

**MANYETİK POLİ(DİVİNİL BENZEN-N-VİNİL İMİDAZOL)
[m-POLİ(DVB-VİM)] MİKROKÜRELERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR
METAL İYONLARI ADSORPSİYONUNUN
FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

EMEL DEMİRBEL



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK POLİ(DİVİNİL BENZEN-N-VİNİL İMİDAZOL)
[m-POLİ(DVB-VIM)] MİKROKÜRELERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL
İYONLARI ADSORPSİYONUNUN FİZİKOKİMYASAL
PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Emel DEMİRBEL

Yrd. Doç. Dr. Ali KARA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2011
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Emel DEMİRBEL tarafından hazırlanan "Manyetik poli(divinil benzen-N-vinil imidazol) [m-poli(DVB-VIM)] mikrokürelerinin sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden ağır metal iyonları adsorpsiyonunun fizikokimyasal parametrelerinin araştırılması" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ali KARA

Başkan : Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ
U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali KARA
U.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı İmza

Üye : Doç. Dr. Nalan IŞIK TEKİN
K.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Kadri ARSLAN
Enstitü Müdürü

.... / /

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum tüm eserleri kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

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

Emel DEMİRBEL
İmza

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİK POLİ(DİVİNİL BENZEN-N-VİNİL İMİDAZOL) [m-POLİ(DVB-VİM)]
MİKROKÜRELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU
ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARI ADSORPSİYONUNUN
FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Emel DEMİRBEL

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ali KARA

Sunulan çalışmada; manyetik poli(divinil benzen-N-vinil imidazol) [m-poli(DVB-VİM)] mikroküreleri Fe_3O_4 nanopartikül varlığında süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenerek ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanıldı. m-poli(DVB-VİM) mikroküreleri elementel analiz, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm testi, şişme testi, yoğunluk ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve manyetizma ölçümleri ile karakterize edildi. m-poli(DVB-VİM) mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı $29.47 \text{ m}^2/\text{g}$, boyut dağılımı 53-212 μm , şişme oranı %44 ve ortalama Fe_3O_4 içeriği %10,2 olarak belirlendi. Mikrokürelerin yapısındaki VİM miktarı 3,021 mmol/g polimer olarak bulundu. Bu durum m-poli(DVB-VİM) mikrokürelerinin manyetik olduğunu ve N-vinil imidazol ligantının polimerik yapıya girdiğini göstermektedir.

Elde edilen mikrokürelerin ağır metal iyonları uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmak için; Cr(VI), Ni(II), Zn(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonları örnek iyon olarak kullanıldı. Mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili parametrelerden pH, başlangıç ağır metal iyonu konsantrasyonu, sıcaklık, zaman ve adsorban miktarı etkisi incelendi. Maksimum uzaklaştırma Cr(VI) iyonları için pH 2,0'de; Cu(II) iyonları için pH 5,0'te; Zn(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonları için pH 6,0'da gözlemlendi. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelendi ve sıcaklığın 4°C 'den 65°C 'ye çıkarılmasıyla ağır metal iyonları adsorpsiyonunun arttığı gözlemlendi.

m-poli(DVB-VİM) mikrokürelerinin 100 ppm konsantrasyonda ve 65°C 'deki adsorpsiyon kapasitesi Cu(II), Cr(VI), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 52,90 mg/g, 46,85 mg/g, 45,01 mg/g, 23,07 mg/g ve 22,39 mg/g olarak belirlendi. Bu durum sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarını uzaklaştırılmasında m-poli(DVB-VİM) mikrokürelerinin etkili olduğunu göstermektedir. Kütle bazında ilgi sırası $\text{Cu(II)} > \text{Cr(VI)} > \text{Pb(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)}$ şeklindedir. Adsorpsiyon kinetikleri incelenerek mevcut sistem için 4, 25, 45 ve 65°C 'de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanabilirlik test edildi. Denge verileri Langmuir modeline uygun bulundu. Ayrıca yalancı (pseudo) 1. derece, yalancı (pseudo) 2. derece

ve partikül içi difüzyon modelleri de adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde kullanıldı. Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler hesaplanarak sıcaklık etkisi belirlendi. Bu çalışmada adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlendi. Manyetik mikrokürelerin rejenerasyonu Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) için 0,1 M HNO₃; Cr(VI) için 1 M NaOH kullanılarak gerçekleştirildi. Aynı manyetik mikroküreler kullanılarak adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 10 kez tekrarlandı ve ağır metal iyon kapasitesinde önemli bir değişim gözlenmedi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal iyonları, manyetik polimerler, divinil benzen, N-vinil imidazol

2011, xiii + 121 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC POLY(DIVINYLBENZENE-N-VINYL IMIDAZOLE) [m-POLY(DVB-VIM)] MICROBEADS AND INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF HEAVY METAL IONS ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Emel DEMİRBEL

Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ali KARA

In present study, magnetic poly(divinyl benzene-N-vinyl imidazole) [m-poly(DVB-VIM)] microbeads were synthesized by suspension polymerization technique in the presence of magnetite Fe_3O_4 nano-powder and used for heavy metal ions removal studies. m-poly(DVB-VIM) microbeads were characterized by elemental analysis, N_2 adsorption-desorption isotherm tests, swelling studies, density measurements, scanning electron microscope (SEM) and magnetism measurements. The specific surface area of the m-poly(DVB-VIM) beads was found to be $29.47 \text{ m}^2/\text{g}$ with a size range of $53\text{-}212 \mu\text{m}$ in diameter and the swelling ratio was 44%. The average Fe_3O_4 content of the resulting m-poly(DVB-VIM) microbeads was 10,2%. The incorporation of the VIM was found $3,021 \text{ mmol/g}$ polymer. It was determined that m-poly(DVB-VIM) microbeads are magnetic and the ligand N-vinyl imidazole was inserted into the polymer structure.

Cr(VI), Ni(II), Zn(II), Pb(II) and Cu(II) ions were used as model species to investigate the usability of the obtained microspheres in heavy metal removal. Effects of pH, initial heavy metal ions concentration, temperature, contact time and adsorbent dosage were investigated as the effective parameters on the adsorption capacities of the microspheres. Maximum uptake was obtained for Cr(VI) ions at pH 2,0; Cu(II) ions at pH 5,0; Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions at pH 6,0. The effect of temperature on the adsorption was studied and the adsorption of heavy metal ions was increased with the rise in temperature from 4 to 65°C .

The adsorption capacities of the m-poly(DVB-VIM) beads for Cu(II), Cr(VI), Pb(II), Ni(II) and Zn(II) were found $52,90 \text{ mg/g}$, $46,85 \text{ mg/g}$, $45,01 \text{ mg/g}$, $23,07 \text{ mg/g}$ and $22,39 \text{ mg/g}$, respectively at 100 ppm and 65°C . In other words m-poly(DVB-VIM) beads were found to efficiently remove heavy metal ions from aqueous solutions. The affinity order on mass basis is $\text{Cu(II)} > \text{Cr(VI)} > \text{Pb(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)}$. Adsorption kinetics have been tested and the applicability of the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms for the present system have been tested at 4, 25, 45 and 65°C . Equilibrium data agreed well with the Langmuir model. Also pseudo-first-order, pseudo-second

order and intraparticle diffusion models were used to describe the adsorption kinetics. The study of temperature effect was quantified by calculating various thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy and entropy changes. In this study, adsorption process was endothermic in nature and spontaneous. Regeneration of the magnetic microbeads was easily performed with 0,1 M HNO₃ for Cu(II), Pb(II), Ni(II) and Zn(II); 1 M NaOH for Cr(VI). Adsorption-desorption cycles were performed ten-times by using same magnetic microbeads and any noticeable loss was not determined.

Key Words: Adsorption, heavy metal ions, magnetic polymers, divinyl benzene, N-vinyl imidazole

2011, xiii + 121 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanması süresince yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali KARA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda yararlandığım cihaz ve malzemelerin sağlandığı, 2010-26 ve 2011-35 nolu proje desteğinden dolayı UÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimine ve bu olanağı sağlayan yetkililere teşekkür ederim.

İlgisi ve güler yüzünden dolayı Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ'ye, bilime olan sevgisiyle akademik yaşamımda bana örnek olan ve beni destekleyen Arş. Gör. Dr. Bilgen OSMAN'a, gösterdiği yakın ilgiden dolayı Arş. Gör. Dr. Beyhan ERDEM'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarına katkıda bulunan tüm Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlilerine teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, sevgi ve imkânlarını esirgemeyen, bana her zaman destek olan canım AİLEME sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmalarım esnasında bana destek olan arkadaşlarım Şener ŞENOL'a ve Elvan ER'e teşekkür ederim.

Emel DEMİRBEL

.... / /

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Polimerler	3
2.1.1. Polimerlerin sentezi	4
2.1.1.1. Katılma (Zincir) polimerizasyonu	4
2.1.1.2. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyonu	4
2.1.2. Polimerizasyon yöntemleri	5
2.1.2.1. Kütle (Blok) polimerizasyonu	5
2.1.2.2. Emülsiyon polimerizasyonu	6
2.1.2.3. Çözelti polimerizasyonu	8
2.1.2.4. Süspansiyon polimerizasyonu	9
2.2. Adsorpsiyon	10
2.2.1. Adsorpsiyon türleri	11
2.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	11
2.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	11
2.2.1.3. İyonik adsorpsiyon	12
2.2.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	13
2.2.3. Adsorpsiyon izotermi	16
2.2.3.1. Langmuir izotermi	17
2.2.3.2. Freundlich izotermi	19
2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği	20
2.2.4.1. Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik model	21
2.2.4.2. Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model	21
2.2.4.3. Partikül içi difüzyon modeli	22
2.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği	22
2.3. Ağır Metaller	23
2.3.1. Krom	25
2.3.1.1. Genel Özellikleri	25
2.3.1.2. Kullanım alanları	26
2.3.1.3. Kromun biyolojik etkisi	26
2.3.2. Bakır	27
2.3.2.1. Genel özellikleri	27
2.3.2.2. Kullanım alanları	27
2.3.2.3. Bakırın biyolojik etkisi	28
2.3.3. Kurşun	29
2.3.3.1. Genel özellikleri	29
2.3.3.2. Kullanım alanları	29
2.3.3.3. Kurşunun biyolojik etkisi	30
2.3.4. Nikel	32

2.3.4.1. Genel özellikleri	32
2.3.4.2. Kullanım alanları	32
2.3.4.3. Nikelin biyolojik etkisi	32
2.3.5.Çinko	33
2.3.5.1. Genel özellikleri	33
2.3.5.2. Kullanım alanları	33
2.3.5.3. Çinkonun biyolojik etkisi	34
2.4. Polimerik adsorbanlar	35
2.4.1. Polimerik şelatlayıcı adsorbanlar	36
2.4.2. N-vinil imidazol (VIM)	39
2.4.3. Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılan şelatlayıcı polimerik adsorbanlar	40
2.5. Manyetik polimerler	43
2.5.1. Manyetit (Fe ₃ O ₄)	44
2.5.2. Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılan manyetik polimerik adsorbanlar	45
3. MATERYAL ve YÖNTEM	51
3.1. Materyal	51
3.2. Yöntem	51
3.2.1. Manyetik-poli(divinil benzen-n-vinil imidazol)[m-poli(DVB-VIM)] mikrokürelerinin sentezi	51
3.2.2. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin karakterizasyonu	53
3.2.2.1. Elementel analiz	53
3.2.2.2. Boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi analizi	53
3.2.2.4. Yüzey morfolojisi analizi	53
3.2.2.5. Şişme testi	54
3.2.2.6. Manyetizma analizi	54
3.2.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine ağır metal iyonları adsorpsiyonu	54
3.2.3.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması	54
3.2.3.2. Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	55
3.2.3.3. Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi	55
3.2.3.4. Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	56
3.2.3.5. Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi	56
3.2.3.6. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi	57
3.2.3.7. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinden Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları desorpsiyonu ve polimerin tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi	57
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	59
m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri	59
m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin karakterizasyonu	60
4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri	60
4.2.2. Elementel analiz	62

4.2.3. Şişme testi	62
4.2.4. Manyetik özelliklerin analizi	62
4.2.5. Boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi analizi	64
4.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere ağır metal iyonu adsorpsiyonu ve iyonların desorpsiyonu	65
4.3.1. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu	65
4.3.1.1. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	65
4.3.1.2. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi	66
4.3.1.3. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	67
4.3.1.4. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi	68
4.3.2. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cu(II) iyonu adsorpsiyonu	69
4.3.2.1. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	69
4.3.2.2. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi	70
4.3.2.3. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	71
4.3.2.4. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi	72
4.3.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Pb(II) iyonu adsorpsiyonu	73
4.3.3.1. Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	73
4.3.3.2. Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi	74
4.3.3.3. Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	75
4.3.3.4. Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi	76
4.3.4. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Ni(II) iyonu adsorpsiyonu	77
4.3.4.1. Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	77
4.3.4.2. Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi	78
4.3.4.3. Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	79
4.3.4.4. Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi	80
4.3.5. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Zn(II) iyonu adsorpsiyonu	81
4.3.5.1. Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	81
4.3.5.2. Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi	82
4.3.5.3. Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	83
4.3.5.4. Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi	83
4.4. Adsorpsiyon izotermeleri	84
4.5. Adsorpsiyon kinetiği	86
4.5.1. Cr(VI) iyonu adsorpsiyon kinetiği	87
4.5.2. Cu(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği	88
4.5.3. Pb(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği	89
4.5.4. Ni(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği	90
4.5.5. Zn(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği	91
4.6. Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun aktivasyon enerjileri	92
4.7. Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun termodinamik analizi	92
4.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanım	94
5. SONUÇ	95

KAYNAKLAR	97
EKLER	106
EK 1	107
EK 2	115
EK 3	118
ÖZGEÇMİŞ	121

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

C_e	Denge derişimi (mg/L)
C_o	Başlangıç derişimi (mg/L)
k_1	Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k_2	Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti ((g/mg)/dk)
k_{dif}	Partikül içi difüzyon katsayısı ((mg/g) dk ^{1/2})
K_F	Freundlich izoterm sabiti (mg/g) (L/mg) ^{1/n}
K_L	Langmuir izoterm sabiti (mL/mg)
n	Heterojenlik faktörü
q_e	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R^2	Regresyon katsayısı
R_L	Boyutsuz ayırma faktörü
rpm	Devir / Dakika
ΔG°	Gibss serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol K)
t	Zaman (dk)

Kısaltmalar

Açıklama

AIBN	2,2'-Azobisisobütironitril
DVB	Divinil benzen
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmeli Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
PVAL	Poli(vinil alkol)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
VIM	N-vinil imidazol

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa	
Şekil 2.1.	Zincir şekillerine göre polimerler	3
Şekil 2.2.	N-vinil imidazol'un yapısı	40
Şekil 2.3.	Manyetik mikrokürelerin yapılarına göre şematik gösterimi	43
Şekil 2.4.	Manyetit	44
Şekil 2.5.	Manyetitin ters spinel kristal yapısı	45
Şekil 2.6.	m-ko-poli(MMA-DVB-GMA)-EDA manyetik polimerinin yapısı	46
Şekil 2.7.	MAC monomeri	46
Şekil 2.8.	Manyetik bistiyoüre/tiyoüre/glutaraldehit reçinesinin yapısı	47
Şekil 2.9.	HMDA-m-PMMA yapısı	48
Şekil 2.10.	Terminal trimetoksilil gruplu poli(1-vinilimidazol)	49
Şekil 2.11.	Etilendiamin taşıyan manyetik polimetil metakrilatın kimyasal yapısı	49
Şekil 2.12.	m-poli(EGDMA-MAH) polimerinin yapısı	50
Şekil 4.1.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin fotoğrafı	59
Şekil 4.2.	m-poli(DVB-VIM) polimerinin kimyasal yapısı	60
Şekil 4.3.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin SEM görüntüleri	61
Şekil 4.4.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin ESR spektrumu	64
Şekil 4.5.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi	65
Şekil 4.6.	Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi	66
Şekil 4.7.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi	68
Şekil 4.8.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	69
Şekil 4.9.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi	70
Şekil 4.10.	Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi	71
Şekil 4.11.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi	72
Şekil 4.12.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	73
Şekil 4.13.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi	74
Şekil 4.14.	Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi	75
Şekil 4.15.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi	76
Şekil 4.16.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	77
Şekil 4.17.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi	78
Şekil 4.18.	Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi	79

Şekil 4.19.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi	80
Şekil 4.20.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	81
Şekil 4.21.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi	81
Şekil 4.22.	Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi	82
Şekil 4.23.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi	83
Şekil 4.24.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa	
Çizelge 2.1.	R_L değerlerinin sınıflandırılması	19
Çizelge 2.2.	İçme sularında müsaade edilen maksimum metal konsantrasyonları	24
Çizelge 2.3.	Asit ve bazların Pearson sınıflandırması	38
Çizelge 2.4.	Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılan şelatlayıcı polimerik adsorbanlar ve adsorpsiyon kapasiteleri	40
Çizelge 3.1.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin polimerizasyon reçetesi ve koşulları	52
Çizelge 4.1.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin fiziksel özellikleri	64
Çizelge 4.2.	m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve	
Çizelge 4.3.	Freundlich izoterm parametreleri	85
	m-poli(DVB-VIM) mikroküresine Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	87
Çizelge 4.4.	m-poli(DVB-VIM) mikroküresine Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	88
Çizelge 4.5.	m-poli(DVB-VIM) mikroküresine Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	89
Çizelge 4.6.	m-poli(DVB-VIM) mikroküresine Ni(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	90
Çizelge 4.7.	m-poli(DVB-VIM) mikroküresine Zn(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	91
Çizelge 4.8.	Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun aktivasyon enerjileri	92
Çizelge 4.9.	m-poli(DVB-VIM) mikroküreleriyle Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda kullanılan sıcaklıklar için elde edilen ΔH° ve ΔS° değerleri	93
Çizelge 4.10.	m-poli(DVB-VIM) mikroküreleriyle ağır metal iyonları adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen ΔG° değerleri	94

1.GİRİŞ

Günümüzde hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve yaşam biçimlerindeki değişmeye paralel olarak ortaya çıkan atıklar ve bu atıklardan kaynaklanan çevre sorunları ekolojik dengeye zarar verecek küresel bir boyut kazanmıştır. Bu çevre sorunlarından biri olan ağır metaller (bakır, kurşun, çinko, mangan, nikel, civa, kadmiyum, demir, krom vb.) denizde, toprakta ve endüstriyel sularda var olan başlıca kirleticilerdir. Madencilik, matbaacılık, fungusitler, kaplama, boya pigmentleri, piller, metalurjik prosesler, otomobil emisyonları, tabakhaneler, petrokimya ve alaşım endüstrisi gibi birçok değişik kaynaktan çevreye verilmektedir (Ateş 2006, Gökağaçlı 2007). Doğal ve antropojenik yollarla çevreye yayılan çoğu ağır metal 0,1–0,3 mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda zehirlilik oluşturabilmekte; akut ve kronik etkilere neden olabilmektedir. Çünkü bu metal iyonları metabolik zehir ve enzim inhibitörleridir.

Biyolojik bozunma ile zararsız ürünlere dönüşmesi mümkün olmayan ağır metallerin düşük konsantrasyonlardaki zehirlilikleri ve biyobirikim eğilimleri kaygı vericidir. Bu nedenle ekolojik dengenin ve insan sağlığının korunması açısından; alıcı ortamlara deşarjından önce atık sulardan uzaklaştırılması için etkili metotlara ihtiyaç vardır. Literatürde bunun için birçok yöntem önerilmiştir. Kullanılan bu yöntemler: kimyasal çöktürme, doğal ve sentetik malzemelerle iyon değişimi, membran filtrasyonu (dializ, elektrodializ, ters osmoz), elektrobirikim, biyolojik arıtım, koagülasyon-topaklaştırma, yüzdürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve adsorpsiyondur (Zhou ve ark. 2009, Pustam ve Alexandratos 2010, Atia ve ark. 2008, Uğuzdoğan ver ark. 2010, Fu ve Wang 2011). Düşük konsantrasyonda çözülmüş metal iyonu içeren atıksuların arıtılmasında yetersiz kalan ya da yüksek maliyetli olan bu metal ayırma yöntemleri spesifik uygulamalar için uygundur ancak bazı sınırlılıkları vardır. Örneğin; sıvı-sıvı ekstraksiyonu tekrar uygulama gerektiren ikincil atıklarının çok miktarda oluşmasına neden olur. İyon değiştirici reçineler zayıf metal iyon seçiciliği ve kinetiği gösterebilmektedir (Pustam ve Alexandratos 2010). Ayrıca iyon değişimi düşük ağır metal konsantrasyonunda çok miktarda atıksuyun arıtımında kullanıldığında pahalı bir yöntem olmaktadır. Kimyasal çöktürme işleminde kimyasalların maliyeti, çoklu havuz konfigürasyonuna ihtiyaç duyulması, oluşan çamurun tasfiyesi ve ağır metal iyonu konsantrasyonu düşük

olduğunda yöntemin etkisiz olması önemli bir problem iken; yüksek osmotik basınç farklılığı ve yüksek maliyet ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Membran teknolojileri genel olarak; ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, işlem karmaşıklığı, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Kayacan 2007). Yüzdürme yöntemi de yüksek metal seçiciliği sağlamasına rağmen; yüksek kuruluş, bakım ve işletme maliyeti gibi dezavantajlara sahiptir (Fu ve Wang 2011). Genel olarak adsorpsiyona alternatif yöntemler; pahalı malzeme ve izleme sistemi, yüksek enerji ve reaktif ihtiyacı, yeni toksik atıkların oluşumu ve özellikle eser miktardaki bazı toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması için yetersiz kalması gibi önemli dezavantajlara sahiptir (Baran ve ark. 2007, Zhou ve ark. 2009). Bu sınırlılıklardan dolayı adsorpsiyon işlemi atık su sistemlerinde çözünmüş halde bulunan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında; yüksek etkinliği, kolay uygulanabilmesi, zaman alıcı olmaması, ekonomikliği, zengin adsorban çeşitliliği, çevre dostu olması ve düşük konsantrasyonlardaki atık suların uzaklaştırılması için geçerli bir yöntem olması nedeniyle diğer işlemlere alternatif bir metot olarak ortaya çıkmıştır.

İçinde bulunduğumuz endüstri toplumunun en önemli öğelerinden biri; polimerlerdir. Polimerlerin kullanım alanlarının artması; polimer bilimine hız kazandırmakta, bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaktadır. Reaktif polimerler sınıfına giren çeşitli fonksiyonel gruplara sahip çapraz bağlı gözenekli kopolimer mikroküreler pek çok ayırma işlemi için etkin maddelerdir ve adsorban olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ortamın karmaşık bileşimi nedeniyle zor olan kantitatif tayini ve spesifik uzaklaştırmayı sağlaması, bazı durumlarda elde edilen metal iyonlarının tekrar kullanımına imkan tanınması ve eser elementlerin zenginleştirilmesi için analitik süreçlere kolaylıkla katılabilmesi polimerik adsorbanlara olan ilgiyi arttırmaktadır. Şelatlayıcı polimerler ise; atıksu arıtımında metal iyonlarını seçici adsorbanlar olarak dikkat çekmektedir. Bu polimerler şelat yapıcı monomer ve polimerik matriksten oluşur. Şelatlayıcı polimerlerin metal iyonlarına karşı seçiciliği matrikse immobilize edilen ligantın yapısına bağlıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler

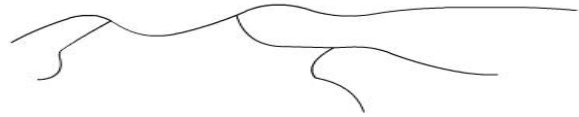
Polimerler ilk olarak 1920'li yıllarda Herrman Staudinger tarafından ortaya çıkarılmış ve geçen zaman içinde günlük yaşamımızın her aşamasında kullanılır hale gelmiştir. Polimer kelimesi Latince bir sözcük olup; çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros kelimelerinden türetilmiştir. Polimerler; çok sayıda aynı ya da farklı atomların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde birleşerek oluşturdukları uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı doğal veya sentetik bileşiklerdir. Polimerik yapılar kullanım amaçlarına göre; eczacılık, tarım, veterinerlik, biyomühendislik, çevre ve gıda endüstrisi gibi farklı alanlarda yer almaktadır.

Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleriyle olan etkileşimleri polimerin özelliklerinde belirleyici olmaktadır. Polimerler zincir şekillerine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Makromolekül içinde tekrarlayan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimer, ana zincir üzerinde dallanma olursa dallanmış polimer meydana gelir. Eğer polimer zincirleri kendi aralarında birbirleriyle belirli yerlerde bağlanmışsa böyle polimerlere de çapraz bağlı polimer denir.

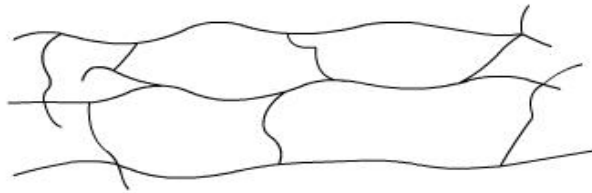
Doğrusal Polimerler



Dallanmış Polimerler



Çapraz Bağlı Polimerler



Şekil 2.1. Zincir şekillerine göre polimerler

2.1.1. Polimerlerin sentezi

Farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılarak farklı polimerler elde edilmektedir. 1929'da W.H.Carothers polimerleri; genel işleyiş mekanizmaları açısından iki grup altında toplamıştır:

- Katılma (Zincir) Polimerizasyonu
- Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

2.1.1.1.Katılma (Zincir) polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Bu yöntemde genellikle çift bağlar içeren; etilen [$\text{CH}_2=\text{CH}_2$], izobütilen [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$], akrilonitril [$\text{CNCH}=\text{CH}_2$], stiren [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$] vb. vinil monomerlerinin ve dienlerin polimerizasyonu söz konusudur (Saçak 2008, Kara 2004).

Katılma polimerizasyonu; serbest radikaller (benzoil peroksit, azobisisobütironitril) veya iyonlar (kasyon veya anyon) üzerinden gerçekleşir. Tüm bu katılma polimerizasyonu yöntemlerinde polimer zinciri çok kısa sürede (0,1 saniye) yüksek molekül ağırlığına ulaşır. Reaksiyonun başlamasından kısa süre sonra çok az ancak çok yüksek molekül ağırlıklı polimer bulunur. Ayrıca hiçbir ara ürün oluşmaz. Geçen süreyle monomer polimer dönüşümü artar ama polimer, monomerlerin aktif merkezlere ardı ardına hızla katılmasıyla bir anda oluştuğu için reaksiyon süresinin uzun olması durumunda reaksiyon verimi artarken molekül ağırlığında önemli bir gelişme gözlenmez (Saçak 2008, Kara 2004).

2.1.1.2. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyonu

Basamaklı polimerler; kondenzasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması gibi organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içinde en çok

kullanılanı kondenzasyon tepkimeleri olduğu için bu kavram basamaklı polimerizasyon yerine kullanılmaktadır.

Kondenzasyon polimerleri benzer ya da farklı polifonksiyonel monomerlerden küçük bir molekül çıkışıyla elde edilir. Burada en önemli koşul; monomerlerin polifonksiyonel olmasıdır. -OH, -COOH, -NH₂ gibi gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler; esterleşme, amitleşme gibi reaksiyonlar sonucu H₂O, HCl, NH₃, N₂, CO₂ vb. küçük moleküllerin çıkmasıyla kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Bu polimerizasyon türünde reaksiyon boyunca polimerlerin molekül ağırlığı sürekli artış gösterir ve reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü molekülün bir karışımı bulunur. Bu özellik; katılma polimerizasyonu ile kondenzasyon polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Yani kondenzasyon polimerizasyonunda, ortamdaki herhangi iki molekül türü reaksiyona girip, monomer daha reaksiyonun başında tükenirken; katılma polimerizasyonunda monomer tek tek zincire katılır, monomer konsantrasyonu reaksiyon boyunca giderek azalma göstermektedir. Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyonun başlamasından sonra belli bir aşamada monomer, dimer türü küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer ise ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir (Saçak 2008, Kara 2004).

2.1.2. Polimerizasyon yöntemleri

Polimerizasyon yöntemleri dört ana grup altında toplanmaktadır:

1. Kütle (Blok) polimerizasyonu
2. Emülsiyon polimerizasyonu
3. Çözelti polimerizasyonu
4. Süspansiyon polimerizasyonu

2.1.2.1. Kütle (Blok) polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde monomer, doğrudan doğruya ya da çok az katkı maddeleri ile belli sıcaklık ve basınçta polimerleştirilir. Yabancı maddelerin

polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok azdır ve polimer ürününün ayrılması kolaydır. Oldukça saf polimerler bu yöntemle sentezlenebilmektedir.

Kütle polimerizasyonunda genellikle kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerler polimerleştirilir. Çünkü polimerizasyon süresince zincirlerin boyu adım adım yavaş bir şekilde artar ve yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri son aşamalarda oluşur. Böylece reaksiyon ortamının vizkozitesi ani olarak yükselmez ve reaktanların karıştırılmasına olanak sağlayarak ekzotermik reaksiyon ısısının uzaklaştırılmasını sağlar. Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre üstünlükleri şunlardır:

- Polimerizasyon hızının yüksek olması
- Uygulama kolaylığı
- Ekonomik olması
- Saf polimer eldesi
- Polimerin doğrudan işlenebilmesi

Ancak ortaya çıkan ısının ortamdan kolay uzaklaştırılmaması yani sıcaklık kontrolünün zor olması bu yöntemin dezavantajları arasındadır. Ayrıca tepkimeye girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekir. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar. Bu nedenle; özellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılan polimerizasyon yöntemidir. Etilen, stiren ve metil metakrilatın polimerizasyonu bu şekilde yapılır.

2.1.2.2. Emülsiyon polimerizasyonu

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerlerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Su ortamında yüzey aktif reaktif ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur. Ortam devamlı karıştırılarak monomerlerin çok küçük parçacıklar halinde dağılması sağlanır.

Yüzey aktif reaktif moleküllerinin hidrofobik uçları içe, hidrofilik uçları dışa doğru yönelmiş durumdadır. Sulu ortamda hidrofobik monomer damlacıklarının çevresine toplanan bu moleküller; hidrofobik uçlarıyla monomere, hidrofilik uçlarıyla ise suya yönelir. Böylece monomer-su arasındaki ara yüzeylere yerleşen bu yüzey aktif reaktif moleküller, damlacıkların birbirleriyle birleşmesini engelleyerek kararlı emülsiyon oluştururlar. Yüzey aktif reaktif moleküller, kritik misel konsantrasyonu olarak adlandırılan belli bir konsantrasyonun üzerinde misel oluşturur. Birçok emülsiyon polimerizasyonunda bu konsantrasyonun altında polimerleşmenin olmadığı gözlenmiştir. Ortama eklenen suda az çözünen monomerin az bir kısmı misellerin içine girer. Büyük bir kısmı monomer damlaları halinde dağılır. Emülsiyon yapıcı maddeler de bu monomerleri adsorplayıp stabilizör göreviyle emülsiyonun bozulmasını engeller.

Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı madde monomer damlacıklarında çözünmediği için polimerizasyon monomer fazında ilerlemez. Başlatıcıdan üretilen radikaller ve monomer, miseller içinde toplanır böylece miseller hacimlerini artırarak monomerle şişer ve polimerizasyon için ortam oluşmuş olur.

Bu polimerizasyonun en önemli adımlarından biri yüzey aktif reaktifin seçimidir. İyi bir reaktif; monomer-su ve monomer-polimer emülsiyonlarının kararlı olmasına olanak sağlamalı ve polimerizasyon esnasında başlama ve üreme reaksiyonlarını ters yönde etkilememelidir. Bu yöntemin kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonuna göre önemli avantajları şöyledir:

- Diğer yöntemlerde genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama molekül ağırlığı) azaldığı bilinmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunda ise; yüksek polimerizasyon hızı ile çok daha yüksek molekül ağırlıklarına erişilebilir.
- Emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyona bağlı olarak sıcaklık 0-80°C olduğundan reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Emülsiyon polimerizasyonunda ortam vizkozitesi düşük olup; karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi kolaydır.
- Emülsiyon polimerizasyonu sürekli üretim için uygundur.

- Dağıtma ortamı olarak organik çözücü yerine su kullanılır. Böylece hem az maliyetli hem de diğer çözücü ortamlara göre daha sağlıklı çalışılmaktadır.

Dezavantajları ise şöyle sıralanabilir: Diğer polimerizasyon yöntemlerine göre daha fazla katkı maddesi kullanılması nedeniyle safsızlık fazla olur. Polimerden miseli uzaklaştırmak zordur. Katı polimer eldesi için ayırma, saflaştırma ve kurutma gibi ek basamaklara ihtiyaç vardır. Ayrıca polimerizasyon sistemi monomer ve başlatıcıdan başka yüzey aktif reaktif ve ortamın pH'ına bağlıdır (Kara 2004, Bağda 1976).

2.1.2.3. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer, zincir transferi olmayan uygun bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir.

Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse polimerizasyon homojen bir ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna homojen çözelti polimerizasyonu denir. Çözücünün monomeri çözüp, polimeri çözmemesi sonucu ortamda çözünmeyen toz ve tanecik halinde polimer kalır. Ortamın homojenliğinden söz edilemez. Bu tür çözelti polimerizasyonlarına heterojen çözelti polimerizasyonu denir.

Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine çok dikkat edilmelidir. Çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Su da çözücüdür, ancak monomerlerin birçoğu organik olduklarından su içerisinde çözelti polimerizasyonu yapılamaz. Ancak poli(akrilamid), poli(akrilik asit), poli(metil metakrilat) gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir. Vinil asetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilir.

Çözelti polimerizasyonunun avantajları:

- Viskozitenin düşük olması
- Sıcaklık kontrolünün sağlanması
- Ürünün hemen kullanılabilmesi (boya, yapıştırıcı)

Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları:

- Çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında düşme gözlenir.
- Çözücünün varlığı polimerizasyonun hızını yavaşlatır.
- Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir, bu da maliyeti yükseltir.
- Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği oluşturabilir (Kara 2004).

2.1.2.4. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu, günümüzde akrilik ve metakrilik asitler, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, vinilidin klorür, tetrafloroetilen, klorotrifloroetilen ve daha birçok doymamış monomerin sentezinde kullanılan bir yöntemdir. Endüstriyel uygulamalar için büyük miktarlarda polimer küreleri elde etmek amacıyla kullanılan genel bir tekniktir (Karataş 2005). Bu yöntemle 10 µm-10 mm aralığındaki boyutlarda çapraz bağlı gözenekli kopolimer küreler üretilmektedir.

Monovinil-divinil monomer karışımı serbest radikal başlatıcısı ile uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon halinde karıştırılır. Süspansiyon polimerizasyonunda dağıtıcı ortam genellikle sudur. Başlatıcı, monomer damlacıklarında çözünür. Ortam sürekli olarak karıştırılarak süspansiyonun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamının kararlılığı süspansiyon stabilizörleriyle desteklenir. Uygun bir sıcaklık ve karıştırma programı uygulanarak monomer damlacıkları küresel polimer partiküllerine dönüştürülür. Aslında bu teknik uygun bir ortamda oluşturulan kütle polimerizasyonudur. Her monomer damlacığı başlatıcı içerir ve diğer monomer damlacıklarından bağımsız olarak polimerleşir. Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları şunlardır:

- Kütle polimerizasyonu tekniğine göre en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırmaya bağlı olan sıcaklık kontrolünün mükemmel olmasıdır.

- Süspansiyon polimerizasyonunda reaksiyon hızı kütle polimerizasyonuna göre daha hızlıdır.
- Yüksek ısı kapasitesine sahip olan su, polimer damlalarında oluşan reaksiyon ısısını kolaylıkla alır.
- Kullanılan suyun ucuz olması ve toksisitesinin bulunmaması önemli bir avantajdır.
- Bu polimerizasyon türünde sonlanma ve zincir transferi yavaş olduğu için daha büyük molekül ağırlıklarına ulaşılır.
- Süspansiyon polimerizasyonunda emülsiyon polimerizasyonuna göre; ürünün tanecik boyutunun daha kolay ayarlanabilir, aynı büyüklükte (monodispers) küreler elde edilebilir ve katkı maddelerinin neden olduğu kirliliğin az olması nedeniyle daha basit ayırma ve saflaştırma işlemleri uygulanabilir (Kara 2004).

Süspansiyon polimerizasyonunun kütle polimerizasyonuna göre dezavantajları ise; sürekli karıştırmayı gerektirmesi, süzme, yıkama, kurutma gibi üretimi karmaşık hale getiren işlemler içermesi ve yüzeyde adsorbe olan stabilizörler, diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün kirlenmesinin oluşmasıdır.

