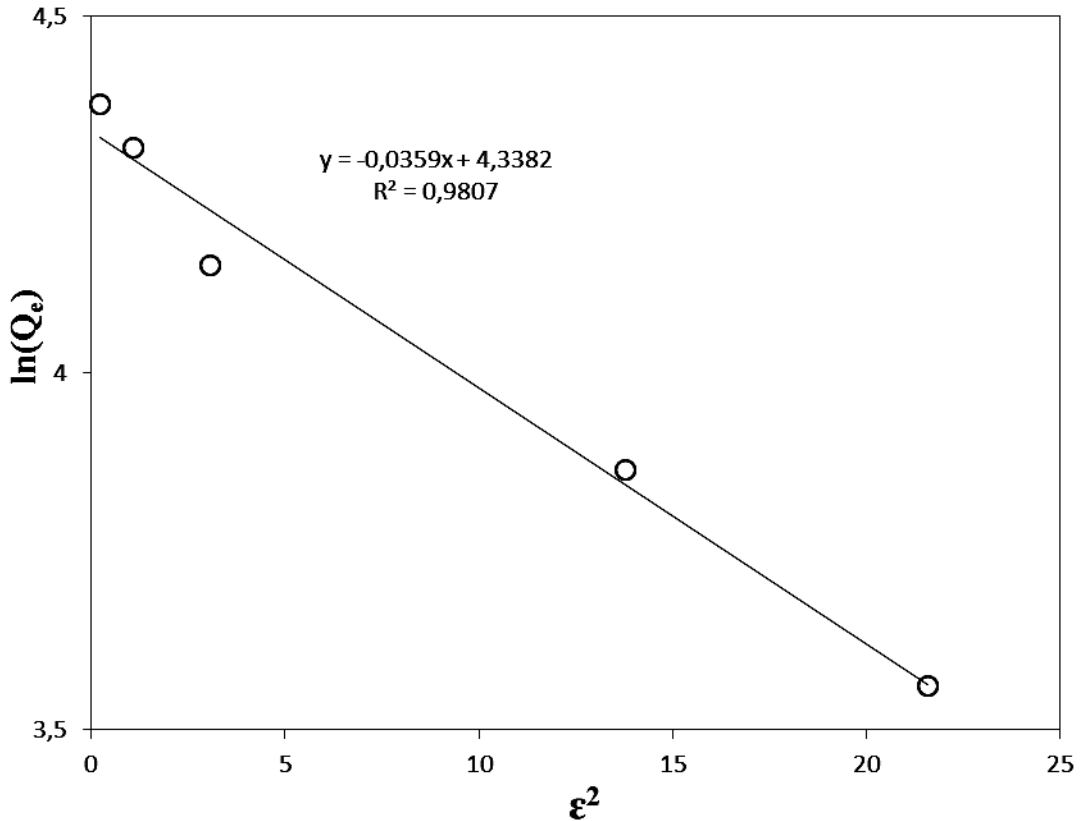


Şekil 6. 20: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 45 °C'deki Freundlich izotermi.

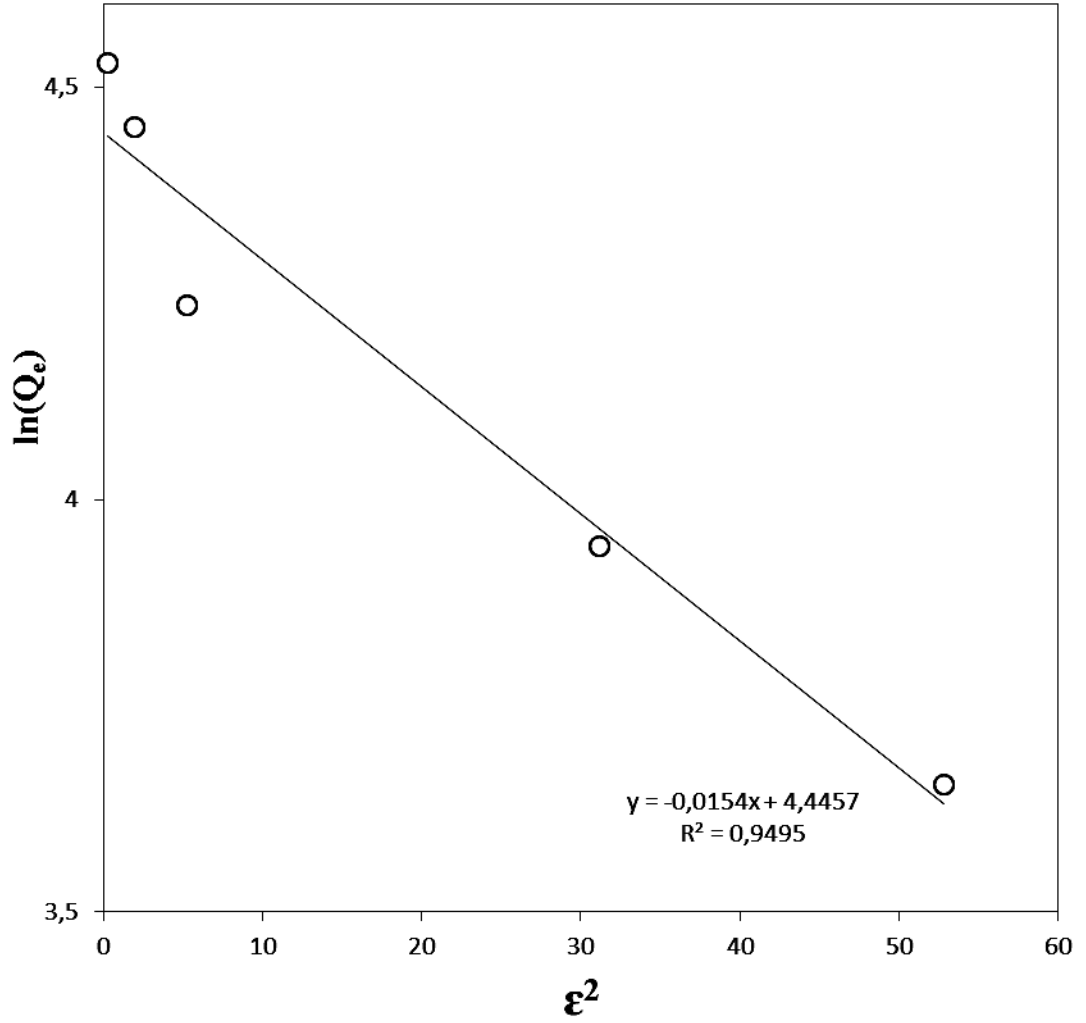
6.4.3. Dubin – Radushkevich (D-R) İzotermi

Adsorpsiyon tipini anlamada Dubinin Radushkevich izotermi kullanılır. Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için $\ln Q_e$ ya karşı ϵ^2 grafiğe geçirilerek D-R izotermi çizilmiş ve Şekil 6.21 'de gösterilmiştir. Grafiklerden elde edilen veriler Tablo 6.4 'de verilmiştir.

