

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROKSİL AMİN İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ GLİSİDİL METAKRİLAT
AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLER İLE SULU
ORTAMLARDAN BAZI AĞIR METAL İYONLARININ SEÇİMLİ
ADSORPSİYONU

YILMAZ MERT

HAZİRAN 2012

Kimya Anabilim Dalında Yılmaz MERT tarafından hazırlanan HİDROKSİL AMİN İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ GLİSİDİL METAKRİLAT AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLER İLE SULU ORTAMLARDAN BAZI AĞIR METAL İYONLARININ SEÇİMLİ ADSORPSİYONU adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan (Danışman) : Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU _____
Üye : Yrd. Doç. Dr. Metin ARSLAN _____
Üye : Yrd. Doç. Dr. Zülfikar TEMOÇİN _____

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

HİDROKSİL AMİN İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ GLİSİDİL METAKRİLAT AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLER İLE SULU ORTAMLARDAN BAZI AĞIR METAL İYONLARININ SEÇİMLİ ADSORPSİYONU

MERT, Yılmaz

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Haziran 2012, 79 sayfa

Bu çalışmada, benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanılarak sulu ortamda poli(etilen tereftalat) (PET) lif üzerine glisidil metakrilat (GMA) monomeri aşılantılmış (GMA-g-PET). Daha sonra GMA aşılantılmış PET life hidroksil amin (HA) kovalent olarak bağlanmıştır (HA-GMA-g-PET). Elementel analiz sonuçlarına göre %95 oranında GMA aşılantılmış PET life 75 °C sıcaklıkta ve 75 dakika tepkime süresi sonunda %5,99 oranında azot atomu bağlandığı belirlenmiştir.

HA-GMA-g-PET lif kullanılarak sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılması kesikli (batch) yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. HA-GMA-g-PET lifin ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine pH, sıcaklık, adsorpsiyon süresi, iyon başlangıç derişimi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. pH 6 değerinde Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için 300 mg/L derişimde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 27,76 mg/g, 63,86 mg/g, 66,73 mg/g olarak bulunmuştur. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının HA-GMA-g-PET lif üzerine adsorpsiyonunun sırasıyla 90 dakika, 45 dakika ve 120 dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiştir. HA-GMA-g-PET liflerin pH 6 değerinde Cu(II)-Cd(II), Ni(II)-Cd(II) ve Cu(II)-Ni(II)-Cd(II) sulu çözelti karışımlarında Cd(II) iyonlarına karşı seçiciliğinin daha fazla olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Poli(etilen tereftalat) lif, aşılama, glisidil metakrilat, adsorpsiyon, ağır metal, hidroksil amin.

ABSTRACT

SELECTIVE ADSORPTION OF SOME HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTION BY HYDROXYLAMINE FUNCTIONALIZED GLYCIDYL METHACRYLATE GRAFTED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBER

MERT, Yılmaz

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

June 2012, 79 pages

In this study, Poly(ethylene terephthalate) (PET) fiber was grafted with Glycidyl methacrylate (GMA) monomer using benzoyl peroxide (Bz_2O_2) as initiator in aqueous media (GMA-g-PET). Hydroxylamine (HA) was then covalently attached to the GMA grafted PET fiber (HA-GMA-g-PET). According to the results of elemental analysis, it was determined that nitrogen atom was bound to 95 % GMA grafted PET fiber at a rate of 5,99 %, at a reaction temperature and time of 75 °C and 75 minutes, respectively.

The removal of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by the HA-GMA-g-PET fiber was examined by batch equilibration technique. Effect of parameters such as pH, adsorption temperature, adsorption time and initial ion concentration on the adsorption capacity of HA-GMA-g-PET fibers were investigated. The maximum adsorption capacities of the reactive fiber at concentration of 300 mg/L for Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions at a pH value of 6 were found to be; 27,76 mg/g, 63,86 mg/g and 66,73 mg/g, respectively. It was determined that adsorption of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions onto HA-GMA-g-PET fiber attained equilibrium were 90 min, 45 min and 120 min respectively. It was observed that at pH value of 6, HA-GMA-g-PET fiber is more selective for Cd(II) ions in the mixtures of Cu(II)-Cd(II), Ni(II)-Cd(II) and Cu(II)-Ni(II)-Cd(II).

Key Words: Poly(ethylene terephthalate) fiber, grafting, glycidyl methacrylate, adsorption, heavy metal, hydroxylamine.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında ve alıőma sűrem boyunca yardımlarını esirgemeyen, ilgisini ve desteęini eksik etmeyen deęerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YIĐITOĐLU'na sonsuz teőekkűrlerimi sunarım.

Deneysel bazı analizlerin yapılması sırasındaki yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım Uzman Kimyager Ogűn BOZKAYA'ya ve Uzman Kimyager Őmer SONKAYA'ya teőekkűr ederim.

Tez çalıőmam boyunca beni sabırla karőılayan ve bana sűrekli destek olan eőime, kızıma ve aileme en içten teőekkűrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metal Kirliliği	1
1.1.1. Kadmiyum (Cd)	3
1.1.2. Nikel (Ni)	4
1.1.3. Bakır (Cu)	4
1.2. Ağır Metal Kirliliklerinin Giderim Yöntemleri	5
1.2.1. Fiziksel Arıtma.....	6
1.2.2. Kimyasal Arıtma	6
1.2.3. Biyolojik Arıtma	7
1.2.4. İleri Arıtma.....	7
1.3. Adsorpsiyon	8
1.3.1. Adsorpsiyon Türleri	8
1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	8
1.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	8
1.3.1.3. Değişim Adsorpsiyonu.....	9
1.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	9
1.3.2.1. Adsorbanın Yapısının Etkisi	10
1.3.2.2. pH'ın Etkisi	10
1.3.2.3. Sıcaklığın Etkisi	10
1.3.2.4. Yarışan İyonların Varlığının Etkisi.....	11
1.3.2.5. Temas Süresinin Etkisi.....	12
1.3.3. Adsorpsiyon İzotermi	12
1.3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği	14

1.4. Adsorplayıcı Maddeler.....	14
1.5. Poliester Lifler.....	15
1.5.1 Poliester Lifin Tanımı ve Yapısı.....	15
1.5.2. Poliester Lifin Üretim Yöntemi	16
1.5.3. PET'in Özellikleri	17
1.6. Çalışmanın Amacı.....	19
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
2.1. Deneyde Kullanılan Cihaz Ve Düzenekler	21
2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	21
2.3. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi.....	21
2.4. GMA-g-PET Lifin HA ile Fonksiyonlandırılması.....	22
2.5. Adsorpsiyon Çalışması.....	22
2.6. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi	23
2.7. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi	24
2.8. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	24
2.9. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi	24
2.10. Seçicilik Çalışması	25
2.11. Desorpsiyon Çalışması.....	25
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	25
3.1. Aşılınmış PET Lifin Hazırlanması	26
3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu	27
3.3. FTIR Analizi	27
3.4. TGA Analizi.....	29
3.5. GMA-g-PET lifin adsorpsiyon özellikleri.....	30
3.6. GMA-g-PET life HA'nın Bağlanma Şartlarının Optimizasyonu.....	31
3.6.1. GMA-g-PET life HA bağlanmasına sıcaklığın etkisi	32
3.6.2. GMA-g-PET life HA bağlanmasına tepkime süresinin etkisi	33
3.6.3. GMA-g-PET life HA bağlanmasına aşılama veriminin etkisi	34
3.7. HA-GMA-g-PET lifin adsorpsiyon özellikleri	35
3.7.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi	35
3.7.2. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi.....	38
3.7.2.1. Kinetik Çalışması	40
3.7.3. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	44

3.7.4. Adsorpsiyona İyon Başlangıç Derişiminin Etkisi	48
3.7.4.1. Adsorpsiyon İzotermi	51
3.7.5. Seçimli Adsorpsiyon	52
3.7.6. Metal İyonlarının Desorpsiyonu	54
3.7.7. GMA aşılantmış PET Lifterin Tekrar Kullanımı	57
4. SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. PET zincirinde yinelenen birim.....	16
1.2. Dacron.....	17
1.3. Terylene.....	17
1.4. PET'in ısıl bozunması.....	18
3.1. GMA-g-PET lif yapıları.....	26
3.2.a. PET lifin SEM fotoğrafı.....	27
3.2.b. %95 GMA aşılınmış PET lifin SEM fotoğrafı.....	27
3.3.a. PET lifin FTIR spektrumu.....	28
3.3.b. % 95 GMA-g- PET lifin FTIR spektrumu	28
3.3.c. HA-GMA-g-PET lifin FTIR spektrumu.....	28
3.4. PET lif, GMA-g-PET lif ve HA-GMA-g-PET life ait TGA.....	29
3.5. GMA-g-PET lif üzerine Cu(II), Ni(II), Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	30
3.6. HA-GMA-g-PET lif yapısı.....	31
3.7. GMA-g-PET lifin HA'ile fonksiyonlandırılmasına sıcaklığın etkisi.....	32
3.8. HA-GMA-g-PET lif yapısına ait elementel analiz sonuçları.....	33
3.9. GMA-g-PET lifin HA'ile fonksiyonlandırılmasına sürenin etkisi.....	34
3.10. GMA-g-PET lifin HA'ile fonksiyonlandırılmasına aşılama veriminin etkisi.....	35
3.11. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	37
3.12. HA-GMA-g-PET lif üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	37
3.13. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	38
3.14. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun süre ile değişimi.....	39
3.15. HA-GMA-g-PET lif üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun süre ile değişimi.....	39
3.16. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun süre ile değişimi.....	40

3.17. Cu(II) iyonları için t/q_t karşı t grafiği.....	41
3.18. Ni(II) iyonları için t/q_t karşı t grafiği.....	41
3.19. Cd(II) iyonları için t/q_t karşı t grafiği.....	42
3.20. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi.....	45
3.21. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi.....	45
3.22. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi.....	46
3.23. Cu(II) iyonları için $1/T$ karşı $\text{Log } q$ grafiği.....	47
3.24. Ni(II) iyonları için $1/T$ karşı $\text{Log } q$ grafiği.....	47
3.25. Cd(II) iyonları için $1/T$ karşı $\text{Log } q$ grafiği.....	48
3.26. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun iyon başlangıç derişimi ile değişimi.....	49
3.27. HA-GMA-g-PET lif üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun iyon başlangıç derişimi ile değişimi.....	50
3.28. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun iyon başlangıç derişimi ile değişimi.....	50
3.29. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cu(II)-Cd(II) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu.....	53
3.30. HA-GMA-g-PET lif üzerine Ni(II)-Cd(II) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu.....	53
3.31. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cu(II)-Ni(II)-Cd(II) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu.....	54
3.32. HA-GMA-g-PET lif üzerine adsorbe olmuş Cu(II) iyonlarının desorpsiyonu.....	55
3.33. HA-GMA-g-PET lif üzerine adsorbe olmuş Ni(II) iyonlarının desorpsiyonu.....	56
3.34. HA-GMA-g-PET lif üzerine adsorbe olmuş Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu.....	56
3.35. HA-GMA-g-PET lifin tekrar kullanımı.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Göl ve akarsular için iyonlara ait kirlilik sınıflandırması.....	3
1.2. PET'in bazı fiziksel özellikleri.....	19
2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi parametreleri.....	23
3.1. Birinci derece ve ikinci derece hız sabitleri.....	43
3.2. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Q_e	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)
K_F	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
n	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
Q_o	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
b	Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

KISALTMALAR

Bz_2O_2	Benzoil peroksit
PET	Poli(etilen tereftalat)
GMA	Glisidil metakrilat
HA	Hidroksil amin
FTIR	Fourier transform infrared
TGA	Termogaravimetrik analiz
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

1. GİRİŞ

1.1. Ağır Metal Kirliliği

Nüfus artışı, teknolojinin gelişmesi ve hızlı endüstrileşme çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Su kirliliği en önemli çevre sorunlarının başında gelmektedir. Su kirliliği kimyasal veya biyolojik bir maddenin suya karışarak suyun niteliği ve kalitesi gibi genel kullanılabilirlik özelliklerinin bozulmasıdır. Doğal dengeyi bozan kirletici unsurlar şu şekilde gruplandırılabilir: organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı. Bu sınıflandırma içerisinde yer alan ağır metaller ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır [1].

Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba başta kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmıştır [2].

Ağır metaller, su kaynaklarına endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağın bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi yoluyla geçerek canlılar üzerinde etkili olurlar. Ağır metaller veya diğer kirleticileri ihtiva eden suların çevreye verilmesiyle bu suların bir takım yollarla organizmalara ulaşması tehlikelere yol açmaktadır. Ağır metal iyonlarının birincil etkisi canlı organizmalar üzerinedir. Yiyeceklerde birikimi sonucu biyokonsantrasyonunun artmasıyla oluşan ikincil etkilere de artık sıkça rastlanmaktadır. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir [3,4].

Sulara taşınan ağır metaller karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Dolayısıyla deşarj noktasından kilometrelerce uzakta bile kirlilik değerlerini kaybetmeden korurlar. Ağır metallerin çevreye yayılmasında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Özellikle kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrileri ve atık sularında ağır metal konsantrasyonları yüksektir [5].

Aralarında solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu ile canlı bünyesine giren ve dışarı atılamayarak girdiği ortamda birikerek uzun sürede kronik toksisite ve kanserojen etki gösteren, biyolojik arıtmaya karşı dirençli olan atıklar tehlikeli ve zararlı atıklar sınıfındadır. Bu sınıfa girenler arasında toksisitenin asıl kaynağının ağır metaller olduğu belirtilmektedir [6].

Metalik kirlilik, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle parçalanamamaktadır. Metal bileşikleri buldukları ortamlarda diğer metal bileşiklerine dönüşebilmektedirler. Bu dönüşme esnasında ise, bazen bir metalin zehirli ya da suda çözünen bileşiği de ortaya çıkabilmektedir. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve bünyede birikirler [2,7,8].

Tüm kirlenici maddelerle birlikte ağır metallerin yol açtığı istenmeyen durumların en az düzeye indirilmesi ve kontrol altında tutulması için endüstrilerden kaynaklanan atık suların arıtılmasında yeni, verimli ve ekonomik teknolojilerin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar giderek artan bir hızla devam etmektedir. Tez çalışmamızın temelini oluşturan iyonlar için kirlilik sınıflandırması Çizelge 1.1’de verilmiştir [6].

Çizelge 1.1. Göl ve akarsular için iyonlara ait kirlilik sınıflandırması

Su Kalite Parametreleri (mg/L)	Yüksek Kaliteli Su	Az Kirlenmiş Su	Kirli Su	Çok Kirlenmiş Su
Bakır	20	50	200	>200
Nikel	20	50	200	>200
Kadmiyum	3	5	10	>10

1.1.1. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum yüksek toksisite özelliğinden ve sanayide bolca kullanıldığından dolayı ciddi derecede çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasındadır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum deterjanlarda, fosfatlı gübrelerde, rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar. Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25,000 – 30,000 tondur. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve spreylere boyalarda da kullanılmaktadır Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir [9].

Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli

elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd^{2+} halinde bitkiler ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır.

1.1.2. Nikel (Ni)

Nikel tabiatta nadiren elementel halde bulunur. Nikel tuzları metal kaplama işlerinde kullanılır. Yüze ve yeraltı sularına kaplama banyolarından yapılan deşarj, sulardaki nikel miktarını artırır. Çelik parçalarının bakır alaşım ve alüminyum alaşım parçalarının kaplanmasında elektrolit çökelti halinde kullanılır. Elektrikli ısıtıcı bobinlerin, mıknatısların, kimya sanayinde, cerrahi ve fizik aletlerinin yapımında, paranın üretiminde atık olarak çevreye nikel verilir. Nikelden yapılmış eşyalar alerjiye neden olabilirler. Alg ve balıklar için toksiktir. İnsanlara ise sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak, deri gibi dokularda birikebilir [10].

1.1.3. Bakır (Cu)

Kırmızımsı bir metal olan bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur. Bakır kirliliğinin kaynağı olarak; metal temizleme ve kaplama banyoları birinci sırada yer almaktadır. Örneğin kıymetli taş işlemeciliğinde gümüş malzemeler için baz metal olarak çoğunlukla diğer kıymetli metallerin yanı sıra bakır kullanılır. Bakırın en çok karışımına çıktığı alanlardan biri de baskı elektrik ve elektronik devre üretimidir. Bu alanlara ilaveten bakır içeren atık sulara sahip işletmeler; kağıt, pulp, kağıt üretim malzemeleri, silikon sentezi, ahşap koruma, gübre üretimi, petrol rafinasyon işletmeleri, boya ve pigment üretimi, çelik ve benzeri metal sektörü, motor ve motorlu araç üretimi, uçak sanayi ve metal son işlemlerini yapan sektörler sayılabilir. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır. Bakır madeninin çıkarıldığı yerlerden geçen sularda ve bakırın işlendiği fabrikaların yakınından geçen sularda bakır miktarı yüksektir. Sularda bakır karışma riski bulunan diğer bir durum da, işlenmiş bakırlı bileşiklerin atıldığı/gömüldüğü topraklardır. Birçok sanayi kuruluşu bakır içeren atık çıkarmaktadır. Bakır atıkları yağmur suları

vasıtasıyla taşınarak yer altı sularına ve içme suyu sağlanan göl ve ırmaklara ulaşabilmektedir [11].

1.2. Ağır Metal Kirliliklerinin Giderim Yöntemleri

Atık su arıtımında uygulanan yöntemleri 3 ana grupta toplamak mümkündür. Bunlardan fiziksel arıtmada, flotasyon işlemi ile yüzebilen ya da çöktürme işlemiyle çöktürülebilen tanecikler ayrılır; kimyasal arıtmada çözülmüş ya da kolloidal boyuttaki tanecikler pıhtılaştırılıp yumaklaştırılarak çökebilir hale getirilir; biyolojik arıtmada ise çözülmüş maddeler kısmen biyolojik kütlelerin bir araya gelerek oluşturduğu kolay çökebilir yumaklara, kısmen de mikroorganizmaların enerji ihtiyaçları için yaptıkları solunum sırasında çıkan gazlara ve diğer stabilize olmuş ürünlere dönüşebilmektedir. Atık suların kalitesini arttırmak ve kimyasal ve biyolojik yöntemlerle giderilemeyen kirliliğe neden olan maddeleri uzaklaştırmak için ileri arıtma teknikleri uygulanır [11].

Atık su bünyesinde kirliliğe neden olan yabancı maddelerin, çeşitli yöntemlerle atık sulardan giderimi mümkündür. Atık sulardan ağır metal gideriminde günümüzde kullanılan en yaygın yöntemler: çöktürme, iyon değişimi, kimyasal koagülasyon, elektrokimyasal işlemler ve adsorpsiyondur. Özellikle aktif karbon, sulu çözeltilerden metal iyonları gideriminde oldukça etkili bir adsorban olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması araştırmacıları maliyeti daha düşük adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu amaçla çalışılan adsorbanlar arasında kül, çamur, lignin gibi çeşitli endüstriyel atıklar ile tarımsal atıklar (ağaç kabukları, muz, pirinç kabuğu, yer fıstığı kabuğu, çeşitli bitkilerin yaprak ve sapları, vb.) yer almaktadır [12-17].

