



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CYANEX-923 İMMOBİLİZE
EDİLMİŞ POLİESTER FİBER
İLE SULU ÇÖZELTİLERDEKİ
Cr⁶⁺ NİN GİDERİLMESİ

Ayşe KARADEMİR

YÜKSEK LİSANS

Şubat-2016

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Ayşe KARADEMİR

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CYANEX-923 İMMOBİLİZE EDİLMİŞ POLİESTER FİBER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEKİ Cr⁶⁺ NİN GİDERİLMESİ

Ayşe KARADEMİR

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali TOR

2016, 37 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ali TOR

Doç. Dr. Senar AYDIN

Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada, Cyanex 923 immobilize edilmiş poliester fiber ile sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderimi incelenmiştir. Cyanex 923 immobilize edilmiş poliester fiber (*Cyanex 923@PEF*) basit çözücü buharlaştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve temas açısı ölçümleri kullanılarak hazırlanan *Cyanex 923@PEF* karakterize edilmiştir. Poliester fiberin maksimum Cyanex 923 emme kapasitesinin 0.840 mmol/g olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan *Cyanex 923@PEF* ile kesikli adsorpsiyon sisteminde Cr(VI) giderimi çalışmaları yapılmıştır. En iyi Cr(VI) giderimi pH 1.0' de elde edilmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde dengeye gelme süresinin 60 dakika olduğunu görülmüştür. İzoterm analizleri, Freundlich izotermine kıyasla, adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modellerine daha iyi uyduğunu göstermiştir. *Cyanex 923@PEF*'in Langmuir sorpsiyon kapasitesi 0.450 mmol/g'dir. ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri, *Cyanex 923@PEF* ile Cr (VI) adsorpsiyonunun ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğunu göstermiştir. Rejenerasyon çalışmaları, hazırlanan *Cyanex 923@PEF*'nin adsorpsiyon kapasitesinde bir değişiklik olmadan Cr (VI)'nin giderimi için en az üç kez kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Elde edilen tüm sonuçlar, hazırlanan *Cyanex 923@PEF*'nin sudan Cr (VI) giderimi için başarılı bir şekilde kullanılabilir olduğu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliester fiber; Ekstraktant emdirme; Cyanex 923; Krom (VI); Adsorpsiyon

ABSTRACT

MS THESIS

REMOVAL OF Cr^{6+} FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING CYANEX-923 IMMOBILIZED POLYESTER FIBER

Ayşe KARADEMİR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY

THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE OF PHILOSOPHY IN
ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Ali TOR
2016, 37 Pages

Jury

Prof. Dr. Ali TOR
Assoc. Prof. Dr. Senar AYDIN
Assoc. Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

In this study, the removal of Cr(VI) from aqueous solutions by using Cyanex 923 (extractant)-impregnated polyester fiber (*Cyanex 923@PEF*) was investigated. The Cyanex 923 impregnated polyester fiber sheet (*Cyanex 923@PEF*) was prepared via a simple solvent evaporation method and it was characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and contact angle measurements. It was found that maximum Cyanex 923 loading capacity of polyester fiber was 0.840 mmol/g. Maximum removal of Cr(VI) was obtained at pH 1.0. The batch sorption experiments showed that equilibrium time was 60 minutes. Isotherm analyses showed that the Langmuir and Redlich-Peterson isotherm models better represented the all sorption data in comparison to Freundlich isotherm. The Langmuir sorption capacities of *Cyanex 923@PEF* for Cr(VI) was 0.450 mmol/g. Thermodynamic parameters including ΔG° , ΔH° and ΔS° indicated that sorptions of Cr(VI) by *Cyanex 923@PEF* are exothermic and spontaneous process. The regeneration studies also showed that *Cyanex 923@PEF* could be reused at least three times for removing Cr(VI) from water. Overall results corroborated that developed *Cyanex 923@PEF* can be successfully used in order to remove Cr(VI) from water.

Keywords: Polyester fiber; Extractant impregnation; Cyanex 923; Chromium(VI); Adsorption.

ÖNSÖZ

Bu çalışma süresince her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan, ayrıca göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam sayın Prof. Dr. Ali Tor' a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu yardımlarından dolayı Arş. Gör. Ömer Kazak'a da ayrıca teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe KARADEMİR

KONYA-2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Önemi.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Kromun Fiziko-Kimyasal Özellikleri	2
2.2. Kromun Endüstride Kullanımı	3
2.3. Ağır Metaller ve Krom Metalinin Kaynakları	4
2.4. Kromun Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	6
2.5. Sulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri	7
2.6. Adsorpsiyon	9
2.6.1. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler.....	10
2.6.2. Adsorpsiyon Mekanizması ve Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	10
2.6.3. Adsorpsiyon İzotermi	11
3. MATERYAL METOD	14
3.1. Deneylede Kullanılan Adsorbent ve Kimyasal Maddeler	14
3.2. Cyanex 923 İmmobilize Edilmiş Poliester Fiberin (<i>Cyanex 923@PEF</i>) Hazırlanması	14
3.3. Kesikli Adsorpsiyon Deneylede	15
3.4. Cyanex 923@PEF Karakterizasyon Çalışmaları	16
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	17
4.1. Karakterizasyon Çalışmaları	17
4.1.1. <i>Cyanex 923@PEF</i> ' in FT-IR Spektrumları	17
4.1.2. SEM Görüntüleri.....	18
4.1.3. Temas Açısı Ölçümleri	19
4.2. Adsorpsiyon Deneylede.....	19
4.2.1. Çözelti pH' sının Etkisi.....	19
4.2.2. PEF'in Tutabileceği <i>Cyanex 923</i> Miktarının Belirlenmesi.....	21
4.2.3. Temas Süresinin Etkisi	22
4.2.4. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi ve İzoterm Analizleri	23
4.2.5. Sıcaklık Etkisi	29
4.2.6. PEF@ <i>Cyanex 923</i> ' in Rejenerasyonu ve Tekrar Kullanılabilirliği	30
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	31
KAYNAKLAR	32
ÖZGEÇMİŞ	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Santigrat derece
mg	: Miligram
g	: Gram
mL	: Mililitre
L	: Litre
µm	: Mikrometre
M	: Molar

Kısaltmalar

Cr	: Krom
UV	: Ultra-viyole
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroskopisi
PEF	: Polyester fiber
ICDA	: International Chromium Development Association
µg/g	: Mikrogram/gram (ppm)
ppm	: Part Per Million, Milyonda bir kısım
Cyanex 923@PEF	: Cyanex 923 immobilize edilmiş polyester fiber

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı

Şekil 2.2. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları

Şekil 2.3. Krom bileşiklerinin genel olarak canlı bünyesine alınması ve birikme yolları

Şekil 4.1. a- Blank PEFS spektrumları, b- Cyanex 923 spektrumunu, c- PEFS @ Cyanex 923 spektrumunu

Şekil 4. 2. Blank PEF (a) ve Cyanex 923@PEF (b) SEM görüntüleri

Şekil 4.3. *Cyanex 923@PEF* ile Cr(VI) giderimi üzerine çözelti pH'ının etkisi (Cr(VI) konsantrasyonu: 0.481 mmol/L, *Cyanex923@PEF* miktarı, ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.061 (\pm 0.006)$ mmol/g PEF): 10.5 g/L, temas süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 150 rpm ve sıcaklık: 25 ± 1 °C).

Şekil 4.4. Emdirme çözeltisinin Cyanex 923 konsantrasyonuna göre PEF'in tutabileceği Cyanex 923 miktarı

Şekil 4.5. *Cyanex923@PEF* ile Cr (VI)'nın adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Cr (VI) konsantrasyonu: 1.789 mmol/L, *Cyanex923@PEF* miktarı, ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.840 (\pm 0.091)$ mmol/g PEF): 10.5 g / L, çözeltinin pH: 1.0 (± 0.1), karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 ± 1 °C).

Şekil 4.6. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun giderime olan etkisi ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.840 (\pm 0.091)$ mmol/g PEF): 10.5 g / L, çözeltinin pH: 1.0 (± 0.1), temas süresi 60 dakika, karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 ± 1 °C).

Şekil 4.7. *Cyanex923@PEF* ile Cr (VI) sorpsiyonu için doğrusal olmayan Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modelleri ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.840 (\pm 0.091)$ mmol/g PEF: 10.5 g / L, çözeltinin pH: 1.0 (± 0.1), temas süresi; 60 dakika, karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 ± 1 °C).

Şekil 4.8. Kc'nin farklı sıcaklık değerleri ile değişimi (Cr (VI) konsantrasyonu: 1.789 mmol / L, ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.840 (\pm 0.091)$ mmol/g PEF): 10.5 g / L, çözeltinin pH: 1.0 (± 0.1), temas süresi: 60 dakika, karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 ± 1 °C).

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Farklı krom bileşiklerinin fiziksel özellikleri

Çizelge 2. Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Çizelge 3. Atık su arıtımında kullanılan yöntemler ve avantaj/dezavantajları

Çizelge 4. PEF@Cyanex 923 ile sulu çözeltiden Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm sabitlerine ait değerler.

Çizelge 5. Cr(VI) gideriminde kullanılan farklı adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.

1. GİRİŞ

Dünyada teknolojinin ve sanayileşmenin hızla gelişimiyle beraber ağır metallerin çevreye yayılımı da hızla artış göstermiştir. Sanayinin çeşitli alanlarında kullanılan metaller, atıksularla ve diğer kirletici emisyonlarla çevreye yayılmakta ve genelde doğada birikmektedirler. Havada, suda ve toprakta sürekli bir döngü halinde bulunan ve canlılara zehirli etkileri olan metaller, su kirleticileri arasında da önemli bir yer tutmaktadırlar. Su kaynaklarını kirleten ağır metaller, çevrede ve canlıların bünyesinde yağlı dokularda birikme özelliği göstermeleri, zehirli özelliğe sahip olmaları ve çeşitli sağlık sorunlarına sebep olmalarından dolayı öneme sahiptir ve uygun teknikler ile sulardan mutlaka arıtılmaları gerekir.

Ağır metallerin çevreye yayılımında etkili olan endüstriyel faaliyetler arasında metal kaplama, deri işleme, demir-çelik sanayi, gübre, tekstil vb. gibi faaliyetler yer almaktadır. Bu faaliyetler sonucunda, çevreye bırakılan ve zehirli özelliğe sahip olan ağır metaller arasında Hg, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn ve Cu en çok karşılaşılan metallerdir. Ülkemizde kontrolsüz sanayileşme ile birlikte yeterince arıtım yapılmadan alıcı ortamlara deşarj edilen atıksularda bulunan bu ağır metallerin giderilmesi çevre sağlığı açısından önem taşımaktadır.

1.1. Çalışmanın Önemi

Krom(Cr) birçok endüstri dalında kullanılmakta ve endüstriyel deşarjlar ile çevreye karışmaktadır. Çevre sağlığına olabilecek zararlı etkilerinden dolayı dikkat edilmesi gereken metaller arasında yer alan kromun çevre numunelerinde en çok karşılaşılan oksidasyon basamakları Cr(III) ve Cr(VI)'dır. Bu formlardan Cr(VI) daha fazla toksik etkiye sahiptir (Cotton, ve ark.,1988). Bu sebepten dolayı, Cr(VI)'nın çevre numunelerinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Tez çalışmasının amacı, Cr(VI) için kullanılan ve ticari bir ekstraktant olan Cyanex-923'ün poliestere fiber (PF) yapısına emdirilmesi (immobilize edilmesi veya tutturulması) ve elde edilecek *Cyanex 923@PEF*'nin kesikli adsorpsiyon tekniğine göre sudaki Cr(VI)'nin gideriminde adsorbent olarak kullanılabilme potansiyelinin araştırılmasıdır.

Cr(VI)'nin su ortamından uzaklaştırılması amacıyla en çok kullanılan metotlar, solvent ekstraksiyonu (Lo ve Shiue, 1998; Venkateswaran ve Palanivelu., 2004), iyon değiştirici reçineler ile sorpsiyon (Pehlivan ve Çetin, 2009), adsorpsiyon (Gupta ve ark.,

2001), iyon değiştirici membranların kullanıldığı Donnaz diyaliz (Çengelolu ve ark., 2003) ve elektrodializ (Tor ve ark., 2004), aktive edilmiş kompozit membranlar (Arslan ve Ark., 2009) ile taşıma ve uzaklaştırma ve nanofiltrasyon (Hafiane ve ark., 2000) sayılabilir.

