



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Tanen İç. Doğal Mat. Kull. Bazı Ağır Metal Kir. Gid.

Doktora Tezi

AHMET UĞUR

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Yer No (DDC): 2361-558

Kayıt No 4078

Geldiği Yer Fen Bil. Arst.

Tarih 27/10/2008

Fiyat 6,90-

Fatura No

Ayniyat No 42

Ek

25504020399990003950800001

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TANEN İÇEREN DOĞAL MATERYALLER KULLANARAK BAZI AĞIR METAL
KİRLİLİKLERİNİN GİDERİLMESİ**

558

Yük.Kimyager Ahmet Lütü UĞUR

**FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 17 Nisan 2008

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mahmure ÖZGÜR (YTÜ)

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Göksel AKÇİN (YTÜ)

Prof.Dr. Gülten ATUN (İÜ)

Prof.Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)

Doç.Dr. Gül HİSARLI (İÜ)

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BÖLÜM.....	3
2.1 Sumak.....	3
2.1.1 Yapısı Ve Yetiştirme Alanları	3
2.1.2 Sumak Bitkisi İle Yapılan Çalışmalar	5
2.2. Tanenler	7
2.2.1 Tanenler Hakkında Genel Bilgi.....	8
2.2.2 Tanenlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.2.2.1 Hidrolize Olabilen Tanenler (Pirogallik Tanenler)	10
2.2.2.2 Hidrolize Olmayan Tanenler (Kateşik Tanenler)	11
2.2.3 Tanenlerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri	12
2.2.4 Tanenlerin Anti-korozif Etkisi.....	13
2.2.5 Tanenlerin Üretimi	13
2.2.6 Tanenlerin Kullanım Alanları.....	14
2.3. Ağır Metaller	15
2.3.1. Ağır Metal Kirlenmesi Ve Sonuçları.....	16
2.3.2 Kurşunun Çevreye Etkileri ve Başlıca Kullanım Alanlar	16
2.3.2.1 Kurşun Mineralleri	16
2.3.2.2 Kurşunun Fiziksel Özellikleri.....	17
2.3.2.3 Kurşunun Sanayideki Önemi ve Kullanım Alanları.....	19
2.3.2.4 Maruz Kalma Yolları.....	19
2.3.2.5 Kullanım Alanları	22
2.3.3 Bakır Çevreye Etkileri ve Başlıca Kullanım Alanları	23
2.3.3.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	23
2.3.3.2 Bakır Ürünleri.....	24
2.3.3.3 Bakırın Kullanım Alanları	25
2.3.3.4 Çevre Sorunları.....	26

2.3.4 Çinko Çevreye Etkileri ve Başlıca Kullanım Alanları	28
2.3.4.1 Çinko Rezervleri.....	28
2.3.4.2 Çinko Üretimi	28
2.3.4.3 Çinkonun Sanayideki Önemi ve Kullanım Alanları.....	29
2.3.4.4 Çinko Ürünleri	29
2.3.4.5 Çinkonun Kullanım Alanları	30
2.3.4.6 Çinko ve Çevre Sorunları	30
2.4 Ağır Metal Giderim Yöntemleri	31
2.5 Adsorpsiyon.....	33
2.5.1 Adsorpsiyonun Sınıflandırılması.....	34
2.5.2 Fiziksel Adsorpsiyon	34
2.5.3 Kimyasal Adsorpsiyon	34
2.5.4 İyonik Adsorpsiyon	34
2.5.5 Çözeltilerden Katı Faz Üzerine Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	34
2.5.5.1 Çözeltinin pH Değeri.....	35
2.5.5.2 İşlem Sıcaklığı	35
2.5.5.3 Çözelti (Başlangıç Metal İyonu) Değişimi.....	35
2.5.5.4 Temas Süresi	36
2.5.5.5 Katı Adsorbanın Türü ve Dozu	36
2.5.6 Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri	36
2.5.6.1 Langmuir İzotermi	37
2.5.6.2 Freundlich İzotermi	37
2.5.7 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri	38
2.5.8 Adsorbanların Sınıflandırılması	39
2.5.8.1 Yaygın Adsorbanlar.....	39
2.5.8.2 Özel Amaçlı Adsorbanlar	40
2.5.9 Metal İyonlarının Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu İlgili Yapılan Çalışmalar	40
2.6 Ekstraksiyon	46
2.6.1 Sıvı- Sıvı Ekstraksiyon	47
2.6.2 Katı- Sıvı Ekstraksiyonu.....	47
2.6.3 Tanen Ekstraksiyonu ve Tanen Miktarının Tayini ile İlgili Yapılan Çalışmalar	48
3 MATERYAL VE YÖNTEM	52
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	52
3.2 Kullanılan Cihaz Ve Yardımcı Gereçler	52
3.3 Çözeltiler	53
3.4 Adsorbanlar	53
3.5 Analiz Metodu	53
3.6 Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi Çalışma Şartları.....	53
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	55
4.1 Sumak Yapraklarında Tanen Miktar Tayini ve Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları..	56
4.1.1 Sumak Yapraklarının Hazırlanması	56
4.1.2 Sumak Yaprğından Tanen Ekstraksiyonu (Morrison, 1995; Troszynka, 2001; Zalacain, 2003).....	56
4.1.3 Sumak Yapraklarında Tanen Miktarı Tayini (Troszynka, 2001; Julkunen-Tiitto, 1985; Zalacain, 2002; Zalacain, 2003)	57
4.1.4 Ölçü Eğrisi Hazırlanması	58

4.1.5 Tanecik Büyüklüğünün Saptanması	59
4.1.6 Metal İyonu Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi	60
4.1.7 Metal İyonu Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	61
4.1.8 Metal İyonu Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi	62
4.1.9 Metal İyonu Adsorpsiyonuna pH ve Sıcaklığın Etkisi	63
4.1.10 Metal İyonu Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	67
4.1.11 Sumak Yaprağına ait Langmuir ve Freundlich İzotermi	70
4.2 Tanik Asit- Jelatin- Formaldehit Reçinesine (Tajfr) Metal İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları	75
4.2.1 Tajf Reçinesinin Hazırlanması (Garro Galvez, 1996; Nakano, 2000)	75
4.2.2 Tajf Reçinesine Metal İyonlarının Adsorpsiyonunda pH ve Sıcaklığın Etkisi	76
4.2.3 Tajf Reçinesine Metal İyonu Adsorpsiyonunda Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi ..	79
4.2.4 Tajf Reçinesine ait Langmuir ve Freundlich İzotermi	82
4.3 Sumaktan Elde Edilen Ekstrakt- Jelatin- Formaldehit Reçinesine (Stajfr) Metal İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları	87
4.3.1 Stajf Reçinesinin Hazırlanması (Garro Galvez, 1996; Xuepin, 2004; Nakano, 2000) ..	87
4.3.2 Stajf Reçinesine Metal İyonları Adsorpsiyonunda pH ve Sıcaklığın Etkisi	88
4.3.3 Stajfr Metal İyonu Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etki	91
4.3.4 Stajf Reçinesine ait Langmuir ve Freundlich İzotermi	94
4.4 Yarışmalı Metal İyonu Adsorpsiyon	101
4.4.1 Sumak Yaprağına Yarışmalı Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları	101
4.4.2 Tajf Reçinesine Yarışmalı Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları	102
4.4.3 Stajf Reçinesine Yarışmalı Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları	103
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	106
5.1 Sumak Yaprağı ile Yapılan Çalışmalar	106
5.2 Tajf Reçinesi Çalışmaları	109
5.3 Stajf Reçinesi Çalışmaları	110
5.4 Yarışmalı Adsorpsiyon	111
5.5 Tartışma	112
KAYNAKLAR	117
ÖZGEÇMİŞ	138
EK	130
EK.1 AĞIR METALLERİN SINIR DEĞERLERİ	130

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Konsantrasyon
$^{\circ}C$	Celsius derecesi
g	Gram
L	Litre
μg	Mikrogram
mg	Miligram
nm	Nanometre
mL	Mililitre
ppm	Milyonda kısım
S	Standart sapma
$\%$	Yüzde
K_f	Freundlich sabiti
K_l	Langmuir sabiti
X_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
n	Freundlich sabiti
T	Mutlak sıcaklık (K)

KISALTMA LİSTESİ

Ads	Adsorbans
Abs	Absorbans
WHO	Dünya Sağlık Teşkilatı
Vis	Görünür
UV	Ultraviyole
AAS	Atomik absorpsiyon spektrometresi
HCl	Hidroklorik asit
NH ₃	Amonyak
H ₂ O	Su
IR	Infra-red (Kızıl ötesi)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Sumak bitkisi, yaprağı ve meyvesi.....	3
Şekil 2.2 Sumak yaprağı.....	5
Şekil 2.3 Gallik asit, Digallik asit ve Ellagik asit.....	10
Şekil 2.3a Sumak Taneni (Zalacain, A., 2002).....	11
Şekil 2.4 Kateşin ve lökocyonidol bileşiği.....	12
Şekil 2.5 Giles sınıflamasına göre izoterm.....	38
Şekil 4.1 Sumak yaprağının FTIR spektrumu	56
Şekil 4.3 Tanik aside ait ölçü eğrisinin çizilebilmesi için hazırlanan çözeltilerin (0.3- 0.6- 0.9 ve 1.2 µg/mL) absorpsiyon spektrumları	59
Şekil 4.4 Tanik asit ölçüm eğrisi	59
Şekil 4.5 Metal iyonu adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....	62
Şekil 4.9a ve b Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	67
Şekil 4.10a ve b Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	68
Şekil 4.11a ve b Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	69
Şekil 4.12 Sumak yaprağına adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi71	
Şekil 4.13 Sumak yaprağına adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi71	
Şekil 4.14a- Sumak yaprağı- b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış sumak yaprağı FTIR spektrumları..	71
Şekil 4.15 Sumak yaprağına adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi72	
Şekil 4.16 Sumak yaprağına adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi72	
Şekil 4.17a- Sumak yaprağı- b- Pb^{+2} iyonu adsorplamış sumak yaprağı FTIR spektrumları ..	72
Şekil 4.18 Sumak yaprağına adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi73	
Şekil 4.19 Sumak yaprağına adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi73	
Şekil 4.20a Sumak yaprağı- b- Zn^{+2} iyonu adsorplamış sumak yaprağı FTIR spektrumları ..	73
Şekil 4.21 Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	74
Şekil 4.22a- Sumak yaprağı- b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış sumak yaprağı- c- Pb^{+2} iyonu adsorplamış sumak yaprağı- d- Zn^{+2} iyonu adsorplamış sumak yaprağı FTIR spektrumları	74
Şekil 4.23 Tajf reçinesi FTIR spektrumu	75
Şekil 4.24a- Tanik asit (merck)- b-Tajf reçinesi FTIR spektrumları.....	75

Şekil 4.25	Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	76
Şekil 4.26	Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	77
Şekil 4.27	Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	78
Şekil 4.29a ve b	Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	80
Şekil 4.30a ve b	Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	81
Şekil 4.31	Tajf reçinesine adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermini ..	83
Şekil 4.32	Tajf reçinesine adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermini	83
Şekil 4.33a-	Tajfr – b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr FTIR spektrumları	83
Şekil 4.34	Tajf reçinesine adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermini ..	84
Şekil 4.35	Tajf reçinesine adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermini	84
Şekil 4.36a-	Tajfr – b- Pb^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr FTIR spektrumları	84
Şekil 4.37	Tajf reçinesine adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermini ..	85
Şekil 4.38	Tajf reçinesine adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermini	85
Şekil 4.41a-	Tajfr – b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr- c- Pb^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr- d- Zn^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr FTIR spektrumları	86
Şekil 4.42	Stajfr FTIR spektrumu	87
Şekil 4.43a-	Sumak yaprağı- b-Stajfr FTIR spektrumları	87
Şekil 4.48a ve b	Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	92
Şekil 4.49a ve b	Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	93
Şekil 4.51	Stajf reçinesine adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermini	95
Şekil 4.53	Stajf reçinesine adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermini ..	96
Şekil 4.56	Stajf reçinesine adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermini ..	97
Şekil 4.57	Stajf reçinesine adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermini	97
Şekil 4.60a-	Stajfr- b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış Stajfr- c- Pb^{+2} iyonu adsorplamış Stajfr- d- Zn^{+2} iyonu adsorplamış Stajfr FTIR spektrumları	98
Şekil 4.61	Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sumak yaprağı, Tajfr ve Stajfr adsorbanlarının etkisi	99
Şekil 4.63	Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sumak yaprağı, Tajfr ve Stajfr adsorbanlarının etkisi	100
Şekil 5.1	Tanenin divalent metal iyonları ile verdiği adsorpsiyon mekanizması (Özacar, 2006)	108

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Tanen maddesi elde edilen bitkiler (Aydın K.,1986)	8
Tablo 2.2 Kurşunun fiziksel özellikleri	18
Tablo 2.3 Bakırın fiziksel özellikleri.....	24
Tablo 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	52
Tablo 3.2 Metal İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi çalışma şartları	54
Tablo 4.1 Uygun bekleme süresinin saptanması için okunan absorbans değerleri	57
Tablo 4.2 Tanik asit tayini için hazırlanan ölçü eğrilerine ait absorbans değerleri.....	58
Tablo 4.2.a Tablo 4.2'deki ölçü eğrilerinin regresyon analizlerine ait parametreler	58
Tablo 4.3 Uygun tanecik büyüklüğünün saptanması için bulunan absorbans değerleri	59
Tablo 4.4 Metal iyonu adsorpsiyonunda tanecik büyüklüğünün saptanması	60
Tablo 4.5 Metal iyonu adsorpsiyonunda karıştırma süresinin saptanması	60
Tablo 4.6 Metal iyonu adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin saptanması	61
Tablo 4.7 Metal iyonu adsorpsiyonunda adsorban miktarının saptanması	62
Tablo 4.8 Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	64
Tablo 4.9 Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi.....	65
Tablo 4.10 Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	66
Tablo 4.11 Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	67
Tablo 4.12 Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	68
Tablo 4.13 Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	69
Tablo 4.14 Cu ⁺² , Pb ⁺² ve Zn ⁺² iyonlarının langmuir ve freundlich değerleri	74
Tablo 4.15 Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	76
Tablo 4.16 Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi.....	77
Tablo 4.17 Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	78
Tablo 4.18 Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	79
Tablo 4.19 Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	80
Tablo 4.20 Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	81
Tablo 4.21 Cu ⁺² , Pb ⁺² ve Zn ⁺² iyonlarının Langmuir ve Freundlich değerleri.....	86
Tablo 4.22 Cu ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	88
Tablo 4.23 Pb ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi.....	89
Tablo 4.24 Zn ⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi	90

Tablo 4.25	Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	91
Tablo 4.26	Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	92
Tablo 4.27	Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	93
Tablo 4.28	Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının Langmuir ve Freundlich değerleri	98
Tablo 4.29	Sumak yaprağına Cu^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu	101
Tablo 4.30	Sumak yaprağına Pb^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu.....	101
Tablo 4.31	Sumak yaprağına Zn^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu	102
Tablo 4.32	Tajf reçinesine Cu^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu	102
Tablo 4.33	Tajf reçinesine Pb^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu.....	102
Tablo 4.34	Tajf reçinesine Zn^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu	102
Tablo 4.35	Stajf reçinesine Cu^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu	103
Tablo 4.36	Stajf reçinesine Pb^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu.....	103
Tablo 4.37	Stajf reçinesine Zn^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu	103
Tablo 4.38	Sumak yaprağı, Tajf reçinesi ve Stajf reçinesine Cu^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonunun karşılaştırılması.....	104
Tablo 4.39	Sumak yaprağı, Tajf reçinesi ve Stajf reçinesine Pb^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonunun karşılaştırılması.....	104
Tablo 4.40	Sumak yaprağı, Tajf reçinesi ve Stajf reçinesine Zn^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonunun karşılaştırılması.....	105
Tablo 5.1	Sumak yaprağı, eğrelti otu, volkanik kül, aktif karbon, su yosunu, koyun yünü, çitosan vb Langmuir ve Freundlich parametrelerinin karşılaştırılması	114
Tablo 5.2	Tajfr, Stajfr, tanen jel, tanen tutturulan aktif karbonun Langmuir ve Freundlich parametrelerinin karşılaştırılması.....	115
Tablo 8.1	Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri (Resmi Gazete 1988) .	131
Tablo 8.2	Sektörlere göre atık suların alıcı ortama deşarj standartları (Resmi Gazete, 1988).	133

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde doktora çalışmalarına başladığım andan itibaren bana her konuda yardımını esirgemeyen ve değerli önerileri ile yol gösteren tez danışmanım Sn. Prof. Dr. Mahmure Üstün ÖZGÜR'e,

Çalışmalarım süresince her türlü yardımı esirgemeyen İstanbul Üniversite'sinden değerli hocam Sn. Prof. Dr. Gülten ATUN ve Yıldız Teknik Üniversite'sinden değerli hocam Sn. Prof. Dr. Göksel AKÇİN'e

Çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan Arş. Gör. Dr. Ali ERDOĞMUŞ, Arş. Gör. Gülşah GÜMRÜKÇÜ, Yrd. Doç. Dr. İbrahim ERDEN ve Anorganik kimya laboratuvarındaki tüm arkadaşlara,

AAS ölçümlerini almamda, güler yüzüyle yardımlarını esirgemeyen teknisyen Yeter DİLEK'e

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi, bu zor süreçte de bana sabır ve yol gösteren, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen sevgili aileme,

Attığım her adımda desteğini hissettiğim sevgili eşim Nihan'a

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2007

Ahmet Lütfi UĞUR

TANEN İÇEREN DOĞAL MATERYALLER KULLANARAK BAZI AĞIR METAL KİRLİLİKLERİNİN GİDERİLMESİ

ÖZET

Çok çeşitli endüstriyel atıklardan, ağır metaller hava, toprak ve su kirliliğine neden olabilmektedir. Ağır metaller adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyon sonucu bazı maddeler tarafından tutulabilir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasıyla adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Adsorpsiyonun atıksuların arıtımında en yaygın yol ve en etkili yöntem olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ağır metal giderim amacı ile aktif karbon kullanan filtre yataklarında bakteri ve diğer organizmaların çokluğunun ekonomik problemler oluşturduğu belirtilmektedir. Bu nedenle antibakteriyel, antimikrobiyel ve ayrıca antikorozyf etkisi bilinen tanenleri % 20- 30 oranında içeren, ülkemizde dağlık alanlarda bol miktarda yetişen sumak yaprakları ekonomik ve doğal adsorban olarak tercih edilerek Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu için optimum koşullar araştırılmıştır.

Bu çalışmada belli bir konsantrasyonun üzerinde toksik etki gösteren ağır metal iyonlarından Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının batch yöntemiyle sulu çözeltilerden giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla adsorban olarak sumak yaprakları, tanen-formaldehit-jelatin reçinesi ve sumak yapraklarından elde edilen tanen- formaldehit-jelatin reçinesi kullanılmıştır.

Kullanılan batch sisteminde, dengeye gelme süresinin yaklaşık 120 dakika olduğu belirlenmiştir. Ağır metal giderimi adsorpsiyon dengesinin pH'a bağlı olduğu gözlenmiştir. Sumak yaprağı için, Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda optimum pH değerlerinin sırasıyla 8, 5 ve 7 olduğu; tanen-formaldehit-jelatin reçinesi için, Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda optimum pH değerleri sırasıyla 4, 5 ve 7 olduğu; sumaktan elde edilen tanen-formaldehit-jelatin reçinesi için ise, Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunda optimum pH değerlerinin sırasıyla 4, 6 ve 6 olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın metal iyonu adsorpsiyonuna fazlaca bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Her üç adsorbana başlangıç konsantrasyonunun etkileri Langmuir ve Freundlich izotermi ile incelenmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha çok uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca bakır, kurşun ve çinko iyonlarının ikili ve üçlü yarışmalı adsorpsiyonları optimum koşullarda incelenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: bakır, kurşun, çinko, ağır metal, adsorpsiyon, sumak yaprağı (Rhus Coriaria), hidrolize tanen, ekonomik adsorban

REMOVAL SOME HEAVY METAL CONTAMINATION BY NATURAL MATERIALS CONTAINING TANNINS

ABSTRACT

Heavy metals from several industrial waste, causes soil, water and air pollution. Heavy metals can be removed with adsorption and chemical reaction by some materials. Adsorption even exists with removal of atoms, ions or molecules on a solid surface. Adsorption is one of the methods commonly and efficiently used for treatment for these type of wastewaters. It has been stated, the augmentation of bacteria and other organism in filter beds, where active carbon is used to remove heavy metals, results in major economical problems. Therefore optimum conditions for removal heavy metals investigated by using sumac leaves that are known to contain tannins which have antibacterial, antimicrobial and anticorrosive effects, and that are widely grown in the highlands of our country.

In this study, copper, lead and zinc as heavy metals were removed from aqueous solutions batch system with sumac leaves, tanin-formaldehyde-gelatin resins and tanin from sumac leaves- formaldehyde-gelatin resins.

In batch system, it was seen that the system came to equilibrium at about 120 minutes. It was observed that removal metal from aqueous solution depended on pH value but not temperature. It was also seen that optimum pH values in adsorption of Cu^{+2} , Pb^{+2} and Zn^{+2} ions were 8, 5 and 7 relatively, for sumac leaves; 4, 5 and 7 relatively for tanin-formaldehyde- gelatin resins; 4, 6 and 6 relatively for tanin for sumac leaves- formaldehyde-gelatin resins. pH and T data were analysed and conformace to Langmuir and Freundlich isotherms were checked. Besides double and triple competitive adsorption of copper, lead and zinc ions are tried to analyze in optimum conditions.

Keywords: copper, lead, zinc, heavy metals, adsorption, sumac leaves (*Rhus Coriaria*), hydrolyzed tanen, low-cost adsorban

1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artışa paralel olarak, hızlı endüstrileşme sonucu oluşan su, hava ve toprak kirliliği günümüzde canlı hayatı tehdit edecek boyutlara ulaşmıştır. Endüstriyel ve evsel atıklardan çevreye yayılan kirleticiler ve özelliklede ağır metal iyonları, ciddi çevre kirliliğine neden olmakta ve her türlü canlı organizmaya etki ederek kısa ve uzun dönemde çeşitli ekolojik, fizyolojik ve ekonomik sorunların ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Geçen yüzyılın ikinci yarısından sonra kaydedilen teknolojik gelişmeler, çevre kirliliğinin ulaştığı korkutucu boyutların farkına varılmasını sağlamıştır. Tüm dünyada, bozulan doğal dengeyi korumak ve çevre bilincini geliştirmek amacıyla her açıdan harekete geçilmiş, çeşitli sosyal ve bilimsel etkinlikler düzenlenmiş, yazılı ve görsel medyanın konuya dikkat çekmesi sağlanarak gelecek kuşakların eğitimi için temeller hazırlanmıştır. Özellikle gelişmiş ülkeler, eğitimin yanı sıra EPA, WHO vb. gibi çeşitli kuruluşlar vasıtasıyla organik ve inorganik kirleticilerin doğal ortama kontrolsüz bir şekilde atılmasını engelleyen ulusal ve uluslararası atık programları ve yönetmelikleri hazırlamışlardır. Ülkemizde de Çevre Bakanlığı ve ilgili yan kuruluşları bu işlevi yürütmek amacıyla çalışmalarına devam etmektedir.

Metal kirliliği içeren atık su kaynakları üç grupta incelenebilir. Birinci grup, maden ocakları ve işletmeleridir. Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Au, U gibi metalleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerek temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılır. İkinci grup, metal endüstrileridir. Demir çelik endüstrisi, bakır, krom, çinko endüstrileri çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atık sularında toksik metalleri içerir. Üçüncü grup, kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip çeşitli sanayi kuruluşlarıdır. Metal kaplama sanayi, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrileri atık suları bu grubun içinde yer alırlar (Göde, F., 2002).

Geçen süre içerisinde, özellikle, kirliliğe neden olan ağır metal iyonlarının doğal ortamdaki seviyelerinin tespiti ve uzaklaştırılması konusunda sayısız bilimsel araştırma ve inceleme yapılmış ve çok sayıda değişik analitik teknik ve yöntemler kullanılmıştır. Bu teknik yöntemlerden bazıları: kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, adsorpsiyon, elektroliz ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir (Üçer, A., 2002). Adsorpsiyona dayalı teknik ve yöntemlerin dışında bulunanların en önemli dezavantajı, düşük derişimlerdeki metal iyonlarını uzaklaştırma sürecinde yetersiz kalmaları veya verimlerinin

düşük olmalarıdır. Adsorpsiyona dayalı tekniklerde adsorban olarak aktif karbon, metal oksitler, killer, iyon değiştirici reçineler, bitkisel ve hayvansal kökenli atık maddeler ve çeşitli destek maddeleri üzerine tutturulmuş şelat yapıcı maddeler kullanılmıştır (Üçer, A., 2002). Ağır metal giderim amacı ile en çok ve yaygın kullanılan adsorban aktif karbondur ancak aktif karbon kullanan filtre yataklarında bakteri ve diğer organizmaların çoğaldığı ekonomik problemler oluşturduğu belirtilmektedir (Gül, T., 2001). Bu nedenle çalışmamızda antibakteriyel, antimikrobiyel ve ayrıca antikorozyf etkisi bilinen tanenleri % 20- 30 oranında içeren, ülkemizde dağlık alanlarda bol miktarda yetişen sumak yaprakları aktif karbon yerine tercih edilmiştir.

Bu çalışmada, tanen içeren doğal materyaller kullanarak bazı ağır metal kirliliklerinin giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda sumak yaprağı, tanik asit-jelatin-formaldehit reçinesi ve sumak yapraklarından ekstrakte edilen tanen-jelatin-formaldehit reçinesi kullanılarak sulardan bakır, kurşun ve çinko metal iyonlarının giderilmesi ve bunu etkileyen parametreler araştırılmaya çalışılmıştır. Ayrıca bakır, kurşun ve çinko iyonlarının ikili ve üçlü yarışmalı adsorpsiyonları optimum koşullarda incelenmeye çalışılmıştır.

2. GENEL BÖLÜM

2.1 Sumak

2.1.1 Yapısı Ve Yetiştirme Alanları

Sumak 2-4 m boylarında, kışın yapraklarını döken, çalı tipinde ağaççıklardır. Yapraklar 5- 10 yaprakçıklara ayrılmıştır. Bunlar oval şekilli ve sapsız, tüylü ve kenarları hafif dişlidir. Çiçekler yeşilimsi renklerde, 20- 25 cm konik çiçek durumlarında toplanmışlardır. Meyveleri olgunlukta esmer-kırmızı renkli, küre şekilli, tüylü ve ekşi lezzetlidir. Sumağın 150 kadar türü vardır ve birçoğu zehirlidir. Kökleri sıgıdır ancak büyük bir gelişme özelliğine ve istilacı bir karaktere sahiptir. Kuru ve ılık hava koşullarında iyi şekilde süzölmüş ince toprak tabakalarında özellikle de kalkerli topraklarda bulunur. Bu karakteristik özellik sayesinde aşındırıcı eğimli yüzeylere karşı bir savunma geliştirmiştir ve yine bu üstünlük ona alçaltılmış yüzeyleri restore etme özelliğini sağlar (Zalacain, A., 2000).Yurdumuzda Derici Sumağı (*Rhus coriaria*) ve Boyacı Sumağı (*Rhus cotinus*) doğal olarak yetişir. Bu bitki Spermatophyta (tohumlu bitkiler) bölümü, Angiospermae (kapalı tohumlular) alt bölümü, Dicotyledonae (ikiçenekliler) sınıfı, Dialypetalae (ayrıpetalliler) grubu, Sapindales takımı ve Anacardiaceae (antepfıstığıgiller) familyasına aittir. Linne tarafından isimlendirilmiştir (Köroğlu, A., 1989). Genellikle çalı ve ağaççıklar halinde görülür ve 1- 3 metre boyundadır. Yapraklar impaipinnat, yaprakçıklar 5- 7 çift eliptik iri serrat dişli, üst tarafı tüysüz, alt tarafı tüylü, çiçek durumu paricula; çiçekler yeşilimsi-beyaz, meyve kahverengimsi kırmızıdır. (Şekil 2.1)



Şekil 2.1 Sumak bitkisi, yaprağı ve meyvesi

Sumak tıbbi ve zehirli olarak iki gruba ayrılır:

- 1- Tıbbi olanlar; *Rhus cotinus* (Boyacı Sumağı) , *Rhus coriaria* (Dabak Sumağı) , *Rhus aromatica* , *Rhus Typhina* (Ekşi Sumak) dır.
- 2- Zehirli olanlar ise *Rhus Texicodendron*'dur.

Yurdumuzun çok çeşitli ve zengin florası içinde maki bitkilerinin bulunduğu yerlerde sumak çeşitlerine rastlanmaktadır. Örneğin; *Rhus coriaria* Türkiye'de İzmir, Aydın, Kütahya, Muğla, Denizli, Antalya, İçel, Adana, Hatay, Gaziantep, Maraş, Diyarbakır, Hakkari, Siirt, Bingöl, Gümüşhane, Amasya, Çoruh, Kastamonu, Ankara, İzmit, İstanbul, Trakya ve Çanakkale'de yetiştirilmektedir. Dünyada ise Afganistan, Rusya, (Kırım, Kafkasya, Azerbaycan) , İran, Irak, Kuzey Suriye, Filistin, Mısır, İtalya, Yugoslavya, Arnavutluk, Bulgaristan ve Yunanistan'da görülmektedir. *Rhus cotinus* (Boyacı Sumağı) da dünyada Güneybatı Asya, Orta Avrupa, Fransa ve İsviçre'de bol olarak bulunur. Alplerde 850 metre yüksekliğe kadar yetişir. Türkiye'de ise İzmir, Manisa, Balıkesir, Bursa, İstanbul, Edirne, Tekirdağı, Çanakkale ile Karadeniz ve Akdeniz bölgelerinin sahil ormanlarında görülmektedir (Davis, P.H., 1967).

Yukarıda özellikleri belirtilen iki cinsin yetiştirildiği bölgeleri inceleyecek olursak *Rhus Coriaria*'nın geniş bir alanda yayılış gösterdiği ve Akdeniz iklimini daha fazla sevdiği görülür. Gerek yükseklik gerekse sıcaklık bu türün yetiştirilmesini engellemektedir. *Rhus cotinus* ise dar bir alanda ve çoğunlukla kıyı ve iç kısımlarında görülmektedir.

Rhus coriaria ve *Rhus cotinus*'un meyve bileşimi şöyledir;

Rhus cotinus'da % 50 myrecen, % 10 pinen, % 8-9 camphre ve terpin ihtiva eden bir eterik yağ bulunur. *Rhus coriarianın* meyvalarında % 4 tanen ve sitrik, malik, tartarik gibi organik asitler, yapraklarında ise % 20 tanen ve gallik asit vardır (Şen, Ç., 1990). (Şekil 2.2)



Şekil 2.2: Sumak yaprağı

Sumak, yapraklarında ve yaprakları taşıyan dallarında yüksek oranda tanen içermesi nedeniyle büyük öneme sahiptir. Bu bitkiden elde edilen tanen, derilerin hazırlanmasında uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Sumakla tabaklanmış derilerin bir diğer avantajı da ışıktaki fark edilecek kadar kararmaz ve çürümeye karşı diğer bitki tanenleri ile yapılmışlardan daha hassastır. (Zalacain, A., 2001) Sentetik maddelerin dericilik ve boya sanayinde daha fazla kullanılması nedeniyle ülkemizde sumaktan tanen elde edilmesine gerek duyulmamıştır. Sumakların piyasadan çekilmesinin temel gerekçeleri, çözilemeyen maddelere sahip olmasıdır. (Zalacain, A., 2001). Amerika'daki Ziraî Araştırma Grupları tarafından yayınlanan bir esere göre en yüksek tanen içeriğine *Rhus coriaria*'nın sahip olduğu görülmüştür. (yaklaşık %39). Türkiye'de Sumakgiller üzerinde yapılan çalışmalarda ise *Rhus coriaria* da tanen yüzdesinin %21 olduğu söylenmiştir. (Topçuoğlu, A., 1983).

2.1.2 Sumak Bitkisi İle Yapılan Çalışmalar

Tanen içeren droglar kağıt kromatografisi yöntemi ile incelenmiştir. Bu numuneler içinde *R. coriaria* taneninin eter-butanol-aseton (2:3:3) çözücü sistemi ile kağıt üzerinde sürüklenmesi ile altta açık yeşilimsi kahverengi, ortada pembe turuncu, üstte sarı ve mavi-gri renkli bant verdiği bildirilmiştir (Haddaway, L., 1956)

Başka bir çalışmada bazı *Rhus* türlerinin (*Rhus coriaria*, *R.cotnius*, *R.typhina*, *R.semialata*) yaprak ekstreleri incelenmiştir. İncelenen bu türlerin tümünün gallik asit; *Rhus coriaria*, *R.cotnius*'un gallik asit yanında ayrıca pirogallol taşıdığı kağıt kromatografisi yöntemi ile belirlenmiştir (Vago, G., 1957).

Rhus coriaria üzerinde en yoğun çalışma El Sissi ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar Suriye'den topladıkları *Rhus coriaria* L. yapraklarının %23,55 tanen taşıdığını saptamışlardır. Çalışmada ekstrenin taşıdığı serbest şekerler (rafinoz, sükroz, glikoz, fruktoz, ramnoz) kağıt kromatografisi yöntemi ile belirlenmiştir. Yapraklardan metanol ve etil asetat ile hazırlanan ekstreler hidroliz edildikten sonra kağıt kromatografisi ile incelenmiş ve gallik asit, m-digallik asit, metil galat ve elagik asitle birlikte hidrolizden önce belirlenemeyen mirsetol, kersetol ve kemferol belirlenmiştir. Araştırmacılar ekstreleri kolon kromatografisi yöntemiyle temizlemiş ve okta veya nona galloil glikoz izole edip yapısını aydınlatmışlardır.

Yine aynı grup etil asetatlı ekstreyi kolon kromatografisi yöntemi ile çeşitli fraksiyonlara ayırmış ve bu fraksiyonlardan izole edilen kristaller spektrofotometrik ve kromatografik metotlarla incelenmiştir. Sonuçta ekstrenin gallik asit, metil galat, etil galat, izokersetol, mirsetol, m-digallik asit ve gallo tanen taşıdığı tespit edilmiştir (El Sissi, H., 1971).

Bu çalışmayı örnek alan Balansad ve ark *Rhus coriaria* ve *R.cotnius*'un taze ve kuru yapraklarında normalde etil ve metil galatın olmadığı ancak etanol veya metanol ile ekstraksiyon sırasında bu esterlerin meydana geldiğini belirlemişlerdir (Balansad, G., 1976).

Rhus coriaria'nın bünyesindeki tannen su ile ekstrakte edilip analiz edildiğinde 6 golloid kalıntısı, 2 digalloil ve 2 monogalloil bileşiklerine rastlanmıştır. (Buziashvili, I., 1972)

Rhus coriaria yaprakları yaklaşık % 15-20 oranında polyfenolik bileşikler içerir. Bunlar hidroliz edilebilen tanenlerdir. Bu bileşikler merkezinde bir glikoz ünitesi ve bu üniteye bağlı birkaç asit kalıntısı içerir. (Van Loo, P., 1988)

Rhus coriaria yapraklarının tanen birikiminin mevsimlere göre değişimi incelenmiş ve en yüksek tanen içeriğinin haziran sonunda başlayıp temmuz ortalarına kadar devam ettiği saptanmıştır. Aynı çalışmada gallik asit miktarının çiçeklenmeden önce total flavonol miktarının ise vejetatif dönemin başlangıcında en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir.

Uzun süre depolama ve yüksek sıcaklığa maruz kalma, çalışılan bazı *rhus* türlerinin (*Rhus coriaria*, *R.cotnius*, *R.typhina*, *R.semialata*) tanen miktarında %35- 50 oranında azalmaya neden olmaktadır. Yavaş kurutmayla ise numunelerin tanen kaybı olmadan iki yıl süreyle saklanabileceği bulunmuştur (Köroğlu, A., 1989).

Sumak yapraklarının 100 °C de ekstraksiyonunda daha fazla tanen elde edilir. Bu işlem uygulanmadan önce yaprakların kaynatılması tanen miktarını fazla arttırmaz. Sumak meyvasından % 17.5 yağ elde edilmiştir. Bu yağın; $d_{15.5} = 0.9256$ Sabunlaşma In. = 183.2 Mol ağırlığı = 296.9 bulunmuştur. İçinde % 10,7 oleik asit gibi serbest asitler olduğu anlaşılmıştır. (Şen, Ç., 1990)

R.coritaria, R.galabra ve R.typhina yapraklarının sonbaharda krizantemin (siyanidol-3-monoglikozit) içerdiği; meyvaların ise antosiyanozit taşıdığı saptanmıştır (Köroğlu, A., 1989). R.coritaria'da bulunan hidroliz olabilen gallotanenlerden hareketle bir tannaz fermenti üreticisi olan aspergillus niger yardımıyla %98 verimle gallik asit elde etmişlerdir. Ayrıca bu yüksek verime ulaşabilmek için gerekli en iyi fermentasyon şartlarını (pH, substrat konsantrasyonu, sıcaklık) belirlemişlerdir (Pourrat, H., 1978).

Sumak bitkisinin tavşanlarda normal karbonhidrat metabolizması ve alloksen nedeni ile oluşan diabetizm üzerine etkisi incelenmiş ve şeker hastası tavşanlarda kan şekerini düşürdüğü gözlenmiştir. (Yuzbashinskaya, P.A., 1970)

Irak'ta yetişen R.coritaria tohumlarından n-hekzan ile elde edilen sabit yağın (%15) bileşimi Al-Hamdany tarafından çeşitli kromatografik yöntemlerle incelenmiştir. Elde edilen yağın sabunlaşma indisi (194,6) ve iyot indisi (96,4) belirlenmiştir. Yağdan hazırlanan metil esterler Gaz Komatografisi ile incelenmiş ve palmitik asit (%22,0), stearik asit (3,2), oleik asit (42,2) ve linoleik asit (32,2) olarak saptanmıştır. Ayrıca 35 tane gliserit yapısında bileşik tespit etmişlerdir. Fosfolipit fraksiyonunun İnce Tabaka Kromatografisi ile incelenmesi sonucunda ana bileşen olan lektin yanında lisesitinde tespit edilmiştir. Sonuç olarak sumak yağının doymamış gliseritler yönünden zengin olduğu bildirilmiştir (Al-Hamdany, R., 1978).

Çeşitli araştırmacılar R.coritaria yapraklarının %20 tanen taşıdığını ve bu bitkiden elde edilen tanenin tıbbi tanen olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Köroğlu, A., 1989).

2.2. Tanenler

Çok karmaşık yapıya sahip olan tanenler, doğada bitki ve ağaçlarda bol miktarda bulunmaktadır. Molekül ağırlığı 2000 olan tanenlerin üretimi yine doğal kaynaklardan katı-sıvı ekstraksiyonu yoluyla yapılmaktadır. Tanen maddesinin elde edildiği bitki kısımları şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

Tablo 2.1 Tanen maddesi elde edilen bitkiler (Aydın K.,1986)

KABUK	ODUN	TOHUM	YAPRAK	KÖK	MAZILAR
Meşe kabuğu	Querbracho	Valonea ve trillo	Sumak yaprağı	Canarge	Mazı meşeleri
Ladin kabuğu	Meşe	divi- divi	Gambir yaprağı	Badan	---
Çam kabuğu	Kestane	Myrobalan	---	Kermek	---
Mimoza kabuğu	Urunday	Algarobilla	---	---	---
Mangrove kabuğu	Tizera	Teri	---	---	---
Malett kabuğu	Katechu	Bablah	---	---	---
Söğüt kabuğu	----	---	---	---	---
Hus kabuğu	---	---	---	---	---

2.2.1 Tanenler Hakkında Genel Bilgi

Tanenlerin yapı taşları karbon, hidrojen, oksijenden oluşmaktadır. Tanenler, çeşitli ağaç kabuklarında, odun kısmında, tohumlarda, yapraklarda, köklerde bulunabilir. Kabuklarında tanen içeren bitkilere örnek olarak: meşe kabuğu, ladin kabuğu, çam kabuğu, mimoza kabuğu, söğüt kabuğu, huş kabuğu, maleit kabuğu verilebilir. Odunlarında tanen içeren ağaçlara örnek olarak: meşe odunu, kestane odunu, quebracho odunu, urunday odunudur. Meyvelerinde tanen içerenler ise: valonia metrillo (palamut meşesi meyvesi), dividivi, myrobalan, teribablah şeklinde sıralanabilir. Yaprak olarak tanen kaynakları ise: sumak yaprağı, gambir yaprağıdır. Köklerinde tanen içerenler ise: canaigre, badan ve kermekdir. Yukarıda sayılan bu tanenli

bitkiler Dünya üzerinde ılıman iklim şartlarına sahip Batı, Orta ve Kuzey Amerika ile Kuzey Afrika bölgeleriyle tropik ve subtropik bölgelerde bulunan Hindistan, Avustralya, Güney Afrika sahilleri, Arjantin, Paraguay ve Batı Akdeniz ülkelerinde bol miktarda yetişmektedir. (Aydın K., 1986)

2.2.2 Tanenlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tanenler azotsuz, polifenolik yapıları ve genellikle amorf bileşiklerdir. Su ve etanolde çözünür, eter ve kloroformda çözünmezler.

Kateşik tanenler bromlu su ile çökelek verirler. Sudaki çözeltileri demir tuzlarıyla zeytin yeşili renk verir. Kateşik tanenler enzimler veya asitler ile hidrolize olmazlar. Kuru ısıtma sonunda pirokateşin meydana gelir. Pirogallik tanenler, tanenden başka fazlaca şekerli maddeler de içerirler. Bu maddeler ise kolayca fermante olduklarından asit oluşumuna sebep olurlar. Buna karşılık pirokateşin grubuna girenlerde asit oluşumu az olmaktadır. Pirogallol tanenler bromlu su ile çökelek vermezler. Sudaki çözeltileri demir tuzlarıyla koyu mavi çökelek verir. Bu tip tanenler (%4 sülfürik asit) seyreltik asitlerle su banyosunda ısıtılarak (2 saat) veya özel bir enzimin (tannaz) tesiriyle şekerlere ve asit fenollere ayrılırlar.

Tanenlerin kimyasal yapısı her bitkiye göre değişiklikler gösterir. Tanenli maddeler, tutkal ve jelatin çözeltilerini çökeltirler. Demir tuzlarıyla maviden siyahımsı maviye çalan bir renk verirler. Ayrıca tanenli maddelerin buruşturucu bir tadı vardır. Tanenli madde çözeltilerinin asit ve alkali karşısında bir renk değişimine maruz kaldıkları ve böylece asit ortamda renklerin açıldığı alkali eklenmesiyle de koyulaştıkları görülür. (Yorgun, S., 1986)

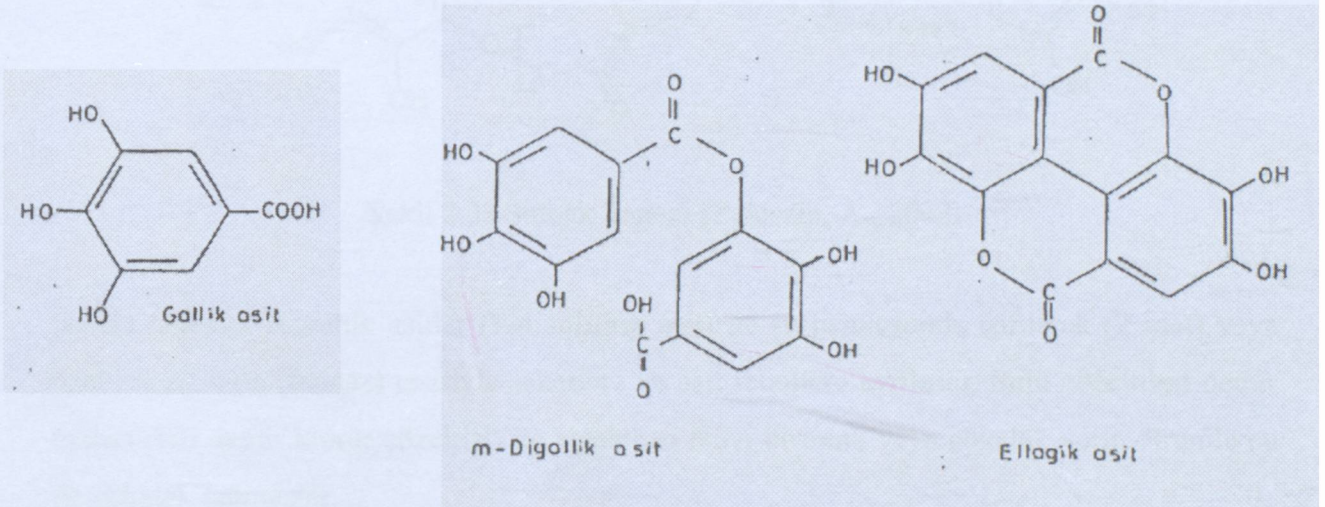
Tanenlerin genel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- a) Genel olarak amorf yapıdadırlar
- b) Demir tuzlarıyla renk verirler
- c) Potasyum dikromat ve alkoloidlerle çökerler
- d) Jelatin ile çökerler
- e) Potasyum ferrisiyanat ile kırmızı renk verirler
- f) Sıcak suda koloidal çözelti verirler
- g) Tanenler, polihidroksi fenol ve türevlerinden meydana gelmişlerdir. Bazıları tanenli madde olmayan şekerler de içermektedir. (Aydın K., 1986)

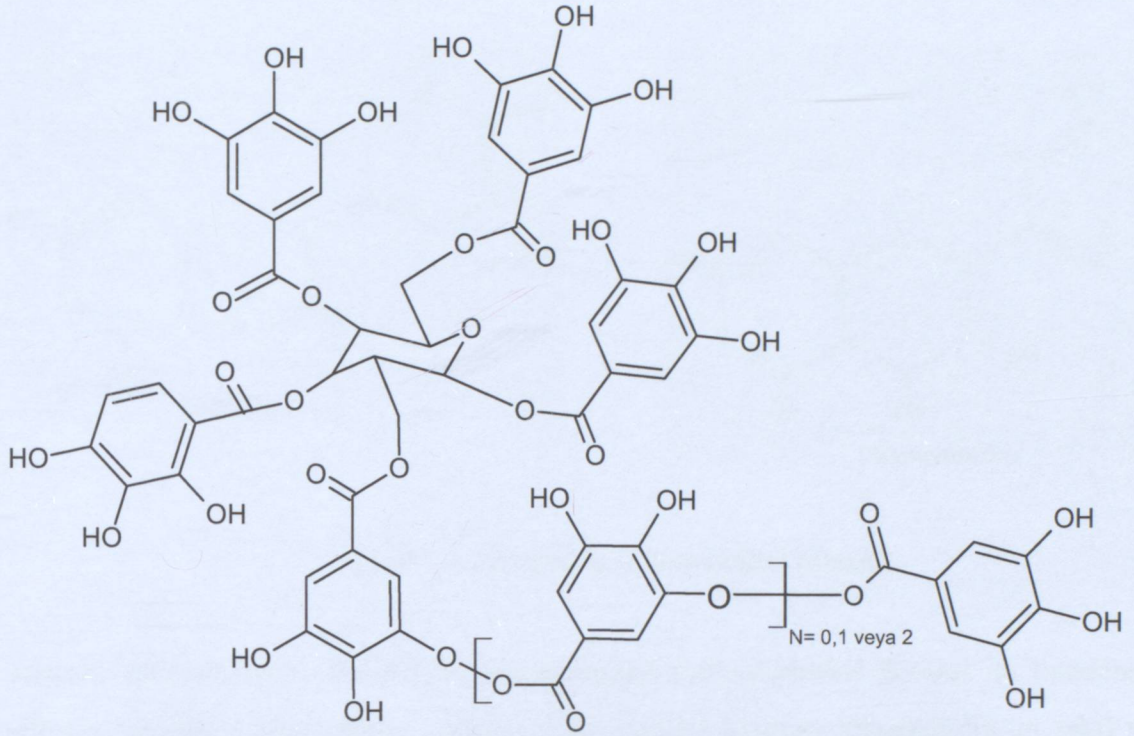
Yukarıda özetlenmeye çalışıldığı gibi kimyasal heterojenlik içeren tanenlerin sınıflandırılması son derece güçlük arz etmektedir. Önceleri demir tuzları ile verdikleri renklere göre kateşol ve pirogallol olmak üzere iki grup halinde sınıflandırılmıştır. Daha sonra Freudenberg ve Nierenstein tanenlerin içerdikleri gruplara göre hidrolize olan ve hidrolize olmayan (kondense) tanenler olmak üzere ikiye ayırmışlardır (Aydın K., 1986).

2.2.2.1 Hidrolize Olabilen Tanenler (Pirogallik Tanenler)

Bir mono sakkarit ile asit fenollerin esteridir. Mono sakkarit olarak genellikle glikoz, asit fenol olarak da gallik veya digallik asit (gallik tanenler) veya (ellagik tanenler) vardır.



Şekil 2.3 Gallik asit, Digallik asit ve Ellagik asit

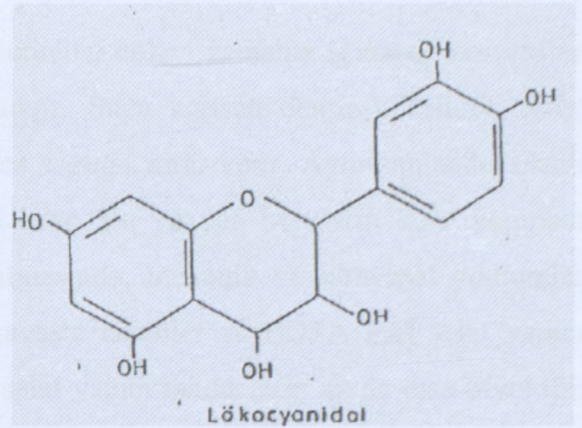
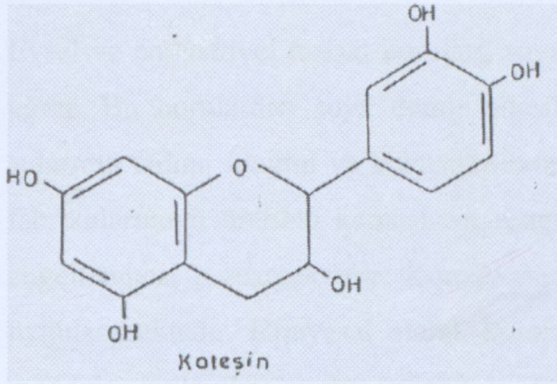


Şekil 2.3a Sumak Taneni (Zalacain, A., 2002)

Bu tip tanenler seyreltik asitler (%4 sülfürik asit) ile su banyosunda ısıtılarak (2 saat) veya özel bir enzimin (tannaz) tesiriyle şekerlere ve asit fenollere ayrılırlar. Sulu çözeltileri demir tuzları (%5 demir klorür çözeltisi) ile siyahımsı mavi bir renk veya çökelek verir. Bromlu su ile çökelek vermezler.

2.2.2.2 Hidrolize Olmayan Tanenler (Kateşik Tanenler)

Kateşin cyanidol, pentahidroksi flavon'ın bir kondensasyon ürünüdür. Kateşin ise, flavon özü taşıyan flavanol'un pentahidroksi türevidir. Kateşik tanenler enzimler veya asitlerle hidrolize olmazlar. Kuru ısıtma sonunda pirokateşin meydana gelir. Sudaki çözeltileri demir tuzlarıyla zeytin yeşili bir renk verir. Bromlu su ile çökerler. Yukarıdaki özellikler bu tip tanenlerin gallik tanenlerden kolaylıkla ayrılmasını temin eder.



Şekil 2.4 Kateşin ve lökocyanidol bileşiği

Kateşin (pentahidroksi flavon) ile lökosiyanidol (heksahidroksi flavon) un kondensasyonu sonucu meydana gelen dimer madde (lökocianidol kateşin) lökosiyanidol'un tabii ve sabit şekli olup bazı çam türleri mesala pinus maritima' nin kabuklarından elde edilmekte ve provitamin olarak tedavide kapiller bozukluklarına karşı C vitamini ile birlikte kullanılmaktadır. (Yorgun, S., 1986)

2.2.3 Tanenlerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Tanenlerin iki tür zıt etkiye sahip oldukları, bir taraftan sağlığa faydalı iken, diğer taraftan beslenmeyi engelleyici davrandıkları ve hatta kanser oluşumunu destekledikleri ileri sürülmektedir. Ancak, tanenlerin kanser oluşturmaları için gerekli miktarlarının, normal besin seviyesinden çok daha fazla olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, tanenlerin potansiyel kansorejen olduklarına inanılmamaktadır. Ayrıca tanenler vücutta protein absorpsiyonunu ve metabolizmasını etkilemektedirler. Tanenlerin protein bağlama özellikleri üzerine yapılan birçok araştırmada tanenlerin, denek hayvanlarının protein sindirimini, net metabolizma enerjisini, beslenme verimliliğini ve büyüme oranını azalttığı gösterilmiştir. Tanence zengin yiyeceklerin düşük besin değerine sahip olduğu konusunda fikir birliği mevcut olup tanen içeriği yüksek yiyeceklerin fazla tüketilmemesi önerilmektedir. Bu etkilerine karşın, tanenlerin antioksidan özelliklerinden dolayı, hücre bileşiklerinin oksidatif hasarlardan korunmasında, anti-kanserojen ve anti-mikrobiyal aktivitelerinden dolayı bazı fungi, bakteri, virüs, mantar ve bira mayasının enfeksiyonlarına karşı doğal bir savunma mekanizması olarak görev aldığı ileri sürülmektedir. (Üçer, A., 2002)

2.2.4 Tanenlerin Anti-korozif Etkisi

Evsel ve endüstriyel tesisat boruları, suyun kuvvetinden dolayı zamanla aşınarak korozyona uğrar. Bu borulardan suya demir bileşikleri karışır. Suyu karışan demir bileşikleri içme sularının tadını, rengini ve kokusunu bozar, ayrıca sağlığa zarar verir. Aynı zamanda tekstil fabrikalarından üretilen kumaşların rengine etki eder. Bu yüzden boruların korozyonunun engellenmesi gerekmektedir. Korozyonun giderilmesinde, mekanik ve kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Kimyasal olarak korozyonla savaşta tanenler ve EDTA gibi şelat yapıcı maddeler kullanılmaktadır. Tanenlerin dışındaki şelat yapıcı maddelerin az da olsa biyolojik yıkıma uğramalarından dolayı bazı ülkelerde yasaklanmıştır. Tanenler korozyon ürünleri ile reaksiyona girerek koruyucu bir tabaka oluşturmaları nedeniyle paslanmış çeliğin korunmasında veya boyamadan önce pas giderici olarak kullanılmaktadır. (Üçer, A., 2002)

2.2.5 Tanenlerin Üretimi

Tanenler, bitki kökenli doğal kaynaklardan üretilmektedir. Bu kaynaklar, ağaç kabukları, odun kısmı, meyve, tohum veya yaprak gibi kısımlar olabilir. Tanen üretimi yapılacak madde öncelikle öğütülmelidir. Endüstride bu tür öğütücülere desintegratör denmektedir. Her bir kaynağın kendine göre öğütme düzeneği vardır. Katı- sıvı ekstraksiyonunda katı maddenin partikül çapı çok önemli olduğundan ön hazırlama ünitesi önem kazanmaktadır. Üretim kapasitesine göre kırılıp, öğütülen hammadde ekstraksiyon ünitesi üzerindeki bunkerlere doldurulmaktadır.

Ekstraksiyonda kullanılan çözücü / katı oranı yaklaşık olarak 4 / 1 civarındadır. Çözücü olarak su kullanılır. Kullanılan suyun arıtılmış olması gerekmektedir. Suda bulunan kalsiyum, magnezyum gibi sertlik verici maddeler tanenleri etkilemektedir. Su sıcaklığı 90°C civarındadır. Bu değer suyun kaynama noktasına yakındır. Sıcaklığın artmasıyla ekstraksiyon hızı artmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda tanende meydana gelen bozunma kaliteyi etkilemektedir.

Ekstraksiyon ters akım prensibine göre yürütülür. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen konsantre çözelti filtrasyon işlemine tabi tutularak yabancı maddelerden temizlenir. Üretilen tanenin kalitesini artırmak amacı ile filtrasyondan önce çözeltiye az miktarda sodyum bisülfat eklenir. Bu madde tanen moleküllerinin küçülmesine ve ürünün renginin açık olmasına neden olmaktadır. Filtreden alınan çözelti evaporasyon ünitesine sevk edilir.

Evaporasyon ünitesinde 20- 30 °Be'lik çözelti üretilir. Bu konsantre çözelti kurutma ünitesine beslenir. Sıcak hava ile pulverize olan tanenler, hava akımıyla siklonlara gönderilir. Burada ayrılan tanenler mamul madde depolarına verilir. Buradan ambalajlanır. (Aydın, K.,1986)

2.2.6 Tanenlerin Kullanım Alanları

Tanenlerin en çok kullanıldığı yer dericilik sanayidir.

Deri sanayiinde aşağıdaki reaksiyona göre dabaklanma işlemi yapılmaktadır:

Ham deri + tanen çözeltisi → Dibağlanmış ham deri + şeker

Şeker (oksidasyon) → Asit

Hayvan derisinin yapısını proteinli maddeler oluşturur. Proteinli maddeler çok sayıda amino asit moleküllerinin peptid şeklinde birbirlerine bağlanmasıyla meydana gelir. Dibağlama reaksiyonu peptid bağları ile sepi maddeleri arasında olur. Bugün derilerin dibağlanmasında doğal sepi maddeleri kullanıldığı gibi yapay sepi maddeleri de kullanılmaktadır. Doğal sepi maddelerinin kullanılması gittikçe azalmakta yerini sentetik maddelere terk etmektedir.

Tanenlerin bir kullanım yeri de petrol sondajlarıdır. Sondaj çamurunun içerisinde inceltici olarak kullanılır. Bunlardan en çok kullanılan quebracho tanenidir. Quebracho taneni genellikle kostik soda ile beraber kullanılır. Bu inceltici sondaj çamuruna pembe veya kırmızı bir renk verdiği için bu çamurlara kırmızı çamurda denir. Ayrıca bu tanenler kalsiyumla beraber de kullanılabilir. Yapay olarak üretilen tutkalların, hammadde kaynağı petrol ve kömürün dünyada her geçen gün azalması, fiyatlarının yükselmesi odun kökenli levha üretiminde tanenlerin kullanılmasını zorunlu hale getirmektedir. Nitekim, tropik ülkelerde yetişen Akasya ve Okaliptus kabuk ve odunlarından elde edilen tanenler Avustralya'da yapıştırıcı olarak başarı ile kullanılmaktadır.

Tanen veya tanen ekstratları paraformaldehit ve diğer katkı maddeleriyle belirli oranlarda karıştırılmakta, tüm yapışma reaksiyonları pres altında oluşmaktadır. (Yorgun, S., 1986)

Tanenin yapısındaki fenoller paraformaldehit ile reaksiyona girerek tanen- formaldehit oluşturmaktadır. Bu tip tutkallar kontraplak veya yonga levha sanayinde başarı ile kullanılmaktadır. Tanenli reçinelerin içerisine bir miktar sentetik reçinenin ilavesi yapıştırıcı kalitesini artırmaktadır.

Tıpta mazıdan elde edilen tanenden diyare, iç kanamalar, tüberküloz, nefrik ve cinsel organların iltihaplı hastalıklarının tedavisinde, saç dökülmesine karşı hazırlanan pomatlarda, alkol ve afyon zehirlemelerinde antidot olarak yararlanılır.

Tüm bu kullanım sahalarından başka, tanen boya sanayinde fiksator olarak, kumaşların ve ipeklilerin boyanmasında, kozmetik saç boyalarının ve mürekkep yapımında kullanılmaktadır. Tanenlerin diğer kullanım alanları kazan suyu beslemesinde, kazantaşı önlenmesinde ve uzaklaştırılmasında diğer maddelerle birlikte kullanılır.

Balık ağlarında diğer maddelerle muamele edilerek genellikle kullanılır. Tanen ekstratlarını plastiklere dönüştürmek için çok çeşitli denemeler yapılmıştır. Preslendikten sonra elde edilen plastikler daha donuk renkli maddeler verir. Maden cevher flotasyonunda, flotasyon metotlarıyla minerallerin ayrılma tekniklerinde başarılı bazı sonuçlar tanenlerle elde edilebilir. İyon değiştirici reçinelerde, petrol hidrokarbonlar için oksidasyon inhibitörü olarak kullanılır (Yorgun, S., 1986).

2.3. Ağır Metaller

Endüstriyel atıklardan çevreye sızan ağır metaller çok önemli kirlilik unsurları olup organizmaya zarar vermektedirler. Doğal ve yapay yollarla ortama atılan ağır metaller kolayca birikip çevrede çok kompleks yapılar oluşturmaları nedeniyle tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanmaktadırlar. Ağır metaller biyolojik yollarla parçalanmamaktadırlar. Metal bileşikleri bulundukları ortamda başka metal bileşiklerine dönüşebilmektedirler. Bu dönüşme esnasında bazen bir metalin toksik ve suda çözünen bileşiği de ortaya çıkabilmektedir. Metallerin bazıları düşük konsantrasyonlarda yaşam için gerekli olmasına rağmen eşik değerler aşıldığı zaman zehirli etkileri görülmektedir. Bütün bunlara ilave olarak, metal kirliliği konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden bir başka yere taşınabilmektedir. Genellikle eser miktarlarda bulunmaları nedeniyle ölçümlerinde hata payı büyük olan bu kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik doğal mekanizmalardaki yolunun ayrıntıları ile bilinmemesi gibi nedenlerle doğada dolanım hızları da güçlüklerle saptanabilmektedir. Bu nedenle kirlenmeye maruz kalmış çevreyi yeniden yaşanabilir hale getirmek ekonomik ve teknik açıdan zor hale gelmektedir. Bunu önlemek için kirlilik potansiyeli olan kaynakların zamanında belirlenmesi ve önleyici tedbirlerin alınması gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Coşkun, S., 1998, Kara, M., 1999, Özcan, L., 2002).

2.3.1. Ağır Metal Kirlenmesi Ve Sonuçları

Doğal dolanım mekanizmalarına katılan metaller, insan faaliyetleri sonucu veya doğal kaynaklardan çevreye bulaşırlar. Denizde yapılan araştırmalar Se, Fe, Mn, Co gibi elementlerin doğal olarak yerkabuğundan sulara karıştığını, Mg, K ve Co elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup hava ortamına deniz kıyılarında dalgaların hava ile teması sonucu geçtiğini, buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, Sb, As, Ar, Pb, Cr ve Se gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin atmosfere insan faaliyetleri sonunda karıştıktan sonra denize ve yerkabuğuna bulaştığını ortaya koymaktadır.

Kuşkusuz bu metallerin bir kısmı akarsular, drenaj yolları, atıksu deşarjları başta olmak üzere tarımsal alanlardan denizlere karışabilmektedir. Zn, Cu, Pb, Cd, Cr gibi belli başlı zehirli metal katyonlar karadaki kirlетici kaynaklardan deşarjlar ve atmosferik faaliyetler sonucunda deniz suyuna karışabilmektedirler.

Yeryüzüne inen toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü sularına (deniz, göl, gölet, baraj gibi) ulaştığı gibi yağmur ve kar sularıyla topraktan sızma şeklinde eser oranda da olsa yeraltı sularına da karışabilir. Bu nedenle bazen yeraltı suları da çeşitli toksik metaller içerebilirler, içme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden çeşitli toksik maddeler taşıyabilmektedir (Coşkun, S., 1998).

2.3.2 Kurşunun Çevreye Etkileri ve Başlıca Kullanım Alanlar

Endüstri atıkları ile yüzey sularına ulaşan ağır metaller ve daha birçok kimyasal, sudaki canlılar için ciddi zararlara neden olmaktadır. Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık suların içinde bazen eser miktarlarda bazen de yüksek konsantrasyonlarda metaller bulunur. Metaller deşarj ortamlarındaki canlı yaşam üzerinde toksik etki yaparlar. Özellikle kadmiyum, civa, kurşun ve krom gibi ağır metaller besin zincirleriyle girdikleri canlı bünyelerinden doğal fizyolojik mekanizmalarla atılamadıkları için birikime uğrar ve bünyede belirli konsantrasyonların aşılması halinde toksik etki yaparlar(Coşkun, S., 1998).

2.3.2.1 Kurşun Mineralleri

Önemli kurşun mineralleri, galen (PbS), serüzit ($PbCO_3$), anglezit ($PbSO_4$), jamesonit ($Pb_2Sb_2S_5$), jordanit ($Pb_4As_2S_7$), bulanjerit ($Pb_3Sb_2S_6$), piromorfit ($Pb_5Cl(PO_4)_3$), mimemit ($Pb_{10}Cl_2(AsO_4)_6$) ve vulfenit ($PbMoO_4$) dir. Ekonomik olarak işletilmekte olan yataklarda en

çok bulunan kurşun minerali galen olup, genellikle çinko, bakır, gümüş, altın ve demir mineralleriyle birlikte bulunur. (Yüce, E., 1998)

2.3.2.2 Kurşunun Fiziksel Özellikleri

Yeryüzünde rastlanan elementler arasında 34. sırayı alan, kurşunun atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21 dir. Doğada özgün kristal yapısına ender rastlanan kurşun kübik sistemde kristalleşir. Gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir. Ergime noktası düşük (327°C), kaynama noktası (1 atmosferde) 1525°C dir. Korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekillendirilebilen, yüksek özgül ağırlığı ($11,4 \text{ t/m}^3$) ile kurşun, değişik alaşımlar olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Düşük bir çekme mukavemetine (1 t/inc^2) sahip olması nedeniyle gerilmenin önemli olduğu hallerde kullanım sahası sınırlıdır. Adi metaller arasında korozyona en dayanıklı olması yanında yassılaşıma ve tel çekme özelliğine de sahip bir metaldir. Kurşun, PbO , Pb_2O_3 , PbO_4 , PbO_2 ve Pb_2O olmak üzere beş tipte oksitli bileşik oluşturur. En dayanıklısı PbO dur. Kurşunun atomik, kütle, mekanik, termal ve elektriksel özellikleri Tablo 2.2 de verilmektedir.

Dünya kurşun rezervi 100 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 138,25 milyon ton civarındadır. (Yüce, E., 1998)

Tablo 2.2 Kurşunun fiziksel özellikleri

Atomik Özellikleri		Mekanik Özellikleri	
Atom Ağırlığı	207,21	Sertlik (Moh's)	1,5
Atom Numarası	82	Brinell sertliği (adi Pb)	3,2- 4,5
Periyodik Durumu	4. Grup; 6. Periyot	Brinell sertliği (kimyasal Pb)	4,5- 6,0
Sembolü	Pb	Külçe Pb gerilme direnci (oda sıcaklığında 2,5 cm ² için)	2,000
Kristal Sistemi	Regüler		
Valans Değeri	2 veya 4	Haddelenmiş Pb gerilme direnci (15°C de)	3,600
Sabit İzotopları	204; 206; 207; 208	Haddelenmiş Pb gerilme direnci (- 75°C de)	15,200
Radyoaktif izotopları	209; 210; 211; 214		
Kütle Özellikleri		Elektriksel Özellikler	
Özgül Ağırlık (20°C de)	11,34	20°C de elektrik direnci	20,65 cm ² /mikroohm
327,4°C de katı Pb yoğunluğu	11,005	100°C de elektrik direnci	27,02 cm ² /mikroohm
327,4°C de sıvı Pb yoğunluğu	10,686	İzafi elektrik iletkenliği (Cu = 100)	1,280
Termal Özellikleri			
Erime Noktası	327,4°C	Kaynama Noktası (1,0 atm)	1525°C
Buhar Basıncı (2100°C)	11,7 atm	İzafi elektrik iletkenliği (Ag=100)	8,2
0°C de termal kapasite	0,0303 g/kal	327,4°C de termal kapasite	0,340 g/kal
0°C de ısı iletkenliği, cm ² , cm	0,083°C/kal	100°C de ısı iletkenliği, cm ² , cm	0,081°C/kal

2.3.2.3 Kurşunun Sanayideki Önemi ve Kullanım Alanları

Değişik fiziksel ve kimyasal kombinasyonlarıyla kurşun, sanayide birçok alanda kullanılmaktadır. Yumuşak olması, işlenme kolaylığı, yüksek özgül ağırlığı, yüksek kaynama noktası, düşük erime noktası, aşınmaya karşı direnci, enerji absorpsiyonu ve kısa dalga ışınları geçirmeme özellikleri ona birçok kullanım alanında üstün bir yer oluşturmaktadır. Son yıllarda kurşun yerine çeşitli malzemeler kullanılmaya başlanmış olmasına rağmen, akü imalatı, boya, kimya sanayinde ve metal alaşımı olarak sanayinin önemli bir girdisini oluşturmaktadır.

Kurşun kirliliği içeren atık sular insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlike arz eder. Kurşun hava, su, toprak yoluyla; solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemleri etkiler. Özellikle havaya karışan kurşunun kandaki kurşun düzeyini arttırdığı bilinmektedir (Coşkun, S., 1998).

2.3.2.4 Maruz Kalma Yolları

İçme Suyu: Birçok ülkede, musluk suyunda kurşun seviyesi oldukça düşüktür, örnek olarak 10- 20 µg/litrenin artındadır. Her ne kadar bazı yerlerde, daha yüksek de olabilmektedir. Örneğin İskoçya da su oldukça yumuşaktır, pH'sı düşüktür ve kurşun tesisat ve kurşun kaplı tanklar kullanılmaktadır. Sonuç olarak, İskoçya'daki evlerin yaklaşık %10'unda (yaklaşık 5 milyon nüfus) musluk suyunda litrede 300 µg kurşun tespit edilmiştir. Dünyada bazı yerlerde bu değer 2000 µg/litre bulmaktadır. Bu geniş konsantrasyon aralığından dolayı musluk, suyundan ortalama maruz kalınan kurşun konsantrasyonunu tanımlamak zordur. Bazen aynı bölgede farklı evlerde dahi boru uzunluklarından dolayı daha farklı sürelerde iletim dolayısıyla farklı konsantrasyonlar görülmektedir. Günde 2 litre su tüketimine dayanılarak yapılan hesaplar sonucunda günlük olarak sudan alınan kurşun miktarı 10- 20 µg ile 1mg aralığında ve hatta daha fazla olabilmektedir. Bu tahminler kurşunun tamamının tüketildiği varsayımına dayanılarak yapılmaktadır. Ve ayrıca musluk suyunun yemek yapımında da kullanılması dolayısıyla ilave kurşun alımı söz konusu olmaktadır.

Yiyecek: Atmosferde hiç kurşun olmadığı kabul edilse bile insan doğal kaynaklardan başka bir deyişle yiyecek ve içeceklerden bir miktar kurşun alır. Kurşun, çok çeşitli yiyecek maddelerinde bulunmaktadır. Miktarı yiyeceğin tipine göre değişmektedir. Örneğin konserve yiyecekler, konserve yapımında kurşun kaplama işlemi kullanıldığı takdirde en yüksek

düzeyde kurşun içermektedir. Taze bitkiler, tahıl ve meyveler yetiştikleri topraktan adsorpsiyonla ya da hava yoluyla çok az miktarda kurşun almaktadır. Yakın bir geçmişte yapılan çalışmalar işlek yollara yakın topraklarda ve bitkilerde kurşun kirlenmesi olduğunu ortaya koymuştur. Kurşun ayrıca süt ve süt ürünlerinde de mevcuttur. Bireysel yiyecek tüketimindeki büyük farklılıklar dolayısıyla kurşun alımı tam olarak hesaplanamamaktadır. Tahmini günlük alımlar 100 -500 µg arasında değişmektedir. Yetişkinler dünya ortalaması yaklaşık olarak 200 µg/gündür. Bayanların erkeklerden genel olarak daha az yemek yemesi dolayısıyla yiyeceklerden kurşun alımları daha düşüktür. 1-5 yaş arası çocukların günlük 90 µg kurşun aldığı tahmin edilmektedir. Yiyeceklerden kurşun alımı pişirmede kullanılan kurşun içerikli kaplar ve sırlanmış toprak kaplar nedeniyle biraz daha fazladır. Musluk suyunun yemek hazırlamada kullanılmasından da kurşun alınmaktadır. Genel olarak sindirimle alınan kurşunun esas kaynağı yiyeceklerdir(Coşkun, S., 1998).

Sağlık Etkileri: Yüksek dozlarda kurşun yüzyıllardır birikebilen genel bir metabolik zehir olarak bilinmektedir. Akut zehirlenmenin bazı belirtileri, yorgunluk, bitkinlik, hafif karın ağrıları, sinirlilik, kansızlık ve özellikle çocuklarda davranış değişiklikleridir. Bu belirtilerin belirlenmesi zordur ve halen düşük seviyedeki kurşuna maruz, kalma dolayısıyla meydana gelebilecek nöropsikolojik etkileri de içeren araştırmalar devam etmektedir. Düşük seviyelerdeki kurşun, porhobilinojen sentez enziminin aktivitesini düşürmektedir. Kurşun, sülfür içeren aminoasitler üzerinde de etkilidir, ilave olarak kurşunun, mitokondriye bağlanma eğilimi vardır ve bu, hücrede oksijen taşınımını dengeleme ve enerji yenilenmesini etkilemektedir. Zihinsel özürlü çocuklarda, belirgin bir şekilde yüksek dozda (>400µg/litre) kanda kurşuna rastlanmıştır. Kurşunun, sinir, solunum, kardiyovasküler ve üreme sistemlerine olan etkileri üzerine hayvanlarda birçok denemeler yapılmaktadır. Her ne kadar bunların sonuçları insanlar için doğrudan kullanılamasa da bunlar çok değerli olan doz-tesir verilerini oluşturmaktadır. Kurşuna maruz kalan topluluklardaki muhtemel hastalanma, ölüm, belirli organlardaki ve sistemlerdeki etkileri, geçmişe dönük çalışmalarla ele alan klinik ve epidemiyolojik geniş bir çalışma insanlar üzerinde yapılmaktadır. Ve bununla ilgili olarak yetişkin ve çocukların kanlarındaki kurşun seviyesiyle sudaki kurşun seviyesi ve çocuklar üzerindeki davranış değişiklikleriyle ilgili araştırmalar da gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların birçoğu göstermektedir ki sudaki kurşun seviyesi çok yüksek olduğunda kandaki kurşun seviyesinde çok küçük bir artış olmaktadır. Örneğin, yetişkinler için 100>µg/litre

kurşun konsantrasyonu içeren içme suyu kanda $25 \mu\text{g/L}$ 'lik bir artışa neden olmaktadır. Çocuklar ve hamile bayanlarda sırasıyla 40 ve $50 \mu\text{g/litre}$ bir artış tahmin edilmektedir. Bu tahminlere dayanan yorumlar dikkatle düşünülmelidir ve kurşun alımıyla, kandaki kurşun arasındaki ilişkiler göz önüne alınmalıdır. Bütün çevresel kaynakların bileşiminden kaynaklanan kurşuna insan topluluklarının maruz kalma limitleri, kanda $200 \mu\text{g/litre}$ olarak belirlenmiştir fakat bireysel olarak bu değerler $300- 350\mu\text{g/litre}$ arasında değişmektedir. Kan seviyeleri $100- 1000 \mu\text{g/litre}$ arasında değişen miktarlarda kurşuna maruz kalmış gruplarda kromozomlarda hasara rastlanmıştır. Diğer bazı çalışmalarda kandaki kurşun miktarı $40- 500 \mu\text{g/litre}$ arasında negatif sonuçlar gözlenmiştir. FAO/WHO Eksper Komitesi, yetişkinler için maksimum kurşun alımını 3mg/hafta ($0,05\text{mg/kg}$ vücut ağırlığı) olarak belirlemiştir. Günlük $220 \mu\text{g/litre}$ den fazla kurşun alımı gerçekleştiğinde yetişkinler için haftalık limit olan 3mg aşılmaktadır. Çocuklar için herhangi bir değer düşünülmemiştir. Çocuklarda durum farklıdır çünkü kurşunun absorpsiyonu yetişkinlerden daha fazladır. Çocuklar hızlı büyümeleri nedeniyle daha hassastırlar. Hamile bayanlar daha fazla yiyecek alımı ve hormonal dengedeki değişim nedeniyle kurşuna daha duyarlı olmaktadır.

İnorganik kurşun bileşikleri insan vücuduna başlıca solunum ve sindirim yollarıyla girer. Sindirim sistemine giren kurşunun ancak % 5-10'u kana karışır. Buna karşılık solunum yoluyla alınan kurşunun % 30- 40 kadarı kana karışır. 1940 yılına kadar binaların içinde kullanılan yağlı boyalara kurşun pigmentleri konmakta, zehirlenmelere ve özellikle çocuk zehirlenmelerine neden olmaktaydı. Günümüzde kurşunlu boyalar sadece dış cephe sıvalarında kullanılmakta, bina içi sıvalarında yağlı boyalara toksik olmayan titan bileşikleri katılmaktadır. Kurşunlu, kurumuş ve kabarmış bir yağlı boya sıvasının başparmağın tırnağı büyüklüğündeki bir kısmındaki kurşun miktarı $50-100 \mu\text{g}$ kadardır. Bu miktar 1-3 yaşlarındaki bir çocuğu zehirlemeye yeterlidir. Bilindiği gibi bu yaşlardaki çocuklar arasında toprak, alçı, kağıt gibi maddeleri yemeğe karşı bir meyil vardır.

Havadaki kurşun konsantrasyonu yiyecek ve içeceklerden çok daha az olmasına rağmen solunum yoluyla alınan kurşunun vücuttaki miktarı sindirim yoluyla alınandan çok daha fazladır. Kan dolaşımına giren kurşunun bir miktarı kemiklerde birikir, bir kısmı da idrarla dışarı atılır. Bu mekanizma kurşunun yumuşak dokularda birikmesini engeller. Kurşun hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önler ve kansızlığa yol açar. Yetişkin bir kimse kanının 100 mL 'sinde $60- 100 \mu\text{g}$ kurşun bulunması zehirlenmenin önemli

bir işaretidir. Bir kimsenin kanındaki kurşun seviyesiyle çalıştığı çevrenin kurşun konsantrasyonu arasında iyi bir korelasyon olduğu bulunmuştur. Sigara içen bir kimsenin kanındaki kurşun seviyesi genellikle içmeyen kimseninkinden az da olsa yüksektir. Bundan başka tünel, garaj, trafik ve park yerlerindeki görevlilerin kanındaki kurşun seviyesi genellikle daha yüksek olup 100 mL kanda 25-40 µg dır. Kırsal çevrelerde yaşayanların kanındaki kurşun seviyesi 10-20 µg dır (Coşkun, S., 1998).

2.3.2.5 Kullanım Alanları

Çevreye zararlı etkileri bilinmesine rağmen ağır metallerin kullanımı endüstrileşmeyle paralel olarak artmaktadır. Bunlardan kurşun kullanılmakta olan en eski metallerden biridir. Kurşun ve ürünlerinin kullanım alanlarını aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür;

-Karayolları Taşıtları ve Makine İmalat Sanayi; Akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde

-İnşaat; Kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında,

-Harp Sanayi; Mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,

-Haberleşme Sanayi; Kabloların kaplanması,

-Ambalaj Sanayi; Paket mührü kurşunu, muhtelif ambalaj maddesi imalatında,

-Matbaacılık; Matbaa harfleri imalat ve kalıp yapımında

-Kimya Sanayi; Kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, toz kurşun gresi,

kurşun borosilikat üretiminde,

-Metal Kaplama Sanayi

-Diğer Kullanım Alanları; Aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, anot olarak ve av saçması yapımında kullanılmaktadır. Kurşun porselen ve seramik sanayinde sır yapımında da kullanılır. Sır, kilden yapılmış bir eşya üzerinde ince bir tabaka halinde cam kaplamasıdır. Seramik sanayinde kullanılan sırların temel maddesi silisyum dioksittir. Silisyum dioksit sır formülasyonuna konan diğer oksitlerle yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek karışık silikatları

(camları) meydana getirir. Sır formülasyonuna konan oksitler arasında kurşun oksit de bulunur ve en iyi parlaklığı ve dayanıklılığı kurşun oksidin verdiği görülmüştür (Coşkun, S., 1998).

2.3.3 Bakır Çevreye Etkileri ve Başlıca Kullanım Alanları

Bakır bilinen en eski metallere biri olup, M.Ö. 700 yılında Anadolu'da üretilmiştir. Kırmızımsı bir rengi ve metalik parlaklığı olan ağır, tel olarak çekilebilen, dövme ile şekillendirilebilen, ısıyı ve elektriği çok iyi iletebilen ancak manyetik duyarlılığı olmayan bir metaldir. Üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bakır endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakırın genel olarak kullanım alanları şöyle sıralanabilir: Elektrik ve elektronik sanayi (%50), inşaat sanayi (%17), ulaşım sanayi (%11), endüstriyel cihazlar (%16), kimya, kuyumculuk ve boya sanayi (%6).

Yer kabuğunda 50 ppm oranında bulunan bakır, nadir olarak bilinen nikel, seryum, vanadyum, stronsiyum gibi elementlerden daha düşük ortalama bolluk oranına sahiptir. (Sirkeci, A., 1998)

2.3.3.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bakır kırmızımsı renkli, metalik parlaklığı olan ağır, dövmekle şekillendirilebilen, tel haline çekilebilen, korozyona dayanıklı; manyetik duyarlılığı olmayan, çeşitli metallerle alaşım yapan ve hepsinden önemlisi yüksek elektrik iletkenliği olan bir metaldir. Bakırla ilgili fiziksel ve kimyasal sabit sayılar Tablo 2.4 de verilmektedir. Bakır, altın dışında doğal olarak kendine özgü belirgin rengi olan tek metaldir. (Sirkeci, A., 1998)

Tablo 2.3 Bakırın fiziksel özellikleri

Simgesi	Cu
Atom Numarası	29
Atom Ağırlığı	63,54
Değerlik	+1 ve +2
Sertliği	2,5- 3
Yoğunluğu	8,92- 8,93 g/cm ³
Ergime Noktası	1083- 1084°C
Ergime Isısı	43 Kkal/ kg
Kristal Şekli	Kübik
Isı İletkenliği	0,934 kal/ cm/ cm ² / Sn /°C
Özdirenci	1,72 mikroohm/ cm

2.3.3.2 Bakır Ürünleri

Piyasaya sunulan bakır ürünleri üretim yöntemine, sonradan tabi olduğu işleme ve içeriğine bağlı olarak çeşitli sınıflara ayrılmakla beraber esas olarak iki sınıfa ayrılır:

- Üretim yöntemine göre sınıflandırma
- Döküm şekline göre sınıflandırma

Bakır alaşımları içeriğinde en az %40 bakır bulunan ve diğer elementlerden hiçbirinin oranının bakır oranını geçmediği alaşımlardır. Göreceli olarak bakıra çok az da olsa her hangi bir elementin katılması onun bir alaşım kabul edilmesini gerektirirse de uygulamada %99,88 veya daha fazla bakır (bakır + gümüş olarak) içeren metale saf bakır denir. Bakır alaşımları şu özellikleri göstermektedir: Aşınmaya karşı yüksek direnç, gerilim direnci, metal yorgunluğu direnci, ısı işlemlere ve şekillendirmeye uygunluk, renk güzelliği ve parlaklık. Bakır

alaşımlarını dört ana sınıfta incelemek mümkündür: Pirinçler, bronzlar, nikel- gümüşler, kupro- nikeller.

Pirinçler: Esas olarak bakır ve çinko alaşımlarıdır. Çinko oranı %40 a kadar yükselebilmektedir.

Bronzlar: Esas olarak bakır- kalay alaşımlarına bronz adı verilir. Bununla beraber bronz benzeyen fakat kalaydan başka metallerin katılmasıyla elde edilen alaşımlara da bronz denilmektedir (aluminyum bronzu gibi).

Nikel- Gümüşler: Bakır, çinko ve nikel alaşımlarıdır. Alman gümüşü olarak tanınır.

Kupro- Nikeller: %10, 20 veya 30 oranında nikel içeren bakır- nikel alaşımlarıdır (Sirkeci, A., 1998).

2.3.3.3 Bakırın Kullanım Alanları

Bakırın çeşitli özellikleri dolayısıyla endüstride önemli bir yeri vardır. Bakır veya alaşımları elektronik, elektroteknik, uçak, motor, haberleşme, elektrik üretim ve dağıtımı, ev cihazları, ölçü aletleri, savaş sanayi, kimya sanayi, inşaat, süs eşyası gibi değişik sektör ve sanayi dallarında kullanma yeri bulmaktadır.

Bakırın en büyük kullanım alanı inşaat sektörüdür (evler, fabrikalar, bürolar v.s) bakırın korozyona karşı dayanıklı oluşu inşaatlarda çatı kaplamasında ve dekorasyon işlerinde büyük çapta kullanılmasına yol açmaktadır, ayrıca sıhhi tesisat ve diğer hırdavat imalinde çok miktarda bakır veya bakır alaşımları kullanılmaktadır. İnşaat sektöründen sonra en büyük kullanım alanını elektrik üretimi ve iletimi oluşturur. Her ne kadar yer üstü yüksek voltaj iletim hatlarında aluminyum bakırın yerini almakta ise de yeraltı kablolarında bakır hala başta gelmektedir. Tüketiminin %10'dan fazlası genel mühendislik alanında olmaktadır. Bakır yüksek ısı iletkenliği ile özellikle ısı iletim elementlerinde uygulama yeri bulmaktadır. Soğutma, havalandırma, temizleme işlerinde kullanılan makinelerin yapımında bakır veya alaşımları önemli bir yer tutmaktadır.

Ulaşım sektöründe bakır tüketimi yaklaşık olarak %10- 15 pay almaktadır. Otomobil endüstrisinde bakırın kullanıldığı belli başlı yerler; radyatörler, ısıtıcılar, havalandırma donanımı, yataklar, karbüratör, yağ boruları ve elektrik donanımı gibi parçalarıdır. Demiryolu

lokomotif ve vagonlarında boru ve levha olarak önemli miktarda bakır kullanıldığı gibi uçak ve gemi inşaatında da çok çeşitli uygulama alanları vardır. Özellikle hidrolik, yağlama ve havalandırma borularında, valf ve dişlilerin yapımında, pervane şaftlarında bakır ve bakır alaşımları kullanılmaktadır.

Yukarıda sayılan sektörlerin dışındaki çeşitli kullanım alanları %10 gibi bir bölümü oluşturur. Bunlara örnek olarak başlıca saat, mikroskop, projektör, mutfak ve diğer ev eşyaları, süs eşyası, tabelalar, turistik eşya gösterilebilir.

Bilinen pek çok bileşikler arasında sadece birkaç tanesinin ticari önemi vardır ve endüstride özel olarak üretilirler. Ancak tonaj bakımından en önemlisi bakır sülfattır. Bu bileşik zirai mücadelede, özellikle bağcılıkta mantar öldürücü olarak kullanılır. Bakır sülfat ayrıca flotasyon teknolojisinde sfalerit ve diğer bazı sülfürlü minerallerin canlandırılması amacıyla yaygın olarak kullanılır. Belli başlı bakır bileşikler ve kullanım alanları Tablo 2.5 de verilmektedir.

2.3.3.4 Çevre Sorunları

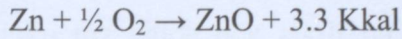
Bakır madenleri, bakır ve pirinç kaplama sanayi, bakır amonyum reyon fabrikaları, kağıt, petrol ve boya endüstrileri atık suları bakır (+2) kirliliği ana kaynaklarıdır. Metal temizleme, kaplama banyo ve çalkalama atık suları 120 ppm'e kadar bakır (+2) kirliliği içermektedir. Bakır işleme atık sularındaki bakır (+2) kirliliği 400 ppm'e kadar çıkmaktadır. Standartlara göre içme sularındaki en yüksek Cu^{+2} derişimi 1.0- 1.5 ppm'i sulama sularında ise 0.2- 5.0 ppm'i aşmamak zorundadır. Bakırın küçük miktarları sağlığa zararlı değildir ancak içme suyunda istenmeyen tat yapabilir. Vücutta biriken aşırı bakır ise karaciğerde tahribata neden olur. (Sirkeci, A., 1998, Ersoy, N., 2003)

Tablo 2.5 Belli başlı bakır bileşikleri ve kullanım alanlar (Sirkeci, A., 1998)

Adı	Bileşimi	Başlıca kullanım alanı
Bazik kuprik asetat	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Organik bileşiklerin üretiminde katalizör olarak
Bakır sülfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tarımsal ilaçlama, flotasyon, boya üretimi, antiseptik olarak
Bazik kuprik karbonat	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Boya ve seramik, tarımsal ilaçlama, diğer bileşiklerin üretiminde ham madde
Bordo bulamacı	$3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$	Tarımsal mücadelede
Kuproklorür	CuCl	Kimya sanayinde katalizör olarak, sabun ve yağlar için yoğunlaştırıcı
Bakır siyanür	CuCN	Galvanoplasti, katalizör, haşere ilacı
Kuprik klorür	CuCl_2	Boya tespit edici, altın ve gümüş tasfiyesi,
Bakır nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Galvanoplasti, madeni katalizörlerin üretimi, demire cila yapmakta
Kuprooksit	Cu_2O	Bakır tuzları üretimi, seramik, galvanoplasti, tarımsal mücadele, boyaların bozulmasına karşı
Kuprik asit	CuO	Suni elyaf, seramik, katalizör

2.3.4 Çinko Çevreye Etkileri ve Başlıca Kullanım Alanları

Atom ağırlığı 65.37 dir. Periyodik sistemde IIB grubu elementlerindendir. +2 değeri alır. Doğada mineralleri şeklinde bulunur. En önemli çinko mineralleri şunlardır: ZnS, çinko blendi (wurtzit), $ZnCO_3$, çinko spat (smithsonit), $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$, çinko silikat (willemenit). Çinko mineralleri doğada genellikle kurşun mineralleri ile birlikte bulunur. Çinko mavi-beyaz, özgül ağırlığı 7.14 g/cm^3 , erime noktası 419.5°C ve kaynama noktası 906°C olan bir metaldir. Çinko buharları tek atomludur. Havada ince koruyucu bir oksit veya bazik karbonat tabakası ile kaplanarak geri kalan kütle korozyona karşı korunur. Oda sıcaklığında çinko kırılğan olup 100°C de tel ve levha haline getirilebilir. Çinko havada, kaynama noktasına kadar ısıtıldığı zaman ışık yayarak yanabilir.



Çinko çeşitli yerlerde kullanılan bir metaldir. Demir levhalar çinko ile kaplanarak korozyon önlenir (galvaniz). Çinko, elektrotların ve birçok alaşımın yapılmasında kullanılır. Dış dolgularında Hg ile amalgam şeklinde kullanılır. (Güney, A.,1998, Cıncık, S., 2001).

2.3.4.1 Çinko Rezervleri

1984 yılı dünya çinko baz rezervleri 290 milyon ton metal çinko civarındadır. 1984- 1993 yılları arasında 108,7 milyon ton civarında yeni rezervler bulunmuştur. Aynı yıllar arasında 68,7 milyon ton üretim yapılmış olup, 1994 yılı çinko baz rezervleri 330 milyon ton metal çinko civarında bulunmaktadır. Şu an Dünyada bilinen çinko kaynakları 1,8 milyar ton civarında olup, ekonomik olmayan kaynaklarda dikkate alındığında bu miktar 4,4 milyar tona kadar çıkmaktadır. (Güney, A., 1998)

2.3.4.2 Çinko Üretimi

1995 yılında Dünyada toplam 52 ülke çinko cevheri üretmiş, bunlardan 6 tanesi toplam üretimin 2/3 ünü gerçekleştirmişlerdir. International Zinc Study Group (ILZSG) verilerine göre, en büyük ve düzenli çinko cevheri üreticisi ülke Kanada'dır. Kanada 1995 yılında üretimini %9 artırarak 1,1 milyon tona ulaşmıştır. Kanada'dan sonra 930 bin ton ile Çin gelmektedir. Üçüncü olarak Avustralya 890 bin ton, Peru 688 bin ton, ABD 640 bin ton ve Meksika 378 bin ton cevher üretimi ile gelmektedir. Genel olarak Dünyaya bakıldığında

Avustralya hariç Dünyanın her yerinde üretimin arttığı gözlenmektedir. Dünyada 7 ülke toplam rafine çinko üretiminin %53 ünü karşılamaktadır. Bunların arasında 1992 yılındaki 648 bin tonluk üretimini %70 artırarak, toplam 1,1 milyon ton üretimi ile Çin birinci sırada gelmektedir. İkinci sırada bulunan Kanada 1994 yılındaki üretimini %4,2 artırarak 720 bin tona ulaşmıştır. Japonya 633 bin ton, İspanya ve ABD üretimleri 360 ar bin ton, Avustralya 332 bin ton, Almanya 32 bin ton üretim yapmışlardır. (Güney, A., 1998)

2.3.4.3 Çinkonun Sanayideki Önemi ve Kullanım Alanları

Çinko bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirir. Mineral asitlerle H_2 gazı çıkışıyla çözünür. Ancak nitrik asitte NO_x çıkışı olur. Dolayısıyla çinko toz halde çok etkili bir redükleyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk koroze eder. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazladır. Fakat yanıcı değildir. Civa ile sert amalgam meydana getirir.

Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok ağır çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksitin teknik ve ekonomik değeri vardır. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu en önemli kullanıma sahiptir. (Güney, A., 1998, Koyuncu, M., 2002)

2.3.4.4 Çinko Ürünleri

Çinko asetat, çinko oksit ve çinko karbonatın asetik asitte çözülmesi ile üretilir. En önemli kullanım yerleri ahşap malzemenin korunmasında ve ilaç yapımındadır.

Çinko amonyum klorür, stokiyometrik olarak karıştırılmış konsantre çinko klorür ve amonyum klorür çözeltisinden çöktürme veya HCl li bir çinko klorür çözeltisinden amonyak gazı geçirilerek üretilir. Galvanizlemede ve lehimcilikte flaks maddesi olarak kullanılır.

Çinko borat, amorf beyaz toz halinde veya triklinik kristaller halinde bulunur. Çinko oksit ve B_2O_3 ün birlikte ergitilmesi ile üretilir. Seramik endüstrisinde hatalı üretimi önlemek için flaks, sentetik maddelerin alev almasını önleyici ve tıpta antiseptik madde olarak kullanılır. Çinko bromür, renksiz rombik kristallere sahip çok higroskopik bir maddedir. Çinko bromür benzolün bromlanması katalizör, aktif karbon üretiminde aktif madde olarak kullanım alanı bulur. Önemli bir diğer uygulaması da ultraviyole ışığa karşı hassasiyet kazandırmak

için fotoğraflık jelatinlere eklenmesidir. Çinko karbonat, doğada simitsonit mineraller olarak romboedrik kristaller halinde bulunur. Sentetik olarak taze çöktürülmüş çinko hidroksitten oluşan süspansiyondan basınçlı CO_2 geçirilmesi veya soğuk çinko çözeltisine yine soğuk bikarbonat çözeltisi eklenmesiyle elde edilir. Tekstil boyalarında, farmakolojide, derin sondajların temizlenmesinde çıkacak H_2S in absorpsiyonunda kullanılır. Çinko klorür, hekzoagonal- romboedrik kristaller halinde, beyaz taneli bir toz maddedir. Suda, alkolde, eterde, asetonunda, asetik esterde, gliserinde, pridinde, amin ve nitrillerde çok iyi çözünür. Çok kuvvetli higroskopiktir. Çok saf çinko klorür, çinkonun HCl gazı ile 700°C de tepkimesiyle elde edilir. Çinko klorür aktif kömürde aktive edici kömürün hidrürlenmesinde amonyum klorürle birlikte katalizör, galvanizlemede flaks, organik sentezlerde su giderici, aletlerde nem alıcı, vulkanize fiber üretiminde rezerve ve tıpta antiseptik madde olarak kullanılır.