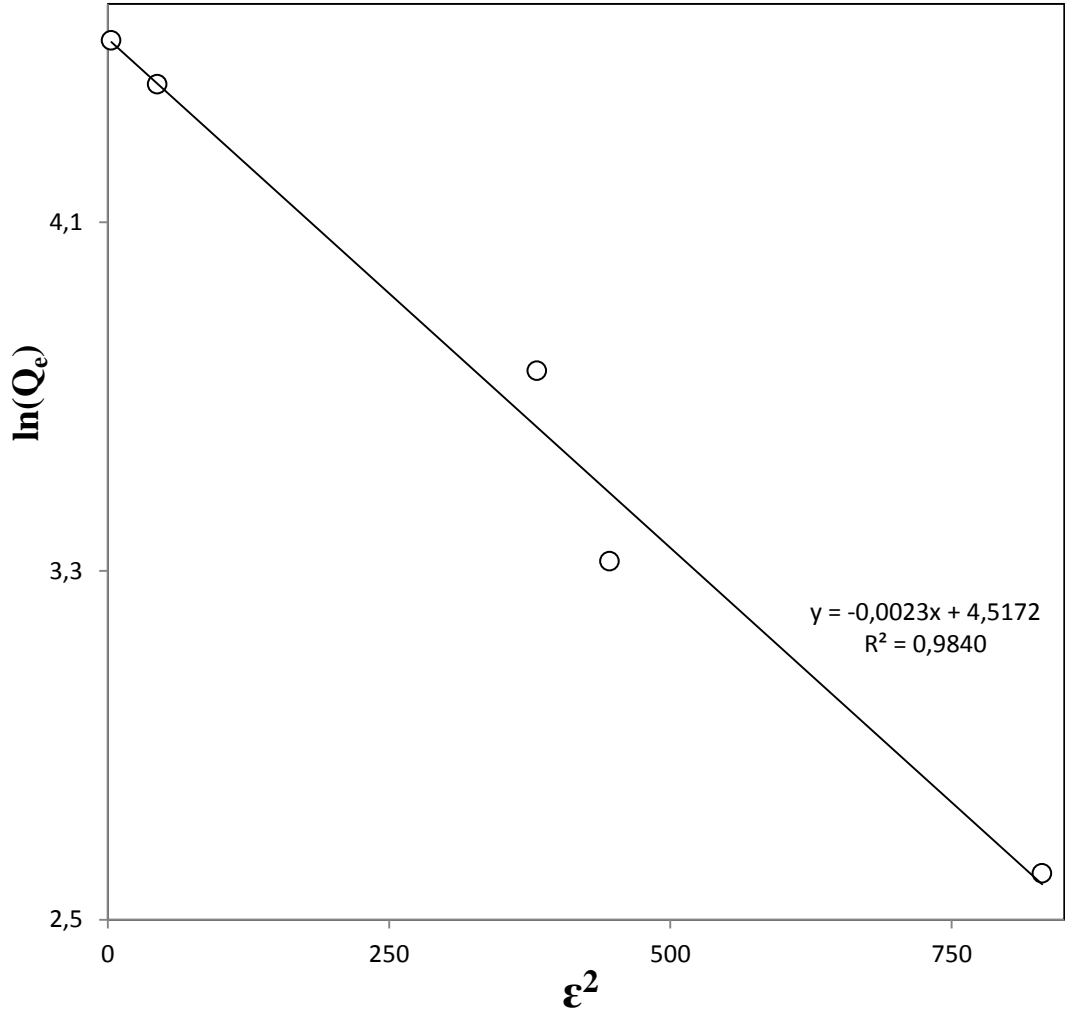
E değerlerini 8-16 kJ/mol aralığı iyon değişim mekanizmasına; 8 kJ/mol'den daha düşük seviyelerde Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, 16 kJ/mol' den daha büyük seviyelerde kimyasal adsorpsiyona karşılık gelmektedir. Tablo 6.5' de görüldüğü üzere modifiye edilmiş reçineye Cr(VI) adsorpsiyonunda sıcaklıklara bağlı olarak E değerleri verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon ve sıcaklık yükseldikçe kimyasal adsorpsiyona doğru değişmektedir. Genel olarak adsorpsiyon türü iyon değişimi olduğu söylenebilir.



Şekil 6. 21: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C'deki D-R izotermi.



Şekil 6. 22: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 35 °C'deki D-R izotermi.



Şekil 6. 23: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 45 °C'deki D-R izotermi.

Tablo 6. 4: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonun da izoterm hesaplamaları.

	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Dubinin Radushkevich izotermi		
	$C_e/Q_e = 1/a \cdot Q_{\max} + C_e/Q_{\max}$			$\log Q_e = \log K_F + n_F \cdot \log C_e$			$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - K \cdot \varepsilon^2$		
Sıcaklık(⁰ K)	a	Q _{max}	R ²	n _F	K _F	R ²	K	Q _{max}	R ²
298	0,0585	88,5	0,9971	0,4647	8,989	0,9551	0,0359	76,6	0,9807
308	0,0639	103,1	0,9980	0,4655	11,604	0,9347	0,0154	85,3	0,9495
318	0,1100	107,5	0,9997	0,4160	17,298	0,7159	0,0023	91,6	0,9840

Tablo 6. 5: D-R izotermi enerji değerleri.

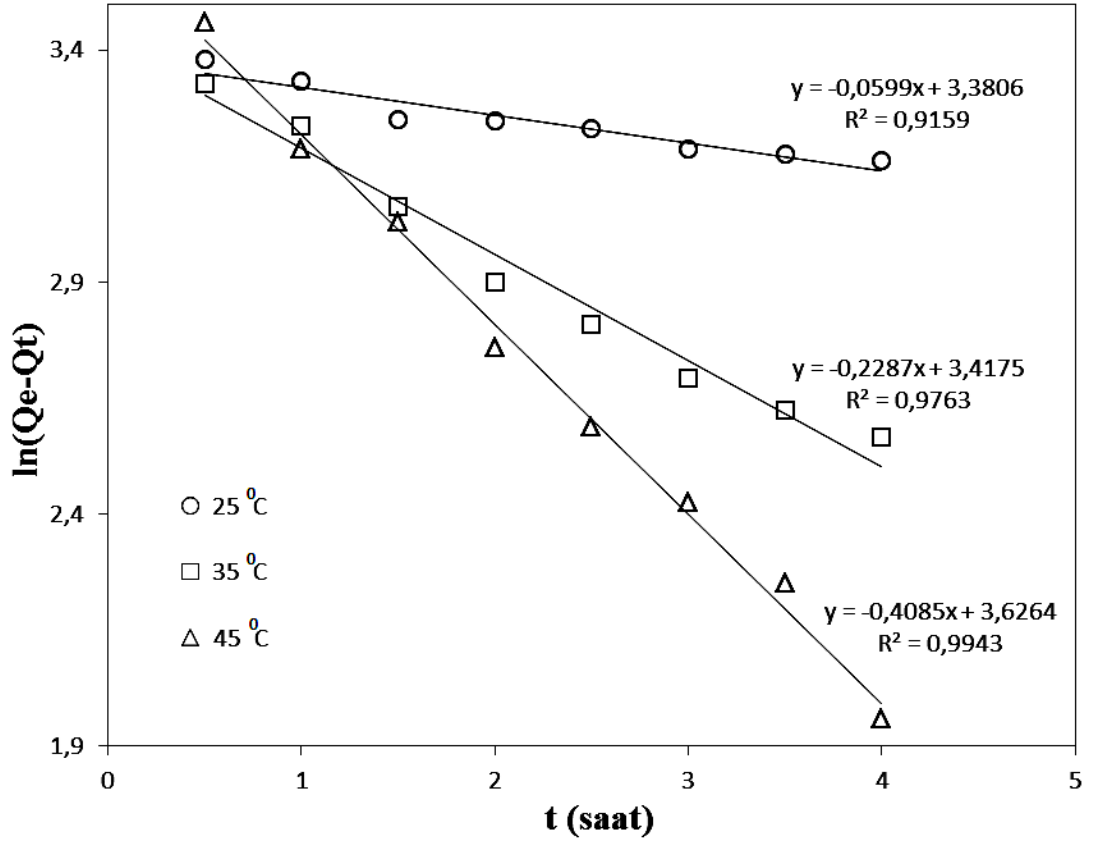
Sıcaklık(K)	E (kj/mol)
298	3,7
308	5,7
318	14,7

6.5. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon da kinetik incelemeler yapılırken Yalancı Birinci Dereceden, Yalancı İkinci Dereceden kinetik modeline ve Parçacık İçi Difüzyon hız kinetiği modeline uygunluğuna bakılarak söylenelebilir. Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonun da elde edilen deneysel veriler yalancı birinci dereceden adsorpsiyon, yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modellerine ve parçacık içi difüzyon hız kinetiğine uygulanmıştır.