Cyanex-923, fosfin oksitler karışımı [Dioktil-monoheksil fosfin oksit (%40-44), monooktildiheksil fosfinoksit (%28-32) ve tri-n-oktilfosfin oksit (%12-16)] olup, Cr(VI)'nin destekli sıvı membranlar (Alguacil ve ark., 2004) ve aktive edilmiş kompozit membranlar (Arslan ve ark., 2009) ile su ortamından uzaklaştırılmasında daha önce kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmalarına göre, Cyanex-923'ün poliester fiber yapısına fiziksel olarak immobilizasyonu ve sudaki Cr(VI)'nin gideriminde kullanımı ile ilgili henüz bir çalışma yapılmamıştır. Bu sebepten dolayı, tez çalışmasında Cyanex-923, poliester fiber yapısına immobilize edilmiş ve kesikli adsorpsiyon tekniği ile su ortamından Cr(VI)'nin gideriminde kullanılma potansiyeli araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAşTIRMASI

2.1. Kromun Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Krom havada kolay kararma özelliği olmayan, mavi-gri görünümünde sert bir metaldir. Kimyasal simgesi Cr, atom ağırlığı 51.996 olup, atom numarası 24, erime noktası (1875 °C) oldukça yüksektir (Baykut, 1979). Doğada saf olarak bulunmayan krom, kromit cevherinden veya kromit ile karışık demir cevherinden elde edilmektedir (Kimbrough ve ark., 1999).

En çok bilinen krom bileşikleri alkali kromat ve bikromatlar (sodyum kromat Na_2CrO_4 , sodyum dikromat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, potasyum dikromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), çeşitli kromsülfatlar ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve kromik asitanhidrit (CrO_3) bileşikleridir (Fawell ve ark., 2004). Bileşiklerinde +2, +3 ve +6 değerlikli olarak bulununduğu gibi +1, +4 ve +5 değerlikli olan krom içeren bileşikleri de mevcuttur. Farklı oksidasyon basamaklarında bulunabilen kromun çevrede bulunabilecek kararlılıkta olan oksidasyon türleri sadece Cr(III) ve Cr(VI)'dir. Cr(II), hava ya da sulu ortamda diğer krom bileşiklerine göre daha hızlı bozuna bilen kuvvetli bir indirgendir. Cr(III), oksidasyon basamağının en kararlı formudur çünkü daha düşük ya da yüksek oksidasyon basamaklarına geçerken oldukça fazla enerjiye gereksinim duymaktadır. Cr(VI), oksidasyon basamakları arasında ikinci kararlı haldir ve özellikle asidik ortamlarda kuvvetli yükseltgendir.

Krom türlerinden Cr(IV) ve Cr(V) ise oldukça kararsız olduklarından doğada nadir olarak bulunurlar (Fawell ve ark.,2004).

Çizelge 1. Farklı krom bileşiklerinin fiziksel özellikleri (Fawell, 2004)

Özelliği	Cr	CrCl ₃	K ₂ CrO ₄	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Erime noktası (°C)	1857	1152	968.3	2266	196
Kaynama noktası (°C)	2672			4000	
Çözünürlük (g/l)	Çözünmez	Az çözünür	790	Çözünmez	624
Yoğunluk (g/cm ³)	7.14	2.76	2.73	5.21	2.70

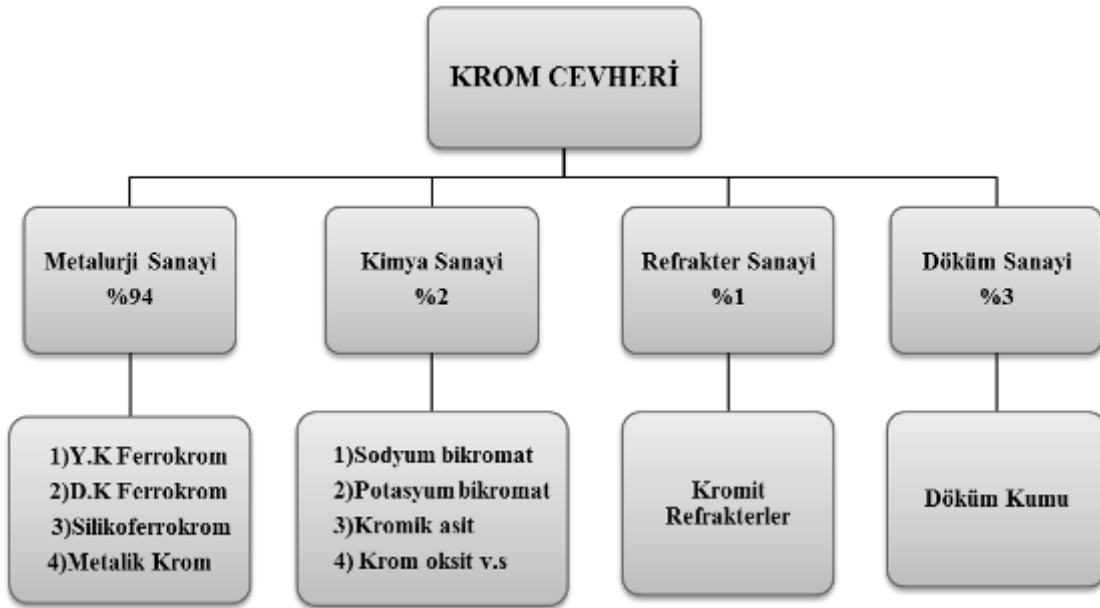
2.2. Kromun Endüstride Kullanımı

Krom, birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmaktadır. Krom cevherinin %94'ü metalurji, %2'si kimya, %1'i refrakter ve %3'ü döküm sanayilerinde kullanılmaktadır (DIE,2004).

Metalurji sanayinde krom; krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, ferrokrom, ferro siliko krom, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde kullanım alanı bulmaktadır. Metalürji endüstrisinde, kromun en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Ferrokrom üretimi, %12-40 krom içeren paslanmaz çelik yapımında ve yüksek karbon içeren ferrokrom şeklinde ilave edilerek ısıya dirençli çelik yapımında kullanılmaktadır. Böylece krom, savunma sanayisinde vazgeçilmez hammaddelerden olmuş ve stratejik öneme sahip hale gelmiştir (Kimbrough et al., 1999).

Krom çeliğe sertlik vermekte, kırılma ve darbelere karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Ayrıca aşınma ve oksitlenme reaksiyonlarına karşı direnç kazandırmaktadır. Tüm bu özellikleri sayesinde çeşitli alaşımları mermi, uçak, denizaltı, top, gemi, silah endüstrisinin destek sistemlerinde kullanılmaktadır (Westbrook,1983).

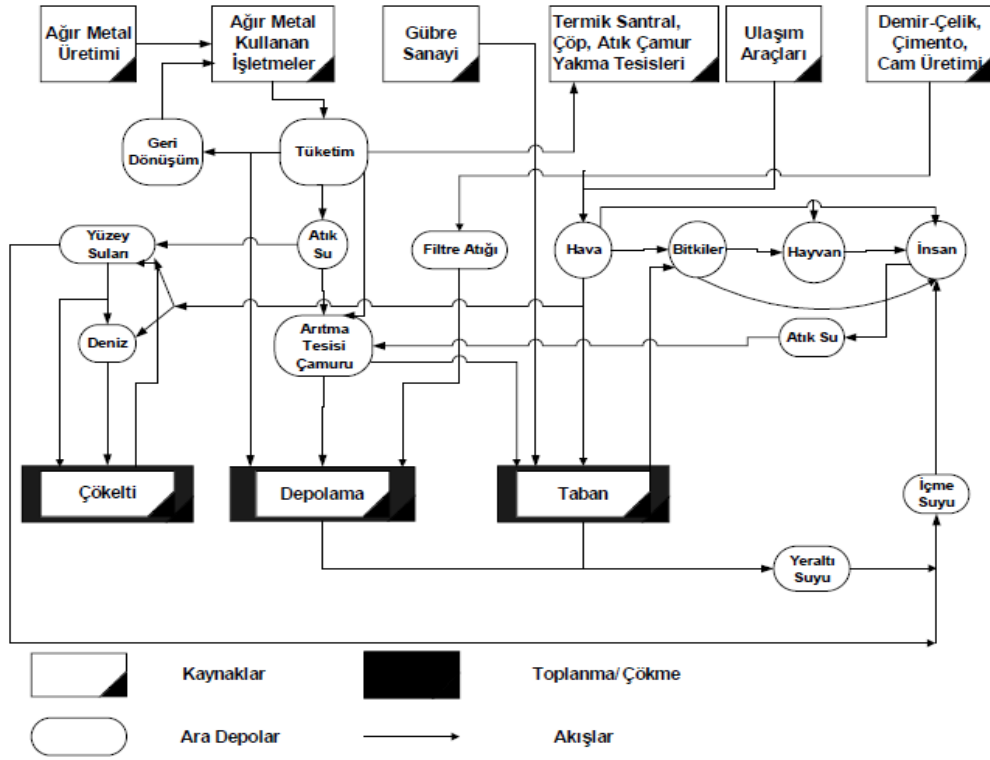
Kimya endüstrisinde de renk maddesi, sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, metal kaplama, deri tabaklama, konserve yapma ajanları, boya maddeleri, parlaticı gereçler, boyalar, organik sentetikler, seramikler, su işleme, sondaj çamuru ve kuru pil imali gibi birçok alanda tüketilir. Krom cevherinin değişik endüstri dallarında başlıca kullanım alanları Şekil 2.1.'de verilmiştir. (Kahvecioğlu ve ark., 2003).



Şekil 2.1. Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı (ICDA,1984)

2.3. Ağır Metaller ve Krom Metalinin Kaynakları

Ağır metallerin çevrede artış göstermesinden etkili olan en önemli endüstriyel faaliyetler termik santraller, cam üretimi, çimento üretimi, demir çelik sanayi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2’ de endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir (Büyükdere, 2001). Çeşitli sektörlerin farklı işlem basamaklarından çevreye verilen ağır metallerin yayını şematik olarak Şekil 2.2’ de verilmiştir (Duffus ve Worth, 1966). Su kaynaklarının kirlenmesinin en önemli sebeplerinden biri olan ağır metaller, alıcı ortamlara, endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıksu deşarjları ile, ayrıca, endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıkların Şekil 2.2’ de belirtilen mekanizmalar ile yeraltı sularına ve yüzeysel sulara geçerler. Böylece yüzeysel su kaynaklarında ve yer altı su kaynaklarında önemli miktarda metal artışı olur (Duffus ve Worth, 1966; Kotas ve ark., 2000; Pantsar Kallio ve ark., 2001, Büyükerkek, 2004).



Şekil 2.2. Şematik olarak ağır metallerin çevrede yayınımları (Duffus ve Worth, 1966).