Atık su arıtımında maliyeti azaltmak, maksimum verimi elde etmek amacıyla kimyasal ve biyolojik işlemlerden önce atık su, fiziksel (mekanik) işlemlere tabi tutulur. Mekanik arıtma olarak isimlendirilen ve genellikle ızgara, kum tutucu ve ön çökeltme ünitelerinden meydana gelen ön işlemlerden sonra, biyolojik ve/veya kimyasal arıtma uygulanabilir. Biyolojik ya da kimyasal arıtmada oluşan yumaklar daha sonrasında mekanik işlemlerle uzaklaştırılır [18,19].

1.2.1. Fiziksel Arıtma

Atık su içerisindeki kirletici maddelerin fiziksel işlemlerle atık sudan alınması amacı ile kullanılan proseslerdir. Uygulamaları; ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzdürme sistemleri, çöktürme havuzları, dengeleme havuzlarıdır. Iızgaralar, büyük hacimli maddelerin atık sudan diğer arıtma ünitelerine gelecek yükü hafifletmek amacı ile kullanılan arıtım üniteleridir. Elekler, atık su içerisindeki katı maddelerin tutulması ve arıtma sistemine giriş kirlilik yüklerinin azaltılması amacı ile kullanılırlar. Bu üniteler tutulan maddelerin boyutlarına göre kaba ve ince elekler olarak sınıflandırılır. Kum tutucular, atık su içerisinde bulunan kum, çakıl vb. ayrışmayan maddeleri sudan ayırarak makine ve teçhizatın aşınmasını önlemek, çöktürme havuzlarında kum ve çakıl birikiminin önüne geçmek amacı ile kullanılırlar. Yüzdürme sistemleri, çökeltme işleminin tersidir ve sudan daha düşük özgül ağırlığa sahip taneciklerin yükselmesi esasına dayanır. Yüzdürme sistemleri, atıksu içerisinde bulunan yağ, sabun, gres, ahşap parçaları gibi sudan hafif maddeleri tutmak için kullanılırlar. Çöktürme havuzları, sudan daha fazla yoğunluğa sahip katı maddelerin durağan koşullarda yerçekimi etkisi ile çöktürülerek uzaklaştırılması amacı ile kullanılırlar. Dengeleme havuzları, atık suyun debi ve kirlilik yüklerinin dengelenmesi amacı ile kullanılırlar [18,19].

1.2.2. Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtma sistemleri, kirliliğe neden olan suda çözünmüş, askıda veya kolloidal halde bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan arıtma prosesleridir. Kimyasal arıtma işleminde, uygun pH değerinde atık suya kimyasal maddeler (koagülant, polielektrolit vb.) ilave edilmesi sonucu, çöktürülmek istenen maddeler çökelti olarak çamur halinde sudan ayrılır. Genelde hidroksit ve karbonat bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Dolayısıyla giderilmek istenen metal, hidroksit veya karbonat bileşiği haline dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılabilir. Ağır metal gideriminde kireç [Ca(OH)_2] kullanılır. Uygulamaları; nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyon işlemleridir. Nötralizasyon, asidik ve bazik karakterdeki atık suların uygun pH

değerinin ayarlanması amacı ile yapılan asit veya baz ilavesi işlemidir. Koagülasyon, koagülant maddelerin uygun pH'da atık suya ilave edilmesi ile atık sudaki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemidir. Flokülasyon (yumaklaştırma), atık suyun uygun hızda karıştırılması sonucunda koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin, birbiriyle birleşmesi ve kolay çökebilecek flokların oluşturulması işlemidir [20].

1.2.3. Biyolojik Arıtma

Suda yaşayan pek çok organizma çözülmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri bünyelerine adsorplayabilmektedirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanarak deniz suyu, endüstriyel ve atık sular ve radyoaktivite sonucu kirlenmiş sularda yer alan zararlı metal iyonlarının giderilmesi mümkün olmaktadır. Ağır metal iyonlarının adsorplanarak atık suyun temizlenmesinde çeşitli alg türleri, bakteri ve mayalar kullanılabilir. Bu yöntemin avantajları; maliyetin düşük olması, işlem süresinin kısa olması, temiz ve kolay işletilebilir olmasıdır. Dezavantajı ise, bu yöntemle ağır metal gideriminin düşük olmasıdır [8].

1.2.4. İleri arıtma

İleri arıtma metotları, genellikle klasik biyolojik arıtmadan çıkan atık suyun kalitesini daha fazla iyileştirmek için uygulanan arıtmadır. Bu arıtmada; azot ve fosfor giderme, filtrasyon [19], dezenfeksiyon [19], iyon değiştirme [19,21], ultrafiltrasyon [22], ters osmoz [23], kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri uygulanır [24].

1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk defa kalsine edilmiş odun kömürü üzerine gazların adsorplanması ile fark edilmiş ve her katının bir adsorplama gücü olduğu, bunun da katının açığıdaki yüzey alanına bağı olduğu gözlemlenmiştir [24]. Adsorbanın yüzeyinde yer alan merkezlerde yüzey fonksiyonel gruplarının elektronlarını adsorplanan madde molekülleri ile paylaşmaları ya da moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Sorpsiyon terimi, çoğunlukla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada gerçekleşmesi ve birbirlerinden zor ayırt edilebilmeleri nedeni ile kullanılır [5].

1.3.1. Adsorpsiyon Türleri

1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbe edilen malzeme zayıf van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen 1 mol molekül başına yaklaşık 10 kcal gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorpsiyon” ile de sıkça karşılaşmaktadır. Bu işlem “desorpsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, sıcaklık, basınç, derişim) negatif adsorpsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorpsiyon” terimi ile ifade edilmektedir [25].

1.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan meydana gelmektedir [25,26]. Bu tip

adsorpsiyon tersinir değildir ve reaksiyon ısısına denk bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon ısısının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monomoleküler) olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış bazı merkezlerde kendini göstermektedir [26]. Genellikle adsorpsiyon olayı sıcaklığa bağlı olarak değişebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerle meydana gelir [25,26].

1.3.1.3. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların yüklü bölgelere tutunmasını ifade eder. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonla ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [5].

1.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesinden mümkün olan en yüksek verimin elde edilmesi ve elde edilen sonuçların tekrarlanabilir olması için adsorpsiyona etki eden faktörlerin ve kullanılacak en uygun koşulların belirlenmesi gerekmektedir. Bu faktörler ve optimizasyon yöntemleri aşağıda incelenecektir [26].

1.3.2.1. Adsorbanın Yapısının Etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için adsorbanın en önemli özelliği yüzey alanıdır. Her katı madde adsorban olabilir; ancak adsorbanın yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini değiştirmektedir. Uygun adsorban, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik arttıkça adsorpsiyon da artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorpsiyona etki eden diğer önemli bir özellik de adsorbanın parçacık boyutudur. Birçok çalışma parçacık boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir [27].

1.3.2.2. pH'nın Etkisi

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden dolayı oldukça önemlidir. Metal iyonlarının adsorpsiyonunun pH değerine bağımlılığı, kısmen metal iyonlarının sulu çözelti kimyasından, kısmen de adsorbanın çözelti içerisinde bulunduğu yapıdan kaynaklanır. Metal iyonlarının çökmesi ve hidrolizi sonucu çözünen türlerinin derişimi değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir. Çözeltinin pH değerinin artmasıyla adsorplanan metal iyonu miktarı genel olarak artmakla birlikte, belirli bir değerden sonra azalmaktadır. Bunun nedeni, çözültideki adsorplanan iyonların ve adsorban yüzey atom veya moleküllerinin, pH değişimiyle oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Bu durumda adsorplanan iyonlar kompleks iyonlara dönüşmekte ve adsorban yüzeyi yeni oluşan kompleks iyonlarla etkileşerek bu iyonları tercih etmeleri sonucunda adsorpsiyon azalmaktadır [24,27].

1.3.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık adsorpsiyonda önemli bir etkendir. Genellikle adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Adsorpsiyon miktarı genellikle azalan sıcaklıkla artış

gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilemez. Normal sıcaklık değişimleri ise su ve atık su arıtımında adsorpsiyon işleminde çok küçük etkilere yol açar [28].

1.3.2.4. Yarışan İyonların Varlığının Etkisi

Adsorpsiyon, içinde birden fazla çözünmüş madde bulunan su veya atık su arıtımında kullanılır. Bu farklı maddelerin adsorpsiyon davranışlarında 3 ihtimal söz konusudur:

- a) Çözünmüş maddeler birbirinden etkilenmeyebilirler, böylece tek tek olduklarındaki adsorpsiyon davranışını gösterebilirler,
- b) Adsorpsiyon hızı yüksek olan maddeler adsorbanın yüzeyini önceden kapladığından diğlerinin adsorpsiyon davranışını engelleyici konuma geçebilir,
- c) Çözünmüş maddeler birlikte iken, tek tek olduklarından daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilirler. Karışım halindeki ağır metaller adsorplanacak yüzeye doğru bir yarış içindedirler, her biri farklı yüzeylere yönelir ve yarış adsorplanacak uygun yüzey bulunmadığında sona erer. Metallerin cinsine göre yarışan metallerin adsorplanma öncelik sırası değişir [28].

Çeşitli araştırmacılar ağır metallerin adsorpsiyon sürecini daha iyi anlayabilmek için, karışık metal türlerinin adsorpsiyona etkilerini incelemişler ve bir iyon türünün adsorpsiyonunun diğeri iyonların varlığından etkileneceğini ileri sürmüşlerdir. Mevcut aktif merkezleri kullanmak için çözeltilerdeki metal iyonlarının diğeri ile yarışabileceği ve en büyük iyonik potansiyele (yük/iyonik yarıçap) sahip olanlarının, ya da daha elektronegatif olan iyonların önce uzaklaştırılacağı, açık aktif merkezler hala işgal edilmemiş ise iyonik potansiyel veya elektronegatifliğe göre sırayla diğeri iyonların adsorplanacağı belirlenmiştir [28].

1.3.2.5. Temas Süresinin Etkisi

Adsorban ile çözeltinin temas süresi önemlidir. Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban ve adsorplanan maddeye ait optimum sürenin bulunması endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir [5,25,28].

1.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. En genel kullanım gören izotermier Freundlich ve Langmuir denklemleridir [29,30].

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliğı türetmiştir:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.1)$$

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

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

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde, denklemin doğrusal hale getirmek için eşitliğin her iki yanının logaritması alınırsa:

$$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \quad (1.2)$$

eşitliğı elde edilir.

Log Q_e 'nin Log C_e 'ye karşı değişimi grafiğe çizilmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\text{Log}K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir.

Bir diğer izoterm olan Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Langmuir' in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

1. Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka (mono moleküler) üzerinde gerçekleşir.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyden ayrılan madde miktarına esittir.
3. Adsorpsiyon hızı, sıvının derişimi ve katının örtülmemiş yüzeyiyle orantılıdır.
4. Her bir adsorpsiyon merkezine bir moleköl tutunabilir.
5. Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.
6. Desorpsiyon hızı ise örtölmüş yüzey ile orantılıdır.

Bu kabullerden sonra Langmuir gaz moleküllerinin yüzeyde adsorplanma ve desorplanma hızlarını dikkate alarak aşağıdaki bağıntıyı türetmiştir.

$$Q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

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

Q_o : Adsorbanın tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

Yukarıdaki denklem ters çevrilip her iki taraf C_e ile çarpılıp düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (1.4)$$

Denkleme göre C_e/Q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe çizildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/Q_0$ ve $1/Q_0b$ sabitlerinin değerini verir. Burada Q_0 değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesidir.

1.3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden meydana geldiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG , daima negatiftir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli bir hale geldiğinden dolayđ adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima negatiftir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif olması;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.5)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretili olmasını gerektirmektedir. Bu da adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısđ katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmeden doğmaktadır. Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi ve serbest enerji değişimi, serbest enerjiye;

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (1.6)$$

şeklinde bağlı olan denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayđ termodinamik olarak incelenebilir [31].

1.4. Adsorplayıcı Maddeler

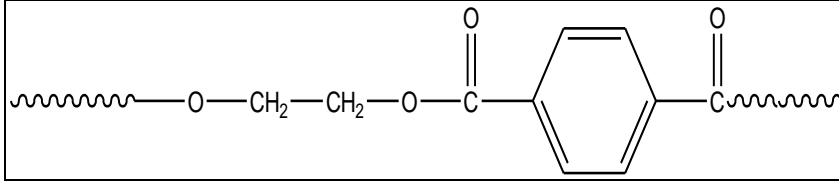
Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini arttırabilmek için uygun adsorbanın seçilmesi gereklidir. Uygun adsorban, ortamdaki maddeyi maksimum verimde giderebilecek, yüksek seçicilik, kapasite ve uzun işleme ömrüne sahip adsorbandır. Adsorbanın

kapasitesi, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine, adsorplanan maddeye ve adsorpsiyon ortamının koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir. İyi bir adsorbanın temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işleminde kitosan, zeolit, kil, atık çamur, lignin, linyit, turba, narenciye kabuğu gibi çeşitli endüstriyel ve tarımsal atıklar ile sentetik polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır [32-43]. Buradaki temel amaç düşük maliyet ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanlar kullanmaktır. Bunun için araştırmacılar uygun adsorban elde etmek için çalışmalarını sürdürmektedirler.

1.5. Poliester Lifler

1.5.1 Poliester lifin tanımı ve yapısı

Poliester lifler, sonsuz uzunlukta üretilebilen, yapısında ağırlıkça en az %85 oranında bir dihidroksi alkol ile teraftalik asidin esterini bulunduran polimerlerden elde edilen lifler olarak tanımlanırlar ve ana zincir üzerinde tekrarlanan $-CO-O-$ ester bağlarını bulundururlar. Poliester lif yapımında kullanılan en önemli polimer, poli(etilen tereftalat) (PET) dir. PET, tereftalik asit ya da dimetil tereftalatın etilen glikol ile polimerizasyonundan elde edilir. PET zincirlerinde yinelenen birim (mer) Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



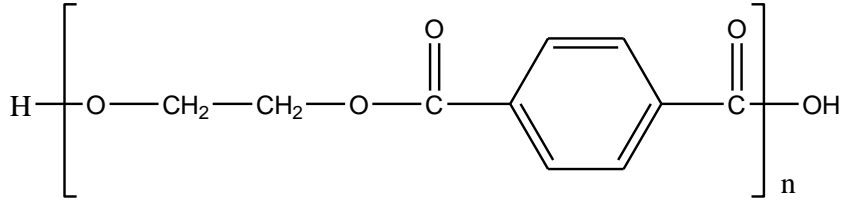
Şekil 1.1. PET zincirinde yinelenen birim

Lifler çok sayıda filament bir araya getirilerek üretilir. Liflerin çok sayıda filamentten oluşması esneklik açısından önemlidir. Kalıplama bileşimleri, yüzey kaplama reçinesi, kauçuk, plastikleştiriciler vb. pek çok şekli ve uygulaması olan poliesterlerin temel özelliği ana zincirde tekrarlanan birimlerin ester bağları ile bağlanmış olmasıdır. Poliesterler, plastik ve lif üretiminde oldukça çok kullanılan ucuz, elektriksel ve mekaniksel özelliği çok iyi, yanmaya ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı sentetik polimerlerdir. Poliesterler, otomobil lastikleri, emniyet kemerleri, yangın hortumları, kayışlar, halı ve dikiş iplikleri üretiminde yaygın olarak kullanılır [44].

Lif yapımına uygun değişik bir poliester geliştirmek amacıyla yoğun çalışmalar yapılmakla birlikte, günümüzde poliester lif üretiminde kullanılan hemen hemen tek polimer PET'tir.

1.5.2. Poliester lifin üretim yöntemi

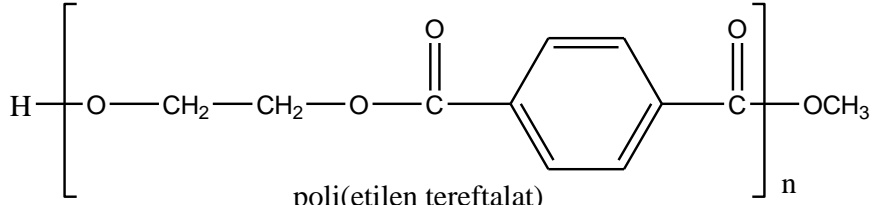
Poliesterlerden lif üretimine ilişkin ilk çalışmalar Carothers ve Hill [44] tarafından yapılmıştır. Alifatik poliesterler üzerine yapılan bu çalışmalardan elde edilen polimerlerin erime noktalarının düşük olması ve ticari üretim için uygun özellikler göstermemesi nedeniyle bir sonuç alınamamıştır. 1940'ların teknolojisinin sentetik lif üretimi için yetersiz oluşu, doğal liflerin bolluğu ve ayrıca sentetik liflere ilginin az oluşu PET'ten lif üretimini on yıl kadar geciktirmiştir. Şekil 1.2 ve şekil 1.3'te PET'ten sürekli ve kesikli polimerizasyon yöntemleri kullanılarak ticari olarak üretilen "Terylen" ve "Dacron" un yapıları gösterilmiştir.



poli(etilen tereftalat)

(Dacron)

Şekil 1.2. Dacron



poli(etilen tereftalat)

(Terylene)

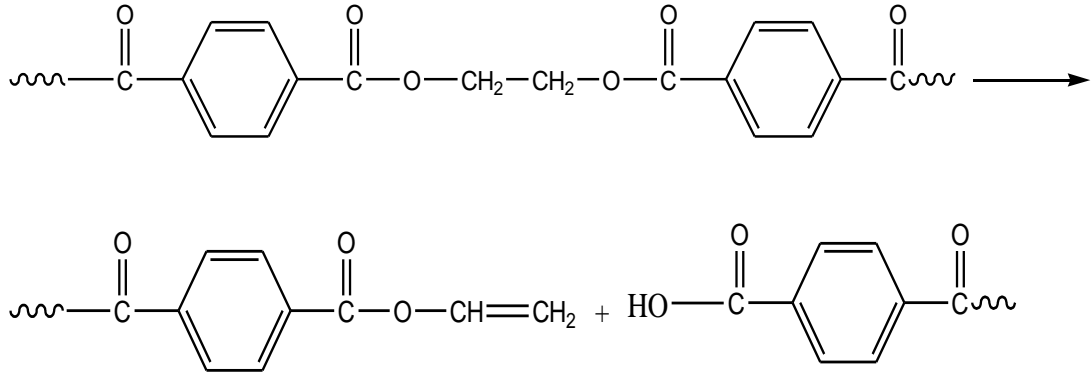
Şekil 1.3. Terylene

1.5.3. PET'in Özellikleri

PET lifler üzerine asitlerin etkisi zayıftır. Kuvvetli asit olan HCl(aq)'e karşı soğukta direnç gösterir. Zayıf bazlara karşı dirençli, kuvvetli bazlara karşı ise direnci azdır. Bakteri ve böceklerle karşı dirençli olması yanında ışık etkisi ile degradasyona girmez. Ayrıca buruşmaya karşı da dayanıklıdır. PET liflerin nem tutuculuğu oldukça düşüktür. %65 bağıl nemli ortamda 21,3 °C'de yalnızca %0,4 oranında nem tutar. %100 bağıl nemli ortamda ise nem tutuculuğu %0,6-0,8 arasındadır. PET'in bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir. PET lifler endüstriyel olarak üretildiği için film, fiber ve farklı granül şekillerde kolay elde edilelen ucuz

malzemelerdir. Toksik özellikte olmaması kullanım alanlarının son derece geniş olmasını sağlamıştır.