Çinko alaşımlarının karakteri, baz metal olan çinkonun hekzagonal yapısı tarafından belirlenir. Çinko alaşımları; Al, Cu, Ti ve Mg gibi alaşım elementleri, tane inceltici, karışım kristali oluşturuvcu veya sertleştirici etkileri ile çinkonun mekanik ve teknolojik özelliklerini geliştirirler. (Güney, A., 1998)

2.3.4.5 Çinkonun Kullanım Alanları

Günümüzde sanayileşmenin önemli bir göstergesi sayılabilecek kişi başına çinko tüketim oranları ile belirtilmektedir. Sanayileşmiş Batı Avrupa ülkelerinde kişi başına tüketim 6,3 kg/kişi, Kuzey Amerika 3,9 kg/kişi dir. Az gelişmiş ülkelerde ise bu oran 0,15 kg/kişiye kadar düşebilmektedir. Dünya ortalaması ise 1,2 kg/kişi civarında bulunmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan metallere birisi çinkodur ve her geçen gün de kullanım oranı artmaktadır. Çinko en çok baz metallerin üzerini kaplamada (galvanizasyon), basınçlı kullanılan alaşımlarda, boya sanayinde pigment olarak ve çeşitli çinko ürünlerinin yapımında kullanılmaktadır. (Güney, A., 1998)

2.3.4.6 Çinko ve Çevre Sorunları

Çinko madenleri ve metal işletmeleri, çinko ve pirinç kaplama sanayi, galvanizleme endüstrisi, asidik maden drenajları, viskoz rayon fabrika atık sularında istenmeyen ölçüde çinko (II) kirliliğine rastlanmaktadır. Metal temizleme atık sularında 10- 100 mg/L, metal işleme atık sularında 8- 400 mg/L, rayon atık sularında 20- 120 mg/L arasında çinko

kirliliğine rastlanmaktadır. Çinko iyonunun sağlığa çok zararlı etkisi belirlenmiş değildir. Ancak, fazlalığı suda bulanıklığa neden olmakta ve suya metal tadı vermektedir. (Güney, A., 1998)

2.4 Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Çevresel ortamlarda ağır metallerin bulunuşu yaşayan türlere zararlı olup bu ağır metallerin su ve atık sudan elimine edilmesi halk sağlığı için çok önemli bir olaydır. Ağır metal giderimi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında;

- Kimyasal çöktürme
- Flotasyon
- İyon değiştirme
- Kimyasal oksidasyon-redüksiyon
- Ters akımlı ultrafiltrasyon ve
- Çimentolaştırma
- Adsorpsiyon en çok kullanılan yöntemlerdir.

Kimyasal çöktürme atıksulardan fosfor ve ağır metal giderimi için çok yaygın kullanılan bir yöntemdir. Ağır metaller minimum çözünür bir pH 'da kostik veya kireç ilavesiyle genellikle hidroksit olarak çöktürülür. Hidroksit çöktürmesi işletim kolaylığı ve maliyeti bakımından en yaygın kullanılan bir metottur.

Ağır metal gideriminde uygulanan diğer bir yöntem de flotasyon yöntemidir. Bu prosesin avantajları şunlardır;

- İşlem kolaylığı,
- İşletme uygunluğu ve etkinliği,
- Sınırlı alan ihtiyacı,
- Az konsantre çamur üretimi,
- Kirece göre uygun maliyet,
- Enerji ve kimyasal madde açısından işletmede düşük maliyet,
- Büyük ölçekli uygulamalarının olması

Daha az uygulama alanı bulan iyon değiştiriciler ağır metal arıtımında oldukça etkili bir yöntemdir. Çeşitli metallerin arıtımı için farklı reçineler geliştirilmiştir. Atık sulardan eser miktarda metallerin iyon değiştirici ile arıtımı en ideal yöntemlerden biri olmasına rağmen

ekonomik açıdan uygulanması sınırlı olmaktadır. Bu yöntemin uygulanması esnasında şu problemlerle karşılaşır;

- Yağ, gres, kum, kil, koloidal silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik olabilir. Uygun temizleme programının seçimi ile eski verim sağlanabilir.
- Serbest asitlerin varlığı işlemin verimini azaltacaktır.
- Oldukça yüksek işletim maliyeti mevcuttur

Kimyasal redüksiyon-oksidasyon reaksiyonları tehlikeli atıklar için diğer bir önemli alternatif kimyasal arıtma sağlar. Elektronlar atom, molekül veya iyondan ayrıldığında madde oksitlenir. Elektronlar eklendiğinde madde indirgenir. Oksidasyon veya redüksiyonun her ikisi de aynı reaksiyonda meydana gelir. En önemli redoks arıtım proseslerinden biri Cr^{+6} 'nın Cr^{+3} 'e indirgenmesidir. İndirgenme reaktifi olarak genellikle SO_2 kullanılır. Cr^{+3} , Cr^{+6} 'ya göre daha az toksik ve Cr^{+6} 'dan daha kolay çöker.

Diğer bir önemli redoks arıtımı metal son işlem endüstrisinde kullanılan siyanür atıklarının oksidasyonunu içerir, ilk olarak siyanür alkali klorlama kullanımı (pH 10'un üzerinde) ile daha az toksik olan siyanata, daha sonra klorlama ile siyanat, CO_2 ve Na 'ya oksitlenir.

Tersakımlı ultrafiltrasyon tekniği son yıllarda, atıksuların arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. Klasik arıtma tesislerinin çok yer kaplaması ve işletme masraflarının yüksek olması nedeniyle, tersakımlı urtrafiltrasyon tekniğiyle atıksuların arıtımı konusu giderek önem kazanmaktadır.

Çimentolaştırma kolay oksitlenebilir metalin uygun oksidasyonu ile elementel metalik durumuna kendi kendine elektrokimyasal yolla indirgenerek çözeltiden iyonize metalin geri alınmasıdır. Bu prosesin avantajları;

- Kolay kontrol edilebilmesi,
- Düşük enerji ihtiyacı,
- Değerli metallerin geri alınabilmesi şeklinde özetlenebilir.

Ağır metallerin giderilmesinde kullanılan diğer bir yöntem de mikroorganizmalardır. Suda yaşayan pek çok mikroorganizma çözünmüş ağır metalleri ve radyoaktif elementleri çevrelerinden bünyelerine adsorblayabilirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanarak deniz suyu, endüstriyel ve evsel atıksular ve radyoaktif sularda yer alan zararlı

metal iyonlarının giderilmesinde kullanılmaları mümkündür. Ağır metal iyonlarının adsorblanarak atık suyun temizlenmesinde çeşitli alg türleri, bakteri ve mayalar başarı ile kullanılabilir.

Mikroorganizmaların metal kirliliğinin giderilmesinde kullanımı aynı amaç için kullanılan diğer yöntemlere göre bir takım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Yöntemin avantajları;

- Maliyetin düşük olması,
- Temiz ve kolay işletilebilir olması,
- İşlem süresinin kısa olması sayılabilir.

Dezavantajı ise bu yöntemle ağır metal gideriminin düşük olmasıdır. Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, fuller toprağı, makroporöz reçineler, bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir. Ağır metal gideriminde mevcut yöntemler içerisinde adsorpsiyon yöntemi, uygulanabilirliği ve ekonomik adsorbant kullanımı gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir (Coşkun, S. 1998, Çeviker, Ş., 1994).

2.5 Adsorpsiyon

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül atom ve iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon, tutunmuş olan bu taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddelere ise adsorplanan adı verilir. Çözünmüş iyon ya da moleküllerin ortamda bulunan bir adsorban tarafından adsorpsiyonu genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir:

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan iyon ya da moleküllerin taşınması,
2. Dış yüzey hariç, iyon ya da moleküllerin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu,
3. Adsorbanın iç yüzeylerinde iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu.

Yine adsorpsiyonun aşağıda verilen üç temel aşamada olduğu belirtilmektedir.

- a) Film difüzyonu: Adsorplanacak olan iyon ya da moleküllerin katı parçacıkların içerisine girerek bir yüzey filmi oluşturması,

b) Gözenek difüzyonu: Çözünen iyon ya da moleküllerin katı gözeneklerinden adsorpsiyon merkezlerine göç etmeleri,

c) Katı yüzeyine çözünen moleküllerin yapışması: Çözünen iyon ya da moleküllerin katı gözeneklerinin yüzeyine bağlanarak tutunması.

2.5.1 Adsorpsiyonun Sınıflandırılması

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

2.5.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf olan Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar.

2.5.3 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür.

2.5.4 İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplanan maddenin iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur.

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçlü birlikte veya ardı ardına görülür.

2.5.5 Çözeltiliden Katı Faz Üzerine Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon olayını incelerken, adsorplanan türlerin cinsi ve adsorpsiyon dereceleri, kullanılan adsorbanların türü ve hazırlanması, kullanılan metodoloji ve etkin adsorpsiyon mekanizmasının tahmin edilmesi, adsorplanan iyon ya da moleküllerin tür ve miktarlarının kıyaslanması ve sonuçların yorumlanmasında çeşitli güçlükler ve belirsizliklerle karşılaşmaktadır. Adsorpsiyon olayında mümkün olan en yüksek faydanın elde edilmesi

ve elde edilen sonuçlarla yorumların tekrar edilebilir olması için adsorpsiyona etki eden faktörlerin ve kullanılacak en uygun koşulların belirlenmesi gerekmektedir. Bu faktörler ve optimizasyon yöntemleri aşağıda verilmiştir.

2.5.5.1 Çözeltinin pH Değeri

Ortamın pH değeri adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği, adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilediğinden 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 türlerin değişimi değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir.

Çözeltinin pH değerinin artmasıyla adsorplanan iyon miktarı genel olarak artmakla birlikte, belirli bir değerden sonra azalmaktadır. Bunun nedeni çözeltideki adsorplanan iyonların ve adsorban yüzey atom veya moleküllerinin, pH değişimiyle oluşan yeni iyonlarla etkileşimidir. Bu durumda adsorplanan iyonlar kompleks iyonlara dönüşmekte ve adsorban yüzeyi yeni oluşan kompleks iyonlarla etkileşerek bu iyonları tercih etmeleri sonucunda adsorpsiyon azalmaktadır.

2.5.5.2 İşlem Sıcaklığı

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Eğer adsorpsiyon ekzotermik ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarının ya da adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olur. Adsorpsiyon endotermik olduğunda ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması ayrıca, adsorplanan türün çözünürlüğüne, adsorbanın gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplanan iyon ya da moleküllerin difüzyon hızlarının artmasına da bağlıdır.

2.5.5.3 Çözelti (Başlangıç Metal İyonu) Değişimi

Adsorpsiyon hızı, çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin derişimi ile doğru orantılıdır. Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimin artması adsorpsiyonu yavaş artırır. Kullanılan adsorbanın miktarı sabit tutulup başlangıç metal derişimleri değiştirilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir. Kullanılan

adsorbanın adsorpsiyon kapasitesine ve bağlantı zamanına göre başlangıç çözelti derişimi deneysel olarak belirlenir.

2.5.5.4 Temas Süresi

Temas süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşması için gerekli olan zaman belirlenen bu zaman dilimi 30 dk. ile 72 saat arasında olabilmektedir. Ancak yapılan bilimsel çalışmalarda, ekonomik ve teknolojik koşullar göz önünde bulundurularak, bu zaman dilimi 10 dk ile 2 saat arasında sınırlı tutulmuştur.

2.5.5.5 Katı Adsorbanın Türü ve Dozu

Genel olarak katı adsorbanın türü, yüzey alanı, gözenek yapısı ve adsorbanın yüzey yüküne bakılarak belirlenir ve seçilirler. Ekonomik olarak maliyetinin düşük olması, adsorbanın ve adsorplanan maddenin geri kazanımının yüksek olması, adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olması, katı yüzeyinde karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarının bulunması, yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, mikro gözenekli yapı, adsorpsiyon seçiciliği, radyasyon kararlılığı ve saflık derecesinin yüksek olması bir adsorban için öncelikle aranan koşullardır.

Kullanılacak olan katı adsorban miktarı (dozu) ise işlem koşullarına göre deneysel olarak belirlenir. Kullanılan adsorbanın miktarı arttırıldıkça metallerin tutunacağı yüzey alanının ve fonksiyonel grupların sayısının artması nedeniyle, adsorplanan metal miktarı da doğal olarak artacaktır.

2.5.6 Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Adsorpsiyon sürecinin mekanizması, katı- çözelti arasındaki metal dağılımının tahmin edilmesi, adsorpsiyona etki eden faktörlerin belirlenmesi, adsorpsiyon sürecinin kontrollü bir şekilde uygulanması ve doğal çevrede ağır metallerin akıbetinin belirlenmesi amacıyla son yıllarda büyük bir ilgi alanı oluşturmuş ve bu konuda birçok model ileri sürülmüştür.

Adsorpsiyon sürecinde denge, metal iyonlarının çözelti ve sorbent arasında bir dağılım göstermesiyle oluşur ve denge bir veya birçok izoterm tarafından belirlenebilir. Termodinamik olarak, adsorban tarafından sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Genel olarak kullanılan adsorpsiyon izotermi (Langmuir ve Freundlich) aşağıda verilmiştir:

2.5.6.1 Langmuir İzotermi

Yüzey Kimyası alanındaki çalışmalardan dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülünü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881–1957) tarafından 1916 da adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Langmuir denklemi katı yüzeyin tamamen üniform olduğunu kabul etmektedir. Langmuir denklemi genellikle tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için kullanılır. Doğrusal hale getirilmiş Langmuir denklemi;

$$C_e/q_e = 1/K_L q_e + C_e/X_m \quad (2.1)$$

olarak ifade edilir. Burada; X_m , tek tabakada adsorplama kapasitesi, q_e , birim kütlede adsorplanan madde miktarıdır. q_e ise;

$$q_e = (C_o - C_e) V/m \quad (2.2)$$

C_o başlangıç derişimi, C_e denge derişimi, V/m çözelti hacminin adsorban kütlesine oranıdır. K_L Langmuir sabitidir. C_e ye karşı C_e/q_e çizilen grafiğin kayımı $1/K_L q_e$ ve eğimi $1/X_m$ olarak belirlenir.

2.5.6.2 Freundlich İzotermi

Bir maddenin katı yüzeyinde adsorbe olan miktarını ifade etmek amacıyla çıkarılmış bağıntılardan biridir. Freundlich izotermi, deneysel olarak bulunmuş olup, katı yüzeyinde adsorplanan madde miktarını çözeltideki madde konsantrasyonuna göre veren bir bağıntı olarak

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir, q_e ; 1 gram katı adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını, C_e ise çözeltilinin konsantrasyonunu gösterir k ve n birer sabittir. Adsorplanan madde gaz halinde ise bağıntı $q = k P^{1/n}$

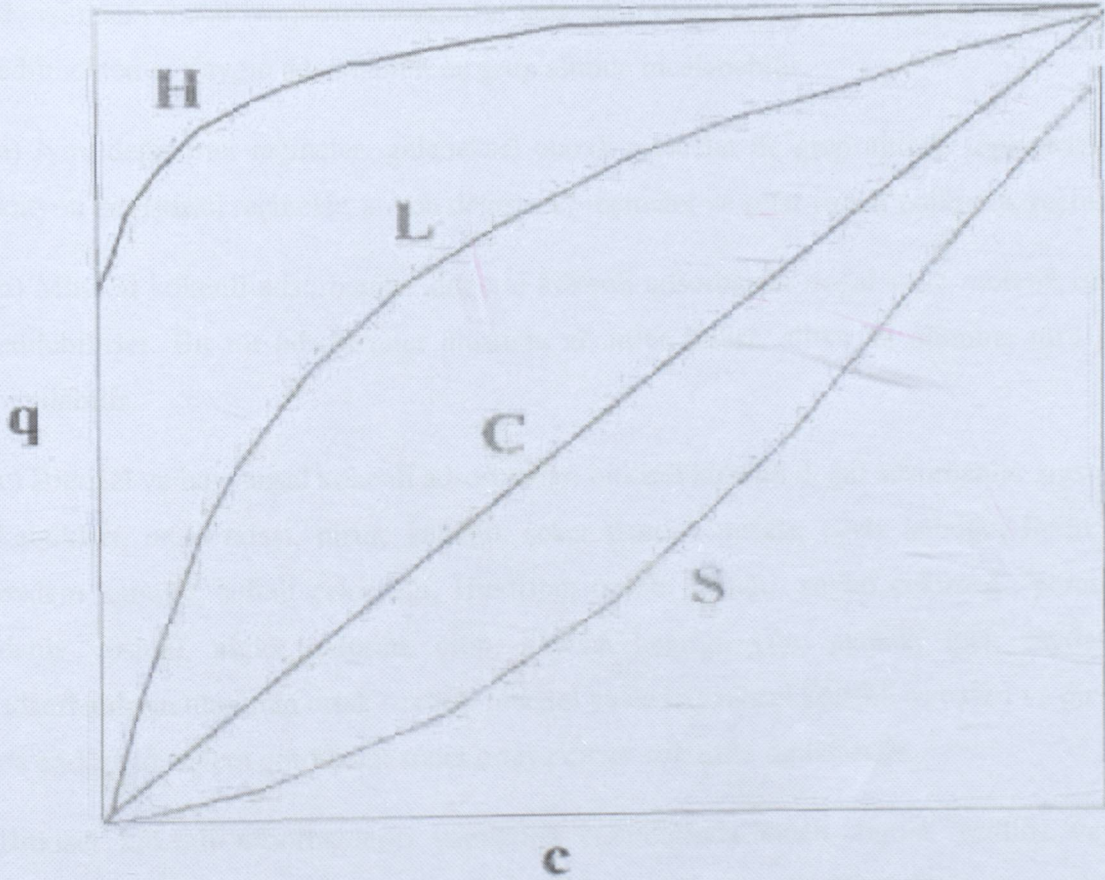
şeklinde yazılır eşitliğin her iki tarafının logaritması alınır

$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log k \quad \log q = 1/n \log P + \log k \quad (2.4)$$

bağıntısı elde edilir, $\log q_e$ ile $\log C_e$ ya da $\log P$ arasında grafik çizilerek k ve n sabitleri bulunur.

2.5.7 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Adsorpsiyon izoterm tipleri Giles tarafından 4 sınıfa ayrılmıştır. İzotermelerin başlangıç bölgesindeki tiplerine göre izotermeler S, L, C ve H tipi olarak adlandırılır. Başlangıç bölgesi iç bükey olanlar S tipidir, adsorbanın adsorbata ilgisinin başlangıçta az olduğunu gösterir. Daha sonra adsorbat- adsorbat etkileşimleri ile adsorpsiyonda hızlı bir artış gözlenir. Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu ile doğrusal değişmesi durumunda izoterm C, dış bükey olması durumunda L tipidir. Adsorpsiyonda iyon değişimi söz konusu olduğunda iyonların adsorbana ilgisi eşit ise izoterm C, izlenen maddenin ilgisi fazla ise izoterm L tipidir. L tipi izoterm adsorpsiyonun Langmuir eşitliğine uyduğunu gösterir. Adsorbanın adsorbata ilgisi çok fazla olduğu durumlarda H tipi izoterm elde edilir.



Şekil 2.5 Giles sınıflamasına göre izoterm

2.5.8 Adsorbanların Sınıflandırılması

Ön deriştirme ve ayırma amacıyla metal iyonlarının adsorpsiyonuna gösterilen aşırı ilgi, yönteminin basit, genelde seçici, verimli ve ekonomik olarak uygunluğu nedeniyle son yıllarda artmıştır. Bu yöntem için en önemli gereksinim yeterli seçiciliğe, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek ömre sahip bir adsorbandır. Literatürde oldukça çok sayıda adsorban mevcuttur. Adsorpsiyona dayalı yöntemlerde kullanılan adsorbanları yaygın adsorbanlar ve özel amaçlı adsorbanlar olarak iki genel gruba ayırmak mümkündür.

2.5.8.1 Yaygın Adsorbanlar

Aktif karbon, metal oksitler, silika ve iyon değiştirici reçineler gibi doğrudan metal yakalama özelliğine sahip adsorbanlardır. Aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelerin, düşük derişimdeki metal iyonlarını uzaklaştırmada etkin olduğu bir çok araştırmacı tarafından kabul edilmektedir. Yaygın adsorbanlar üç grup altında incelenebilir:

- a) İyon değiştirici reçineler: geleneksel olarak reçineler üç grup altında toplanırlar. Bunlar, katyon değiştirici reçineler, anyon değiştirici reçineler ve şelat yapıcı polimerik reçinelerdir.
- b) Mineral kökenli adsorbanlar: mineral kökenli adsorbanlar doğal veya sentetik olarak elde edilebilirler. Bu tür adsorbanlar arasında zeolitler, killler, silika ve alümina türü maddeler sayılabilir.
- c) Bitkisel ve hayvansal kökenli adsorbanlar: bitkisel kökenli doğal adsorbanlar arasında; ağaç kabukları, odun talaşı, pirinç kabuğu, şeker pancarı posası, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, badem kabuğu, şeftali çekirdeği, Hindistan cevizi kabuğu, zeytin çekirdeği, pamuk elyafı, deniz yosunu, algler, çitosan, çitin, hayvan kemiği, yün, pamuk, ipek sayılabilir. Bu adsorbanların tümünün ortak özelliği bitkisel ya da hayvansal kökenli olmaları ve bir kısmının da endüstride işlem gördükten sonra ortaya çıkan atık ürün olmalarıdır.

Bitkisel kökenli adsorbanların yapılarına bakıldığında tanen, lignin, selüloz veya diğer polifenolik grupları yüksek oranlarda içerdikleri görölmektedir. Tanenlerin yapısında bulunan polihidroksil ve polifenol grupların ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda aktif rol oynadığı düşünölmektedir. Tanen içeriği zengin maddeler üzerinde iyon değişimi, kompleks oluşumu ve yüzey adsorpsiyonu mekanizmalarının birlikte yürüdüğü bir mekanizmayla metal iyonlarının tutunduğuna inanılmaktadır. Bunların en etkin olanı iyon değişim mekanizmasıdır.

Bu mekanizmada birbirine komşu fenolik hidroksil grubu hidrojenlerinin metal iyonlarıyla etkileşerek yer değiştirdikleri ve böylece iyon değişimini gerçekleştirdikleri belirtilmektedir.

Tanence zengin maddelerin en önemli dezavantajı, çözünebilen (hidrolize) tanenlerin çözeltiye geçerek koyu bir renk vermesi ve spektrofotometrik ölçümlerde engel çıkarmasıdır. Bu sorunun giderilmesinde bazı kimyasal ön işlemlerin yapılması gerekmektedir. En çok kullanılan renk giderme işlemleri arasında formaldehit, asitli formaldehit, seyreltik asit veya baz çözeltileri içerisinde bekletme vb gelmektedir. Bu tür ön işlemler renk gidermek için gerekli olmakla birlikte, ek bir maliyet getireceği unutulmamalıdır.

2.5.8.2 Özel Amaçlı Adsorbanlar

Sulu çözeltiden ağır metalleri adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırmada doğrudan kullanılan organik ve inorganik sorbentler bazı durumlarda yetersizdir veya adsorpsiyon potansiyelleri düşüktür. Böyle durumlarda genellikle katı adsorban yüzeyi modifiye edilerek, daha yüksek adsorpsiyon kapasiteli sorbentler elde edilir. (Üçer, A., 2002, Obay, F., 2005, Levent, E., 2008)

2.5.9 Metal İyonlarının Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu İlgili Yapılan Çalışmalar

Metal iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunda adsorban olarak aktif karbon, metal oksitler, killer, iyon değiştirici reçineler, bitkisel ve hayvansal kökenli atık maddeler vs. kullanılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları:

Yu ve ark. (2000), talaş tozunu sorpsiyon işlemlerinde kullanarak sulu çözeltilerden bakır uzaklaştırmasını, batch metodu ile çalışmışlardır. Adsorpsiyon dengesine pH, temas süresi ve sorbant konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Bakır için talaşın denge adsorpsiyon kapasitesini lineer Freundlich ve Langmuir izotermlerini kullanarak hesaplamışlardır.

Çay ve ark (2002), çay üretim sürecinde yakıt olarak kullanılan fabrika atığı çayların yapısında ağır metal tutma özelliğine sahip selülozik materyallar, lignin ve polifenolik grupların yüksek oranda bulunduğunu ve adsorban olarak kullanılmaya oldukça elverişli olduğunu belirterek yaptıkları çalışmada Cd^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının tekli ve çiftli (yarışmalı) sistemlerde atık çay yapraklarına tutunmasını incelemişler, etkin bir tutunma için gereken uygun deneysel şartları belirlemişlerdir.

Sarı ve ark (2007), *ulva lactuca*'nın adsorban olarak kullanıldığı çalışmada Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Çalışmanın Langmuir izotermine Freundlich izoterminden daha iyi uyduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmada *ulva lactuca*'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (tek tabakada) Cd^{+2} iyonu için 29,2 mg/ g ve Pb^{+2} iyonu için 34,7 mg/ g olduğu belirlenmiştir.

Seco ve ark. (1999), granüler aktif karbonla Cd ve Cu uzaklaştırmasında pH, kation konsantrasyonu ve sorbent konsantrasyonunun etkisini araştırmıştır. Adsorpsiyon işlemleri yüzey kompleks formasyonu üçlü tabaka modeli ile modellenerek Freundlich izotermi ile kontrol edilmiştir.

Teker ve ark (1999), pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonla Co^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu araştırmışlar. Yapılan çalışmada; pH 5- 6 aralığında, 0,5 gram pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon ile 60 dakika temas süresinin metal iyonu adsorpsiyonu için en uygun koşullar olduğu belirlenmiştir.

Goto ve ark (2000), çalışmalarında geçiş metalleri (Cr^{+6} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2}) ve ağır (Cd^{+2}) metal iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için hayvansal lifli proteinlerle bitkisel polifenollerin (lignin ve tanen) asidik ortamda ısıtılmasıyla yeni adsorbanların sentezini gerçekleştirmişlerdir. Geçiş ve ağır metal iyonlarının batch metoduyla adsorpsiyonunun pH, zaman ve izotermilere uygunluk gibi parametreler incelenmiştir. 50 mL metal iyonu çözeltisi ile çalışılmış ve istenen pH değerine ulaşabilmek için 0.1 M HCl ve 0.1 M NH_3 çözeltileri kullanılmış, deneyler 25- 30°C de gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda jelatin/ lignin reçinesinin hayvansal lifli proteinlerden (tavuk derisi, yün ve ipek) daha iyi bir adsorban olduğu gözlenmiştir.

Santana ve ark (2002), kuru *Lisiloma latisiliqua* L reçinesi ile oda sıcaklığında değişik pH'larda batch metodunu kullanarak Cu^{+2} metal iyonunun adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Yapılan çalışmada metal iyonlarının adsorpsiyon özelliklerinin pH'a bağlı olduğu ve Cu^{+2} iyonunun pH= 7'de (%54,2) en çok adsorplandığı gözlemlenmiştir. Deneylerde istenilen pH değerlerine ulaşabilmek için 0.1 M HNO_3 ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Özer (2007), sülfirik asitle muamele edilmiş buğday kepeğini adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonu üzerinde çalışmıştır. Yapılan çalışmada adsorpsiyon miktarına pH'ın etkisinin büyük olduğu belirlenmiştir. Çalışmada pH 6'da 25°C'de 2 saat çalkalama süresi sonunda maksimum adsorpsiyonun % 82,8 olduğu ve çalışmanın Langmuir ve Freundlich izotermelerine uyduğu belirlenmiştir.

Kadirvelu ve ark. (2001), zirai ve katı atıklardan hazırlanan aktif karbon üzerine adsorpsiyonla endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasına çalışmışlardır.

Vazquez ve ark (2003), yaptığı çalışmada 1 gram tanen jeli 100 mg/ L Cd^{+2} iyonu çözeltisiyle 25°C'de 24 saat su banyosunda çalkalanmış, sonra sistem süzölmüş ve partiküllerin yüzeyleri adsorpsiyondan önce ve sonra SEM cihazıyla ölçülerek adsorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir.

Arpa ve ark (2000), Türkiye Beypazarı düşük ranklı kömürlerini kullanarak düşük ya da orta seviyede kirlilik gösteren sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Çalışmada düşük ranklı kömürlerin etkili bir şekilde sulardan Hg^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} katyonlarını uzaklaştırabileceği gözlenmiştir.

Karabulut ve ark (2000), çalışmalarında düşük ranklı Türk kömürleri kullanarak sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarını batch yöntemi ile uzaklaştırmışlardır.

Mohan ve Chandler (2001), çalışmalarında aktif karbonla adsorpsiyon ile asitli maden atıklarından metal iyonlarının geri kazanılmasını araştırmışlardır. Tekli, ikili, üçlü ve dörtlü sistemlerde Zn, Ca, Mn ve Fe iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon kapasiteleri, farklı tip aktif karbonlar için tekli, ikili, üçlü ve çoklu bileşenli sistemlerle karşılaştırılmıştır.

L'herroux ve ark (1998), yaptıkları çalışmada domuz gübresi kullanılan toprağı adsorban olarak kullanmışlar, pH 6 ve oda koşullarında 24 saat çalkalama süresi Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonu için optimum koşullar olarak belirlenmiştir.

Liao ve ark (2004), çalışmalarında lifli kollagen yapıya tanen bağlayarak elde ettikleri yeni adsorbanın; adsorpsiyon özellikleri, adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon kinetiği ve Cu^{+2} iyonu için kolon adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Deneylerinde immobilize myrica rubra taneni ve siyah akasya taneninin karaçam taneninden daha fazla adsorpsiyon kapasitesine

sahip olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon deneylerinde sıcaklığın adsorpsiyonu fazla etkilemediği, pH'ın ise adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir.

Babel ve ark (2003), çalışmalarında atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için düşük maliyetli değişik adsorbentlerin uygulanabilirliğini gözden geçirmişlerdir. Ticari aktif karbon yerine pahalı olmayan çitosan, zeolitler ve bölgesel olarak bulunabilir olup yüksek adsorpsiyon kapasiteli diğer adsorbentler ile çalışmışlardır. Yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile göze çarpan adsorbentler olarak çalışmada çitosan (Hg^{+2} , Cr^{+6} , ve Cd^{+2} için sırasıyla 815, 273 ve 250 mg/ g), zeolitler (Pb^{+2} ve Cd^{+2} için sırasıyla 175 ve 137 mg/ g), ve lignin (1865 mg/ g Pb^{+2}) olarak bulunmuştur.

Mihaly-Cozmata ve ark (2005), yaptıkları çalışmada volkanik tüfü adsorban olarak kullanarak Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonunu araştırmışlardır. pH= 5'de 300 mL sentetik Cu^{+2} çözeltisi (102,61mg/ L) volkanik tüfün üzerine eklenmiş ve her beş dakikada bir örnek alınarak polarografik analizi yapılmıştır. Tüf NaCl ve HCl kullanılarak aktive edilmiş ve Cu^{+2} adsorpsiyonu arttırılmıştır.

Ding ve ark (2004), çalışmalarında montmorillonitik kili kullanmışlardır. Bakır (+2) iyonu adsorpsiyonu bazik koşullarda gerçekleştirilmiş ve 0.01 M bakır nitrat çözeltisine % 5'lik amonyum çözeltisinin ilave edilmesiyle çalışmada pH'ın 12'ye gelmesi sağlanmıştır. Oluşan süspansiyon 18 saat karıştırılmış, süzülüp yıkanarak ve 80°C de yavaşça kurutularak değişik oranlı Cu/ kil örnekleri elde edilmiştir.

Taddei ve ark (2003), çalışmalarında yün lifleri tanik asit çözeltisi ile modifiye etmişler veya EDTA dianhidrit ile açılasyon yapmışlardır. Modifiye ve modifiye edilmemiş lifler Cu^{+2} ve Co^{+2} çözeltileri ile alkali ortamda muamele ederek ATR/ IR ve ICP- AES ile analiz etmişler, Cu^{+2} adsorpsiyonunda daha çok spektral değişiklikler gözlemlemişlerdir.

Bulut ve ark (2002), ham fındık ve ham badem kabukları üzerinde kurşun iyonunun adsorpsiyonunu amaçlamışlardır. Çalışmalarında fındık ve badem kabuklarını yıkayıp kurutmuşlar ve daha sonra öğütülen kabukları adsorban olarak kullanılmıştır. 2 gram adsorban başlangıç derişimleri bilinen bir seri 100 ml metal iyonu çözeltisi ile 25°C sıcaklıkta ve 75 rpm hızla, sistem dengeye gelinceye kadar çalkalanmış ve çalkalama sonucu adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu AAS ile belirlenmiştir.

Prasdas ve ark. (1994), çalışmalarında kadmiyum ve çinko iyonlarının doğal bentonit ile adsorpsiyonunda sıcaklık 110 ile 200°C arasında olması gerektiğini ve 30°C de çalışılan sulu çözeltide ise bentonitin H_2SO_4 ile işleme tabi tutulması gerektiğini bildirmişlerdir. Buradan elde edilen deneysel verilerin Langmuir izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Gunton ve ark (2005), zeolit üzerine Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. 0.075 gram zeolit üzerine 80 mL 10 ppm Cu^{+2} veya Zn^{+2} çözeltisi ilave edilmiş, karışıma değişik derişimlerde NaCl veya Na_2SO_4 çözeltileri ilave edilerek 25°C sıcaklıkta ve 16 saat süre su banyosunda çalkalanmış ve sistem süzülerek ICP- AES ile ölçülerek çözeltide kalan metal iyonu derişimi hesaplanmıştır.

Suzuki ve ark (2004), Adsorban olarak sentetik (Mitsubishi firmasının ürettiği) tanin jelini kullanarak bazı ağır metal iyonlarının (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2}) adsorpsiyonunu inceleyerek adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gözlemlemişler.

Adeyiga ve ark. (1998), on iki değişik ağaç yaprağını doğal adsorban olarak kullanarak oda sıcaklığında Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Deneyler 2 g 40- 50 mesh tanecik büyüklüğünde yaprak, 200 mL atıksu (içeriğı 50 mL/L metal iyonu) ve başlangıç pH ı 5 olan ortamda gerçekleştirilmiştir. Deneyler göstermiştir ki en yüksek ağır metal uzaklaştırma verimi kurşun için %96, Nikel için %61,7 ve Çinko için %71,3 tür.

Esmaili ve ark. (1999), doğal volkanik külleri kullanarak kurşun ve çinko iyonları adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyona metal iyonu konsantrasyonu, pH, sorbent miktarı ve zaman faktörlerinin etkilerini çalışarak optimum koşullar belirlenmiştir. Çalışma batch sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Hanzlik ve ark (2004), yaptıkları çalışmada doğal karbon içeren 12 materyali adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Ag^{+} iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Deneylerinde batch metodunu uygulamışlar. Kinetik çalışmalarda ilk beş saat adsorpsiyonun çok hızlı, sonraki 65 saat oldukça yavaş olduğı belirlenmiştir. Biyolojik materyallerin (öğütölmüş odun, ağaç kabuğı, şişe mantarı) metal iyonu adsorpsiyonuna çok düşük ilgi gösterdikleri ve metal iyonlarının adsorpsiyonunda en iyi sonuçların elde edildiğı materyallerin orta derecede karbon ve oksijence zengin fonksiyonel gruplar içeren materyaller olduğı saptanmıştır.

Acemioğlu ve ark (2002), bu çalışmada sulu ortamdan Pb^{+2} ve Zn^{+2} ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için ülkemizde yaygın bir ağaç türü olan kızılçam ağacının kabuklarını adsorban olarak kullanmıştır. Adsorpsiyona konsantrasyon ve sıcaklık etkisinin yanı sıra, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler incelenmiştir.

Rios ve ark. (1999), yulaf ve buğday gibi doğal adsorbanlar kullanarak Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonunda pH, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon kapasitesi gibi optimum koşulları belirlemişlerdir.

Bulut ve ark (2002), çalışmalarında ceviz ağacı talaşını adsorban olarak kullanarak çözeltiden Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasını amaçlamışlardır. Deneylerinde ceviz ağacı talaşı üzerine Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyon hız sabitleri bulunmuş ve adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon tipine uygunlukları incelenerek adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır.

Aslam ve ark (2004), adsorban olarak kum kullanarak Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Çalışmada pH 3'ten 7'ye çıkıldığında adsorpsiyon yüzdesinin 87'den 97'ye çıktığı gözlemlenmiştir.

Aksu ve ark. (1994), tarafından yapılan çalışmada, ağır metal iyonlarını iyi adsorplama yeteneği gösteren bir mikroorganizma olan yeşil alglerden *C. Vulgaris*'e Pb^{+2} , Cr^{+6} , Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu, sabit sıcaklıkta çalışan karıştırmalı ve akışkan yataklı reaktörlerde incelenerek karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlardan, akışkan yatak reaktörde elde edilen adsorpsiyonun hız ve verim değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Abia ve Igwe (2005), mısır koçanını adsorban olarak kullanarak Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının sorpsiyon kinetiğini incelemişler. Deneylerde sorpsiyon yüzdeleri çinko için %71, kadmiyum için %32 ve kurşun için %30 ve hız katsayıları ise sırasıyla Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} için $0,07\text{ dk}^{-1}$, $0,053\text{ dk}^{-1}$ ve $0,081\text{ dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Kanna ve ark. (2005), hidrate amorf titanyum dioksit yüzeyine Mn^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişler. pH 7 de yapılan çalışmalarda bütün iyonların Langmuir izotermine, yalnız Fe^{+3} iyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğunu gözlemlemişlerdir.

Gardea-Torresdey ve ark. (1996), *Larrea Tridentata* (kreozot çalı, ağır metaller içeren toprakta yetişmiş) ile bakır iyonunun adsorpsiyonunu incelemişler. Bakır iyonunun adsorpsiyonu için uygun pH aralığı 5- 6 olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde adsorbanın en çok 23 mg/g ve en az 7,6 mg/g bakır adsorpladığı gözlenmiştir. Bitki yapraklarının, dallarından ve kökünden daha fazla bakır adsorpladığı belirlenmiştir.

İleri ve ark (2006), yapmış oldukları çalışmada bakır iyonlarının sıvı ortamdan biyosorpsiyonla giderilmesinin izoterm sabitleri Matlab programı ile belirlenmiştir. Langmuir, Freundlich ve BET izoterm modellerinin eğrisel ve doğrusal formları, deneysel veriler ile değerlendirilerek en uygun izoterm katsayı değerleri belirlenmiştir. Bu değerler incelenerek bu çalışmanın Freundlich ve Langmuir izotermine uyduğu saptanmıştır.

Senthilkumar ve ark (2006), çalışmalarında adsorban olarak biyomas kullanmışlardır. 0,2 gram biyomasın üzerine 100 mL Zn^{+2} çözeltisi ilave edilmiş ve pH 5,5'da 30°C de 12 saat çalkalandıktan sonra santrifüj edilmiştir. Sistem süzildükten sonra metal iyonu konsantrasyonu AAS ile ölçülerek optimum koşullarda %90 Zn^{+2} iyonunun adsorplandığı belirlenmiştir.

Barbier ve ark. (2000), montmorillonit ile sulu çözeltilerden kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişler. Yapılan çalışmalarda pH arttıkça adsorpsiyonun arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Bhattacharjee ve ark. (2003), sea nodule adsorban olarak kullanarak atık sulardan kurşun iyonu uzaklaştırılmasını incelemişler. Adsorpsiyonun pH a bağlı olarak çok değiştiğini ve en uygun pH değerinin 6 olduğunu tespit etmişlerdir.

2.6 Ekstraksiyon

Ekstraksiyon, bir katı ya da sıvı karışımda bulunan maddenin, karışımdaki diğer maddelerin çözünmediği ancak kendisinin çok kolay çözüldüğü başka bir çözücü fazına alınarak ortamdan uzaklaştırılması işlemidir. Genelde ekstraksiyon işlemi,

- Ürünü (bileşiği) reaksiyon karışımından ayırmak için ya da
- Ürünün bulunduğu çözeltiden safsızlıkların uzaklaştırılması için yapılır.

2.6.1 Sıvı- Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı- sıvı ekstraksiyonu, bir maddenin birbiri içinde çözünmeyen iki sıvı içinde dağılmasına dayanır. Genellikle bu sıvılardan biri su, diğeri ise diklorometan, dietil eter, etil asetat, hekzan gibi daha az polar bir çözücüdür. Çözünen madde, iki sıvı fazdaki çözünürlüklerinin farklı olmasından yararlanarak kolaylıkla bir fazdan diğesine aktarılabilir.

Sıvı- sıvı ekstraksiyonunun temeli dağılma kanununa dayanır. Dağılma kanununa göre, karışmayan aynı miktar iki sıvıda çözünen maddenin bu iki fazdaki konsantrasyonları oranı belli bir sıcaklıkta sabittir. C_o , organik fazdaki madde konsantrasyonu (g/ mL) ve C_w , sulu fazdaki madde konsantrasyonu (g/ mL) olmak üzere dağılma katsayısı K ;

$K = (C_o / C_w)$ şeklinde ifade edilir.

2.6.2 Katı- Sıvı Ekstraksiyonu

Katı karışım içinde bulunan madde, bir çözücü içinde çözülerek karışımdan ayrılabilir. En basit yöntem, katıyı uygun bir çözücüyle karıştırmak ve süzerek çözücünden ayırmaktır. Katı tekrar çözücüyle karıştırılarak işlem tekrarlandığında karışımdaki maddenin tümü ayrılmış olur, daha sonra süzüntüler birleştirilerek çözücü uzaklaştırılır.

Katı- sıvı ekstraksiyonu üç başlık altında toplanabilir:

- Maserasyon:** toz haline getirilmiş katı maddenin belli bir miktarı üzerine, uygun bir miktar çözücü konup sistem arada bir karıştırılarak oda sıcaklığında uygun bir süre bekletilir. Daha sonra karışımın süzülmesiyle elde edilen sıvı (macerate) distile edildiğinde geriye ekstre edilen madde kalır.
- Perkolasyon:** toz edilmiş katı madde, ekstraksiyonda kullanılacak çözücüyle ıslatılır ve altı bir pamuk parçasıyla kapatılmış musluklu bir alete (perkolatör) doldurulur. Madde üzerine, musluktan çözücü damlayana kadar, çözücü konur ve sonra musluk kapatılır. Bu durumda bir süre, genellikle bir gece bekletilip ertesi gün, alttan damla damla ekstre (percolate) alınır ve perkolatöre yeni çözücü ilave edilir. Perkola maddeyi içermeyince işleme son verilir.
- Sürekli ekstraksiyon:** katı karışımlardan sürekli ekstraksiyon soxhlet adı verilen bir cihazla yapılır. Bu yöntemin avantajı belli miktar çözücü ile, bu çözücünün karışımdan çözdüğü tüm maddelerin kantitatif olarak ekstre edilebilmesidir. Kullanılan çözücü balonda sürekli kaynadığı için, eğer karışımda bu sıcaklık derecesinde bozunan maddeler varsa, bu yöntem uygun olmaz. Böyle durumlarda oda sıcaklığında maserasyon veya perkolasyona baş vurulur (Öcal, N., 2004, Güngör, A., 2000).

2.6.3 Tanen Ekstraksiyonu ve Tanen Miktarının Tayini ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Bitkiler tarafından sentezlenen tanenlerin çeşit ve miktarı bitki çeşidine, yetiştirilişine, bulunduğu organlara (yaprak, kök, kabuk, vs), gelişim evrelerine ve çevre şartlarına bağlı olarak değişir. Bu yüzden yapıları çok kompleks olması nedeniyle tanenlerin belirlenmesi için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bunlar; toplam tanen miktarı belirlenmesinde Folin Dennis ve Folin Ciocalteu metotları, kondense tanenlerin belirlenmesinde Vanilin- HCl ve Butanol-HCl metotları, hidrolize tanenlerin belirlenmesinde Rhodanin ve Wilson- Hagerman metotlarıdır (Waterman, P.G., 1994). Tanen ekstraksiyonu ve toplam tanen miktarının belirlenmesiyle ilgili yapılan çalışmalardan bazıları şunlardır:

Amin, A.S., (1997), yaptığı çalışmada çay yapraklarındaki tanenin belirlenmesi için tetrazolyum mavinin indirgenmesine dayanan spektrometrik bir yöntem geliştirmiştir. Çay yapraklarından tanen ekstraksiyonu için 0,3 g çay örneği 100 mL su ile bir saat kaynatılmış, oda sıcaklığına soğutulup süzölmüş. Süzöntü 1000 mL'ye seyreltilmiş. Bu süzöntüden 1,5 mL 10 mL lik balon jöjeye aktırılmış ve hacmi tamamlanan çözeltide tanen miktarı tayin edilmiş. Standart eğri için 10 mL'lik balon jöjelere 0,2- 9,0 µg/mL konsantrasyon aralığında tanik asit çözeltisi aktarılmış ve üzerlerine 0,5 mL 0,01M tetrazolyum mavisi ve 0,5 mL 0,2M NaOH ilave edilerek mutlak alkolle hacimler 10 mL'ye tamamlanarak su banyosunda 90- 92°C de 15 dakika bekletilmiş. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltilerin 527 nm'de absorbans değerleri ölçölmüştür.

Zalacain ve ark. (2002), değişik sebzelerden elde edilen tanen ekstraktlarının antioksidant aktivitelerini incelemişler. Çalışmalarında toplam fenol oranı yani antioksidant aktivitesi en fazla olan bitkinin sumak ve sırasıyla tara, kestane, myrabolans, quebracho ve mimoza olduğunu belirlemişlerdir. Toplam fenollerin miktarını belirlemek için Folin- Ciocalteu prosedürü uygulanmıştır. Kısaca yöntemi yazarsak; 2,5 mL Folin- Ciocalteu ve 5 mL sodyum karbonat çözeltisi (75 g/L) üzerine 0,5 mL standart antioksidant çözeltisi ilave edilmiş ve çözelti 50 mL ye saf suyla tamamlanarak oda sıcaklığında 30 dakika bekleme süresinden sonra oluşan mavi rengin absorbans değeri 760 nm'de ölçölmüştür.

Morrison ve ark. (1995), öğütölmüş bezelye tohum kabuklarını adsorban olarak kullanarak iki farklı çözücü karışımını [1) konsantre HCl: metanol (1: 100, v/v) , 2) aseton: su (70: 30, v/v)] deneyerek en uygun çözücü karışımını aseton: su (70: 30) olarak belirlemişlerdir. Geliştirdikleri yöntemde belli miktarda tartılan öğütölmüş bezelye tohumu kabukları, üzerine 2 mL aseton: su (70: 30) çözücü karışımı ilave edilmiş ve su banyosunda 30°C de 30 dakika (her 5 dakikada bir

çalkalanmak üzere) bekletilmiştir. Ekstraksiyon işlemi iki defa uygulanmış ve elde edilen süzüntüler kuruluğa kadar evapore edilerek 2,5 mL metanol ile alınmıştır. Kondense tanenlerin belirlenmesinde Burns (1971)'in vanilin metodu kullanılmıştır. Bu yöntemde deney tüpüne tanen içeren örnekten 0,1 mL alınarak üzerine 0,9 mL metanol ve 5 mL vanilin çözeltisi ilave edilmiş, tüp su banyosunda 20 dakika bekletildikten sonra absorbans değerleri 500 nm'de okunarak ilgili ölçü eğrisi yardımıyla ekivalent katesine çevrilmiştir.

Papagiannopoulos ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada, havuçda poli fenol ekstraksiyonunda su, aseton, metanol, su- aseton, su- metanol gibi değişik çözücü ve çözücü karışımlarını, farklı sıcaklık ve süreler için deneyerek fenol ekstraksiyonu için aseton: su (50: 50, v/v) çözücü karışımı 60°C sıcaklık ve beş dakika süre optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Toplam polifenolik içeriğini belirlemek için Folin- Ciocalteu metodu kullanılmıştır. Kısaca yöntemi yazarsak; 100 µL örnek üzerine 5 mL saf su ve 500 µL Folin- Ciocalteu ilave edilerek kuvvetlice çalkalanır, 3 dakika sonra 1 mL doymuş sodyum karbonat çözeltisi ilave edilir ve hacim 10 mL'ye saf suyla tamamlanır. Karışım 1 saat bekletilerek 720 nm'de absorbans değeri ölçülerek toplam fenol miktarı gallik asit ekivalenti olarak gram/ kg cinsinden belirlenir.

Liao ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada myrica rubra ve karaçam bitkilerinden tanenlerinin ekstraksiyonunu, bu maddeleri adsorban olarak kullanarak Th^{+4} adsorpsiyonunu ve geri kazanımını incelemişler. Ekstraksiyon için %50 (v/v) aseton- su çözücü karışımının en uygun karışım olduğunu belirtmişlerdir.

Troszynka ve ark. (2002), çalışmalarında öğütülmüş bezelye kabuklarını adsorban olarak kullanmışlardır. Öğütülmüş bezelye kabuklarının üzerine 700mL/ L aseton çözeltisi ilave ederek 30 dakika çalkalamışlar, daha sonra katı fazı santrifuj ile ayırarak aynı şekilde katı faza ekstraksiyon işlemini iki defa uygulamışlardır. Ekstraktı vakum altında 40°C de kurutup, toplam fenolikleri belirlemişlerdir. Toplam fenolik içeriğini tayin etmek için Folin- Ciocalteu metodunu kullanmışlardır. Kısaca yöntemi yazarsak; 20 µL ekstrakt alınır, 1 mL'ye distile suyla tamamlanır. 0,5 mL Folin- Ciocalteu eklenir ve tüp kuvvetlice çalkalanır, karışıma doymuş sodyum karbonat çözeltisi ilave edilir ve tüp kuvvetlice çalkalanır. Oda sıcaklığında 35 dakika bekletilir ve absorbans değerleri 735 nm de okunur.

Julkunnen-Tiitto, R., (1985), yaptıkları çalışmada söğüt yapraklarını adsorban olarak kullanmışlardır. Söğüt yaprakları öğütülüp ve kurutulup %80 aseton çözeltisi (3*100 mL 3 defa) ile soxhlet ekstraktöründe 20 saat ekstraksiyona tabi tutulup, süzülmüş, vakum altında evaporatörde kurutulmuştur. Kalan birkaç saniye geri soğutucu altında ısıtılıp ve sıcak süzülerek

süzüntü 100 mL'ye saf suyla seyreltilmiştir. Toplam fenolik miktarının belirlenmesi için 50- 100 µL ektrat 2 mL saf suyla seyreltilerek 1 mL Folin- Ciocalteu ilave edilerek, kuvvetlice çalkalanıp üzerine 5 mL %20 lık sodyum karbonat çözeltisi eklenmiştir. Çözeltinin hacmi 10 mL'ye saf suyla tamamlanıp ve kuvvetlice çalkalanarak 20 dakika beklendikten sonra absorbans değerleri 700 ve 735 nm de okunur.

Liao ve ark. (2004), çalışmalarında defne meyvesini ve karaçamı adsorban olarak kullanmışlardır. Defne meyvesi ve karaçamdan tanen ekstaksiyonu için aseton- su (1: 1 v/v) çözücü karışımının en uygun olduğunu belirlemişlerdir.

Zalacain ve ark.(2003), yaptıkları çalışmada sumak yapraklarından tanen ekstraksiyonunu, yarı endüstriyel ölçekte su ile 95°C te gerçekleştirmişler. Çalışmada 5 kg kuru sumak yaprağı kullanılmış ve her kпта 15 L su olacak şekilde 8 ekstraktör yardımıyla yarı endüstriyel ölçekte tanenlerin ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Toplam fenolik içeriğini belirlemek için Folin- Ciocalteu metodu kullanılmıştır. Kısaca yöntemi yazarsak; 2,5 mL Folin- Ciocalteu ve 5 mL sodyum karbonat çözeltisi (75 g/L) üzerine 0,5 mL standart antioksidant çözeltisi ilave edilerek çözelti hacmi 50 mL'ye saf suyla seyreltilir ve oda sıcaklığında 30 dakika beklenerek oluşan mavi renkli çözeltinin absorbans değerleri 760 nm de ölçülür.

Zalacain ve ark. (2001), yaptıkları çalışmada sumak yapraklarından elde edilen tanenin değişik depolama koşullarındaki kararlılığını incelemişlerdir. Sumak yaprakları Albacete (İspanya) yöresinden temin edilmiştir. Yapraklar oda sıcaklığında kurutulmuş ve 4 mm büyüklüğüne parçalanmıştır. Örnekler ekstraksiyon yapılana kadar karanlıkta bekletilmiştir. Tanenlerin ekstraksiyonu için, sumak yapraklarının suyla 1: 3 (w/w) oranında seyreltilmesiyle ve 45°C de 1 saatte 8 ekstraktör yardımıyla gerçekleştirilerek depolama koşullarındaki uygun şartlar araştırılmıştır.

Zalacain ve ark. (2000), çalışmalarında sumak yapraklarından tanen ekstraksiyonu için optimum koşulları belirlemişler ve ekstraktın % 25.59 tanen içerdiğini saptamışlardır. Tanen ekstraksiyonu için sumak yaprakları 1: 3 (w/w) oranında su ile karıştırılmış ve 45°C de 1 saatte 8 ekstraktör yardımıyla gerçekleştirilmesinin en uygun koşullar olduğu saptanmıştır.

Hartzfeld ve ark (2002), hidrolize tanenlerin belirlenmesinde spektrofotometrik KIO_3 yöntemini geliştirmişlerdir. Bu yöntemde 20 mg kurutulmuş bitki örneği üzerine 2,0 mL metanol ve 200 μ L konsantre sülfürik asit (18 M) ilave edilerek, örnekler 85°C 20 saat bekletilmiş ve 3000g de santrifüj edilmiştir. Süzüntüye 3 mL saf su, 50 μ L etanolamin ve 500 μ L 3,7 M amonyum asetat ilave edilerek çözeltinin pH değeri 5,5 e ayarlanmıştır. Absorbans değerleri 525 nm’de okunarak standart eğri yardımıyla hidrolize tanen miktarı belirlenmiştir.

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Madde Adı	Firma Adı	Katalog No
Folin Ciocalteu	Merck	109001
Bakır (II) Asetat	Merck	102711
Kurşun (II) Nitrat	Fluka	15334
Tannik Asit	Merck	100773
Formaldehit	Merck	818708
Hidroklorik Asit	Merck	100318
Amonyak	Merck	105422
Çinko (II) Klorür	Merck	108816
Sodyum Karbonat	Merck	106395
Metanol	Merck	106008
Aseton	Merck	822251
Jelatin	Ülker Gıda A.Ş. den temin edilmiştir	

3.2 Kullanılan Cihaz Ve Yardımcı Gereçler

- 1- Ultraviyole-visible spektrofotometresi: Agilent 8453 UV / Vis Spektrofotometer, Küvet 10 mm Hellma, 104-QS
- 2- Distile su cihazı: Maxima Ultra-Pure Water
- 3- Termostatlı su banyosu (çalkalayıcılı): Memmert
- 4- pH metre: WTW series inolab pH 720
- 5- Eleme cihazı: Octagon 200 Test sieve shaker
- 6- Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi: Analytikjena nova 300
- 7- Infrared spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (KBr tekniği ile)
- 8- Evaporatör: Heidolph VV 2000
- 9- Santrifüj: Elektro-mag 4812 M

3.3 Çözeltiler

Na₂CO₃ stok çözeltisi: 7.5 gram Na₂CO₃ suda çözülerek 100 mL ye tamamlandı.

Cu⁺² stok çözeltisi (1000 µg/mL): 3.142 gram (CH₃COO)₂Cu.H₂O suda çözülerek 1 L ye tamamlandı

Pb⁺² stok çözeltisi (1000 µg/mL): 1.598 gram Pb(NO₃)₂ suda çözülerek 1 L ye tamamlandı

Zn⁺² stok çözeltisi (1000 µg/mL): 2.084 gram ZnCl₂ suda çözülerek 1 L ye tamamlandı

Stok metal tuzu çözeltileri çalışmalarda çeşitli oranlarda seyreltilerek kullanıldı.

Tanik asit stok çözeltisi (100 µg/mL): 0.01 gram tanik asit suda çözülerek 100 mL ye tamamlandı.

Standart Çözelti: Sumak yaprağındaki tanen miktarını belirlemek amacıyla tanik asit stok çözeltisinin suyla seyreltilmesiyle 3-12 µg/mL konsantrasyon aralığında çözeltiler hazırlandı.

3.4 Adsorbanlar

Adsorban olarak üç ayrı adsorban kullanıldı. Bunlar;

- 1) Ege Bölgesinden (Manisa- Kırkağaç yöresinden) toplanan Sumak bitkisi yaprakları (İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Botaniği Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Asuman EFE tarafından, toplanan bitki yapraklarının Rhus Coriaria L ait olduğu belirlenmiştir),
- 2) Sumak bitkisi yapraklarından elde edilen tanen-jelatin-formaldehit reçinesi (stajfr) ve
- 3) Tanik asit-jelatin-formaldehit reçinesi (tajfr)

3.5 Analiz Metodu

Bakır +2, kurşun +2 ve çinko +2 iyonlarını içeren çözeltilerin, ayrı ayrı sumak yaprağı, tajf reçinesi ve stjfr reçinesi ile karışmasından sonra çözeltide kalan metal iyonu miktarı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile tayin edildi.

3.6 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Çalışma Şartları

Bakır, kurşun ve çinko iyonu miktarları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin atomik absorpsiyon modu ile tayin edildi, cihazın doğrusal cevap ürettiği aralıklarda, her metal iyonu için hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak derişime karşı absorbans (kalibrasyon) grafikleri çizilmiş ve kantitatif belirlemeler bu grafikler yardımıyla

gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon deneyinde kullanılan çözeltilerden biri, her deneyden önce cihaza tekrar okutularak kalibrasyonun geçerliliği kontrol edilmiştir. AAS ile tayinleri yapılan metal iyonları için dalga boyu, slit aralığı, yakıt ve destek, alev yüksekliği, çalışma aralığı Tablo 3.2 de verildi.

Tablo 3.2 Metal İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi çalışma şartları

Metal İyonu	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Yakıt- destek	Alev yüksekliği (mm)	Çalışma aralığı ($\mu\text{g/mL}$)
Cu^{+2}	324.8	1.2	Asetilen-hava	6	2- 10
Pb^{+2}	283.3	1.2	Asetilen-hava	7	2- 10
Zn^{+2}	213.9	0.5	Asetilen-hava	5	2- 10

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Endüstriyel ve diğer çevreyi kirleten atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması göz ardı edilemeyecek kadar çok önemli bir konudur. Gün geçtikçe bu yönde yapılan çalışmalar artmakta; elde edilebilirliği ile uygulanması kolay ve maliyeti düşük malzemelerin adsorban olarak kullanılması daha fazla tercih edilmektedir. Adsorpsiyona dayalı tekniklerde adsorban olarak aktif karbon (Aygün, 2002; Gül, 2001..), metal oksitler (Grassi, 2000), killler (Barbier, 2000; Coşkun, 1998..), iyon değiştirici reçineler (Benli, 2003; Erdemoğlu, 2000..), bitkisel ve hayvansal kökenli atık maddeler (Acemioğlu, 2002; Bilgin, 2003..) ve çeşitli destek maddeleri üzerine tutturulmuş şelat yapıcı maddeler (Cuculic, 1997) kullanılmıştır.

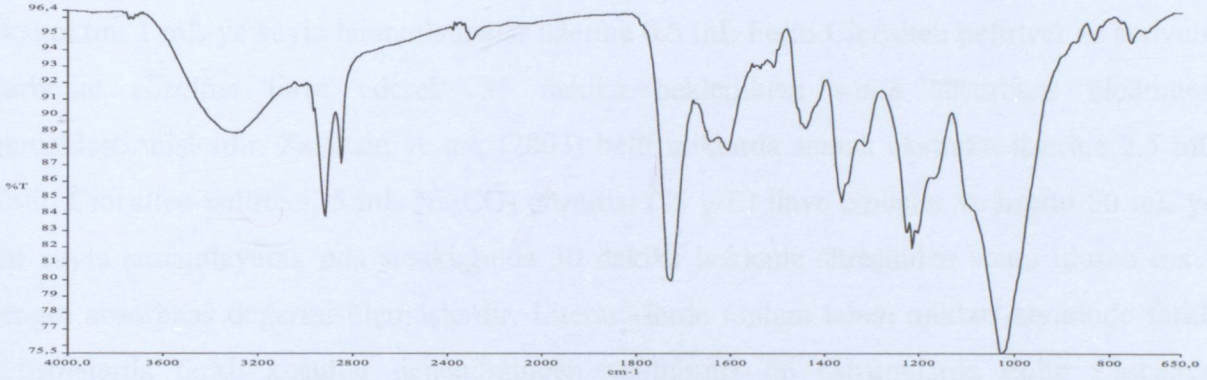
Sumak Türkiye’de yaygın olarak kendiliğinden yetişen bir bitkidir. Sumak yapraklarının içerdiği tanen, metal adsorplama kapasitesi yüksek bir maddedir. Deri tabaklanmasında oldukça yaygın olarak kullanılmasına rağmen, literatürde ağır metallerin adsorpsiyonu amacıyla kullanılan doğal adsorbanlar içinde sumak yapraklarına rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmak üzere ekonomik ve kolay elde edilebilen olması nedeniyle sumak yaprakları, tanik asit- formaldehit- jelatin reçinesi ve sumak yaprağından elde edilen ekstrakt-formaldehit-jelatin reçinesi kullanıldı ve bu adsorbanların bakır, kurşun ve çinko iyonlarını adsorplama kapasitesi çeşitli değişkenlere göre incelendi. Ayrıca bakır, kurşun ve çinko iyonlarının ikili ve üçlü kombinasyonlarının yarışmalı adsorpsiyonları optimum koşullarda incelenmeye çalışıldı.

4.1 Sumak Yapraklarında Tanen Miktar Tayini ve Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları

4.1.1 Sumak Yapraklarının Hazırlanması

Sumak yaprakları önce doğal ortamda kurutuldu. Daha sonra ufalanarak elekten geçirmek suretiyle 1000, 850, 710, 600, 300 mesh ve 300 mesh elek altı büyüklüklerine ayrıldı. Sumak yaprağının FTIR spektrumu Şekil 4.1 de gösterildi.



Şekil 4.1 Sumak yaprağının FTIR spektrumu

4.1.2 Sumak Yaprağından Tanen Ekstraksiyonu (Morrison, 1995; Troszynka, 2002; Zalacain, 2003)

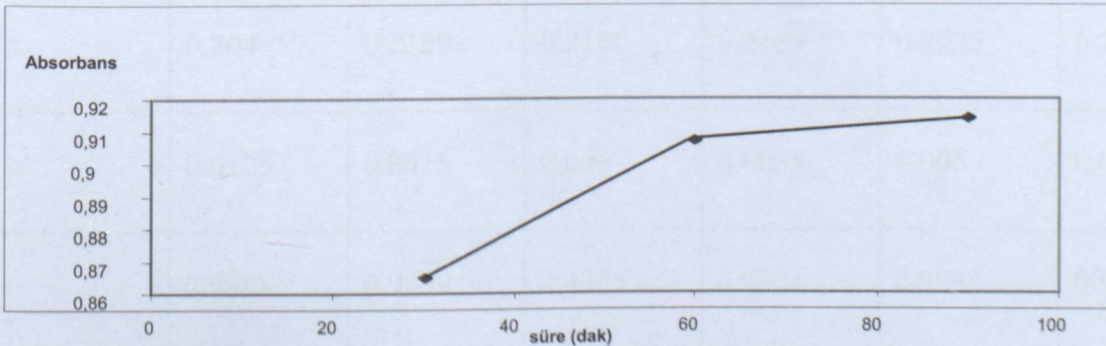
Tanen ekstraksiyonu için literatürlerde çözücü olarak aseton: su (70: 30) ve HCl: metanol (1: 99) çözücü karışımları en çok kullanılan çözücü karışımları olduğu için, bu karışımlar denenerek aseton: su (70: 30) çözücü karışımının en uygun olduğu saptandı. Tanen ekstraksiyonu için, 0.1 g sumak yaprağı üzerine 2 mL aseton: su karışımı ilave edildi ve su banyosunda 35- 38°C de yarım saat bekletildi Ekstraksiyonun tamamlanması için, bu işlem üç defa tekrarlandı. Ekstraktlar toplandı ve santrifüj edildi. Evaporatörde çözücü uçurularak kalıntıdaki tanen miktarı Folin Ciocalteu yöntemiyle belirlendi.

4.1.3 Sumak Yapraklarında Tanen Miktarı Tayini (Troszynka, 2002; Julkunen-Tiitto, 1985; Zalacain, 2002; Zalacain, 2003)

Toplam tanen miktarı tayini için literatürlerde Folin Ciocalteu yöntemi kullanılmıştır. Papagiannaopoulos ve ark. (2004) çalışmalarında 100 μL örnek üzerine 5 mL su, 500 μL Folin Ciocalteu belirteci ve üzerine sodyum karbonat çözeltisi ilave etmişler 1 saat bekleyerek absorbans ölçümünü gerçekleştirmişlerdir. Troszynka ve ark. (2002) ise 20 μL tanen ekstraktını 1 mL ye suyla tamamlamışlar üzerine 0.5 mL Folin Ciocalteu belirteci ve sodyum karbonat çözeltisi ilave ederek, 35 dakika bekledikten sonra absorbans ölçümünü gerçekleştirmişlerdir. Zalacain ve ark (2003) belli miktarda sumak ekstraktı üzerine 2.5 mL Folin Ciocalteu belirteci, 5 mL Na_2CO_3 çözeltisi (75 g/L) ilave etmişler ve hacmi 50 mL ye saf suyla tamamlayarak oda sıcaklığında 30 dakika bekleme süresinden sonra oluşan mavi rengin absorbans değerini ölçmüşlerdir. Literatürlerde toplam tanen miktarı tayininde farklı çalışmalarda farklı koşullar denendiğinden yaptığımız ön çalışmalarda Folin Ciocalteu belirteci ve sodyum karbonat çözeltisi miktarlarını değiştirerek bu çözeltilerin renk oluşumu için yeterli minimum miktarlarını 0.2 mL Folin Ciocalteu ve 1 mL Na_2CO_3 çözeltisi (75 g/L) olarak saptadık. Renk oluşum süresinin saptanması ise, belirli bir miktar sumak ekstraktı 0.2 mL Folin Ciocalteu belirteci ile çalkalandı ve üzerine 1 mL Na_2CO_3 çözeltisi (75 g/L) ilave edilerek, saf suyla hacim 10 mL ye tamamlanarak oda sıcaklığında 30, 60 ve 90 dakika beklenerek oluşan mavi rengin 760 nm de absorbans değerleri alındı. Yapılan çalışmalara ait absorbans değerleri Tablo 4.1 ve Şekil 4.2 teki gibi verildi.

Tablo 4.1 Uygun bekleme süresinin saptanması için okunan absorbans değerleri

Süre (dakika)	30	60	90
Absorbans değerleri	0.865	0.907	0.914



4.1.4 Ölçü Eğrisi Hazırlanması

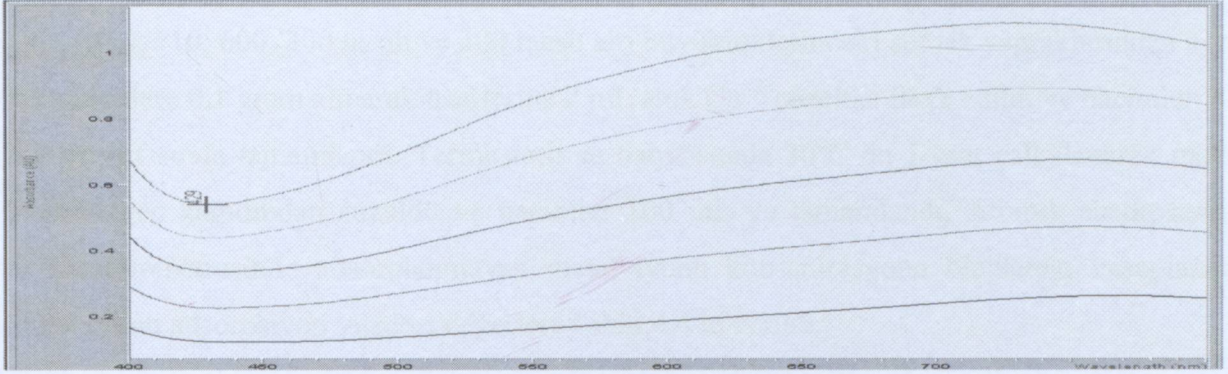
Sumak yapraklarında tanik asit tayini için ölçü eğrisi hazırlamak amacıyla 0.01 gram tanik asit saf suda çözülerek 100 mL ye tamamlandı. Bu stok çözeltiden 10 mL lik balon jojelere 0.3- 0.6- 0.9- 1.2 mL aktarıldı ve üzerine 0.2 mL Folin Ciocalteu belirteci, 1 mL Na_2CO_3 (75g/L) çözeltisi ilave edilerek saf suyla hacim 10 mL ye tamamlandı. İyice çalkalanan çözeltiler oda sıcaklığında 60 dakika bekletildi ve 760 nm de oluşan mavi renklerin absorbans değerleri ölçüldü. Aynı çalışma beş kez tekrarlandı. Ölçülen absorbans değerleri Tablo 4.2 verildi ve bu değerlerle karşılık gelen konsantrasyon değerleri arasında oluşturulan ölçü eğrilerinin regresyon analizlerine ait parametreler Tablo 4.2 a da verildi. Ölçü eğrisine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3 de, ortalama absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyon değerleri arasında çizilen ölçü eğrisi ise Şekil 4.4 verildi.

Tablo 4.2 Tanik asit tayini için hazırlanan ölçü eğrilerine ait absorbans değerleri

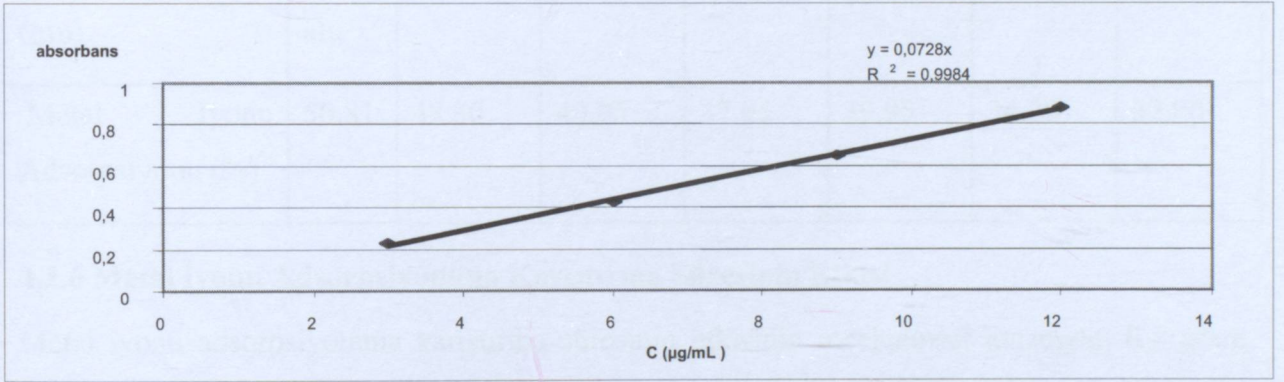
Deney	3 µg/mL	6 µg/mL	9 µg/mL	12 µg/mL
1	0.215	0.425	0.620	0.830
2	0.222	0.438	0.656	0.879
3	0.234	0.432	0.636	0.888
4	0.241	0.406	0.675	0.881
5	0.250	0.428	0.659	0.918
Ortalama	0.2324	0.4258	0.6492	0.8792

Tablo 4.2 a Tablo 4.2'deki ölçü eğrilerinin regresyon analizlerine ait parametreler

	1	2	3	4	5	Ortalama
a	0.204	0.2189	0.2166	0.2189	0.2235	0.21638
b	0.0125	0.0015	0.006	0.0035	0.005	0.0057
r	0.9998	0.9999	0.9965	0.9925	0.9934	0.9965



Şekil 4.3. Tanik aside ait ölçü eğrisinin çizilebilmesi için hazırlanan çözeltilerin (0.3- 0.6- 0.9 ve 1.2 µg/mL) absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.4 Tanik asit ölçüm eğrisi

4.1.5 Tanecik Büyüklüğünün Saptanması

Uygun tanecik büyüklüğünü belirlemek amacıyla 1000, 850, 710, 600, 300 mesh ve 300 mesh altı büyüklüklerindeki sumak yaprakları ekstraktlarında Bölüm 4.1.3 de açıklandığı şekilde çalışılarak absorbans değerleri ölçüldü ve sonuçlar Tablo 4.3 te verildi.

Tablo 4.3 Uygun tanecik büyüklüğünün saptanması için bulunan absorbans değerleri

Tanecik büyüklüğü (µm)	1000	850	710	610	300	300 altı
Absorbans değerleri	0.563	0.510	0.730	0.688	0.706	0.385

Ayrıca tanecik büyüklüğünün metal iyonu adsorpsiyonundaki etkisini belirlemek amacıyla, 1000, 850, 710, 600, 300 mesh ve 300 mesh altı büyüklüklerindeki sumak yapraklarından ayrı ayrı erlenlere 0.1 gram alınarak üzerlerine 2 mL stok Cu^{+2} çözeltisi ilave edildi ve hacimler 20 mL ye saf suyla tamamlandı. Termostatlı su banyosunda 30°C de 1 saat çalkalanarak mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve hacimler 100 mL ye tamamlandı, Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu ölçülerek, hesaplanan metal iyonu adsorpsiyon yüzdesi değerleri Tablo 4.4 te verildi.

Tablo 4.4 Metal iyonu adsorpsiyonunda tanecik büyüklüğünün saptanması

Tanecik büyüklüğü (μm)	300 altı	300	425	600	710	850	1000
Metal İyonu Adsorpsiyonu (%)	50.81	48.30	40.95	37.85	39.95	34.20	32.90

4.1.6 Metal İyonu Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi

Metal iyonu adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla, 0.1 gram 300 mesh altı sumak yaprağı erlene alınarak üzerine 1 mL stok Cu^{+2} çözeltisi eklendi, çözelti hacmi saf suyla 20 mL ye tamamlandı ve 30°C de termostatlı su banyosunda 30, 60, 90, 120, 240, 360, 1440, 4320 dakika ayrı ayrı çalkalanarak mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve hacimler 100 mL ye tamamlandı, Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu ölçülerek, hesaplanan metal iyonu adsorpsiyon yüzdesi değerleri Tablo 4.5 da verildi.

Tablo 4.5 Metal iyonu adsorpsiyonunda karıştırma süresinin saptanması

Karıştırma Süresi (dakika)	30	60	90	120	240	360	1440	4320
Metal İyonu Adsorpsiyonu (%)	41.78	45.02	48.98	49.33	50.36	50.68	59.11	63.11

4.1.7 Metal İyonu Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Metal iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla, 300 mesh altı tanecik büyüklüğündeki sumak yapraklarından ayrı ayrı erlenlere 0.1 g alınarak üzerlerine sırasıyla 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 mL stok Cu^{+2} çözeltisi ilave edildi ve çözelti hacimleri saf suyla 20 mL ye tamamlanarak 30°C de termostatlı su banyosunda 2 saat çalkalandı. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek hacimler 100 mL ye tamamlandı, Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu ölçülerek, hesaplanan metal iyonu adsorpsiyon yüzdesi değerleri Tablo 4.6 da verildi.

Tablo 4.6 Metal iyonu adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin saptanması

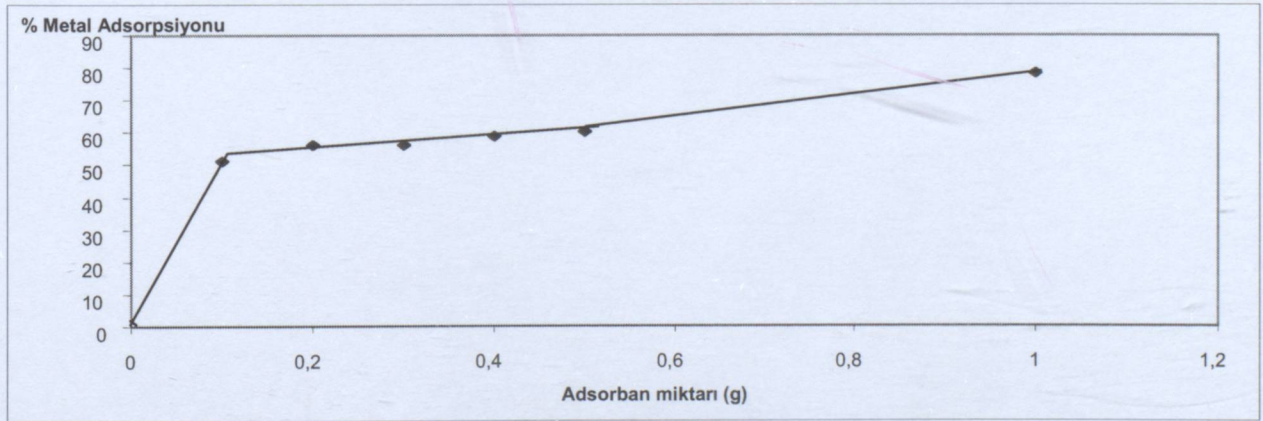
Metal İyonu Konsantrasyonu ($\mu\text{g/mL}$)	10	20	40	60	80	100
Metal İyonu Adsorpsiyonu (%)	51.72	51.55	51.41	51.67	57.95	58.72

4.1.8 Metal İyonu Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Metal iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini belirlemek amacıyla, 300 mesh altı tanecik büyüklüğündeki sumak yapraklarından ayrı ayrı erlenlere 0.1- 0.2- 0.3- 0.4- 0.5 ve 1 gram alınarak üzerlerine 1 mL stok Cu^{+2} çözeltisi ilave edildi, saf suyla hacim 20 mL ye tamamlanarak termostatlı su banyosunda 30°C de 2 saat çalkalandı. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek hacimler 100 mL ye tamamlandı, Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu ölçülerek, hesaplanan metal iyonu adsorpsiyon yüzdesi değerleri Tablo 4.7 ve Şekil 4.5 da verildi.

Tablo 4.7 Metal iyonu adsorpsiyonunda adsorban miktarının saptanması

Adsorban Miktarı (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1
Metal İyonu Adsorpsiyonu (%)	51	56	56	59	60,2	78,2



Şekil 4.5 Metal iyonu adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi

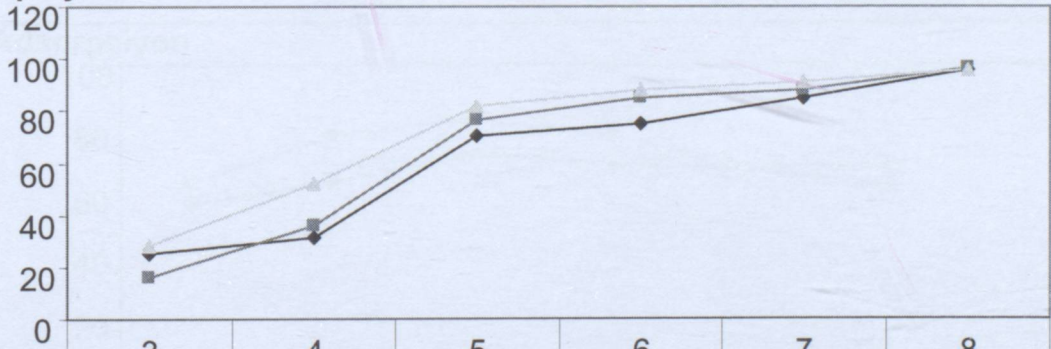
4.1.9 Metal İyonu Adsorpsiyonuna pH ve Sıcaklığın Etkisi

Metal iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 300 mesh altı tanecik büyüklüğündeki sumak yapraklarından erlenlere 0.2 şer gram alınarak üzerlerine stok metal iyon çözeltisinden 1 er mL ilave edildi ve hacim 20 mL ye saf suyla tamamlanarak başlangıç pH ları 3 ile 8 arasında (0.1 M HCl veya 0.1 M NH₃ çözeltileri kullanarak) farklı pH değerlerine ayarlandı. Sıcaklık 20°C, 30°C ve 40°C de ayrı ayrı sabit tutularak termostatlı su banyosunda 2 saat çalkalandıktan sonra süzme işlemi yapıldı. Çözeltilerin hacmi 100 mL ye tamamladıktan sonra Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonları ölçüldü. Değişen pH ve sıcaklık değerleri için hesaplanan metal iyonu adsorpsiyon yüzdeleri Cu⁺² iyonu için Tablo 4.8 ve Şekil 4.6 de, Pb⁺² iyonu için Tablo 4.9 ve Şekil 4.7 de, Zn⁺² iyonu için Tablo 4.10 ve Şekil 4.8 de verildi.

Tablo 4.8 Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH	% Cu^{+2} iyonu ads (20oC)	% Cu^{+2} iyonu ads (30oC)	% Cu^{+2} iyonu ads (40oC)
3	24.98 $\pm$ 5.12	25.29 $\pm$ 4.91	28.12 $\pm$ 4.63
4	31.49 $\pm$ 2.39	35.97 $\pm$ 3.21	52.35 $\pm$ 2.95
5	70.46 $\pm$ 4.17	76.72 $\pm$ 3.98	81.73 $\pm$ 3.62
6	74.91 $\pm$ 1.98	84.75 $\pm$ 2.47	87.54 $\pm$ 2.01
7	85.19 $\pm$ 3.11	87.85 $\pm$ 2.84	90.64 $\pm$ 2.63
8	95.45 $\pm$ 2.16	95.93 $\pm$ 1.94	95.62 $\pm$ 1.82

% Adsorpsiyon



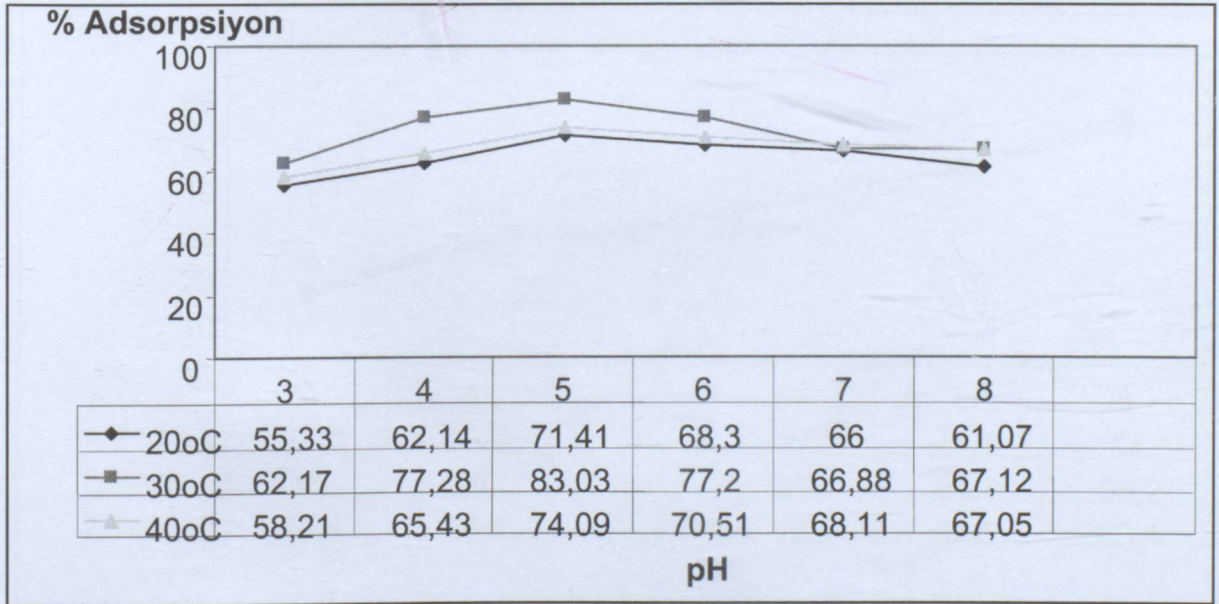
	3	4	5	6	7	8
—◆— 20oC	24,98	31,49	70,46	74,9	85,19	95,45
—■— 30oC	16,29	35,97	76,72	84,75	87,85	95,93
—▲— 40oC	28,1	52,35	81,73	87,54	90,64	95,62

pH

Şekil 4.6 Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

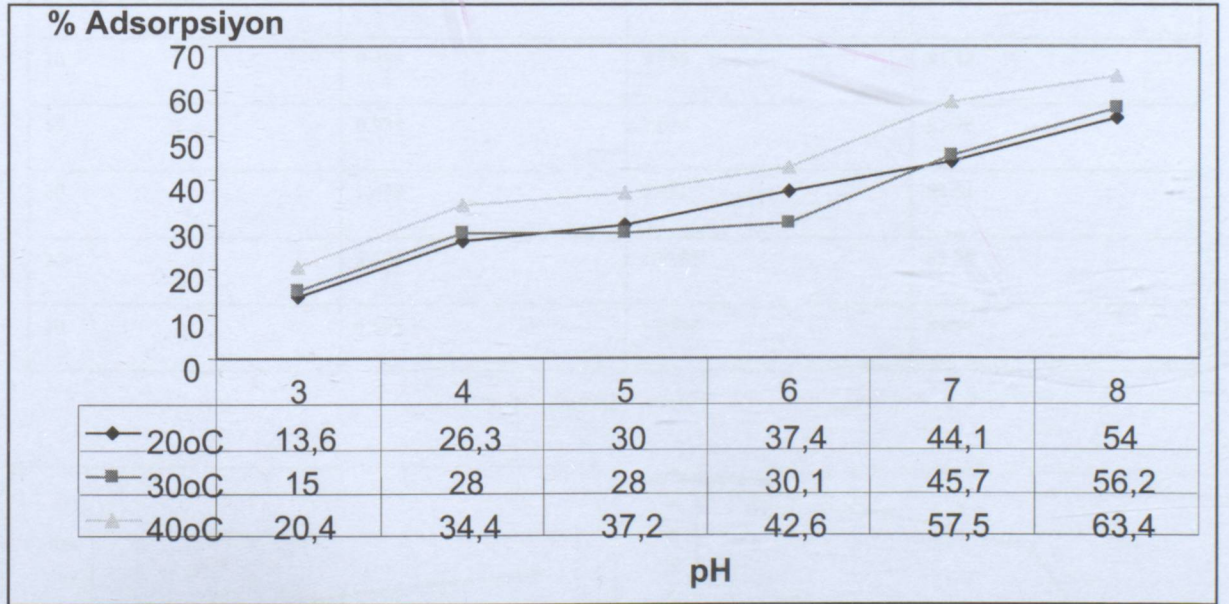
Tablo 4.9 Pb²⁺ iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH	% Pb ²⁺ iyonu ads (20oC)	% Pb ²⁺ iyonu ads (30oC)	% Pb ²⁺ iyonu ads (40oC)
3	55.33 ±4.39	62.17 ±4.67	58.21 ±4.39
4	62.14 ±5.11	77.28 ±5.02	65.43 ±5.15
5	71.41 ±4.38	83.03 ±4.01	74.09 ±4.22
6	68.32 ±5.41	77.21 ±5.82	70.51 ±4.92
7	66.11 ±5.19	66.88 ±4.75	68.11 ±4.49
8	61.07 ±3.98	67.12 ±4.17	67.05 ±3.86

Şekil 4.7 Pb²⁺ iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

Tablo 4.10 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH	% Zn^{+2} iyonu ads (20oC)	% Zn^{+2} iyonu ads (30oC)	% Zn^{+2} iyonu ads (40oC)
3	13.61 $\pm$ 2.19	15.12 $\pm$ 2.27	20.41 $\pm$ 2.02
4	26.31 $\pm$ 2.98	28.11 $\pm$ 2.92	34.42 $\pm$ 2.81
5	30.11 $\pm$ 3.83	28.12 $\pm$ 3.39	37.21 $\pm$ 3.48
6	37.42 $\pm$ 3.59	30.11 $\pm$ 3.21	42.61 $\pm$ 3.17
7	44.12 $\pm$ 3.87	45.72 $\pm$ 3.25	57.51 $\pm$ 2.84
8	54.12 $\pm$ 3.93	56.21 $\pm$ 4.06	63.42 $\pm$ 5.14

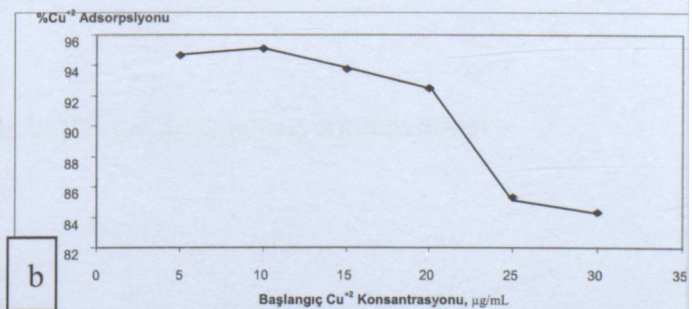
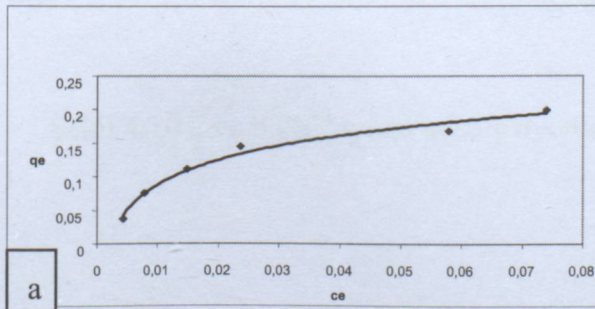
Şekil 4.8 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

4.1.10 Metal İyonu Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Metal iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 300 mesh altı tanecik büyüklüğündeki sumak yapraklarından ayrı ayrı erlenlere 0.2 şer gram alınarak üzerlerine sırayla 1 ile 6 mL arası değişen hacimlerde stok metal iyonu çözeltisinden ilave edildi ve hacimleri 20 mL ye saf suyla tamamlandı. Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için belirlenen sıcaklık ve pH değerlerinde termostatlı su banyosunda 2 saat çalkalandı ve süzme işlemi yapıldı. Süzüntü hacmi 100 mL ye saf suyla tamamlanarak Atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu ölçülerek hesaplanan, çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu, sumak yaprağı başına adsorplanan metal iyonu ve metal iyonu adsorpsiyon yüzdesi değerleri Cu^{+2} iyonu için Tablo 4.11 ve Şekil 4.9 de, Pb^{+2} iyonu için Tablo 4.12 ve Şekil 4.10 de, Zn^{+2} iyonu için Tablo 4.13 ve Şekil 4.11 de verildi.

Tablo 4.11 Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

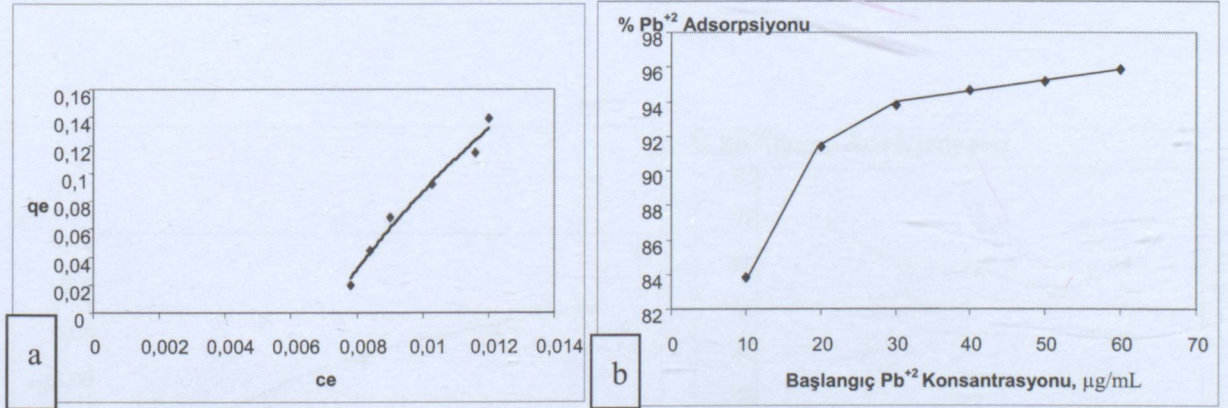
Başlangıç Cu^{+2} iyonu kons. ($\mu\text{g/mL}$)	Çözeltide kalan Cu^{+2} iyonu kons. ($\mu\text{g/mL}$)	Sumak yaprağı başına adsorplanan Cu^{+2} iyonu miktarı (mg/g)	% Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonu
5	0.266	3.367	94.67
10	0.488	4.756	95.12
15	0.933	7.034	93.78
20	1.498	9.251	92.51
25	3.679	10.661	85.28
30	4.697	12.652	84.34



Şekil 4.9 a ve b Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

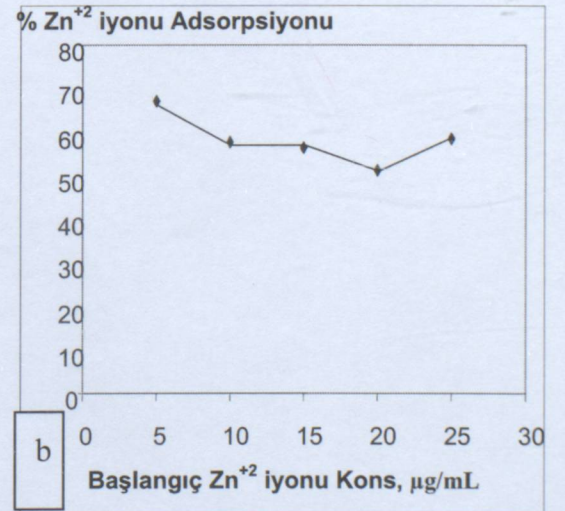
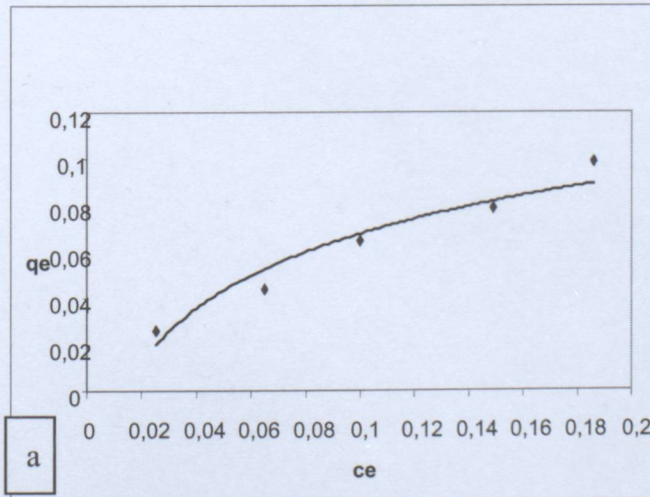
Tablo 4.12 Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç Pb^{+2} iyonu kons. ($\mu\text{g/mL}$)	Çözeltide kalan Pb^{+2} iyonu kons. ($\mu\text{g/mL}$)	Sumak yaprağı başına adsorplanan Pb^{+2} iyonu miktarı (mg/g)	% Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonu
10	1.521	4.240	84.79
20	1.732	9.131	91.34
30	1.860	14.070	93.80
40	2.141	18.930	94.65
50	2.402	23.800	95.20
60	2.481	28.760	95.87

Şekil 4.10 a ve b Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Tablo 4.13 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

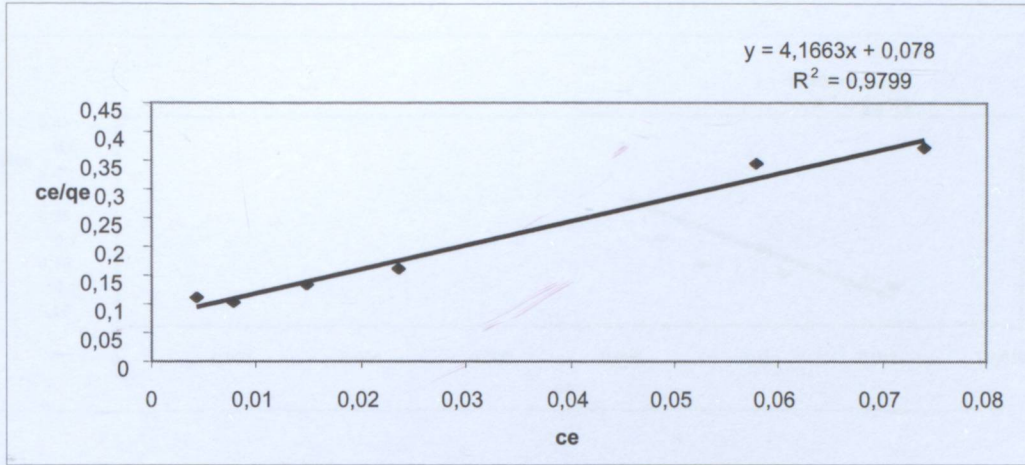
Başlangıç Zn^{+2} iyonu kons. ($\mu g/mL$)	Çözeltide kalan Zn^{+2} iyonu kons. ($\mu g/mL$)	Sumak yaprağı başına adsorplanan Zn^{+2} iyonu miktarı (mg/g)	% Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu
5	1.653	1.674	66.94
10	3.454	3.273	65.46
15	6.546	4.227	56.36
20	9.756	5.122	51.22
25	10.40	7.300	58.40

Şekil 4.11.a ve b Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

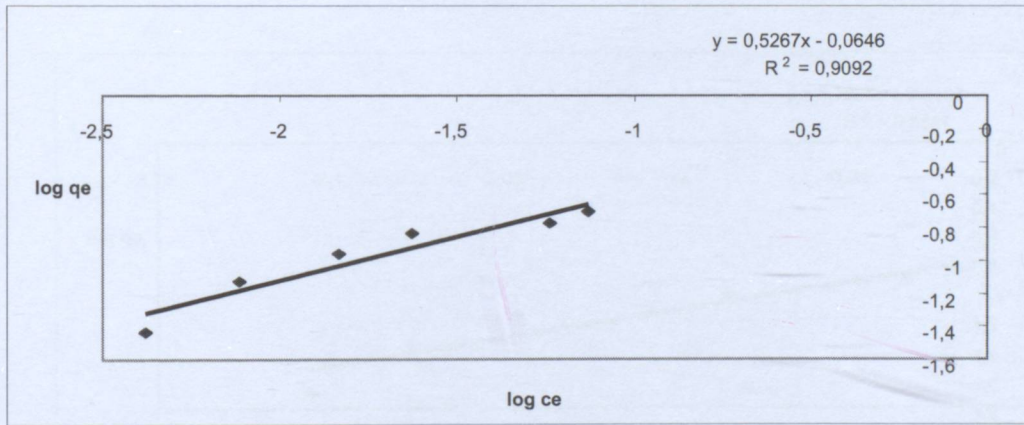
4.1.11 Sumak Yaprağına ait Langmuir ve Freundlich İzotermi

Deneylerde elde edilen veriler ile adsorpsiyon olayının doğasını tanımlayan Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlanarak, adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiş ve grafiklerin yorumlanmasıyla adsorpsiyon olayının doğasını belirleyen en uygun izoterm eşitlikleri belirlenmiştir. Langmuir izotermi homojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Bu izotermde; adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu varsayılmaktadır. Sumak yaprağının adsorban olarak kullanıldığı Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorplandığı deneylerde C_e değerleri bulunarak, Bölüm 2.5.6.1 de anlatıldığı şekilde q_e değerleride (2.2) denkliği ile hesaplandı. Langmuir doğru denklemi (2.1) ile C_e ye karşı C_e/q_e çizilen grafikler Cu^{+2} için Şekil 4.12, Pb^{+2} için Şekil 4.15 ve Zn^{+2} için Şekil 4.18 de verildi. Bu grafiklerden bulunan değerler Tablo 4.14 de verildi.

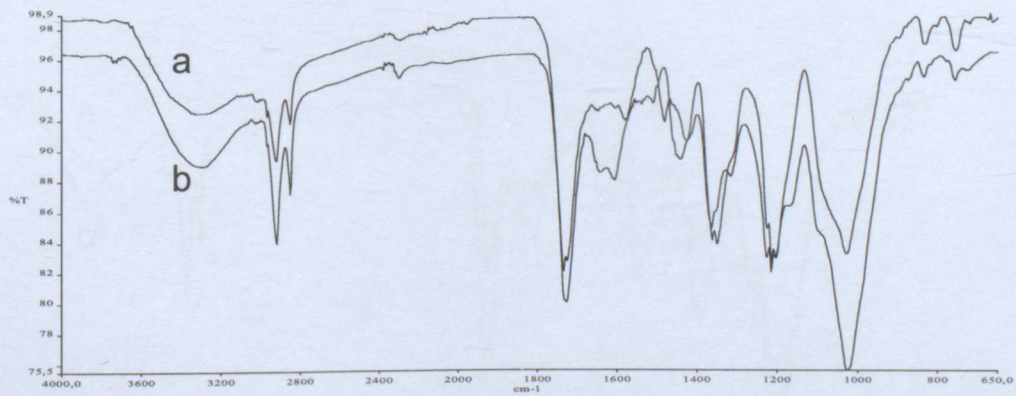
Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki eşitliği göstermektedir. Sumak yaprağının adsorban olarak kullanıldığı Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorplandığı deneylerde C_e ve q_e değerleri bulunarak, Bölüm 2.5.6.2 de anlatıldığı şekilde Freundlich doğru denklemi (2.4) ile $\log C_e$ ye karşı $\log q_e$ çizilen grafikler Cu^{+2} için Şekil 4.13, Pb^{+2} için Şekil 4.16 ve Zn^{+2} için Şekil 4.19 de verildi. Bu grafiklerden bulunan değerler Tablo 4.14 de verildi.



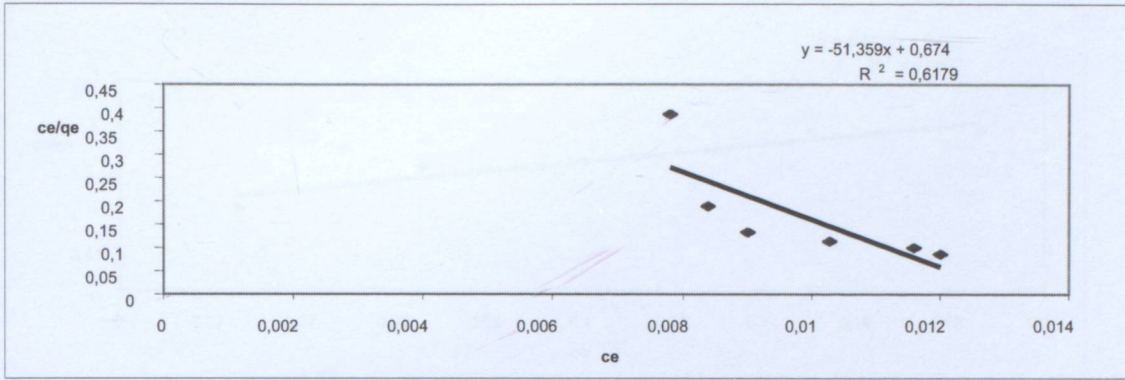
Şekil 4.12 Sumak yaprağına adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi



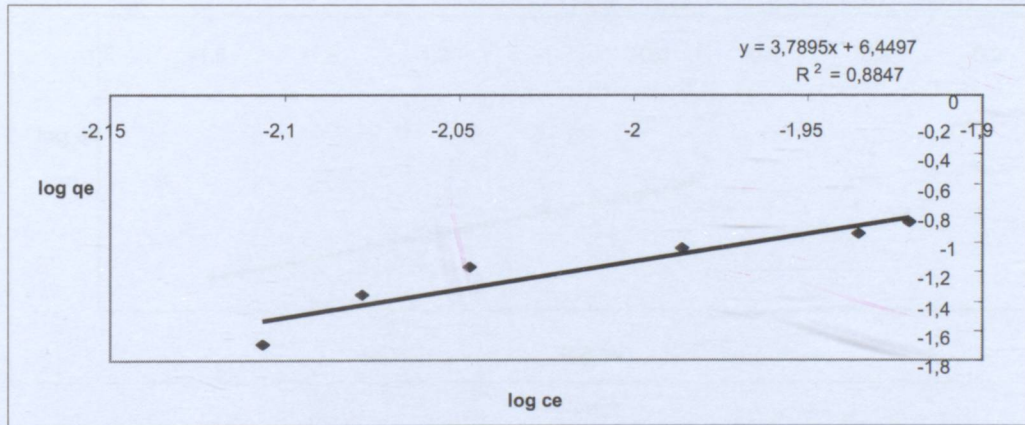
Şekil 4.13 Sumak yaprağına adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi



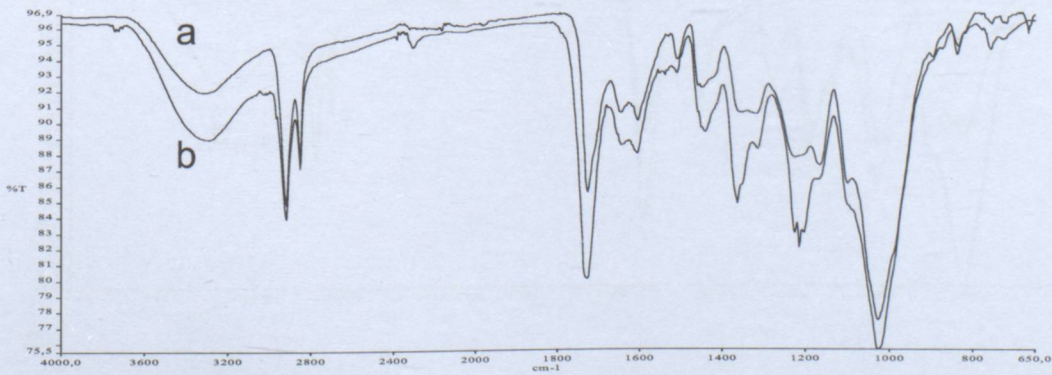
Şekil 4.14 a- Sumak yaprağı- b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış sumak yaprağı FTIR spektrumları



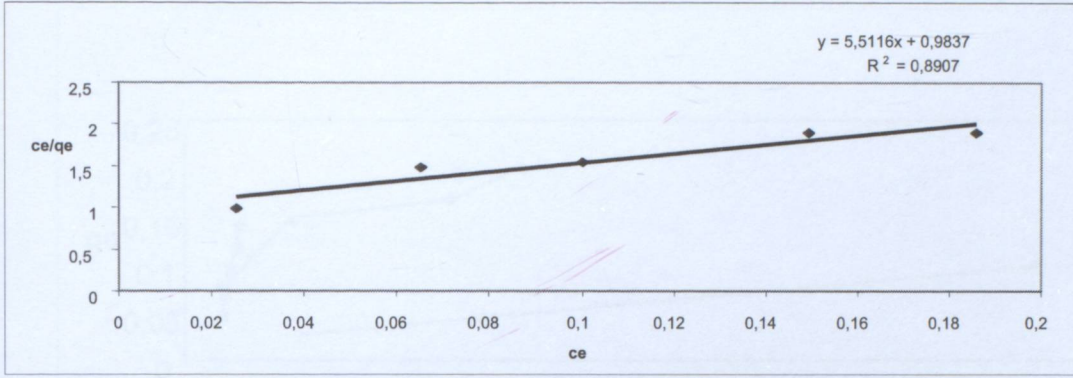
Şekil 4.15 Sumak yaprağına adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi



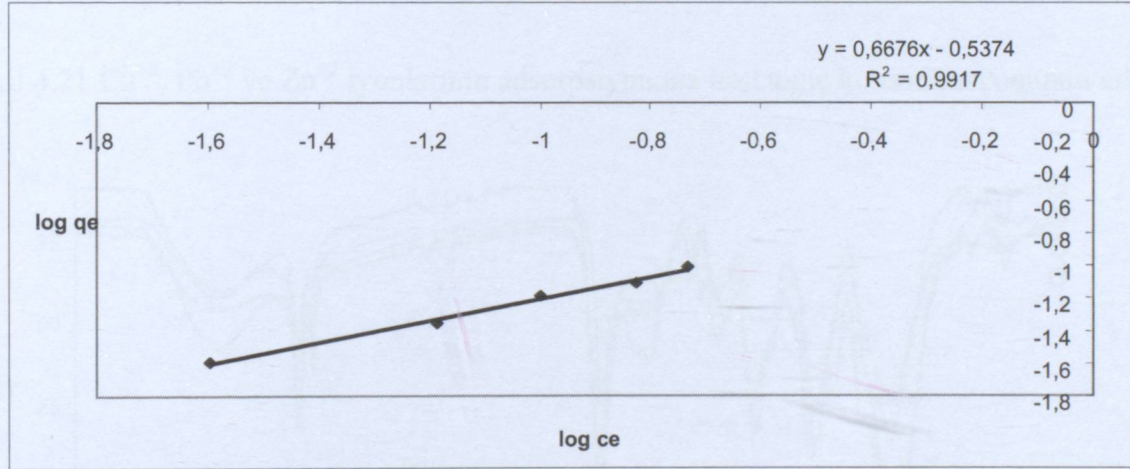
Şekil 4.16 Sumak yaprağına adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi



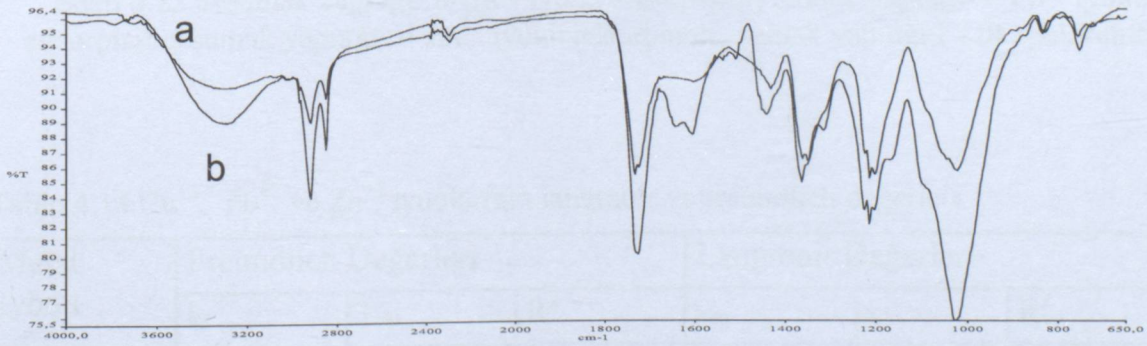
Şekil 4.17 a- Sumak yaprağı- b- Pb^{+2} iyonu adsorplamış sumak yaprağı FTIR spektrumları



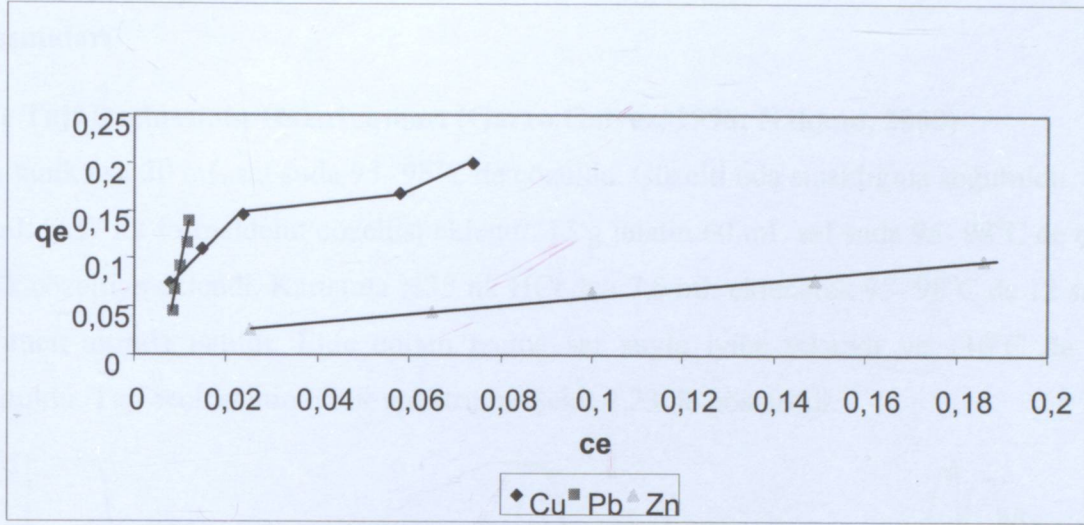
Şekil 4.18 Sumak yaprağına adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi



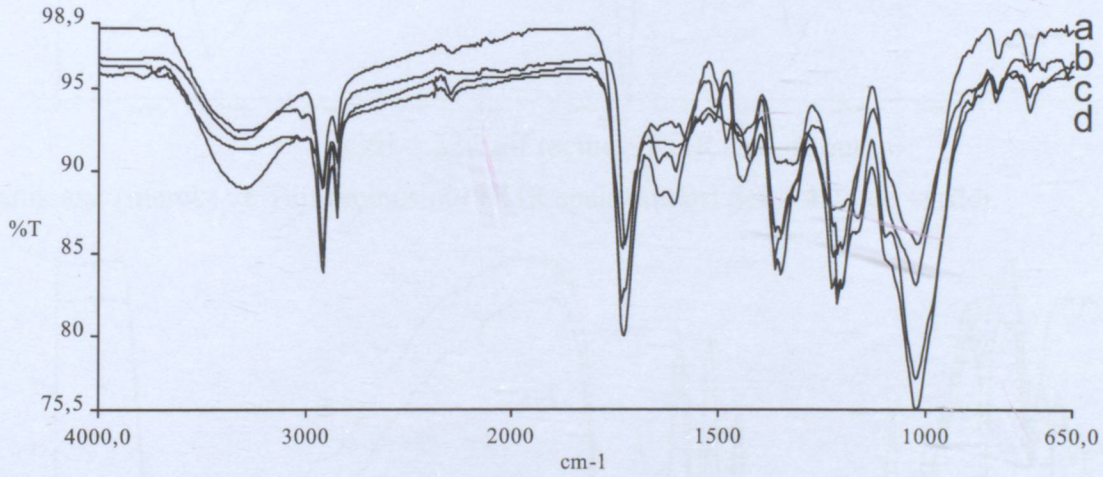
Şekil 4.19 Sumak yaprağına adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.20 a Sumak yaprağı- b- Zn^{+2} iyonu adsorplamış sumak yaprağı FTIR spektrumları



Şekil 4.21 Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.22 a-Sumak yaprağı- b-Cu²⁺ iyonu adsorplamış sumak yaprağı- c-Pb²⁺ iyonu adsorplamış sumak yaprağı- d-Zn²⁺ iyonu adsorplamış sumak yaprağı FTIR spektrumları

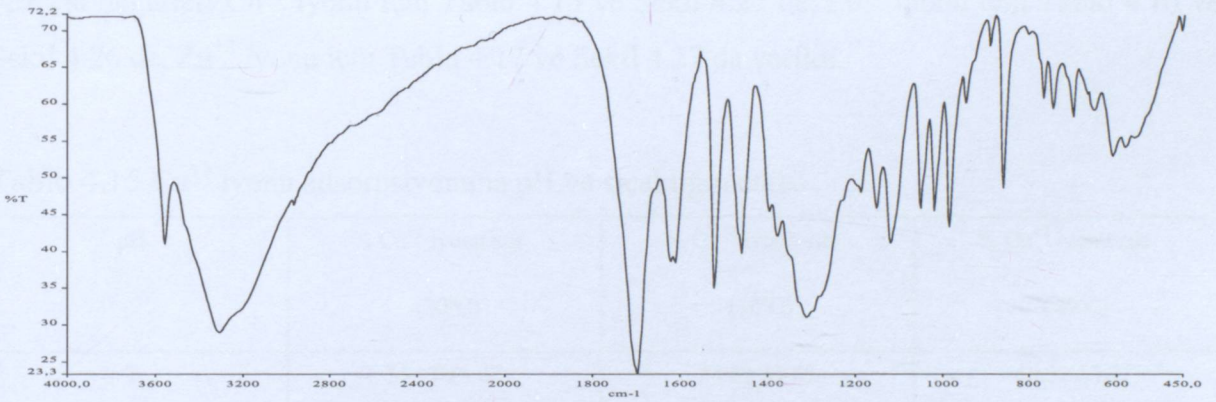
Tablo 4.14 Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının langmuir ve freundlich değerleri

Metal İyonu	Freundlich Değerleri			Langmuir Değerleri		
	k _f	1/n	R ²	X _m	k _l	R ²
Cu ²⁺	0.8618	0.5267	0.91	0.24	12.5810	0.98
Pb ²⁺	281643	3.7900	0.88	0.0195	14.8200	0.62
Zn ²⁺	0.2901	0.6676	0.99	0.1814	0.8352	0.89

4.2 Tanik Asit- Jelatin- Formaldehit Reçinesine (Tajfr) Metal İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

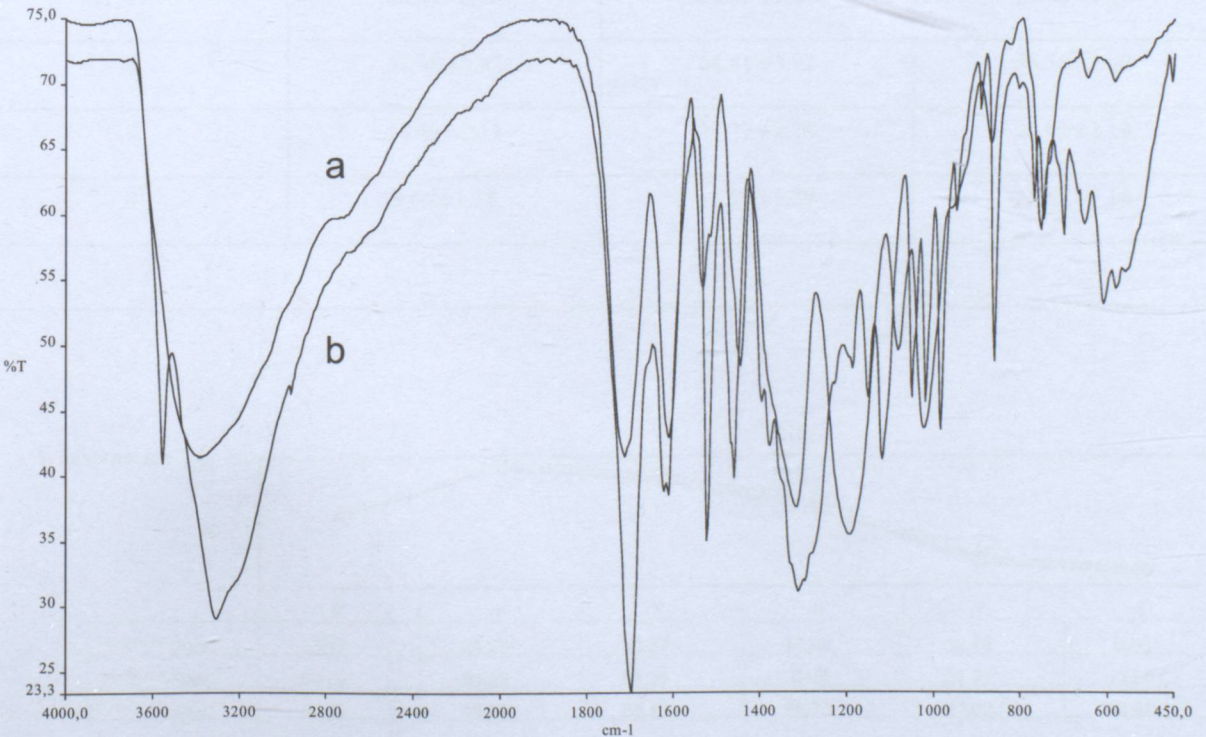
4.2.1 Tajf Reçinesinin Hazırlanması (Garro Galvez, 1996; Nakano, 2000)

20 g tanik asit 20 mL saf suda 95- 98°C de çözöldü. Çözelti oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 20 mL %37 lik formaldehit çözeltisi eklendi. 15 g jelatin 60 mL saf suda 95- 98°C de çözöldü ve ilk çözeltiye eklendi. Karışıma %35 lik HCl den 7,5 mL eklenerek 95- 98°C de 12 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen reçine saf suyla iyice yıkandı ve 110°C de etüvde kurutuldu. Tajf reçinesinin FTIR spektrumu Şekil 4.23 de gösterildi.



Şekil 4.23 Tajf reçinesi FTIR spektrumu

Tanik asit (merck) ve Tajf reçinesinin FTIR spektrumları Şekil 4.24 de verildi.



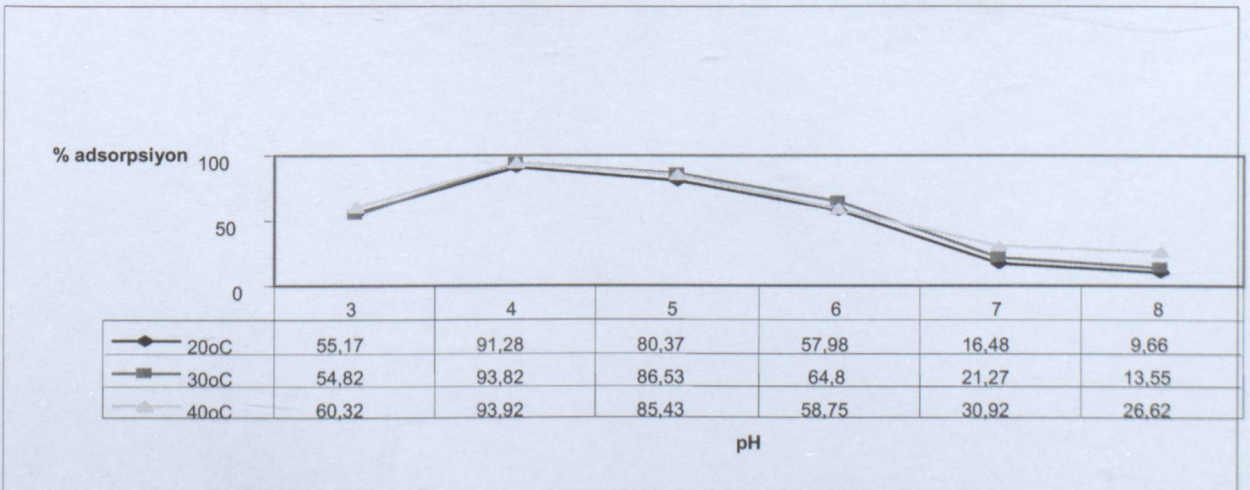
Şekil 4.24 a-Tanik asit (merck)- b-Tajf reçinesi FTIR spektrumları

4.2.2 Tajf Reçinesine Metal İyonlarının Adsorpsiyonunda pH ve Sıcaklığın Etkisi

Metal iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla Tajf reçinesi erlenlere 0.2 şer gram alınarak üzerlerine stok metal iyonu çözeltisinden 1 er mL ilave edildi ve hacimleri 20 mL ye saf suyla tamamlanarak başlangıç pH ları 3 ile 8 arasında (0.1 M HCl veya 0.1 M NH_3 çözeltileri kullanarak) farklı pH değerlerine ayarlandı. Sıcaklık 20°C, 30°C ve 40°C de ayrı ayrı sabit tutularak termostatlı su banyosunda 2 saat çalkalandıktan sonra süzme işlemleri yapıldı. Çözeltilerin hacmi 100 mL ye tamamlanarak AAS de adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu ölçülerek, hesaplanan metal iyonu adsorpsiyon yüzdesi değerleri Cu^{+2} iyonu için Tablo 4.15 ve Şekil 4.25 de, Pb^{+2} iyonu için Tablo 4.16 ve Şekil 4.26 de, Zn^{+2} iyonu için Tablo 4.17 ve Şekil 4.27 da verildi.

Tablo 4.15 Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

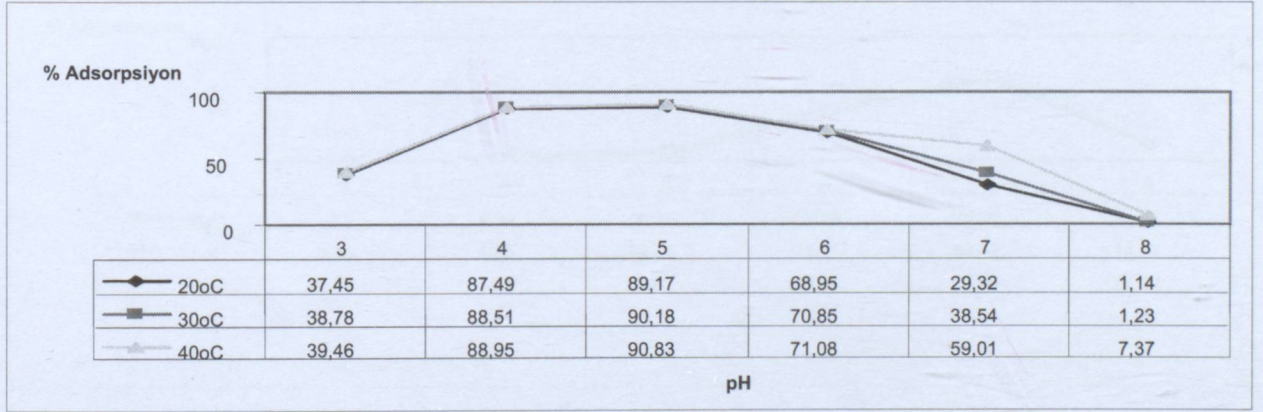
pH	% Cu^{+2} iyonu ads (20°C)	% Cu^{+2} iyonu ads (30°C)	% Cu^{+2} iyonu ads (40°C)
3	55.17 ±3.42	54.82 ±3.69	60.32 ±3.27
4	91.28 ±3.19	93.82 ±3.27	93.92 ±3.08
5	80.37 ±2.93	86.53 ±3.06	85.43 ±3.27
6	57.98 ±4.82	64.81 ±3.92	58.75 ±4.09
7	16.48 ±2.11	21.27 ±2.28	30.92 ±2.19
8	9.66 ±1.35	13.55 ±1.29	26.62 ±1.16



Şekil 4.25 Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

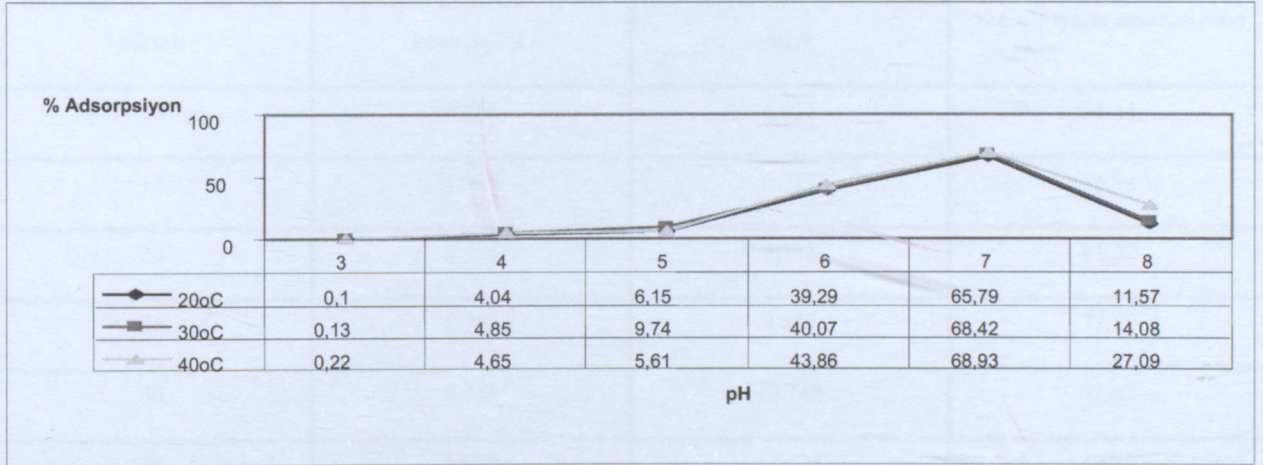
Tablo 4.16 Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH	% Pb^{+2} iyonu ads (20°C)	% Pb^{+2} iyonu ads (30°C)	% Pb^{+2} iyonu ads (40°C)
3	37.45 ±3.29	38.78 ±3.47	39.46 ±3.39
4	87.49 ±3.98	88.51 ±3.82	88.95 ±3.69
5	89.17 ±3.87	90.18 ±3.97	90.83 ±4.06
6	68.95 ±2.91	70.85 ±3.11	71.08 ±3.41
7	29.32 ±2.78	38.54 ±2.91	59.01 ±3.18
8	1.14 ±0.92	1.23 ±0.75	7.37 ±1.45

Şekil 4.26 Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

Tablo 4.17 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH	% Zn^{+2} iyonu ads (20°C)	% Zn^{+2} iyonu ads (30°C)	% Zn^{+2} iyonu ads (40°C)
3	0.1 ±0.15	0.13 ±0.09	0.22 ±0.17
4	4.04 ±0.98	4.85 ±1.13	4.65 ± 1.09
5	6.15 ±1.23	9.74 ±1.21	5.61 ±1.65
6	39.29 ±2.19	40.07 ±2.96	43.86 ±2.49
7	65.79 ±3.28	68.42 ±3.35	68.93 ±3.09
8	11.57 ±2.01	14.08 ±1.94	27.09 ±2.06

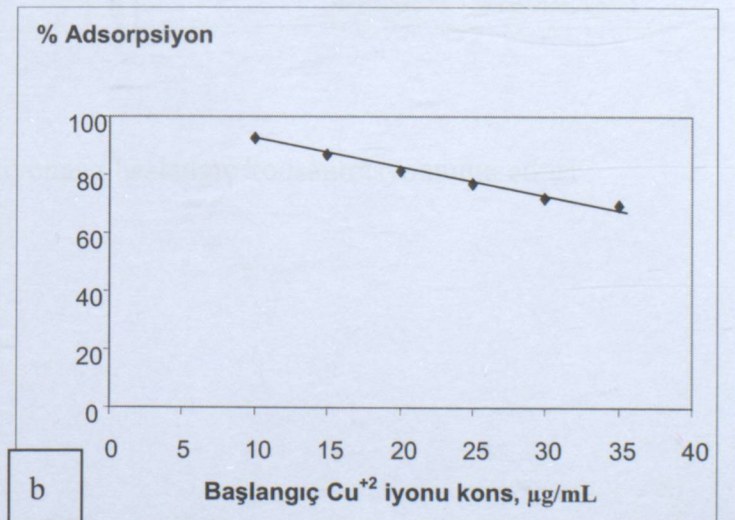
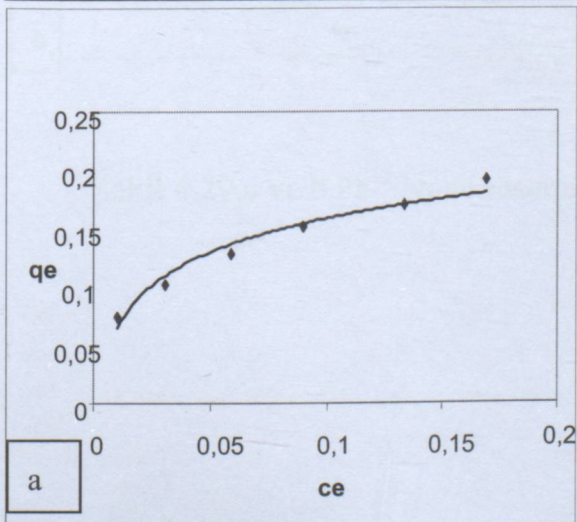
Şekil 4.27 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

4.2.3 Tajf Reçinesine Metal İyonu Adsorpsiyonunda Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Metal iyonu adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla Tajf reçinesi ayrı ayrı erlenlere 0.2 şer gram alınarak üzerlerine stok metal iyonu çözeltisinden sırayla 1 ile 3.5 mL arası değişen hacimlerde ilave edildi ve hacimleri 20 mL ye saf suyla tamamlandı. Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için belirlenen sıcaklık ve pH değerlerinde termostatlı su banyosunda 120 dakika çalkalandı ve süzme işlemleri yapıldı. Süzüntü hacmi 100 mL ye saf suyla tamamlanarak AAS de adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu, tajfr başına adsorplanan metal iyonu, metal iyonu adsorpsiyon yüzdesi değerleri belirlenerek Cu^{+2} iyonu için Tablo 4.18 ve Şekil 4.28a ve b, Pb^{+2} iyonu için Tablo 4.19 ve Şekil 4.29 a ve b, Zn^{+2} iyonu için Tablo 4.20 ve Şekil 4.30 a ve b de verildi.

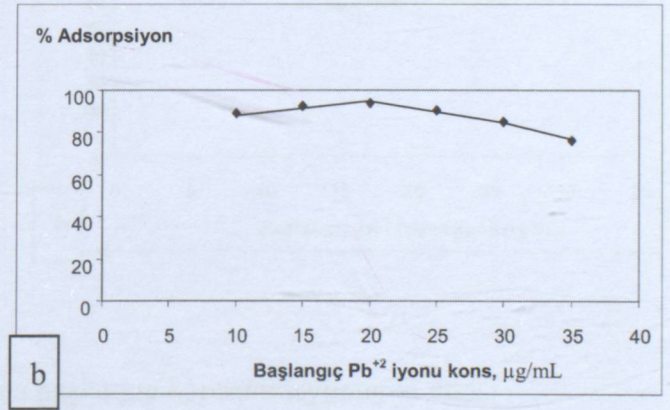
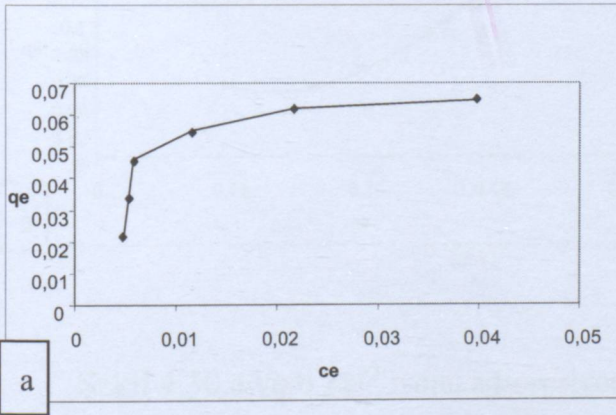
Tablo 4.18 Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç Cu^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Çözeltide kalan Cu^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Adsorplanan Cu^{+2} iyonu miktarı mg/g	% Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonu
10	0.656	4.622	93.44
15	1.966	6.517	86.89
20	3.736	8.132	81.32
25	5.707	9.647	77.17
30	8.514	10.743	71.62
35	10.75	12.125	69.29



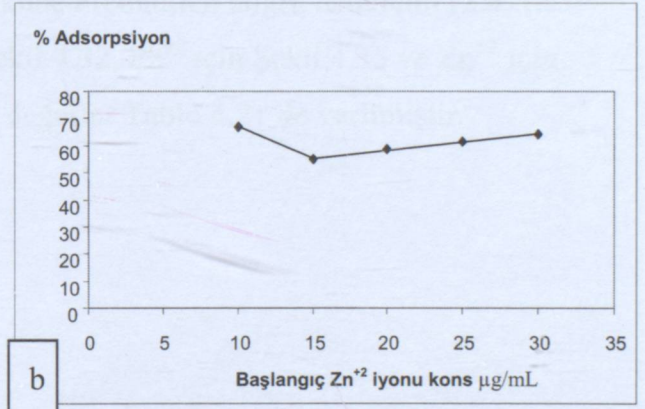
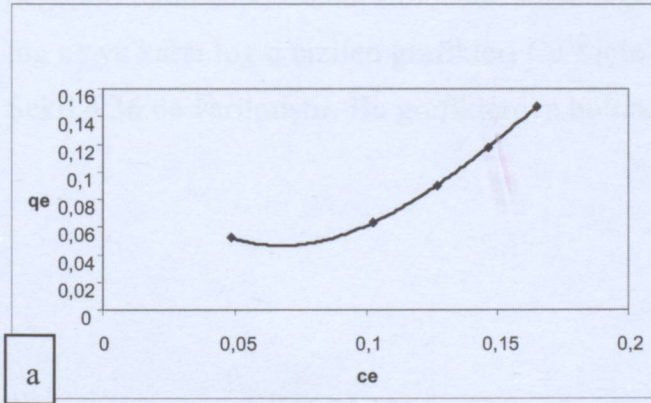
Tablo 4.19 Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç Pb^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Çözeltide kalan Pb^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Adsorplanan Pb^{+2} miktarı mg/g	% Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonu
10	0.968	4.466	90.32
15	1.118	6.951	92.55
20	1.208	9.396	93.96
25	2.407	11.297	90.37
30	4.491	12.755	85.03
35	8.25	13.375	76.42

Şekil 4.29.a ve b Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Tablo 4.20 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

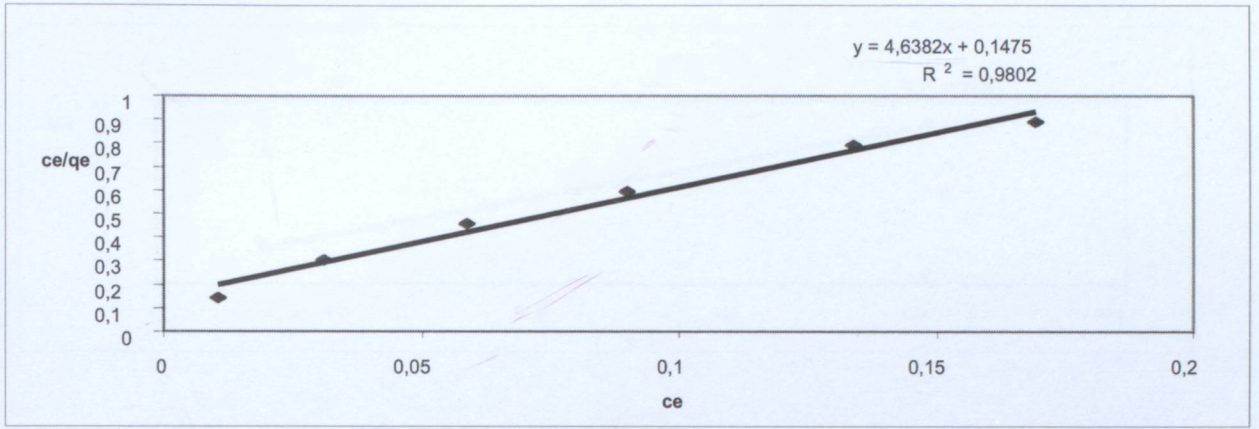
Başlangıç Zn^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Çözeltide kalan Zn^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	adsorplanan Zn^{+2} iyonu miktarı mg/g	% Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu
10	3.191	3.355	68.09
15	6.721	4.14	55.19
20	8.294	5.853	58.53
25	9.574	7.713	61.71
30	10.79	9.605	64.03

Şekil 4.30.a ve b Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

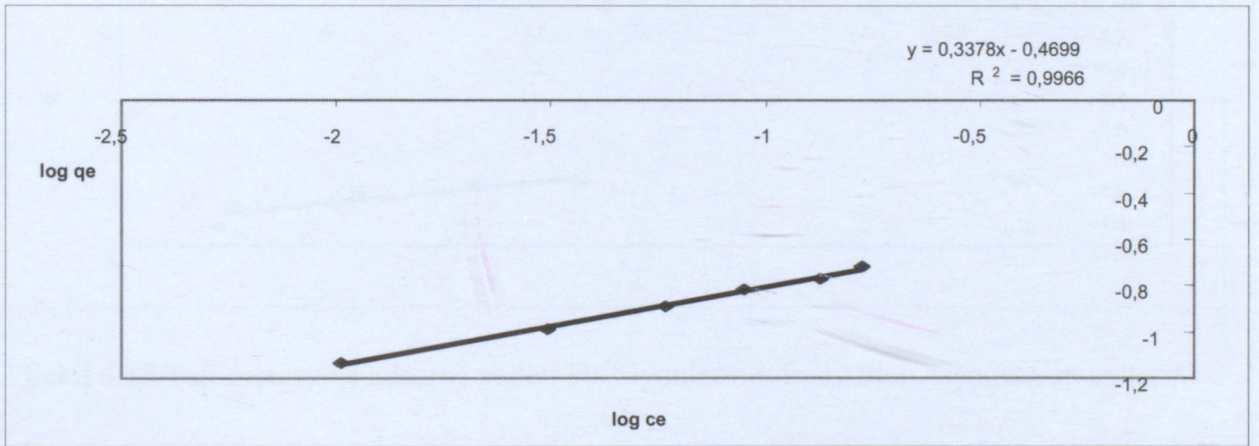
4.2.4 Tajf Reçinesine ait Langmuir ve Freundlich İzotermi

Deneyleerde elde edilen veriler ile adsorpsiyon olayının doğasını tanımlayan Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlanarak, adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiş ve grafiklerin yorumlanmasıyla adsorpsiyon olayının doğasını belirleyen en uygun izoterm eşitlikleri belirlenmiştir. Langmuir izotermi homojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Bu izotermde; adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu varsayılmaktadır. Tajf reçinesinin adsorban olarak kullanıldığı Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorplandığı deneyleerde Ce değerleri bulunarak, Bölüm 2.5.6.1 de anlatıldığı şekilde qe değerleri de (2.2) denkliği ile hesaplandı. Langmuir doğru denklemi (2.1) ile Ce ye karşı Ce/ qe çizilen grafikleri Cu^{+2} için Şekil 4.31, Pb^{+2} için Şekil 4.34 ve Zn^{+2} için Şekil 4.37 de verilmiştir. Bu grafiklerden bulunan değerler Tablo 4.21 de verilmiştir.

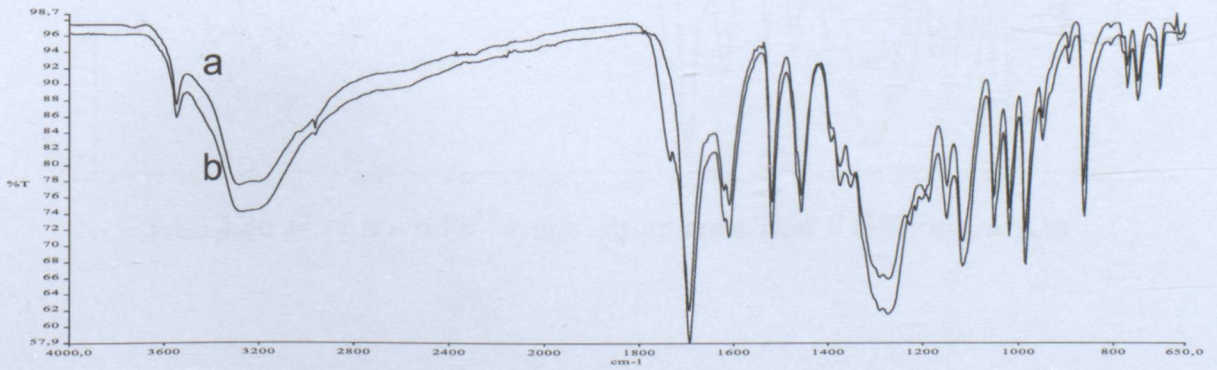
Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki eşitliği göstermektedir. Tajf reçinesinin adsorban olarak kullanıldığı Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorplandığı deneyleerde Ce ve qe değerleri bulunarak, Bölüm 2.5.6.2 de anlatıldığı şekilde Freundlich doğru denklemi (2.4) ile log ce ye karşı log q çizilen grafikleri Cu^{+2} için Şekil 4.32, Pb^{+2} için Şekil 4.35 ve Zn^{+2} için Şekil 4.36 de verilmiştir. Bu grafiklerden bulunan değerler Tablo 4.21 de verilmiştir.



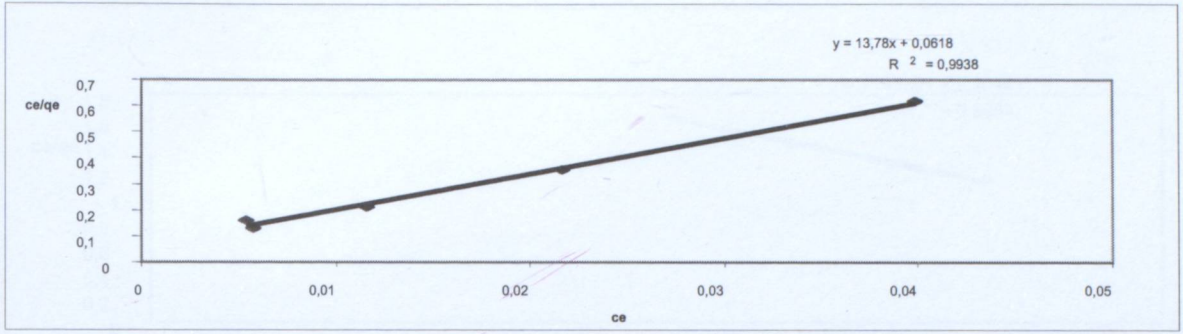
Şekil 4.31 Tajf reçinesine adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi



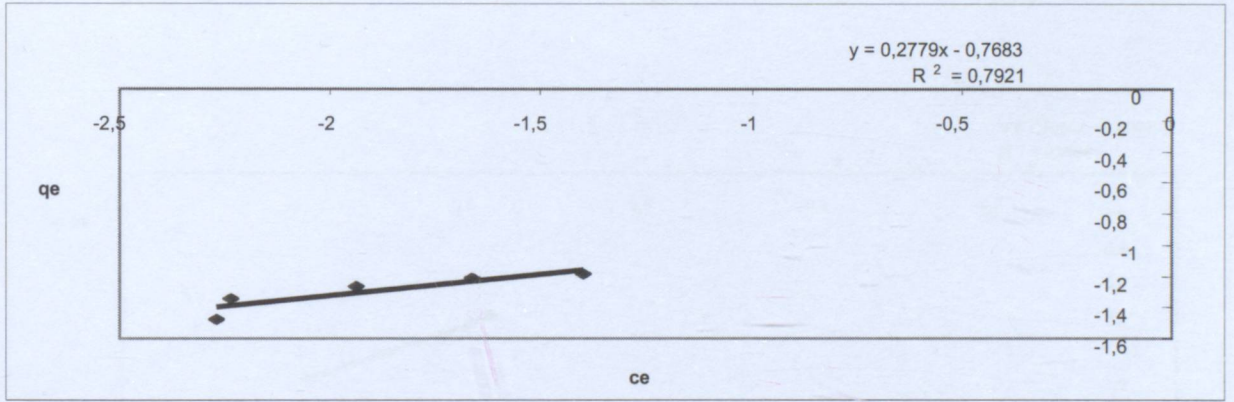
Şekil 4.32 Tajf reçinesine adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi



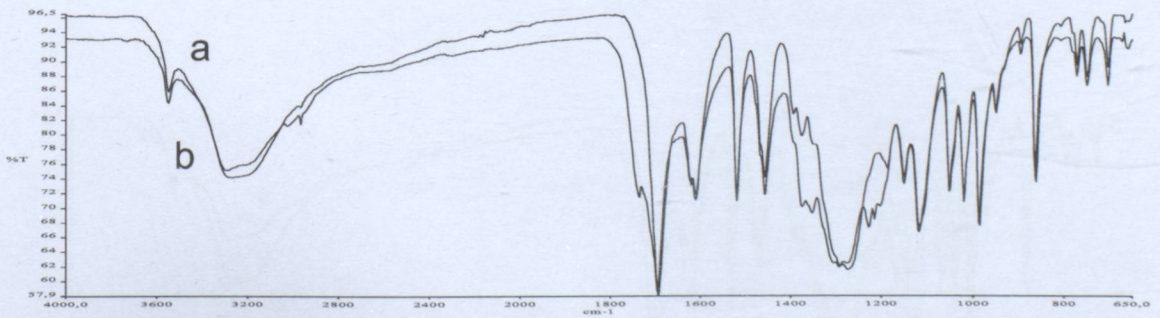
Şekil 4.33 a-Tajfr – b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr FTIR spektrumları



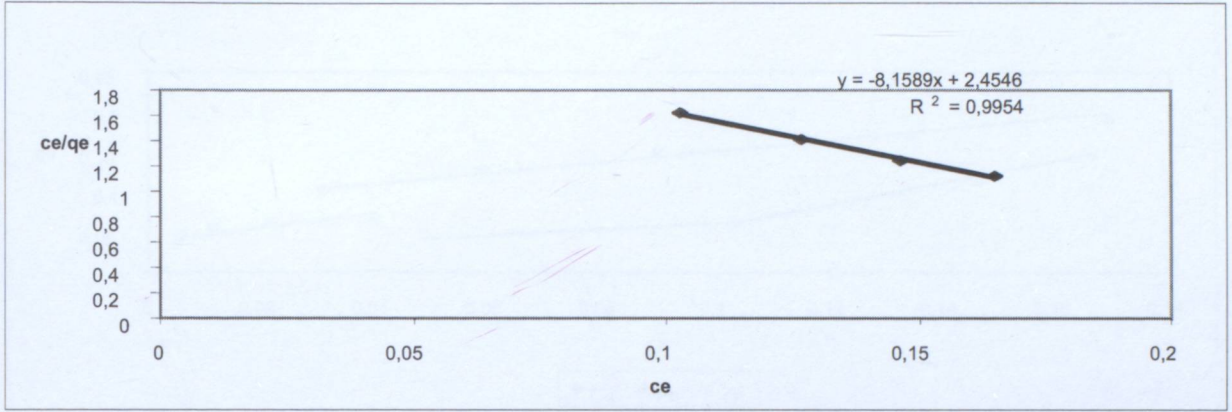
Şekil 4.34 Tajr reçinesine adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi



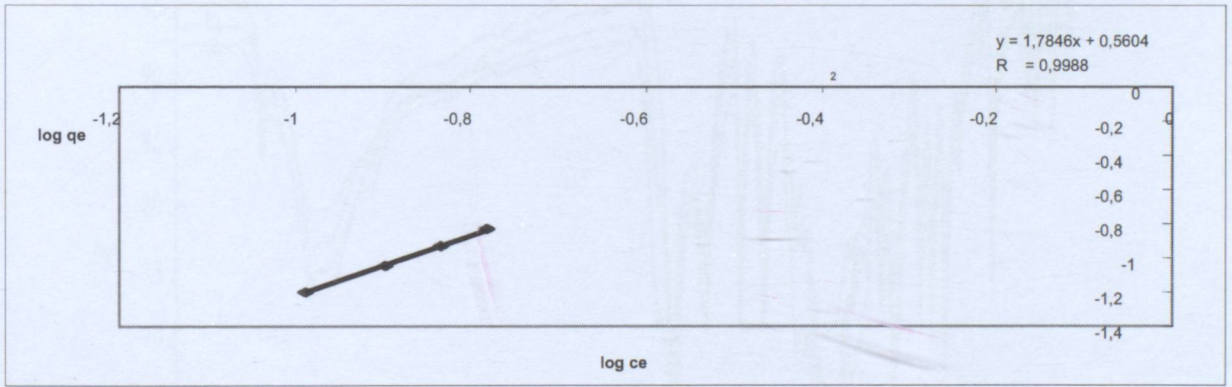
Şekil 4.35 Tajr reçinesine adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi



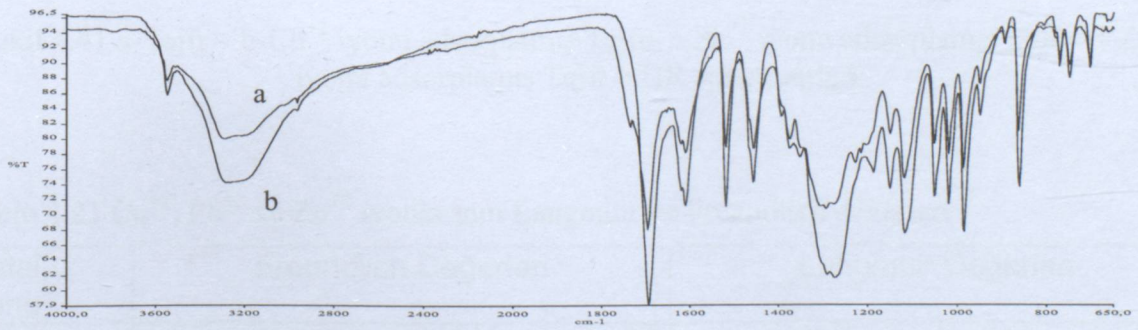
Şekil 4.36 a- Tajfr – b- Pb^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr FTIR spektrumları



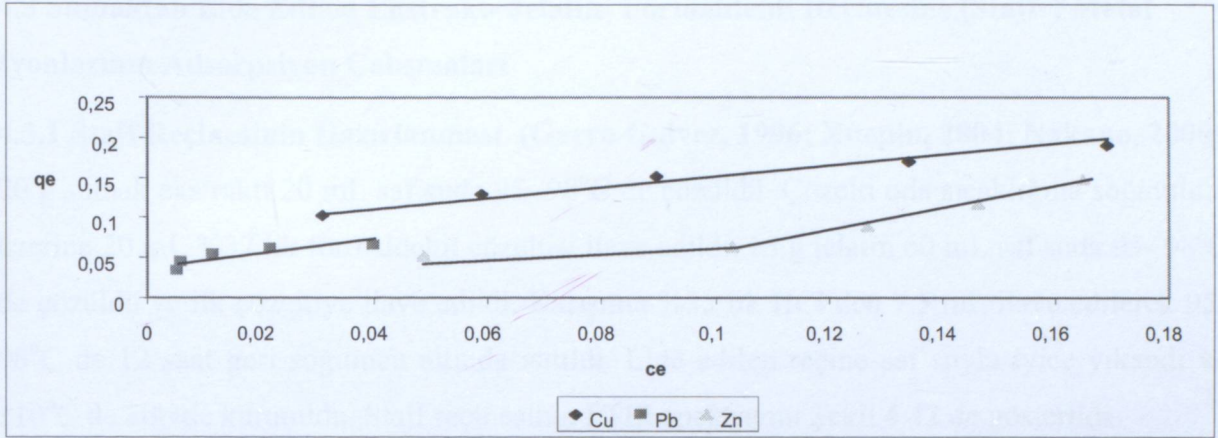
Şekil 4.37 Tajfr reçinesine adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi



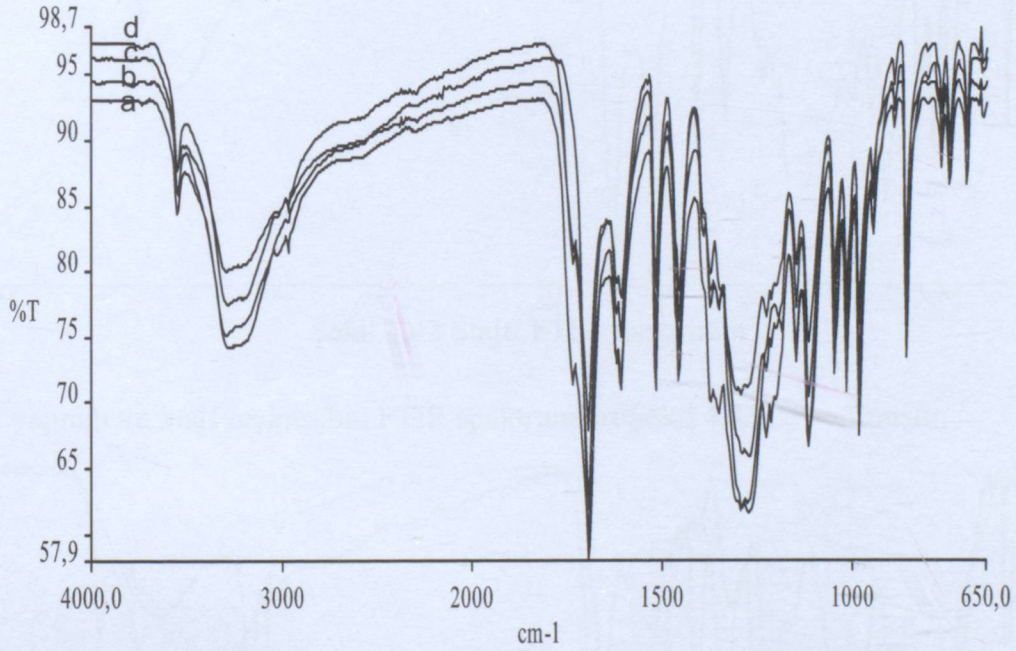
Şekil 4.38 Tajfr reçinesine adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.39 a- Tajfr – b- Zn^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr FTIR spektrumları



Şekil 4.40 Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.41 a-Tajfr – b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr- c- Pb^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr- d- Zn^{+2} iyonu adsorplamış Tajfr FTIR spektrumları

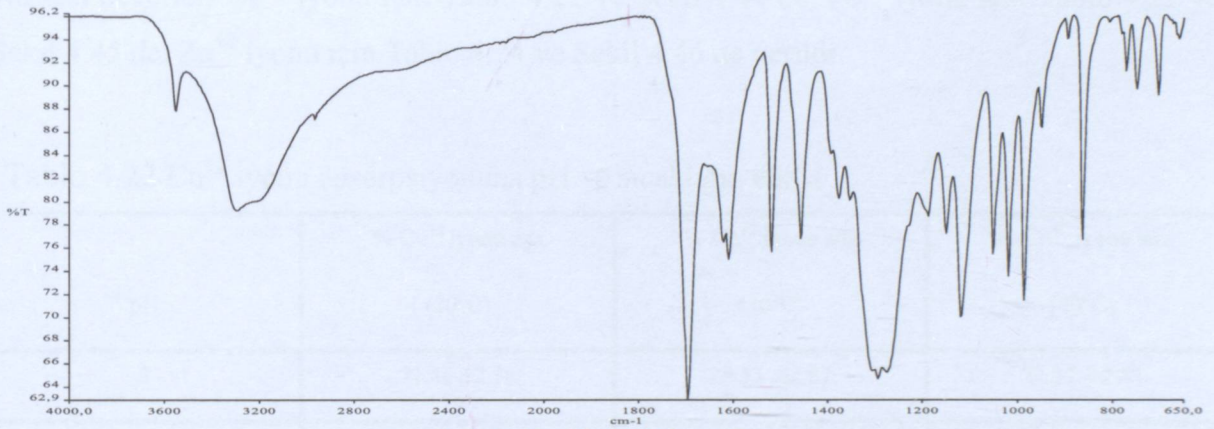
Tablo 4.21 Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının Langmuir ve Freundlich değerleri

Metal İyonu	Freundlich Değerleri			Langmuir Değerleri		
	kf	1/n	R ²	Xm	kl	R ²
Cu^{+2}	0.3389	0.3378	0.99	0.2156	6.56	0.98
Pb^{+2}	0.1705	0.2779	0.79	0.0726	16.11	0.99
Zn^{+2}	0.139	0.561	0.99	0.1226	0.2848	0.99

4.3 Sumaktan Elde Edilen Ekstrakt- Jelatin- Formaldehit Reçinesine (Stajfr) Metal İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

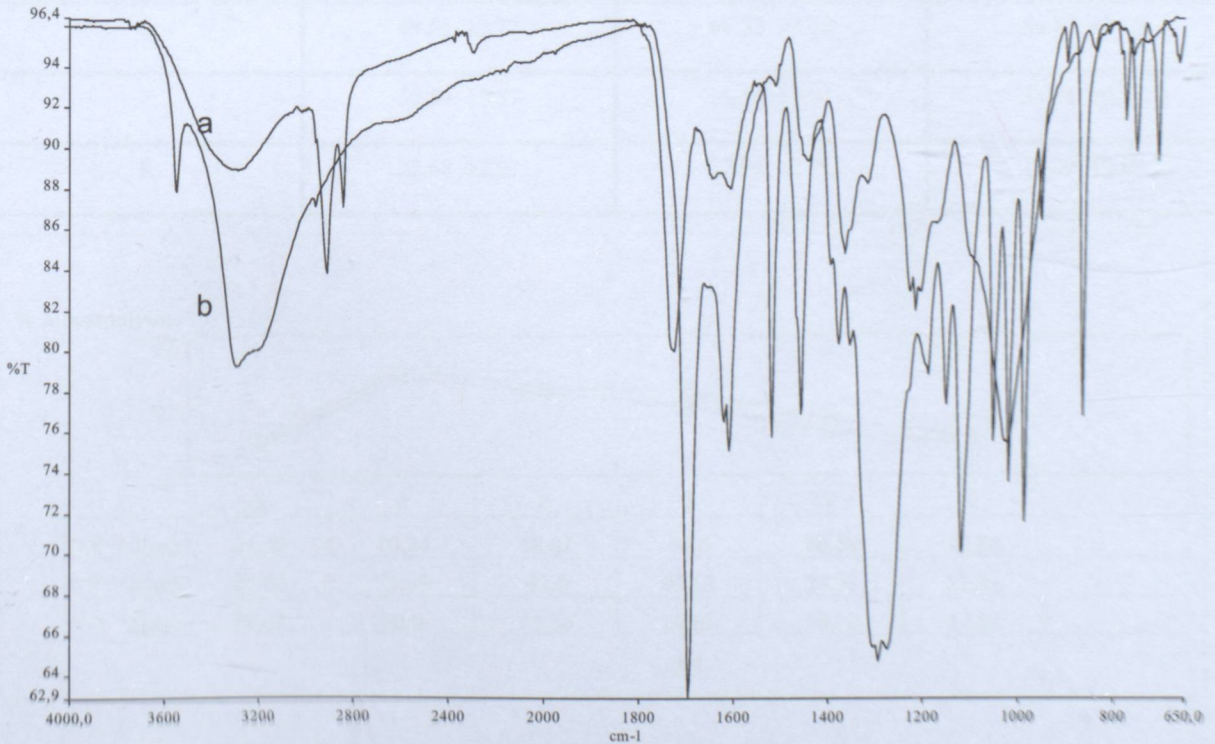
4.3.1 Stajf Reçinesinin Hazırlanması (Garro Galvez, 1996; Xuepin, 2004; Nakano, 2000)

20 g sumak ekstraktı 20 mL saf suda 95- 98°C de çözöldü. Çözelti oda sıcaklığına soğutuldu, üzerine 20 mL %37 lik formaldehit çözeltisi ilave edildi. 15 g jelatin 60 mL saf suda 95- 98°C de çözöldü ve ilk çözeltiye ilave edildi. Karışım %35 lik HCl den 7.5 mL ilave edilerek 95- 98°C de 12 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen reçine saf suyla iyice yıkandı ve 110°C de etüvde kurutuldu. Stajf reçinesinin FTIR spektrumu Şekil 4.42 de gösterildi.



Şekil 4.42 Stajfr FTIR spektrumu

Sumak yaprağı ve Stajf reçinesinin FTIR spektrumları Şekil 4.43 de verilmiştir.



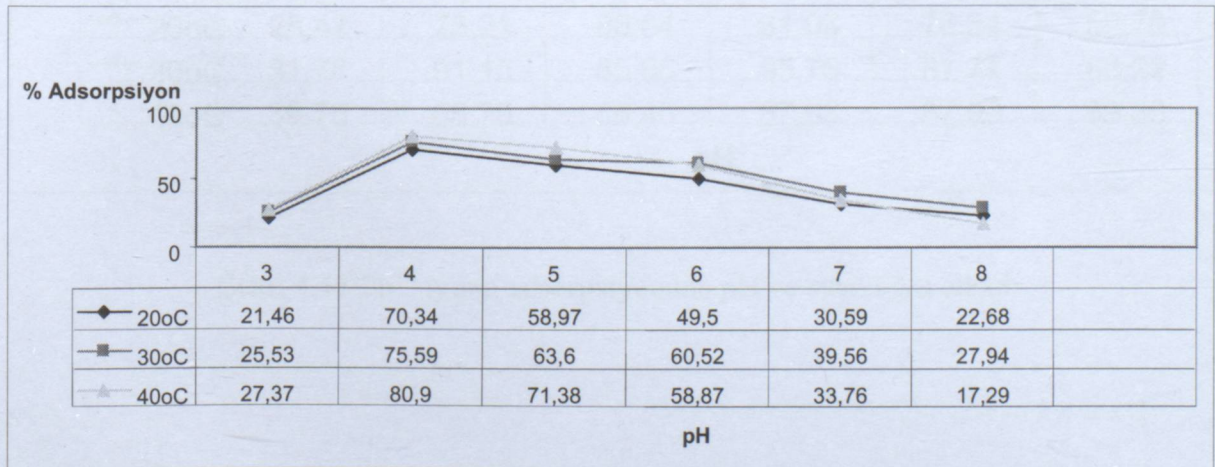
Şekil 4.43 a-Sumak yaprağı- b-Stajfr FTIR spektrumları

4.3.2 Stajf Reçinesine Metal İyonları Adsorpsiyonunda pH ve Sıcaklığın Etkisi

Metal iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla Stajf reçinesi erlenlere 0.2 şer gram alınarak üzerlerine stok metal iyonu çözeltisinden 1 er mL ilave edildi ve hacimleri 20 mL ye saf suyla tamamlanarak başlangıç pH ları 3 ile 8 arasında (0.1 M HCl veya 0.1 M NH₃ çözeltileri kullanarak) farklı pH değerlerine ayarlandı. Sıcaklık 20°C, 30°C ve 40°C de ayrı ayrı sabit tutularak termostatlı su banyosunda 2 saat çalkalandıktan sonra süzme işlemleri yapıldı. Çözeltilerin hacmi 100 mL ye tamamlanarak AAS de adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu ölçülerek, hesaplanan metal iyonu adsorpsiyon yüzdesi değerleri Cu⁺² iyonu için Tablo 4.22 ve Şekil 4.44 de, Pb⁺² iyonu için Tablo 4.23 ve Şekil 4.45 de, Zn⁺² iyonu için Tablo 4.24 ve Şekil 4.46 de verildi.

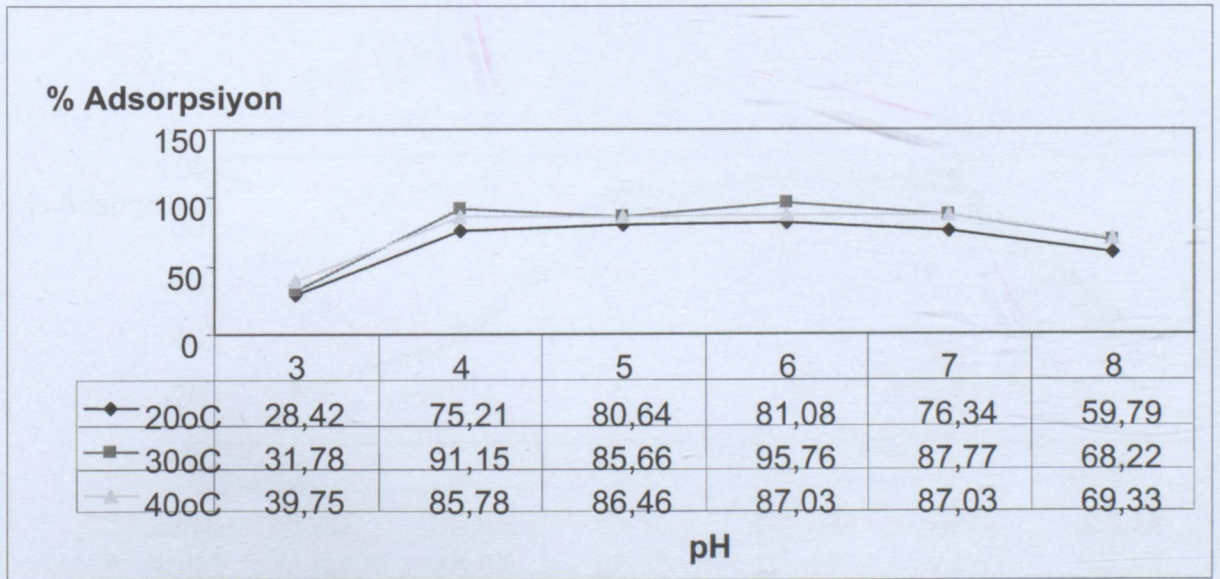
Tablo 4.22 Cu⁺² iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH	% Cu ⁺² iyonu ads (20°C)	% Cu ⁺² iyonu ads (30°C)	% Cu ⁺² iyonu ads (40°C)
3	21.46 ±2.34	25.53 ±2.87	27.37 ±2.51
4	70.34 ±3.41	75.59 ±3.29	80.91 ± 3.06
5	58.97 ±4.18	63.61 ±3.98	71.38 ±3.83
6	49.51 ±3.72	60.52 ±3.69	58.87 ±3.12
7	30.59 ±2.87	39.56 ±2.94	33.76 ±2.32
8	22.68 ±2.97	27.94 ±2.79	17.29 ±2.99



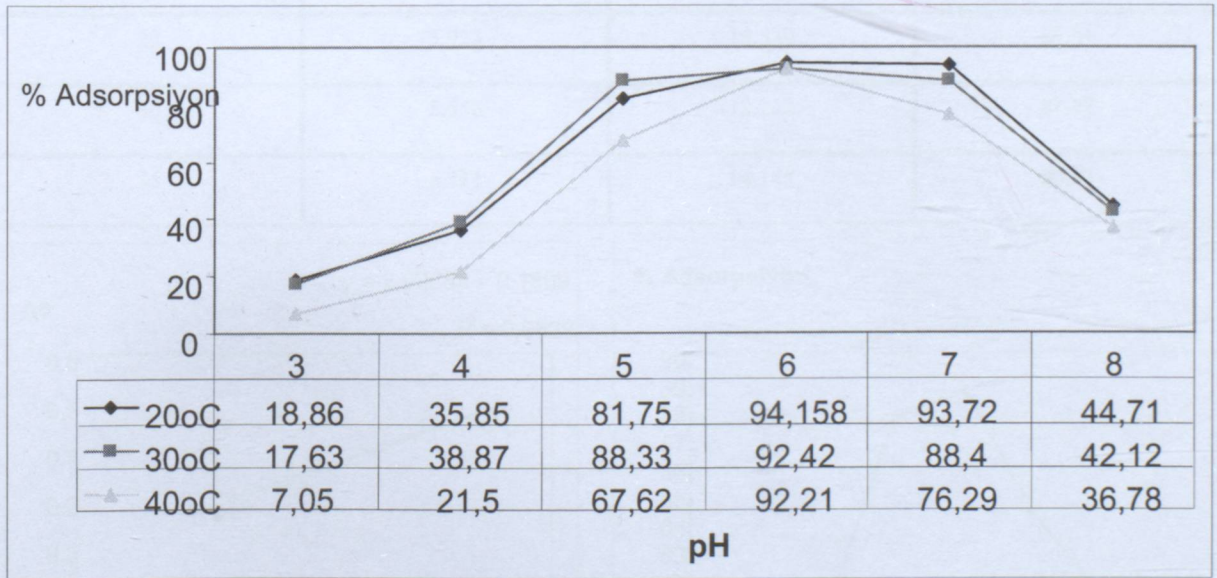
Tablo 4.23 Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH	% Pb^{+2} iyonu ads (20oC)	% Pb^{+2} iyonu ads (30oC)	% Pb^{+2} iyonu ads (40oC)
3	28.42 $\pm$ 3.07	31.78 $\pm$ 3.15	39.79 $\pm$ 2.97
4	75.21 $\pm$ 4.02	91.15 $\pm$ 3.47	85.78 $\pm$ 3.87
5	80.64 $\pm$ 4.67	85.66 $\pm$ 4.81	86.46 $\pm$ 3.94
6	81.08 $\pm$ 3.87	95.76 $\pm$ 3.98	87.03 $\pm$ 4.02
7	76.34 $\pm$ 4.84	87.77 $\pm$ 4.17	87.03 $\pm$ 4.46
8	59.79 $\pm$ 3.17	68.22 $\pm$ 3.57	69.33 $\pm$ 3.38

Şekil 4.45 Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

Tablo 4.24 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

pH	% Zn^{+2} iyonu ads (20oC)	% Zn^{+2} iyonu ads (30oC)	% Zn^{+2} iyonu ads (40oC)
3	18.86 $\pm$ 2.45	17.63 $\pm$ 2.11	7.05 $\pm$ 2.85
4	35.85 $\pm$ 3.05	38.87 $\pm$ 3.49	21.5 $\pm$ 2.94
5	81.75 $\pm$ 3.59	88.33 $\pm$ 3.82	67.62 $\pm$ 4.08
6	94.16 $\pm$ 3.39	92.42 $\pm$ 4.01	92.21 $\pm$ 3.82
7	93.72 $\pm$ 3.98	88.41 $\pm$ 3.33	76.29 $\pm$ 3.84
8	44.71 $\pm$ 2.59	42.12 $\pm$ 2.19	36.78 $\pm$ 2.73

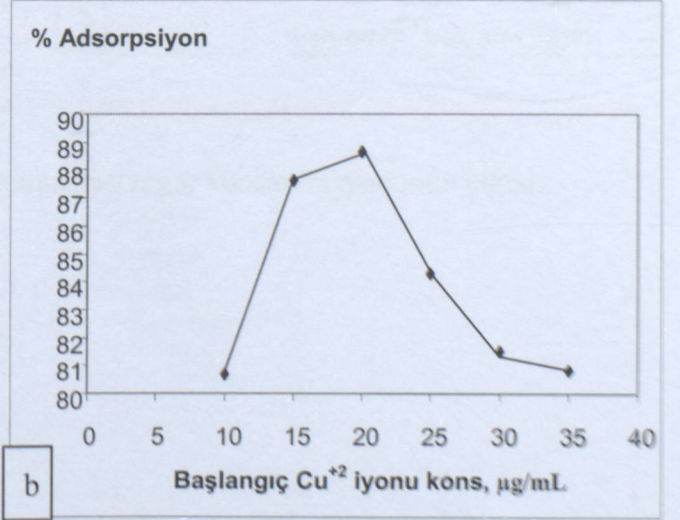
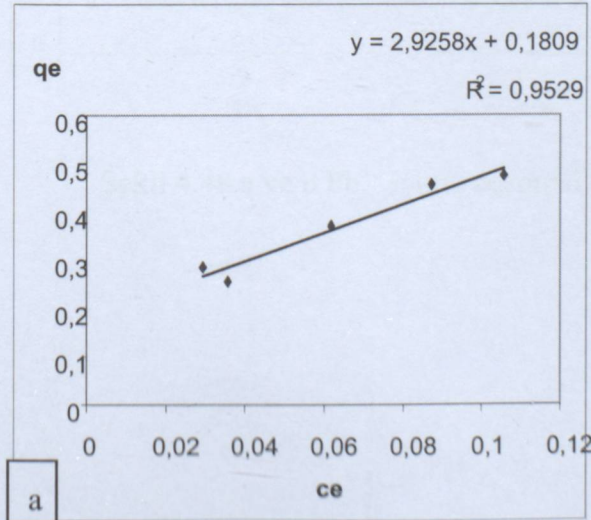
Şekil 4.46 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisi

4.3.3 Stajfr Metal İyonu Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonunun Etki

Metal iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla Stajf reçinesinden ayrı ayrı erlenlere 0.2 şer gram alınarak üzerlerine sırayla 1 ile 3.5 mL arası değişen hacimlerde stok metal iyonu çözeltisinden ilave edildi ve hacimleri 20 mL ye saf suyla tamamlandı. Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için belirlenen sıcaklık ve pH değerlerinde termostatlı su banyosunda 120 dakika çalkalandı ve süzme işlemleri yapıldı. Süzüntü hacmi 100 mL ye saf suyla tamamlanarak AAS de adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu, Stajfr başına adsorplanan metal iyonu miktarı ve metal iyonu adsorpsiyon yüzdesi değerleri hesaplanarak Cu^{+2} iyonu için, Tablo 4.25 ve Şekil 4.47 a ve b de, Pb^{+2} iyonu için, Tablo 4.26 ve Şekil 4.48 a ve b de, Zn^{+2} iyonu için, Tablo 4.27 ve Şekil 4.49 a ve b de verildi.

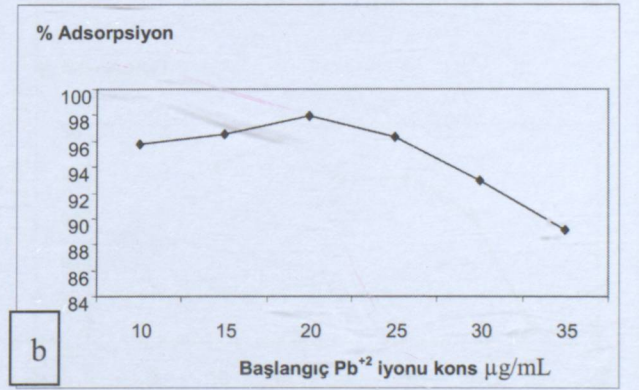
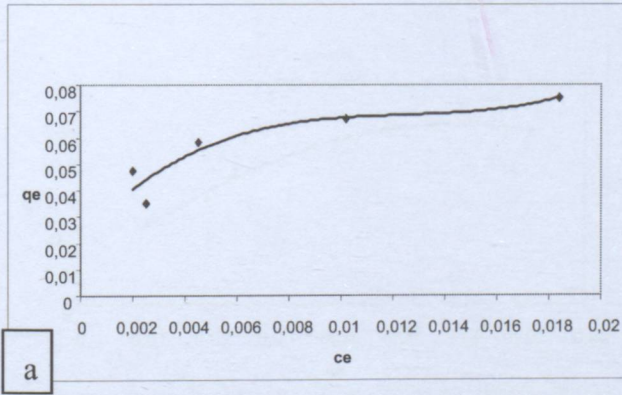
Tablo 4.25 Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç Cu^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Çözeltide kalan Cu^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Adsorplanan Cu^{+2} iyonu miktarı mg/g	% Cu^{+2} iyonu adsorpsiyon
10	1.932	4.084	80.68
15	1.859	6.571	87.61
20	2.271	8.865	88.65
25	3.923	10.539	84.31
30	5.556	12.222	81.48
35	6.711	14.145	80.83



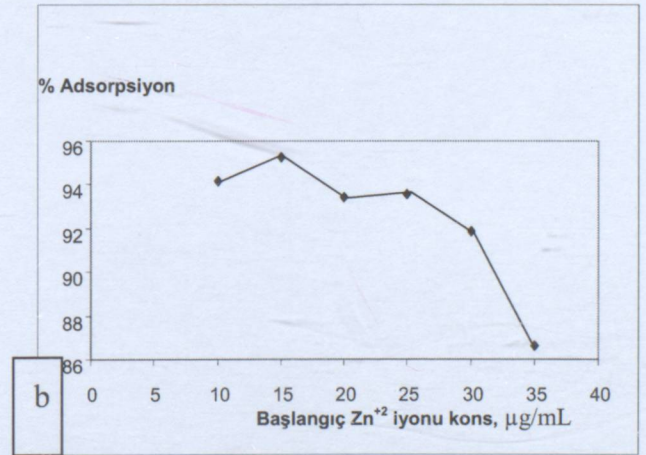
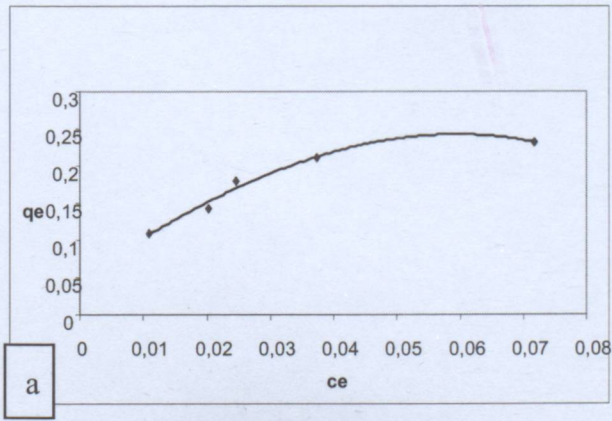
Tablo 4.26 Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç Pb^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Çözeltide kalan Pb^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Adsorplanan Pb^{+2} iyonu miktarı mg/g	% Pb^{+2} iyonu adsorpsiyon
10	0.424	4.788	95.76
15	0.519	7.241	96.54
20	0.404	9.798	97.98
25	0.927	12.037	96.29
30	2.108	13.946	92.97
35	3.816	15.592	89.11

Şekil 4.48.a ve b Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Tablo 4.27 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

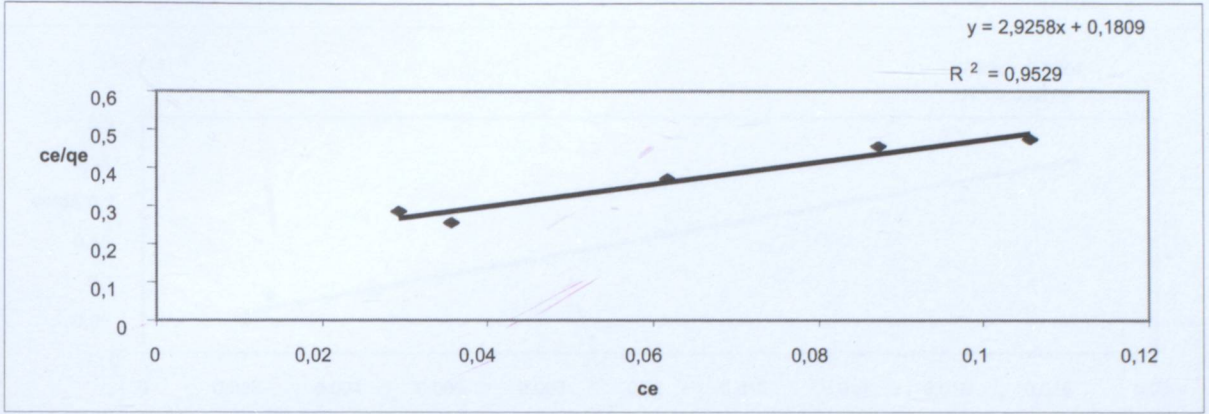
Başlangıç Zn^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Çözeltide kalan Zn^{+2} iyonu kons $\mu\text{g/mL}$	Adsorplanan Zn^{+2} iyonu miktarı mg/g	% Zn^{+2} iyonu adsorpsiyon
10	0.584	4.708	94.16
15	0.715	7.143	95.23
20	1.318	9.341	93.41
25	1.608	11.696	93.57
30	2.445	13.778	91.85
35	4.693	15.154	86.59

Şekil 4.49.a ve b Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

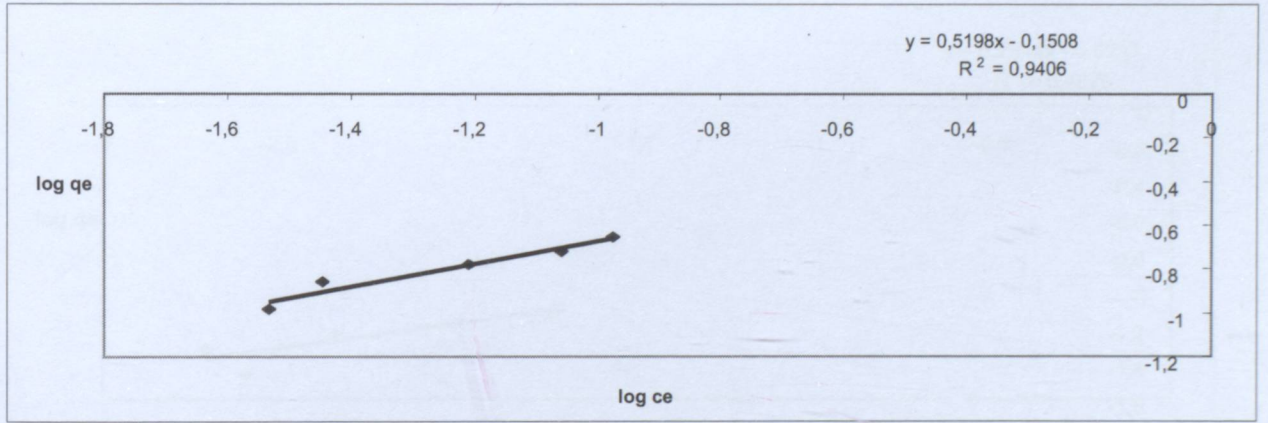
4.3.4 Stajf Reçinesine ait Langmuir ve Freundlich İzotermi

Deneylerde elde edilen veriler ile adsorpsiyon olayının doğasını tanımlayan Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlanarak, adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiş ve grafiklerin yorumlanmasıyla adsorpsiyon olayının doğasını belirleyen en uygun izoterm eşitlikleri belirlenmiştir. Langmuir izotermi homojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Bu izotermde; adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu varsayılmaktadır. Stajf reçinesinin adsorban olarak kullanıldığı Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorplandığı deneylerde Q_e değerleri bulunarak, Bölüm 2.5.6.1 de anlatıldığı şekilde q_e değerleri de (2.2) denkliği ile hesaplandı. Langmuir doğru denklemi (2.1) ile Q_e ye karşı Q_e/q_e çizilen grafikleri Cu^{+2} için Şekil 4.50, Pb^{+2} için Şekil 4.53 ve Zn^{+2} için Şekil 4.56 de verilmiştir. Bu grafiklerden bulunan değerler Tablo 4.28 de verilmiştir.

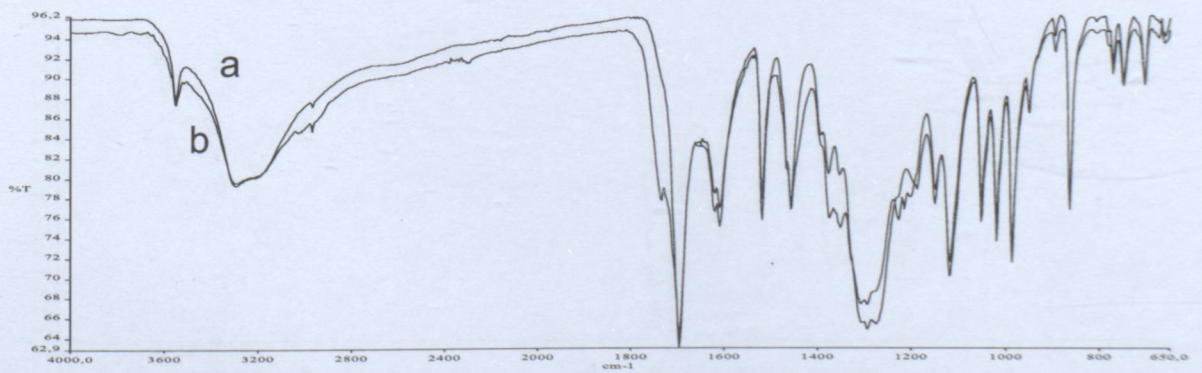
Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki eşitliği göstermektedir. Stajf reçinesinin adsorban olarak kullanıldığı Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorplandığı deneylerde Q_e ve q_e değerleri bulunarak, Bölüm 2.5.6.2 de anlatıldığı şekilde Freundlich doğru denklemi (2.4) ile $\log Q_e$ ye karşı $\log q_e$ çizilen grafikleri Cu^{+2} için Şekil 4.51, Pb^{+2} için Şekil 4.54 ve Zn^{+2} için Şekil 4.57 de verilmiştir. Bu grafiklerden bulunan değerler Tablo 4.28 de verilmiştir.



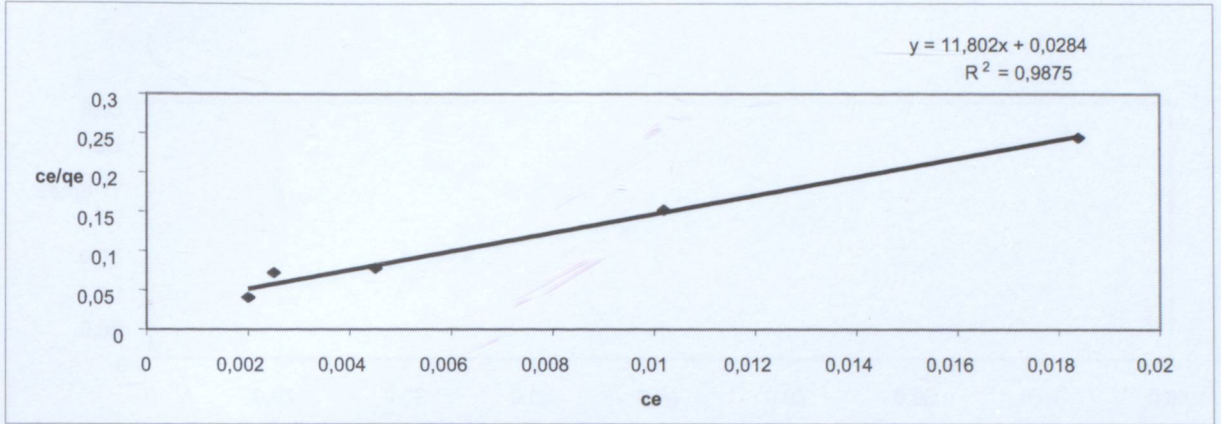
Şekil 4.50 Stajf reçinesine adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi



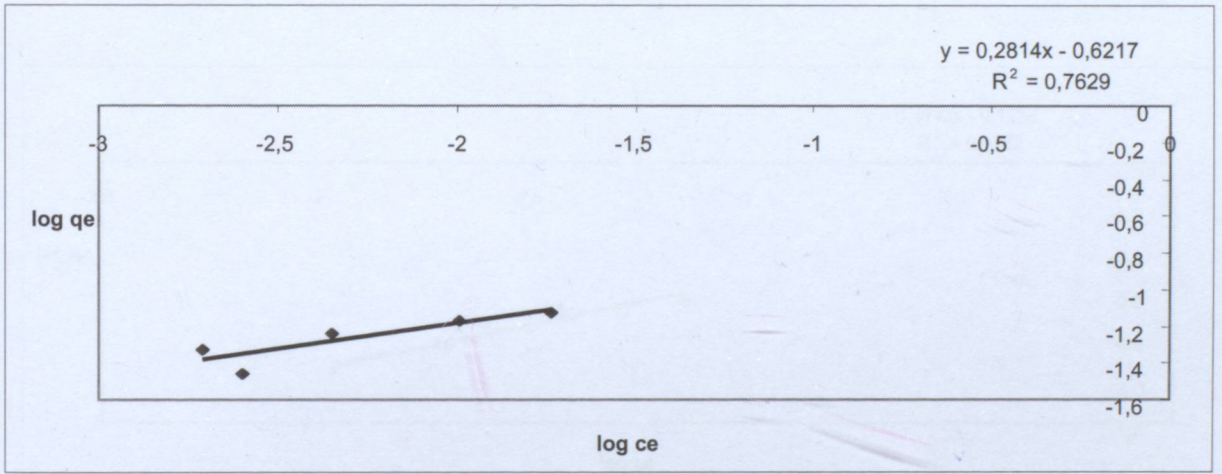
Şekil 4.51 Stajf reçinesine adsorbe edilen Cu^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi



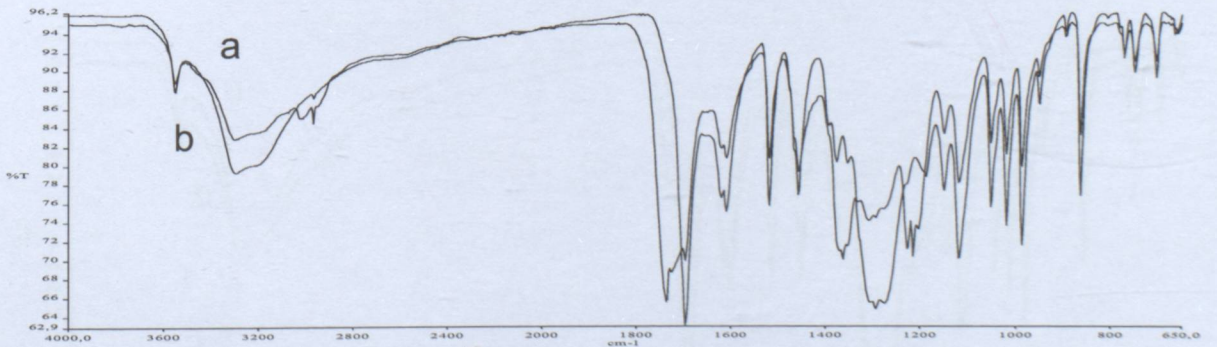
Şekil 4.52 a-Stajfr- b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış Stajfr FTIR spektrumları



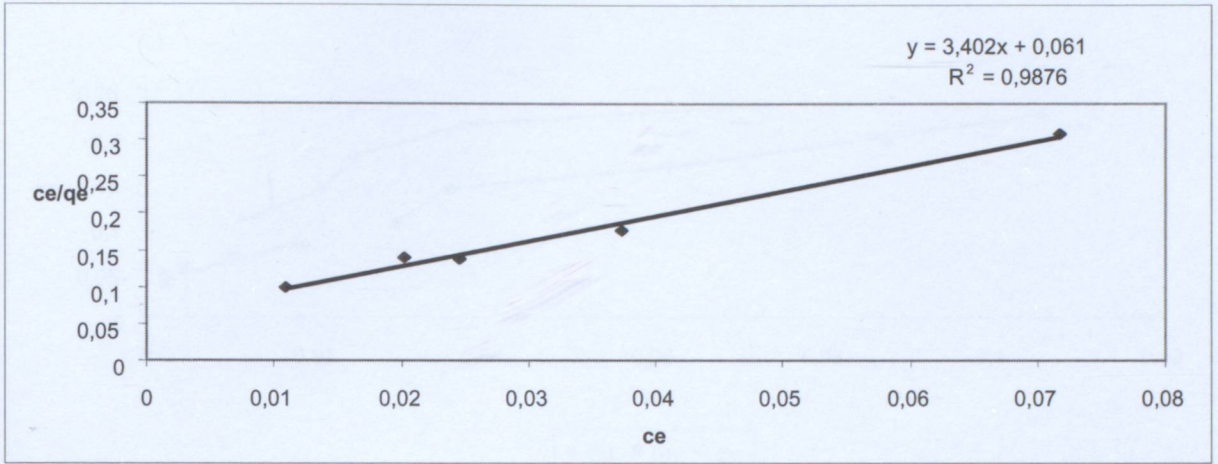
Şekil 4.53 Stajf reçinesine adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi



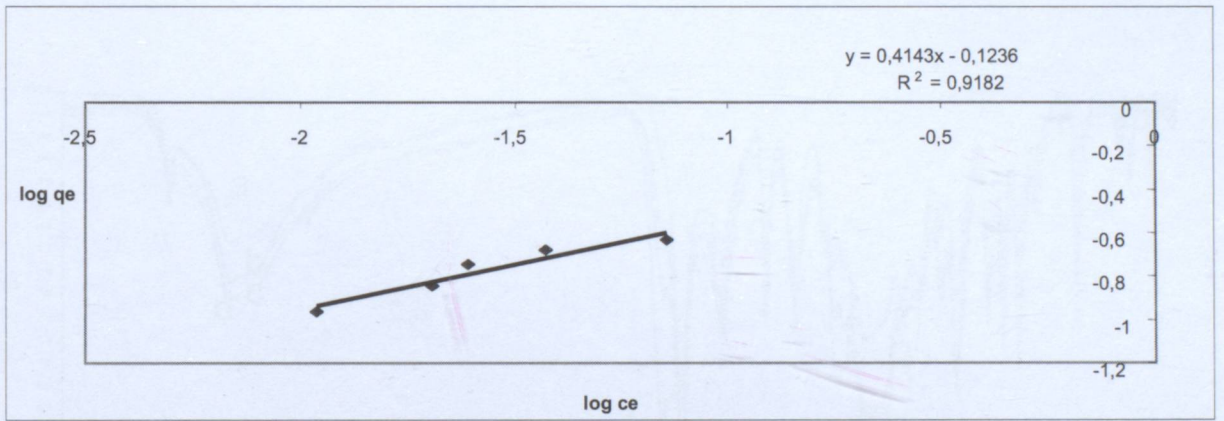
Şekil 4.54 Stajf reçinesine adsorbe edilen Pb^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi



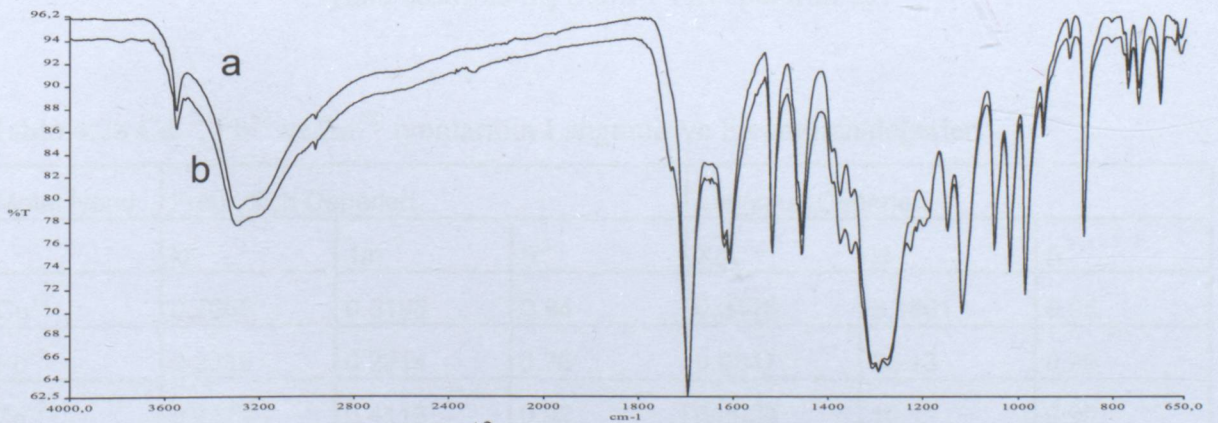
Şekil 4.55 a-Stajfr- b- Pb^{+2} iyonu adsorplamış Stajfr FTIR spektrumları



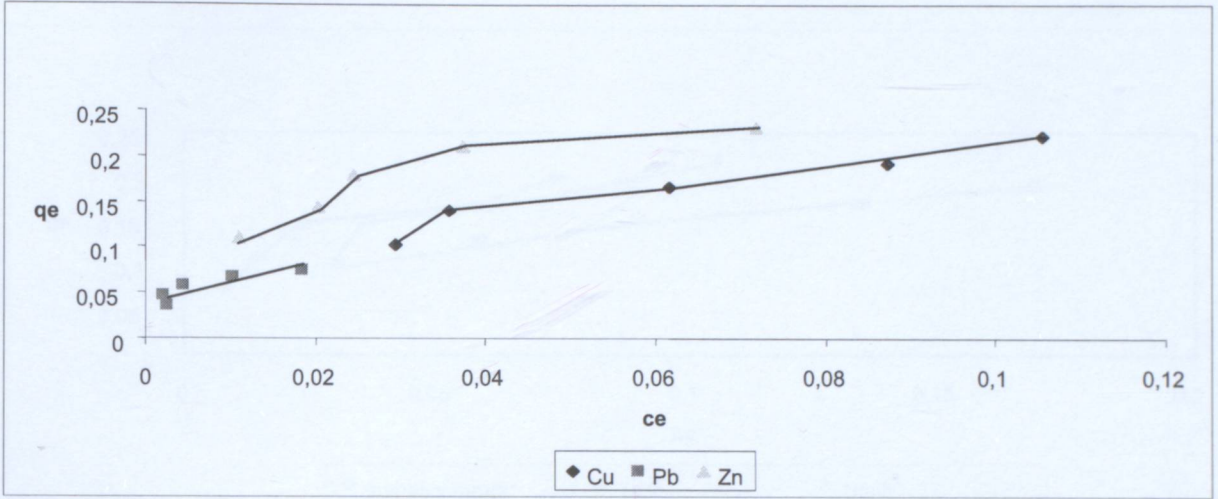
Şekil 4.56 Stajf reçinesine adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının langmuir adsorpsiyon izotermi



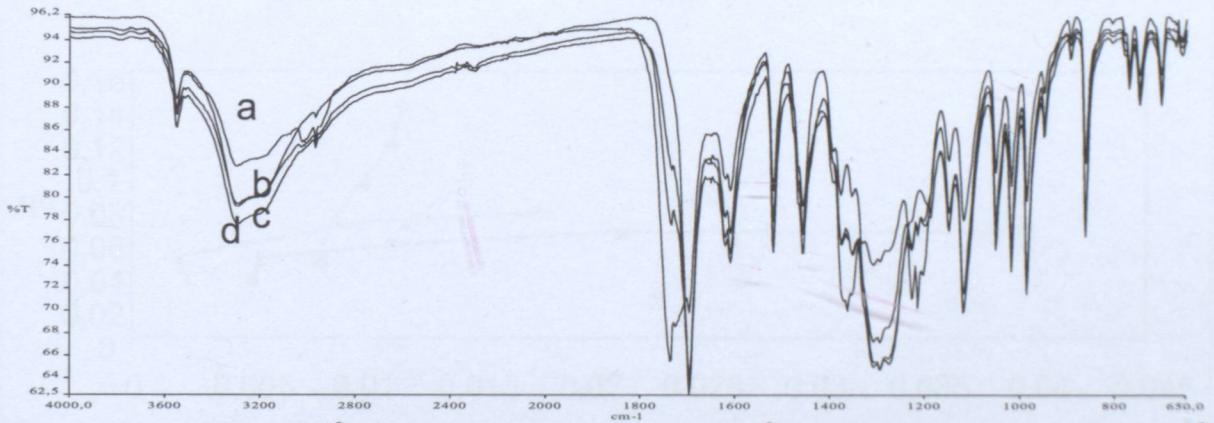
Şekil 4.57 Stajf reçinesine adsorbe edilen Zn^{+2} iyonlarının freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.58 a- Stajfr - b- Zn^{+2} iyonu adsorplamış Stajfr FTIR spektrumları



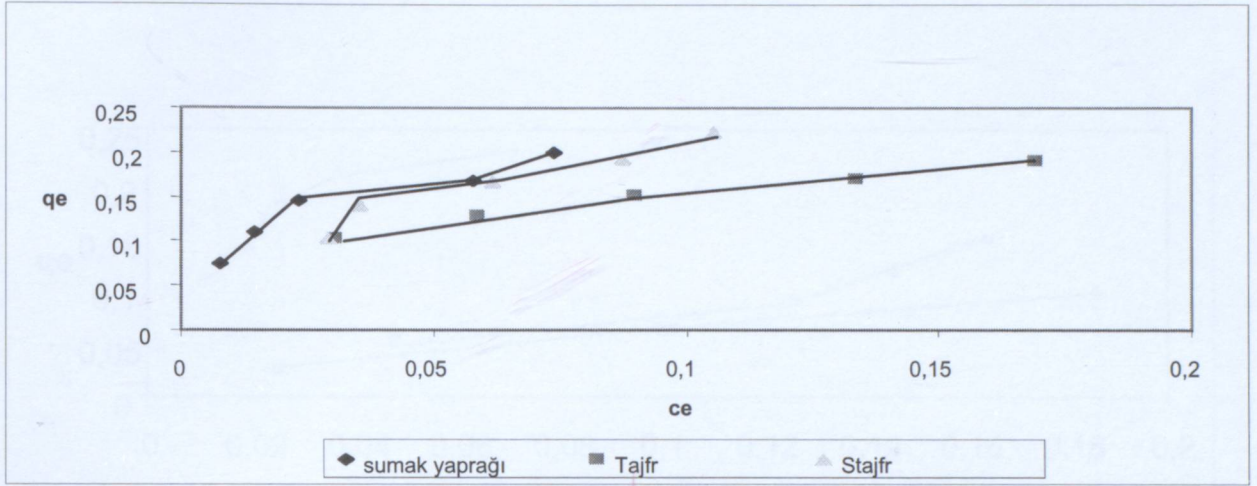
Şekil 4.59 Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi



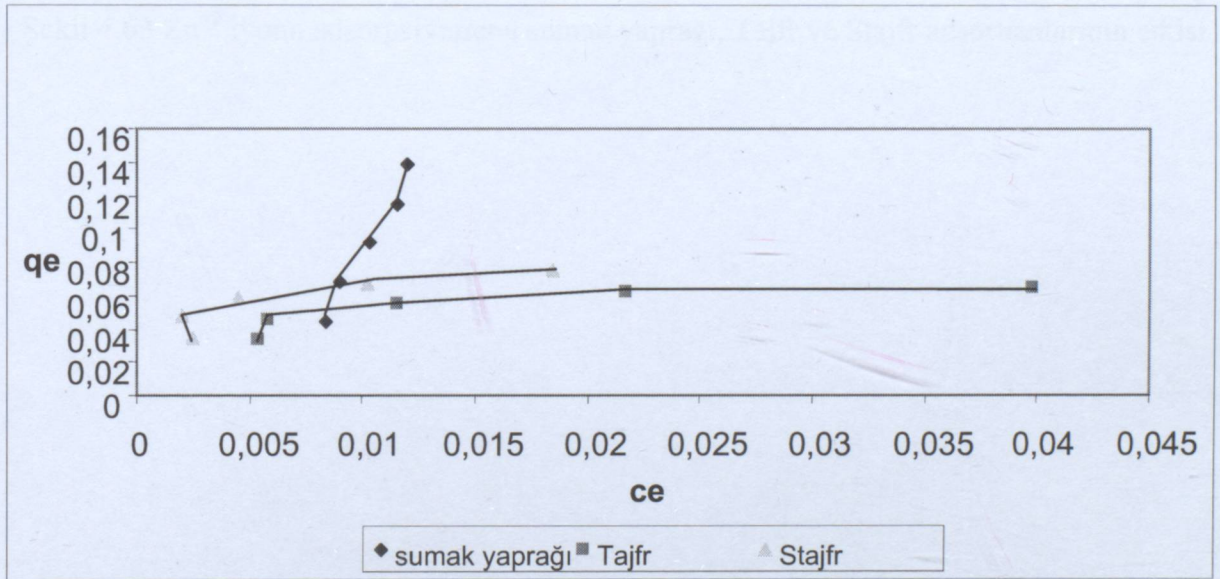
Şekil 4.60 a-Stajfr- b- Cu^{+2} iyonu adsorplamış Stajfr- c- Pb^{+2} iyonu adsorplamış Stajfr- d- Zn^{+2} iyonu adsorplamış Stajfr FTIR spektrumları

Tablo 4.28 Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının Langmuir ve Freundlich değerleri

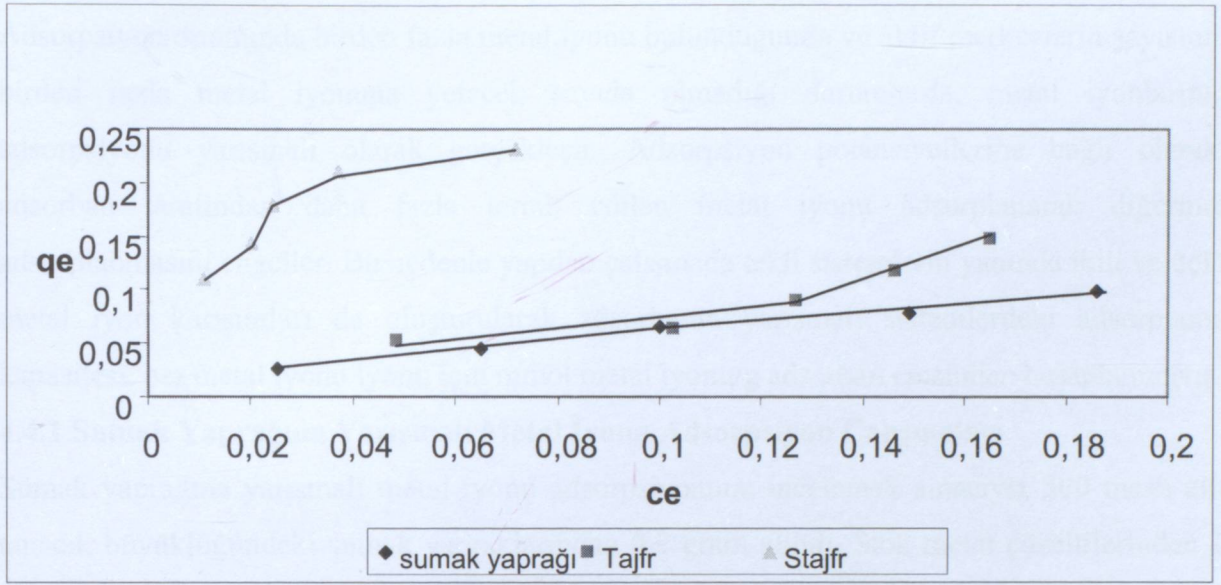
Metal İyonu	Freundlich Değerleri			Langmuir Değerleri		
	kf	1/n	R ²	Xm	kl	R ²
Cu^{+2}	0.7066	0.5198	0.94	0.3418	5,1861	0.95
Pb^{+2}	0.2389	0.2814	0.76	0.0847	35,13	0.99
Zn^{+2}	0.7523	0.4113	0.92	0.2939	16,1	0.99



Şekil 4.61 Cu^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sumak yaprağı, Tajfr ve Stajfr adsorbanlarının etkisi



Şekil 4.62 Pb^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sumak yaprağı, Tajfr ve Stajfr adsorbanlarının etkisi



Şekil 4.63 Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonuna sumak yaprağı, Tajfr ve Stajfr adsorbanlarının etkisi

4.4 Yarışmalı Metal İyonu Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ortamında birden fazla metal iyonu bulunduğunda ve aktif merkezlerin sayısının birden fazla metal iyonuna yetecek sayıda olmadığı durumlarda, metal iyonlarının adsorpsiyonu yarışmalı olarak gerçekleşir. Adsorpsiyon potansiyellerine bağlı olarak, adsorban tarafından daha fazla tercih edilen metal iyonu adsorplanarak diğerinin adsorplanmasını engeller. Bu nedenle yapılan çalışmada tekli sistemlerin yanında ikili ve üçlü metal iyon karışımları da oluşturularak adsorbanın yarışmalı sistemlerdeki adsorplama kapasitesi, her metal iyonu iyonu için mmol metal iyonu/g adsorban cinsinden hesaplanmıştır.

4.4.1 Sumak Yaprığına Yarışmalı Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları

Sumak yaprağına yarışmalı metal iyonu adsorpsiyonunu incelemek amacıyla 300 mesh altı tanecik büyüklüğündeki sumak yapraklarından 0.2 gram alındı. Stok metal çözeltilerinden 1 er mL olacak şekilde farklı metal iyonlarını içeren ikili veya üçlü kombinasyonlar ilave edildi ve hacim 20 mL ye saf suyla tamamlandı Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için belirlenen pH ve sıcaklık değerlerinde termostatlı su banyosunda 120 dakika çalkalandı ve süzme işlemi yapıldı. Süzüntü hacmi 100 mL ye tamamlanarak AAS de adsorplanmayan metal iyonları konsantrasyonu ölçüldü. İkili veya üçlü karışımlar halinde uygulanan çözeltilerde Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının ayrı ayrı sumak yaprağı başına adsorplanan miktarları hesaplandı. Bulunan değerler Cu^{+2} iyonu için, Tablo 4.29, Pb^{+2} iyonu için Tablo 4.30, Zn^{+2} iyonu için, Tablo 4.31 de verildi.

Tablo 4.29 Sumak yaprağına Cu^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu

pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
8	Cu-Pb	0.062	Cu-Pb-Zn	0.056
8	Cu-Zn	0.062	Cu-Pb-Zn	
7	Cu-Zn	0.06	Cu-Pb-Zn	0.056
5	Cu-Pb	0.055	Cu-Pb-Zn	0.053

Tablo 4.30 Sumak yaprağına Pb^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu

pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
8	Pb-Cu	0.013	Cu-Pb-Zn	0.011
7	Pb-Zn	0.014	Cu-Pb-Zn	0.013
5	Pb-Cu	0.014	Cu-Pb-Zn	0.013
5	Pb-Zn	0.014	Cu-Pb-Zn	

Tablo 4.31 Sumak yaprağına Zn^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu

pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
8	Zn-Cu	0.04	Cu-Pb-Zn	0.038
7	Zn-Cu	0.033	Cu-Pb-Zn	0.029
7	Zn-Pb	0.035	Cu-Pb-Zn	
5	Zn-Pb	0.011	Cu-Pb-Zn	0.01

4.4.2 Tajf Reçinesine Yarışmalı Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları

Tajf reçinesinin yarışmalı metal iyonu adsorpsiyonunu incelemek amacıyla tajf reçinesi 0.2 şer gram alındı. Stok metal çözeltilerinden 1 er mL olacak şekilde farklı metal iyonlarını içeren ikili veya üçlü kombinasyonlar ilave edildi ve hacim 20 mL ye saf suyla tamamlandı Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için belirlenen pH ve sıcaklık değerlerinde termostatlı su banyosunda 120 dakika çalkalandı ve süzme işlemi yapıldı. Süzüntü hacmi 100 mL ye tamamlanarak AAS de adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu ölçüldü. İkili veya üçlü karışımlar halinde uygulanan çözeltilerde Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının ayrı ayrı Tajf reçinesi başına adsorplanan miktarları hesaplandı. Bulunan değerler Cu^{+2} iyonu için, Tablo 4.32, Pb^{+2} için, Tablo 4.33, Zn^{+2} iyonu için Tablo 4.34 de verildi.

Tablo 4.32 Tajf reçinesine Cu^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu

pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
7	Cu-Zn	0.016	Cu-Pb-Zn	0.012
5	Cu-Pb	0.052	Cu-Pb-Zn	0.048
4	Cu-Zn	0.056	Cu-Pb-Zn	0.054
4	Cu-Pb	0.062	Cu-Pb-Zn	

Tablo 4.33 Tajf reçinesine Pb^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu

pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
7	Pb-Zn	0.012	Cu-Pb-Zn	0.011
5	Pb-Cu	0.019	Cu-Pb-Zn	0.018
5	Pb-Zn	0.019	Cu-Pb-Zn	
4	Pb-Cu	0.015	Cu-Pb-Zn	0.015

Tablo 4.34 Tajf reçinesine Zn^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu

pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
7	Zn-Cu	0.036	Cu-Pb-Zn	0.031
7	Zn-Pb	0.04	Cu-Pb-Zn	
5	Zn-Pb	0.004	Cu-Pb-Zn	0.004
4	Zn-Cu	0.001	Cu-Pb-Zn	0

4.4.3 Stajf Reçinesine Yarışmalı Metal İyonu Adsorpsiyon Çalışmaları

Stajf reçinesinin yarışmalı metal iyonu adsorpsiyonunu incelemek amacıyla stajf reçinesi 0.2 şer gram alındı. Stok metal çözeltilerinden 1 er mL olacak şekilde farklı metal iyonlarını içeren ikili veya üçlü kombinasyonlar ilave edildi ve hacim 20 mL ye saf suyla tamamlandı Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için belirlenen pH ve sıcaklık değerlerinde termostatlı su banyosunda 120 dakika çalkalandı ve süzme işlemi yapıldı. Süzüntü hacmi 100 mL ye tamamlanarak AAS de adsorplanmayan metal iyonu konsantrasyonu ölçüldü. . İkili veya üçlü karışımlar halinde uygulanan çözeltilerde Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının ayrı ayrı Stajf reçinesi başına adsorplanan miktarları hesaplandı. Bulunan değerler Cu^{+2} iyonu için, Tablo 4.35, Pb^{+2} iyonu için Tablo 4.36, Zn^{+2} iyonu için, 4.37 de verildi.

Tablo 4.35 Stajf reçinesine Cu^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu

pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
7	Cu-Pb	0.023	Cu-Pb-Zn	0.02
5	Cu-Zn	0.031	Cu-Pb-Zn	
4	Cu-Pb	0.054	Cu-Pb-Zn	0.022
4	Cu-Zn	0.053	Cu-Pb-Zn	

Tablo 4.36 Stajf reçinesine Pb^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu

pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
6	Pb-Cu	0.015	Cu-Pb-Zn	0.012
6	Pb-Zn	0.014	Cu-Pb-Zn	
4	Pb-Cu	0.012	Cu-Pb-Zn	0.011

Tablo 4.37 Stajf reçinesine Zn^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonu

pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
6	Zn-Cu	0.061	Cu-Pb-Zn	0.059
6	Zn-Pb	0.063	Cu-Pb-Zn	
4	Zn-Cu	0.007	Cu-Pb-Zn	0.006

Tablo 4.38 Sumak yaprağı, Tajf reçinesi ve Stajf reçinesine Cu^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonunun karşılaştırılması

Sumak yaprağı				
pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
8	Cu-Pb	0.062	Cu-Pb-Zn	0.056
8	Cu-Zn	0.062	Cu-Pb-Zn	
7	Cu-Zn	0.06	Cu-Pb-Zn	0.056
5	Cu-Pb	0.055	Cu-Pb-Zn	0.053
Tajf reçinesi				
pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
7	Cu-Zn	0.016	Cu-Pb-Zn	0.012
5	Cu-Pb	0.052	Cu-Pb-Zn	0.048
4	Cu-Zn	0.056	Cu-Pb-Zn	0.054
4	Cu-Pb	0.062	Cu-Pb-Zn	
Stajf reçinesi				
pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
7	Cu-Pb	0.023	Cu-Pb-Zn	0.02
5	Cu-Zn	0.031	Cu-Pb-Zn	
4	Cu-Pb	0.054	Cu-Pb-Zn	0.022
4	Cu-Zn	0.053	Cu-Pb-Zn	

Tablo 4.39 Sumak yaprağı, Tajf reçinesi ve Stajf reçinesine Pb^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonunun karşılaştırılması

Sumak yaprağı				
pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
8	Pb-Cu	0.013	Cu-Pb-Zn	0.011
7	Pb-Zn	0.014	Cu-Pb-Zn	0.013
5	Pb-Cu	0.014	Cu-Pb-Zn	0.013
5	Pb-Zn	0.014	Cu-Pb-Zn	
Tajf reçinesi				
pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
7	Pb-Zn	0.012	Cu-Pb-Zn	0.011
5	Pb-Cu	0.019	Cu-Pb-Zn	0.018
5	Pb-Zn	0.019	Cu-Pb-Zn	
4	Pb-Cu	0.015	Cu-Pb-Zn	0.015
Stajf reçinesi				
pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
6	Pb-Cu	0.015	Cu-Pb-Zn	0.012
6	Pb-Zn	0.014	Cu-Pb-Zn	
4	Pb-Cu	0.012	Cu-Pb-Zn	0.011

Tablo 4.40 Sumak yaprağı, Tajf reçinesi ve Stajf reçinesine Zn^{+2} iyonunun yarışmalı adsorpsiyonunun karşılaştırılması

Sumak yaprağı				
pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
8	Zn-Cu	0.04	Cu-Pb-Zn	0.038
7	Zn-Cu	0.033	Cu-Pb-Zn	0.029
7	Zn-Pb	0.035	Cu-Pb-Zn	
5	Zn-Pb	0.011	Cu-Pb-Zn	0.01
Tajf reçinesi				
pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
7	Zn-Cu	0.036	Cu-Pb-Zn	0.031
7	Zn-Pb	0.04	Cu-Pb-Zn	
5	Zn-Pb	0.004	Cu-Pb-Zn	0.004
4	Zn-Cu	0.001	Cu-Pb-Zn	0
Stajf reçinesi				
pH	İkili yarışma	qe(mmol/g)	Üçlü yarışma	qe(mmol/g)
6	Zn-Cu	0.061	Cu-Pb-Zn	0.059
6	Zn-Pb	0.063	Cu-Pb-Zn	
4	Zn-Cu	0.007	Cu-Pb-Zn	0.006

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneyler sırasında gerekli olan tüm hesaplamalar, çizilen deneysel grafiklerden en uygun doğru denklemleri (regresyon), korelasyon katsayıları (R^2), ortalama absorbanslar bilgisayar yardımıyla MS Excel paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözelti derişimleri UV ve AAS yöntemleri kullanılarak absorbans halinde okunmuş ve ilgili kalibrasyon grafikleri ve eşitlikleri kullanılarak bilinmeyen derişimler elde edilmiştir. Deneylerde yapılan her işlem en az üç kez tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon olaylarının izlenmesi sırasında metal iyonlarının adsorban üzerinde adsorplanma kapasiteleri (mmol adsorplanan/ g adsorban) ve % adsorpsiyon değerlerinin hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlikler kullanılmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi } q_e \text{ (mmol/ g adsorban)} = (C_o - C_e) V / m \quad (5.1)$$

C_e = denge derişimi ($\mu\text{g/ mL}$)

C_o = başlangıçtaki madde derişimi ($\mu\text{g/ mL}$)

V = çözelti hacmi (litre)

m = adsorban miktarı (g)

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = (C_e / C_o) * 100 \quad (5.2)$$

5.1 Sumak Yaprağı ile Yapılan Çalışmalar

Adsorpsiyona dayalı yöntemler tıpta, radyasyon kimyasında ve çevre kirliliğinin önlenmesi konusunda özellikle de sulu ve organik çözelti ortamlarından istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça fazla uygulama alanı bulmaktadır. Ağır metal giderim amacı ile en çok ve yaygın kullanılan adsorban aktif karbondur ancak aktif karbon kullanan filtre yataklarında bakteri ve diğer organizmaların çoğaldığı ve ekonomik problemler oluşturduğu belirtilmektedir. Bu nedenle çalışmamızda antibakteriyel, antimikrobiyel ve ayrıca antikoroziyel etkisi bilinen tanenleri % 20- 30 oranında içeren, ülkemizde dağlık alanlarda bol miktarda yetişen sumak yaprakları aktif karbon yerine tercih edilerek bazı metal iyonlarının sulu ortamdan giderilmesi için etkin bir adsorban olarak kullanılabilirliği araştırıldı.

Kurutulan ve farklı tanecik büyüklüğüne öğütülen sumak yapraklarında tanen ekstraksiyonu için literatürlerde çözücü olarak farklı çözücü ve çözücü karışımları kullanıldığından Bölüm 4.1.2 de anlatıldığı şekilde literatürde verilen çözücü karışımları ile ekstraksiyon işlemleri sonunda aseton: su (70: 30) çözücü karışımının en uygun ekstraktant olacağı belirlendi. Toplam tanen içeriğinin belirlenmesinde Bölüm 4.1.3 de belirtildiği şekilde Folin Ciocalteu

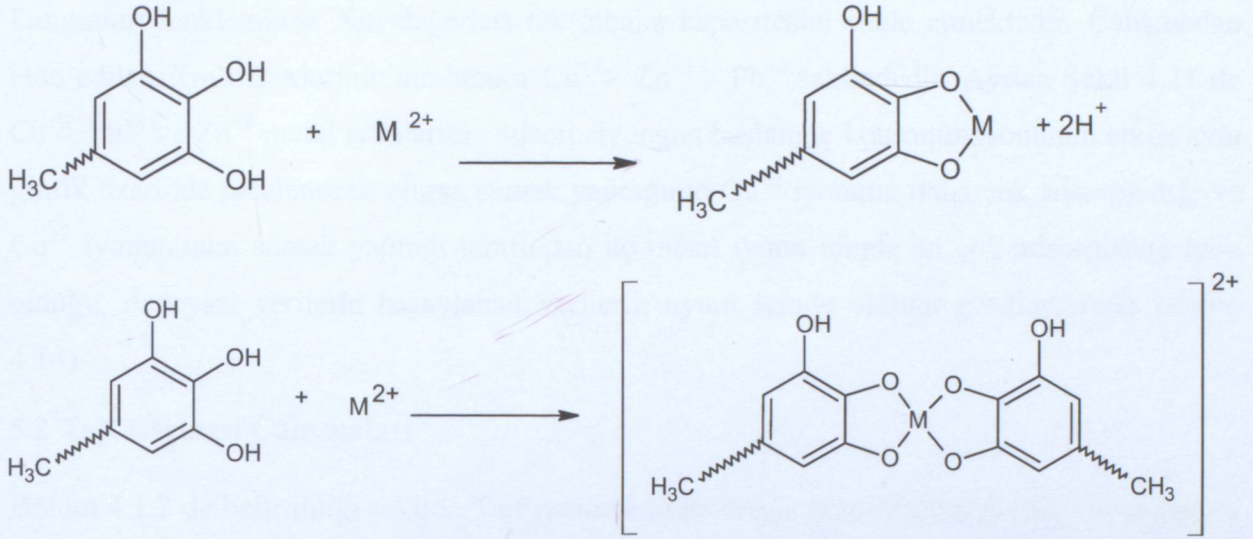
yöntemi uygulandı. Tanik asit tayini için 3- 12 µg/ mL konsantrasyon aralığında ölçüm eğrisi hazırlandı (Şekil 4.4 ve Tablo 4.2, 4.2 a). Farklı tanecik büyüklüğündeki sumak yapraklarında Bölüm 4.1.2 de anlatıldığı gibi ekstraksiyon işlemleri sonunda elde edilen ekstraktta tanik asit miktarı standart eğri yardımıyla hesaplandı. Ege Bölgesinden toplanan sumak yapraklarında toplam tanen miktarı ortalama %22,42 (%26,08- 17,33) olarak bulundu. Zalacain ve ark (2000) yaptıkları çalışmada İspanya'da yetişen sumak yapraklarında toplam tanen miktarını ortalama %25,59 olarak bulmuşlardır. Çeşitli araştırmacılar *R.coriaria* yapraklarının %20 tanen taşıdığını ve bu bitkiden elde edilen tanenin tıbbi tanen olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Köroğlu, A. 1989). Yapılan çalışmada bulunan değerler literatürlerde verilenlere uymaktadır.

Metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılacak sumak yaprakları için uygun tanecik büyüklüğü Bölüm 4.1.5 de belirtildiği şekilde çalışılarak (Tablo 4.4) 300 mesh altı olarak, adsorban ve adsorplanacak olan maddenin birbiri ile etkileşmesi ve dengeye ulaşması için uygun karıştırma süresi Bölüm 4.1.6 da belirtildiği gibi çalışılarak (Tablo 4.5) 120 dakika ve uygun başlangıç derişimi Bölüm 4.1.7 de belirtildiği şekilde çalışılarak (Tablo 4.6) 10 µg/ mL olarak belirlendi. Metal iyonu adsorpsiyonunda kullanılacak uygun adsorban miktarı ise Bölüm 4.1.8 de belirtildiği şekilde çalışıldı (Tablo 4.7 ve Şekil 4.5) ve 0,2 gram olarak belirlendi.

Sumak bitkisi hidrolize tanen içermektedir. Tanen az da olsa suda çözünen bir madde olduğu için ağır metal iyonu adsorpsiyonunda verimin düşük olma ihtimaline karşı Tajf reçinesi Bölüm 4.2.1 de ve Stajf reçinesi Bölüm 4.3.1 de anlatıldığı şekilde sentezlendi.

Sumak yaprağıyla karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla Tajfr ve Stajfr adsorbanlarına Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları, 0,2 gram adsorban miktarı, 120 dakika karıştırma süresi, 10 µg/ mL başlangıç derişimi koşullarında gerçekleştirildi.

Özacar ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada metal iyonlarının sulu ortamdan adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında tanenin yapısında bulunan komşu hidroksil grupları ile bir iyon değiştirme sürecinin etkili olduğu ve tanenin divalent metal iyonları ile verdiği adsorpsiyon mekanizmasının literatürde Şekil 5.1 de verildiği şekilde olduğunu belirtmişlerdir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun azalması ve adsorpsiyondan sonra sistemin pH değerinin başlangıç pH'ından düşük olması, bu yaklaşımı destekler niteliktedir.



Şekil 5.1 Tanenin divalent metal iyonları ile verdiği adsorpsiyon mekanizması (Özacar, 2006)

Bölüm 4.1.9 da belirtildiği gibi 20, 30 ve 40°C sıcaklık koşullarında ve pH 3- 8 aralığında Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonları incelenerek sumak yapraklarına Cu^{+2} iyonu için maksimum adsorpsiyonun pH 8 ve 30°C de (Tablo 4.8 ve Şekil 4.6), Pb^{+2} iyonu için maksimum adsorpsiyonun pH 5 ve 30°C de (Tablo 4.9 ve Şekil 4.7), Zn^{+2} iyonu için maksimum adsorpsiyonun ise pH 7 ve 30°C de (Tablo 4.10 ve Şekil 4.8) olduğu belirlendi. Bu verilerden sıcaklığın adsorpsiyonu çok etkilemediği, ortamın pH değerinin adsorpsiyonu etkileyen temel parametrelerden olduğu belirlendi.

Bölüm 4.1.10 da belirtildiği gibi Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonlarına başlangıç konsantrasyonlarının etkisi araştırıldı (Tablo 4.11, 4.12, 4.13 ve Şekil 4.9 a ve b, 4.10 a ve b, 4.11 a ve b). Bu değerlerden faydalanarak Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi çizildi (Şekil 4.12, 4.13, 4.15, 4.16, 4.18 ve 4.19). Langmuir ve Freundlich izotermi korelasyon katsayılarının belirlenmesi, adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarını değerlendirmek açısından oldukça önemlidir. Tablo 4.14 de Langmuir ve Freundlich izotermi korelasyon katsayıları verilmiştir. Cu^{+2} iyonunda Langmuir izotermi korelasyon katsayısı Freundlich izotermi korelasyon katsayısından daha büyük olduğu için adsorpsiyonunun Langmuir izotermine Freundlich izoterminden daha iyi uyduğu, Pb^{+2} iyonunda Langmuir izotermi korelasyon katsayısı 0,62 Freundlich izotermi korelasyon katsayısı 0,88 olduğu için (0,90 dan küçük olduğu için) adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine uymadığı, Zn^{+2} iyonunda Freundlich izotermi korelasyon katsayısı Langmuir izotermi korelasyon katsayısından büyük olduğu için adsorpsiyonunun Freundlich izotermine Langmuir izotermine göre daha iyi uyduğu belirlendi.

Langmuir denkleminde X_m değerleri tek tabaka kapasitesini ifade etmektedir. Çalışmadan elde edilen X_m değerlerinin sıralaması $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Pb^{+2}$ şeklindedir. Ayrıca Şekil 4.21 de Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi aynı grafik üzerinde incelenecek olursa sumak yaprağının Cu^{+2} iyonunu daha çok adsorpladığı ve Cu^{+2} iyonunun sumak yaprağı tarafından üç metal iyonu içinde en çok adsorplanan iyon olduğu, deneysel verilerle hesaplanan verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir (Tablo 4.14).

5.2 Tajf Reçinesi Çalışmaları

Bölüm 4.1.2 de belirtildiği şekilde Tajf reçinesi sentezlendi. Sumak yapraklarında maksimum adsorpsiyon için belirlenen koşullar daha sonra karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla Tajf reçinesine uygulanmıştır.

Şekil 4.23 ve 4.24 FTIR spektrumları incelendiğinde tanik asitte gözükmeyen 3500'lerdeki piki (N- H piki, jelatinden kaynaklanıyor) reçinede gözükmesi reçinenin sentezlendiğinin kanıtı olarak değerlendirilmektedir.

Bölüm 4.2.2 de belirtildiği gibi 20, 30 ve 40°C de ve pH 3- 8 aralığında Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının Tajf reçinesine adsorpsiyonları incelendiğinde Cu^{+2} iyonu için maksimum adsorpsiyonun pH 4 ve 30°C de (Tablo 4.15 ve Şekil 4.25), Pb^{+2} iyonu için maksimum adsorpsiyonun pH 5 ve 30°C de (Tablo 4.16 ve Şekil 4.26), Zn^{+2} iyonu için maksimum adsorpsiyonun ise pH 7 ve 30°C de (Tablo 4.17 ve Şekil 4.27) olduğu belirlenmiştir. Bu verilerden de sıcaklığın adsorpsiyonu çok etkilemediği, pH ın adsorpsiyonu etkileyen temel parametrelerden olduğu belirlenmiştir.

Bölüm 4.2.3 de belirtildiği gibi Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonlarına başlangıç konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır (Tablo 4.18, 4.19, 4.20 ve Şekil 4.28 a ve b, 4.29 a ve b, 4.30 a ve b). Bu değerlerden faydalananarak Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir (Şekil 4.31, 4.32, 4.34, 4.35, 4.37 ve 4.38). Adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarını değerlendirmek amacıyla hesaplanan Langmuir ve Freundlich izotermi korelasyon katsayıları Tablo 4.21 de verilmiştir. Cu^{+2} iyonu için Freundlich izotermi korelasyon katsayısı Langmuir izotermi korelasyon katsayısından daha büyük olduğundan adsorpsiyonunun Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyduğu, Pb^{+2} iyonu için Langmuir izotermi korelasyon katsayısı Freundlich izotermi korelasyon katsayısından büyük olduğundan adsorpsiyonunun Langmuir izotermine Freundlich

izoterminden daha iyi uyduğu, Zn^{+2} iyonu için Freundlich izotermine korelasyon katsayısı Langmuir izotermine korelasyon katsayısıyla aynı olduğundan adsorpsiyonunun hem Freundlich izotermine hem de Langmuir izotermine uyduğu belirlendi.

Tajf reçinesi ile yapılan çalışmalardan elde edilen X_m değerlerinin sıralaması $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Pb^{+2}$ şeklindedir. Ayrıca Şekil 4.40 da Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenirse, Tajf reçinesinin de Cu^{+2} iyonunu daha çok adsorpladığı ve Cu^{+2} iyonunun Tajf reçinesi tarafından üç metal iyonu içinde en çok adsorplanan iyon olduğu, deneysel verilerle hesaplanan verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir (Tablo 4.21).

5.3 Stajf Reçinesi Çalışmaları

Bölüm 4.1.3 de belirtildiği şekilde Stajf reçinesi sentezlendi. Sumak yapraklarına metal iyonlarının maksimum adsorpsiyonu için belirlenen koşullar daha sonra karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla Stajf reçinesine uygulanmıştır.

Şekil 4.42 ve 4.43 deki FTIR spektrumları incelendiğinde sumak yaprağında 2800'lerde görülen piklerin Stajf reçinesine ait spektrumda görünmediği ayrıca 3500'lerde Stajf reçinesinde görülen NH pikinin sumak yaprağının spektrumunda gözükmemesi reçinenin sentezlendiğinin kanıtı olarak değerlendirilmektedir.

Bölüm 4.3.2 de belirtildiği gibi 20, 30 ve 40°C de ve pH 3- 8 aralığında Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının Stajf reçinesine adsorpsiyonları incelendiğinde Cu^{+2} iyonu için maksimum adsorpsiyonun pH 4 ve 30°C de (Tablo 4.22 ve Şekil 4.44), Pb^{+2} iyonu maksimum adsorpsiyonun pH 6 ve 30°C de (Tablo 4.23 ve Şekil 4.45), Zn^{+2} iyonu maksimum adsorpsiyonun ise pH 6 ve 30°C de (Tablo 4.24 ve Şekil 4.46) olduğu belirlenmiştir. Bu verilerden sıcaklığın adsorpsiyonu çok etkilemediği, pH ın adsorpsiyonu etkileyen temel parametrelerden olduğu belirlenmiştir.

Bölüm 4.3.3 de belirtildiği gibi Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının adsorpsiyonlarına başlangıç konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır (Tablo 4.25, 4.26, 4.27 ve Şekil 4.47 a ve b, 4.48 a ve b, 4.49 a ve b). Bu değerlerden faydalanarak Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir (Şekil 4.50, 4.51, 4.53, 4.54, 4.56 ve 4.57). Adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarını değerlendirmek amacıyla Tablo 4.28 de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi korelasyon katsayıları hesaplanmış ve sonuçlar Cu^{+2} iyonu için Langmuir izotermi korelasyon katsayısının Freundlich izotermi korelasyon

4.30, 4.33, 4.36 ve 4.39 incelendiğinde Pb^{+2} iyonu için yarışmalı adsorpsiyonda düşük pH değerlerinde Tajf reçinesinin adsorplama kapasitesinin en fazla olduğu, yüksek pH değerlerinde sumak yaprağının adsorplama kapasitesinin en fazla olduğu saptanmıştır. Tablo 4.31, 4.34, 4.37 ve 4.40 incelendiğinde Zn^{+2} iyonu için yarışmalı adsorpsiyonda düşük pH değerlerinde sumak yaprağının adsorplama kapasitesinin en fazla olduğu, yüksek pH değerlerinde Stajf reçinesinin adsorplama kapasitesinin en fazla olduğu saptanmıştır.

5.5 Tartışma

Bu araştırmada sumak yaprağı, Tajfr ve Stajf reçinelerine Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonuna çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Bu parametrelerin en etkililerinden birinin pH olduğu belirlenmiştir.

Yaptığımız çalışmada ve literatürlerde ağır metal iyonu adsorpsiyonu için yapılan çalışmalarda, adsorpsiyona pH ın önemli derecede etkisi olduğu ortaya konmuştur. pH ın düşük olduğu değerlerde metal iyonu adsorpsiyonunun çok az olduğu halde, pH artışına paralel olarak metal iyonu adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Ramos (2002), çalışmasında Zn^{+2} iyonları için pH 2 nin altında adsorpsiyon gözlenmediği ve adsorpsiyon veriminin maksimum pH 7 de gözlemlendiğini bildirmiştir. Aydoğan (1999) biyomas ile yaptığı çalışmasında maksimum adsorpsiyon yüzdesinin Zn^{+2} iyonu için pH 6 olduğunu belirlemiştir. Teker (1999), pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonla yaptığı çalışmada Co^{+2} ve Cu^{+2} iyonları için maksimum adsorpsiyon yüzdesinin pH 5- 6 aralığında gerçekleştiğini tespit etmiştir. Chu ve Hashim (2002), palmye yağı tohumlarının külleriyle yaptıkları çalışmada ağır metal iyonlarının artan pH ile yüksek adsorpsiyon değerlerine çıktığını gözlemlemişlerdir. Navasivayam ve Kadirvelu (1997), ise çalışmalarında Cu^{+2} iyonları için pH 2 den 4 e çıkıldığında adsorpsiyon veriminin %50 lerden 90 lara çıktığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte Apiratikul (2004) Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için çökme pH sınırlarını sırasıyla 8, 7 ve 7 olarak bildirmiştir. Çalışmamızda bu sınırlara da dikkat ederek sumak yaprağı, Tajfr ve Stajfr adsorbanları için adsorpsiyon veriminin maksimum olduğu pH değerleri belirlenmiş ve pH ın adsorpsiyona önemli derecede etkisi olduğu belirtilmiştir.

Düşük pH değerlerinde düşük adsorpsiyon oranının gözlenmesini Küçükgül (2006), ortamda H^{+} iyonu derişiminin yüksekliği nedeniyle çözelti metal iyonu adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemektedir. pH artışı ile H^{+} iyonu derişimi düşmeye başlarken metal

iyonu derişimi sabit kalır. Bunun sonucunda metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal iyonu lehine gerçekleşir ve daha yüksek adsorpsiyon gözlenir şeklinde açıklarken, Gardea-Torresday (2004) ise çalışmasında bu konuya, düşük pH değerlerinde biomasin bağlanma yerleri genel olarak protonlanmış ya da pozitif yüklüdür, pozitif yükler birbirini ittiğinden metal iyonunun adsorplanması az olur. Yüksek pH değerlerinde ise bağlanma yerlerinde deprotonlanma başlar ve buda metal iyonunun bağlanması için değişik fonksiyonel grupları mümkün kılar şeklinde açıklama getirmiştir.

Tablo 5.1 Sumak yaprağı, eğrelti otu, volkanik kül, aktif karbon, su yosunu, koyun yünü, çitosan vb Langmuir ve Freundlich parametrelerinin karşılaştırılması

Metal İyonu	Sumak Yaprığı (Bizim çalışmamız)			Eğrelti otu (Ho, Y.S., 2002)			Volkanik kül (Esmaili, A., 1999)		Aktif karbon (Küçükgül, E., 2006)		Su yosunu (Apiratikul, R., 2004)		Koyun yünü (Bilgin, A., 2003)	R. arhizus (İleri, R., 2006)	Çitosan (Karthikeyan, G., 2004)	Chara s.p. (Elmacı, A., 2005)	Phanerochaete (Aydoğan, M., 1999)	
	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Zn ⁺²	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Zn ⁺²	Pb ⁺²	Zn ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²	Cu ⁺²	Pb ⁺²	Pb ⁺²	Cu ⁺²	Zn ⁺²		Zn (aktif)	Zn (inaktif)
Langmuir																		
Xm	15.27	8.91	8.32	10.6	39.8	7.58	7.9	5.5	6.93	6.04	-	-	-2.78	19.99	1.18	16.94	24.7	54.4
K1	0.839	0.31	0.164	0.134	0.156	0.093	1.1	0.1	1.15	5.48	-	-	-0.03	0.06	0.17	0.09	0.25	0.16
R2	0.98	0.83	0.98	0.998	0.999	0.998	0.9	0.9	0.99	0.99	-	-	0.49	0.95	0.98	0.98	0.99	0.99
Freundlich																		
Kf	6.145	2.134	1.332	3.24	15.5	2.49	3.6	1.1	3.69	5.31	0.88	1.71	0.02	1.06	2.26	-	3.19	5.44
1/n	0.527	0.383	0.616	0.261	0.222	0.222	0.277	0.357	0.26	0.04	0.59	0.59	0.66	0.77	0.65	-	0.64	0.62
R2	0.91	0.96	0.96	0.818	0.953	0.94	0.9	0.9	0.98	0.97	0.85	0.91	0.85	0.96	0.98	-	0.99	0.99

Sumak yaprağının Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarını maksimum adsorpsiyon kapasitesi, eğrelti otu (Ho, 2002), volkanik kül (Esmaili, 1999), su yosunu (Apiratikul, 2004), koyun yünü (Bilgin, 2003) ve çitosan (Karthikeyan, 2004) ile karşılaştırıldığında Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için sumak yaprağının daha iyi bir adsorban olduğu ve benzer çalışmalara nazaran sumak yaprağının Langmuir ve Freundlich izotermelerinin her ikisine de uyan adsorban olduğu söylenebilir (Tablo 5.1).

Tajf ve Stajf reçinelerinin Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, tanen jeli (Suzuki, 2004), tanen tutturulan aktif karbon (Üçer, 2006), jelatin- lignin reçinesi (Goto, 2000) ve kollajene tutturulan tanen (Liao, 2004) ile karşılaştırıldığında Tajf ve Stajf reçinelerinin genelde daha iyi bir adsorban olduğu ve benzer çalışmalar gibi Langmuir ve Freundlich izotermelerinin her ikisine de uyan adsorbanlar olduğu söylenebilir (Tablo 5.2).

Tablo 5.2 Tajfr, Stajfr, tanen jel, tanen tutturulan aktif karbonun Langmuir ve Freundlich parametrelerinin karşılaştırılması

Tajf Reçinesi				Stajf Reçinesi			Tanen jeli (Mitsubishi Nuc. Fuel Co. Ltd.) (Suzuki, Y., 2004)			Aktif karbona tutturulan tanik asit (Üçer, A., 2006)		
Metal İyonu	Cu^{+2}	Pb^{+2}	Zn^{+2}	Cu^{+2}	Pb^{+2}	Zn^{+2}	Cu^{+2}	Pb^{+2}	Zn^{+2}	Cu^{+2}	Pb^{+2}	Zn^{+2}
Langmuir												
Xm	12,6	15	8,03	21,7	17,6	19,19	0,54	0,69	0,45	2,73		1,8
Kl	0,59	1,08	0,05	0,26	1,98	0,86	50	5,3	9,7	4,76		1,29
R ²	0,99	0,99	0,99	0,95	0,99	0,99				0,99		0,99
Freundlich												
Kf	5,12	8,02	0,14	3,77	10,1	7,78				1,91		0,89
1/n	0,35	0,28	0,56	0,71	0,39	0,536				0,32		0,36
R ²	0,99	0,79	0,99	0,79	0,66	0,99				0,91		0,98

Yarışmalı adsorpsiyon deneylerinde Palma (2003), Üçer (2006) ve Arpa (2000), adsorpsiyon kapasitesinde tek metal iyonu adsorpsiyonuna göre azalma gözlemlemişlerdir. Bizim çalışmalarımızda da yarışmalı adsorpsiyonda adsorpsiyon yüzdesinin tek metal iyonu adsorpsiyonuna göre azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumu Üçer (2006), yarışmalı adsorpsiyonda ortamda diğer iyon bulunması adsorpsiyonu etkilemekte, adsorbanın uygun yerleri için yarış olmaktadır, önce iyonik potansiyeli fazla olan veya elektronegativitesi büyük olan sonra uygun yer dolmamışsa düşük iyonik potansiyel veya düşük elektronegativitesi olan iyon yerleşir şeklinde açıklamaktadır.

Yaptığımız çalışmalarda sumak yaprağı, Tajf ve Stajf reçineleri adsorban olarak kullanıldı. Benzer çalışmalarla kıyaslandığında sumak yaprağının, eğrelti otu, su yosunu, koyun yünü, volkanik kül, aktif karbon gibi adsorbanlardan adsorplama kapasitesinin yüksek olduğu, Stajf reçinesinin de adsorplama kapasitesinin, tanen jeli, tanik asit tutturulan aktif karbon, jelatin-lignin reçinesi gibi adsorbanlardan yüksek olduğu belirlenmiştir. Sumak yaprağının içerdiği tanenden dolayı iyi bir adsorban olduğunu çalışmamamızda belirtmeye çalıştık ancak, içerdiği hidrolize tanenin az da olsa suda çözünmesi nedeniyle tanenden reçine sentezlenmiştir. Deneylerde ve Langmuir izotermindeki tek tabaka kapasitesini gösteren X_m değerleri incelendiğinde Stajf reçinesinin, Tajfr ve sumak yaprağından daha iyi bir adsorban olduğu belirlenmiştir. Genel olarak Stajf ve Tajf reçinelerinin sumak yaprağına göre daha iyi bir adsorban olduğu ve Langmuir izoterminde daha iyi uymakla beraber Freundlich izoterminde uyduğu belirlenmiştir. Stajf reçinesinin, ekonomik olması, sentezlenme kolaylığı, düşük pH değerlerinde (4- 6 gibi) yüksek adsorplama kapasitesi göstermesi, Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu gibi özellikler taşıması sözü edilen iyonların uzaklaştırılması için uygun adsorban olarak kullanılacağını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- ABIA, A, Igwe, C, 2005, "Sorption Kinetics and Intraparticulate Diffusivities of Cd, Pb and Zn ions on maize cob" African J of Biotechnology vol.4(6) 509- 512
- ACEMİOĞLU, B., Alma, M. H., Demirkıran, A. R.,2002, " Pb(II) ve Zn(II) İyonlarının Kızılçam (Pinus Brutia Ten.) Kabuk Tozları ile Uzaklaştırılması " XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, AK-P95, 154
- ADEYIGA, A, Hu, L, Greer, T, 1998, "Removal of Metal Ions from Wastewater with Natural Wastes" Proceedings of the National Conference on Environmental Engineering, Boulder, CO, USA
- AKSU, Z., Sağ, Y., Kutsal, T., 1994, "Atıksulardaki Bakır (II), Krom ve Kurşun (II) İyonlarının Çeşitli Mikroorganizmalarda Adsorplanarak Giderilmesinin Araştırılması" Tr. J. of Eng. and Env. Sci. 19: 285- 293
- AL-HAMDANY, R., Osman, F., 1978, "Fatty Constituents of the Seed Oil of Rhus Coriaria" J. Iraqi Chem. Soc. 2(1), 87- 93
- ASLAM, M.M., Hassan, I., Malik, M. 2004, "Removal of Copper From Industrial Effluent by Adsorption with Economical Viable Material" EJEAFChe, 3(2) 658- 664
- AMIN A. S., 1997 "Utilization of Tetrazolium Blue for the Colorimetric Assay of Tannins in Tea", Mikrochim. Acta 126, 105- 108
- APIRATIKUL, R, Marhaba, T, 2004, "Biosorption of Binary Mixtures of Heavy Metals by Gren Macro Alga" Songlanakaran J. Sci. Technol. Vol. 26 199- 207
- ARPA, Ç., Say, R., Şatiroğlu, N., 2000, "Heavy metal removal from aquatic systems by northern anatolian smectites" Turk J. Chem. 24(2000) 209- 215
- ATUN, G., Hisarlı, G., Sheldrick, W.S., Muhler, M., 2003, "Adsorptive Removal of Methylene Blue From Colored Effluents on Fuller's Earth" J. of Colloid and Interface Science 261, 32- 39
- AYDIN, K. 1986, "Palamutlardan Tanen Ekstraksiyonunun Yeni Bir Yöntemle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul

- AYDOĞAN, M, 1999, "Phanerochaete Chrysosporium Biyoması ile Sulardan Çinko (II)'nun Biyosorpsiyonu" Yüksek Lisans Tezi, Erzurum
- AYGÜN, A. 2002, "Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- BABEL, S., Kurniawan, T.A., 2003, "Low- cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: a Review" J. Haz. Mat. 97 (1-3) 219- 243
- BALANSAD, G., Bernard, P., Boukef, K., 1976, "Gallic Ester Contents in the Leaves of Rhus Coriaria L. and R. Cotinus L. Critical Study Relative to the Existence of Phenol Acid Esters in Plants" Plant. Med. Phytother. 10(4), 243- 7
- BARBIER, F., Duc, G., Pelit-Ramel, M., 2000, "Adsorption of Lead and Cadmium Ions From Aqueous Solution to the Montmorillonite/water Interface", Colloids and Surfaces 166 (2000) 153-159
- BENLİ, S., 2003, "Sulardaki Kurşun (II), Bakır (II) ve Çinko (II) İyonlarının Dolgulu Kolonlarda Adsorpsiyonla Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- BHATTACHARJEE, S., Chakrabarty, S., Maity, S., Kar, S., Thakur, P., Bhattacharyya, G., 2003, "Removal of Lead from Contaminated Water Bodies Using Sea Nodule as an Adsorbent", Water Research 37 3954-3966
- BİLGİN, A., Baklaya, N., 2003, "Atıksudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı", Ekoloji Çevre Dergisi Cilt:12, Sayı:47, 1- 4
- BISANDA, E, Ogola, W, 2003, "Characterisation of Tanin Resin Blends for Particle Board Applications" Cement & Concrete Composites 25 593- 598
- BULUT, Y., Aydın, A. H., Tez, Z., 2002, "Ceviz Ağacı Talaşı ile Çözültiden Toksik Metal İyonlarının Uzaklaştırılması" XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, AK-P6, 65
- BULUT, Y., Aydın, A. H., Tez, Z., 2002, "Sulu Çözültiden Kurşunun Ham Fındık ve Badem Kabukları Üzerinde Adsorpsiyonu" XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, AK-P5, 64
- BUZIASHVILI, I.S., Komissarenko, N.F., Kolesnikov, N.F., 1972, "Level of Polyphenolic Compounds in Rhus Coriaria and Cotinus Coggygria Leaves" Rast. Resur. 8(2), 237- 40 Ref: C.A. 77, 39093 y (1972)

- CHU, K.H. Hashim, M.A. 2002, "Adsorption and Desorption Characteristics of Zinc on Ash Particles Derived from Oil Palm Waste" J of Chem. Tech. And Biotech. 77, 685- 693
- CINCIK, S.,2001, "Modifiye Edilmiş Elementel Kükürt Üzerinde Zn(II) İyonlarının Adsorpsiyonu" Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa
- COŞKUN, S. 1998, "Sulardan Kurşunun Kil Mineralleri Kullanarak Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- CRUZ, B, H., Diaz-Cruz, J. M., Arino, C., Esteban, M., 2000, " Heavy Metal Binding by Tannic Acid: A Voltammetric Study" Electroanalysis, 12, No.14 1130- 1137
- CUCULİC, V, Mlakar, M, 1997, "Synergetic Adsorption of Copper (II) Mixed Ligand Complexes onto the SEP-PAK C18 Column" Analytica Chimica Acta 339 181- 186
- ÇALDIRAN, Y., Ekici, S., Saraydın, D., 2000, "Poli(hidroksamik Asit/N,N-Metilenbisakrilamid)'e Bazı Ağır Metal İyonlarının Bağlanması " XIV. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, PK-P8, 632
- ÇAY S., Uyanık A., 2002, "Fabrika Atığı Çayların Ağır Metal Adsorpsiyonu İçin Hazırlanması" XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, AK-P50, 109
- ÇEVİKER, Ş. 1994, "Ağır Metal Arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- DAVIS, P.H., 1967, "Flora of Turkey and the Aegean Islands", Vol.2, Edinburgh at the University Press, Edinburgh
- DING, Z., Frost, R. L., 2004, "Study of Copper Adsorption on Montmorillonites Using Thermal Analysis Methods" J. of Colloid and Interface Science, 269(2) 296- 302
- DRESSLER, V. L., Machado, E. L., Martins, A. F., 1995, "Spectrophotometric Determination of Tanning Effluent With a Flow Injection System" Analyst, Vol. 120, 1185- 1188
- ELMACI, A., Yonar, T., Özengin, N., Türkoğlu, H., 2005, "Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş Chara sp., Cladophora sp. Ve Chlorella sp. Türleri ile Biyosorpsiyonun Araştırılması", Ekoloji 14, 55, 24- 31
- EL-NAAS, M.H. 2002, "Competitive Bio-sorption of Copper, Lead and Zinc from Simulated Wastewater" The Fourth Annual U.A.E. University Research Conference eng 44- 47

- EL SISSI, H.I., Ihsak, M.S., Abd El Wahid, M.S., 1971, "Gallotannin of *Rhus Coriaria* and *Mangifera Indica*" *Planta Med.* 19(4), 342- 51
- ERDEMOĞLU, S.B., Pyrzyniska, K., Güçer, Ş., 2000, "Speciation of Aluminum in Tea Infusion by Ion-exchange Resins and Flame AAS Detection", *Analytica Chimica Acta*, Vol.411, Issues.1- 2, 81- 89
- ERSOY, N., 2003, "Doğal Materyaller Üzerine Kurşun (II), Kadmiyum (II), Çinko (II), ve Bakır (II) Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Manisa.
- ESMAILI, A. Nasser, S. 1999, "Adsorption of Lead and Zinc Ions from Aqueous Solutions by Volcanic Ash Soil" *Water & Environment Research*, R & D Division
- GARDEA-Torresday, J.L., Rosa, G., and Peralta-Videa, J.R., 2004 "Use of phytofiltration Technologies in the re review" *Pure Appl. Chem.* Vol. 76, No.4, pp. 801- 813
- GARDEA-Torresday, J.L., Bibb, J., Tiemann, K.J., Gonzalez, J.H., and Arenas, J.L., 2004 "Adsorption of Copper Ions From Solution By Heavy Metal Stressed *Larrea Tridentata* (Creosote Bush) Biomass" Department of Chemistry, The University of Texas at El Paso
- GARRO GALVEZ, J. M., Fechtal, M., Riedl, B., 1996 "Gallic acid as a Model of Tannins in Condensation with Formaldehyde", *Thermochimica Acta* 274, 149- 163
- GENEL Y., 1999, "Bazı Kil Mineralleri Üzerine Krom, Kurşun, Çinko ve Kobalt İyonlarının Adsorpsiyonu", Doktora Tezi, Van
- GHIMIRE, K., Inoue, K., 2007, "Adsorption Study of Metal Ions onto Crosslinked Seaweed *Laminaria Japonica*" *Bioresource Technology* (article in pres)
- GOTO, M., Suyama, K., 2000, "Occlusion of Transition Metal Ions by New Adsorbents Synthesized from Plant Polyphenols and Animal Fibrous Proteins" *Applied Biochem. and Biotechn.* Vol. 84- 86, 1021- 1038
- GÖDE, F., 2002, "Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması", Doktora Tezi, Konya.
- GRASSI, M, Shi, B, 2000, "Partition of Copper Between Dissolved and Particulate Phases Using Aluminum Oxide as an Aquatic Model Phase: Effects of pH, Solids and Organic Matter" *J. Braz. Chem. Soc.* Vol.11 No.5 516- 524

GÜÇLÜ, K., 1999, “pH ve Kompleksan Bağımlı Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Modellenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul.

GÜL, T., 2001, “Fındık Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonla Metal Kaplama Atıksularından Bakır Adsorpsiyonu” Yüksek Lisans Tezi, Gebze

GÜLER, E., 2002, “Ayçiçeği Çekirdeği Kabuğu Üzerine Pb(II) Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa

GÜNEY, A. 1998, “Türkiye Çinko Envanteri” İstanbul Maden İhracatçıları Birliği s: 17- 23, 82- 90

GÜNGÖR, A. 2000, “Bazı Metal Katyonlarının Katı- Sıvı Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir

HADDAWAY, L.W., 1956, “Differentiation of Some Natural Tanin Extracts by Paper Chromatographic Technique” Anal. Chem. 28, 1624- 5

HANZLİK, P., Jechlika, J., Weishauptova, Z., Sebek, O., 2004, “ Adsorption of Copper Cadmium and Silver From Aqueous Solutions onto Natural Carbonaceous Materials”, Plant Soil Environ. 50(6), 257- 264

HARTZFELD, P. W., Forkner, R., Hunter, M. D., Hagerman, A. E., 2002, “Determination of Hydrolyzable Tannins (Gallotannins and Ellagitannins) After Reaction with Potassium Iodate” J. Agric. Food Chem. 50, 1785- 1790

HO, Y.S., Huang, C.T., Huang, H.W., 2002, “ Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern”, Process Biochemistry 37, 1421- 1430

HO, Y. S. McKay, G. 1999 “Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat” Adsorption, 5, 409- 417

HORSFALL JNR, M., Spif, A.I., 2005, “ Effect of Metal Ion Concentration on the Biosorption of Pb(II) and Cd(II) by Caladium Bicolor (Wild Cocoyam) “, African Journal of Biotechnology Vol.4(2), 191- 196

HORSFALL JNR, M., Spif, A.I., 2004, “ Studies on the Effect of pH on the Sorption of Pb(II) and Cd(II) ions from Aqueous solutions by Cadium Bicolor (Wild Cocoyam) Biomass”, Environmental Biotechnology Vol.7, No.3

İLERİ, R. Çakır, G. 2006 “Bakır İyonlarının Sıvı Ortamdan Biyosorpsiyonla Gideriminin İzoterm Sabitlerinin Matlab Programı ile Belirlenmesi” *Ekoloji*, 15, 59, 8- 17

JULKUNEN-TIITTO, R., 1985, “Phenolic Constituents in the Leaves of Northern Willows: Methods for the Analysis of Certain Phenolics” *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 33, No.2, 213-217

KADIRVELU, K. Thamaraiselvi, K. Namasivayam, C. 2001 “Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste” *Bioresource Tech.* 76, 63- 65

KANNA, M, Wongnawa, S, 2005, “Adsorption Behavior of Some Metal Ions on Hydrated Amorphous Titanium Dioxide Surface” *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 27(5) 1017- 1026

KARA, M. 1999, “Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması”, Doktora Tezi, İstanbul

KARABULUT, S. Karabakan, A. Denizli, A. 2000 “Batch Removal of Copper (II) and Zinc (II) from Aqueous Solutions with Low-rank Turkish Coals” *Seperation Purification Tech.* 18, 177- 184

KARTHIKEYAN, G, Angalaban, K, 2004, “Adsorption Dynamics and Equilibrium Studies of Zn(II) onto Chitosan” *J Chem Sci.*, Vol. 116 No.2 119- 127

KOYUNCU, M., 2002, “Toprak Yiyen Çocuklardaki Çinko Eksikliğinin Nedeni Olarak, Çinkonun Toprak Tarafından Adsorpsiyonunun Araştırılması”, Doktora Tezi, Van

KÖROĞLU, A., 1989, “Rhus Coriaria L. (Sumak) Bitkisi Yaprak ve Meyvaları Üzerinde Farmakognozik Çalışmalar” Yüksek Lisans Tezi, Ankara

KÜÇÜKGÜL, E.Y., Kutlu, S., 2006, “ Single Adsorption of Copper and Zinc From an Aqueous Solution onto Activated Carbon”, *DEÜ Müh. Fak. Fen ve Müh. Dergisi Cilt:8, Sayı:2*, 21- 31

LEE, W, Lan,W, 2006, “Properties of Resorcinol- Tanin- Formaldehyde Copolymer Resins Prepared From the Bark Extracts of Taiwan Acacia and China Fir” *Bioresource Technology* 97 257- 264

LEVENT, E., 2008, "Titanyum-Dioksit Üzerinde Organik Maddelerin Adsorpsiyonu ve Fotokatalitik Bozunması" Yüksek Lisans Tezi, İstanbul

L'HERROUX, L, Roux, S, Martinez, J, 1998, "Copper soil retention capacity after intensive and repeated pig slurry applications" *Environ. Pollut.* 98. 485- 492

LIAO, X., Bi Shi, L. L., 2004, "Adsorption Recovery of Thorium (IV) by Myrica Rubra Tanin and Larch Tanin Immobilized onto Collagen Fibres" *J. Of Radioanalytical and Nucl. Chem.* Vol.260, No.3 619- 625

LIAO, X, Zhang, M., Shi, B., 2004, "Collagen-Fiber-Immobilized Tannins and Their Adsorption of Au (III)" *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 2222- 2227

LIAO, X, Lu, Z, Zhang, M, Liu, X, 2004, "Adsorption of Cu(II) from aqueous solutions by tannins immobilized on collagen", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79:335- 342

MIER, M. Callejas, R. Gehr, R. 2001 "Heavy Metal Removal with Mexican Clinoptilolite: Multi-component Ionic Exchange" *Water Res.* 35(2), 373- 378

MIHALY-COZMUTA, L, Visan, T, Varga, C, 2005 "Energetic Aspects Related to Heavy Metals on the Surface of Volcanic Tuff I. The Influence of Activation Parameters in Cu(II) Adsorption", *Amer. J. Of Envir. Sciences* 1 (2): 159- 163

MINAMISAWA, M. Yoshida, S. 2005, "Characterization of Adsorption gels Prepared from Plant Biomaterials" *Gren Chem.* 7, 595- 601

MOHAN, D. Chandler, S. 2001 "Single Component and Multi-component Adsorption of Metal Ions by Activated Carbons" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 183- 196

MORRISON, I. M., Asiedu, E.A., Stuchbury, T., Powell, A. A., 1995, "Determination of Lignin and Tanin Contents of Cowpea Seed Coats" *J. of Botany* 76, 287- 290

NACZK, M. Shahidi, F. 1992, "Recovery of rapeseed tannins by various solvent systems" *Food Chem.* 45 (1) :51- 54

NAKAJIMA, A, Sakaguchi, T, 1999, "Recovery of Uranium From Uranium Refining Waste Water by Using Immobilized Persimmon tanin" *J of Radioanal. And Nucl. Chem.* Vol. 242, No.3 623- 626

- NAKANO, Y, Tanaka, M, 2000, "Removal and Recovery System of Hexavalent Chromium from Waste Water by Tanin Gel Particles" *J of Chem. Engin.of Japan* vol.33, No.5 747- 752
- NASEEM, R., Tahir, S.S., 2001 " Removal of Pb(II) From Aqueous/ Acidic Solutions by Using Bentonite as an Adsorbent", *Water Res.* Vol.35, No.16, 3982- 3986
- NAVASİVAYAM, C. Kadirvelu, K. 1997, "Uptake of Copper (II) from Wastewater by Activated Carbon from an Unwanted Agricultural Solid By-product: coirpith" *Carbon* 37, 79-84
- OBAY, F., 2005, "Aluminyum ile Modifiye Edilmiş Kil Yüzeyinde Asit Boyaların ve Karışımlarının Tutunması" Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- O'MAHONY, T., Guibal, E., Tobin, J.M., 2002, " Reactive Dye Biosorption by Rhizopus Arrhizus Biomass ", *Enzyme and Microbial Technology* 31, 456- 463
- ÖCAL, N., Aydoğan, F., 2004, "Organik Laboratuar Teknikleri" Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını
- ÖZACAR, M., Şengil, İ. A., 2002, " The use of Tannins From Turkish Acorns (Valonia) in Water Treatment as a Coagulant and Coagulant Aid" *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 26, 255- 263
- ÖZACAR, M, Soykan, C, 2006, "Studies on Synthesis, Characterization, and Metal Adsorption of Mimosa and Valonia Tanin Resins" *J of Applied Polymer Science*, Vol.102, 786- 797
- ÖZCAN, L. 2002 "Kitosan Yüzeyine Ağır Metal Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir
- ÖZER, A, 2007, "Removal of Pb (II) Ions From Aqueous Solutions by Sullphuric Acid-treated Wheat Bran" *J of Hazardous Materials* 141 753- 761
- ÖZER, I., 1989, " Vaccinium Arctostaphylos L. (Çay Üzüümü) Meyvaların Anatomisi, Antosiyonit ve Tanen İçeriği Üzerinde Araştırmalar " Yüksek Lisans Tezi, Ankara
- PALMA, G., Frer, J., Baeza, J., 2003 "Removal of metal ions by modified pinus radiata bark and tannins from water solutions" *Water research* 37 (2003) 4974-4980

- PAPAGIANNOPOULOS, M., Wollseifen, H.R., Mellenthin, A., Haber, B., Galensa, R., 2004, "Identification and Quantification of Polyphenols in Carob Fruits (*Ceratonia siliqua* L.) and Derived Products by HPLC-UV-ESI/MS" *J. Agric. Food Chem.* 52, 3784- 3791
- POURRAT, H., et al. 1978, "Microbiological Production of Gallic Acid From *Rhus Coriaria* L." *Biotechnol. Lett.* 9(10), 731- 4
- PRASDAS, G.E., Sanchez, M.V., Cruz, C.F., 1994, "Adsorption of Cadmium and Zinc from Aqueous Solution on Natural and Activated Bentonite" *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 59: 289-295
- PREETHA, B, Viruthagiri, T, 2005, "Biosorption of Zinc (II) by *Rhizopus Arrhizus*: Equilibrium and kinetic modelling" *African J of Biotechnology* Vol.4 (6) 506- 508
- RAMOS, R.L. Jacome, L.A. Baron, J.M. 2002 "Adsorption of Zinc(II) from an Aqueous Solution onto Activated Carbon" *J of Hazard. Mater.* 90, 27- 38
- RIOS, J.V., Bess-Oberto, L., Tiemann, K.J., and Gardea-Torresday, J.L., 1999, "Investigation of Metal Ion Binding by Agricultural By-Products", *Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research*
- SANTANA, J.L., Lima, L., Torres, J., Martinez, F., Olivares, S., 2002 "Simultaneous Metal Adsorption on Tanin Resins", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.251, No.3, 467- 471
- SARI, A, Tuzen, M, 2007, "Biosorption of Pb(II) and Cd(II) From Aqueous Solution Using Green Alga Biomass" *J of Hazardous Materials* (Article in press)
- SARIOĞLU, M, Atay, Ü, Cebeci, Y, 2005, "Removal of Copper From Aqueous Solutions by Phosphate Rock" *Desalination* 181 303- 311
- SCHOFIELD, P., Mbugua, D. M., Pell, A. N., 2001 " Analysis of Condensed Tannins: a Review " *Animal Feed Science and Technology* 91, 21- 40
- SECO, A. Gabaldon, C. Marzal, P. 1999 "Effect of pH, Cation Concentration on Cadmium and Copper Removal by a Granular Activated Carbon" *J of Chem. Tech. And Biotech.* 74, 911- 918

SHARMA, R, 2001, "Design, Synthesis, and Application of Chelating Polymers for Separation and Determination of Trace and Toxic Metal Ions. A Green Analytical Method" Pure Appl. Chem. Vol. 73, No.1 181- 186

SHAWABKEH, R.A., Tutunji, M.F., 2003, " Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay", Applied Clay Science 24, 111- 120

SİRKECİ, A. 1998, "Türkiye Bakır Envanteri", İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, s: 19- 21, 92- 95

SENTHILKUMAR, R, Velan, M, 2006, "Seaweeds for the Remediation of Wastewaters Contaminated with Zinc (II) Ions" J of Hazardous Materials B136 791- 799

SUZUKI, Y., Sawada, K., and Chihara, K., 2004, "Adsorption Characteristics of Tanin for Heavy Metal Ions" Session [265]-Poster Session: Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange

ŞAHİN, E. 2001 "Sularda Toksik Metallerin Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu ve Atomik Absorbsiyon Spektrometri Yöntemi ile Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Sivas

ŞEN, Ç. 1990 "Sumak Bitkisi ve Kimyasal Yapısı" Bitirme Ödevi, İstanbul

TADDEI, P., Monti, P., Freddi, G., Tsukada, M., 2003, " Binding of Co(II) and Cu(II) Cations to Chemically Modified Wool Fibres: an IR Investigation", J. of Molecular Structure 650, 105- 113

TEKER, M., İmamoğlu, M., 1999, "Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon From Rice Hulls " Turk. J. Chem. 23, 185- 191

TIEMANN, K.J., Gamez, G., Dokken, K., Parsons, J.G., Renner, M.W., Furenlid, L.R., and Gardea-Torresday, J.L., 1999 "Copper (II) and Lead (II) Binding by Alfalfa Biomass: Use of Chemical Modification and X-Ray Absorption Spectroscopy to Determine the Metal Binding Mechanism" Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research

TOKATLI, Ş., 2006, "2-Amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazolün Yeni İmin Bileşiklerinin Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

TOPÇUOĞLU, A., 1983, "Sumak Yaprağı İstihsalı" Ormancılık Araştırma Enstitüsü Derg. 29 (57), 28

- TORRES, J, Olivares, S, 1999, "Removal of Mercury(II) and Methylmercury From Solution by Tanin Adsorbents" J of Radioanal. And Nucl. Chem. Vol 240, No.1 361- 365
- TROSZYNSKA, A., Estrella, I., Lopez-Amores, M. L., Hernandez, T., 2002, "Antioxidant Activity of Pea Seed Coat Acetone Extract" *Lebesm.-Wiss.u-Technol.*, 35, 158- 164
- TÜRKMAN, A., Aslan, Ş., EGE, İ., 2001 " Lead Removal From Wastewaters by Naturel Zeolites", *DEÜ Mühendislik Fak. Fen ve Müh. Dergisi Cilt:3, Sayı:2*, 13- 19
- ULUBAŞ, T. 2000, "Uçucu Küllerin Ağır Metal Gideriminde Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- UYANIK, A., Çay, S., 2002, "Fabrika Atığı Çayların Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanılması" XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, AK-S32, 53
- ÜÇER, A.Ö., 2002, "Aktif Kömür Üzerinde Ağır Metal ve Ağır Metal Komplekslerinin Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyona Tanik Asitin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- ÜÇER, A., Uyanık, A., Aygün, Ş.F., 2006, "Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon", *Separation and Purification Tech.* 47 (2006) 113-118
- VAGO, G., 1957, "Leaf Tannins I. Heat Lability of Sumac Tanin" *Das Leder*, 8, 110- 3
- VAN LOO, P., De Bruyn, A., Verzele, M., 1988, "Liquid Chromatography and Identification of the Flavonoids Present in the Sumach Tannic Acid Extracted From *Rhus Coriaria*" *Chromatographia* 25(1), 15- 20
- VAZQUEZ, G., Gonzalez-Alvarez, J., Freire, S., Antorrena, G., 2003 "Development of a Tanin Gel Adsorbent for the Removal of Heavy Metals from Effluents" *Biores. Technol.* 48, 251- 254
- VELİ, S, Alyüz, B, 2007, "Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay" *J. of Hazardous Materials* (article in press)
- WATERMAN, P.G., Mole, S., 1994, "Analysis of Phenolic Plant Metabolites" Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK
- XUEPIN, L., Li, L., Bi, S., 2004, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 260(3), 619- 625

YAMAGUCHI, H. Higasida, R. 1992, "Adsorption Mechanisim of Heavy Metal Ion by Microspherical tanin resin" J of Applied Chem. 45(8) 1463- 1472

YORGUN, S. 1986, "Pilot-Plant Gülbaran Ekstraktör- Diffüzöründe Kızılçam Kabuklarından Tanen Ekstraksiyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul

YU, B. Zhang, Y. Shukla, A. Shukla, S. 2000, "The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption- removal of Copper", J of Hazard. Mater. B, 80, 33- 42

YUZBASHINSKAYA, P.A., Shukyurov, D.Z., Geseinov, D.Y., 1970, "Effect of Sumac on Carbohydrate Metabolism Under Normal Condition and Against a Background of Alloxan Diabate in Rabbits" Dokl. Akad. Nauk. Azerb. SSR. 26(2), 88- 92,
Ref: C.A. 75: 86865 a (1971)

YÜCE, E., 1998, "Türkiye Kurşun Envanteri", İstanbul Maden İhracatçıları Derneği, İTÜ Maden Fakültesi Yayınları, İstanbul

YÜKSEL, B. 2000, "Atıksulardan Kurşun Gideriminde Doğal Kil Minerallerinin Adsorban Olarak Kullanılmasının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul

YÜKSEL, E. 1999, "Ağır Metal Gideriminde Adsorpsiyonun Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul

YÜKSEL, S. 2003, "Karboksilik Asitlerin Seyreltik Sulu Ortamlardan Ekstraksiyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul

ZALACAIN, A., Alonso, G. L., Prodanov, M. and Carmona M., 2000, "Determination of the Tanning Capacity of a Rhus Coriaria L. Extract and its Antioxidant Activity" Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Vol. 84, 212- 215

ZALACAIN, A., Blazquez, I., Alonso, G. L., Prodanov, M. and Carmona M., 2001, "Stability of a Rhus Coriaria L. Tanin Extract Under Different Storage Conditions" Vol. 85, 203- 206

ZALACAIN, A., Alonso, G. L., Prodanov, M. and Carmona M., 2003, "Optimisation of Extraction and Identification of Gallotannins from Sumac Leaves" Biosystems Engineering 84(2), 211-216

ZALACAIN, A., Blazquez, I., Alonso, G. L., Lorenzo, C. and Carmona M., 2002, "Antiradical Efficiency of Different Vegetable Tanin Extracts" JALCA, Vol.97 137- 142

ZHAN, X., Zhao, X., 2003, " Mechanism of Lead Adsorption From Aqueous Solutions Using an Adsorbent Synthesized From Naturel Condensed Tanin ", *Water Research* 37, 3905- 3912

ZHAN, XM., Zhao, X., Miyazaki, A., Nakano, Y., 2003, "Removal of Lead From Aqueous Solutions by Condensed Tanin Gel Adsorbent", *J. Environ. Sci.* 15(1), 102- 106

EK

EK.1. AĞIR METALLERİN SINIR DEĞERLERİ

Resmi gazetede (1988) yayınlanan “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği”, 2872 sayılı Çevre Kanuna uygun olarak hazırlanmış olup, amacı, ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin her türlü kullanım amacıyla korunması, en iyi biçimde kullanımının sağlanması ve su kirliliğinin önlenmesi ile su kirliliğinin kontrolü esaslarının belirlenmesi için gerekli olan hukuki ve teknik esasları ortaya koymaktadır. Bu yönetmelikte, kıta içi su kaynakları ile atık suların organik, inorganik, fiziksel ve kimyasal parametrelerin sınır değerleri verilmiştir.

Kararlarda bütün yapay ve doğal yeraltı ve yüzeysel sulara, denizle bağlantısı olan su kaynaklarında ise, tatlı su sınır noktasına kadar olan sulara kıta içi su kaynağı denilmektedir. Bu sular kalitesine göre dört sınıfa ayrılmaktadır.

Sınıf I – Yüksek kaliteli su

- a) Yalnız dezenfeksiyon ile içme suyu temini
- b) Yüzme gibi vücut teması gerektiren sular (rekreasyonel amaçlar),
- c) Alabalık üretimi,
- d) Hayvan üretimi ve çiftlik ihtiyacı,
- e) Diğer amaçlar.

Sınıf II – Az kirlenmiş su

- a) İleri veya uygun bir arıtma ile içme suyu temini,
- b) Rekreasyonel amaçlar,
- c) Alabalık dışında balık üretimi,
- d) Sulama suyu olarak (Teknik Usuller Tebliği dahilinde),
- e) Sınıf I dışındaki diğer bütün kullanımlar.

Sınıf III – Kirlenmiş su

Gıda, tekstil gibi kaliteli su gerektiren endüstriler hariç olmak üzere uygun bir arıtmadan sonra endüstriyel su temininde kullanılabilir.

Sınıf IV- Çok kirlenmiş su

Yukarıda I, II ve III sınıfları için verilen kalite parametreleri bakımından daha düşük kalitedeki yüzeysel suları ifade eder.

Tablo 8.1 da kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre maksimum sınır değerleri verilmiştir.

Su Kirliliği Yönetmeliğinde atık suların alıcı ortama deşarj standartları, 16 ana 106 alt sanayi koluna göre sınıflandırılmış ve her bir kol için kirlilik parametreleri belirlenmiştir. Atık sularında ağır metal içeren sanayi kolları ve bunların alıcı ortama deşarj standartları Tablo 2.7 de verilmiştir.

Tablo 8.1 Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri (Resmi Gazete 1988)

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik-kimyasal parametreler				
1. Çözünmüş oksijen (mg O ₂ / l)*	8	6	3	< 3
2. Klorür iyonu (mg Cl/ l)	25	200	400 ^b	> 400
3. Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
4. Toplam fosfor (mg PO ₄ ⁻³ -P/ l)	0.02	0.16	0.65	>0.65
5. Oksijen doygunluğu (%) ^a	90	70	40	< 40
6. Sülfat iyonu (mg SO ₄ ⁻² / l)	200	200	400	> 400
7. Toplam çözünmüş madde (mg/l)	500	1500	5000	> 5000
8. Amonyum azotu (mg NH ₄ -N/ l)	0.2 ^c	1 ^c	2 ^c	> 2
9. Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
10. Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/ l)	0.002	0.01	0.05	> 0.05
11. pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0
12. Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/ l)	5	10	20	> 20
13. Sodyum (mg Na / l)	125	125	250	> 250
B) Organik Parametreler				
1. KOİ (mg/l)	25	50	70	> 70
Z BOİ (mg/l)	4	8	20	> 20
3. Organik karbon (mg/l)	5	8	12	> 12

4. Toplam Kjeldahl-azotu (mg/l)	0.5	1.5	5	> 5
5. Emülsifiye yağ ve gres (mg/l)	0.02	0.3	0.5	> 0.5
6. Metilen mavisi aktif maddeleri (mg/l)	0.05	0.2	1	> 1.5
7. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/l)	0.002	0.01	0.1	> 0.1
8. Mineral yağlar ve türevleri (mg/l)	0.02	0.1	0.5	> 0.5
9. Toplam pestisid (mg/l)	0.001	0.01	0.1	> 0.1
O inorganik kirlenme parametreleri				
1. Civa ($\mu\text{g Hg/l}$)	0.1	0.5	2	> 2
2. Kadmiyum ($\mu\text{g Cd/l}$)	3	5	10	> 10
3. Kurşun ($\mu\text{g Pb/l}$)	10	20	50	> 50
4. Arsenik ($\mu\text{g As/l}$)	20	50	100	> 100
5. Bakır ($\mu\text{g Cu/l}$)	20	50	200	> 200
6. Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr/l}$)	20	50	200	> 200
7. Krom ($\mu\text{g Cr}^{+6} /\text{l}$)	çok az	20	50	> 50
8. Kobalt ($\mu\text{g Co/l}$)	10	20	200	> 200
9. Nikel ($\mu\text{g Ni/l}$)	20	50	200	> 200
10. Çinko ($\mu\text{g Zn/l}$)	200	500	2000	> 2000
11. Siyanür (toplam) ($\mu\text{g CN/l}$)	10	50	100	> 100
12. Florür ($\mu\text{g F/l}$)	1000	1500	2000	> 2000
13. Serbest klor ($\mu\text{g Cl}_2 /\text{l}$)	10	10	50	> 50
14. Sülfür ($\mu\text{g S} /\text{l}$)	2	2	10	> 10
15. Demir ($\mu\text{g Fe/l}$)	300	1000	5000	> 5000
16. Mangan ($\mu\text{g Mn/l}$)	100	500	3000	> 3000
17. Bor ($\mu\text{g B/l}$)	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	> 1000
18. Selenyum ($\mu\text{g Se/l}$)	10	10	20	> 20
19. Baryum ($\mu\text{g Ba/l}$)	1000	2000	2000	> 2000
20. Alüminyum ($\mu\text{g Al/l}$)	0.3	0.3	1	> 1
21. Radyoaktivite (pCi/l)				
alfa-aktivitesi	1	10	10	> 10
beta-aktivitesi	10	100	100	> 100

Konsantrasyon veya doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.

a) Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitlerini düşürmek gerekebilir.

b) pH değerine göre serbest amonyak azotu kons.nu 0.02 mg NH₃-N/l değerini geçmemelidir.

c) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam kons.nu vermektedir.

d) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300 µg/l'ye kadar düşürmek gerekebilir.

Tablo 8.2 Sektörlere göre atık suların alıcı ortama deşarj standartları (Resmi Gazete, 1988).

Sanayii Kolu	Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Maden Sanayii (demir ve demirdışı metal cevherleri)	Kurşun (Pb)	mg/l	0.8	
	Toplam Sivanür (CN ⁻)	mg/l	0.1	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Cinko (Zn)	mg/l	3	
	Civa (Hg)	mg/l		0.05
	Kadmivum (Cd)	mg/l	0.1	
	Bakır (Cu)	mg/l	5	3
	Toplam Krom	mg/l	2	1
Maden Sanayii (seramik ve topraktan kap-kacak varımı vb)	Kurşun (Pb)	mg/l	100	
	Kadmivum (Cd)	mg/l	1	
Cam Sanayii	Flor ur (F ⁻)	mg/l		30
	Nikel (Ni)	mg/l		3
	Gümüş (Ag)	mg/l		1
	Kurşun (Pb)	mg/l		1
Kömür Hazırlama. İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri	Çinko (Zn)	mg/l	4	
Deri, Deri Mamulleri vb Sanayii	Sülfür (S ⁻²)	mg/l	2	1
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	0.3
	Toplam Krom	mg/l	3	2
Klor Sanayii (Klor-alkali	Civa (Hg)	mg/l		0.05

Üretimi)				
Kimya Sanayii (Bova hammadde ve yardımcı madde üretimi vb)	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	0.3
	Kadmivum (Cd)	mg/l	0.15	0.1
	Cinko (Zn)	mg/l	4	3
	Toplam Krom	mg/l	2	1
	Kursun (Pb)	mg/l	2	1
	Demir (Fe)	mg/l	30	
	Toplam Sivanür (CN ⁻)	mg/l	2	1
Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	Civa (Hg)	mg/l		0.05
	Kadmivum (Cd)	mg/l	0.15	0.1
	Cinko (Zn)	mg/l	1	0.5
	Kursun (Pb)	mg/l	1	0.5
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	0.2
	Bakır (Cu)	mg/l	1	0.5
Metal Sanayii (demir-çelik Üretimi)	Kurşun (Pb)	mg/l	0.5	
	Demir (Fe)	mg/l	20	
	Çinko (Zn)	mg/l	4	
Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve işleme)	Toplam Krom	mg/l	2	1
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	0.5
	Kursun (Pb)	mg/l	2	1
	Toplam Sivanür (CN ⁻)	mg/l	0.5	0.1
	Civa (Hg)	mg/l	0.05	0.01
	Kadmivum (Cd)	mg/l	0.5	0.1
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	2
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	50	30
	Bakır (Cu)	mg/l	3	1
	Nikel (Ni)	mg/l	3	2
	Cinko (Zn)	mg/l	5	3
	Gümüş (Ag)	mg/l	0.1	
Metal Sanayii (Galvanizleme)		mg/l	2	
	Toplam Krom	mg/l	0.5	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	1	
	Kursun (Pb)	mg/l	0.2	
	Toplam Sivanür (CN ⁻)	mg/l	0.5	
	Kadmivum (Cd)	mg/l	3	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Demir (Fe)	mg/l	50	
	Florür (F ⁻)	mg/l	2	
	Bakır (Cu)	mg/l	3	
	Nikel (Ni)	mg/l	5	
	Cinko (Zn)	mg/l	0.1	
	Gümüş (Ag)	-	-	
Metal Sanayii (Elektrolitik Kaplama)	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	

	Florür (F ⁻)	mg/l	50	
	Cinko (Zn)	mg/l	3	
Metal Sanayii (Metal Renklendirme)	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Nikel (Ni)	mg/l	2	
		mg/l	8	
Metal Sanayii (Sıcak Galvenizleme (Cinko Kanlama) Tesisleri)	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.1	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	50	
	Cinko (Zn)	mg/l	5	
Metal Sanayii (Metal Cilalama ve Vernikleme Tesisleri)	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Çinko (Zn)	mg/l	3	
Metal Sanayii (İletken Plaka İmalatı)	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Kurşun (Pb)	mg/l	1	
	Toplam Sianür (CN ⁻)	mg/l	0.2	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	50	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Nikel (Ni)	mg/l	3	
	Gümüş (Ag)	mg/l	0.1	
Metal Sanayii (Akü imalatı)	Kurşun (Pb)	mg/l	2	
	Civa (Hg)	mg/l	0.05	
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.5	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Nikel (Ni)	mg/l	3	
	Cinko (Zn)	mg/l	5	
	Gümüş (Ag)	mg/l	0.1	
Metal Sanayi (Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri)		mg/l	8	
	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Kurşun (Pb)	mg/l	1	
	Toplam Sianür (CN ⁻)	mg/l	0.2	
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.1	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	30	
	Bakır (Cu)	mg/l	1	
	Nikel (Ni)	mg/l	1	
	Cinko (Zn)	mg/l	3	

Metal Sanayii (Laklama/ Bovalama)	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Kursun (Pb)	mg/l	1	
	Kadmivum (Cd)	mg/l	0.5	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Nikel (Ni)	mg/l	1	
	Cinko (Zn)	mg/l	3	
Metal Sanayii (Demir dışı Metal Üretimi- Alüminyum Haric)	Kadmiyum (Cd)	mg/l	1	0.05
	Civa (Hg)	mg/l		
	Cinko (Zn)	mg/l	5	
	Kursun (Pb)	mg/l	2	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Demir (Fe)	mg/l	10	
	Toplam Krom	mg/l	2	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Nikel (Ni)	mg/l	3	
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.1	
Metal Sanayii (Demir ve Demirdışı Dökümhane ve Metal Sekillendirme)	Kadmiyum (Cd)	mg/l	1	0.05
	Civa (Hg)	mg/l		
	Cinko (Zn)	mg/l	5	
	Kursun (Pb)	mg/l	2	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Demir (Fe)	mg/l	10	
	Toplam Krom	mg/l	2	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Alüminyum (Al)	mg/l	0.1	
	Nikel (Ni)	mg/l	3	
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.1	
Seri Makina İmalatı. Yedek Parça Sanayii	Krom (Cr)	mg/l	0.5	0.5
	Kursun (Pb)	mg/l	2	1
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.5	0.1
Taşıt Fabrikaları (Otomobil kamyon. Traktör, Miniküs Motosiklet. vb. Taşıt Aran Üreten Fabrikalar)	Serbest Siyanür	mg/l	0.05	
	Toplam Krom	mg/l	0.5	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.05	
	Nikel (Ni)	mg/l	1	
	Kadmivum (Cd)	mg/l	0.05	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Kursun (Pb)	mg/l	0.3	
	Bakır (Cu)	mg/l	0.3	
	Cinko (Zn)	mg/l	2	
	Civa (Hg)	mg/l	0.005	
	Florür (F ⁻)	mg/l	5	
Karışık	Toplam Krom	mg/l	2	0.5

Endüstriler (Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Ufak Canlı Diğer Sanayiler)	Krom (Cr^{+6})	mg/l	0.5	1
	Kurşun (Pb)	mg/l	2	0.5
	Toplam Sianür (CN^-)	mg/l	1	
	Kadmium (Cd)	mg/l	0.1	
	Demir (Fe)	mg/l	10	
	Florür (F^-)	mg/l	15	
	Bakır (Cu)	mg/l	3	
	Çinko (Zn)	mg/l	5	
Katı Atık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	Civa (Hg)	mg/l		0.05
	Toplam Krom	mg/l	2	1
	Krom (Cr^{+6})	mg/l	0.5	0.5
	Kurşun (Pb)	mg/l	2	1
	Toplam Sianür (CN^-)	mg/l	1	0.5
	Kadmium (Cd)	mg/l	0.1	
	Demir (Fe)	mg/l	10	
	Florür (F^-)	mg/l	15	
	Bakır (Cu)	mg/l	3	
	Çinko (Zn)	mg/l	5	

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	22.12.1972	
Doğum yeri	Balıkesir	
Lise	1989	Fatih Lisesi
Lisans	1998	Sakarya Üniversitesi
		Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek lisans	2001	İstanbul Teknik Üniversitesi
		Fen Bilimleri Enstitüsü
		Polymer Science and Technology Department
Doktora	2001-	Yıldız Teknik Üniversitesi
		Fen Bilimleri Enstitüsü
		Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya
Çalıştığı Kurum		
	2000-	Berk Dersanesi Kimya Zümre Başkanı