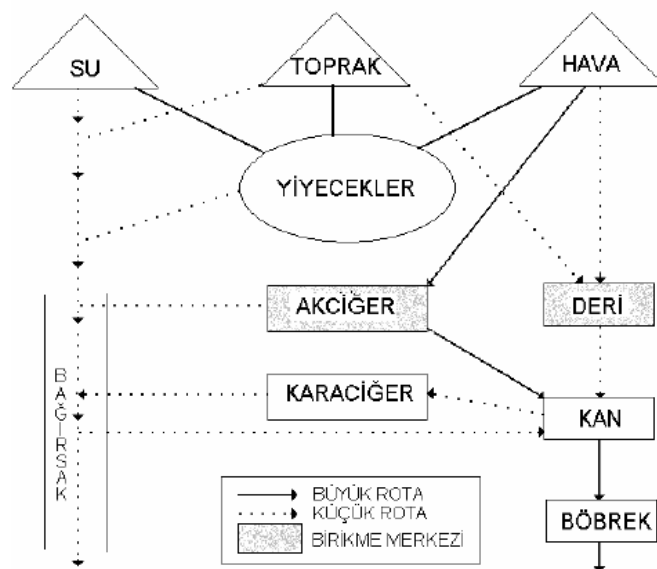
Çizelge 2. Endüstrilerden Atılan Metal Türleri (Büyükdere, 2001)

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Zn
Kağıt, Karton Ve Selüloz Sanayii		X	X		X		X	X	X
Org. Kimyasallar, Petrokimya San.	X	X		X	X		X		X
Alkaliler, klor, inorganik kim San.	X	X		X	X		X		
Gübreler	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Petrol Rafinelerinde	X	X	X	X			X	X	X
Demir Çelik dökümhanelerinde	X	X	X	X	X		X	X	X
Demir Çelik Dışındaki Metal San.	X	X	X		X		X		X
Motorlu taşıt ve Uçak kaplama	X	X	X		X			X	
Cam, Çimento Asbest Üretimi		X							
Tekstil Sanayinde		X							
Deri tabaklamasında		X							
Buhar gücüyle çalışan elekt. Sant.		X							

2.4. Kromun Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Kimbrough ve ark., (1999)' na göre, krom canlı bünyesine solunum, deri ve yutma yoluyla girmektedir (Şekil 2.3). Krom düşük seviyelerde maruz kalındığında burun akmaları, burun kanaması, kaşınma ve üst solunum yollarında problemlere yol açabilmektedir. Buna karşılık, yüksek dozda maruz kalındığında özellikle böbrek ve karaciğer olmak üzere organlarda tahribata yol açmaktadır. Cr(VI), Cr(III)' e kıyasla hücre zarından daha kolay geçtiği için bütün canlılarda toksik etkiye sahiptir. Cr(VI)' nin kuvvetli bir yükseltgen olmasına karşılık Cr(III) yükseltgen özellik göstermemektedir. Cr(VI), insanlarda deri yaralarına, akciğer kanserine, adale ve kaslarda hastalıklara yol açar. Bu sebepten dolayı, Cr(VI)' nin çevre numunelerindeki analizi daha önemli olup, Cr(III)' e göre daha problemlili krom formu olarak kabul edilmektedir (Kimbrough ve ark., 1999).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme suyunda Cr(VI) için sınır konsantrasyonu 0.05 mg/L olarak belirlenmiştir (WHO, 1988). Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) tarafından Cr(VI) için içme suyunda belirtilen sınır değer 0.011 mg/L iken (EPA, 1999), Türk Standartları'na göre içme sularında bulunmasına izin verilen maksimum Cr(VI) konsantrasyonu 0.050 mg/L'dir (TSE 266, 1984). Amerika Besin ve İlaç Kontrol Teşkilatı (FDA) tarafından besinler ile birlikte alınmasına müsaade edilen toplam krom miktarı ise 0.120 mg/gün olarak belirlenmiştir (FDA, 1999).



Şekil 2.3. Krom bileşiklerinin genel olarak canlı bünyesine alınması ve birikme yolları (Kimbrough ve ark., 1999).

2.5. Sulardan Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Sulardan ağır metallerin giderilmesi için iyon değiştirme, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır (Göde, 2002). Bunun yanında, solvent ekstraksiyonu ve ultrafiltrasyon gibi diğer yöntemler genelde daha pahalı yöntemlerdir.

Atık su arıtımında kullanılan bazı yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 3’ de verilmiştir.

Çizelge 3. Atık su arıtımında kullanılan yöntemler ve avantaj/dezavantajları (Uzunoglu.,2014)

Fiziksel/Kimyasal Metod	Avantaj	Dezavantaj
Fotokimyasal	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Çamur oluşumu yok 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Yan ürün oluşumu
Elektrokimyasal	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Metali geri kazanma 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Yüksek derişim için etkin ▪ Elektrik enerjisinin fazla kullanımı
Membran filtrasyon	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bütün boyar madde giderimleri 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Atık çamur oluşması
Ters osmoz	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Saf atık (Geri dönüşüm için) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Yüksek basınç ▪ Membran boyutu önemli ▪ Pahalı
İyon değişimi	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Verimli ▪ Saf atığın geri dönüşümünün mümkün olması 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Taneciklere duyarlı olması ▪ Reçinelerin pahalı olması ▪ Küçük ölçekli uygulama
Kimyasal çöktürme ve filtrasyon	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Basit ▪ Ekonomik 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Yüksek derişim için zor ayrılma ▪ Atık çamur oluşması

Ultrafiltrasyon tekniğinde, enerji tüketiminin yüksek olması, solvent ekstraksiyon tekniğinde ise genelde emülsiyon oluşumu ve atık solvent oluşumu problemleri en önemli dezavantajları oluşturmaktadır (Hafiane ve ark., 2000). Son yıllarda, su ortamındaki Cr(VI)’nın giderimi için sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine alternatif olarak sıvı-katı ekstraksiyon yöntemleri de geliştirilmiştir. Bunun için, Cr(VI) ile kompleks yapabilecek bir ekstraksiyon kimyasalı polimerik bir yapı üzerine/içine

tutturularak adsorbent olarak kullanılmaktadır. Böylece, sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde belirtilen emülsiyon oluşumu ve atık solvent oluşumu gibi dezavantajlar ortadan kaldırılmaktadır. Özcan ve ark., (2010)' nın yapmış olduğu çalışma bu tür uygulamaya örnek olarak verilebilir. Bu çalışmada, Cyanex 923 içeren polisülfon mikrokapsüller solvent buharlaştırma yöntemiyle hazırlanarak, sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin, FT-IR, SEM ve TGA teknikleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Maksimum Cr(VI) gideriminin pH 1' de Cynanex 923/polisülfon oranının 1 olduğu durumda gerçekleştiği görülmüştür. Gerekli temas süresinin 30 dakika olduğu ve Cr(VI) sorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir.

Atık sulardaki kromun giderilmesinde en fazla kullanılan yöntemler, iyon değiştirici membranların kullanıldığı Donnaz diyaliz (Çengelöglu ve ark., 2003), solvent ekstraksiyonu (Lo ve Shiue, 1998), iyon değiştirme (Pehlivan ve Çetin, 2009), adsorpsiyon (Gupta ve ark., 2001), elektrodializ (Tor ve ark., 2004), aktive edilmiş kompozit membranlar (Arslan ve Ark., 2009) ile taşıma ve uzaklaştırma ve nanofiltrasyon (Hafiane ve ark., 2000) şeklinde sıralanabilir.

Atık suların içerisinde yer alan Cr(VI) bileşiklerini giderimi için, iyon değiştirme tekniğinde anyon değiştirici reçineler (Gupta ve ark., 2001), donnaz diyaliz ve elektrodializ tekniklerinde ise anyon değiştirici membranlar kullanılmaktadır (Çengelöglu ve ark., 2003; Tor ve ark., 2004). Reçine veya membran tarafından tutulan iyonların uzaklaştırılıp reçinenin veya membranın yeniden kullanılabilmesi için rejenerasyon işlemi uygulanır. Anyon değiştirici reçineler ve membranlarda en yaygın kullanılan rejenerantlar sodyum hidroksit veya sodyum klorürdür. Son yıllarda gerçekleştirilen aktive edilmiş kompozit membranlar ile Cr(VI) taşınması-giderimi çalışmaları, Cr(VI) ile kompleks yapabilecek bir ekstraktantın membran yüzeyine kaplanması ve alıcı-besleme faz şartlarının optimize edilerek taşıma-giderim işleminin gerçekleştirilmesi prensibine dayanmaktadır (Arslan ve ark., 2009).

Kimyasal indirgeme tekniğinde, Cr(VI) bileşikleri indirgeyici özellikteki kimyasallar kullanılarak, Cr(III)' e indirgenir. Bu yöntem ile Cr(VI)' nın Cr(III)' e indirgenen miktarı, kullanılan indirgeyici bileşiğe ve reaksiyonun özelliklerine göre değişmektedir (Göde, 2002).

Nanofiltrasyon tekniği, arıtılacak suyun yarı geçirgen bir membrandan basınç kullanarak geçirilmesi ve bu işlem sırasında Cr(VI)' nın membran tarafından geçişine izin verilmeyerek tutulması prensibine dayanan bir prosestir. Basınçlı membran

teknolojilerinde, uygun hidrolik kapasitenin sağlanabilmesi için membranlar genellikle paralel olarak, daha verimli bir arıtım gerçekleştirmek amacıyla da seri bağlı olarak çalıştırılabilir. Arıtma verimi, kullanılan membranın özelliklerine ve işletme şartlarına bağlı olarak değişmektedir (Hafiane ve ark., 2000).

Son yıllarda yapılan adsorpsiyon tekniği ile Cr(VI) giderimi çalışmalarında, düşük maliyeti, kolay bulunabilirliği ve kolay kullanımı gibi sebeplerden dolayı adsorbent olarak genelde kil, sanayi atıkları, zirai atıklar veya lignoselülozik maddeler kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak; kil (Benhammou ve ark., 2005), alüminyum üretimi sonucu atık olarak açığa çıkan kırmızı çamur (Pradhan ve ark., 1999), formaldehitte muamele edilmiş pirinç kabuğu (Bishnoi ve ark., 2004), atık çay (Malkoç ve ark., 2006), prina (Malkoç ve ark., 2007), meşe ağacı talaşı (Argun ve ark., 2007), shala ağacı (Baral ve ark., 2006), tesbih ağacı yaprağı tozu (Venkateswarlu, 2007) verilebilir.

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir sıvı veya gaz fazda bulunan moleküllerin, bir katı yüzeyinde tutunması işlemi olarak ifade edilebilir. Katı yüzeyinde tutulan maddeye “adsorblanan madde veya adsorbat”, üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise “adsorbent veya adsorban” ismi verilmektedir.

Adsorbatın, adsorbent yüzeyinde tutulmasını sağlayan kuvvete göre adsorpsiyon prosesi, “fiziksel adsorpsiyon” ve “kimyasal adsorpsiyon” olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorbent arasında Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan zayıf bir etkileşim söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbat ile adsorbent arasında kuvvetli kimyasal bağların oluşumu vardır.

Adsorpsiyonda sistemi etkileyen bir çok etken bulunur. Bu etkenlerden en önemlileri, adsorbat ve adsorbentin özellikleri, çözücü özellikleri, yüzey etkileşimleri ve sistemin özellikleridir. Adsorbentin yüzey alanının büyüklüğü, adsorpsiyon işleminin en önemli parametresidir. Başka bir ifade ile, adsorbentin yüzey alanı ne kadar büyük olur ise adsorplanan madde miktarı da o kadar fazla olacaktır denilebilir. (Özdemir, F., Ark., 2006).

2.6.1. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

İçme sularının ve atıksuların arıtımında katı-sıvı adsorpsiyonu en çok kullanılan yöntemdir. İçme suyu ve atıksu arıtmada kullanılan adsorpsiyon prosesi genellikle arıtımın en son basamağında kullanılmaktadır (Noll ve ark., 1992).

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla gerçekleştirilmektedir (Şahan,2007):

- Sularda istenilmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- Sudaki deterjan kalıntılarının uzaklaştırılması,
- İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinin verimini olumsuz yönde etkileyebildikleri gibi, sudaki çözünürlükleri yüksek olanlar arıtılmadan tesisten çıkabilirler. Bu tür kirleticilerin alıcı ortamlara verilmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Organik mikro kirleticilerin sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Dezenfeksiyon yan ürünlerinin sudan uzaklaştırılması amacıyla kullanılır.

2.6.2. Adsorpsiyon Mekanizması ve Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon ile ayırma işlemi üç ayrı mekanizmaya dayanmaktadır. Bunlar sterik engele dayanan, dengeye dayanan ve kinetiğe dayanan mekanizmalardır (DO, D.D., 1998).

Sterik engele dayanan ayırma mekanizmasında, adsorbent farklı büyüklüklerde gözeneklere sahiptir. Bu gözenekler daha büyük molekülleri dışarıda tutarken, küçük moleküller gözeneklerden içeriye girmektedir. Bu şekilde seçici bir adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir.

Denge mekanizmasında farklı fonksiyonel gruplara sahip adsorbentler, farklı bileşikleri seçici bir şekilde adsorplayarak, ayırma işlemi gerçekleştirir.

Kinetiğe dayanan ayırma mekanizmasında ise, farklı bileşiklerin gözenek içine difüzyon hızlarının farklı olmasını temel alarak ayırma işlemini gerçekleştirmektedir. İki fazın temas süresi kontrol edilerek, daha hızlı difüze olan bileşik daha yavaş difüze olan bileşikten adsorbent yardımıyla ayrılmış olur (Koby, 2004).

Bu mekanizmaların oluşmasına temel teşkil eden ve adsorpsiyonu etkileyen faktörler; adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü, adsorplanacak maddenin molekül yapısı, hem adsorbent yüzeyindeki hem de adsorbattaki fonksiyonel grupların türü, adsorbent yüzey alanı, çözelti pH'sı, adsorbent tanecik büyüklüğü, sıcaklık ve temas süresidir (Bayazit, 2011).

2.6.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar yukarıda belirtilen pek çok faktöre bağlı olup, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir (Aksu ve Tezer, 2005). Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Başka bir ifade ile, çözeltide kalan derişim "C" ile, adsorbentin birim kütlesi başına tuttuğu madde miktarı "q" arasındaki ilişkinin belirlenmesi adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade edilebilir. Birim adsorbent kütlesinin adsorpladığı hedef madde miktarı "q" nun hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılır(Tekelioğlu, 2010).

$$q \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M} \quad (2.1)$$

Bu denklemde;

C_0 : Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmini (L)

M = Adsorbent miktarı (g)'ni ifade etmektedir.

Adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için çok farklı modeller kullanılmasına rağmen, en yaygın kullanılan modeller Freundlich ve Langmuir izoterm modelleridir (Üstün, 2006).

Freundlich izoterm modeli, 1906 yılında Freundlich tarafından ortaya konmuştur. Deneysel olarak geliştirilmiş bir model olup, çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon olayı için kullanılmaktadır.

Başka bir ifade ile, Freundlich izoterm modeli, heterojen bir yüzeyde çok katmanlı adsorpsiyonu göstermektedir. Freundlich modeli Eşitlik (2.2)'de verilen denklem ile ifade edilmektedir (Freundlich, 1906.).

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Burada, k adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ifade ederken, n ampirik bir parametredir. k ve n değerleri Freundlich modelinin lineerize formuna ait denklemden $\{\log q_e = \log k + 1/n \cdot \log C_e\}$ hesaplanabilmektedir.

Langmuir izoterm modelinde ise enerji açısından aynı olduğu varsayılan adsorbent yüzeyinde, adsorbent maksimum tutma kapasitesine ulaştığında yüzey tek adsorbat ile kaplanmakta ve adsorbe olmuş madde miktarı sabit kalmaktadır (Langmuir, 1916.) Langmuir izoterm modeli eşitlik (2.3)'te gösterilen denklem ile ifade edilmektedir.

$$q_e = Q_o \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (2.3)$$

Burada, Q_o Langmuir adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve b Langmuir izoterm sabitini (L/mg) ifade etmektedir. Q_o ve b değerleri, Langmuir izoterm modelinin lineer formuna ait denklemden $\{C_e/q_e = 1/(Q_o \cdot b) + C_e/Q_o\}$ elde edilebilmektedir.

Langmuir izoterm modelinde sistemdeki adsorpsiyon enerjisi üniformdur. (Beyhan, 2003). Langmuir modeli aşağıda belirtilen varsayımlar dikkate alınarak oluşturulmuştur (Kayacan,2007).

- Adsorbent yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri dışında, adsorpsiyon verilerine uygulanan bir diğer model eşitlik (2.4)'te verilen Redlich-Peterson izoterm modelidir (Langmuir, 1916). Bu model üç parametre içeren ampirik bir modeldir ve homojen ya da heterojen adsorpsiyon sistemlerine uygulanabilmektedir.

$$q_e = K_R \cdot C_e / (1 + a_R \cdot C_e^\beta) \quad (2.4)$$

Burada, K_R (L/mg) ve a_R (L/mg) ^{β} Redlich–Peterson izoterm sabitlerini, β ise 1 ve 0 arasında değer alan bir sabiti göstermektedir.

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen verilerin hangi izoterm modeli ile açıklandığı, izoterm modellerinin lineer formlarından elde edilen belirleme katsayısının (R^2) veya lineer olmayan χ^2 testi kullanılarak belirlenebilmektedir.

3. MATERYAL METOD

3.1. Deneyleerde Kullanılan Adsorbent ve Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan Cyanex 923 Cytec (Kanada) firmasından temin edilmiştir. Cyanex 923'ün immobilize edildiği destek maddesi olan poliestere fiber (Hollytex®-3329) Ahlstrom (ABD) firmasından temin edilmiştir. Hollytex®-3329'ün özellikleri şu şekilde sıralanabilir: Gözeneklilik (49.57%), su tutma kapasitesi (kütlece % 24.15.), kütlesi (96.5 g/m²) ve kalınlık (0.13 mm)'dir. Deneysel çalışmalarda kullanılan sodyum hidroksit, hidroklorik asit, sodyum klorür, potasyum kromat, 1,5.difenil karbazit ve etanol analitik saflıktadır ve Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Kullanılan Hollytex®-3329 PEF, filament halindeki poliestere liflerin mekanik, kimyasal, termik yöntemlerle uygun bir bağlama işlemi sonucunda birbirine tutturulmasıyla elde edilmektedir. Yüksek gerilme ve yırtılma mukavemetine sahip olan Hollytex®-3329 PEF, bu özelliğinden dolayı, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları için membran destek maddesi olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca, özellikle asitlere, oksitleyici maddelere, organik çözücülere ve yüksek sıcaklıklarda (350 °F'a kadar) kararlılığa sahiptir. Cr(VI)'nın gideriminde kullanılan Cyanex 923 ise dioktil-monoheksil fosfin oksit (40-44%), mono- octyldihexyl fosfin oksit (28-32%) ve tri-n-octylphosphine oksit (% 12-16) karışımından oluşmaktadır.

3.2. Cyanex 923 İmmobilize Edilmiş Poliestere Fiberin (Cyanex 923@PEF) Hazırlanması

Cyanex 923@PEF hazırlanmasında yapılan işlemler şu şekilde sıralanmıştır. İlk olarak, PEF çapı 5 cm olacak şekilde kesilerek bir petri kabına (çap: 5 cm) yerleştirilmiştir. PEF üzerine farklı konsantrasyonlarda (8, 16, 32, 64 ve 100 mmol/L, etanol içinde) hazırlanan Cyanex 923 çözeltisinden 2 mL ilave edilmiştir. Etanolün buharlaşması için bir gün beklenilerek Cyanex 923'ün PEF yapısına tutunması sağlanmıştır. Kullanılan PEF'in tutabileceği maksimum Cyanex 923 miktarı ($q^*_{Cyanex\ 923}$, mmol Cyanex 923/g PEF) eşitlik (3.1)'de verilen denklem kullanılarak belirlenmiştir.

$$q_{Cyanex\ 923}^* = \frac{m_{Cyanex\ 923@PEFS} - m_{PEFS}}{m_{Cyanex\ 923@PEFS}} \quad (3.1)$$

Burada, $m_{Cyanex\ 923@PEF}$ ve m_{PEF} , sırasıyla Cyanex 923 emdirilmiş PEF kütlesi (g) ve boş PEF (g) kütlesini ifade etmektedir.

3.3. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Deneylerde kullanılan Cr(VI) çözeltileri, 1000 mg/L'lik stok Cr(VI) çözeltilisinden hazırlanmıştır. Bütün deneyler 0.01 M iyonik şiddette (NaCl ile ayarlanmıştır) gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH'sı, 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl ile ayarlanmıştır. Hazırlanan *Cyanex 923@PEF*, Cr(VI) çözeltilisine (20 mL) konularak 150 rpm'de dengeye gelene kadar yatay çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çözeltinin çalkalama işlemi bittikten sonra, *Cyanex 923@PEF* çalışma çözeltilisinden ayrılmış ve çözeltide kalan Cr(VI) konsantrasyonu UV spektrofotometre (Hach Lange) ile 363 nm' de tayin edilmiştir.

Adsorplanan Cr(VI) miktarı Eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3.2)$$

Burada, q : *Cyanex 923@PEF* 'in adsorbe ettiği Cr(VI) miktarını (mmol/g) , C_0 : başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunu (mg/L),* C_e : denge anında çözeltide kalan Cr(VI) konsantrasyonunu (mg/L), V : çözelti hacmini (L) ve m : *Cyanex 923@PEF* miktarını (g) ifade etmektedir.

Çalışılan deneysel parametreler sırasıyla şöyledir; Cyanex 923 miktarı (5-100 mmol/L), temas süresi: 5-300 dakika, çözelti pH'sı: 1-7; başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu: 8.68-783 mg/L, sıcaklık (25-45 °C) ve hazırlanan *Cyanex 923@PEF*'in desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilme sayısıdır. Tüm deneyler üç kez gerçekleştirilmiştir ve sonuçların tekrarlanabilirlikleri ilgili grafiklerde belirtilmiştir.

3.4. Cyanex 923@PEF Karakterizasyon Çalışmaları

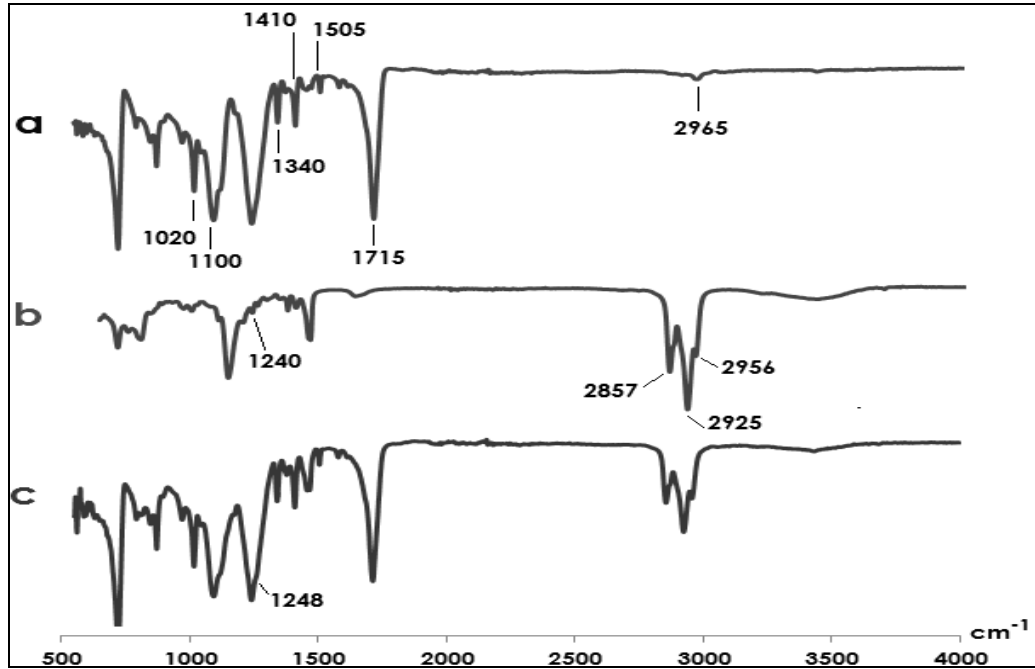
Hazırlanan *Cyanex 923@PEF*'i karakterize etmek için FT-IR, SEM analizleri ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumları 500-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FT-IR spektrofotometre ile alınmıştır (Perkin Elmer 100 FT-IR). SEM (SEM EVO LS10, Carl Zeiss, Germany) ile *Cyanex 923@PEF*'in yüzey görüntüleri alınmıştır. *Cyanex 923@PEF* yüzeylerinin hidrofilik olup olmadıklarını belirlemek için temas açıları ölçülmüştür. Bunun için 4 μL saf su damlası 100 μL kapasiteli şırınga ile fiberin yüzeyine damlatılmış, oluşan damlanın açısı yatay ışın karşılaştırıcısı (KSV CAM 200) ile belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1. *Cyanex 923@PEF*' in FT-IR Spektrumları