PET liflerin boyanmasında genelde dispers boyalar kullanılır. Bu tür boyalar lif yapısına fiziksel olarak yerleşirler. PET liflerin dispers boyalarla boyanmasında iki temel yöntem kullanılır. Bunlardan birisi 100 °C'nin üzerinde, yüksek basınç altında yapılan boyamadır. Yüksek sıcaklıkta (PET'in camsı geçiş sıcaklığı üzerinde) makromoleküllerin hareket serbestliği arttığı için boya molekülleri lif yapısına daha kolay girerler. Diğer boyama yönteminde ise boyama atmosfer koşullarında yapılabilir, ancak boya banyosunda taşıyıcı adı verilen ve boya moleküllerinin lif içerisine taşınmasını kolaylaştıran kimyasallar kullanılır. Her iki yolda özel sistemler ve işlemler gerektiren pahalı yöntemlerdir. PET erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda bozunur. Isıl bozunmanın ester bağlarından rastgele zincir kopması şeklinde meydana geldiği ve ısıl bozunmada temel tepkimelerin Şekil 1.4'deki gibi olduğu bildirilmiştir [45].



Şekil 1.4. PET'in ısıl bozunması

Çizelge 1.2. PET'in bazı fiziksel özellikleri

Uzama (%)	12-60
Esneklik (%)	90-96 (%2 uzamada)
PET yoğunluğu (amorfl g/cm ³)	1,335
PET lif yoğunluğu	1,38-1,40
Camsı geçiş sıcaklığı (amorfl, °C)	67
Erime noktası	258-260

Atık sulardan ağır metal iyonlarının giderilmesi için polimerik liflerin bir adsorban olarak kullanılması son dönemlerde oldukça geniş çalışma alanı oluşturan önemli bir konudur. Aşılama sonrası oluşan geniş spesifik yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve düşük maliyet bu liflerin önemli özelliklerini oluşturmaktadır [46,47]. PET lifler üzerlerinde metal iyonlarının bağlanacağı uygun fonksiyonel gruplar içermezlerse direkt olarak metal iyonu adsorpsiyonunda kullanılmazlar. PET liflere glisidil metakrilat, N-vinil-2-pirolidon, 2-hidroksietilmetakrilat, akrilik asit, metakrilik asit, akrilamit va akrilonitril gibi farklı vinil grupları aşılama bu liflerin mekanik ve termal özellikleri geliştirilerek iyon adsorpsiyonu, su emiciliği, boya giderimi gibi alanlarda kullanılabilirliği araştırılmıştır [48-54].

PET lifler ile uygun fonksiyonel gruplar içeren monomerlerle aşılama boya giderimi [55-58] ve ağır metal iyonlarının giderimi [59-63] gibi konularda araştırmalar yapılmıştır.

1.6. Çalışmanın Amacı

Yeni bir adsorban hazırlanması için GMA'nın PET life aşılama planlanmıştır. Aşılama PET life GMA'nın yapısında bulunan epoksi grupları üzerinden HA'nın

kovalent olarak bağlanması ve hazırlanan yeni adsorbanın SEM, FTIR ve TGA yöntemleriyle karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır.

Hazırlanan adsorbanın adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları model olarak seçilmiştir. Bu iyonların adsorpsiyonuna değişik parametrelerin etkilerinin araştırılması planlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Deneyde Kullanılan Cihaz Ve Düzenekler

- A. FTIR Spektrofotometresi (Bruker Vartex 70V)
- B. pH metre (HANNA 221)
- C. Çalkalayıcı (Medline BS 21)
- D. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst 400 model)
- E. TGA (TGA Q500)
- F. Elementel analiz (Elementar Vario Micro Cube)
- G. Sokslet Sistemi
- H. SEM (JSM 5600)

2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

PET lifler SASA (Suni ve Sentetik Elyaf A.Ş, Adana)'dan sağlanmıştır. Glisidil metakrilat (GMA), Benzoil peroksit (Bz_2O_2), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Aseton, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, CH_3COOH , NaH_2PO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , $NaOH$, GMA Merck firmasından temin edilmiştir. Hidroksil amin (%50) Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.3. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi

PET lif numuneleri, lifin üretimi sırasında veya daha sonradan lifin bulunduğu ortamdan kaynaklanan kirlenmeyi ortadan kaldırmak için asetonla sokslet cihazında 6 saat süre ile yıkanmıştır. Yıkanmış olan PET lifler içerisinde 20 mL su bulunan 100 mL'lik polimerizasyon tüpüne yerleştirilmiştir. Tüp içerisine 0,008 M Bz_2O_2 ve 0,5 mL GMA monomeri eklendikten sonra 85 °C'de 90 dakika süreyle polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme sonrasında asetonla yıkanarak homopolimerler yüzeyden ayrılmış ve daha sonra lif 50 °C'de kurutulmuştur.

Aşılama verimi (%A_ş), orjinal ve aşılınmış lif kütlelerinden aşağıdaki eşitlik yardımıyla gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

$$\%A = \frac{m_g - m_o}{m_o} \times 100 \quad (2.1)$$

m_g: aşılınmış lifin kütlesi

m_o: orijinal lifin kütlesi

2.4. GMA-g-PET Lifin HA ile Fonksiyonlandırılması

Bu çalışmada PET lif üzerine GMA aşılınması sonucu elde edilen life HA'nın kovalent olarak bağlanması gerçekleştirilmiştir. 0,05 g GMA-g-PET lif 50 mL'lik erlenler içerisine alınmış ve üzerine 5 mL %50 lik HA ilave edilmiştir ve 125 rpm hızda çalkalanmıştır. HA'nın GMA-g-PET yapısına maksimum oranda katılması için tepkime sıcaklığı, tepkime süresi ve aşılama verimi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

2.5. Adsorpsiyon Çalışması

Bu çalışmada Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) metal iyonlarının HA ile fonksiyonlandırılmış GMA-g-PET lif üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon kesikli (batch) proses ile 50 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 0,05 g HA-GMA-g-PET lif 25 mL metal çözeltisi ile 125 rpm hızda belirli sıcaklık, pH ve zamanda karıştırılmıştır. Belirli sürelerde numuneler alınarak içerisindeki metal iyonu derişimi, AAS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar HA-GMA-g-PET lifin 1 gramında adsorplanan metal miktarı hesaplanarak verilmiştir. AAS'de çalışılan elementler için aletsel parametreler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi parametreleri

Element	Çalışılan dalga boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L/dakika)
Cu	327,40	2,7/0,8	25	2,5
Ni	341,80	2,7/0,8	15	2,5
Cd	228,80	2,7/1,35	4	2,5

Adsorplanan metal iyonu aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$q = (C_o - C) V/m \quad (2.2)$$

q: Bir gram adsorban tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg/g)

C_o: Metal çözeltisinin başlangıç derişimi (mg/L)

C: Metal çözeltisinin denge derişimi (mg/L)

V: Metal çözeltisinin hacmi (L)

m: Adsorban miktarı (g)

2.6. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi pH değerleri 3-8 aralığında değişen çözeltiler kullanılarak araştırılmıştır. pH 3-8 aralığındaki tampon çözeltilerle istenilen pH değerine ayarlanmış ağır metal çözeltileri (20 mg/L, 25 mL) HA-GMA-g-PET lifle 25 °C'de 125 rpm hızda ve 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Ortamda kalan iyon miktarı AAS ile analiz edilmiştir. Adsorplanan metal iyonu miktarına karşı pH grafiği çizilerek optimum pH değeri saptanmıştır.

2.7. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi

Optimum pH değerine ayarlanmış 20 mg/L, 25 mL'lik metal çözeltileri; 5 mL HA ile fonksiyonlandırılmış HA-GMA-g-PET lifle belirli zaman aralıklarında 25 °C'de 125 rpm hızda çalkalanmıştır. Adsorplanan metal iyonu miktarını belirlemek için ortamda kalan iyon miktarı AAS ile belirlenmiştir. Adsorplanan metal iyonu miktarına karşı adsorpsiyon süresi grafiği çizilerek denge zamanı saptanmıştır.

2.8. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Optimum pH değerindeki 20 mg/L, 25 mL'lik metal çözeltileri; 5 mL HA ile fonksiyonlandırılmış HA-GMA-g-PET lifle farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle 125 rpm hızda çalkalanmıştır. Adsorplanan metal iyonu miktarını belirlemek için ortamda kalan iyon miktarı AAS ile belirlenmiştir. Adsorplanan metal iyonu miktarına karşı sıcaklığın grafiği çizilerek sıcaklığın etkisi belirlenmiştir.

2.9. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç İyon Derişiminin Etkisi

Optimum pH değerindeki farklı derişimlerdeki metal çözeltileri 5 mL HA ile fonksiyonlandırılmış HA-GMA-g-PET lifle 25 °C'de 2 saat süreyle 125 rpm hızda çalkalanmıştır. Adsorplanan metal iyonu miktarını belirlemek için ortamda kalan iyon miktarı AAS ile belirlenmiştir. Adsorplanan metal iyonu miktarına karşı iyon derişiminin grafiği çizilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

2.10. Seçicilik Çalışması

Adsorplanan metal iyonlarının seçiciliğini belirlemek amacıyla metal iyonlarının 50 mg/L derişimlerde Cu(II)-Cd(II), Ni(II)-Cd(II) ve Cu(II)-Ni(II)-Cd(II) ikili ve üçlü karışımları hazırlanmıştır. Optimum pH'da hazırlanan bu çözeltiler HA-GMA-g-PET lifler ile 25 °C'de 120 dakika süreyle 125 rpm hızda çalkalanmıştır. Adsorplanan metal iyonu miktarını belirlemek için ortamda kalan iyon miktarı AAS ile belirlenmiştir. % seçicilik eşitlik 2.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\%Seçicilik = \frac{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan toplam metal iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad (2.3)$$

2.11. Desorpsiyon Çalışması

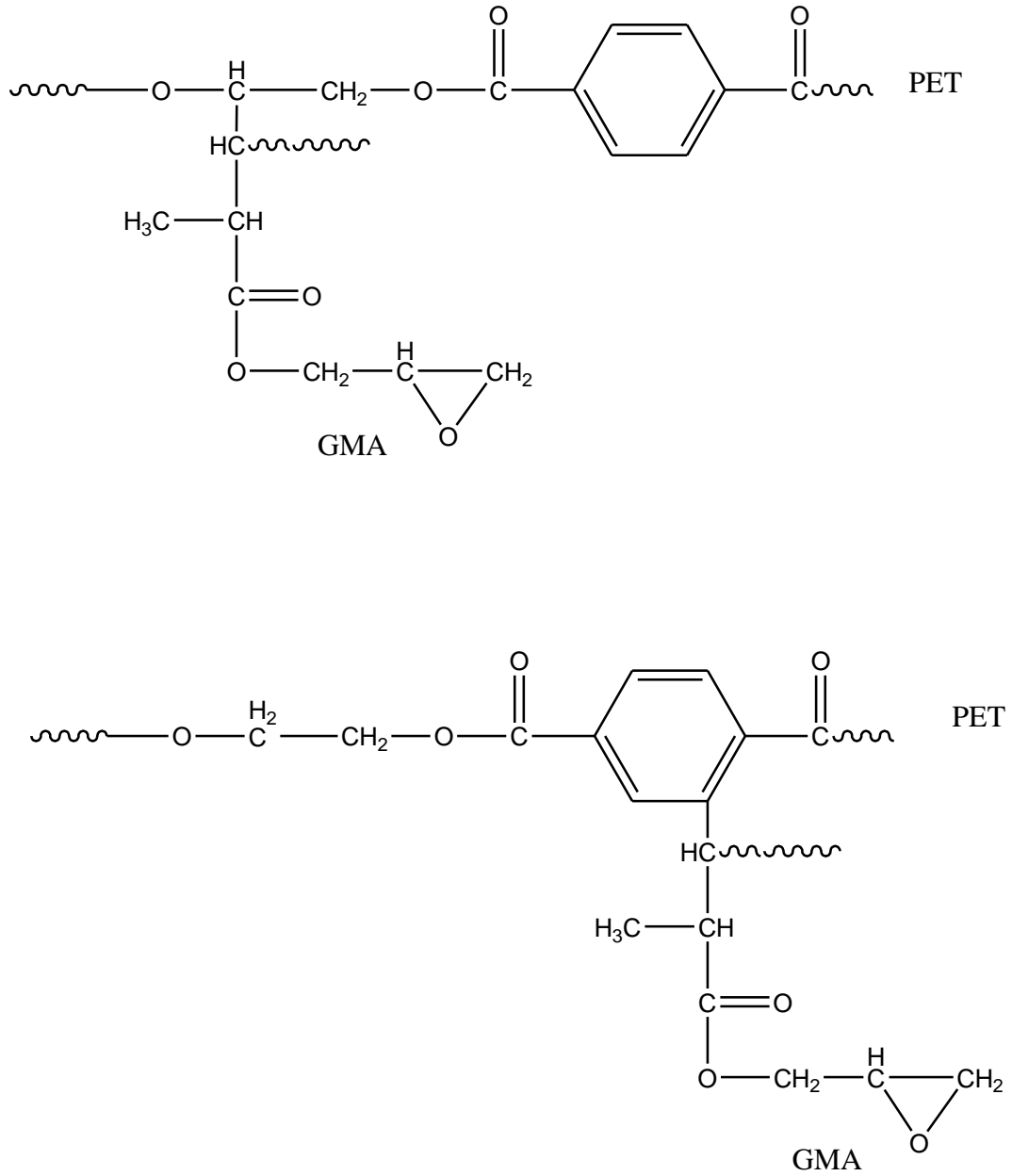
Desorpsiyon çalışmalarında kesikli proses uygulanmıştır. Adsorbe edilmiş metal iyonları 25°C'de 25 mL 1M HNO₃ çözeltisi ile desorbe edilmiştir. Desorpsiyon çözeltilerinden alınan numuneler AAS'de analiz edilerek desorbe olmuş metal iyonu miktarı belirlenmiştir.

$$\%Desorpsiyon = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan metal iyonu miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad (2.4)$$

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Aşılınmış PET lifin hazırlanması

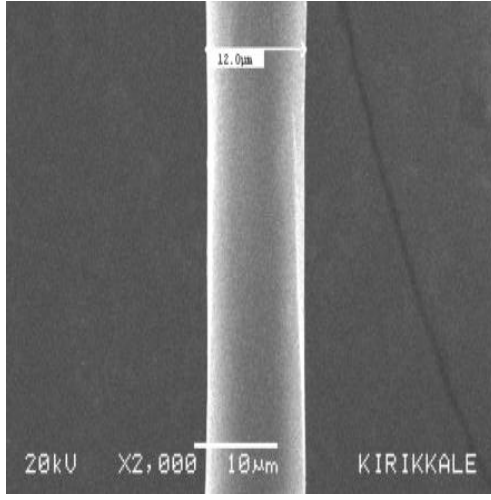
GMA monomeri Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak PET lif üzerine aşılınmıştır. Böylece GMA yapısında bulunan epoksi grupları PET liflere kazandırılmıştır [48]. GMA monomerinin PET life aşılınmasıyla oluşan yapılar Şekil 3.1’de gösterilmiştir [64].



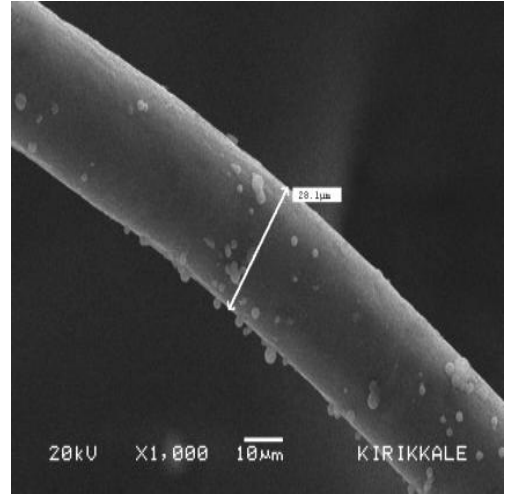
Şekil 3.1. GMA-g-PET lif yapıları

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

PET lif ve GMA aşılammış PET lifin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Şekil 3.2’de gösterilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde aşılammamış PET lifin yüzeyinin (Şekil 3.2.a) daha düz, pürüzsüz ve homojen olduğu görülmüştür. GMA’nın PET lif üzerine aşılannması sonucu lif çapında bir artış gözlenmiştir (Şekil 3.2.b). Aşılammamış PET lifin çapı 12,0 µm boyutunda iken %95 GMA aşılammış PET lifin çapı 28,1 µm olarak ölçülmüştür. Lif çapındaki bu artış GMA’nın PET life aşılannmışının bir kanıtıdır.