6.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

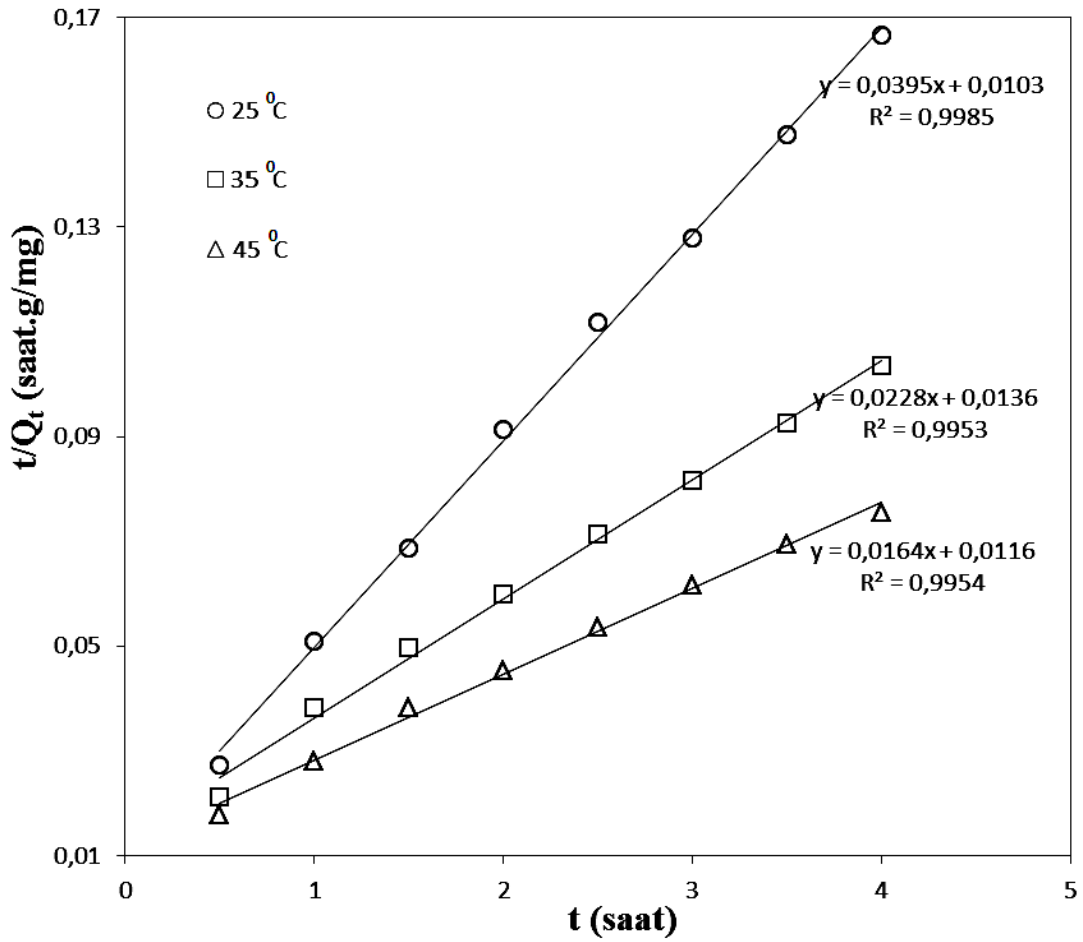
Adsorpsiyona sürenin etkisinden elde edilen verilerin (3.5) de verilen yalancı birinci dereceden kinetik modeli denklemi kullanılarak $\log(Q_e - Q_t)$ 'ye karşı t (saat) grafiği Şekil 6.24 'de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda çizilen kinetik eğrilerinden elde edilen sabitler Tablo 6.6 'de verilmiştir.



Şekil 6. 24: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C ve 45 °C'deki yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.

6.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

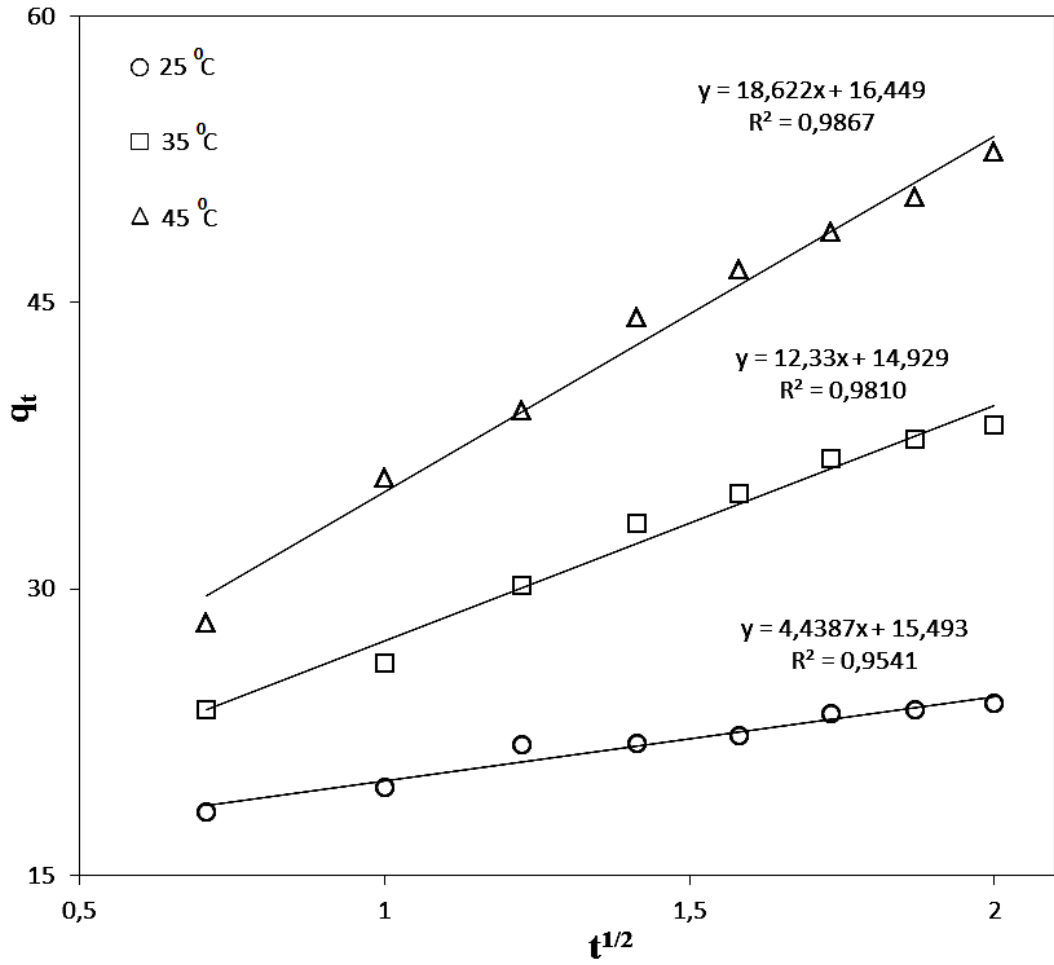
Adsorpsiyona sürenin etkisinden elde edilen verilerin (3.6) da verilen yalancı ikinci dereceden kinetik modeli denklemini kullanılarak t/Q_t 'ye karşı t (saat) grafiği Şekil 6.25 'de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda çizilen kinetik eğrilerinden elde edilen sabitler Tablo 6.6 'de verilmiştir.