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin başka bir madde yüzeyinde veya fazlar arası yüzeyde konsantrasyonunun artması yani moleküllerin; temas etkileri ve yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır (Ateş 2009). Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözülmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Adsorpsiyonda birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorban denilmektedir (Kayacan 2007).

Adsorpsiyonun temel mekanizması, tutulacak maddenin ayrılacak çözücünden kaçma özelliğine yani çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özellik birlikte ele alınır. Bu özellikleri etkileyen çözünebilirlik gibi faktörler; adsorpsiyon için önem taşır (Aksu ve Gönen 2000).

2.2.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorbat molekülünün adsorban üzerine zayıf ya da kuvvetli bağlanmasına bağlı olarak adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik olarak gruplandırılır.

2.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, uzun mesafeli ve zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Adsorban ve adsorbat molekülleri arasında herhangi bir elektron alış-verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Fiziksel adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir ve adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden tamamen ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur.

Van der Waals adsorpsiyonu olarak da adlandırılan bu adsorpsiyon türünde aktivasyon enerjisi ya düşüktür ya da adsorpsiyon hiç enerji gerektirmez. Bu nedenle adsorpsiyon dengesi çabuk kurulur. Genelde adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den küçüktür. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar adsorplanan olabilir.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı olabilir ve ilk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde azalır (Ateş 2009).

2.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon: Adsorplanan moleküllerin adsorbanın yüzeyine kovalent bağlarla tutunduğu adsorpsiyon türüne kimyasal adsorpsiyon denir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış-verişi

veya paylaşımı söz konusu olduğundan fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli bağlar oluşmaktadır. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklıdır.

Kimyasal adsorpsiyon, bir aktiflenme enerjisi eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorpsiyon adını da alır. Kimyasal adsorpsiyonda bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100-500 kJ). Adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar.

Adsorplanmış moleküller tek bir tabakadır. Daha sonraki tabakalar fiziksel adsorpsiyon ile oluşabilir (Ateş 2006). Ayrıca birçok hallerde, adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen kısımlarda gerçekleşir (Esencan Türkaslan 2006). Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler ve bu adsorpsiyon türünde kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir.

2.2.1.3. İyonik adsorpsiyon: Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözültideki iyonik karakterli adsorbatların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Burada adsorban ile adsorbatın iyonik güçleri ve molekül büyüklükleri önemlidir. Katılar ve elektrolit çözelti arasında eş yüklü iyonların tersinir değişimi ise, iyon değişimi olarak adlandırılır.

Katı adsorban üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu için kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon, iyonik bağlanma söz konusudur. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, bu adsorpsiyon türleri birlikte veya ard arda oluşabilir. Mekanizma ve mekanizmanın oluş derecesi, metal iyonları ya da moleküllerin kimyasal özellikleri, adsorbanın doğası, kimyasal yapısı ve kullanılan yöntemlerin tümü adsorpsiyon olayının açıklanmasında kullanılmaktadır (Bütün 2006).

2.2.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

a. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Metallerin adsorbanlara spesifik veya non-spesifik adsorpsiyonu; pH değerine oldukça bağlıdır. Bu parametre hem metal iyonlarının çözünürlüğünü ve formunu hem de adsorbandaki ligantların yükünü etkilemektedir.

Farklı iyonlar farklı pH değerlerinde maksimum adsorplanma kapasitesi gösterirler. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir.

Hidronyum ve hidroksit iyonlarının kuvvetle adsorbe olma yeteneklerinden dolayı; metal iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunması durumunda yüzeye bağlanma yarışı nedeniyle; yüzey adsorbat molekülleri ile daha az kaplanacaktır. Dolayısıyla adsorpsiyon daha az olacaktır.

Adsorbanlar için düşük pH değerleri; liganttaki şelatlayıcı grupların protonlanmasına neden olur ve metal iyonlarının bağlanmasını engeller. Bu nedenle pH arttıkça adsorpsiyon miktarı artar. Bu durum pH 7,0 civarında hidroksitleri şeklinde çöken metal iyonlarının çökme sınırına kadar geçerlidir. Ayrıca pH hidrolize katyonun yarıçapını da etkiler.

b. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir değişken olup adsorpsiyonun da şeklini karakterize eder. Adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik ve endotermik olabilmektedir. Açığa çıkan ısı genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde.

Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artar.

c. Çözelti konsantrasyonu

Çözelti derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimin artması adsorpsiyonu daha yavaş arttırır.

d. Temas süresi

Adsorbatın adsorpsiyonundan verim alabilmek için gerekli etkileşim süresinin tanınması gerekir. Adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşabilmesi için gerekli olan bu zaman arttıkça adsorpsiyon artar ancak dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon miktarı sabitlenir.

e. Adsorbanın özellikleri

Yüzey alanı: Adsorpsiyon yüzeyde tutunma işlemi olduğu için adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın spesifik yüzey alanının bir fonksiyonudur. Bunun için adsorban olarak kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Adsorban makul derecede yüksek yüzey alanı ya da mikropor hacmine ve zerreciklerin iç yüzeylere taşınması için nispeten büyük gözenek ağlarına sahip olmalıdır.

Gözenek büyüklüğü: Adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması; adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artmasını yani adsorpsiyonun artmasını sağlar. Gözenekli katıların adsorplama güçleri yüksektir.

Absorban miktarı: Kullanılan adsorbanın miktarı arttıkça metallerin tutunacağı yüzey alanının ve fonksiyonel grupların sayısının artmasından dolayı adsorplanan metal miktarı da artar.

f. Adsorbatın özellikleri

Molekül büyüklüğü: Adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü fazla ise bu durum gözeneklerin tıkanmasına ve bu gözeneklerdeki aktif merkezlerin işlev görememesine neden olabilir ve adsorpsiyon azalır. Molekül büyüklüğü azaldıkça adsorpsiyon artar. Ayrıca molekül kütlesinin küçük olması difüzyonu artırır ve metal iyonlarının adsorbana ulaşabilirliği artar.

İyon yükü ve iyonik potansiyel: Adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözülden adsorpsiyonundan bahsediliyorsa; iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalır. Genel olarak büyük iyonik potansiyele (yük/iyonik yarıçap) sahip olan metal iyonlarının ya da daha elektronegatif metal iyonlarının daha önce adsorplanacağı bilinmektedir.

Adsorbatın çözünürlüğü: Adsorbatın çözünürlüğü; adsorpsiyon dengesi için önemlidir. Bir çözültideki adsorbatın adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon o kadar az olur. Çünkü bu durumda adsorbata çözültiden ayırmak zorlaşacaktır ve adsorpsiyon azalacaktır. Adsorbatın hidrofiliği/hidrofobikliği adsorpsiyonu etkiler. Hidrofilik bir madde, hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorbatlar hidrofilik, polar olmayan adsorbatlar ise genelde hidrofobiktir.

g. Çözelti karışımları

Çok bileşenli çözültüler içerisinde bulunan adsorbat; çözültideki diğer maddelerle adsorbe olma rekabetindedir ve saf olarak bulunduğu çözültideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Ancak bu durumda adsorbanın toplam adsorplama kapasitesi, tek bileşiğin adsorplamasından çok daha büyük olabilir. Rekabet halinde adsorpsiyon, adsorbe olan moleküllerin büyüklüğüne, adsorbe olabilme eğilimlerine ve konsantrasyonlarına bağlıdır (Esencan Türkaslan 2006, Kayacan 2007).

h. Yüzey gerilimi

Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi genişletmiş oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır (Kayacan 2007).

ı. Basınç

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir (Kayacan 2007).

2.2.3. Adsorpsiyon izotermi

Genel olarak adsorpsiyon işlemlerinin; difüzyon kontrolü, kütle transferi, partikül difüzyonu ve kimyasal reaksiyonlar gibi çeşitli mekanizmalar tarafından kontrol edildiği bilinmektedir. Ayrıntılı verilere ulaşılmadıkça süreçteki hız belirleyici basamağı tahmin etmek imkânsızdır. Ancak denge koşullarında süreci açıklayan adsorpsiyon izoterm denklemleri, bu karmaşık probleme kolay bir çözüm sağlar. Ayrıca izoterm denklemi film difüzyonu, por difüzyonu, iyon değişim şelatlaşması gibi karmaşık mekanizmaları göz önünde bulundurmaz. Bu nedenle, sorpsiyon sistemlerinin dizaynında ve performansını belirlemede en uygun yoldur (Basha ve ark. 2008).

Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağlantılarla ifade edilir. Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu C_e ile; adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonları için gereklidir.

Adsorpsiyon izotermi, ya bilinen miktardaki bir adsorbanın farklı konsantrasyonlardaki adsorbat çözeltilerinin sabit sıcaklıkta dengeye ulaşması ile ya da sabit konsantrasyondaki çözeltilerin farklı sıcaklıkta dengeye ulaşması ile elde edilir. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Adsorpsiyon izotermelerinin matematiksel olarak uygun formüllerle ifadesi için genel olarak Langmuir ve Freundlich izotermeleri kullanılır.

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafikleri elde edilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu, regresyon katsayısının (R^2) 0,95'ten büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

2.2.3.1. Langmuir izotermi

Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemleri türetilmiştir. Langmuir izotermi; adsorpsiyonun adsorbandaki spesifik homojen bölgelerde olduğunu, adsorbanın yüzeyinde alıcı uçların bulunduğunu, adsorban yüzeyinin tek tabakalı olarak kaplandığını, adsorbanın tüm yüzey gözeneklerinin eşit olduğunu, en fazla bir adet adsorbat molekülünün yerleşimine uygun olduğunu ve adsorbe olan bir molekülün komşu molekülle etkileşimde bulunmadığını varsayan bir izoterm modelidir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca; bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif merkezler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi aşağıdaki şekildedir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{C_e}{Q_L} \quad 2.1$$

Q_L : Yüzeydeki tek tabakalı (monolayer) adsorpsiyon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Bağlanma bölgelerinin afinitesiyle ilgili Langmuir sabiti (L/mg). Bu sabit adsorban yüzeyinde bulunan aktif merkezlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. Fiziksel olarak K_L ; adsorban için adsorbat molekölünün ilgisinin bir göstergesidir. Adsorpsiyon kuvveti arttıka K_L sabiti de artar.

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorblanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kesim noktası $1/Q_L K_L$, eğimi ise $1/Q_L$ olur.

Langmuir modelinde K_L Langmuir sabitini yorumlamak için Hall ve ark. (1966) boyutsuz ayırma faktörü olarak da bilinen R_L denge parametresini önermişlerdir. R_L değerleri adsorpsiyon hakkında önemli bilgiler sağlayabilir. R_L ve K_L arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad 2.2$$

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_e : Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

R_L değerlerinin sınıflandırılması ve bu değgerlere karşılık gelen adsorpsiyon özelliği Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. R_L değerlerinin sınıflandırılması

R_L Değerleri	Adsorpsiyon Özelliği
$R_L > 1$ $R_L = 1$ $0 < R_L < 1$ $R_L = 0$	Uygun değil Doğrusal Uygun Geri Dönüşsüz

2.2.3.2. Freundlich izotermi

1926 yılında Freundlich tarafından geliştirilen bir ampirik denklem heterojen sistemlerin adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılmaktadır. Çoğu sistemde yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşimlerin oluşması nedeniyle Langmuir izoterminden sapmalar meydana gelmiştir. Langmuir izoterminden yola çıkılarak bazı varsayımlar, gelişimler yapılan ve ideal olmayan sistemlerin ampirik izotermlere uygulanmasına örnek; Freundlich izotermidir. Bu izoterme göre; bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi şöyledir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad 2.3$$

Lineer formu ise aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 2.4$$

$\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\ln q_e$ değerini ve eğimi de $1/n$ değerini vermektedir.

C_e : Çözeltideki metal iyonlarının denge konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Dengedeki gram başına adsorplanmış metal iyonu miktarı (mg/g)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesini belirten Freundlich izoterm sabitidir. Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir, bağlanma enerjisiyle ilgilidir. K_f 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n : Adsorpsiyon şiddetini belirten Freundlich izoterm sabitidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun iyi olduğunun göstergesidir. Eğer $n=1$ ise adsorpsiyon lineerdir. Bu durum adsorpsiyon bölgelerinin homojen enerjide olduğunu (Langmuir modelinde olduğu gibi) ve adsorplanan türler arasında bir etkileşim olmadığını belirtir.

Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Kütle aktarım ve difüzyon modellerinin uygulanması, toplam adsorpsiyon prosesinde hangi basamağın sınırlayıcı olduğu hakkında fikir vererek adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasına katkıda bulunacaktır (Sağ ve Aktay 2001). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 ana basamağı içerebilir (Ateş 2009):

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu
3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (partikül içi difüzyon)
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon)

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karışma olduğunda adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon prosesinin

geri kalan süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabileceği söylenebilir (Ateş 2009).

Adsorpsiyon için çeşitli kinetik modeller önerilmiştir: Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik model, yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli adsorban ve adsorbat arasındaki adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için kullanılmaktadır.

2.2.4.1. Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik model

Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli (Lagergren 1898) şöyledir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad 2.5$$

Burada k_1 yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabitini (1/dk), t zamanı (dk), q_e ve q_t ise sırasıyla dengedeki ve herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitelerini (mg/g) göstermektedir.

t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirildiğinde eğim $k_1/2,303$ 'ü; y eksenini kesim noktası ise; $\log q_e$ 'i verir.

2.2.4.2. Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci derece kinetik model şöyle ifade edilmektedir: (Ho ve McKay 1999)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 2.6$$

q_e ve q_t sırasıyla dengedeki ve herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitelerini (mg/g) göstermektedir. k_2 dengedeki yalancı ikinci derece hız sabitidir ((g/mg)/dk). t/q_t 'ye karşı t değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesiminden noktası q_e ve k_2 elde edilir.

2.2.4.3. Partikül içi difüzyon modeli

Adsorbat molekülleri çoğu zaman birçok adsorpsiyon prosesinde hız belirleyici basamak olan partikül içi difüzyon prosesi ile çözültiden katı faza taşınırlar. Partikül içi difüzyon olasılığı, partikül içi difüzyon modeli kullanılarak açıklanabilir. Bu model aşağıdaki gibi verilebilir:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad 2.7$$

Burada q_t Eşitlik 2.5'te belirtilen anlamdadır. C, ekstrapolasyon değeridir ve sınır tabaka hakkında bir fikir verir. k_{dif} ise; partikül içi difüzyon hız sabitidir ((mg/g)/dk^{1/2}). Bu modelin geçerli olabilmesi için q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir.

2.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleştiğinden serbest enerji değişimi ΔG^o negatif işaretlidir. ΔH^o teriminin pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri ise ekzotermik olduğunun göstergesidir. ΔS^o teriminin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için Langmuir sabiti K_L 'den ve denge sabitinin sıcaklık ile değişimini belirlemek için kullanılan van't Hoff denkleminde yararlanılır. Bu denklemin bütünleştirilmiş şekli şöyledir:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad 2.8$$

$\ln K_L$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve keşişim noktası da ΔS° 'i verecektir. Aşağıdaki denklem ile de her bir sıcaklık için ΔG° değeri belirlenebilir.

$$\Delta G^\circ = -KT \ln K_L \quad 2.9$$

2.3. Ağır metaller

Ağır metal terimi atom ağırlıkları yüksek olan (oğunlukla atom numarası 20'den büyük) ve periyodik sistemin geçiş elementleri grubundaki metalleri ifade etmektedir. Yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha fazla olan elementlerdir. Yer kabuğunda doğal olarak bulunan, bozulmayan, yok edilemeyen ağır metallerin toksikliği metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi konsantrasyona da bağlıdır. Bu metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girerler, toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonu sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir.

Bir metalin topraktaki ya da sudaki formu, onun zehirlilik derecesini belirler. Buna en iyi örnek kromdur. Bu elementin en zehirli bileşikleri +6 değerlikle yaptığı bileşiklerdir. Bakır, inko gibi ağır metallerin, iyon hallerinin en zehirli durumları olması ise dikkat çekicidir (Dinçtürk Atalay 2007).

Eser miktarda bile toksik etki yapabilen metaller arasında en önemli grubu; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi elementler oluşurmaktadır. ABD evre Koruma rgt (USEPA) tarafından 1978 yılında yayınlanan 129 organik ve inorganik kirleticinin yer aldığı ncelikli Kirlilikler Listesi'nde nikel, kurşun, kadmiyum, bakır ve krom gibi 13 metal yer almaktadır. Vücut için yararlı metaller olduğu gibi zehirli madde sınıfına giren elementlerin bir kısmı ortamda çok az miktarlarda olurlarsa yaşamı desteklerler. K, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Mo gibi birçok metalin düşük konsantrasyonu biyolojik fonksiyonlar için gereklidir (Kutlu 2005, Dinçtürk Atalay 2007, Gökağaçlı 2007).

Metaller çoğu zaman atık sularda; çözülebilen, çözilemeyen (tabii mineraller), anorganik, indirgenmiş, okside olmuş, çökelmiş, adsorbe olmuş biçimde ve sülfür, karbonat, silikat mineralleri ya da serbest metal formlarında bulunurlar. Bunların suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler (Dinçtürk Atalay 2007, Gökağaçlı 2007).

Çeşitli sağlık örgütlerinin belirlediği içme sularında izin verilen maksimum metal konsantrasyonları Çizelge 2.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. İçme sularında müsaade edilen maksimum metal konsantrasyonları (Gökağaçlı 2007).

Metal	Maksimum Konsantrasyon (mg/L)		
	USPHS	WHO	EPA
Kadmiyum	0,01	0,01	0,01
Çinko	5,00	5,00	-
Arsenik	0,01	0,05	0,05
Krom	0,05	0,05	0,05
Bakır	1,00	0,05	-
Kurşun	0,05	0,10	0,05
Cıva	-	-	0,002
Selenyum	0,01	0,01	0,01
Gümüş	0,05	-	0,05
Baryum	1,00	1,00	1,00

USPHS: Birleşik Devletler Toplum Sağlık Servisi

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

EPA: Çevresel Kirlilik Ajansı

Atık suda standardı belirlenmesi gereken maddeler arasında metaller de vardır. Türk içme suyu standartlarındaki maksimum değerler şöyledir:

Bakır: 1,5 mg/L

Krom +6: 0,02 mg/L

Kurşun: 0,05 mg/L

Siyanür: 0,01 mg/L

Çinko: 15 mg/L

Arsenik: 0,05 mg/L

Mangan: 0,5 mg/L 'dir (Uslu ve Türkman 1987).

2.3.1. Krom

2.3.1.1. Genel özellikleri

Yer kabuğunun doğal bileşenlerinden biri olan krom beyaz-gri renkte sert bir metaldir. Kromun en bilinen bileşiği ve ekonomik olarak üretilebildiği mineral kromittir ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Kromun diğer oksitleri CrO_3 , CrO_5 , Cr_2O_3 'tür. Bu bileşikler hidroksit veya asitlerle $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ ve H_3CrO_8 bileşiklerini oluştururlar (Moral 2006).

Kromun yükseltgeme hâli (0) dan (+6) ya kadar değişir. Bununla beraber en çok bulunan yükseltgenme basamakları +2, +3 ve +6'dır. Ancak en kararlı hali Cr(III) ve Cr(VI)'dir. Sulu sistemlerde genellikle Cr(III) ve Cr(VI) olarak bulunduğu için çevresel bakımdan bu türler önemlidir ve zehirliliği bulunduğu forma göre değişmektedir. Cr(VI); Cr(III) iyonuna göre beş yüz kat daha zehirlidir. Cr(III); $\text{Cr}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ formunda bulunur. Toprakta Cr(III) tuzları daha baskındır. Cr(VI)'nın oksoanyon ve protonlanmış türleri Cr(III) türlerinden daha iyi çözünür. Çözünebilir ve kolay taşınabilir olduğundan Cr(VI) insan sağlığı için daha tehlikeli bir durum oluşturmaktadır (Moral 2006, Baran ve ark. 2007, Kumar ve ark. 2009, Mansri ve ark. 2009, Sahana ve ark. 2011).

Krom, kirlenmiş sularda hem katyon hem de anyon olarak bulunabilir. Anyon formu katyon formundan daha etkilidir. Endüstriyel atıksularda çoğunlukla HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ olarak altı değerlikli halde bulunur. Bu türlerin kararlılığı sistemin pH'ına bağlıdır. pH 6,5 değerinin altında baskın tür HCrO_4^- iken; bu değer üzerinde CrO_4^{2-} baskındır. H_2CrO_4 türü de düşük pH değerlerinde kararlıdır ve pH artışıyla bu türün konsantrasyonu azalır. pH 1,0 - 6,5 aralığında HCrO_4^- yanında $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anyonu halinde de bulunmaktadır. Ayrıca pH 7,0'den büyük değerlerde Cr(III) türleri, pH 6,0'dan küçük değerlerde Cr(VI) türleri baskındır.

Atıksularda izin verilen maksimum toplam krom konsantrasyonu 0,5 mg/L iken; Cr(VI) için bu değer 0,05 mg/L'dir (Göde ve Pehlivan 2003). Yağmur suyunda ortalama toplam krom miktarı 0,2-1 µg/L iken deniz suyunda bu miktar 0,04-0,5 µg/L'dir (Moral 2006).

2.3.1.2. Kullanım alanları

- ✓ Metalurji ve refrakter sanayisinde
- ✓ Paslanmayı önleyici özellikleri nedeniyle uçak ve gemi sanayisinde
- ✓ Kimya endüstrisinde sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında
- ✓ Metal temizleme, kaplama ve elektrokaplama işlemlerinde
- ✓ Deri tabaklamada
- ✓ Fotoğrafçılıkta
- ✓ Pillerde
- ✓ Maden sanayisinde, alaşım yapımında
- ✓ Eczacılıkta
- ✓ Azotlu gübre eldesinde
- ✓ Kâğıt üretiminde

2.3.1.3. Kromun biyolojik etkisi

Krom bileşiklerinin tümü yüksek miktarlarda alındığında toksik olabilir; ancak Cr(VI), Cr(III)'e göre daha toksiktir. Birçok Cr(VI) bileşiği biyolojik sistemlerde kanserojenik, mutajenik ve teratojenik etki gösterir. Cr(VI) hücre zarlarından kolaylıkla geçer ve oksidasyon potansiyeli nedeniyle reaktif oksijen türlerinin üretimini artırarak genomik DNA hasarlarına, yağların ve proteinlerin yapısında bozulmalara neden olur. USEPA tarafından toksik kirleticilerin başında belirtilen Cr(VI) iyonu; A grubu kanserojen sınıfındadır (Venditti ve ark. 2010). Sadece Cr(III) bileşikleri vücut için eser miktarlarda alınması gerekli elementlerdir. Cr(III); memelilerde şeker, yağ ve protein metabolizması için vazgeçilmez bir mikrobesindir. Diğer formlardaki kroma vücudun ihtiyacı yoktur.

Cr(VI) havadan solunarak, suyla ve besinlerle vücuda alınabilir. Yüksek miktarlarda solunması burun, akciğer, mide ve bağırsaklara zarar verebilir. Kroma alerjisi olan kişilerde astım krizlerine neden olabilir. Uzun süre yüksek düzeylere maruz kalınması; akciğer hasarına neden olabilir. Sindirim yoluyla yüksek düzeylerde alınırsa epigastrik ağrı, mide bulantısı, kusma, ishal, iç kanama, ülser, konvülsiyonlar, karaciğer hastalıkları ve ölüme neden olabilir. Deri tarafından kolaylıkla absorbe edilen güçlü bir oksidanttır. Cilde temas durumunda cilt ülserleri oluşabilir (Uğuzdoğan ve ark. 2010). Krom alımının sınır değeri; havada 0,1 g/dm³ suda ise 0.05 mg/dm³'tür. Yiyeceklerden alınan günlük krom miktarı ise; 60 µg'dır (Moral 2006, Sahana ve ark. 2011).

2.3.2. Bakır

2.3.2.1. Genel özellikleri

Bakır; atmosfer koşullarında metalik gri renkte bulunmayan iki metalden biridir. Bu kırmızı-kahverengi renkli yumuşak metal; doğada bileşikleri şeklinde ve soy metal olması nedeniyle metalik durumda bulunur. En çok bulunan mineralleri oksit, karbonat ve sülfürleridir. Oldukça ağır bir metal olup, endüstride ortalama yoğunluğu 8,9 g/cm³ olarak kabul edilir. Bakır manyetik duyarlılığı bulunmayan bir metaldir. Soğuk HCl ya da seyreltik H₂SO₄ ile çok yavaş, seyreltik HNO₃, sıcak konsantre H₂SO₄ ve HBr ile hızlı reaksiyon verir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüyen organik madde içeren sularda ise sülfür şeklinde çöker. Atıksuda Cu(II) iyonları; hidroliz ürünleri, CuCO₃ veya organik kompleksleri halinde bulunur.

2.3.2.2. Kullanım alanları

Bakır; yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri gibi üstün özelliklerinden dolayı endüstride önemli rol oynamaktadır.

Sektörlere göre bakırın tüketim alanları şunlardır:

- ✓ Elektrik ve elektronik sanayisi

- ✓ Ulaşım sanayisi
- ✓ Endüstriyel ekipman
- ✓ Kimya
- ✓ Termik enerji
- ✓ Cam endüstrisi
- ✓ Kuyumculuk
- ✓ Boya sanayisi
- ✓ Turistik eşya

2.3.2.3. Bakırın biyolojik etkisi

Bakır; konsantrasyonuna bağlı olarak yaşayan organizmalar için hem mikrobesein hem de toksik bir elementtir. Eksikliği iskemik kalp hastalığına, anemiye ve kemik bozukluklarına neden olur (Tokaloğlu ve ark. 2009). Askorbik asit, oksidaz, tirozinaz, laktoz ve monoamin oksidaz gibi yükseltgeyici enzimlerin bir parçası olarak birçok bitki ve hayvanda çok az miktarda bulunan bakır, bunların sağlıklı yaşamı için gereklidir. Bakır; bu proteinlerde, oksijen, kükürt ya da azot atomları içeren bağlanma bölgelerine sıkıca bağlanır. İnsanların normal beslenme rejimi her gün 2-5 mg arasında bakır gerektirir. Kalıtsal protein seruloplazmin (Kan plazmasında bulunan protein) eksikliği aşağı yukarı bütün dokularda, özellikle beyin ve karaciğerde bakır miktarının artmasıyla birlikte gelişir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r>, 2011).

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bu durum bakır çalığı olarak bilinir. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler; tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanan belirtilerdir. Aşırı alımında en çok kan ve böbrekler etkilenir (Tokaloğlu ve ark. 2009). Ayrıca alınan doza bağlı komaya ve ölüme sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri, kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (Dinçtürk Atalay 2007).

Bakırın canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Su hayatının bazı türleri için 5 ppb gibi düşük konsantrasyonlarda bile zehirlilik gösterebilmektedir (Goon ve ark. 2010). Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Balıklar için kuvvetli bir zehir olan bakır 2,5 mg/L konsantrasyonda yüksek su bitkilerine zarar vermez (Özmert 2006).

2.3.3. Kurşun

2.3.3.1. Genel özellikleri

Yer kabuğunun doğal bir bileşeni olan kurşun yer kabuğunda bol miktarda bulunmaktadır (16 mg/kg). Mavi-gri renkli bu metal bütün metallerin en yumuşağı ve en ağıridir. Topraktaki kurşunun çoğu hava kaynaklıdır. Kurşun toprak partiküllerine yapışır ancak topraktaki kurşun asidik olmadıkça yeraltı ve içme sularına karışmaz (Şahin 2006, Akkuş 2007, Etcı 2008).

Kurşun +2 ve +4 değerliklidir, ancak en çok rastlanan ve duyarlı olan formu +2 değerlikli olanıdır. Kurşunun başlıca minerali “galen” (PbS)’dir. Ayrıca kurşun; Seruzit (PbCO₃), Aglezit (PbSO₄), Krom Sarısı (PbCrO₄) şeklinde bulunmaktadır. Kurşun bazı radikallere ve -SH ve -NH₂ gibi fonksiyonel gruplara karşı önemli derecede ilgi göstermektedir.

2.3.3.2. Kullanım alanları

Çevremizdeki kurşunun en yakın kaynağı benzine katılan tetraetil kurşun ya da tetra metil kurşundur. Süper benzinde 400 mg/L, normal benzinde 150 mg/L bulunan bu bileşikler kurşun halojenür, kurşun karbonat ve kurşun oksit şeklinde havaya karışır.

Diğer kullanım alanları şöyledir:

- ✓ Karayolu taşıtları ve makine imalat sanayisinde
- ✓ Mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,
- ✓ Kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında
- ✓ Matbaa harfleri imalatı ve kalıp yapımında
- ✓ Porselen ve seramik sanayisinde
- ✓ Asite dayanaklı depo içi kaplamalarda
- ✓ Kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde
- ✓ X ışınlarından korunma için
- ✓ Lehim ve anot olarak
- ✓ Yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde endüstriyel hammadde olarak kullanılır (Alsancak ve ark. 2003, Ateş 2006, Etc 2008).

2.3.3.3. Kurşunun biyolojik etkisi

Sindirim, solunum ve deri yoluyla vücuda absorbe olan kurşunun; sindirim ile absorpsiyonu yavaştır. Vücuda yiyeceklerle kurşun alımı; bitkisel besinler, deniz ürünleri, et, yumurta gibi kaynaklardan ve içme sularının kurşun kaplı depolarda bekletilmesinden kaynaklanmaktadır. Birçok kurşun tozu mide suyunda, kanda hatta metalik kurşun dahi doku sıvılarında çözünebilir. Besinlerle alınan kurşun günde 0,6 mg'ı geçerse hepsi atılamaz ve birikmeye başlar. Bir defalık kurşun alımı ile fatal dozda kurşun absorbe olmaz. Ancak gastrointestinal irritasyon nedeniyle ölüm gerçekleşebilir (Alsancak ve ark. 2003, Akkuş 2007).

Solunum yoluyla kurşun absorpsiyonu havadaki kurşun tozlarının tanecik boyutuna, kimyasal bileşimine ve vücut sıvısında çözünebilirliğine bağlıdır. Partikül küçüldükçe oksitlenmesi kolaylaşır ve zehirlilik derecesi artar. Saf metal kurşun ile temas edilmesi tehlikeli değildir. Buna karşın kurşun buharı ve kurşun oksit tozlarının solunması tehlikelidir (Bütün 2006). Organik kurşun bileşiklerinin deri yoluyla absorpsiyonu önemlidir. Çünkü absorbe olan kurşunun atılım hızı çok yavaştır. Genç yaşlarda

yumuşak dokularda toplanan kurşun; aort, böbrek, kıkırdak, dalak ve pankreasa dağılır. İleriki yaşlarda kemiklerde toplanır ve kimyasal olarak kalsiyuma benzemesi nedeniyle kalsiyumun önemli olduğu yerlere dağılır (Alsancak ve ark. 2003). Kurşunun olası moleküler hedefleri hücre sinyalini kontrol eden kalsiyum bağlı proteinler ve gen ekspresyonunu kontrol eden çinko bağlı proteinlerdir.

Kurşunun insanda kabul edilebilir üst sınırı 25 µg/dL'dir. Dünya sağlık örgütü (WHO) sınıflandırmasına göre 2. sınıf kanserojen grubunda olan kurşun; küçük çocuklarda kısmi beyin hasarlarına ve zekâ geriliğine neden olabilmektedir. Küçük çocuklarda kanda 10-20 µg/dL'ye ulaşan kurşun IQ seviyesinde 2 puanlık düşüşe neden olmaktadır (Kutlu 2005). Sinir sistemi ve kırmızı kan hücrelerinde kronik etkiler oluşturabilmektedir.

Akut zehirlenmelerde gastrointestinal zehirlilik görülür ancak çocuklarda bu durum anorganik kurşuna kronik maruz kalma sonucu oluşan, kurşunun beyin enerji metabolizması ve büyüme hızı ile ilgili enzimleri inhibe etmesiyle sonuçlanan ensefalopatiyi oluşturur. Akut zehirlenmede kusma, kabızlık, uyumada zorluk, karamsarlık ve yorulma görülebilir. Ayrıca kurşunun vücutta birikmesi böbrek ve diğer organ hasarlarına, kas paralizisine, zihin bunalıklığına, anemiye neden olabilmekte; sinir, üreme ve idrar sisteminde hasarlara yol açabilmektedir (Alsancak ve ark. 2003, Lee ve ark. 2009).

Hematolojik etkisi ise; kan yoluyla alınan kurşunun alyuvar hücrelerindeki su-elektrolit dengesini bozması, hücrelerin su ve potasyum kaybetmesi ve parçalanmanın kolaylaşması sonucunda aneminin oluşması olarak açıklanabilir (Alsancak ve ark. 2003).

2.3.4. Nikel

2.3.4.1. Genel özellikleri

Gümüşümsü parlak metalik renkli sert bir metal olan nikel; 1751 yılında Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. Yer kabuğunun ağırlıkça %2'sini oluşturur. Tabiatta nadiren elementel halde bulunan nikelin temel kaynağı pentlandit ve pirotit mineralleridir.

Nikel doğada genelde kobalt ile birlikte bulunur. Nikel doğal bir özelliği sayesinde manyetik alan içinde bir miktar boyut değiştirme kabiliyetine sahiptir. Nikelde bu değişim negatif yönde olmaktadır. Sulu çözeltisinde Ni^{+2} katyonu şeklinde bulunur. Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerlidir ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir.

2.3.4.2. Kullanım alanları

- ✓ Demir-çelik endüstrisinde
- ✓ Metal işleme ve kaplama endüstrisinde
- ✓ Tekstil endüstrisinde
- ✓ Otomotiv endüstrisinde
- ✓ Kimya sanayisinde
- ✓ Musluklarda ve paslanmaz tencere yapımında
- ✓ Cerrahi ve fizik aletlerinin yapımında
- ✓ Porselen mineleme işletmelerinde
- ✓ Para üretiminde
- ✓ Alman gümüşü gibi birçok alaşımın eldesinde
- ✓ Nikel-kadmiyum, nikel-demir gibi pillerde katot olarak kullanılır.

2.3.4.3. Nikelin biyolojik etkisi

Nikel kısmen toksik bir elementtir. İnsanlardaki en çok rastlanan etkisi alerjik reaksiyonlardır. Nikel gibi metallerle doğrudan temas; kızarıklık, lekeler ve egzema gibi

hastalıklara sebep olur. Nikel insanlara sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikerek kronik etkiler ortaya çıkarır. Bunların başında akciğer fibrozisleri, kardiyovasküler ve böbrek hastalıkları gelir (Atalay 2007, Tokalıoğlu ve ark. 2009).

Nikel ve bileşiklerinin kemirgenler üzerinde yapılan araştırmalarda nikelin canlı bünyesinde kansere yol açan çevresel etmenler arasında sayılabileceği belirlenmiştir. Bunun nedeni; bir geçiş elementi olan nikelin içerdiği eşlenmemiş elektronları nedeniyle serbest radikal olarak davranması ve bu serbest radikal hücre içinde oluştuğunda, biyomolekülleri oksitleyip hücrenin ölmesine ya da hasara uğramasına yol açmasıdır. Ayrıca nikelin yaşlanmaya da neden olduğu bilinmektedir (Atalay 2007). Akut zehirlenme için 7-35 mg/kg zehirleyici miktar olurken; bulantı, kusma, ishal, baş ağrısı, nefes darlığı, karaciğer ve böbrek hasarı görülmektedir (Tunçok 2008).

2.3.5.Çinko

2.3.5.1. Genel özellikleri

Yer kabuğunun yaklaşık %0,013'sini oluşturan çinkonun en önemli minerali çinko blend (ZnS)'tir. Çinko mavi-beyaz görünümde sert ve kırılğan bir metaldir. Oda sıcaklığında kırılğan yapıda olan çinko 100-150°C arasında bu özelliğini kaybederek dövülebilen, çekilebilen bir metal karakterini kazanır ve tel, levha haline getirilebilir. Bileşiklerinde +2 değerliğe sahip çinko; amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler oluşturur. Çinko özellikle toz halde çok etkili bir redükleyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok yavaş çözünürler.

2.3.5.2. Kullanım alanları

- ✓ Çelik yapıları korozyondan çok iyi koruduğu için çinko kaplamalarda
- ✓ Düşük ergime sıcaklığı nedeniyle kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde

- ✓ Kuru pil yapımında
- ✓ Şarap ve azotlu gübre endüstrisinde
- ✓ Cam ve çimento endüstrisinde
- ✓ Otomotiv sanayisinde döküm kalıpları yapımında
- ✓ Birçok plastik ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak
- ✓ Çinko klorür halinde deodorantlarda ve ahşap koruyucularda
- ✓ Çinko metil ($Zn(CH_3)_2$) halinde pek çok organik maddenin sentezinde kullanılır.
- ✓ Alaşımların eldesinde de yaygın olarak kullanılan çinkonun en önemli alaşımları; Pirinç (%10-40 Zn, %60-90 Cu), Tunç (%70-95 Cu, %1-25 Zn, %1-18 Sn), Alman Gümüşü (% 50-60 Cu, %20 Zn, %20-25 Ni)'dür.

2.3.5.3. Çinkonun biyolojik etkisi

Çinko beslenme açısından temel bir metaldir. İnsan vücudunda gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan yaklaşık 100 çeşit enzimi aktif hale gelmesi için uyarır. Sağlıklı bir bağışıklık sisteminin oluşmasında etkilidir, yaraların iyileşmesi için gereklidir, vücudun tat ve kokuları algılamasına yardımcı olur ve DNA sentezi için gereklidir. Beyaz ve kırmızı et, bazı baklagiller, kepekli tahıllar ve kuruyemişlerin çoğu çinko bakımından zengindir. Gıdalarla alınan çinkonun yaklaşık %20-30'u sindirim sisteminde emilir. Kandaki çinkonun 2/3'ü albüminle; geri kalan kısmı ise 2-makroglubulinle kompleks oluşturur.

Yetersizliği sonucunda önemli sağlık problemleri olduğu gibi fazla miktarı da problemler yaratır. Çinko metali ve birçok bileşiği, diğer ağır metallere karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterir. Çinko tuzlarının toksikliği, çinkodan daha fazla olup yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Fakat çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Galvanizli kaplardaki yiyecek ve içeceklerin tüketimine bağlı olarak gastroentinal sistem bozuklukları ve diare olduğu bildirilmektedir (Şahin 2006).

Ayrıca mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla da zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca öksürme, kas ve eklem ağrıları, midede

tahriş, peptik ülser ve nefes darlığına sebep olmaktadır. Uzun süre ZnO buharı soluyan kişilerde “çinko ateşi” ortaya çıkar. Akut zehirlenme semptomları sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklinde ortaya çıkar. Ergin bir insanda günlük Zn ihtiyacı 8-20 mg kadardır. İnsan vücudu 2 gram kadar çinko içerir ve günde 225-450 mg çinko alınması kusmaya neden olabilir, Aşırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik ve yazmada zorluk çekme gibi semptomlar gözlenir. Aşırı doz aynı zamanda; kolesterol metabolizmasını değiştirir, damar tıkanıklığını artırır, böbreklerin iflasına yol açabilir.

2.4. Polimerik adsorbanlar

Adsorplama gücü yüksek olan bazı katılar; kitin, kitosan, selüloz, kömür, killer, bazı boksitler, çeşitli metal filizleri, odun atıkları, uçucu kül, pomza taşı, meşe palamudu kabuğu, aktif karbon, silikajeller, katalizörler, bazı özel seramikler ve polimerler olarak sıralanabilir. Ayrıca adsorban olarak; maden ocağı çürufu, fosfojips, alüminyum fabrikası atığı (kırmızı çamur) gibi endüstriyel atıklar da kullanılmaktadır.

Aktif karbon, metal oksitler ve silika gibi non-spesifik adsorbanlar adsorpsiyon işleminde kullanılmıştır ancak ağır metal iyonlarının spesifik uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbanlar bir taşıyıcı matriks ve buna takılı ligantlardan (hedef moleküle özgün bağlanma yeteneği gösteren molekül) oluşur. Matriks materyali olarak ilk uygulamalarda anorganik taşıyıcılar (alüminyum oksit, silika, cam...) kullanılmıştır. Doğal adsorbanların yapay adsorbanlara göre kolay elde edilebilmesine ve maliyetinin az olmasına rağmen günümüzde sentetik polimerler [polistiren, polimetilmetakrilat, poli(glisidil metakrilat-divinil benzen) vb.] kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedenleri; sentetik polimerik matrikslerin istenilen formda ve istenilen fizikokimyasal özellikleri (boyut, boyut dağılımı, porozite, hidrofilitiklik vb.) barındıracak şekilde farklı kombinasyonlarda kolaylıkla üretilebilmeleri ve polimerik yapının istenilen fonksiyonel grupları içerecek biçimde modifiye edilebilmesidir (Kara 2004, Uğuzdoğan ve ark. 2010).

Sentetik polimerik adsorbanların; ucuz ve oldukça iyi adsorpsiyon performansına sahip doğal biyopolimerlere göre tercih edilme sebebi ise; fiziksel ve kimyasal olarak daha kararlı olmalarıdır (Liu ve ark. 2006).

2.4.1. Polimerik şelatlayıcı adsorbanlar

Şelatlayıcı polimerler yüksek etkinliği nedeniyle metal iyonlarının seçici uzaklaştırılması, zenginleştirilmesi, geri kazanım ve türlendirilmesi için dizayn edilmekte; kimyasal analizlerde, endüstriyel ve çevresel atık su arıtımında ağır metal iyonu konsantrasyonunu istenilen seviyelere indirmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle; yüksek adsorpsiyon kapasitesine, seçiciliğe ve kararlılığa sahip şelatlayıcı reçinelerin sentezi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi önemlidir.

Tarihsel olarak şelatlayıcı polimerlerin gelişimi; Erlenmeyer ve Dahn ile 1939'da başlamıştır ve Meinhard'ın kompleksleyici ajanın katı desteğe sabitlenebileceği fikrine öncülük etmiştir. Şelatlayıcı polimerler; polimerik matrikste yer alan metal iyonlarıyla şelatlaşma özelliği gösteren fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu fonksiyonel gruplar polimerik matrikse kovalent bağla bağlanmıştır. Fonksiyonel grupların polimerik yapıya sokulması için iki yol uygulanabilir: Birinci yol; mevcut olan çapraz bağlı bir polimerin kimyasal modifikasyonunu içerir. Aktif ve spesifik ligant polimere immobilize edilir. İkinci yol ise; istenilen fonksiyonel grubu taşıyan monomerin sentezi ve polimerizasyonudur. Her iki yöntem spesifik kirliliklere karşı polimerik adsorbanın performansını artırmak için etkili yaklaşımlardır.

Polimerik matrikse az ya da çok elektronegatif fonksiyonel grupların yerleştirilmesi polimere; metal iyonları veya metal türleri ile şelat oluşturmak için reaktif olma özelliği kazandırır. Metallerin sulu ortamlarda ayrılması hem metal türüne hem de polimerin şelat yapma özelliklerine bağlıdır.

Son yıllarda şelatlayıcı grup bulunduran çapraz bağlı polimerlerin sentezi kolay, hızlı ve ucuz biçimde metal iyonlarının ayrılmasına olanak sağladığı için oldukça dikkat çekmektedir. Geleneksel şelatlayıcı gruplar yavaş metal-iyon uzaklaştırması ve özel

metal iyonlarına karşı seçiciliğin az olması nedeniyle sınırlılıklar oluşturur. Etkin şelatlayıcı bir polimerin seçimi; polimerin fizikokimyasal özellikleri ile belirlenir.

Bunlar:

- ✓ Metal türlerinin ve polimer malzemelerin asit-baz özellikleri
- ✓ Polimerin adsorpsiyon kapasitesi
- ✓ Polimerin seçiciliği
- ✓ Polimerin kararlılığıdır.

Etkin bir adsorpsiyon için; kullanılacak olan şelatlayıcı polimerlerin metal ile hızlı ve spesifik olarak etkileşmesi, tekrar tekrar kullanılması, çapraz bağlanmanın miktarı, makromoleküler matriksin hidrofilik/hidrofobik özellikleri, tutturulmuş ligantın yapısı ve bir dereceye kadar kontrol edilebilen fonksiyonel grupların miktarı önemlidir. Kompleksleşme reaksiyonunda metal iyonu ve kompleksleştirici ajanın özellikleri kompleks oluşumu için uygun ise; kuvvetli bağlar meydana gelir.

O, N, S ve P donör atomu içeren birçok fonksiyonel grup metallerle koordine kovalent bağ yardımıyla şelat oluşturmaya elverişlidir. Liganttaki bu donör atomlardan; azot (amin, amit, azo grupları, heterosiklik azot, nitril, schiff bazları gibi fonksiyonel gruplarda), oksijen (alkol, eter, aldehit, keton, karboksilik asit ve ester gibi fonksiyonel gruplarda), fosfor (fosfat, fosfonat, fosfin ve fosfodiester gibi fonksiyonel gruplarda) ve kükürt (sülfat, sülfonat, tiyol, tiyokarbamat, tiyoeter ve disülfid gibi fonksiyonel gruplarda) sıklıkla kullanılan atomlardır.

Polimer-metal kompleks oluşumu R.G. Pearson tarafından 1963 yılında yapılan sert ve yumuşak asit-baz kavramına dayanır. Çizelge 2.3'te asitler ve bazların sert, yumuşak ve ara baz olarak Pearson sınıflandırılması verilmiştir. Şelatlayıcı polimerlerde fonksiyonel gruplar genellikle baz özelliği gösterir. Oksijen içeren gruplar sert, kükürt içeren gruplar ise yumuşak baz gibi davranır. Azot atomuna sahip fonksiyonel gruplar ise ara baz özelliğine sahiptir. Örneğin uranyum sert asidik davranış gösterdiğinden, adsorplanmasında kullanılacak polimerin sert bazik özellikte olması gerekir. Bu koşul ise fonksiyonel grubu oksijen içeren polimerler ile sağlanabilir. Yumuşak baz sınıfında yer alan kükürt içeren fonksiyonel polimerler yüksek polarizabiliteye sahip olan,

yumuşak asidik özellik gösteren kıymetli metallerin (Au, Ag ve Hg vb.) geri kazanımında kullanılır. Yani fonksiyonel grubun niteliği; ligantın metal iyonları seçimliliği hakkında fikir verir. Genel olarak verilen bir ligant için, O içeren gruplarda; Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metal iyonları ile Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Mn^{2+} gibi geçiş metali iyonları; N ve S içeren gruplarda ise, geçiş metal iyonları ile Ag^+ , Cd^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları yarışma içerisinde (Kırcı 2008).

Çizelge 2.3. Asit ve bazların Pearson sınıflandırması

ASİTLER	
Sert	Yumuşak
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+
Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}	Pd^{+2} , Cd^{+2} , Pt^{+2} , Hg^{+2}
Al^{+3} , Sc^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} , La^{+3}	CH_3Hg^+ , $\text{Co}(\text{CN})_6^{-2}$, Pt^{+4} , Te^{+4}
Gd^{+3} , Lu^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , As^{+3}	
Si^{+4} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4} , Th^{+4} , U^{+4}	
Pu^{+4} , Ce^{+4} , WO^{+4} , Sn^{+4}	
UO^{+2} , VO^{+2} , MoO^{+3}	
Ara Asitler	
Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+2} , Sb^{+3} , Bi^{+3} , Rh^{+3} , Ir^{+3}	

BAZLAR	
Sert	Yumuşak
H_2O , OH^- , F^- , CH_3CO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , NH_2NH_2	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R_3P , R_3As , $(\text{RO})_3\text{P}$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , H^- , R^-
Ara Bazlar	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N_3^- , Br^- , NO_2^- , N_2 , SO_3^{2-}	

Geçiş metallere karşı yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olan fonksiyonel gruplar arasında en çok kullanılanları azot donör atomlarını içerenlerdir (Yan ve ark. 2010). Piridin, pirimidin, pirol, imidazol, pirazolidin ve pirazol gibi heterosiklik fonksiyonel grupları içeren ligantlar metallere özellikle de ağır metal iyonlarına karşı mükemmel adsorpsiyon ve seçicilik göstermektedir. Orbital değerliklerine bağlı olarak d elektron kabuklarının kolay polarize olması nedeniyle Pearson asit baz tanımına göre Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} gibi 1. sıra geçiş metalleri yumuşak ya da ara Lewis asidi konumundadır. Bu nedenle metal iyonları; aromatik ya da alifatik ligantlardaki N atomunun bağ yapmamış elektron çiftine karşı ilgi gösterir (Osman ve ark. 2005).

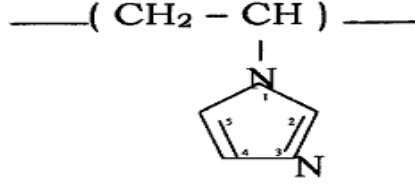
Şelatlayıcı polimer kompleksleri benzer monomer kompleksleri ile karşılaştırıldığında çoğu zaman yüksek kararlılık sabitlerine sahiptir. Bu durum entropi etkisine dayandırılabilir; fonksiyonel grupların yakınlığı ve polimerdeki ligantların yüksek konsantrasyonu nedeniyle entropide büyük pozitif değişiklik meydana gelir.

Şelatlayıcı polimerler; iyon değişimi, şelat oluşumu ve fiziksel adsorpsiyon özelliklerinden dolayı seçicilikte oldukça etkindirler. Bu üç özellik sayesinde hedef metal iyonunu; sodyum, magnezyum ve kalsiyum gibi etkileşim yapabilecek iyonların bulunduğu bir karmaşık ortamdan kolaylıkla uzaklaştırabilirler. Ayrıca bu polimerler fonksiyonel grupta herhangi bir kayıp olmadan uzun süre kullanılabilirler (Pramanik ve ark. 2004).

2.4.2. N-vinil imidazol (VIM)

N-vinil imidazol; yapısında 3 konumunda bulunan elektron verici azot atomu sayesinde metal-şelat oluşturma imkânı sağlayan hidrofilik bir monomerdur. Zayıf baz özelliği gösteren imidazol gruplarının $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$ gibi iki değerlikli ağır metal iyonları ile kompleksleşme özelliği ilgi çekicidir. N atomundaki elektron çifti; metal iyonları ile aktif merkezler arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasını sağlar. Süspansiyon

polimerizasyonuyla DVB matrisine girmesi sağlanan bu şelatlayıcı ajan ile m-poli(DVB-VIM) polimeri sentezlenmiş ve ağır metal iyonları giderimi incelenmiştir.



Şekil 2.2. N-vinil imidazol'un yapısı

2.4.3. Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda şelatlayıcı polimerik adsorbanlar

Metal iyonlarını ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılan seçimli şelatlayıcı polimerik adsorbanlar ve adsorpsiyon kapasiteleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.4. Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılan şelatlayıcı polimerik adsorbanlar ve adsorpsiyon kapasiteleri

Polimer	Adsorplanan İyonlar ve Adsorpsiyon Miktarları	Referans
p-krezol-melamin-formaldehit (p-CMF-II)	Fe(III) → 1,23 mmol/g Cu(II) → 2,19 mmol/g Ni(II) → 1,17 mmol/g Co(II) → 1,65 mmol/g Zn(II) → 2,23 mmol/g Cd(II) → 2,02 mmol/g Pb(II) → 1,81 mmol/g	Singru ve ark. (2010)
Glisidil metakrilat-2-hidroksietil metakrilat taşıyan Green-19 polimeri	Cd(II) → 1,44 mg/g Pb(II) → 1,64 mg/g	Feriver ve ark. (2004)
Akrilonitril-divinilbenzen kopolimeri	Cr(VI) → 83 mg/g	Duranoğlu ve ark. (2010)

Poli(2 hidroksietilmetakrilat -metakriloamidosisstein)	Cd(II) → 1058,2 mg/g	Denizli ve ark.(2003)
Çapraz bağlı nişasta/akrilonitril aş polimeri	Cu(II) → 7,57 mg/g	Zhang ve ark. (2007)
Anilin formaldehit kaplı silika jel	Cr(VI) → 65 mg/g Cr(III) → 30,77 mg/g	Kumar ve ark. (2007) Kumar ve ark. (2009)
Amino-fonksiyonlu glisidil metakrilat kopolimeri (SGE-10/12-en ve SGE-10/16-deta)	SGE-10/12-en için Cr(VI) → 110 mg/g SGE-10/16-deta için Cr(VI) → 94,0 mg/g	Nastasovic ve ark. (2009)
Poli (EGDMA-VIM)	Cd(II) → 69,4 mg/g Pb(II) → 114,8 mg/g Hg(II) → 163,5 mg/g	Kara ve ark. (2004)
Poliamin-poliüre reçinesi	Cu(II) → 52,35 mg/g	Boysan ve ark. (2008)
2-dihidroksi benzoik asit fonksiyonlu amberlite XAD-4	Fe(III) → 0,5 mmol/g	Hosseini ve ark. (2006)
Poli(etilen glikol dimetakrilat- 1- vinil imidazol)	Ni(II) → 45 mg /g Cr(VI) → 108,7 mg /g	Uğuzdoğan ve ark. (2009)
Poli(etilen glikol dimetakrilat- 1- vinil imidazol)	Cu(II) → 452 µmol/g	Osman ve ark. (2005)
p(MMA-MAGA)	Cd(II) → 18,2 mg/g Hg(II) → 19,9 mg/g Pb(II) → 55,2 mg/g	Alsancak ve ark. (2003)
Poli(akrilo-amidino etilen amin) polimeri (PAEA)	Cu(II) → 3,21 mmol/g Ag(I) → 3,14 mmol/g Zn(II) → 2,22 mmol/g Ni(II) → 1,69 mmol/g Pb(II) → 0,93 mmol/g	Shin ve ark. (2004)
Dietilentriamin bis-furaldehit Schiff bazı takılı glisidil metakrilat –divinil benzen kopolimeri	Cu(II) → 0,691 mmol/g Co(II) → 0,476 mmol/g Ni(II) → 0,396 mmol/g Zn(II) → 0,535 mmol/g	Yan ve ark. (2010)
İminodiasetat ligantı içeren akrilonitril-divinil benzen polimeri	Cu(II) → 3,257mmol/g Co(II) → 2,6 mmol/g Ni(II) → 2.809 mmol/g	Dinu ve Dragan (2008)

Amidoksim modifiyeli poliakrilonitril (PAN-oksım)	Cu(II) → 52,70 mg/g Pb(II) → 263,45 mg/g	Saeed ve ark. (2008)
Poli(etilen glikol dimetakrilat-1-vinil-1,2,4-triazol)	Cr(VI) → 47,99 mg/g	Kara (2009)
Poli(metil metakrilat-glisidil metakrilat-iminodiasetik asit)	Cu(II) → 0,0127 mmol/g	Tsai ve ark. (2001)
Maleik asit fonksiyonlu Amberlite-XAD-4	Cr(III) → 7,52 mg/g	Yalçın ve Apak (2004)
poli(N-vinilimidazol)	Cu(II) → 3,64 mmol/g Co(II) → 1,72 mmol/g	Pekel ve ark. (2005)
4-[(2-aminoetil) merkaptometil]-5-metilimidazol ligantı takılı poli(glisidil metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat)	Cu(II) → 0,42 mmol/g Ni(II) → 0,15 mmol/g Zn(II) → 0,12 mmol/g Cd(II) → 0,10 mmol/g Co(II) → 0,03 mmol/g	Verweij ve ark. (1990)
2-benzotiyazolilasetat içeren poli stiren-divinil benzen polimeri	Cd(II) → 1,03 mmol/g Cu(II) → 5,68 mmol/g Pb(II) → 1,55 mmol/g	Meesri ve ark. (2007)
Bis(2-benzimidazolil metil) amin takılı stiren yapılı Merrifield polimeri	Ag(I) → 0,758 mmol/g Cu(II) → 1,470 mmol/g Fe(III) → 0,331 mmol/g Hg(II) → 0,198 mmol/g Pb(II) → 0,256 mmol/g	Pramanik ve ark. (2004)
Polistiren–dietilen glikol-2-amino-5-metiltiyo-1,3,4-tiyadizol (PS–DEG–AMTZ)	Hg(II) → 1,82 mmol/g Ag(I) → 1,29 mmol/g	Wang ve ark. (2010)
L-N-(2-piridil metil) metiyonin takılı divinil benzen reçinesi	Cr(III) → 2,8 mmol/g Cr(VI) → 1,3 mmol/g	Sahana ve ark.(2011)

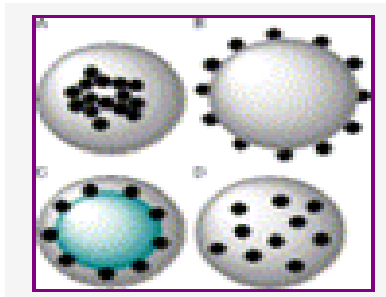
2.5. Manyetik polimerler

Manyetik polimerler birkaç nanometreden milimetre boyutlarına kadar değişen boy dağılımlarında, gözenekli-gözeneksiz, farklı yüzey ve yığın yapılarında hazırlanabilen malzemelerdir. Manyetik polimerler genelde iyi kütle aktarımı ve yüzey özellikleri nedeniyle seçici ayırma ve uzaklaştırma için kullanılmaktadır (Denizli ve Küfrevioğlu 2010). Manyetik partiküllerin uygulanan manyetik alana cevap vererek istenilen şekilde hareket ettirilebilmeleri birçok uygulamada avantaj sağlamaktadır.

Manyetik mikroküreler 1970'lerden beri çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Küçük metal partikülleri içeren manyetik kompozit malzemeler; atık su arıtımı, protein saflaştırma, immünoteshis, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), hücre etiketleme ve ilaç hedeflemesi gibi alanlarda teknolojik uygulamalara sahiptir.

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve dispersiyon polimerizasyonu ile hazırlanabilen manyetik mikroküreler yapısal karakteristiklerine göre 4 grupta toplanmaktadır (Zhang ve ark. 2009) :

1. Anorganik partiküllerin polimer molekülleri tarafından tamamen kapsüllandığı çekirdek- kabuk yapısı
2. Manyetik partiküllerin dış kabukta bulunduğu yapı
3. Manyetik partiküllerin polimer arayüzeyinde bulunduğu yapı
4. Polimer küreleri içinde rastgele dağılmış partiküllerin bulunduğu yapı



Şekil 2.3. Manyetik mikrokürelerin yapılarına göre şematik gösterimi

2.5.1. Manyetit (Fe_3O_4)

Manyetik malzemeleri çeşitli sınıflar altında incelemek mümkündür. İnsanoğlunun kullandığı ilk manyetik maddenin doğal manyetit olması nedeniyle uygulamalarda demir oksitlerin önemi büyüktür. Bu demir oksitlerin en önemlileri: Fe_xO (vustit), Fe_3O_4 (manyetit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit)'dir (Aktaş Uygun 2008).

Manyetit yeryüzünde bilinen en eski ve en genel demiroksit bileşiğidir. Doğa araştırmaları insandan bakteriye kadar birçok türün manyetit üretebildiğini ortaya çıkarmıştır. Manyetit aynı zamanda kuş, balık ve arı gibi hayvanlarda da bulunarak onlara pusula vazifesi yapmaktadır. Son yıllarda çıkmış bir makalede ise; insan beyninde manyetit kristallerinin olduğu belirtilmiştir. Manyetit mineralinin doğada bu kadar çok yer alması araştırmacıların dikkatini çekmiş ve bu kristallere ilgi artmıştır.

Manyetit demir oksit kristalinin;

Küri sıcaklığı: 575-585 °C

Doym manyetizasyonu: 90-92 emu/g

Kristal yapısı: Kübik

Hücre boyutu: 0,839 nm

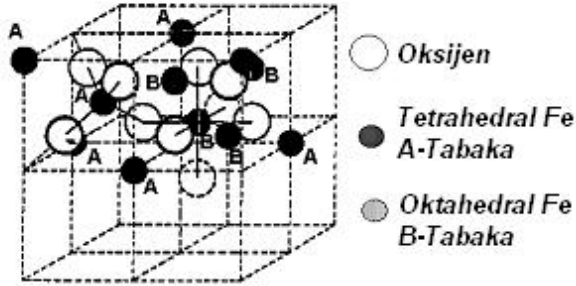
Rengi: Siyahtır.



Şekil 2.4. Manyetit

Oksijen iyonlarının her üç eksen boyunca birbirine karşı gelen pozisyonlarda küp içerisine düzenli yerleştiği kübik birim hücre merkezli şekil ile ters bir spinel kristal yapısına sahiptir. Birim hücre 32 O^{2-} anyonu, 16 Fe^{+3} kationu ve 8 Fe^{+2} kationu olmak üzere 56 atomdan oluşmaktadır. A ve B sırasıyla tetrahedral ve oktahedral pozisyonu

göstermek üzere manyetitinin birim hücre formülü $(\text{Fe}_8^{+3})_A[\text{Fe}_{40/3}^{+3} \text{Fe}_{8/3}^{+2}]_B\text{O}_{32}$ olarak gösterilebilir.



Şekil 2.5. Manyetitinin ters spinel kristal yapısı

Nano boyutlu manyetit partikülleri çevresel uygulamalarda gittikçe artan bir ilgiye sahiptir. Bu partiküller daha küçük boyutları sayesinde bilinen demir tozlarından daha reaktiftirler. Süperparamanyetik manyetit (Fe_3O_4) nanopartiküllerinin güçlü adsorpsiyon/indirgeme aktivitesine sahip olması ve dış manyetik alan yardımıyla kolaylıkla toplanıp ayrılabilmesi nedeniyle birçok ağır metal iyonu için iyi adsorpsiyon aktivitesi gösterdiği belirlenmiştir.

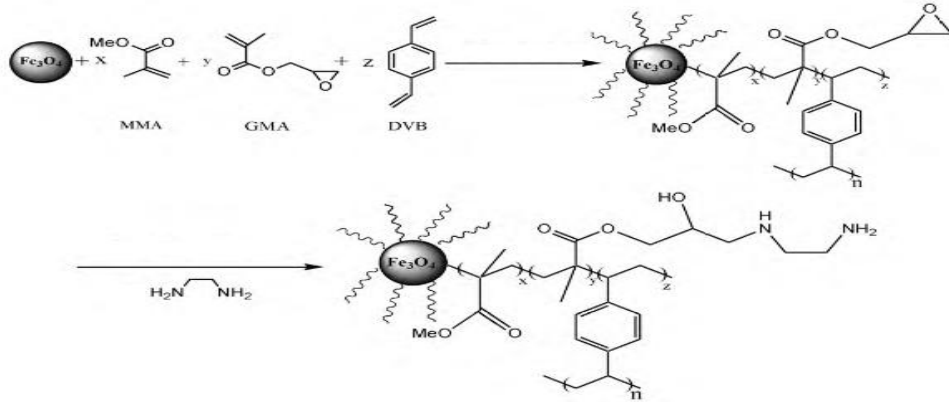
Manyetik polimerik adsorbanlar; partikül yüzeyine bağlanabilecek grupları ile süperparamanyetik demir oksit nanopartiküllerinin koloidal kararlılığını arttırabilir. Manyetik şelatlayıcı polimerler kimyasal doğasından dolayı atıksulardan kirliliklerin uzaklaştırılmasında yüksek kapasite ve seçicilik sağlamaktadır. Bu nedenle bu polimerlerin kullanımı çevre problemlerinin çözümü için en etkili ve ekonomik yöntemlerden biridir.

İdeal bir manyetik destek; yüksek manyetik özelliklere, küçük boyuta, dar boyut dağılımına, yüksek fonksiyonel grup içeriğine, zehirsizliğe ve biyouyumluluğa sahip olmalıdır (Liu ve ark. 2003).

2.5.2. Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda manyetik polimerik adsorbanlar

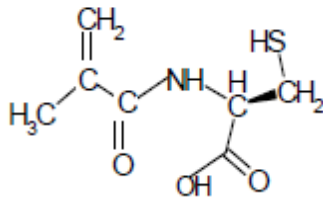
Literatürde metal iyonların uzaklaştırılması için çok çeşitli manyetik polimerik adsorbanlar belirtilmiştir.

Zhao ve ark. (2010), metil metakrilat(MMA), divinil benzen(DVB), glisidilmetakrilat(GMA) ve Fe_3O_4 partiküllerinin süspansiyon polimerizasyonu sonucu m-poli(MMA-DVB-GMA) polimerini elde etmişlerdir. Daha sonra etilendiamin (EDA) ile reaksiyona sokarak fonksiyonel kısmın (GMA) içeriğinin artırılmasına bağlı olarak Cr(VI) iyonu için 32.15-61.35 mg/g aralığında adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.



Şekil 2.6. m-poli(MMA-DVB-GMA)-EDA manyetik polimerinin yapısı

Yücel (2007), 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve kompleksleştirici monomer olan metakriloamidosisiteini (MAC) kullanarak Fe_3O_4 varlığında manyetik poli(HEMA-MAC) mikroküreleri ile 48,8 $\mu\text{mol Cd(II)/g}$ polimer adsorpsiyon kapasitesi elde etmiştir.

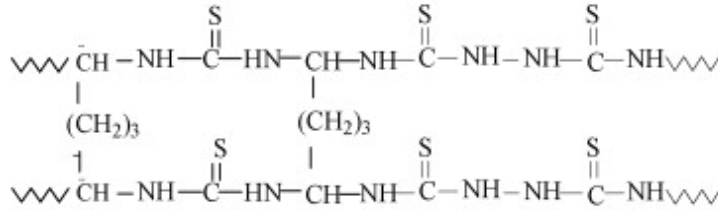


Şekil 2.7. MAC monomeri (Yücel 2007)

GMA ile yapılan başka bir çalışmada ise; Bayramoğlu ve Arıca (2008), Fe_3O_4 nanopartikülleri varlığında manyetik poli(GMA-EGDMA) küreleri sentezlemiş, polietilen imin ile kaplandıktan sonra 137,7 mg/g Cr(VI) adsorpsiyon değeri belirlemişlerdir. Polietilen imin ile modifiye edilmeden manyetik poli(GMA-EGDMA) ile yapılan deneyde ise bu miktar 11,6 mg/g'dır.

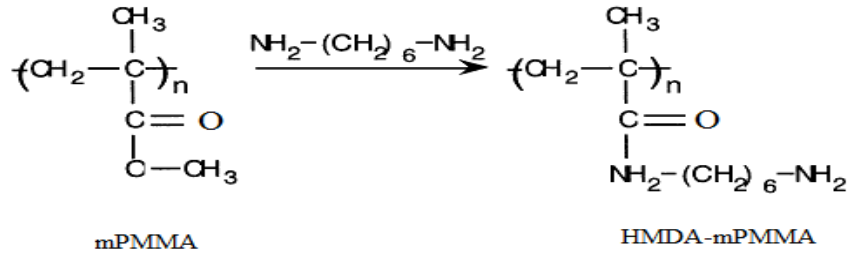
Uzun ve ark. (2009), manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat-1-vinil-1,2,4-triazol) [m-poli(EGDMA-VTAZ)] polimerini manyetit kullanarak süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlemişler ve Hg⁺² için 284,3mg/g, Pb⁺² için 193,8 mg/g, Cu⁺² için 151,5 mg/g, Cd⁺² için 128,1 mg/g ve Zn⁺² için 99,4 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Ni⁺², Fe⁺², Co⁺², Sn⁺² ve Ag⁺ iyonlarının da bulunduğu sentetik atıksuda yapılan deneylerde ise; iyonların bağlanma kapasitesi azalmış ve Hg⁺² için 178,1 mg/g, Pb⁺² için 132,4 mg/g, Cu⁺² için 83,5 mg/g, Cd⁺² için 54,1 mg/g ve Zn⁺² için 32,4 mg/g adsorpsiyon değerleri bulunmuştur.

Donia ve ark. (2008), bistiyoüre/tiyoüre/glutaraldehitin Fe₃O₄ varlığında kopolimerizasyonu ile manyetik şelatlayıcı reçine elde etmiştir. Hg(II) adsorpsiyonu için 27°C'de 4,4 mmol/g, 80°C'de 18 mmol/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır. Ayrıca Cr, Pb, Co, Fe, Zn, As gibi 13 metal iyonunun bulunduğu ortamda polimer % 73,6 ile %99,54 değerleri arasında uzaklaştırmayı sağlamıştır.



Şekil 2.8. Manyetik bistiyoüre/tiyoüre/glutaraldehit reçinesinin yapısı

Denizli ve ark. (2000), tarafından hekzametilen diamin (HMDA) içeren manyetik polimetilmetakrilat (mPMMA) mikroküreleri sulu ortamdan Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. HMDA ile modifiye edilmemiş m(PMMA) mikro kürelerinin üzerinde metal şelatlayıcı grupların olmaması nedeniyle Pb(II) iyonu adsorpsiyonu 4,2 µmol/g iken; HMDA ile birleşim sonucu bu değer 128 µmol/g'a ulaşmıştır.

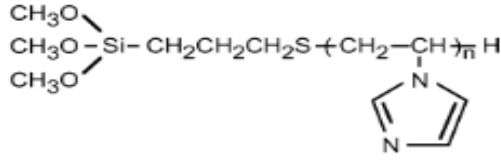


Şekil 2.9. HMDA-m-PMMA yapısı

Atia ve ark. (2007), Fe_3O_4 ve glisidil metakrilat/divinil benzen ile çekirdek kabuk formunda manyetik polimer sentezlemiştir. Daha sonra etilendiamin, dietilentriamin ve tetraetilenpentamin ile muamele ederek Hg(II) adsorpsiyonunda polimerdeki amin gruplarının zincir uzunluğuna bağlı olarak 2.1, 3.2 ve 4.8 mmol/g adsorpsiyon değerleri bulmuşlardır. Metal iyonlarının tutunma mekanizması reçinedeki amin grupları ile Hg(II) arasındaki kompleks oluşumuna dayandırılmıştır. Tetraetilenpentaminli aynı polimer UO_2^{2+} adsorpsiyonu için de incelenmiş ve GMA/DVB için 0,82 mmol/g; GMA/DVB-manyetit içinse; 1,68 mmol/g adsorpsiyon kapasite değerleri bulunmuştur (Donia ve ark. 2009).

Atia ve ark. tarafından daha önce sentezlenen tetraetilenpentaminli manyetik GMA/DVB reçinesine karboksilik gruplar ($-\text{COOH}$) eklenmiştir. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri $\text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Mg(II)}$ sırasını izlemektedir ve bu sıra iminodiasetat aktif bölgeleri ile metal iyonları arasındaki kompleksin kararlılığına bağlanmıştır (Atia ve ark. 2008).

Takafuji ve ark. (2004), tarafından poli(1-vinil imidazol) ile 3-aminopropiltrioksilanın (APTES) reaksiyonu sonucu elde edilen trimetoksil terminal gruplu polimer, maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanopartiküllerine immobilize edilmiştir. Elde edilen partiküllerin iki değerlikli metal iyonlarına karşı seçicilik gösterdiği belirtilmiş ve $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ sırası bulunmuştur.

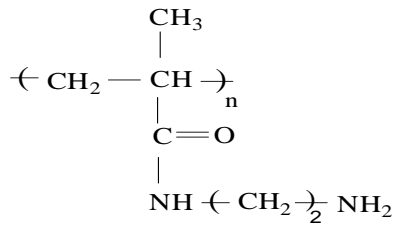


Şekil 2.10. Terminal trimetoksilil gruplu poli(1-vinil imidazol)

Polietilenimin (PEI) kaplanmış Fe_3O_4 manyetit nanopartikülleri; Cu(II)-EDTA kompleksinin bulunduğu bir çözeltiden Cu(II) iyonlarının seçici uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Zengin amin içeriğine sahip PEI fonksiyonel polimeri ile Cu(II) adsorpsiyonu 160 mg/g bulunmuştur. Bu yüksek performans PEI ile birleştirilmiş nano boyutlu partiküllerin; Cu(II) ile etkileşim için daha fazla yüzey alanı sağlamasına bağlanmıştır (Goon ve ark. 2010).

Şenel ve ark. (2008), poli(etilen glikol dimetakrilat-vinil imidazol) [m-poli(EGDMA-VIM)] şelatlayıcı mikroküreleri sentezlemişler ve Cu(II) iyonu için 32,4 mg/g, Zn(II) iyonu için 45,8 mg/g, Cd(II) iyonu için 84,2 mg/g ve Pb(II) iyonu için 134,5 mg/g maksimum adsorpsiyon değerleri belirlemiştir.

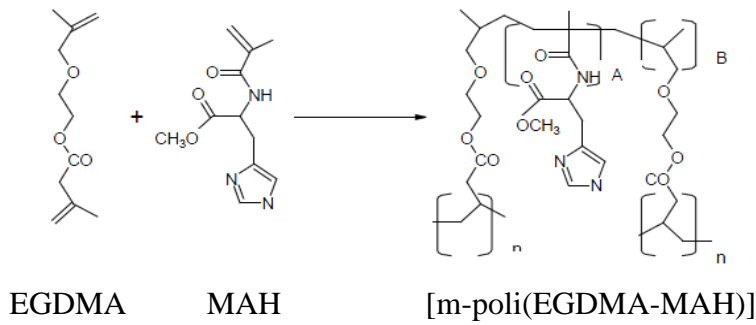
Denizli ve ark. (2000), tarafından manyetit katılarak, etilendiamin(EDA) taşıyan manyetik polimetil metakrilat (mPMMA) (Şekil 2.11) polimeri sentezlenmiş ve pH 5'te Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Cu(II) için 201 $\mu\text{mol/g}$, Pb(II) için 186 $\mu\text{mol/g}$, Cd(II) için 162 $\mu\text{mol/g}$ ve Hg(II) için 150 $\mu\text{mol/g}$ bulunmuştur.



Şekil 2.11. Etilendiamin taşıyan manyetik polimetil metakrilatın kimyasal yapısı.

Yapılan başka bir çalışmada süperparamanyetik Fe_3O_4 partikülleri kullanılarak manyetik polimerik adsorban olan polivinil asetat-iminodiasetik asit (M-PVAC-IDA) polimeri sentezlenmiştir. Fe_3O_4 partikülleri süspansiyon polimerizasyonu ile polivinil asetat polimeri ile kaplanmış daha sonra şelatlayıcı ligant IDA yapıya eklenmiştir. pH 4,5'te Cu(II) iyonu için adsorpsiyon kapasitesi 0,121 mmol/g bulunmuştur (Tseng ve ark. 2007).

Karataş (2005), N-metakriloil-(L)-histidinmetilester (MAH) ligantıyla Fe_3O_4 manyetit varlığında manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat-N-metakriloil-(L)-histidinmetilester) [m-poli(EGDMA-MAH)] polimerini elde etmiştir. Cu(II) iyonu adsorpsiyonunu incelemiş ve 4,1 $\mu\text{mol/g}$ adsorpsiyon miktarı belirlemiştir.



Şekil 2.12. m-poli(EGDMA-MAH) polimerinin yapısı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Divinil Benzen (DVB)	Merck
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck
N-Vinil İmidazol (VIM)	Aldrich
2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN)	Merck
Poli(vinil alkol) (PVAL; M_A : 72.000, %98 hidrolize edilmiş)	Merck
Manyetit (Fe_3O_4 ; 20–30 nm çapında)	Aldrich
Bakır, Nikel, Kurşun ve Çinko Standart çözeltileri (%2 HNO_3 içinde 1000 mg/L)	High-Purity Standards
Hidroklorik Asit (HCl)	Merck
Potasyum Dikromat ($K_2Cr_2O_7$)	Merck
Etil Alkol (C_2H_5OH)	Merck
Toluen (C_7H_9)	Merck

3.2. Yöntem

3.2.1. Manyetik poli(divinil benzen-n-vinil imidazol)[m-poli(DVB-VIM)] mikrokürelerinin sentezi

m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri; N-vinil imidazol (VIM) ve divinil benzen (DVB) monomerlerinin süspansiyon polimerizasyonu ile sentezi sonucu elde edildi. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin sentezi için uygulanan yöntem şöyledir: Dispersiyon fazı; 50 mL saf su içinde PVAL'un (stabilizör; 200 mg) karıştırıcılı ısıtıcıda (Chiltern Hotplate Manyetik Karıştırıcı HS31, İngiltere) çözünmesiyle oluşturuldu. Organik faz için ise; DVB (çapraz bağlayıcı; 2,9 mL), manyetit (Fe_3O_4 , 0,5 g) ve toluen (gözenek yapıcı, 10 mL) oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltilere VIM (monomer; 7,3 mL) ve AIBN (başlatıcı; 100 mg) eklenmesiyle homojenize organik faz (monomer faz) elde edildi. 65°C sabit sıcaklıkta organik faz ve dispersiyon fazı; kapalı silindirik pyrex camdan yapılmış

polimerizasyon reaktöründe (Electromantle Ceketli Isıtıcı, İngiltere) manyetik karıştırıcı aracılığıyla karıştırıldı. Oksijenin polimerizasyon üzerindeki durdurucu etkisini bertaraf etmek için reaksiyon azot atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon 65°C’de 4 saat 500 rpm ve 80°C’de 2 saat 500 rpm karıştırma hızında sürdürüldü. Belirtilen süre sonunda dispersiyon ortamı dekante edildi. Elde edilen mikroküreler, reaksiyona girmeyen monomer ya da çözücüyü uzaklaştırmak için su ve etanol ile yıkandı, daha sonra etil alkol dekantasyonla uzaklaştırılarak 50 mL toluen eklendi. Manyetik karıştırıcıda yarım saat süreyle 1000 rpm hızda polimer örneği toluen varlığında karıştırıldı. Daha sonra toluen dekante edilerek yeniden etil alkol ilavesi (50 mL) yapıldı. 15 dakika süreyle manyetik karıştırıcıda 1000 rpm hızla karıştırılan polimer örneğinden etil alkol; dekantasyon yoluyla uzaklaştırıldı ve örneğe 100 mL deiyonize su ilavesi yapıldı. Yıkama işlemi tamamlanan polimerik mikroküreler süzülerek vakum etüvüne alındı. Burada 50°C sıcaklıkta 48 saat süre ile kurutuldu. Çizelge 3.1 m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin polimerizasyon reçetesini ve koşullarını göstermektedir.

Çizelge 3.1. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin polimerizasyon reçetesi ve koşulları

Sulu Dispersiyon Fazı	Organik Faz
Saf Su: 50 mL	DVB: 2,9 mL (20 mmol)
PVAL: 200 mg	VIM: 7,3 mL (80 mmol)
	Toluen: 10 mL
	AIBN: 100 mg
	Manyetit: 0,5 g
Polimerizasyon Koşulları	
Reaktör Hacmi: 100 mL	
Karıştırma Hızı: 500 rpm	
Sıcaklık ve Zaman: 65°C’de 4 saat + 80°C’de 2 saat	

3.2.2. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin karakterizasyonu

3.2.2.1. Elementel analiz

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerindeki VIM miktarının belirlenmesi için elementel analiz kullanıldı (Leco Elementel Analizör, CHNS-932, ABD). Polimerik örnek cihaza yerleştirildikten sonra yakma işlemi sonucunda örneğin karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) miktarları belirlendi.

3.2.2.2. Boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi analizi

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin ortalama boyu ve boyut dağılımı elek seti ve elek sallama makinesi kullanılarak belirlendi (AS200, Retsch Gmb & Co., KG, Haan, Almanya).

m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm tekniği ile incelendi. Mikrokürelerin spesifik yüzey alanı küreler kuru halde iken; çok nokta Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile belirlendi (Quantachrome, Autosorb-6, ABD). Mikrokürelerin bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi olarak tanımlanan toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modeli ile tespit edildi.

3.2.2.4. Yüzey morfolojisi analizi

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin yüzey yapısı yüksek büyütme sağlaması nedeniyle taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Evo 40, Cambridge, İngiltere) ile incelendi. Bu amaçla ilk basamakta mikroküreler iletken bir yapıştırıcıyla SEM örnek plakası üzerine tutturuldu. Daha sonra mikrokürelerin yüzeyi vakum altında 200 Å kalınlığında metalik altın ile kaplanarak yüzey iletken hale getirildi. Hazırlanan örnekler SEM örnek yuvasına yerleştirildi ve fotoğrafları çekildi.

3.2.2.5. Şişme testi

Kapaklı 100 mL'lik şişe içine başlangıçta kuru olan polimer örneği (1,0000 g) hassas terazi (Gec Avery, İngiltere) ile tartılarak konuldu. Üzerine 50 mL deiyonize su ilave edildi. Örnek; 25°C'de 2 saat izotermal su banyosunda bekletildi (Clifton, İngiltere). Örnek sudan çıkarılıp, mavi bant filtre kâğıdı yardımıyla süzüldü ve tartıldı. Kuru ve ıslak mikrokürelerin ağırlıkları kaydedilerek sudaki şişme kapasiteleri hesaplandı. Mikrokürelerin denge şişme oranı Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Denge şişme oranı} = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100 \quad 3.1$$

m_1 ve m_2 sırasıyla mikrokürelerin şişmeden önceki ve sonraki ağırlık değerleridir.

3.2.2.6. Manyetizma analizi

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin manyetizma ölçümleri elektron spin rezonans (ESR) spektrometresi (EL 9, Varian, ABD) ile yapıldı. Böylece polimer yapısındaki manyetit nanopartiküllerin varlığı ESR ölçümleriyle araştırıldı. Genel olarak yüksek Fe_3O_4 içeriği güçlü manyetik özellik kazandırdığı için m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin ortalama Fe_3O_4 miktarı yoğunluk analizi ile belirlendi.

3.2.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine ağır metal iyonları adsorpsiyonu

Sentezlenen m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin ağır metal uzaklaştırma özellikleri sulu çözeltilerde çalışıldı. Cr(IV), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonu kesikli sistemde incelendi. Adsorpsiyona pH'ın, başlangıç ağır metal iyonu konsantrasyonunun, sıcaklığın, temas süresinin ve adsorban miktarının etkisi incelendi. Desorpsiyon işlemleri ile polimerin tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

3.2.3.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Deneylerde Cr(VI) iyonu için $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ katısı; Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları içinse 1000 mg/L standart çözeltiler kullanıldı. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve 1000 ppm'lik standart

çözeltiler, istenen konsantrasyonda metal iyonu içeren çözeltiler elde etmek için deiyonize su ile seyreltilerek kullanıldı.

3.2.3.2. Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

Adsorban miktarı, sıcaklık, zaman ve konsantrasyon sabit tutularak farklı başlangıç pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırıldı. Stok Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) çözeltilerinden seyreltme yoluyla 100 mg/L konsantrasyonda ve 50 mL hacimde numuneler hazırlandı. 0,1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak başlangıç pH aralığı Cr(VI), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları için 2,0-6,0; Cu(II) iyonu için 2,0-5,0 olarak $\pm 0,1$ birim duyarlılıkla (JENWAY 3010, England Marka pH Metre) ayarlandı. pH'ı ayarlanan 50 mL'lik çözeltilere 0,05 g m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri ilave edildi, erlenlerin üstü parafilm ile kapatıldı. Çalkalamalı su banyosunda 25°C'de 300 rpm'de adsorpsiyon dengeye ulaşınca kadar çalkalandı. Daha sonra mavi bant filtre kâğıdı ile süzüldü. Adsorpsiyon başlangıcındaki ve sonundaki Cr(VI) konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresiyle (Shimadzu-2100 UV-Vis, Japonya) belirlendi. Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) konsantrasyonları ise ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 2100 DV) ile ölçüldü.

3.2.3.3. Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi

Her bir iyon için optimum adsorpsiyon pH'ı belirlendikten sonra m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu pH 2,0'de 100-2000 mg/L; Cu(II) iyonu adsorpsiyonu pH 5,0'te 25-300 mg/L; Pb(II) iyonu adsorpsiyonu pH 6,0'da 25-700 mg/L; Ni(II) iyonu adsorpsiyonu pH 6,0'da 25-400 mg/L; Zn(II) iyonu adsorpsiyonu ise pH 6,0'da 25-450 mg/L konsantrasyon aralığında incelendi. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinden 0,05'şer gram tartılıp ayrı ayrı erlenlere konuldu. Stok çözeltilerden hazırlanan bu farklı konsantrasyonlardaki her bir çözeltiden 50 mL alınıp m-poli(DVB-VIM) bulunan erlenlere ilave edildi ve üstü parafilmle kapatılan erlenler çalkalamalı su banyosunda 4, 25, 45 ve 65°C'de çalkalandı. Süre sonunda

çözeltideki ve başlangıç çözeltisindeki metal konsantrasyonları ölçülerek her bir iyon için polimerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin gözlemlendiği konsantrasyon belirlendi.

3.2.3.4. Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi 4, 25, 45 ve 65°C'de incelendi. Tüm sıcaklıklardaki adsorpsiyon incelemesi için çalkalamalı su banyosu kullanıldı. Sıcaklık ve zaman incelemesinin birlikte yürütüldüğü deneylerde 0,05'şer gram m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri belirtilen sıcaklıklarda, her bir iyonun optimum pH'ında, 100 mg/L konsantrasyonda ve 50 mL hacimdeki her bir metal çözeltisiyle muamele edilerek adsorpsiyon dengeye gelinceye kadar izlendi. Başlangıç çözeltileri ve işlem sonrası süzüntüler, Cr(VI) iyonları için UV-Vis spektrofotometresiyle, Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları için ICP-OES ile analiz edildi. Sıcaklığın ve zamanın Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi değerlendirildi. Bu verilerden yararlanarak m-poli(DVB-VIM) polimerine ağır metal iyonu adsorpsiyonunun yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik bağlantıları türetilerek grafikleri çizildi ve değerlendirildi.

3.2.3.5. Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80 ve 1.00 g tartılan m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri ayrı ayrı erlenlere konularak her bir metal iyonunun optimum pH'ında, 100 mg/L konsantrasyonda, 50 mL metal çözeltileriyle 25°C de işlem gördü. Süzme işleminin ardından adsorpsiyon başlangıç ve denge çözeltilerinin konsantrasyonları belirlenerek adsorpsiyon verimi değendirildi.

3.2.3.6. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$Q = [(C_o - C_e) \times V / M_p] \quad 3.2$$

Burada Q (mg/g) adsorpsiyon kapasitesini, C_o ve C_e (mg/mL) sırasıyla başlangıçtaki ve adsorpsiyon sonrasındaki ağır metal iyonu konsantrasyonunu, V (mL) metal iyonu içeren çözeltinin hacmini ve M_p (g) ise m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin miktarını belirtmektedir.

3.2.3.7. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinden Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları desorpsiyonu ve polimerin tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi

Bir adsorbanın adsorpsiyon işleminde kullanımı yalnızca adsorplama kapasitesine bağlı değildir. Aynı zamanda rejenerasyonu ve yeniden kullanımı da önemlidir. Adsorbanın tekrar kullanımı için adsorplanan metal iyonları; uygun koşullar altında kolaylıkla desorbe olabilmelidir. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması için Cr(VI), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Cr(VI) iyonu adsorplanmış 0,05 g polimer mikroküreleri 50 mL 1,0 M NaOH çözeltisiyle, Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonları adsorplanmış 0,05 g m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri ise; 50 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisi ile çalkalayıcı su banyosunda 300 rpm'de, oda sıcaklığında 24 saat çalkalandı. Metal iyonlarının desorpsiyon ortamındaki konsantrasyonları belirlendikten sonra her bir metal iyonu için desorpsiyon oranları; polimer mikrokürelere adsorbe olan metal iyon miktarı ve desorpsiyon ortamındaki son metal iyon derişiminden hesaplandı.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan metal iyonu miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad 3.3$$

Desorpsiyon işleminden sonra m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere 3 kez 30 dakika saf su ile yıkandı. Ayrıca manyetik mikrokürelere tekrar kullanılabilirliğini belirlemek için aynı manyetik mikrokürelere art arda 10 kez adsorpsiyon/desorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Her bir adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü sonucu elde edilen veriler değerlendirildi.

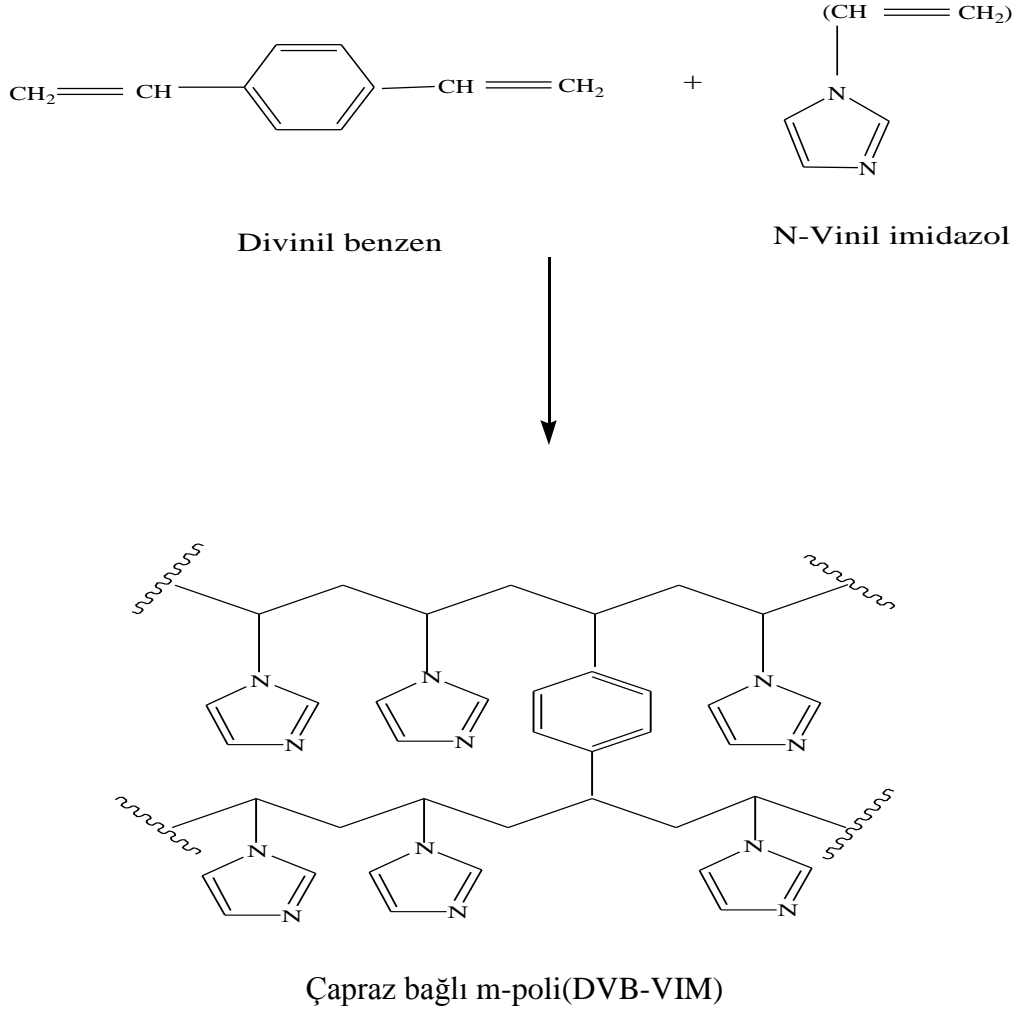
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri

Sentezlenen m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin fotoğrafı Şekil 4.1’de görülmektedir. Bu polimerin fiziksel görünümüne bakıldığında, manyetit partikülleri içerdiğinden dolayı gri renge sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin fotoğrafı

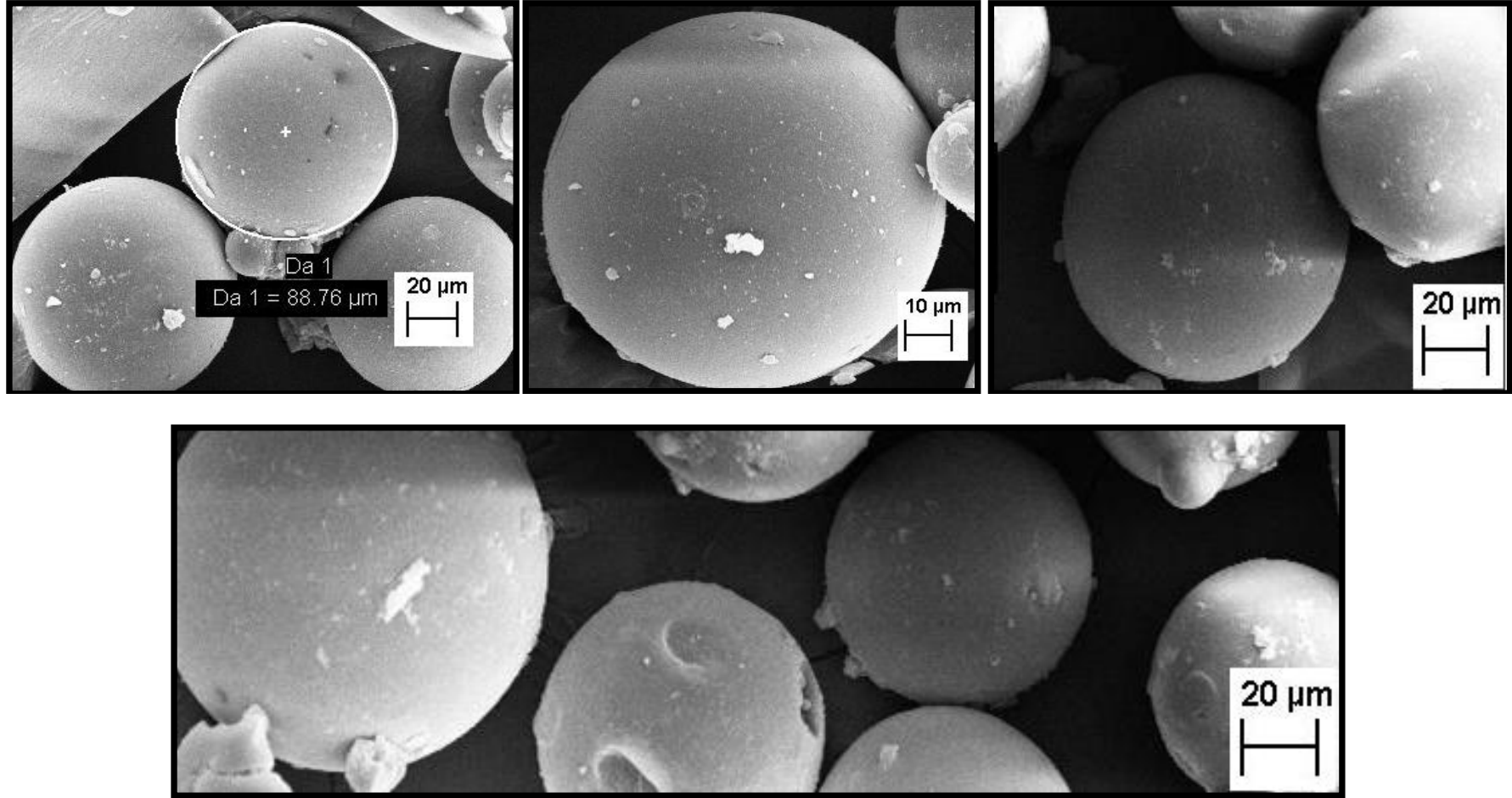


Şekil 4.2. m-poli(DVB-VIM) polimerinin kimyasal yapısı

4.1.m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin karakterizasyonu

4.2.1.Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülendi. Bu mikroküreler için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.3'te görülmektedir. SEM görüntüleri sentezlenen m-poli(DVB-VIM) polimerinin küresel yapıda ancak biraz deforme olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin SEM görüntüleri

4.2.2. Elementel analiz

Sentezlenen m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri; VIM miktarının belirlenmesi için elementel analize tabi tutuldu. Elementel analiz sonucuna göre (%C=80,74; %H=7,480; %N=4,230) polimer yapısındaki VIM içeriği azot stokiyometrisi kullanılarak hesaplandı ve 3,021 mmol/g polimer olarak bulundu. DVB ve polimerizasyonda kullanılan diğer kimyasal maddelerin yapısında azot bulunmadığı için elementel analiz ile tespit edilen azot sadece polimer yapısına girmiş olan VIM monomerinden kaynaklanmaktadır.

4.2.3. Şişme testi

Bu çalışma kapsamında hazırlanan m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri çapraz bağlı hidrofilik bir yapıya sahiptir. Sulu ortamda çözünmezler fakat çapraz bağlayıcı miktarına ve ortamın hidrofilitesine bağlı olarak yapılarına belirli oranda su alarak şişerler. Eşitlik 3.1 yardımıyla mikroküreler için denge şişme oranı %44 olarak belirlendi. Ayrıca mikroküreler yüksek çapraz bağ oranına sahip olduğu için oldukça sert yapıdadır. Bu durum da mikroküreleri; kolon uygulamaları için kullanışlı hale getirmektedir.

4.2.4. Manyetik özelliklerin analizi

Manyetik malzemelerin manyetik karakteristikleri, yapısına eklenen manyetik bileşenin özelliklerine bağlıdır. Bundan dolayı Fe₃O₄ içeriği, manyetik malzeme hazırlanmasında oldukça önemli bir bileşendir. Genellikle yüksek Fe₃O₄ içeriği, güçlü manyetik özellik kazandırmaktadır. Bu amaçla m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin ortalama Fe₃O₄ içeriği yoğunluk ölçümleri ile belirlendi. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin sulu yoğunluğu 25°C'de 1,41 g/mL olarak ölçüldü. Aynı yöntem yardımıyla Fe₃O₄ partiküllerinin yoğunluğu 25°C'de 4,94 g/mL olarak belirlendi. Manyetik olmayan poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin yoğunluğu ise; 25°C'de 1,01 g/mL bulundu. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerindeki manyetik partiküllerin hacim oranı aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$\phi = (\rho_C - \rho_M) / (\rho_C - \rho_A) \quad 4.1$$

ρ_A , ρ_C ve ρ_M sırasıyla manyetik olmayan poli(DVB-VIM) mikrokürelerin, Fe_3O_4 nanopartiküllerinin ve m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerin yoğunluklarını göstermektedir. Böylece yukarıda verilen yoğunluk bilgilerinden hareketle, polimerik yapının manyetik mikrokürelerdeki hacim oranı % 89,8 olarak belirlendi. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerindeki ortalama Fe_3O_4 içeriği %10,2 bulundu.

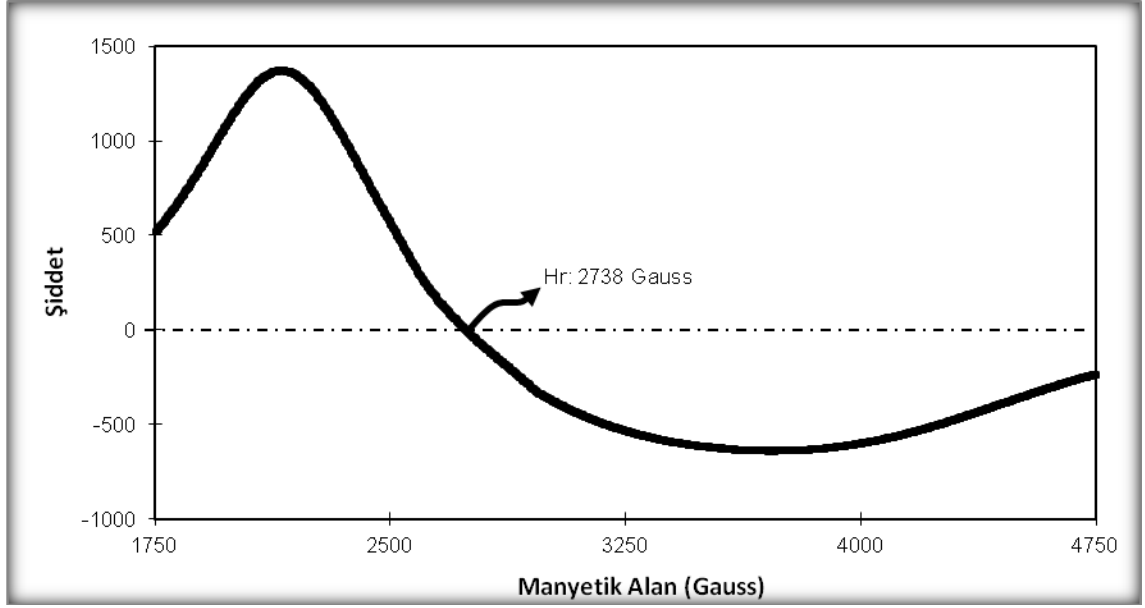
Polimerik yapıdaki manyetit varlığı ESR ile incelendi ve bu partiküllerin polimerik yapıda olduğunu gösteren pikin bulunduğu ESR spektrumu Şekil 4.4'te görülmektedir. Manyetik alana (Gauss) karşı manyetik pik yoğunluğu grafiği oldukça karakteristiktir. Bu durum manyetik materyalin dış manyetik alandaki değişimlere yanıt verebilme özelliğini göstermektedir. Manyetik olmayan malzemelerin ise; manyetik alan karşısında mıknatıslanmayacağı bilinmelidir.

g faktörü, eşleşmemiş elektronları bulunan moleküllerin nicel özelliğinin ortaya konmasında kullanılır ve Eşitlik 4.2 yardımıyla hesaplanabilir:

$$g = \frac{hv}{\beta Hr} \quad 4.2$$

Burada, h Planck sabitini (6.626×10^{-27} erg/s); β evrensel sabiti (9.274×10^{-21} erg/G); ν frekansı (9.707×10^9 Hz) ve Hr ise manyetik alan rezonansını belirtmektedir.

Bilinmeyen bir sinyal için g faktörünün ölçümü; sinyal kaynağının tanımlanmasında önemli bir yardım sağlayabilir. Literatürde Fe^{+3} için belirlenen g faktörü, yüksek spin kompleksleri için 2,0–9,7; düşük spin kompleksleri için ise 1,4–3,1 aralığında bulunmuştur (Şenel ve ark. 2008). m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri için g faktörü 2,44 olarak belirlenmiştir. Bu da sentezlenen m-poli(DVB-VIM) polimerinin manyetik özellik kazandığını göstermektedir.



Şekil 4.4. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin ESR spektrumu

4.2.5. Boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi analizi

Küresel formda üretilen m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin boyut dağılımı standart elekler yardımıyla 53–212 μm aralığında belirlendi. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm testi sonucunda belirlenen m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin fiziksel özellikleri

m-poli(DVB-VIM)	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm^3/g)	BJH Gözenek Çapı (nm)
	29,47	0,073	3,761

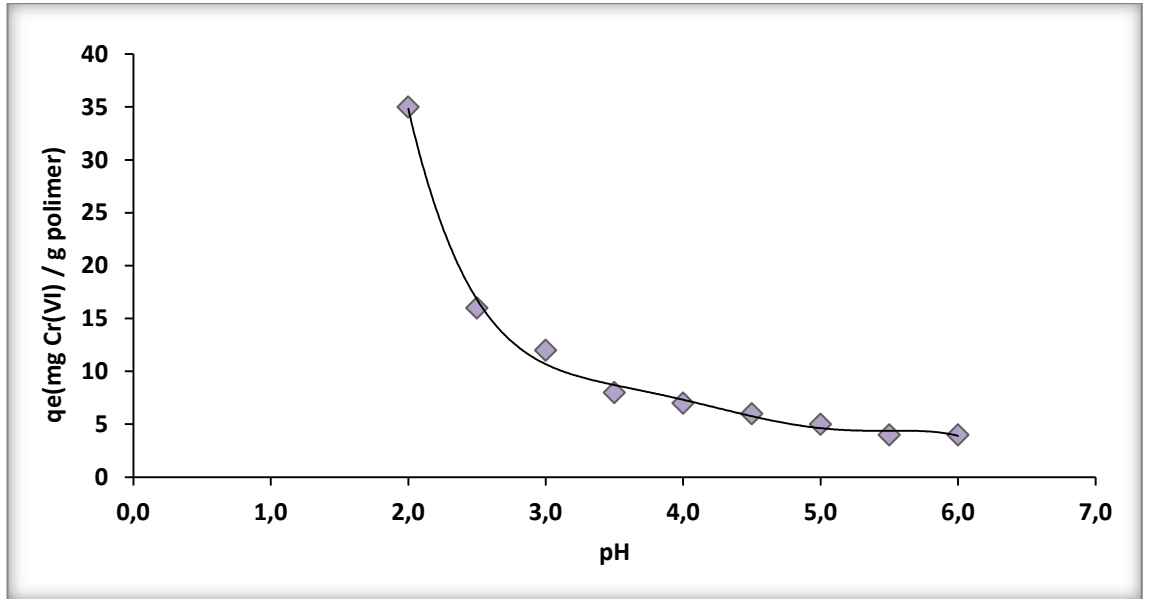
Yüzey gözenekliliği polimerin yüzey alanını arttıran bir faktördür. Geniş gözenekler kütle transfer direncini azaltmakta ve metal iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Aynı zamanda yüzey alanındaki artış, metal adsorpsiyon kapasitesini de arttırmaktadır.

4.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere ağır metal iyonu adsorpsiyonu ve iyonların desorpsiyonu

4.3.1. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu

4.3.1.1. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

Yapılan deneylerde m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere maksimum Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu pH 2,0'de gözlenmiştir. Polimer mikrokürelere adsorbe olan Cr(VI) iyonu miktarı ile başlangıç pH'ı arasındaki ilişki Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Cr(VI) çözeltisinin başlangıç pH değeri 2,0'den 6,0'ya çıkarıldığında; adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe olan Cr(VI) iyonu miktarı azalmaktadır. Örneğin; pH değeri 2,0'den 6,0'ya çıkarıldığında birim adsorban başına adsorbe olan Cr(VI) miktarı 35,21 mg/g değerinden 4,55 mg/g değerine düşmektedir.



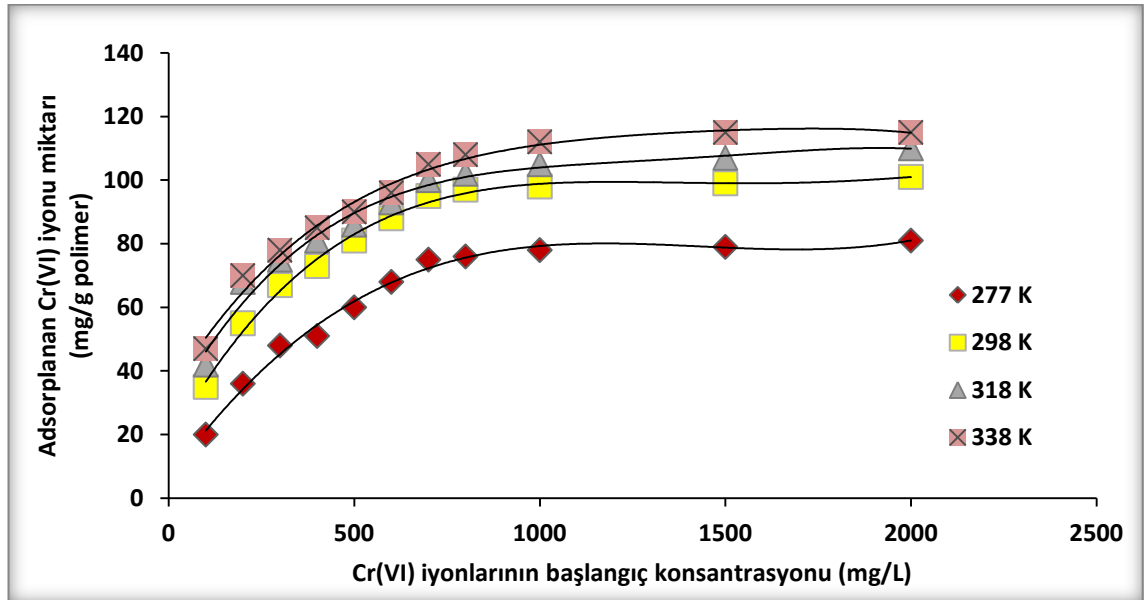
Şekil 4.5. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu, mikrokürelere yüzeyindeki fonksiyonel grupların protonlanmasına bağlıdır. Cr(VI) iyonları sulu ortamda anyonik formda ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,

HCrO_4^- , CrO_4^{2-} ve HCr_2O_7^-) bulunmaktadır ve hangi türde bulunacağı krom konsantrasyonuna ve pH'a bağlıdır (Copello ve ark. 2008). Asidik pH değerlerinde, m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerindeki imidazol grupları pozitif yüklüdür. Bu durum negatif yüklü krom türleri arasında elektrostatik çekime neden olmaktadır. Bu nedenle pH değerindeki artışın neden olduğu Cr(VI) iyonları adsorpsiyonundaki azalma mikroküreler üzerindeki imidazol gruplarının protonlanmasına bağlanabilir.

4.3.1.2. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi

Şekil 4.6'da Cr(VI) iyonu başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisi görülmektedir. 4 farklı sıcaklık için çözeltideki Cr(VI) iyonu başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla gram polimer başına adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarı artmakta ve 1000 mg/L konsantrasyonda doygunluğa ulaşmaktadır. Eğrinin başlangıcındaki doğrusal kısım m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri ile Cr(VI) iyonları arasındaki yüksek afiniteyi göstermektedir.



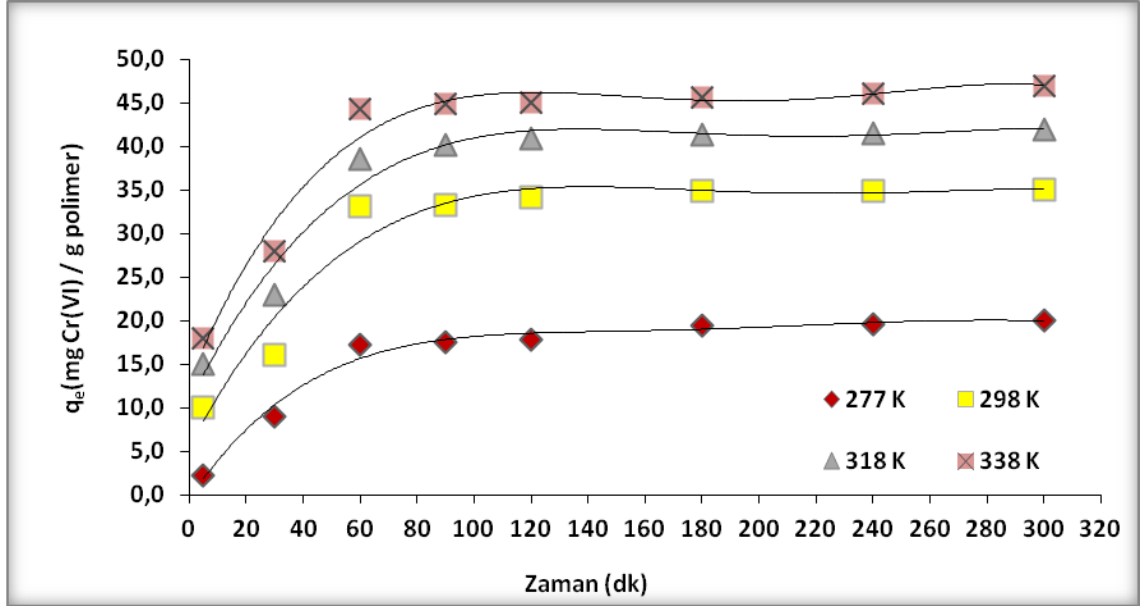
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

Cr(VI) iyonu başlangıç konsantrasyonunun 100 mg/L'den 2000 mg/L'ye çıkarılmasıyla adsorplanan Cr(VI) iyonlarının miktarı 293, 303, 318 ve 333 K'de sırasıyla 20,11 mg/g'dan 81,11 mg/g'a; 34,07 mg/g'dan 101,7 mg/g'a; 41,99 mg/g'dan 110,2 mg/g'a; 46,85 mg/g'dan 115,3 mg/g'a yükselmiştir.

4.3.1.3. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi birlikte incelendi. Sıcaklık artışıyla gram polimer başına adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarında önemli bir artış görülmektedir. Sıcaklığın 4°C'den 65°C'ye çıkarılmasıyla Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu 20,11 mg/g değerinden 46,85 mg/g değerine yükselmiştir. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin imidazol grupları tüm sıcaklıklarda bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır ancak; bu grupların protonlanma derecesi yüksek sıcaklıklarda azaldığı için yüksek sıcaklıklarda Cr(VI) iyonlarının bağlanma kapasitesi biraz artış göstermektedir. Ancak deneysel çalışmalar Cr(VI) iyonlarının alıkonma zamanı üzerinde sıcaklığın etkisinin az olduğunu göstermektedir. (Moussavi ve Barikbin 2010, Liu ve ark. 2010, Rao ve Rehman 2010, Hena 2010, Mustafa ve ark. 2010, Chowdhury ve ark. 2010).

Adsorpsiyona zamanın etkisi incelendiğinde ise; ilk 80 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu fakat zaman geçtikçe adsorpsiyonun belli bir değere ulaştıktan sonra çok yavaşlayarak sabitlendiği gözlenmektedir. Tüm sıcaklıklarda denge süresinin 300 dk. olması bu zamanın sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermektedir.



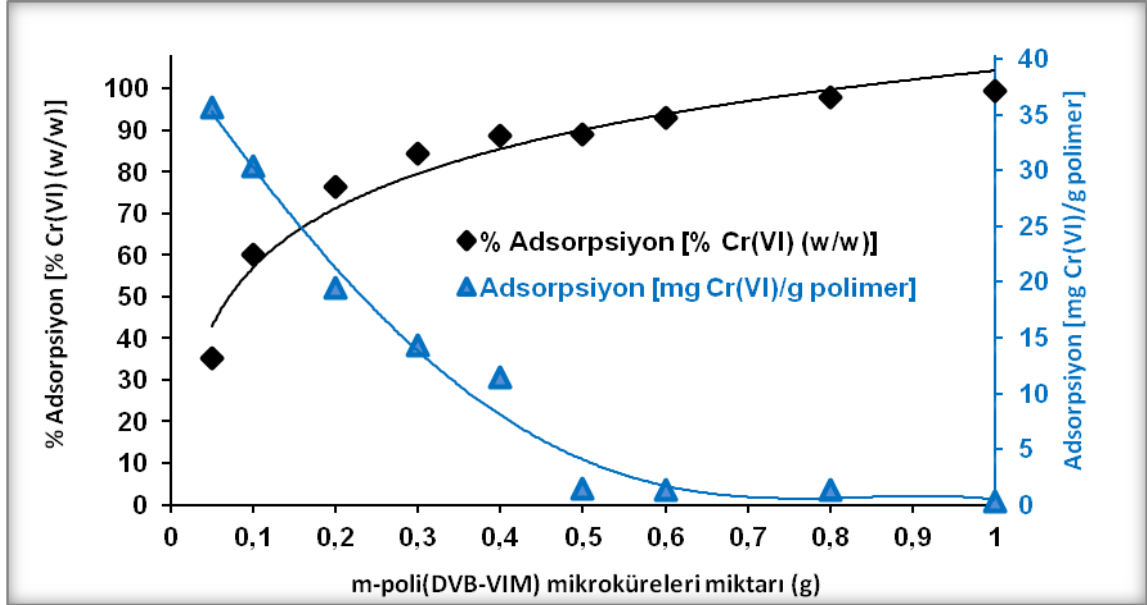
Şekil 4.7. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi

4.3.1.4. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi Şekil 4.8'de görülmektedir. Adsorban miktarı 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarıldığında adsorplanan Cr(VI) iyonları %35,31'ten % 99,37'e yükselmektedir. Bu durumun nedeni mikroküre miktarının artmasıyla Cr(VI) iyonlarıyla kompleks oluşturacak bağlanma bölgelerinin artmasıdır. Ancak polimer miktarının 0,90 g'ın üzerine çıkarılması hemen hemen tüm iyonların adsorbana bağlanması ve çözelti ortamında dengenin kurulması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artışa neden olmaz.

Adsorban miktarının 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarılmasıyla adsorpsiyon yani birim kütle başına adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarı 35,3 değerinden 0,05 değerine düşmektedir. Bu durumun nedenleri; adsorpsiyon işlemi sırasında doymamış adsorpsiyon bölgelerinin kalması sonucu adsorpsiyon kapasitesinin düşmesi ve polimer mikrokürelerin kümeleşmesinden dolayı yüzey alanının azalmasıyla açıklanabilir. Ayrıca polimer miktarı arttığında partikül etkileşimleri adsorban yüzeyine zayıf olarak

bağlanmış Cr(VI) iyonlarının adsorbandan desorbe olmasına neden olabilir (Özer ve ark. 2004).



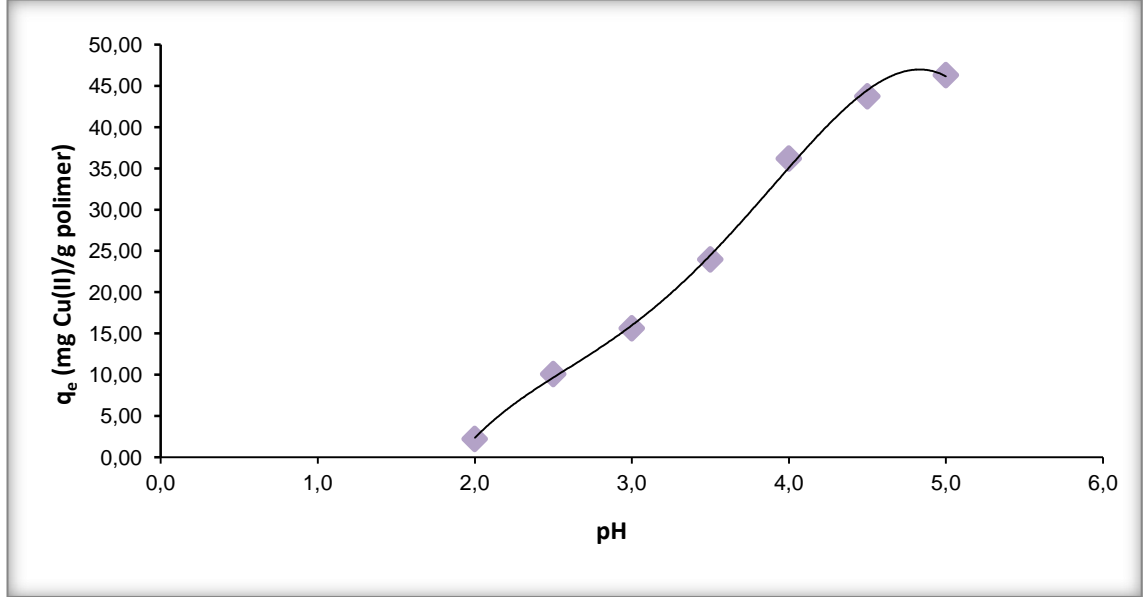
Şekil 4.8. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

4.3.2. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Cu(II) iyonu adsorpsiyonu

4.3.2.1. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Cu(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyonu pH 5,0'te gözlenmiştir. Polimer mikrokürelere adsorbe olan Cu(II) miktarı ile başlangıç pH'ı arasındaki ilişki Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Cu(II) çözeltisinin başlangıç pH değeri 2,0'den 5,0'e çıkarıldığında; adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe olan Cu(II) iyonu miktarı 2,21 mg/g değerinden 46,33 mg/g değerine yükselmektedir. m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri asidik koşullarda (pH<4,0) Cu(II) iyonlarına karşı düşük ilgi göstermektedir. pH 5,0 civarında Cu(II) iyonlarına karşı ilgisi maksimuma ulaşmaktadır. Cu(II) iyonlarının bağlanmasındaki bu fark; VIM yapısındaki donör atom

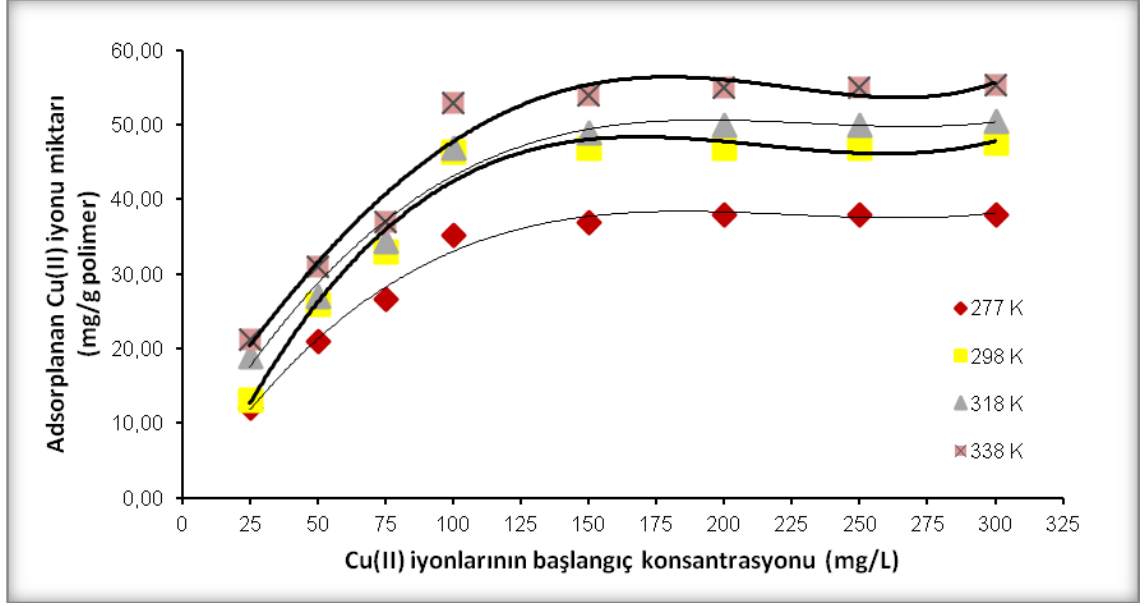
olan azotun düşük pH değerlerinde protonlanarak Cu(II) iyonlarına farklı derecede ilgi göstermesiyle açıklanabilir (Kara ve ark. 2004).



Şekil 4.9. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

4.3.2.2. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi

Şekil 4.10'da Cu(II) iyonu başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisi görülmektedir. 4 farklı sıcaklık için çözeltideki Cu(II) iyonu başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla gram polimer başına adsorplanan Cu(II) iyonu miktarı artmakta ve 100 mg/L konsantrasyonda doygunluğa ulaşmaktadır. pH 5,0'te yapılan deneylerde Cu(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/L'den 300 mg/L'ye çıkarılmasıyla adsorplanan Cu(II) iyonlarının miktarı 293, 303, 318 ve 333 K'de sırasıyla 12,15 mg/g'dan 38,07 mg/g'a, 13,20 mg/g'dan 47,62 mg/g'a, 18,91 mg/g'dan 50,44 mg/g'a, 21,18 mg/g'dan 55,37 mg/g'a yükselmiştir.



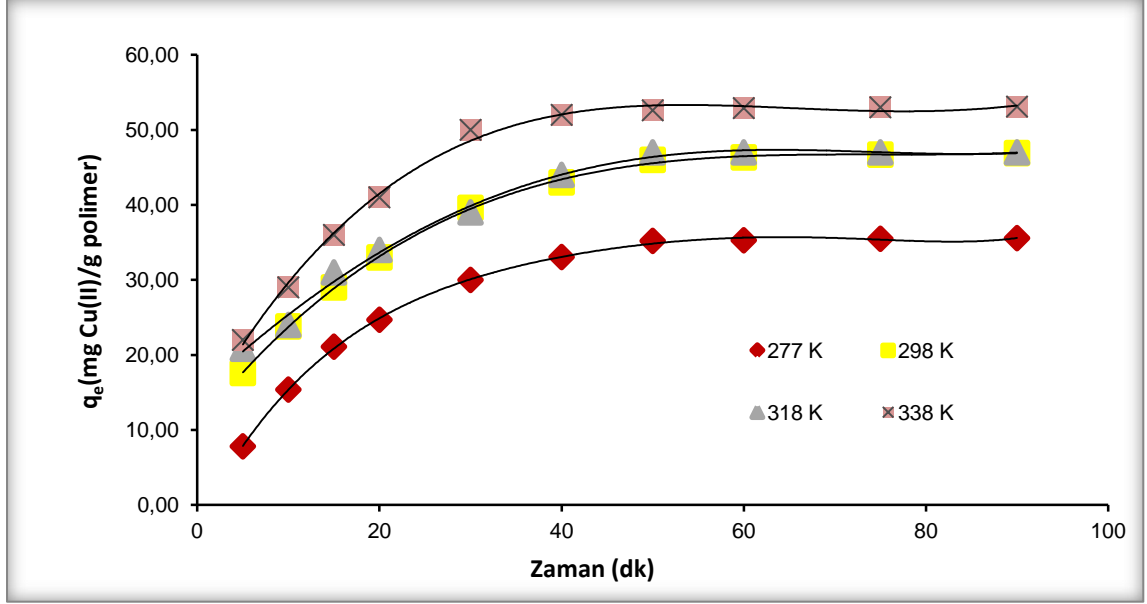
Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

4.3.2.3. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi birlikte incelendi. Sıcaklık artışıyla gram polimer başına adsorplanan Cu(II) iyonu miktarında önemli bir artış görülmektedir. Sıcaklığın 4°C'den 65°C'ye çıkarılmasıyla Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu 35,28 mg/g değerinden 52,90 mg/g değerine yükselmiştir. Elde edilen sonuçlar Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin imidazol grupları tüm sıcaklıklarda bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır ancak; bu grupların protonlanma derecesi yüksek sıcaklıklarda azaldığı için yüksek sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının bağlanma kapasitesi artış göstermektedir. Deneysel çalışmalar Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisinin az olduğunu göstermektedir (Özer ve ark. 2004, Bayramoğlu ve ark. 2006).

Adsorpsiyona zamanın etkisi incelendiğinde ise; ilk 60 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu fakat zaman geçtikçe adsorpsiyonun, belli bir değere ulaştıktan sonra çok

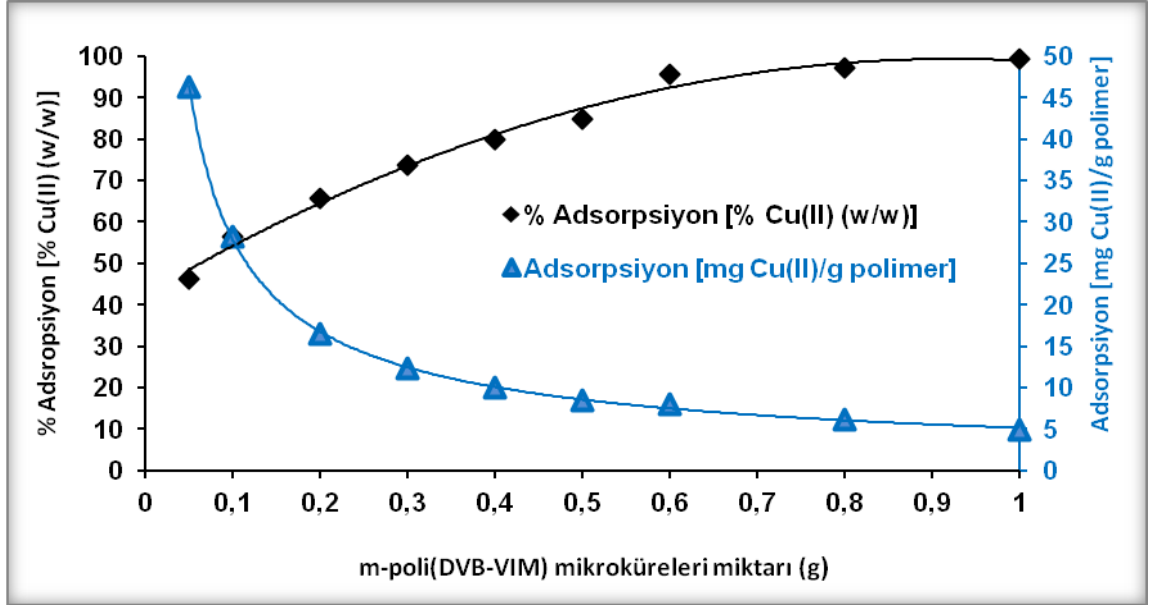
yavaşlayarak sabitlendiği gözlenmektedir. Tüm sıcaklıklarda denge süresinin 90 dk. olması bu zamanın sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi

4.3.2.4. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi Şekil 4.12'de görülmektedir. Adsorban miktarı 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarıldığında adsorplanan Cu(II) iyonları %46,33 değerinden %99,25 değerine yükselmektedir. Bunun nedeni mikroküre miktarının artmasıyla Cu(II) iyonlarıyla kompleks oluşturacak bağlanma bölgelerinin artmasıdır. Ancak polimer miktarının 0,90 g'ın üzerine çıkarılması hemen hemen tüm iyonların adsorbana bağlanması ve çözelti ortamında dengenin kurulması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artışa neden olmaz.



Şekil 4.12. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

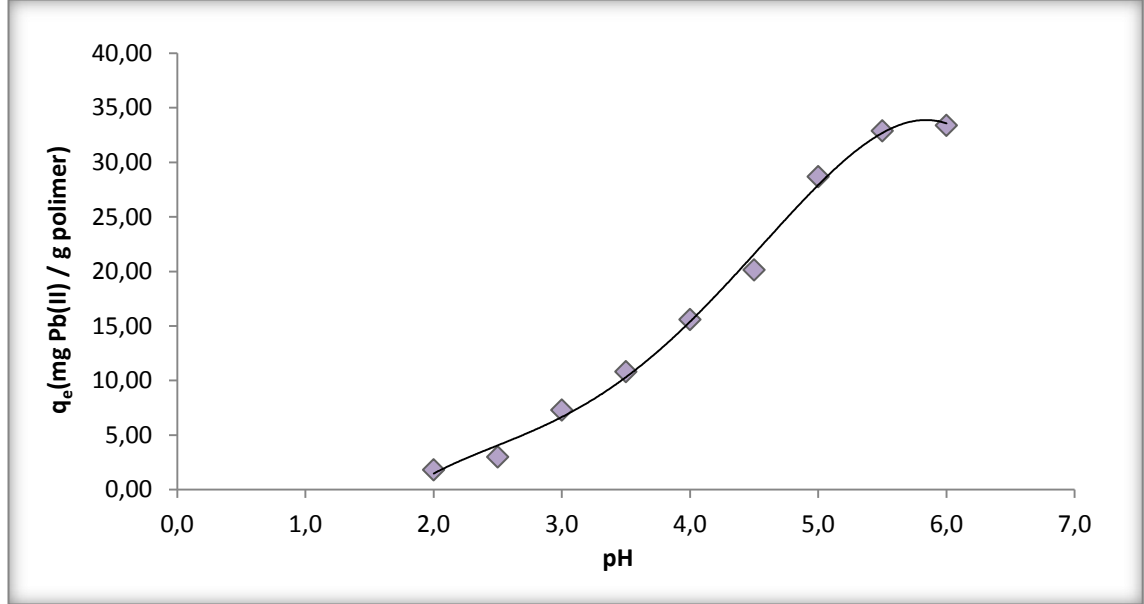
Adsorban miktarının 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarılmasıyla adsorpsiyon yani birim kütle başına adsorplanan Cu(II) iyonu miktarı 46,33 değerinden 4,96 değerine düşmektedir. Bu durumun nedenleri; adsorpsiyon işlemi sırasında doymamış adsorpsiyon bölgelerinin kalması sonucu adsorpsiyon kapasitesinin düşmesi ve polimer mikrokürelerin kümeleşmesinden dolayı yüzey alanının azalmasıyla açıklanabilir. Ayrıca polimer miktarı arttığında partikül etkileşimleri adsorban yüzeyine zayıf olarak bağlanmış Cu(II) iyonlarının adsorbandan desorbe olmasına neden olabilir (Özer ve ark. 2004).

4.3.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Pb(II) iyonu adsorpsiyonu

4.3.3.1. Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri üzerine Pb(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyonu pH 6,0'da gözlenmiştir. Polimer mikrokürelere adsorbe olan Pb(II) miktarı ile başlangıç pH'ı arasındaki ilişki Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Pb(II) çözeltisinin başlangıç pH değeri

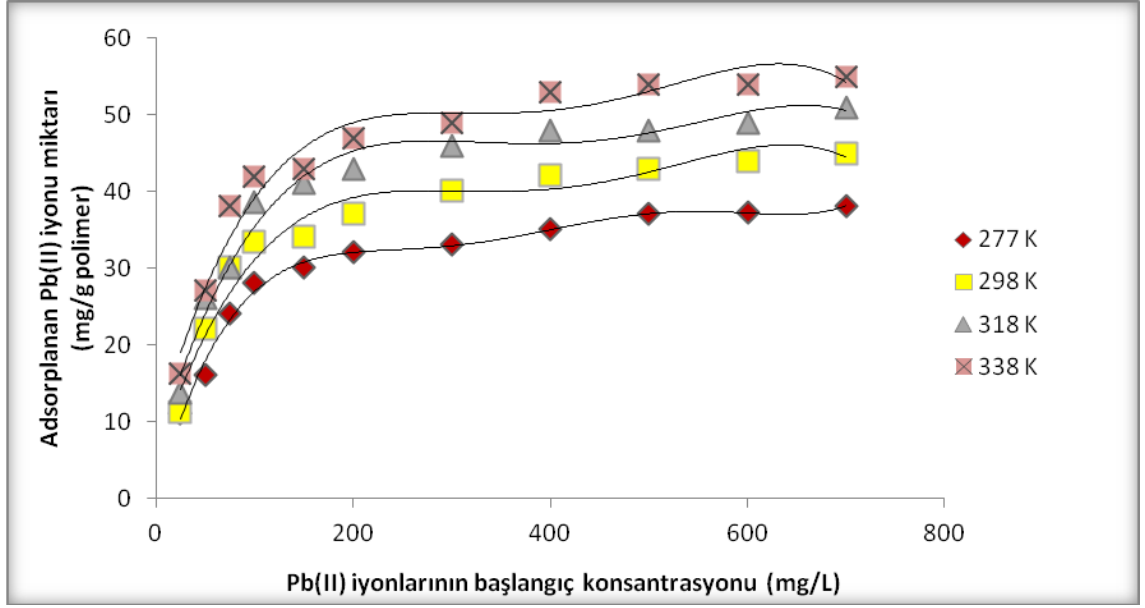
2,0'den 6,0'ya çıkarıldığında; birim adsorban başına adsorbe olan Pb(II) miktarı 1,82 mg/g değerinden 33,40 mg/g değerine yükselmektedir.



Şekil 4.13. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

4.3.3.2. Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi

Şekil 4.14'te Pb(II) iyonu başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisi görülmektedir. 4 farklı sıcaklık için çözeltilerdeki Pb(II) iyonu başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla gram polimer başına adsorplanan Pb(II) iyonu miktarı artmakta ve 400 mg/L konsantrasyonda doygunluğa ulaşmaktadır. Eğrinin başlangıcındaki doğrusal kısım m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri ile Pb(II) iyonları arasındaki yüksek afiniteyi göstermektedir. pH 6,0'da yapılan deneylerde Pb(II) iyonları başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/L'den 700 mg/L'ye çıkarılmasıyla adsorplanan Pb(II) iyonlarının miktarı 293, 303, 318 ve 333 K'de sırasıyla 25,11 mg/g'dan 38,01 mg/g'a, 25,11 mg/g'dan 38,03 mg/g'a, 13,80 mg/g'dan 51,04 mg/g'a, 16,35 mg/g'dan 55,00 mg/g'a yükselmiştir.

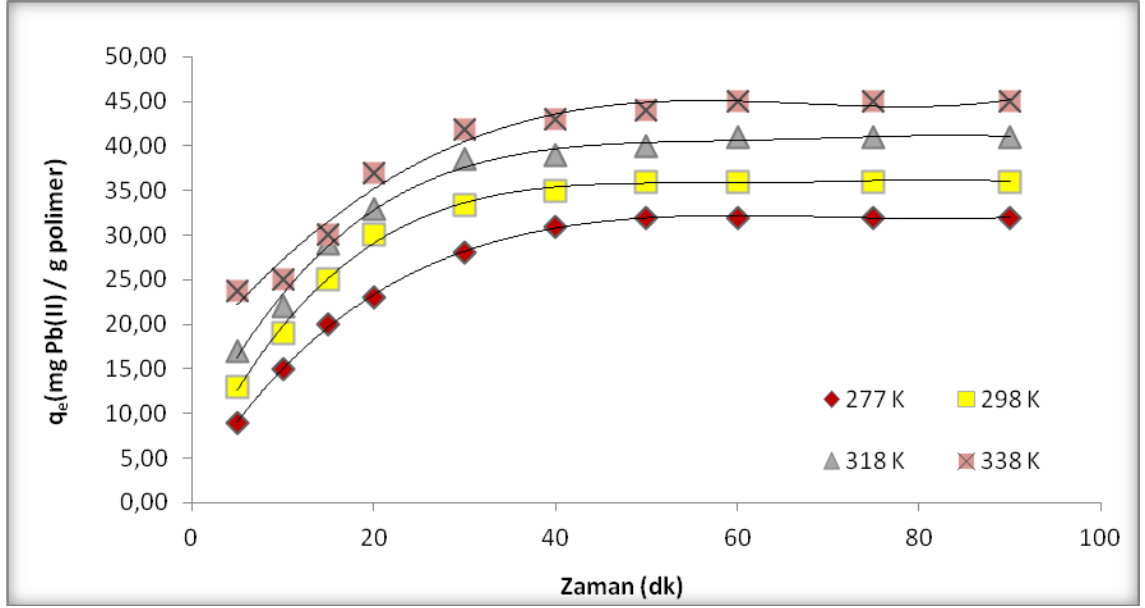


Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

4.3.3.3. Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi

Şekil 4.15'te m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi görülmektedir. Sıcaklığın 4°C'den 65°C'ye çıkarılmasıyla Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu 32,04 mg/g değerinden 45,01 mg/g değerine yükselmiştir. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin imidazol grupları tüm sıcaklıklarda bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır ancak; bu grupların protonlanma derecesi yüksek sıcaklıklarda azaldığı için yüksek sıcaklıklarda Pb(II) iyonlarının bağlanma kapasitesi artış göstermektedir. Deneysel çalışmalar Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisinin az olduğunu göstermektedir.

Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna zamanın etkisi incelendiğinde ise; ilk 60 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu fakat zaman geçtikçe adsorpsiyonun belli bir değere ulaştıktan sonra yavaşlayarak sabitlendiği gözlenmektedir. Tüm sıcaklıklarda denge süresinin 90 dk. olması bu zamanın sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermektedir.

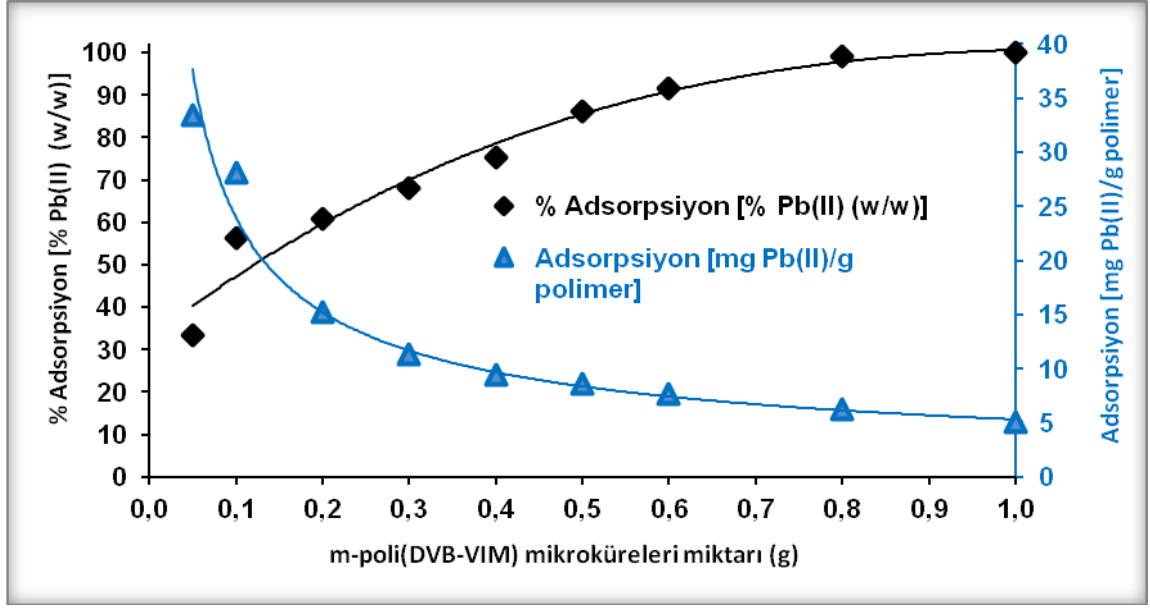


Şekil 4.15. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi

4.3.3.4. Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi Şekil 4.16'da görülmektedir. Adsorban miktarı 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarıldığında adsorplanan Pb(II) iyonları %33,40 değerinden %100 değerine yükselmektedir. Bunun nedeni mikroküre miktarının artmasıyla Pb(II) iyonlarıyla kompleks oluşturacak bağlanma bölgelerinin artmasıdır. Ancak polimer miktarının 0,90 g'ın üzerine çıkarılması tüm iyonların adsorbana bağlanması ve çözelti ortamında dengenin kurulması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artışa neden olmaz.

Adsorban miktarının 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarılmasıyla adsorpsiyon yani birim kütle başına adsorplanan Pb(II) iyonu miktarı 33,40 değerinden 5,03 değerine düşmektedir. Bu durumun nedeni Bölüm 4.3.2.4'te belirtilen nedenlerle aynıdır.

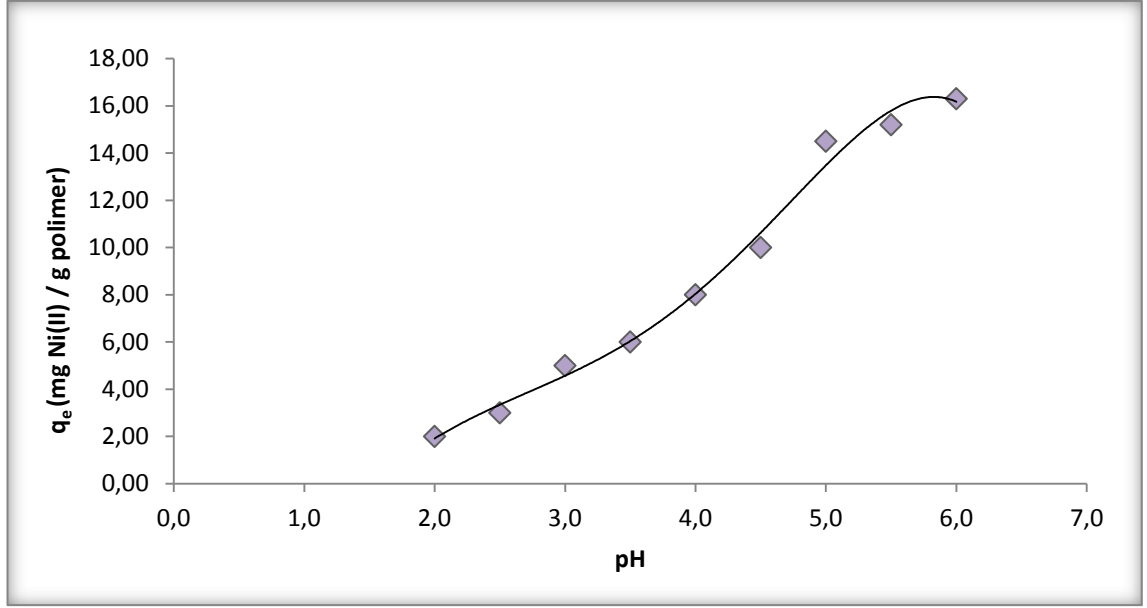


Şekil 4.16. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Pb(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

4.3.4. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Ni(II) iyonu adsorpsiyonu

4.3.4.1. Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

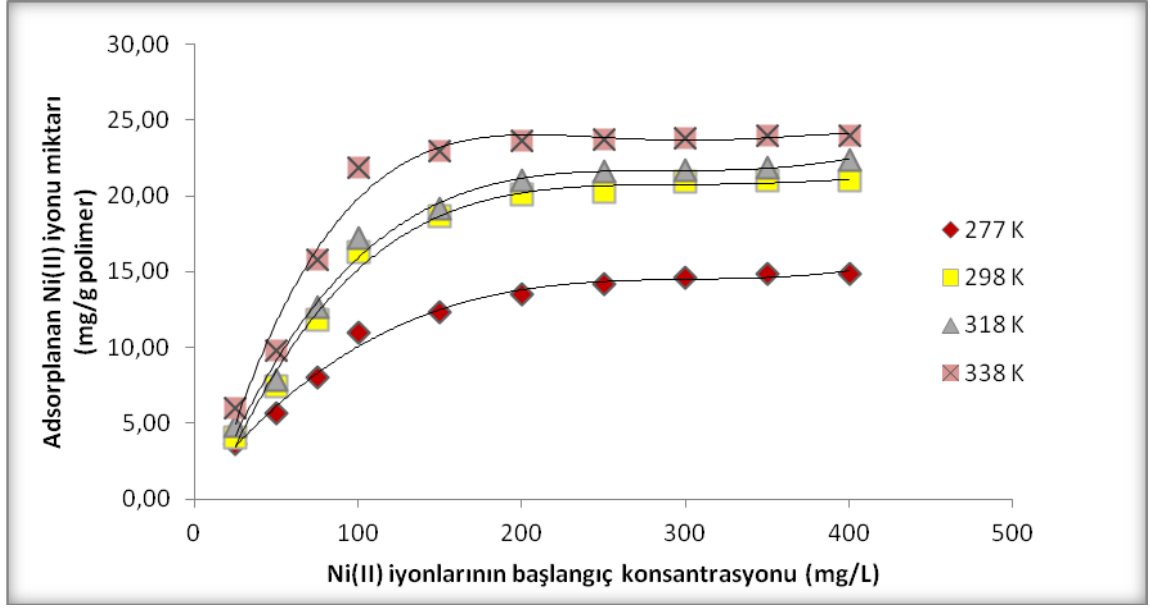
m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri üzerine Ni(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyonu pH 6,0'da gözlenmiştir. Polimer mikrokürelere adsorbe olan Ni(II) miktarı ile başlangıç pH'ı arasındaki ilişki Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Ni(II) çözeltisinin başlangıç pH değeri 2,0'den 6,0'ya çıkarıldığında; adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe olan Ni(II) iyonu miktarı artmaktadır. Örneğin; pH değeri 2,0'den 6,0'ya çıkarıldığında birim adsorban başına adsorbe olan Ni(II) miktarı 2,08 mg/g değerinden 16,35 mg/g değerine yükselmektedir. m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri asidik koşullarda (pH<4,0) Ni(II) iyonlarına karşı düşük ilgi göstermektedir. pH 6,0 civarında Ni(II) iyonlarına karşı ilgisi maksimuma ulaşmaktadır.



Şekil 4.17. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

4.3.4.2. Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi

Şekil 4.18’de Ni(II) iyonu başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisi görülmektedir. 4 farklı sıcaklık için çözeltideki Ni(II) iyonu başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla gram polimer başına adsorplanan Ni(II) iyonu miktarı artmakta ve 200 mg/L konsantrasyonda doygunluğa ulaşmaktadır. pH 6,0’da yapılan deneylerde Ni(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/L’den 400 mg/L’ye çıkarılmasıyla adsorplanan Ni(II) iyonlarının miktarı 293, 303, 318 ve 333 K’de sırasıyla 3,60 mg/g’dan 14,92 mg/g’a, 4,11 mg/g’dan 21,16 mg/g’a, 4,85 mg/g’dan 22,59 mg/g’a, 5,97 mg/g’dan 24,00 mg/g’a yükselmiştir.

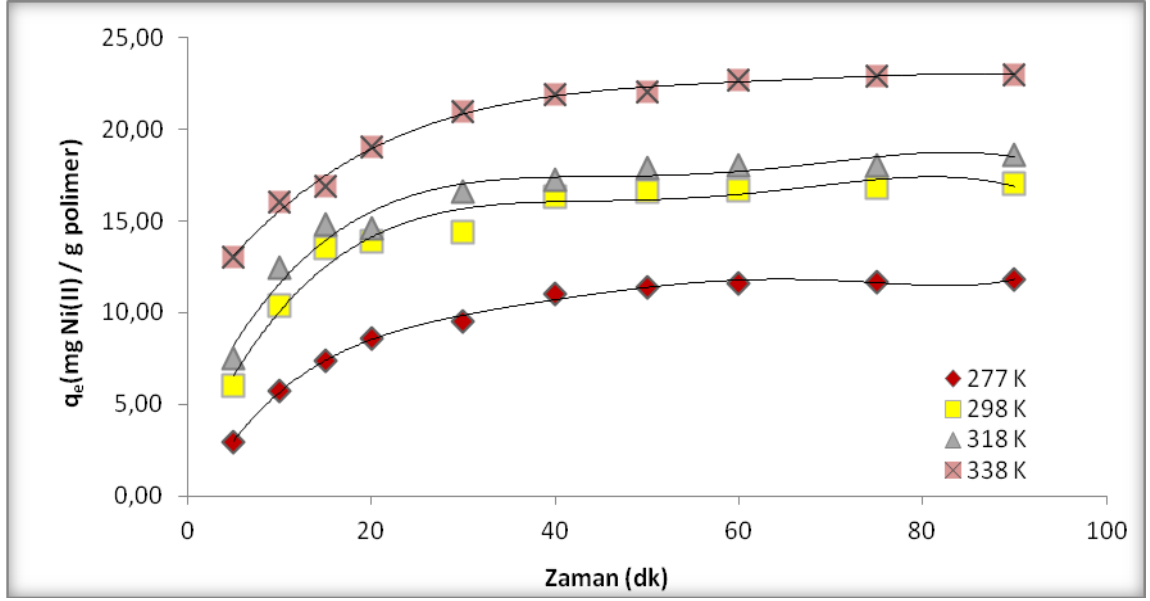


Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

4.3.4.3. Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi

Şekil 4.19'da m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Ni(II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi görülmektedir. Sıcaklığın 4°C'den 65°C'ye çıkarılmasıyla Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu 11,80 mg/g değerinden 23,07 mg/g değerine yükselmiştir. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin imidazol grupları tüm sıcaklıklarda bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır ancak; bu grupların protonlanma derecesi yüksek sıcaklıklarda azaldığı için yüksek sıcaklıklarda Ni(II) iyonlarının bağlanma kapasitesi artış göstermektedir. Deneysel çalışmalar diğer metal iyonlarında olduğu gibi Ni(II) iyonlarının da adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisinin az olduğunu göstermektedir.

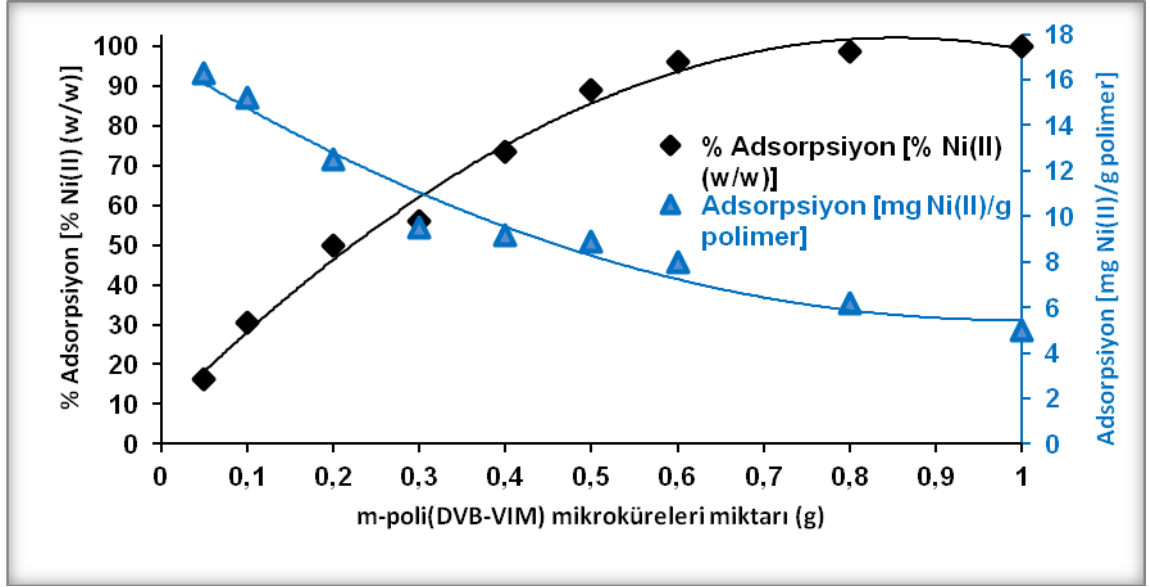
Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna zamanın etkisi incelendiğinde ise; ilk 60 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu fakat zaman geçtikçe adsorpsiyonun belli bir değere ulaştıktan sonra çok yavaşlayarak sabitlendiği gözlenmektedir. Diğer metal iyonlarında olduğu gibi tüm sıcaklıklarda denge süresinin 90 dk. olması bu zamanın sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.19. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi

4.3.4.4. Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

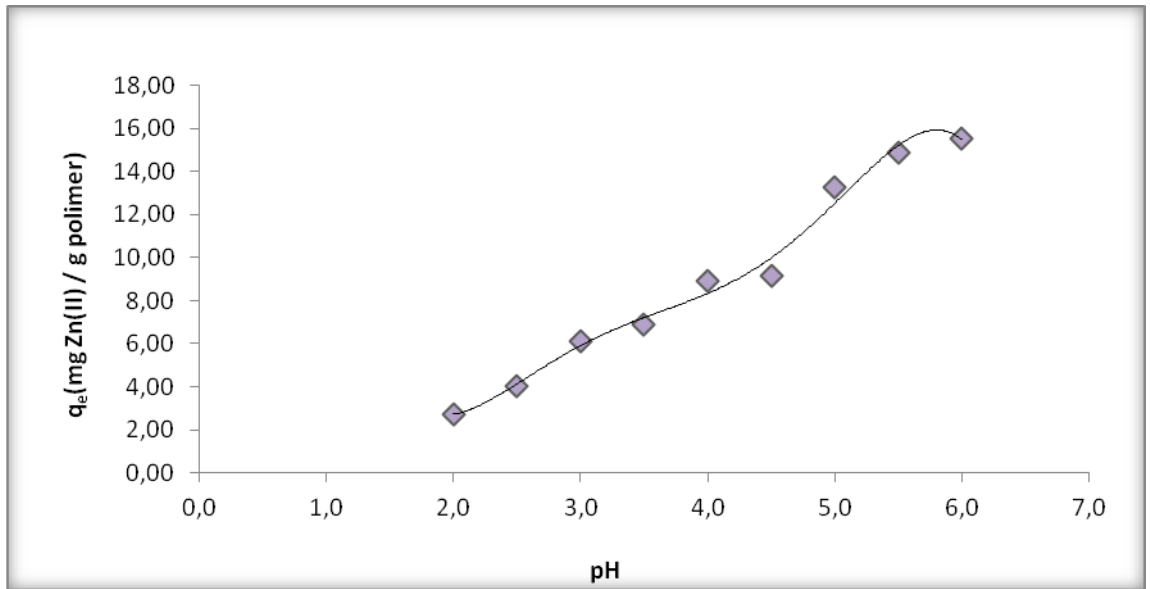
Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi Şekil 4.20'de görülmektedir. Adsorban miktarı 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarıldığında adsorplanan Ni(II) iyonları %16,30 değerinden %100 değerine yükselmektedir. Bunun nedeni mikroküre miktarının artmasıyla Ni(II) iyonlarıyla kompleks oluşturacak bağlanma bölgelerinin artmasıdır. Ancak polimer miktarının 0,80 g'ın üzerine çıkarılması tüm iyonların adsorbana bağlanması ve çözelti ortamında dengenin kurulması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artışa neden olmaz. Adsorban miktarının 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarılmasıyla adsorpsiyon yani birim kütle başına adsorplanan Ni(II) iyonu miktarı 16,30 değerinden 5,01 değerine düşmektedir. Bu durumun nedeni Bölüm 4.3.2.4'te belirtilen nedenlerle aynıdır.



Şekil 4.20. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

4.3.5. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Zn(II) iyonu adsorpsiyonu

4.3.5.1. Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

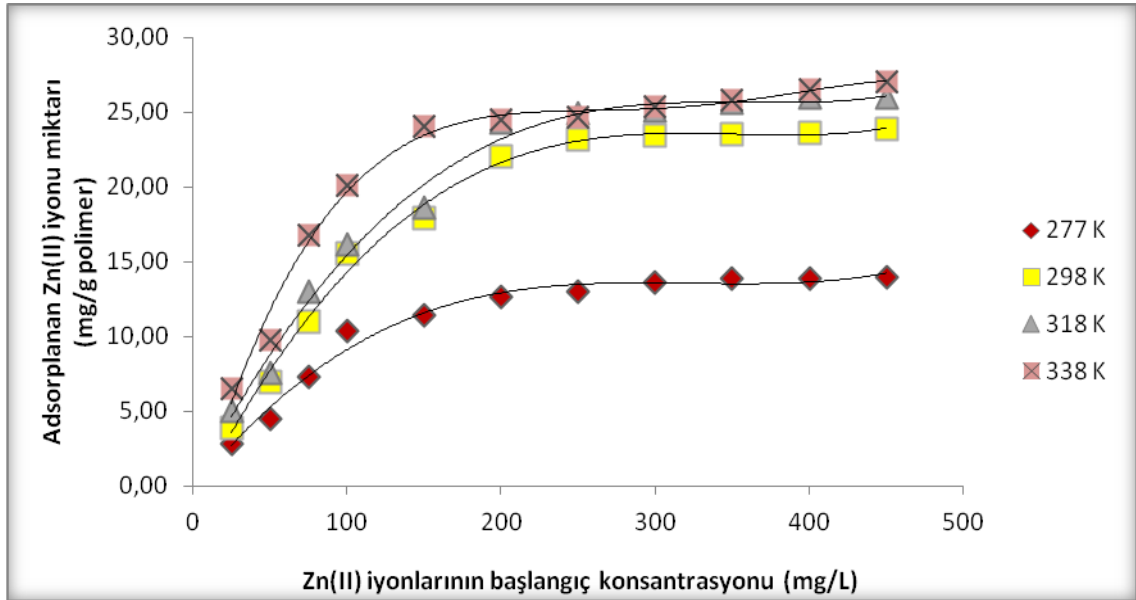


Şekil 4.21. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere üzerine Zn(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyonu pH 6,0'da gözlenmiştir. Polimer mikrokürelere adsorbe olan Zn(II) iyonu miktarı ile başlangıç pH'ı arasındaki ilişki Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Zn(II) çözeltisinin başlangıç pH değeri 2,0'den 6,0'ya çıkarıldığında; Zn(II) iyonu miktarı 2,75 mg/g değerinden 15,54 mg/g değerine yükselmektedir.

4.3.5.2. Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisinin incelenmesi

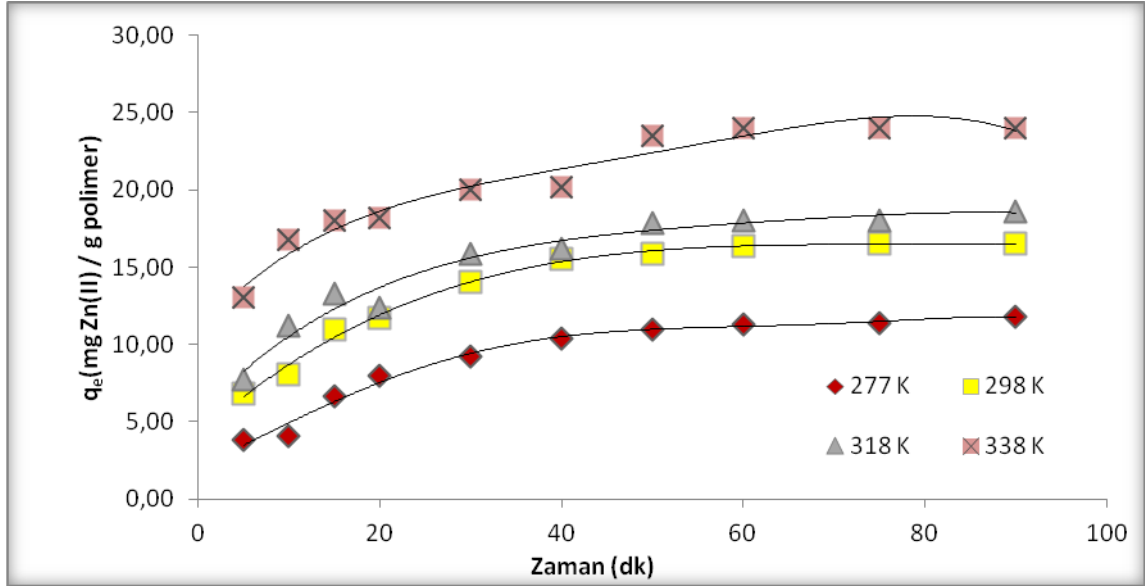
Şekil 4.22'de Zn(II) iyonu başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona olan etkisi görülmektedir. Farklı sıcaklıklar için çözeltideki Zn(II) iyonu başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla gram polimer başına adsorplanan Zn(II) iyonu miktarı artmakta ve 200 mg/L konsantrasyonda doygunluğa ulaşmaktadır. pH 6,0'da yapılan deneylerde Zn(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/L'den 450 mg/L'ye çıkarılmasıyla adsorplanan Zn(II) iyonlarının miktarı 293, 303, 318 ve 333 K'de sırasıyla 2,85 mg/g'dan 14,03 mg/g'a, 3,95 mg/g'dan 23,91 mg/g'a, 5,01 mg/g'dan 25,98 mg/g'a, 6,52 mg/g'dan 27,03 mg/g'a yükselmiştir.



Şekil 4.22. Farklı sıcaklıklarda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi

4.3.5.3. Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi

Şekil 4.23'te m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Zn(II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi görülmektedir. Sıcaklığın 4°C'den 65°C'ye çıkarılmasıyla Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu 11,80 mg/g değerinden 22,39 mg/g değerine yükselmiştir. Grafikten görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda denge süresinin 60 dk. olması bu zamanın sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermektedir. Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna zamanın etkisi incelendiğinde ise; ilk 60 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu fakat dengeye geldiğinde belli bir değere ulaştıktan sonra yavaşlayarak sabitlendiği gözlenmektedir.

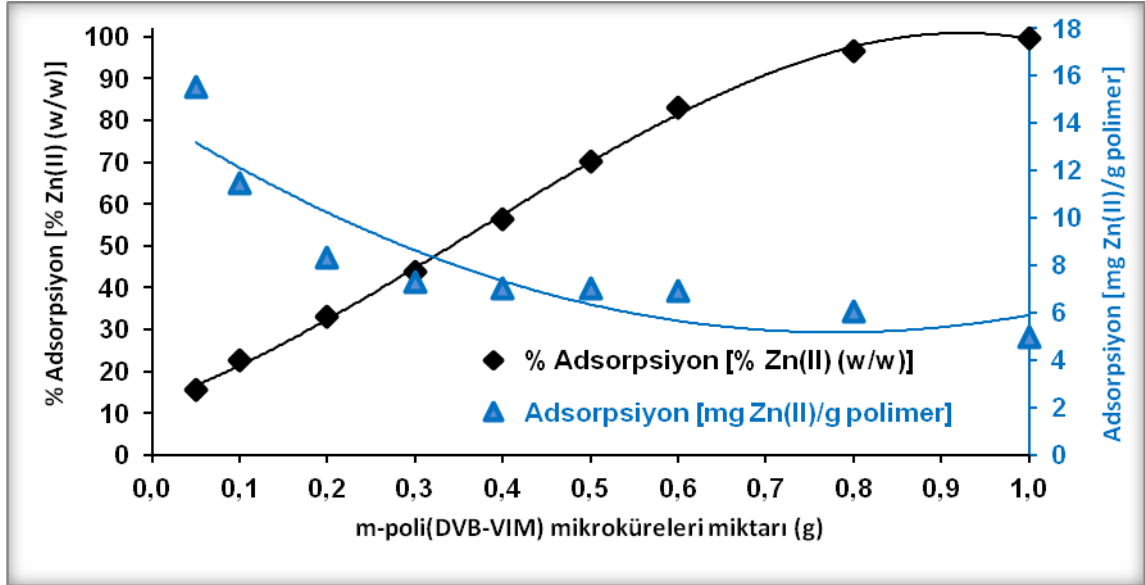


Şekil 4.23. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklığın ve zamanın etkisi

4.3.5.4. Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

Zn(II) iyonları adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi Şekil 4.24'te görülmektedir. Adsorban miktarı 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarıldığında adsorplanan Zn(II) iyonları %15,54 değerinden %99,6 değerine yükselmektedir. Bunun nedeni Bölüm 4.3.2.4'te belirtilen nedenlerle aynıdır.

Adsorban miktarının 0,05 g'dan 1,00 g'a çıkarılmasıyla adsorpsiyon yani birim kütle başına adsorplanan Zn(II) iyonu miktarı 15,54 mg/g değerinden 4,98 mg/g değerine düşmektedir. Bu durumun nedeni Bölüm 4.3.4.4'te belirtilen nedenlerle aynıdır.



Şekil 4.24. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Zn(II) iyonu adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

4.4. Adsorpsiyon izotermeleri

Deneysel adsorpsiyon verileri kullanılarak m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin ağır metal iyonu adsorpsiyon kapasitesini analiz etmek amacıyla Eşitlik 2.1 ve 2.4 yardımıyla Langmuir ve Freundlich izotermeleri çizildi, Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplandı. Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için bu sabitler sırasıyla Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Sıcaklık (K)	Langmuir izoterm sabitleri				Freundlich izoterm sabitleri		
	$K_L \times 10^{-3}$ (L/mg)	Q_L (mg/g)	R^2	R_L	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
277	4,353	92,59	0,9916	0,0711-0,6967	3,899	2,302	0,8761
298	7,731	108,7	0,9979	0,0794-0,5640	11,46	3,198	0,8880
318	8,599	116,3	0,9986	0,0719-0,5377	17,38	3,801	0,8903
338	8,664	123,5	0,9981	0,0714-0,5388	19,44	3,956	0,9347

Sıcaklık (K)	Langmuir izoterm sabitleri				Freundlich izoterm sabitleri		
	$K_L \times 10^{-3}$ (L/mg)	Q_L (mg/g)	R^2	R_L	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
277	4,109	42,02	0,9954	0,0750-0,4933	4,162	2,897	0,8351
298	4,709	52,36	0,9899	0,0661-0,4593	7,940	2,793	0,8242
318	5,303	54,95	0,9916	0,0591-0,4299	11,30	3,386	0,8842
338	8,691	58,14	0,9958	0,0369-0,3152	15,77	4,031	0,8855

Sıcaklık (K)	Langmuir izoterm sabitleri				Freundlich izoterm sabitleri		
	$K_L \times 10^{-3}$ (L/mg)	Q_L (mg/g)	R^2	R_L	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
277	2,409	40,00	0,9987	0,0560-0,6241	6,453	3,429	0,8687
298	3,228	45,25	0,9982	0,0424-0,5534	7,885	3,472	0,8041
318	3,311	52,36	0,9991	0,0414-0,5471	10,20	3,757	0,8416
338	3,805	56,82	0,9991	0,0362-0,5125	12,83	4,114	0,9052

Sıcaklık (K)	Langmuir izoterm sabitleri				Freundlich izoterm sabitleri		
	$K_L \times 10^{-3}$ (L/mg)	Q_L (mg/g)	R^2	R_L	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
277	1,235	18,59	0,9906	0,684-0,7641	1,016	2,086	0,9135
298	1,816	24,75	0,9930	0,210-0,6878	2,009	2,369	0,9004
318	1,875	25,91	0,9951	0,1176-0,6808	2,243	2,425	0,9139
338	2,677	27,03	0,9905	0,0854-0,5991	2,974	2,608	0,8206

Sıcaklık (K)	Langmuir izoterm sabitleri				Freundlich izoterm sabitleri		
	$K_L \times 10^{-3}$ (L/mg)	Q_L (mg/g)	R^2	R_L	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
277	1,191	17,09	0,9913	0,1438-0,7706	0,939	2,141	0,8960
298	1,239	29,41	0,9927	0,1390-0,7635	1,807	2,230	0,9375
318	1,288	31,35	0,9914	0,1344-0,7564	1,984	2,246	0,9373
338	1,431	31,45	0,9938	0,1221-0,7365	2,387	2,398	0,9052

Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir izotermine R^2 değerlerinin daha yüksek olması nedeniyle adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uyduğu sonucuna varılmıştır.

4.5. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik deneylerinden elde edilen sonuçlar yalancı 1. derece hız denklemi (2.5), yalancı 2. derece hız denklemi (2.6) ve partikül içi difüzyon denklemi (2.7) kullanılarak incelendi. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri Ek 1'de verilmiştir.

4.5.1. Cr(VI) iyonu adsorpsiyon kinetiği

Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model					Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model		
Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^{-2}$ (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$ ((g/mg)/dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	20,11	1,612	13,26	0,9225	1,269	22,68	0,9915
298	34,07	2,695	22,49	0,9567	1,477	37,73	0,9903
318	41,99	1,773	16,80	0,8576	1,804	44,05	0,9972
338	46,85	1,359	14,71	0,7352	1,826	48,78	0,9976

Partikül İçi Difüzyon Modeli			
Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg/g)	k_i ((mg/g)/dk ^{1/2})	R^2
277	20,11	1,096	0,7662
298	34,07	1,631	0,6943
318	41,99	1,719	0,7152
338	46,85	1,768	0,6980

Adsorpsiyon işleminin hangi kinetik modele uyduğunu belirlemek için 2 ölçüt vardır. Bunlar regresyon katsayısı ve hesaplanan q_e değerleridir. Çizelge 4.3'te belirtildiği gibi R^2 değerlerinin 0,99'dan büyük olması ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine çok yakın olması adsorpsiyonun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermektedir.

4.5.2. Cu(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği

Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model					Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model		
Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^{-2}$ (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$ ((g/mg)/dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	35,28	7,830	35,37	0,9190	1,344	44,05	0,9856
298	46,33	7,370	53,24	0,9890	1,734	53,19	0,9956
318	47,00	5,573	34,52	0,9263	1,867	53,48	0,9958
338	52,90	8,936	53,37	0,9859	2,059	59,17	0,9961

Partikül İçi Difüzyon Modeli			
Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg/g)	k_i ((mg/g)/dk ^{1/2})	R^2
277	35,28	3,755	0,8554
298	46,33	4,189	0,8952
318	47,00	3,940	0,8922
338	52,90	4,340	0,8165

En büyük R^2 değerinin yalancı ikinci merteye kinetik model için olduğu görülmektedir ve adsorpsiyonun yalancı ikinci merteye hız denkleminde uyduğu söylenebilir.

4.5.3. Pb(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu da yalancı ikinci derece kinetik modele uymaktadır.

Çizelge 4.5. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model					Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model		
Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^{-2}$ (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$ ((g/mg)/dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	28,04	5,200	22,17	0,8534	2,155	37,74	0,9901
298	33,40	4,998	18,70	0,8296	2,835	40,65	0,9944
318	38,51	5,113	22,34	0,8799	2,880	44,44	0,9948
338	45,01	5,136	23,11	0,8924	3,274	48,54	0,9990

Partikül İçi Difüzyon Modeli			
Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg/g)	k_i ((mg/g)/dk ^{1/2})	R^2
277	28,04	2,875	0,8485
298	33,40	3,059	0,7830
318	38,51	3,205	0,7504
338	45,01	2,933	0,8574

4.5.4. Ni(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.6'da verilmiştir ve adsorpsiyon yalancı ikinci derece kinetik izlediği belirlenmiştir.

Çizelge 4.6. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Ni(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model					Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model		
Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^{-2}$ (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$ ((g/mg)/dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	11,02	6,402	11,75	0,9862	5,019	14,10	0,9919
298	16,30	5,850	10,76	0,9553	7,007	18,69	0,9972
318	17,24	4,330	9,968	0,9303	7,186	20,24	0,9989
338	23,07	6,356	14,51	0,9849	7,695	24,45	0,9994

Partikül İçi Difüzyon Modeli			
Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg/g)	k_i ((mg/g)/dk ^{1/2})	R^2
277	11,02	8,754	0,6370
298	16,30	9,815	0,5789
318	17,24	9,172	0,5354
338	23,07	9,756	0,5954

4.5.5. Zn(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Zn(II) iyonu adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Zn(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model					Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model		
Sıcaklık (K)	Deneyisel q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^{-2}$ (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^{-3}$ ((g/mg)/dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	10,35	5,044	10,81	0,9307	3,420	14,75	0,9885
298	15,54	7,852	19,67	0,9707	5,138	18,80	0,9966
318	16,20	4,652	12,20	0,9404	5,347	20,49	0,9965
338	22,39	8,613	25,53	0,8573	5,646	25,91	0,9946

Partikül İçi Difüzyon Modeli			
Sıcaklık (K)	Deneyisel q_e (mg/g)	k_i ((mg/g)/dk ^{1/2})	R^2
277	10,35	1,269	0,8867
298	15,54	1,426	0,8823
318	16,20	1,430	0,8858
338	22,39	1,487	0,9058

Diğer metal iyonları gibi Zn(II) iyonu adsorpsiyonu da yalancı ikinci derece kinetik izlemektedir.

4.6. Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun aktivasyon enerjileri

Adsorpsiyonu incelenen Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu için Eşitlik 4.3 yardımıyla $\ln k_2$ 'ye karşı $1/T$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle E_a aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Belirtilen grafikler Ek 2'de verilmiştir.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad 4.3$$

Burada k_2 yalancı ikinci derece hız sabitini [(g/mg)/dk], k_0 sıcaklıktan bağımsız hız sabitini [(g/mg)/dk], R gaz sabitini (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) ve T ortam sıcaklığını (K) göstermektedir. İncelenen tüm iyonlar için hesaplanan E_a değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun aktivasyon enerjileri

İyonlar	E_a
Cr(VI)	5.024 kJ/mol
Cu(II)	5.261 kJ/mol
Pb(II)	4.956 kJ/mol
Ni(II)	5.171 kJ/mol
Zn(II)	6.125 kJ/mol

4.7. Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun termodinamik analizi

Eşitlik 2.8'den yararlanarak $\ln K_L$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğiminden ΔH° ve kesişim noktasından da ΔS° değeri hesaplandı.

Belirtilen grafikler Ek 3'te verilmiştir. Grafikten hesaplanan değerler ise; Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. m-poli(DVB-VIM) mikroküreleriyle Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda kullanılan sıcaklıklar için elde edilen ΔH° ve ΔS° değerleri

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
Cr(VI)	8,655	77,40
Cu(II)	8,840	96,66
Pb(II)	5,441	90,79
Ni(II)	9,032	87,54
Zn(II)	2,219	63,23

Pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu belirtmektedir. Pozitif ΔS° değerleri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir. Yüzeydeki veya polar olmayan çözünen maddelerin çevresindeki suyun tekrar düzenlenmesi veya tekrar yönelmesi entropi için elverişsizdir. Böylece var olan su yapısı bozulur ve çevredeki su molekülleri yeni ve daha düzensiz bir yapıya sahip olur (Ateş 2009). m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine ağır metal iyonu adsorpsiyonu sonucu olarak metal iyonları çevresindeki su moleküllerinin sayısı azalır ve böylece su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Bu nedenle ΔS° 'nin pozitif değeri adsorpsiyon süresince katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Ancak ΔS° değerlerinin düşük olması entropide çok önemli bir değişimin olmadığını göstermektedir.

Eşitlik 2.9 yardımıyla m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine ağır metal iyonları adsorpsiyonu sonucu elde edilen Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri belirlendi. Bu değerler tüm metal iyonları için Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. m-poli(DVB-VIM) mikroküreleriyle ağır metal iyonları adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen ΔG° değerleri

Sıcaklık (K)	Cr(VI) ΔG° (kJ/mol)	Cu(II) ΔG° (kJ/mol)	Pb(II) ΔG° (kJ/mol)	Ni(II) ΔG° (kJ/mol)	Zn(II) ΔG° (kJ/mol)
277	-12,49	-18,12	-19,61	-15,17	-15,33
298	-14,86	-19,83	-21,82	-17,27	-16,59
318	-16,14	-21,48	-23,35	-18,52	-17,81
338	-17,17	-24,21	-25,21	-20,68	-19,23

Negatif ΔG° değerleri m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine ağır metal iyonu adsorpsiyonunun termodinamik olarak mümkün olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Çalışmamızda hesaplanan ΔG° değerleri adsorpsiyonun çoğunlukla fiziksel olduğunu ancak bu fiziksel adsorpsiyonun zayıf kimyasal bir etki tarafından güçlendirildiğini göstermektedir.

4.8.Desorpsiyon ve tekrar kullanım

Adsorplanan ağır metal iyonlarının m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinden desorpsiyonu kesikli deneysel sistemde incelendi. 2 saat sürdürülen desorpsiyon deneylerinde Cr(VI) iyonu için 1,0 mol/L NaOH çözeltisiyle %97 desorpsiyon sağlandı. Diğer ağır metal iyonlarının desorpsiyonu için 0,1 mol/L HNO₃ kullanıldı. Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla %99, %96, %97, %98 desorpsiyon gözlemlendi. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin desorpsiyon deneyleri adsorpsiyon–desorpsiyon işleminin tersinir olduğunu göstermiştir. Malzemenin tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi için adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri 10 kez tekrarlandı. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin adsorpsiyon kapasitesi, 10 kez tekrarlama sonunda sadece %1-4 aralığında azalmıştır.

5. SONUÇ

m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri; divinil benzen (DVB) ve N-vinil imidazolun (VIM), başlatıcı 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) ve stabilizör poli(vinil alkol) varlığında süspansiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilmiştir.

m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri çapraz bağlı ve nispeten hidrofilik yapıdadır. Bu mikrokürelerin denge su tutma kapasitesi; hidrofilik karakterinden dolayı %44 bulunmuştur.

m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı ise BET yöntemiyle %29,47 m²/g olarak belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı sırasıyla 0,073 cm³/g ve 3,761 nm bulunmuştur.

Polimerik yapıdaki VIM oranının tayini için m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin elementel analizleri alınmıştır. Azot stokiyometrisi kullanılarak VIM içeriği; 3,021 mmol/g polimer bulunmuştur.

m-poli(DVB-VIM) mikroküreleriyle yapılan bu çalışmada pH değerleri 2,0-6,0 arasında değiştirilmiştir. Belirlenen optimum pH değerlerinde, 100 ppm konsantrasyonda 65°C'de adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II), Cr(VI), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 52,90 mg/g, 46,85 mg/g, 45,01 mg/g, 23,07 mg/g ve 22,39 mg/g bulunmuştur ve kütle bazlı afinite sırası Cu(II) > Cr(VI) > Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) şeklindedir.

Tekrarlanan 10 adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma görülmemiştir.

Langmuir ve Freundlich izotermi incelenerek m-poli(DVB-VIM) mikroküreleriyle Cu(II), Cr(VI), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir modeline uyması m-poli(DVB-VIM) mikroküreleri yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağıldığını yani yüzeyin homojen olduğunu ortaya koymaktadır.

Yalancı ikinci derece kinetik model için belirlenen regresyon katsayısının yalancı birinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modelinin regresyon katsayılarına göre daha büyük olduğu, böylece m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Cu(II), Cr(VI), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uyduğunu belirlenmiştir.

100 ppm başlangıç konsantrasyonunda, $\ln K_L$ ve $1/T$ (1/K) arasında çizilen grafikten ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmıştır. 4, 25, 45 ve 65°C sıcaklıklardaki ΔG^0 değerleri de Cu(II), Cr(VI), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için hesaplanmıştır. Tüm iyonlar için adsorpsiyon endotermik ve kendiliğinden olma eğilimindedir. Sıcaklık artışıyla ΔG^0 değerlerinin azalması, kendiliğinden olma eğiliminin sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Pozitif ΔH^0 değerleri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu belirtmektedir. Pozitif ΔS^0 değerleri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Sentezlenen m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerinin manyetik özellikleri incelendiğinde ağır metal iyonlarını karmaşık ortamlardan kolaylıkla uzaklaştırabilecek manyetikliğe sahip olduğu ve bu nedenle atık suların arıtımı için hızlı, spesifik ve etkili bir adsorban olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akgöl, S., Öztürk, N., Karagözler, A.A., Aktaş Uygun, D., Uygun, M., Denizli, A. 2008.** A new metal-chelated beads for reversible use in uricase adsorption. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 51(1-2, 3): 36-41.
- Akkuş, B. 2007.** Atık suların arıtılmasında uygun adsorban seçimi. *Yüksek Lisans Tezi*, CBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa.
- Aksu, Z., Gönen, F. 2000.** Atıksularda ikili ağır metal ve fenol-ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırılması olarak incelenmesi. TÜBİTAK-YDABÇAG 198Y097 Nolu Proje Raporu.
- Aktaş Uygun, D. 2008.** Protein saflaştırılması için magnetik nano yapıların hazırlanması ve karakterizasyonu. *Doktora Tezi*, AMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Aydın.
- Alsancak, G., Denizli, A., Şanlı, N., Yavuz, H. 2003.** Poli(metilmetakrilat-metakroilamido glutamik asit) [P(MMA-MAGA)] mikrokürelerinin üretimi ve metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılması. TÜBİTAK-MİSAG-184 Nolu Proje Raporu, Isparta.
- Anonim 2011.** Bakır. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r-> (Erişim Tarihi: 17.01.2011)
- Atalay N. 2007.** Ni(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, KÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale.
- Ateş, A. 2006.** Otomotiv endüstrisi atıksularındaki ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi. *Doktora Tezi*, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.
- Ateş, Y. 2009.** Farklı kil yüzeylerine çeşitli polimerlerin adsorpsiyonu ve yüzey özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, KÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli.
- Atia , A.A., Donia, A.M., Yousif, A.M. 2008.** Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality. *Separation and Purification Technology*, 61(3): 348-357.
- Atia, A.A., Donia, A.M., El-Enein, S.A., Yousif, A.M. 2007.** Effect of chain length of aliphatic amines immobilized on a magnetic glycidyl methacrylate resin towards the uptake behavior of Hg(II) from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 42: 403-420.
- Bağda, E. 1976.** Polimer Kimyası. Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart, 65-71.

Baran, A., Bıçak, E., Hamarat Baysal, Ş., Önal, S. 2007. Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents. *Bioresource Technology*, 98(3): 661-665.

Basha, S., Murthy, Z.V.P., Jha, B. 2008. Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto carica papaya: application of isotherms. *Ind. Eng. Chem. Res*, 47: 980-986.

Başbuğ, M. 2008. Bentonit ve ponza ile sulu çözeltilerden ve tekstil atıksuyundan boya adsorpsiyonunun incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.

Bayramoğlu, G., Arica M.Y. 2008. Adsorption of Cr(VI) onto PEI immobilized acrylate-based magnetic beads: Isotherms, kinetics and thermodynamics study. *Chemical Engineering Journal*, 139(1): 20-28.

Bayramoğlu, G., Şenel, A.U. Arica M.Y. 2006. Effect of spacer-arm and Cu(II) ions on performance of l-histidine immobilized on poly(GMA/MMA) beads as an affinity ligand for separation and purification of IgG. *Sep. Purif. Technol.*, 50: 229.

Bilgin, A., Balkaya, N. 2003. Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 12(47): 1-4.

Boysan, F., Şengörür, B., Küçükislamoğlu, M. 2008. Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerden poliamin-poliüre reçinesi kullanılarak giderilmesi. *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1): 43-48.

Bütün, M. 2006. Sulardaki kurşun iyonunun dolgu kolonda atkestenesi ile adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Chen, C., Lin, M., Hsu, K. 2008. Recovery of Cu (II) and Cd (II) by a chelating resin containing aspartate groups. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3): 986-993.

Chowdhury, P., Mondal, P., Roy, K. 2010. Synthesis of cross-linked graft copolymer from [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride and poly(vinyl alcohol) for removing chromium(VI) from aqueous solution. *Polymer Bulletin*, 64, 351-362.

Copello, G.J., Varela, F., Vivot R.M., Diaz, L.E. 2008. Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.*, 99: 6538-6544.

Demirbaş, A., Pehlivan, E., Göde, F., Altun, T., Arslan, G. 2005. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(1): 20-25.

Denizli, A., Garipcan, B., Karabakan, A., Say, R., Emir S., Patır, S. 2003. Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal. *Separation and Purification Technology*, 30(1): 3-10.

Denizli, A., Küfrevioğlu, Ö. İ. 2010. Manyetik polimerler: Protein kromatografisi ve yeni nesil polimerik sistemler, Editörler: Denizli, A., Küfrevioğlu, Ö. İ., Pozitif Matbaacılık, Ankara, s.73-99.

Denizli, A., Özkan, G., Arıca, M.Y. 2000. Preparation and characterization of magnetic polymethylmethacrylate microbeads carrying ethylene diamine for removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(1): 81-89.

Denizli, A., Satıroğlu, N., Patır, S., Bektaş, S., Genç, Ö. 2000. Magnetic polymethylmethacrylate microbeads carrying amine functional groups for removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J.M.S.—Pure Appl. Chem. A*, 37(12): 1647–1662.

Dinçtürk Atalay, E. 2007. Modifiye edilmiş talaşla ağır metal uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.

Dinu, M.V., Dragan, E.S. 2008. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters. *Reactive and Functional Polymers*, 68(9): 1346-1354.

Donia, A.M., Atia, A.A., Heniesh, A.M. 2008. Efficient removal of Hg (II) using magnetic chelating resin derived from copolymerization of bithiourea/thiourea/glutaraldehyde. *Separation and Purification Technology*, 60(1): 46-53.

Donia, A.M., Atia, A.A., Moussa, E.M.M., El-Sherif, A.M., Abd El-Magied, M.O. 2009. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions using glycidyl methacrylate chelating resins. *Hydrometallurgy*, 95(3-4): 183-189.

Duranoğlu, D., Trochimczuk, A.W., Beker, Ü. 2010. A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium(VI) sorbents. *Chemical Engineering Journal*, 165: 56–63.

Esencan Türkaslan, B. 2006. İletken polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.

Etcı, Ö. 2008. Ağır metal içeren atıksulardan doğal kil minerali beydellit ile kadmiyum ve kurşun giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, GYTE Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.

Feriver, M., Sağlam, A., Denizli, A., Bektaş, S. 2004. Novel metal complexing ligand: green-19 carrying glycidine methacrylate hydroxyethylmethacrylate membranes for removal of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions. Adnan Menderes University, 4th AACD Congress, 29 sept-3 oct.2004, Kuşadası, Aydın.

Filiz E. 2007. Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Fu, F., Wang, Qi. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3): 407-418.

Goon, I.Y., Zhang, C., Lim, M., Gooding, J.J., Amal, R. 2010. Controlled fabrication of polyethylenimine-functionalized magnetic nanoparticles for the sequestration and quantification of free Cu²⁺. *Langmuir*, 26(14): 12247–12252.

Göde, F., Öztürk, N., Sert, Y., Bahçeli, S. 2010. Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions Onto Raw and Acid-Activated Reşadiye and Hançılı Clays. *Spektroskopi Letters*, 43: 68–78.

Göde, F., Pehlivan, E. 2003. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1-3): 231-243.

Gökağaçlı, N. G. 2007. Microcystis sp. ile demir, bakır ve çinko metallerinin giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, MÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul.

Hall, K. R., Egleton, L. C., Acrivos, A., Vemeulen, T., 1966. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5: 212-223.

Hena, S. 2010. Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 474-479.

Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.

Hosseini, M.S., Raissi, H., Madarshahian, S. 2006. Synthesis and application of a new chelating resin functionalized with 2,3-dihydroxy benzoic acid for Fe(III) determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Reactive and Functional Polymers*, 66(12): 1539-1545.

Kara, A. 2004. Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve İyon Seçimliliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

Kara, A. 2009. Adsorption of Cr(VI) ions onto poly(ethylene glycol dimethacrylate -1-vinyl-1,2,4-triazole). *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 948–955.

Kara, A., Uzun, L., Beşirli, N., Denizli, A. 2004. Poly(ethylene glycol dimethacrylate-*n*-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, 106(2-3): 93-99.

Karataş, M. 2005. Cu(II) incorporated magnetic metal complexing beads for human IgG separation in magnetically stabilized fluidized bed (msfb) system. *Yüksek Lisans Tezi*, HÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Kayacan, S. 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Kırcı, S. 2008. Tiyoüre- ve üre-formaldehit reçineleri ile gümüş iyonlarının geri kazanılması. *Yüksek Lisans Tezi*, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.

Kumar, P. A., Ray, M., Chakraborty, S. 2007. Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. *Journal of Hazardous Materials*, 113: 24-32.

Kumar, P.A., Ray, M., Chakraborty, S. 2009. Adsorption behaviour of trivalent chromium on amine-based polymer aniline formaldehyde condensate. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3): 340-347

Kutlu, S. 2005. Treatment of industrial wastewaters by using some adsorbents and investigation of adsorbents characteristics. *Yüksek Lisans Tezi*, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten Adsorption gel oster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, 25(4): 1–39.

Lee, H.Y., Bae, D.R., Park, J.C., Song, H., Han, W.S., Jung, J.H. 2009. A selective fluoroionophore based on BODIPY-functionalized magnetic silica nanoparticles: Removal of Pb²⁺ from human blood. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48: 1239 –1243.

Liu, C., Bai, R., Hong, L. 2006. Diethylenetriamine-grafted poly(glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303: 99–108.

Liu, W., Zhang, J., Zhang, C., Wang, Y., Li, Y. 2010. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk. *Chemical Engineering Journal*, 162: 677–684.

Liu, X., Liu, H., Xing, J., Guan, Y., Ma, Z., Shan, G., Yang, C. 2003. Preparation and characterization of superparamagnetic functional polymeric microparticles. *China Particuology*, 1(2): 76-79.

Mansri, A., Benabadji, K.I., Desbrieres, J., François, J. 2009. Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) bentonite salts. *Desalination*, 245: 95–107.

Meesri, S., Praphairaksit, N., Imyim, A. 2007. Extraction and preconcentration of toxic metal ions from aqueous solution using benzothiazole-based chelating resins. *Microchemical Journal*, 87(1): 47-55.

Moral, E. 2006. Farklı iyon değiştirici reçineler ve doğal adsorbanlarla hazırlanan katı-faz kolonlarla krom türleri tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.

Moussavi, G., Barikbin, B. 2010. Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 162, 893–900.

Mustafa, S., Ahmad, T., Naeem, A., Shah, K.H., Waseem, M. 2010. Kinetics of chromium ion removal from tannery wastes using amberlite IRA-400 Cl⁻ and its hybrids. *Water Air Soil Pollution*, 210: 43–50.

Nastasović, A., Sandić, Z., Suručić, Lj., Maksin, D., Jakovljević, D., Onjia, A. 2009. Kinetics of hexavalent chromium sorption on amino-functionalized macroporous glycidyl methacrylate copolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3): 153-159.

Oh, J. K., Park, J. M. 2011. Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: design, preparation, and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, 36(1): 168-189.

Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Garg, V., Sapag, K., Lago, R.M. 2002. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, 40(12): 2177-2183.

Osman, B., Kara, A., Uzun, L., Beşirli, N., Denizli, A. 2005. Vinyl imidazole carrying metal-chelated beads for reversible use in yeast invertase adsorption. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 37(1-6): 88-94.

Özer, A.; Özer, D.; Özer, A. 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochem.*, 39: 2183.

Özmert, S. 2006. Bazı polimer-kil kompozitlerinin metal tutma özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.

Pekel, N., Güven, O. 2004. Separation of heavy metal ions by complexation on poly (N-vinyl imidazole) hydrogels. *Polymer Bulletin*, 51: 307-314.

Pekel, N., Güven, O. 2008. Spectroscopic and thermal studies of poly[(N-vinyl imidazole)-co-(maleic acid)] hydrogel and its quaternized form. *Polym Int*, 57: 637–643.

Pekel, N., Güven, O. 1999. Investigation of complex formation between poly(N-vinyl imidazole) and various metal ions using the molar ratio method. *Colloid Polym Sci.*, 277: 570-573.

Pekel, N., Salih, B., Güven, O. 2005. Enhancement of stability of glucose oxidase by immobilization onto metal ion-chelated poly(N-vinyl imidazole) hydrogels. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 16(2): 253-266.

Pramanik, S., Dhara, P.K., Chattopadhyay, P. 2004. A chelating resin containing bis(2-benzimidazolylmethyl)amine: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical application. *Talanta*, 63(2): 485-490.

Pustam, A.N., Alexandratos, S.D. 2010. Engineering selectivity into polymer-supported reagents for transition metal ion complex formation. *Reactive and Functional Polymers*, 70(8): 545-554.

Pyrzyńska, K., Bystrzejewski, M. 2010. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362(1-3): 102-109.

Rao, R.A.K., Rehman, F. 2010. Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 18: 405-412.

Saçak, M. 2008. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, 2,181,182 s.

Saeed, K., Haider, S., Oh, T., Park, S. 2008. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption. *Journal of Membrane Science*, 322(2): 400-405.

Sağ, Y., Aktay, Y. 2001. Ağır metal iyonlarının kitin ve kitosan üzerine biyosorpsiyonunun incelenmesi. TÜBİTAK-YDABÇAG-199Y095 Nolu Proje Raporu, Ankara.

Sahana, A., Das, S., Banerjee, A., Lohar, S., Karak, D., Das, D. 2011. Pyridine appended L-methionine: a novel chelating resin for pH dependent Cr speciation with scanning electron microscopic evidence and monitoring of yeast mediated green bio-reduction of Cr(VI) to Cr(III) in environmental samples. *J Hazard Mater.*,185 (2-3):1448-57.

Shin, D.H., Ko1, Y.G., Choil, U.S., Kim, W.N. 2004. Synthesis and characteristics of novel chelate fiber containing amine amidine groups. *Polymers For Advanced Technologies*, 15: 459-466.

Singru, R.N., Gurnule, W.B., Khati, V.A., Zade, A.B., Dontulwar, J.R. 2010. Eco-friendly application of p-cresol-melamine-formaldehyde polymer resin as an ion-exchanger and its electrical and thermal study. *Desalination*, 263(1-3): 200-210.

Şahin, A. 2006. Farklı adsorbanların ağır metal iyonlarını tutma kapasitelerinin karşılaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, CBU Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa.

Şenel, S., Uzun, L., Kara, A., Denizli, A. 2008. Heavy metal removal from synthetic solutions with magnetic beads under magnetic field. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45: 635–642.

Takafuji, M., Ide, S., Ihara, H., Xu, Z. 2004. Preparation of poly(1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions. *Chem. Mater.*, 16: 1977-1983.

Tokalioğlu, Ş., Yılmaz, V., Kartal, Ş., Delibaş A., Soykan, C. 2009. Synthesis of a novel chelating resin and its use for selective separation and preconcentration of some trace metals in water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3): 593-598.

Tsai, H., Chen, C., Lee, W. 2001. Influence of surface hydrophobic groups on the adsorption of proteins onto nonporous polymeric particles with immobilized metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(2): 379–383.

Tseng, J., Chang, C., Chen, Y., Chang, C., Chiang, P. 2007. Synthesis of micro-size magnetic polymer adsorbent and its application for the removal of Cu(II) ion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 295(1-3): 209-216.

Tseng, J., Chang, C., Chang, C., Chen, Y., Chang, C., Ji, D., Chiu, C., Chiang, P. 2009. Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3): 370-377.

Tunçok, Y. 2008. İçme suyunda ağır metaller. http://izmir.kalder.org/Yesim_Tuncok.pdf - (Erişim Tarihi: 12.01.2011).

Uğuzdoğan, E., Denkbaz, E.B., Kabasakal, O.S. 2010. The use of polyethyleneglycolmethacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) microspheres for the removal of nickel(II) and chromium(VI) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3): 119-125.

Uğuzdoğan, E., Denkbaz, E.B., Öztürk, E., Tuncel, S.A., Kabasakal, O.S. 2009. Preparation and characterization of polyethyleneglycolmethacrylate (PEGMA)-co-vinylimidazole (VI) microspheres to use in heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3): 1073-1080.

Uslu, O., Türkman, A. 1987. Su kirliliği ve kontrolü. T.C. Başbakanlık Çevre Ve Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi, İzmir, 262 s.

Uzun, L., Kara, A., Osman, B., Yılmaz, E., Beşirli, N., Denizli, A. 2009. Removal of heavy-metal ions by magnetic beads containing triazole chelating groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 2246–2253.

Venditti, F., Cuomo, F., Ceglie, A., Ambrosone, L., Lopez, F. 2010. Effects of sulfate ions and slightly acidic pH conditions on Cr(VI) adsorption onto silica gelatin composite. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3): 552-557.

Verweij, P.D., Driessen, W.L., Reedijk, J., Rowatt, B., Sherrington, D.C. 1990. Selective and rapid uptake of copper(II) by a novel chelating resin containing imidazole groups. *Reactive Polymers*, 13(1-2): 83-92.

Wang, C., Ji, C., Meng, Y., Liu, L., Qu, R., Wang, C. 2010. Adsorption properties of novel chelating resins containing 2-amino-5-methylthio-1,3,4-thiadiazole and hydrophilic spacer arms for Hg^{2+} and Ag^+ . *Journal of Applied Polymer Science*, 116: 636–644.

Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., Zhu, D. 2010. Amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1): 293-299.

Yalçın, S., Apak, R., 2004. Chromium(III,VI) speciation analysis with preconcentration on a maleic acid-functionalized XAD sorbent. *Analytica Chimica Acta*, 505: 25-35.

Yan, X., Sun, W. 2010. Synthesis and metal ion adsorption studies of chelating resins derived from macroporous glycidyl methacrylate-divinylbenzene copolymer beads anchored schiff bases. *Journal of Applied Polymer Science*, 117: 953–959.

Yücel, N. 2007. Magnetic beads for cadmium removal from human plasma in magnetically stabilized fluidized bed (MSFB). *Doktora Tezi*, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İzmir.

Zhang, J., Yu, D., Chen, W., Xie Y., Wan, W., Liang, H., Min, C. 2009. Preparation of poly(styrene–glycidylmethacrylate)/ Fe_3O_4 composite microspheres with high magnetite contents. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(6): 572-577.

Zhang, Y.J., Chen, J.R., Yan, X.Ya. Feng, Q.M. 2007. Equilibrium and kinetics studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a graft copolymer of cross-linked starch/acrylonitrile (CLSAGCP). *J. Chem. Thermodynamics*, 39: 862.

Zhao, Y. Q., Razalia, M., Babatundea, A. O., Yanga, Y., Bruena, M. 2007. Reuse of aluminum-based water treatment sludge to immobilize a wide range of phosphorus contamination: equilibrium study with different isotherm models. *Separation Science and Technology*, 42: 2705–2721.

Zhao, Y.-G., Shen, H.-Y., Pan, S.-D., Hu, M.-Q. 2010. Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 295-302.

Zhou, L., Wang, Y., Liu, Z., Huang, Q. 2009. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3): 995-1002.

EKLER

Ek 1 m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri

Ek 1.1. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

Ek 1.2. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

Ek 1.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

Ek 1.4. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Ni(II) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

Ek 1.5. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Zn(II) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

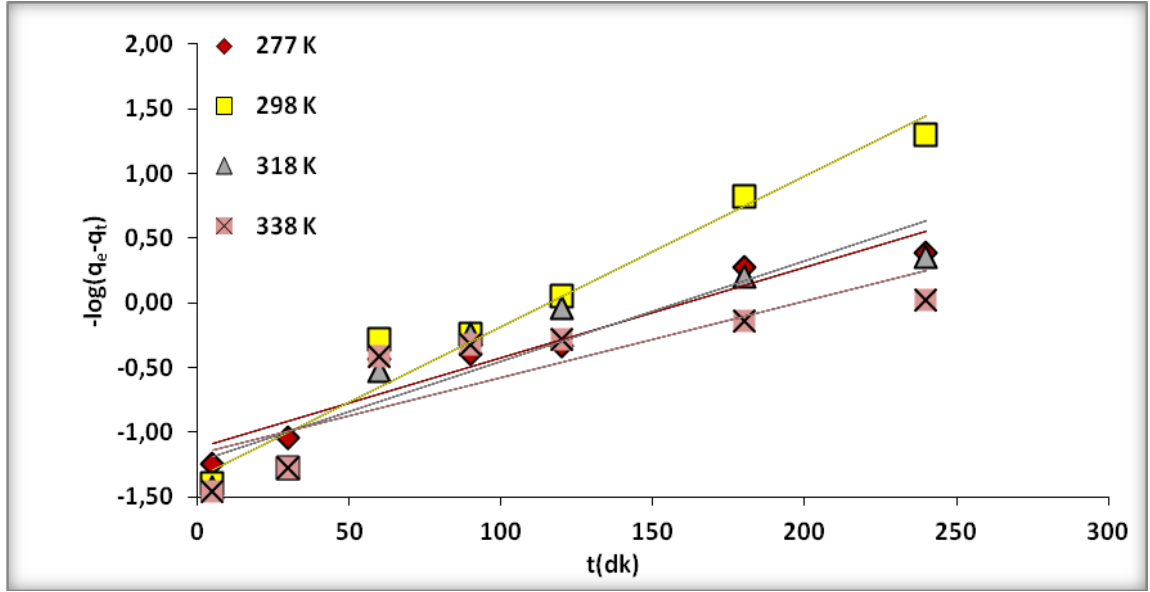
Ek 2 m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun Arrhenius grafikleri

Ek 3 m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler

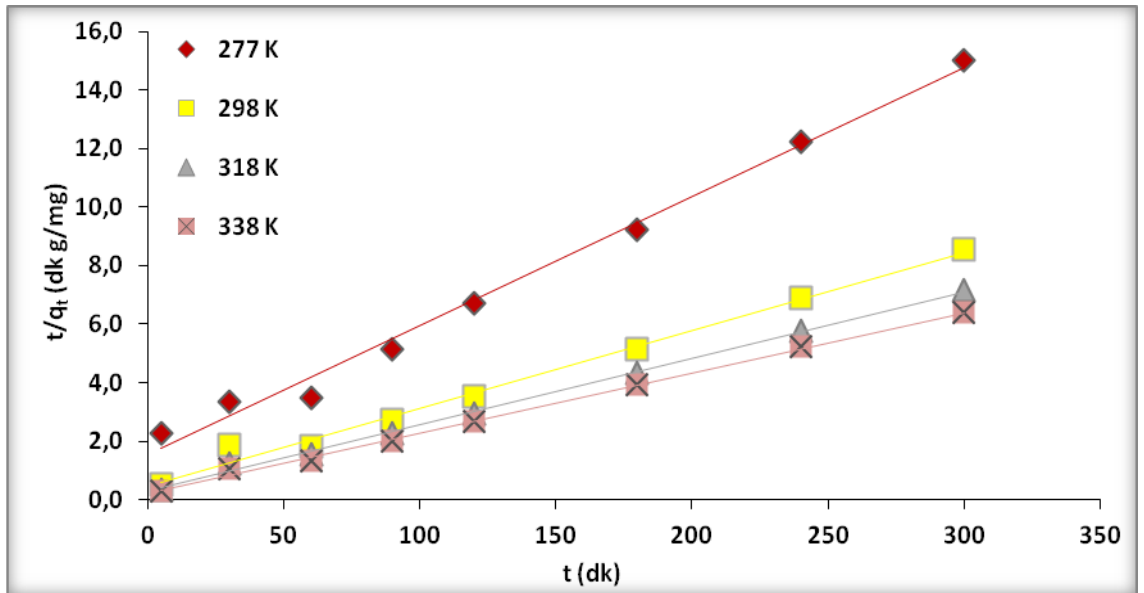
Ek 1

Ek 1.1. m-poli(DVB-VIM) mikroküresine Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

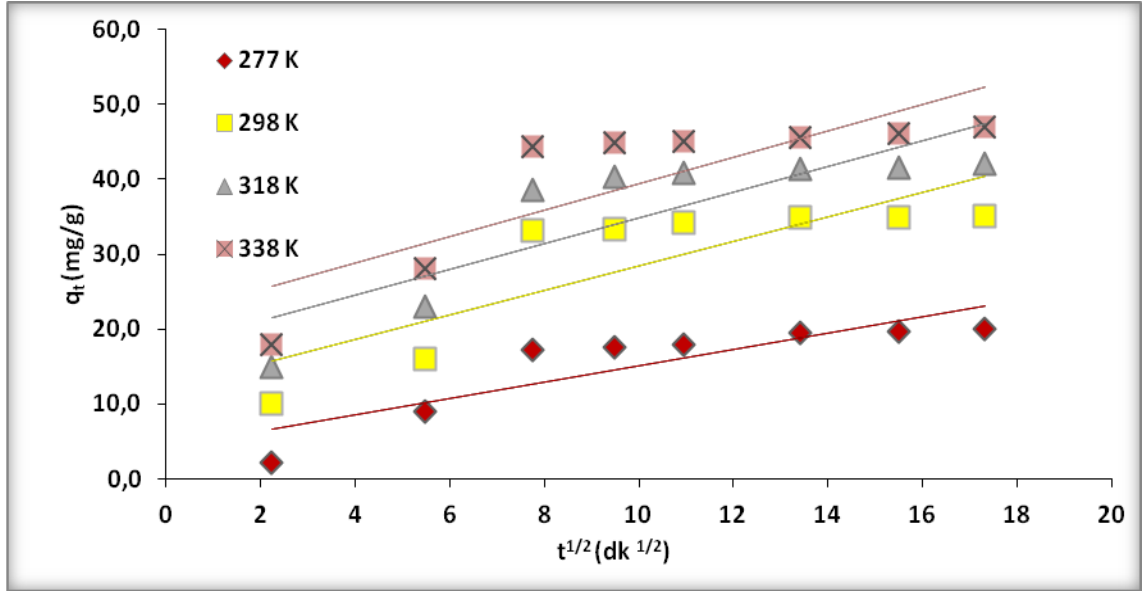
a)



b)

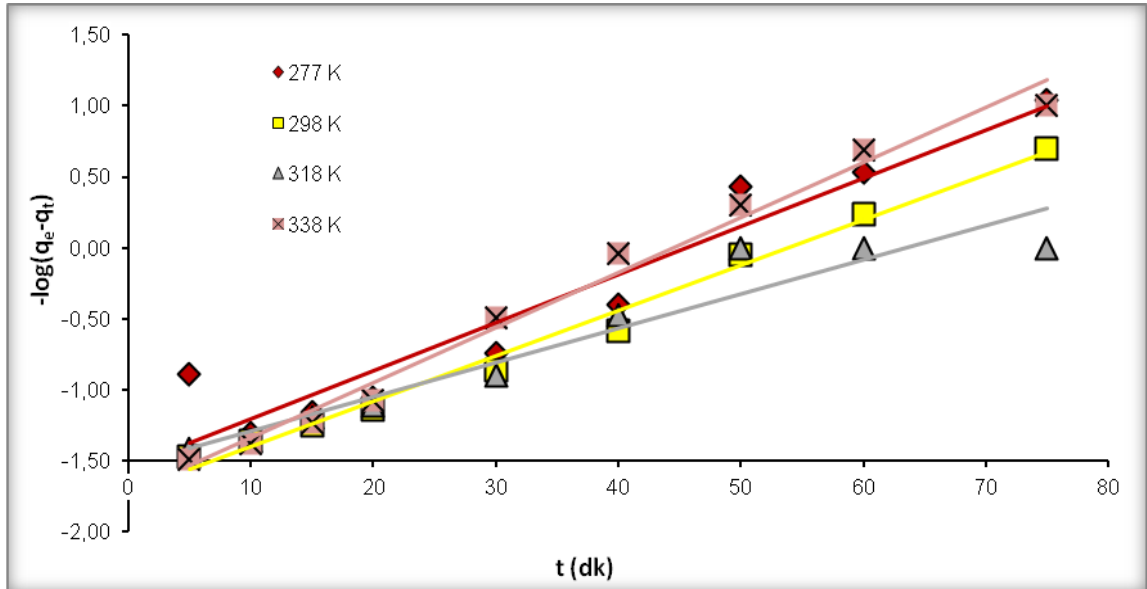


c)

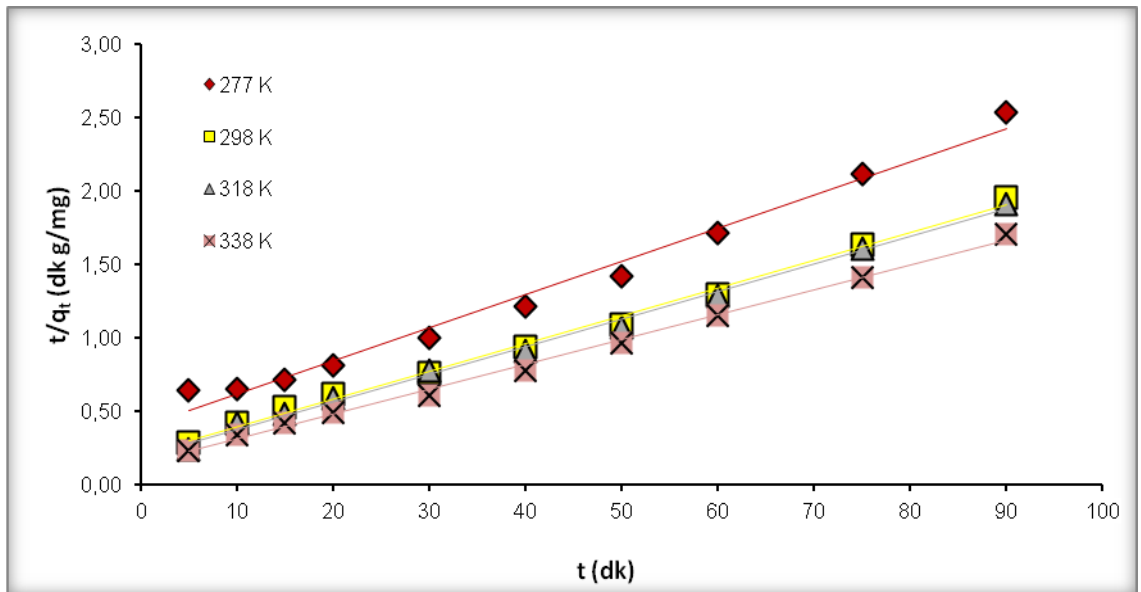


Ek 1.2. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

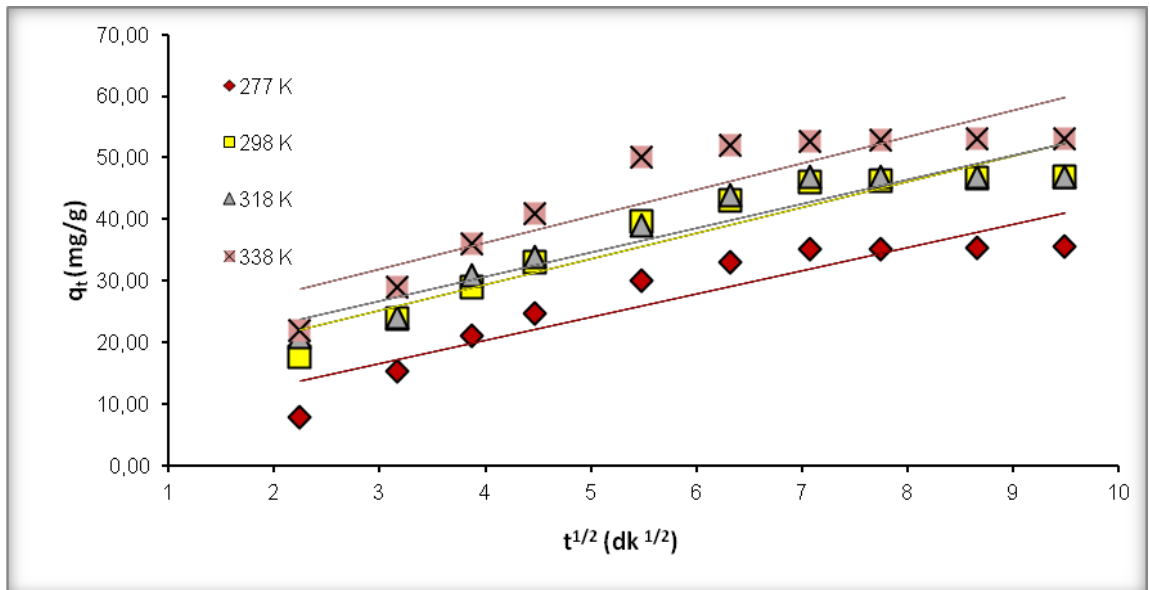
a)



b)

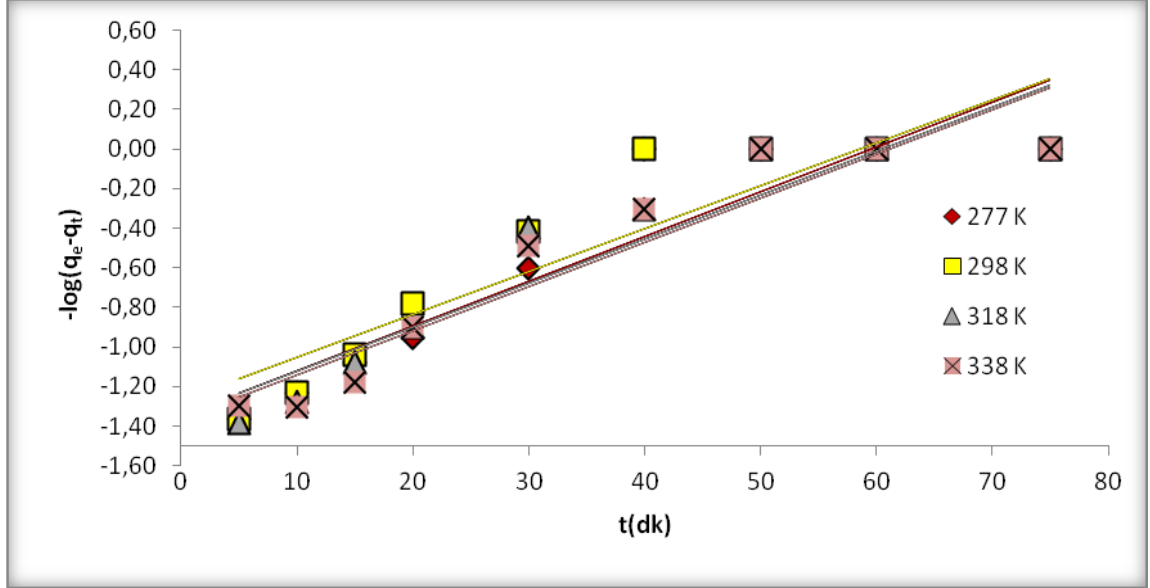


c)

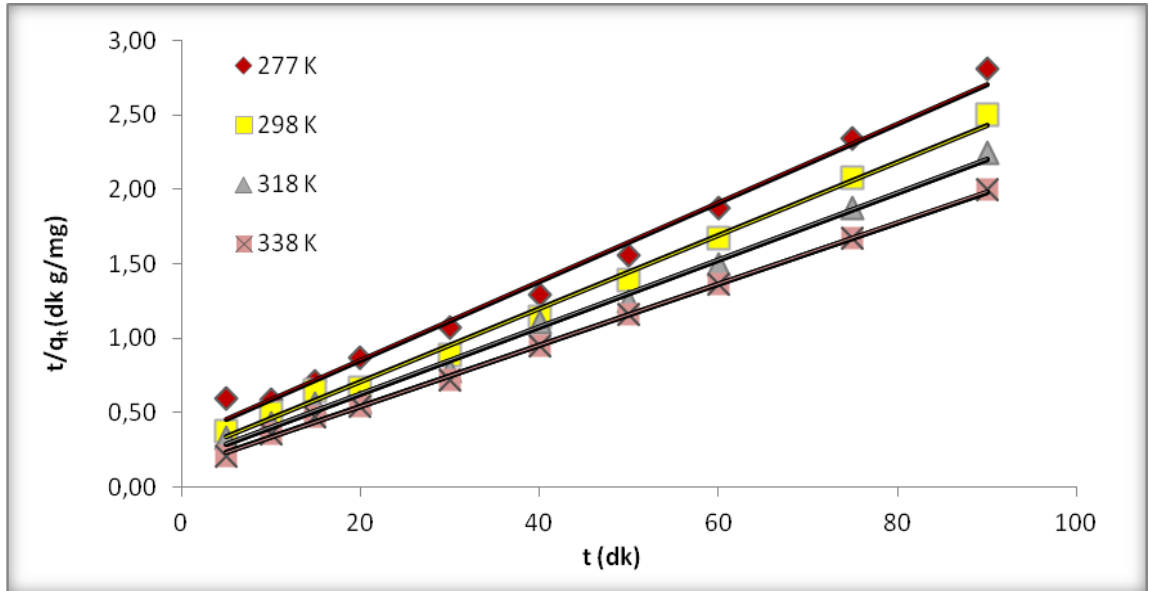


Ek 1.3. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

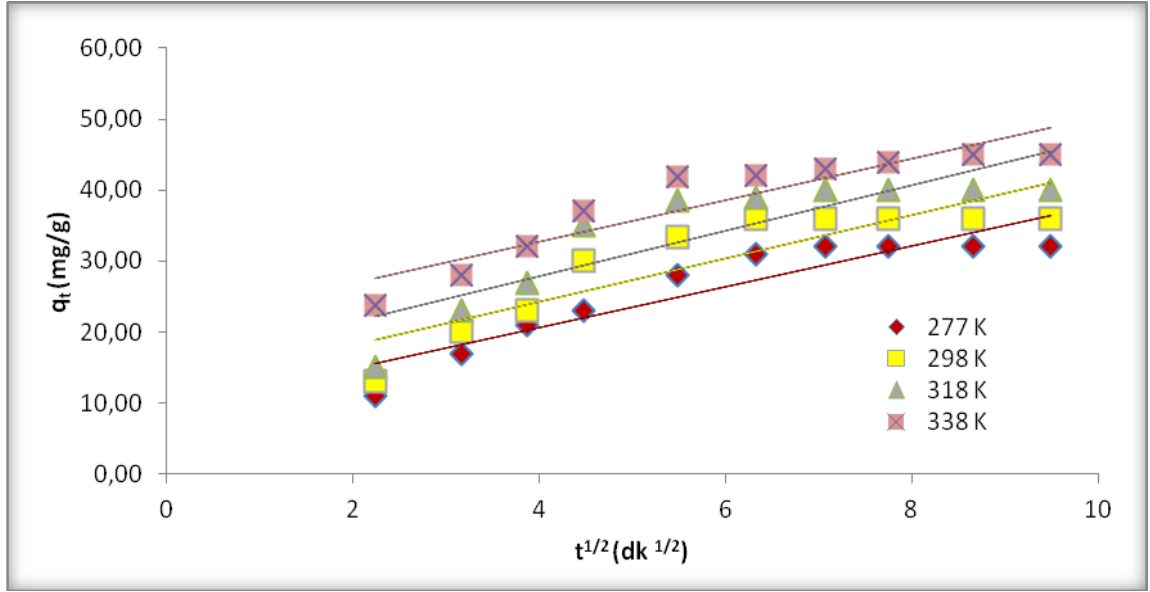
a)



b)

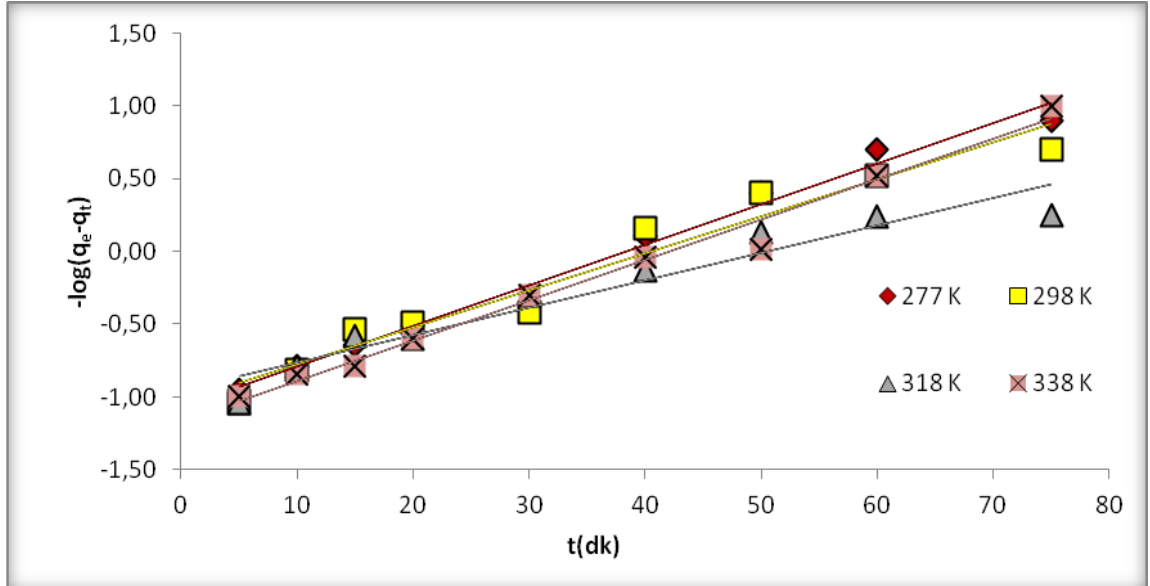


c)

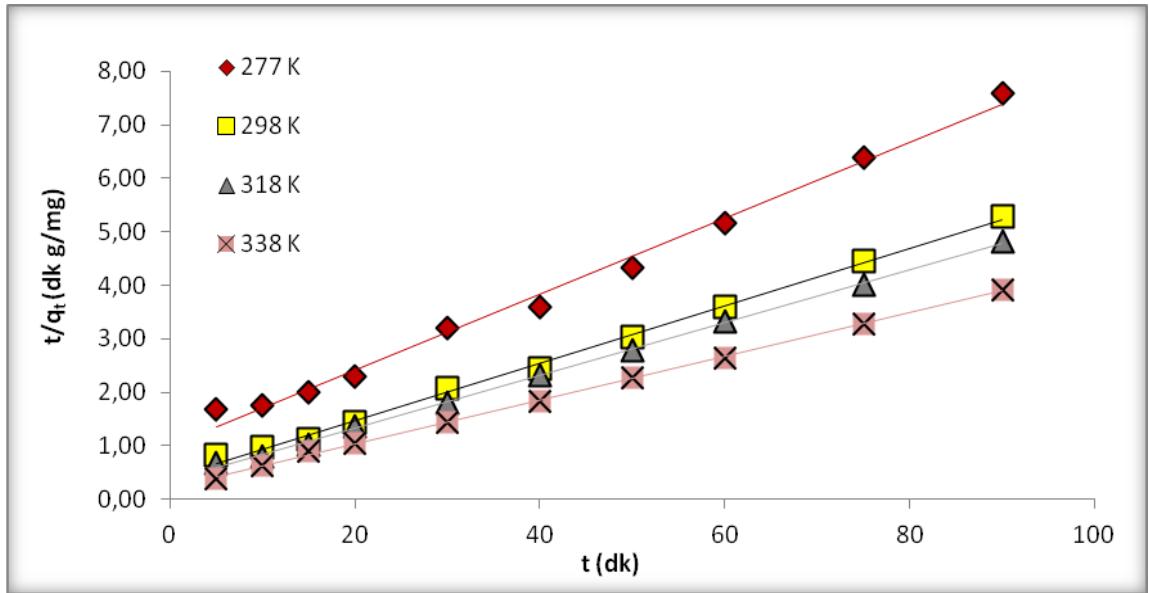


Ek 1.4. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Ni(II) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

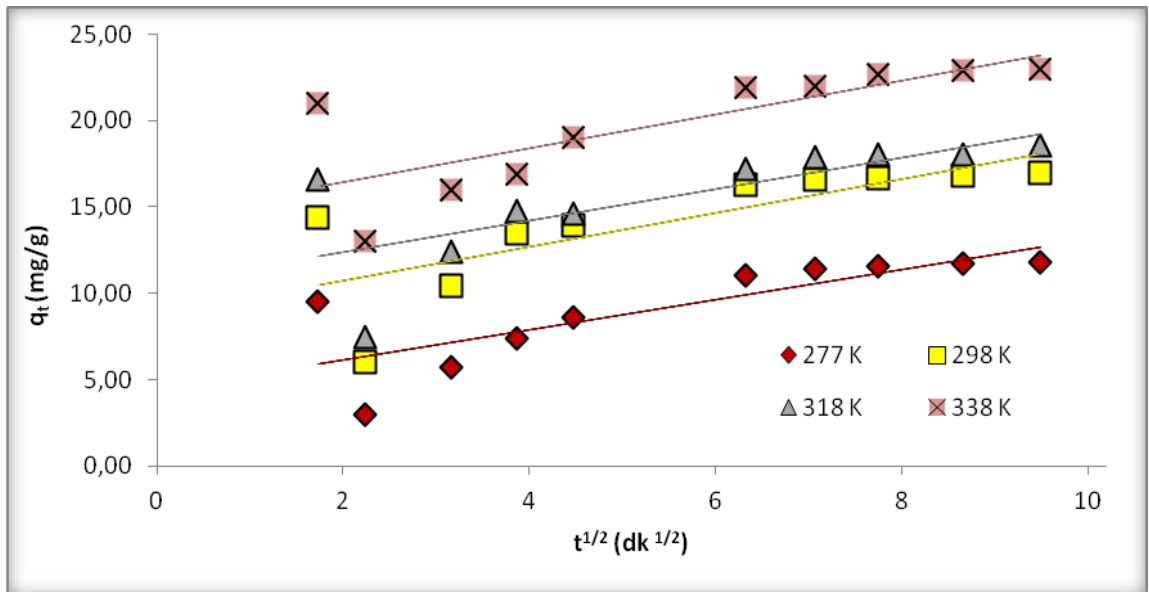
a)



b)

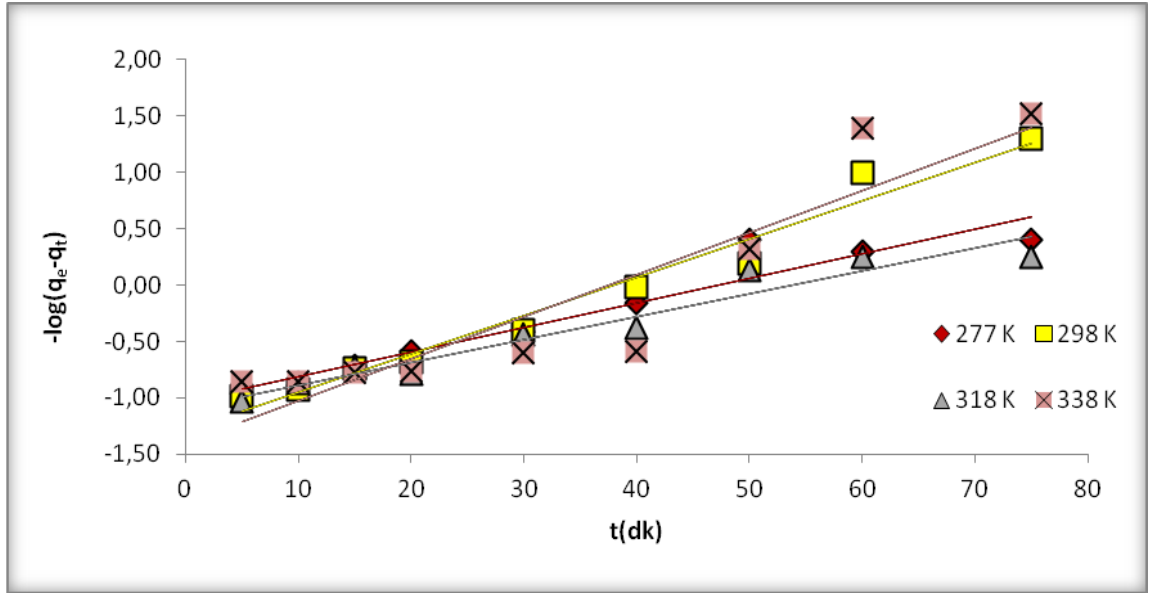


c)

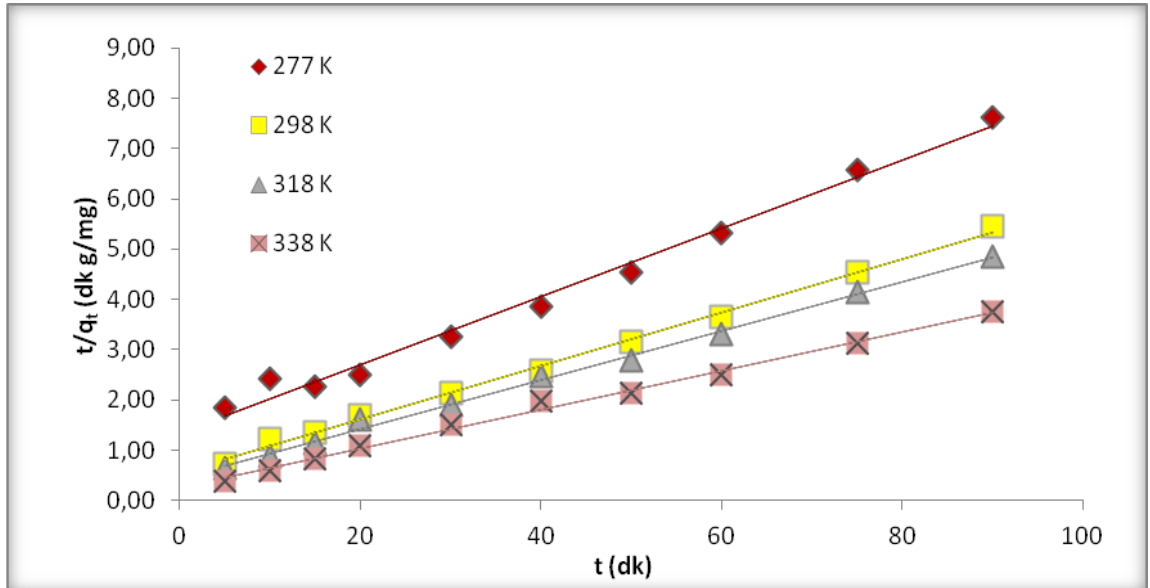


Ek 1.5. m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Zn(II) iyonu adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri: (a) yalnızca birinci derece (b) yalnızca ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

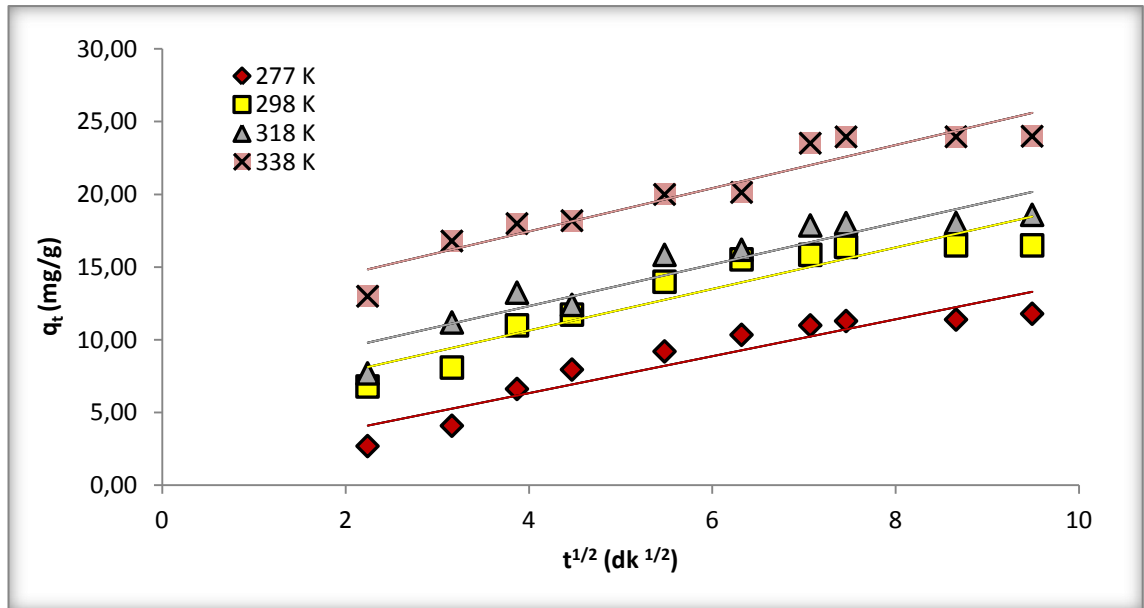
a)



b)

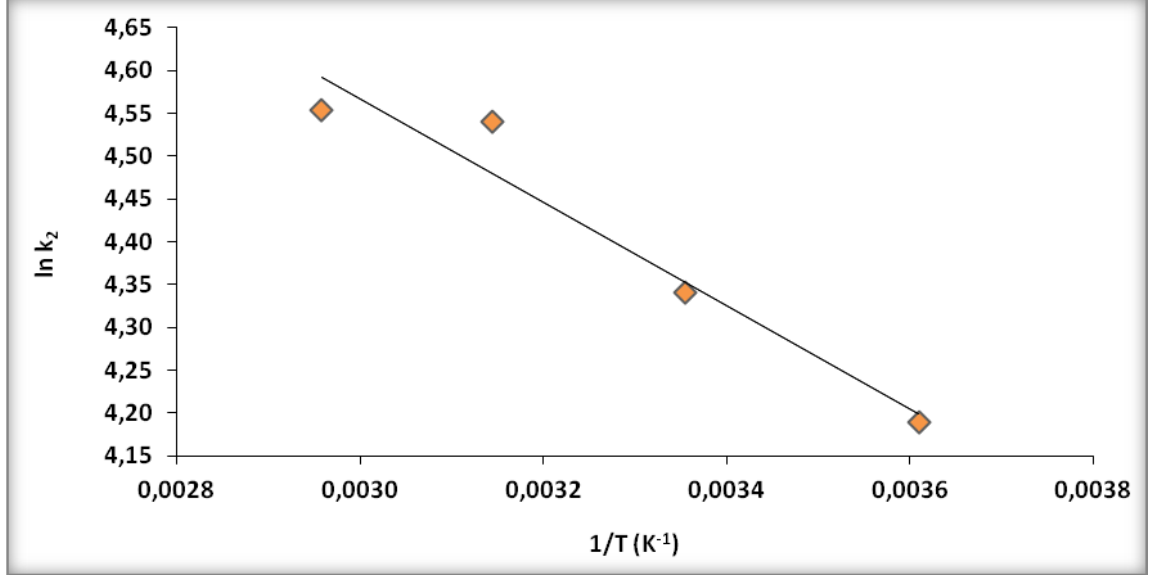


c)

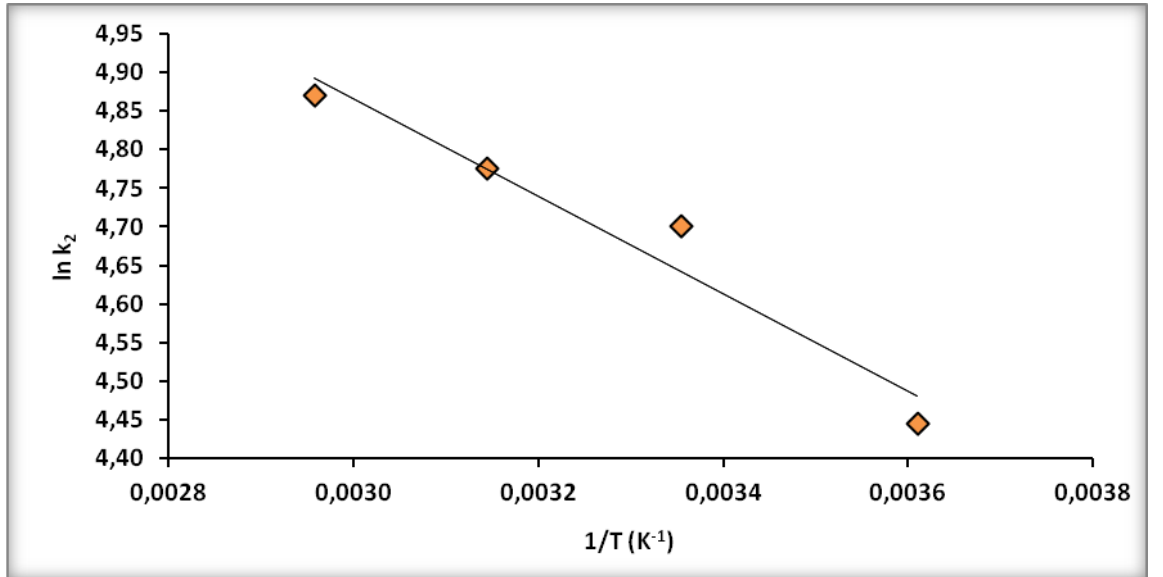


Ek 2

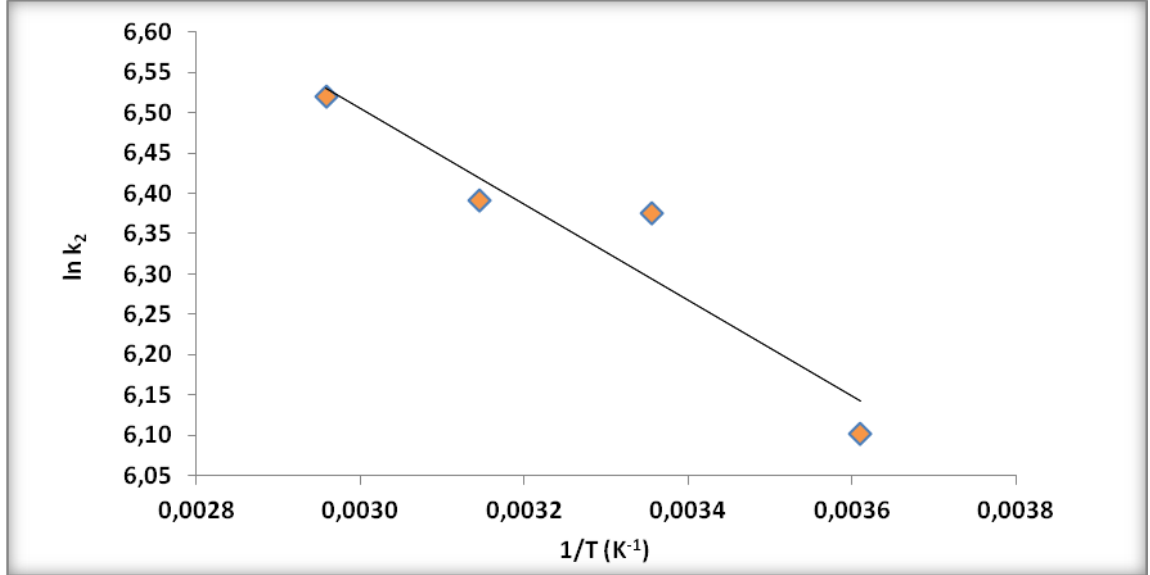
Ek 2 a) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunun Arrhenius grafiği



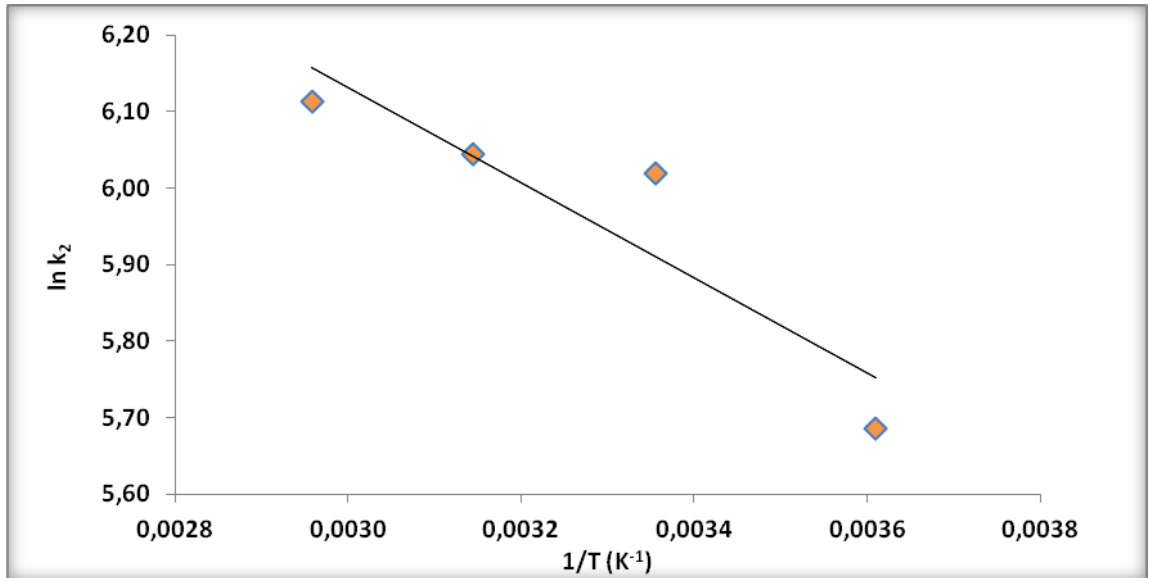
Ek 2 b) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cu(II) iyonları adsorpsiyonunun Arrhenius grafiği



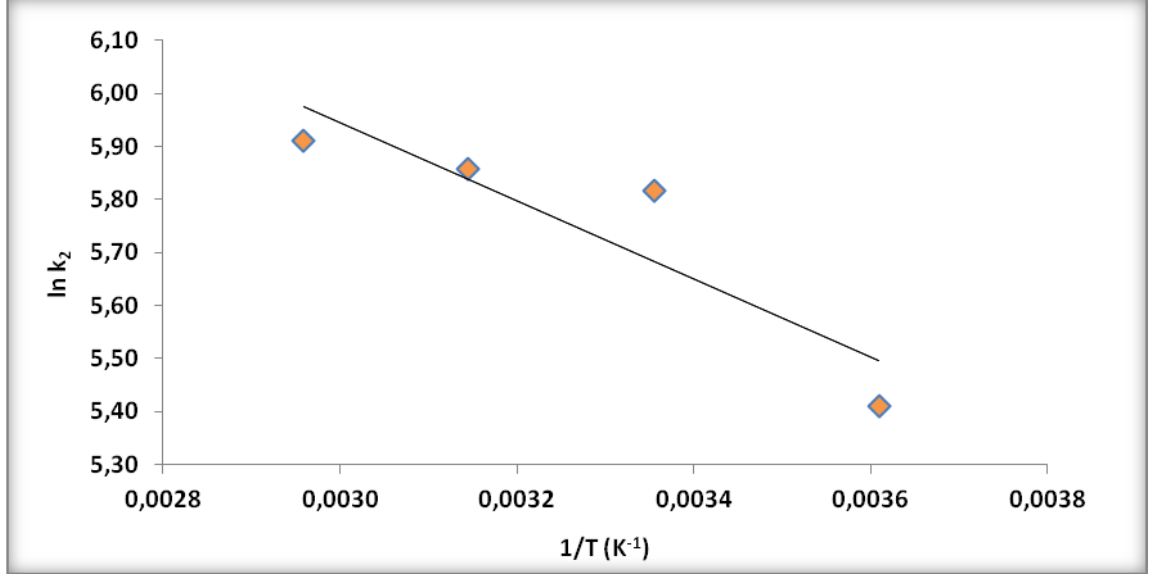
Ek 2 c) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Pb(II) iyonları adsorpsiyonunun Arrhenius grafiği



Ek 2 d) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Ni(II) iyonları adsorpsiyonunun Arrhenius grafiği

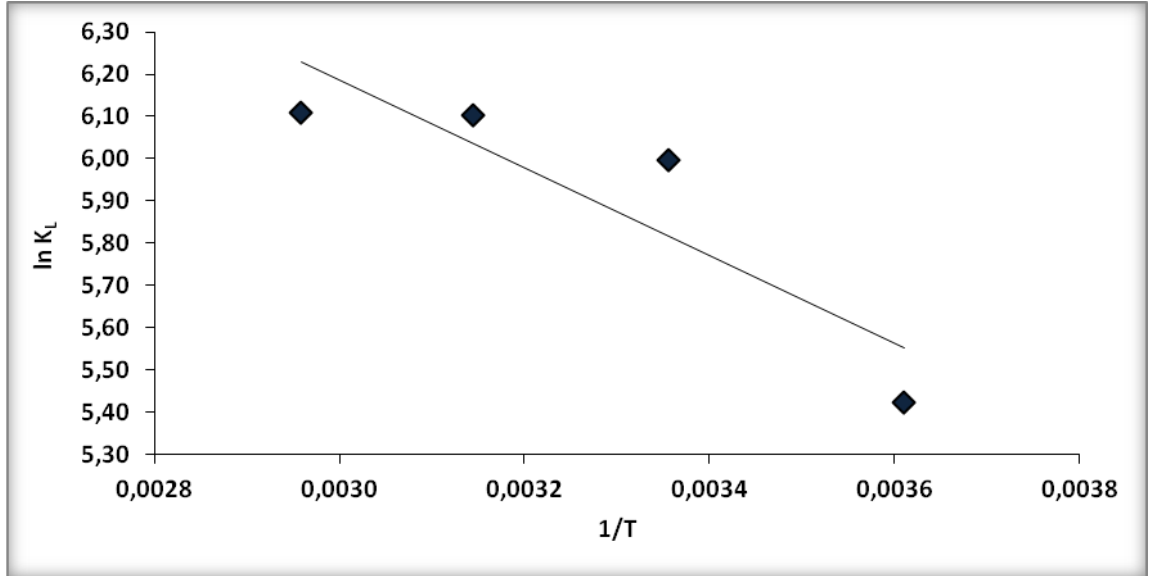


Ek 2 e) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelerine Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun Arrhenius grafiği

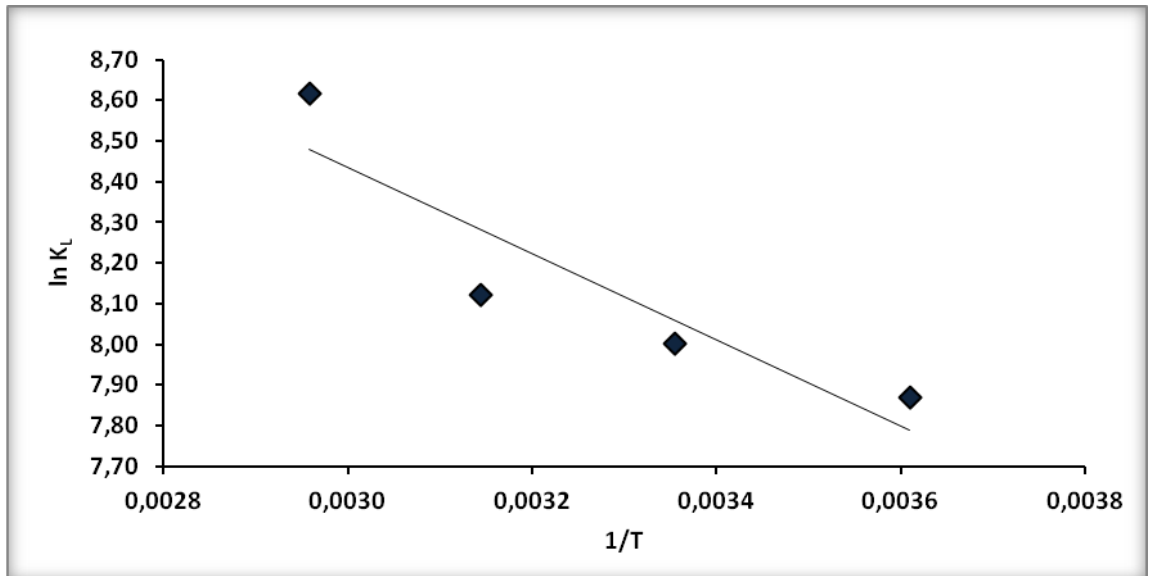


Ek 3

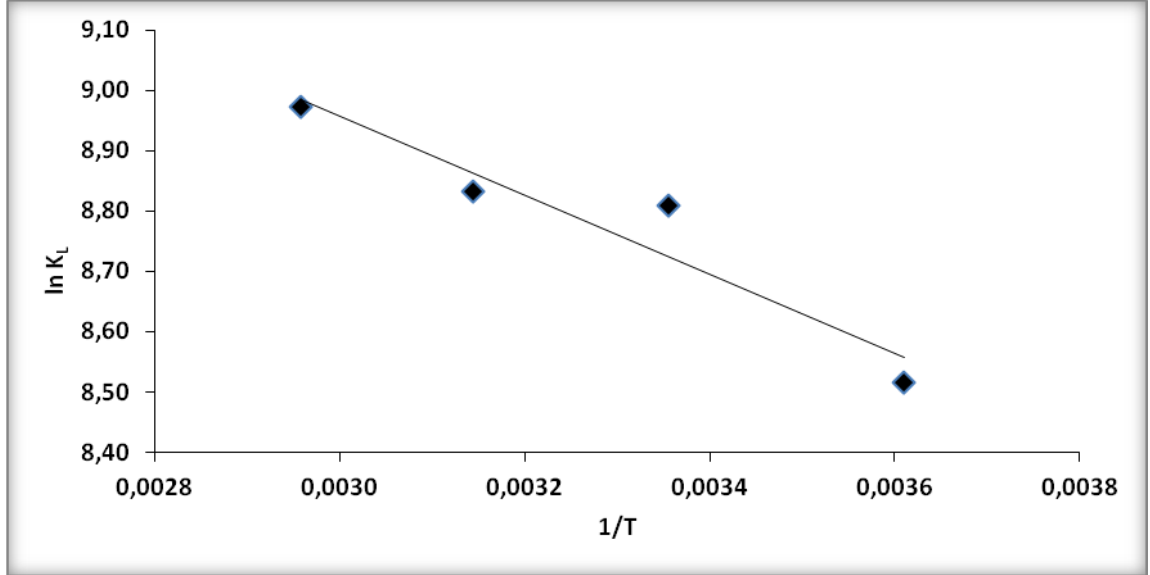
Ek 3 a) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



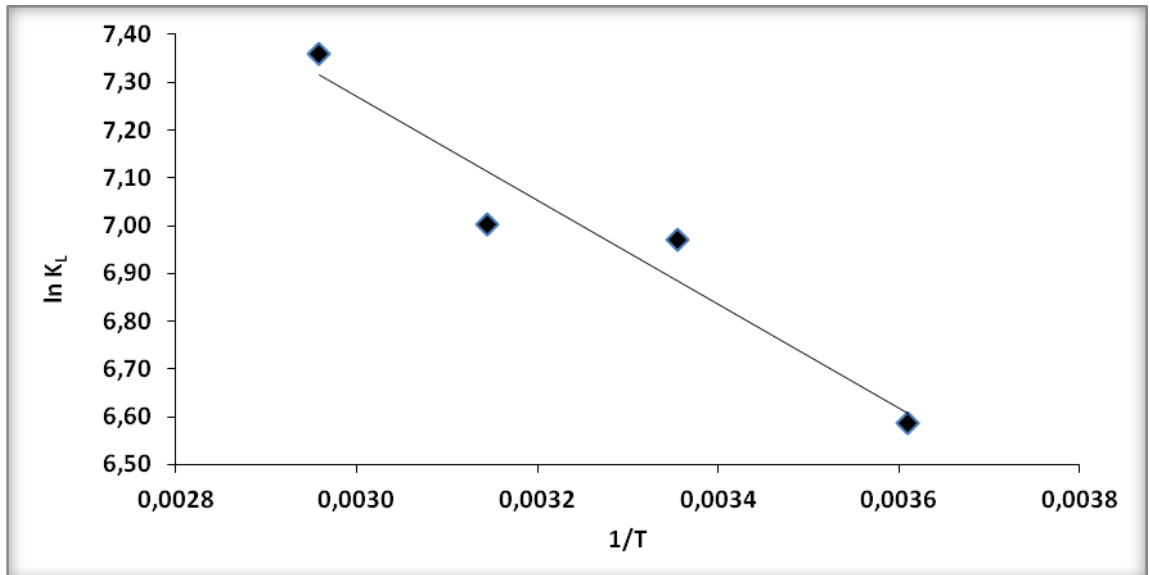
Ek 3 b) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



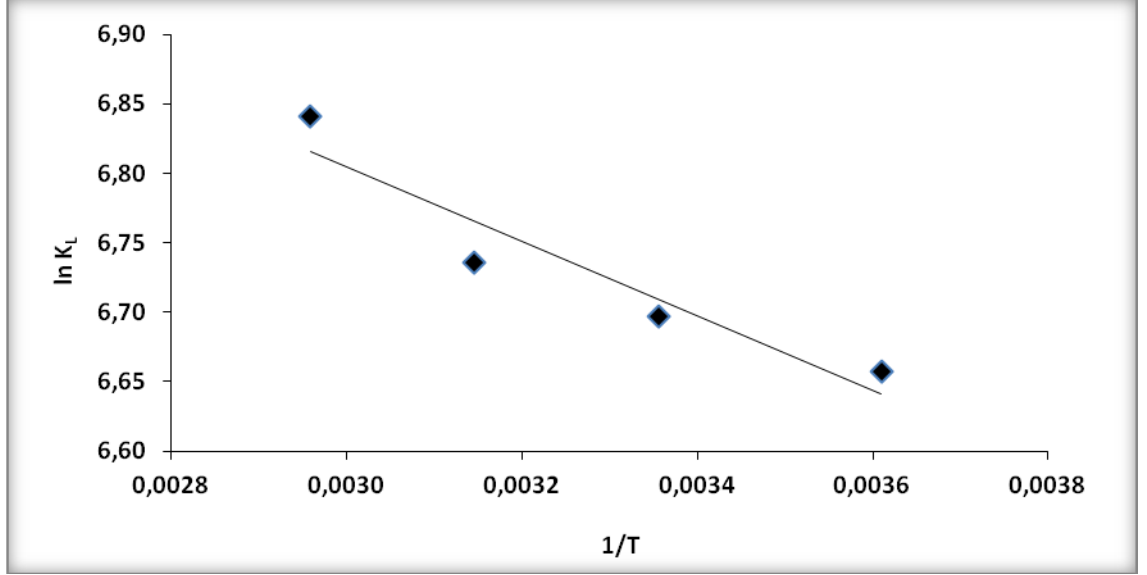
Ek 3 c) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



Ek 3 d) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Ni(II) iyonları adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



Ek 3 e) m-poli(DVB-VIM) mikrokürelere Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



ÖZGEŞMİŞ	
Adı Soyadı	Emel DEMİRBEL
Doğum Yeri ve Tarihi	Bursa, 13.09.1986
Yabancı Dili	İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	Osmangazi Malcılar Lisesi, 2004
Lisans	U. Ü. Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, 2008
Yüksek Lisans	U. Ü. Fen Bilimleri Enst. 2011
İletişim (e-posta)	emeldemirbel@hotmail.com