(a)



(b)

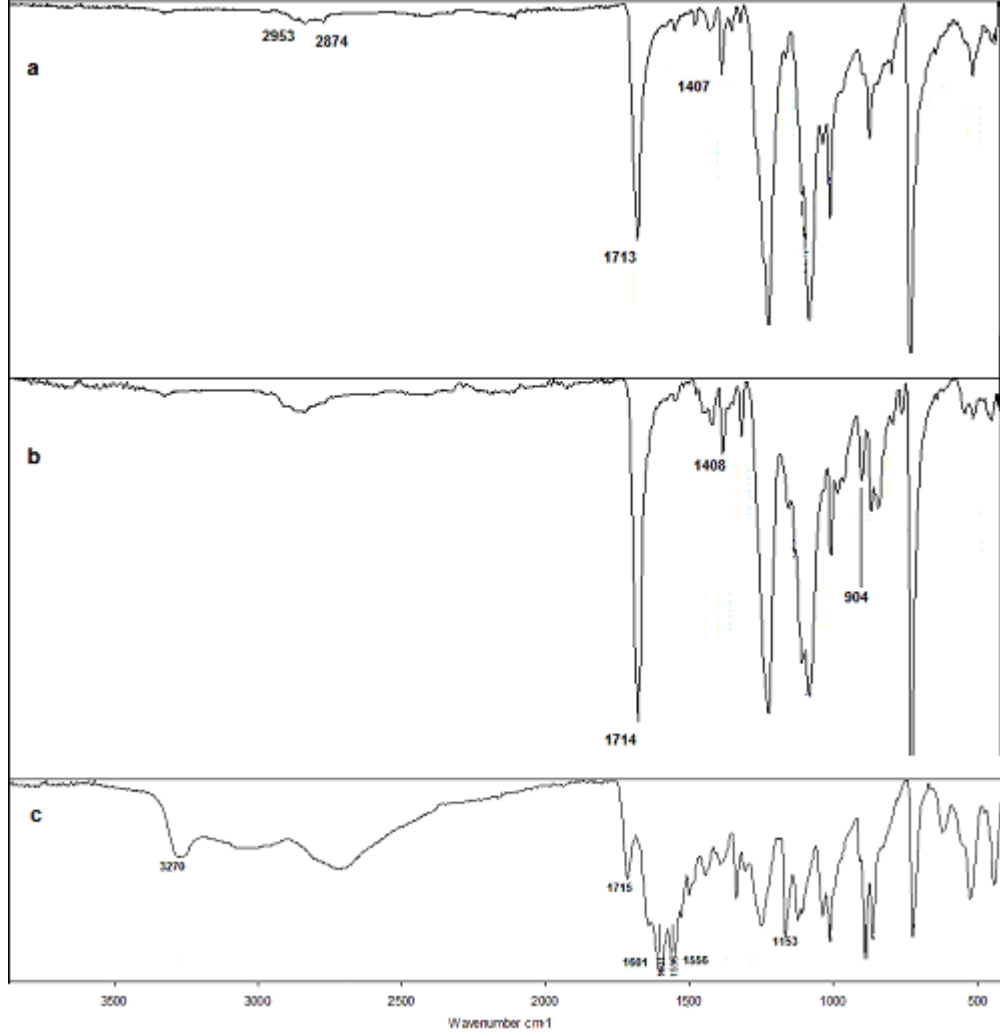
Şekil 3.2. PET lifin SEM fotoğrafı

Şekil 3.2. %95 GMA aşılammış
PET lifin SEM fotoğrafı

3.3. FTIR Analizi

PET lif, GMA-g-PET lif ve HA-GMA-g-PET life ait FTIR spektrumları Şekil 3.3’te gösterilmiştir. Aşılammamış PET lifin Şekil 3.3.a FTIR spektrumunda 2953 cm⁻¹ ve 2874 cm⁻¹ CH₂ içindeki asimetric ve simetric gerilimleri, 1713 cm⁻¹ C=O, 1407 cm⁻¹ CH₂ gerilimlerini göstermektedir [54]. Şekil 3.3.b’de verilen spektrumda GMA aşılannması sonucu görülen 904 cm⁻¹’deki pik epoksi fonksiyonel grubunun asimetric gerilme titreşimlerine aittir [60]. Bu veri GMA’nın PET lif üzerine aşılannmışını göstermektedir. Şekil 3.3.c’de verilen spektrumda görüldüğü üzere PET lif üzerine

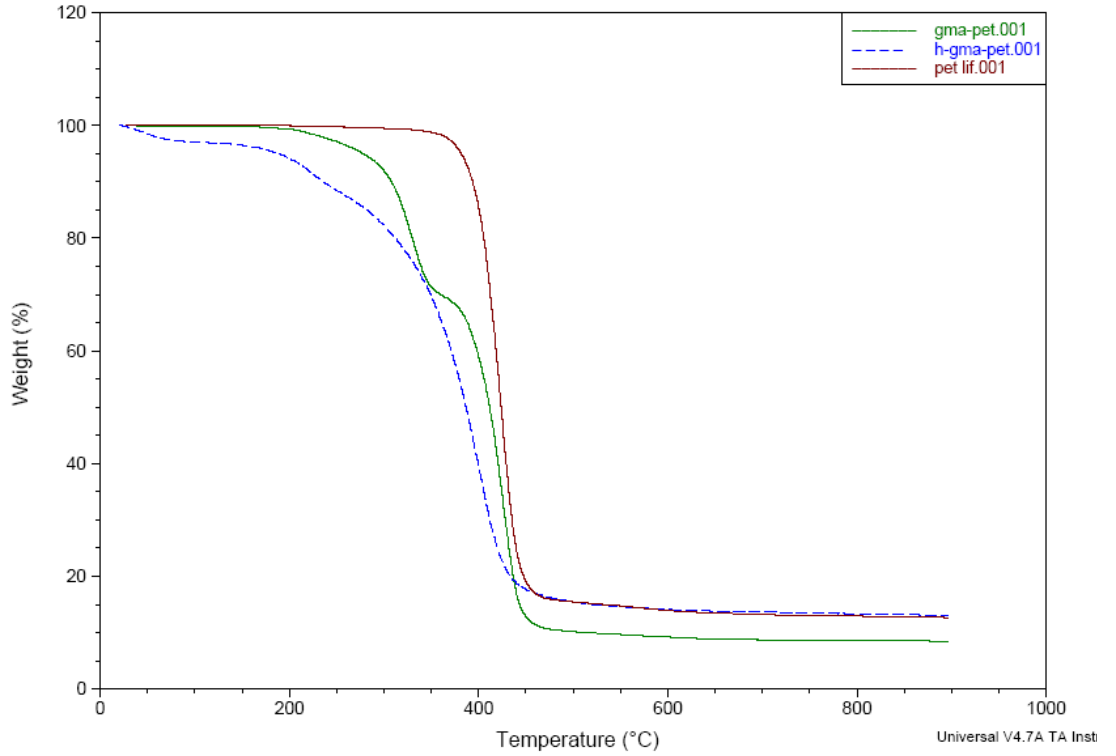
GMA monomeri aşılması sonucu yapıya katılan epoksi gruplarına ait 904 cm^{-1} 'deki pik amin gruplarının epoksi gruplarıyla tepkimeye girmesi sonucu kaybolmuştur. Ayrıca Şekil 3.3.c'de verilen spektrumda 3270 cm^{-1} 'de O-H soğurması, 1601 cm^{-1} ve 1556 cm^{-1} 'de N-H eğilme titreşimleri ile 1153 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimleri görülmektedir. Bu veriler GMA-g-PET yapısına HA'nın katıldığını göstermektedir.



Şekil 3.3. FTIR spektrumu a) PET lif b) GMA-g-PET lif c) HA-GMA-g-PET lif

3.4. TGA Analizi

PET life GMA monomeri aşılmasıyla oluşan yapıya HA'nın bağlanması sonucu elde edilen yeni adsorbanın karakterizasyonunun yapılması için TGA analizi yapılmıştır. PET lif, GMA-g-PET lif ve HA-GMA-g-PET life ait TGA Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Aşılammış PET lifin kütle kaybının başlangıç sıcaklığı yaklaşık 400 °C iken GMA aşılammış PET lif için bu değer yaklaşık 200 °C'dir. Yapıya HA bağlanmasıyla bu değer daha da aşağı sıcaklıklara düşmüştür. TGA analizinden açıkça görüldüğü gibi PET lif zincirlerine yeni fonksiyonel grupların katılması kütle kaybı başlangıç sıcaklığını düşürmektedir.

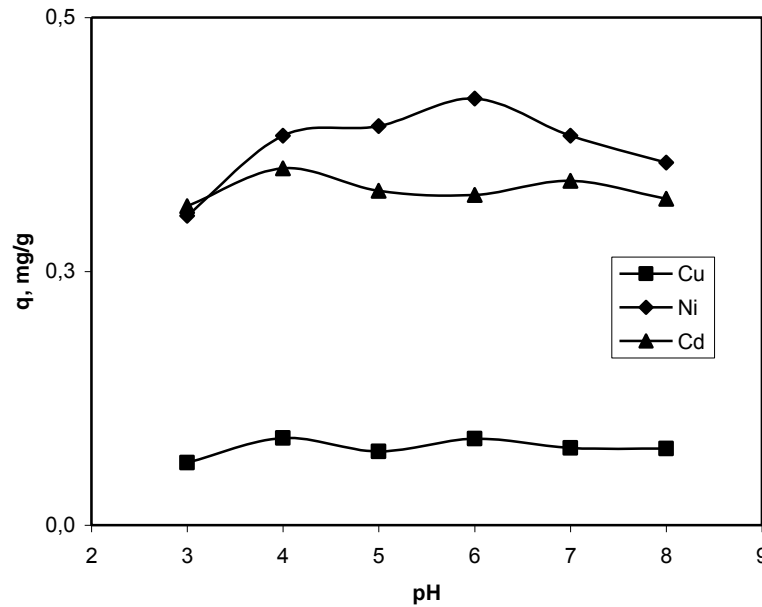


Şekil 3.4. PET lif, GMA-g-PET lif ve HA-GMA-g-PET life ait TGA

3.5. GMA-g-PET lifin adsorpsiyon özellikleri

GMA-g-PET lifin kesikli yöntemle sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi incelenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi, pH değerleri 3-8 aralığında değişen metal iyonu içeren çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.5'teki sonuçlar çözeltilerin pH değerlerinin metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine herhangi bir etkiye sahip olmadığını göstermiştir. Yine şekilden görüldüğü üzere GMA-g-PET lif üzerine Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon miktarı çok küçük değerlerdedir. Bu durum adsorban yüzeyinde metal iyonlarının bağlanacağı uygun fonksiyonel grupların bulunmaması ile açıklanabilir.

GMA yapısında bulunan epoksi gruplarının modifikasyonu sağlanarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılacak yeni bir adsorban hazırlanması için GMA-g-PET lif HA ile fonksiyonlandırılarak çalışmalara devam edilmiştir.

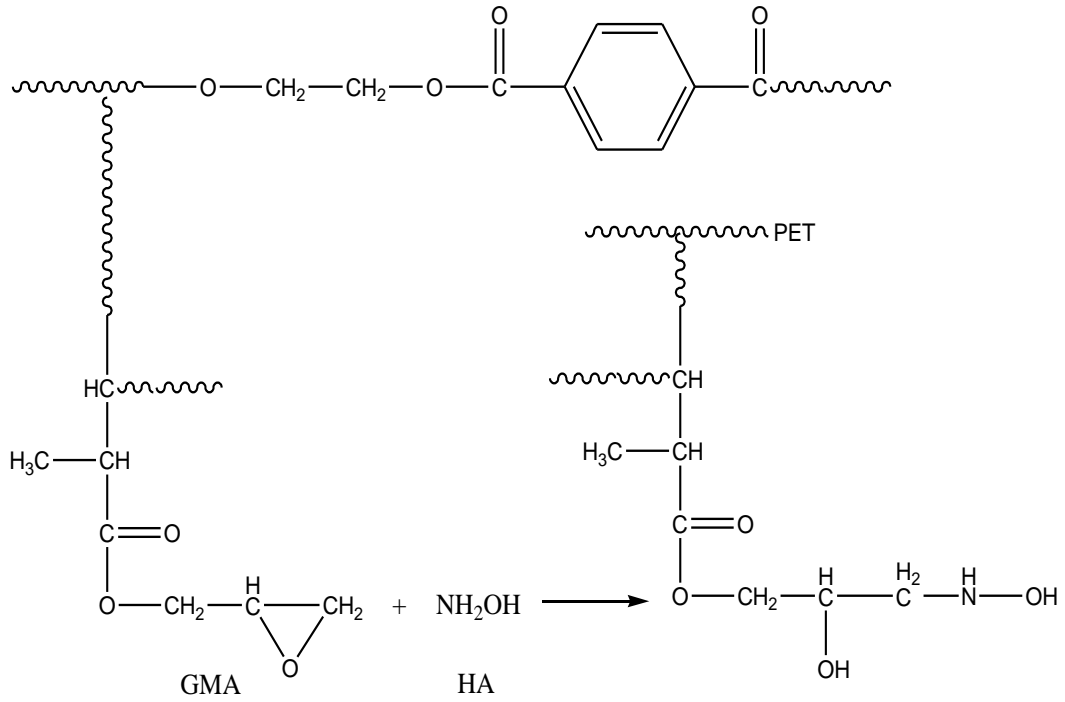


Şekil 3.5. GMA-g-PET lif üzerine Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi ([Cu(II)]=[Ni(II)]=[Cd(II)]= 20 mg/L; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak.; aşılama verimi = % 95)

3.6. GMA-g-PET life HA'nın bağlanma şartlarının optimizasyonu

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılacak GMA-g-PET liflere uygun fonksiyonel gruplar kazandırmak amacı ile lifler HA kullanılarak fonksiyonlandırılmıştır.

Epoksi gruplarının amin gruplarıyla verdiği tepkimeler sonucu HA GMA aşılansmış PET life yapısında bulunan amin grubu üzerinden kovalanet olarak bağlanmıştır [48]. PET lif üzerindeki epoksi gruplarına HA'nın bağlanmasıyla oluşan yapı Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

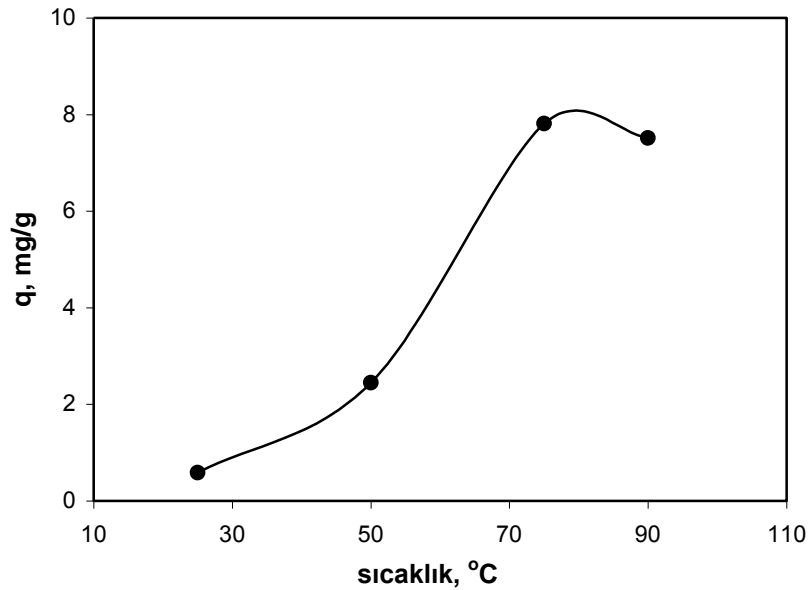


Şekil 3.6. HA-GMA-g-PET lif

HA'nın bağlanmasını etkileyen sıcaklık, tepkime süresi ve aşılama verimi gibi deneysel şartlar araştırılmıştır. GMA-g-PET life HA'nın bağlanmasını etkileyen optimum koşullar adsorplanan maksimum Cu(II) metal iyonu miktarına göre belirlenmiştir.

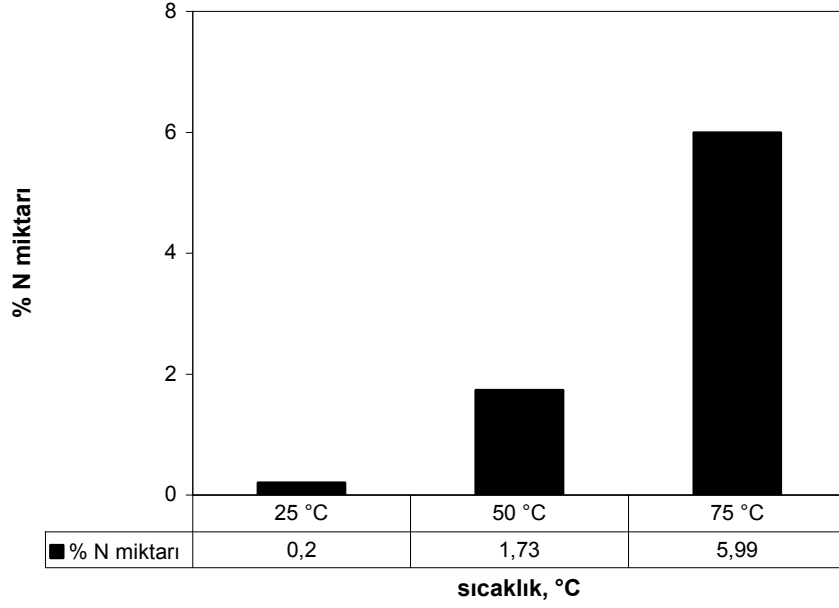
3.6.1. GMA-g-PET lifin HA bağlanmasına sıcaklığın etkisi

GMA-g-PET lifin HA ile fonksiyonlandırılmasında sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. HA-GMA-g-PET lifin adsorpladığı maksimum Cu(II) metal iyonu miktarı ile HA'nın bağlandığı tepkime sıcaklığı arasındaki ilişki Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorplanan metal iyonu miktarı HA'nın bağlanma sıcaklığı ile artmaktadır. Bu değer 75 °C değerinde maksimuma ulaşmıştır. Daha yüksek sıcaklıkta önemli bir değişim olmamıştır. Elde edilen bu veriler HA'nın 75 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda GMA-g-PET yapısına maksimum oranda bağlandığını göstermektedir. Farklı sıcaklık değerlerinde bağlanan N atomu miktarlarının elementel analiz sonuçları Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Elementel analiz verileri sıcaklığın artması ile GMA-g-PET yapısına bağlanan N atomu miktarının buna bağlı olarak HA miktarının arttığını göstermektedir.



Şekil 3.7. GMA-g-PET lifin HA ile fonksiyonlandırılmasına sıcaklığın etkisi

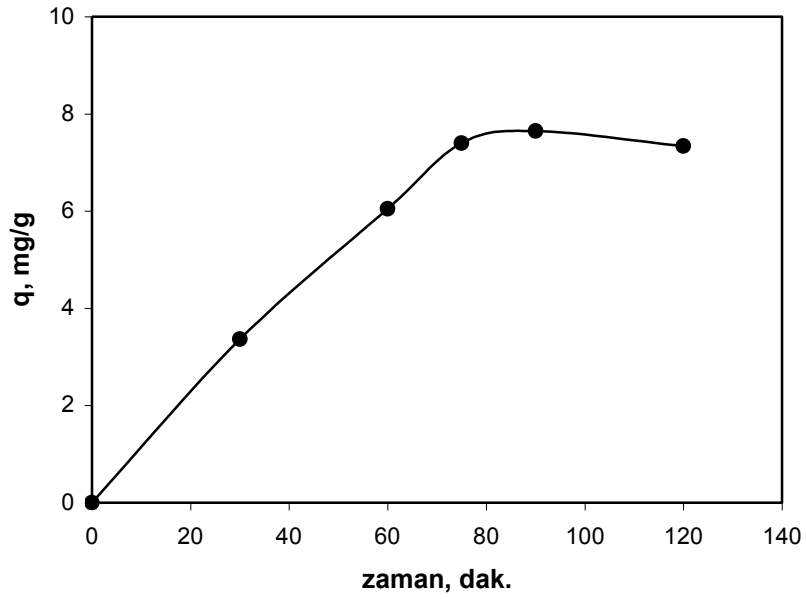
([Cu(II)] = 50 mg/L; pH = 5, süre = 90 dak.; aşılama verimi = % 95)



Şekil 3.8. HA-GMA-g-PET lif yapısına ait elementel analiz sonuçları

3.6.2. GMA-g-PET life HA bağlanmasına tepkime süresinin etkisi

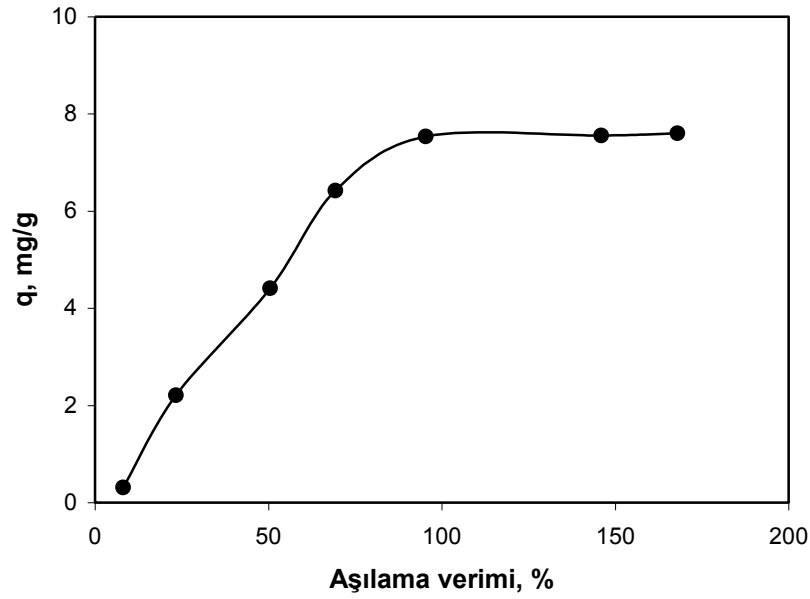
GMA-g-PET lifin HA ile fonksiyonlandırılmasında tepkime süresinin etkisi araştırılmıştır. HA-GMA-g-PET lifin adsorpladığı maksimum metal iyonu miktarı ile HA'nın yapıya bağlandığı tepkime süresi arasındaki ilişki Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorplanan metal iyonu miktarı HA'nın bağlandığı tepkime süresi ile artmaktadır. HA-GMA-g-PET lifin adsorpladığı metal iyonu miktarı 75 dakikada maksimuma ulaşmıştır. Elde edilen bu veriler HA'nın 75 dakika ve üzerindeki sürelerde GMA-g-PET yapısına maksimum oranda bağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.9. GMA-g-PET lifin HA'le fonksiyonlandırılmasına sürenin etkisi
 ([Cu(II)] = 50 mg/L; pH = 5, sıcaklık = 75 °C; aşılama verimi = % 95)

3.6.3. GMA-g-PET life HA bağlanmasına aşılama veriminin etkisi

HA'nın GMA-g-PET life bağlanma oranına aşılama veriminin etkisi araştırılmıştır. HA-GMA-g-PET lifin adsorpladığı maksimum metal iyonu miktarı ile GMA'nın aşılama verimi arasındaki ilişki Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi aşılama miktarı arttıkça adsorplanan metal iyonu miktarı da artış göstermiştir. Maksimum metal iyonu adsorpsiyonu %95 verimle aşılınmış lif ile gerçekleşmiştir. Daha yüksek aşılama değerlerinde adsorplanan metal miktarında hemen hemen bir değişim gözlenmemiştir. Aşılama miktarı arttıkça HA-GMA-g-PET yapısındaki GMA ve HA miktarlarının artışına bağlı olarak adsorplanan metal miktarı artmıştır. %95 aşılama veriminin üzerindeki değerlerde yüzeydeki fonksiyonel grupların doyumluğa ulaşması ve yüksek aşılama yüzdelerinde çapraz bağlanmadan dolayı iyon difüzyonu zorlaşması nedeniyle adsorpsiyon miktarında fazla bir değişim olmamıştır [61].