Şekil 6. 25: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C ve 45 °C'deki yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.

6.5.3. Partikül İçi Difüzyon Hız Kinetiği

Adsorpsiyona sürenin etkisinden elde edilen verilerin (3.6) da verilen partikül içi difüzyon hız kinetik modeli denklemi kullanılarak q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği Şekil 6.26 'de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda çizilen yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon hız kinetik eğrilerinden elde edilen sabitler Tablo 6.6 'de verilmiştir.



Şekil 6. 26: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C ve 45 °C'deki partikül içi difüzyon hız kinetiği.

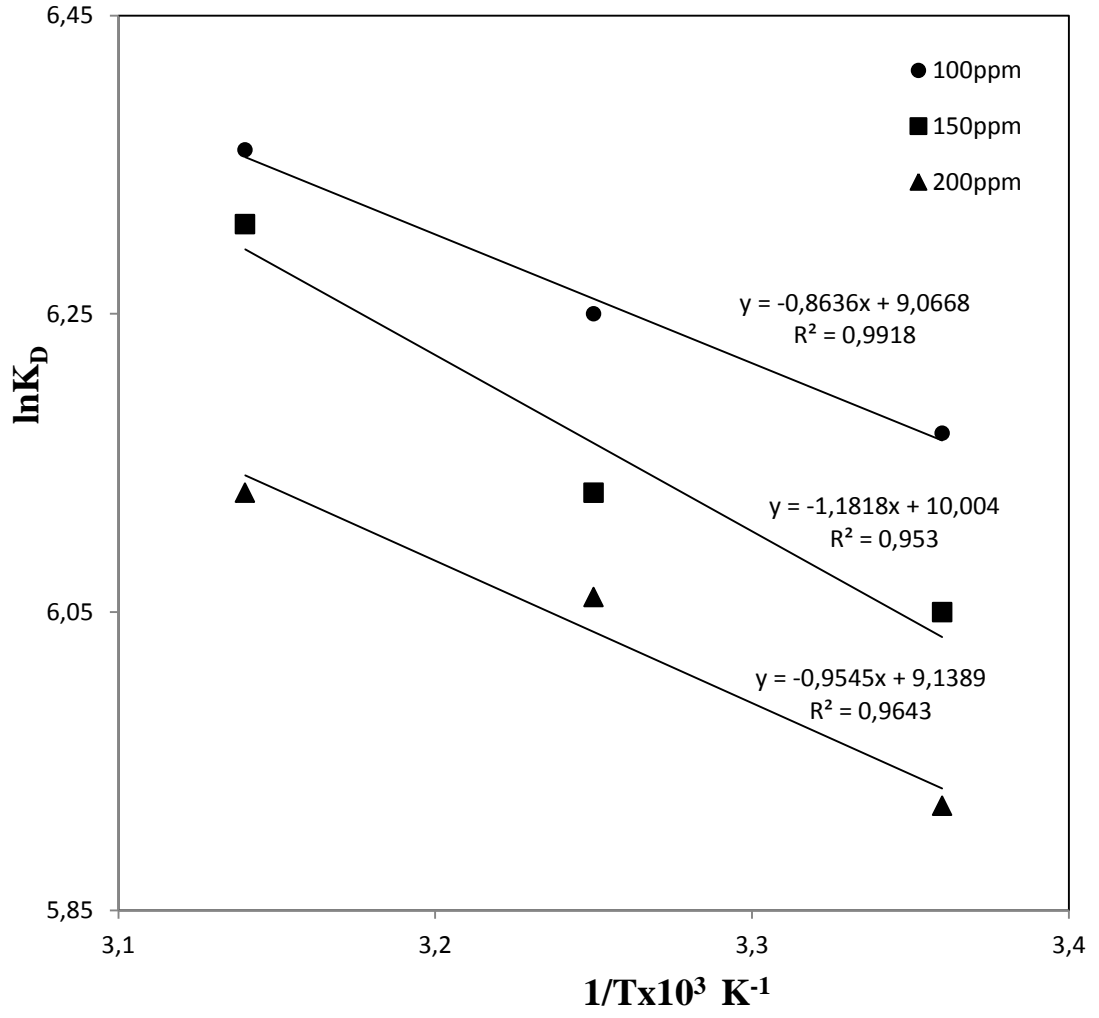
Tablo 6. 6: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorpsiyon kinetik hesaplamaları.

		Yalancı 1. Dereceden Kinetik Model			Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model			Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli		
		$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - (k_1 \cdot t) / 2,303$			$t/Q_t = 1/k_2 \cdot Q_e^2 + t/Q_e$			$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$		
C_i (ppm)	Q_e	k_1	Q_t	R^2	k_2	Q_t	R^2	k_i	C	R^2
50	27,72	0,0599	29,39	0,9159	0,1514	25,32	0,9985	18,6220	16,449	0,9867
75	42,91	0,2287	30,50	0,9763	0,0382	43,86	0,9953	12,3300	14,929	0,9810
100	59,99	0,4085	37,58	0,9943	0,0232	60,98	0,9954	4,4387	15,493	0,9541

6.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Modifiye edilmiş reçine üzerine metal adsorpsiyonunda Cr(VI) giderimi için Şekil 6.27'den hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 6.7 verilmiştir. Gibbs serbest enerjisinin verilen sıcaklıklarda negatif olması gerçekleşen adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği söylenilebilir. Sistem entalpisi açısından bakıldığında da endotermik olduğunu göstermektedir. Sistemin endotermik olması kimyasal adsorpsiyonun bir göstergesi olmakla beraber Tablo 6.5 'de verilen adsorpsiyon enerjisinin 25 °C ve 35 °C 'de (<8 kJ/mol) olması fiziksel adsorpsiyonu ve 45 °C 'de ise 8-16 kJ/mol arasında olması iyon değişimi olduğunu göstermektedir. Bu durum adsorpsiyonun hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.7 'ya göre adsorpsiyon entropi değişimi pozitif olmaktadır, yani düzensizlik (entropi) adsorpsiyonla artmaktadır. Bu durum adsorban ve adsorplanan madde arasındaki enerji dağılımının değişmesi ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun artması ile azalan sayıdaki molekülün enerji dağılımı artacağı için pozitif ΔS oluşacak ve adsorpsiyon boyunca katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizlik artacaktır. Ayrıca sıcaklığın artması da az sayıda serbest haldeki molekülerin kinetik enerjilerini artıracğından sistemin endotermik olmasının entropinin pozitif olmasında katkısı olduğu söylenebilir. Termodinamiğin 2. ve 3. yasalarına göre de sistemin entropisini artıran veya serbest entalpisini azaltan olaylar kendiliğinden yürümektedir [43].



