

Atık lastik ile bakırın ayrılması ve ön-zenginleştirilmesi

Ferah ÇALIŞIR*, Süleyman AKMAN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, atık lastik bakırın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorban olarak seçilmiştir ve bakırın alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayini öncesi ön-zenginleştirilmesi/ayrılması için kullanılmıştır. Öncelikle induktif olarak eşleşmiş plazma emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanılarak çalkalama yöntemiyle atık lastiğin adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Analitlerin adsorpsiyonuna pH, çalkalama süresi ve örnek kütlelerinin etkileri incelenmiştir. Analitler için kantitatif adsorpsiyon pH 6'da sürdürülmüştür. Bakırın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1.56 mg g^{-1} dir. Adsorpsiyon izoterm denemeleri, Langmuir eşitliğinin izoterm verilerine Freundlich eşitliğinden daha iyi uyduğunu açığa çıkarmıştır. Adsorpsiyon özellikleri atık lastiğin analitlerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir. Çalkalama tekniğinden elde edilen, hızlı kinetik, saf halde bulunabilirlik, kantitatif adsorpsiyon ve uygun kapasite avantajlarıyla atık lastiğin sulu çözeltilerden analitlerin uzaklaştırılması ve çok eser düzeydeki bakırın hat-üstü akışa enjeksiyon alevli atomik absorpsiyon ile tayini öncesi ön-zenginleştirilmesi/ayrılması için de uygun olduğu bulunmuştur. Örnek pH'ı, eluent tipi, örnek ve eluent hacimleri, akış hızlarının geri kazanıma etkileri araştırılmıştır. pH 6'da hazırlanan örnek atık lastik ile doldurulmuş mini kolondan 60 rpm akış hızında geçirilmiş ve asetonda hazırlanmış 1 M HNO₃ ile 60 rpm akış hızında elue edilmiştir. Örnek ve eluent hacimleri sırasıyla 250 mL ve 0.5 mL olduğunda, 500 kat zenginleştirme elde edilmiştir. Geri kazanım kantitatifdir (>%95) ve belirleme değeri $0.9 \mu\text{g L}^{-1}$ (3 σ ; N=8) dir.

Anahtar Kelimeler: Atık lastik, bakır, atomik absorpsiyon spektrometri, Hat-üstü ön-zenginleştirme.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ferah ÇALIŞIR. calisirfer@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 32 46.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Programı'nda tamamlanmış olan "Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bazı eser elementlerin tayin öncesi çeşitli yöntemlerle ayrılması ve zenginleştirilmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 08.05.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 13.06.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Separation and pre-concentration of copper by crumb rubber

Extended abstract

The presence of heavy metals such as cadmium(II), chromium(III), zinc(II), and copper(II), etc. in water and wastewater has been of great public concern. Heavy metals are frequently discharged into the environment from a number of industrial processes, including extractive metallurgy processes, electroplating, refining, leather tanning, metal finishing, printed circuit board manufacturing, and dyeing. Heavy metals are not biodegradable and tend to build up in living organisms, causing several diseases and disorder. It has been shown that copper deposited in human skin, liver, pancreas, brain, and myocardium may result in Wilson's disease. The maximum contaminant level goal under the Lead and Copper Rule, promulgated by the U.S. EPA in 1991 to limit the concentration of lead and copper in public drinking water at the consumer's tap, is 1.3 mg/L of copper.

A wide range of methods have been used to remove heavy metals from aqueous solutions, such as electro-chemical precipitation, ultra-filtration, ion exchange, reverse osmosis, and sorption onto solid substrates such as activated carbon. Each of these methods has some significant drawbacks in practice. A major disadvantage of precipitation is the production of sludge. Ion exchange is considered a better alternative than precipitation. But, it is not economically feasible due to high operational cost. Adsorption using commercial activated carbon (CAC) can remove heavy metals from wastewater, such as Cd, Ni, Cr, Zn, and Cu. However, CAC is an expensive material for heavy metal removal. As a result, researchers have focused on finding low-cost adsorbents and investigated several adsorbents such as bagasse sugar, starch xanthate, sawdust of *pinus sylvestris*, chitosan, bentonite, and discarded automobile tires. Discarded tires are an interesting and inexpensive medium for the sorption of toxic metals from aqueous solutions.

In this study, crumb rubber was chosen for the removal of copper from aqueous solution and used for the pre-concentration/separation of copper prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). At first the adsorption properties of crumb rubber were investigated by batch technique using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES).

The effects of pH, contact time and initial metal concentration on the removal of Cu(II) were studied. Experiments with solution pH as a variable were conducted to determine the optimum pH range for maximum Cu adsorption by crumb rubber at different initial Cu(II) ion concentrations. In all cases, it was found that the uptake increased as the initial pH increased from 1.5 to 6 and slightly changed at the pH value of 7. Therefore, the following experiments were performed in the solution pH of 6. The effect of contact time on the removal of copper by crumb rubber at different initial Cu(II) ion concentrations was studied. In all cases, the removal increases with time and attains equilibrium in 72 hr. The metal uptakes versus time curves are single, smooth and continuously leading to saturation, suggesting the possible monolayer coverage of metal ions on the surface of the adsorbent. The removal of Cu(II) by adsorption on crumb rubber has been shown to take place rapidly for all initial concentrations. With the increase in the initial concentration of Cu(II) from 1 to 50 mg L⁻¹, the amount adsorbed increased from 0.0951 mg g⁻¹ (99.8%) to 1.5152 mg g⁻¹ (33.0%). The maximum adsorption capacity for copper was 1.56 mg g⁻¹. At higher initial concentration the available sites of adsorption become fewer and hence the percentage adsorption depends on the initial concentration.

Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to describe the isotherms and isotherms constants. Equilibrium data agreed very well with the Langmuir model. Results showed that crumb rubber was a favorable adsorber.

By taking the advantages of fast kinetics, availability in pure form, quantitative adsorption and suitable capacity obtained from batch technique, it was found suitable for the preconcentration/separation of ultra-trace copper prior to its determination by on-line Flow-Injection FAAS. The effects of sample pH, eluent type, sample and eluent volumes, flow rates on the recovery were investigated. The sample prepared at pH 6 was passed through the micro-column at 60 rpm filled with crumb rubber and eluted with 1.0 M HNO₃ prepared in acetone at 60 rpm. When the sample and eluent volumes were 250 mL and 0.5 mL, respectively, 500 fold enrichment was maintained. The recovery was quantitative and limit of detection was 0.9 µg L⁻¹ (3σ; N=8).

Keywords: Crumb rubber, Copper, Atomic absorption spectrometry, On-line pre-concentration.

Giriş

Kadmiyum(II), krom(III), çinko(II), ve bakır(II) gibi bazı ağır metallerin su ve atık sudaki varlığı büyük bir toplumsal sorun haline gelmiştir. Metalurji süreçleri, elektro kaplama, deri işleme, boyama ve benzeri endüstriyel süreçlerden çevreye sıklıkla ağır metaller verilmektedir. Bu ağır metaller çeşitli hastalık ve rahatsızlıklara sebep olmaktadır (Bailey vd., 1999). İnsan derisi, pankreas, beyin ve böbreklerinde biriken bakır Wilson's rahatsızlığına sebep olabilir. EPA tarafından 1991 yılında belirlenen içme suyundaki bakır konsantrasyonu en fazla 1.3 mg L^{-1} dir (Pontius, 1996).

Sulu çözeltilerden ağır metalleri uzaklaştırmak için elektrokimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon (Yurlova vd., 2002), iyon değiştirme (Rengaraj vd., 2001), ters osmoz (Benito vd., 2002) ve aktif karbon gibi katı maddeler üzerine sorpsiyon (Corapcioglu vd., 1987) gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerin her biri pratikte bazı dezavantajlara sahiptir. Çöktürmenin en büyük dezavantajı çamur birikimidir. İyon değişimi çöktürmeden daha iyi bir alternatif olarak düşünülmektedir. Fakat yüksek operasyonel maliyetinden ötürü ekonomik olarak uygun değildir. Ticari aktif karbon kullanımıyla adsorpsiyon atık sulardan Cd (Kanan vd., 2005), Ni (Basso vd., 2002), Cr (Selomulya vd., 1999), Zn ve Cu (Monser vd., 2002) gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Fakat ticari aktif karbon pahalı bir malzemedir. Bunun bir sonucu olarak, araştırmacılar düşük maliyetli adsorbentler bulmaya yoğunlaşmışlar ve küspe şekeri (Gupta vd., 2003), zantat nişastası (Wing vd., 1975), pinus sylvestris tozu (Taty-Costodes vd., 2003), çitosan (Wan Ngah vd., 2005), bentonit (Bereket vd., 1997), ve atık otomobil lastikleri (Rowley vd., 1984) gibi farklı adsorbentleri araştırmışlardır.

Atık lastikler sulu çözeltilerden toksik metallerin adsorpsiyonu için kullanılan ilginç ve ucuz malzemelerdir. Yıllık Japonya'da 0.5×10^6 , Avrupa Topluluğu'nda 1.5×10^6 ve Kuzey Amerika'da 2.5×10^6 tonluk kullanılmış lastik birikmektedir (Williams vd., 1990). Porto Riko da

ise her yıl 4 milyondan fazla lastik birikmektedir. Bu da katı atık yönetimi problemini çözümü daha zor bir hale getirmektedir. Yaklaşık 800.000 lastik tekrar kullanılmakta, geri kalanlar ise depolanmakta veya yasalara aykırı olarak atılmaktadır (Velasquez, 2001). Depolanan ve atılan bu lastikler ciddi sağlık ve güvenlik problemlerine yol açmaktadır. Özellikle sivrisineklerin taşıdıkları hastalıkların oluşmasına imkan veren ortamlar olarak göze çarpmaktadırlar. Bunun yanında yangın tehlikesi, yangın oluşması durumunda zararlı duman ve tehlikeli yağ atıklarının oluşumuna sebep olmaktadır.

Atık lastikler çevresel problemlere sebep olmalarının yanında çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir adsorbent malzemelerin hazırlanması için de ucuz bir kaynak oluşturmaktadırlar.

Lastikler siyah karbon, çelik, çelik teller ve sülfür gibi elemanlardan oluşmaktadır. Karbon siyahı atık sulardan organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan aktif karbona benzemektedir (Snoeyink vd., 1967). Lastik parçaları tarafından su ve atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyonunu inceleyen çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, kadmiyum(II), kurşun(II) (Rowley vd., 1984), krom(VI) (Hamadi vd., 2001), civa(II) (Gunasekara vd., 2000), ve bakır(II) (Al-Asheh vd., 2000) iyonları sulu çözeltilerden atık lastik parçaları kullanılarak uzaklaştırılmıştır.

Yapılan literatür araştırması sonucunda, bakırın atık lastik parçalarına adsorpsiyonunu ve lastik parçalarının bakırı uzaklaştırma kapasitesini etkileyen faktörleri ele alan çok az sayıda çalışma olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada, atık lastik parçalarının adsorpsiyonunun değerlendirilmesi ve atık lastiklerin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerin analizine yoğunlaşmıştır. Adsorpsiyon izotermi belirlenmiş ve Langmuir ve Freundlich denklemlerine göre analiz edilmişlerdir. Ayrıca atık lastik çok eser düzeydeki bakırın hat-üstü akışa enjeksiyon yöntemiyle ayrılması ve ön-zenginleştirilmesi için kullanılmıştır.

Materyal ve yöntem

Mesh 30 boyutunda çelik içermeyen öğütülmüş lastik granülleri REMA Rubber Recycling and Manufacturing Corp. tarafından sağlanmıştır. Örnekler deiyonize su ile yıkanmış, kurutulmuş, testler öncesinde desikatörde oda sıcaklığında saklanmışlardır.

Batch denge deneyleri, çeşitli pH, bakır başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi koşullarında atık lastik tarafından bakır uzaklaştırılması hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Analitik saflıktaki tüm kimyasallar Aldrich Chemical Company'den satın alınmıştır. 1000 ppm'lik bakır nitrat stok çözeltisi deiyonize saf suda hazırlanmıştır. Bu çözelti 1–50 mg L⁻¹ bakır içeren standart çözeltileri elde etmek için seyreltilmiştir. İstenilen pH değerine sahip 100 mL'lik bakır çözeltisi içerisinde 1 g öğütülmüş lastik parçaları bulunan erlenlere doldurulmuştur. Erlenlerin ağzı parafilm ile kapatılarak, sıcaklık kontrollü su banyolu karıştırıcılar içerisine konulmuştur. Arzu edilen zaman aralıklarında örnekler alınmış, 44 numaralı Watman filtre kâğıdından süzülüş, asitlendirilmiş ve ICP-OES tekniği kullanılarak bakır konsantrasyonları tayin edilmiştir. Tüm örnek ve kör çözeltileri ikişer kez analiz edilmişlerdir.

Adsorpsiyon deney sonuçları

Başlangıç pH'sının etkisi

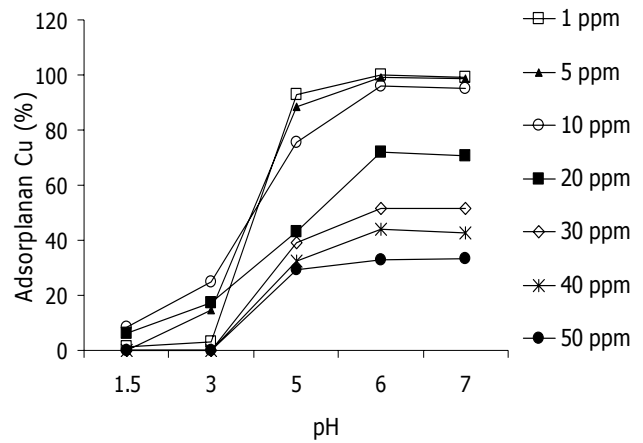
Sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılmasının çözeltinin pH değerine bağlı olduğu bilinmektedir. Farklı bakır konsantrasyonlarında lastik parçaları tarafından maksimum bakır adsorpsiyonu için geçerli olan optimum pH aralığını saptamak için farklı çözelti pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 1' de gösterilmektedir. Bütün başlangıç konsantrasyonları için, pH değeri 1.5 den 6'ya artarken analit adsorpsiyonu (özellikle pH 3 den sonra hızla) artmış; buna karşılık pH 6–7 arasında çok az değişmiştir. Bunu sonucunda tüm deneyler pH 6 da yapılmıştır.

Benzer bir eğilim lastik parçalarının Cu(II) iyonlarını alımını araştıran Al-Asheh and Banat tarafından da gözlenmiştir (Al-Asheh vd., 2000). Onlar bu sonucu, pH değerlerindeki de-

ğişimin bir sonucu olarak gerçekleşen lastik yüzeyindeki yük değişimine bağlamışlardır. Onlara göre düşük pH değerlerinde, pozitif yüklü lastik yüzeyleri ve katyonlar arasında elektrostatik itme oluşmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise lastik yüzeyindeki hidrojen iyonları yerine metal iyonları gelmekte bu da adsorpsiyon oranını arttırmaktadır.

Başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun etkisi

Tüm başlangıç konsantrasyon değerlerinde Cu(II)'nin lastik parçaları tarafından adsorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. 1 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda adsorbe edilen miktar 0.0951 mg g⁻¹ (%99.8) iken, 50 mg L⁻¹ konsantrasyonunda bu değer 1.5152 mg g⁻¹ (%33.0)'ye yükselmiştir. Yüksek başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyona elverişli alanlar daha az olmakta ve bunun sonucunda adsorpsiyon yüzdesi başlangıç konsantrasyonuna bağlı kalmaktadır. Sabit bir adsorben miktarı için varolan toplam adsorpsiyon alanları kısıtlı kalmakta, hemen hemen aynı miktar adsorbe edilmekte, başlangıç konsantrasyonunda artış olmasına rağmen adsorpsiyon yüzdesi düşmektedir.

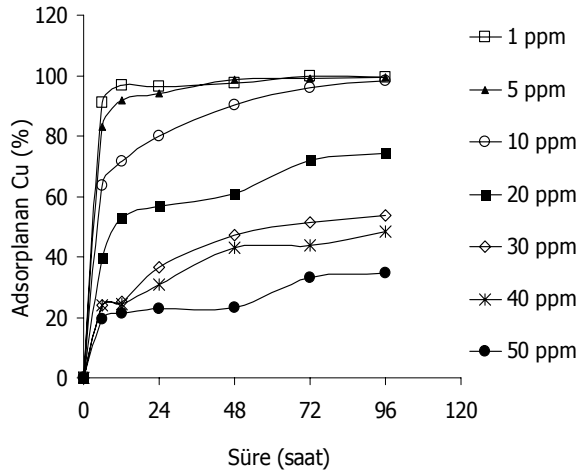


Şekil 1. Farklı Cu(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından bakırın adsorpsiyonuna pH'nin etkisi. Atık lastik miktarı: 1g/100 mL; denge süresi: 72 saat

Temas süresinin etkisi

Şekil 2 farklı bakır konsantrasyonlarında lastik parçaları tarafından bakırın uzaklaştırılmasında temas süresinin etkisini göstermektedir. Bütün başlangıç konsantrasyonları için bakırın uzak-

laştırılması temas süresi arttıkça artmakta ve 72 saatte dengeye ulaşmaktadır. Düz ve dengeye ulaşan eğriler metal iyonlarının adsorbent yüzeyinde tek bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca erken dönemlerde gerçekleşen yüksek bakır adsorpsiyonunun öncelikle lastik yüzeylerinde gerçekleştiğini düşündürmektedir. Şekil 2 ayrıca başlangıç metal iyon konsantrasyonu artarken metal iyon adsorpsiyonunda arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar bu çalışmadaki başlangıç konsantrasyonlarından farklı konsantrasyon değerleri kullanan Al-Asheh ve Banat'ın sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir (Al-Asheh vd., 2000).



Şekil 2. Farklı Cu(II) iyon konsantrasyonlarında atık lastik tarafından bakırın adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. pH 6 Atık lastik miktarı: 1g/100 mL

Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, katı sorbentin birim ağırlığı tarafından adsorplanan miktar ile dengede çözeltide kalan çözünen miktarı arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin, metal iyonlarının farklı malzemeler tarafından kısa dönem ve tek komponent adsorpsiyonunu tanımlamak için uygun oldukları gösterilmiştir (Altundogan vd., 2005 - Erdem vd., 2004). Bundan dolayı lastik parçalarının adsorpsiyon kapasitesini araştırmak için bu denge modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. İzoterm denklemlerinin uygulanabilirliği R^2 korelasyon katsayılarına bakılarak değerlendirilmiştir.

Langmuir modeli

En sık kullanılan denklemlerden birisi olan Langmuir denklemi genellikle aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1)$$

Burada C_e çözeltide kalan Cu(II)'nin denge konsantrasyonu (mg L^{-1}), q_e ise denge durumunda adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen Cu(II) miktarıdır (mg g^{-1}). Q_0 ve b Langmuir sabitleridir. Langmuir denklemi maksimum adsorpsiyon Q_0 (mg g^{-1}) ve adsorpsiyonun enerji parametresi olan b (L mg^{-1})'nin hesaplanmasında kullanılabilir. $C_e/q_e - C_e$ grafiğindeki eğim ve kayım değerlerinden b ve Q_0 değerleri saptanabilir. Langmuir izoterm sabitlerinin hesaplanan değerleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Bakır için izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

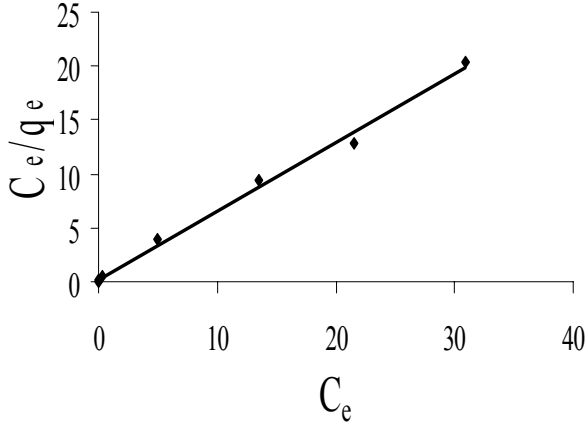
Cu (II)			
Langmuir izotermi	Q_0 (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2
	1.5684	2.8916	0.9941
Freundlich izotermi	k_F	$1/n$	R^2
	0.7684	0.2707	0.9195

Şekil 3'te görülen doğru Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanabilirliğini göstermekte ve sorbentin dış yüzeyindeki bakırın tek tabakalı oluşumuna işaret etmektedir. Doğrusal olan bu şekil, çalışılan adsorbent için Langmuir modelinin uygulanabilirliğini de göstermektedir.

Hesaplanan b değeri, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını tahmin etmekte kullanılan boyutsuz ayırma faktörü R_L 'nin hesaplanmasında kullanılmıştır. R_L aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2)$$

Burada C_0 Cu(II)'nin başlangıç konsantrasyonu (ppm) ve b ise Langmuir adsorpsiyon denge sabitidir ($L\ mg^{-1}$). Tablo 2 hesaplanan sonuçları vermektedir. Tüm durumlarda R_L değerleri 0 ve 1 arasındadır, bu da Cu(II) 'nin lastik parçalarınca adsorpsiyonunun uygunluğunu göstermektedir.



Şekil 3. Bakır için Langmuir adsorpsiyon izotermi

Tablo 2. Langmuir denkleminde hesaplanan R_L değerleri

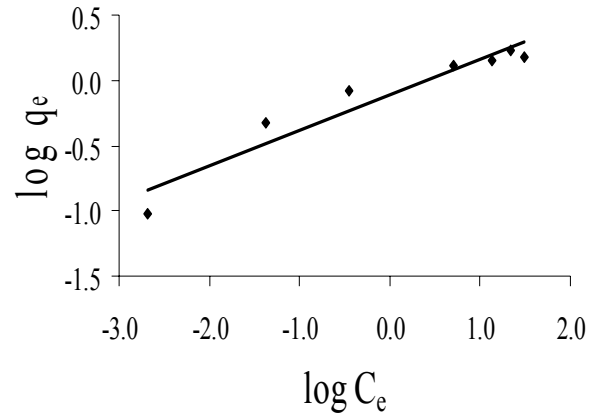
Bakır başlangıç konsantrasyonu ($mg\ L^{-1}$)	R_L değerleri
1	0.2570
5	0.0647
10	0.0334
20	0.0170
30	0.0114
40	0.0086
50	0.0069

Freundlich modeli

Freundlich izotermi düşük konsantrasyonlar için uygun bir sayısal denklemdir. Freundlich izoterm modelinin doğrusal formu aşağıdaki gibidir:

$$\log q_e = \log k_F + (1/n) \log C_e \quad (3)$$

burada C_e ve q_e daha önce bahsedilen anlamlarına sahiptir; k_F ve $1/n$ ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren sabitlerdir. $1/n$ 'nin 1'in altındaki değerler Langmuir-tipi izotermi uygunluğunu göstermektedir (Tsai vd., 2005). Şekil 4'te gösterilen $\log q_e - \log C_e$ grafiği k_F ve $1/n$ değerlerinin lineer regresyonun eğim ve kayım değerlerinden hesaplanmasına imkan vermektedir. Birden küçük olan $1/n$ değerleri düşük denge konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesinin çok az bir düzeyde baskılandığını göstermektedir.



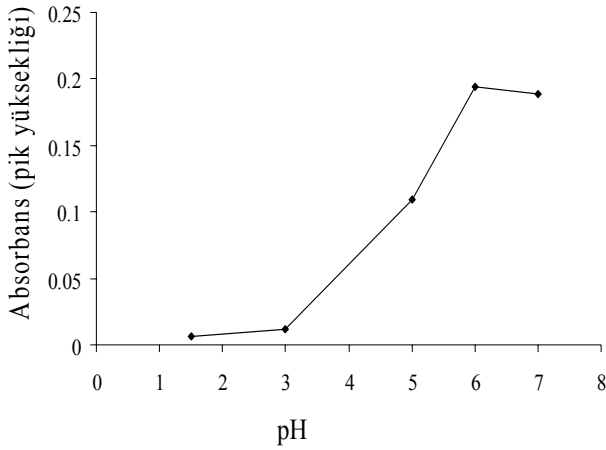
Şekil 4. Bakır için Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanan değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1 Langmuir ve Freundlich modellerinin sonuçlarını bir arada vermektedir. Bu sonuçlar deneysel data ile Langmuir modeli arasında yüksek düzeyde bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak Langmuir modeli Freundlich modeline göre deneysel dataya daha iyi bir uyum göstermektedir.

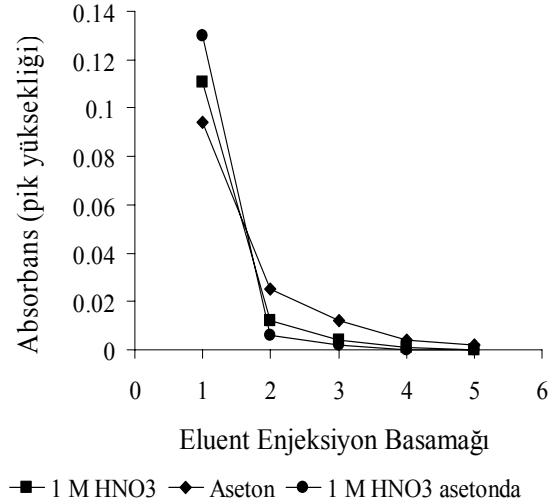
Akışa enjeksiyon metodunun sonuçları Bakır adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Atık lastik parçaları üzerinde bakırın adsorpsiyonuna pH'nın etkisinin belirlenmesi amacıyla kolondan sırasıyla pH 1.5; 3; 5; 6 ve 7 olan 5'er mL $1\ mg\ L^{-1}$ bakır çözeltisi geçirilmiştir.

Bakırın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi Şekil 5'de verilmiştir. Kantitatif adsorpsiyon pH 6'da gözlenmiştir.



Şekil 5. Atık lastikler üzerinde Cu'ın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (Numune: 5 mL 1.0 mg L^{-1} Cu, Atık lastik: 68.6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent 500 μL aseton-da hazırlanmış 1M HNO₃, eluent akış hızı: 20 rpm.)



Şekil 6. Eluent tipinin belirlenmesi (Numune: 5 mL 1.0 mg L^{-1} Cu, Atık lastik: 68.6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent 500 μL aseton-da hazırlanmış 1M HNO₃, eluent akış hızı: 20 rpm.)

Bakırın geri kazanımına eluentin etkisi

Kolon üzerinde adsorplanan bakırın elue edilebilmesi için 1 M HNO₃, aseton ve aseton-da hazırlanmış 1 M HNO₃ eluent olarak kullanılmıştır. En iyi elusyon aseton-da hazırlanmış 1 M HNO₃ ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6).

Eluent hacminin etkisi

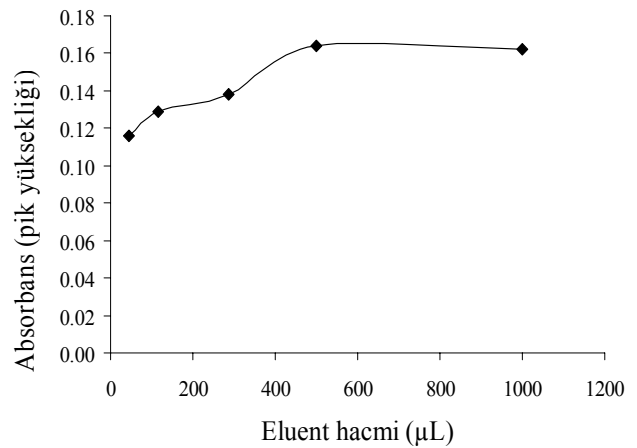
Bakırın geri kazanılmasında eluent hacminin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 46 μL , 116 μL , 288 μL , 500 μL ve 1000 μL eluent hacimlerinde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Şekil 7'den görüldüğü üzere $\geq 500 \mu\text{L}$ eluent hacminde en yüksek absorban değerine ulaşılmıştır.

Eluent akış hızının etkisi

Eluent akış hızı çalışmaları için 500 μL , aseton-da hazırlanmış 1 M HNO₃ ile 20, 40, 60, 80, 100 rpm'de denemeler yapılmıştır. Eluent akış hızı etkisi Şekil 8'de verilmiştir. Maksimum sinyal pompa hızı 60 rpm de elde edilmiştir.

Numune akış hızının etkisi

Numune akış hızı sonuçları Şekil 9'da verilmiştir. Numune akış hızı 20–100 rpm pompa hızlarında arasında (0.64–2.99 mL dk⁻¹) tutularak kolon üzerinde bakırın adsorpsiyonu araştırılmıştır.

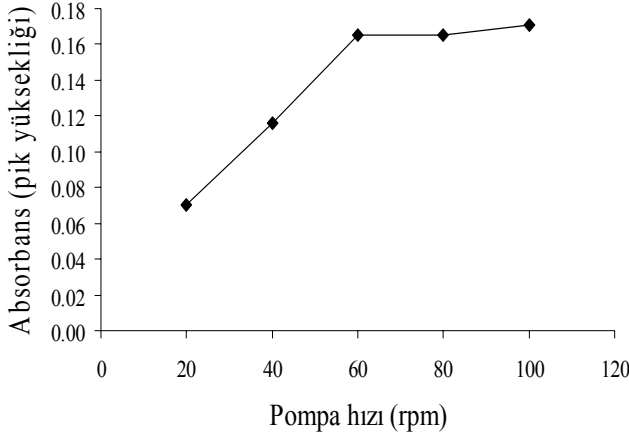


Şekil 7. Eluent hacminin belirlenmesi (Numune: 5 mL 1.0 mg L^{-1} Cu, Atık lastik: 68.6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent aseton-da hazırlanmış 1M HNO₃, eluent akış hızı: 20 rpm.)

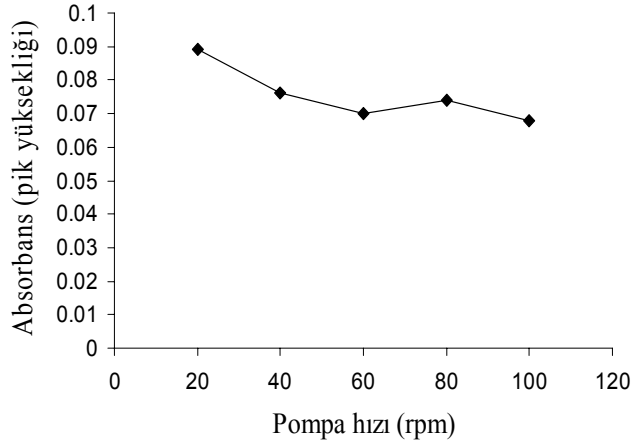
Şekilden görüldüğü gibi numune akış hızı düşürüldüğünde absorban değerleri de düşmektedir. Bu nedenle numune akış hızı deneyler sırasında 60 rpm (1.98 mL dk⁻¹) olarak bulunmuştur.

Numune hacminin bakır adsorpsiyonuna etkisi

Ön-zenginleştirme gerektiren gerçek numunelerin analizinde yüksek zenginleştirme faktörlerini



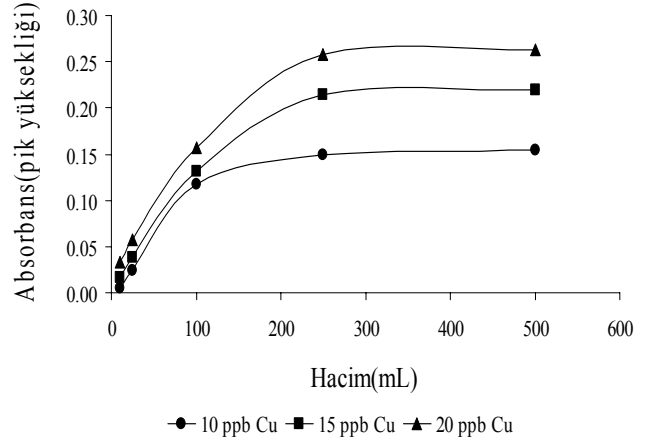
Şekil 8. Eluent akış hızının etkisi (Numune: 5 mL 1.0 mg L^{-1} Cu, Atık lastik: 68.6 mg; numune akış hızı: 20 rpm; 45 sn; eluent asetonunda hazırlanmış 1M HNO_3 .)



Şekil 9. Numune akış hızının belirlenmesi (Numune: 5 mL 1.0 mg L^{-1} Cu, Atık lastik: 68.6 mg; 45 sn; eluent 500 μL asetonunda hazırlanmış 1M HNO_3 , eluent akış hızı: 60 rpm.)

elde etmek için en önemli faktörlerden birisi numune hacmidir. Numune hacminin bakır adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 10, 25, 100, 250 ve 500 mL'lik 10, 15 ve 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonlarında bakır çözeltileri kolondan geçirilmiştir. Şekil 10'dan görüldüğü gibi çalışılan bütün bakır konsantrasyonlarında kolondan geçirilen 250 mL çözelti hacminde en yüksek absorbans değerleri elde edilmiştir.

Geri kazanımlar 500 μL asetonunda hazırlanmış 1 M HNO_3 ile gerçekleştirilmiştir. Böylece zenginleştirme faktörü 500 olarak elde edilmiştir.



Şekil 10. Farklı konsantrasyonlarda ve hacimlerde bakırın zenginleştirilmesi (Numune: 10, 15, 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu, Atık lastik: 68.6 mg, numune akış hızı: 60 rpm, 45 sn, eluent 500 μL asetonunda hazırlanmış 1M HNO_3 , eluent akış hızı: 60 rpm.)

Bu veriler ışığında kalibrasyon denklemi $A = 0.0108 [\text{Cu} (\mu\text{g L}^{-1})] + 0.0453$ elde edilmiştir. A, pik yüksekliği cinsinden absorbansı göstermektedir. Korelasyon katsayısı, $R^2 = 0.9887$ olarak bulunmuştur ($n=3$). 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ bakır için metodun relatif standart sapması %2.9; belirleme değeri (LOD) 0.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ (3σ ; $N=8$ kriterine göre) olarak bulunmuştur. Buna göre, tayin limiti (LOQ) 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cu dır.

HPS (High Purity Standards Certified Wastewater) referans atık su örneğinde bulunan bakırın tayini için üç ayrı ölçüm yapılmıştır. Sertifika değeri $25.0 \pm 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ iken bulunan değer $24.7 \pm 0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ ve geri kazanım % 98.8 ± 1.1 dir.

Sonuçlardan anlaşıldığı gibi akış enjeksiyon yöntemi-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak atık lastik üzerinde bakırın zenginleştirilmesi başarı ile sağlanmıştır.

Sonuçlar

Bu çalışma atık lastiklerin sulu çözeltilerden Cu(II)'nin adsorpsiyonunda kullanılabilirlik etkili bir adsorbent olduğunu göstermiştir. Cu(II)'nin adsorpsiyonu pH'a bağlıdır ve en iyi sonuçlar pH 6 değerinde elde edilmiştir. Denge adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich

modelleri tarafından tanımlanmıştır. Langmuir modeli deneysel verilere Freundlich modeline göre çok daha iyi uymuştur.

Akış enjeksiyon-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldığında, numune akış hızı artırılarak zamandan tasarruf edilmiş, kontaminasyonlar minimuma indirgenerek blank değerleri düşürülmüş, yüksek numune/eluent hacim oranlarından son derece yüksek zenginleştirme oranlarına ulaşılmış ve tayinler kısa zamanda yapılabilmektedir. Yapılan uygulamada, eluent hacmi 500 µL' ye kadar düşürülerek kullanılan kimyasal madde miktarı azaltılmış, sistemden 250 mL numune geçirildiğinde önzenginleştirme faktörü 500' e kadar arttırılmıştır.

Bu metot ile hem madde hem de hız bakımından avantaj sağlamanın yanında diğer elementlerden dolayı oluşabilecek girişimlerin etkisi de minimuma indirgenmiştir.

Atık lastikler belirleme sınırının altında Cu içermektedir. Ayrıca kolay ve bol miktarda bulunması ve ucuz olması gibi avantajlara sahiptir. Deneylerden elde edilen sonuçlar atık lastiklerin hem analitik amaçlarla hem de çeşitli numunelerden tayin edilen elementlerin hızla ve kolayca uzaklaştırılabilmesi için uygun bir malzeme olduğunu göstermiştir.

Kaynaklar

- Al-Asheh, S., Banat, F., (2000). Adsorption of copper ions onto tyre rubber, *Adsorption Science and Technology*, **18**, 685–700.
- Altundogan, H. Soner, (2005). Cr(VI) removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp, *Process Biochem*, **40**, 1443–1452.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, **33**, 2469–2479.
- Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., (2002). Activated carbon developed from a rapidly renewable biosource for removal of Cadmium (II) and Nickel (II) ions from diluted aqueous solutions, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **41**, 180–189.
- Benito, Y., Ruiz, M.L., (2002). Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater, *Desalination*, **142**, 229–234.
- Bereket, G., Aroguz, A.Z., Ozel, M.Z., (1997). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **187**, 338–343.
- Corapcioglu, M.O., Huang, C.P., (1987). The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Research*, **21**, 1031–1044.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid Interface Science*, **280**, 309–314.
- Gunasekara, A.S., Donovan, J.A., Xing, B., (2000). Ground discarded tires remove naphthalene, toluene, and mercury from water, *Chemosphere*, **41**, 1155–1160.
- Gupta, V.K., Jain, C.K., Imran, A., Sharma, M., Saini, V.K., (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste, *Water Research*, **37**, 4038–4044.
- Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M., Lu, M.G.Q., (2001). Adsorption kinetics for the removal of Chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tires and sawdust, *Chemical Engineering Journal*, **84**, 95–105.
- Kannan, N., Rengasamy, G., (2005). Comparison of cadmium ion adsorption on various activated carbons, *Water, Air, & Soil Pollution*, **163**, 185–201.
- Monser, L., Adhoum, N., (2002). Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium, and cyanide from wastewater, *Separation & Purification Technology*, **26**, 137–146.
- Pontius, F.W., (1996). An update of the federal regs, *Journal of the American Water Works Association*, **88**, 36–46.
- Rengaraj, S., Yeon, K.H., Moon, S.H., (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, **87**, 273–287.
- Rowley, A.G., Husband, F.M., Cunningham, A.B., (1984). Mechanisms of metal adsorption from aqueous solutions by waste tire rubber, *Water Research*, **18**, 981–984.
- Selomulya, C., Meeyoo, V., Amal, R., (1999). Mechanism of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **74**, 111–122.

- Snoeyink, V.L., Walter, J., Weber, W.J., (1967). The surface chemistry of active carbon, *Environmental Science Technology*, 1, 228–234.
- Taty-Costodes, C.V., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A., (2003). Removal of Cd(II) and Pb(II) Ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of pinus sylvestris, *Journal of Hazardous Materials*, **B105**, 121–142.
- Tsai, W.T., Hsien, K.J., Chang, Y.M., Lo, C.C., (2005). Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth, *Bioresource Technol*, 96, 657–663.
- Velasquez, E., (2001). Reciclaje de Neumaticos: Una Gran Industria Dimension, *Revista del Colegio de Ingenieros y Agrimensores de Puerto Rico*, 15.
- Wan Ngah, W.S., Ab Ghani, S., Kamari, A., (2005). Adsorption behavior of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads, *Bioresource Technology*, **96**, 443-450.
- Williams, P.T., Besler, S., Taylor, D.T., (1990). The pyrolysis of scrap automotive tyres, *Fuel*, **69**, 1474 -1482.
- Wing, R.E., Doanc, W.H., Russell, C.R., (1975). Insoluble starch xanthate: use in heavy metal removal, *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 847.
- Yurlova, L., Kryvouchko, A., Kornilovich, B., (2002). Removal of Ni (II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, *Desalination*, 144, 255–260.