Şekil 3.10. GMA-g-PET lifin HA ile fonksiyonlandırılmasına aşılama veriminin etkisi ($[Cu(II)] = 50 \text{ mg/L}$; $pH = 5$, sıcaklık = $75 \text{ }^\circ\text{C}$; süre = 75 dak.)

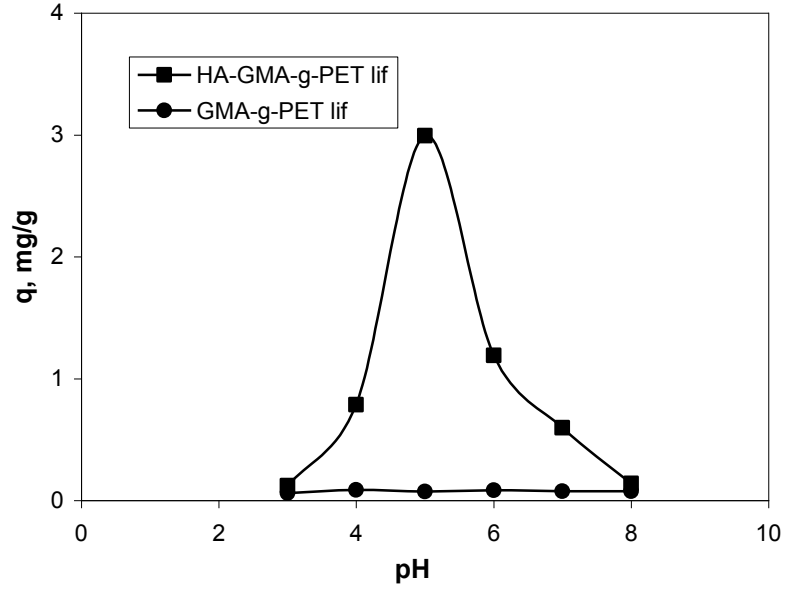
3.7. HA-GMA-g-PET lifin adsorpsiyon özellikleri

3.7.1. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

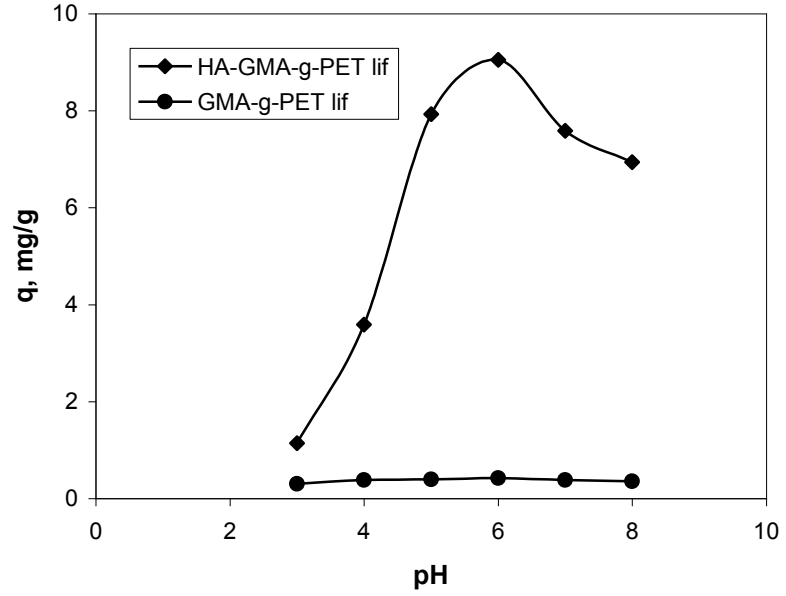
GMA-g-PET lif ve HA ile fonksiyonlandırılmış GMA-g-PET lifin kesikli yöntemle sulu çözeltiden metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi incelenmiştir. Adsorban üzerine metal iyonlarının adsorpsiyon davranışını etkileyen en önemli parametrelerden birisi sulu çözeltinin pH değeridir [61]. Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'teki sonuçlara göre GMA-g-PET lif üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılacak uygun fonksiyonel gruplar bulunmadığından metal adsorpsiyonu çözelti pH değerlerinden etkilenmemekte ve metal iyonu adsorpsiyonu oldukça düşük değerlerde kalmaktadır. GMA yapısında bulunan epoksi gruplarına HA'nın kovalent olarak bağlanması sonucu adsorban fonksiyonlandırılarak metal adsorpsiyonu için uygun bir yapıya kavuşturulmuştur. GMA-g-PET lifin HA ile

fonksiyonlandırılması sonucu metal iyonu adsorpsiyonunda meydana gelen artış Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te açıkça görülmektedir.

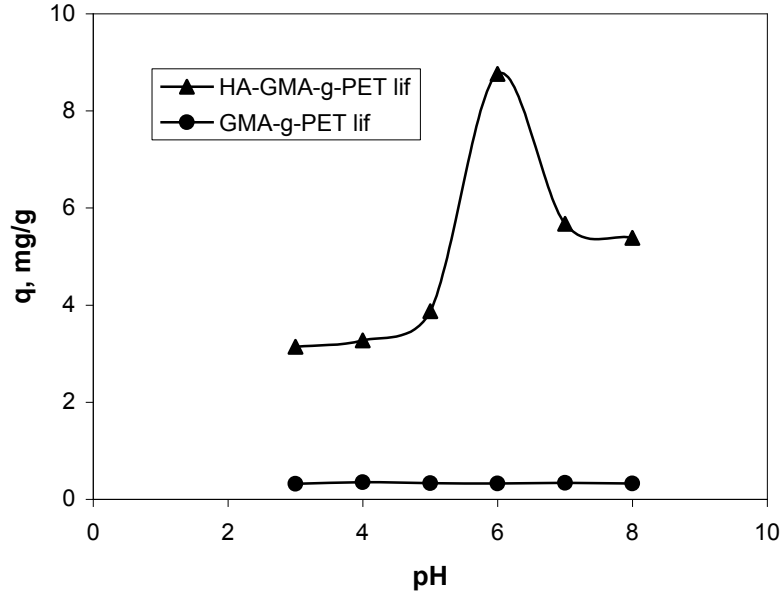
HA-GMA-g-PET lif kullanılarak metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi, pH değerleri 3-8 aralığında değişen metal iyonu içeren çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'teki sonuçlar çözeltilerin pH değerlerinin Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının HA-GMA-g-PET lif ile adsorpsiyonu üzerine kuvvetli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. HA-GMA-g-PET lif üzerine çeşitli pH değerlerinde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu elektrostatik çekim ve iyon değişimi gibi basamakları içeren bir mekanizma ile açıklanabilir. Metal iyonlarının HA-GMA-g-PET lif üzerine maksimum adsorpsiyon miktarları Cu(II) iyonu için pH 5 değerinde, Ni(II) ve Cd(II) iyonları için ise pH 6 değerinde gerçekleşmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için optimum pH'da, HA-GMA-g-PET lif yüzeyi kısmi negatif yüklenmesinden dolayı katyonik metal iyonlarının adsorpsiyon miktarı artmıştır. Adsorplanan iyon miktarı optimum pH'nın altındaki değerlerde adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların protonlanması nedeniyle düşük değerlerde, pH değeri düşük çözeltilerde, HA-GMA-g-PET lif üzerindeki fonksiyonel grupların tamamına yakınının protonlanması sonucu adsorban ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için aktif değildir. Ayrıca ara yüzeyde derişimi yüksek H^+ iyonları ile pozitif yüklü Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları arasında meydana gelen itme kuvveti sonucu metal iyonlarının HA-GMA-g-PET lif üzerine yaklaşmaları önlenmiştir. Bu nedenle düşük adsorpsiyon değerleri gözlenmiştir. Optimum pH'nın üzerindeki pH değerlerinde ise metallerin iyonik ve iyonik olmayan hidroksit yapılarının oluşması nedeniyle adsorplanan metal miktarlarında azalma gözlemlendiği düşünülmektedir [48,61].



Şekil 3.11. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi ([Cu(II)] = 20 mg/L; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak.; aşılama verimi = % 95)



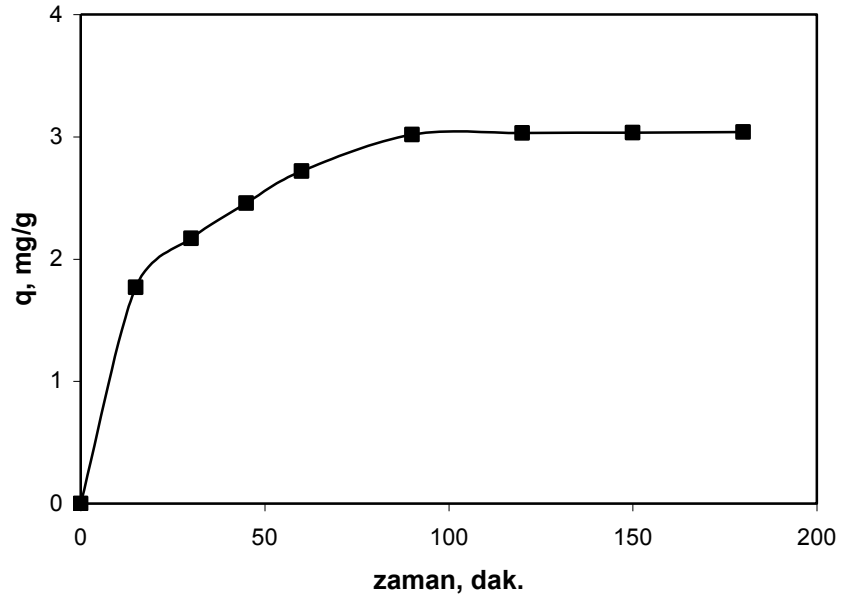
Şekil 3.12. HA-GMA-g-PET lif üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi ([Ni(II)] = 20 mg/L; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak.; aşılama verimi = % 95)



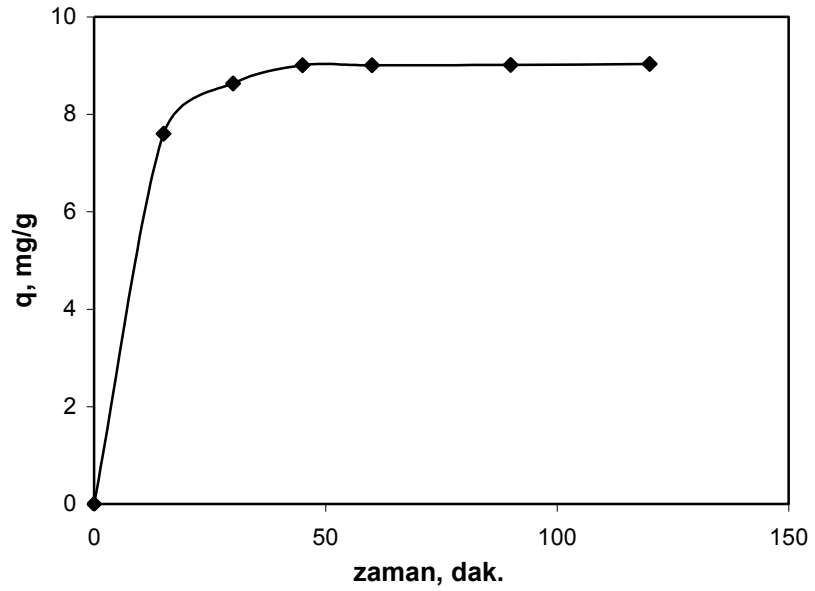
Şekil 3.13. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi ([Cd(II)]= 20 mg/L; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak.; aşılama verimi = % 95)

3.7.2. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi

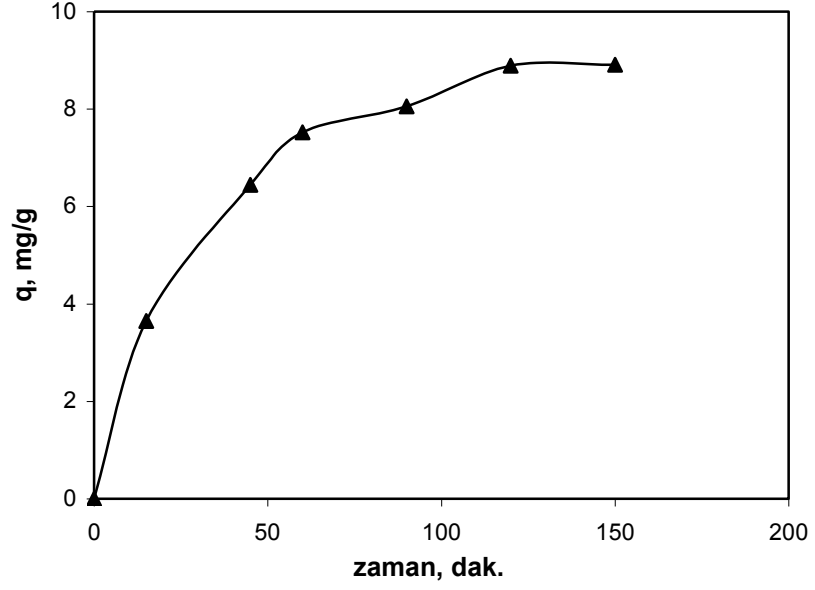
HA ile fonksiyonlandırılmış GMA-g-PET lifin kesikli yöntemle sulu çözeltiden metal iyonlarının adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’da gösterilmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları sırasıyla 90, 45 ve 120 dakika sonunda maksimum adsorpsiyon değerine ulaşmıştır. Metal iyonlarının adsorpsiyonunda ilk önce metal iyonlarının sınır yüzeyine ulaştığı, sonra aşılansmış PET lifin yüzeyine difüze olduğu ve sonunda adsorbanın lifsi yapısının içine difüze olduğu belirtilmiştir. Adsorban ile metal iyonları arasındaki en önemli etkileşimler elektrostatik etkileşim, yüzeyde kompleks oluşumu ve iyon değişim mekanizmalarıdır [60].



Şekil 3.14. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun süre ile değişimi (pH = 5; [Cu(II)]= 20 mg/L; sıcaklık = 25 °C; aşılama verimi = % 95)



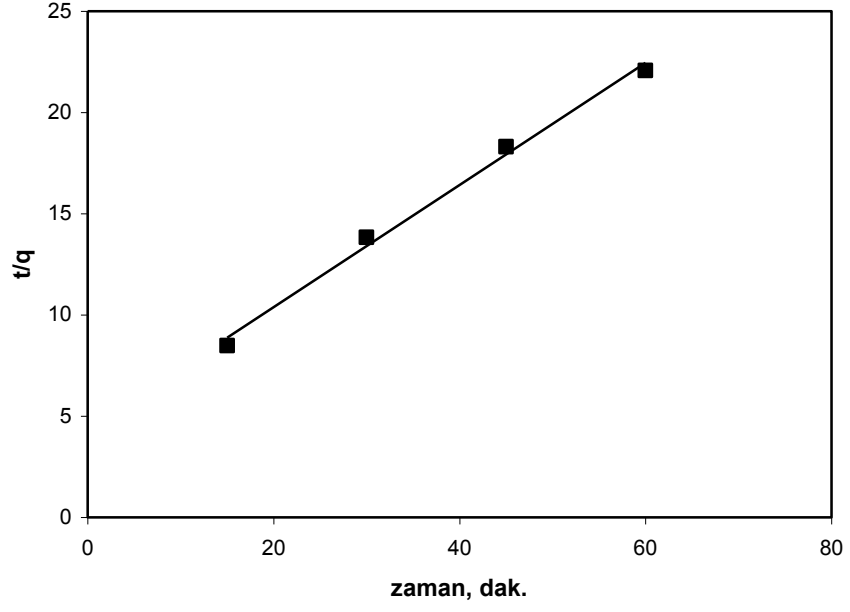
Şekil 3.15. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun süre ile değişimi (pH = 6; [Ni(II)]= 20 mg/L; sıcaklık = 25 °C; aşılama verimi = % 95)



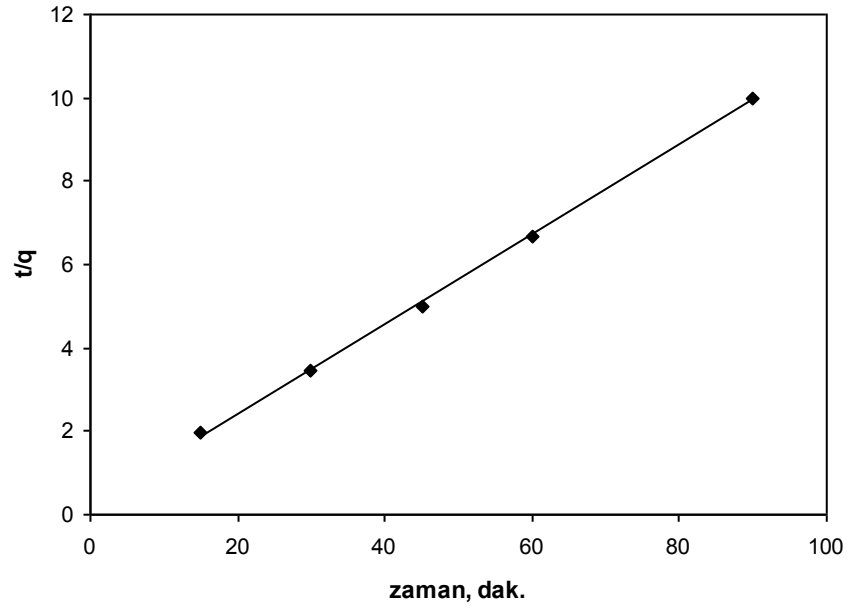
Şekil 3.16. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun süre ile değişimi (pH = 6; [Cd(II)]= 20 mg/L; sıcaklık = 25 °C; aşılama verimi = % 95)

3.7.2.1. Kinetik Çalışması

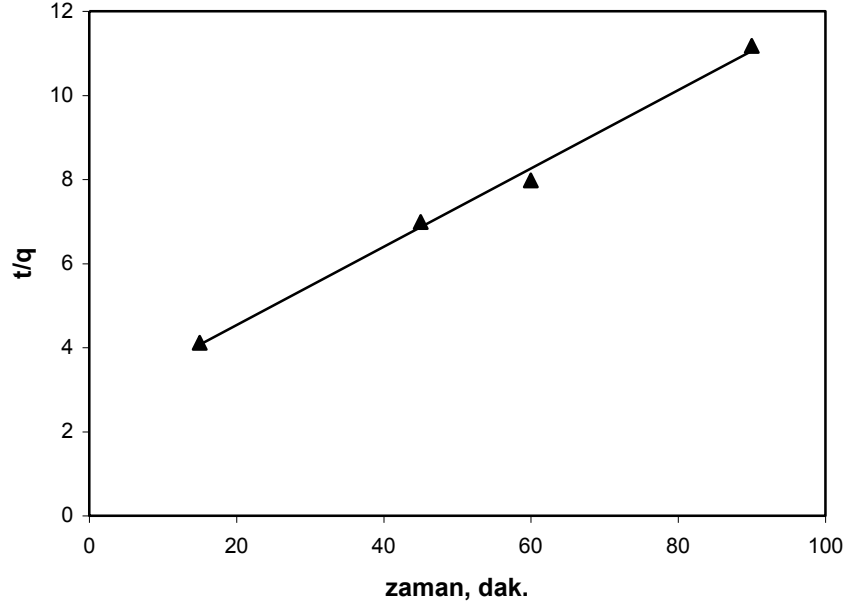
Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için birinci derece adsorpsiyon ve ikinci derece adsorpsiyon modelleri dinamik deneysel verileri test etmek için kullanılmıştır. Adsorpsiyona sürenin etkisi çalışmalarındaki veriler kullanılarak çeşitli hız denklemlerine göre Şekil 3.17, Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'daki hız grafikleri çizilmiştir.



Şekil 3.17. Cu(II) iyonları için t/q_t değerine karşı t grafiği



Şekil 3.18. Ni(II) iyonları için t/q_t değerine karşı t grafiği



Şekil 3.19. Cd(II) iyonları için t/q_t değerine karşı t grafiği

Şekil 3.17, Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'daki grafiklerin doğrularının lineerliklerinden (R^2) ve adsorplanan madde miktarının deneysel ve bu eşitliklerden bulunacak teorik değerlerinin uyumluluğundan, adsorpsiyonun kaçınıcı dereceden yürüdüğüne karar verilmiştir. Adsorpsiyonun uyduğu hız eşitliğinden de adsorpsiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Birinci dereceden hız eşitliği [65];

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (3.1)$$

q_t herhangi bir zamandaki adsorplanan iyon miktarı (mg adsorplanan iyon miktarı /g adsorban), q_e dengede adsorplanan madde miktarı ve k_1 hız sabitidir (dak^{-1}). Eşitliğe göre, $\text{Log}(q_e - q_t)$ karşı t grafiği çizilerek, k_1 değeri doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Teorik adsorplanan madde miktarı $q_{e,\text{teorik}}$ doğrunun kesim noktasından hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

İkinci dereceden hız eşitliği [66];

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.2)$$

k_2 ($\text{g dak}^{-1} \text{mg}^{-1}$) hız sabiti, t/q_t 'e karşı t değerleri ile çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden $q_{e,\text{teorik}}$ ve kesim noktasından k_2 hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Birinci derece ve ikinci derece hız sabitleri

Metal	q_e (deneysel) (mg g^{-1})	Birinci Derece Hız Sabitleri			İkinci Derece Hız Sabitleri		
		k_1 (dak^{-1})	q_e (teorik) (mg g^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$)	q_e (teorik) (mg g^{-1})	R^2
Cu	3,03	0,0306	2,10	0,987	0,0209	3,31	0,994
Ni	9,03	0,1216	10,25	0,977	0,0412	9,34	0,995
Cd	8,89	0,0251	6,70	0,978	0,0032	10,74	0,995

Çizelge 3.1 incelendiğinde ikinci derece hız eşitliğinden çizilen doğruların regresyon sayıları, birinci derece hız eşitliğinden çizilen doğruların regresyon sayısından daha büyüktür. Ayrıca ikinci derece hız eşitliğinden hesaplanan teorik q değerleri deneysel q değerleri ile daha iyi uyum göstermiştir. Elde edilen veriler ikinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyumluluk göstermiştir.

Birçok durumda birinci derece eşitliği bütün temas zamanı aralığında iyi bir uyum göstermemiştir ve bu genellikle adsorpsiyon prosesinin başlangıç basamağı üzerine uygulanabilir.

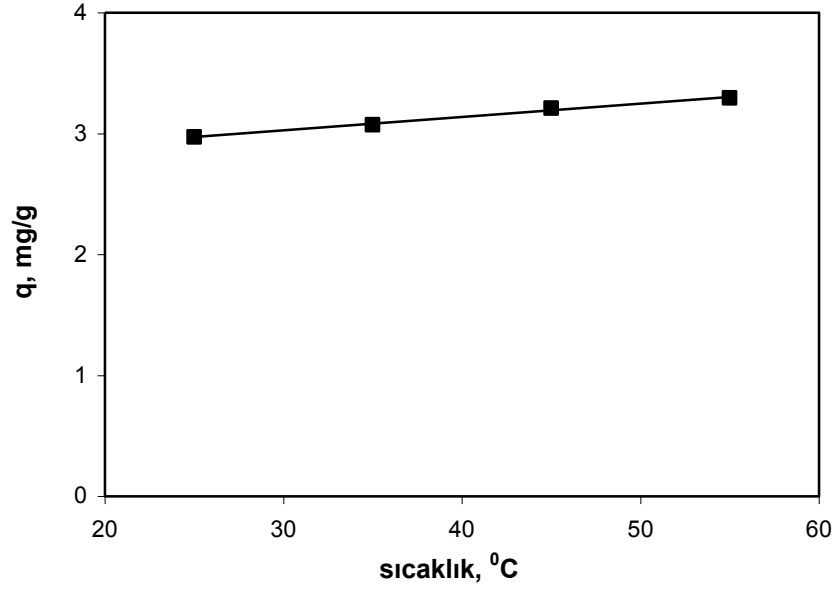
Bir çözeltide bulunan iyonların adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [62]:

1. Sıvı fazda bulunan metal iyonları, PET lifi kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olurlar. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hızda karıştırıldığı için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen metal iyonları buradaki durgun kısımdan geçerek lifin yüzeyine doğru ilerler.
3. Sonra metal iyonları adsorbanın lifsi yapısında hareket etmiş adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da iyonların aşılınmış lifin iç yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

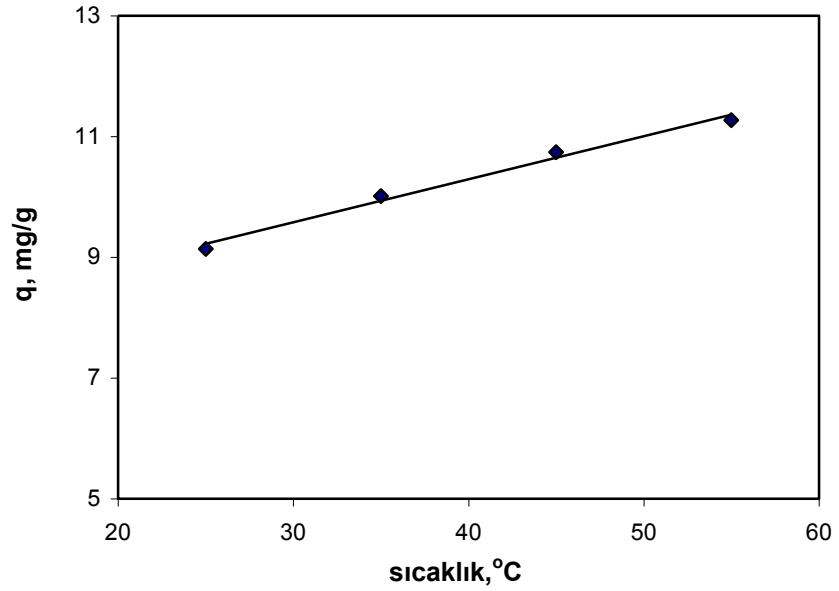
Adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Ancak çalışmada çalkalayıcı kullanıldığından, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artmaktadır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta 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 söylenebilir.

3.7.3. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

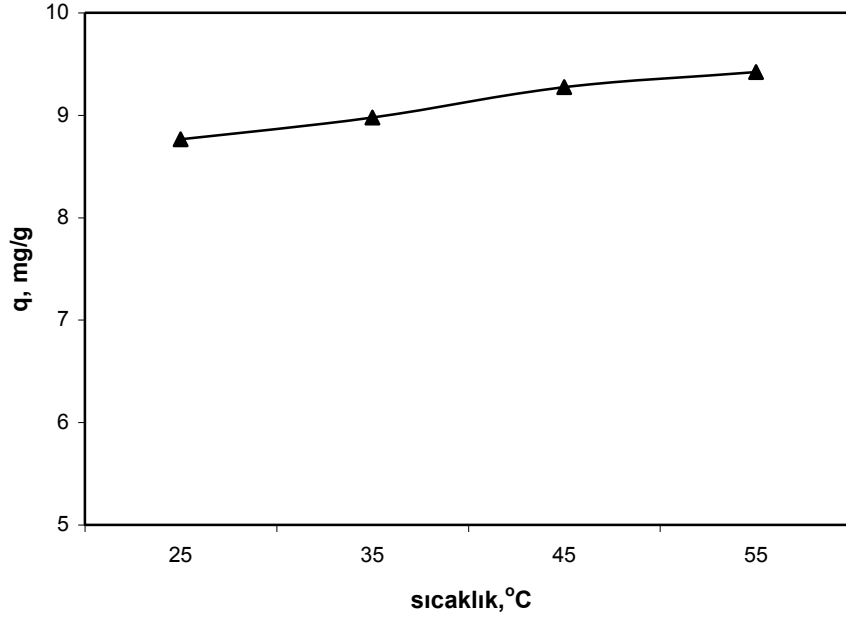
HA ile fonksiyonlandırılmış GMA-g-PET lifler tarafından sulu çözeltiden metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.20, Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'de görüldüğü gibi sıcaklık artışı ile adsorpsiyon miktarında hafif bir artış olmuştur. Sıcaklığın artması ile lifin şişme yüzdesi artmış ve böylece metal iyonlarının aşılınmış liflere difüzyon kolaylaştığından dolayı adsorplanan metal iyon miktarı artmıştır [61].



Şekil 3.20. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi (pH = 5; [Cu(II)]= 20 mg/L; süre = 120 dak; aşılama verimi = % 95)

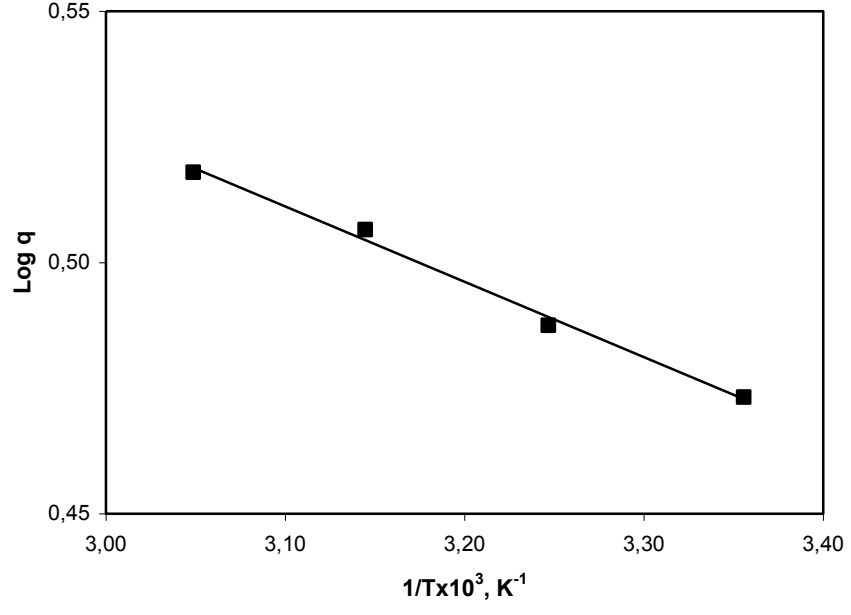


Şekil 3.21. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi (pH = 6; [Ni(II)]= 20 mg/L; süre = 120 dak; aşılama verimi = % 95)

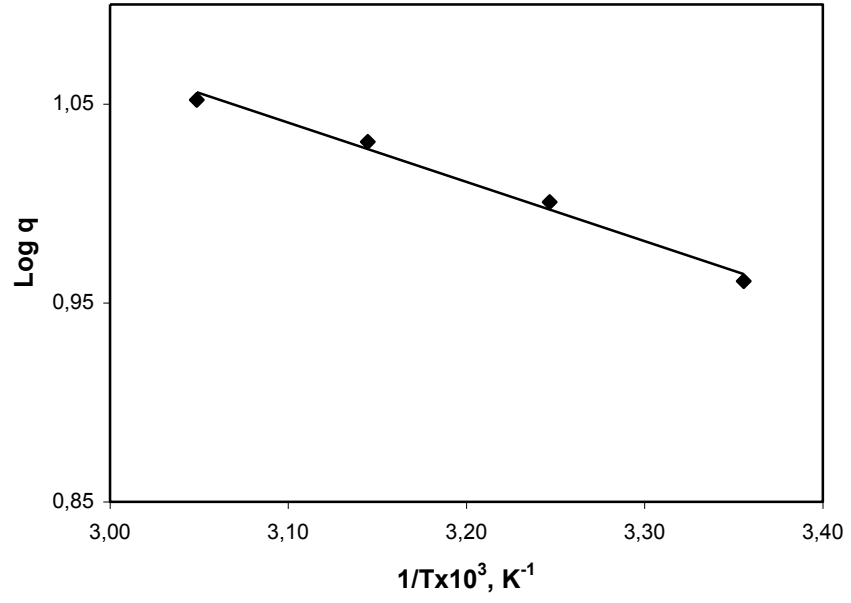


Şekil 3.22. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi (pH = 6; [Cd(II)]= 20 mg/L; süre = 120 dak; aşılama verimi = % 95)

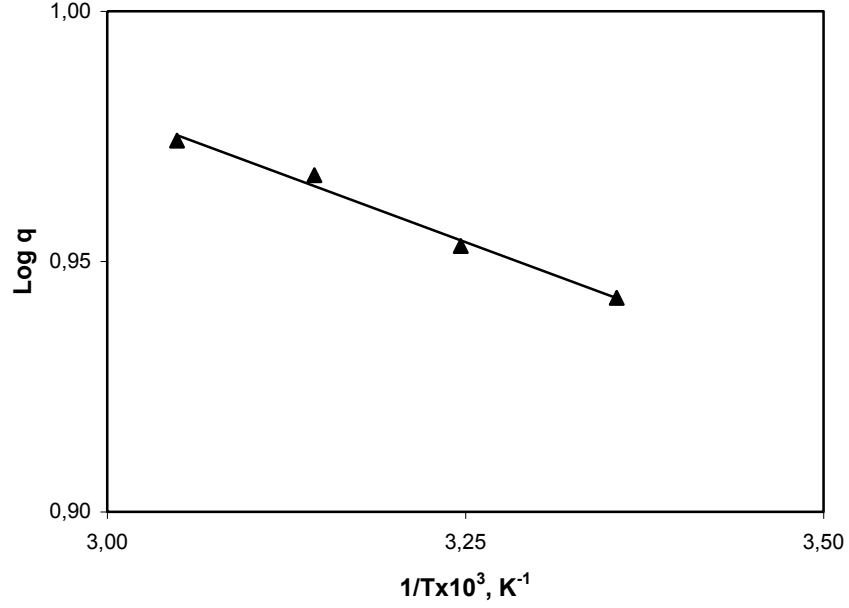
Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için Log q değerlerine karşı 1/T grafiği çizilmiştir ve sırasıyla Şekil 3.23, Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'te gösterilmiştir. Doğruların eğimlerinden Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon enerjileri sırasıyla 0,345, 0,685 ve 0,244 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon enerjileri tipik bir kimyasal tepkime için gereken E_a (65-250 kJ/mol) ile karşılaştırıldığında oldukça küçük değerdedir [46]. Bu sonuç ise metal iyonlarının HA-GMA-g-PET lifler tarafından adsorpsiyonunun kolayca gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 3.23. Cu(II) iyonları için Log q değerine karşı 1/T grafiği



Şekil 3.24. Ni(II) iyonları için Log q değerine karşı 1/T grafiği



Şekil 3.25. Cd(II) iyonları için Log q değerine karşı 1/T grafiği

3.7.4. Adsorpsiyona İyon Başlangıç Derişiminin Etkisi

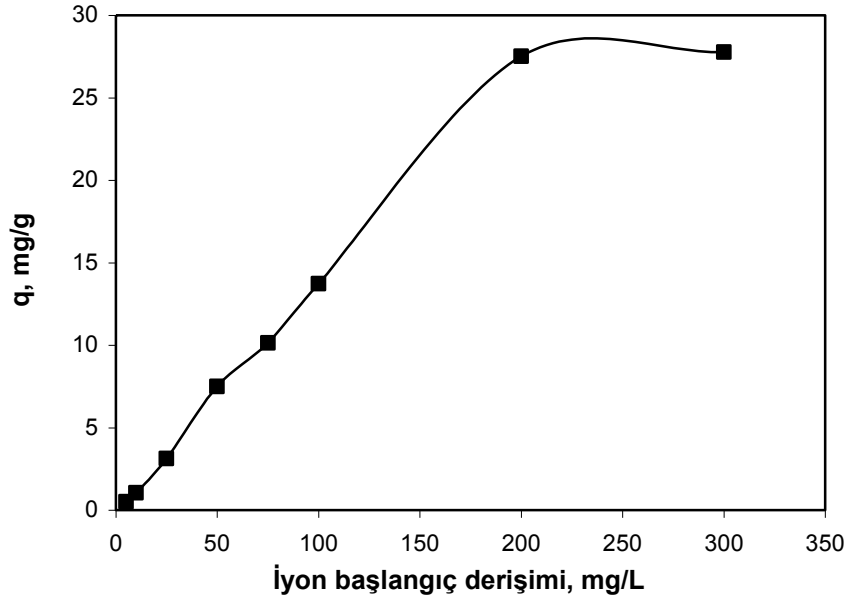
HA ile fonksiyonlandırılmış GMA-g-PET liflere metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine iyon başlangıç derişiminin etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Şekil 3.26, Şekil 3.27 ve Şekil 3.28’de gösterilen sonuçlar Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının optimum pH değerlerinde iyon başlangıç derişiminin adsorplanan madde miktarının fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Metal iyonlarının başlangıç derişimi artırıldığında adsorplanan madde miktarının da doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonununun 200 mg/L, Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonununun 300 mg/L başlangıç derişiminden sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu başlangıç derişimlerinde adsorplanan maksimum Cu(II) iyonu miktarı 27,76 mg/g adsorban, maksimum Ni(II) iyonu miktarı 63,86 mg/g adsorban, maksimum Cd(II) iyonu miktarı ise 66,73 mg/g adsorban olarak bulunmuştur.