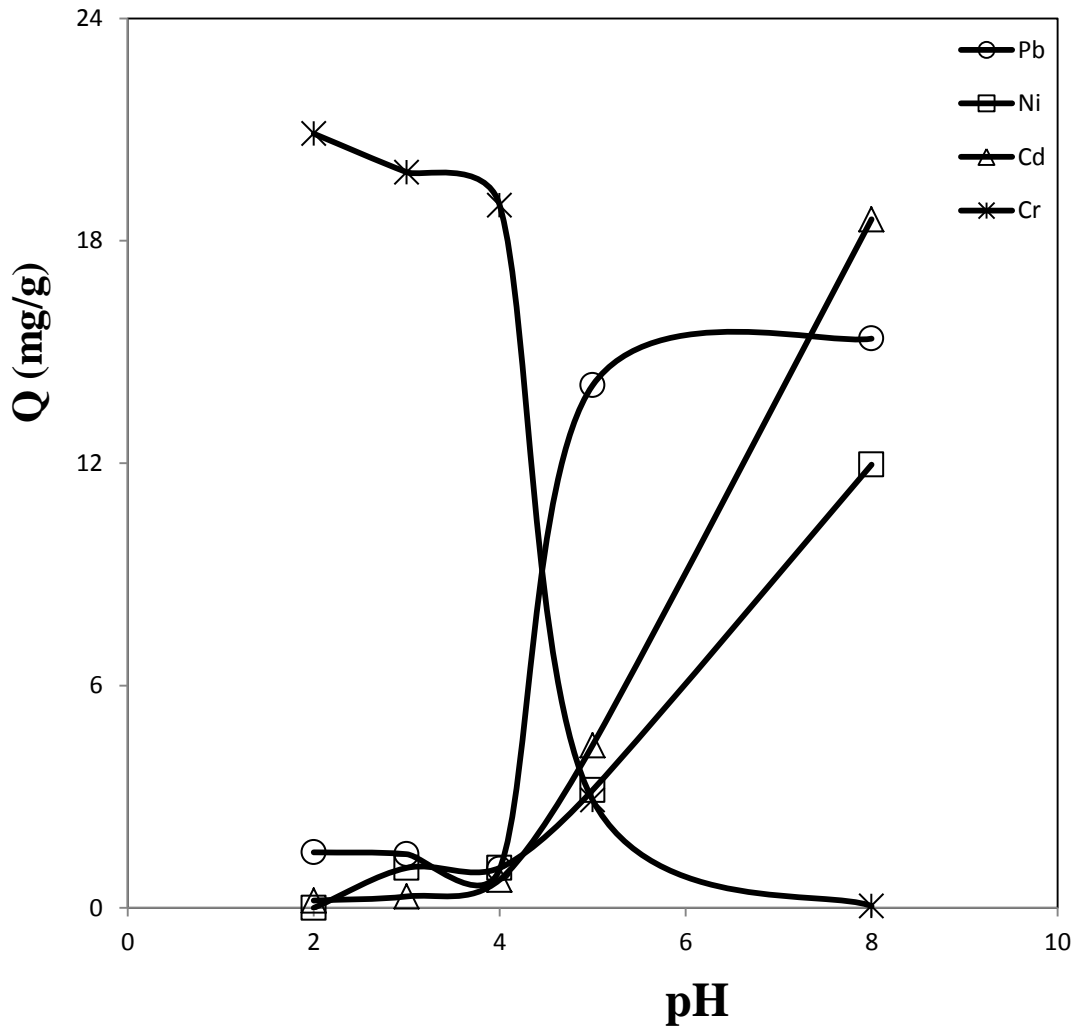
Şekil 6. 27: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu 100 ppm, 150 ppm ve 200 ppm 'deki adsorpsiyon termodinamiği.

Tablo 6. 7: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonun da termodinamik parametreler.

C₀ (mg/L)	ΔH (j/mol)	ΔS kj/mol.K	-ΔG		
			298⁰K	308⁰K	318⁰K
100	7,1803	0,0754	22,462	23,216	23,970
150	9,8259	0,0832	24,784	25,616	26,448
200	7,936	0,0759	22,610	23,369	24,128

6.7. Yarışmalı Adsorpsiyon

Adsorpsiyona diğer iyonların etkilerini araştırmak için, farklı pH'larda Cr(VI)-Pb(II), Cr(VI)-Cd(II) ve Cr(VI)-Ni(II) iyonlarının birlikte olması durumunda yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Şekil 6.28'da verilmiştir. Adsorpsiyon işlemin gerçekleştirilirken diğer parametreler (sıcaklık, başlangıç iyon derişimi ve süre) sabit tutularak pH = 2, 3, 4, 5 ve 8 de alınarak adsorpsiyona pH'ın etkisi incelendi. Adsorpsiyon kapasitesini pH ile değişimi Şekil 6.28 'de gösterilmiştir.



Şekil 6. 28: Modifiye edilmiş reçine üzerine Pb(II), Ni(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyona pH'ın etkisi. (Adsorban miktarı=50 mg, T=25 °C, V_i=30 mL, C_i=50 ppm)

Şekil 6.28’de görüldüğü gibi pH 2’de kurşun, nikel ve kadmiyumun adsorpsiyonu en düşük değerde iken kromun ki en yüksektir. Ayrıca artan pH’la kurşun, nikel ve kadmiyumun adsorpsiyonu artmakta iken krom adsorpsiyonunda azalmaktadır.

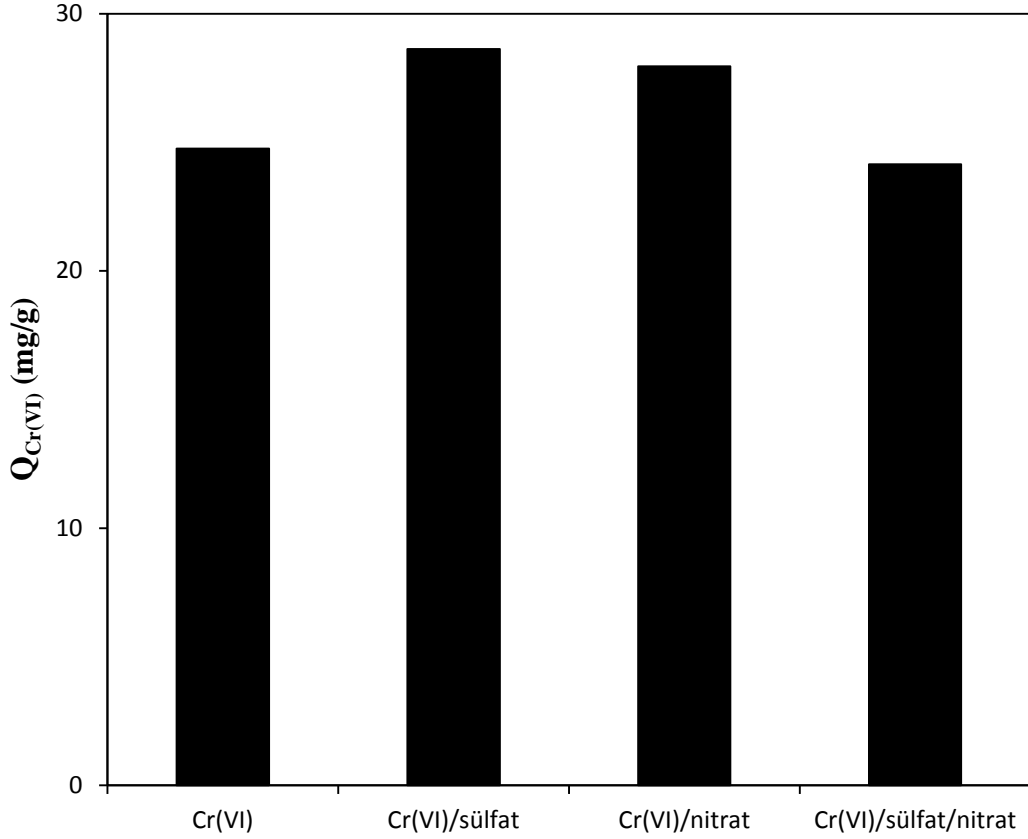
Ortam pH ’sı hem adsorban yüzeyini hem de adsorplanan türü etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Düşük pH ’larda ortamdaki H^+ iyonları fazla olup bunlar adsorbanın yüzeyin de bulunan amin gruplarını protonlayarak pozitif yük kazanmasına neden olur. Bu durum ortamda ki oksokrom anyonlarını çekerek tutmasını artırır. Ancak pozitif yüklenen adsorbanın pozitif yüklü iyonları itmesinden dolayı pozitif iyonların tutunması düşük seviyelerde gerçekleşir. Artan pH’la ortamdaki H^+ iyonlarının azalmasıyla adsorbanda bulunan amin gruplarının protonlanması azalır ve amin gruplarında serbest elektronlar kalır. Bunlar pozitif iyonları çeker ve ortamda ki pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunu artırması şeklinde açıklanabilir.

Bu durum da geliştirilen adsorbanın pH 2 ’de Cr(VI) iyonlarına seçici olduğu söylenebilir.

Ayrıca adsorban pH’ a bağlı olarak hem anyon hem de katyon değiştirici olarak davranmaktadır.

6.8. Adsorpsiyona Anyonların Etkisi

Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunda anyonların etkisini incelemek için SO_4^{2-} , NO_3^- ve SO_4^{2-} ile NO_3^- karşımı sırasıyla kullanarak deneysel çalışmalar yapıldı. Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar Şekil 6.29'da gösterilmiştir.



Şekil 6. 29: Modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonuna anyonların etkisi (Adsorban miktarı=50 mg, $T=25^\circ\text{C}$, $V_t=30 \text{ mL}$, $C_i=50 \text{ ppm}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}}=50 \text{ ppm}$, $C_{\text{NO}_3^-}=50 \text{ ppm}$).

Şekil 6.29 'dan görüldüğü gibi modifiye edilmiş reçine üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunda çözelti ortamında bulunan anyonlar Cr(VI) adsorpsiyonunu etkilememektedirler.

6.9. Atık Suyu Uygulanabilirliği

Modifiye edilmiş reçine adsorban olarak bir endüstri kuruluşundan alınan ve bileşimini Tablo 5.1 'de verilen atık suya uygulanmıştır. Atık suya uygulanabilirlik işlemi gerçekleştirilirken parametreler (sıcaklık, adsorban miktarı ve süre) sabit tutularak ortam pH 'ı pH 1 ve 5 'e ayarlanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Çalışmalar sonucunda elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 6.8 'de verildi.

Tablo 6. 8: Modifiye edilmiş reçinenin atık suya uygulanmasında Cr(VI) adsorpsiyonu.

pH	%Cr(VI) Adsorpsiyonu	Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan Cr(VI) miktarı (ppm)	Adsorpsiyondan önce atık sudaki Cr(VI) miktarı (ppm)
1	84,3	1	8,3
5	37,3	5,2	

Tablo 6.8 'de görüldüğü gibi modifiye edilmiş reçine üzerine atık su adsorpsiyonunda Cr(VI) ile bulunan diğer ağır metaller varlığında modifiye edilmiş reçinenin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi olmaması ve yapılan deneysel çalışmalarla benzer sonuçlar göstermesi modifiye edilmiş reçinenin Cr(VI) adsorpsiyonun da etkili bir adsorban olarak kullanılabilir olduğu düşünülmektedir.

7. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada, deneysel veriler ve hesaplamalarla, çıkarılabilecek bazı sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4-aminobenzonitril ve metakriloilklorür kullanılarak yeni bir monomer sentezlenebileceği, sentezlenen monomerin AIBN başlatıcısı ve çapraz bağlayıcı (DVB) kullanılarak yeni bir reçine (RC) hazırlanabileceği ve ayrıca sentezlenen reçinenin tiyöüre ile modifiye edilebileceği gözlenerek yeni bir adsorban sentezlenmesinin olası olduğu gözlemlendi.

Monomer, reçine (RC) ve modifiye edilmiş reçine (MRC)'nin FTIR spektrumlarından belirli fonksiyonel grupların gözlenmesi ile sentez reaksiyonlarının gerçekleştiği belirlendi.

MRC ve RC 'nin SEM görüntülerinden RC 'nin yüzey yapısının daha düz ve düzenli olduğu ancak MRC 'nin ise katmanlı bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi.

TGA/DTA analizinden elde edilen verilerden RC 'nin 3 basamakta, MRC 'nin ise 4 basamakta bozunduğu ancak başlangıç (100°C) ve son bozunma sıcaklıklarının (380°C) aynı olduğu gözlemlendi. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda MRC 'ye yan grupların eklendiği yani modifikasyonun gerçekleşmiş olduğu sonucuna varıldı.

BET analizinden elde edilen verilerden modifikasyon sonucu RC 'nin yüzey özelliklerinin değiştiği RC 'nin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğünün MRC 'den büyük olduğu saptanmıştır. Bu durum her ne kadar adsorpsiyonun düşük olacağını düşündürse de yapılan adsorpsiyon çalışmaları bu durumun tam tersi olduğunu gösterdi ve MRC 'nin kapasitesinin ve adsorpsiyonunun yüksek olduğu belirlendi. Adsorpsiyonun yüksek olması da fonksiyonel grupların daha etkili olduğunu yani modifikasyonun önemli olduğunu gösterdi.

Modifikasyon sonucunda adsorbanın yüzey yükünün etkilendiği, nötral pH noktasının 7,2 olduğu ve pH 7,2'nin altında adsorbanın yüzey yükü pozitif, üstünde ise negatif yükü yükleneyeceği düşünülerek geliştirilen adsorbanın Cr(VI)

adsorpsiyonunda ortam pH 'sının 7 'den küçük olması durumunda etkili olacağı sunucuna varıldı.

Adsorpsiyona etki eden diğer parametreler (başlangıç iyon derişimi, sıcaklık, adsorban miktarı ve süre) sabit tutularak yapılan pH çalışmasında pH 2'de RC ve MRC 'nin adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğu ancak MRC 'nin adsorpsiyon kapasitesinin RC'den %83,5 daha fazla olduğu,

MRC adsorpsiyonunda artan başlangıç iyon derişimi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve 300 ppm değerlerinde adsorbanın doyunluğu ulaştığı,

Artan ortam sıcaklığına bağlı olarak MRC 'nin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı,

Artan adsorban miktarıyla adsorbanın gramı başına adsorplanan maksimum Cr(VI) miktarının azaldığı ancak % adsorpsiyon miktarının arttığı,

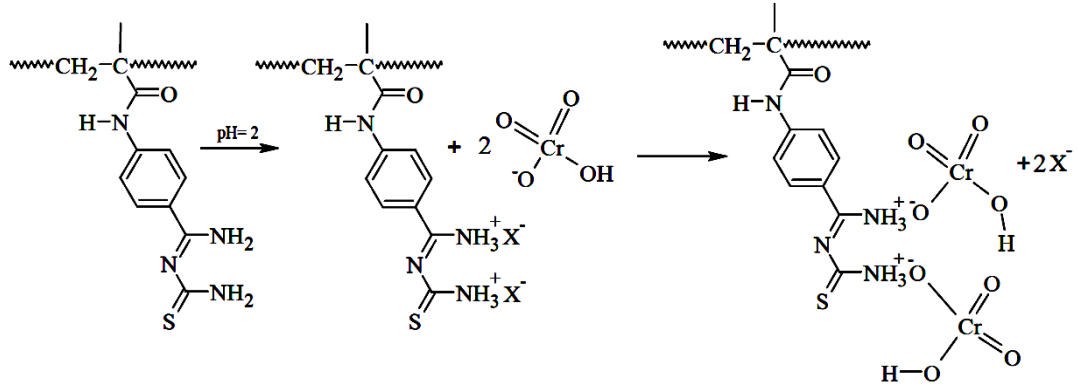
MRC adsorbanın da adsorpsiyonun 3 farklı adsorpsiyon karakterinde gerçekleştiği ve doyunluk adsorpsiyon kapasitesine 6 saatte ulaşıldığı gözlenmiştir.

25 °C adsorpsiyon izoterm çalışma sonuçlarından Cr(VI) iyonlarının geliştirilen adsorbana adsorpsiyonunun Langmuir izotermine ($R^2= 0,9971$) uygun olduğu ancak kısmen de olsa Freundlich izotermine ($R^2= 0,9551$) de uygunluk gösterdiği sonucuna varıldı. Zayıf Van Der Waals etkileşimlerinde 25 °C'de adsorpsiyona katkı sağladığı düşünülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda bu etki iyon değişimine dönüşmektedir.

MRC üzerin de Cr(VI) adsorpsiyonu tek tabakalı olarak gerçekleştiği ve adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C 'de 88,5 mg/g olduğu,

Dubinın Radushkevich izoterm çalışma sonuçlarından adsorpsiyon türünün düşük sıcaklıklarda iyon değişimi yanı sıra fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğu düşünülmektedir yüksek sıcaklıklarda ise iyon değişimi adsorpsiyonunun baskın olduğunu göstermektedir.

Bütün bu deneysel sonuçlardan önerilen adsorpsiyon mekanizmasının aşağıda verildiği şekilde olabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 7. 1: Adsorpsiyon mekanizması.

Kinetik çalışma sonuçlarından MRC üzerine Cr(VI) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu ,

Termodinamik çalışma MRC üzerine Cr(VI) adsorpsiyonun istemli ve endotermik olduğu,

MRC üzerine Cr(VI) adsorpsiyonun da Pb(II), Cd(II) ve Ni(II) gibi diğer metallerin Cr(VI) adsorpsiyonunu etkilemediği yani geliştirilen adsorbanın pH 2 'de Cr(VI)'ya seçici olduğu,

Ayrıca MRC üzerine Cr(VI) adsorpsiyonun da SO₄²⁻ ve NO₃⁻ gibi anyonların varlığında Cr(VI) adsorpsiyonunun etkilenmediği,

Endüstriyel atık suya uygulama çalışma sonuçlarından geliştirilen reçinenin Cr(VI) için pH 1-2 gibi düşük pH 'larda seçici bir adsorban olduğu gözlemlendi.

Bütün bu sonuçlardan modifiye edilmiş reçinenin sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılmasında, kullanılabilecek alternatif yeni bir adsorban olabileceği sonucuna varıldı.

8. KAYNAKLAR

1. Başarır, S, Ş., Amidoksim Grubu Takılı Selülozik Polimerlerin Uranil İyonu Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2010.
2. Yaşar, Y., Polimerik Şelatlaştırıcıların Sorpsiyon Yöntemi İle Eser Ağır Metallerin Tayininde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2008.
3. Karaduman, M, A., Ağır Metallerin Topraklarda Rekabetli Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, 2010.
4. Berkan, P., Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr (III)'ün Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2010.
5. Duran, H., Sulu Çözeltilerden Cu(II), Pb(II), Cd(II) Ve Cr(VI) Gideriminde Şarap Üretim Artığı Üzüm Saplarının Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2012.
6. Özmert, S., Bazı Polimer-Kil Kompozitlerinin Metal Tutma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2006.
7. Bayazit, Ş, S., Çevresel Kirlenici Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2011.
8. Durmaz, Ö., Metakrilat İçerikli Polimerlerle Membran Hazırlanması Ve Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Ayrılmasında Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 2010.
9. Doyurum, S., Pirininin Pb(II) Ve Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyon Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2005.
10. Büyükerkek, T., Sudaki kromun Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2004.
11. Mohan, D., Charles, U., Activated Carbons And Low Cost Adsorbents For Remediation Of Tri- And Hexavalent Chromium From Water, Journal Of Hazardous Materials, B137, 762–811, 2006.

12. Nriagu, J. O., Pacyna, J. M., Quantitative Assessment Of Worldwide Contamination Of Air, Water And Soils By Trace Metals, 333, 134–139, 1988.
13. Mohan, D., Singh, K.P., Singh, V.K., Removal Of Hexavalent Chromium From Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbons Derived From Agricultural Waste Materials And Activated Carbon Fabric Cloth, Ind. Eng. Chem., 44, 1027–1042, 2005.
14. Irwin, R.J., Mouwerik, Stevens, M.V.N., L., Seese, M.D. , Basham, W., Environmental Contaminants Encyclopedia Chromium(VI) (Hexavalent Chromium) Entry, National Park Service Water Resources Divisions, Fort Collins, 1971.
15. Dionex, Determination Of Cr(VI) In Water, Wastewater And Solid Waste Extracts, Technical Note 26 Lpn 34398-011m7/96, Dionex Corporation, 1996.
16. US EPA/625/R-00/005, In-Situ Treatment Of Soil And Groundwater Contaminated With Chromium, Technical Resources Guide, United States Environmental Protection Agency.
17. Mohan, D., Singh, K. P., Singh, V. K., Trivalent Chromium Removal From Wastewater Using Low Cost Activated Carbon Derived From Agricultural Waste Material And Activated Carbon Fabric Cloth, J. Hazard. Mater. 135, 280–295, 2006.
18. Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., Mabuni, C. A., Critical Assessment Of Chromium In The Environment, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 29 (1), 1–46, 1999.
19. Fırat, B., Atık Sulardan Kurşun(II) Ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Uzaklaştırılması Ve Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2007.
20. Ocak, M., Bazı İyon Değiştirici Reçinelerin Ağır Metal İyonu Tutma Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 1999.
21. Yerlikaya, E., Atık Sulardan Nikel (II) Ve Kurşun (II) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 2008.

22. Baran Köse, E., [N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytin Yağında Metal Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2006.
23. Güçlü, K., pH Ve Kompleksan Bağımlı Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Modellenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 1999.
24. Gregg, S. J., Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Pres Inc., 25-36, 1982.
25. Önal, Ö., Aktif Karbon ve Çekirdek Kabuğuna Ağır Metal Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2005.
26. Duman, O., Doğal Nano Killer İle Atıksulardan Zn^{+2} Ve Pb^{+2} Ağır Metallerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2012.
27. Savaşkan, S., Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi Ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 1994.
28. Apak, R., Tütem, E., Hugül, M., Hizal, J., Heavy Metal Cation Retention By Unconventional Sorbents (Red Muds And Fly Ashes), Wat. Res., 32, 430-440, 1998.
29. Peereboom C. J. W, The Science of The Total Environment, 42, 1-27, 1985.
30. Şahin Özli, H., Sulu Çözeltilerden Cu(II) Ve Pb(II) İyonlarının Limon Kabuğu Ve Kömürleşmiş Limon Kabuğuyla Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2010.
31. Deniz, C., Ağır Metal Ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılmışı, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2010.
32. Metin, N., Akrilik Asitli Poliester Reçinesi Üzerine Sulu Çözeltilerden U(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2010.

33. Türkyılmaz, H., Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2011.
34. Özmert, S., Bazı Polimer-Kil Kompozitlerinin Metal Tutma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2006.
35. Bilir, M. H., Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük İle Safranin Ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, 2009.
36. Bayraktar, A. K., Doğal Ve Aktifleştirilmiş kızılğaç Talaşı İle Sulardan Kurşun(II) Nikel(II) Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2012.
37. Eke Bayramoğlu, E., Onem, E., Yorgancıoğlu, A., Reduction Of Hexavalent Chromium Formation In Leather With Various Natural Products (Coridothymus Capitatus, Olea Europaea, Corylus Avellana, And Juglans Regia), Ekoloji 21, 84, 114-120, 2012.
38. <http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irtable.html>
39. Şahin, F., Sülfolanmış Maleik Anhidrit-Stiren Ardışık Kopolimer Membranının Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Çorum, 2011.
40. Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menendez, J.A., Leon, C.A., Leon, Y. Ve Scaroni, A.W., An Experimental and Theoretical Study of the Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Withdrawing and Electrondonating Functional Groups by Chemically Modified Activated Carbons, Carbon, 35, 1339–1348, 1997.
41. Weber, W.J., Physicochemical Processes For Water Quality Control, Wiley/Interscience, New York, 1972.
42. Brunauer, S., Emmett, S.P.H., Teller, E., Adsorption Of Gases In Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 60, 309–319, 1972.

43. Argun, M. E., Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2007.
44. Ergüvenler, F., Doğal Atık Adsorbanlar Kullanarak Sulardan Toksik Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2015.
45. Tasmakıran, A. F., Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması Ve Boyaların Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2010.
46. Thilagavathy, P., Santhi, T., Sorption Of Toxic Cr(VI) From Aqueous Solutions By Using Treated Acacia Nilotica Leaf As Adsorbent: Single And Binary System, Bioresources, 8(2), 1813-1830, 2013.
47. Garg, U. K., Kuar, M. P., Garg, V. K., Sud, D., Removal Of Hexavalent Chromium From Aqueous Solution By Agricultural Waste Biomass, Journal Of Hazardous Materials, 140, 60–68, 2007.
48. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., Selective Adsorption Of Chromium(VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, Advances In Environmental Research, 6, 533-540, 2002.
49. Dubey, S. P., Gopal, K., Adsorption Of Chromium(VI) On Low Cost Adsorbents Derived From Agricultural Waste Material: A Comparative Study, Journal Of Hazardous Materials, 145, 465–470, 2007.
50. Golestanifar, H., Haibatı, B., Aminı, H., Dehghani, M. H., Asadı, A., Removal Of Hexavalent Chromium From Aqueous Solution By Adsorption On γ -Alumina Nanoparticles, Environment Protection Engineering, 41, 2015.
51. Sumathi, K. M. S., Mahimairaja S. And Naidu, R., Use Of Low-Cost Biological Wastes And Vermiculite For Removal Of Chromium From Tannery Effluent. Biores. Technol 96(3), 309, 2005.
52. Attia, A. A., Khedr S. A., Elkholy, S. A., Adsorption Of Chromium Ion (VI) By Acid Activated Carbon, Brazilian Journal Of Chemical Engineering, 27, 183-193, 2010.
53. Sharma, D.C., Forster, C.F.: A Preliminary Examination Into The Adsorption Of Hexavalent Chromium Using Low-Cost Adsorbents, Bioresour. Technol., 47, 257–264, 1994.

54. Tan, W.T., Ooi, S.T., Lee, C.K.: Removal Of Chromium (VI) From Solution By Coconut Husk And Palm Pressed Fibres. *Environ. Technol.*, 14, 277–282, 1993.
55. Wan Ngah ,W, S., Kamari,A., Fatinathan, S., Adsorption Of Chromium From Aqueous Solution Using Chitosan Beads, Springer Science, 12, 249–257, 2006.
56. Elwakeel, K. Z., Removal Of Cr(VI) From Alkaline Aqueous Solutions Using Chemically Modified Magnetic Chitosan Resins, Fourteenth International Water Technology Conference, 14, 133-152, 2010.
57. Abou El-Reash, Y.G., Otto, M., Kenawy, I.M., Ouf,A.M., Adsorption Of Cr(VI) And As(V) Ions By Modified Magnetic Chitosan Chelating Resin, *International Journal Of Biological Macromolecules*, 49, 513– 522, 2011.
58. Aman, S. P., Bohari, Y., Determination Of Cr(VI) By Using Chitosan-1,5-Diphenyl Carbazide Resin Modified At The Preconcentration System With Column Method, *International Journal Of Pharma And Bio Sciences*, 6(3), 101 – 111, 2015.
59. Samarghandi, M. R., Asgari, G., Ahmadzadeh1, A., Poormohammadi1, A., Ahmadian, M., Fe₃O₄ Magnetite Nanoparticles Synthesis And Modified With Chitosan Biopolymers For Removal Of Hexavalent Chromium From Aqueous Solutions, *Journal Of Chemical And Pharmaceutical Research*, 7(4), 933-941, 2015.
60. Toledo, T. V., Bellato, C. R., Ferreira De Souza, C. H., Domingues, J. T., Silva, D. C., Reis, C., Fontes, M. P. F., Preparation And Evaluation Of Magnetic Chitosan Particles Modified With Ethylenediamine And Fe(III) For The Removal Of Cr(VI) From Aqueous Solutions, *Quim. Nova*, 37, 1610-1617, 2014.
61. Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., Bao, Z., Zeng, X., Chen, A., Long,F., Adsorption Of Chromium (VI) By Ethylenediamine-Modified Cross-Linked Magnetic Chitosan Resin: Isotherms, Kinetics And Thermodynamics, *Journal Of Hazardous Materials*, 185, 306–314, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Yozgat'ta doğan Enver ER, ilk ve orta öğrenimini Yozgat Ziya Gökalp İlk Öğretim okulunda, lise öğrenimini Yozgat Atatürk Lisesinde tamamlamıştır. Lisans eğitimini Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tamamlamış ve 2011 yılında mezun olmuştur.

2012 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN danışmanlığında “**Karbamotiyolilimidamit İçeren Reçine Hazırlanması Ve Sulu Çözeltilerden Metal İyonlarının Uzaklaştırılması İçin Kullanılması**” başlıklı teziyle 2016 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri:

Adres: Şeyh Osman Mah. Batı Kent 2. Sokak No:19 Yozgat/Merkez

Telefon: 0 538 404 6378

E-posta: enver-er66@hotmail.com