



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK-POLİ(ETİLENGLİKOLDİMETAKRİLAT-
N-VİNİL-2-PIROLİDON) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE SULU ÇÖZELTİLERDE AĞIR METAL İYONLARI
ADSORPSİYON PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Sevgi SÖZÜGEÇER

Doç. Dr. Ali KARA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2013

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Sevgi SÖZÜGEÇER tarafından hazırlanan “Manyetik-Poli(Etilenglikoldimetakrilat-N-Vinil-2-Pirolidon) Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonları Adsorpsiyon 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: Doç. Dr. Ali KARA

Başkan: Prof. Dr. Necati Beşirli

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye: Doç. Dr. Ali Kara

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye: Doç. Dr. Nalan TEKİN

Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

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.

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

Sevgi SÖZÜGEÇER
İmza

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİK POLİ(ETİLENGLİKOLDİMETAKRİLAT-N-VİNİL-2-PIROLİDON) MİKROKÜRELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDE AĞIR METAL İYONLARI ADSORPSİYON PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Sevgi SÖZÜGEÇER

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali KARA

Ağır metallerin giderilmesi amacıyla manyetik poli(etilenglikoldimetakrilat-n-vinil-2-pirolidon) [m-poli(EG-VPO)] mikroküreleri Fe₃O₄ nanopartikül varlığında süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlendi. m-poli(EG-VPO) mikroküreleri elementel analiz, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm testi, şişme testi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve manyetizma ölçümleri ile karakterize edildi. M-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı 140,7 m²/g, şişme oranı, %40.19, sıfırlayıcı alan, H_c=0,0118 T, elementel analiz sonuçlarında azot oranı %N = 3.77 olarak belirlendi. VSM sonuçları, m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin yumuşak manyetik malzeme olduğunu ve elementel analiz sonuçları n-vinil-2-pirolidon ligantının polimerik yapıya girdiğini göstermektedir.

Elde edilen mikrokürelerin ağır metal iyonları uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonları incelendi. Mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili parametrelerden pH, başlangıç ağır metal iyonu derişimi, sıcaklık, zaman etkisi incelendi. Maksimum uzaklaştırma Cr(VI) iyonları için pH 2,0'de; Cu(II) iyonları için pH 5,0'te; Hg(II) iyonları için pH 6,5'te gözlemlendi. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmesi sonucunda, sıcaklığın 4°C'den 65°C'ye çıkarılmasıyla ağır metal iyonları adsorpsiyonunun arttığı gözlemlendi.

M-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonları için sırasıyla 400,0 mg/g, 270,3 mg/g ve 109,9 mg/g olarak belirlendi. Bu durum sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarını uzaklaştırılmasında m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin etkili olduğunu göstermektedir. Kütle bazında ilgi sırası Cu(II) > Cr(VI) > Hg(II) şeklindedir. Adsorpsiyon kinetikleri incelenerek mevcut sistem için 4, 25, 45 ve 65°C'de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanabilirlik test edildi ve Langmuir modeline uygun bulundu. Ayrıca yalancı 1. derece, yalancı 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 belirlenmesi sonucunda adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, ağır metal iyonları, manyetik polimerler, etilenglikoldimetakrilat, n-vinil-2-pirolidon

2013, xii + 88 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND HEAVY METAL ADSORPTION PARAMETERS OF MAGNETIC-POLY(ETHYLENEGLYCOLDIMETHACRYLATE-N-VINYL-2-PYRROLIDONE)

Sevgi SÖZÜGEÇER

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali KARA

Magnetic poly(ethyleneglycoldimethacrylate-n-vinyl-2-pyrrolidone) [m-poly(EG-VPO)] microbeads were synthesized by suspension polymerization technique in the presence of magnetite Fe_3O_4 nano-powder with the aim of heavy metal removal. M-poly(EG-VPO) microbeads were characterized by elemental analysis, N_2 adsorption-desorption isotherm tests, swelling studies, scanning electron microscope (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The specific surface area of the m-poly(EG-VPO) beads was found to be $140,7 \text{ m}^2/\text{g}$ and the swelling ratio was 40,19%, coercive field was 0,00118, nitrogen ratio was %3,77. According to VSM results, m-poly(EG-VPO) microbeads were soft magnetic materials and considering elemental analysis, the ligand N-vinyl-2-pyrrolidone was inserted into the polymer structure.

In order to investigate usability of m-poly(EG-VPO) microbeads for heavy metal removal, Hg(II), Cu(II) and Cr(VI) ions were studied. Effects of pH, initial heavy metal ions concentration, temperature, contact time 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; Hg(II) ions at pH 6,0. The result of the effect of temperature on the adsorption was that the adsorption of heavy metal ions was increased with the rise in temperature from 4 to 65°C .

The maximum adsorption capacities of the m-poly(EG-VPO) beads for Hg(II), Cu(II), Cr(VI) were found 400,0 mg/g, 270,3 mg/g, 45,01 mg/g and 109,9 mg/g respectively. In other words m-poly(EG-VPO) beads were found to efficiently remove heavy metal ions from aqueous solutions. The affinity order on mass basis is $\text{Cu(II)} > \text{Cr(VI)} > \text{Hg(II)}$. 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 and the Langmuir model was adequate. Also pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion models were used to describe the adsorption kinetics. In consequence of the study of temperature effect was quantified by calculating various thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy and entropy changes, adsorption process was endothermic in nature and spontaneous.

Key Words: Adsorption, heavy metal ions, magnetic polymers, ethyleneglycoldimethacrylate, n-vinyl-2-pyrrolidone

2013, xii + 88 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin oluşum sürecinde destekleyen ve çalışmama imkan sağlayan tez danışmanım Doç. Dr. Ali Kara'ya,

Çalışmalarım boyunca bana destek olan ve çalışmalarımda emeği çok olan Prof. Dr. Necati Beşirli'ye, zor süreçlerimde bana yol gösteren Doç. Dr. Lokman Uzun'a, yaptığım çalışmalarda her zaman özveriyle yanımda olan Arş. Gör. Dr. Bilgen Osman'a, Arş. Gör. Aslı Göçenoğlu'na, Emel Demirbel'e, Aysu Alan'a, Nuray Dinibütün'e,

Her türlü konuda tüm samimiyetiyle yardımcı olan Yrd. Doç. Beyhan Erdem'e, aynı şekilde bana destek olup bu süreci kolaylaştıran sevgili çalışma arkadaşım, Arş. Gör. Yunus Kaya'ya ve bu süreçte her konuda paylaşımına açık olan Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü araştırma görevlilerine,

Yardımlarından ötürü Doç. Dr. S. Kemal Akay'a,

Başarılarıma benden daha çok sevinen, beni bugünlere getiren aileme, hayatım boyunca yanımda olup hayatıma renk katan kardeşim Suban Ağma'ya, bu zamanları güzelleştiren kuzenim Volkan Demirkan'a ve eşi Gül Kılınç Demirkan'a,

Bu süreçte beraber olmadığım fakat varlıklarıyla beni mutlu eden tüm dostlarıma teşekkür ederim.

Sevgi Sözügeçer

.... / /

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Polimerler	2
2.1.1. Polimerlerin sentezi	3
2.1.1.1. Kondenzasyon polimerizasyonu	3
2.1.1.2. Katılma polimerizasyonu	4
2.1.2. Polimerizasyon yöntemleri	5
2.1.2.1. Kütle polimerizasyonu	5
2.1.2.2. Çözelti polimerizasyonu	6
2.1.2.3. Emülsiyon polimerizasyonu	7
2.1.2.4. Süspansiyon polimerizasyonu	7
2.2. Adsorpsiyon	9
2.2.1. Adsorpsiyon türleri	9
2.2.1.1. Kimyasal adsorpsiyon	10
2.2.1.2. Fiziksel adsorpsiyon	10
2.2.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon	10
2.2.2. Adsorpsiyona etki eden etmenler	10
2.2.2.1. Çözeltinin pH değerinin adsorpsiyona etkisi	11
2.2.2.2. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi	11
2.2.2.3. Adsorbatın özellikleri ve miktarının adsorpsiyona etkisi	11
2.2.2.4. Adsorbatın özelliklerinin adsorpsiyona etkisi	12
2.2.2.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	12
2.2.2.6. Adsorbat çözeltisinin derişiminin adsorpsiyona etkisi	13
2.2.2.7. Çözücü türünün adsorpsiyona etkisi	13
2.2.3. Adsorpsiyon izotermleri	13
2.2.3.1. Langmuir izotermi	14
2.2.3.2. Freundlich izotermi	15
2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği	16
2.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği	17
2.3. Ağır Metaller	18
2.3.1. Civa	20
2.3.1.1. Civanın kimyasal ve fiziksel özellikleri	20
2.3.1.2. Civanın kullanım alanları	20
2.3.1.3. Civanın ekolojik ve toksik etkileri	20
2.3.2. Krom	21
2.3.2.1. Kromun kimyasal ve fiziksel özellikleri	21
2.3.2.2. Kromun kullanım alanları	21
2.3.2.3. Kromun ekolojik ve toksik etkileri	22
2.3.3. Bakır	22
2.3.3.1. Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri	22

2.3.3.2. Bakırın kullanım alanları	23
2.3.3.3. Bakırın ekolojik ve toksik etkileri	23
2.4. Ağır metallerin tayininde kullanılan analitik yöntemler	23
2.4.1. UV-görünür bölge spektrofotometresiyle ağır metal tayini	24
2.5. Polimerik adsorbanlar	24
2.5.1. Şelatlaştırıcı polimerik adsorbanlar	25
2.5.2. 1-Vinil-2-pirolidon	26
2.5.3. Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılan şelatlayıcı polimerik adsorbanlar	27
2.6. Manyetik polimerler	33
2.6.1. Manyetik polimerlerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi	34
2.6.1.2. Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM)	34
2.6.2. Manyetit	35
2.6.3. Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılan manyetik polimer adsorbanlar	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM	
3.1. Materyal	43
3.2. Yöntem	43
3.2.1. Manyetik-poli(etilenglikoldimetakrilat-n-vinil-2-pirolidon)[m-poli(EG-VPO)] mikrokürelerinin sentezi	43
3.2.2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin karakterizasyonu	43
3.2.2.1. Elementel analiz	44
3.2.2.2. Boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi analizi	44
3.2.2.3. Yüzey morfolojisi analizi	44
3.2.2.4. Manyetizma analizi	45
3.2.2.5. Şişme testi analizi	45
3.2.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine ağır metal iyonları adsorpsiyonunun incelenmesi	45
3.2.3.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması	45
3.2.3.2. Cr(VI), Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	46
3.2.3.3. Cr(VI), Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisinin incelenmesi	46
3.2.3.4. Cr(VI), Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	46
3.2.3.5. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi	47
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	48
4.1. m-poli(EG-VPO) mikroküreleri	48
4.2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin karakterizasyonu	50
4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri	50
4.2.2. Elementel analiz	52
4.2.3. Şişme testi	52
4.2.4. Boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi analizi	52
4.2.5. Manyetik özelliklerin analizi	53

4.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere ağır metal iyonu adsorpsiyonu	54
4.3.1. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Hg(II) iyonu adsorpsiyonu	54
4.3.1.1. Hg(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	54
4.3.1.2. Hg(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisinin incelenmesi	55
4.3.1.3. Hg(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	56
4.3.2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Cu(II) iyonu adsorpsiyonu	56
4.3.2.1. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	56
4.3.2.2. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisinin incelenmesi	58
4.3.2.3. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	58
4.3.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu	59
4.3.3.1. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	59
4.3.3.2. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisinin incelenmesi	60
4.3.3.3. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi	60
4.4. Adsorpsiyon izotermi	62
4.5. Adsorpsiyon kinetiği	63
4.5.1. Hg(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği	63
4.5.2. Cu(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği	64
4.5.3. Cr(VI) iyonu adsorpsiyon kinetiği	65
4.6. Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunun aktivasyon enerjileri	65
4.7. Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunun termodinamik analizi	66
5. SONUÇ	67
KAYNAKLAR	69
EKLER	79
EK 1	80
EK 2	84
EK 3	86
ÖZGEÇMİŞ	88

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°	Gibbs 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
EG	Etilenglikoldimetakrilat
PVA	Poli(vinil alkol)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
VSM	Titreşken Örnek Manyetometresi
VPO	N-vinil-2-pirolidon
UV-vis	UV-görünür bölge spektrofotometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Polimerizasyon reaksiyonlarıyla kovalent bağ ve polimerlerin oluşumu	2
Şekil 2.2.	Polimerlerin zincir şekillerine göre sınıflandırılması	3
Şekil 2.3.	Kondenzasyon polimerizasyonda reaksiyon basamakları	4
Şekil 2.4.	Kondenzasyon polimerizasyonlarında genel reaksiyon	4
Şekil 2.5.	(a) 1-vinil-2-pirolidon monomerinin yapısı (b) poli(1-vinil-2-pirolidon) polimerinin yapısı	25
Şekil 2.6.	CM-β-CD polimerinin Fe ₃ O ₄ partiküllerine aşılmasının şematik gösterimi	39
Şekil 2.7.	Manyetit-polietilenimin-montmorilonitin hazırlanmasının şematik gösterimi	40
Şekil 2.8.	Poli(MA-DVB) mikrokürelerinin sentezi ve modifikasyonu	42
Şekil 2.9.	Amin gruplarının Cr(VI) iyonuna bağlanma tepkimesi	42
Şekil 2.10.	Manyetik poli(GMA-MMA-DVB) oluşturulması ve etilendiamin ile fonksiyonlandırılması	43
Şekil 2.11.	a) Cu(II) iyonunun EDTA ile tepkimesiyle oluşan oktahedral kompleks yapısının gösterimi b) Cu(II) iyonunun M-PVAC-IDA ile tepkimesiyle oluşan kare düzlem kompleks yapısının gösterimi	44
Şekil 2.12.	PMMA yapısına HMDA bağlanmasının şematik gösterimi	45
Şekil 4.1.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerin fotoğrafı	51
Şekil 4.2.	m-poli(EG-VPO) polimerinin kimyasal yapısı	52
Şekil 4.3.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin SEM görüntüleri	54
Şekil 4.4.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin VSM spektrumu	56
Şekil 4.5.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) adsorpsiyonuna pH etkisi	57
Şekil 4.6.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi	58
Şekil 4.7.	m-poli-(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) adsorpsiyonuna sıcaklık ve zamanın etkisi	59
Şekil 4.8.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) adsorpsiyonuna pH etkisi	59
Şekil 4.9.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi	60
Şekil 4.10.	m-poli-(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) adsorpsiyonuna sıcaklık ve zamanın etkisi	61
Şekil 4.11.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi	62
Şekil 4.12.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi	63

Şekil 4.13. m-poli-(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık ve zamanın etkisi

63

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa	
Çizelge 2.1.	Adsorpsiyona elverişlilik durumunu belirleyen parametreler	16
Çizelge 2.2.	Türkiye içme sularındaki metallerin izin verilen maksimum derişimleri	21
Çizelge 2.3.	Bazı sağlık örgütlerine göre içme sularında ve doğal sularda izin verilen maksimum metal derişimleri	22
Çizelge 2.4.	Asit ve bazların Pearson sınıflandırması	28
Çizelge 2.5.	Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılan bazı şelatlayıcı polimerik adsorbanlar ve bazı metallere adsorpsiyon kapasiteleri	31
Çizelge 3.1.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin polimerizasyon reçetesi ve koşulları	47
Çizelge 4.1.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin fiziksel özellikleri	55
Çizelge 4.2.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	64
Çizelge 4.3.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	64
Çizelge 4.4.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	64
Çizelge 4.5.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	65
Çizelge 4.6.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	66
Çizelge 4.7.	m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	67
Çizelge 4.8.	Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun aktivasyon enerjileri	68
Çizelge 4.9.	m-poli(EG-VPO) mikroküreleriyle Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan sıcaklıklar için belirlenen ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri	68
Çizelge 4.10.	m-poli(EG-VPO) mikroküreleriyle ağır metal iyonları adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Gibbs Enerjisi değerleri	69

GİRİŞ

Endüstrinin gelişmesi, insan sağlığını tehdit eden sorunlara neden olan çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Doğada insan kaynaklı atıklar endüstriden ileri gelmektedir. Çevre kirliliğindeki bu artışı gidermek için atıkların bileşenleri olan toksik bileşikler ve ağır metallerin giderilmesi insan sağlığı için önemli bir unsur haline gelmiştir.(Pekel ve Güven 2004) Biyobirikimlilik özelliklerinden dolayı, zamanla vücut içinde derişimleri artmaktadır ve yüksek derişimlerde toksik özellikleri nedeniyle zehirlenmelere yol açabilmekte, bir çok sağlık sorunun yanı sıra insan sağlığına sonucu ölüme varan tehdit unsuru olabilmektedir. Ağır metaller bitkilerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemekle birlikte zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi etkilemekte ve tüm canlıların sağlığını tehlikeye sokmaktadır. (Hamutoğlu ve ark. 2012)

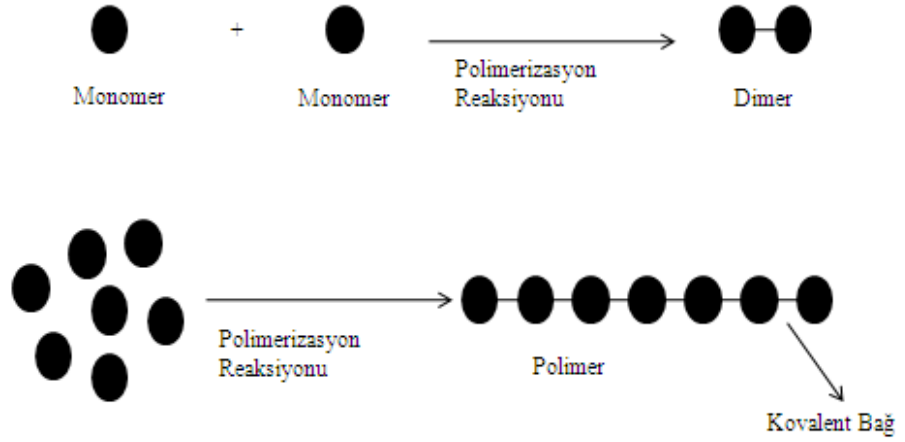
Atık sularda ağır metal iyonlarının derişimini azaltmak amacıyla geliştirilen bir çok teknoloji yaygın olarak kullanılan ve yüksek verim elde edilen yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyon yöntemi son yıllarda endüstride ağır metal gideriminde maliyeti ve verimi açısından daha çok tercih edilen bir yöntemdir.(Kara ve ark. 2012) Adsorpsiyon işlemlerinde verimi, kullanılacak adsorban belirler. Ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla adsorban olarak şelatlayıcı polimerler, tekrar kullanılabilirlik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimde belirli metallere karşı seçici olması gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir (Iemma ve ark. 2008). Polimerler, adsorbata özgü bağlanma yeteneğine sahip tekrarlanan birim içerebilmektedir. Adsorban üretiminde, boyut, boyut dağılımı, porözite, hidrofilitiklik gibi istenilen fizikokimyasal parametreleri barındıran polimerler kolaylıkla sentezlenebilir ve polimerik yapı tercih edilen fonksiyonel grupla modifiye edilebilir. (Yang 2003)

Şelatlayıcı polimerler olarak kullanılan polimer mikrokürelere manyetik özellik kazandırılması polimer mikrokürelere ayırıcı özelliklerini arttırmaktadır. Biyoteknoloji, biyokimya, tıp uygulamalarında yaygın olarak kullanılan manyetik mikrokürelere miknatis gibi işlev görmekte, manyetik alan uygulanmadığında işlev göstermediğinden dolayı kromatografik süreçlerde ayırma ile ilgili avantaj sağlamaktadır. (Uzun ve ark. 2009) Adsorbanı çözülden ayırmak zaman alan bir adsorpsiyon basamağıdır. Manyetik adsorbanların geliştirilmesiyle ayırma işlemleri daha kolay ve hızlı gerçekleşebilmektedir. Seçiciliklerinden dolayı kullanılan şelatlayıcı polimerlere manyetik özellik katılmasıyla oluşturulan manyetik mikrokürelere, hücre izolasyonu, enzim immobilizasyonu, protein saflaştırma ve ayırma amacıyla kullanılmaktadırlar. (Kara ve Demirbel 2012, Osman ve ark. 2012)

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler

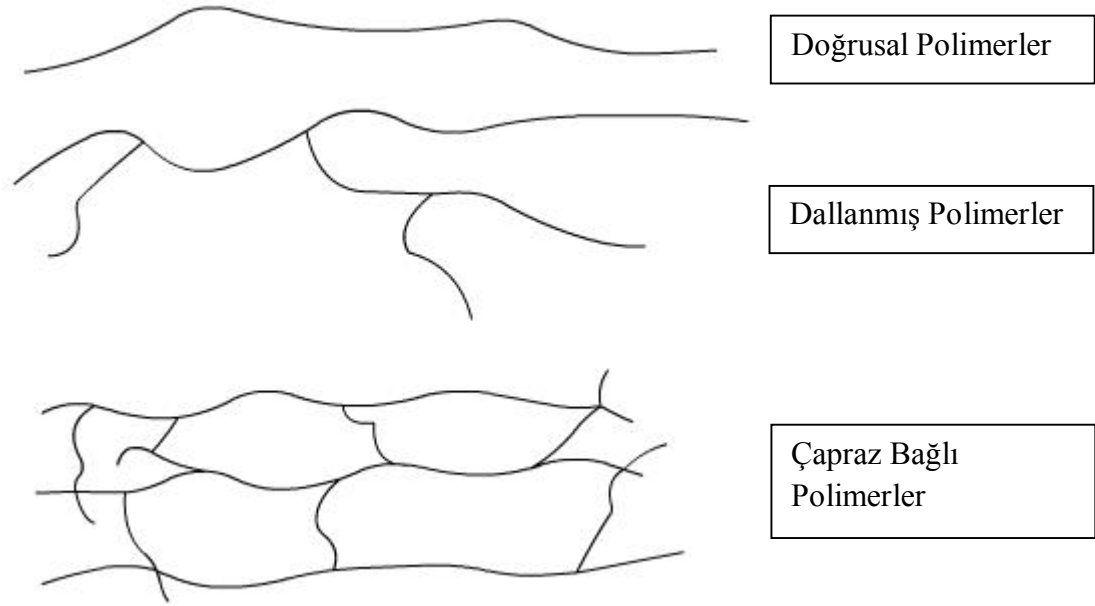
Polimer sözcüğü Yunanca poly- ve -meros kelimelerinden türetilmiştir. Poly-, bir çok, -meros ise parça, bölüm, kısım anlamlarına gelmektedir. Bu anlamlarına paralel olarak polimerler çok fazla sayıda tekrarlanan birim içeren birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış makromoleküllerdir. Bu nedenle makromoleküller olarak da anılmaktadır. (Carraher 2007, Kara 2004). Tekrarlanan birimlere “mer” de denilmektedir. Merler yapılarında karbon, oksijen, azot, hidrojen, kükürt, fosfor, halojenler gibi atomları bulundurabilir, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanan bu atomlardan oluşan tekrarlanan birime monomer denilmektedir. İki monomerin polimerizasyon reaksiyonu sonucunda dimerler oluşur, üç monomer, trimeri, dört monomer de tetrameri oluşturmaktadır. Yüzlerce, binlerce ve daha fazla monomerin birbirine bağlanmasıyla da polimerler oluşmaktadır. Mer sayısının artması, polimerin fiziksel özelliklerini etkilemektedir; örneğin mer sayısı az olan polimerler sıvı olabiliyorken, bu sayı arttığında yoğunluk ve viskozitede artış olmakta ve çok yüksek mer sayılarında katı polimerler elde edilebilmektedir. (Kara 2004, Saçak 2006, Baysal 1994)



Şekil 2.1. Polimerizasyon reaksiyonlarıyla kovalent bağ ve polimerlerin oluşumu (Baysal 1994)

Polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilir ve ana zincirlerindeki atomlara bağlanmış kimyasal yapılara da yan grup denilmektedir. Polimerler zincir şekillerine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak

sınıflandırılır. Polimerin ana zinciri üzerinde sadece yan gruplar olan polimerlere doğrusal polimerler denir. Bu tür polimerlerde ana zincir ve başka zincirler arasında kovalent bağ yoktur. Polimer ana zincirleri arasında kovalent bağlar olduğunda ise çapraz bağlı polimerler oluşur. Çapraz bağlanma yoğun olduğunda ağırs polimer yapısına neden olur. Polimerin ana zincirine, kendi kimyasal yapısıyla eşdeğer başka zincirler bağlandığında da dallanmış polimerler oluşmaktadır. (Saçak 2006)



Şekil 2.2. Polimerlerin Zincir Şekillerine Göre Sınıflandırılması

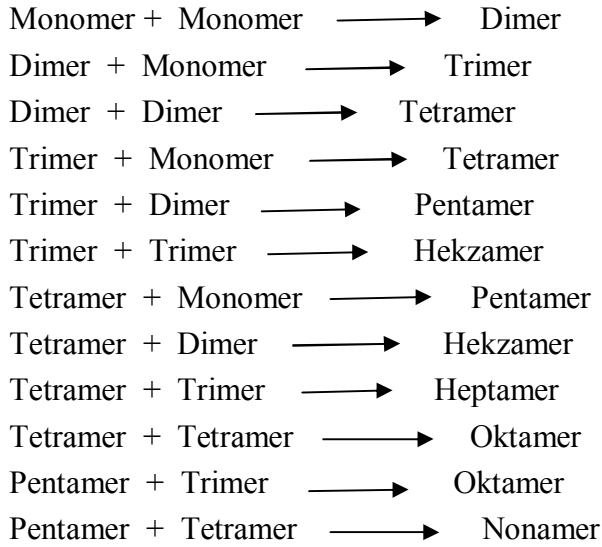
2.1.1. Polimerlerin Sentezi

1929 yılında W. H. Carothers'ın yaptığı sınıflandırmaya göre polimerlerin sentezi, kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu olmak üzere iki grupta incelenmektedir. (Kara 2004)

2.1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Esterleşme, amitleşme, üretan oluşumu, aromatik süstitüsyon gibi kimyasal reaksiyonlarla polimerlerin oluşturulduğu polimerizasyon çeşididir. $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan polifonksiyonel monomerlerin bu tür reaksiyonları sonucunda H_2O , NH_3 , CO_2 , $NaBr$, HCl , CH_3OH , N_2 gibi küçük bir molekül ve kondenzasyon polimeri oluşur.

Kondenzasyon polimerizasyonlarında monomerlerin reaksiyonu sonucu dimerler, dimerlerin monomerlerle reaksiyonu sonucunda trimerler, trimerlerin monomerlerle, dimerlerin dimerlerle reaksiyonu sonucunda tetramerler oluşur. Böylelikle polimerin zincir boyu uzar. Kondenzasyon polimerizasyonda reaksiyon basamakları şöyledir:

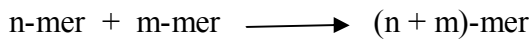


.

.

Vb.

Genel reaksiyon da şu şekilde gösterilebilir:



Polimerizasyon tamamlandığında monomerlerin tamamına yakın bir bölümü reaksiyona girmiş olur, ancak polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri sahip olabileceği maksimum boylarına ve molekül ağırlığına sahip olur. (Kara 2004, Odian 1991)

2.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Zincir reaksiyonları ile monomerlerin polimer moleküllerine girmeleriyle gerçekleşen polimerizasyonlardır. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon), çiftleşmemiş bir elektronu bulunan bir serbest radikal (başlatıcının parçalanmasıyla oluşan) bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve çiftlenmemiş bir elektronu bulunan yeni bir radikal oluşur. Birkaç saniye içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılarak daha uzun radikal zincirler oluşturur. Reaksiyon sonunda oluşan bu radikal zincirler birbirleriyle reaksiyona girip polimer zincirlerini oluşturur.

Kondenzasyon polimerizasyonları ve katılma polimerizasyonlarını karşılaştırdığımızda önemli farklılıklar olduğunu görürüz. Kondenzasyon polimerizasyonlarında,

- Polifonksiyonel gruba sahip iki farklı molekül türü reaksiyona girer,
- Monomer reaksiyonun başlangıcında tükenir, polimerizasyon derecesi 10 olduğunda monomer miktarı %1'den azdır,
- Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince artar,
- Polimerlerin molekül ağırlığını arttırmak için reaksiyon süreleri uzatılmalıdır,
- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında reaksiyon karışımında her türlü molekül bulunur.

Katılma polimerizasyonlarında,

- Monomerler sadece büyüme reaksiyonlarında, tek tek zincire katılır,
- Monomer derişimi reaksiyon süresince azalır,
- Makromolekül radikalleri bir anda oluşur, bu nedenle molekül ağırlığı reaksiyon süresince değişmez,
- Reaksiyon süresinin arttırılması molekül ağırlığının değişmesine etki etmez fakat reaksiyon verimi artar.
- Reaksiyon karışımında sadece monomer, polimer ve örneğin 10^{-8} 'i kadar miktarda büyümekte olan radikal zincirleri bulunur. (Baysal 1994)

2.1.2. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerizasyon yöntemleri dört ana grup altında incelenir:

1. Kütle Polimerizasyonu
2. Çözelti Polimerizasyonu
3. Emülsiyon Polimerizasyonu
4. Süspansiyon Polimerizasyonu

2.1.2.1. Kütle Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon yönteminde sadece monomer veya monomer fazında çözünmüş haldeki başlatıcı, varsa katkı maddeleri, belirli sıcaklık ve basınçta polimerleştirilir. Kondenzasyon polimerizasyonları için uygun bir yöntemdir. Çünkü kütle polimerizasyonu yöntemi kullanılarak gerçekleşen kondenzasyon polimerizasyonlarında reaksiyon ortamında ani viskozite yükselmeleri gözlenmez, viskozitenin düşük olması nedeniyle reaktanların karışması kolay olur. Bu karıştırma işlemi ekzotermik ısınma ısısının ortamdaki uzaklaştırılmasını sağlar.

Katılma polimerizasyonlarında kütle polimerizasyonu yöntemi kullanıldığında dikkatli olunması gerekmektedir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimerler bir anda oluşur. Bu nedenle de viskozite hızlıca artar, polimerizasyonlar ekzotermik olduğundan da sıcaklık kontrolü çok zordur. Böyle bir durumda polimerler degrade olabilir, yüksek sıcaklıklardan ötürü monomerler buharlaşabilir, hatta patlamalar gerçekleşebilir.

Kütle polimerizasyonunun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre avantajları şunlardır:

- Saf polimerlerin elde edilmesine olanak sağlar.
- Sadece monomer ve monomerde çözünen başlatıcının gerekli olduğu (katılma reaksiyonlarında molekül ağırlığı kontrolü amacıyla monomerde çözünen başlatıcı dışında farklı maddeler de eklenebilir) uygulaması en kolay tekniktir.
- Polimerlerin geri kazanımı kolaydır.

Kütle polimerizasyonunun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre dezavantajları ise aşağıdaki gibi sıralandırılabilir:

- Ortaya çıkan ısının kolaylıkla uzaklaştırılamaması nedeniyle sıcaklık kontrolü zordur.
- Reaksiyona girmeyen monomerleri ortamdan uzaklaştırmak zordur. (Kara 2004, Carraher 2007)

2.1.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Monomer, zincir transferi olmayan uygun bir çözücüde veya seyreltici bir faz içinde polimerleştirilir. Reaksiyon ortamında monomer, başlatıcı ve çözücü bulunur. Bu çözelti ortamı homojen veya heterojen olabilir. Polimerizasyon sürecinde monomerin reaksiyonlara katılmayan bir çözücü veya seyreltici içinde polimerleştirilmesiyle kütle polimerizasyonunda karşılaşılan dezavantajlar engellenmiş olur.

Çözelti polimerizasyonunun temel özelliği sıcaklık kontrolünün zorluğunu ortadan kaldırmasıdır. Çözücü veya seyreltici etkisiyle ortamın viskozitesi düşük kalır, böylelikle sıcaklık kontrolü kolaylıkla yapılabilir haldedir. Fakat çözücü veya seyreltici varlığı polimerizasyon hızını olası zincir transfer reaksiyonları nedeniyle azaltır ve çözücüyle gerçekleşebilecek bu zincir transfer reaksiyonları sonucunda molekül ağırlığında düşüş meydana gelir. Ayrıca oluşan polimerin çözücünden ayrılması işlemleri söz konusudur. (Kara 2004, Baysal 1994)

2.1.2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Monomer, dağıtma ortamı (su), ısı, anyonik veya katyonik özellikte olabilen suda çözünen başlatıcı, çoğunlukla anyonik, bazı durumlarda katyonik veya nötral polimerik yapıda emülsiyon yapıcı madde bileşenlerini içeren mikron altı boyuta sahip eş boyutlu polimerik partikül eldesi için kullanılan bir yöntemdir. Hidrokarbon bazlı bir monomer, emülsiyon yapıcı madde ile birlikte sulu ortamda dağıtılır. Emülsiyon yapıcı maddenin derişimi kritik misel derişiminin üzerinde tutulduğundan sulu ortamda emülsiyon yapıcı madde moleküllerinin hidrofobik uçları merkeze; polar, iyonik uçları yüzeye doğru yönelerek küresel formda misellerin oluşumu sağlanır. Hidrokarbon bazlı olan monomer, misellerin hidrofobik kısmıyla etkileşeceğinden misellerin içine girer ve böylece yapı şişer.

Emülsiyon polimerizasyonlarında başlatıcı suda çözünmektedir. Sulu fazda oluşan başlatıcı radikalleri, sulu fazda çözünmüş olan monomer molekülleriyle etkileşir ve başlatıcı radikallerine bağlanmış monomer radikalleri oluşturur. Bu radikaller sulu fazdaki diğer monomerlerle etkileşir ve böylelikle radikal zincirleri uzamış olur. Uzamış olan radikal zincirlerine yeni monomer moleküllerinin de eklenmesiyle bu makroradikaller suda çözünmeyecek molekül ağırlıklarına ulaşır. Bu nedenle su fazındaki monomerler şişmiş olan misellerin hidrofobik iç kısmına göç eder ve polimerizasyon reaksiyonunun devamı sağlanmış olur. Bu reaksiyon basamağında oligomer zincirlerinin uçlarında bulunan ve başlatıcıdan gelen negatif yüklü gruplar, monomerle şişmiş olan küresel formdaki misel yüzeyine konumlanırlar ve bu süreçte miseller içerisinde polimerizasyonun devamıyla sulu fazda kararlı olarak dağılmış küresel polimerik partiküllerin oluşumu sağlanır. Bu olaya çekirdeklenme denilmektedir. Misel içindeki monomer derişiminin düşmesiyle arayüzeydeki emülsiyon yapıcı madde molekülleri stabilizasyonu sağlar ve sulu faz içinde bulunan mikron boyutlu monomerlerden misellere monomer difüzyonu gerçekleşir. Polimerizasyon, sulu fazdaki monomer tükenene kadar devam eder. Bu reaksiyon basamağı sabit hız basamağı olarak adlandırılır. Polimerizasyonun son basamağında, sulu fazda monomer bulunmaz ve dönüşümü gerçekleşmeyen monomerler, oluşmakta olan partiküllerde toplanır. Monomer ile şişmiş olan polimerik partiküllerin içinde monomer tükeninceye kadar polimerizasyon devam eder ve küresel formdaki partiküller içinde polimer zincirlerinin oluşumu tamamlanır. (Tuncel 2010)

2.1.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Polar olmayan monomerlerin polimerizasyonunda, sulu ortamda yapılan bu polimerizasyon yönteminde, monomer sulu fazda 0,01-0,5 cm çapında damlacıklar halinde dağıtılır. Stabilizör kullanılarak ve mekanik karıştırma ile damlaların birleşmesi önlenerek süspansiyon oluşturulur. Stabilizör olarak, suda çözünebilen jelatin, metil

selüloz, poli (vinil alkol) gibi polimerler, elektrolitler veya kaolin, magnezyum silikatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. (Baysal 1994)

Bu yöntemde, başlatıcı, monovinil-divinil monomer karışımına katılarak çözünmesi sağlanır ve sulu faz ile süspansiyon halinde karıştırılır. Eklenen stabilizörler dağıtma ortamını kararlı kılar. Her bir monomer damlası kütle polimerizasyonu yöntemini andırır. Bu damlalarda kütle polimerizasyonu kinetiği geçerlidir fakat reaksiyon hızı kütle polimerizasyon yöntemine göre daha hızlıdır. Zincir transferi ve sonlanmanın yavaş olması büyük molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumuna neden olur. Sıcaklık denetimi de oldukça kolaydır. Uygun bir sıcaklık programının uygulanmasıyla monomerlerin küresel polimerlere dönüşümü sağlanır.

Süspansiyon polimerizasyonu yönteminin kütle polimerizasyonu yöntemine göre avantajları;

- Polimerizasyon ortamının viskozitesinin düşük olması
- Karıştırma işleminin kolaylığından ötürü sıcaklık kontrolünün çok iyi olması
- Dağıtma ortamı olarak kullanılan suyun maliyetinin az olması ve yanma, patlama, toksisite gibi yan etkilerinin olmamasıdır.

Dezavantajları ise;

- Sürekli olarak karıştırma işleminin gerekli olması
- Süzme, yıkama ve kurutma gibi üretimi karmaşık ve pahalı hale getiren işlemleri gerektirmesi
- Oluşan ürünün yüzeyine adsorbe olabilecek stabilizör ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürünün kirlenmesidir.

Süspansiyon polimerizasyonu yönteminin emülsiyon polimerizasyonu yöntemine göre avantajları;

- Ürün tanecik büyüklüğünün ayarlanabilmesi
- Monodispers (eş büyüklükte) kürelerin elde edilebilmesi
- Katkı maddelerinin neden olduğu kirlenmenin daha az olması nedeniyle basit ayırma ve saflaştırma tekniklerinin kullanılabilmesidir.

Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi uygulanırken dikkat edilmesi gereken en önemli husus, polimer yığılmasının önlenmesidir. Monomerin %10-20'si polimere dönüştüğünde, polimerlerin varlığı nedeniyle reaksiyon ortamı daha viskoz hale gelir. Çökme, yapışma gibi durumlar olasıdır ve süspansiyon çamuru denilen bir oluşum gözlemlenebilir. Gerekli önlemler alınmadığında %50 dönüşüm sonrasında tanecikler çok yapışkan bir hale gelir ve yığılarak blok haline geçerler. Bu durumu önleyebilmek için polimerizasyon derecesini ayarlamak gerektiğinden stabilizörler kullanılmaktadır.

Kararlı bir süspansiyon oluşturabilmek için karıştırma hızı ve düzeni önem taşımaktadır. Karıştırma düzenini etkileyen faktörler;

- Reaktör tipi ve boyutları
- Karıştırıcı tipi ve boyutları
- Karıştırıcının reaktör tabanından yüksekliği, boyutları ve sayısıdır.

Süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle istenilen özelliklerde çapraz bağlı kopolimer küreler elde etmek için, çapraz bağlayıcı ve monomer konsantrasyonu, başlatıcı miktarı, dispersiyon ortamı, sıcaklık, karıştırma hızı ve düzeni gibi parametreler optimize edilmelidir. (Kara 2004)

2.2. Adsorpsiyon

Sabit basınçtaki bir gaz, bir katı ile temasa geçirildiğinde, gazın hacmi küçülür, aynı işlem sabit hacimdeki bir gaza uygulanırsa gazın basıncı düşer. Bu durum gazın katı tarafından tutulduğunun bir göstergesidir. Bu tutulmada gaz molekülleri katının iç bölgelerine girerse olay absorpsiyon, katının yüzeyinde bulunuyorsa adsorpsiyondur. Her iki olay birlikte oluştuğunda ise olay sorpsiyondur. Gazın tutulduğu katıya adsorban, katının yüzeyine tutunan gaza adsorbat denmektedir. (Yörükoğulları 1997) Katılara tutulan moleküller sadece gaz molekülleri değildir; her fazda olabilirler. Adsorpsiyon olayının özellikleri şöyle sıralanabilir:

- Adsorpsiyon olayı seçimseldir; aynı adsorban bazı maddeleri az, bazı maddeleri çok adsorplarken bazılarını hiç adsorplamayabilir.
- Adsorpsiyon, hızlı bir olaydır. Adsorban doygunluğa yaklaştıkça hız azalır.
- Adsorpsiyon yüzey alanına bağlı olduğu gibi adsorbanın kimyasal özellikleri, geçirmiş oldukları ön işlemler gibi etmenlere de bağlılık göstermektedir.
- Adsorbanın birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, çözeltildeki madde miktarıyla çeşitli matematiksel fonksiyonlarla bağlantılıdır.
- Adsorpsiyon, bazen tersinir bir olaydır, tutunan maddeler desorbe de olabilir. (Desorpsiyon, adsorbat moleküllerinin serbest kalarak çözeltiliye difüzyonu olayıdır.) (Güçlü 1999)

2.2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayında adsorban ve adsorbat arasında zayıf ya da kuvvetli etkileşimler olmaktadır. Adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki bu bağların türüne göre üç sınıfta incelenir.

1. Kimyasal adsorpsiyon
2. Fiziksel adsorpsiyon
3. Elektrostatik adsorpsiyon

2.2.1.1. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyona kemisorpsiyon da denilmektedir. Adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerle kovalent bağlar olduğu adsorpsiyon çeşididir. Adsorpsiyon ısı 10 kcal mol⁻¹ olduğundan bu tür adsorpsiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklıkların uygulanması gerekebilir. Adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmez; adsorbatlar sadece aktif merkezlere bağlanırlar. Bu nedenle de kimyasal adsorpsiyonla oluşabilecek tek bir tabaka vardır. Diğer tabakalar ancak fiziksel adsorpsiyonla oluşabilir. Sıcaklık çok yükseltildiğinde fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Adsorban ile adsorbat arasındaki bağlar bu tür adsorpsiyon çeşidinde kovalent bağ olduğundan kimyasal adsorpsiyon işlemleri tersinmezdir.

2.2.1.2. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat arasında zayıf van der Waals etkileşimleri olan adsorpsiyon çeşididir. Bu tür adsorpsiyonlarda, adsorpsiyon tersinir bir işlemdir. Bu nedenle de adsorplanan moleküllerin adsorbandan tamamen ayrılabilmesi mümkündür. Adsorpsiyon ısı, genellikle 10 kcal mol⁻¹'den düşüktür. Adsorpsiyon miktarı sıcaklık yükseldikçe azalır. Zaman geçtikçe ve sıcaklık arttıkça kimyasal adsorpsiyon gerçekleşeceği için adsorpsiyon miktarı sıcaklık yükseldikçe artış gösterir. Fiziksel adsorpsiyon çok ya da tek tabakalı olabilmektedir.

2.2.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon

Adsorbat moleküllerinin adsorban üzerine elektriksel çekim kuvvetleriyle tutulmasıyla gerçekleşen adsorpsiyon çeşididir. Farklı yüklere sahip moleküllerin çekimi, difüzyon aşamasında ortaya çıkan sorunları azaltarak adsorpsiyon verimini arttırmaktadır.

Adsorpsiyon süreçlerinde çoğu zaman birden çok adsorpsiyon tipi gözlenmektedir, bu nedenle adsorpsiyon türünü tek bir adsorpsiyon süreciyle belirlemek zordur bazen de mümkün değildir. (Özkan 2005, Yörükoğulları 1997)

2.2.2. Adsorpsiyona etki eden etmenler

Adsorpsiyon veriminin yüksek olmasını sağlamak ve tekrarlanabilirliğini arttırmak için dikkat edilmesi gereken etmenler vardır. Adsorpsiyon çalışmalarında uygun koşullar belirlenirken bu etmenler mutlaka dikkate alınmalıdır. Dikkat edilmesi gereken bu etmenler; çözeltinin pH değeri, temas süresi, adsorban özellikleri ve miktarı, adsorbatın özellikleri, sıcaklık, çözelti derişimi, çözücü türü gibi etmenlerdir.

2.2.2.1. Çözeltinin pH değerinin adsorpsiyona etkisi

pH değeri, adsorbanın yüzey yükü, iyonlaşma derecesi ve adsorplanan madde türleri üzerinde etkilidir. Bu nedenle de adsorpsiyon çalışmalarında oldukça önem taşır. Adsorbanın yüzeyinde, bulunduğu ortamın asidik özelliklerine bağlı olarak farklı fonksiyonel gruplar bulunur. Çözelti fazında bulunan adsorbat, adsorbanın bu fonksiyonel grupları ile etkileşir ve adsorbe olur. Farklı pH değerlerinde farklı fonksiyonel grupların varlığı adsorbatla etkileşimlerin her pH değerinde farklı olmasının açıklamalarından biridir.

Literatürdeki pH çalışmalarında adsorpsiyon olayının genellikle pH 2 - 7 aralığında gerçekleştiği görülmektedir. pH 2 değerinin altındayken adsorpsiyon olayının görülmediği, pH 7 değerinin üzerinde ise metallerin hidroksitleri halinde çöktüğü gözlemlenmiştir. Metallerin hidroksitlerinin oluşması çözünürlük çarpımlarına bağlıdır. Bu nedenle de pH 7 değerinin altında da metal hidroksitlerinin oluşumu söz konusu olabilir.

2.2.2.2. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Temas süresi, adsorbanla adsorbatın temas halinde olduğu andan adsorpsiyon işleminin tamamlanmasına kadar geçen süredir. Bu süre deneysel olarak belirlenmektedir ve 30 dk ile 24 saat arasında değişim göstermektedir.

2.2.2.3. Adsorbanın özellikleri ve miktarının adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak adsorbanın özellikleri adsorpsiyon verimini ve kullanılabilirliğini etkilediğinden adsorban seçiminin önemi büyüktür. Adsorbanların seçiminde dikkat edilmesi gereken özellikler şunlardır:

- Ekonomik olarak maliyetinin düşük olması
- Adsorban ve adsorbatın geri kazanımının yüksek olması
- Adsorbanın tekrar kullanılabilirliğinin olması
- Yüksek yüzey alanına sahip olması
- Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması
- Adsorbanın gözenek büyüklüğünün fazla olması

Kullanılan adsorbanın miktarının artmasıyla adsorbatın tutunacağı yüzey alanının artmasıyla birlikte adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların da artışına neden olur. Böylelikle adsorban miktarının artışı adsorpsiyonun artışına neden olur. Optimum adsorban miktarı deneysel olarak belirlenmektedir.

2.2.2.4. Adsorbatın özelliklerinin adsorpsiyona etkisi

Adsorbatın çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, iyon yükü gibi özellikleri adsorpsiyona etki etmektedir.

Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, adsorbatın çözünürlüğü arttıkça azalır. Lundelius kuralına göre çözücü ile çözünen arasındaki etkileşimler ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon miktarı o kadar az olur ve adsorbatı çözeltilden ayırmak zorlaşır. Böylelikle adsorpsiyon miktarı da azalır.

Adsorpsiyon miktarı parça içine difüzyon aşamasına bağlıysa ve adsorbatın molekül kütlesi küçükse tepkime genellikle hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatların gözeneklere tutunması zordur. Bu nedenle molekül büyüklüğünün fazla olması adsorpsiyon işlemini yavaşlatır, zorlaştırır ve adsorpsiyon miktarın azalması yönünde etki eder.

Adsorpsiyon miktarı, nötral moleküllerde yüklü moleküllere oranla daha hızlıdır. Adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahip olduğunda ise aralarındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle birbirlerini iterler ve bu durum adsorpsiyon işlemini zorlaştırır.

Adsorbatın hidrofobik ya da hidrofilik olması da adsorpsiyona etki etmektedir. Hidrofobik özellikte bir adsorbat, hidrofilik özellikte olana göre daha fazla adsorpsiyon miktarına sahip olmaktadır.

2.2.2.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyon olayının ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon olayı ekzotermik ise sıcaklığın artışı adsorpsiyon miktarının azalmasına neden olur. Adsorpsiyon olayı endotermik olduğunda ise adsorpsiyon miktarının artışı sıcaklıkla artmasının yanı sıra adsorbatın çözünürlüğü, adsorbanın gözenek yapısındaki değişimler gibi etmenlere de bağlılık gösterecektir.

Adsorpsiyon olayı genelde ekzotermiktir. Bu nedenle adsorpsiyon miktarı sıcaklığın düşmesiyle artış gösterir.

2.2.2.6. Adsorbat çözeltisinin derişiminin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon miktarı, adsorbat çözeltisinin derişiminin artmasıyla artış gösterir. Adsorban yüzeyi tamamen adsorbat ile kaplandığında dengeye ulaşır ve dengeye ulaştığındaki adsorpsiyon miktarı adsorpsiyon kapasitesidir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbat çözeltisi derişiminin adsorpsiyona etkisi incelenirken adsorban miktarı sabit tutularak adsorbat çözeltisinin derişimi değiştirilmesiyle maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi gerekir.

2.2.2.7. Çözücü türünün adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon işlemleri, adsorban ve çözücünün özellikleri belirlenerek kontrol edilmelidir. Çözücü belirlenirken çözücünün türüne (alifatik, aromatik, polar oluşu gibi) molekül ağırlığına, kaynama noktasına ve adsorbatın seçilecek çözücü içerisindeki çözünürlüğüne dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu etmenlere dikkat edilmediğinde adsorpsiyon miktarı azalacaktır. (Özkan 2005, Kayacan 2007)

2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat hacmi denge basıncının ve sıcaklığın fonksiyonudur;

$$V = f(P, T) \quad (2.1)$$

Adsorpsiyon işlemleri incelenirken bu üç değişkenden biri sabit tutularak karakteristik eğriler elde edilir.

T = sabit; $V = f(P)_T$ eğrisi adsorpsiyon izotermi,

P = sabit; $V = f(T)_P$ eğrisi adsorpsiyon izobarlarını,

V = sabit; $P = f(T)_V$ eğrisi adsorpsiyon izokorlarını belirler.

Adsorpsiyon dengesi verileri izotermi, izobarlar ve izokorlarla gösterilmektedir. Ancak bir adsorpsiyon süreci, en iyi şekilde izotermi ile anlaşılabilir. (Yörükoğulları 1997)

Ortamda kalan adsorbat derişimi C_e ile adsorbanın birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı q_e ile gösterilerek, bu iki parametrenin arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermiyle belirtilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, adsorban ile adsorbatın etkileşimleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Adsorpsiyon işlemleri, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ile ortamda kalan madde derişimi arasında bir denge

oluşuncaya kadar devam etmektedir. Gazlar için derişim mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilirken, çözeltiler için mg/L, mol/L, ppm gibi kütle birimleri olarak verilmektedir.

Adsorpsiyon izotermelerinde, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermeleriyle matematiksel olarak açıklanmaktadır.

Adsorpsiyon işlemlerinin matematiksel olarak açıklanmasını ve adsorpsiyon hakkında bilgi edinilmesini sağlayan adsorpsiyon izotermelerinin bir çok çeşidi vardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle açıklanabildiğinin belirlenmesi için deneysel veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanır ve grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm türü o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Oluşturulan grafiğin doğrusallığı korelasyon katsayısı ile belirlenir ve korelasyon katsayısı R^2 , 0,95'den büyük olması gerekir. İzoterm denklemleri uygulandıktan sonra birkaç izoterm türünün uygun olabilmesi de mümkündür.

2.2.3.1. Langmuir izotermi

Bu kuramsal bağıntı, Langmuir tarafından 1915 yılında ortaya çıkmış olup her basınç aralığında kullanılabilir. Langmuir izoterm denklemini, Langmuir, kinetik olarak, Volmer termodinamik olarak, Fowler istatistik olarak türetmiştir. (Yörükoğulları 1997) Langmuir izotermi, üç temel kabule dayanmaktadır. Bu kabuller:

1. Adsorpsiyonda adsorban yüzeyi en fazla tek tabakalı kaplanabilir.
2. Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşit ve bu gözeneklere sadece bir adsorbat molekülü yerleşebilir.
3. Tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına eşit miktarda çekim uygular ve adsorbat molekülleri herhangi bir başka molekülle etkileşemez.

Langmuir izotermelerinde adsorpsiyon, lineer olarak artar. Doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmıştır ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabittir. Adsorpsiyon hızı, adsorbat derişimi ve yüzeydeki aktif merkez miktarına bağlı olarak artmaktadır. Desorpsiyon hızı da yüzeye adsorplanmış adsorbat miktarına bağlı olarak artış gösterir.

Langmuir izotermine matematiksel ifadesi şöyledir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{C_e}{Q_L} \quad (2.2)$$

Eşitlikte Q_L yüzeydeki tek tabakalı adsorpsiyon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L , bağlanma bölgelerinin afinitesi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg), q_e , birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e , adsorpsiyondan sonra çözültide kalan maddenin derişimidir (mg/L). K_L değeri adsorban için adsorbat molekülünün ilgisinin bir göstergesidir. Langmuir denklemindeki C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirildiğinde, grafiğin kesim noktası $1/Q_L K_L$, eğimi ise $1/Q_L$ olur.

Boyutsuz ayırma faktörü, R_L , belirlenmesiyle Langmuir izotermi ile ilgili önemli özellikler hakkında bilgi edinilebilir. Bu değer 0 ile 1 arasında değerler alır ve bu değerler adsorpsiyona elverişlilik durumu hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar. R_L değeri şu denklem yardımıyla hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

Bu değer hesaplandıktan sonra Çizelge 2.1’de yer alan tablo yardımıyla adsorpsiyona elverişlilik durumu belirlenir.

Çizelge 2.1. Adsorpsiyona elverişlilik durumunu belirleyen parametreler

R_L Değerleri	$R_L > 1$	$R_L = 1$	$0 < R_L < 1$	$R_L = 0$
İzoterm Tipi	Adsorpsiyona elverişli değildir.	Lineer izoterm oluşturur.	Adsorpsiyona elverişlidir.	Adsorpsiyon tepkimesi tersinmezdir.

2.2.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon işlemlerini ifade eden bir denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi temelde Langmuir izotermine benzer ancak Freundlich’in varsayımları farklılık göstermektedir. Freundlich’e göre adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları Langmuir izotermelerindeki kabullenmenin tersine heterojendir; adsorban yüzeyinin üzeri farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur.

Freundlich izotermiminin denklemi:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

şeklindedir. Bu denklemde C_e , adsorpsiyon sonrasında ortamda kalan adsorbat derişimi, q_e , adsorbanın birim yüzeyine adsorplanan madde miktarı, K_F de adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkinin gücünü gösteren bir sabittir. Bu değer yüksek olduğunda adsorbat ile adsorbanın birbirine yakın olduğu söylenebilir. n , adsorpsiyon yoğunluğu belirtmektedir. n değeri 1-10 arasında olduğunda iyi bir adsorpsiyon gerçekleşmiş demektir. $1/n$ değerine heterojenite faktörü de denilmektedir. Bu değer ne kadar sıfıra yakın olursa yüzeyin de o kadar heterojen olduğu anlaşılır. Bu tür izoterm, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha doğru sonuçlar vermektedir.

Freundlich izoterm denkleminin eşitliğin her iki yanının logaritmasının alınmasıyla şöyle bir denklem oluşacaktır:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (2.5)$$

$\log q_e$ değerlerine karşılık $\log C_e$ grafiğinin yardımıyla K_F ve n sabitleri belirlenebilir. Bu doğru grafiğinin ordinatı $\log K_F$ değerine, eğimi de $1/n$ değerine eşittir. Freundlich sabitleri denilen bu değerlerin belirlenmesiyle incelenen adsorpsiyon olayı hakkında bilgi edinmemizi sağlar.

2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği

Kimyasal bir olayın mekanizmasının belirlenmesinde o olayın kinetiğinin belirlenmesi şarttır. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılmasıyla adsorbatın alıkonma süresi ve adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamakları belirlenebilir. Adsorpsiyon işlemleri dört ana basamakta gerçekleşir:

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorban sınırına doğru difüzyonlanır. Bu basamak, adsorpsiyon işlemlerinde karıştırma gibi etmenler mevcut ise ihmal edilebilir.
2. Adsorbat, durgun bölgeden geçerek adsorbanın gözeneklerine yönelir.
3. Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği bölgeye doğru ilerler.
4. Son aşamada adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur.

Adsorban hareketsiz fazda bulunuyorsa birinci basamak en yavaş basamaktır ve adsorpsiyonun hızını belirler. Eğer bu faz akışkan ve hareket halinde olursa yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı da artış gösterir. Son basamağın hızı ise ölçülemeyecek kadar fazladır. Adsorpsiyon işlemlerinde karıştırmanın var olduğu durumlarda ilk basamak da çok hızlıdır. İkinci basamak adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında gerçekleşirken üçüncü basamak daha uzun bir sürede

gerçekleşmektedir. Bu nedenle de adsorpsiyon hızını etkileyen basamak, üçüncü basamaktır.

Adsorpsiyon hızını belirlerken şu eşitliklerden faydalanılır:

1. Lagergren eşitliği; yalancı birinci dereceden hız eşitliği:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte q_e (mg/g), dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, q_t , t anındaki adsorplanan madde miktarını (mg/g), k_1 , Lagergren yalancı birinci dereceden hız sabitidir. (dk^{-1}).

2. Ho eşitliği; yalancı ikinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte de Lagergren eşitliğinde olduğu gibi q_e (mg/g), dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, q_t , t anındaki adsorplanan madde miktarını (mg/g) göstermektedir. k_2 ($g/mg.dk$) ise Ho yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir. $\log (q_e - q_t)$ değerleri t, t/q_t değerleri, t değerlerine karşı grafiğe geçirilir ve doğru oluşturdukları durumda, doğru denklemleri yardımıyla k_1 ve k_2 değerleri belirlenebilir.

3. Partikül içi difüzyon modeli:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte C, adsorpsiyon sürecinde sınır tabakasının kalınlığını ifade etmektedir. Bu değer büyük olduğunda, sınır tabakasının adsorpsiyona etkisi fazla olur. k_i , partikül içi difüzyon sabiti ($(mg/g)/dk^{1/2}$), $t^{1/2}$, yarı zaman ($dk^{1/2}$), q_t değeri de t zamanda adsorplanan adsorbat miktarının mg/g cinsinden değeridir. (Kayacan 2007)

2.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleştiğinden serbest enerji değişimi ΔG^0 negatif işaretlidir. ΔH^0 teriminin pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri ise ekzotermik olduğunu gösterir. ΔS^0 teriminin pozitif olması ise katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir.

Belirli sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işlemlerinin Gibbs serbest enerjisini belirlemek için Langmuir sabiti K_L değerinden ve denge sabitinin sıcaklık ile değişimini belirlemek için kullanılan van't Hoff eşitliğinden faydalanılır. Bu denklemin bütünleştirilmiş şekli aşağıda görülmektedir.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.16'da yer alan R, gaz sabiti, 8.314 J/mol K'dir. Bu eşitlikten yararlanılarak $\ln K_L$ değerlerine karşılık $1/T$ değerlerinin grafiği oluşturulduğunda elde edilen doğrunun eğiminden entalpi değişimi, kesim noktasından da entropi değişimi belirlenir. Aşağıdaki denklem yardımıyla her sıcaklıkta ΔG^0 değeri belirlenebilir. (Demirbel 2011, Karacanlı 2011)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (2.10)$$

2.3. Ağır Metaller

Atom numaraları 20'den fazla olan, yoğunlukları 5.0 g/ml değerinden fazla olan metaller, ağır metaller olarak anılmaktadır. Kurşun, kadmiyum, bakır, civa, krom, nikel, kobalt gibi sayıca 60'tan fazla metal ağır metaller sınıfında yer alır. Çevrede bulunan ağır metallerin kaynakları doğal olabileceği gibi antropojenik (insan kökenli) de olabilmektedir. Doğal kaynaklar olarak yer altı sularında, atmosferde, magmatik, tortul ve metamorfik kayalarda bulunmaktadır. Antropojenik kaynaklar arasında da endüstriyel üretim ve tarım yer almaktadır. Karacanlı, yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton civa ve 332000 ton kurşunun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucunda çevrede oluşan selenyumun 19 kat, kadmiyumun 8 kat, civa, kurşun ve kalayın 6 kat, arsenik, nikel ve kromun 3 kat daha fazla olduğunu söylemektedir.

Ağır metaller bozulmayan, yok edilemeyen özellikte olduklarından toksik özelliktedir. Ağır metallerin toksikliği metale, etki ettikleri canlıya ve buldukları ortamdaki derişimlerine bağlıdır. Canlı organizmalarda birikme özellikleri olduğundan ötürü ağır

metallerin organizma içindeki derişimi havada veya sudaki derişimlerinden daha fazla olabilmektedir. Bu nedenle organizmada toksik etkileri tehlike arz edebilecek şekilde kadar fazladır. (Demirbel 2011, Karacanlı 2011, Bradl 2005)

Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi elementler eser miktarda bile olsa organizmalarda toksik etki gösterirler. 1978 yılında 129 organik ve inorganik maddenin yer aldığı ABD Çevre Koruma Örgütü (USEPA) tarafından hazırlanan Öncelikli Kirlilikler Listesi'nde nikel, kurşun, kadmiyum, bakır ve krom gibi 13 metal yer almaktadır.

Atık sularında bulunan metallerin standartlarının belirlenmesi gerekir. Türkiye'nin içme sularındaki standartlar Çizelge 2.2'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.2. Türkiye içme sularındaki metallerin izin verilen maksimum derişimleri

Metal	Bakır	Krom (VI)	Kurşun	Çinko	Arsenik	Mangan
Maksimum Derişim (µg/L)	1,5	0,02	0,05	15	0,05	0,5

Dünyadaki bazı sağlık örgütlerine göre içme sularında ve doğal sularında izin verilen maksimum metal derişimleri ise Çizelge 2.3'te gösterilmektedir. (Demirbel 2011)

Çizelge 2.3. Bazı sağlık örgütlerine göre içme sularında ve doğal sularında izin verilen maksimum metal derişimleri: USPHS: Birleşik Devletler Toplum Sağlık Servisi (U.S. Public Health Service), WHO: Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization), EPA: Çevresel Kirlilik Ajansı (Environmental Protection Agency) (Demirbel 2011)

Metal	Metal Konsantrasyonları (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
Civa	-	-	0,002
Selenyum	0,01	0,01	0,01
Gümüş	0,05	-	0,05
Baryum	1	1	1

2.3.1. Civa

2.3.1.1. Civanın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Civa, atom numarası 80, atom kütlesi 200,6 g/mol, donma noktası $-38,8^{\circ}\text{C}$, yoğunluğu 13,55 g/ml, buhar basıncı, 20°C 'de $1,22 \times 10^{-3}$ mm Hg olan bir ağır metaldir. Rengi, gümüşü bir beyazdır, oda sıcaklığında sıvıdır ve elektriği iyi iletir fakat ısı iletimi iyi değildir. 0, elementel, I, merküröz, II, merkürük olmak üzere üç tane yükseltgenme basamağı vardır. Civanın özellikleri ve kimyasal davranışları oksidasyon basamağına bağlılık göstermektedir.

Toprakta bulunan civa, birçok kimyasal, biyolojik ve fotokimyasal reaksiyon nedeniyle kararsız haldedir. Organik ve inorganik civa bileşikleri bozularak elementel civaya, elementel civa topraktaki H_2S ile reaksiyona girerek HgS 'e dönüşür. HgS ya uçucu olduğundan atmosfere yayılır ya da ligandlarla kompleks oluşturur. Toksik ve uçucu monometil- veya dimetil civa transformasyonu, Hg^{2+} iyonunun aerobik veya anaerobik bakterilerle metillenmesiyle biyolojik süreçlerde gerçekleşir ve bu toksik maddeler, topraktan suya, atmosfere dağılırlar.

2.3.1.2. Civanın kullanım alanları

Civanın endüstride ve tarımda kullanımı yaygındır. Endüstride yaygın olarak kullanıldığı alanlar; klor-alkali endüstrisi (elektroliz), elektrik malzemeleri endüstrisi, laboratuvar ürünleri, dişçilik (dental amalgamlar), kağıt endüstrisidir (tortu önleyiciler). Tarımda, tahıl, patates, şeker pancarı tohumlarının işlenmesinde, bitki hastalıklarının ilaçlarında kullanılmaktadır ve gıdalarda kirliliğe neden olmaktadır.

2.3.1.3. Civanın ekolojik ve toksik etkileri

Civa ve civa bileşikleri bitkilerin köklerinden veya farklı bölgelerinden absorbe olur. Civa (II) oksit, Civa (II) klorür, Civa (I) klorür gibi civa bileşikleri bitkilerde hastalık yaratarak besin zincirine etki ederler. Civa, bitki yapraklarındaki protein sentezini inhibe eder, enzimatik reaksiyonlarda yer alan sülfidril veya tiyol gruplarının civaya afinitesi fazla olduğundan bitkilerde fotosentetik aktiviteleri azaltır, bitkilerin büyümelerinin gecikmesine ve erken yaşlanmalarına neden olur. Metillenmiş organik civa türleri, inorganik civa türlerine göre daha çok lipofilik karaktere sahip olduklarından besin zincirlerindeki biyobirikimlilikleri daha fazladır ve daha toksiktir.

Sulak bölgelerde yaşayan canlılarda civa birikimi daha fazla olduğundan bu bölgelerde yaşayan canlılar civanın toksik etkisinin riski altındadırlar. Kuşlarda ve memeli hayvanlarda civa zehirlenmesinin belirtileri; kanatların ve bacakların zayıflaması, kas hareketlerinin koordinasyonlarında zorluk, çarpınma, hareketlerde değişkenlik gibi nörolojik rahatsızlıklardır. Kuşlarda görülen öldürücü olmayan civa kaynaklı sorunlar arasında ise üreme sorunları, akciğer ve böbrek hasarları ve nörolojik davranış

değişiklikleri yer alır. Karasal bölgelerde civa birikimi ve toksisitesi sulak bölgelere göre daha azdır ve toprak bileşenlerine göre değişiklik gösterir.

Japonya'nın güneyinde yer alan Minamata Körfezi'nde 1950 - 1968 yılları arasında körfez suları civa bileşiklerinden kaynaklı kirlilik içermekte olduğundan deniz ürünlerindeki civa derişimlerinin fazla olduğu belirlenmiştir. Kirliliği giderme çalışmaları ise ancak 1990 yılında son bulmuştur. Körfezdeki civa kirliliğinden etkilenen balık ve balık ürünlerinin tüketimi sonucunda insanların bünyelerinde biriken civa, zehirlenmelere sebep olmuştur. Bu nedenle de civa zehirlenmesi, Minamata hastalığı olarak bilinmektedir. Minamata hastalığının belirtileri; algılarda düşüş, hissizlik, uyuşukluk, hareketlerde koordinasyon bozukluğu, konuşma ve duyma bozukluklarıdır. Civanın insan sağlığına etkisi, civanın kimyasal formuna göre değişiklik gösterir. Elementel civa hızlıca buharlaşabilir, akciğerler ve az miktarda olmak üzere mide-bağırsak yolu tarafından kolayca absorplanır. Aynı zamanda plasenta ve beyin bariyerlerini de aşabilir niteliktedir. Metillenmiş civa, elementel civadan farklı olarak mide-bağırsak yoluna hızlıca absorbe olabilir. Genel olarak civanın sinir sistemini ağır bir şekilde etkilediği söylenebilir. Uzun süre civaya maruz kalındığında böbreklerde hasarlar da görülmektedir. EPA'ya göre inorganik civa ve metillenmiş civa kansere neden olabilecek maddeler sınıfında yer almaktadır. Hamile kadınlar, doğum yapma yaşında olan kadınlar ve 14 yaşın altındaki çocuklar metillenmiş civanın riski altındadırlar. Hamilelik sırasında gelişen embriyonun metillenmiş civaya maruz kalması durumunda nörotoksik etkiler nedeniyle zeka geriliği, ataksi (kas koordinasyon bozukluğu), körlük, beyin felci gibi rahatsızlıklar görülebilmektedir. Irak'ta metillenmiş civa zehirlenmesinin salgın hastalıklar arasında olduğu ve zehirlenme vakalarının çocukların doğum öncesi rahim içinde metillenmiş civaya maruz kalmaları nedeniyle oluştuğu rapor edilmiştir.

2.3.2. Krom

2.3.2.1. Kromun kimyasal ve fiziksel özellikleri

Krom, atom numarası 24, atom kütlesi 52,0 g/mol, donma noktası 1857°C, yoğunluğu 7.2 g/ml olan ve periyodik tabloda VI-B grubunda bulunan, gümüşü renkli, parlak, kolayca işlenip şekillendirilebilen bir ağır metaldir. Kromun yükseltgenme basamağı, en kararlı hali olduğundan dolayı, genellikle +3'tür; fakat 0 ve +6 yükseltgenme basamağına sahip de olabilmektedir. Toprakta, kromun üç değerlikli (Cr^{3+} katyonu ve CrO_2^- anyonu gibi) ve altı değerlikli ($Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-}) olmak üzere iki farklı formu görülmektedir. Kromun üç değerlikli formları, oksijen ve azot içeren ligantlarla kolaylıkla koordinasyon bileşikleri oluşturabilirler. Altı değerlikli formları ise üç değerlikli formlara göre daha toksik özelliktedir. Bu formlardaki krom, toprakta bulunan yüzeylerinde hidrosil grubu içeren Fe, Mn ve Al oksitlere, kaolinitlere ve montmorilonitlere kolaylıkla adsorbe olabilmektedir. (Bradl 2005)

2.3.2.2. Kromun kullanım alanları

Krom, metalurji ve refrakter sanayisinde, paslanmayı önleyen özelliğinden yararlanmak amacıyla uçak ve gemi sanayisinde, çeşitli katalizörlerde, pigmentlerde, tekstil endüstrisinde, kağıt endüstrisinde, kimyasal endüstrisinde (sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında), deri tabaklamada, fotoğrafçılıkta, pillerde, maden sanayisinde (alaşım yapımında), azotlu gübre eldesinde, metal temizleme, kaplama işlemlerinde, elektrik santrallerinde kullanılmaktadır. Metal elektrokaplama ve işlenmesinde, tekstil, boya, deri tabaklama endüstrilerinin atık sularında kromdan kaynaklı kirlilikler bulunmaktadır. (Demirbel 2011, Bradl 2005)

2.3.2.3. Kromun ekolojik ve toksik etkileri

Kromun, insan ve hayvanların beslenmelerinde önemli bir yeri vardır. Bitkilere ise kromun herhangi bir etkisine dair herhangi bir bulgu yoktur, fakat bazı bitki türleri incelendiğinde yapılarında krom bulduklarını belirtmiştir. Üç değerlikli kromun glikoz metabolizmasında önemli bir yeri vardır. İnsanlarda krom eksikliğinde glikoz toleransı azalır ve idrarda şeker görülür, kan serumunda insülin, kolesterol ve toplam trigliserit miktarı artar. Hayvanlarda yapılan incelemelerde, büyümenin durması, immünolojik değişimler, üreme fonksiyonlarında azalma, korneal lezyon oluşumu gibi belirtiler de gözlenmiştir. Üç değerlikli kromun aksine, altı değerlikli krom toksik özelliktedir, kanserojendir ve insan vücudunda ilk olarak solunum sistemini etkilemektedir. Krom etkisiyle, septumda yaralanma ve delinmeler, bronşit, akciğer fonksiyonlarında azalma, akciğer itihaplanması görülmektedir. Ayrıca krom, alerjik etkiler sonucunda cilt iltihaplarına neden olarak nikelden sonra ikinci sırada gelmektedir. (Bradl 2005)

Kromun sınır değerleri: havadan alınan 0.1g/L, sudan alınan 0.05 mg/L'dir. Yiyeceklerden alınan günlük krom miktarı ise 60 µg'dır. (Demirbel 2011)

2.3.3. Bakır

2.3.3.1. Bakırın kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bakır, atom numarası 29, atom kütlesi 63.55 g/mol, erime noktası 1083°C, yoğunluğu 8.96 g/ml olan, rengi kırmızıya çalan, bükülebilen, ısı ve elektriği iyi iletme özelliklerine sahip, periyodik tablonun I-B grubunda yer alan bir ağır metaldir. Bakırın +1 ve +2 olmak üzere iki tane yükseltgenme basamağı vardır. Alkali sularda hidroksitleriyle, çürüten organik maddelerle sülfürleri halinde çökelek oluştururlar. Atık sularda Cu^{2+} iyonları, hidroliz ürünleri, $CuCO_3$ veya organik bileşiklerle oluşturdukları kompleksleri halinde bulunabilmektedirler. Toprakta ise organik

bileşiklerle oluşturdukları bakır kompleksleri olarak bulunurlar. Humik maddeler, diğer metallere nazaran en çok bakırla kompleks oluşturmaktadır. Topraktaki organik maddelerin bakıra adsorpsiyonlarının incelemeleri sonucunda Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygun oldukları belirtilmiştir.

2.3.3.2. Bakırın kullanım alanları

Bakır, elektrik ve ısı iletkenliğinin fazla olması, korozyona karşı direnci, bükülebilme özelliklerinden ötürü en çok elektrik endüstrisinde (kablo üretimi) kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanları arasında; mutfak eşyaları, su tesisat sistemleri, gübreler, bakterisitler ve fungusitler, yiyecek katkı maddeleri yer almaktadır. Ayrıca metalurjik işlemlerde demir-çelik fabrikalarında, kimya sanayide, ulaşım sanayisinde, boya sanayisinde de kullanılmakta olup, ağır metal kirliliğine endüstriyel atık yoluyla neden olduğu çeşitli kaynaklarda belirtilmiştir.

2.3.3.3. Bakırın ekolojik ve toksik etkileri

Bakır, yedi temel mikrobesein olarak adlandırılan besin kaynaklarından (Zn, Cu, Mn, Fe, B, Mo ve Cl) bir tanesidir; fakat sadece belirli miktarlarda (50-20 ppm) tüketilmesi gerekmektedir. 4 ppm'den az miktarlarda bulunması yetersiz, 20 ppm'den fazla derişimde bulunması ise toksik olarak nitelendirilmektedir. Bakır, bitkilerde; fotosentezde, hücre duvarı metabolizmalarında, tohum üretiminde yer alan enzimlerin bir bileşenidir. Sulak bölgelerdeki canlı yaşamında en toksik kompleksler bakır (II) türleridir. Hayvanlar için bakır tüketimleri ihtiyaç da olsa eğer bakır kirliliği bulunan sularda yaşıyorlarsa ihtiyaçlarından 10 veya 50 kat daha fazla bakır tüketmeleri mümkündür. İnsanlarda ise bakır, çeşitli bakır katalizli enzim reaksiyonlarında gereklidir (Fe^{2+} iyonlarının Fe^{3+} 'e yükseltgenmesinde olduğu gibi). Bakır yoksunluğu, insanlarda anemi, kemik ve kardiyovasküler bozukluklar, mental ve sinir sistemi bozuklukları, saçlarda keratinizasyon defeksiyonu, dopamin, nörepedrin gibi nörotransmitterlerin azalması, beyin sapı ve omurilikte defeksiyonlu miyelinsasyon gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır. Bakırın toksikliğinin etkisi ise uzun vadede görülmektedir. Bakır zehirlenmesinin belirtileri arasında tükürük salgısının artışı, mide ağrısı, ishal yer almaktadır. Bakırın vücuda ne kadar alındığına bağlı olarak vücuttaki bakır, komaya ve ölüme neden olabilmektedir. (Bradl 2005, Demirbel 2011)

2.4. Ağır Metallerin Tayininde Kullanılan Analitik Yöntemler

Ağır metal tayininde optik spektroskopik yöntemler ve mikroanalitik yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan optik spektroskopik yöntemler; UV-görünür bölge spektrofotometresi (UV-vis), alev fotometre, florometre, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), indüktif çiftleştirilmiş plazma atomik emisyon spektrometridir

(ICP-OES). Mikroanalitik yöntemler ise sekonder iyon kütle spektrometrisi (SIMS), elektron mikroprob, proton indüklenmiş X-ışını floresansı (PIXE), mikro X-ışını absorpsiyon analizi yöntemleridir.

Optik spektroskopik yöntemler ışık şiddetinin ölçümlerine dayanmaktadır. Ağır metallerle ilgili yapılan çalışmalarda UV-görünür bölge spektroskopisi, alev fotometri, florimetri, AAS, ICP-OES yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser miktarda ağır metalin analizleri için UV-vis, alev fotometre gibi yöntemler yerine AAS, ICP-OES gibi yöntemler tercih edilmelidir.

2.4.1. UV-görünür bölge spektrofotometresiyle ağır metal tayini

UV-görünür bölgedeki ışın kullanılarak ağır metal analizi yapılırken, incelenecek örneğin UV veya görünür bölgede yayılan ışığı absorplayabilecek nitelikte olması gerekir. Eğer ağır metal çözeltisi bu bölgedeki ışığı absorbe etmiyorsa, metaller kompleksleştirilerek renkli çözeltisi veya UV bölgede ışığı absorplayabilen çözeltisi oluşturulur ve ölçümlerin yapılabilmesi mümkün hale gelir. Örnek çözeltisine UV-görünür bölge aralığında ışın gönderilir, ışın örnekle etkileşir ve örneğin yapısına, niteliğine bağlı olarak absorpsiyon olayı gerçekleşir. Her maddenin absorptivitesi farklıdır.

İlk olarak analizi yapılacak maddeye ve maddenin bulunduğu ortama has absorpsiyon spektrumu oluşturulur. Bu spektrumda her bir dalga boyunda absorbans değerleri görülmektedir ve UV-görünür bölgede ışığı absorplayan maddelerin oluşturduğu spektrumda görülen piklerin maksimum dalgaboyları, o örneğin maksimum absorbansın görüldüğü dalga boyu değerine karşılık gelir. Ağır metal miktarı tayin edilecek olan örnek çözeltilerinin absorbans ölçümleri belirlenmiş olan maksimum dalga boyunda yapılır. Absorpsiyon, analitin derişimine bağlı olduğundan absorbans ölçümleriyle maddenin derişimi belirlenebilmektedir. (Kramar 2005)

2.5. Polimerik adsorbanlar

Ayırma; karışım halindeki maddeleri, farklı kompozisyonlardaki bileşenlerine dönüştürme işlemleridir. Ayırma işlemlerini gerçekleştirmenin zor olmasının nedeni, karıştırma işlemlerinin tersine termodinamiğin ikinci yasasına ters düşmesidir. Bu nedenle ayırma işlemleri birçok endüstride maliyetli ve zor işlemlerdir. Adsorpsiyon yöntemi, diğer ayırma yöntemleri arasında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon işlemlerinde adsorban denilen malzemeler kullanılarak ayırma işlemleri gerçekleştirilir ve ayırma işlemlerinin kalitesi, adsorbanın adsorplama gücüne bağlıdır. Dolayısıyla adsorpsiyon uygulamalarının geliştirilmesini sağlamanın yolu kullanılan adsorbanı iyileştirmekten geçmektedir. İyi bir adsorbanın porözitesi yüksek, yüzey alanı fazladır. (Yang 2003)

Kullanılan adsorplama gücü yüksek adsorbanlar arasında, kitin, kitosan, selüloz, kömür, killer, aktif karbon, silikajeller, seramikler gibi maddeler yer almaktadır. Polimer adsorbanlar, ağır metallerin spesifik uzaklaştırılmasında özellikle tercih edilmektedir; çünkü polimerler, adsorbata özgü bağlanma yeteneğine sahip tekrarlanan birim içerebilmektedir. Doğal adsorbanlar, sentetik adsorbanlara göre daha kolay elde edilebilse de günümüzde sentetik polimerlerin kullanımı yaygındır. Bunun nedeni, adsorban üretiminde, boyut, boyut dağılımı, porözite, hidrofiliklik gibi istenilen fizikokimyasal parametreleri barındıran polimerlerin kolaylıkla sentezlenebilmesi ve polimerik yapının tercih edilen fonksiyonel grupla modifiye edilebilmesidir. Ayrıca biyopolimerlere göre daha kararlı özelliğe sahiptirler. (Demirbel 2011)

2.5.1. Şelatlaştırıcı polimerik adsorbanlar

Şelatlaştırıcı özellikteki şelatlaştırıcı polimerik adsorbanlar, taşıyıcı ağ yapısı ve bu yapıya bağlı fonksiyonel gruplardan oluşur. Metal ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan bir tanesidir. Ağır metallerin adsorpsiyon işlemlerinde, çözüldü metal iyonları ile şelatlaştırıcı polimerin fonksiyonel gruplarının kompleks oluşturabilmesi özelliğinden yararlanılmaktadır.

Şelat oluşturabilen fonksiyonel gruplar genellikle oksijen, azot, kükürt atomlarını içerirler. Azot yapısında birincil, ikincil ve üçüncül amin, nitro, azo, diazo, nitril, amid ve diğer gruplar şeklinde bulunabilir. Oksijen fenol, karbonil, karboksil, hidroksil, eter veya fosforil yapıda, kükürt tiyol, tiyoester, ditiyokarbomat, disülfid grupları halinde olabilirler. Bu grupların var olduğu polimerler, metal türleri ile uygun koşullarda şelat oluştururlar ve metallerin sulu ortamlardan ayrılabilmesi metal türüne ve polimerin şelat oluşturabilme kapasitesine bağlıdır.

Polifonksiyonel gruplar içeren şelatlaştırıcı polimerlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi sert ve yumuşak asit-baz kavramına dayanmaktadır. Çizelge 2.4'te asitler ve bazların sert, yumuşak veya ara asit-baz olarak Pearson sınıflandırılması yer almaktadır. Bu sınıflandırmada yer alan sertlik yumuşaklık kavramlarına göre şelatlar oluşabilmektedir. Şelatlaştırıcı polimerler genellikle oksijen, kükürt, azot gibi atomlar içerdiğinden baz özelliklidirler. Pearson'ın sınıflandırmasına dayanarak oksijen içeren fonksiyonel gruplu polimerlerin sert baz, kükürt içeren fonksiyonel gruplu polimerlerin yumuşak baz, azot içeren fonksiyonel gruplu polimerler ara baz özellikte olduğu görülmektedir. Şelatlaştırıcı polimerler sert baz içeriyorsa, sınıflandırmada yer alan sert asit veya ara asit niteliğindeki asit özellikli metallerle, yumuşak baz içerirse yumuşak veya ara asit özellikli metallerle, ara baz içerirse her tür metalle şelat oluşturması mümkün olabilmektedir. Ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla bir şelatlaştırıcı polimerik adsorban hazırlanmak istendiğinde, ağır metalin hangi sınıfa ait olduğu

gözetilerek polimerin fonksiyonel grupları belirlenmelidir. (Kara 2004, Demirbel 2011) Orbital değerliklerinden ötürü d elektron kabukları kolaylıkla polarize olabilirler. Pearson'a göre ara asitler sınıfında yer alan Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} gibi metaller d elektron kabuklarının varlığından ötürü aromatik halka içindeki veya alifatik zincirde bulunan azotun eşlenmemiş elektronlarıyla etkileşim göstererek şelat oluşturabilmektedirler. (Osman ve ark. 2005) Metal-ligand etkileşimlerinden yararlanan şelatlaştırıcı polimerik adsorbanların kullanılmasıyla metal adsorbana kolaylıkla bağlanmış olduğundan adsorbanları uygun hale getirebilmek için modifikasyon basamaklarına gerek kalmamaktadır. (Kara ve ark. 2005)

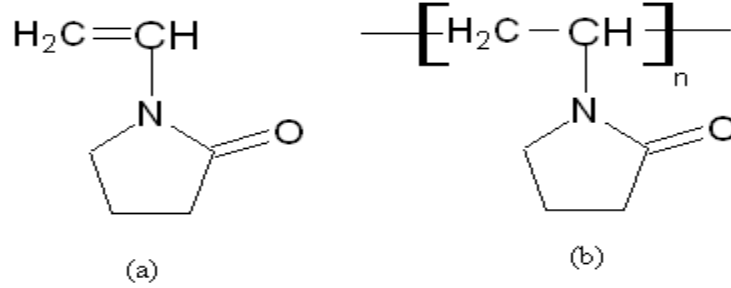
Çizelge 2.4. Asit ve bazların Pearson sınıflandırması (Kara 2004)

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

2.5.2. 1-Vinil-2-pirolidon (VPO)

IUPAC adı 1-vinil-2-pirolidon olan bu kimyasal maddenin diğer isimleri; 1-etenilpirolidin-on, 1-vinil-2-pirolidinon, 2-pirolidinon, 1-etenil-, 2-pirolidinon, 1-vinil-, N-vinil-2-pirolidinon, N-vinil-2-pirolidinon, N-vinil pirolidon, vinilbütürolaktam, vinilpirolidon, 1-etenil-2-pirolidon, vinil bütürolaktam ve V-pirolidür. VPO, ilk kez II.

Dünya Savaşı sırasında bütürolakton kullanılarak sentezlenmiştir. Ticari üretimi, 2-pirolidonun asetilen varlığında vinillenmesiyle yapılmaktadır. (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme 2000)



Şekil 2.5. (a) 1-vinil-2-pirolidon monomerinin yapısı (b) poli(1-vinil-2-pirolidon) polimerinin yapısı

1-vinil-2-pirolidon (VPO) monomer olarak toksik etkisi nedeniyle insan sağlığına tehdit oluşturan bir madde olarak USEPA tarafından sağlığa ve çevreye zararlı maddeler listesinde yer almasına rağmen, poli(1-vinil-2-pirolidon) (PVPO) toksik olmayan, suda, polar çözücülerde çözünebilir, biyolojik olarak parçalanabilir, hidrofilik bir polimerdir. PVPO homopolimer olarak kullanıldığı gibi kopolimerleri olarak da çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. PVPO, VPO monomerinin aksine insan sağlığına etkisiz olduğu için eczacılıkta; ilaç tabletlerinde kaplama maddesi olarak, gıda Endüstrisinde; stabilizatör olarak, çapraz bağlı formu atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, fotoğrafçılıkta, şampuan, diş macunu, boyalar, posta pulları, zarflar, kontak lensler, jöleler gibi ürünlerin üretiminde, çelik sanayinde ve moleküler biyolojide kullanılmaktadır. (İnal 2007)

2.5.3. Ağır metallerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan şelatlayıcı polimerik adsorbanlar

Adsorpsiyon, ağır metallerin giderilmesi işlemlerinde uygulanmasında kullanılan verimli bir yöntemdir ve polimerlerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. Şelatlayıcı polimerik adsorbanların spesifik ve hızlı kompleks oluşturma, tekrar kullanılabilirlik özellikleri nedeniyle metalleri seçici olarak ayırmak mümkün olabilmektedir. (Uzun ve ark. 2009) Ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanan adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan bazı şelatlayıcı polimerik adsorbanlar ve bazı metallere adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılan bazı şelatlayıcı polimerik adsorbanlar ve bazı metaller için adsorpsiyon kapasiteleri

Şelatlaştırıcı Polimer Adsorbanlar	Adsorplanan İyonlar	Adsorpsiyon Miktarı	Referans
Poli(stiren-alt-maleik anhidrit)-2-aminopiridin (SMA-AP)	Fe ²⁺ Cu ²⁺ Zn ²⁺ Pb ²⁺	0.885 mmol/g 0.790 mmol/g 0.737 mmol/g 0.232 mmol/g	Hasanzadeh ve ark. 2013
Poli(hidroksietilmetakrilat-maleamik asit) p(HEA-MALA)	Pb ²⁺ Ni ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺	0.244 mmol/g 0.200 mmol/g 0.180 mmol/g 0.229 mmol/g	Wu ve Li 2013
Kloro metilenmiş polistiren kürelere bağlı poli (glisidil metakrilat)	Ni ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺	1.29 mmol/g 1.19 mmol/g 0.83 mmol/g	Wang ve ark. 2012
Poli(diallilaminometilfosfonik asit-1,4,4-tetraallilpiperazinyum diklorür)	Cu ²⁺ Pb ²⁺	2.22 mmol/g 2.76 mmol/g	Al Hamouz ve Ali 2012
Poli(trietilentetramin bis(metilenfosforikasit)) bağlı silikajel	Hg ²⁺ Cu ²⁺ Mn ²⁺ Co ²⁺ Zn ²⁺ Ni ²⁺ Fe ³⁺ Cd ²⁺	0.36 mmol/g 0.33 mmol/g 0.16 mmol/g 0.22 mmol/g 0.26 mmol/g 0.17 mmol/g 0.23 mmol/g 0.35 mmol/g	Wang ve ark. 2012
3-amino-5-metilizoksazol bağlı kloro metillenmiş polistiren küreler (PS-C1-AMI)	Hg ²⁺	335.6 mg/g	Xiong ve ark. 2012
2-merkaptobenzotiyazol bağlanmış çapraz bağlı polistirenler	Ag ²⁺ Hg ²⁺	1.14 mmol/g 0.51 mmol/g	Wang X. ve ark. 2012
Poli(vinilalkol)-poli(etilenimin)	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺	0.729 mmol/g 0.692 mmol/g 0.525 mmol/g	Bessbousse ve ark. 2012
Poli(vinilimidazol) bağlı silika kompozitler	Cu ²⁺	49.2 mg/g	Wang R. ve ark. 2012
Silika destekli ditiyokarbamat adsorbent (Si-DTC)	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Hg ²⁺	0.340 mmol/g 0.320 mmol/g 0.400 mmol/g	Bai ve ark. 2011

Poli(akrilik asit)	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Cr ⁶⁺ Ni ²⁺	81.2 mg/g 43.1 mg/g 41.1 mg/g 58.2 mg/g	Roy ve ark. 2011
Poli(akrilo-amidino dietilendiamin) (XPAA)	Cu ²⁺ Cr ⁶⁺	11.4 meşd./g	Ko ve ark. 2011
5-aminosalisilik asit bağlı poli(glisidil metakrilat (ASA-PGMA))	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Zn ²⁺	0.310 mmol/g 0.420 mmol/g 0.400 mmol/g 0.350 mmol/g	An ve ark. 2011
Poli(glisidil metakrilat-ko-hidroksietil metakrilat) kopolimeri p(GMA-ko-HEMA)	Mn ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Zn ²⁺ Cr ⁶⁺ Fe ²⁺	27.47 mg/g 85.79 mg/g 35.97 mg/g 30.07 mg/g 59.28 mg/g 7.26 mg/g	Trakulsujaritchok ve ark. 2011
Poli(hidroksamik asit)-poli(amidoksim)	Cu ²⁺	3.20 mmol/g	Lutfor ve Mashitah 2011
Glisidil metakrilat-N,N'-metilen bis-akrilamid (GMA-MBA) kopolimeri	Cu ²⁺ Hg ²⁺	1.95 mmol/g 2.38 mmol/g	Donia ve ark. 2011
Poli(etilenglikoldimetakrilat-viniltriazol) [poly(EGDMA-VTAZ)]	Cu ²⁺	82.6 µg/g	Kök ve ark. 2011
Poli(vinil alkol)/poli (vinil imidazol) kompleksleştirici membranlar	Hg ²⁺	120 mg/g	Bessbousse ve ark. 2010
Akrilonitril-divinilbenzen kopolimeri	Cr ⁶⁺	83 mg/g	Duranoğlu ve ark. 2010
Poli(etilenglikolmetakrilat-vinil imidazol) kopolimeri (PEGMA-co-VI)	Ni ²⁺ Cr ⁶⁺	45.0 mg/g 108.7 mg/g	Uğuzdoğan ve ark. 2010
Poli(akrilamid-metakrilik asit) kopolimeri P(AAm-co-MA)	Al ³⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺	6.7 mg/g 54.9 mg/g 63.7 mg/g	Rivas ve ark. 2010
Polistiren-dietilenglikol-2-amino-5-metiltiyol-1,3,4-tiyazol (PS-DEG-AMTZ)	Hg ²⁺ Ag ⁺	1.82 mmol/g 1.29 mmol/g	Wang ve ark. 2010
Amidoksim bağlı akrilonitril-metil akrilat kopolimeri	Hg ²⁺ Ag ⁺ Cu ²⁺ Fe ³⁺ Pb ²⁺	2.68 mmol/g 1.35 mmol/g 2.01 mmol/g 0.74 mmol/g 0.06 mmol/g	Liu ve ark. 2010

Tiyol içeren Sulfonamid bağlı divinil benzen-stiren reçine	Hg ²⁺	1.70 mmol/g	Yavuz ve ark. 2009
N,N'-di(karboksümetil)ditiyokarbamat şelatlaştırıcı reçine (PSDC)	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Ni ²⁺	0.58 mmol/g 0.83 mmol/g 0.13 mmol/g	Jing ve ark. 2009
Poli(etilenglikoldimetakrilat-1-vinil-1,2,4-triazol)	Cr ⁶⁺	47.99 mg/g	Kara ve ark. 2009
3-(2-imidazolin-1-il) propil (trietoksilan) bağlı poli(hidroksietil metakrilat) (PHEMA-IMEO)	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Hg ²⁺	14.3 mg/g 61.4 mg/g 34.9 mg/g 180.5 mg/g	Türkmen ve ark. 2009
4-(vinil piridin)/ hidroksietil metakrilat-aşı- tereftalat) fiber poli(etilen	Cr ⁶⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺	81 mg/g 5.2 mg/g 22.6 mg/g	Yiğitoğlu ve Arslan 2009
Poli(glisidil metakrilat-etilen glikol dimetakrilat) kopolimeri poly(GMA-co-EGDMA)	Cu ²⁺	2.80 mmol/g	Sandic ve Nastasovic 2008
Poliamin-poliüre reçinesi	Cu ²⁺	52.35 mg/g	Boysan ve ark. 2008
İminodiasetat ligantı içeren akrilonitril-divinil benzen polimeri	Cu ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺	3.257 mmol/g 2.6 mmol/g 2.809 mmol/g	Dinu ve Dragan 2008
Poli(o-fenilendiamin)	Hg ²⁺ Ag ⁺	394 mg/g 169 mg/g	Li ve ark. 2009
Aza taç eter bağlı kitosan	Cu ²⁺ Ni ²⁺	28.75 mg/g 4.63 mg/g	Malkondu ve ark. 2009
Poli(hidroksietil metakrilat-N-metakriloil-(L)-sistein metil ester) (Poly(HEMA-MAC))	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Hg ²⁺ Zn ²⁺	245.8 mg/g 129.2 mg/g 284.0 mg/g 270.2 mg/g 68.2 mg/g	Uzun ve ark. 2008
Poli(vinil piridin-polietilen glikol metakrilat-etilen glikol metakrilat) küreler (poly(VP-PEGMA-EGDMA)	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺ Cr ³⁺	18.25 mg/g 16.50 mg/g 18.23 mg/g 17.38 mg/g	Duran ve ark. 2008
Poli(4-vinilbenzil myo-inositol ortoformat-etilenglikoldimetakrilat)	Fe ³⁺ Ni ²⁺ Cu ²⁺	30.1 mg/g 29.0 mg/g 22.8 mg/g	Iemma ve ark. 2008

Amidoksim bağı poliakrilonitril (PAN-oksım)	Cu ²⁺ Pb ²⁺	52.70 mg/g 263.45 mg/g	Saeed ve ark. 2008
Poli(2-hidroksietil metakrilat-kitosan) (p(HEMA/chitosan))	Hg ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺	0.197 mmol/g 0.063 mmol/g 0.179 mmol/g	Bayramoğlu ve ark. 2007
2-benzotiyazolilasetat içeren poli(stiren-divinilbenzen)	Cd ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺	1.03 mmol/g 5.68 mmol/g 1.55 mmol/g	Meesri ve ark. 2007
Poli[akrilamid-N-vinil pirolidon-3-(2-hidroksietil karbomil) akrilik asit] ((poly[AAM/NVP/HECA])	Cu ²⁺ Ni ²⁺	37.52 mg/g 44.11 mg/g	Dadhaniya ve ark. 2006
Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Fe ³⁺ Cr ³⁺	1.65 mmol/g 0.92 mmol/g 2.24 mmol/g 2.84 mmol/g	Zu ve ark. 2007
Melamin-formaldehit-nitrolotriasetik asit şelatlaştırıcı jel reçine (MF-NTA)	Cu ²⁺	18.6 mg/g	Baraka ve ark. 2007
Poli(vinil pirolidon-akrilik asit) kopolimeri	Fe ³⁺ Cu ²⁺ Mn ²⁺	36 mg/g 23 mg/g 14 mg/g	Shawky ve ark. 2006
Poli(etilen tereftalat)-aşı-itakonik asit/akrilamid fiber	Cu ²⁺ Ni ²⁺ Co ²⁺	7.73 mg/g 13.79 mg/g 14.81 mg/g	Coşkun ve ark. 2006
Poli(Hidroksietil metakrilat-N-metakriloil-(L)-alanin) kopolimeri (poly(HEMA-MALA)	Cd ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺	6.4 mg/g 2.0 mg/g 2.9 mg/g 44.5 mg/g	şenel ve ark. 2006
Selüloz-aşı-glisidil metakrilat-imidazol (cellulose-g-GMA-imidazole)	Cu ²⁺	68.49 mg/g	O'Connel ve ark. 2006
Poli(glisidilmetakrilat-divinilbenzen)	Hg ²⁺	0.58 mmol/g	Baba ve ark. 2006
Poli(N-vinil imidazol)	Cu ²⁺ Co ²⁺	3.64 mmol/g 1.72 mmol/g	Pekel ve ark. 2005
1,5,9,13-tetratıyasikloheksadekan-3,11-diol bağlı poli(p-klorometilstiren-etilenglikoldimetakrilat)	Cd ²⁺ Cr ³⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺	4.05 mg/g 5.95 mg/g 2.21 mg/g 2.72 mg/g	Malcı ve ark. 2005
Poli(2-hidroksietil metakrilat-metakriloilamidohistidin) (poly(HEMA-MAH))	Cd ²⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺	8.2 mg/g 31.5 mg/g 23.2 mg/g	Denizli ve ark. 2005

Poli(etilenglikoldimetakrilat-1-vinil imidazol)	Cu ²⁺	452 µmol/g	Osman ve ark. 2005
Poli(N-vinil imidazol)	Cd ²⁺ Pb ²⁺ Cu ²⁺ Co ²⁺	0.06 g/g 0.0207 g/g 0.216 g/g 0.121 g/g	Pekel ve Güven 2004
Poli(etilenglikoldimetakrilat-vinil imidazol)	Cd ²⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺	69.4 mg/g 114.8 mg/g 94.0 mg/g	Kara ve ark. 2004
Divinilbenzen ve stiren bağlı poli(glisidilmetakrilat-iminodiasetik asit)	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Co ²⁺	1.46 mmol/g 1.10 mmol/g 1.02 mmol/g	Chen ve Chen 2004
Amidoksim bağlı poli(N,N'-dipropionitril akrilamid)	Cu ²⁺ UO ₂ ²⁺ Co ²⁺ Pb ²⁺	145 mg/g 243 mg/g 157 mg/g 267 mg/g	Kavaklı ve Güven 2004
Poli(2-hidroksietilmetakrilat-metakriloilamidofenilalanin) [p(HEMA-MAPA)]	Hg ²⁺ Cd ²⁺ As ³⁺ Cr ³⁺	669.4 mg/g 584.4 mg/g 204.1 mg/g 115.2 mg/g	Say ve ark. 2003
Reaktif sarı-2 içeren poli(hidroksietilmetakrilat)/kitosan membran	Pb ²⁺ Hg ²⁺ Cd ²⁺	64.3 mmol/m ² 52.7 mmol/m ² 39.6 mmol/m ²	Bayramoğlu ve ark. 2003
Procion Yeşili H-4G immobilize edilmiş poli(hidroksietilmetakrilat)/kitosan	Cd ²⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺	43.60 mg/g 68.81 mg/g 48.22 mg/g	Genç ve ark. 2003
Stiren-divinilbenzen kopolimeri ile desteklenmiş poliditiyokarbamat	Ni ²⁺ Cu ²⁺ Fe ³⁺ Pb ²⁺	37 mg/g 35 mg/g 29 mg/g 23 mg/g	Roy ve ark. 2003
Poli(etilenimin) bağlı poli(hidroksietilmetakrilat)	Hg ²⁺ Ni ²⁺ Cu ²⁺	1.32 mmol/g 0.34 mmol/g 0.42 mmol/g	Denizli ve ark. 2003
Poli(etilenimin) içeren poli(metilmetakrilat)	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺	3.6 µmol/g 4.6 µmol/g 4.2 µmol/g	Duru ve ark. 2001
Poli(vinil alkol) kaplı sibakron mavi bağlı polipropilen fiber	Cd ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺	18.45 mg/g 1.75 mg/g 5.86 mg/g 3.46 mg/g	Büyüktuncel ve ark. 2001
Ditiyokarbamat bağlı polistiren	Hg ²⁺	0.85 mg/g	Denizli ve ark. 2000

Sibakron mavi F3GA bağlı poli(etilenglikoldimetakrilat-hidroksietilmetakrilat) [F3GA-poly(EGDMA-HEMA)]	Cu ²⁺ Zn ²⁺ Cd ²⁺ Fe ³⁺ Pb ²⁺	0.19 mmol/g 0.34 mmol/g 0.40 mmol/g 0.91 mmol/g 1.05 mmol/g	Denizli ve ark. 1999
Ditizon bağlı poli(etilen glikol dimetakrilat-hidroksietilmetilmetakrilat)	Hg ²⁺	138 mg/g	Salih ve ark. 1998
Procion Red MX-3B bağlı poli(etilen glikol dimetakrilat-hidroksietil metakrilat)	Cu ²⁺	0.36 mg/g	Denizli ve ark. 1998
Etilendiamin bağlı poli(hidroksietilmetakrilat)	Cu ²⁺ Pb ²⁺	5.3 mg/g 136.2 mg/g	Denizli ve ark. 1997
Hekzametilendiamin bağlı poli(hidroksietilmetakrilat)	Cu ²⁺ Pb ²⁺	6.8 mg/g 174.2 mg/g	Denizli ve ark. 1997
Kongo kırmızısı bağlı poli(etilenglikoldimetakrilat-hidroksietilmetakrilat)	Cd ²⁺ Cu ²⁺ Zn ²⁺ Pb ²⁺	18.3 mg/g 2.9 mg/g 53.8 mg/g 165 mg/g	Salih ve ark. 1996

2.6. Manyetik polimerler

Boyutları nanometre ve milimetre ölçeklerinde değişebilen, gözenek yapılarında farklılık gözlenebilen veya gözenek içermeyen, yığın yapılarında hazırlanabilen manyetik özelliğe sahip polimerlerdir. Manyetik polimerleri hazırlamak için kullanılan yöntemler; emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, dağıtma fazında jelleşme ve çapraz bağlama teknikleridir. Emülsiyon polimerizasyonu ile 1 mm'den küçük polimer mikroküreler elde edilebiliyorken süspansiyon polimerizasyonu ile 10µm'den 100 mm'ye kadar değişen boyutlarda, dağıtma fazında jelleşme ve çapraz bağlama yöntemiyle de 0.1 µm - 300 µm boyut aralıklarında mikroküreler elde edilebilmektedir. Seçici ayırma ve iyi kütle aktarımı özelliklerinden ötürü enzim immobilizasyon ve saflaştırma amaçlı işlemlerde sıkça kullanılmakta olan manyetik kompozitler, atık su arıtımı, protein saflaştırma, immünotest, manyetik rezonans görüntüleme, hücre etiketleme ve ilaç hedeflemesi gibi alanlarda da kullanımı yaygındır. (Öztürk ve ark. 2010, Zhang ve ark. 2009)

Küçük ölçekli uygulamalarda kullanılan manyetik polimerler katalizörlerin geri kazanımında hızlı ve kolay ayırma sağlayabilmektedir. Diğer taşıyıcı polimerlerin kullanılması çok basamaklı işlemlerle gerçekleştiğinden dolayı endüstriyel uygulamalarda da manyetik özelliklere sahip olan malzemeler tercih edilmektedir. Manyetik özelliklere sahip olan malzemelerin kullanılmasının bir başka avantajı da

küçük partiküllerden kaynaklanan dezavantajları yok etmesidir. 1970'lerin ortalarından bu yana, manyetik polimerler, in vitro hücre ayırması, in vivo ilaç salımı, immünkit, enzim immobilizasyonu, protein adsorpsiyonu, nükleik asit ekstraksiyonu gibi biyoteknoloji ve tıp uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu alanlarda kullanılmasındaki en önemli etmen, manyetik polimerlerin zayıf manyetik alana karşı reaksiyonudur. Yüksek manyetik yoğunluğa doğru hareketlerinden dolayı ilaç hedefleme ve biyoayırma amaçlarıyla kullanılabilirler. Manyetik polimerlerin, manyetik ayırma özellikleri nedeniyle adsorpsiyon ve ayırma işlemlerinin adımlarını kısaltmada etkin olmaktadır. (Öztürk ve ark. 2010) Manyetik olarak stabilize edilmiş yatakların kullanılması dolgu yataklarda görülen kromatografik ayırma ile ilgili problemleri çözmektedir. Manyetik özelliğin eklenmesiyle akışkan yatakların basınç düşmesinin az olması ve yüksek akış hızına tolerans özellikleri ile sabit yatakların yüksek kütle aktarım hızı ve akışkan-katı temasının iyi olması özelliklerinin kombinasyonunu sağlar. Manyetik stabilize edilmiş yataklarda genellikle manyetik polimerler kullanılmaktadır; çünkü sentetik polimerlerin kullanımı polimerlerin tekrarlanan birimlerinde yer alan fonksiyonel grupların istenilen özelliğe göre seçici olacak şekilde hazırlanması mümkün olur. (Uzun ve ark. 2009)

2.6.1. Manyetik polimerlerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi

Maddenin sahip olduğu manyetik özellikler, maddeyi oluşturan atomların manyetizmasına ve bu atomların etkileşimlerine bağlılık gösterir. Atomlardaki elektron ve çekirdek maddelere manyetik moment kazandırır. Manyetik polimerlerin manyetik özelliklerinin belirlenmesinde Elektron Spin Rezonans yöntemi, Titreşken Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometry, VSM) yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. (Öztürk ve ark. 2010, Kabaer 2010)

2.6.1.1. Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM)

Titreşken Örnek Manyetometresi (VSM) kullanılarak, malzemelerin manyetik özelliklerinin ortaya konulmasını sağlayan mıknatıslanma eğrisi (histeresis) elde edilir. İncelenen örnek düzgün manyetik alana konarak titreştirilir. Titreşen bu örnek manyetik akı değişimi oluşturulur ve manyetik akı değişimi sonucunda oluşan indüksiyon elektromotor kuvveti (emk) ölçülür.

Faraday indüksiyon yasasına göre, örnek düzgün manyetik alanda titreştirildiğinde VSM'nin algılayıcı bobininde değişken bir gerilim indüklenir. Bu yasa, emk'nın büyüklüğünün bobin içerisindeki manyetik akının zamanla değişimi ile orantılı olduğunu belirtmektedir.

$$\varepsilon = - N (d\Phi / dt) \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11'deki ε , indüklenen emk, N, manyetik akının geçtiği bobinin sarım sayısı, Φ , manyetik akıyı ifade etmektedir. Manyetik indüksiyon (B), Eşitlik 2.12'de görüldüğü gibidir ve manyetik akı yoğunluğunu belirtmektedir.

$$B = \Phi/A \quad (2.12)$$

Dolayısıyla indüklenen emk,

$$\varepsilon = - N A(dB/dt) \quad (2.13)$$

A, alanı ifade etmek üzere Eşitlik 2.13 ile ifade edilir. Manyetik indüksiyon, manyetik alanla orantılı olduğundan belirli bir elektromotor kuvvetinin indüklenmesi için manyetik akının zamanla değişmesi gerekir. Bu amaçla zamanla değişen manyetik alan uygulamak ya da manyetik alana konan örneği titreştirerek A alanı değiştirilmesi sağlanabilir. Manyetik alanda titreşen örnekte manyetik akı oluşturularak bu manyetik akı değişimi sonucunda indüksiyon elektromotor kuvveti ölçülür. Ölçülen emk büyüklüğü örneğin mıknatıslanması ile orantılı olduğundan yöntem, örneğin mıknatıslanmasını belirlemektedir.

VSM yöntemi ile mıknatıslanmanın doğrudan ölçümü yapılmaktadır. Algılayıcı bobinler arasındaki boşlukta örnek varken ve yokken ölçülen manyetik indüksiyon arasındaki fark hesaplanır ve uygulanan manyetik alana karşı ölçülen manyetik moment değerleri grafiğe geçirilerek analiz edilen maddenin histeresis eğrisi elde edilir. (Kabaer 2010)

2.6.2. Manyetit

Manyetit, Fe_3O_4 kimyasal formülüne sahip, ancak $FeO.Fe_2O_3$ yapısında da bulunan, yeryüzünde bilinen en eski demir oksit bileşimidir. İnsandan bakteriye çok sayıda canlı türünün manyetit üretebildiği bilimsel araştırmalarla belirlenmiştir. Örneğin magnetotaktik bakteri, dünyanın manyetik alanından aldığı hareketle kendi doğal ortamında oksijence zayıf olan alanlara doğru yollar bulabilmesinin nedeni manyetik alanın etkisinden ileri gelir. Yapılan araştırmalarda insan beyninde manyetit kristallerinin olduğu ortaya çıkmıştır. Çevresel uygulamalarda manyetit partiküllerinin etkili bir adsorban olarak kullanımı mevcuttur.

Manyetit siyah renkli, ferromanyetik demir oksittir. 2 veya 3 değerlikli demir içerdiği için diğer demir oksitlerin çoğundan farklıdır. Manyetit çevrede doğal mineral olarak bulunabildiği gibi kimyasal olarak oluşturulabilmektedir. Manyetitin yapısı, oksijen iyonlarının her üç eksen boyunca birbirine karşı gelen pozisyonlarda küp içerisinde düzenli yerleştiği kübik birim hücre merkezi şekil ile ters bir spinel kristal şeklindedir. Birim hücre, 32 O^{2-} anyonu, 16 Fe^{+3} katyonu ve 8 Fe^{+2} katyonları olmak üzere 56

atomdan oluşmaktadır. Fe^{+3} katyonlarının yarısı ve Fe^{+2} katyonlarının hepsi oktahedral olarak düzenlenmiştir. Birim hücre uzunluğu 0,839 nm'dir.

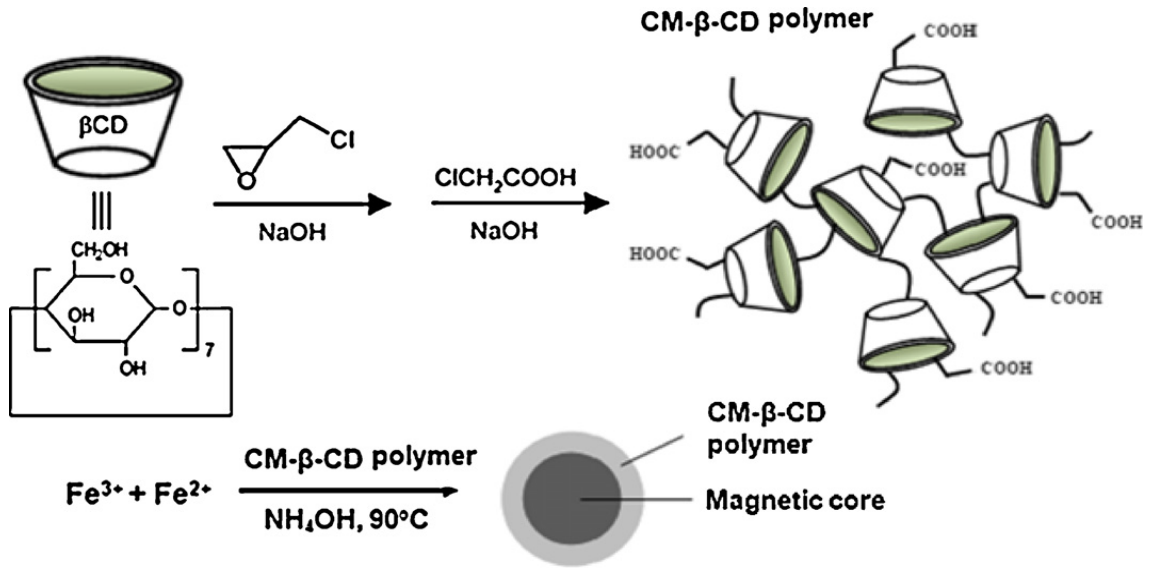
Manyetik yapı, oksijenlerle ayrılmış iki manyetik A ve B alt tabakasından oluşur. Etkileşimler oksijen anyonları ile sağlanır. Bu etkileşimler, A ve B tabakaları arasında spinlerin antiparalel düzenlenmesine neden olur ve A ve B manyetik momentleri eşit değildir ve net manyetik moment vardır. (Türk 2009, Beyaz 2009)

2.6.3. Ağır metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılan manyetik polimer adsorbanlar

Şelatlaştırıcı polimerik adsorbanların ayırma işlemlerinde kullanılmasında en önemli basamak ayırma basamağı olmakla birlikte şelatlaştırıcı polimerik adsorbanların kullanılması, ligandın matrikse kovalent bağlanmasına neden olmaktadır. Bu durumda da ayırma işlemleri için gerekli zaman ve maliyet artmaktadır. (Uzun ve ark. 2009) Adsorbanların manyetik karaktere sahip olması, adsorbanın mıknatıs gibi davranmasına neden olarak ayırma işlemlerini hızlandırmakta ve kolaylaştırmaktadır. Ayrıca manyetik alan kaldırıldığında mıknatıs özelliğinin kaybolması sağlanabilmektedir. Manyetik adsorbanlar genellikle polimerlerden oluşur; çünkü yüzeylerindeki fonksiyonel grupların istenilen özelliğe göre seçilmesi ayırma işlemi yapılacak adsorbata seçici olan bir adsorbanın tasarlanabilmesine olanak sağlar. (Şenel ve ark. 2008)

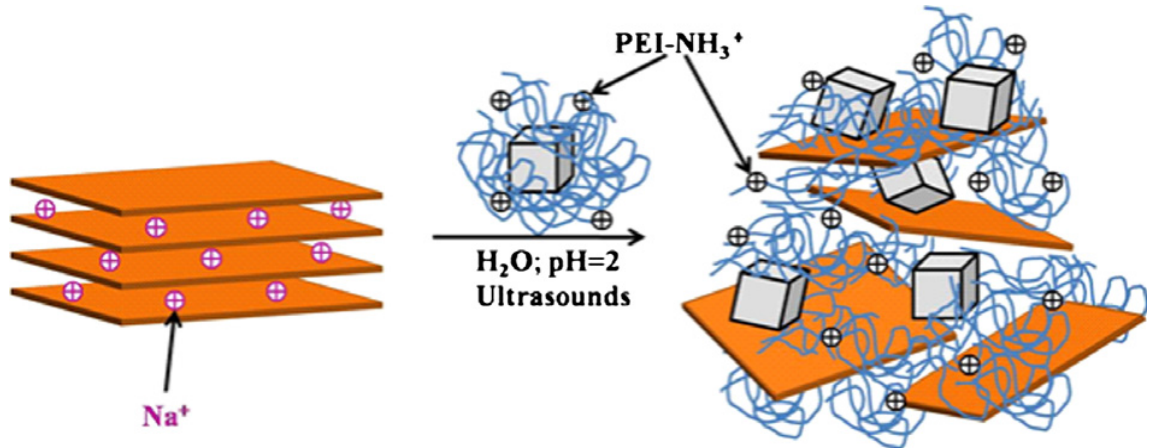
Literatürde ağır metallerin uzaklaştırılmasında çeşitli manyetik polimer adsorbanlar belirtilmiştir.

Badruddozza ve ark. (2013) karboksimetil- β -siklodekstrin (CM- β -CD) polimeri, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ kullanarak kopresipitasyon yöntemiyle manyetik adsorbanları sentezlemişler, Pb(II) iyonu için 64.5 mg/g, Cd(II) iyonu için 27.7 mg/g ve Ni(II) iyonu için 13.2 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Şekil 2.8'de siklodekstrinin polimerleşmesi ve Fe_3O_4 partiküllerine aşılması gösterilmektedir.



Şekil 2.6. CM-β-CD polimerinin Fe₃O₄ partiküllerine aşılmasının şematik gösterimi

Larraza ve ark. (2012), manyetit-polietilenimin-montmorilonit (magnetite-PEI_x-MMT) manyetik adsorbanını Cr(VI) giderilmesi amacıyla kullanmış ve 8.8 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmiştir. Şekil 2.9’da manyetit-PEI_x-MMT adsorbanının hazırlanışı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Manyetit-polietilenimin-montmorilonitin hazırlanmasının şematik gösterimi

Wang ve ark. (2012), manyetik poli(metakrilat-divinilbenzen) mikrokürelere süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezleyip etilendiaminle mikrokürelere yüzeylerini modifiye etmiş, etilendiamin bağlı manyetik poli(metakrilat-divinilbenzen) [poly-(MA-DVB)-NH₂] adsorbanını elde etmiştir. Şekil 2.10’da metakrilat ve divinilbenzen monomerlerinin kullanılmasıyla polimerin sentezlenmesi ve etilendiaminle modifiye edilmesinin tepkimeleri gösterilmektedir.

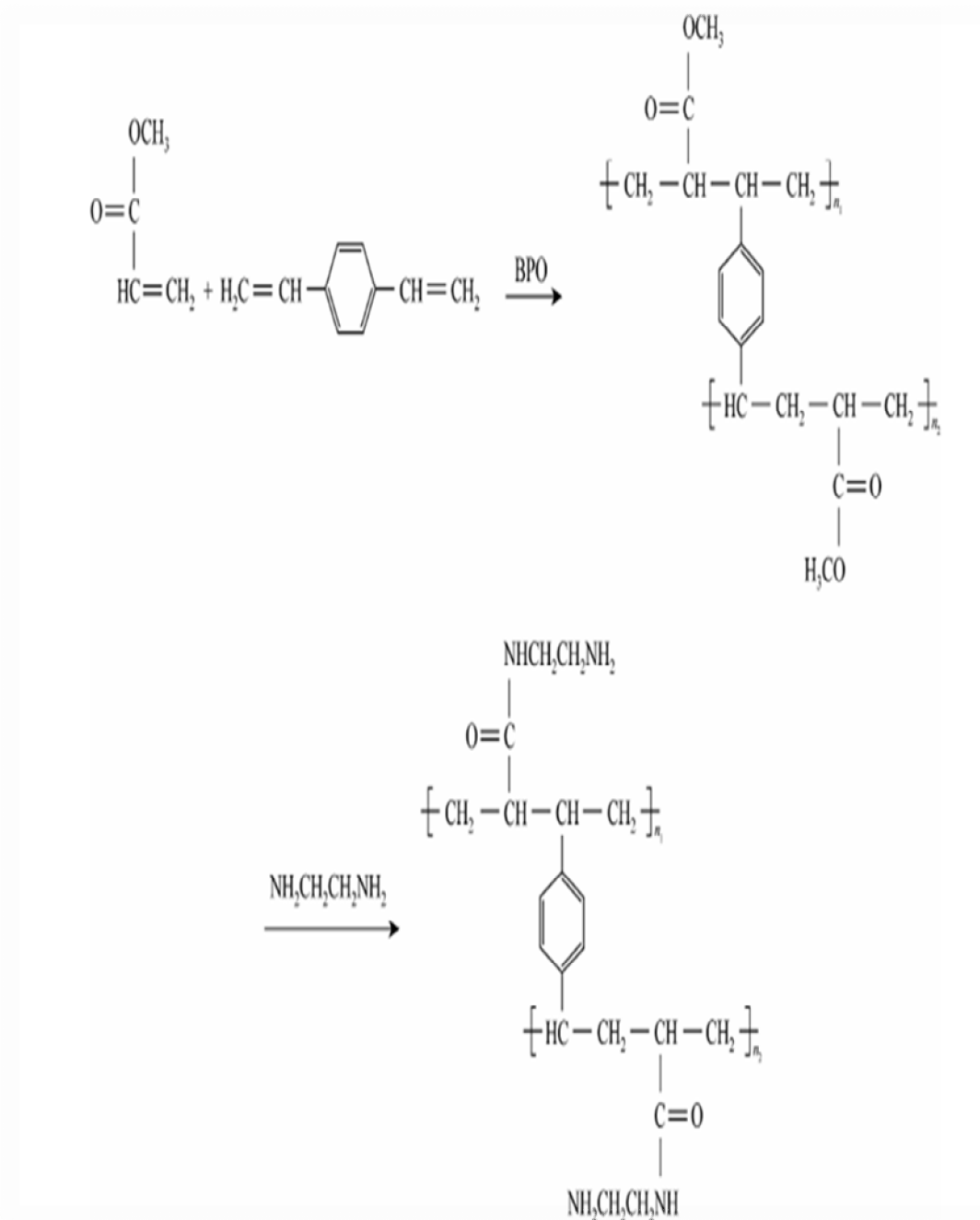
Elde edilen manyetik adsorban, Cr(VI) iyonlarının giderilmesinde kullanılmış ve adsorpsiyon kapasitesi 37,0 mg/g olarak bildirilmiştir. Polimerlere bağlı amin gruplarının Cr(VI) iyonlarıyla etkileşimini Şekil 2.11'deki gibi olduğunu belirtmişlerdir.

Yang-Gang ve ark. (2010) etilendiamin bağlı manyetik polimerler kullanımıyla atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırmak amacıyla yaptığı çalışmada manyetik polimerler, glisidilmetakrilat monomeri, Fe₃O₄, etanol, etilendiamin, poliglikol, metil metakrilat, divinil benzen kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 61,35 mg/g olarak belirtilmiştir. Şekil 2.12'de bu çalışmaya ait manyetik polimerlerin oluşturulması ve fonksiyonlandırılması gösterilmektedir.

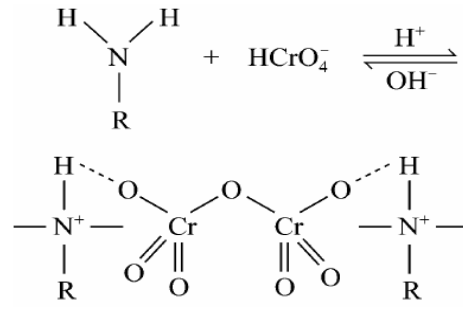
Ağır metallerin giderilmesinde uygulanan adsorpsiyon yönteminde manyetik polimerlerin kullanılması adsorpsiyon işlemlerinin hızlı, maliyeti az, tekrar kullanılabilir, ağır metallerle karşı seçici olmasını sağlamaktadır. Bu amaçla hazırlanan manyetik poli(etilenglikoldimetakrilat-1-vinil-1,2,4- triazol) [m-poli(EGDMA-VTAZ)] kürelerin adsorban olarak kullanıldığı çalışmada (Uzun ve ark. 2009) bakır, kurşun, civa, çinko ve kadmiyum iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri; Hg(II) iyonları için 284.3 mg/g, Pb(II) iyonları için 193.8 mg/g, Cu(II) iyonları için 151.5 mg/g, Cd(II) iyonları için 128.1 mg/g, Zn(II) iyonları için 99.4 mg/g olarak belirtilmiştir.

Tseng ve ark. (2009) süspansiyon polimerizasyonu ile polivinil asetat-iminodiasetik asit (M-PVAC-IDA) manyetik polimer adsorbentini kullanarak Cu(II) iyonlarının etilendiamintetraasetikasit (EDTA) varlığında desorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmalarına göre EDTA-Cu(II) kompleksi oktahedral yapıya olduğundan, kare düzlem yapısındaki M-PVAC-IDA-Cu(II) kompleksinden daha karardır ve Cu(II) iyonlarını ayırmak daha kolay olması nedeniyle M-PVAC-IDA adsorbentlerinin tekrar kullanılabilirliklerini arttırmak amacıyla EDTA kullanarak desorpsiyon işlemlerinin yapılabileceğini önermiştir. Şekil 2.13'te Cu(II) iyonlarının a)EDTA, b) M-PVAC-IDA ile oluşturduğu kompleks yapı gösterilmektedir.

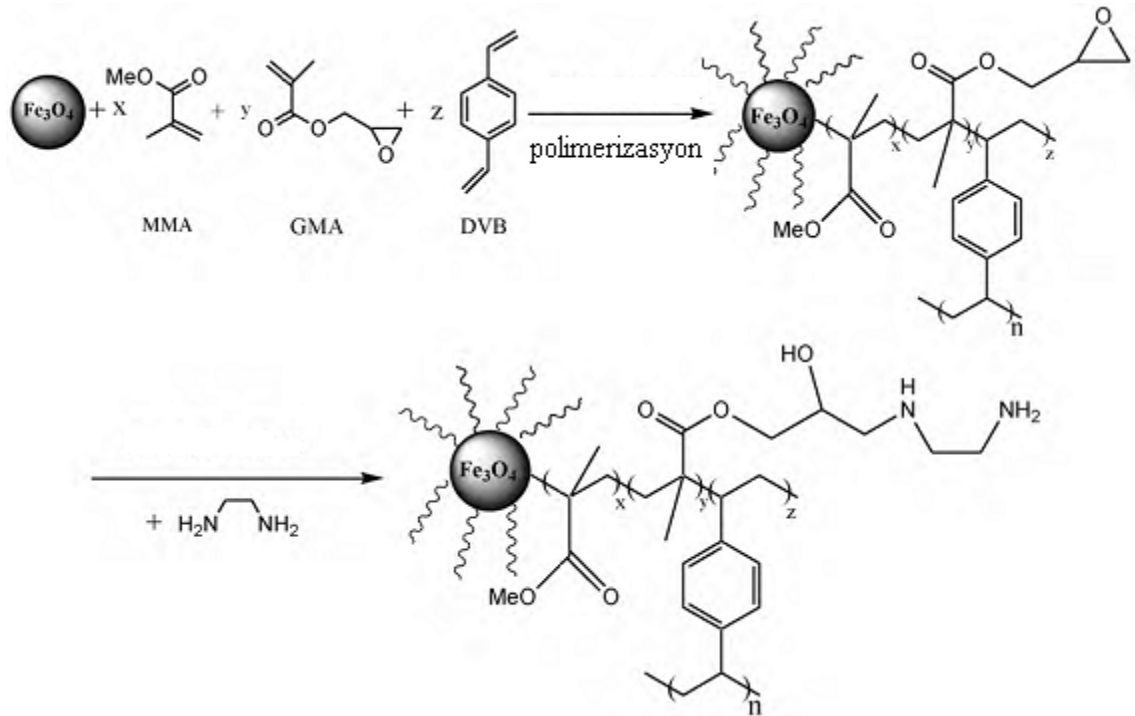
Bayramoğlu ve Arıca (2008) glisidilmetakrilat (GMA), etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ile Fe₃O₄ varlığında süspansiyon polimerizasyonu yöntemini kullanarak manyetik poli(GMA-EGDMA) manyetik polimer küreleri elde etmiştir. Polimerizasyon sonrasında polimer küreleri polietilenimin (PEI) ile kaplayarak Cr(VI) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırma amacıyla kullanmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 137,7 mg/g olarak belirlemiştir.



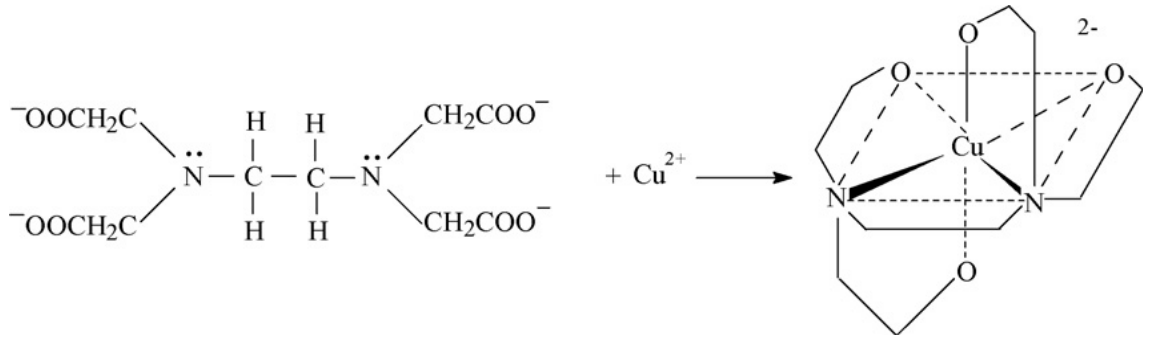
Şekil 2.8. Poli(MA-DVB) mikrokürelerinin sentezi ve modifikasyonu



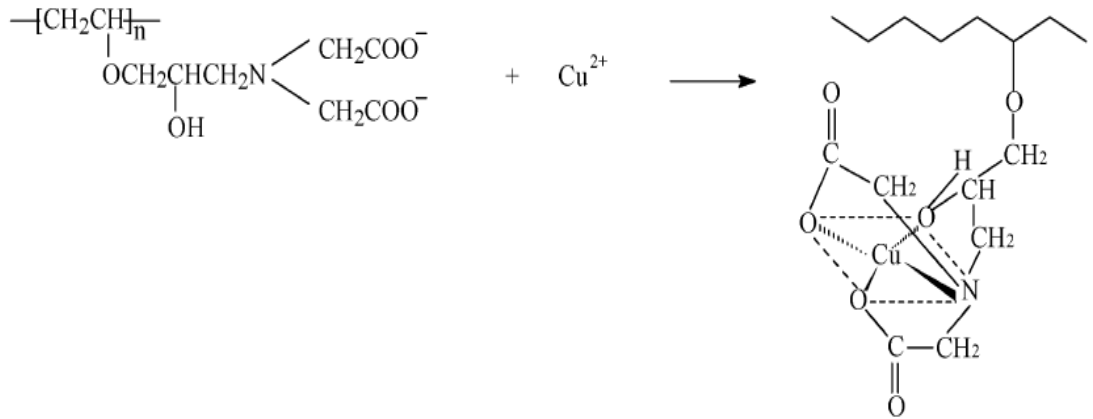
Şekil 2.9. Amin gruplarının Cr(VI) iyonuna bağlanma tepkimesi



Şekil 2.10. Manyetik poli(GMA-MMA-DVB) oluşturulması ve etilendiamin ile fonksiyonlandırılması



(a)



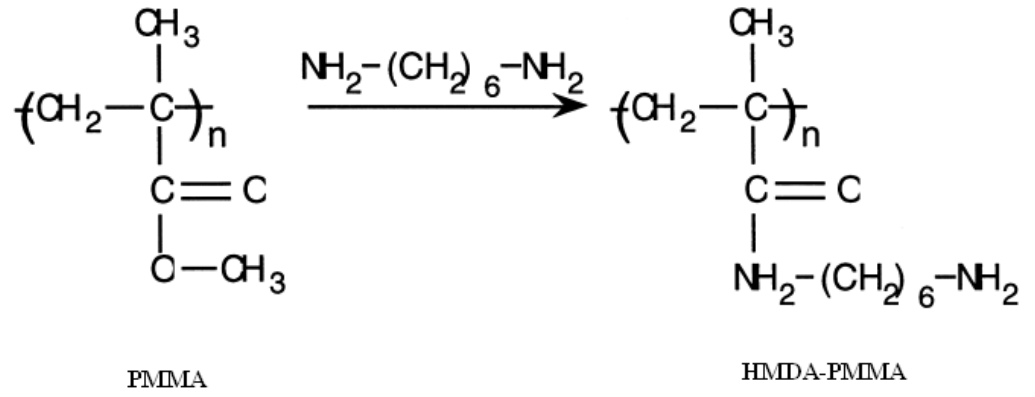
(b)

Şekil 2.11. a) Cu(II) iyonunun EDTA ile tepkimesiyle oluşan oktahedral kompleks yapısının gösterimi b) Cu(II) iyonunun M-PVAC-IDA ile tepkimesiyle oluşan kare düzlem kompleks yapısının gösterimi

Kromatografik sistemlerdeki dolgulu kolonlarda kullanılan rijit ve poröz yapılu kürelerin kullanılması yüksek basınçlardaki difüzyon limitlerini yönlendirerek performansını arttırmaktadır. Manyetik özellikli kürelerin kullanılması ayırma işlemlerini hızlandırmakta ve kütle transferi verimini de arttırmaktadır. Süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiş olan manyetik poli(etilenglikoldimetakrilat-vinil imidazol) [m-poli(EGDMA-VIM)] kürelerinin adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) iyonları için 26,2 mg/g, Zn(II) iyonları için 33,7 mg/g, Cd(II) iyonları için 54,7 mg/g, Pb(II) iyonları için 108,4 mg/g olarak belirlenmiştir. (Şenel ve ark. 2008)

Chang ve Chen'in çalışmasında (2005) Fe₃O₄ bağlı monodispers kitosan, ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla hazırlanmış manyetik özellikli nanoadsorban olarak geliştirilmiştir. Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılması sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) iyonları için 21.5 mg/g olarak belirlenmiştir.

Denizli ve ark. (2000), heksametilendiamin (HMDA) bağlı manyetik polimetilmetakrilat (PMMA) mikrokürelere sentezlemiş ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırma işlemlerinde kullanılan HMDA bağlı mPMMA ve mPMMA mikrokürelere adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmıştır. HMDA bağlı olmayan manyetik PMMA mikrokürelere Pb(II) iyonu adsorpsiyonu 4,2 µmol/g kadar azken, HMDA bağlı manyetik PMMA mikrokürelere maksimum adsorpsiyon kapasitesi 128 µmol/g'dır. Şekil 2.14'te PMMA kürelere HMDA modifikasyonunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12. PMMA yapısına HMDA bağlanmasının şematik gösterimi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA)	Merck
N-vinil Prolidon (VPO)	Sigma-Aldrich
2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN)	Merck
Poli (vinil alkol) (PVA; MA: 72.000, %98 hidrolize edilmiş)	Merck
Manyetit (Fe_3O_4 , 20-30 nm çapında)	Sigma-Aldrich
Toluen (C_7H_9)	Merck
Etil Alkol (C_2H_5OH)	Merck
Nitrik Asit (HNO_3)	Merck
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck
Potasyum Dikromat ($K_2Cr_2O_7$)	Merck
Bakır Sülfatpentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	Merck
Civa Klorür ($HgCl_2$)	Carlo Erba Reagent

3.2. Yöntem

3.2.1. Manyetik-poli(etilenglikoldimetakrilat-n-vinil pirolidon) [m-poli(EG-VPO)] mikrokürelerin sentezi

M-poli(EG-VPO) mikroküreleri, N-vinil pirolidon (VPO) ve etilenglikoldimetakrilat (EG) monomerlerinin süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilmiştir. M-poli(EG-VPO) kürelerinin sentezinde kullanılan bu yöntemde bir dispersiyon fazı, bir de organik faz yer almaktadır. Dispersiyon fazı; 50 ml saf suda PVA stabilizöründen 0,2 gramının karıştırıcı ısıtıcıda çözünmesiyle oluşturulmuştur. Organik faz ise; 0,1 g başlatıcı AIBN 10 mL gözenek yapıcı toluende 5 dakika karıştırılarak çözünmesi sağlanıp 5,0 mL çapraz bağlayıcı EG ve 3,4 mL VPO monomeri eklenip homojen faz elde edilinceye kadar karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. 65°C sabit sıcaklıkta, kapalı silindirik pyrex camdan yapılmış polimerizasyon reaktöründe (Electromantle Ceketli Isıtıcı, İngiltere) manyetik karıştırıcı yardımıyla sistem karıştırılarak sırasıyla dispersiyon fazı, 1,0 g manyetit, organik faz eklenerek karıştırılmıştır. Polimerizasyon, 65°C sıcaklıkta 4 saat, 75°C sıcaklıkta 2 saat 600 rpm karıştırma hızında sürdürülmüştür. Belirtilen süre sonrasında dispersiyon fazı dekante edilmiştir. Elde edilen polimer mikroküreleri, su ve etil alkol karışımında bir gün bekletilmiştir. Sıvı karışım dekante edilip tepkimeye girmeyen monomer veya çözücünün uzaklaştırılması amacıyla polimer mikroküreleri su ve etil alkolle yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra da polimer mikroküreleri süzülüp

vakum etüvünde 70°C sıcaklıkta 48 saat süre ile kurutulmuştur. Çizelge 3.1, m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin polimerizasyon reçetesi ve koşullarını göstermektedir.

Çizelge 3.1. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin polimerizasyon reçetesi ve koşulları

Sulu Dispersiyon Fazı		Organik Faz
Saf Su: 50 mL PVA: 0.20 g		EG: 2,9 mL VPO: 4,2 mL Toluen: 10 mL AIBN: 0.10 g
İki faz arasına 1.0 g manyetit		
Polimerizasyon Koşulları		
Reaktör Hacmi	Karıştırma Hızı	Sıcaklık ve Zaman
100 mL	600 rpm	65°C'de 4 saat 75°C'de 2 saat

3.2.2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin karakterizasyonu

3.2.2.1. Elementel Analiz

m-poli(EG-VPO) mikrokürelerindeki VPO miktarını belirlemek amacıyla elementel analiz kullanılmıştır. (Leco Elementel Analizör, CHNS-932, ABD). M-poli(EG-VPO) mikroküreler cihaza yerleştirildikten sonra yakma işlemi sonucunda polimer örneğindeki karbon, hidrojen ve azot miktarları belirlenmiştir.

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

M-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin ortalama boyu ve boyut dağılımı elek seti ve elek sallama makinesi kullanılarak belirlenmiştir. (AS200, Retsch Gmb & Co., KG, Haan, Almanya).

M-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin ortalama boyları N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm tekniği ile incelenmiştir. Mikrokürelerin spesifik yüzey alanı, polimer mikroküreler kuru halde iken çok nokta Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile belirlenmiştir. (Quantachrome, Autosorb-6, ABD). Bir gram mikroküredeki gözeneklerin toplam hacmi (toplam gözenek hacmi) ortalama gözenek çapı BJH (Barret-Joyner-Halenda) modeli ile tespit edilmiştir.

3.2.2.3. Yüzey morfolojisi analizi

M-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin yüzey yapısı, yüksek büyütme sağlaması nedeniyle taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Evo 40, Cambridge, İngiltere) ile incelenmiştir. İlk adımda mikroküreler, iletken bir yapıştırıcı yardımıyla SEM plakası üzerine tutturulmuş, sonra, mikrokürelerin yüzeyi vakum altında 200 Å kalınlığında metalik altın ile kaplanarak iletken hale gelmesi sağlanmış ve örnek SEM örnek yuvasına yerleştirilerek fotoğrafları çekilmiştir.

3.2.2.4. Manyetizma analizi

M-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin manyetik özelliklerinin belirlenmesinde VSM yöntemi kullanılmıştır. (Cryogenic Limited PPMS)M-poli(EG-VPO) mikroküreleri düzgün manyetik alan altında titreştirilerek histeresis eğrisi elde edilmiştir.

3.2.2.5. Şişme Testi

Kapaklı 100 mL hacmindeki bir şişeye başlangıçta kuru olan 1,0 g polimer örneği konulup üzerine 50 mL saf su ilave edilmiş ve 25°C'de 2 saat izotermal su banyosunda bekletilmiştir. Örnek, mavi bant süzgeç kağıdıyla süzölmüş ve tartılmıştır. Su ile şişmiş polimer mikrokürelerin de tartımı yapılmış ve şişme kapasiteleri Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

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

m_1 ; mikrokürelerin kuru ağırlığı, m_2 ; mikrokürelerin şişme sonrasındaki ağırlığını ifade etmektedir.

3.2.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin ağır metal iyonu adsorpsiyon koşullarının incelenmesi

M-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin sulu çözeltilerden ağır metal uzaklaştırma özellikleri araştırmasında Cr(VI), Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH'ın, başlangıç ağır metal iyonu derişiminin, sıcaklığın, temas süresinin adsorpsiyon işlemlerine etkisi incelenmiştir.

3.2.3.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Yapılan deneylerde, Cr(VI) iyonunun sulu çözeltilerinin hazırlanması için $K_2Cr_2O_7$ katısı, Cu(II) iyonlarının sulu çözeltilerinin hazırlanması için $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ katısı, Hg(II) iyonlarının sulu çözeltilerinin hazırlanması için $HgCl_2$ katısı kullanılmıştır. Spektrofotometre ile yapılan analizler yardımıyla her çözelti için çalışmaların yapılabileceği en uygun derişim belirlenmiştir. Belirlenen bu derişimler; Cu(II) çözeltisi için 1000 ppm, Cr(VI) çözeltisi için 100 ppm, Hg(II) çözeltisi için 400 ppm'dir. Her çözelti belirli bir derişimde hazırlanmış ve diğer daha seyreltik çözeltiler hazırlanırken bu çözeltilerden faydalanarak saf su ile seyreltmeler yapılmıştır. Adsorpsiyona pH etkisinin incelenmesi sonrasında adsorpsiyon miktarının en fazla olduğu pH değerinde belirtilen derişimlerde çözeltiler hazırlanmış ve bu seyreltmeler belirlenen pH değerindeki su ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH değerinin belirlenmesi JENWAY 3010, England Marka pH Metre kullanarak ve pH derişimleri seyreltik HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

3.2.3.2. Cr(VI), Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

Sıcaklık, zaman, adsorban miktarı ve derişim sabit tutularak farklı başlangıç pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır. 100 ppm Cr(VI), 1000 ppm Cu(II) ve 400 ppm Hg(II) çözeltilerinden 50 mL alınıp seyreltik HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılarak pH aralığı Cr(VI) çözeltileri için 2,0 – 6,0 arasında, Cu(II) çözeltileri için 2,0 – 5,0 arasında, Hg(II) çözeltileri için 2,0 – 6,5 arasında olacak şekilde $\pm 0,1$ birim duyarlılıkla ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan 50 mL'lik çözeltilere 0,05 g m-poli(EG-VPO) mikroküreleri eklenmiş, kapaklı erlenlerde oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra mavi bant filtre kağıdı ile süzölmüştür. Adsorpsiyon başlangıcındaki ve sonrasındaki Cr(VI), Cu(II), Hg(II) derişimleri UV-vis spektrofotometresi ile (Shimadzu-2100 UV-vis, Japonya) belirlenmiştir. Hg(II) iyonlarının absorbansının UV-vis spektrofotometresinde belirlenebilmesi için 1,5-difenil karbazidle kompleksleri oluşturularak absorbans ve derişimleri belirlenmiştir. (Senkal ve Yavuz 2007, Gürsel ve ark. 2010). Her pH değerinde iyonların adsorpsiyon miktarı belirlenerek her iyon için optimum pH değeri belirlendi.

3.2.3.3. Cr(VI), Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi

Her bir iyon için adsorpsiyon miktarının en fazla olduğu pH değeri belirlendikten sonra m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin adsorpsiyon işlemlerine başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla her bir iyonun stok çözeltisi belirlenen pH değerinde hazırlanmış ve belirli pH değerindeki saf su ile belirli aralıktaki derişim değerlerinde

çözeltiler elde edebilmek için seyreltme işlemleri yapılmıştır. pH 2,0'ye ayarlı 3000 ppm Cr(VI) stok çözeltisi; 100-3000 ppm derişim aralığında, pH 5,0'e ayarlı 3000 ppm Cu(II) stok çözeltisi; 250-3000 ppm derişim aralığında, pH 6,5'e ayarlı 1000 ppm Hg(II) stok çözeltisi; 100-1000 ppm derişim aralığında değişen derişimlerde hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir metal çözeltisinden 50 mL alınarak 0,05 g m-poli(EG-VPO) mikroküreler eklendi ve kapaklı erlenlerde bulunan çözeltiler ve mikroküreler 24 saat bekletildikten sonra mavi bant filtre kağıdı ile süzölmüştür. Adsorpsiyon başlangıcındaki ve sonrasındaki Cr(VI), Cu(II), Hg(II) derişimleri UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Yüksek derişimlerde absorbensları çok yüksek olan çözeltilerin absorbensı, çözeltilerin oranlı bir şekilde seyreltilmesiyle belirlenmiştir. Bu işlemlerin sonucunda her bir iyon için polimerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

3.2.3.4. Cr(VI), Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi

M-poli(EG-VPO) mikrokürelerine Cr(VI), Cu(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık ve zamanın etkisi 5, 10,15, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300. dakikalarda 4, 25, 45 ve 65°C'de incelenmiştir. Her bir iyonun adsorpsiyon incelemesinde optimum pH ve derişimdeki çözeltilerden 50 mL kapaklı erlenlere alınıp 50 mL suya 0.05 g m-poli(EG-VPO) mikroküreler eklenerek Julabo su banyosunda belirtilen sıcaklıklarda adsorpsiyon işlemleri incelenmiştir. Belirtilen zamanlarda çözeltilerden 5 mL alınmış ve ultrasantrifüj cihazıyla santrifüjlenerek polimer mikrokürelerin çökmesi sağlanmıştır. Polimerlerin uzaklaştırılmış olduğu çözeltilerin ve başlangıç çözeltisinin absorbensları UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Bu verilerden yararlanarak ağır metallerin adsorpsiyon işlemlerinin dengeye ulaştığı zaman belirlenmiştir.

Sıcaklığın ve zamanın adsorpsiyon işlemlerine etkisinin incelenmesi sonucunda m-poli(EG-VPO) polimerine ağır metal iyonlarının adsorpsiyon işlemlerinin yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik bağıntıları türetilerek değerlendirmeleri yapılmıştır.

3.2.3.5. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi

m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin adsorpsiyon kapasiteleri Eşitlik 3.2 yardımıyla belirlenmiştir.

$$Q = [(C_0 - C_e) \times V] / M_p \quad (3.2)$$

Eşitlikte, Q (mg/g); adsorpsiyon kapasitesini, C_0 (mg/L); başlangıçtaki ağır metal iyonu derişimini, C_e (mg/L); adsorpsiyon işlemlerinden sonraki ağır metal iyon derişimini, V (mL) ağır metal çözeltisinin hacmini, M_p (g); m-poli(EG-VPO) polimer mikrokürelerinin miktarını ifade etmektedir.

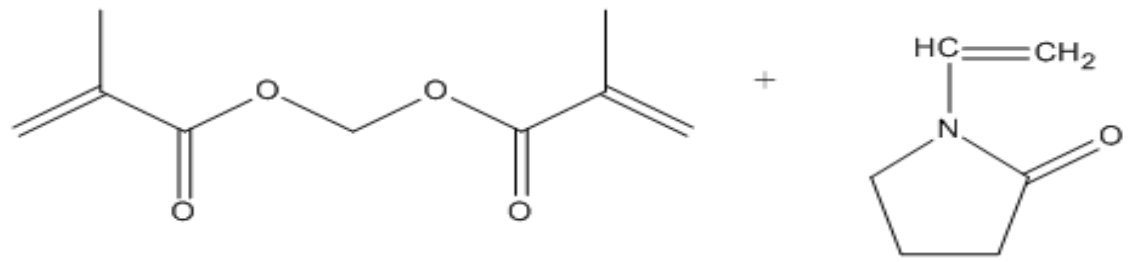
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. m-poli(EG-VPO) mikroküreleri

Şekil 4.1’de sentezlenen m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin fotoğrafı görölmektedir. Polimerler mikrokürelerin gri rengi, içeriğindeki manyetit partiküllerinden kaynaklanmaktadır. Mikrokürelerin sert yapıda olması ise çapraz bağ oranının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle mikroküreler, kolon uygulamalarında oldukça kullanışlıdır.

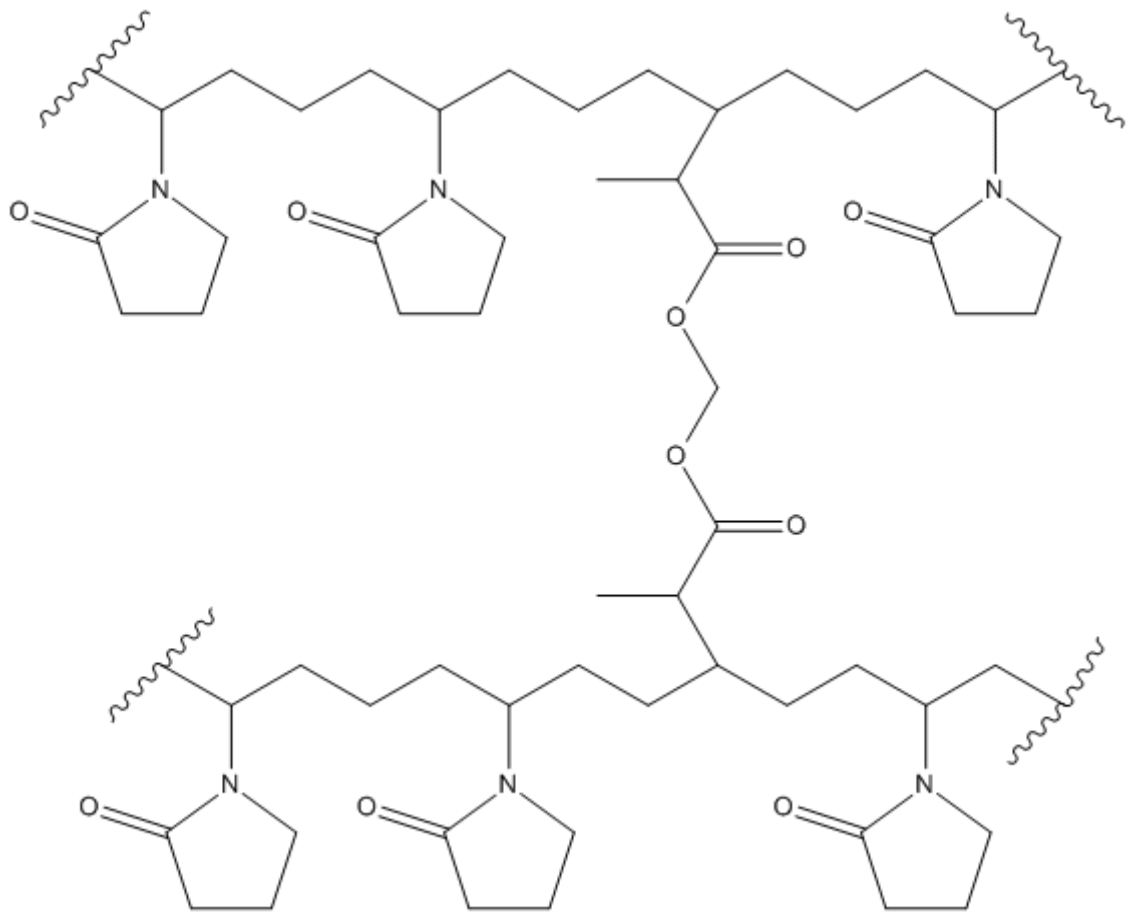


Şekil 4.1. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerin fotoğrafı



Etilenglikoldimetakrilat

N-vinil-2pirolidon

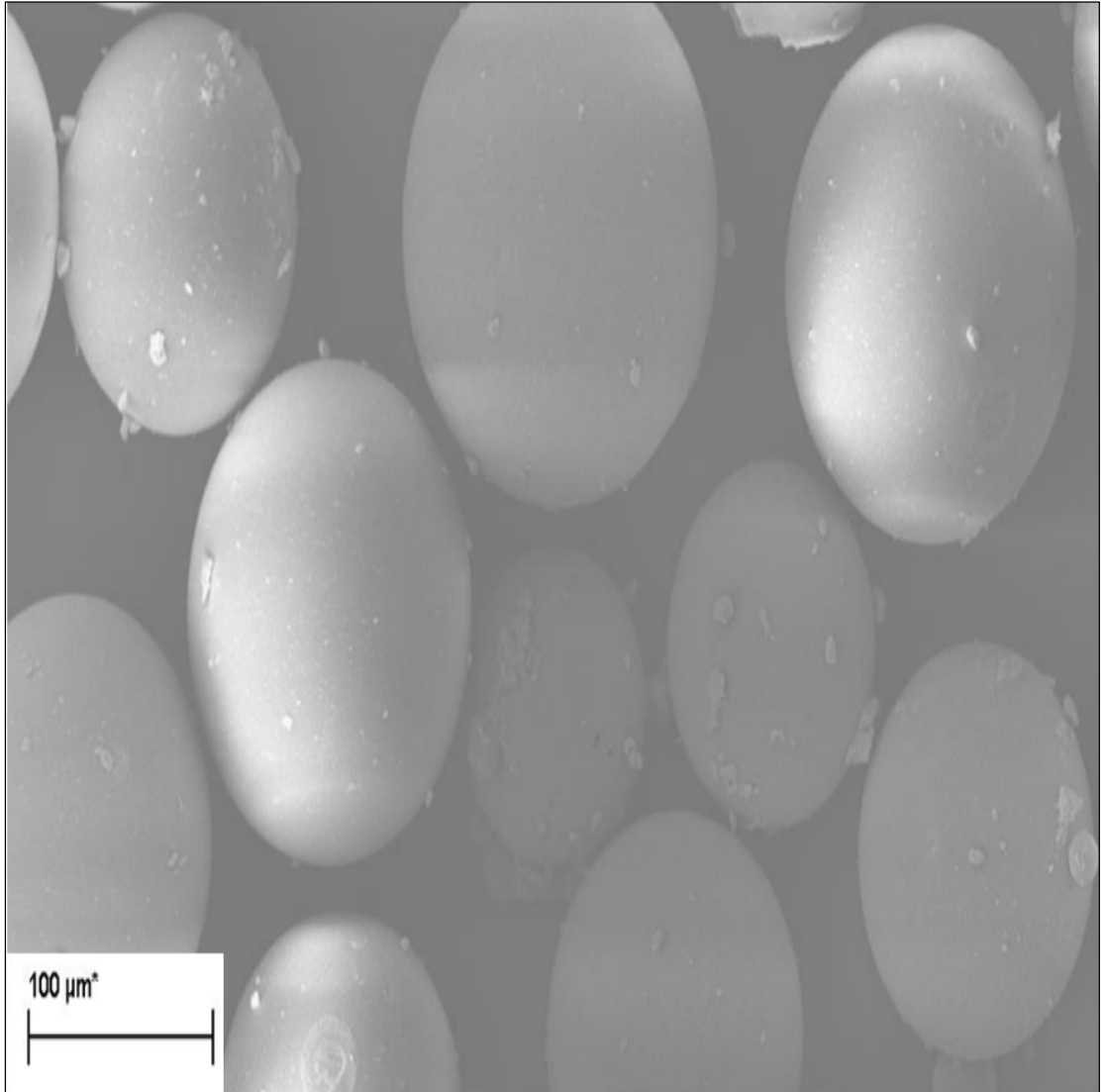


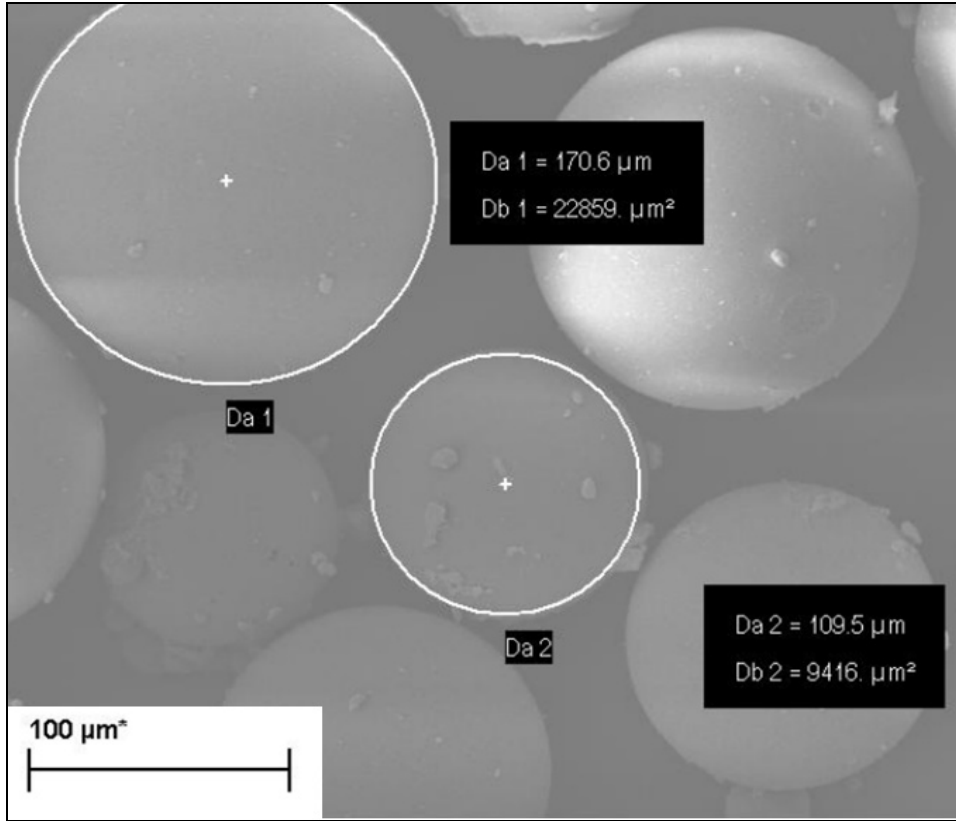
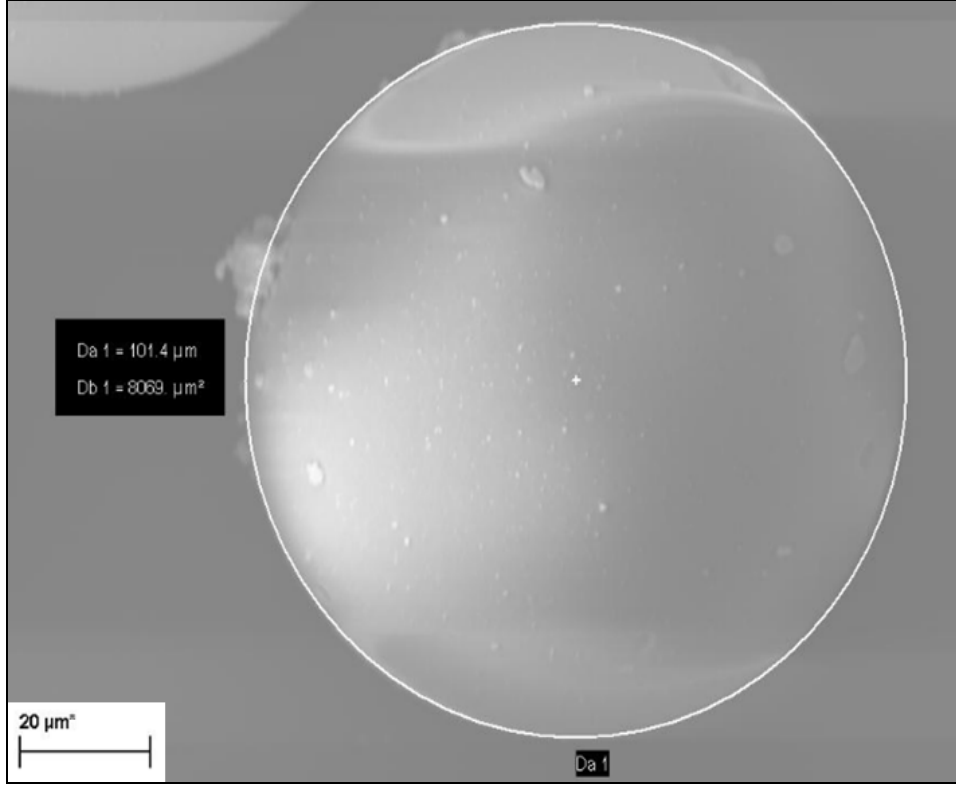
Şekil 4.2. m-poli(EG-VPO) polimerinin kimyasal yapısı

4.2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin karakterizasyonu

4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülendi. Sentezlenen bu mikroküreler için elde edilmiş olan SEM görüntüleri (Şekil 4.3), m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin küresel yapısını göstermektedir.





Şekil 4.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin SEM görüntüleri

4.2.2. Elementel analiz

Sentezlenen m-poli(EG-VPO) mikrokürelerindeki VPO miktarını belirlemek amacıyla yapılan elementel analiz sonucunda karbon yüzdesi %C = 54.71, hidrojen yüzdesi %H = 7.54, azot yüzdesi %N = 3.77 olarak elde edilmiştir. EG ve polimerizasyonda kullanılan diğer maddelerin içeriğinde azot bulunmadığından dolayı elementel analiz sonucunda tespit edilen azot polimer yapısına girmiş olan VPO monomerinden kaynaklanmaktadır.

4.2.3. Şişme Testi

Sentezlenen m-poli(EG-VPO) mikroküreleri çaprazbağlı ve hidrofilik yapıda olduğundan suda çözünmezler; fakat çapraz bağlayıcı miktarına ve ortamın hidrofilikliğine bağlı olarak yapılarına belirli oranda su alırlar. Eşitlik 3.1 yardımıyla mikrokürelerin şişme oranı % 40,19 olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu şişme oranı, mikrokürelerin sert yapısının da gösterdiği gibi polimerlerin çapraz bağ yoğunluğunun fazla olduğu hakkında da bilgi vermektedir.

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

m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin boyut dağılımı standart elekler yardımıyla 53-212 µm aralığında belirlendi. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm testi sonucunda m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin belirlenen spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, gözenek boyutu değerleri Çizelge 4.1’de belirtilmiştir.

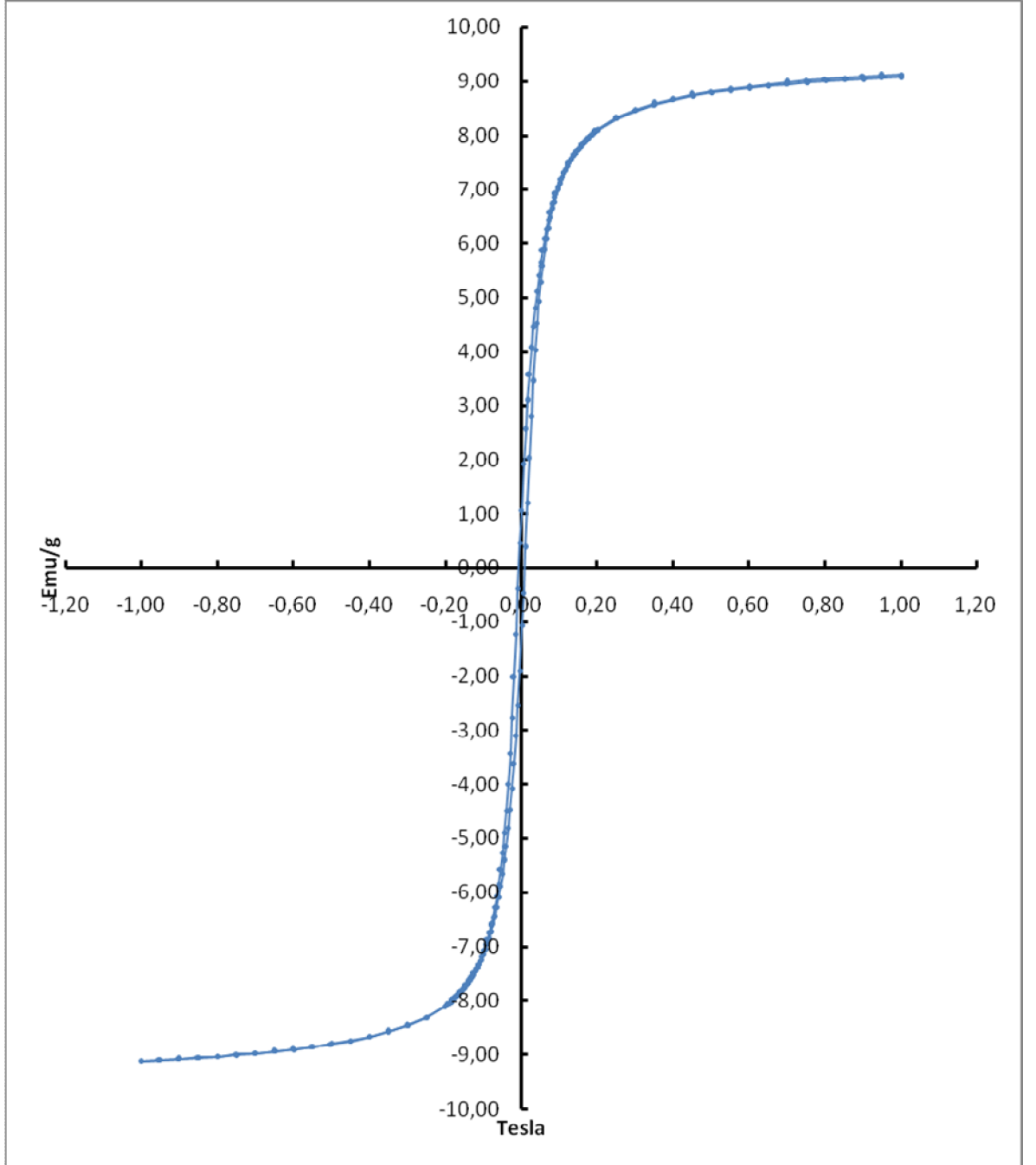
Çizelge 4.1. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin fiziksel özellikleri

m-poli(EG-VPO) mikroküreleri		
Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BJH Gözenek Çapı (nm)
140,7	0,07124-0,6335	1,650-9,464

Yüzey gözenekliliği, polimerin yüzey alanını artırır. Geniş gözenekler kütle transfer direncini azaltır ve metal iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırır. Bu nedenle yüzey alanı arttıkça metal adsorpsiyon kapasitesi artar.

4.2.5. Manyetik özelliklerin belirlenmesi

m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin VSM yöntemi ile elde edilen histeresis eğrisi şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin VSM spektrumu

Histeresis eğrisinden doyum mıknatıslanması değeri $M_s=9,08$ emu/g, kalıcı mıknatıslanma değeri $M_r=1,06$ emu/g, Sıfırlayıcı alan değeri $H_c=0,00118$ T olduğu anlaşılmaktadır.

Manyetik alan ne kadar büyükse manyetik malzeme daha büyük bir manyetik alana sahip olur. Manyetik alan arttırılmaya devam ettirildiğinde manyetik olarak ulaşabileceği en üst noktaya gelir ve daha şiddetli manyetik etki göstermez. Bu noktadaki manyetik akı yoğunluğu değeri doyum mıknatıslanmasıdır. Kalıcı mıknatıslanma değeri manyetik alan kaldırıldığında malzemenin sahip olduğu manyetik etkiyi betimler. Mıknatıslanma kuvveti terslendikçe akının sıfır olduğu noktaya doğru hareket eder. Bu nokta sıfırlayıcı alan olarak isimlendirilir.

Ferromanyetik maddeler, sıfırlayıcı alana göre sert ve yumuşak manyetik maddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Sıfırlayıcı alanı $1,259 \times 10^{-3}$ T değerinden az olan maddeler yumuşak manyetik malzemeler, $1,259 \times 10^{-2}$ T değerinden fazla olan manyetik malzemeler sert manyetik malzemeler sınıfındadır. Bu doğrultuda sentezlenen m-poli(EG-VPO) mikroküreleri yumuşak manyetik malzemeler sınıfında yer almaktadır.

Yumuşak manyetik malzemelerin manyetik özellikleri manyetik alan varlığında etkilidir. Manyetik alan kaldırıldığında manyetik özellik göstermez. Ayırma işlemlerinde kullanılması ise avantajlıdır.

Literatürdeki verilere göre malzemelerin manyetik stabilize edilmiş akışkan yataklarda kullanılabilmesi için manyetik şiddeti 8-20 kG değerleri arasında olmalıdır. VSM sonuçlarından elde edilen manyetik mikrokürelerin manyetik alan şiddeti değeri bu değerlerden az olduğu görülmektedir. (Şenel ve ark. 2008)

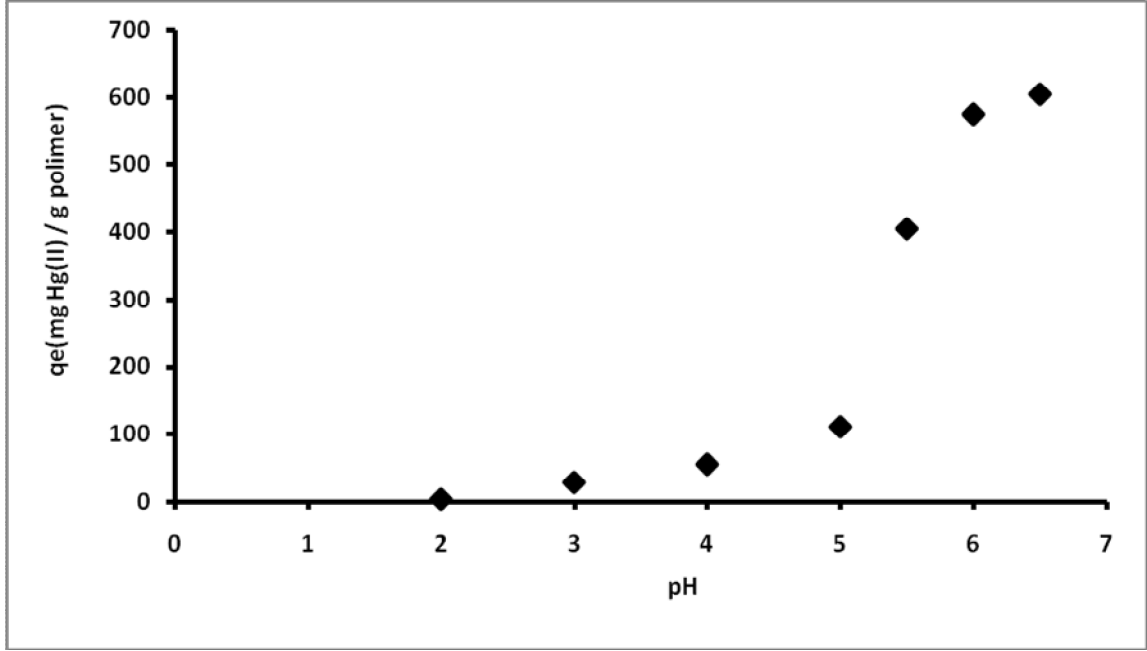
4.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine ağır metal iyonu adsorpsiyonunun incelenmesi

4.3.1. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine Hg(II) iyonu adsorpsiyonu

4.3.1.1. Hg(II) adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

Polimer mikrokürelere adsorbe olan Hg(II) miktarı ile pH arasındaki ilişkiyi gösteren Şekil 4.5'te görüldüğü gibi m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine maksimum Hg(II) iyonu adsorpsiyonu pH 6.5'te olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda adsorbe olan Hg(II) iyonlarının pH etkisinde incelenmesiyle Hg(II) çözeltisinin pH değeri arttıkça birim adsorban başına adsorbe olan Hg(II) miktarının arttığı görülmüştür.

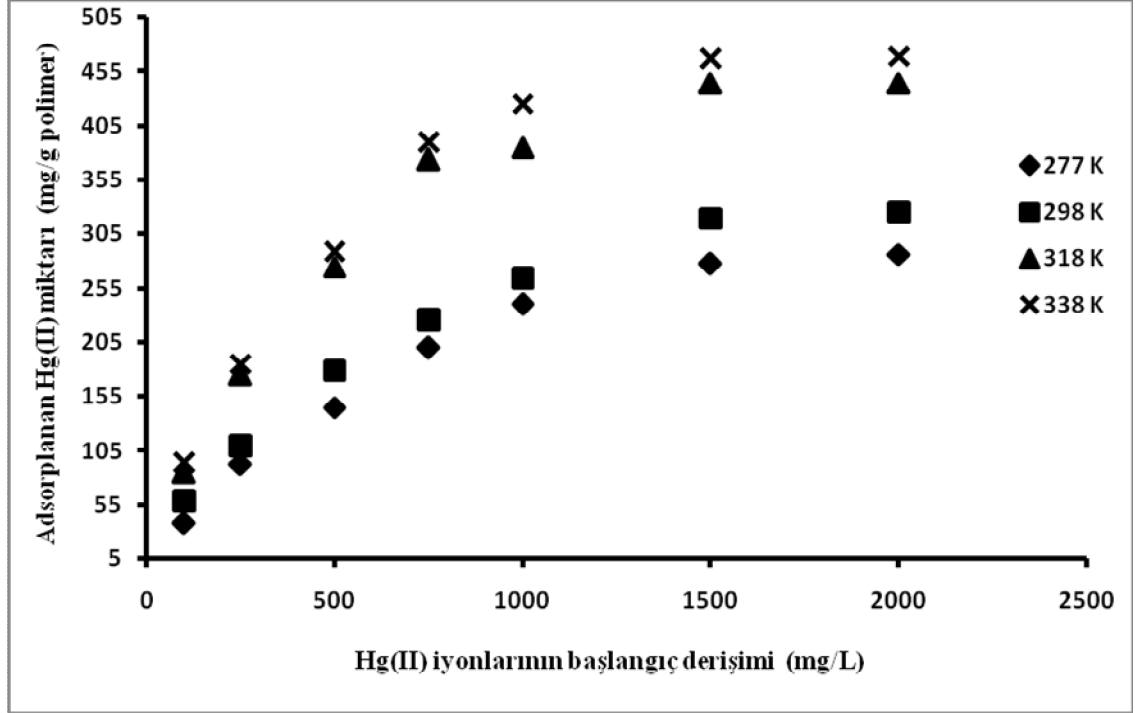
Örneğin; pH değeri 2.0'den 6.5'e çıkarıldığında; birim adsorban başına adsorbe olan Hg(II) miktarı 4,286 mg/g'dan 600,3 mg/g değerine yükselmiştir.



Şekil 4.5. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) adsorpsiyonuna pH etkisi

4.3.1.2. Hg(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisinin incelenmesi

Şekil 4.6'da Hg(II) iyonu adsorpsiyonu ile başlangıç derişimi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik görülmektedir. Çözeltideki Hg(II) miktarının artmasıyla polimer başına adsorplanan Hg(II) miktarı önce artmakta mg/L derişiminde doygunluğa ulaşmaktadır ve daha yüksek derişimlerde adsorpsiyon miktarı artış göstermemektedir. Eğrinin başlangıcındaki kısım Hg(II) iyonları ile m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin arasındaki afiniteyi göstermektedir. Hg(II) iyonu başlangıç derişiminin 100 mg/L'den 2000 mg/L'ye çıkarılmasıyla adsorplanan Hg(II) miktarı 38,01 mg/g'dan, 469,4 mg/g değerine artmıştır.



Şekil 4.6. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

4.3.1.3. Hg(II) adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi

Şekil 4.7’de m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan Hg(II) miktarında artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 4°C’den 65 °C’ye çıkarılmasıyla Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu 6,24 mg/g değerinden 134,0 mg/g değerine artmıştır.

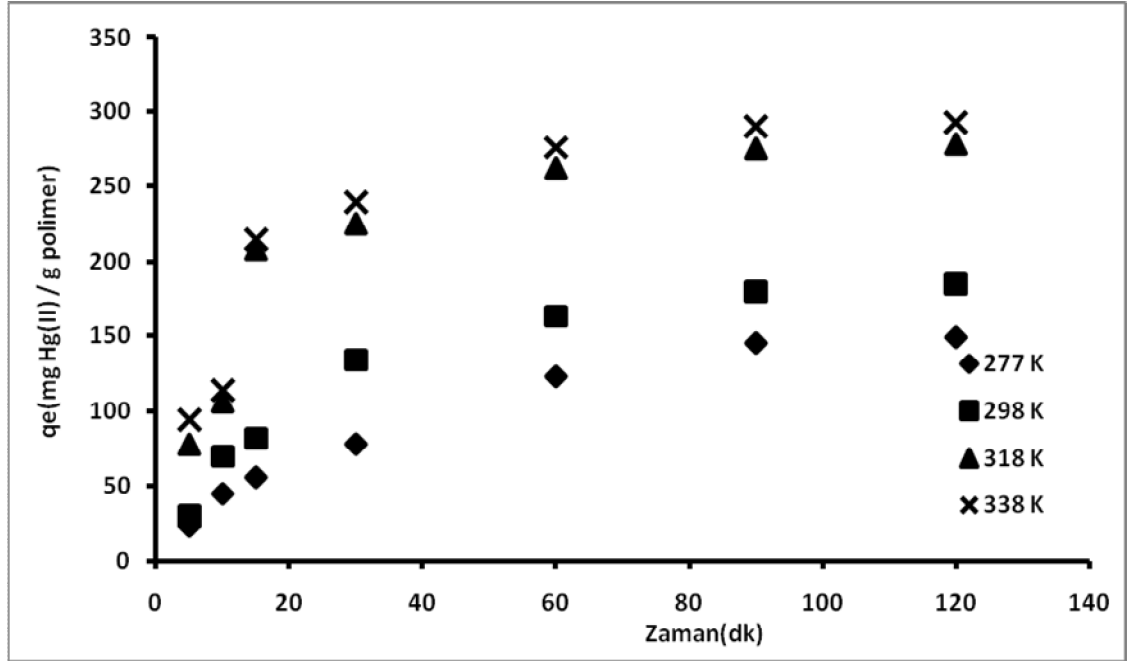
Adsorpsiyona zamanın etkisi incelendiğinde de ilk 90 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu, zaman geçtikçe adsorpsiyon yavaşlayarak 90. dakikada sabitlendiği Şekil 4.7’de görülmektedir.

4.3.2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine Cu(II) iyonu adsorpsiyonu

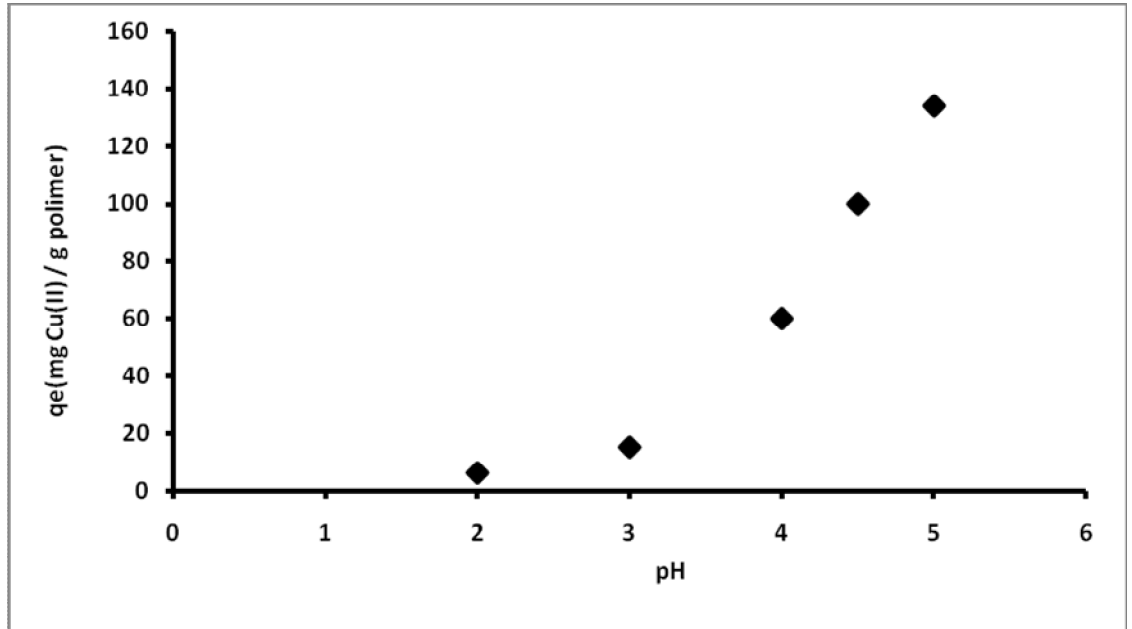
4.3.2.1. Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

m-poli(EG-VPO) mikrokürelere adsorbe olan Cu(II) miktarı ile pH arasındaki ilişkiyi gösteren Şekil 4.8’de görüldüğü gibi polimer mikrokürelere maksimum Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun pH 5.0’te olduğu gözlemlenmiştir. Cu(II) çözeltisinin pH değeri 2,0’den 5.0’e çıkarıldığında; birim adsorban başına adsorbe olan Cu(II) miktarı 2,31 mg/g’dan, 138,2 mg/g değerine yükselmiştir. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere asidik koşullarda Cu(II) iyonlarıyla etkileşimlerinin daha az olduğu görülmektedir. Bu duruma

neden olarak VPO monomerlerinin yapısındaki azotun asidik koşullarda protonlanması nedeniyle Cu(II) iyonlarına ilgisinin değişiyor olması gösterilebilir.



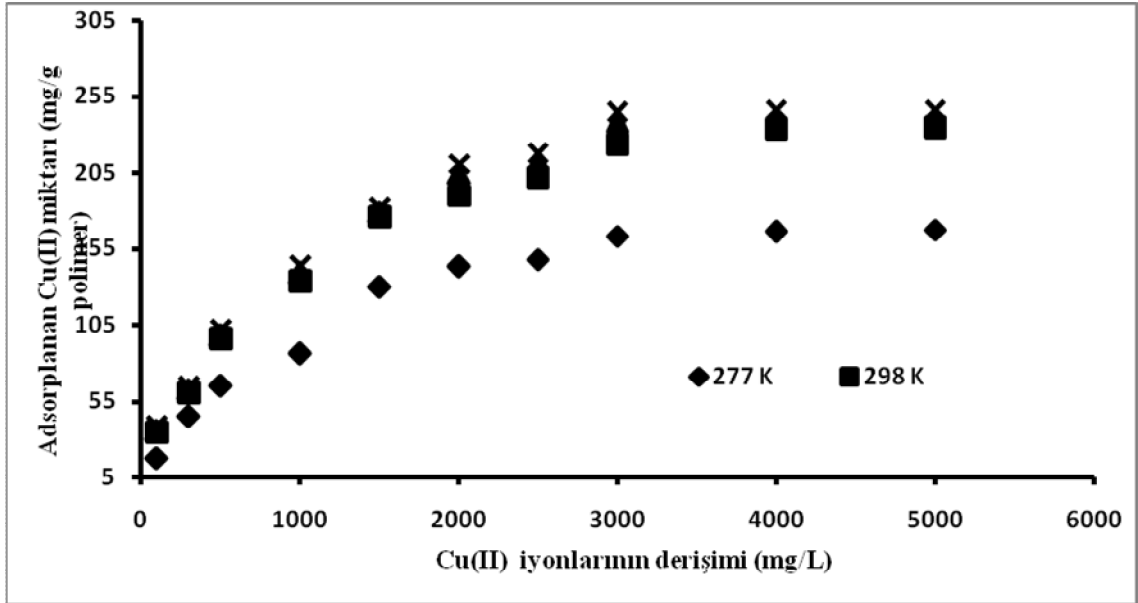
Şekil 4.7. m-poli-(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) adsorpsiyonuna sıcaklık ve zamanın etkisi



Şekil 4.8. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) adsorpsiyonuna pH etkisi

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

Şekil 4.9’da Cu(II) iyonu adsorpsiyonu ile başlangıç derişimi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik görülmektedir. Çözeltideki Cu(II) miktarının artmasıyla birim polimer miktarına adsorplanan Cu(II) miktarı önce artmakta, 3000 mg/L derişiminde doyunluğa ulaşmaktadır ve daha yüksek derişimlerde adsorpsiyon miktarı artış göstermemektedir. Cu(II) iyonu başlangıç derişiminin 100 mg/L’den 3000 mg/L’ye çıkarılmasıyla adsorplanan Hg(II) miktarı 17,21 mg/g’dan, 246,3 mg/g değerine artmıştır.

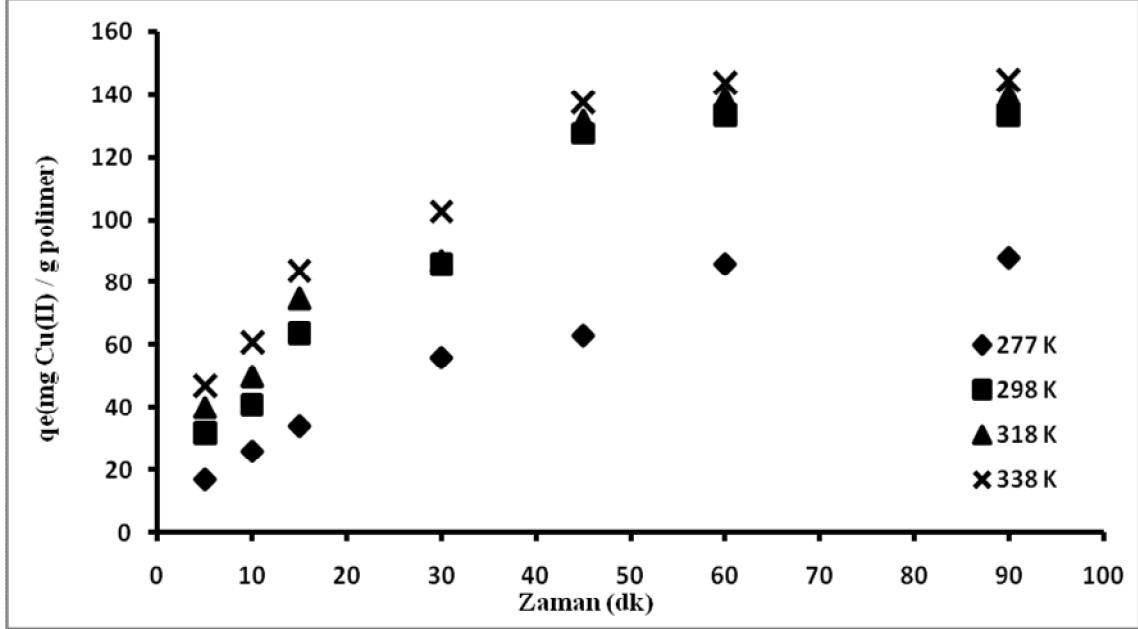


Şekil 4.9. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

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

Şekil 4.10’da m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan Cu(II) miktarında artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 4°C’den 65 °C’ye çıkarılmasıyla Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu 17,20 mg/g değerinden 146,1 mg/g değerine artmıştır. Bu sonuçlara göre Cu(II) iyonlarının polimer mikrokürelere adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir. M-(EG-VPO) mikrokürelerinin N-vinil piroldon grupları tüm sıcaklıklarda bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır. Yüksek sıcaklıklarda bu grupların protonlanma derecesi azaldığından Cu(II) iyonlarının polimerlere bağlanma, dolayısıyla da adsorpsiyon kapasitesi artış göstermektedir.

Adsorpsiyona zamanın etkisi incelendiğinde de ilk 30 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu, zaman geçtikçe adsorpsiyon yavaşlayarak 60. dakikada sabitlendiği Şekil 4.10'da görülmektedir.

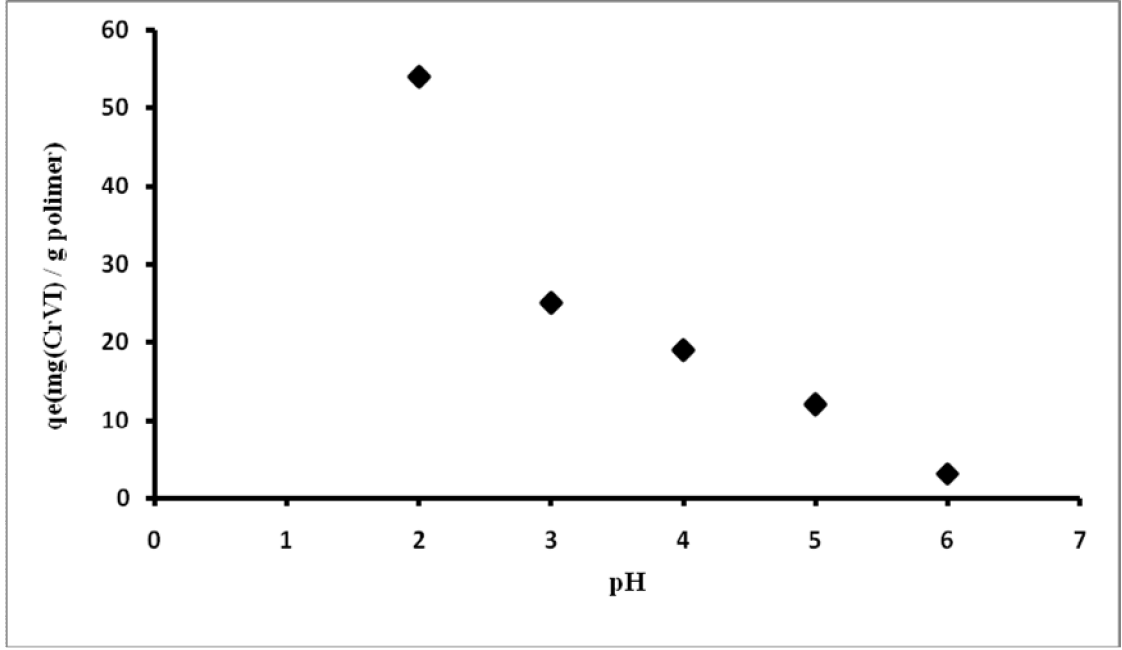


Şekil 4.10. m-poli-(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) adsorpsiyonuna sıcaklık ve zamanın etkisi

4.3.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu

4.3.3.1. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

m-poli(EG-VPO) mikrokürelere adsorbe olan Cr(VI) miktarı ile pH arasındaki ilişkiyi gösteren Şekil 4.11'de görüldüğü gibi polimer mikrokürelere maksimum Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun pH 2.0'de olduğu gözlemlenmiştir. Cr(VI) çözeltisinin pH değeri 2.0'den 6.0'ya çıkarıldığında; birim adsorban başına adsorbe olan Cr(VI) miktarı 54,03 mg/g'dan 3,220 mg/g'a azalmıştır. Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu polimerlerin fonksiyonel gruplarının protonlanmasına bağlılık göstermektedir. Cr(VI) iyonları sulu ortamda anyonik yapıda ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^-) bulunur ve hangi yapıda bulunacağı ortamın pH ve derişimine bağlılık gösterir. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerindeki VPO monomerleri asidik koşullarda pozitif yüklüdür ve negatif yüklü krom türleri arasındaki elektrostatik çekimlere neden olur. Bu nedenle de pH değerlerindeki artış, bu çekimleri negatif yönde etkileyeceğinden Cr(VI) iyonların adsorpsiyonunda azalma gözlemlenmektedir.



Şekil 4.11. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi

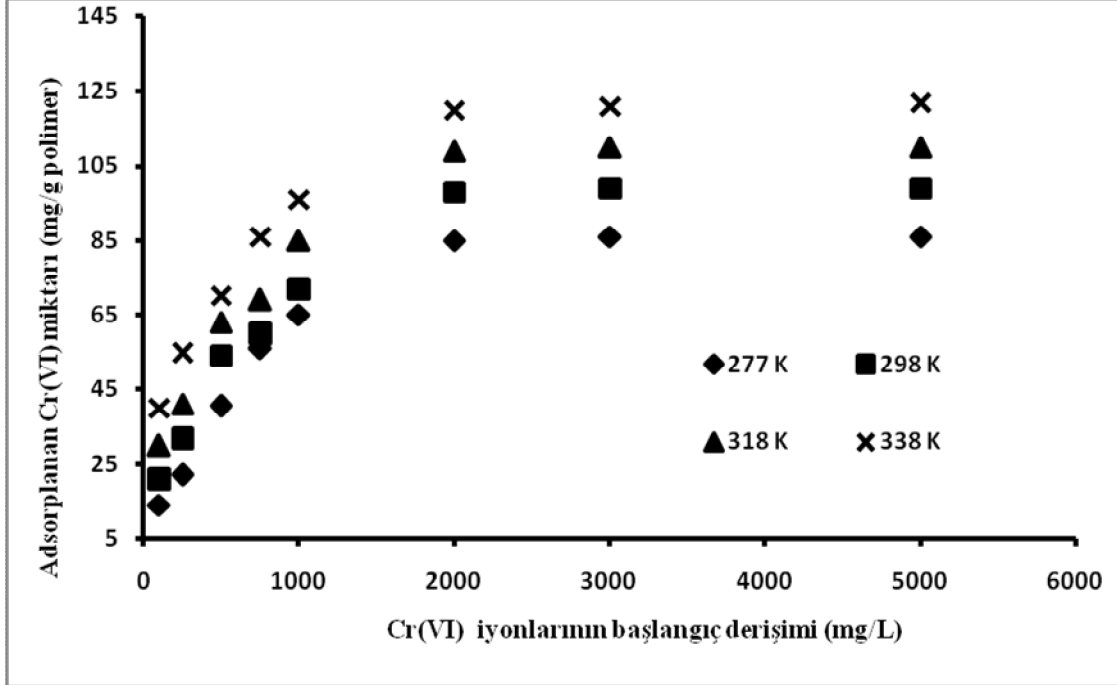
4.3.3.2. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisinin incelenmesi

Şekil 4.12’de Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu ile başlangıç derişimi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik görülmektedir. Çözeltildeki Cr(VI) miktarının artmasıyla birim polimer miktarına adsorplanan Cr(VI) miktarı önce artmakta, 2000 mg/L derişiminde doygunluğa ulaşmaktadır ve daha yüksek derişimlerde adsorpsiyon miktarı artış göstermemektedir. Cr(VI) iyonu başlangıç derişiminin 100 mg/L’den 2000 mg/L’ye çıkarılmasıyla adsorplanan Cr(VI) miktarı 14,78 mg/g’dan, 122,4 mg/g değerine artmıştır.

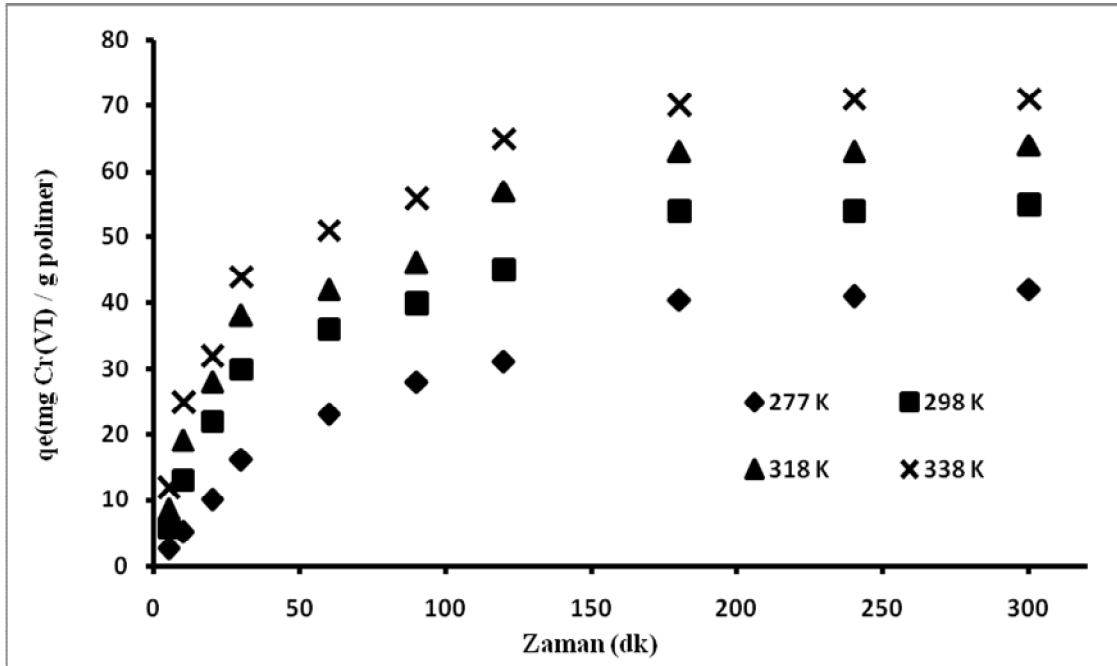
4.3.3.3. Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisinin incelenmesi

Şekil 4.13’te m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan Cr(VI) miktarında artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 4°C’den 65 °C’ye çıkarılmasıyla Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu 2.606 mg/g değerinden 71.00 mg/g değerine artmıştır. M-(EG-VPO) mikrokürelerinin N-vinil piroolidon grupları tüm sıcaklıklarda bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır. Yüksek sıcaklıklarda bu grupların protonlanma derecesi azaldığından Cr(VI) iyonlarının polimerlere bağlanma, dolayısıyla da adsorpsiyon kapasitesi artış göstermektedir. Fakat deneysel çalışmalar Cr(VI) iyonlarının alıkonma zamanı üzerinde sıcaklığın etkisinin az olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyona zamanın etkisi incelendiğinde de ilk 120 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu, zaman geçtikçe adsorpsiyonun yavaşlayarak 180. dakikada sabitlendiği Şekil 4.13'te görülmektedir.



Şekil 4.12. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi



Şekil 4.13. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık ve zamanın etkisi

4.4. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon işlemlerinin deneysel verileri kullanılarak m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin ağır metal iyonu adsorpsiyon kapasitelerinin analiz edilmesi amacıyla Eşitlik 2.2 ve Eşitlik 2.8 yardımıyla Langmuir ve Freundlich izotermeleri çizilip Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri belirlendi. Bu sabitler Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(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	n	R^2
277	1,91	384,6	0,9918	0,208-0,840	3,667	1,629	0,9585
298	2,959	400,0	0,9900	0,145-0,772	10,3	2,048	0,9863
318	8,407	476,2	0,9962	0,056-0,543	33,95	2,667	0,9678
338	10,83	500,0	0,9950	0,044-0,480	58,13	3,326	0,9779

Çizelge 4.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(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	n	R^2
277	1,089	204.1	0,9906	0,155-0,902	1,833	1,780	0,9529
298	1,394	270.3	0,9930	0,125-0,878	5,213	2,127	0,9763
318	1,461	277.8	0,9920	0,120-0,873	5,368	2,121	0,9734
338	1,501	285.7	0,9912	0,118-0,869	6,123	2,183	0,9739

Çizelge 4.4. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) 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	n	R^2
277	1,780	99,01	0,9906	0,101-0,849	1,842	2,048	0,9168
298	2,284	109,9	0,9945	0,081-0,814	4,004	2,471	0,9417
318	2,946	119,0	0,9954	0,064-0,772	7,501	2,961	0,9487
338	3,837	129,9	0,9973	0,050-0,723	13,32	3,602	0,9605

Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'e göre m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunda R^2 değerinin daha yüksek olması nedeniyle Langmuir izotermine uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

4.5. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik deneylerinden elde edilen sonuçlar, yalancı birinci dereceden hız denklemi (Eşitlik 2.5), yalancı ikinci dereceden hız denklemi (Eşitlik 2.6) ve parçacık içi difüzyon denklemi (Eşitlik 2.7) kullanımı ile incelenerek m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri oluşturulmuş ve EK1'de verilmiştir.

4.5.1. Hg(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği

Hg(II) iyonu adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Hg(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Yalancı Birinci Derece Kinetik Model				
Sıcaklık(K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^{-2}$ (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	145,2	38,46	174,8	0,9570
298	179,7	36,85	174,7	0,9941
318	275,0	46,98	221,1	0,9757
338	290,2	46,52	220,9	0,9800
Yalancı İkinci Derece Kinetik Model				
Sıcaklık(K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_2 \times 10^{-3}$ (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	145,2	1,309	200,9	0,9900
298	179,7	1,704	227,3	0,9920
318	275,0	2,387	312,5	0,9929
338	290,2	2,549	322,6	0,9943
Partikül içi Difüzyon Modeli				
Sıcaklık(K)	k_i (g/mg.dk ^{1/2})			R^2
277	14,97			0,9788
298	17,35			0,9210
318	21,74			0,7896
338	22,22			0,8057

Adsorpsiyon işlemlerinin hangi kinetik modele uyduğunu belirlemek amacıyla regresyon katsayısı ve hesaplanan q_e değerlerinden faydalanılır. R^2 değeri 0.99'dan büyükse ve hesaplanan q_e değerleri deneysel verilere yakınsa söz konusu kinetik modelin uygun olduğu belirlenir. Çizelge 4.5'e göre Hg(II) iyonunun adsorpsiyon kinetiği modeli yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uygun olduğu görülmektedir.

4.5.2. Cu(II) iyonu adsorpsiyon kinetiği

Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Yalancı Birinci Derece Kinetik Model				
Sıcaklık(K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^{-2}$ (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	86,21	44,91	109,0	0,9321
298	134,0	66,79	184,4	0,8759
318	139,3	25,51	144,6	0,9285
338	144,1	58,50	108,6	0,7848
Yalancı İkinci Derece Kinetik Model				
Sıcaklık(K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_2 \times 10^{-3}$ (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	86,21	3,460	107,5	0,9902
298	134	3,726	151,5	0,9890
318	139,3	4,019	158,0	0,9926
338	144,1	5,423	158,2	0,9943
Partikül içi Difüzyon Modeli				
Sıcaklık(K)	k_i (g/mg.dk ^{1/2})			R^2
277	6,950			0,8642
298	9,472			0,7675
318	9,431			0,7924
338	8,786			0,7752

Çizelge 4.6'ya göre en yüksek R^2 değeri yalancı ikinci dereceden kinetik model için olduğundan dolayı Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kinetiği modeli yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uygun olduğu görülmektedir.

4.5.2. Cr(VI) iyonu adsorpsiyon kinetiği

Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Yalancı Birinci Derece Kinetik Model				
Sıcaklık(K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^{-2}$ (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	40,5	45,81	45,81	0,9445
298	54,03	44,7	44,7	0,9576
318	63,07	52,16	52,16	0,9266
338	70,21	64,48	64,48	0,965
Yalancı İkinci Derece Kinetik Model				
Sıcaklık(K)	Deneysel q_e (mg/g)	$k_2 \times 10^{-3}$ (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	40,5	56,18	56,18	0,9903
298	54,03	63,26	63,29	0,9952
318	63,07	71,94	71,94	0,9944
338	70,21	78,13	78,13	0,9978
Partikül içi Difüzyon Modeli				
Sıcaklık(K)	k_i (g/mg.dk ^{1/2})			R^2
277	2,378			0,9624
298	3,197			0,9178
318	3,538			0,9011
338	3,755			0,8848

Çizelge 4.7’ye göre en yüksek R^2 değeri yalancı ikinci dereceden kinetik model için olduğundan dolayı Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kinetiği modeli yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uygun olduğu görülmektedir.

4.6. Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunun aktivasyon enerjileri

Adsorpsiyonu incelenen Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğundan Eşitlik 4.3 yardımıyla $\ln k_2$ ’ye karşı $1/T$ değerlerinin grafiği yardımıyla aktivasyon enerjisi belirlenebilmektedir. Bahsi geçen bu grafikler EK2’de verilmiştir.

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

(4.3)

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) ifade etmektedir. Tüm iyonlar için hesaplanan E_a değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun aktivasyon enerjileri

İyonlar	E_a (J/mol)
Hg ²⁺	130,260
Cu ²⁺	76,870
Cr ⁶⁺	156,875

4.7. Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik analizi

Eşitlik 2.’den yararlanarak $\ln K_L$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğiminden ΔH° ve y eksenini kestiği noktadan ΔS° değeri belirlenmiştir. Elde edilen grafikler EK3’te verilmiştir. Grafik yardımıyla hesaplanan değerler Çizelge 4.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. m-poli(EG-VPO) mikroküreleriyle Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan sıcaklıklar için belirlenen ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri

İyonlar	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
Hg ²⁺	23,95	135,3
Cu ²⁺	3,992	50,06
Cr ⁶⁺	9,761	72,71

ΔH° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon işlemlerinin endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon esnasında düzensizliğin artışı göstermektedir.

Çizelge 4.10. m-poli(EG-VPO) mikroküreleriyle ağır metal iyonları adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Gibbs enerjisi değerleri

Sıcaklık (K)	Hg ²⁺ ΔG ^o (kJ/mol)	Cu ²⁺ ΔG ^o (kJ/mol)	Cr ⁶⁺ ΔG ^o (kJ/mol)
277	-13,70	-9,758	-10,43
298	-15,82	-11,11	-11,84
318	-19,64	-11,96	-13,31
338	-21,59	-12,81	-14,83

M-poli(EG-VPO) mikroküreleriyle ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda ΔG^o değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun termodinamik açıdan mümkün olduğunu ve bu işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. poli(EG-VPO) mikroküreleriyle ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda hesaplanan ΔG^o değerleri adsorpsiyonun çoğunlukla fiziksel olduğunu ancak bu fiziksel adsorpsiyonun zayıf bir kimyasal etkiyle güçlendirildiğini göstermektedir.

5. SONUÇ

m-poli(EG-VPO) mikroküreleri; etilen glikol dimetakrilat (EG), N-vinil piroolidon (VPO), başlatıcı 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) ve stabilizör poli(vinil alkol) (PVA) kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir.

m-poli(EG-VPO) mikroküreleri çapraz bağlı ve hidrofilik yapıda olduğu mikrokürelerin su tutma kapasitesiyle % 40,19 olarak belirlenmiştir.

m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı BET yöntemiyle 140,7 m²/g olarak belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı sırasıyla 0,07124-0,6335 cm³/g ve 1,650-9,464 nm aralıklarında bulunmuştur.

m-poli(EG-VPO) mikrokürelerinin elementel analizleri sonuçlarına göre azotun yapıya girmesi, monomerin polimer yapısında var olduğunu bir göstergesidir.

m-poli(EG-VPO) mikroküreleriyle yapılan bu çalışmalarda pH değerleri 2,0-6,0 arasında değiştirilerek adsorpsiyon için optimum pH değerleri Hg(II) için pH 6,5, Cu(II) iyonları için pH 5,0, Cr(VI) iyonları için pH 2,0 olarak belirlenmiş, bu pH değerlerinde Hg(II) iyonları 400 ppm, Cu(II) iyonları 1000 ppm, Cr(VI) iyonları 100 ppm

derişimlerde 65°C’de incelendiğinde adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) için 400 mg/g, 270,3 mg/g, 109,9 mg/g olarak belirlenmiş, kütle bazlı afinite sırası Cu(II)>Cr(VI)>Hg(II) şeklindedir.

Langmuir ve Freundlich izotermi incelenerek m-poli(EG-VPO) mikroküreleriyle Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olduğu belirlenmiştir. m-poli(EG-VPO) mikroküreleri yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağılımı, yüzeyin homojenliği bu modele uygunluğunun bir çıkarımıdır.

Yalancı ikinci mertebeye kinetik model için belirlenen regresyon katsayısının yalancı birinci derece ve partikül içi difüzyon modellerinin regresyon katsayısından daha büyük olması nedeniyle Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyon işlemlerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu göstermektedir.

$\ln K_L$ ve $1/T$ ($1/K$) arasında çizilen grafiklerden ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanarak tüm iyonların adsorpsiyon işlemlerinin 4, 25, 45, 65°C sıcaklıklardaki ΔG° değerleri Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon işlemleri için hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlara göre her bir iyonun adsorpsiyonu endotermik olarak ve kendiliğinden gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışı, ΔG° değerlerini düşürdüğünden, kendiliğinden olma eğilimini arttırmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon sırasında düzensizliğin arttığını göstermektedir.

m-poli(EG-VPO) mikrokürelerin manyetik özellikleri, ağır metal iyonlarını ortamdan ayrılmasını kolaylaştıracak nitelikte manyetikliğe sahip olduğunu gösterdiği için atık su arıtımında adsorban olarak kullanılması avantajlıdır.

KAYNAKLAR

Al Hamouz, O. C. S., Ali, S. A. 2012. Novel Cross-Linked Polyphosphonate for the Removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ from Aqueous Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (43): 14178-14187.

An, F., Gao, B., Dai, X., Wang, M., Wang, X. 2011. Efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution using salicylic acid type chelate adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 956– 962.

Baba, Y., Ohe, K., Kawasaki, Y., Kolev, S. D. 2006. Adsorption of mercury(II) from hydrochloric acid solutions on glycidylmethacrylate–divinylbenzene microspheres containing amino groups, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1158–1164.

Badruddoza, A. Z. M., Shawona, Z. B. Z., Daniela, T. W. J., Hidajat, K., Uddin, M. S. 2013. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater, *Carbohydrate Polymers*, 91, 322– 332.

Bai, L. Hua, H., Fu, W., Wan, J., Cheng, X., Zhuge, L. Xiong, L., Chen, Q. 2011. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, 195: 261-275.

Baraka, A., Hall, P. J., Heslop, M. J. 2007. Melamine–formaldehyde–NTA chelating gel resin: Synthesis, characterization and application for copper(II) ion removal from synthetic wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 140, 86–94.

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

Bayramoğlu, M., Arıca, M. Y., Bektaş, S. 2007. Removal of Cd(II), Hg(II), and Pb(II) Ions from Aqueous Solution Using p(HEMA/Chitosan) Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 106: 169–177.

Baysal, B. 1994. Polimer Kimyası. ODTÜ Basım İşliği, Ankara, s 2-4, 332.

Besbousse, H., Verchere, J. F., Lebrun, L. 2011. Characterisation of metal-complexing membranes prepared by the semi-interpenetrating polymer networks technique. Application to the removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 187, 16– 28.

Besbousse, H., Rhlaou, T., Verchere, J. F., Lebrun, L. 2010. Mercury removal from wastewater using a poly(vinylalcohol)/poly(vinylimidazole) complexing membrane, *Chemical Engineering Journal*, 164, 37–48.

Boysan, F., Şengörür, B., Küçükislamoğlu, M. 2008. Cu(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Poliamin-Poliüre Reçinesi Kullanılarak Giderilmesi, *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1):43-48.

Bradl, H. B. 2005. Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. Editör: Bradl, H.B., Elsevier Academic Press, UK.

Büyüktuncel, E., Bektaş, S., Genç, Ö., Denizli, A. 2001. Poly(vinylalcohol) coated/Cibacron Blue F3GA-attached polypropylene hollow fiber membranes for removal of cadmium ions from aquatic systems, *Reactive & Functional Polymers*, 47, 1–10.

Carraher, C. E. 2007. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1, 186 pp.

Chang, Y. C., Chen, D. H. 2005. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 446-451.

Chen, C. Y., Chen, S. Y. 2005. Adsorption Properties of a Chelating Resin Containing Hydroxy Group and Iminodiacetic Acid for Copper Ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 94: 2123–2130.

Coşkun, R., Soykan, C., Saçak, M. 2006. Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 599–608.

Dadhaniya, P. V., Patel, M. P., Patel, R. 2006. Copper and Nickel Removal from Aqueous Solutions Using New Chelating Poly[Acrylamide/N-vinyl pyrrolidone/3-(2-hydroxyethyl carbamoyl)acrylic acid] Hydrogels, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44:7, 769-777.

Demirbel, E. 2011. Manyetik Poli(Divinilbenzen-N-Vinil İmidazol) Mikrokürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonları Adsorpsiyonunun Fizikokimyasal Parametrelerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

Denizli, A., Bektaş, S., Arıca, Y., Genç, Ö. 2005. Metal-Chelating Properties of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate–methacryloylamidohistidine) Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 97: 1213–1219.

Denizli, A., Büyüktuncel, E., Said, Z., Genç, Ö., Pişkin, E. 1998. New Dye-Ligand: Procion Red Mx-36 Carrying Poly(EGDMA-HEMA) Microbeads For Removal of Copper Ions, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 35:6, 919-932.

Denizli, A., Kesenci, K., Salih, B., Şenel, S., Pişkin, E. 1999. Metal Chelating Properties of Cibacron Blue F3GA-Derived Poly(EGDMA-HEMA) Microbeads, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, 1397–1403.

Denizli, A., Salih, B., Pişkin, E. 1997. New sorbents for removal of heavy metal ions: diamine-glowdischarge treated polyhydroxyethylmethacrylate microspheres, *Journal of Chromatography A*, 773, 169–178.

Denizli, A., Şatıroğlu, N., Patır, S., Bektaş, S., Genç, Ö. 2000. Magnetic Polymethylmethacrylate Microbeads Carrying Amine Functional Groups For Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 37:12, 1647-1662.

Denizli, A., Şenel, S., Alsancak, G., Tüzmen, N., Say, R. 2003. Mercury removal from synthetic solutions using poly(2-hydroxyethylmethacrylate) gel beads modified with poly(ethyleneimine), *Reactive & Functional Polymers*, 55, 121–130.

Dinu, M. V., Dragan, E. S. 2008. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters, *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1346–1354.

Donia, A. M., Atia, A. A., Rashad, R. T. 2011. Fast removal of Cu(II) and Hg(II) from aqueous solutions using kaolinite containing glycidyl methacrylate resin, *Desalination And Water Treatment*, 30(1-3) 254-265.

Duran, A., Soylak, M., Tuncel, S. A. 2008. Poly(vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 114–120.

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.

Duru, P.E., Bektaş, S., Genç, Ö., Patır, S., Denizli, A. 2001. Adsorption of Heavy-Metal Ions on Poly(ethylene imine)-Immobilized Poly(methyl methacrylate) Microspheres, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 197–205.

Genç, Ö., Soysal, L., Bayramoğlu, G., Arıca, M. Y., Bektaş, S. 2003. Procion Green H-4Gimmobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy metal removal, *Journal of Hazardous Materials*, B97, 111–125.

Güçlü, K. 1999. pH ve Kompleksan Bağımlı Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Modellenmesi, *Doktora Tezi*, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

Gürsel, Y., Yavuz, E., Gokay, G., Senkal. B. F. 2010. Preparation of the Sulfonamide Containing Block Copolymer as Polymeric Sorbent for Removal of Mercury from Aqueous Solutions, *Separation Science and Technology*, 45: 2406–2412.

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., Aras, S. 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hij Den Biyol Derg*: 69(4): 235 – 253.

Hasanzadeh, R., Moghadam, P. N., Samadi, N., Asri-Rezaei, S. 2013. Removal of Heavy-Metal Ions from Aqueous Solution with Nanochelating Resins Based on Poly(styrene-alt-maleic anhydride), *Journal of Applied Polymer Science*, 127: 2875-2882.

Iemma, F. , Cirillo, G., Spizzirri U. G. , Puoci, F. Parisi, O. I., Picci, N. 2008. Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric microspheres bearing phytic acid derivatives, *European Polymer Journal*, 44, 1183–1190.

İnel, M. 2007. Sodyum Aljinat ve Vinil Piroolidon Aşılanmış Sodyum Aljinat Kürelerden indomethasinin Kontrollü Salımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale.

Jing, X., Liu, F., Yang, X., Ling, P., Li, L., Long, C., Li, A. 2009. Adsorption performances and mechanisms of the newly synthesized N,N-di(carboxymethyl) dithiocarbamate chelating resin toward divalent heavy metal ions from aqueous media, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 589–596.

Kabaer, M., 2010. Hacimli metal camların üretimi ve manyetik özellikleri ile camlaşma yeteneğinin yapay sinir ağları kullanılarak modellenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Bursa.

Kavaklı, P. A., Güven, O. 2004. Removal of Concentrated Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Polymers with Enriched Amidoxime Groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 93: 1705–1710.

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.

Kara, A., Osman, B. Yavuz, H., Beşirli, N., Denizli, A. 2005. Immobilization of α -amylase on Cu^{2+} chelated poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) matrix via adsorption, *Reactive & Functional Polymers*, 62, 61–68.

Karacanlı, S. 2011. Haşhaş Sapı ile Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.

Karataş, M., Akgöl, S., Yavuz, H., Say, R., Denizli, A. 2007. Immunoglobulin G depletion from human serum with metal-chelated beads under magnetic field, *International Journal of Biological Macromolecules*, 40: 254–260.

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

Kramar, U. 2005. Interactions of Heavy Metals, Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. Editör: Bradl, H.B., Elsevier Academic Press, UK, 32-33 pp.

Ko, Y. G., Chun, Y. J., Kim, C. H., Choi, U. S. 2011. Removal of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ ions from aqueous solution using chelating fiber packed column: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 194: 92-99.

Kök, S., Osman, B., Kara, A., Beşirli, N. 2011. Vinyl Triazole Carrying Metal-Chelated Beads for the Reversible Immobilization of Glucoamylase, *Journal of Applied Polymer Science*, 120:2563-2570.

Larraza, I., Gonzalez, M. L., Corrales, T., Marcelo, G. 2012. Hybrid materials: Magnetite–Polyethylenimine–Montmorillonite, as magnetic adsorbents for $\text{Cr}(\text{VI})$ water treatment, *Journal of Colloid and Interface Science* 385, 24–33.

Li, X. G., Ma, X. L., Sun, J., Huang, M. R. 2009. Powerful Reactive Sorption of Silver(I) and Mercury(II) onto Poly(o-phenylenediamine) Microparticles, *Langmuir*, 25, 1675-1684.

Liu, X., Chen, H., Wang, C., Qu, R., Ji, C., Sun, C., Zhang, Y. 2010. Synthesis of porous acrylonitrile/methyl acrylate copolymer beads by suspended emulsion polymerization and their adsorption properties after amidoximation, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1014–1021.

- Lutfor, M. R., Mashitah, M. Y. 2011.** Synthesis of Poly(hydroxamic Acid)-Poly(amidoxime) Chelating Ligands for Removal of Metals from Industrial Wastewater, *Journal of Chemistry*, 8(3): 1038-1043.
- Malcı, S., Kavaklı, C., Tuncel, A., Salih, B. 2005.** Selective adsorption, pre-concentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cr(III) using 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly(p-chloromethylstyrene-ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads, *Analytica Chimica Acta*, 550, 24–32.
- Malkondu, S., Koçak, A., Yılmaz, M. 2009.** Immobilization of Two Azacrown Ethers on Chitosan: Evaluation of Selective Extraction Ability Toward Cu(II) and Ni(II), *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46, 745–750.
- 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.
- O’Connell, D. W., Birkinshaw, C., O’Dwyer, T. F. 2006.** A Chelating Cellulose Adsorbent for the Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 99: 2888–2897.
- Oğian, G. 1991.** Principles of Polymerization. A Wiley-Interscience Publication, New York, USA, 42 pp.
- 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.
- Özkan, Y. 2005.** Tanik Asitle Modifiye Edilmiş Mineral Kökenli Bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.
- Öztürk, N., Türkmen, D., Karakoç, V., Akgöl, S. 2010.** Manyetik Polimerler. Editörler: Denizli, A., Küfrevioğlu, Ö. İ., Ankara, s. 80-98.
- 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., Salih, B., Güven, O. 2005.** Enhancement of stability of glucose oxidase by immobilization onto metal-ion chelated poly(N-vinyl imidazole) hydrogels, *Journal of Biomaterial Science Polymer Edition* 16(2): 253-266.
- Rivas, L. R., Pooley, S. A., Munoz, C., Leiton, L. 2010.** Heavy metal ions removal through poly(acrylamide-co-methacrylic acid) resin, *Polymer Bulletin*, 64: 41-52.

Roy, P. K., Rawat, A. S., Rai, P. K. 2003. Synthesis characterisation and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene-divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions, *Talanta*,59, 239-246.

Roy, P. K., Swami, V., Kumar, D., Rajagopal, C. 2011. Removal of Toxic Metals Using Superabsorbent Polyelectrolytic Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 122: 2415–2423.

Saçak, M. 2006. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, s. 2-10.

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*, 322,400–405.

Salih, B., Denizli, A. Pişkin, E. 1996. Congo red-attached Poly(EGDMA-HEMA) microbeads for removal of heavy metal ions, *Separation Science and Technology*, 31(5) 715-727.

Salih, B., Say, R., Denizli, A., Genç, Ö. Pişkin, E. 1998. Determination of inorganic and organic mercury compounds by capillary gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry after preconcentration on dithizone-anchored poly(ethylene glycol dimethacrylate-hydroxyethylmethacrylate) microbeads, *Analytica Chimica Acta* 371, 177-185.

Sandic, Z. P., Nastasovic, A.B. 2008. Functionalized Macroporous Copolymer Of Glycidyl Methacrylate: The Type Of Ligand And Porosity Parameters Influence On Cu(II) Ion Sorption From Aqueous Solutions, *Hemjska Industrija*, 63(3): 269-273.

Say, R., Emir, S., Garipcan, B., Patır, S., Denizli, A. 2003. Novel Methacryloylamidophenylalanine Functionalized Porous Chelating Beads for Adsorption of Heavy Metal Ions, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 22, No. 4, 355–364.

Senkal, B. F., Yavuz, E. 2007. Sulfonamide based polymeric sorbents for selective mercury extraction, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 1465–1470.

Shawky, H. A., El-Sayed, M. H., El- Hag Ali, A., Abdul Mottaleb, M. S. 2006. Treatment of Polluted Water Resources Using Reactive Polymeric Hydrogel, *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 3966–3973.

Şenel, S., Kara, A., Karabakan, A., Denizli, A. 2006. Alanine Containing Porous Beads for Mercury Removal from Artificial Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 1222–1228.

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.

Trakulsujaritchok, T., Noiphom, N., Tangtreamjitmun, N., Saeeng, R. 2011. Adsorptive features of poly(glycidyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate): effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption, *Journal of Materials Science*, 46:5350–5362.

Tseng, J. Y., Chang, C. Y., Chang, C. F., Chen, Y. H., Chang, C. C., Ji, D. R., Chiu, C. Y., Chiang, P. C. 2009. Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 370–377.

Tuncel, A. 2010. Eş-Boyutlu Partikül Üretimi için Polimerizasyon Yöntemleri; Protein Kromatografisi ve Yeni Nesil Polimerik Sistemler. Editörler: Denizli, A., Küfrevioğlu, Ö. İ., Ankara, s. 61-72.

Türkmen, D., Yılmaz, E. Öztürk, N., Akgöl, S., Denizli, A. 2009. Poly(hydroxyethyl methacrylate) nanobeads containing imidazole groups for removal of Cu(II) ions, *Materials Science and Engineering C*, 29, 2072–2078

Uğuzdoğan, E., Denkbaş, 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, 119–125.

Uzun, L., Türkmen, D., Yılmaz, E., Bektaş, S., Denizli, A. 2008. Cysteine functionalized poly(hydroxyethyl methacrylate) monolith for heavy metal removal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 330, 161–167.

Uzun, L., Kara, A., Osman, B., Yılmaz, E., Beşirli, N., Denizli, A. 2009. Removal of Heavy Metal ions by Magnetic Beads Containing Triazole Groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 2246-2253.

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 Hg²⁺ and Ag⁺, *Journal of Applied Polymer Science*, 116:636-644.

Wang, Q., Guan, Y., Xiang, L., Yang., M. 2012. Micron-sized Magnetic Polymer Microspheres for Adsorption and Separation of Cr(VI) from Aqueous Solution, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(1) 105—110.

Wang, Q. H., Wang, C. Z. , Wei, Y.M. 2012. Preparation and Adsorption Properties of New Chelating Resin Based on Chloromethylated Polystyrene Beads via Surface-

initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Chemical Journal Of Chinese Universities*, 33: 2579-2584.

Wang, R., Men, J., Gao, B. 2012. The Adsorption Behavior of Functional Particles Modified by Polyvinylimidazole for Cu(II) Ion, *Clean – Soil, Air, Water*, 40(3): 278–284.

Wang, X., Zhang, X., Guo, H., Yuan, L., Liu, P. 2012. Three-dimensionally ordered macroporous cross-linked polystyrene incorporating functional groups via hydrophilic spacer arms: Application for heavy metal ion adsorption, *Polymer Engineering and Science*, 52(5): 972-978.

Wang, Z., Yin P., Qu, R., Xu, Q. 2012. Heterogeneous Synthesis of Chelating Resin Organophosphonic Acid-Functionalized Silica Gel and Its Adsorption Property of Heavy Metal Ions from Fuel Ethanol Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 126: 544–551

Wu, N., Li, Z. 2013. Synthesis and characterization of poly(HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water, *Chemical Engineering Journal*, 215–216: 894–902.

Xiong, C., Chen, X., Yao, C. 2012. Preparation of a Novel Heterocycle-Containing Polystyrene Chelating Resin and its Application for Hg(II) Adsorption in Aqueous Solutions, *Current Organic Chemistry*, 16 (16): 1942-1948.

Yang, R. T. 2003. Adsorbents Fundamentals and Applications. John Wiley&Sons Inc. Hoboken, New Jersey, USA, 1-2 p.

Yang-Gang, Z., Hao-Yu, S., Sheng-Dong, P., Mei-Qin, H. 2010. Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe₃O₄ magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 182, 295–302.

Yavuz, E., Barım, G., Şenkal, B. F. 2009. Thiol Containing Sulfonamide Based Polymeric Sorbent for Mercury Extraction, *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 1879–1883.

Yörükoğulları, E. 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, *Anadolu Üniversitesi Yayınları, No 988, Fen Fakültesi Yayınları: No:7, Eskişehir.*

Yiğitoğlu, M., Arslan, M. 2009. Selective removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions including Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions by 4-vinyl pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 435–444.

Zhang, J., Yu, D., Chen, W., Xie, Y., Wan, W., Liang, H., Min, C. 2009. Preparation of poly(styrene-glucidylmethacrylate)/Fe₃O₄ composite microspheres with high magnetite contents. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (6): 572-577.

Zu, J., Tong, L., Liu, X., Sun, G. 2007. HDPE Chelate Membranes Prepared by Preirradiation Grafting for Adsorption of Heavy Metal Ions, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 1252–1256.

EKLER

EK 1 m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri

EK 1.1. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

EK 1.2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

EK 1.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

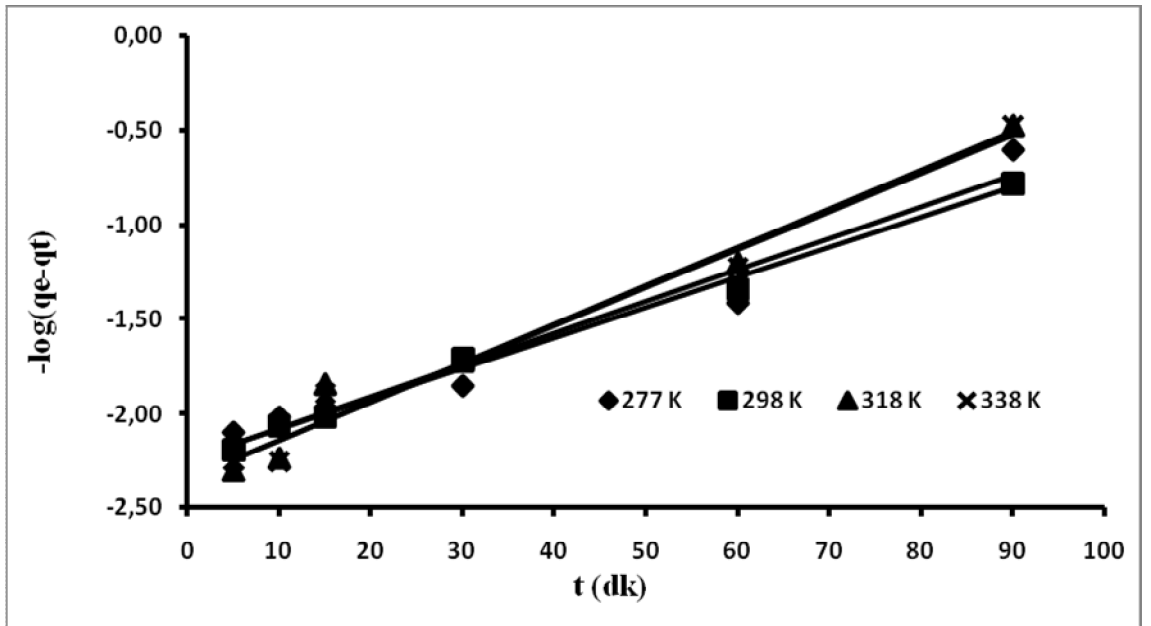
EK 2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun Arrhenius grafikleri

EK 3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler

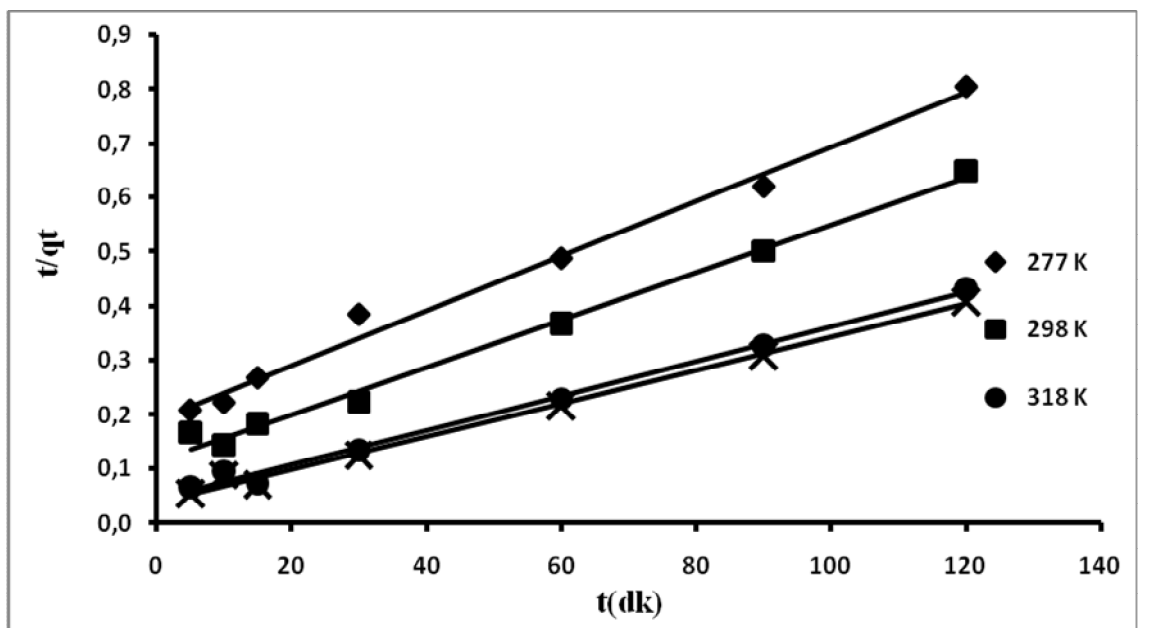
EK 1

EK 1.1. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

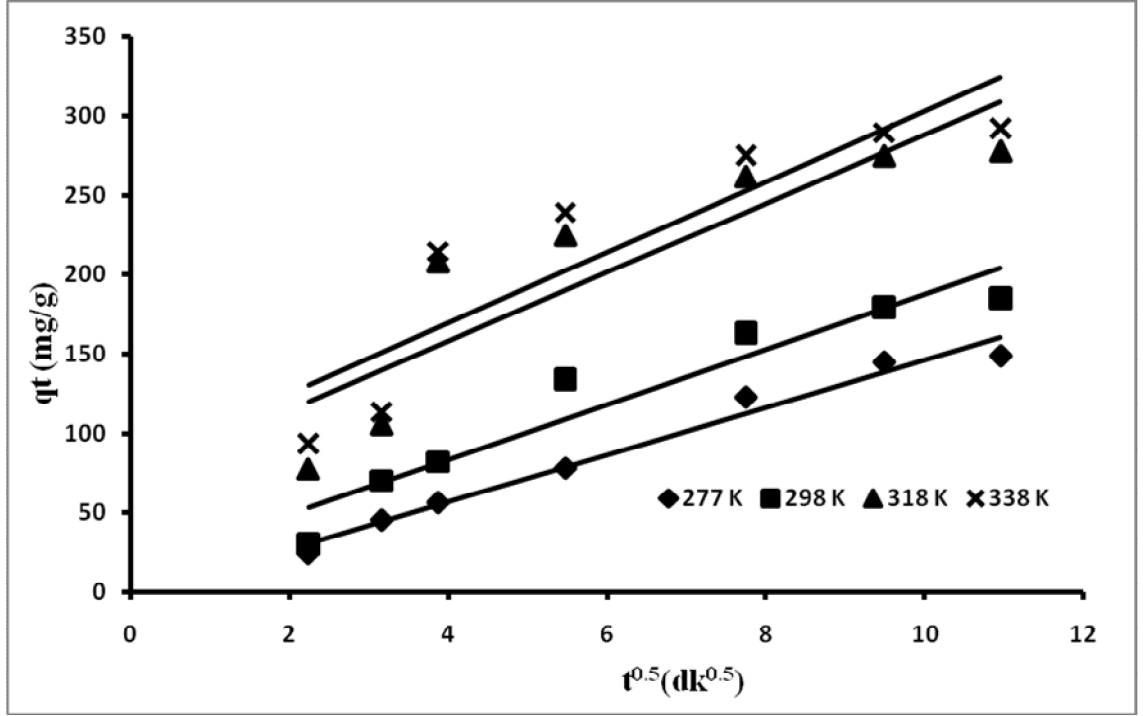
(a)



(b)

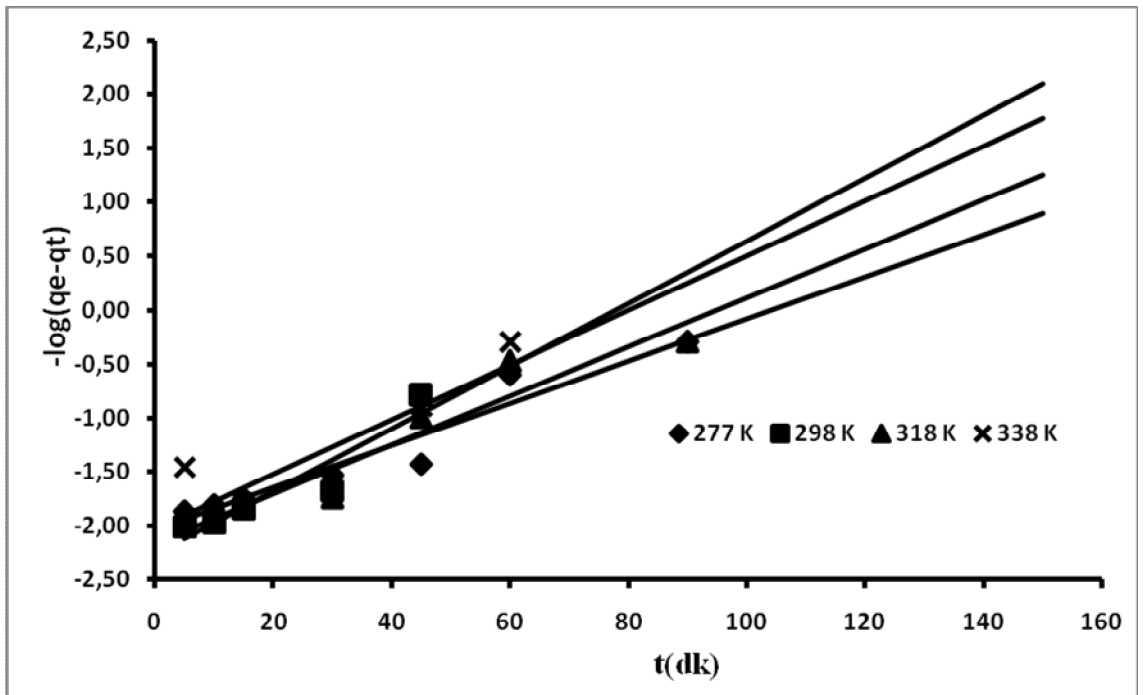


(c)

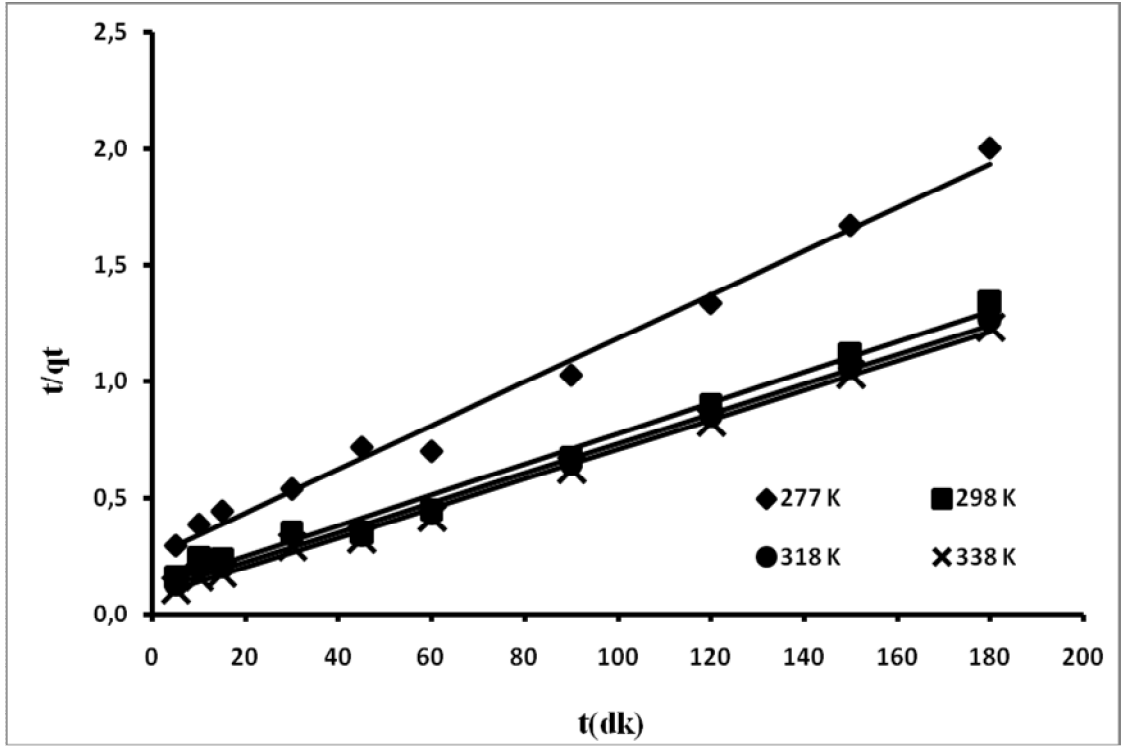


EK 1.2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

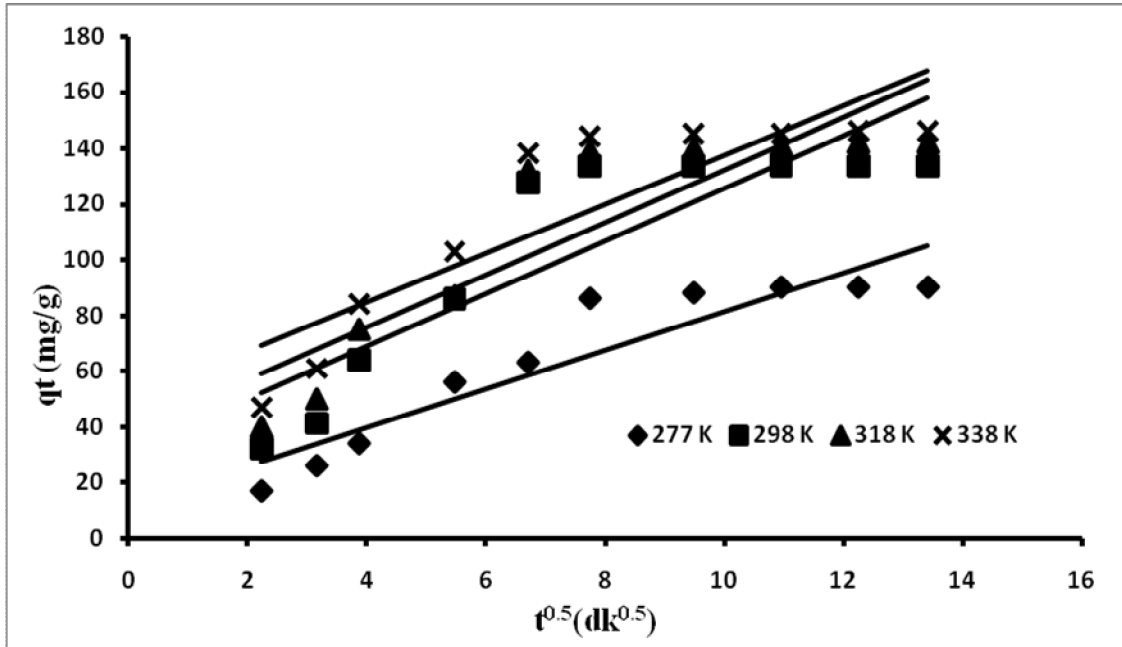
(a)



(b)

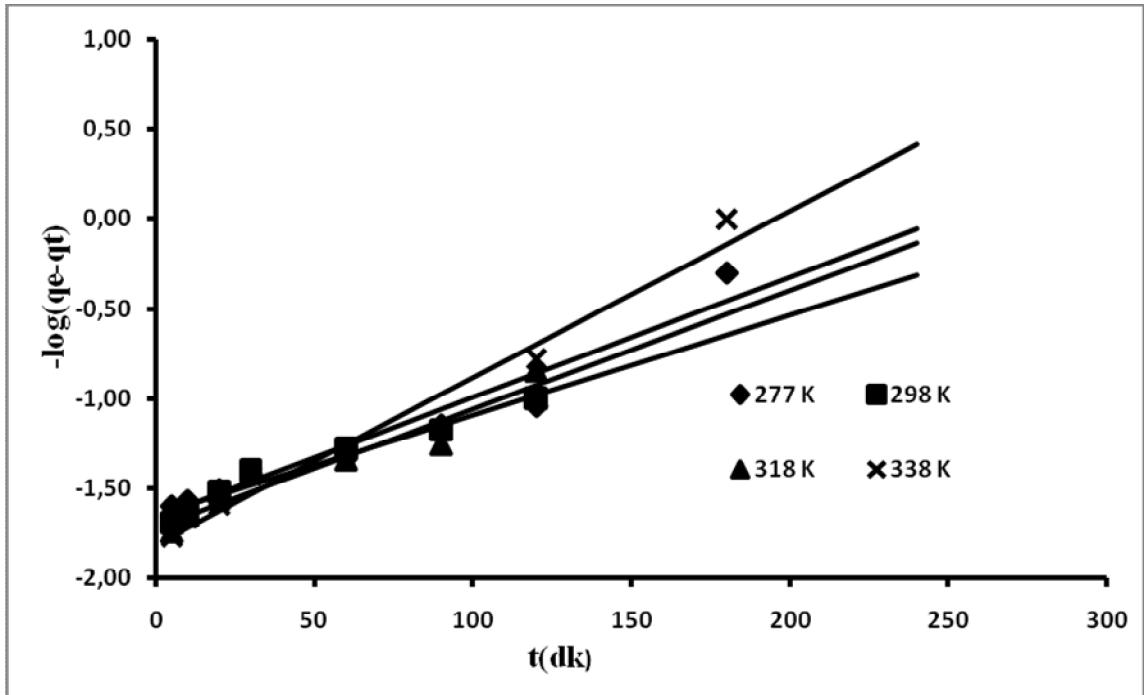


(c)

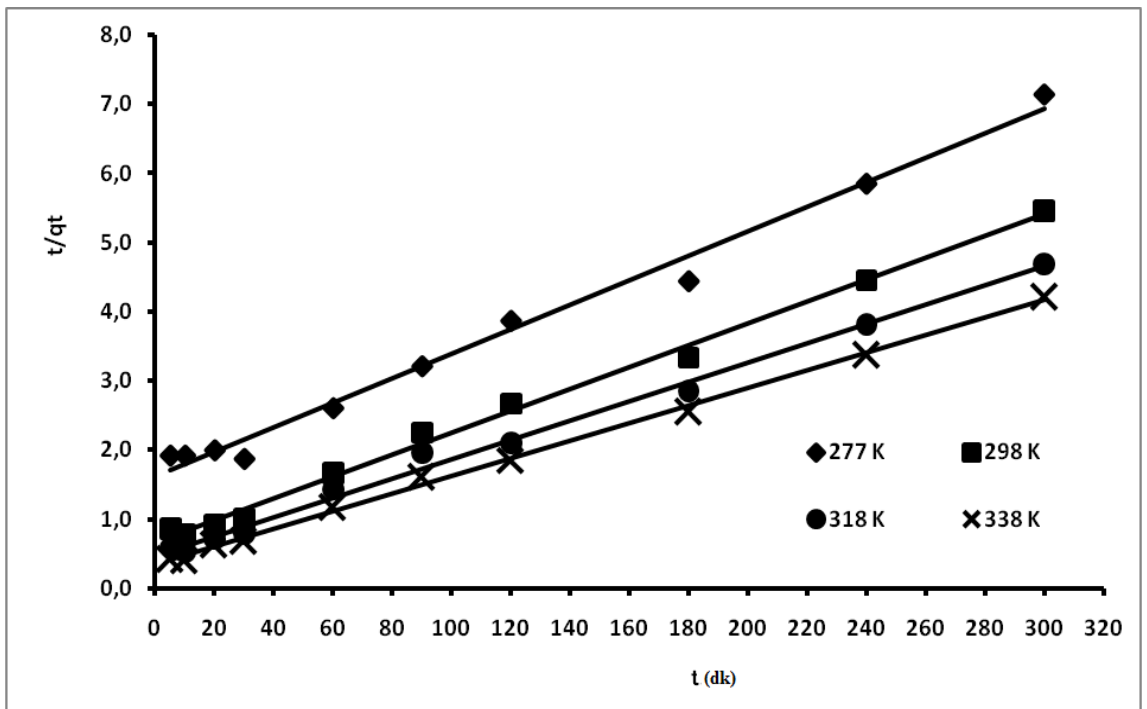


EK 1.3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri (a) yalancı birinci derece (b) yalancı ikinci derece (c) partikül içi difüzyon

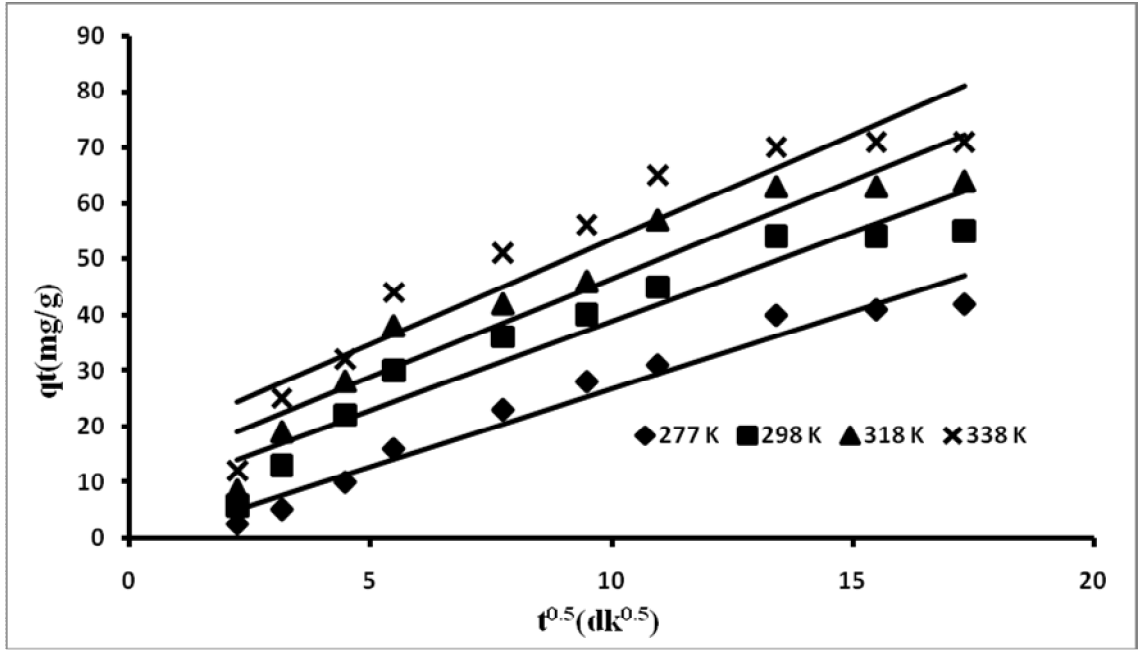
(a)



(b)

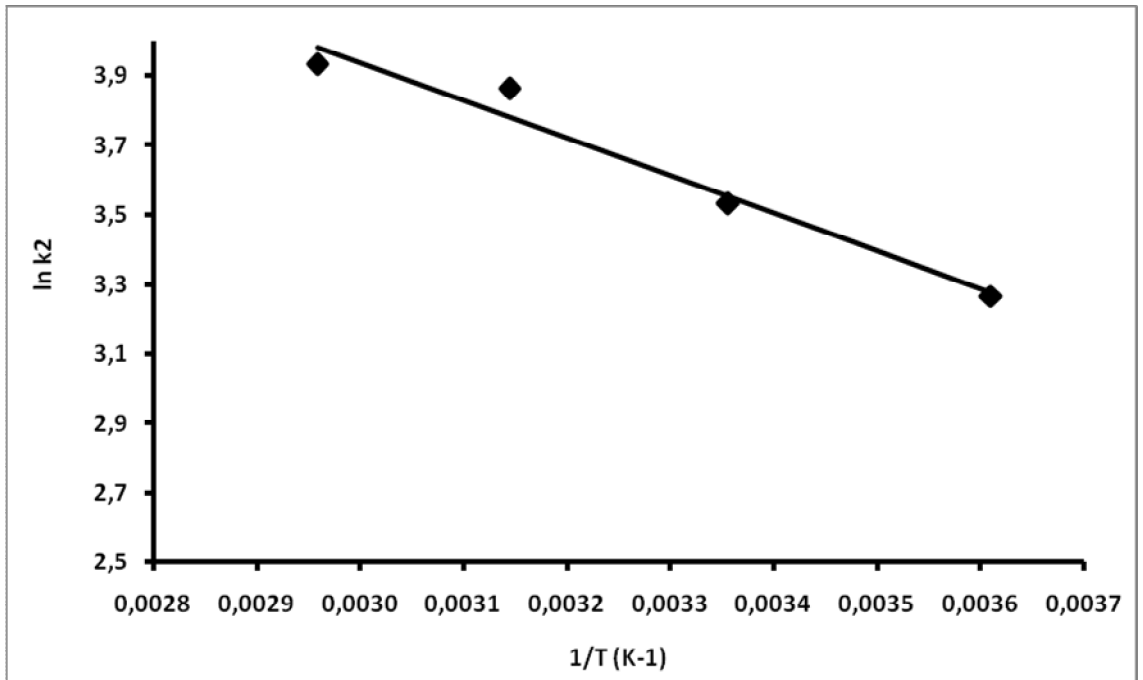


(c)

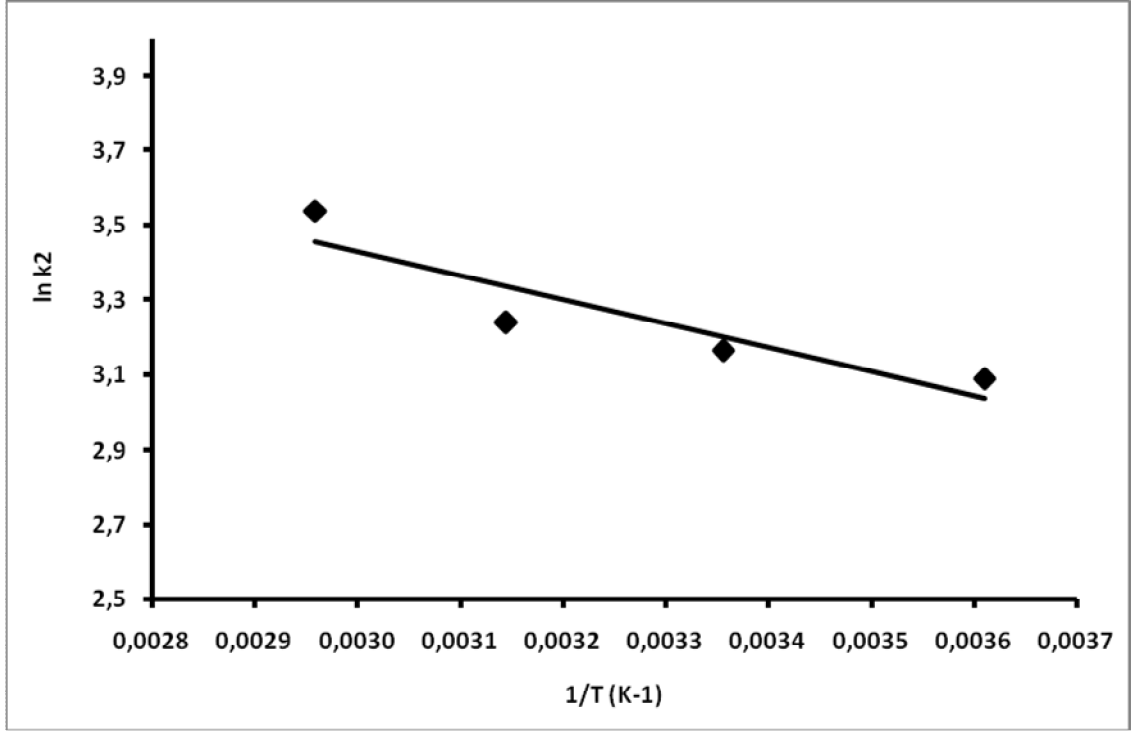


EK 2. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun Arrhenius grafikleri

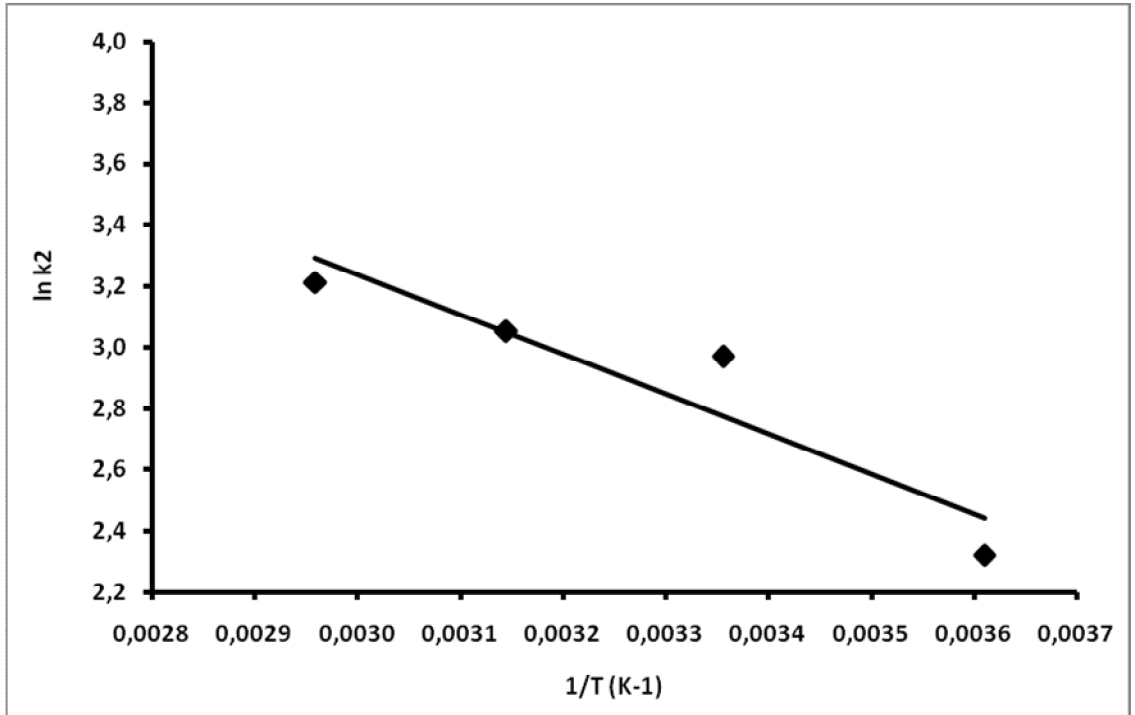
EK 2 A) m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Arrhenius grafiği



EK 2 B) m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Arrhenius grafiği

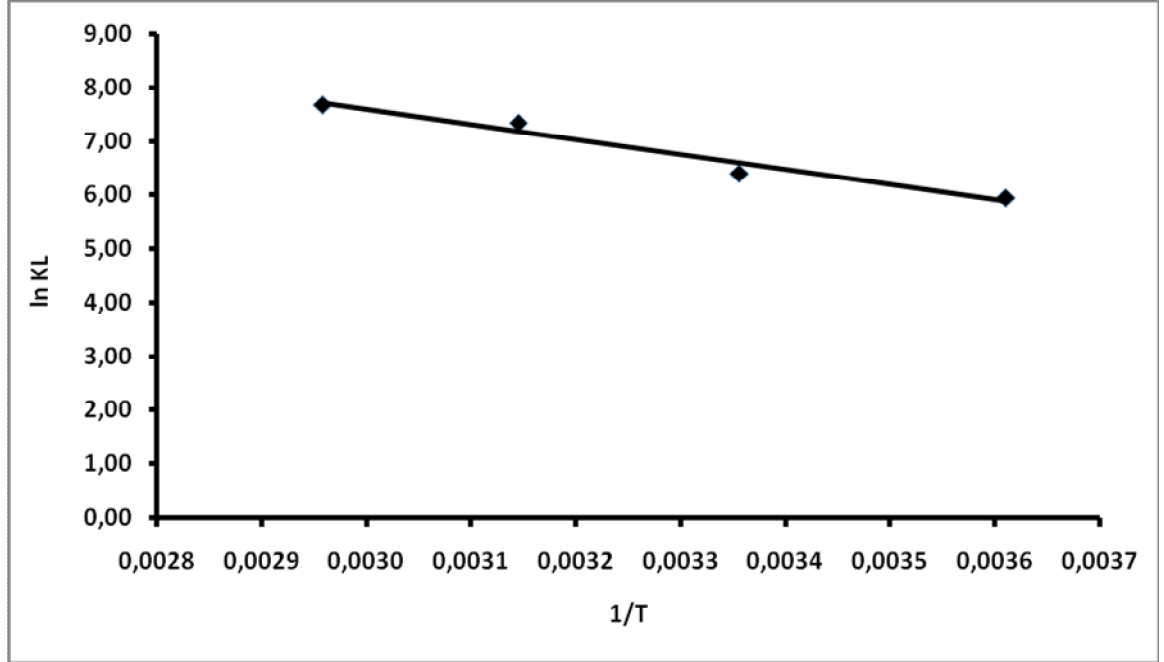


EK 2 C) m-poli(EG-VPO) mikrokürelerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun Arrhenius grafiği

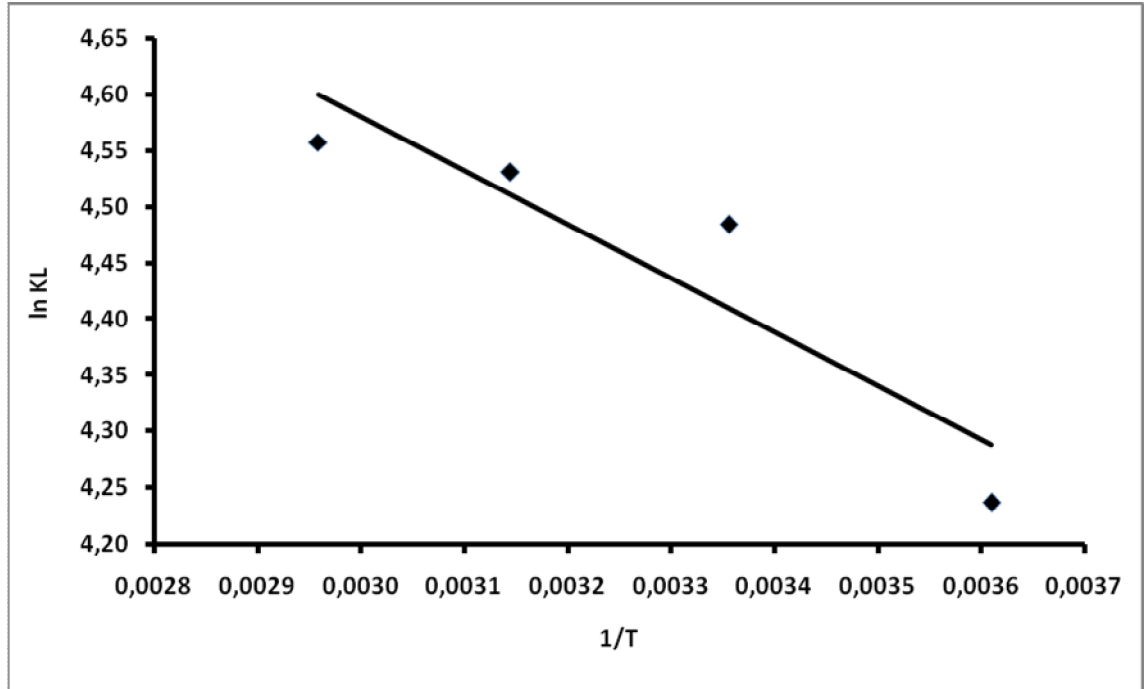


EK 3. m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Hg(II), Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler

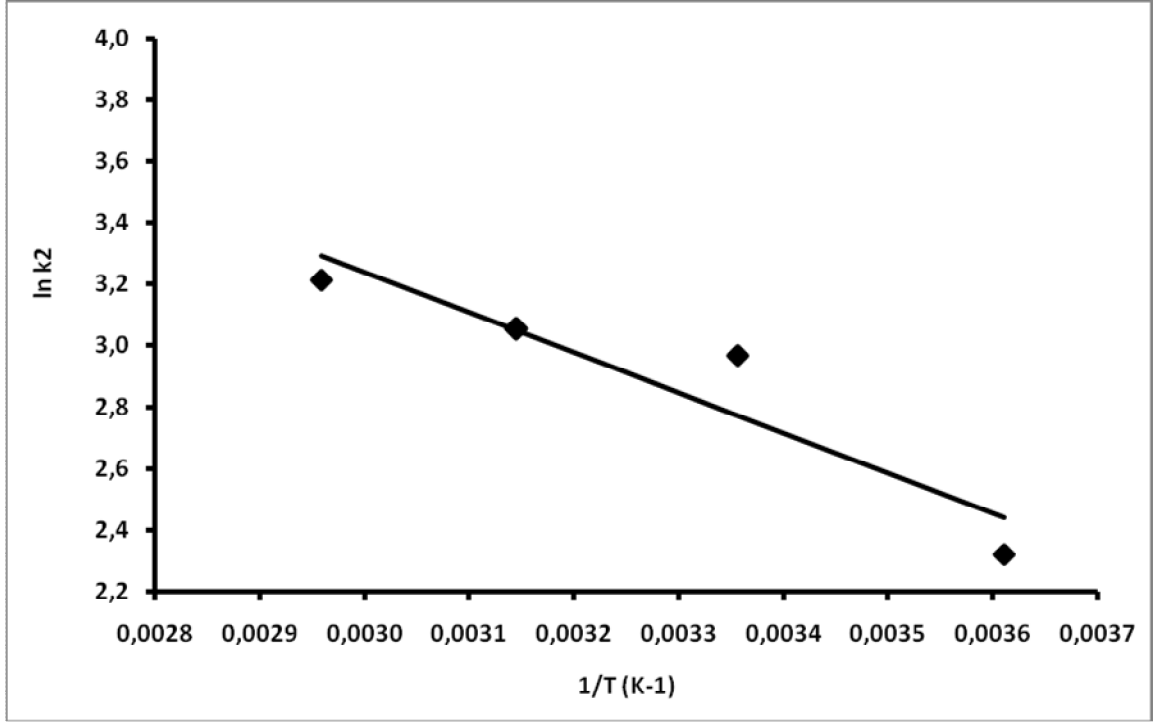
EK 3 A) m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Hg(II) adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



EK 3 B) m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Cu(II) adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



EK 3 C) m-poli(EG-VPO) mikrokürelere Cr(VI) adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



ÖZGEÇMİŞ	
Adı Soyadı	Sevgi Sözügeçer
Doğum Yeri ve Tarihi	Bursa, 10.07.1986
Yabancı Dil	İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	Bursa Nilüfer Milli Piyango Anadolu Lisesi, 2004
Lisans	Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2010
Yüksek Lisans	U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013
İletişim	ssozucecer@uludag.edu.tr