Literatürde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbanların adsorpsiyon kapasitesiteleri; Cu(II) iyonu için 2,84-31,25 mg/g, Ni(II) iyonu için 6,01-43,48 mg/g ve Cd(II) iyonu için 1,12-22,6 mg/g aralığında olduğu rapor

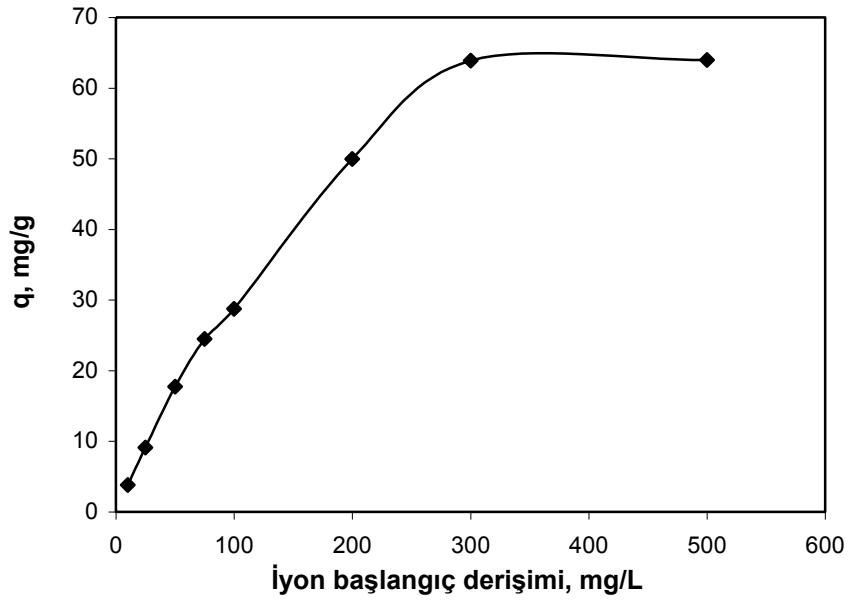
edilmiştir[42,43,46,47,61,69]. Buna göre HA-GMA-g-PET lifin Cd(II) ve Ni(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin oldukça iyi olduğu Cu(II) iyonu içinse literatürde verilen adsorbanlar düzeyinde olduğu düşünülmektedir.

HA-GMA-g-PET lifin sulu çözeltiden oldukça toksik olan Cd(II) iyonlarının seçimli uzaklaştırılmasında iyi bir adsorban özelliğine sahip olduğu, Ni(II) ve Cu(II) iyonlarını ise literatürde verilen adsorbanlar düzeyinde uzaklaştırdığı bulunmuştur.

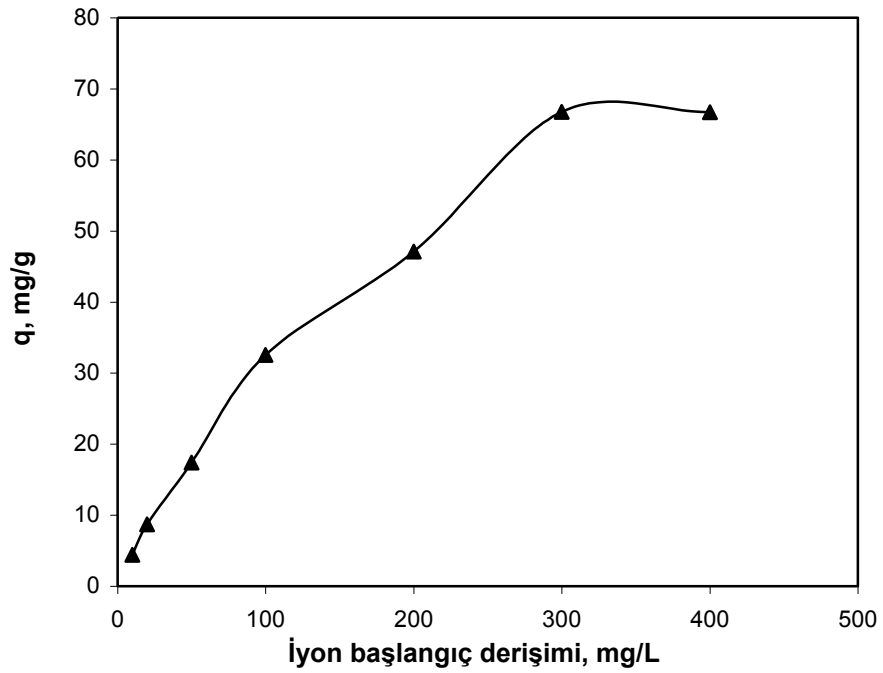
Bu sonuçlara göre HA-GMA-g-PET liflerin alternatif bir endüstriyel adsorban olarak kullanılabilceği düşünülmektedir.



Şekil 3.26. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun iyon başlangıç derişimi ile değişimi (pH = 5; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak ; aşılama verimi = % 95)



Şekil 3.27. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun iyon başlangıç derişimi ile değişimi (pH = 6; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak ; aşılama verimi = % 95)



Şekil 3.28. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun iyon başlangıç derişimi ile değişimi (pH = 6; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak ; aşılama verimi = % 95)

3.7.4.1. Adsorpsiyon izotermi

İki önemli adsorpsiyon izoterm modeli vardır. Bunlardan birincisi Freundlich izotermidir. Adsorplanan madde miktarı ile derişimi arasındaki ilişkiyi [29];

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

yukarıdaki bağıntı ile açıklamıştır.

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)

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

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğru denklemi elde edilir.

$$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \text{ göre,} \quad (3.4)$$

$\text{Log}Q_e$ karşı $\text{Log}C_e$ değerleri ile çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden bağlanma sabiti n ve doygunluk kapasitesi K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) kesim noktasından hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

İkinci adsorpsiyon izotermi Langmuir tarafından tanımlanmıştır [30];

$$Q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.5)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)

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

Q_o : Adsorbanın tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

eşitlik (3.5) düzenlenerek,

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \text{ göre,} \quad (3.6)$$

C_e/Q_e değerleri ile , C_e değeri grafiğe aktarıldığında elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/Q_o$ ve $1/Q_o b$ sabitlerinin değerlerini verir. C_e ve Q_e ise, sırasıyla denge durumunda çözeltide kalan ve adsorblanan miktarlardır. Sonuçlar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

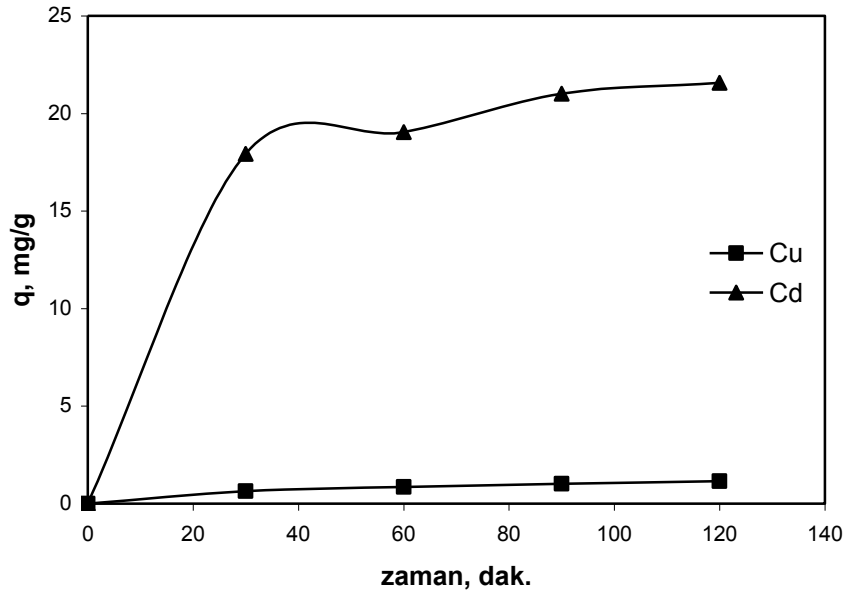
Çizelge 3.2. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

Metal	Freundlich İzoterm Parametreleri			Langmuir İzoterm Parametreleri		
	K_F (mg g ⁻¹)	n	R ²	Q_o (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²
Cu	0,12	0,86	0,995	8,03	1,02	0,960
Ni	6,37	2,21	0,960	68,02	0,004	0,993
Cd	4,67	1,93	0,986	54,94	0,006	0,966

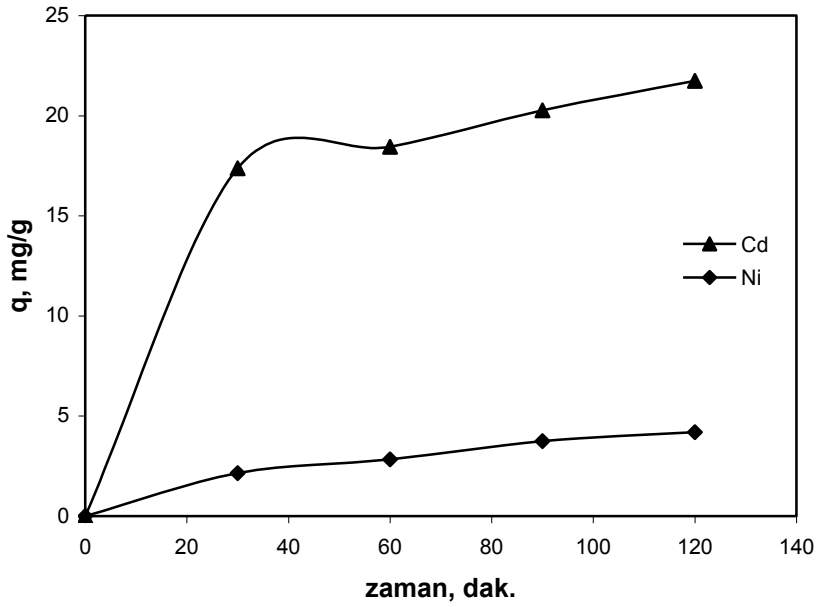
İzoterm doğrularının regresyon katsayılarından (R²) adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu belirlenmiştir. İki izotermin regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Cu(II) ve Cd(II) için Freundlich regresyon katsayısı Langmuir regresyon katsayısına göre 1’e daha yakın olmasından dolayı Freundlich izotermi, Ni(II) içinse Langmuir izotermi en uygun model olarak görülmüştür.

3.7.5. Seçimli Adsorpsiyon

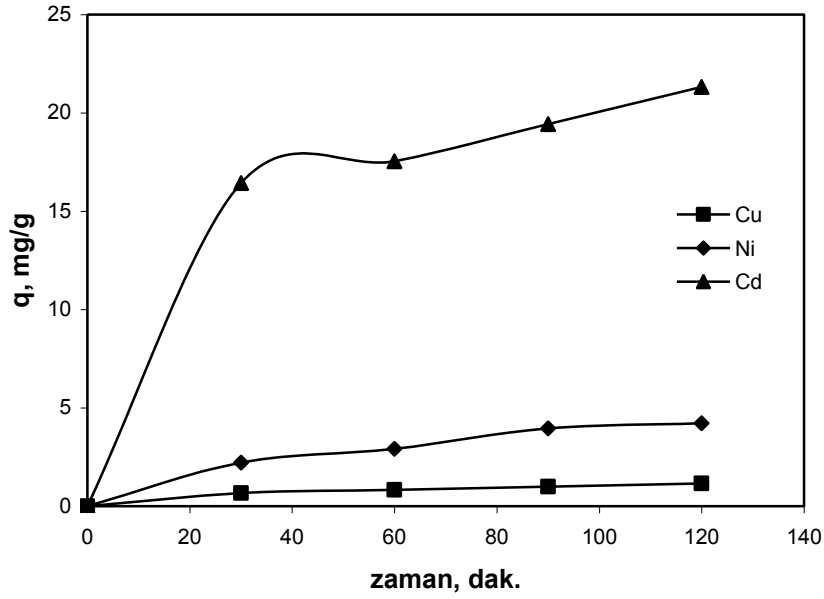
HA-GMA-g-PET liflerin metal iyonlarının ikili ve üçlü karışımları ile hazırlanan sulu çözeltilerinde seçimli adsorpsiyonda adsorban olarak kullanılması incelenmiştir. Optimum pH değerinde Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının eşmolar çözeltilerinden HA-GMA-g-PET lif tarafından metal iyonlarının uzaklaştırılma sonuçları Sekil 3.29, Şekil 3.30 ve Şekil 3.31’de gösterilmiştir. Cu(II)-Cd(II) (Şekil 3.29), Ni(II)-Cd(II) (Şekil 3.30) ve Cu(II)-Ni(II)-Cd(II) (Şekil 3.31) gibi ikili ve üçlü karışımlarda Cd(II) iyonlarının içinde bulunduğu karışımdaki metal iyonlarına göre %85 oranında adsorbe edildiği bulunmuştur.



Şekil 3.29. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Cu(II)-Cd(II) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu (pH = 6; [Cu(II);Cd(II)]= 50 mg/L; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak; aşılama verimi = % 95)



Şekil 3.30. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Ni(II)-Cd(II) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu (pH = 6; [Cd(II);Ni(II)]= 50 mg/L; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak; aşılama verimi = % 95)

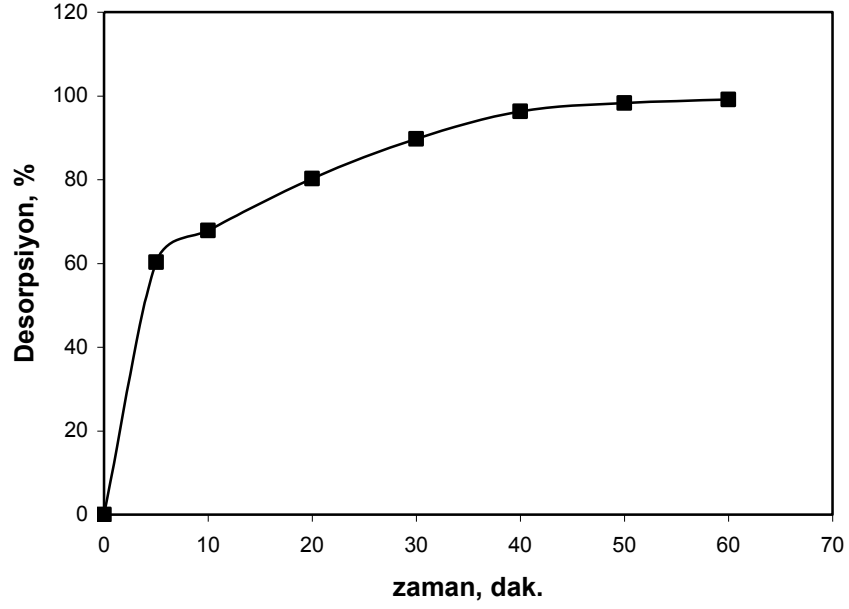


Şekil 3.31. HA-GMA-g-PET lifler üzerine Cu(II)-Ni(II)-Cd(II) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu (pH = 6; [Cu(II);Ni(II);Cd(II)] = 50 mg/L; sıcaklık = 25 °C; süre = 120 dak; aşılama verimi = % 95)

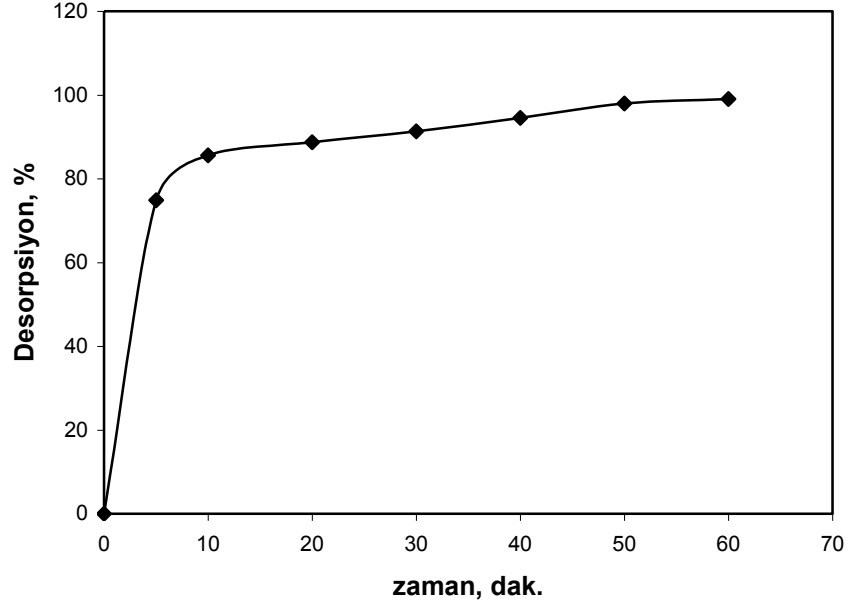
3.7.6. Metal İyonlarının Desorpsiyonu

Adsorpsiyon işleminde kullanılacak olan adsorbanın en önemli özelliklerinden biri tekrar kullanılabilir olmasıdır. Bunun sağlanabilmesi için adsorpsiyon sonrası tutunan maddelerin adsorbandan kolayca uzaklaştırılabilmesi ve aynı adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilmesi gerekmektedir. Bu amaçla HA-GMA-g-PET lif üzerine adsorplanan Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının desorpsiyon özellikleri araştırılarak desorpsiyon değerlerinin zaman ile değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.32, Şekil 3.33 ve Şekil 3.34’te gösterilmiştir. Desorpsiyon yönteminde adsorplanan maddenin maksimum oranda geri kazanılması adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini sağlamaktadır [67]. Adsorbe edilmiş metal iyonları 60 dakikada oda sıcaklığında 25 ml 1M HNO₃ ile kolayca desorbe edilmiştir [38]. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için en yüksek desorpsiyon değerleri sırasıyla % 99, % 99 ve % 98 olarak bulunmuştur. Şekillerden de anlaşılacağı üzere metal iyonlarının desorpsiyonu hızlı bir şekilde olup kısa sürelerde tamamlanmıştır. Desorpsiyon oranının yüksek ve hızlı

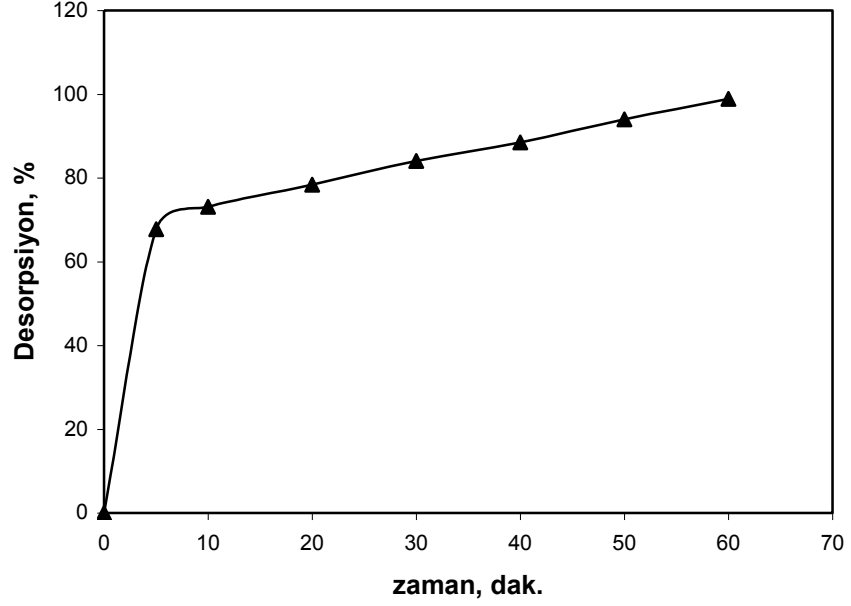
olması önerilen adsorpsiyon mekanizmasını desteklemiştir. Bu desorpsiyon sonucu, HA-GMA-g-PET liflerin ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir [68].



Şekil 3.32. HA-GMA-g-PET lif üzerine adsorbe olmuş Cu(II) iyonlarının desorpsiyonu



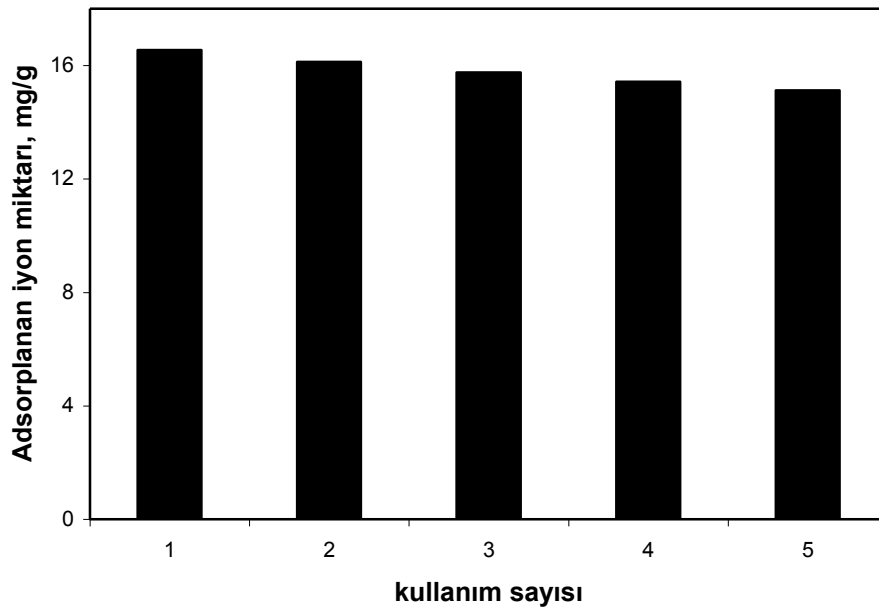
Şekil 3.33. HA-GMA-g-PET lifler üzerine adsorbe olmuş Ni(II) iyonlarının desorpsiyonu



Şekil 3.34. HA-GMA-g-PET lifler üzerine adsorbe olmuş Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu

3.7.7. GMA aşılantı PET Liflerin Tekrar Kullanımı

Yukarıda da bahsedildiği gibi etkin ve ekonomik bir adsorbanın en önemli özelliklerinden biri tekrar tekrar kullanılabilmesidir. HA-GMA-g-PET lifin adsorban olarak tekrar tekrar kullanılmasının Cd(II) iyonunun adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi beş kez tekrarlanmış ve elde edilen sonuçlar şekil 3.35'te gösterilmiştir. Beş kez tekrarlanma sonucu adsorplanan Cd(II) metal iyonu miktarında yaklaşık %9'luk bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar HA-GMA-g-PET liflerin Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği yüksek, uygun bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



şekil 3.35. HA-GMA-g-PET liflerin Cd(II) iyonu için tekrar kullanımı

([Cd(II)] = 50 mg/L; pH = 6; sıcaklık = 25 °C; aşılama verimi =%95)

4. SONUÇLAR

Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak PET lif üzerine GMA monomeri sulu ortamda aşılmiştir. GMA-g-PET lifin ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılması için aşılmalı PET lif HA'ile fonksiyonlandırılmış, karakterize edilmiş ve adsorban özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. GMA monomeri aşılmalı PET lif yapısının HA ile fonksiyonlandırılmasına sıcaklık, tepkime süresi ve aşılama verimi gibi parametrelerin etkili olduğu görülmüştür.
2. HA-GMA-g-PET lif üzerine Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon sıcaklığı ve iyon başlangıç derişimi gibi çeşitli parametrelerin etkili olduğu görülmüştür.
3. HA-GMA-g-PET lif üzerine maksimum adsorpsiyonun Cu(II) iyonu için pH 5 değerinde Ni(II) ve Cd(II) iyonları için pH 6 değerinde gerçekleştiği bulundu.
4. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının HA-GMA-g-PET lif üzerine adsorpsiyonunun ilk 30 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleştiği, Cu(II) iyonunun 90 dakikada, Ni(II) iyonunun 45 dakikada ve Cd(II) iyonunun 120 dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir.
5. Adsorpsiyon kinetik verilerinin Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlendi.
6. Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının HA-GMA-g-PET lif üzerine adsorpsiyonunun, iyon başlangıç derişimine bağlı olarak arttığı ve Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon miktarlarının sırasıyla 27,76 mg/g, 63,86 mg/g, 66,73 mg/g olduğu görülmüştür.
7. HA-GMA-g-PET lif üzerine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu Cu(II) ve Cd(II) iyonları için Freundlich, Ni(II) iyonları için Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu gözlenmiştir.
8. HA-GMA-g-PET lif üzerine adsorbe edilen Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları 1 M HNO₃ çözeltisi ile %98 oranında desorbe edildiği gözlendi.

9. Cd(II) iyonlarının, ikili (Cu(II)-Cd(II), Ni(II)-Cd(II)) ve üçlü (Cu(II)-Ni(II)-Cd(II)) karışımlardan seçimli olarak %85 oranında uzaklaştırıldığı belirlendi.
10. HA-GMA-g-PET lifin tekrar kullanımı amacıyla beş kez adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi yapıldı. 5 tekrar kullanım sonucunda adsorplanan metal iyonu miktarının %9 azaldığı görüldü.
11. Sentezlenen adsorbanın oldukça toksik bir iyon olan Cd(II) iyonlarına seçicilik göstermesi önemli bir özelliktir. Adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilmesi sayesinde sentezlenen materyalin alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kaya, S., Pirinçci, I. ve Bilgili, A., Çevre Bilimi ve Çevre Toksikolojisi, Medisan Yayın Serisi, Ankara, 1998.
- [2] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri-I. İTÜMetalurji dergisi, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf (Erisim tarihi:12.10.2011)
- [3] Adriano, D. C., Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2001.
- [4] Aydın, M. E., Senar, Ö. ve Sarı, S., Ağır Metallerin Doğal Killerle Uzaklaştırılması, 1. Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim, Sivas, s. 1-7, 2004.
- [5] McKay, G., Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA, 1996.
- [6] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Yayımlandığı Resmi Gazete Tarihi: 31 Aralık Cuma 2004. Sayı: 25687.
- [7] Siegel, F. R., Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2002.
- [8] Filiz, E., Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- [9] <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs5.html>. (Erisim tarihi:15.09.2011)
- [10] Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A., İzgi, B., Nikel(II) iyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile Giderilmesi, ÇEV-KOR, 12, 46, 38-42, 2003.
- [11] Patterson, J.W., Industrial Wastewater Treatment Technology, Butterworth Publishers, USA, 1985.
- [12] Guo, X., Zhang, S., Shan, X., Adsorption of metal ions on lignin., J. Hazard. Mater., 151, 134-142, 2008.
- [13] Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P., Bioresource Tech., 6017, 99, 2008.
- [14] Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N., Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash, Water Research, 9, 7, 869-873, 1985.
- [15] Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R., Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater, Bioresource Technology, 86, 2, 147-149, 2003.

- [16] Wilson, K., Yang, H., Seo, CW., Marshall, WE., Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells, *Bioresource Technology*, 97, 2266-2270, 2006.
- [17] El-Ashtouky, E.-S.Z., Amin, N.K., Abdelwahab, O., Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination*, 223, 1-3, 162-173, 2008.
- [18] Eroğlu, V., *Atıksuların tasfiyesi*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 2002.
- [19] Baruth, E. E., *Water Treatment Plant Desing*, McGraw-Hill, 2005
- [20] Wang, L. K., Hung, Y. T., and Shammaş, N. K., *Physicachemical Treatment Processes*, Humana Press, Totowa, New Jersey, 2005.
- [21] Brower, J.B., Ryan, R.L., and Pazirandeh, M., Comparison of Ion-Exchange Resins and Biosorbents for the Removal of Heavy Metals from Plating Factory Wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (10), 2910–2914, 1997.
- [22] Yurlova, L., Kryvoruchko, A., Kornilovich, B., Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, *Desalination* 144, 1-3, 255-260, 2002.
- [23] Duran, M. ve Demirer, G.N., *Su Arıtımında Temel İşlemler*, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Ankara, 1997.
- [24] İmamoğlu, M., Pirinç kabuğundan yapılmış aktif karbon üzerinde Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 1996.
- [25] Tchobanoglous, G., Burton, F.L., *Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and Reuse*. 756-759. 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore, 1991.
- [26] Mackee, J.E., Honold, W.W., *Water Quality Criteria*. 166-169. The Resources Agency of California State Resources Centre Board, California, 1978.
- [27] Reed B.E., Matsumoto, M.R., ‘Modelling cadmium adsorption by activated carbon using the langmuir and freunchlich isotherm expressions’ *Seperation Science and Technology*, 28(13-14), 2179-2195, 1993.
- [28] Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J., Metal removal from wastewater using peat, *Water Research* 34, 16, 3907-3916, 2000.
- [29] Freundlich, H.M.F., *Über die adsorption in losungen*, *Z. Phys. Chem. A*, 57, 385, 1906.

- [30] Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc., 38(11), 2221, 1916.
- [31] Sarıkaya Y., Fizikokimya. 435-445. Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 1993.
- [32] Alyüz, B. and Veli, S., Low-Cost Adsorbets Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment, Journal of Engineering and Natural Sciences,3, 94-105, 2005.
- [33] Wassana Yantasee, Yuehe Lin, Glen E. Fryxell, Kentin L. Alford, Brad J. Busche, and Christian D. Johnson, Selective Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions Using Fine-Grained Activated Carbon Functionalized with Amine, Ind.Eng. Chem. Res., 43 (11), 2759–2764,2004.
- [34] Raman B., Shiv O. P., B. K. Simpson, Removal of Selected Metal Ions from Aqueous Solutions Using Chitosan Flakes, Separation Science and Technology 35, 4, 2000.
- [35] Moralı, N., Çağın, V. ve İmamoğlu, İ., Klinoptilolit Kullanarak Atıksulardan Ağır Metal (Çinko, Kurşun) Gideriminin İncelenmesi, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-26 Kasım, İTÜ, s. 292-300, 2005.
- [36] Reyad Shawabkeh, Adnan Al-Harashsheh, Malik Hami, Abdelaziz Khlaifat, Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater, Fuel 83, 7-8, 981-985, 2004.
- [37] K. P. Yadava, B. S. Tyagi, V. N. Singh Effect of temperature on the removal of lead (II) by adsorption on China clay and wollastonite, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 51, 1, 47–60, 1991.
- [38] C.A. Ríos, C.D. Williams, C.L. Roberts, Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites, Journal of Hazardous Materials 156, 1-3, 23-35, 2008.
- [39] Celik, A., Demirbaş, A., Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions via Adsorption onto Modified Lignin from Pulping Wastes Energy Sources 27, 12, 2005.
- [40] Yongjie Xue, Haobo Hou, Shujing Zhu , Competitive adsorption of copper (II), cadmium (II), lead (II) and zinc (II) onto basic oxygen furnace slag, Journal of Hazardous Materials 162, 1, 391-401, 2009.
- [41] Bulut, Y., Tez, Z., Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, Journal of Environmental Sciences 19, 2, 160-166, 2007.

- [42] Wei Zheng, Xiao-ming Li, Qi Yang, Guang-ming Zeng, Xiang-xin Shen, Ying Zhang, Jing-jin Liu, Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste, *Journal of Hazardous Materials* 147, 1-2, 534-539, 2007.
- [43] Xiaomin Li, Yanru Tang, Xiuju Cao, Dandan Lu, Fang Luo, Wenjing Shao, Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317, 1-3, 512-521, 2008.
- [44] Saçak, M., *Lif Kimyası, Ankara Üniversitesi Yayınları*, 18, Ankara, (1994).
- [45] Pradhan, A.K., Pati, N.C., Nayak P.L., Grafting vinyl monomers onto polyester fibers. VI. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto PET fibers using tetravalent cerium as initiator. *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 1873-1881, 1982.
- [46] Coşkun, R., Soykan, C., and Saçak, M., Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber, *React. Funct. Polym.*, 66, 599, 2006.
- [47] Coşkun, R., Soykan, C., and Saçak, M., Adsorption of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber, *Sep. Puri. Technol.*, 49, 107, 2006.
- [48] Arslan, M., Use of 1,6-diaminohexane-functionalized glycidyl methacrylate-g poly(ethylene terephthalate) fibers for removal of acidic dye from aqueous solution, *Fibers and Polymers* 11(2), 177-184, 2010.
- [49] Hsieh, Y.L., Shinawatra, M., Castillo, M. D., Postirradiation polymerization of vinyl monomers on poly(ethylene terephthalate) *Journal of Applied Polymer Science* 31, 2, 509–519, 1986.
- [50] Abdel-Bary, E.M., Sarhan, A.A., Abdel-Razik, H.H., Effect of graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate on the properties of polyester fibers and fabric, *Journal of Applied Polymer Science* 35, 2, 439–448, 1988.
- [51] Sacak, M., Oflaz, F., Benzoyl-peroxide-initiated graft copolymerization of poly(ethylene terephthalate) fibers with acrylic acid, *Journal of Applied Polymer Science* 50, 11, 1909–1916, 1993.
- [52] Sacak, M., Sertkaya, F., Talu, M., Grafting of poly(ethyleneterephthalate) fibers with methacrylic acid using benzoyl peroxide, *Journal of Applied Polymer Science* 44, 10, 1737–1742, 1992.
- [53] Sanli, O., Ünal, H.İ., Graft Copolymerization of 2-Hydroxy Ethyl Methacrylate On Dimethyl Sulfoxide Pretreated Poly(Ethylene Terephthalate) Films Using Benzoyl Peroxide, *Journal of Macromolecular Science, Part A* 39, 5, 2002.

- [54] Rao, K. N., Rao, M. H., Lokhande, H. T., Mody, N. R., Jog, A. G., Grafting onto polyester fibers. Kinetics of grafting of acrylic acid, acrylonitrile, and vinylacetate onto polyester fibers, *Journal of Applied Polymer Science* 23, 7, 2133–2138, 1979.
- [55] Arslan, M., Yiğitoğlu, M., Use of Methacrylic Acid Grafted Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers for Removal of Basic Dyes From Aqueous Solution., *J. Appl. polym.Sci.* 110:30-38, 2008.
- [56] Arslan, M., Yiğitoğlu, M., Use of 4-Vinylpyridine and 2-Hydroxyethylmethacrylate Monomer Mixture Grafted Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers for Removal of Congo Red from Aqueous Solution, *e-Polymers*, 016, 1-15, 2008.
- [57] Arslan M. “Preparation and application of glycidyl methacrylate and methacrylic acid monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fibers for removal of methylene blue from aqueous solution” , *J. App. Poly. Sci.* 119(5), 3034-3042, 2011.
- [58] Yiğitoğlu, M., Arslan, M. Adsorption Behaviour of Methylene Blue From Aqueous Solution On Poly(Ethylene Terephthalate)-g-4-Vinylpyridine 2-Hydroxyethylmethacrylate Fibers, *e-Polymers*, 55, 1-16, 2007.
- [59] Temoçin, Z., Yiğitoğlu, M., Studies on Selective Uptake of Hg(II) and Pb(II) by Functionalized Poly(ethylene terephthalate) Fiber with 4-vinly pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate, *Water Air Soil Pollut*, 210: 463-472, 2010.
- [60] Arslan M., “Preparation and Use of Amine-Functionalized Glycidyl Methacrylate-g-Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers for Removal of Chromium(VI) From Aqueous Solution”, *Fibers and Polymers* 11(3), 325-330, 2010.
- [61] Yiğitoğlu, M., Arslan, M., Selective removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions including Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions by 4-vinly pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber, *Journal of Hazardous Materials* ,166: 435-444, 2009.
- [62] Yiğitoğlu, M., Arslan, M., Şanlı, O., and Ünal, H.İ., Adsorption Behaviour of Copper (II) Ion from Aqueous Solutions on 4- Vinyl Pyridine Grafted Poly (Ethylene terephthalate) Fibers), *Journal of Biology and Chemistry*, 31, 133-143, 2002.
- [63] Arslan, M., Temoçin, Z., and Yiğitoğlu, M., Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solutions Using Sporopollenin, *Fresenius Enviromental Bulletin* , 13,7,616-619, 2004.

- [64] Coşkun, R., Soykan, C., Lead(II) Adsorption from Aqueous Solution by Poly(ethylene terephthalate)-g-Acrylamide Fibers, *Journal of Polymer Research*, 13: 1–8, 2006.
- [65] Ciardelli, G., Corsi, L., Marucci, M., Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resour. Conserv. Recycl.*, 31, 189-197, 2000.
- [66] Namasivayam, C., Arasi, D. J. S. E., Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, 34, 401-417, 1997.
- [67] Temoçin, Z., Bazı Ağır Metal İyonlarının Mikroorganizma İmmobilize Edilmiş Ponza Taşına Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2000.
- [68] Morris, J.C., Weber, W.J., Removal of biologically resistant pollutants from wastewaters by adsorption, *First International Conference on Water Pollution*, 115-118, 1962.
- [69] Coşkun, R., Soykan, C., Preparation of amidoximated polyester fiber and competitive adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution onto this fiber, *J. App. Poly. Sci.*, 112, 3, 1798-1807, 2009