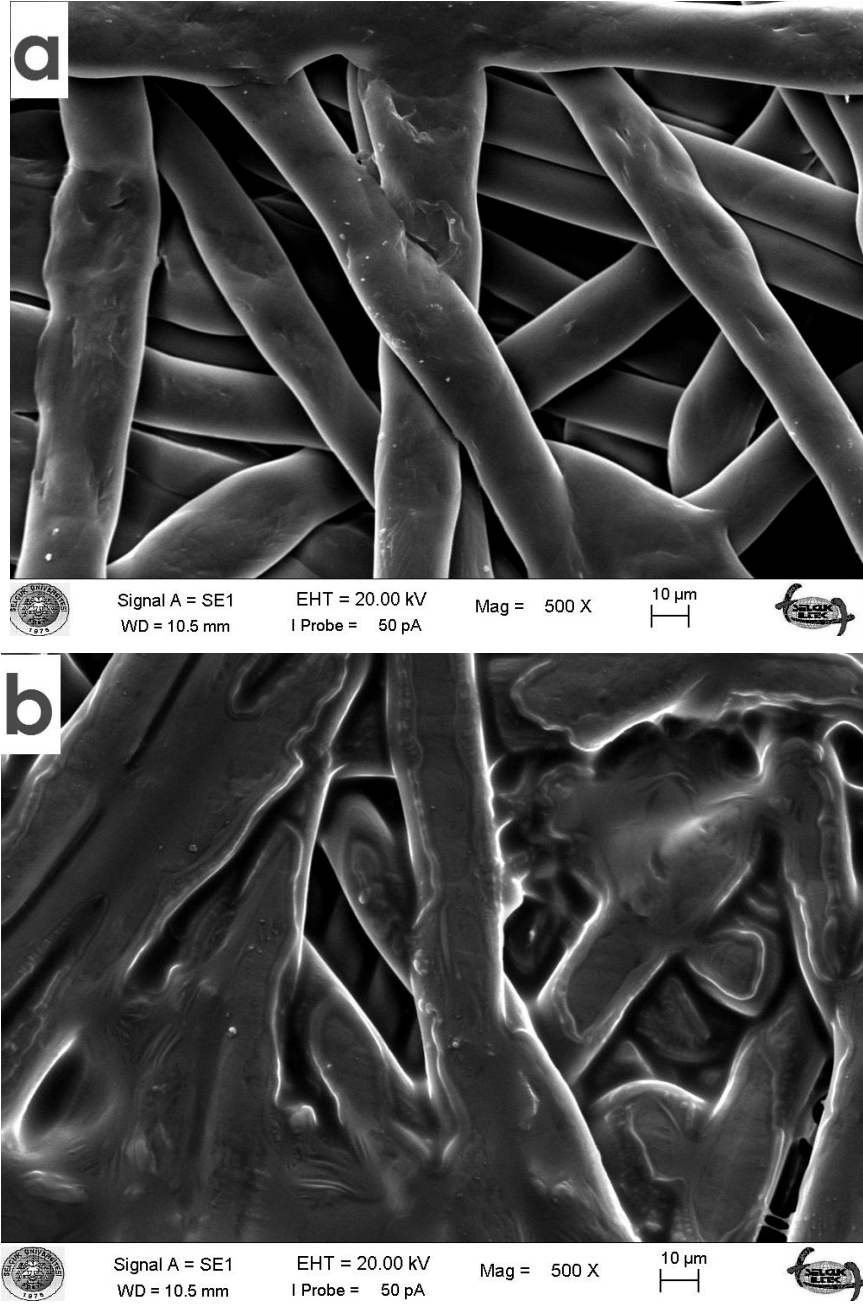
Cyanex 923 bulunmayan PEF (blank PEF), Cyanex 923 ve Cyanex 923@PEF'e ait IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1 (a), (b) ve (c)'de verilmiştir. Şekil 4.1(a)'da görülen 1020, 1100 ve 1340 cm^{-1} civarındaki bantlar -C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1410 ve 1510 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar C-H eğilmesinden, 1715 cm^{-1} 'de gözlenen bant C=O gerilmesinden ileri gelmektedir. 2965 cm^{-1} 'de gözlenen bant ise -CH gerilmesinden dolayı oluşmaktadır. Şekil 4.1(b)'de, 1240 cm^{-1} 'de gözlenen bant P=O fonksiyonel gurubuna aittir. 1240 cm^{-1} 'de gözlenen bu bant, Şekil 4.1(c)'de diğer bantlar tarafından perdelenmesine rağmen, 2857 cm^{-1} ve 2956 cm^{-1} arasında bantlar Şekil 4.1 (c)'de de görülmektedir. Bu durum, Cyanex 923'ün PEF yapısında immobilize edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.1. (a) Blank PEF, (b) Cyanex 923 ve (c) Cyanex 923@PEF'e ait IR spektrumları

4.1.2. SEM Görüntüleri

Blank PEF ve *Cyanex 923@PEF* (*Cyanex 923* içeriği: 0.840 mmol/g)' e ait SEM görüntüleri Şekil 4.2 (a,b)' de gösterilmiştir. Blank PEF'e ait SEM görüntüsü (Şekil 4.2 (a)) ve *Cyanex 923@PEF*' e ait SEM görüntüsü (Şekil 4.2 (b)) arasındaki farklar *Cyanex 923*'ün PEF gözeneklerine girdiğini, başka bir ifade ile, *Cyanex 923*' ün PEF yapısında immobilize edildiğini göstermektedir.



Şekil 4. 2. Blank PEF (a) ve *Cyanex 923@PEF* (b) SEM görüntüleri

4.1.3. Temas Açısı Ölçümleri

Blank PEF ve farklı konsantrasyonlarda Cyanex 923 emdirilmiş PEF için temas açıları [5 mM Cyanex 923 ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.061$ mmol/g PEF), 16 mM Cyanex ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.178$ mmol/g PEF) ve 100 mM ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.840$ mmol/g PEF)] sırasıyla $(85\pm 4)^\circ$, $(57\pm 3)^\circ$, $(54\pm 2)^\circ$, $(50\pm 1)^\circ$ olarak tespit edilmiştir [n=3]. Bu sonuca göre, tüm temas açı değerleri 90° den küçüktür. Bu sonuç, her bir PEF' nin hidrofilik bir yüzeye sahip olduğu anlamına gelmektedir. Elde edilen sonuçlar, Cyanex 923 immobilize edilmiş PEF' lerin temas açılarını blank PEF' lere göre daha düşük olduğunu, temas açılarının artan Cyanex 923 konsantrasyonu ile birlikte azaldığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçların, Arslan ve ark. (2009)' nın, Cr(VI) taşımada kullanmak için hazırlanan Cyanex 923 içeren aktive edilmiş kompozit membranlara ait temas açısı sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

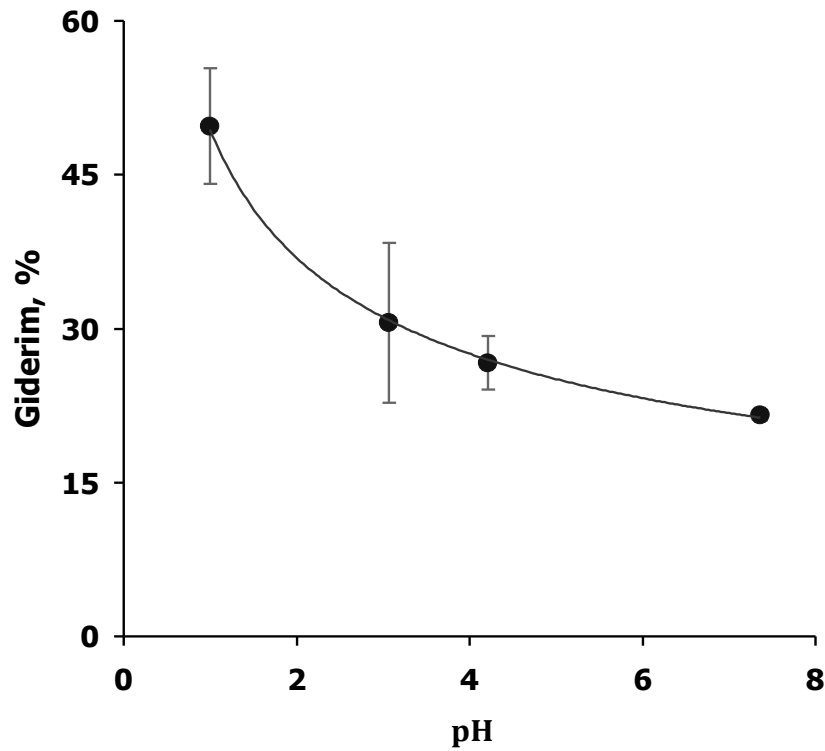
4.2. Adsorpsiyon Deneyleri

4.2.1. Çözelti pH' sının Etkisi

Çözeltisi pH' sının *Cyanex 923@PEF* ile Cr(VI) giderimine etkisini incelemek amacıyla pH değeri sırasıyla 1.0, 3.0, 4.0 ve 7.0' ye ayarlanarak adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3' te gösterilmiştir.

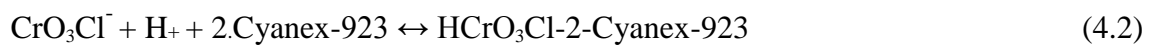
Sulu çözeltilerde kromat iyonu farklı iyonik formlarda ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, $HCr_2O_7^-$) bulunabilir (Hsu ve ark., 2006). Agrawal ve ark. (2008)' na göre, asidik çözeltilerde Cr(VI) konsantrasyonu 0.02 M' dan daha az olduğunda, baskın form $HCrO_4^-$ tür. Cr(VI) konsantrasyonu 0.02 M' dan daha fazla olduğunda ise baskın form $Cr_2O_7^{2-}$ dir. Bu sebepten dolayı, bu çalışmada Cr(VI) konsantrasyonu 0.167-15.060 mmol/L arasında olduğundan (<20 mM), çözelti ortamındaki baskın Cr(VI) formu $HCrO_4^-$ tür. *

Şekil 4.3' den de görüleceği gibi en yüksek giderimin, çözelti pH' sının 1.0 olduğu durumda olduğu, çözelti pH' sının artmasıyla birlikte giderimin azaldığı tespit edilmiştir. Benzer sonuç, Özcan ve ark. (2010)' un Cyanex 923 içeren polisülfon mikrokapsül ile sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi için de elde edilmiştir.



Şekil 4.3 *Cyanex 923@PEF* ile Cr(VI) giderimi üzerine çözelti pH'ının etkisi (Cr(VI) konsantrasyonu: 0.481 mmol/L, *Cyanex923@PEF* miktarı, ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.061 (\pm 0.006)$ mmol/g PEF): 10.5 g/L, temas süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 150 rpm ve sıcaklık: 25 ± 1 °C).

Agrawal ve ark., (2008)'e göre, hidroklorik asit ortamında, *Cyanex 923* ile Cr(VI) arasındaki kompleks oluşumu aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.



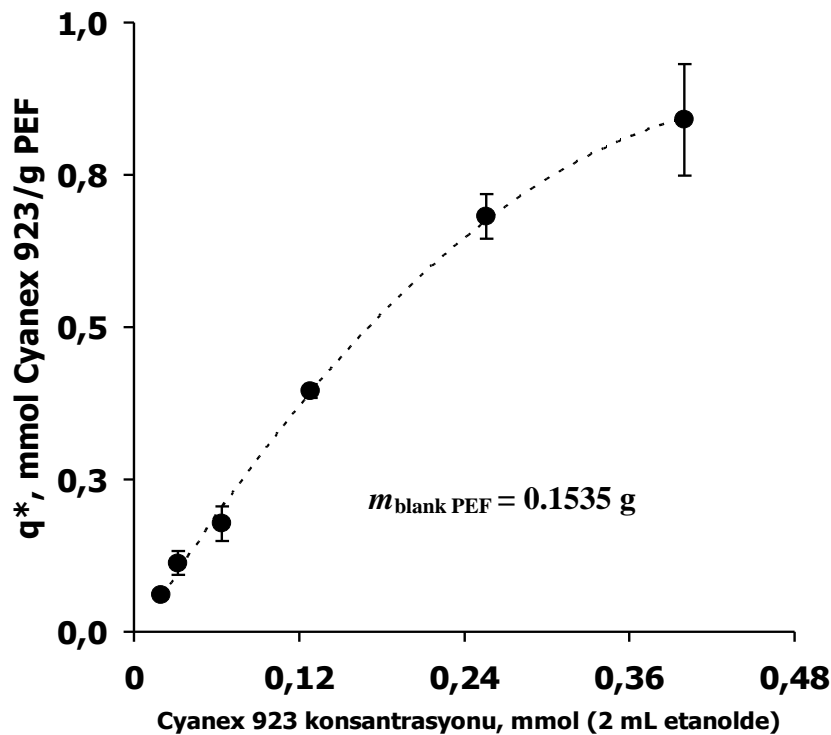
Bu reaksiyona göre, kompleks oluşumu çözeltinin pH'ına bağlıdır. pH'daki azalma, Cr(VI) ile *Cyanex 923* kompleks oluşumunu ($HCrO_3Cl \cdot 2.Cyanex-923$) artıracaktır. Dolayısıyla Cr(VI) giderim verimi de artacaktır. Bu sebepten dolayı, Cr(VI)'nın verimli bir şekilde *Cyanex 923@PEF* ile giderilmesi için çözelti pH'ının 1.0 olması gerekir. Agrawal ve ark.(2008), HCl'den ayrı olarak H_2SO_4 ve HNO_3 gibi

diğer asit türlerinin de Cr(VI)-Cyanex 923 ekstraksiyonuna etkisini araştırmışlar ve en uygun ekstraksiyonun HCl ortamında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bu sebepten dolayı, daha sonraki denemelerde çözelti pH' sı HCl ile 1.0' e ayarlanmıştır.

4.2.2. PEF'in Tutabileceği Cyanex 923 Miktarının Belirlenmesi

şekil 4.4' ten de görüleceği gibi, PEF üzerinde immobilize edilen Cyanex 923 miktarı ($q^*_{\text{Cyanex 923}}$), emdirme çözeltisinde bulunan Cyanex 923 miktarı artışı ile birlikte artış göstermiştir. 100 mmol/L' den daha fazla Cyanex 923 içeren emdirme çözeltisi ile hazırlanan Cyanex 923@PEF bünyesinden Cyanex 923' ün adsorpsiyon denemeleri sırasında çözelti ortamına geçtiği görölmüştür. Bu nedenle, Cr (VI) adsorpsiyonu sırasında PEF gözeneklerinde Cyanex 923' ü tutmak için daha sonraki deneylerde $q^*_{\text{Cyanex 923}} = 0.840$ mmol Cyanex 923/g PEF olan adsorbent kullanılmıştır.

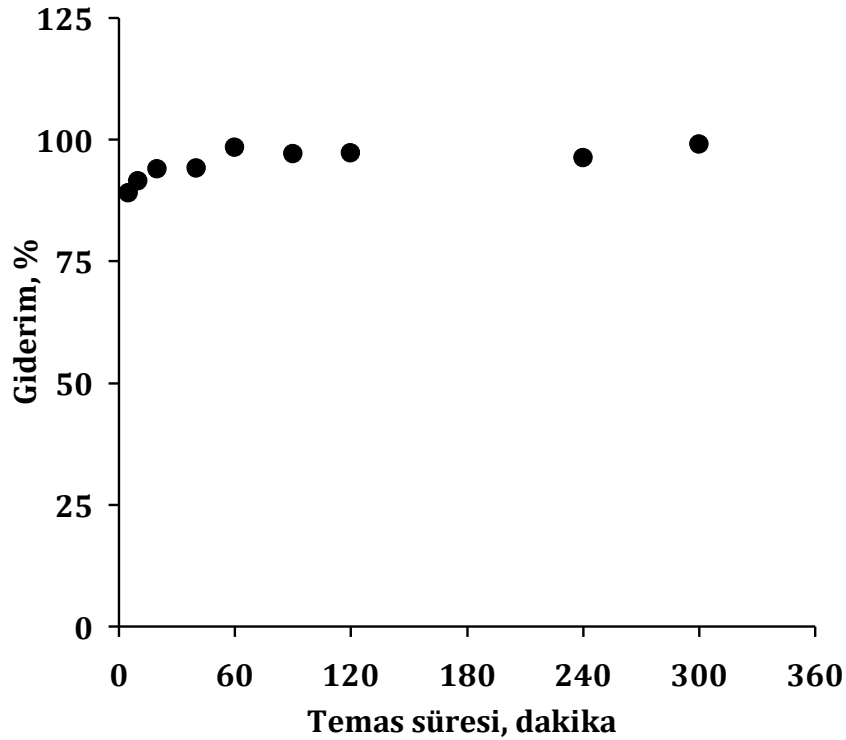
Bölüm 4.2.1.'de verilen Cyanex 923-Cr(VI) kompleks oluşumu ile ilgili denklem (eşitlik 4.3) dikkate alındığında, söz konusu kompleks oluşumu için 2 mol Cyanex 923 ile 1 mol Cr(VI) gerekmektedir. Dolayısıyla, $q^*_{\text{Cyanex 923}} = 0.840$ mmol/g olan adsorbentin kullanılması daha fazla Cr(VI) adsorbe edilmesine katkı sağlayacaktır.



şekil 4.4. Emdirme özeltisinin Cyanex 923 konsantrasyonuna göre PEF'in tutabileceği Cyanex 923 miktarı

4.2.3. Temas Süresinin Etkisi

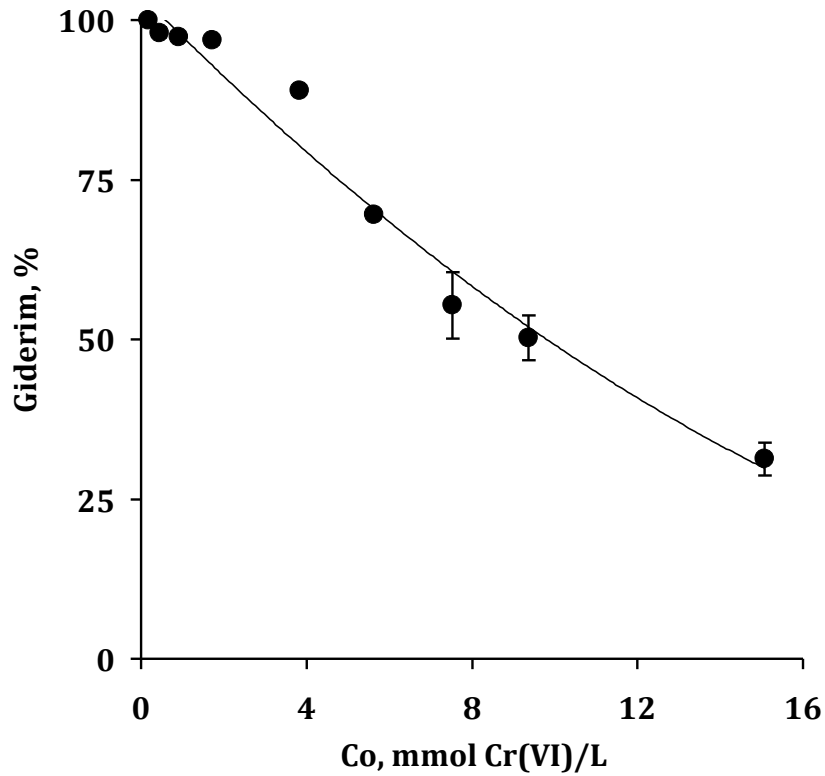
Cyanex923@PEF ile Cr(VI)'nin uzaklaştırılmasında temas süresinin etkisi, Şekil 4.5' te gösterilmiştir. İlk 5 dakikalık süre içinde Cr(VI)'nin %90'ının uzaklaştırıldığı görülmektedir. 60 dakikalık temas süresinin *Cyanex923@PEF* ile Cr(VI) gideriminde dengeye gelmesi için gerekli olduğu görülmüştür. Cr(VI)'nin %90'lık kısmının ilk 5 dakika gibi çok kısa sürede gerçekleşmesi, Cr(VI)'nin giderimi için *Cyanex923@PEF* yüzeyinde oldukça yeterli adsorpsiyon bölgesinin olduğu anlamına gelmektedir. Daha sonra dengeye gelmesi için 60 dk'ya ihtiyaç duyulmasının sebebi ise, zamanla adsorpsiyon için gerekli yüzey aktif bölge sayısının azalmasına veya adsorplanan Cr(VI) ile çözeltildeki Cr(VI)'nin birbirini itmesine bağlanabilir (Alslaihi ve ark., 2013).



Şekil 4.5. *Cyanex923@PEF* ile Cr (VI)'nin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Cr (VI) 'nin konsantrasyonu: 1.789 mmol/L, *Cyanex923@PEF* miktarı, ($q^*_{Cyanex\ 923} = 0.840 (\pm 0.091)$ mmol/g PEF): 10.5 g / L, çözeltinin pH: 1.0 (± 0.1), karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 ± 1 °C).

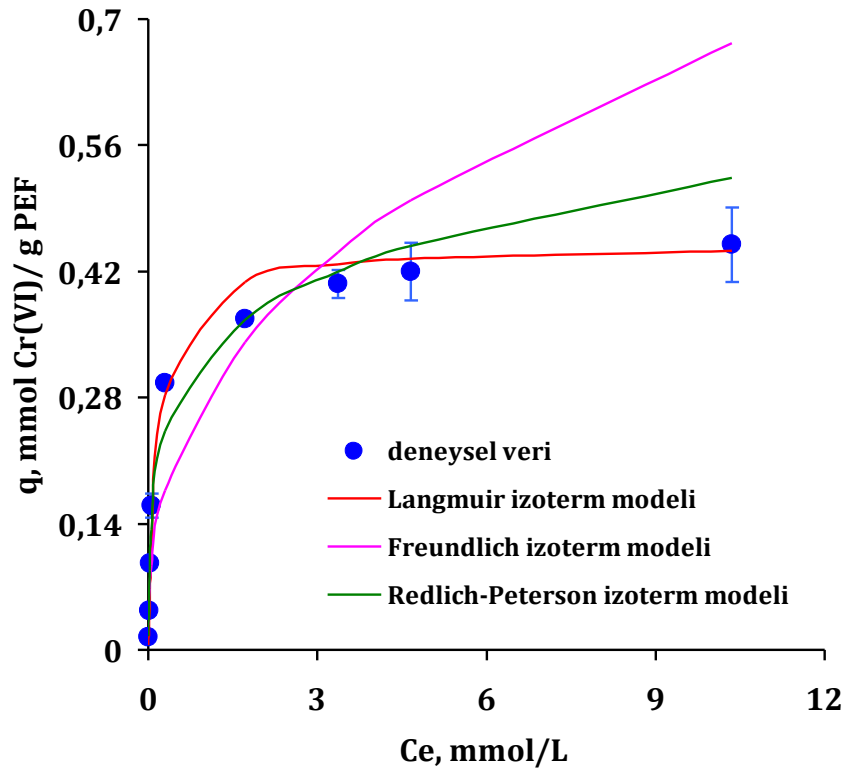
4.2.4. Başlangıç Cr(VI) Konsantrasyonunun Etkisi ve İzoterm Analizleri

Cr(VI)'nın başlangıç konsantrasyonu arttıkça, birim *Cyanex923@PEF* kütlesi başına adsorplanan Cr(VI) miktarının arttığı görülmektedir. Örneğin, Cr (VI)'nın başlangıç konsantrasyonu, sırasıyla 0.160 mmol/L, 1.731 mmol/L ve 7.520 mmol/L olduğunda, q değerleri sırasıyla 0.055, 0.160 ve 0.406 mmol/g olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, artan konsantrasyonun kütle transferi için itici bir güç olmasına bağlanabilir (Ünlü ve Ersöz, 2006). Buna karşılık, artan Cr(VI) miktarına karşı giderim yüzdesinin azaldığı Şekil 4.6' da görülmektedir.



Şekil 4.6. Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun giderime olan etkisi ($q^*_{\text{Cyanex 923}} = 0.840 (\pm 0.091)$ mmol/g PEF): 10.5 g / L, çözeltinin pH: 1.0 (± 0.1), temas süresi 60 dakika, karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 ± 1 °C).

Cyanex923@PEF ile Cr(VI) adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. *Cyanex923@PEF* ile Cr (VI) sorpsiyonu için doğrusal olmayan Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modelleri ($q^*_{\text{Cyanex 923}} = 0.840 (\pm 0.091)$ mmol/g PEF): 10.5 g / L, çözeltinin pH: 1.0 (± 0.1), temas süresi; 60 dakika, karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 \pm 1 °C).

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon yüzeylerinin homojen olduğunu ve hedef madde ile tek katlı bir tabaka halinde kaplandığını kabul eder. Langmuir izoterm modeli Eşitlik (4.11)'de gösterilen denklem ile gösterilebilir (4.11) (Langmuir, 1916).

$$q_e = Q_o \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (4.11)$$

Burada, C_e dengedeki Cr(VI) konsantrasyonu (mmol/L), Q_o Langmuir adsorpsiyon kapasitesini (mmol/g) ve b Langmuir adsorpsiyon sabitini (L/mmol) ifade eder. Yüksek b değerleri adsorbatın adsorbente bağlanma ilgisinin arttığının bir göstergesidir. Ayrıca Langmuir denge sabiti (b) değerlerinden yararlanılarak Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Cr(VI) için, Q_o ve b değerleri Langmuir izoterm modeline ait Eşitlik (4.11)'de verilen denklemin lineer formunun $\{C_e/q_e = 1/(Q_o \cdot b) + C_e/Q_o\}$ eğiminden ve y eksenini kesti değerden hesaplanmıştır (Çizelge 4).

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyonun heterojen bir yüzeye sahip adsorbentler için kullanılır. Genellikle, adsorpsiyonun çok katmanlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Freundlich modeli Eşitlik (4.12)' de verilen denklem ile ifade edilir. (Freundlich, 1906).

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (4.12)$$

Burada, k adsorpsiyon kapasitesini $[(\text{mol/g}).(\text{mmol/L})^{-1/n}]$ ve n ampirik izoterm katsayısını gösterir. n değerinin 1 ile 10 arasında olması iyi bir adsorpsiyonun göstergesidir (Treybal, 1980). k ve n değerleri Freundlich modelinin lineerize edilmiş halinin $\{\log q_e = \log k + 1/n \cdot \log C_e\}$ y eksenini kesim noktasından ve eğiminden hesaplanmıştır ve Çizelge 4'te verilmiştir.

Q_0 Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 0.450 (mmol/g) ve k Freundlich adsorpsiyon kapasitesi 0.279 $[(\text{mol/g}).(\text{mmol/L})^{-1/n}]$ olarak bulunmuştur. Ayrıca b Langmuir adsorpsiyon sabiti 5.626 (L/mmol), n Freundlich ampirik izoterm katsayısının ise 2.651 olduğu, Langmuir modeli regresyon katsayısı 0.998' de iken Freundlich modeli regresyon katsayısı 0.888 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre Langmuir sisteminde daha yüksek değerler elde edildiği görülmektedir. Sistemin Langmuir izotermine daha uygun olduğu söylenebilmektedir.

Redlich-Peterson izoterm denklemi verilen üç parametrelili ampirik bir modeldir. Eşitlik (4.13)'te denklemi verilen bu model, homojen ya da heterojen sorpsiyon sistemlerine uygulanabilir (Redlich ve Peterson, 1959).

$$q_e = K_R \cdot C_e / (1 + a_R \cdot C_e^\beta) \quad (4.13)$$

Burada, K_R (L/mmol) ve a_R (L/mmol) ^{β} Redlich-Peterson izotermi sabitleridir. β sıfır ile bir arasında değer alan bir diğer sabittir. β değeri 1' e yaklaşır ise Eşitlik (4.13) Langmuir izoterm modelini, sıfıra yaklaşır ise Eşitlik (4.13) Freundlich modelini ifade etmektedir. Verilen bir K_R değeri için a_R ve β değerleri, Eşitlik (4.13)' ün lineerize edilmiş halinden $\{\ln[(K_R \cdot C_e / q_e) - 1] = \beta \cdot \ln C_e + \ln a_R\}$ tahmin edilmiştir (Çizelge 4).

Belirleme katsayısı (R^2), adsorpsiyon verilerinin lineerize edilmiş izoterm modellerinden hangisi ile temsil edileceğini belirlemek amacıyla kullanılan bir değerdir. R^2 değerinin belirlenmesinde aşağıdaki formül kullanılır (4.14).

$$R^2 = S_{xy}^2 / (S_{xx} \cdot S_{yy}) \quad (4.14)$$

S_{xx} eşitlik (4.15) ile hesaplanır.

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4.15)$$

S_{yy} eşitlik (4.16) ile hesaplanır.

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (4.16)$$

S_{xy} eşitlik (4.17) ile hesaplanır.

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n} \quad (4.17)$$

Her bir izoterm modeli için, R^2 değeri Çizelge 4' de verilmiştir. R^2 değerlerine dayanarak, Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modelleri Freundlich izotermine göre Cr(VI) adsorpsiyon verilerini daha iyi temsil etmektedir. Ki-kare (χ^2) istatistiksel testi de en uygun izoterm modeli belirlemek ve R^2 değerinden elde edilen sonucu doğrulamak için sorpsiyon verilerine uygulanmıştır. χ^2 testi için kullanılan denklem Eşitlik (4.18)'te verilmiştir.

$$\chi^2 = \sum [(q_e - q_m)^2 / q_m] \quad (4.18)$$

Burada, q_m izoterm modelin hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini (mmol/g) ve q_e deneysel adsorpsiyon kapasitesini (mmol/g) ifade etmektedir. χ^2 değerinin küçük olması, izoterm modelinin adsorpsiyon verilerini daha iyi temsil edeceğini göstermektedir. Başka bir ifade ile, büyük χ^2 değerleri, modelden elde edilen q değerlerinin deneysel verilerden oldukça farklı olduğunu göstermektedir. Çizelge 4' te verilen χ^2 değerlerine dayanarak, Cr(VI) adsorpsiyonu için en uygun izoterm modelinin

Redlich-Peterson izoterm modeli olduğu ifade edilebilir. β değeri de Redlich-Peterson izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4. PEF@Cyanex 923 ile sulu çözeltiden Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm sabitlerine ait değerler.

Langmuir izoterm modeli	
Q_o , (mmol/g)	0.450
b , (L/mmol)	5.626
R^2	0.998
χ^2	0.098
Freundlich izoterm modeli	
k , (mol/g).(mmol/L) ^{-1/n}	0.279
N	2.651
R^2	0.888
χ^2	0.236
Redlich-Peterson izoterm modeli	
K_R , (L/mmol)	7.548
a_R , (L/mmol) ^{β}	22.164
β	0.813
R^2	0.994
χ^2	0.031

Cr(VI) gideriminde kullanılan farklı adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5.'te verilmiştir. Aliquat-336 ihtiva eden mikrokapsülün adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmasına rağmen, bu mikrokapsülün hazırlanması için

kullanılan radikal polimerizasyon tekniğinin uzun zaman gerektirmesi en önemli dezavantajı oluşturmaktadır. Ticari aktif karbonun en önemli dezavantajı ise pahalı olmasıdır. Bu tez çalışmasında sunulan *Cyanex 923@PEF*, kolay hazırlanmasından ve adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki veriler ile karşılaştırılabilir olmasından dolayı, su ortamındaki Cr(VI)'nın giderimi için alternatif bir adsorbent olarak önerilebilir.

Çizelge 5. Cr(VI) gideriminde kullanılan farklı adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.

Adsorbent	Q_o (mmol/g)	Kaynak
Aliquat-336 ihtiva eden mikrokapsül	0.857-0.967	Barassi ve ark., (2009)
XAD-7HP reçinesi	0.687	Van Nguyen ve ark., (2013)
Ticari aktif karbon	0.580	Arslan ve ark., (2010)
Cyanex 923 içeren sol-jel silika	0.493	Tekelioğlu,(2010)
Cyanex 923@PEF	0.450	Bu çalışma
Cyanex 923 içeren polisülfon mikrokapsüller	0.430	Özcan ve ark.,(2010)
Modifiye edilmiş Corvina balığı pulları	0.423	Moura ve ark.,(2012)
Anyon değiştirici reçineler Lewatit MP64, Lewatit MP500	0.400 0.410	Pehlivan ve Çetin, (2009)

Özcan ve ark., (2010)'nın yapmış olduğu çalışmada, Cyanex 923 içeren mikrokapsüllerin Cr(III), Ni(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II) gibi diğer metal iyonlarına kıyasla Cr(VI)'yı seçici bir şekilde adsorpladığı ifade edilmiştir. Benzer sonuç, Arslan ve ark. (2009)'nın Cyanex 923 ihtiva eden aktive edilmiş kompozit membranlar ile Cr(VI)'nın kolaylaştırılmış taşıma deneylerinde de elde edilmiştir.

4.2.5. Sıcaklık Etkisi

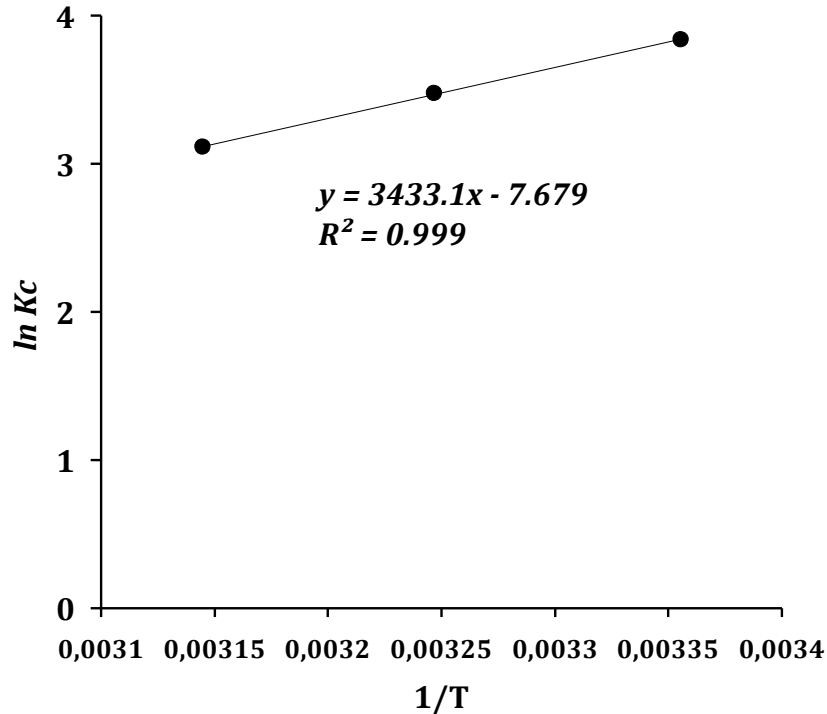
Sıcaklığın 25°C' den 45 °C' ye artırılması *Cyanex 923@PEF* tarafından giderilen Cr(VI) miktarının, % 98 den % 94'e azalmasına sebep olmuştur. *Cyanex 923@PEF* ile Cr(VI) gideriminde, serbest enerji değişim (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) ile ilgili termodinamik parametreleri Eşitlik (4.19-4.21)' de verilen denklemler ile hesaplanabilir.

$$K_c = C_s / C_e \quad (4.19)$$

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K_c \quad (4.20)$$

$$\ln K_c = [\Delta S^\circ / .R] - [\Delta H^\circ / (.R.T)] \quad (4.21)$$

K_c denge sabitini (L/g), C_e Cr(VI)'nin denge konsantrasyonunu (mmol/L) ve C_s Cr(VI)'nin adsorbentte tutulan Cr(VI) konsantrasyonunu, T sıcaklığı (Kelvin) ve R gaz sabitini [8.314 J/(mol.K)] ifade etmektedir. ΔG° denklem (4.20) kullanılarak hesaplanmıştır. ΔH° ve ΔS° , $1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln K_c$ (Şekil 4.8) denkleminde hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. K_c 'nin farklı sıcaklık değerleri ile değişimi Cr (VI) (konsantrasyon): 1.789 mmol / L, ($q^*_{Cyanex 923} = 0.840 (\pm 0.091)$ mmol/g PEF): 10.5 g / L, çözeltinin pH: 1.0 (± 0.1), temas süresi: 60 dakika, karıştırma hızı: 150 rpm)

Sıcaklık 298, 308 ve 318 K için, Cr (VI) ΔG° değerleri, sırasıyla, -9.508, -8.901 ve -8.230 kJ/mol' dür. ΔS° değeri, -63.841 J/(mol.K)' dir. Elde edilen ΔG° değerleri *Cyanex923@PEF* ile Cr(VI) adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha verimli olduğunu göstermektedir. Negatif ΔH° değeri (28.543 kJ/mol) adsorpsiyonun ekzotermik olduğu anlamına gelmektedir. Adsorpsiyon verimi artan sıcaklık ile azalmasının nedeni adsorpsiyonun ekzotermik olmasından dolayıdır.

4.2.6. PEF@ Cyanex 923' in Rejenerasyonu ve Tekrar Kullanılabilirliği

Daha önceki çalışmalarda, NaOH çözeltisi Cr (VI)-Cyanex-923 kompleksinin kırılması veya parçalanması için kullanılabileceğini göstermiştir (Arslan ve ark., 2009; Özcan ve ark., 2010). Bu nedenle, tez çalışmasında, *Cyanex 923@PEF* ile tutulan Cr (VI)'nin desorpsiyonu için 0.1 M NaOH (10 mL) kullanılmıştır.

Desorpsiyon sonrası, *Cyanex 923@PEF* saf su ile nötralize oluncaya kadar desorbe edilen adsorbent kullanılarak adsorpsiyon denemeleri tekrarlanmıştır. 3 defa adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde *Cyanex 923@PEF*'in Cr(VI) giderim performansı ilk kullanımında %98 iken, ikinci kullanımında %97 ve üçüncü kullanımında ise %95 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, *Cyanex 923@PEF*'in adsorpsiyon kapasitesinde veya giderim performansında önemli bir değişiklik olmadan sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi amacıyla birkaç kez rejenera edilip kullanılabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, *Cyanex 923@PEF* ile sudan Cr(VI) giderimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. *Cyanex 923@PEF* hazırlama işlemi oldukça basit, tekrarlanabilir, az miktarda organik çözücüye ihtiyaç duymaktadır ve kısa sürede gerçekleştirilmektedir. FT-IR spektrumları, SEM görüntüleri ve temas açısı ölçümleri *Cyanex 923*' ün PEF yüzeyinde immobilize edildiğini göstermektedir.

PEF'in maksimum *Cyanex 923* tutma (emme) kapasitesi 0.840 mmol *Cyanex 923/g* PEF' tir. En iyi Cr(VI) giderimi pH 1.0' de elde edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon denemeleri, adsorpsiyon dengesine 60 dakikada ulaşıldığını göstermektedir. Freundlich izotermi ile karşılaştırıldığında, Redlich-Peterson ve Langmuir izoterm modelleri tüm sorpsiyon verilerini daha iyi temsil etmiştir. *Cyanex 923@PEF*' in Langmuir sorpsiyon kapasitesi 0.450 mmol Cr(VI)/g' dir. *Cyanex 923@PEF*, kolay hazırlanabilir olması ve adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki veriler ile karşılaştırılabilir olmasından dolayı, su ortamındaki Cr(VI)' nın giderimi için alternatif bir adsorbent olarak önerilebilir. Literatür verileri *Cyanex 923*' ün diğer metal iyonlarına kıyasla Cr(VI)' nın seçici bir şekilde gideriminde kullanılabileceğini de göstermektedir.

Termodinamik çalışmalar, *Cyanex 923@PEF*' in Cr(VI) adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gelişen bir süreç olduğunu göstermektedir. *Cyanex 923@PEF* 0.1 M NaOH ile rejenere edilebilmekte ve en az 3 kez adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilmektedir.

Sonuç olarak, hazırlanan *Cyanex 923@PEF*' in sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde başarılı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Agrawal, A., Pal, C., Sahu, K.K., 2008, Extractive removal of chromium (VI) from industrial waste solution, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 458-464.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2005, Biosorpsiyon of Reactive Dyes on The Green Alga *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347-1361.
- Alslaibi ve ark., 2013, Alguacil, F.J., Coedo, A.G., Dorado, M.T., 2004, Transport of chromium (VI) through a Cyanex 923-xylene flat-sheet supported liquid membrane, *Hydrometallurgy*, 57, 51-56.
- Argun, M.E., 2007, Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı
- Arslan, G., Tor, A., Muslu, H., Ozmen, M., Akin, I., Cengeloglu, Y., Ersoz, M., 2009, Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier, *Journal of Membrane Science*, 337, 224-231.
- Arslan, G., Edebalı, S., Pehlivan E., 2010, Physical and chemical factors affecting the adsorption of Cr(VI) via humic acids extracted from brown coals, *Desalination*, 225, 2010, 117.
- Baral, S.S., Das, S.N., Rath, P., 2006, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by ad-sorption on treated sawdust, *Biochemical Engineering Journal*, 31, 216-222.
- Bayazit, Ş.S., 2011, Çevresel Kirlenici Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Baykut, F., Aydın A., Baykut, S., 1987, Çevre Sorunları ve Korunması, İ.Ü. Yayınları Güryay Matbaacılık, İstanbul, 131-143.
- Benhammou, A., Yaaccoubi, A., Nibou, L., Tanouti, B., 2005, Study of removal of mercury(II) and chromium(VI) from aqueous solutions by Moroccan stevensite, *Journal of Hazardous Materials*, 117, 243-249.
- Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Büyükdere, Ö., 2001, Tuz Gölü Kirliliği ve Konya Atıksu Arıtma Tesisi, Kocaeli Üniversitesi, *Bitirme tezi*, Kocaeli, 15.
- Büyükerkek, T., 2004, Sudaki Kromum Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Bishnoi, N.R., Bajaj, M., Sharma, N., Gupta, A., 2004, Adsorption of chromium (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina, *Bioresource Technology*, 91, 305–307.
- Cotton, J. L., Vollrath, D. A., Froggatt, K. L., Lengnick-Hall, M. L., & Jennings, K. R., 1988, Employee participation: Diverse forms and different outcomes. *Academy of Management Review*, 13 (1), 8-22.
- Çengelöglu, Y., Tor, A., Kir, E., Ersöz, M., 2003, Transport of hexavalent chromium through anion exchange membranes, *Desalination*, 154(3) 239-246.
- DİE, Devlet İstatistik Enstitüsü, 2004.
- DO, D.D., 1998, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, Singapur, 1-86094-137-0.
- Duffus, J.H., Worth, H.G.J., 1996, *Fundamental toxicology for chemists*, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services.
- EPA, 1999, United States Environmental Protection Agency, USA.
- Fawell, J., K., Lund, U., Mintz, B., 2004, Chromium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in losungen, *Z. Phys. Chem.*, 57A, 385-470.
- FDA, 1999, United States Food and Drug Administration, USA.
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S., 2001, Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste, *Water Research*, 35 (5), 1125-1134.
- Barassi G., Valdés A., Araneda C., Basualto C., Sapag J., Tapia C. and Valenzuela F., 2009, Cr(VI) sorption behavior from aqueous solutions onto polymeric microcapsules containing a long-chain quaternary ammonium salt: Kinetics and thermodynamics analysis *Journal of Hazardous Materials*, 172, 262-268.
- Göde, F., 2002, Reçineler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atıksulara Uygulanması, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Hafiane, A., Lemordant, D., Dhahbi, M., 2000, Removal of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination*, 130, 305-312.
- ICDA, 1984, International Chromium Development Association, Paris, Fransa
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2003, Metallerin Çevresel Etkileri-I, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Dergisi*, 136, 47-53.

- Kayacan, S., 2007, Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Kimbrough, D.E, Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C. A., 1999, Critical Assessment of Chromium in the Environment". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29 (1), 1-46.
- Kobyas, M., 2004, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon, kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 91, 317–321.
- Kotas, J., Stasicka, Z., 2000, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, 107 (3), 263-283.
- Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 38, 1916, 2221
- Lo, S.H., Shiue, S.F., 1998, Recovery of Cr(VI) by quaternary ammonium compounds, *Water Research*, 32, 174-178.
- Malkoç, E., Nuhoglu Y. 2006. Çay fabrikası atığı ile Cr (VI) iyonu adsorpsiyonunun incelenmesi, İ.T.Ü. 10. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 1 (1), 242-248.
- Malkoç, E., Nuhoglu Y., 2007, Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda prina ile sulu çözeltilerden krom giderimine pH ve kolon yüksekliğinin etkisi, Mersin Üniversitesi, Ulusal Çevre Sempozyumu, 1(1), 167.
- Moura, K. O., Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., 2012, The use of solution microcalorimetry to evaluate chemically modified fish scales as a viable adsorbent for heavy metals, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107 (3) 999 – 1005.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992. Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s
- Özcan, S., Tor, A., Aydın, M. Emin., 2010, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by polysulfone microcapsules containing Cyanex 923 as extraction reagent, *Desalination*, 259, 179-186.
- Özdemir, F., Ilgaz, A.Ş., Şahin, H., 2006. Some Physical and Chemical Characteristics Of Different Classes Of Turkish Green Tea, 3rd Central European Food Congress, 22-24 May, Sofia, Bulgaria, Book of Abstracts, 176.
- Pantsar-Kallio, M., Reinikainen, S.-P., Oksanen, M., 2001, Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils, *Analytica Chimica Acta*, 439, 9-17.
- Pehlivan, E., Cetin, S., 2009, Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 448-453.

- Pradhan, J., Das, S.N., Thakur, R.S., 1999, Adsorption of Hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud, *J. Colloid Interf. Sci.*, 271 (1), 137-141.
- Redlich O. and Peterson D.L., *J. Phys. Chem.* 63, 1959, 1024.
- Şahan A. 2007, Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.*
- Tekelioğlu Ö. 2010, Cyanex 923 İmmobilize Edilmiş Sol Jel Silika İle Sulardaki Cr(VI)' nın Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı ,Konya.*
- Tor A., Buyukerkek, T., Cengelolu, Y., Ersoz, M., 2004, Simultaneous recovery of Cr(III) and Cr(VI) from the aqueous phase with ion-exchange membranes, *Desalination*, 171, 233-241.
- TSE, 266, 1984, İçme Suları Türk Standartları, Ankara
- Ünal Çakır Ünal E., Tosunoğlu V., Bayhan Y. K., 2013, Ceviz Ağacı Talaşı (Juglans Regia L.)'Nin Krom (VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum. 24 (B, 12-19 Issn:1307-3311.
- Ünlü N., Ersoz M., 2006, Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 272-280.
- Üstün, N., 2006, Seyitömer Termik Santrali'nden temin edilen uçucu kül ile bakır, çinko ve kromun adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Uzunoglu, D., 2014, Levrek Balığı (*Dicentrarchus Labrax*) Pulu Ve Ticari Hidroksiapatit İle Acid Blue 121 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin.*
- Van Nguyen, N., Lee, J.-C., Jeong, J., Pandey, B.D, 2013, Enhancing the adsorption of chromium(VI) from the acidic chloride media using solvent impregnated resin (SIR), *Chemical Engineering Journal*, 219,174-182.
- Venkateswaran, P., Palanivelu K., 2004, Solvent extraction of hexavalent chromium with tetrabutyl ammonium bromide from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 40, 279-284.

Venkateswarlu, P., Venkata Ratnam, M., Subba Rao, D., Venkateswara Rao, M. 2007. Removal of chromium from an aqueous solution using, *Azadirachta indica* (neem) leaf powder as an ad-sorbent, *International Journal of Physical Sciences*, 2(8), 188-195.

Westbrook, J., (ed:Garyson, M.), 1983, Chromium and chromium alloys, in KirkOthmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 6, 54-82, Wiley Interscience, New York, USA.

WHO, World Health Organization, 1988.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşe KARADEMİR
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Seydişehir/KONYA 11.04.1989
Telefon : 05547456867
Faks : -
e-mail : ayse_kara_demir@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Selçuklu Atatürk Lisesi	2005
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü	2011
Yüksek Lisans :	Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği	2016
Doktora	: -	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2011	Enviro Mühendislik Med. İnş. Kauç. Ve Mad. San. Tic. Ltd. Şti.	Laboratuvar Sorumlusu

UZMANLIK ALANI

Çevre Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce