

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER DESTEKLİ MANYETİK  
NANOPARTİKÜLLERLE SULU ÇÖZELTİDEN AĞIR  
METAL GİDERİMİ**

**Kimya Mühendisi Esra BİLGİN**

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ülker BEKER**

**İSTANBUL, 2009**

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTMALİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. AĞIR METALLERİN ÇEVREDE BULUNUŞU VE ZARARLARI .....	2
3. ATIKSULARDAN AĞIR METAL GİDERME YÖNTEMLERİ VE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	9
3.1 Koagülasyon-Flokülasyon Yöntemi.....	9
3.2 Kimyasal Çöktürme Yöntemi.....	10
3.3 Membran Filtrasyonu Yöntemi.....	11
3.4 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri.....	12
3.4.1 Elektrodiyaliz yöntemi.....	13
3.4.2 Elektrokoalügasyon yöntemi.....	13
3.4.3 Elektroflotasyon yöntemi .....	13
3.4.4 Elektrokoksidadasyon yöntemi .....	14
3.5 Biyosorpsiyon Yöntemi.....	14
3.6 Flotasyon Yöntemi.....	14
3.7 İyon Değiştiricilerle Giderme Yöntemi.....	15
3.7.1 İyon değiştiricilerin özellikleri.....	16
3.7.2 İyon değiştiricilerle çalışma yöntemleri.....	19
3.8 Adsorpsiyon Yöntemi.....	21
3.8.1 Adsorpsiyon izotermi.....	22
3.8.1.1 Langmuir izotermi.....	25
3.8.1.2 Freundlich izotermi.....	26
3.9 Ağır Metal Giderim Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	27
3.10 Literatürde Ağır Metal Giderimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	30

4.	DENEYSSEL ÇALIŞMALAR.....	39
4.1	Polimer Destekli Adsorbanların Üretimi.....	39
4.1.1	Kullanılan kimyasallar.....	39
4.1.2	Kullanılan cihazlar.....	39
4.1.3	VBC-DVB kopolimerinin üretimi.....	40
4.1.4	VBC-DVB kopolimerlerine N-OH grubunun bağlanması.....	42
4.1.5	Polimer destekli magnetik nanopartiküllerin üretimi.....	42
4.2	Numunelerin Karakterizasyonu.....	45
4.2.1	Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	45
4.2.2	XRD analizi.....	45
4.2.3	FT-IR spektroskopisi ölçümleri.....	45
4.2.4	pH titrasyon analizi.....	46
4.2.5	Zeta potansiyeli ölçümü.....	46
4.3	Adsorpsiyon Deneyleri.....	48
4.3.1	Kullanılan kimyasal maddeler.....	48
4.3.2	Kullanılan cihazlar.....	48
4.3.3	Kesikli yöntemle ağır metal sorpsiyon çalışmaları.....	49
4.3.3.1	Ağır metal iyonlarının analizi ve kapasite tayini.....	50
4.3.4	Sürekli akış yöntemiyle ağır metal sorpsiyon deneyleri.....	51
4.3.4.1	VBC-DVB-OH ile yapılan çalışmalar.....	52
4.3.4.2	VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan çalışmalar.....	52
4.3.5	Rejenerasyon çalışmaları.....	52
5.	DENEYSSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	54
5.1	Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları.....	54
5.1.1	Taramalı elektron mikroskobu(SEM).....	54
5.1.2	XRD analizi.....	55
5.1.3	FT-IR spektroskopisi ölçümleri.....	56
5.1.4	pH titrasyon analizi.....	57
5.1.5	Zeta potansiyeli ölçümü.....	58
5.2	Sorpsiyon Sonuçları.....	59
5.2.1	Kesikli yöntemle yapılan sorpsiyon sonuçları.....	59
5.2.1.1	pH etkisi.....	59
5.2.1.2	Farklı adsorban miktarları ile yapılan sorpsiyon sonuçları.....	60
5.2.1.3	Deneysel sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması.....	63
5.2.2	Sürekli akış yöntemiyle yapılan sorpsiyon sonuçları.....	65
5.2.2.1	VBC-DVB-OH ile yapılan sorpsiyonun değerlendirilmesi.....	65
5.2.2.2	VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan sorpsiyonun değerlendirilmesi.....	70
5.2.2.3	VBC-DVB-OH & VBC-DVB-OH-Fe numunelerinin kıyaslanması.....	77
5.2.3	Rejenerasyon deneylerinin değerlendirilmesi.....	78
5.3	Cu(II) ve Pb(II) Giderim Mekanizması.....	83
6.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	86

KAYNAKLAR..... 88

ÖZGEÇMİŞ..... 95

## SİMGE LİSTESİ

$\text{Å}$	Angstrom
$b$	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir Langmuir sabiti
$C_0$	Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu
$C_e$	Dengedeki metal iyonu konsantrasyonu
$K_F$	Freundlich adsorpsiyon sabiti
$n$	Adsorpsiyon üzerine derişimin şiddetini gösteren Freundlich sabiti
$Q$	Langmuir adsorpsiyon sabiti
$q_e$	Birim ağırlıkta adsorban başına tutulan metal miktarı (mg/g)
$T$	Sıcaklık (K)

## KISALTIMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BPO	Benzoil peroksit
BV	Yatak hacmi
DEA	Dietinolamin
DVB	Divinilbenzen
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
FT-IR	Fourier Transform Infra Red
MF	Mikrofiltrasyon
PVA	Polivinil alkol
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Spectroscopy)
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
VBC	Vinilbenzilklorür
VBC-DVB	Vinilbenzilklorür divinilbenzen
VBC-DVB-OH	N-OH grubu takılı vinilbenzilklorür divinilbenzen
VBC-DVB-OH-Fe	Magnetik nanopartikül yüklü vinilbenzilklorür divinilbenzen
WHO	World Health Organization
XRD	X-ışını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1	Bazı metal hidroksitlerin pH-çözünürlük grafiği..... 11
Şekil 3.2	Kolon sisteminde iyon değişim olayı..... 19
Şekil 3.3	Bir iyon değiştirici için tipik kırılma eğrisi..... 20
Şekil 3.4	Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi..... 22
Şekil 4.1	Polimerizasyon deney düzeneği..... 41
Şekil 4.2	VBC-DVB polimeri sentezi..... 41
Şekil 4.3	Modifiye edilmiş VBC-DVB polimeri..... 42
Şekil 4.4	Demir oksit bileşiklerinin Eh-pH diyagramı..... 43
Şekil 4.5	Polimer destekli magnetik nanopartiküllerin üretimi deney düzeneği..... 44
Şekil 4.6	Magnetik adsorban taneciklerin yapısı..... 45
Şekil 4.7	Partikül zeta potansiyelinin şematik gösterimi..... 47
Şekil 4.8	İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği..... 48
Şekil 4.9	Sürekli akışlı sistemde ağır metal sorpsiyonu deney düzeneği..... 51
Şekil 5.1a	VBC-DVB-OH numunesinin 350 kat büyütülmüş görüntüsü..... 54
Şekil 5.1b	VBC-DVB-OH-Fe numunesinin 350 kat büyütülmüş görüntüsü ..... 54
Şekil 5.2	VBC-DVB-OH-Fe numunesine ait XRD analizi..... 55
Şekil 5.3a	VBC-DVB-OH numunesine ait FT-IR grafiği .. 56
Şekil 5.3b	VBC-DVB-OH-Fe numunesine ait FT-IR grafiği.. 57
Şekil 5.4	Numunelerin proton bağlama eğrileri..... 58
Şekil 5.5	Numunelerin zeta potansiyel grafikleri..... 59
Şekil 5.6	VBC-DVB-OH numunesine ait Cu(II) adsorpsiyon izotermeleri..... 61
Şekil 5.7	VBC-DVB-OH-Fe numunesine ait Cu(II) adsorpsiyon izotermeleri..... 61
Şekil 5.8	VBC-DVB-OH numunesine ait Pb(II) adsorpsiyon izotermeleri ..... 62
Şekil 5.9	VBC-DVB-OH-Fe numunesine ait Pb(II) adsorpsiyon izotermeleri..... 63
Şekil 5.10	VBC-DVB-OH ile Cu(II) gideriminde farklı debilerde yapılan sürekli akış sisteminde dönüm noktası eğrisi..... 65

Şekil 5.11	VBC-DVB-OH ile yapılan Pb(II) gideriminde dönüm noktası eğrisi.....	66
Şekil 5.12	VBC-DVB-OH ile yapılan Cu(II) ve Pb(II) gideriminin karşılaştırılması...	67
Şekil 5.13	VBC-DVB-OH ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili giderimde dönüm noktası eğrisi.....	68
Şekil 5.14	VBC-DVB-OH ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili giderim ile sadece Pb(II) gideriminin karşılaştırılması..	69
Şekil 5.15	VBC-DVB-OH ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili giderim ile sadece Cu(II) gideriminin karşılaştırılması. ....	70
Şekil 5.16	VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan Cu (II) gideriminde dönüm noktası eğrisi...	71
Şekil 5.17	VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan Pb (II) gideriminde dönüm noktası eğrisi...	72
Şekil 5.18	VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan Cu(II) ve Pb(II) gideriminin karşılaştırılması.....	73
Şekil 5.19	VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili gideriminde dönüm noktası eğrisi.....	74
Şekil 5.20	VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili giderim ile sadece Cu(II) gideriminin karşılaştırılması.....	75
Şekil 5.21	VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili giderim ile sadece Pb(II) gideriminin karşılaştırılması.....	76
Şekil 5.22	VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numuneleri ile yapılan Cu(II) gideriminin karşılaştırılması.....	77
Şekil 5.23	VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numuneleri ile aynı debide ve aynı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan Pb(II) gideriminin karşılaştırılması.....	78
Şekil 5.24	Pb(II) gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH rejenerasyonu.....	79
Şekil 5.25	Pb(II) gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH-Fe numunesinin rejenerasyonu.....	80
Şekil 5.26	Cu(II) gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH rejenerasyonu.....	81
Şekil 5.27	Cu(II) gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH-Fe numunesinin rejenerasyonu.....	82
Şekil 5.28	Cu(II)&Pb(II) mix gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH numunesinin rejenerasyonu.....	83



## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 TS 266'ya göre içme suyu standartlarında ağır metal sınır değerleri .....	3
Çizelge 2.2 Suların genel sınıflandırılması ve kalite parametreleri .....	4
Çizelge 2.3 Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar	4
Çizelge 3.1 İyon değiştiricilerde kapasite tayin etmede kullanılan tanımlar.....	17
Çizelge 3.2 Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları.....	27
Çizelge 4.1 Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde çalışma aralıkları.....	48
Çizelge 5.1 Numunelere ait pH=3'de yapılan sorpsiyon çalışmaları.....	60
Çizelge 5.2 Numunelere ait pH=4'de yapılan sorpsiyon çalışmaları.....	60
Çizelge 5.3 Numunelere ait pH=5'de yapılan sorpsiyon çalışmaları.....	60
Çizelge 5.4 VBC-DVB-OH ile ağır metal sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri .....	64
Çizelge 5.5 VBC-DVB-OH-Fe ile ağır metal sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	64

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca gerek bilgi, emek ve tecrübesiyle gerekse sabır ve hoşgörüsüyle beni yönlendiren tez danışmanım ve değerli Hocam Prof. Dr. Ülker BEKER'e sonsuz saygı ve sevgi ile teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Dilek DURANOĞLU GÜLBAYIR'a teşekkür ederim

Bana çalışma ortamımı sağlayan TÜBİTAK'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Güler yüzü ve samimiyetiyle her konuda yanımda olan sevgili arkadaşlarım Aslı Özge AVCI ve Gül BUYRUKLARDAN KAYA'ya yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tezin tamamlanmasında maddi ve manevi destekleri ile iyi ve kötü günlerimde daima yanımda olan, attığım her adımda büyük payı olan sevgili anneme, babama, kardeşlerime ve eşim Bahadır ŞİMŞEK'e en derin sevgilerimi sunarım.

# POLİMER DESTEKLİ MANYETİK NANOPARTİKÜLLERLE SULU ÇÖZELTİDEN AĞIR METAL GİDERİMİ

Esra BİLGİN  
Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi

Günümüzde birçok endüstride üretim prosesleri ve diğer yardımcı proseslerde sıklıkla kullanılan ağır metaller; yerüstü ve yeraltı sularına karışımları ve canlılar üzerinde oluşturdukları potansiyel riskler nedeniyle son yıllarda önemli bir konu haline gelmiştir. Ağır metaller; çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu yüksek toksisiteleri ve birikicilik özellikleri nedeniyle özellikle atıksulardaki ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır. Kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir. Bu çalışmada; atık sularında bulunabilen ve tehdit oluşturan bakır ve kurşun ağır metalleri iyon değiştirici reçine ve polimer destekli manyetik nanopartiküller kullanılarak adsorpsiyonla giderim çalışmaları yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar polimer destekli kopolimer üretimi, bu kopolimerden manyetik nanopartiküllü adsorban eldesi ve ağır metal sorpsiyonu olmak üzere iki ana başlıkta gerçekleştirilmiştir. Polimerik taşıyıcı olarak seçilen stiren-divinil benzen ve vinil benzil klorür divinil benzen kopolimerleri üretilip ve yapılarına takılan fonksiyonel gruplar sayesinde iyon değiştirici reçine özelliği kazandırılmıştır. Daha sonra bu polimer partiküllerine seçilmiş en uygun süreç ile manyetik özellik kazandırılmıştır. Elde edilen polimerik esaslı adsorbanların karakterizasyonu; FT-IR spektroskopisi ölçümleri, XRD analizi, SEM ölçümleri, pH titrasyon analizi, zeta potansiyel ölçümleri tayini ile gerçekleştirilmiştir.

Manyetik ve non-manyetik adsorbanlarla sulu çözeltiden; Cu ve Pb ağır metallerinin giderimi kesikli ve sürekli sistemde farklı parametrelerde incelenmiştir. Denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Polimerik adsorban, manyetik, nanopartiküller, adsorpsiyon, ağır metal giderimi.

JÜRİ:

1. Prof. Dr. Ülker BEKER
2. Prof. Dr. Belma ÖZBEK
3. Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

Kabul Tarihi: 30.12.2009

Sayfa Sayısı: 95

# REMOVAL of HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTION by POLYMER BASED MAGNETIC NANOPARTICLES

Esra BİLGİN

Chemical Engineering, M.S. Thesis

Nowadays, heavy metals are commonly used for production process and other secondary process in many industries, because of leaking in surface and underground water and creating potential risk on the living organisms have become an important issue in recent years. Heavy metals display toxic effect as well very low concentration and they have accumulation potential. Removal of heavy metals in contaminant water because of their higher toxicities and accumulation property has an importance for environment. It is necessary to purify and reduce the concentration of heavy metal in contaminant water to allowed rates using the miscellaneous standarts before setting free to the environment. In this study, copper and lead metals which are presented in contaminant water and created threat was removed with adsorption that using ion exchanger resin and polymer-aided magnetic particles.

Experimental studies was carried out two major points. These are the production of polymer-aided copolymer, also magnetic nanoparticle adsorbent deriving from this copolymer and sorption of heavy metals. Styrene divinyl benzene, vinyl benzil chloride and divinyl benzene copolymers are chosen as a polymer transporter that is produced and acquired the property of ion exchanger resin by virtue of functional groups which attached their structure. Thereafter, the magnetic property was acquired to this polymer particles with a optimal process. The characterisation of obtained polymeric based adsorbent was carried out FT-IR spectroscopy measurements, XRD analysis, SEM measurements, pH titration analysis and zeta potential measurements.

Removal of heavy metals from the aqueous solution –Cu and Pb- with magnetic and non magnetic adsorbents was observed in a batch and continuous system with different parameters. Suitability of equilibrium adsorption data with Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models was researched.

**Key words:** Polymeric adsorbent, magnetic nanoparticles, adsorption, removal of heavy metal.

JÜRİ:

1. Prof. Dr. Ülker BEKER

Kabul Tarihi: 30.12.2009

2. Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Sayfa Sayısı: 95

3. Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN

## 1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artan dünya nüfusuna paralel olarak oluşan hava, su ve toprak kirliliği canlı hayatı tehdit edecek boyutlara ulaşmıştır. Endüstriyel ve evsel atıklardan çevreye yayılan kirleticiler ve özellikle de ağır metal iyonları, ciddi çevre kirliliğine neden olmakta ve her türlü canlı organizmaya etki ederek kısa ve uzun dönemde çeşitli ekolojik, fizyolojik ve ekonomik sorunların ortaya çıkmasına yol açmaktadır.

Su içerisinde mevcut olan her türlü madde belirli bir konsantrasyonu aştığı zaman sağlık için zararlıdır. Eser miktarlarda olması halinde bile toksik olabilen maddeler arasında Cr, Cu, Cd, Co, Ni, Pb, As, Zn, Mn, Se, Ag gibi başlıca ağır metaller sayılabilir. Atık suların arıtılmasındaki en önemli husus, atık sularda bulunan kirleticilerin uzaklaştırılmasıdır. Ana unsur itibariyle atık sularda organik ve inorganik içerikli kirleticiler bulunmaktadır. Atık sularda bulunan bu kirleticiler ya askıda katı madde halinde veya çözünmüş maddeler halinde bulunurlar. Çözünmemiş halde bulunan ve kendiliğinden çökebilen veya koagülant ilavesiyle çöktürülebilen katı maddeler, fiziksel arıtım metotlarıyla su ve atık su ortamından uzaklaştırmak mümkündür. Ancak, çözünmüş halde bulunan kirleticilerin su ve atık su ortamından uzaklaştırılması çok zordur. İnorganik içerikli çözünmüş halde bulunan maddeleri, bu maddelerle çözünmeyen bileşikler veren kimyasal maddeler ilavesiyle uzaklaştırılması mümkün iken, çözünmüş haldeki organik maddelerin bu yöntemle su veya atık sudan uzaklaştırılması oldukça güçtür.

Su kirliliğine neden olan ağır metal iyonlarının doğal ortamdaki seviyelerinin tespiti ve uzaklaştırılması konusunda sayısız bilimsel araştırma ve inceleme yapılmış ve çok sayıda değişik analitik teknik ve yöntemler kullanılmıştır. Bu teknik yöntemlerden bazıları: adsorpsiyon, iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, biyolojik yöntemler ve elektroliz olarak sıralanabilir. Bu tekniklerin genelde en büyük dezavantajı; düşük derişimlerdeki metal iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmada yetersiz kalmalarıdır. Bu sebeple çalışmamızda adsorpsiyon ve iyon değiştirici yöntemleri kullanılarak sulu çözeltilerden Cu ve Pb metallerinin giderimi konusunda çalışılmıştır.

## 2. AĞIR METALLERİN ÇEVREDE BULUNUŞU VE ZARARLARI

Doğal dolanım mekanizmalarına giren ağır metaller, insan eliyle veya doğal kaynaklardan çevreye katılırlar. Maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atıksuları, ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir. Ekosisteme dahil olan toksik ağır metaller:

- *Metal işletmeciliği*: Maden işlemlerinden çevreye rüzgarla yayılan (Cd,Hg,Pb,As); metallerin eritilmesinden (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se); demir ve çelik endüstrisinden (Zn, Cu, Ni, Cr, Cd),
- *Endüstri*: Plastikler (Co, Cr, Cd, Hg); tekstil (Zn, Al, Ti, Sn); ev aletleri yapımından (Cu, Ni, Cd, Zn, Sb); ağaç işletmeciliği (Cu, Cr, As); rafineri (Pb, Ni, Cr),
- *Havadaki Partikül ve Dumanlar*: Şehir, fabrika vs. (Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V); Metal işletmeciliği (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn); Taşıtlardan (No, Pb, V, Cd); Fosil yakıtlardan (As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd),
- *Tarım*: Gübreler (As, Cd, Mn, U, V, Zn); Hayvansal Gübreler (As, Cu, Mn, Zn); Kireçler (As, Pb); Pestisidler (Cu, Mn, Zn); Sulama (Cd, Pb, Zn); Metal aşınması (Fe, Pb, Zn),
- *Atıklar*: Lağım (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn); kazma ve delmeler (As, Cd, Fe, Pb); küllerden (Cu, Pb) kaynaklanmaktadır (Ekincioğlu, 2008).

Ağır metallere bazıları canlılar için gerekli mikro besin elementi iken bazılarının hiçbir gerekliliği yoktur. Ancak her iki grup da yüksek konsantrasyonlarda toksik etkiye sahiptir (Benjamin, 2002). Ağır metal kirliliği içeren atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtılmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır (Banat vd, 2003). Eser miktarda bile sakıncalı olabilen en önemli sınıfı, ağır metal olarak anılan Cu, Cr, Pb, Ag, Mn, Hg, Zn, As, Cd gibi elementler oluşturmaktadır.

Çeşitli ülkeler farklı faydalı su kullanımları için (içme, kullanma, sulama, su ürünleri yetiştiriciliği v.b.) toksik metallere farklı kısıtlamalar getirmiştir. Ayrıca yine bu faydalı kullanımlar için ulusal ve uluslar arası birçok kurum (WHO, EPA, TSE gibi) bir takım standartlar oluşturmuştur (Boysan, 2008). Ülkemizde TS 266 olarak bilinen kriterde içme

sularına ait kimyasal özellikler içinde müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 TS 266'ya göre içme suyu standartlarında ağır metal sınır değerleri (TS 266, 1996)

Metal	Müsaade edilen değer (mg/l)	Maksimum değer (mg/l)
Cd	-	0,01
Cr <sup>+6</sup>	-	0,05
Mn	0,1	0,5
Zn	5,0	15
Se	-	0,01
Pb	-	0,05
Cu	1,0	1,5
As	-	0,05
Fe	0,3	1,0

Yine değişik ülkeler atıksu deşarjları, değerlendirilecek arıtma çamurları ile sulamada kullanılan atıksulardaki ağır metaller için farklı kısıtlar getirmişlerdir. Bunun yanı sıra ülkemizde 'Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (SKKY) içme suyu ve atık sulara standartlar getirilmiş; suların genel sınıflandırılması yapılmış ve kalite parametreleri belirlenmiştir (Çizelge 2.2).

Yönetmelikte, ayrıca kanalizasyona boşaltım koşulları da esasa bağlanmıştır. Yönetmeliğe göre kanalizasyona belli derişimlerde verilebilecek kirleticilere de ön arıtma zorunluluğu getirilmektedir. Kentsel kanalizasyon sistemlerine bağlantı için öngörülen standartlar ise Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Suların genel sınıflandırılması ve kalite parametreleri (Su kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 2004)

Metal	1. SINIF	2. SINIF	3. SINIF	4. SINIF
Cd ( $\mu\text{g Cd/L}$ )	3	5	10	> 10
Cr (toplam) ( $\mu\text{g Cr/L}$ )	20	50	200	> 200
Mn ( $\mu\text{g Mn/L}$ )	100	500	3000	> 3000
Ba ( $\mu\text{g Ba/L}$ )	1000	2000	2000	> 2000
Co ( $\mu\text{g Co/L}$ )	10	20	200	> 200
Zn ( $\mu\text{g Zn/L}$ )	200	500	2000	> 2000
Ni ( $\mu\text{g Ni/L}$ )	20	50	200	> 200
Se ( $\mu\text{g Se/L}$ )	10	10	20	> 20
B ( $\mu\text{g B/L}$ )	1000	1000	1000	> 1000
Pb ( $\mu\text{g Pb/L}$ )	10	20	50	> 50
Cu ( $\mu\text{g Cu/L}$ )	20	50	200	> 200
As ( $\mu\text{g As/L}$ )	20	50	100	> 100
Fe ( $\mu\text{g Fe/L}$ )	300	1000	5000	> 5000

Çizelge 2.3 Atıksuların atıksu alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar (TSE)

Metal	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu alt yapı tesislerinde (mg/l)	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu alt yapı tesislerinde (mg/l)
Pb	3,0	3,0
Cd	2,0	2,0
Cr (Toplam)	5,0	5,0
Hg	0,2	0,2
Cu	2,0	2,0
Ni	5,0	5,0
Zn	10,0	10,0
Sn	5,0	5,0
Ag	5,0	5,0



Birçok gelişmekte olan ülkenin içme suyundaki ağır metalleri giderme sisteminin bulunmaması sonucu, ağır metallerle kontamine olmuş içme suları ve bu sularla sulanan topraklarda yetişen tarım ürünleri yoluyla toksik düzeylere ulaşan metaller insan sağlığını etkiler hale gelmiştir (Yılmaz, 2006).

Higman vd. (2001), Amerika'da yapmış oldukları çalışmada Florida'da yer alan Cedar ve Ortega nehirlerinde ağır metal araştırması yapmışlardır. Sedimentler 0.10, 0.11-0.56, 0.57-1.88 m olmak üzere üç derinlikten toplanmıştır. Analizler için 58 ayrı nokta seçilmiştir. Pb, Cu ve Zn konsantrasyonlarının 0.10-1.5 m arasında artış gösterdiği saptanmıştır. Pb miktarı derinliklere göre 4.47-420 mg/kg, Cu miktarı 2.30-107 mg/kg, Zn miktarı 2.05-9.75 mg/kg arasında değişim göstermiştir. 1.5 m üzerindeki derinlikte ağır metal konsantrasyonunun sınır değerleri aşarak canlı hayatını tehdit eder boyuta ulaştığı gözlenmiştir.

Wang vd. (2003), Çin'de yapmış oldukları bir çalışmada endüstri alanında oldukça gelişmiş bir bölgede yer alan Taihu gölündeki ağır metal miktarlarını araştırmışlardır. Alınan numuneleri çeşitli işlemlerden geçirerek ICP cihazında ağır metal miktarları ölçülmüştür. Nehrin bazı kesimlerinde yüksek konsantrasyonlarda Cu ve Zn saptanırken, Weitang ve Huashi bölgelerinde yüksek dozlarda Pb ve Ni saptanmıştır. Endüstriyel gelişime paralel olarak nehrin hızla kirlendiği kanısına varılmıştır.

Metallerin toksik etkileri her metalin özelliğine göre değişmektedir. Ancak genel olarak metallerin hepsi birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir. Toksik ağır metaller; sinirlere ve kemiklere zarar vermekte, vital enzim gruplarının fonksiyonlarını bloke etmekte ve kansere neden olmaktadır. Bununla birlikte ağır metaller böbrek işlevselliğinin son bulmasına, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminin zarar görmesine de sebebiyet vermektedirler (Yılmaz, 2006). Örneğın, vücutta Hg birikimi 25 mg olduğu zaman nörolojik bozukluklar, 25-100 mg arası görme ve işitme bozuklukları, denge bozuklukları ve parmak uçlarında dokunma hissinin azalması, 200 mg'ın üstündeki birikimlerde ise sağırılık, körlük, felç ve ölüm olayları ortaya çıkmaktadır (Benjamin, 2002). Atık sularda bulunan ve kirliliğe neden olan bazı ağır metallerin çevreye ve insan sağlığına etkileri aşağıda incelenmiştir.

### *Bakır ve zararları:*

Bakır yaşayan canlılar arasında toksisitesi çok fazla olan ve çevrede bol miktarda bulunan ağır metallere biridir (Benaissa ve Elouchdi, 2007). Maden, metal kaplama, elektrokaplama, metal işleme, boya, amonyum-rayon ve petrokimya endüstrileri atık sularında istenmeyen derişimlerde Cu(II) kirliliğine rastlanmaktadır (Drzymala vd., 2003). Metal temizleme, kaplama banyo ve çalkalama atık suları 120 ppm'e kadar bakır(II) kirliliği içermektedir. Bakır işleme atık sularındaki bakır kirliliği 400 ppm'e kadar çıkmaktadır. Standartlara göre içme sularındaki en yüksek Cu(II) derişimi 1.0- 1.5 ppm'i; sulama sularında ise 0.2- 5.0 ppm'i aşmamak zorundadır (Ersoy, 2003).

Normal beslenme dışında bulaşma ve başka nedenlerle alınan bakır vücutta toksik etki yapmaktadır. Vücuda gereğinden fazla alınan bakır birikim yapmakta ve Wilson hastalığı olarak bilinmektedir. 6-20 yaş arasında görülen bu hastalığın belirtileri arasında, sinir sistemi bozukluğu, karaciğer sirozu, gözlerde renk halkası oluşumları sayılabilir. Bu arada ince bağırsakta bakır absorpsiyonuyla birlikte, karaciğer, böbrekler ve beyinde birikim yaparak vücutta birtakım bozukluklara neden olmaktadır (Leblebici, 2006). Ayrıca Cu(II) toksisitesi oksidatif stres ve doku hasarına sebep olur. Vücutta süperoksit anyonuyla hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) arasındaki reaksiyonu katalize ettiğinden aşırı miktarlarında oksidatif stres yaratır (Yılmazer, 2006).

Yapılan bir araştırmada, bakır içeren sprey kokusuna sürekli olarak maruz kalan işçilerde, akciğer kanserinde bir artış olduğu belirlenmiştir (Yu vd., 2000). Bunun yanısıra işlenmiş ağaçlar yüksek miktarda bakır ve arsenik içerirler. Bunların yenilmesi sindirim yolu epitel hücrelerine zarar verir, hemolitik anemi ve sarılığa sebep olabilir (İçel, 2005).

### *Kurşun ve zararları:*

Kurşun endüstride çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Petrol endüstrisi, akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde, kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında, mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak, kabloların kaplanması, paket mührü kurşunu, ambalaj maddesi imalatında, matbaa harfleri imalat ve kalıp yapımında, kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, toz kurşun

gresi, kurşun borosilikat üretiminde, aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır (Etcı, 2008). Bu endüstrilerden doğan atıksular istenmeyen derişimlerde kurşun içermektedir.

İnsanlarda normal bir günlük diyetle 300 mg kurşun/gün alınırken, bunun yetişkinlerde % 1-10'u, çocuklarda ise % 50'si absorbe edilir. Kurşun zehirlenmesinde demir eksikliğinden kaynaklanan anemi görülür. Kurşun, sistein proteinlerinin sülfidril grubuyla kovalent bağlar yapar. Kurşun ile bağlanan proteinlerden bir kısmının tersiyer yapıları değişmektedir. Sinir sistemi hücreleri bu tip bir etkiye karşı oldukça hassastır. Dünya Sağlık Örgütü'nün raporuna göre yetişkinlerde 30 ug/dl'nin üzerinde kurşun düzeyi ciddi anlamda maruz kalmayı işaret etmektedir. Amerikan Hastalık Kontrol Merkezinin yayımladığı rapora göre çocuklarda 10 ug/dl'nin altı kurşun normal kabul edilmektedir (İçel, 2005).

Kurşunun yol açtığı etkilerden önemli olanları kurşun felci, duyu organlarındaki sakatlıklar ve sindirim sistemi bozukluklarıdır. Ayrıca vücutta aşırı kurşun birikimi çeşitli kronik septomlara - yorgunluk, uykusuzluk, asabiyet, beyinsel bozukluklara, eklem ve baş ağrısı, mide bağırsak septomları, baş dönmesi- sebep olmaktadır (Gray, 1994).

Kurşun endüstriyel bölgelerde toprakta bulunabilir ve toprakta uzun süre kalabilir. Toprak örneklerinde Pb düzeyi 2-200 ug/g arasında değişiklik gösterebilir (İçel, 2005). Bitkilerdeki kurşun miktarları ve bitkilerin kurşun alımı insan sağlığı açısından doğrudan bir öneme sahiptir. Bazı bitkiler için kurşun toksisite düzeyi oldukça yüksektir. Bu tür bitkiler sağlıklı göründükleri ve zehirlenme belirtileri göstermedikleri için insanlar tarafından tüketildikleri zaman tehlikeli olabilmektedir. İnorganik kurşun genelde bitkilerin dış cephelerinde kaldığından yıkanma ile büyük ölçüde temizlenir. İnorganik kurşun tohum ve köklerde aşırı birikim yapmaz. Bunun yanında organik kurşun bitkiler tarafından hızla alınır (Yıldız, 2004).

#### *Kadmiyum ve zararları:*

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak Nikel/Kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımlı olması nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayisinde, polivinilklorür stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve

elektronik sanayinde kullanılır (Etcı, 2008). Bu sanayilerden çıkan atıksularda bulunan kadmiyumun insanlardaki yarı ömrü 16-33 yıl olarak tespit edilmiş ve özellikle karaciğer ve böbrekte biriktiği belirlenmiştir. Kadmiyum zehirlenmesi olan kişilerde adrenal bezin etkilendiği, hemoglobinin ve üreme sistemi nekrozları seviyesinde düşmeler olduğu bildirilmiştir (Şişman, 1999).

#### *Kobalt ve zararları:*

Kobalt; genellikle maden, elektroliz kaplama, metalurji, elektronik, boya endüstrisi ve nükleer güç santrali atık sularında bulunan metallere birisidir. Kobaltın sulama sularında ve hayvancılıkta kullanılmak üzere atıksularda verilen sınır değeri, 0,05 mg/l ve 1 mg/l'dir. Kobaltın insan vücudunda astım, zatüresi, alerji gibi hastalıklara; kalp, tiroid ve karaciğer gibi organlara zararlı etkileri olduğu gibi; canlı hücrelerde mutasyonlara sebep olmaktadır. Ayrıca hayvanlarda uygulanan deneylerde kobalt ve bileşiklerinin kanserojen madde olabileceği bulunmuştur (Bhatnagar vd., 2009; Gault vd., 2009).

#### *Çinko ve zararları:*

Çinko madenleri ve metal işletmeleri, çinko ve pirinç kaplama sanayi, galvanizleme endüstrisi, asidik maden drenajları, viskoz rayon fabrika atık sularında istenmeyen ölçüde çinko (II) kirliliğine rastlanmaktadır. Metal temizleme atık sularında 10- 100 mg/L, metal işleme atık sularında 8- 400 mg/L, rayon atık sularında 20- 120 mg/L arasında çinko kirliliğine rastlanmaktadır (Uğur, 2007). Çinko fazlalığı suda bulanıklığa neden olmakta ve suya metal tadı vermektedir.

### 3. ATIKSULARDAN AĞIR METAL GİDERME YÖNTEMLERİ VE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için geliştirilen yöntemler arasında kimyasal çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, filtrasyon, elektrokimyasal yöntemler, biyolojik yöntemler, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemleri bulunmaktadır.

#### 3.1 Koagülasyon-Flokülasyon Yöntemi

Ağır metal içeren atıksuların iyileştirilmesinde kullanılan yöntemlerden biri; koagülasyon-flokülasyondur. Koagülasyon sedimentasyonu daha verimli hale getirmek için uygulanan kimyasal bir prosesdir. Flokülasyon ise koagülasyonda eklenen koagülantın etkinliğini artırıcı fiziksel bir prosesdir (Drinan, 2001). Koagülasyon prosesinin prensibi atıksuya eklenen koagülantların kararsız partiküller oluşturması ve çökmesidir. Partikül boyutu arttıkça koagülasyonu çamur floküllerine dönüşen kararsız partiküllerin flokülasyonu izler. Bu processte temel husus; koagülant maddelerin uygun pH'da atıksuya ilave edilmesi ile atıksudaki koloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flokül oluşturmaya hazır hale gelmesidir. Koagülasyon işlemi sonrasında oluşan koloidal partiküller ve kimyasal reaksiyon sonucu oluşan tanecikler çok küçük yumaklar halinde birleşirler (Wang vd., 2005). Koagülasyon işleminde genel olarak kullanılan koagülantlar; Alüminyum sülfat, sodyum silikat, sodyum alüminat, alüminyum polimerleri, ferri klorid, ferri sülfat olarak sayılabilir (Drinan, 2001).

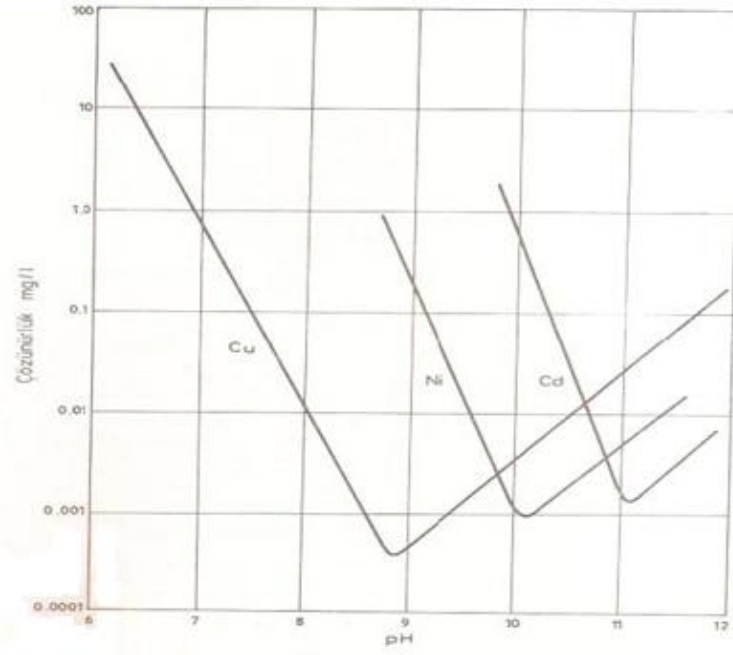
Bu yöntemin en önemli avantajları; çamuru susuzlaştırma özelliklerinin iyileştirilmesi, bakteriyel inaktivasyon kapasitesi ve oluşan çamurun stabilitesi sayılabilir. Bunların yanı sıra yüksek maliyetli kimyasal tüketimi ve ağır metal içeren çamurun bertarafı sistemin önemli bir dezavantajıdır. Daha az çamur oluşturarak daha küçük koloidal partikülleri bile uzaklaştırabilen elektrokoagülasyon uygulanarak bu tür problemlerin üstesinden gelinebilir. Ancak elektrokoagülasyonda da oluşan metalik hidroksit flokülünün temizlenmesi problem yaratmaktadır ve değerli metallerin geri kazanılmasını imkansız hale getirmektedir (Boysan, 2008).

### 3.2 Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Kimyasal çöktürme atıksulardan ağır metal giderimi için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, atık sularda bulunan metal iyonları, çözeltiye kalsiyum, magnezyum, sodyum ve amonyum karbonatlar; sodyum bikarbonat veya sodyum hidroksit gibi çöktürücülerin uygun pH'da eklenmesiyle çözünmeyen karbonatları ve hidroksitleri haline dönüştürülürler. Bu çöktürücülerin kullanımı durumunda metal giderim maliyetleri çok ucuz olmaktadır. Bu şekilde elde edilen metal karbonat ve metal hidroksit çökelekleri dekantasyon veya filtrasyonla sulu ortamdan uzaklaştırılabilir veya deriştirilebilirler (Üçer, 2009).

Hidroksit çöktürmesinin uygulanabilmesi için metallerin serbest halde yada zayıf komplekslerle bağlı olmaları gerekir. NaOH ya da kireç ilavesi ile alkali pH'da metal iyonları hidroksit olarak sudan ayrılır. Ligand olarak adlandırılan kompleks yapıcı maddelerin sudaki varlığı metallerin koordinasyon bağları olarak bilinen güçlü bağlarla bu maddelere bağlanarak suda çok çözünen kompleks bileşiklerinin oluşmasına sebep olur. Suda güçlü kompleks yapıcı maddelerin olmaması durumunda bile ligand özellik gösteren  $\text{OH}^-$  iyonlarının varlığı özellikle yüksek pH'da kompleks türlerin oluşumuna neden olmaktadır. Metallerin çözünürlüğünü etkileyen en önemli faktör ortamda kompleks yapıcı maddelerin varlığıdır. Kompleks bileşiklerinin denge denklemleri kompleks oluşumu yönünde yazılır ve buradaki denge sabiti de 'stabilite sabiti' olarak adlandırılır (Özkök, 2008).

Metalhidroksitin çözünürlüğü pH'ın artması ile azalır ve metalin sudaki konsantrasyonu düşer ancak belirli bir pH'dan sonra metalin hidroksil iyonları ile yaptığı kompleks türlerin çözeltide artması sudaki metal konsantrasyonun artmasına sebep olur. Minimum metal konsantrasyonunun görüldüğü pH ise "optimum pH" olarak adlandırılır. Farklı metaller için farklı hidrosokomplekslerin oluşması optimum pH değerlerinin metallere göre farklılık göstermesine sebep olur. Ortamda farklı bir metal olması durumunda çöktürme yapılırken her metalin farklı optimum pH'nın olduğu göz önüne alınarak işlem yapılmalıdır. Çeşitli metallerin hidroksit çözünürlüklerinin pH ile değişim grafiği Şekil 3.1'de görülmektedir. Buna göre bakır ve kadmiyum bulunan bir atıksuda çöktürme yaparken, bakırın optimum pH'sı olan 8.8 civarında kadmiyumun çözünürlüğü çok fazladır. Bu yüzden çöktürme için kadmiyumun optimum pH'sına yakın bir pH seçilmesi uygun olacaktır (Özkök, 2008).



Şekil 3.1 Bazı metal hidroksitlerin pH-çözünürlük grafiği (Özkök, 2008)

Bu yöntemin dezavantajları; sistemde çökeleklerin çözünürlüklerinin büyük olması, büyük miktarlarda sulu atık oluşturması ve metalin ekonomik olarak geri kazanılamamasıdır (Üçer, 2009). Ayrıca; alkali pH'larda çöktürme yapıldığından arıtma sonrası nötralizasyon için ilave kimyasala ihtiyaç duyulur, kuvvetli komplekslerle bağlı metallerin çok yüksek pH'lara çıkılmadıkça hidroksit çöktürmesi ile giderilmesi mümkün değildir (Özkök, 2008).

### 3.3 Membran Filtrasyonu Yöntemi

Membran filtrasyon, organik bileşikler ve askıda katı maddeler yanında ağır metallerin giderimi için de kullanılır. Partikül boyutuna bağlı olarak farklı membran filtrasyon teknikleri kullanılır. Bunlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters (reverse) osmozdur. Membran malzemesi atıksuyun karakterizasyonuna, içeriğine ve yapısına, atıksudaki kirletici konsantrasyonlarına, atıksuyun pH'sına ve sıcaklığına bağlı olarak seçilir. İlave olarak temizlik kimyasalları ve besleme çözeltisi ile uyumlu membranlar seçilmelidir (Boysan, 2008).

*Mikrofiltrasyon (MF)*; en iyi açık ters akım filtrasyon çeşidi olup, 0,1-3 mikron gözenek yapısına sahiptir. MF çoğunlukla; düşük basınçlı proseslerde bakteriler, yağlar, maya ve

mantarlar gibi yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin gideriminde, kimyasal, biyolojik, farmakolojik ve gıda çözeltilerinin arıtımında ve atıksu arıtmada kullanılır.

*Ultrafiltrasyonda;* ağır metalleri, makromolekülleri ve askıda katı maddeyi çözeltilerden ayırmak için por genişliği 5 ila 20 nm olan membranlar kullanılmaktadır (Özkök, 2008).

*Nanofiltreler;* ultrafiltrasyon ve ters osmoz arasında özelliklere sahip bir prosestir. Nanofiltredeki yüklü anyonlar ve geri çevrilen deşarjdaki metal iyonları arasında bir potansiyel oluşur. Bu durum sisteme elektriksel bir özellik verir. Nanofiltrelerde daha düşük basınç gerektiğinden bu filtreler arıtmanın işletme maliyetlerinin düşmesine neden olur (Boysan, 2008).

*Ters osmoz;* suyun içindeki istenmeyen tüm mineralleri sudan ayıran ve saf su ve içme suyu teminine yönelik olarak kullanılan membran filtrasyon prosesinin adıdır. Bu sistemler çapraz akışlı olarak çalışırlar. Bilinen anlamda filtrasyon prosesi değildir. Çünkü membran üzerinde suyun geçişine izin veren gözenekler son derece ufaktır. Böyle ufak bir gözenekten sadece su molekülleri ve bazı çok ufak inorganik moleküller geçebilmektedir. Diğer moleküller ise konsantre su fazında sistemden dışarı atılır (Filiz, 2007).

Bu yöntemde yüksek ağır metal giderimi avantajına rağmen çok yüksek basınç ve sonuçta yüksek enerji tüketimi gerekir. Ters osmozun diğer avantajı ise, yüksek akım akışı ve değerli metallerin geri kazanılabilmesidir. Bunun yanında suyun tekrar kullanım imkânı, biyolojik atağa dayanıklılık, yüksek kimyasal stabilite ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve mekanik sağlamlık söz konusudur. Membranın tıkanması süzüntü akışı debisini zamanla düşürür. Bu durum yüksek enerji tüketimine neden olmaktadır. Ayrıca bu proseslerin işletiminde deneyimli personel gerekmektedir. Bütün bunlar işletme maliyetini arttırmaktadır (Boysan, 2008).

### **3.4 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri**

Elektrokimyasal teknolojiler çevresel problemlerin çözümünde yeni alternatifler oluşturmaktadır. Son yıllarda ileri arıtım yöntemleri arasında elektrodializ, elektrooksidasyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır.



### 3.4.1 Elektrodializ yöntemi

Prosesin esası iyon seçici membranların kullanımınıdır. Bu membranlar aslında levha formunda kalıplaşmış iyon değişim reçineleridir. Pozitif olarak yüklenmiş iyonların (katyonların) (sodyum ve potasyum gibi) geçişine izin veren iyon seçici membranlar *katyon membranlar*; negatif olarak yüklenmiş iyonların (anyonların) (klorür ve fosfat gibi) geçişine izin veren iyon seçici membranlar ise; *anyon membranlar* olarak adlandırılırlar. Elektrolizin en yaygın olan ve bilinen uygulaması tuzlu suların arıtılmasıdır. Bunlar sofr tuzu (NaCl) ve içme suyudur (Orkun, 2007).

Bu proste sadece anyon veya katyon geçiren elektrik potansiyel uygulanmış reçine membranlar kullanılmasına rağmen ağır metaller içeren atıksuların iyileştirilmesinde yüksek konsantrasyonda akım sağlama ve suda istenmeyen kirlilikleri uzaklaştırma gibi avantajları vardır. Krom ve bakır gibi metaller geri kazanılabilir (Boysan, 2008).

### 3.4.2 Elektrokoalügasyon yöntemi

En yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal proses elektrokoagülasyondur. Bir elektrokimyasal proste en önemli şartlardan biri elektrot cinsidir. Elektrokoagülasyonda yaygın olarak alüminyum ( $Al^{+3}$ ) ve demir ( $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ) elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotların prosesin işletme aşamasında suyla reaksiyona girerek  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$  gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Sistemde arıtım metal hidroksitlerin oluşmasıyla başlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki değişik kirlitici parametreleri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu arıtım metodu günümüzde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır (İlhan vd., 2007).

### 3.4.3 Elektroflotasyon yöntemi

Elektroflotasyon yönteminde elektrotlar aracılığıyla üretilen elektrolitik gaz kabarcıkları ile kirlitciler yüzdürülerek yüzeye taşınır. Elektrokimyasal hücrenin şekli, elektrotların cinsi ve yerleşim düzeni, gaz kabarcıklarından elde edilen köpüğün miktarı ve mekanik karıştırma hızı elektroflotasyon yönteminde en önemli parametrelerdir (Artut, 2008).

### 3.4.4 Elektrooksidasyon yöntemi

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar ( $O_2$  ve  $H_2$ ) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya  $CO_2$  ve  $H_2O$  gibi son ürünlere dönüştürülmektedir (İlhan vd., 2007).

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi, reaksiyonlar üzerinde kontrol kolaylığı sağlaması, farklı atık sular için uygulanabilir olması ve yüksek verimliliğinden dolayı atık su arıtımında tercih edilmektedir (Artut, 2008).

### 3.5 Biyosorpsiyon Yöntemi

Sularda yaşayan bazı mikroorganizma türleri (bakteri, mantar ve algler gibi) ağır metalleri bünyelerinde adsorplayabilirler. Bunlar küçük boyutları, yüksek yüzey alanı/hacim oranları sayesinde büyük oranda metalleri bünyelerine alabilirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanılarak ağır metal içeren atıksuların arıtımında geliştirilen bu teknolojiye biyosorpsiyon denmiştir. Kompleks bir mekanizmaya sahiptir (Boysan, 2008). Araştırmacılar, mikroorganizmalar tarafından ağır metallerin giderilmesinin iki basamaktan oluştuğunu bulmuşlardır. Birinci basamak organizma yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağa genellikle *pasif giderim* denir. Bu basamak çok hızlıdır. Ağır metaller ile mikroorganizma etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Metal alımında ikinci basamak, metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını da içeren, metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa *aktif giderim* denir. Biyosorpsiyon dengesi, deneysel verilerin adsorpsiyon model eşitliklerine uyarlanmasıyla tanımlanabilmektedir (Yılmazer, 2006).

### 3.6 Flotasyon Yöntemi

Seçici bir kimyasal kullanılarak yapılan köpük flotasyonu atık su içindeki belirli bir kısım bileşenleri köpükendirerek yüzdürmeye dayanır. Köpük oluşturan yüzey aktif madde metal iyonları ile hidrofobik reaksiyon oluşturur. Belirli endüstrilerde iyice denenmiş bir katı/sıvı ayırma tekniğidir. Sadece fiziksel ayırma işlemi olmasına rağmen yüzdürme ile ağır metal

giderimi endüstriyel uygulama potansiyeli vardır. Zeolit ve kabazit gibi düşük maliyetli adsorban maddeler, metal konsantrasyonunun 60-500 mg/L arasındaki değerlerde olduğu atıksularda %95'lere varan giderim verimi sağlamıştır. Flotasyon inorganik atıklardaki metal konsantrasyonu 50 mg/L den az veya 150 mg/L den daha fazla olduğu durumlarda da kullanılabilir. Diğer avantajları küçük partiküllerin daha iyi uzaklaştırılması, daha kısa hidrolik alıkoyma zamanı ve maliyetin düşük olmasıdır. Son zamanlarda eğilim flotasyonun diğer fizikokimyasal yöntemlerle örneğin; filtrasyon veya toz aktif karbon ile birleştirilerek kullanılmasıdır. Yağ ve gres içeren atıklar üzerinde de yaygın kullanımı vardır (Boysan, 2008).

### 3.7 İyon Değiştiricilerle Giderme Yöntemi

Çözeltilerde bulunan iyonları, yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla sitokiyometrik olarak yer değiştirebilen, bu iyonları geçici olarak yapısında tutan, rejeneran çözelti ile temas edildiğinde bu iyonları tekrar geri bırakan, suda çözünmeyen katı tanecikli maddelere *iyon değiştirici* denir.

İyon değiştiriciler kaynağına göre doğal veya sentetik olabilirler. Doğal iyon değiştiricileri esas itibariyle alümina silikatlar olarak ifade edilen silikat (kil) mineralleri ve zeolitler teşkil etmektedir.

Sentetik iyon değiştirici reçineler, yapı olarak iki kısımdan oluşur. Birinci kısmı üç boyutlu hidrokarbon ağı ya da matriks oluşturur. Diğer kısmını ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplar oluşturur. Organik ağ sabittir ve genel olarak çözücülerde çözünmezler. Fakat organik ağa bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir.

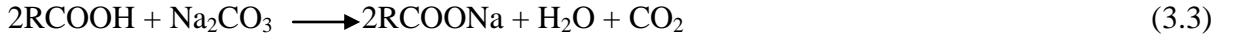
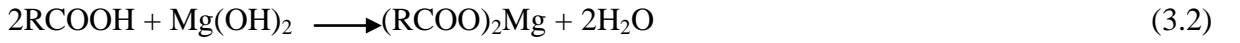
İyon taşıyıcı grupların asitlik ve bazlık derecesine göre iyon değiştiriciler; kuvvetli-zayıf asidik ve kuvvetli-zayıf bazik iyon değiştiriciler olarak gruplara ayrılırlar.

*Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler*; sülfonik asit fonksiyonel gruplarına sahiptirler. Bu tip iyon değiştiriciler her pH'da işletilirler, bütün tuzları değiştirebilirler ve rejenerasyon maddesinin büyük miktarlarına ihtiyaç duyarlar. Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler  $\text{Na}^+$

formunda yumuŝatma amaçlı; H<sup>+</sup> formunda yumuŝatma, dealkalizasyon ve demineralizasyon amaçlı kullanılırlar (Eşitlik 3.1)



*Zayıf asidik katyon değiştiricilerin* yapısında zayıf bir asit olan (–COO<sup>–</sup>H<sup>+</sup>) grubu bağlıdır. Sadece bikarbonatlara bağlanmış katyonları (Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup> vb.) tutabilirler (Eşitlik 3.2 ve 3.3); kuvvetli anyonlarla (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) denge halindeki katyonları deęiŝtiremezler. Genelde yumuŝatma ve dealkalizasyon amaçlı kullanılırlar.



*Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler*; genellikle ROH<sup>-</sup> formundadırlar. Genelde NaOH ile rejenere edilirler.



*Zayıf bazik anyon değiştiricilerin*; fonksiyonel gruplarını genellikle aminler oluşturur (Eşitlik 3.5).



### 3.7.1 İyon değiştiricilerin özellikleri

*Seçiciliği:*

İyon değiştiriciler kimyasal yapılarından dolayı çeşitli iyonlara karşı belli bir seçimliliğe sahiptirler. Örneğin; alkali iyonlar (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> vs.) katyon değiştiriciler tarafından farklı hızlarda tutulurlar. Eğer bir iyon değiştiricinin alkali iyonlara affinitesi Na<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup> şeklinde ise; buna göre sodyum lityumdan iyon değiştirici tarafından daha kolay tutulur.

*Tanecik şekli ve boyutu:*

İyon değiştirici tanecikleri veya granülleri büyüklüğü 0.04 ve 1 mm arasında deęiŝir. Tanecik büyüklükleri mm veya mesh birimlerinde tanımlanır. İyon değiştirici reçinelerin çoğu küresel yapıdadır. Süspansiyon polimerizasyonunun koşulları ile denetlenebilen tanecik büyüklüğü 16

mesh (1-2-mm) ile 400 mesh ( $\sim 40\mu$ ) arasında değişir. Büyük tanecikli olanlar genelde endüstride, kk tanecikli olanlar laboratuarlarda kullanılır (Akış, 2006).

*Kapasite:*

Pratik olarak bir iyon değiştiricisi değiştirilebilir iyon içeren bir depo olarak düşünülebilir. İyon değiştiriciler kantitatif olarak kapasiteleri ile karakterize edilir. Tanım olarak belirli bir madde miktarındaki zıt iyon sayısını verir. Günümüzde bu basit tanım yeterli olmamaktadır ve kapasite hakkında pek çok farklı görüşlere, tanımlara, birimlere yer verilmektedir (Beker, 2009). Çizelge 3.1’de en çok rastlanan tanımlar verilmiştir.

Çizelge 3.1 İyon değiştiricilerde kapasite tayin etmede kullanılan tanımlar (Beker, 2009)

<b>Kapasite</b>	<b>Tanım</b>	<b>Açıklamalar</b>
Kapasite (maksimum kapasite, iyon değişim kapasitesi)	Tanımlanmış miktarda iyon değiştirici için iyonik grup sayısı	İyon değiştiricilerin karakterizasyonunda kullanılan sabit
Bilimsel ağırlık kapasitesi	Birimler: meq/g kuru $H^+$ veya $Cl^-$ formunda	
Teknik hacim kapasitesi	Birimler: eq/litre yatak hacmi $H^+$ veya $Cl^-$ formunda ve tamamen şişmiş. Diğer birimler: eq/ $m^3$ yatak, kgCaO/ $m^3$ yatak	
Görünür kapasite (efektif kapasite)	Tanımlanmış birim iyon değiştiricinin değiştirilebilir zıt iyon adedi. Kullanılan birimler meq/g kuru $H^+$ veya $Cl^-$ formu (görünür ağırlık kapasitesi)	Eger iyonik gruplar kısmen iyonlaşmışsa maksimum kapasiteden kktr, deneysel şartlara bağlıdır. (pH, çözelti konsantrasyonu, v.s.)
Sorpsiyon kapasitesi	İyon değiştirme dışında sorpsiyonla alınan madde miktarı/tanımlanan miktarda iyon değiştirici	Deneysel şartlara bağlıdır
Faydalı kapasite	Dengeye ulaşmadığı takdirde kullanılır.	Deneysel şartlara bağlıdır. (iyon değiştirme hızı v.s.)
Dönüm noktası kapasitesi (dinamik kapasite)	Kolon operasyonlarında kullanılır.	Çalışma şartlarına bağlıdır.
Sabit iyonik grup konsantrasyonu	meq/ $m^3$ şişmiş reçine (Molarite) deki sabit iyonik grup sayısı veya reçinedeki gram çözücü başına (Molalite)	Deneysel şartlara bağlıdır.

- *Ağırlık kapasitesi:* Bir iyon değiştiriciyi karakterize eden kapasitenin kabul edilmiş en iyi şekil belirli bir madde miktarı içindeki iyonik grupların sayısıdır. Madde miktarı  $H^+$  veya  $Cl^-$  şekline getirilmiş absorblanmış katı ve solvent içermeyen iyon değiştiricinin 1 gram olarak bilinir. Böyle bir tarif gereklidir. Çünkü belirli bir iyon değiştirici miktarı deney şartlarına örneğin, iyonik şekline bağlıdır. Bu şekilde elde edilen değer, bilimsel ağırlık kapasitesi olarak adlandırılır ve meq/g cinsinden verilir. İyonik değiştiricilerin ağırlık kapasiteleri 5-6 meq/g seviyesindedir (Beker, 2009).
- *Hacim kapasitesi:* Teknik ve konstrüktif işlemler için bir iyon değişim kolondaki değiştirilebilir zıt iyonların sayısıdır. Bu durumda kapasitenin, iyonik grup sayısı/yatağın birim hacmi olarak tanımı daha uygundur. Bu birim genellikle ekivalent/litre şişmiş yatak şeklinde verilir. kg CaO veya  $CaCO_3/m^3$  vs. de kullanılan birimlerdir.
 
$$Q_{HACIM} = (1-\beta) \cdot p \cdot 100 - W / 100 \cdot Q_{AĞIRLIK} \quad (3.6)$$
 Burada  $Q_{HACIM}$  = eq/litre yatak cinsinden hacim kapasitesi;  $Q_{AĞIRLIK}$  = meq/g cinsinden bilimsel ağırlık kapasitesi;  $\beta$  = yatağın boşluk fraksiyonu;  $W$  = reçinenin su içeriği (%);  $p$  =  $g/cm^3$  cinsinden şişmiş reçinenin yoğunluğu (Beker, 2009).
- *Görünür kapasite:* Uygulama yönünden değiştirilebilir zıt iyon sayısı toplam iyonik grup sayısından daha önemlidir. Örneğin: zayıf asidik veya zayıf bazı gruplar tamamen iyonlaşmadıklarından kısmen görev yapamayabilir. Görünür veya efektif kapasite, değiştirilebilir zıt iyon miktarını verir ve deneysel şartlara bağlıdır (Beker, 2009).
- *İyon değiştirme kapasitesi, sorpsiyon kapasitesi ve toplam sorptif (emici ) kapasite:* Örneğin  $Na^+$  formunda bir iyon değiştirici  $NaCl$ 'lü çözeltilerden elektroliti sorpsiyonla tutabilir. Bu durumda reçinenin  $Na$  iyonları içeriği sabit iyonik grup içeriğinden daha fazladır. Faydalı kapasite tamamı esas olarak sorpsiyonla tutulmuş madde içermeyen reçinelere göre verilir. Sorpsiyonla tutulan zıt iyonlar buna dahil değildir. Bu karışıklık bu tür kapasitelerin 'iyon değiştirme kapasitesi' şeklinde isimlendirilmesi ile giderilir. Diğer bir anlatımla iyon değiştiriciler, iyon değiştirme kapasiteleri dışında birde sorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu ikisinin toplamına,

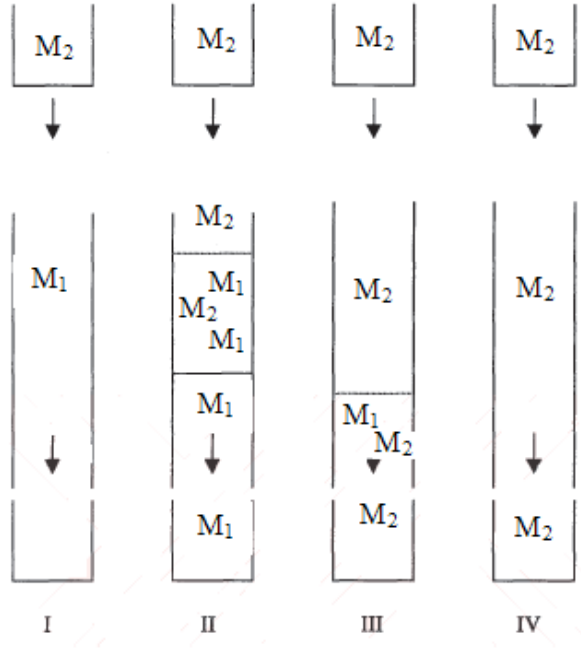
‘toplam sorptif kapasite’ denebilir. Sorpsiyon kapasitesi iyon değiştirme kapasitesinin tersine büyük ölçüde çözünmüş maddenin türüne ve deneysel şartlarına (konsantrasyon, çözücü türü, v.s) bağlıdır (Beker, 2009).

- *Faydalı kapasite ve dönüm noktası kapasitesi:* İyon değişimi belirli bir hızla oluşur. Bu hız bazen o kadar düşüktür ki kapasitenin tamamı kullanılamaz ve bu nedenle ‘faydalı kapasite’, iyon değiştirme kapasitesinden daha düşük olur. Kolon operasyonlarında, kolon tamamen dengeye gelmeden işletme şartlarına göre seçilen bir durumda işlem kesilir. Bu durumda kapasiteye, ‘dönüm noktası kapasitesi’ adı verilir (Beker, 2009).

### 3.7.2 İyon değiştiricilerle çalışma yöntemleri

*Kesikli yöntem;* en basit iyon değişim yöntemidir. Arıtım yapılacak su hacminin içine belirli miktarda iyon değiştirici eklenir. Dengenin belirgin bir şekilde değişime uğrayan iyonlardan yana olduğu iyon değişimi olaylarında uygulanır. Denge sağlandığında iyon değişim işlemi tamamlanır. Bu yöntemin oldukça sınırlı bir uygulaması vardır. Giderilecek iyonların seçiciliği çok yüksekse genelde bu yöntem uygulanır (Kaya, 2002).

*Kolon yönteminde;* öncelikle kolon belirli bir seviyeye kadar saf su ile doldurulur. Daha sonra iyon değiştirici kolona eklenir. İyon değiştiricinin yüzmesini engellemek için işlenecek çözelti kolonun tepesinden verilir ve böylelikle akış yönü yukarıdan aşağıya doğru olur. Şekil 3.2’de iyon değiştiricinin içerisindeki  $M_1$  karşı iyonunun kolon tepesinden akan sıvı içerisindeki  $M_2$  iyonlarıyla yer değiştirmesi sistemi gösterilmektedir.



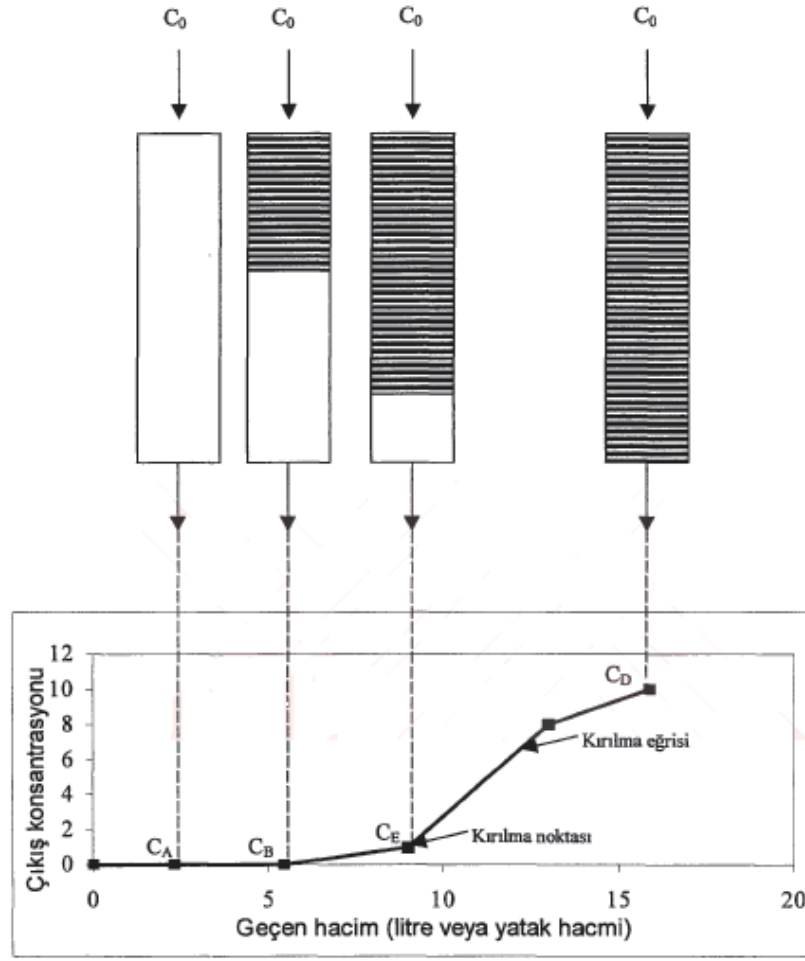
Şekil 3.2 Kolon sisteminde iyon değişim olayı

Pratikte iyon değiştiriciler çıkış suyu konsantrasyonu giriş suyu konsantrasyonu eşit olana kadar işletilmezler. İyon değiştiricinin son doygunluk değerine kadar çalıştırılması kapasitenin verimli olarak kullanılmasını da engeller.

Kolon çalışmalarında dönüm noktası (breakthrough point) önemli bir parametredir. Şekil 3.3'de tipik bir kırılma eğrisi verilmiştir. Başlangıçta iyon değiştirici kolonundan çıkış suyunda çok az miktarda kirletici vardır. Kolondan geçirilen sıvının içindeki maddelerin çoğu iyon değiştirici yatağının üst kısımlarında tutulur. Kolondan sıvı geçirildikçe şekilde görüldüğü gibi iyon değiştirici reçine yatağı aşağı doğru dolmaya devam eder. Çıkış suyu konsantrasyonunun önceden belirlenmiş değerleri aşmasıyla kırılma gerçekleşir. Çıkış suyu konsantrasyonu  $C_E$  olduğunda kırılma noktasına ulaşılmıştır. Çıkış suyu konsantrasyonu  $C_D$  olduğunda ise iyon değiştirici yatağı hemen hemen tükenmiştir ve çıkış suyu konsantrasyonu giriş suyu konsantrasyonuna çok yakındır (Kaya, 2002).

Farklı kirleticiler ve iyon değiştirici tipleri birbirinden farklı kırılma eğrileri oluştururlar.





Şekil 3.3 Bir iyon değiştirici için tipik kırılma eğrisi (Kaya, 2002)

İyon değiştirici kolonları yukarıdan aşağıya doğru yüklenmesi sırasında oluşabilecek kanallaşmayı, yatak üzerinde çöken kirlilikleri ve gaz kabarcıklarını gidermek amacıyla rejenerasyon öncesi ham suyun giriş yönüne ters yönde *geri yıkama* yapılır.

*Rejenerasyon* işlemi yükleme ile aynı yönde (doğru akım) veya ters yönde (ters akım) yapılabilir. Bu işlemde dikkat edilmesi gereken parametreler; rejenerant maddesinin tipi, rejenerasyon çözeltilisinin konsantrasyonu, akış hızı, temas süresi ve işlemin gerçekteştiği sıcaklık.

### 3.8 Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon, genel anlamda, bir yüzey veya ara kesit üzerinde iyon ya da moleküllerin birikmesi ve derişimlerinin artması olarak tanımlanmaktadır. Bu ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilmektedir. Adsorpsiyon bir veya birçok

fiziksel ve kimyasal olayın etki ettiği karmaşık bir prosestir ve üç grupta incelenir: Fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu.

*Fiziksel adsorpsiyon;* sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetler etkindir (Sarıkaya, 1993). Bu tip adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Bunun yanısıra termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır.

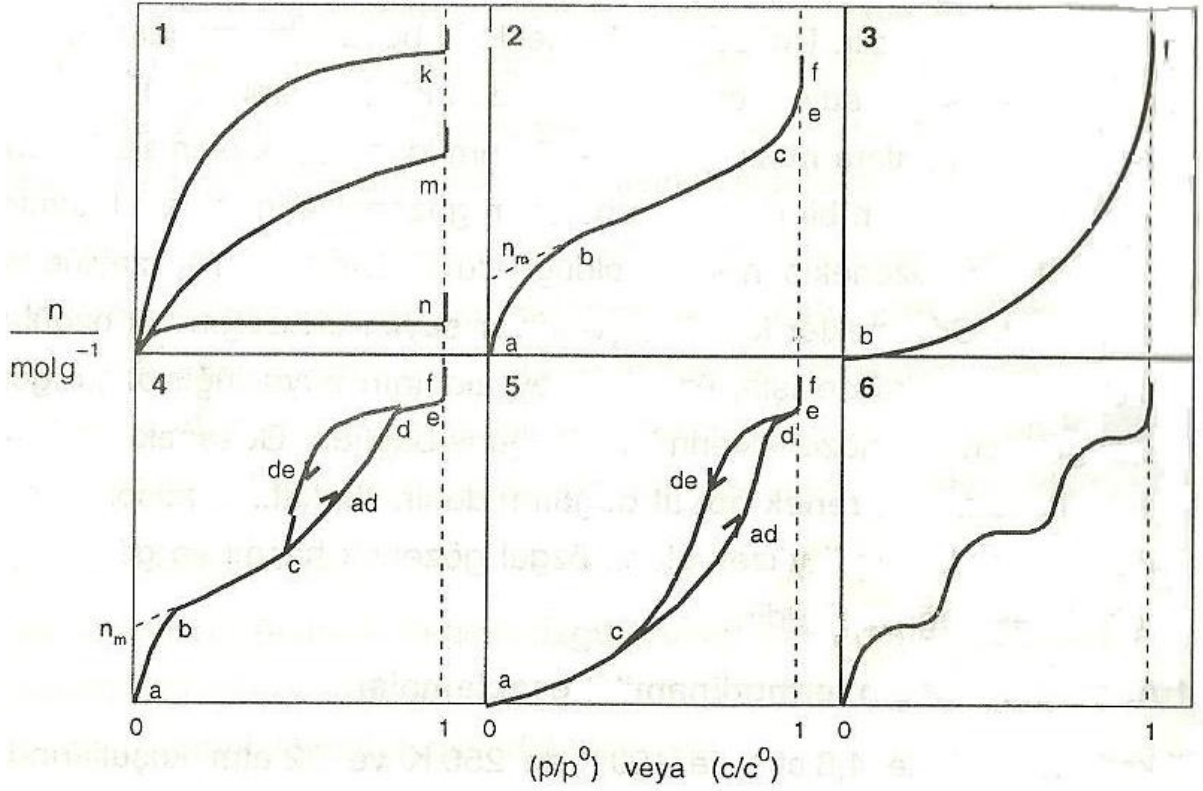
*Kimyasal adsorpsiyon;* moleküllerin katı yüzeye tutunmasında elektron değişimi ve paylaşımı, radikal oluşumu ya da kompleks oluşumu gibi kuvvetler etkili olduğunda oluşur. Kimyasal sorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisi gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosestir. Fiziksel adsorpsiyona kıyasla kimyasal adsorpsiyonun rejenerasyonu oldukça güçtür ve tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani *monomoleküler* olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı yada çok tabakalı yani *multimoleküler* olabilir (Sarıkaya, 1993 & Atkins, 1998).

*Değişim adsorpsiyonu:* Çözünmüş madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan çözünmüş madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

### **3.8.1 Adsorpsiyon izotermi**

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya ‘adsorpsiyon izotermi’ denir.

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir.



Şekil 3.4 Adsorpsiyon izoterm türlerinin 6 karakteristik tipi (Sarıkaya, 1993)

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izoterm türleri Şekil 3.4'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izoterm türlerinin bazıları çözülden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki  $p/p^0$  bağımlı denge basıncını,  $c/c^0$  ise bağımlı denge derişimini göstermektedir. Buradaki  $p^0$  doymun buhar basıncını,  $c^0$  ise doymun çözümlünün derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm türleri  $p/p^0$  yerine  $p$  denge basıncını ve  $c/c^0$  yerine  $c$  denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki  $p/p^0=1$  yada  $c/c^0=1$  değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm türlerinden en yaygın rastlanılanı 1,2 ve 4 no'lu izoterm türleridir. 6 karakteristik izoterm türlerini sırayla inceleyecek olursak:

1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi  $k$  ve  $n$  eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi  $k$  eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise  $n$  eğrisine yakındır.

Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi arasındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi  $k$ ,  $n$  ve  $m$  eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin  $ab$  parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon,  $bc$  parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin  $b$  noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından  $n_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı  $ef$  boyunca adsorplanan madde sıvı veya katı olarak yığın halde ayrılır.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden  $n_m$  tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.
4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine *adsorpsiyon histerezi* denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin  $ab$  parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon,  $bc$  parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon,  $cd$  parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeylerde de boyunca dolmakta ve  $ef$  boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve makro gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de  $n_m$  tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.
5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin  $ac$  parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak

kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 1993).

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri yada birkaçı daha uygun olmaktadır. Bu denklemler: Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Polonyi, Dubinin- Radushkevich-Kagener (DRK), De Boer- Lippens (BL), Kiselev, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler, Harkins- Jura (HJ) Denklemi. Langmuir ve Freundlich tarafından geliştirilen modeller en yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleridir (Sarıkaya, 1993).

### 3.8.1.1 Langmuir izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe *Langmuir denklemi* denir (Sarıkaya, 1993).

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izotermi şu kabullere dayalıdır:

- Adsorpsiyon tek tabakada gerçekleşir. Her aktif merkez ancak bir molekül adsorplar.
- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim ve rekabet yoktur.
- Adsorpsiyon entalpisi tüm adsorbat molekülleri için eşittir.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniormdur (Smith, 1981 & Woodard, 2001).

Langmuir adsorpsiyon izotermi model denklemi,

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.7)$$

Burada;  $Q$ , maksimum kapasite (Langmuir izoterm sabiti);  $b$ , entalpi ile ilgili Langmuir izotermi sabiti;  $C_e$ , adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L);  $q_e$ , birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg veya g) ifade etmektedir.

Denklem 3.7'deki eşitlikteki her iki taraf  $C_e$ 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q} \quad (3.8)$$

elde edilir. Deneysel olarak elde edilmiş  $1/C_e$  değerlerine karşı çizilen  $1/q_e$  grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir. Elde edilen bu doğrunun eğimi ve eksen kesim noktası Langmuir izoterm sabitlerini verir.

### 3.8.1.2 Freundlich izotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.9)$$

eşitliği verilmiştir. Burada;  $q_e$ , adsorbe olan madde miktarı (mg veya g);  $K_f$  ve  $n$ , sıcaklığa bağlı Freundlich izotermi sabiti;  $C_e$ , denge halindeki çözültide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L) ifade etmektedir.

Denklem 3.9'daki eşitliğin her iki tarafının da logaritması alırsak;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

(3.10)

Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden sırasıyla  $K$  ve  $n$  sabitleri bulunur.

### **3.9 Ağır Metal Giderim Yöntemlerinin Karşılaştırılması**

Sulu çözeltilerden ağır metal giderim yöntemleri detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Çizelge 3.2'de ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları şematik olarak verilmektedir.

Çizelge 3.2 Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları  
(Mohan ve Pittman, 2006; Üçer, 2009; İlhan vd., 2007)

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Nötralleştirme/ Çöktürme	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek derişimlerde metal iyonu içeren kirliliklere ve bu kirliliklerin yüksek hızlı akıntılarına dahi uygulanabilmesi.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Çok miktarda yaş balçığın ortaya çıkması.</li> <li>- Oluşan ürünün çözünürlüğü nedeniyle, çözeltide 0.1-3 mg/L derişimde iyon kalması.</li> <li>- Çöktürmeden önce <math>Cr^{6+}</math> iyonunun <math>Cr^{3+}</math> iyonuna indirgenmesi.</li> <li>- Organometalik bileşiklerin oluşumuyla etkinliğin azalması.</li> </ul>
İyon Değişirme	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Metal iyonlarının seçici olarak ekstrakte edilmesi.</li> <li>- Metal kirliliklerinin yüksek oranlarda giderilebilmesi ve kolayca yenilenecek tekrar kullanılabilmesi.</li> <li>- İyi yüzey alanı, çok çeşitli gözenek yapısı ve fizikokimyasal nitelikler.</li> <li>- Rejenerasyon: Adsorban kaybı yok.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek akış hızı ve yüksek iyon derişimlerinde etkinliğin azalması.</li> <li>- Kolloidlerin ve yükseltgen maddelerin ortamdaki öncelikle uzaklaştırılmasının gerekmesi, taneciğe duyarlıdır.</li> <li>- Fiyatlarının yüksek olması.</li> <li>- Yenileme sonrası atık çözeltileri de kirliliğe yol açması.</li> <li>- Verim kullanılan reçine türüne bağlıdır.</li> <li>- pH'a bağımlılık.</li> <li>- Bazı iyon değiştiricilerin kullanıldıktan sonra atık olarak kalması.</li> </ul>
Aktif Karbon Adsorpsiyonu	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Çok yüksek yüzey alanı.</li> <li>- Hızlı kinetik.</li> <li>- Gözenekli adsorban.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pahalı oluşu</li> <li>- Verim kullanılan karbon türüne bağlıdır.</li> <li>- Seçici değildir.</li> </ul>



Çizelge 3.2 (Devamı)

Membranla Ayırma	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Çok düşük derişimli metal çözeltilerine dahi uygulanabilmesi.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek derişimde metal içeren kirliliklerin temizlenmesinde yetersiz olması.</li> <li>- Kolloidal maddelerin membranın korunması için öncelikle uzaklaştırılmasının gerekmesi.</li> </ul>
Elektrokimyasal prosesler	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek derişimlerde metal kirliliğini gidermek için etkili olması.</li> <li>- Maliyetinin düşük olması.</li> <li>- Özellikle elektrooksidasyon sonucu oluşan anodik klor, dezenfektan gibi davranır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek çalışma kalitesi gerektirmesi.</li> <li>- En düşük temizleme limitlerinin kullanılan cihaza bağlı olarak 5-150 ppm olması.</li> <li>- Seyreltik çözeltiler için daha az (150-1500 ppm kirlilik içeren çözeltiler için &lt;&lt;%40) etkili olması.</li> </ul>
Biyolojik	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kirliliklerdeki azotun nitrit ve nitratlara dönüştürülmesi açısından etkili olması.</li> <li>- Başka bir yöntemle temizlenen atıkların bu yöntemle daha ileri derecede temizlenmesi.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Yüksek derişimlerde ağır metal içeren çözeltilere uygulanamaması.</li> <li>- Oksitleyiciler gibi kirliliklerin bulunduğu sistemlerde, sistemin biyolojik dengesini tahrip edeceğinden yüksek hassasiyet gerektirmesi.</li> <li>- Bakterileri beslemenin sanıldığı kadar ucuz olmaması.</li> </ul>

### 3.10 Literatürde Ağır Metal Giderimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Sağ ve Kutsal (2000); Fe(II), Cr(VI), Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının aktive edilmiş aktif çamur bakterisi *-Zoogloea ramigera-* ve filament fungus *-Rhizopus arrhizus-* ile biyosorpsiyonunu, sıcaklığın fonksiyonu ve başlangıç metal konsantrasyonu olarak incelemiştir. Farklı sıcaklıklarda Langmuir modelinin, metal-mikroorganizma sistemlerine uygulanabilirliğini kontrol etmiştir. Termodinamik veriler Cu(II), Ni(II) biyosorpsiyonunun ekzotermik, Fe(III), Cr(VI) ve Pb(II) biyosorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir.

Türkman vd. (2001); bir iyon değiştirici olan klinoptilolit zeolitinin, endüstriyel atıksulardan Pb(II) iyonunu giderim üzerinde çalışmışlardır. Deneysel çalışmada 1.0-2.0 mm boyutundaki zeolit, aktive edilerek ve aktive edilmeden kullanılmış ve kurşun giderme verimleri saptanmıştır. Zeolit örnekleri 1 M NaCl çözeltisi ile 2 mL/dk akış hızında aktive edilmiştir. İyon değiştirme çalışması; kesikli deney düzeneğinde, farklı karıştırma zamanları, karıştırma hızları ve Pb(II) konsantrasyonları için sentetik su ve kurşun-çinko madeni işleme tesisi ham atıksu numunelerinde sürekli akışlı kolonda yapılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda aktive edilmiş zeolitle daha yüksek arıtma verimi elde edilmiştir. Aktive edilmiş zeolit için 5 ve 10 dakika karıştırma sürelerinde kurşun giderme verimi aktive edilmemiş göre %11-%15 daha fazla olmuştur. Aktive edilen zeolit için 30 dakika karıştırma süresi sonunda maksimum giderme verimi %98 olarak belirlenmiştir.

Nuhoğlu vd. (2002) yaptıkları çalışmada; Ulothrix zonala alg üzerinde Cu(II) iyonunun adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelemiştir. Denge biyosorpsiyon seviyesi üzerine temas süresi ve başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Deneysel veriler Langmuir modele uyarlanmıştır. Adsorpsiyon prosesi için serbest enerji - 12.60 kJ / mol olarak bulunmuştur. Ulothrix zonala'nın atıksulardan metal giderimi için ve metallerin geri kazanılması için uygun bir biyosorbent olduğuna karar verilmiştir.

Meunier vd. (2002) zararlı maddelerden temizlenmiş asidik topraklarda ağır metal iyonlarından özellikle kurşunun doğal adsorbentlerle giderimi konusunda çalışmışlardır. Sorpsiyon işlemi kakao kabuğu, sedir kabuğu, ladin kabuğu, asidik kayalar ve volkanik kayaların bulunduğu cam kapların sallanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Kakao kabuğunun en iyi sorbent etkisi asidik topraktaki davranışı ile Pb(II) adsorpsiyonunun 2,60 mg/g'lık miktarında

gözlemlenmiştir. Sedir kabuğu ile metal giderimi için çok asidik çözeltiler kullanılmıştır ve etkisinin kakao kabuğundan daha az olduğu tespit edilmiştir.

Rengaraj vd. (2002) yaptıkları araştırmada; katyon değiştirici reçine (IRN77) ile, sulu çözeltilerden Cr(III), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Adsorpsiyona pH'ın, derişimin ve temas süresinin etkisini araştırmışlardır. Kullanılan reçine ile %95'e varan giderim sonucu elde etmişlerdir. Denge adsorpsiyon verilerini Freundlich izotermine uygulanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre; IRN77 reçinesinin Cr(III), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının gideriminde etkili bir adsorban olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang ve Chen (2002); suda çözünmeyen kopolimerler içeren amin gruplar tarafından sulu çözeltilerdeki Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyona deney süresi, çözeltilerin pH değeri, metal iyonu konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. İki saatlik adsorpsiyon süresi ile yeterli adsorpsiyon eşitliğine ulaşılmıştır ve adsorpsiyon eşitliği ile Langmuir izoterm eşitliği arasında uygunluk sağlanmışır. Sorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermine göre Pb(II) ve Cu(II) iyonu için sırasıyla 2,09 ve 2,12 mmol/g bulmuşlardır.

Ho (2003); eğreltiotu ile sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi konusunda çalışmıştır. Kesikli çalışmalarda eğrelti otunun Cu(II) gideriminde Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine uygunluğunu araştırmış, denge sorpsiyon kapasitesinin Langmuir denkliğine uyduğunu ve eğreltiotunun Cu(II) tutma kapasitesini 11,7 mg/g olarak tespit etmiştir.

Navarro vd. (2003) floakülasyon yöntemiyle; fosfonometillenmiş-polietilenimin (PPEI) ile  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  gibi çeşitli ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları yardımı ile giderimini araştırmışlardır. 4.65 mg/L başlangıç  $\text{Ni}^{2+}$  konsantrasyonunda yapılan deneylerde pH 4,5'ta 0,63 mg/L çıkış konsantrasyonuna ulaşılmış; pH 9,5'ta ise çıkış konsantrasyonunun 0,006 mg $\text{Ni}^{2+}$ /L ye kadar düştüğü tesbit edilmiştir. Prosesin ayrıca ağır metal geri kazanımında da etkili olduğu görölmüştür. Flokulanın ağır metal seğimi sırasıyla  $\text{Cu}^{2+}$  >  $\text{Pb}^{2+}$  >  $\text{Zn}^{2+}$  >  $\text{Ni}^{2+}$  >  $\text{Co}^{2+}$  olarak Irving-Williams serileri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Proses geniş bir pH aralığında (4,5-11) etkili olduğu ve kullanılan PPEI flokulanı 2 N HCl ile rejenerasyonunun geręekleřtirilebildięi sonucuna varılmıştır.

Valverde vd. (2004), Lewatit TP-207 zayıf asidik ticari reçinesi kullanarak iyon değişimi işleminde sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının giderim verimini farklı pH değerlerinde 20 °C' de incelemişlerdir. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir izoterm modeli ile

uygun korelasyon göstermiştir ve reçinenin adsorplama seçiciliği Cu(II)>Zn(II)>Cd(II) olarak çıkmıştır.

Denizli vd. (2004) yaptıkları çalışmada; metakrilol klorür ve 1- glutamik asidin metil esteri gibi metal kompleks ligand yada komonomer kullanarak N- Metakrilol-(1)- glutamik asit (MAGA) sentezlemişler. MAGA FTIR ve NMR ile karakterize edilmiştir. Poly(HEMA-MAGA) bağları Pb(II) iyonu giderimi çalışmalarında kullanılmıştır. Poly(HEMA-MAGA) bağları şişme çalışmaları, yüzey alanı ölçümleri ve elemental analizlerle karakterize edilmiştir. Polimerin Pb(II) gidermede adsorpsiyon eşitliği 60 dakikada elde edilmiştir. Polimer yapısı ile MAGA'nın birleştirilmesiyle Pb(II) iyonu adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde azalmıştır. pH'daki azalış ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonu azalmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri; Hg(II) için 26,8 mg/g, 17,6 mg/g ve Pb(II) için 42,5 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Zorlu vd. (2005), Konya ilinden 60 km güneyinde Hatunsaray'a yakın volkanik bölgeden alınan tuf örneğinin doğal halde ve alkali ile aktifleştirildikten sonra bakır, kadmiyum, mangan ve krom ağır metallerini tutma kapasiteleri, başlıca pH ve zaman değişkenleri dikkate alınarak UV-visible spektrofotometrik yöntemiyle tayin edilmiştir. Sonuçlar, çalışılan ağır metallerin her biri için saptanan optimum pH ve zaman süresinde, çevresel ve endüstriyel yönden kazanım gösteren değerlerde tutulduklarını göstermiştir.

Dhakal vd. (2005) yaptıkları çalışmada; alginik asit ve onların türevlerinde Pb(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. Deneyler sonucunda metal iyon seçicilikleri sıralaması Pb(II)>Cu(II)>Zn(II) olarak bulmuşlardır. Pb(II) giderimi asidik polisakkaritlerle ve ticari olarak elde edilebilen katyon değiştirici DIAION WK ile incelenmiştir. Elde edilen verilere göre kimyasal modifiyeli asidik polisakkaritlerin karşılaştırılmalı ayrılma işleminden daha iyi nitelikli olduğunu göstermiştir. Pb(II) iyonunun desorpsiyon uygulamalarının kolaylıkla ilerlediğini saptamışlardır.

Hunsom vd. (2005) yaptıkları çalışmada; Cu(II), Cr(VI) ve Ni(II) ağır metallerinin giderilmesinde 0.1x0.1x0.11 m<sup>3</sup> boyutlarında anot ve katot bölümlerinin anyonik membranla eş hacimlere ayrıldığı membran reaktör kullanmışlardır. Anot ve katotun arasındaki uzaklık 5 mm'ye ayarlanan reaktörde, katot olarak 0.011 m<sup>2</sup> yüzey alanına sahip paslanmaz çelik plaka ve anot olarak rutenyumdioksit kaplı titanyum (Ti/RuO<sub>2</sub>) kullanmışlardır. Akış hızı 0.42 L/s olan ve pH 1'de, 10-90 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 15 saat reaksiyon süresi sonunda nikel ve

kromun %99'undan fazlası çöktürülürken, bakır tamamen giderilmiştir. Araştırmacılar bu koşullarda gereken optimum enerji ihtiyacını 42.3 kWh/kg metal giderimi olarak hesaplamışlardır.

Navarro vd. (2005) ağır metallerle yaptıkları bir diğer çalışmada PPEI ve PEI'nin elektrolit kompleksleri ile çöktürme yoluyla sulu çözeltilerden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının giderimi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda başlangıçta PPEI ile ağır metal bağlanmasının oluşumu sağlanmakta ve ardından denge durumunda polielektrolit kompleksinin ağır metal iyonları ile birlikte çökmesini başlatmak üzere PEI eklenmektedir. PPEI – PEI sisteminin;  $\text{Na}^+$  gibi geçiş metal iyonu olmayan iyonların yüksek konsantrasyonlarda bulunması durumunda dahi ağır metal iyonlarının geri kazanımında etkili olduğu gösterilmiştir. Bu uygulama ile ağır metal konsantrasyonu endüstriyel atıksular için belirlenen çıkış standartlarının altına düşürülebilmektedir. Nikel kaplama atıksuyunun arıtımında; PPEI – PEI polielektrolit kompleksinin klasik çöktürme yöntemlerinden daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Vijayaraghavan vd. (2005), *Gallus domesticus* yumurta kabuğu ile dolgulu kolonda Cu(II) giderimini araştırmışlardır. Çeşitli yatak yüksekliklerinde (15-25 ml/dk) ve akış hızlarında (5-20 ml/dk) çalışılmıştır. Yapılan hesaplamalarda yumurta kabuğunun Cu(II) tutma kapasitesi 4,64-5,03 mg/g arasında bulunmuştur. Bunun yanısıra 0,01 M EDTA çözeltisi ile rejenere edilmiş ve Cu(II)'in %93'ünü desorbe ettiği bulunmuştur.

Silva ve Brunner (2006), Amberlite IRA-67 anyon değiştirici ticari reçineleri ve Amberlite IRC-50/IRC-86 katyon değiştirici reçinesi ile Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu ve rejenerasyonunu farklı başlangıç derişimi ve farklı sıcaklıklarda incelemişlerdir. Sıcaklığın adsorpsiyon verimliliği üzerinde fazla bir etkisi olmadığı halde desorpsiyonun düşük sıcaklıkta daha verimli olduğunu tespit etmişlerdir. Amberlite IRC-50 ve Amberlite IRC-86 reçinelerinin adsorpsiyon seçilimleri  $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$  olarak bulunmuştur.

Chen vd. (2006); sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimi için hidroksi ve iminodiasetat grupları içeren –magnetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -glisidil metakrilat-iminodiasetik asit-stiren-divinil benzen reçinesini (MPGI) sentezlemişlerdir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve glisidil metakrilat-iminodiasetik asit (GMA-IDA)'in ağırlık fraksiyonlarını potansiyometrik titrasyon ve termogravimetrik

analizlerle tayin etmişlerdir. MPGI polimerinin denge adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) için 0,88 mmol/g, Pb(II) için 0,81 mmol/g, Cd(II) için 0,78 mmol/g olarak bulmuşlardır. Çalışmada adsorpsiyona pH ve tuz konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Ayrıca Cu&Pb ve Cu&Cd karışımı olarak da çalışılarak kapasiteler karşılaştırılmıştır. Ortamda Pb(II) ve Cd(II) iyonları varlığında MPGI reçinesinin Cu(II) için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Han vd. (2006), manganez oksit kaplı zeolit (MOCZ) ile dolgulu kolonda sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimi üzerinde tek ve ikili iyonlar çalışmışlardır. Kolon çalışması farklı partikül boyutları, yatak yükseklikleri, giriş metal konsantrasyonları incelenerek Cu(II) ve Pb(II) giderimi çalışılmış ve dönüm noktaları incelenmiştir. Thomas modeli bakır ve kurşun adsorpsiyonuna uygulanmış ve MOCZ kolonun tanımlanması için bu model uygun bulunmuştur. Ayrıca Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının birlikte bulunduğu çözeltiden giderim çalışılmış ve Cu(II) iyonları varlığında Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinde büyük bir azalma gözlemlenmemiştir. Cu(II) ve Pb(II) iyonları 0,5 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> ile kolaylıkla desorbe edilmiştir.

Dahlke vd. (2006), magnetik zayıf bazik anyon değiştiriciler ile sürekli karıştırıcı tank reaktörü (CSTR) içerisinde deneysel ve teorik olarak Cu(II) iyon giderimi üzerinde çalışmışlardır. Kesikli deneylerde uygun denge ve kinetik parametreler belirlendikten sonra, pilot tesis 0,4 m<sup>3</sup>/h debiyle üretim yapılacak şekilde tasarlanmış, magnetik mikro iyon değiştiriciler 0,12 m<sup>3</sup>'lük CSTR içerisine yerleştirilmiştir. İçerisinde 0.143 eq/m<sup>3</sup> Cu(II) iyonu içeren 2 m<sup>3</sup>/h akım beslemesiyle bu sistem düzeneğinde bakır giderme verimi %70'in üzerinde bulunmuştur. Deneysel araştırmalara ek olarak pilot tesisin performansını tahmin edebilmek için teorik model geliştirilmiştir. Ayrıca Bu modelde yer alan boyutsuz numaralar ile proses parametrelerinin -reçine dozajı, CSTR hacmi, reçine partikül çapı- giderim verimliliğine etkisi tartışılmıştır.

Akış (2006) yaptığı çalışmada; Cu(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının farklı başlangıç konsantrasyonlarında, farklı pH ve 20 – 50 °C sıcaklıklarda sentetik sülfolanmış reçineler olan Dowex 50WX2, Dowex 50WX4 ve Dowex 50WX8 üzerine adsorpsiyonunu kesikli proses ile incelemiştir. Metallerin başlangıç konsantrasyonu arttıkça iyon değişimi de arttığını; sıcaklık arttıkça azaldığını belirlemiştir. Bu sonuç iyon değişimi ve adsorpsiyonun ekzotermik nitelikli olduğunu göstermiştir. Ayrıca ortamın pH'sı düştükçe

yani  $H^+$  konsantrasyonu arttıkça, katyonik takas oranının düştüğü belirlenmiştir. Sonuç olarak, söz konusu metal iyonlarının seçiciliği şu sıralamada belirlenmiştir:  $Fe(II) > Cu(II) > Co(II) > Zn(II)$  ve  $Cr(III) > Fe(III)$ . Bunun yanı sıra yüzey gruplarıyla iyonların etkileşim derecelerinin ve iyonların hidratasyon büyüklüğünün difüzyon katsayısını ve iyon değişimini etkileyen en önemli faktörler olduğu tespit edilmiştir.

Hawari ve Mulligon (2006); peynir üretimine ait atıksu arıtım tesisinin aneorobik reaktöründen elde ettikleri aneorobik granüler çamuru kuruturak elde ettikleri biyokütleyi,  $Ca(OH)_2$  ile işlem sonrası biosorbent olarak kullanım olanaklarını incelemiştir. Biyokütlenin kalsiyum formunun, katyon değiştirme kapasitesi 111 meq/100g olarak saptanmıştır. Bu değer ticari iyon değiştirici reçinelerin kapasitesine yaklaşmaktadır.  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cu(II)$  ve  $Ni(II)$  için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırayla 255, 60, 55 ve 26 mg/g olarak bulunmuştur.

İslamoğlu (2006), metal bileşikleri içeren sulu ortamlardan, ağır metallerin ayrılması amacıyla kullanılan polimer komplekslemeli ultrafiltrasyon (PKUF) yönteminde, ortamın iyonik gücünün ve pH seviyesinin proses performansına etkisini incelemiştir. Yüksek pH seviyesinde, PKUF yöntemiyle, metallerin tekli metal bileşikleri içeren sulu ortamlardan tamamen uzaklaştırılabileceği saptanmıştır. İyonik gücün ve pH etkisinin, tekli ve çoklu metal bileşikleri içeren çözeltilerde farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Tekli metal bileşikleri içeren çözeltilerde, iyonik gücün artmasıyla metal iyonlarının alıkonma oranı azalırken, PEI-metal bağlanma sırasının değişmediği saptanmıştır. İkili metal bileşikleri içeren çözeltilerde ise iyonik gücün artmasıyla alıkonma oranındaki azalmanın yanısıra metallerin bağlanma sırasının da değiştiği gözlemlenmiştir. İkili veya üçlü kadmiyum, nikel ve çinko metal bileşikleri içeren sulu ortamlarda, iyonik güç, pH ve ortamda bulunan metal çeşidine bağlı olarak metallerin kademeli olarak ayrıştırılabileceği belirlenmiştir.

Özmert (2006) yaptığı araştırmada; adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması amaçlamıştır. Bunun için, pomza ve akrilonitril ile kompoziti kullanılmıştır. Kompozit Süleyman Demirel Üniversitesi kimya laboratuvarında sentezlenmiş ve FT-IR, SEM, X-Ray ve UV ile karakterize edilmiştir.  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Cr(VI)$  metalleri için çözeltiler hazırlanmıştır. Pomza ve kompozit  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cr(III)$  ve  $Cr(VI)$  çözeltileri ile muamele edilmiş ve metal adsorpsiyonuna pH, sıcaklık, adsorban miktarı, metal derişimi ve zamanın etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. Ayrıca Freundlich ve Langmuir

izotermelerinin adsorpsiyon parametreleri ( $k$ ,  $n$ ,  $As$ ,  $Kb$ ) ve termodinamik parametreler ( $\Delta H$  ve  $\Delta G^0$ ) hesaplanmıştır. Ölçümler AAS cihazıyla yapılmıştır. Sonuçlar pomzanın ve poliakrilonitril-pomza kompozitinin adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca adsorpsiyona etki eden pH, sıcaklık, adsorban miktarı, metal konsantrasyonu ve zaman parametrelerindeki artışın sorpsiyonu artırtığı görülmüştür.

Banerjee ve Chen (2007); magnetik nano-adsorbentle modifiye edilmiş arap sakızı ile sulu çözeltilerden bakır iyonlarının hızlı giderimi üzerinde çalışmışlardır. Arap sakızı yapısında bulunan (Gum-sakız, kauçuk) amin grupları ile  $Fe_3O_4$  yüzeyindeki hidroksil grupları arasındaki etkileşim nedeniyle  $Fe_3O_4$  molekülleri arap sakızı yapısına yüklenmiştir. Hidroksil gruplar içeren magnetik nanopartiküller ile (MNP) ve magnetik nano-adsorbentle (GA-MNP) modifiye edilmiş arap sakızı ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon oranı iç difüzyon direnci olmaması nedeniyle iki dakika gibi çok kısa bir sürede dengeye gelmiş ve her iki adsorbent için de (MNP, GA-MNP) adsorpsiyon kapasiteleri pH değeri arttıkça artmıştır. Aynı zamanda MNP ve GA-MNP Langmuir izoterm eşitliğine uygun bulunmuştur. MNP ve GA-MNP için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 17.6 ve 38.5 mg/g olarak bulunmuştur.

Pehlivan ve Altun (2007), sulu çözeltilerden Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), ve Ni(II) iyonlarının giderimi için zayıf asidik Lewatit CNP-80 reçinesi ile iyon değişimi prosesi tasarlamışlardır.  $10^{-3}$  M metal iyon derişimi seçerek adsorpsiyona pH, karıştırma süresi, reçine dozu etkisini incelemişler ve sonuçları Langmuir izoterm eşitliğine uygulamışlardır. Bu reçinenin performansını diğer bir reçine ile (Lewatit TP-207) kıyaslamışlardır. Optimum pH, Lewatit CNP-80 reçinesi ile pH 7-9 aralığında, Lewatit TP-207 reçinesi ile pH 4,5-5,5 aralığında elde edilmiştir ve Lewatit CNP-80 reçinesi ile %95'lere varan giderme verimi elde etmişlerdir. Lewatit CNP-80 reçinesinin maksimum adsorpsiyon kapasitelerini Cu(II) için 10,22 mg/g, Zn(II) için 20,10 mg/g, Ni(II) için 19,05 mg/g, Cd(II) için 4,93 mg/g bulmuşlardır. Reçinenin metal seçiciliğini Ni>Cu>Cd>Zn>Pb olarak bulmuşlardır. Lewatit CNP-80 reçinesinin performansını Lewatit TP-207 reçinesine göre daha iyi bulmuşlardır.

El-Ashtoukhy vd. (2008); nar kabuğu ile sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimi üzerine çalışmışlardır. Nar kabuğundan ürettikleri aktif karbon adsorbenti ile değişik pH değeri, temas süresi, çözelti konsantrasyonu ve adsorban miktarı parametreleriyle kesikli çalışmalar yapmışlardır. Kurşun ve bakır için optimum pH değerleri 5.6 ve 5.8 olarak



bulunmuş, denge adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerine uygunluğu incelenmiştir.

Ngah ve Hanafiah (2008) kauçuk yapraklarını çeşitli işlemlerden geçirerek elde ettikleri yaprak tozu ile kesikli sistemde Cu(II) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorbanın por yarıçapını, yüzey alanını, pH titrasyonunu, FT-IR, SEM ve EDS analizleriyle karakterizasyonunu yapmışlardır. Adsorpsiyonu etkileyen farklı parametrelerde -pH, adsorban miktarı, partikül büyüklüğü, Cu(II) giriş konsantrasyonu ve sıcaklık- çalışmışlardır. Adsorpsiyon sürecinin oldukça hızlı olduğu ve dengeye 60 dakikada eriştiği belirlenmiştir. En iyi Cu(II) gideriminin pH 4-5 arasında olduğu bulunmuştur. Ayrıca kinetik çalışmalarda elde edilen veriler kinetik modellerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich izoterm modelleriyle tanımlanmıştır. Langmuir izotermi esas alınarak Cu(II) sorpsiyon kapasitesi  $8.92 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Kauçuk yapraklarından üretilen numune ile Cu(II) giderimi; iyon değişimi, kompleksleşme ve fiziksel sorpsiyon ile açıklanmıştır.

Salamatinia vd. (2008) NaOH ile modifiye edilmiş palmye yaprağı yağı ile sürekli akış sisteminde Cu(II) ve Zn(II) iyonları giderimini; oda sıcaklığında ve  $100 \text{ mg/l}$  ağır metal giriş konsantrasyonlarında hidrolik tutma zamanlarında incelemişlerdir. Deneysel sonuçunda %90'a varan yüksek sorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Ayrıca deneysel verilerin kolon modellerine uygunluğu incelenmiştir.

Bessbousse vd. (2008) polivinil alkol matriksi içerisinde hazırladıkları şelatlaşma ajanı olarak polietilamin içeren membran ile sulu çözeltilerden Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını filtrasyon yöntemiyle giderme konusunda çalışmışlardır. Adsorpsiyon-desorpsiyon denge modelleri iç metal iyonu için de yapılmıştır. Membranın seçiciliği Pb(II)>Cu(II)>Cd(II) şeklinde sonuçlanmıştır. Metallerin gram membran başına kapasiteleri; Pb(II) için  $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ ; Cu(II) için  $0,47 \text{ mmol g}^{-1}$ ; Cd(II) için ise  $0,33 \text{ mmol g}^{-1}$  şeklinde hesaplanmıştır. Rejenerasyon çalışmaları HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile yapılmış; en etki geri kazanımın  $0,05 \text{ M}$  HCl ile olduğu belirlenmiştir. Filtrasyon çalışmaları her metal iyonu için başlangıç  $100 \text{ ppm}$  konsantrasyonunda çalışılmış ve filtrasyon ile metallerin alıkonulma sırası Cd(II)>Cu(II)>Pb(II) şeklinde çıkmıştır.

Lim vd. (2009); magnetik adsorbentlerle kaplanmış kalsiyum alginatları ile Cu(II) iyonlarını giderim üzerine adsorpsiyon performansını incelemişlerdir. Sonuçlara göre giriş çözeltinin pH'ı, iyonik güç, mekanik karıştırıcı hızı ve humik asit varlığı sorpsiyon performansını çok etkilemektedir. Optimum bakır sorpsiyonu pH>5 olduğu durumlarda gerçekleşmiştir. Langmuir eşitliğinin Cu(II) sorpsiyonuna uygunluğu bulunmuştur. Kinetik çalışmalar denge sorpsiyonun 3 saat içerisinde ulaşıldığını saptanmış ve adsorpsiyon kinetik verileri içpartükül gözenek difüzyon modeli ile tanımlanmıştır.

Han vd. (2009), demiroksit kaplı zeolit (IOCZ) kullanarak sulu çözeltiden dolgulu yatak kolonunda Cu(II) giderim üzerine çalışmışlardır. Zeolitin bakır adsorpsiyonu üzerinde akış hızı, giriş konsantrasyonu ve yatak yüksekliği özelliklerini araştırmışlardır. Adsorpsiyon prosesi değerleri Adams-Bohart, Thomas, BDST ve kütle transfer modellerine uygunluğu incelenmiş; tüm deneysel koşullarda IOCZ'nin Cu(II) üzerinde Thomas ve Adams-Bohart modelleri ile tanımlandığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında IOCZ zeoliti HCl (1 mol l<sup>-1</sup>) ile rejenere edilerek Cu(II) desorpsiyonunu incelemişlerdir.

Hamdaoui (2009), Purolite C100-MB katyon değiştirici reçinesi kullanarak dolgulu kolonda Cu(II) giderimi ve modellenmesi üzerinde çalışmıştır. Kolon parametreleri akış hızı ve yatak yüksekliğinin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Farklı yatak yüksekliklerinde ve akış hızlarında kolon çalışmaları yapılmıştır. Kırılma noktasını bulmak ve prosesi daha iyi incelemek üzere dört kinetik model deneysel çalışmalara uygulanmıştır: Bohart-Adams, Bed Depth Service Time (BDST), Clark ve Wolborska modelleri. Yapılan hesaplamalarda sistemin dört modele de uygunluğu saptanmıştır.

Calvo vd. (2009) doğal zeolitlerle iyon değişim yöntemiyle asidik sulardan Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonlarını sürekli sistemde giderim üzerinde araştırma yapmışlardır. Beş farklı katyon değiştirici zeolit ile çalışılmış ve aralarından klinoptilolitin Pb<sup>2+</sup> ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonlarına karşı iyi değişim kapasitesine; 2 M NaCl varlığında Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> 'ya karşı yüksek değişim kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Katyon değiştiricilerin seçilen iyonlara karşı seçiciliği araştırılmış, kapasiteler ve sürekli akış sisteminde kırılma noktaları kıyaslanmıştır.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1 Polimer Destekli Adsorbanların Üretimi

#### 4.1.1 Kullanılan kimyasallar

Çalışmada stiren, divinilbenzen (DVB), başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO), stabilizör olarak polivinil alkol (PVA), dietanol amin, NaOH, etanol ve toluen kullanılmıştır.

Polimer destekli manyetik nanopartiküllerin üretiminde  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , % 25'lik amonyak çözeltisi kullanılmıştır.

Deneyleerde kullanılan tüm pipet ve balonjojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

#### 4.1.2 Kullanılan cihazlar

- Terazı (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)
- Çalkalamalı su banyosu (MEMMERT WB14-SV1422)
- Etüv (Binder ED115)
- Mantolu ısıtıcı (Barnstead/Electrothermal EM1000/C)
- Isıtıcı (CAT M6.1)
- Mekanik karıştırıcı (IKA Labor teknik)
- Zeta potansiyeli ölçüm cihazı (Zetasizer 3000 HSA)
- FT-IR (Fourier Transform Infra Red) spektroskopisi (Unıcam Mattson 1100)
- Taramalı elektron mikroskopu (SEM) (Jeol-JSM 840 SEM)

- X Ray Diffractometer (XRD) (Philips Panalytical X'Pert Pro)

#### 4.1.3 VBC-DVB kopolimerinin üretimi

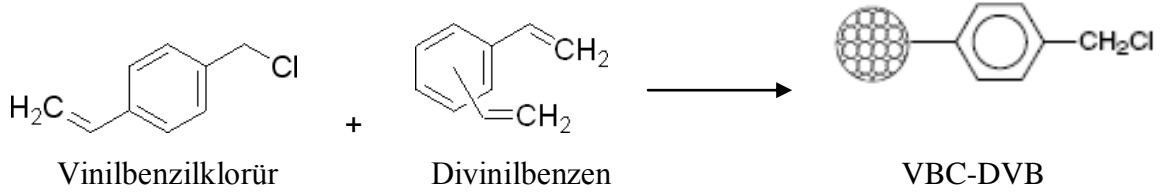
Polimerik taşıyıcı olarak vinilbenzilklorür (VBC) divinilbenzen (DVB) esaslı polimer süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle %5 çapraz bağlı olarak sentezlenmiştir.

Polimerizasyon işlemi için önce sulu faz olarak %2 NaCl çözeltisi hazırlanmış ve organik fazın %3'ü kadar stabilizör olarak polivinilalkol katılmıştır. Karışım, 280 rpm'de karıştırılarak 50°C'de tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Monomer olarak kullanılacak vinilbenzil klorür 62-64°C de 14 mbarda vakumda destillenerek saflaştırılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan divinilbenzen % 80 saflıktadır. Organik fazda çözücü olarak toluen ve başlatıcı olarak toplam monomer miktarının %0,5'i oranında benzoil peroksit kullanılmıştır.

Hazırlanan organik fazdan azot gazı geçirilerek oksijeni uzaklaştırılmış ve sulu faz içeren reaktöre eklenmiştir. Sıcaklığın 60°C'ye ulaşması ile polimerizasyon başlatılmıştır. Reaksiyon 250–260 rpm karıştırma hızında, geri soğutucu altında ve 60°- 95°C arasındaki reaksiyon sıcaklıklarında kademeli olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Polimerizasyon deney düzeneği (1.reaktör, 2.ısıtıcı, 3.geri soğutucu, 4.mekanik karıştırıcı)



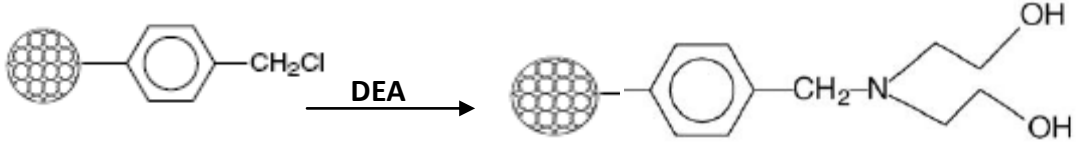
Şekil 4.2 VBC-DVB polimeri sentezi

Polimerizasyon sonrasında elde edilen tanecikler eleğe dökülerek sıcak su yıkanarak bir behere aktarılmış ve aseton içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra buhler hunisinde süzülerek kurutulup tanecikler içerisinde polimerleşmeden kalan monomerlerin ve kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla toluende ekstrakte edildikten sonra ve havada kurutulmuştur.

#### 4.1.4 VBC-DVB kopolimerlerine N-OH grubunun bağlanması

Üretilen VBC-DVB kopolimerleri N-OH grupları içerecek şekilde modifiye edilmiştir. Kopolimere N-OH gruplarının bağlanması için dietanolamin kullanılmıştır. Dietanolamin iki hidroksil ve bir N atomu içerir. Bu yapı polimere çapraz bağlanırsa, reçine hidrofilik bir nitelik kazanır ve metal iyonlarına karşı iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olur (Sun vd., 2006).

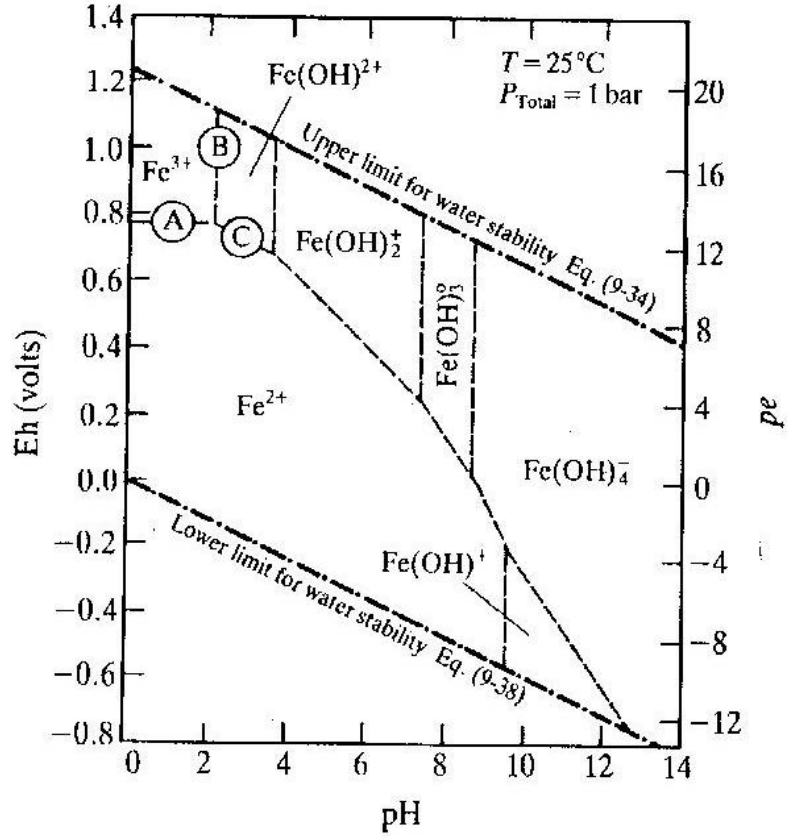
15 gram %5 çapraz bağlı üretilen VBC-DVB kopolimeri 100 ml dietanolamin (DEA) ile geri soğutucu altında 4 saat kaynatılmıştır. Kaynatma işleminin ardından polimerler hazırlanan %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından 72 saat etanol içerisinde bekletilmiştir. Elde edilen yapının şematik gösterimi Şekil 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.3 Modifiye edilmiş VBC-DVB polimeri (VBC-DVB-OH)

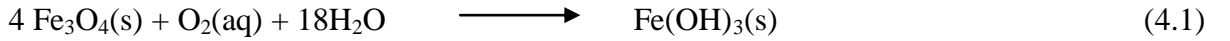
#### 4.1.5 Polimer destekli magnetik nanopartiküllerin üretimi

Polimer taneciklerin manyetikleştirilmesindeki ilerleme proses şartlarının kontrolüne kaymakta ve böylelikle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oluşumunun manyetik olmayan Fe(OH)<sub>3</sub>(s) ve Fe(OH)<sub>2</sub>(s) den daha fazla olması sağlanmaktadır. Yüksek oksitleyici bir ortamda Fe(OH)<sub>3</sub>(s) öncelikli baskınken oksijenin olmadığı vb. ortamda Fe(OH)<sub>2</sub>(s) öncelikli baskın katı fazdır. Manyetikliğin içinde oluşmaya müsait olduğu redoks ve pH sınırları oldukça dardır.



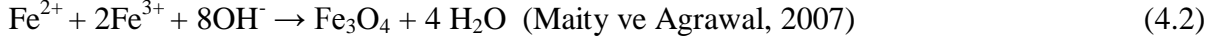
Şekil 4.4 Demir oksit bileşiklerinin  $E_h$ -pH diyagramı [3]

Önceki çalışmalar, polimer partiküllerinin manyetikleşmesinin açık şekilde göz ardı edilmesi veya manyetiklik oluşumunun termodinamik kısıtlamalarının önemsiz olduğunun ortaya konulmasıyla uygun şekilde düzenlenmiştir. Söz konusu katı fazın tanımlandığı  $25^\circ\text{C}$  deki ( $E_h$ -pH) kararlılık diyagramı Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekilde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oluşumunun termodinamik olarak dar bir aralıkta desteklendiği görülmektedir. Oksijenin tek elektron alıcısı olduğu dikkate alınarak  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  ve  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  arasındaki katı faz geçişi aşağıdaki şekilde yazılabilir:



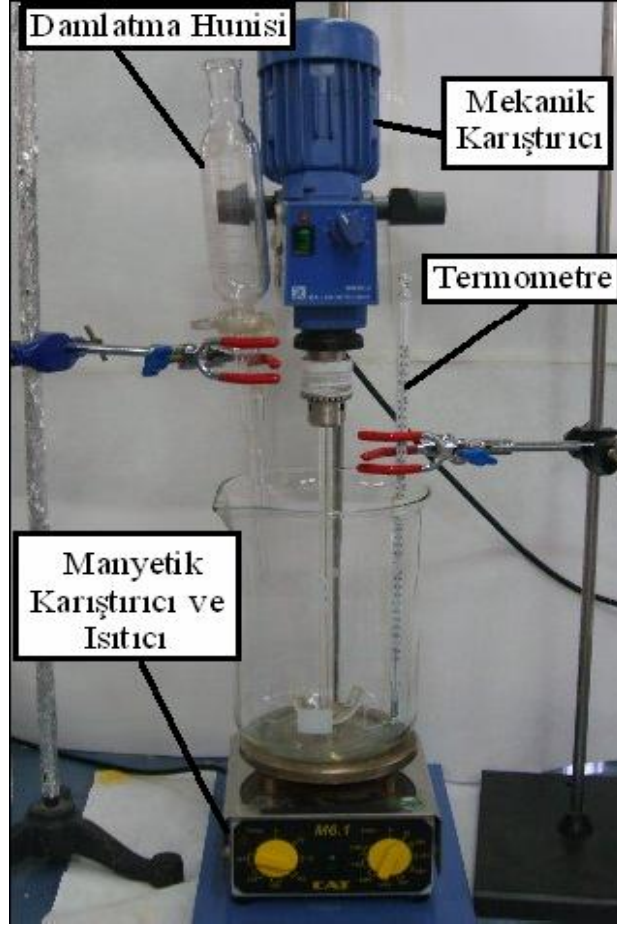
Manyetikleştirme prosesi aslında manyetik olmayan  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ü oluşturmadan  $\text{Fe}^{2+}$  'yi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'e oksitleyecek olan çözülmüş  $\text{O}_2$ 'nin aşırı düşük konsantrasyonunun varlığını gerektirir.

Birlikte çöktürme işlemi kolaylığı ve yüksek hacim kabiliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem suda çözülmüş olan  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$ 'nin baz eklenerek birlikte çöktürülmesine dayanır. Oluşan tepkime aşağıdaki gibidir:



Bu tepkimeye göre, başlangıçta  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  molar oranı 2:1 olacak şekilde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  çözeltisi hazırlanmıştır.

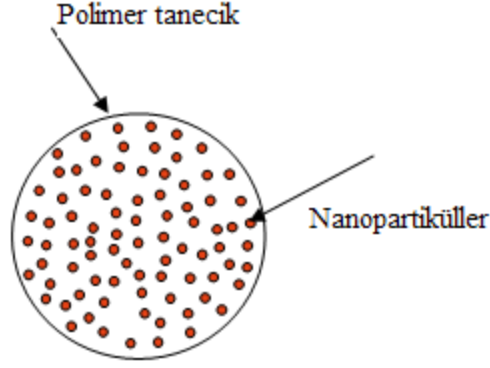
Şekil 4.5’de görülen deney düzeneğinde üretilen polimer tanecikleri 2:1 oranında  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  içeren çözeltiye konulup sıcaklık  $65^{\circ}\text{C}$ ’ye gelene kadar ısıtılmıştır. %25’lik  $\text{NH}_3$  çözelti pH’sı yaklaşık 9,5 olana kadar ilave edilmiştir.



Şekil 4.5 Polimer destekli magnetik nanopartiküllerin üretimi deney düzeneği (Gürbüz, 2007)

pH değeri 9,5’a yaklaştığında karıştırma durdurulup, polimer destekli magnetik partiküller destile su ile pH= 7’ye ulaşılana kadar yıkanıp kurutulmuştur.





Şekil 4.6 Magnetik adsorban taneciklerin yapısı

Elde edilen magnetik adsorban taneciklerinin yapısı Şekil 4.6' da görülmektedir. Polimerik yapıya manyetiklik özelliği kazandıran demir oksitler çok kararlı iç katman komplekslerinin oluşumuyla dönor atom bileşiklerinin uzaklaştırılmasında etkili olan Lewis asit tipi fonksiyonel grupları içerir.

## 4.2 Numunelerin Karakterizasyonu

### 4.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen numunelerin gözenekli yapısı İstanbul Teknik Üniversitesi laboratuvarında bulunan Jeol-JSM 840 SEM marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 20,0 kV'de görüntülenmiştir.

### 4.2.2 XRD analizi

Üretilen VBC-DVB-OH-Fe numunesinin XRD analizi Philips Panalytical X'Pert markalı XRD cihazında yapılmıştır.

### 4.2.3 FT-IR spektroskopisi ölçümleri

Üretilen numunelerin analizinde Yıldız Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometre kullanılmış ve elde edilen veriler mevcut yazılım

programı kullanılarak grafik hale dönüştürülmüş; değerlendirmeleri yapılmıştır. Hazırlanan numunenin  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

#### 4.2.4 pH titrasyon analizi

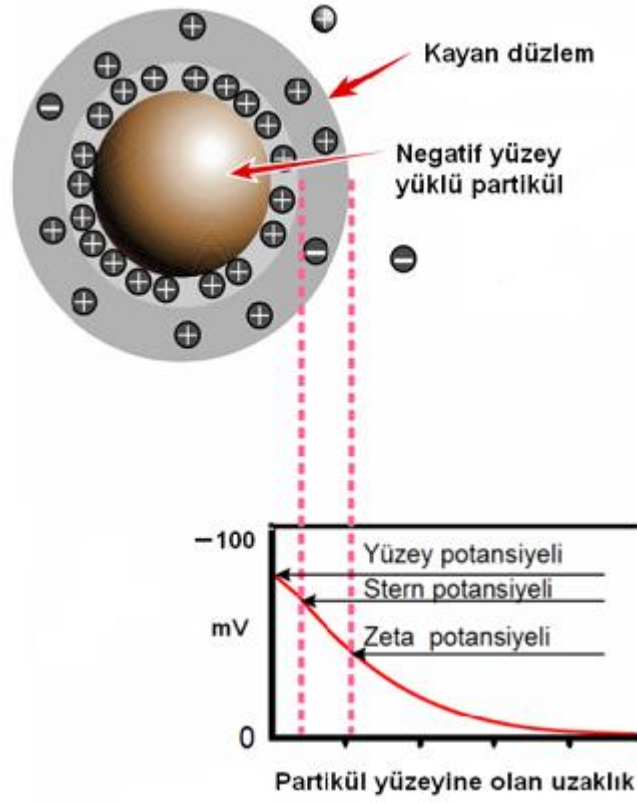
Ortam pH'ı ile yüzey yükünün değişimini gösteren pH titrasyonu eğrileri ile sulu çözeltideki kolloidal parçacıkların iyon değiştirme özellikleri belirlenebileceğinden iyon değiştiricileri karakterize etmek için uygulanan en iyi yöntemdir.

İyon değiştirici numunelerin pH titrasyon analizleri; Helfferich (1995)'de bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla her birinde 10 mL hacminde 0,1 M NaCl elektrolit çözeltisi bulunan 21 adet erlen içine 0,1 ila 4 mL arasında değişen hacimlerde 0,1 N NaOH veya 0,1 N HCl eklenmiştir. Hazırlanan çözeltilerin hacmi destile su ile 15 mL'ye tamamlandıktan sonra, çözelti pH'ları ölçülmüştür. Hazırlanan numuneden 75 mg eklenmiştir. Karışımlar orbital çalkalayıcıda 128 devir/dak hızla 72 saat süreyle çalkalandıktan sonra pH'ları tekrar ölçülmüştür. Kaydedilen her iki pH değeri, eklenen asit ve baz hacimlerine karşı çizilmiş ve bu eğriler arasındaki fark alınarak pH titrasyonu eğrileri oluşturulmuştur.

#### 4.2.5 Zeta potansiyeli ölçümü

Zeta potansiyeli kolloidlerin elektrokinetik potansiyelini göstermek için kullanılan bir kısaltmadır ve Yunan harfi olan zeta ( $\zeta$ ) ifadesi ile gösterilir [1]. Zeta potansiyeli kolloid tanecik yüzeyi ile çözelti ara yüzeyinde bulunan elektriksel çift tabakadaki potansiyeldir (Şekil 4.7).

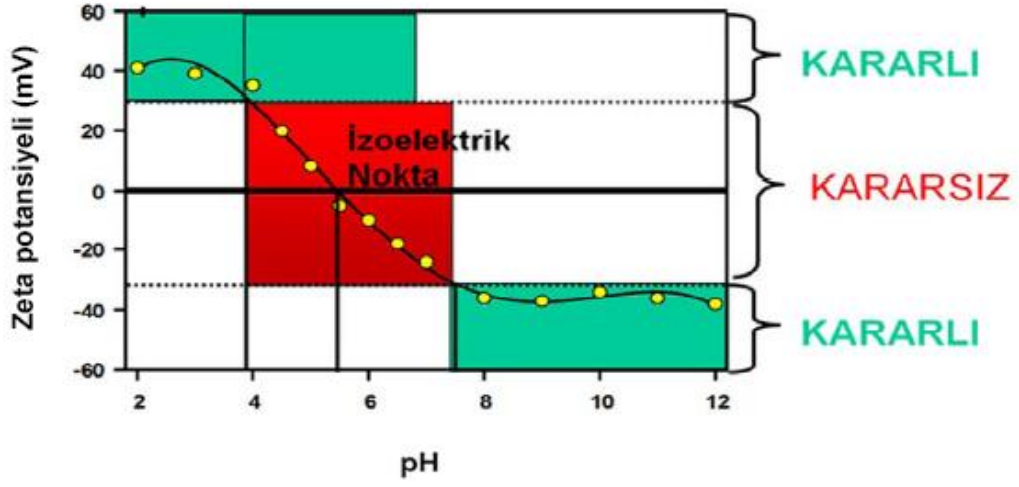
Bir partikül yüzeyinde net yükün oluşturulması çevredeki temas bölgesindeki iyonların dağılımını etkiler ve yüzeye yakın olan zıt iyonların (partiküle zıt yükte olan iyonlar) konsantrasyonun artmasına sebep olur. Bu nedenle, her partikülün çevresinde bir "elektriksel çiftli katman" mevcuttur. Elektriksel çift tabaka teorisi, Helmholtz'un keskin ve Chapman-Gouy'un yayılmış tabaka modelinin birleşmesinden doğan Stern modeli ile tanımlanır (Berkem, 1994). Stern modeline göre yüklü katı taneciğin etrafı çözelti içinde bulunan zıt yüklü iyonlarla kaplanır (sabit tabaka), çözelti fazında ise katı yüzey yüküyle aynı işaretli yüklerden daha fazla bulunan bir tabaka (yayılmış tabaka) oluşur (Woodard, 2001).



Şekil 4.7 Partikül zeta potansiyelinin şematik gösterimi [2]

Zeta potansiyelinin büyüklüğü, kolloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Eğer süspansiyondaki tüm parçacıklar büyük bir eksi ya da artı zeta potansiyeline sahip ise, birbirlerini itmeye meyillidirler ve böylece parçacıkların biraraya gelme eğilimleri bulunmayacaktır. Değerin düşürülmesi, parçacıkların biraraya gelmelerini ve floküle olmalarına olanak sağlar. Flokülasyonun en yüksek değeri zeta potansiyeli sıfırken görülür. Bir süspansiyon içinde negatif zeta potansiyeline sahip bir partikül düşünelim. Eğer bu süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse, partiküller daha fazla negatif yüklenme eğilimine gösterirler. Eğer bu süspansiyona asit ilave edilirse, bir süre sonra yükün nötrale olacağı bir noktaya ulaşılabacaktır. Daha fazla asit ilavesi, pozitif yükün oluşmasına sebep olur (Gürbüz, 2007).

Bu nedenle bir zeta potansiyeline karşı çizilen pH eğrisi düşük pH değerlerinde artı, yüksek pH değerlerinde ise düşük ya da eksi değerde olacaktır. Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olması muhtemeldir. Bu noktaya izoelektrik nokta (İEN) denir (Şekil 4.8) ve pratik açıdan çok önemlidir. Bu nokta, normal olarak kolloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır (Gürbüz, 2007).



Şekil 4.8 İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği [2]

Kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki genel ayrım çizgisi genellikle +30 veya -30 mV olarak alınır. Zeta potansiyeli +30 mV değerinden daha yüksek veya -30 mV değerinden daha düşük olan parçacıklar kararlı olarak kabul edilir [2].

İyon değiştirici numunelerin Zeta potansiyeli ölçümleri Malvern firması tarafından üretilmiş Zetasizer 3000 HSA marka cihazda gerçekleştirilmiştir. pH değişimiyle zeta potansiyeli değerleri grafiksel olarak incelenmiştir.

### 4.3 Adsorpsiyon Deneyleri

#### 4.3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde Fluka firması tarafından üretilmiş, analitik saflıkta hazır 1000 mg/l (ppm) Cu ve Pb standart çözeltileri, %37'lik hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

#### 4.3.2 Kullanılan cihazlar

- Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Analytik Jena ContrAA 700 TR)

- Terazi (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)
- Peristaltik pompa (ISMATEC ISM830)
- Fraksiyonlu numune toplayıcı (Eldex P/N 1049)

#### 4.3.3 Kesikli yöntemle ağır metal sorpsiyon çalışmaları

Bu çalışmada Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sorpsiyonu; kesikli sistemde farklı pH ve farklı adsorban (VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe) miktarları esas alınarak incelenmiştir.

Birinci sorpsiyon deneylerinde; adsorbanlardan yaklaşık olarak 0,005 g tartılmış ve 250 ml erlenlere her metal için 2'şer adet numune olmak üzere tartılmış, üzerlerine pH 3,4 ve 5'te hazırlanan Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını birlikte içeren çözeltilerden başlangıç konsantrasyonları 10 mg/l olmak üzere 50'şer ml ilave edilmiştir. Böylece numunelerin ağır metal iyonlarını seçiciliğinde en etkin pH değeri belirlenmiştir.

Daha sonra 1000 mg/l'lik stok çözeltilerinden başlangıç metal iyonlarının konsantrasyonu 1 mg/l olacak şekilde seyreltilerek pH 5'te ayrı ayrı Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri hazırlanmıştır. 2, 4, 6, 8, 10 mg miktarlarında VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numuneleri 25 mL erlenlere tartılmış ve hazırlanan ağır metal içeren çözeltilerden 25 mL ilave edilerek ve orbital çalkalayıcıda 130 devir/dak karıştırma hızında 24 saat çalkalanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında (295 K) yürütülmüştür.

Bekleme periyodu boyunca, reçineler ağır metal içeren çözeltilerden metal iyonlarını alıp ortama H<sup>+</sup> iyonu vereceği için zamanla çözelti ortamının pH'ı düşmüştür. Bu nedenle erlenlerdeki numune çözeltilerinin pH'ı hergün kontrol edilmiş ve 0.1 M NaOH veya 0,1 ile 1 arasında değişen normalitelerde HCl ilave edilerek sabit tutulmuştur. Çözeltilerin pH'ı sabit kalıncaya kadar yani reçineler iyon değişimi yapamayınca kadar bu işleme devam edilerek toplam kapasitesi saptanmıştır. Daha sonra çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzülüş; dengedeki metal konsantrasyonları ve reçinelere ilave edilen başlangıç çözeltilerin

metal konsantrasyonları Analytik Jena ContrAA 700 TR marka Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS) cihazında okunarak metal tutma kapasite tayinleri saptanmıştır.

#### 4.3.3.1 Ağır metal iyonlarının analizi ve kapasite tayini

1000 mg/L lik Fluka marka stok metal iyonu çözeltileri seyreltilerek 1, 5 ve 10 mg/l' lik ayrı ayrı Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır.

İkinci ve daha sonraki sorpsiyon deneyleri için de; 1000 mg/L lik stok metal iyonu çözeltilerinden önce 10 mg/L standart çözeltiler hazırlanmış, bu çözeltilerden 0,2, 0,4, 0,6 ve 1 mg/l'lik; %1,5 HCl ile seyreltilmiş standart çözeltiler hazırlanmış ve AAS'de kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Metal konsantrasyonları Çizelge 4.1'de belirtilen çalışma aralıklarında okunmuştur.

Çizelge 4.1 Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde çalışma aralıkları

Element	Dalga boyu (nm)	Alev yüksekliği (mm)	Gaz akış hızı (L H <sup>-1</sup> )
Cu	324.754	6	50
Pb	217.000	6	65

Yapılan çalışmada numunelerin ağır metal iyonlarını tutma kapasiteleri farklı pH değerlerinde incelenmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir. Adsorpsiyon izotermeleri denge ağır metal konsantrasyonlarına karşı sorpsiyon kapasitesi değerleri çizilerek elde edilmiş ve sorpsiyon kapasiteleri;

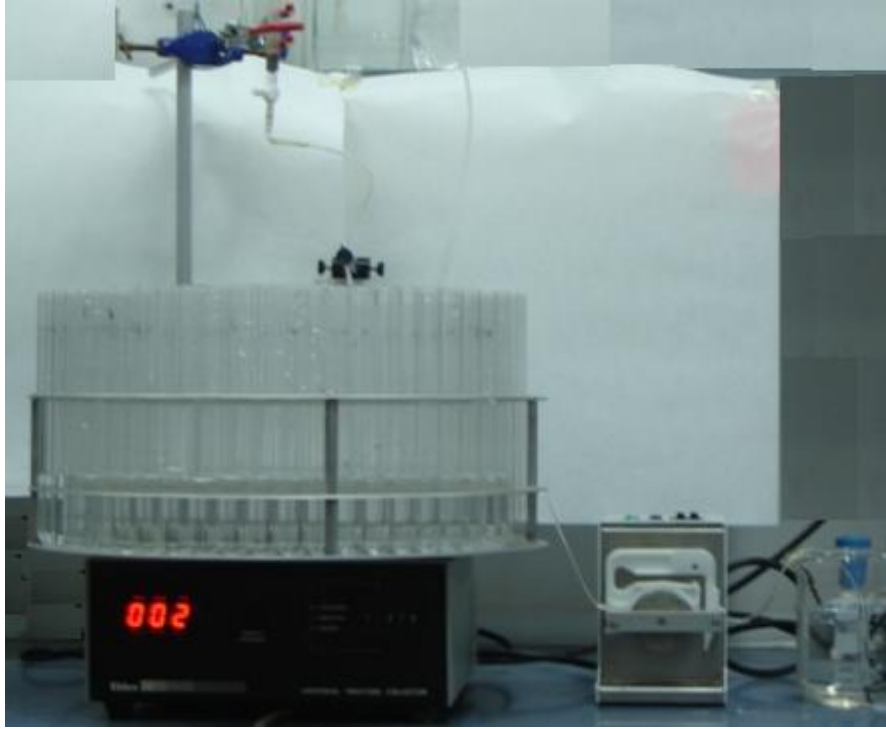
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4.3)$$

bağıntısıyla hesaplanmıştır. Burada  $q_e$ , sorpsiyon kapasitesini (mg/g);  $C_0$ , başlangıç konsantrasyonunu (mg/L);  $C_e$ , denge konsantrasyonunu (mg/L),  $V$  ve  $m$  ise sırasıyla çözeltili hacmi (L) ve adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

#### 4.3.4 Sürekli akış yöntemiyle ağır metal sorpsiyon deneyleri

Her iki numune ile sürekli akış yöntemiyle tek tek Cu(II) ve Pb(II) iyonları; ayrıca Cu(II)& Pb(II) iyonlarının birlikte bulunduğu sulu çözeltiden pH 5’de giderim çalışılmıştır.

Deney düzeneği Şekil 4.9’da gösterilen şekilde gerçekleştirilmiştir. Cu(II) ve Pb(II) iyonları içeren çözeltiler peristaltik pompa yardımıyla sabit yataklı kolona beslenmektedir. Kolon çıkış çözeltisi zaman ayarlı fraksiyonlu numune toplayıcısı kullanılarak ayrı ayrı tüplere toplanmış ve çözeltilerde Cu(II) ve Pb(II) iyonları analizi yapılmıştır. Sistem kolondan toplanan çıkış çözeltisinin konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna eşit oluncaya kadar sürdürülmüştür.



Şekil 4.9 Sürekli akışlı sistemde ağır metal sorpsiyonu deney düzeneği

Dönüm noktası eğrileri, çıkış çözeltisi ve geçirilen çözelti hacmine (yatak hacmi olarak) karşı relatif konsantrasyon değerleri çizilerek elde edilmiştir. Relatif konsantrasyon ve geçirilen çözelti hacmi (yatak hacmi olarak) sırasıyla Denklem 4.4 ve 4.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Relatif konsantrasyon} = \frac{C}{C_0} \quad (4.4)$$

Burada, C ve  $C_0$  sırasıyla çıkış çözeltisindeki ve başlangıçtaki metal konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

$$\text{Geçirilen çözelti miktarı [yatak hacmi]} = \frac{V}{(\pi \cdot D^2 \cdot h)/4} \quad (4.5)$$

Denklem 4.5’de verilen V, D ve h değerleri sırasıyla çıkış çözeltisi hacmi (mL), kolon çapı (cm) ve kolon içindeki numunenin yüksekliğini (cm) göstermektedir.

#### 4.3.4.1 VBC-DVB-OH ile yapılan çalışmalar

150 µm tane boyutunda hazırlanan VBC-DVB-OH kopolimeri (~0,30g), 8,5 cm yüksekliğinde ve 7,5 mm çapındaki iyon değiştirici kolonuna doldurulmuştur. 1 ppm başlangıç konsantrasyonunda ayrı ayrı Cu(II) ve Pb(II) çözeltisi 0,5 ml/dk akış hızında kolona beslenmiştir. Akış hızının dönüm noktasına etkisini incelemek amacıyla, 1 ppm Cu(II) konsantrasyonunda ve 0,285 ml/dak akış hızıyla ayrı bir deneme yapılmıştır. Ayrıca Cu(II)&Pb(II) iyonlarının birlikte bulunduğu 1’er ppm konsantrasyonlarındaki çözelti iyon değiştirici kolonuna aynı debide verilerek VBC-DVB-OH kopolimerinin Cu(II) ve Pb(II) iyonlarına seçiciliği incelenmiştir. Numune doygunluğa ulaşıncaya kadar çalışılmıştır.

#### 4.3.4.2 VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan çalışmalar

Nanoboyutta hazırlanan VBC-DVB-OH-Fe partikülleri (~0,30g), 8,5 cm yüksekliğinde ve 7,5 mm çapındaki iyon değiştirici kolonuna doldurulmuştur. 1 mg/l başlangıç konsantrasyonlarında Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri ile 0,5 ml/dk çözelti akış hızında kolona beslenmiştir. Ayrıca VBC-DVB-OH kopolimerinde çalışıldığı gibi; Cu(II)&Pb(II) iyonlarının birlikte bulunduğu 1’er ppm konsantrasyonlarındaki çözelti iyon değiştirici kolonuna aynı debide verilerek VBC-DVB-OH-Fe nano-partiküllerinin Cu(II) ve Pb(II) iyonlarına seçiciliği incelenmiştir. Numune doygunluğa ulaşıncaya kadar çalışılmıştır.

#### 4.3.5 Rejenerasyon çalışmaları

Sabit yataklı kolon reaktöründe VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numunelerinin rejenerasyonu için %10 HCl çözeltisi kullanılmıştır. Literatürde 0,05 M HNO<sub>3</sub> ile desorpsiyon çalışmalarına rastlandığı gibi, 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 M EDTA, 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile yapılmış çalışmalar da mevcuttur (Ghoul vd., 2003; Rivas vd., 2000; Atia vd., 2008; Duran vd., 2008).



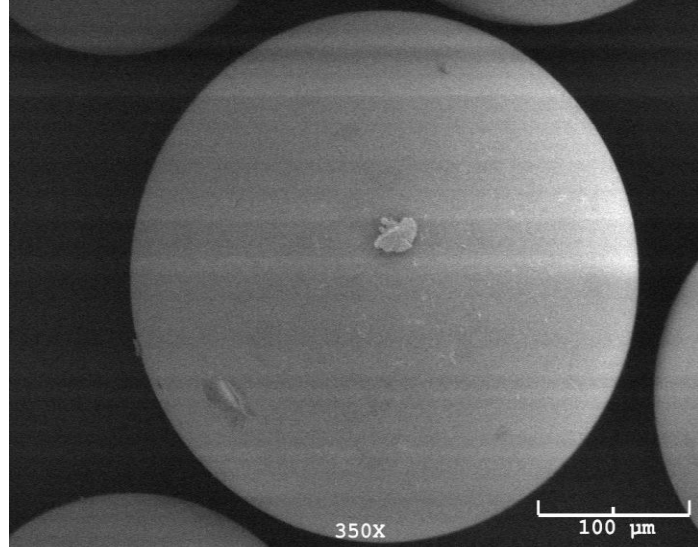
Rejenerant çözeltisi (%10 HCl) Numunelerin yatak hacimlerine göre hesaplanan 0,0540 ve 0,038 ml/dk akış hızlarıyla doygun iyon değiştiricisinin üzerinden geçirilmiştir. Kolon çıkış çözeltisi fraksiyonlu numune toplayıcısı yardımıyla ayrı ayrı tüplere toplanarak Cu(II) ve Pb(II) konsantrasyonları AAS cihazında okunmuştur.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

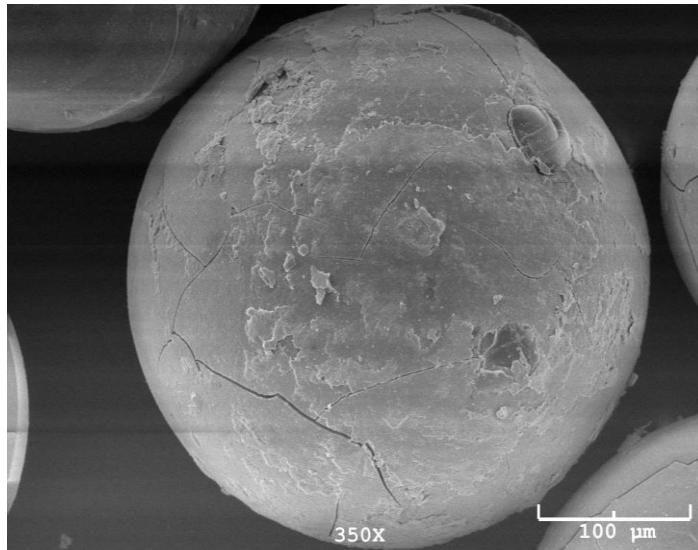
### 5.1 Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

#### 5.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.1a-b’de verilmiştir. Nanoboyutta üretilen numunelerin görüntüleri SEM cihazında (nanoboyuttaki tanecikleri görmeye elverişli olmadığından) ancak mikro boyutta görüntülenmiştir.



Şekil 5.1a VBC-DVB-OH numunesinin 350 kat büyütülmüş görüntüsü

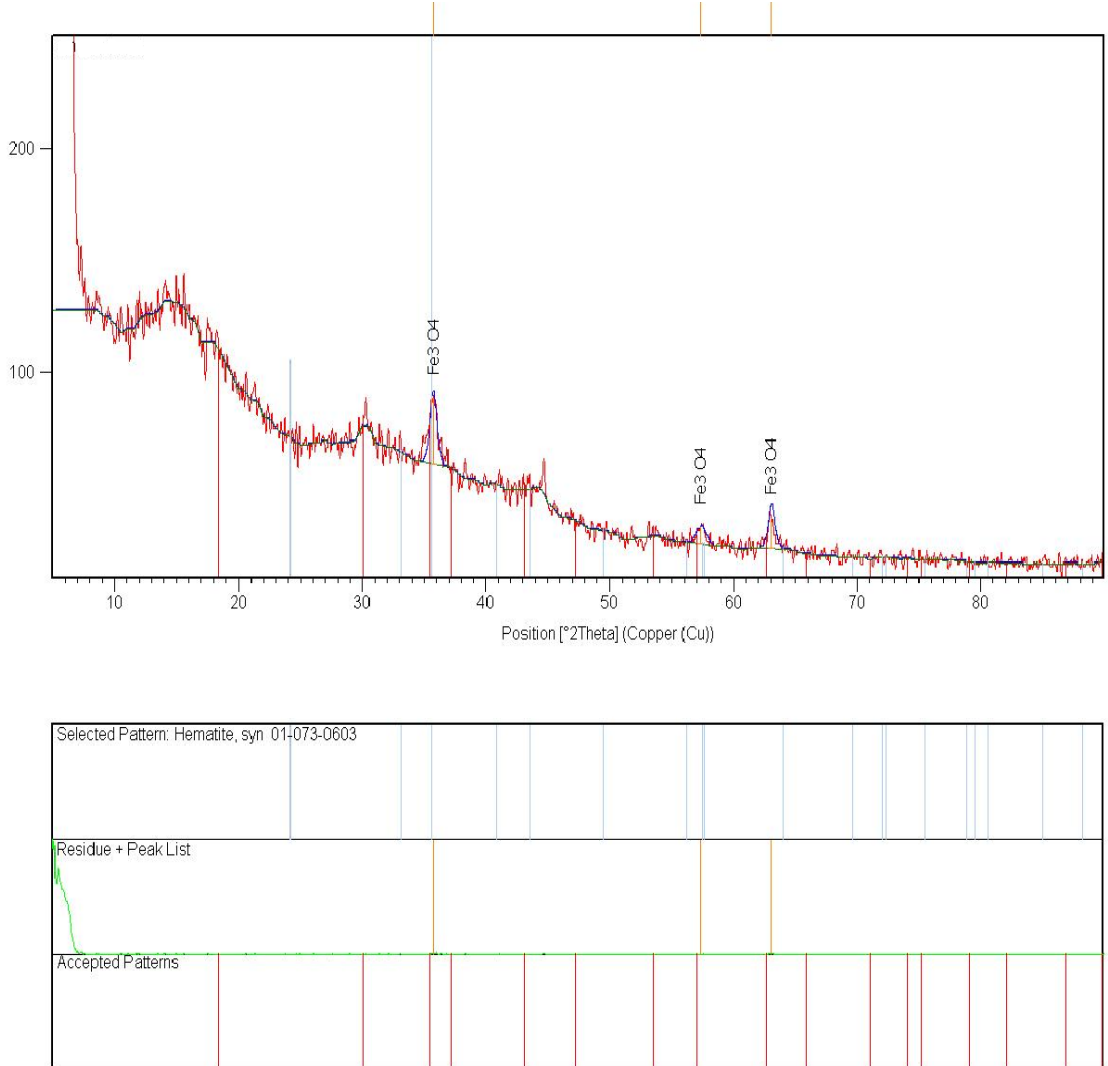


Şekil 5.1b VBC-DVB-OH-Fe numunesinin 350 kat büyütülmüş görüntüsü

Şekil 5.1b incelendiğinde; magnetik nanopartikül yüklü VBC-DVB-OH kopolimerinin daha gözenekli bir yapısı olduğu görülmektedir. Gözenekli yüzey yapısı yüzey alanının arttıran bir faktördür. Bu gözenekler yüksek iç yüzey alana sahip olduklarından dolayı kütle transfer direncini düşürüp; metal iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırır. Bu da VBC-DVB-OH-Fe numunesinin metal iyonlarına karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olacağını göstermektedir (Bayramoğlu ve Arıca, 2008).

### 5.1.2 XRD analizi

Analiz sonucunda polimer destekli üretilen magnetik malzeme tamamen  $Fe_3O_4$  yapısındadır (Şekil 5.2).

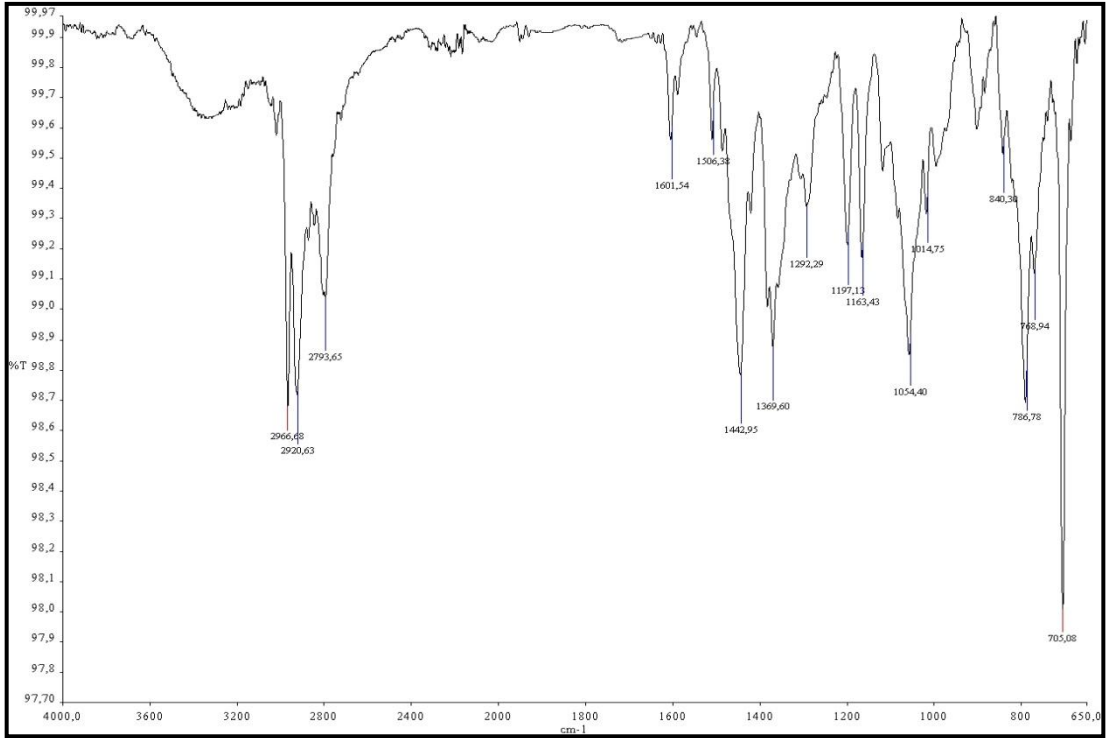


Şekil 5.2 VBC-DVB-OH-Fe numunesine ait XRD analizi

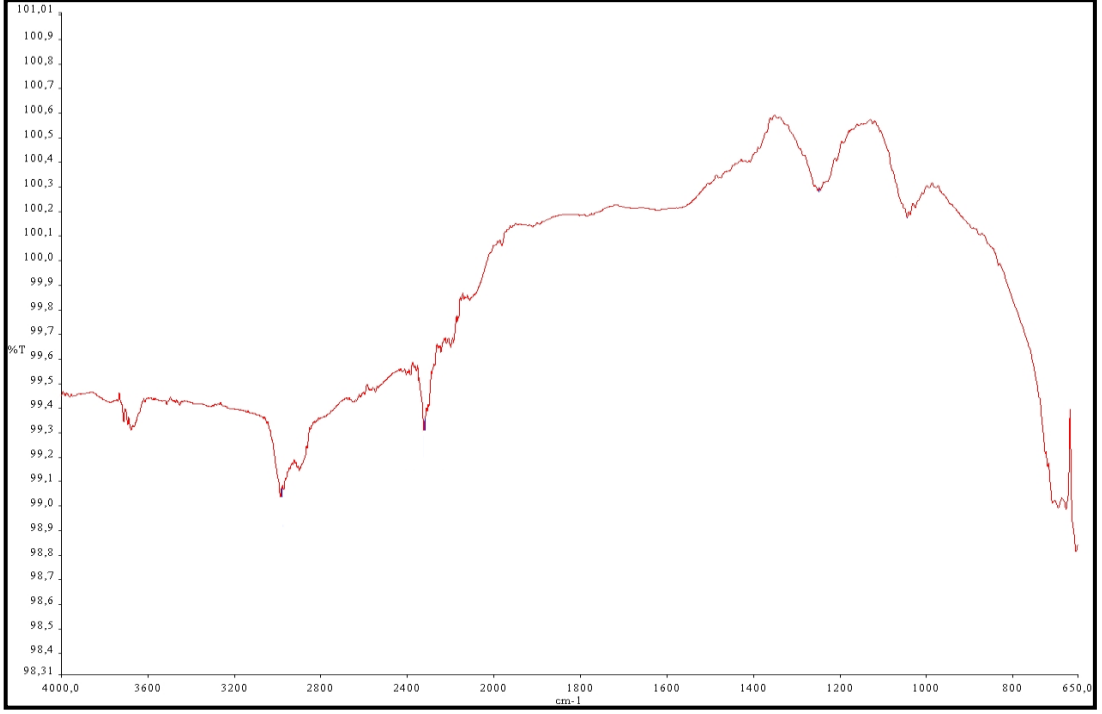
### 5.1.3 FT-IR spektroskopisi ölçümleri

Üretilen kopolimerin FT-IR grafiği incelendiğinde (Şekil 5.3a); Yaklaşık  $2900\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı etrafında görülen küçük pikler C-H gerilimini ve VBC halkalarını gösterirken (Gomez-Serrano vd., 1999; Bayramoğlu vd. ,2009; Popuri vd., 2009), Hubbard vd. (1998) vinil gerilmelerinin  $1601\text{-}1015\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı etrafındaki piklerin, Liu vd. (2009) DVB yapısındaki fenil grupların  $709\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı civarındaki piklerin, Sun vd. (2006) polimerik matrikse başarıyla yerleşen dietonalamine ait C-O karakteristik bantların  $1054\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı civarında piklerin nedeni olabileceğini bildirmişlerdir

Şekil 5.3b incelendiğinde; Yaklaşık  $2900\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı etrafında görülen küçük pikler C-H gerilimini (Gomez-Serrano vd., 1999);  $700\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler ise  $\alpha\text{-FeOOH}$ 'i göstermektedir (Zic v.d., 2007). Ayrıca yapıya bağlı nemin de bu dalga sayıları etrafında geçirgenliği etkileyebileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.3a VBC-DVB-OH numunesine ait FT-IR grafiği

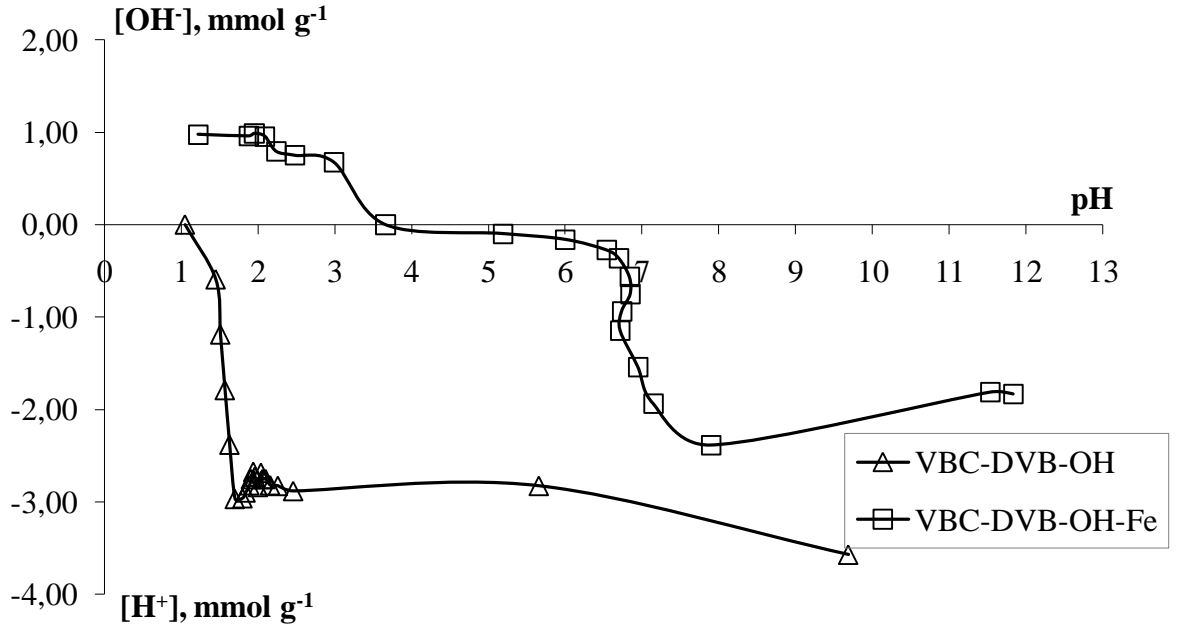


Şekil 5.3b VBC-DVB-OH-Fe numunesine ait FT-IR grafiği

#### 5.1.4 pH titrasyon analizi

Elde edilen numunelere ait proton bağlama eğrileri Şekil 5.4'te verilmiştir. Proton bağlama eğrisinin absisi kestiği noktada taneciklerin yüzeyi nötr durumdadır ve bu noktadaki pH değeri “sıfır yük noktası” (point of zero charge, PZC) olarak isimlendirilir. Tanecik yüzeyi  $pH < pH_{PZC}$  olduğunda pozitif,  $pH > pH_{PZC}$  olduğunda ise negatiftir.

Şekil 5.4 incelendiğinde; VBC-DVB-OH numunesinin sıfır yük noktası 1 iken, VBC-DVB-OH-Fe numunesinin ise 3,66'dır. Dolayısıyla numunelerin yüzeyleri bu pH değerlerine kadar protonlanmış yani pozitif yüklüdür ve anyonlara karşı çekiciliği fazladır. Sıfır yük noktasının üzerindeki pH'larda ise yapıdaki asidik yüzey gruplarının iyonlaşması nedeniyle yüzey negatif yüklenir ve katyonlara karşı çekicilik kazanır.

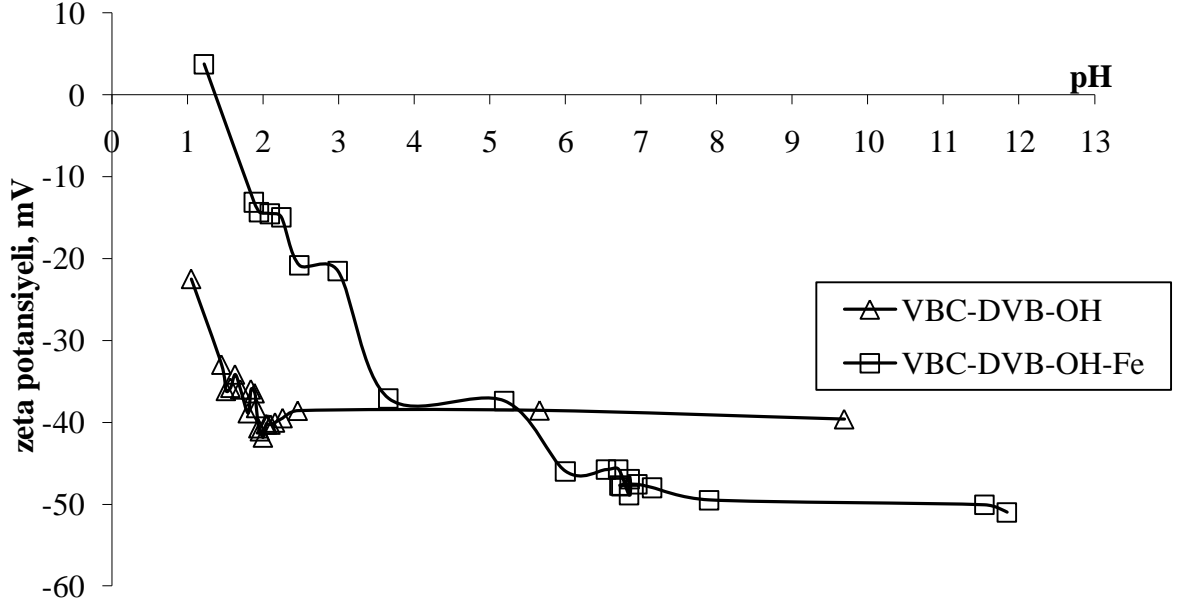


Şekil 5.4 Numunelerin proton bağlama eğrileri

VBC-DVB-OH numunesinin üretiminde dietonalamin ile halka açılması ile yapılmış ve N-OH grupları takılmıştır. Bundan dolayı pH 1'den sonra yapıda asidik yüzey gruplarının iyonlaşması olmuş ve negatif yüklenmiştir. VBC-DVB-OH numunesini manyetikleştirme ardından oluşan VBC-DVB-OH-Fe numunesinde  $\equiv\text{FeOH}_2^+$  yüzey grupları mevcuttur. Dolayısıyla numunesinin yükü ise pH 3,66'dan sonra yüzey negatif yüklenmiştir. Yapılan çalışmalarda pH attıkça numunenin asiditesi ve katyonlara çekiciliği daha da artacağından sorpsiyonun da veriminin artması beklenmiştir.

### 5.1.5 Zeta potansiyeli ölçümü

Zeta potansiyeli eğrilerinin pH eksenini kestiği nokta izoelektrik nokta (IEP) olarak adlandırılır. İzoelektrik nokta dış yüzey yükünün nötr olduğu pH değerini gösterirken; sıfır yük noktası iç ve dış toplam yükün nötr olduğu pH değerini ifade eder. Bu iki pH değeri arasındaki fark yüzey yük dağılımının ölçümünü verir, bu fark ne kadar büyükse dış yüzey iç yüzeyden daha fazla negatif yük içerir. Farkın az olduğu durumda ise yük dağılımı homojendir (Strelko, 2002). İzoelektrik noktadan büyük pH değerlerinde ara yüzey negatif yüklü, tersi durumunda ise yüzey pozitif yüklüdür.



Şekil 5.5 Numunelerin zeta potansiyel grafikleri

Numunelere ait zeta potansiyeli grafikleri Şekil 5.5'de verilmiştir. Artan pH değeriyle zeta potansiyelinin pozitif değerlerden negatif değerlere doğru azaldığı görülmektedir. Sıfır yük noktası ile izoelektrik nokta değerleri arasındaki fark VBC-DVB-OH numunesinde oldukça az iken ( $pH_{HPZC}-pH_{IEP}$ ); VBC-DVB-OH-Fe numunesinde biraz fazladır. Bu fark VBC-DVB-OH-Fe numunesinin yüzey yük dağılımının homojen olmadığını göstermektedir. Deneylede giderimin en iyi yapılacağı değerin adsorban yükünün negatif olduğu  $pH > 1,5$ 'da gerçekleşmesi beklenir.

## 5.2 Sorpsiyon Sonuçları

### 5.2.1 Kesikli yöntemle yapılan sorpsiyon sonuçları

#### 5.2.1.1 pH etkisi

VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numunelerinin Cu(II) ve Pb(II) metal iyonlarının birlikte bulunduğu; farklı pH'larda yürütülen sorpsiyon deneylerine ait kapasite değerleri Çizelge 5.1-3'te verilmiştir.

Çizelge 5.1 Numunelere ait pH=3'de yapılan sorpsiyon çalışmaları

pH = 3	Kapasite (mg Me <sup>++</sup> / gr Adsorban )	
	Cu	Pb
VBC-DVB-OH	2,6	2,7
VBC-DVB-OH-Fe	2,9	2,9

Çizelge 5.2 Numunelere ait pH=4'de yapılan sorpsiyon çalışmaları

pH = 4	Kapasite (mg Me <sup>++</sup> / gr Adsorban )	
	Cu	Pb
VBC-DVB-OH	3,1	3,0
VBC-DVB-OH-Fe	3,5	3,2

Çizelge 5.3 Numunelere ait pH=5'de yapılan sorpsiyon çalışmaları

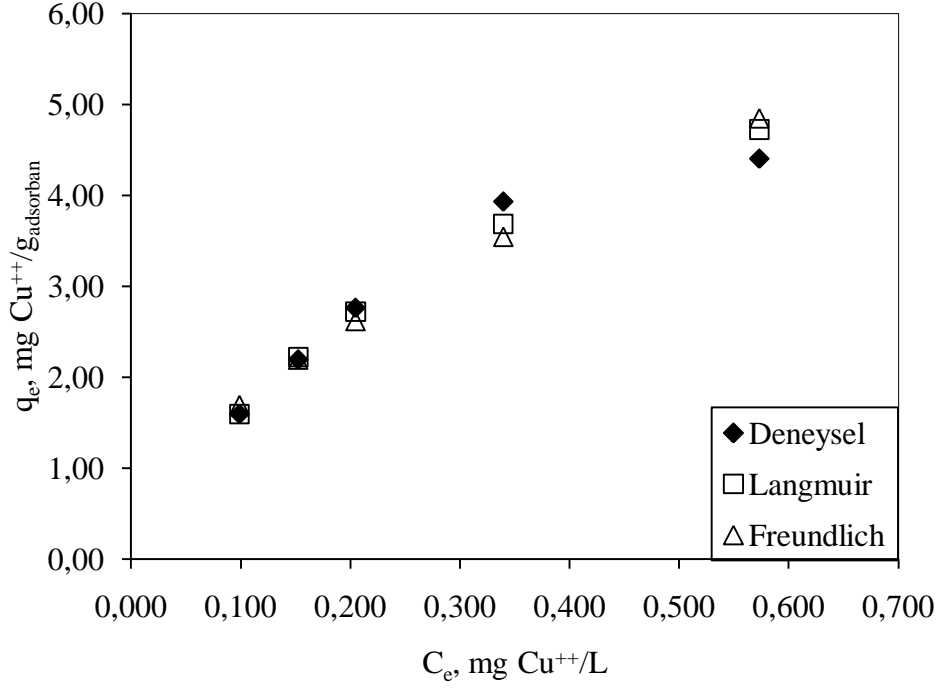
pH = 5	Kapasite (mg Me <sup>++</sup> / gr Adsorban )	
	Cu	Pb
VBC-DVB-OH	3,3	3,9
VBC-DVB-OH-Fe	3,8	21,5

Çizelgeler 5.1-3 incelendiğinde; adsorbanların ağır metal tutma kapasitesi artan pH ile arttığı görülmektedir. Numunelerin yüzey yapıları artan pH'da daha asidik özellik kazanıp katyonlara çekiciliği arttığından metal iyonu sorpsiyonu için en iyi giderim pH 5'de sağlanmaktadır. Her iki numunenin de metal iyonlarına karşı seçicilikleri Pb(II)>Cu(II) şeklindedir.

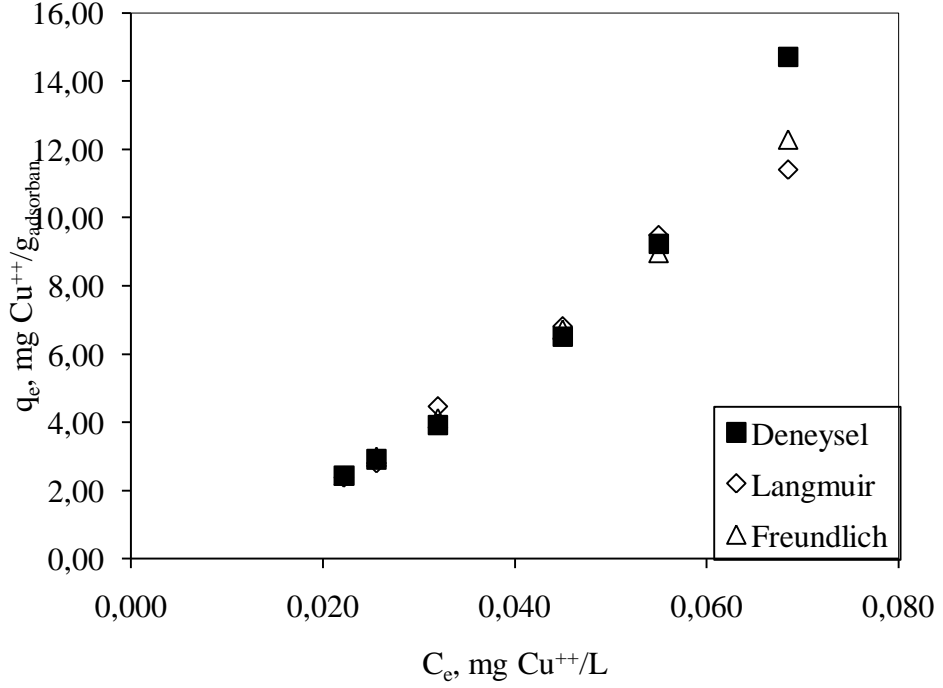
#### 5.2.1.2 Farklı adsorban miktarları ile yapılan sorpsiyon sonuçları

VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numunelerinin Cu(II) ve Pb(II) metal iyonlarını içeren; pH 5'te çalışılan yürütülen sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 5.6-5.9'da verilmiştir. Numunelerin Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumluluğu incelenmiştir





Şekil 5.6 VBC-DVB-OH numunesine ait Cu(II) adsorpsiyon izotermleri

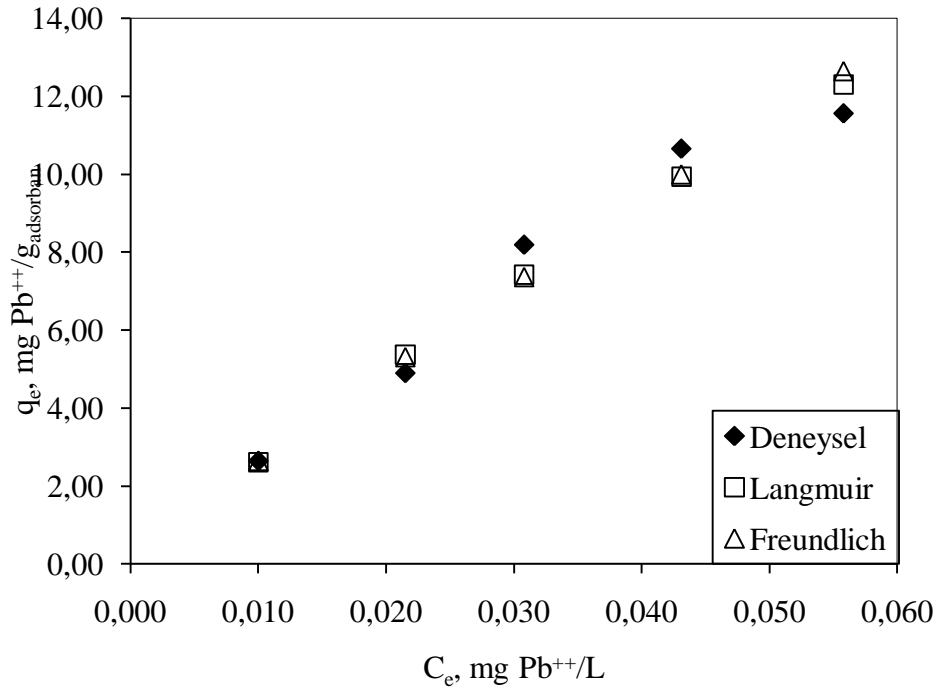


Şekil 5.7 VBC-DVB-OH-Fe numunesine ait Cu(II) adsorpsiyon izotermleri

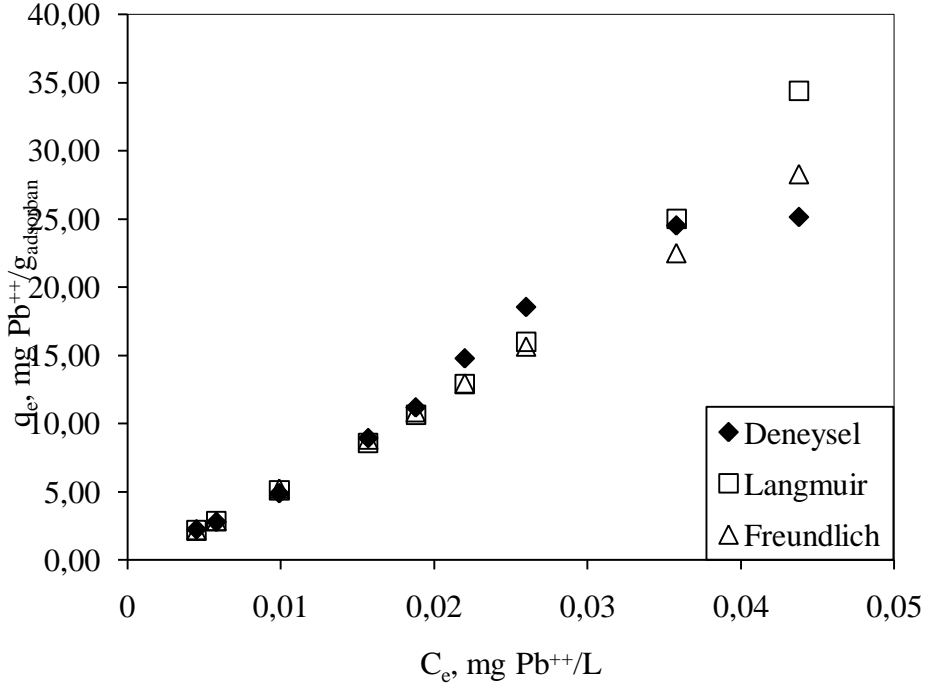
VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numunelerinin Cu(II) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 2,724 ve 4,11 mgCu/g'dır. VBC-DVB-OH-Fe numunesi yüzeyindeki -FeOH yüzey

gruplarıyla metal iyonu arasında kompleks oluşturması ve VBC-DVB-OH numunesine oranla daha fazla yzeyinde gzenek hacmine sahip olması metal sorpsiyon kapasitesinin daha yksek olmasını aıklamaktadır.

Yapılan sorpsiyon çalışmasında elde edilen sonuçlar Pb(II) varlığında numunelerin Cu(II) gideriminde elde edilen kapasitelerle karşılaştırıldığında; VBC-DVB-OH-Fe numunesi için giderimin %8,1 daha arttığı incelenmiştir. Chen vd. (2006) modifiye edilmiş divinilbenzen reçinesinin Pb(II) ve Cd(II) varlığında Cu(II) gideriminde bu çalışmada da grldğu gibi tek Cu(II) giderimine oranla kapasitesinin dştğu gözlemlenmişlerdir.



şekil 5.8 VBC-DVB-OH numunesine ait Pb(II) adsorpsiyon izotermleri



Şekil 5.9 VBC-DVB-OH-Fe numunesine ait Pb(II) adsorpsiyon izotermi

VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numunelerinin Pb(II) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 4,897 ve 24,99 mgPb/g'dır. Cu(II) iyonu varlığında numunelerin Pb(II) iyonu sorpsiyon verilerini kıyasladığımızda; tek Pb(II) gideriminde VBC-DVB-OH numunesinin kapasitesinin %25 arttığı, VBC-DVB-OH-Fe numunesinin kapasitesinin ise %16,2 arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının beraber bulunduğu sorpsiyonunun bir yarış içerisinde meydana gelmesi gösterilebilir.

### 5.2.1.3 Deneysel sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numuneleri ile ağır metal sorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri uygunluğu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri sırasıyla Çizelge 5.4 ve 5.5'de verilmiştir. Çizelgelerde gösterilen  $b$ , adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti;  $Q$ , adsorban yüzeyinin tek tabaka halinde tamamen kaplanması durumunda, birim adsorban kütlesi başına tutulan adsorbat miktarını;  $n$ , (adsorpsiyon şiddetini) adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini

ve  $K_F$ , adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini belirtir. Sorpsiyonun hangi tip izoterme uyup uymadığı ise korelasyon katsayısı ( $R$ )<sup>2</sup> değerlerine bakılarak incelenmiştir.

Çizelge 5.4 VBC-DVB-OH ile ağır metal sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Me <sup>++</sup>	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q (mg/g)	b, (L/mg)	(R) <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg/g)	1/n	(R) <sup>2</sup>
Cu(II)	7,98	2,52	0,99	6,75	0,59	0,96
Pb(II)	25,56	5,54	0,99	79,61	0,88	0,98

Çizelge 5.5 VBC-DVB-OH-Fe ile ağır metal sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

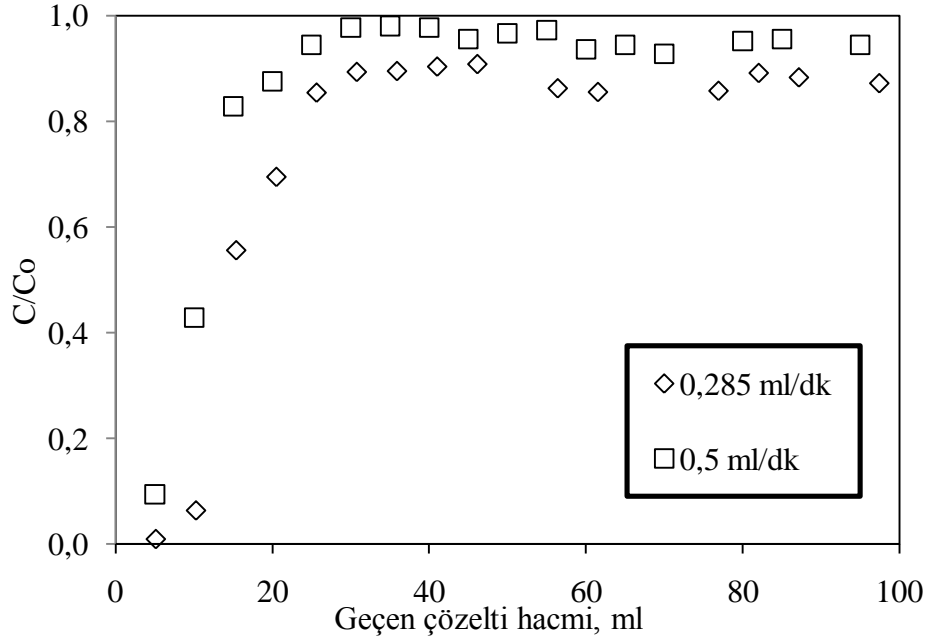
Me <sup>++</sup>	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q (mg/g)	b (L/mg)	(R) <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg/g)	1/n	(R) <sup>2</sup>
Cu(II)	-10,39	-8,55	0,98	581,23	1,43	0,99
Pb(II)	42,25	7,00	0,92	277,94	0,97	0,93

Teorik ve deneysel izoterm eğrileri incelendiğinde (Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5); regresyon katsayıları ( $R^2$ ) karşılaştırıldığında genel olarak VBC-DVB-OH numunesi için Langmuir modelinin Cu(II) ve Pb(II) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı görülmektedir. Buradan tek tabakalı adsorpsiyon olduğu sonucu çıkmaktadır. VBC-DVB-OH-Fe numunesi için metal sorpsiyonunun Freundlich modeline daha çok uyduğu görülmektedir. Bunun nedeni de VBC-DVB-OH-Fe numunesinin yüzeyindeki gözenekler ile daha yüksek iç yüzey alanına sahip olması olarak açıklanabilir. Bu sebeple magnetik nanopartikül yüklü kopolimerin metal iyonu gideriminde tek tabakalı adsorpsiyon olmadığı sonucu elde edilmiştir.

## 5.2.2 Sürekli akış yöntemle yapılan sorpsiyon sonuçları

### 5.2.2.1 VBC-DVB-OH ile yapılan sorpsiyonun değerlendirilmesi

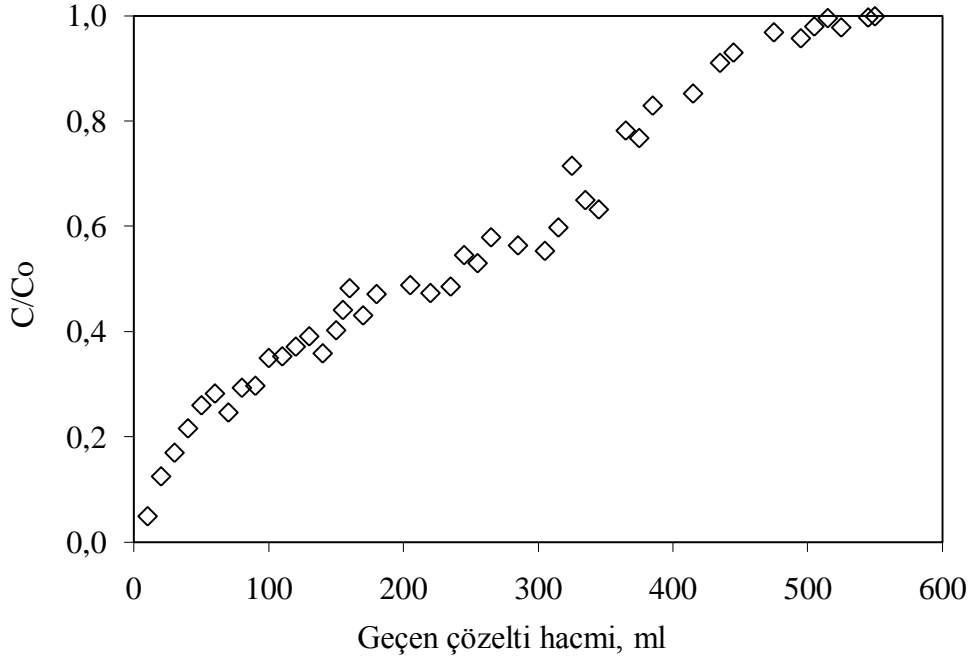
VBC-DVB-OH ile yapılan kolon sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri Şekil 5.10-15'de görülmektedir. Numune ile yapılan deneylerde yatak hacmi (BV) 0,375 ml olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.10 VBC-DVB-OH ile Cu(II) gideriminde farklı debilerde yapılan sürekli akış sisteminde dönüm noktası eğrisi

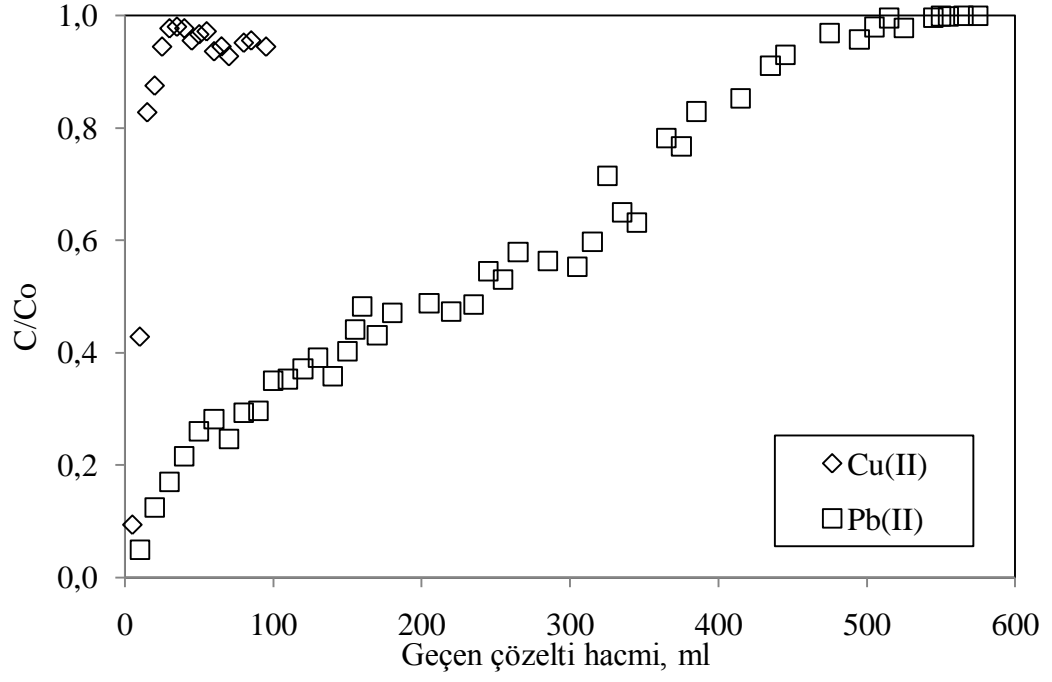
Akış debisinin sorpsiyona etkisini incelemek amacıyla; 0,285 mL/dak ve 0,5 mL/dak akış hızlarında elde edilmiş dönüm noktası eğrileri Şekil 5.8'de verilmiştir. Akış hızı 0,5 mL/dak iken 15 mL'de görülen dönüm noktası 0,285 mL/dak'lık akış hızında 30,78 mL çözelti kolondan geçtikten sonra görülmüştür. 0,285 ml/dak'lık akış hızında temas süresi daha fazla olduğu (108 dak) için 0,5 ml/dak'lık akış hızına kıyasla (30 dak) kolon dönüm noktasından sonra daha hızlı doygunluğa ulaşmıştır.

Salamatina vd. (2008) dolgu yatak kolonunda Cu(II) giderimi üzerinde çalışmışlar ve besleme akış hızının dönüm noktasına etkisini incelemişlerdir. Daha yavaş akış hızında metal iyonları daha uzun süre ve daha iyi adsorbe edildiklerinden dolayı dönüm noktasına daha hızlı ulaşıldığı gözlemlenmiştir.



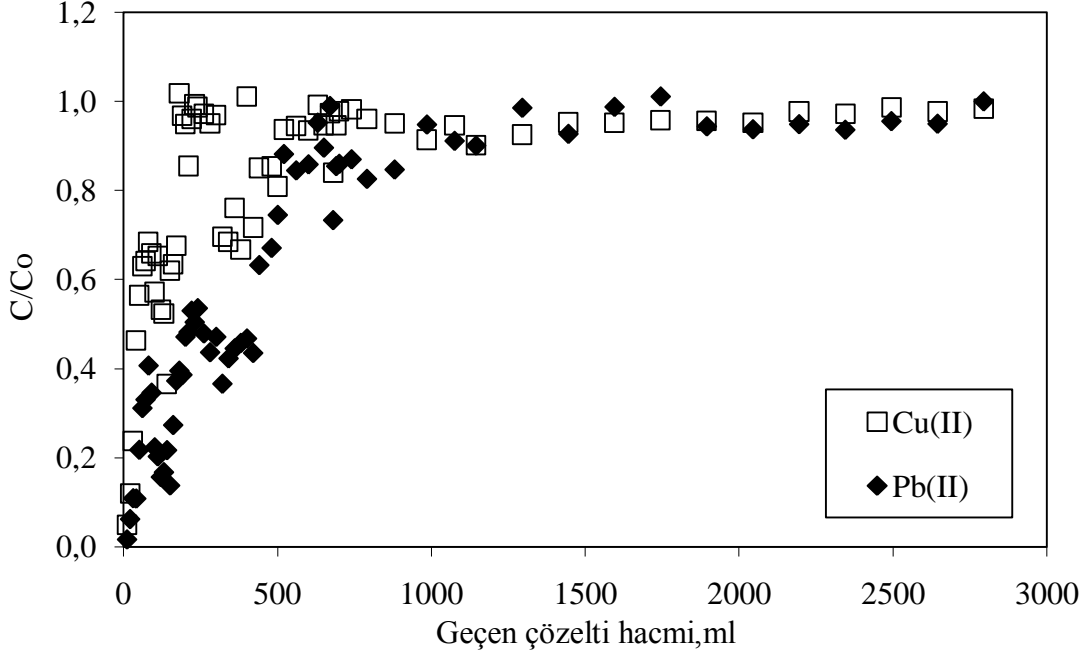
Şekil 5.11 VBC-DVB-OH ile yapılan Pb(II) gideriminde dönüm noktası eğrisi

Şekil 5.11’de VBC-DVB-OH reçinesi ile yapılan Pb(II) iyonu içeren çözeltinin 0,5 mL/dak akış hızında elde edilmiş dönüm noktası eğrisi verilmiştir. Sürekli akış sisteminde elde edilen VBC-DVB-OH reçinesinin Pb(II) iyonu tutma kapasitesi 3,854 mgPb/g<sub>VBC-DVB-OH</sub> olarak bulunmuştur. Bu değer kesikli yöntemle Pb(II) iyonu sorpsiyonunda elde edilen değere (4,897mgPb/g<sub>VBC-DVB-OH</sub>) yakındır. Kapasiteler arasındaki fark Pb(II) iyonunun kesikli sisteminde reçine ile daha uzun temas süresine bırakılması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 5.12 VBC-DVB-OH ile yapılan Cu(II) ve Pb(II) gideriminin karşılaştırılması

Şekil 5.12’de VBC-DVB-OH numunesi ile tek tek çalışılan Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sürekli akış sistemlerinde elde edilen dönüm noktası eğrilerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Numunenin Cu(II) iyonu tutma kapasitesi 1,05 mgCu/g<sub>VBC-DVB-OH</sub> iken; Pb(II) iyonu tutma kapasitesi, 3,854 mgPb/g<sub>VBC-DVB-OH</sub> olarak bulunmuştur.

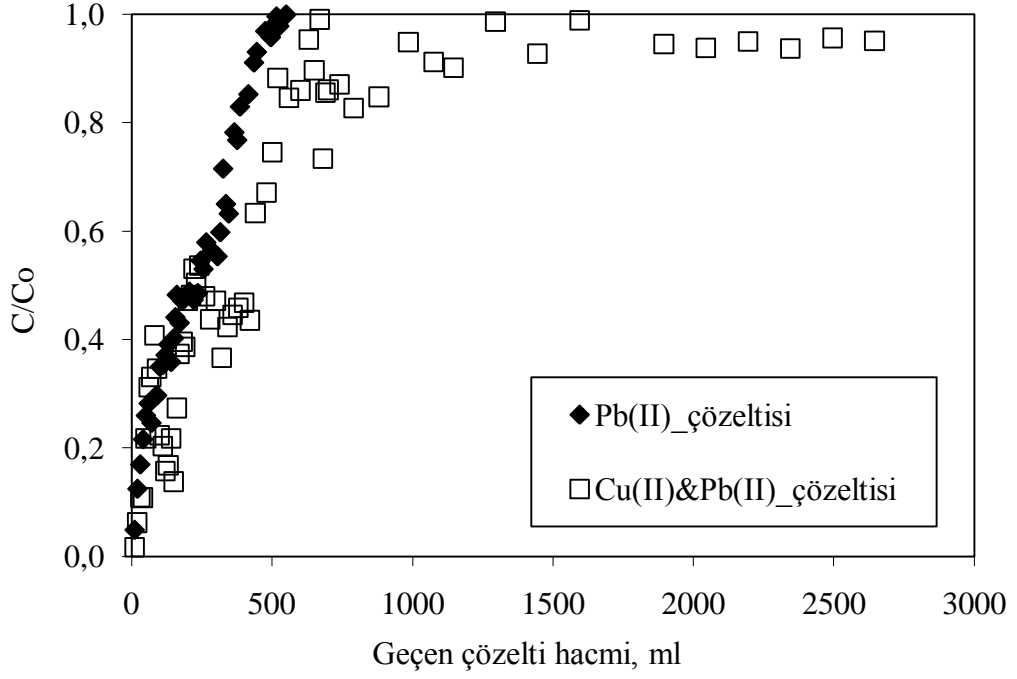


Şekil 5.13 VBC-DVB-OH ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili gideriminde dönüm noktası eğrisi

Şekil 5.13’de VBC-DVB-OH reçenesi ile yapılan Pb(II) ve Cu(II) iyonları içeren, 0,5 mL/dak çözelti akış hızında elde edilmiş dönüm noktası eğrisi verilmiştir. VBC-DVB-OH numunesinin Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını tutma kapasiteleri sırasıyla 2,60 mgPb/g<sub>VBC-DVB-OH</sub>, 0,49 mgCu/g<sub>VBC-DVB-OH</sub> olarak bulunmuştur.

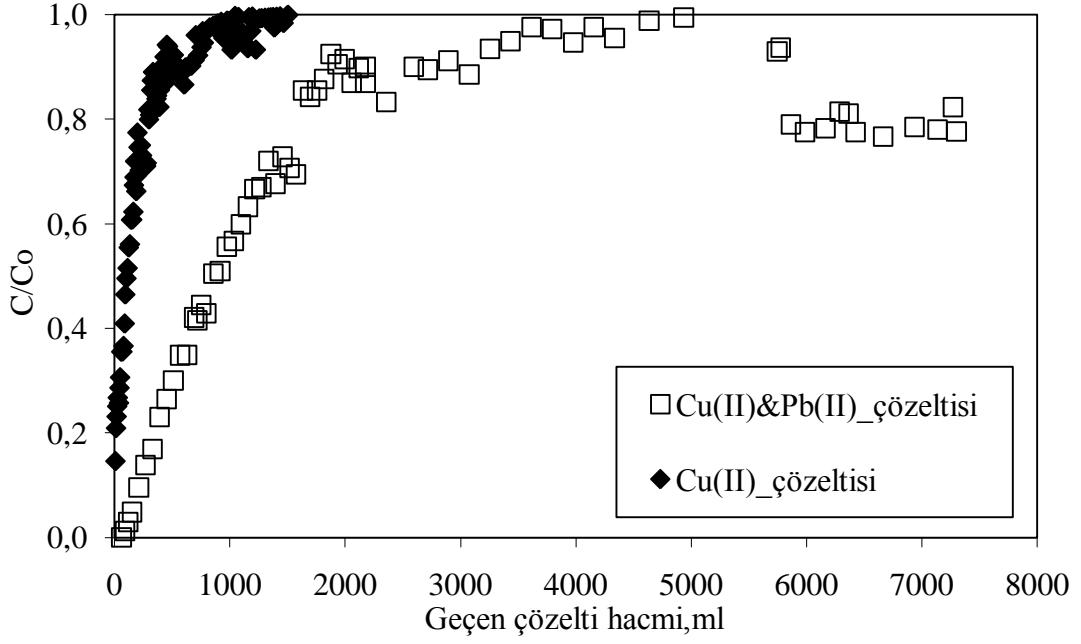
Reçinenin seçiciliği Pb(II)>Cu(II) şeklindedir. Han vd. (2006) manganez oksitle kaplı zeolit ile dolgulu kolon sisteminde; Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının bir arada bulunduğu sulu çözülden giderim çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçta reçinenin seçiciliği bu çalışmadaki gibi Pb(II)>Cu(II) olarak bulmuşlardır. Calvo vd. (2009) da doğal zeolitlerle yaptıkları çalışmada; zeolitin seçiciliğini H<sup>+</sup>>Pb<sup>+2</sup>>Cu<sup>+2</sup>>Zn<sup>+2</sup> olarak bulmuşlardır.





Şekil 5.14 VBC-DVB-OH ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili giderim ile sadece Pb(II) gideriminin karşılaştırılması

Şekil 5.14 incelendiğinde reçinenin Cu(II) iyonu varlığında Pb(II) için kapasite değerini tek Pb(II) giderim sonucuyla kıyaslandığında kapasite değerinde %32,5'luk düşüş olduğu görülmüştür. Reçine tek Pb(II) iyonu varlığında doygunluğa daha hızlı ulaşmıştır.

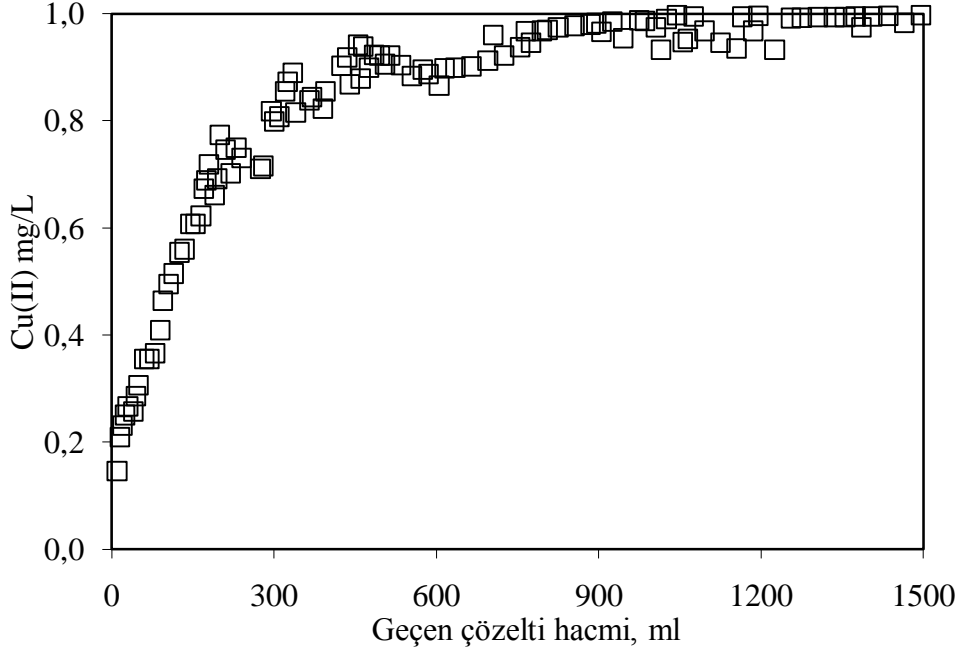


Şekil 5.15 VBC-DVB-OH ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili giderim ile sadece Cu(II) gideriminin karşılaştırılması

Şekil 5.15’de VBC-DVB-OH ile yapılan Cu(II) gideriminin tek ve Pb(II) iyonu varlığında elde edilen dönüm noktası eğrisi verilmiştir. Reçinenin ikili giderimdeki kapasite değerlerini tek Cu(II) ve Pb(II) giderim sonuçlarıyla kıyaslandığında; Cu(II) için kapasitesinde %53,3’lük bir düşüş olduğu görülmüştür.

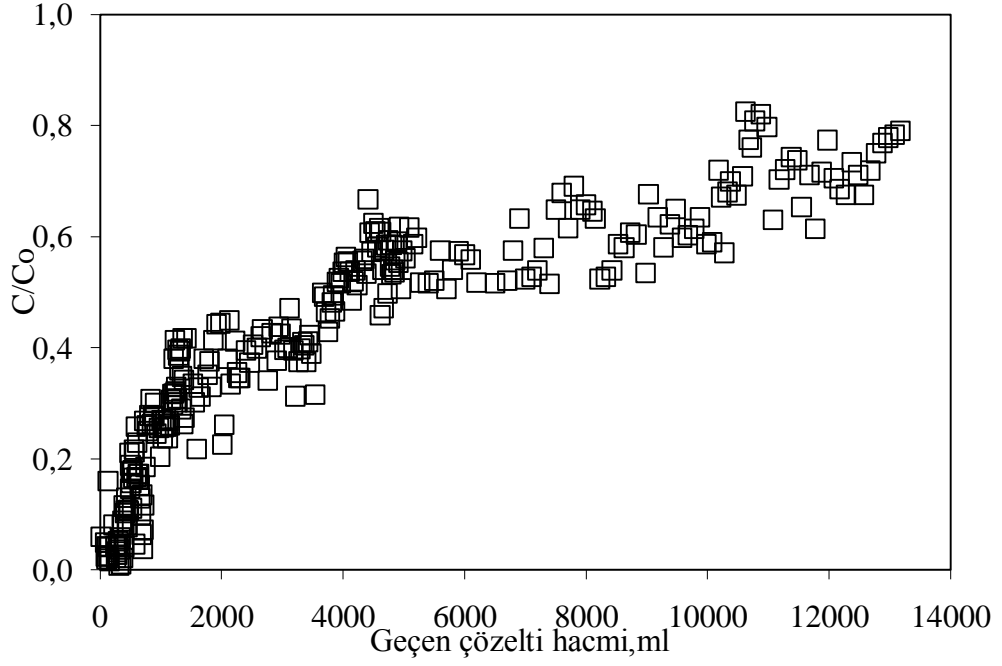
#### 5.2.2.2 VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan sorpsiyonun değerlendirilmesi

VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan kolon sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri Şekil 5.16-21’de görülmektedir. Deneylerde yatak hacmi (BV) 0,475 ml olarak belirlenmiştir.



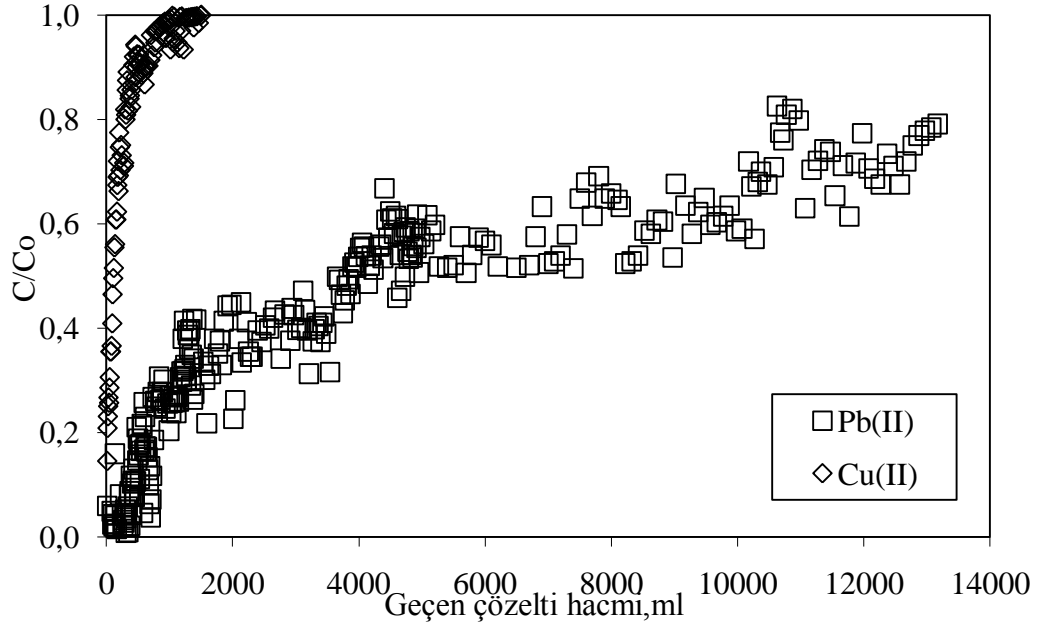
Şekil 5.16 VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan Cu(II) gideriminde dönüm noktası eğrisi

Şekil 5.16'da VBC-DVB-OH-Fe reçinesi ile yapılan Cu(II) gideriminin 0,5 mL/dak akış hızında elde edilmiş dönüm noktası eğrisi verilmiştir. Sürekli akış sisteminde elde edilen VBC-DVB-OH-Fe reçinesinin Cu(II) iyonu tutma kapasitesi 3,094 mgCu/g<sub>VBC-DVB-OH-Fe</sub> olarak bulunmuştur. Bu değer kesikli yöntemle Cu(II) iyonu sorpsiyonunda elde edilen değere (4,11 mgCu/g<sub>VBC-DVB-OH-Fe</sub>) yakındır. Kapasiteler arasındaki fark Cu(II) iyonunun kesikli sisteminde reçine ile daha uzun temas süresine bırakılması şeklinde açıklanabilir.



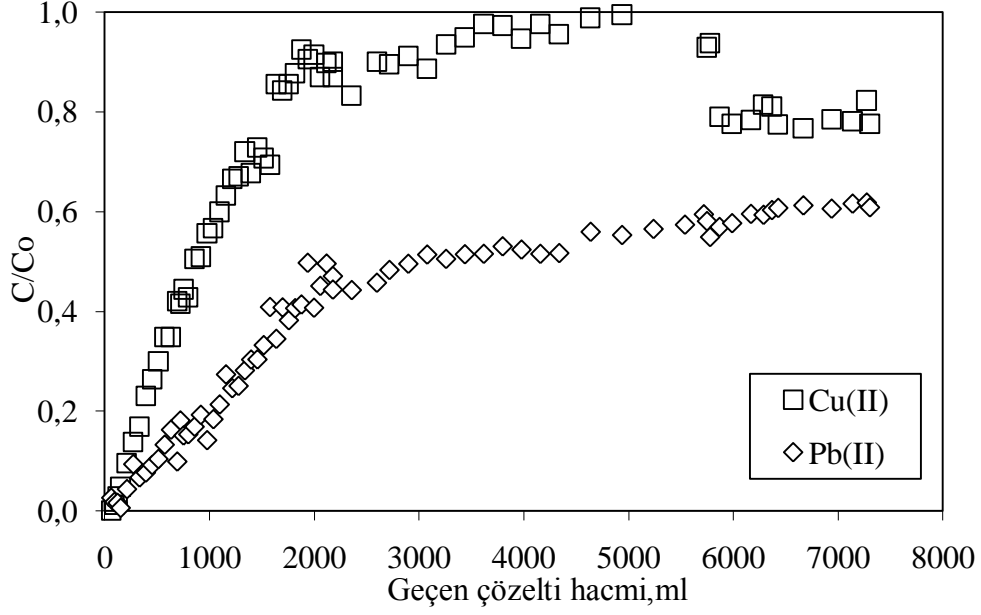
Şekil 5.17 VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan Pb(II) gideriminde dönüm noktası eğrisi

Şekil 5.17’de VBC-DVB-OH-Fe reçinesi sürekli akış sisteminde elde edilmiş dönüm noktası eğrisi verilmiştir. Sürekli akış sisteminde elde edilen VBC-DVB-OH-Fe reçinesinin Pb(II) iyonu tutma kapasitesi  $24,58 \text{ mgPb/g}_{\text{VBC-DVB-OH-Fe}}$  olarak bulunmuştur.



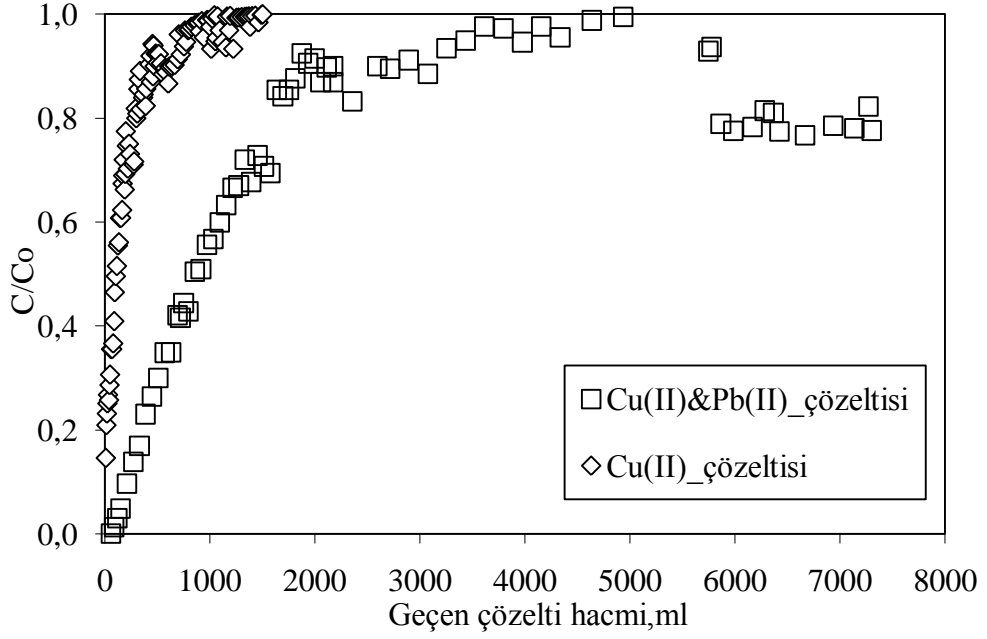
Şekil 5.18 VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan Cu(II) ve Pb(II) gideriminin karşılaştırılması

Şekil 5.18’de VBC-DVB-OH-Fe numunesi ile tek tek çalışılan Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sürekli akış sistemlerinde elde edilen dönüm noktası eğrileri gösterilmiştir. Numunenin Cu(II) iyonu tutma kapasitesi  $3,094 \text{ mgCu/g}_{\text{VBC-DVB-OH-Fe}}$  iken; Pb(II) iyonu tutma kapasitesi,  $24,58 \text{ mgPb/g}_{\text{VBC-DVB-OH-Fe}}$  olarak bulunmuştur.



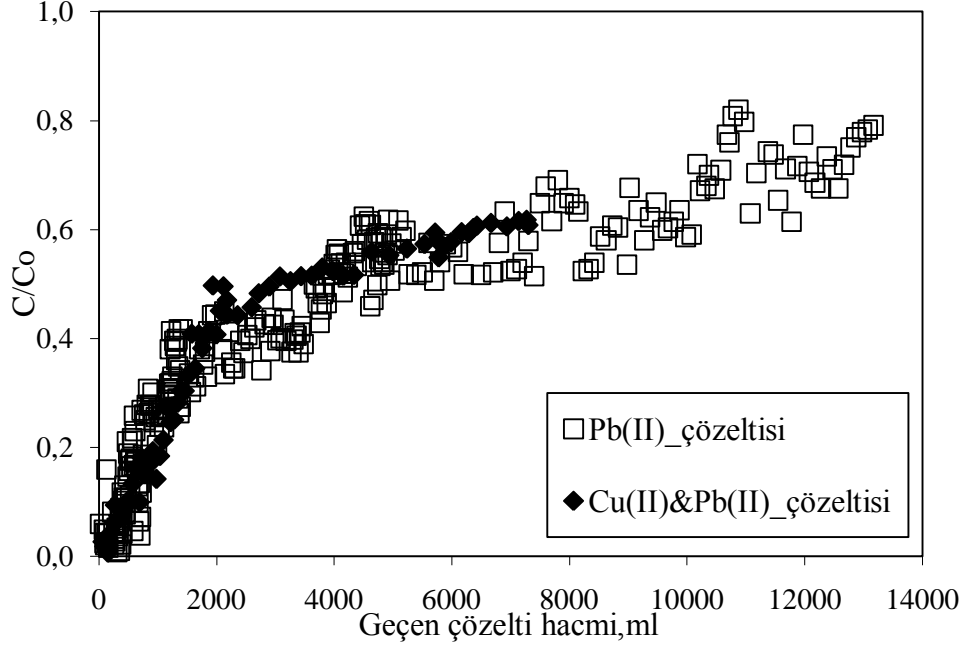
Şekil 5.19 VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan birlikte Pb(II) & Cu(II) iyonlarının ikili gideriminde dönüm noktası eğrisi

Şekil 5.19'da VBC-DVB-OH-Fe reçinesi ile Pb(II) ve Cu(II) iyonları içeren, 0,5 mL/dak akış hızında elde edilmiş dönüm noktası eğrisi verilmiştir. Şekil 5.19'da görüldüğü gibi hem bakır ve hemde kurşun içeren çözelti kolondan geçirildiğinde, yaklaşık 2 L geçişinde Cu(II) iyonları için doygunluğa ulaştığı halde Pb(II) iyonları hala tutulmaya devam etmektedir ve 8 L geçmesine rağmen doygunluğa ulaşamamıştır. Numunenin Cu(II) kapasiteleri sırasıyla 3,49 mgCu/g<sub>VBC-DVB-OH-Fe</sub> olarak bulunmuştur. VBC-DVB-OH reçinesinde olduğu gibi VBC-DVB-OH-Fe numunesinin de metal iyonlarına seçicilik sıralaması Pb(II) > Cu(II) şeklindedir.



Şekil 5.20 VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili giderim ile sadece Cu(II) gideriminin karşılaştırılması

Şekil 5.20'de VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan Cu(II) gideriminin tek ve Pb(II) iyonu varlığında elde edilen dönüm noktası eğrisi verilmiştir. Numunenin Pb(II) varlığında Cu(II) iyonu tutma kapasitesi ise  $3,49 \text{ mgCu/g}_{\text{VBC-DVB-OH-Fe}}$  olarak bulunmuştur. Bu kapasite değerinin numunenin tek Cu(II) giderimdeki değeriyle ( $3,094 \text{ mgCu/g}_{\text{VBC-DVB-OH-Fe}}$ ) yaklaşık aynıdır.

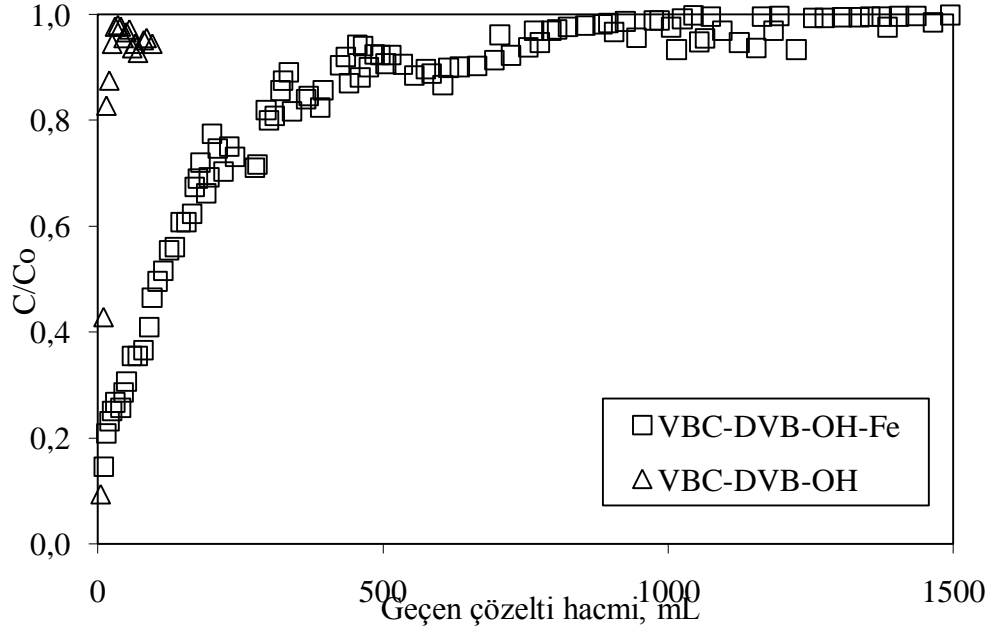


Şekil 5.21 VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan birlikte Pb(II)&Cu(II) iyonlarının ikili giderim ile sadece Pb(II) gideriminin karşılaştırılması

Şekil 5.21’de VBC-DVB-OH-Fe ile yapılan Pb(II) gideriminin tek ve Cu(II) iyonu varlığında elde edilen dönüm noktası eğrisi verilmiştir. Numunenin her iki çözelti ile giderim davranışında bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

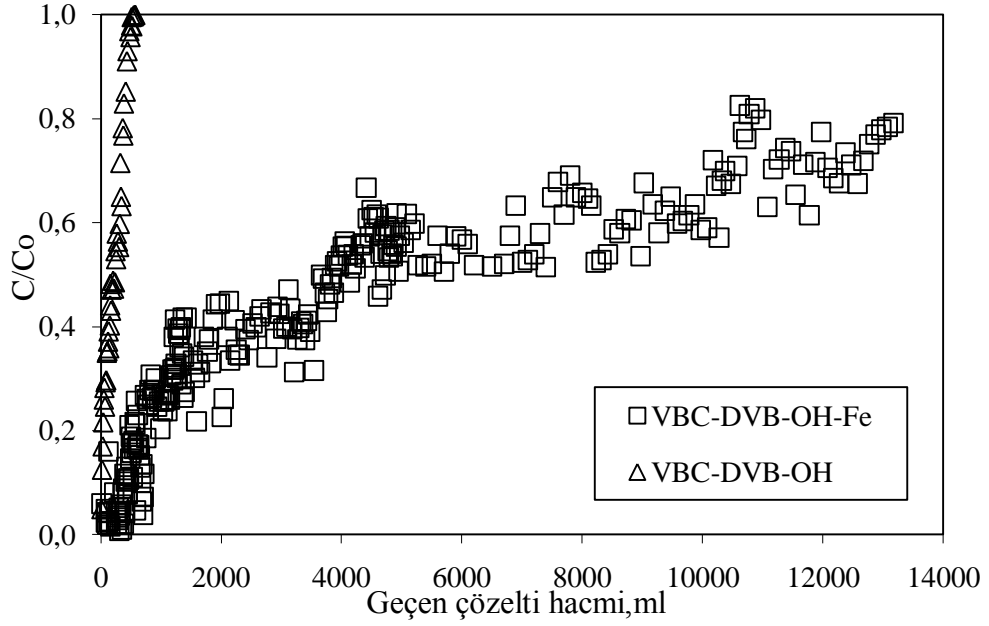


### 5.2.2.3 VBC-DVB-OH & VBC-DVB-OH-Fe numunelerinin kıyaslanması



Şekil 5.22 VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numuneleri ile aynı debide ve aynı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan Cu(II) gideriminin karşılaştırılması

Şekil 5.22'de her iki numune ile yapılan Cu(II) iyon giderimi dönüm noktası eğrileri verilmiştir. Sürekli akış sisteminde elde edilen VBC-DVB-OH-Fe reçinesinin Cu(II) iyonu tutma kapasitesi  $3,094 \text{ mgCu/g}_{\text{VBC-DVB-OH-Fe}}$  iken; VBC-DVB-OH reçinesinin Cu(II) iyonu tutma kapasitesi  $1,05 \text{ mgCu/g}_{\text{VBC-DVB-OH}}$  olarak bulunmuştur.

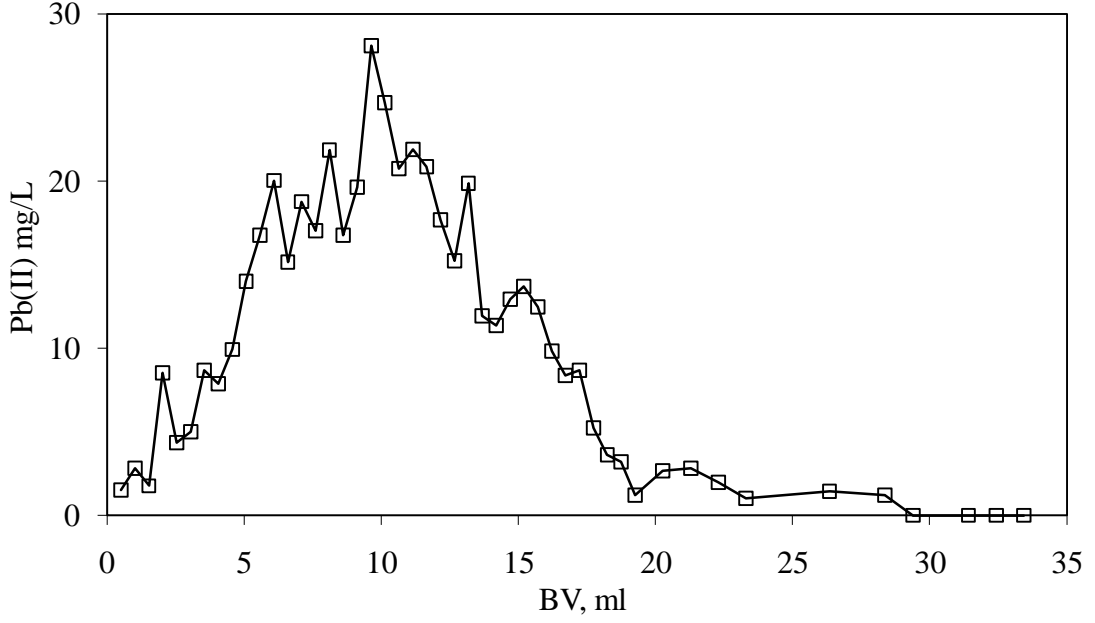


Şekil 5.23 VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numuneleri ile aynı debide ve aynı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan Pb(II) gideriminin karşılaştırılması

Şekil 5.23’de her iki numune ile yapılan Pb(II) iyon giderimi elde edilmiş dönüm noktası eğrileri verilmiştir. Sürekli akış sisteminde elde edilen VBC-DVB-OH-Fe reçinesinin Pb(II) iyonu tutma kapasitesi 24,58 mgPb/g<sub>VBC-DVB-OH-Fe</sub> iken; VBC-DVB-OH reçinesinin Pb(II) iyonu tutma kapasitesi 3,854 mgPb/g<sub>VBC-DVB-OH</sub> olarak bulunmuştur.

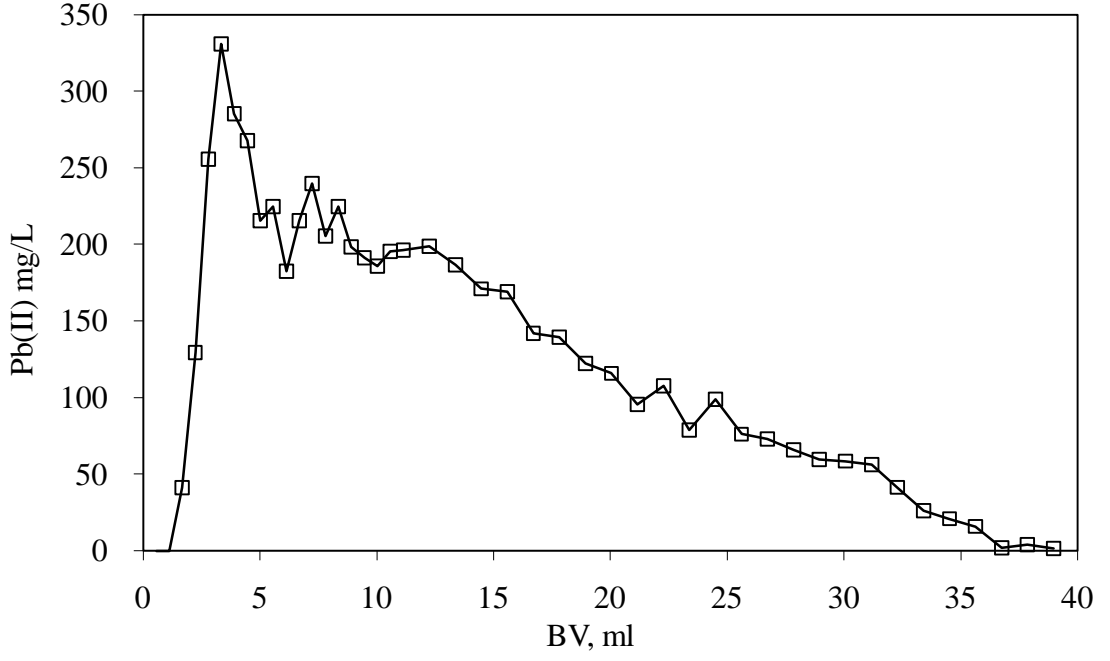
### 5.2.3 Rejenerasyon deneylerinin değerlendirilmesi

Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının gideriminde kullanılan numunelerin rejenerasyon çalışmalarında numunelerin yatak hacimlerine göre belirlenmiş akış hızlarında %10 HCl çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon sonuçları yatak hacmine (BV) karşı çizilen konsantrasyon eğrileri Şekil 5.24-28’de gösterilmiştir.



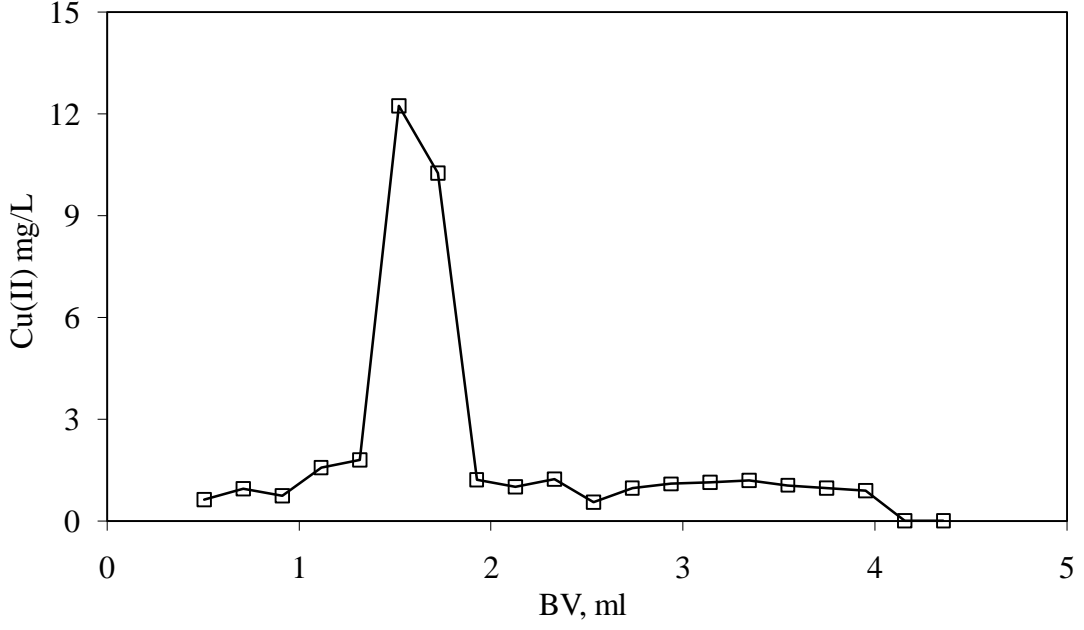
Şekil 5.24 Pb(II) gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH numunesinin rejenerasyonu

Pb(II) iyon gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH reçinesi; 0,038 ml/dk'lık akış hızında %10 HCl çözeltisi geçirilerek rejenere edilmiştir. Şekil 5.24'ü incelediğimizde rejenerasyon sonucunda yaklaşık 20 yatak hacmine karşılık gelen miktarda rejeneran ile iyon değiştiricinin rejenerasyonu mümkün olmaktadır.



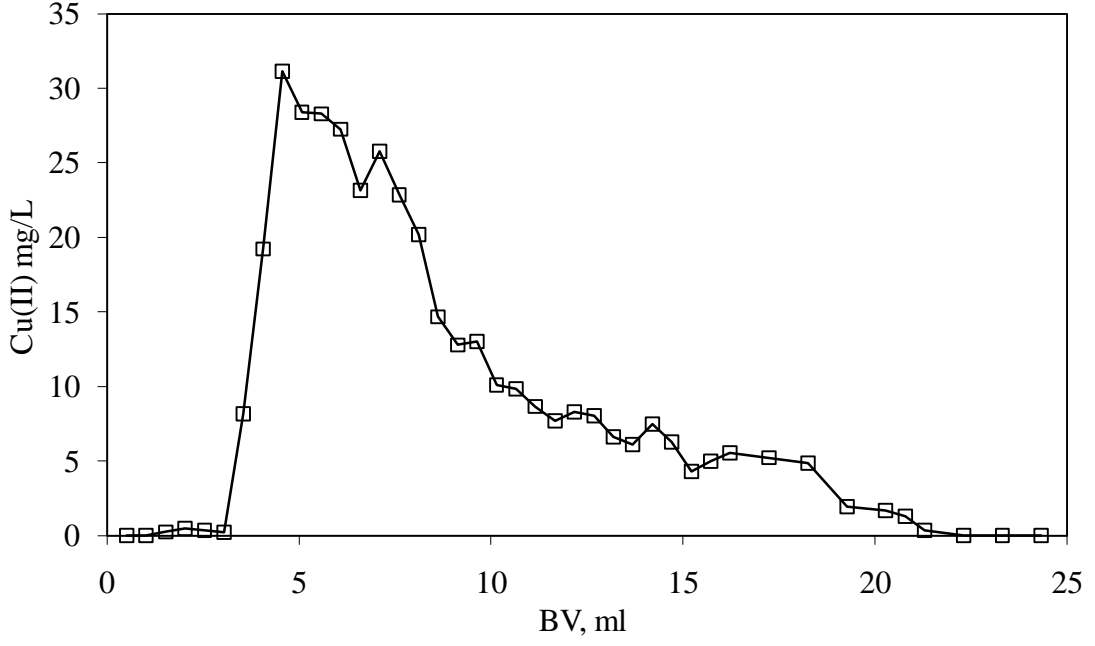
Şekil 5.25 Pb(II) gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH-Fe numunesinin rejenerasyonu

Pb(II) iyon gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH-Fe reçinesi 0,0540 ml/dk'lık akış hızında %10 HCl çözeltisi geçirilerek rejenere edilmiştir. Şekil 5.25'i incelediğimizde rejenerasyon sonucunda yaklaşık 40 yatak hacmine karşılık gelen miktarda rejeneran ile iyon değiştiricinin rejenerasyonu mümkün olmaktadır.



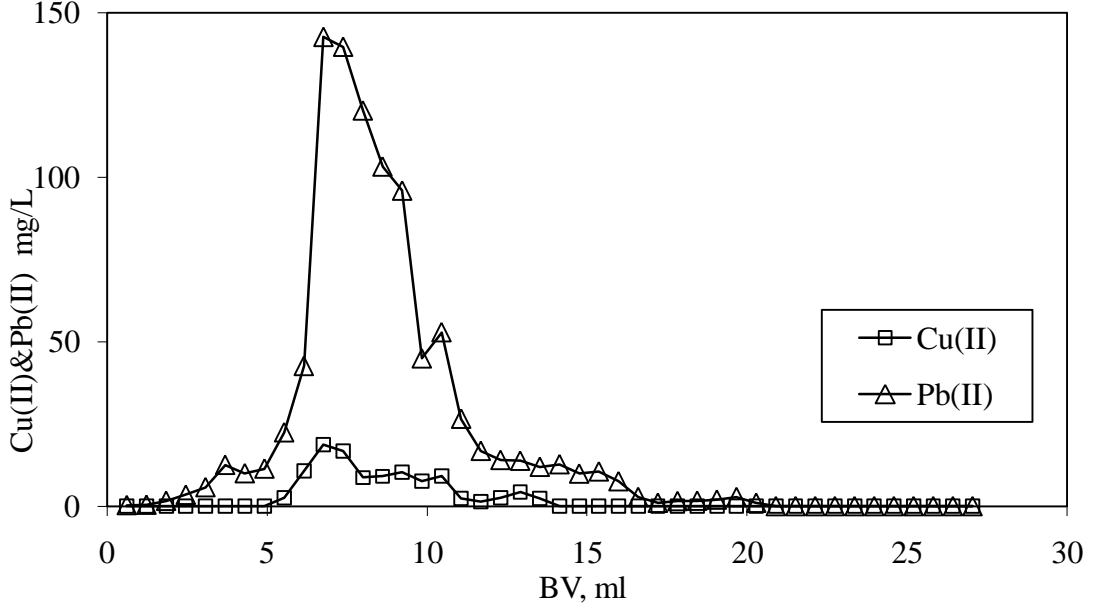
Şekil 5.26 Cu(II) gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH numunesinin rejenerasyonu

Cu(II) iyon gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH reçinesi 0,038 ml/dk'lık akış hızında %10 HCl çözeltisi geçirilerek rejenere edilmiştir. Şekil 5.26'yı incelediğimizde rejenerasyon sonucunda yaklaşık 4,5 yatak hacmine karşılık gelen miktarda rejeneran kullanılarak iyon değiştiricinin rejenerasyonu mümkün olmaktadır.



Şekil 5.27 Cu(II) gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH-Fe numunesinin rejenerasyonu

Cu(II) iyon gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH-Fe reçinesi 0,042 ml/dk'lık akış hızında %10 HCl çözeltisi geçirilerek rejenere edilmiştir. Rejenerasyon sonucunda yaklaşık 24,5 yatak hacmine karşılık gelen miktarda (11,802 ml) çözelti geçirilerek iyon değiştiricinin rejenerasyonu mümkün olmaktadır (Şekil 5.27).



Şekil 5.28 Cu(II)&Pb(II) ikili gideriminde kullanılan VBC-DVB-OH numunesinin rejenerasyonu

Şekil 5.28'de Pb(II)&Cu(II) iyonlarının birlikte gideriminde kullanılan reçine 0,038 ml/dk'lık akış hızında rejenerasyon eğrisi görülmektedir. Cu(II) sorpsiyonun rejenerasyonu sonucunda ise yaklaşık 13 yatak hacmine karşılık gelen miktarda (4,18 ml) çözelti geçirilerek iyon değiştiricinin rejenerasyonu mümkün olmaktadır.

### 5.3 Cu(II) ve Pb(II) Giderim Mekanizması

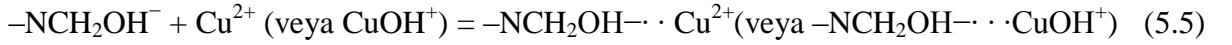
Cu(II) ve Pb(II) giderimi; VBC-DVB-OH-Fe numunesinde, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüzeyindeki hidroksil grupları ile kompleksleşme reaksiyonları ile gerçekleşirken VBC-DVB-OH numunesinde, amin grupları ile kompleksleşme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir.



Çözelti içerisinde bulunan VBC-DVB-OH numunesindeki amin gruplarının protosuz ve düşük pH değerlerindeki protonlanmış reaksiyonları Eşitlik 5.1'deki gibidir. Eşitlik 5.2; bakır

iyonları ile amin gruplarının yüzey kompleksleşmesini göstermektedir. Burada N atomları elektron verici (Lewis bazı),  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları ise elektron alıcı (Lewis asidi) görevindedir. Sun ve arkadaşlarının (2006) dietanolamin ile modifiye edilmiş polistiren kullanarak Cu(II) giderimi yapmışlardır ve sorpsiyon mekanizmasını N atomları ile bakır iyonları arasında giderim mekanizmasını bu çalışmadaki gibi kompleksleşme reaksiyonu şeklinde açıklamışlardır.

Düşük pH'larda  $-\text{NH}_2$  gruplarının  $-\text{NH}_3^+$  formuna dönüşmesi ile VBC-DVB-OH numunesi yüzeyindeki  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyon alanları azalmaktadır. Bununla beraber yüzeyde artan  $-\text{NH}_3^+$  formu ile  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu arasındaki elektrostatik itme kuvveti de artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı düşük pH değerlerinde  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonunun azalması kaçınılmazdır (Banerjee ve Chen, 2007).



Eşitlik 5.4; yüksek pH değerlerinde hidrojen bağı ile  $\text{OH}^-$  iyonlarının çözültiden adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Cu iyonlarının adsorpsiyonu elektrostatik çekme kuvveti nedeniyle Eşitlik 5.5'de gösterildiği gibi artması beklenmektedir.

Çöktürme reaksiyonları nedeniyle oksit yüzeylerinde en fazla bulunan fonksiyonel grup, amfoterik ve reaktif olan hidroksil gruplarıdır. Oksit yüzeyi çözülti pH'sına bağlı olarak zayıf baz veya asit ile etkileşerek proton kazanabilir ya da kaybedebilir. pH 2,0-6,0 arasındaki bölgede VBC-DVB-OH-Fe yüzeyinde gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla Eşitlik 5.6 ve 5.7'deki gibidir.



FeOH protonlanmış oksit bölgelerinin varlığını gösterir. Yüzeydeki protonsız oksit bölgelerin konsantrasyonunun artması, katyonların adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır (Eşitlik 5.8 ve 5.9).







$-\text{FeOH}$ , yüzeydeki hidroksil bölgeleridir. Düşük pH değerlerinde ise  $-\text{FeOH}_2^+$  yüzey özelliklerini etkilemektedir. Yüzeyin yüksek pozitif yüke sahip olmasından dolayı bakır iyonları ile arasında kuvvetli elektrostatik itme kuvvetleri oluşması adsorpsiyonu elverişsiz kılmaktadır. Bu nedenle  $\text{pH} \leq 2$  değerlerinde hemen hemen hiç metal iyonu adsorplanmamaktadır. pH'ın artması ile zeta potansiyelinin azalması ve yapıya  $-\text{FeOH}$ 'in hâkim olması nedeniyle sulu çözülden Cu ve Pb iyonlarının giderimi Eşitlik 5.8 ve 5.9'da gösterildiği gibi iyon değişimi prosesi ile gerçekleşmektedir (Banerjee ve Chen, 2007; Sun vd., 2006).

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, modifiye edilmiş vinilbenzenklorür divinilbenzen reçinesi ve polimer destekli magnetik nanopartiküllerle sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyon giderimi kesikli ve sürekli akış sisteminde incelenmiştir. Genel sonuçlar;

- Magnetik nanopartiküllerle kaplanan VBC-DVB-OH numunesinin XRD analizinde numunenin tamamen  $Fe_3O_4$  yapısında olduğu görülmüştür.
- pH titrasyonu analizi sonucu VBC-DVB-OH numunesinin sıfır yük noktası 1 iken, VBC-DVB-OH-Fe numunesinin ise pH 3,66 olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla numunelerin yüzeyleri bu pH değerlerine kadar protonlanmış yani pozitif yüklüdür ve anyonlara karşı çekiciliği fazladır. Sıfır yük noktasının üzerindeki pH'larda ise yapıdaki asidik yüzey gruplarının iyonlaşması nedeniyle yüzey negatif yüklenir ve kationlara karşı çekicilik kazanır. VBC-DVB-OH numunesini manyetikleştirme ardından oluşan VBC-DVB-OH-Fe numunesinde  $\equiv FeOH_2^+$  yüzey gruplarının oluşması numuneler arasındaki sıfır yük noktaları farkını açıklamaktadır. VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numuneleri için elde edilen zeta potansiyel eğrileri incelendiğinde sıfır yük noktası ile izoelektrik nokta değerleri arasındaki fark VBC-DVB-OH numunesinde oldukça az iken ( $pH_{PZC}-pH_{IEP}$ ); VBC-DVB-OH-Fe numunesinde biraz fazladır. Bu fark VBC-DVB-OH-Fe numunesinin yüzey yük dağılımının homojen olmadığını göstermektedir.
- Üretilen her iki numune ile hem tek Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının hem de Cu(II)&Pb(II) iyonlarının beraber bulunduğu çözeltiden kesikli ve sürekli akış sisteminde giderim çalışılmıştır. Kesikli sistemde farklı pH'larda her iki numune için de metal iyon giderimi incelenmiş ve optimum giderimin pH 5'de sağlandığı belirlenmiştir. Yüzeyin düşük pH'larda daha yüksek pozitif yüke sahip olmasından dolayı bakır ve kurşun iyonları ile arasında kuvvetli elektrostatik itme kuvvetleri oluşması adsorpsiyonu elverişsiz kılmaktadır.
- Magnetik nanopartikül yüklü numunede pH'ın artması ile yapıya  $-FeOH$ 'in hâkim olması nedeniyle sulu çözeltiden Cu ve Pb iyonlarının giderimi iyon değişimi prosesi ile gerçekleşmektedir.
- Sorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygunluğu korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleriyle incelenmiştir. VBC-DVB-OH numunesi için Langmuir modelinin

Cu(II) ve Pb(II) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı görülmektedir. Buradan tek tabakalı adsorpsiyon olduğu sonucu çıkmaktadır. VBC-DVB-OH-Fe numunesi için metal sorpsiyonunun Freundlich modeline daha çok uyduğu görülmektedir. Bunun nedeni de VBC-DVB-OH-Fe numunesinin yüzeyindeki gözenekler ile daha yüksek iç yüzey alanına sahip olması olarak açıklanabilir. Bu sebeple magnetik nanopartikül yüklü kopolimerin metal iyonu gideriminde tek tabakalı adsorpsiyon olmadığı sonucu elde edilmiştir.

- İyon değiştirme kolonunda sürekli çözelti beslemesi ile gerçekleştirilen pH 5’de Cu(II) ve Pb(II) sorpsiyonu sonucunda VBC-DVB-OH ve VBC-DVB-OH-Fe numuneleri için kapasiteler saptanmıştır. Daha sonra kolon sisteminde kullanılan numuneler HCl çözeltisi ile belirlenen akış hızlarında rejenere edilmiştir.
- VBC-DVB-OH-Fe numunesinin kesikli ve sürekli akış sistemlerinde metal iyon sorpsiyon kapasitesinin VBC-DVB-OH numunesine oranla daha fazla olduğu görülmüştür.
- Her iki numunenin de her iki sistemde metal iyon seçicilikleri Pb(II)>Cu(II) olarak belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Akış, Ö., (2006), “Polimerik Sistemlerin Farklı Fizikokimyasal Ortamlardaki Kolloidal Davranışlarının İncelenmesi”, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Al-Asheh, S., Banat, F., Mohai, F., (1999), “Sorption of copper and nickel by spent animal bones”, *Chemosphere*, 39 (12), 2087-2096.
- Alp, T., (2007), “Ağır Metal Kirliliği İçeren Atıksularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Mantarı Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi”, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Artut, K., (2008), “Sintine Suyunun Elektrokimyasal Yöntemle Arıtımının Araştırılması”, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Atia, A. A., Donia, A. M., Yousif, A. M., (2008), “Removal of some hazardous heavy metals from aqueous solution using magnetic chelating resin with iminodiacetate functionality”, *Separation and Purification Technology*, 61: 348–357.
- Atkins, P., Paula, J. D., (1998), *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 8th Ed.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Rousan, D., (2003), “Beneficial Reuse of Chicken Feathers of Heavy Metals from Wastewater”, *Journal of Cleaner Production* 11, 321-326.
- Banerjee, S.S., Chen, D.H., (2007), “Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, 147: 792–799.
- Bayramoğlu, G., 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, G., Yavuz, E., Şenkal, B.F., Arıca, M.Y., (2009), “Glycidyl methacrylate grafted on p(VBC) beads by SI-ATRP technique: Modified with hydrazine as a salt resistance ligand for adsorption of invertase”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 345: 127–134.
- Beker, Ü., (2009), İyon Değiştiriciler ve Uygulamaları Ders Notu, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Benaissa, H., Elouchdi, M. A., (2007), “Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves”, *Chemical Engineering and Processing*, 46:614-622
- Benjamin, M.M., (2002), *Water Chemistry*, McGraw-Hill Companies, ISBN 0-07-120239-0, 1st Edition
- Berkem, A.R., Baykut, S. ve Berkem, M.L., (1994), *Fizikokimya*, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.

Bessbousse, H., Rhlalou, T., Verchére, J.-F., Lebrun, L., (2008), "Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Filtration With a Novel Complexing Membrane Containing Poly(Ethyleneimine) in A Poly(Vinyl Alcohol) Matrix", *Journal of Membrane Science*, 307: 249–259.

Bhatnagar, A., Minocha, A.K., Sillanpää, M., (2009), "Adsorptive Removal of Cobalt From Aqueous Solution by Utilizing Lemon Peel as Biosorbent", *Biochemical Engineering Journal*

Boysan, F., (2008), "Poliüre-Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Calvo, B., Canoira, L., Morante, F., Martínez-Bedia, J. M., Vinagre, C., García-González, J. E., Elsen, J., Alcantara, R., (2009), "Continuous Elimination of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $H^+$  and  $NH_4^+$  from Acidic Waters by Ionic Exchange on Natural Zeolites", *Journal of Hazardous Materials*, 166: 619–627.

Chen, C.Y., Chiang, C.L., Huang, P.C., (2006), "Adsorptions of Heavy Metal Ions by A Magnetic Chelating Resin Containing Hydroxy and Iminodiacetate Groups, Separation and Purification Technology, 50:15-21.

Dahlke, T., Chen, Y.H., Franzreb, M., Holl, W.H., (2006), "Continuous removal of copper ions from dilute feed streams using magnetic weak-base anion exchangers in a continuous stirred tank reactor (CSTR)", *Reactive & Functional Polymers*, 66: 1062–1072.

Dhakal, R.P., Ghimire, K.N., Inoue, K., Yano, M., and Makino, K., (2005), "Acidic Polysaccharide Gels For Selective Adsorption of Lead(II) Ion", *Separation and Purification Technology*, 42(3): 219-225.

Denizli, A., Garipcan, B., Karabakan, A., Senöz, H., (2005), "Synthesis and Characterization of Poly(hydroxyethyl Methacrylate-N-Methacryloyl-(l)-Glutamic Acid) Copolymer Beads for Removal of Lead Ions", *Materials Science and Engineering:C*, 25: 448-454.

Drinan, J. E., (2001), *Water and Wastewater Treatment*, CRC Press, Washington D.C., USA ,71-72.

Drzymala, J., Kapusniak, J., Tomasik, P., (2003), "Removal of Lead Minerals from Copper Industrial Flotation Concentrates by Xanthate Flotation in the Presence of Dextrin", *Int. J. Miner, Process.* 70: 147-155.

Duran, A., Soylak, B., 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.

Ekincioglu, Ü., (2008), "Tuzla Gölü (Palas-Kayseri)'nde Salicornia Freitagii Yaprak ve Yurdakulol Kullanılarak Ağır Metal Kirliliğinin Tespiti", Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

El-Ashtoukhya, E. -S. Z., Amina, N.K., Abdelwahab, O., (2008), "Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent", *Desalination* 223: 162–173.

Ersoy, N., (2003), "Doğal Materyaller Üzerine Kurşun (II), Kadmiyum (II), Çinko (II), ve Bakır (II) Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi.

Etcı, Ö., (2008), "Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi", Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Gault, N., Sandre, C., Poncy, J.L., Moulin, C., Lefaix, J. L., Bresson, C., (2009), "Cobalt Toxicity: Chemical and Radiological Combined Effects on Hacat Keratinocyte Cell Line", *Toxicology in Vitro*.

Ghoul, M., Bacquet, M., Morcellet, M., (2003), "Uptake of Heavy Metals from Synthetic Aqueous Solutions Using Modified PEI-Silica Gels", *Water Research*, 37: 729-734.

Gray, N.F., (1994), *Drinking Water Quality- Problems and Solutions*, Cambridge University Press, Second Edition.

Gomez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Duran-Valle, C.J. ve Pastor-Villegas, J., (1999), "Formation of Oxygen Structures by Air Activation. A study by FT-IR Spectroscopy", *Carbon*, 37:1517-1528.

Gürbüz, A. A., (2007), "Magnetik Nanopartiküller İle Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Hamdaoui, O., (2009), "Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling", *Journal of Hazardous Materials*, 161:737-746

Han, R., Zou, W., Li, H., Li, Y., Shi, J., (2006), "Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite", *Journal of Hazardous Materials*, B137: 934-942.

Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y., Wang, Y., (2009), "Characterization and Properties of Iron Oxide-Coated Zeolite as Adsorbent for Removal of Copper(II) from Solution in Fixed Bed Column", *Chemical Engineering Journal*, 149:123-131.

Hawari, A.H., Mulligon, C.N., (2006), "Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II), nickel(II) by Anaerobic Granular Biomass", *Bioresource Technology*, 97(4): 692-700.

Helfferich, F., (1995), *Ion Exchange*, Dover Publications, New York, ABD.

Higman, J., Thompson, J., (2001), "Characterization and Spatial Distribution of Heavy Metals in Sediment from Cedar and Ortega Rivers Subbasin", *Journal of Contaminant Hydrology* 54, 19-35.

Ho, Y. S., (2003), "Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern", *Water Research*, 37: 2323-2330.

Hubbard, K.L., Finch, J.A., Darling, G.D., (1998), "The preparation and characteristics of poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene), including Ambetilitite XAD-4. Styrenic resins with pendant vinylbenzene groups", *Reactive & Functional Polymers*, 36: 17-30.

Hunsom, M., Pruksathorn, K., Damronglerd, S., Verknes, H. ve Duverneuil, P., "Electrochemical Treatment of Heavy Metals (Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>+6</sup>, Ni<sup>2+</sup>) from Industrial Effluent and Modeling of Copper Reduction", *Water Research*, 39:610-616, (2005).

İçel, Y., (2005), "İstanbul İlinde Atmosferik Ağır Metal Kirliliğinin Biyomontör Likenlerle İzlenmesi", Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M. T., (2007), "Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması", AB sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu

İslamoğlu, S., (2006), "Effect of Ionic Strength on The Performance of Polymer Enhanced Ultrafiltration in Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions", Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Kaya, Y. (2002), "Su Arıtımında Kullanılan İyon Değiştiricilerin Bazı Metal İyonlarıyla Kirlenmesinin Araştırılması", İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Künce, İ., (2007), "Ultrasonik İşlem ile Sepiyolit Mineralinin Sulu Ortamdan Ağır Metal ve Boyarmadde Gideriminde Adsorbent Olarak Kullanımının Geliştirilmesi", Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Leblebici, Z., (2006), "Kayseri Yöresinde Bulunan Bazı Bal Örneklerinde Ağır Metal Kirliliğinin Belirlenmesi", Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Lim, S.F., Zheng, Y.M., Zou, S.W., Chen, J.P., (2009), "Removal of copper by calcium alginate encapsulated magnetic sorbent", *Chemical Engineering Journal*, 152: 509–513.

Liu, G., Wang, H., Yang, X., Li, L., (2009), "Synthesis of Tri-Layer Hybrid Microspheres with Magnetic Core and Functional Polymer Shell", *European Polymer Journal*, 45: 2023–2032.

Maity, D. ve Agrawal, D. C. , (2007), "Synthesis Of Iron Oxide Nanoparticles Under Oxidizing Environment And Their Stabilization In Aqueous And Non-Aqueous Media", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308:46-55.

Mohan, D. ve Pittman Jr., C.U., (2006), " Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water", *Journal of Hazardous Materials B* 137:762-811.

Meunier, N., Blais, J.F., Tyagi, R. D., (2002), "Selection of a Natural Sorbent to Remove Toxic Metals from Acidic Leachate Produced During Soil Decontamination", *Hydrometallurgy*, 67(1-3): 19-30.

- Merino, M.A.A., Ramón, V.L., Castilla, C.M., (2005), "A Study of The Static Dynamic Adsorption of Zn(II) Ions on Carbon Materials from Aqueous Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 288: 335–341.
- Navarro, R.R., Wada, S. and Tatsumi, K., (2003), "Heavy Metal Flocculation by Phosphonomethylated-Polyethyleneimine and Calcium Ions", *Separation Science and Technology*, 38(10): 2327-2345.
- Navarro, R.R., Wada, S. and Tatsumi, K., (2005), "Heavy Metal Precipitation by Polycation–Polyanion Complex of PEI and Its Phosphonomethylated Derivative", *Journal of Hazardous Materials*, 123(B): 203-209.
- Ngah, W.S.W ve Hanafiah, M.A.K.M, (2008), "Adsorption of Copper on Rubber (*Hevea Brasiliensis*) Leaf Powder: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies", *Biochemical Engineering Journal*, 39: 521–530.
- Nuhoğlu, Y., Malkoç, E., Gürses, A., Canpolat, N., (2002), "The Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions by *Ulothrix Zonota*", *Bioresource Technology*, 85(3): 331–333.
- Özkök, T., (2008), "Ağır Metallerin Fosfonik Asit Bazlı Bileşiklerle Giderimini İncelenmesi", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Özmert, S., (2006), "Bazı Polimer-Kil Kompozitlerinin Metal Tutma Özelliklerinin İncelenmesi", Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Pehlivan, E., Altun, T., (2007), "Ion-exchange of  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  and  $Ni^{+2}$  ions from Aqueous Solution by Lewatit CNP 80", *Journal of Hazardous Materials*, 140:299-307.
- Popuri, S.R., Vijaya, Y., Boddu, V.M., Abburi, K., (2009), "Adsorptive Removal of Copper and Nickel Ions from Water Using Chitosan Coated PVC Beads", *Bioresource Technology* 100: 194–199.
- Rengaraj, S., Yeon, K., Kang, S., Lee, J., Kim, K., Moon, S., (2002), "Studies on Adsorptive Removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 Cation Exchange Resin", *Journal of Hazardous Materials*, B92: 185-198.
- Rivas, B.I., Maturana, H.A., Villegas, S., (2000), "Adsorption Behavior of Metal Ions by Amidoxime Chelating Resin", *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 1994-1999.
- Sağ, Y. & Kutsal, T., (2000), "Determination of the Biosorption Heats of Heavy Metal Ions on *Zoogloea Ramigera* and *Rhizopus Arrhizus*", *Biochemical Engineering Journal*, 6 :145-151.
- Salamatinia, B., Kamaruddin, A.H., Abdullah, A.Z., (2008), "Modeling of the continuous copper and zinc removal by sorption onto sodium hydroxide-modified oil palm frond in a fixed-bed column", *Chemical Engineering Journal*, 145: 259–266.
- Sarıkaya, Y., (1993), *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 6. Baskı, Ankara.



- Silva, D.L., Brunner, G., (2006), "Desorption of Heavy Metals from Ion Exchange Resin with Water and Carbon Dioxide", *Braz. J. Chem. Eng.*, 23(2).
- Smith, J.M., (1981), "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill International Book, London.
- Strelko, V. Jr., Malik, D.J. ve Streat, M., (2002), "Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents", *Carbon*, 40:95-104.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Yayınlandığı Resmi Gazete :Tarih 31 Aralık Cuma 2004 Sayı :25687
- Sun, C., Qu, R., Ji, J., Wang, C., Sun, Y., Yue, Z., Cheng, G., (2006), "Preparation and adsorption properties of crosslinked polystyrene-supported low-generation diethanolamine-typed dendrimer for metal ions", *Talanta* 70: 14–19.
- Şişman, İ., (1999), "Sapanca Bölgesinde TEM Otoyolundan Kaynaklanan Ağır Metal Kirliliği", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Türkman, A., Aslan Ş., Ege İ., (2001), "Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi" , DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 3(2): 13-19.
- Uğur, A. L., (2007), "Tanen içeren doğal materyaller kullanarak bazı ağır metal kirliliklerinin giderilmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Üçer, A., (2009), "Çevre Kirliliğine Neden Olan Bazı Ağır Metal Türlerinin Çeşitli Bitkiler Kullanılarak Giderilmesi", Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Yıldız, S., (2004), "Konya Ana Tahliye Kanalında Ağır Metal Kirliliğinin ICP-AES Tekniği ile İncelenmesi", Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi
- Yılmaz, P., (2006), "Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Mikroorganizmalar Yoluyla Giderimi", Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Yu, M., Tian, W., Sun, D., Shen, W., Wang, G., Xu, N., (2001), "Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber", *Analytica Chimica Acta*, 428: 209-218.
- Valverde, J.L., Lucas, A., Carmona M., Gonzalez, M., Rodriguez, J.F., (2004), "Equilibrium Data of the Exchange of  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  and  $\text{Zn}^{+2}$ , Ions for  $\text{H}^{+}$  on the Cationic Exchanger Lewatit TP-207", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79(12):1371-1375.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, Velan, K., M., (2005), "Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column", *Minerals Engineering*, 18:545-547.

Wang, C., Yan, W. D. , (2003), “Status of Trace Elements in Paddy Soil and Sediment in Taihu Lake Region” , *Chemosphere* 50, 707-710.

Wang, L. K., Hung, Y. T., Shamma, N. K., (2005), *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, Totowa, New Jersey.

Woodard, F., (2001), *Industrial Waste Treatment Handbook*, Butterworth-Heinemann, USA.

Zhang, L. M, Chen, D. Q., (2002), “An Investigation of Adsorption of Lead (II) and Copper(II) Ions by Water-Insoluble Starch Graft Copolymers”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205(3): 231-236.

Zorlu, Ü., Cini, N., Tunu, T., (2005), “Ağır Metallerin Giderilmesinde Bir Çözüm Olarak Tüf”, XIX. Ulusal Kimya Kongresi.

### **İNTERNET KAYNAKLARI**

[1] [http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta\\_potential](http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential) (28 Ekim 2009)

[2] <http://www.malvern.co.uk>

[3] <http://www.wou.edu/las/physci/poston/ehphfe3.jpg>

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	01.01.1987	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	2000-2004	Bağçelievler Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Lisans	2004-2008	Yıldız Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2008-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı