

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKRİLİK ESASLI GÖZENEKLİ POLİMERLER İLE  
ÇEVREYE ZARARLI MADDELERİN GİDERİMİ**

Kimya Müh. Ayşe Elif TAŞCI

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK**

**İSTANBUL, 2008**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTIMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	viii
ÖNSÖZ .....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. POLİMERLER .....	3
2.1 Genel Bilgiler .....	3
2.2 Polimerlerde Çözünürlük .....	4
2.3 Polimerizasyon Sentez Yöntemleri .....	7
2.3.1 Katılma (zincir) polimerizasyonu .....	7
2.3.1.1 Serbest radikal katılma polimerizasyonu .....	7
2.3.1.2 Serbest radikal polimerizasyonu için kinetik hız ifadeleri .....	8
2.3.1.3 İyonik polimerizasyon .....	9
2.3.1.4 Koordinasyon kompleks polimerizasyonu .....	9
2.3.2 Kondenzasyon (adım) polimerizasyonu .....	9
2.4 Kopolimerizasyon.....	10
3. POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ .....	11
3.1 Kütle Polimerizasyonu .....	11
3.2 Çözelti Polimerizasyonu .....	11
3.3 Emülsiyon Polimerizasyonu.....	11
3.4 Süspansiyon Polimerizasyonu .....	12
4. ADSORPSİYON .....	14
4.1 Genel Bilgiler .....	14
4.2 Adsorpsiyon Çeşitleri .....	15
4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	15
4.4 Adsorpsiyon İzotermi .....	16
4.4.1 Langmuir izotermi .....	16
4.4.2 Freundlich izotermi.....	18
4.5 Geleneksel Adsorban Maddeler .....	19
5. GÖZENEKLİ ADSORBAN POLİMERLER .....	21

5.1	Gözeneklilik .....	21
5.2	Makrogözenekli Polimerler ve Yapılan Çalışmalar .....	22
5.2.1	Çapraz bağlı polimerlerde gözenekli yapının oluşumu .....	24
5.3	Adsorban Polimerlerin Uygulama Alanları .....	26
6.	ÇEVREYE ZARARLI MADDELER VE GİDERİMİ .....	28
6.1	Genel Bilgiler .....	28
6.2	Su Kirliliği .....	29
6.3	Ağır Metaller .....	30
6.3.1	Nikel ve özellikleri .....	31
6.3.1.1	Nikelin kullanım alanları ve insan sağlığına etkileri .....	32
6.4	Organik Kirlilikler .....	32
6.4.1	Fenol ve özellikleri .....	33
6.4.1.1	Fenolün kullanım alanları ve insan sağlığına etkileri .....	34
6.5	Ağır Metallerin ve Organik Bileşiklerin Sulu Ortamlardan Giderilme Yöntemleri .....	35
6.5.1	Ağır metallerin giderilme yöntemleri .....	35
6.5.2	Organik maddelerin giderilme yöntemleri .....	35
6.6	Adsorpsiyon İle Nikel ve Fenol Giderimi Konusunda Yapılmış Olan Çalışmalar .....	36
6.6.1	Polimerik reçineler ile nikel giderimi üzerine yapılan çalışmalar .....	37
6.6.2	Diğer adsorbanlar ile nikel giderimi üzerine yapılan çalışmalar .....	40
6.6.3	Polimerik reçineler ile fenol giderimi üzerine yapılan çalışmalar .....	42
6.6.4	Diğer adsorbanlar ile fenol giderimi üzerine yapılan çalışmalar .....	44
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	48
7.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar .....	48
7.2	MMA-EGDM Kopolimeri Süspansiyon Polimerizasyonu .....	50
7.3	Polimerizasyon Sonrasında Yapılan İşlemler .....	51
7.3.1	Yıkama .....	51
7.3.2	Ekstraksiyon .....	51
7.3.3	Kurutma .....	51
7.3.4	Elek analizi .....	51
7.3.5	Görünür (bulk) yoğunluk belirlenmesi .....	51
7.3.6	Şişme tayinleri .....	51
7.3.6.1	Ağırlıkça şişme tayini .....	51
7.3.6.2	Hacimce şişme tayini .....	52
7.3.7	FT-IR analizi .....	52
7.3.8	Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile görüntüleme .....	52
7.4	Polimerizasyon Denemeleri .....	53
7.5	Adsorpsiyon Deneyleri .....	54
7.5.1	Nikel adsorpsiyon deneylerinin yürütülmesi .....	54
7.5.1.1	Nikel analizi .....	54
7.5.2	Fenol adsorpsiyon deneylerinin yürütülmesi .....	54
7.5.2.1	Fenol analizi .....	55
8.	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ .....	56
8.1	Kopolimer Taneciklerin Tanecik Boyut Dağılımları .....	56
8.2	Polimer Taneciklerin Görünür Yoğunlukları ve Şişme Oranları .....	57
8.3	FT-IR .....	62
8.4	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri .....	63
8.5	Adsorpsiyon Sonuçları .....	65

8.5.1	Nikel adsorpsiyon sonuçları .....	65
8.5.2	Fenol adsorpsiyon sonuçları.....	69
9.	SONUÇ ve ÖNERİLER .....	71
KAYNAKLAR.....		72
ÖZGEÇMİŞ.....		78

## SİMGE LİSTESİ

$A^\circ$	Angstrom ( $10 A^\circ = 1 \text{ nm}$ )
$b$	Langmuir izotermi sabiti
$C_e$	Çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
$f$	Başlatıcı etkinliği
$K$	Freundlich izotermi sabiti
$k_d$	Başlatıcının bozunma reaksiyon hız sabiti
$k_i$	Başlama basamağı hız sabiti
$k_p$	Büyüme reaksiyonu hız sabiti
$k_t$	Sonlanma basamağı hız sabiti
$n$	Freundlich izotermi sabiti
$Q$	Langmuir izotermi sabiti
$q_e$	Birim ağırlıkta adsorban başına tutulan madde miktarı (mg/g)
$T$	Sıcaklık
$V$	Hacim
$\Delta G$	Gibbs serbest enerji değişimi
$\Delta H$	Reaksiyon entalpi değişimi
$\Delta S$	Entropi değişimi
$\Phi_1$	Çözücünün hacim kesri
$\Phi_2$	Polimerin hacim kesri
$\delta$	Çözünürlük parametresi
$\Delta H_b$	Buharlaşma entalpisi
$\delta^2$	Kohezif enerji yoğunluğu
$[I]$	Başlatıcı konsantrasyonu
$[M]$	Monomer konsantrasyonu
$[RM^*]$	Zincir başlatıcı radikal konsantrasyonu
$[R^*]$	Başlatıcı radikali konsantrasyonu

## **KISALTMA LİSTESİ**

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CED	Kohezif enerji yoğunluğu
FCC	Serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu
FT-IR	Fourier Transform InfraRed
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
SEM	Scanning electron microscopy
USEPA	US Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	(a) küçük molekülü maddelerin, (b) polimer çözeltilerinin iki boyutlu ağ yapı modeli .....	4
Şekil 4.1	Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı gösterimi.....	17
Şekil 4.2	Langmuir izotermi .....	18
Şekil 4.3	Freundlich izotermi .....	19
Şekil 5.1	Çapraz bağlanma polimerimerizasyonu esnasında makrosyneresis ve microsnyneresis oluşumunun şematik olarak gösterilmesi.....	25
Şekil 5.2	FCC yoluyla oluşan makrogözenekli kopolimer ağ yapıdaki aglomeratların şematik gösterimi.....	26
Şekil 7.1	Polimerizasyon sistemi deney düzeneği .....	50
Şekil 8.1	% 20 çapraz bağlı kopolimerlerin tanecik boyut dağılımı .....	56
Şekil 8.2	% 15 çapraz bağlı kopolimerlerin tanecik boyut dağılımı .....	56
Şekil 8.3	% 20 ve % 15 EGDM içeren kopolimerlerin sikloheksan oranları ile yoğunluklarının değişimi .....	58
Şekil 8.4	% 20ve % 15 EGDM içeren kopolimerlerin sikloheksan oranları ile ağırlıkça şişme oranlarının değişimi .....	60
Şekil 8.5	% 15 ve % 20 EGDM içeren kopolimerlerin sikloheksan oranları ile hacimce şişme oranlarının değişimi .....	61
Şekil 8.6	T100-20 ve T60-20 kopolimerlerinin FT-IR grafikleri .....	62
Şekil 8.7	T100-15 ve T0-15 kopolimerlerinin FT-IR grafikleri .....	62
Şekil 8.8	T80-20 ve T80-15 kopolimerlerinin SEM mikrografikleri.....	63
Şekil 8.9	T20-20, T0-20 ve T0-15 kopolimerlerinin yakınlaştırılmış karşılaştırmalı SEM mikrografikleri.....	64
Şekil 8.10	% 20 EGDM içeren kopolimer taneciklerin Ni(II) adsorpsiyonu .....	66
Şekil 8.11	% 15 EGDM içeren kopolimer taneciklerin Ni(II) adsorpsiyonu .....	66
Şekil 8.12	Kopolimer taneciklerin Ni(II) adsorpsiyonu.....	67
Şekil 8.13	Kopolimer taneciklerin fenol adsorpsiyonları.....	69

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Çeşitli polimer ve çözücülerin çözünürlük parametreleri..... 6
Çizelge 6.1	Su kirleticilerinin genel sınıflandırılması (Manahan, 2000). ..... 30
Çizelge 6.2	Bazı inorganik maddelerin kaynakları ve zararlı etkileri [4] ..... 31
Çizelge 6.3	Bazı organik bileşiklerin kaynakları ve zararlı etkileri [4] ..... 33
Çizelge 7.1	% 80 MMA - % 20 EGDM kopolimerleri ..... 53
Çizelge 7.2	% 85 MMA - % 15 EGDM kopolimerleri ..... 53
Çizelge 8.1	Kopolimer taneciklerinin görünür yoğunlukları, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları ..... 57
Çizelge 8.2	Kopolimer taneciklerin nikel adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri ..... 67
Çizelge 8.3	Kopolimer taneciklerin nikel adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri ..... 68
Çizelge 8.4	Kopolimer taneciklerin fenol adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri ..... 69
Çizelge 8.5	Kopolimer taneciklerin fenol adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri ..... 70

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarında maddi destek sağlayan YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (BAPK 25-07-01-01) teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım ve araştırmalarımda bana yardımcı olan tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca, öğrenim hayatımın her aşamasında desteğini hissettiğim, bana her türlü olanağı sunan sevgili aileme teşekkür ederim.

Ocak 2008

Ayşe Elif TAŞCI  
Kimya Mühendisi

## Akrilik Esaslı Gözenekli Polimerler ile Çevreye Zararlı Maddelerin Giderimi

### ÖZET

Bu çalışmada, toluen/sikloheksan çözücü sistemi kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile sentezlenen gözenekli ve çapraz bağlı poli(metil metakrilat) (PMMA) kopolimer tanecikler ile sulu çözeltilerden nikel ve fenol giderimi araştırılmıştır. Kopolimerlerin sentezinde başlangıç monomeri olarak metil metakrilat (MMA), çapraz bağlayıcı monomer olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDM) ve seyreltici olarak toluen/sikloheksan karışımları kullanılmıştır. Polimerizasyon sisteminde kullanılan çözücü, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve stabilizör miktarları, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı vb. parametreler deney şartlarının optimizasyonu ile belirlenmiştir. Toluen/sikloheksan çözücü sistemi bileşimi ve EGDM oranı değiştirilerek farklı gözenekli yapıya sahip kopolimerler sentezlenmiş ve bu parametrelerin kopolimerlerin gözenekliliğine etkisi araştırılmıştır. Kopolimer tanecikler, yoğunluk, hacimce şişme oranı, ağırlıkça şişme oranı, SEM ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Kopolimer taneciklerin gözenekliliği ve yüzey oluşum şekilleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Kesikli olarak gerçekleştirilen sorpsiyon denemelerinde kopolimer taneciklerin Ni(II) iyonu ve fenol tutma kapasiteleri belirlenmiş, Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, gözenekli polimerler, nikel giderimi, fenol giderimi

# Removal of Hazardous Materials for Environment by Porous Polymers Based on Acrylic

## ABSTRACT

In this study, porous and crosslinked poly(methyl methacrylate) (PMMA) copolymer beads were synthesized by suspension polymerization using toluene/cyclohexane diluent system. Removal of nickel and phenol from aqueous solutions were investigated by using the porous copolymer beads. To obtain the copolymers beads, methyl methacrylate (MMA) and ethylen glycol dimethacrylate (EGDM) were used as a monomer and a crosslinking agent, respectively. Toluene and cyclohexane were chosen as a diluent system. Different parameters such as the amounts of diluent, crosslinker and initiator, reaction temperature, stirring rate were determined by optimization of experimental conditions in polymerization system. Copolymers with different pore structures were synthesized varying toluene/cyclohexane ratios and crosslinker content. The influence of diluent composition and crosslinker content on porosity of the beads were investigated. The Copolymer beads were characterised with density, volume swelling ratio, weight swelling ratio, SEM and FT-IR. Porous structure of the copolymer beads was confirmed by scanning electron microscope (SEM). Ni(II) ion and phenol removal capacities of the copolymer beads were determined in batch system and Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were developed.

**Keywords:** Adsorption, porous polymers, nickel removal, phenol removal

## 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, her geçen gün yeni malzemelerin kullanımını da beraberinde getirmektedir. Polimerler, keşfedilmeleriyle ve özelliklerinin hızla gelişimi neticesinde endüstriyel alanda sahip olduğu yer bakımından dikkat çeken malzemelerdir. Doğal polimerlerin işlenmesindeki zorluklar, zayıf mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle daha iyi özelliklere sahip ve hafif olan sentetik polimerler geliştirilmiştir. 1900'ü yıllardan bu yana polimer teknolojisinde yapılan gelişmeler ile polimerler günlük hayatın vazgeçilmez malzemeleri haline gelmiştir.

İnsanoğlunun yaşam kalitesini artırma çabası sonucu artan ihtiyaçlar, hızla gelişen şehirleşme ve sanayileşme çevresel sorunları da beraberinde getirmiştir. Özellikle su kaynaklarının gitgide kirlenmesi ve nüfus artışıyla birlikte suya duyulan ihtiyaç nedeniyle suyun etkin kullanımı ve atık suların arıtılarak tekrar kullanılabilir hale getirilmesi önemli bir mesele haline gelmiştir.

Çevre ve insan sağlığını tehdit eden zararlı maddelerin sulardan uzaklaştırılması için ucuz, kolay uygulanabilir ve etkili yöntemlerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar sürekli olarak yapılmaktadır. Bu yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Adsorpsiyon prosesleri, çözücü geri dönüşümü, hava saflaştırılması, gaz saflaştırılması gibi gaz fazı uygulamalarının yanı sıra şeker rafinerisinde dekolorizasyon, içme suyu arıtılmasında ve ileri atık su arıtılmasında organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutularak giderilmesinde de sıklıkla kullanılmaktadır. En çok bilinen adsorban maddeler aktif karbon, zeolit, silika jel ve killerdir.

Son yıllarda polimerler, çeşitli ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Adsorpsiyon kabiliyetine sahip olarak üretilen polimerler, iyon değiştiriciler ve spesifik tutucular için başlangıç maddesi olarak çokça kullanılmaktadır (Küçük vd., 1995). Çoğunluğu zehirli olan ağır metaller ve organik kirleticilerin adsorban polimerler ile sulu ortamlardan giderilmesi üzerine yapılan çalışmalara literatürde sıkça rastlanmaktadır (Gusler, 1993; Rengaraj, 2002). Bu polimerlerin yüzey alanı, gözenekliliği, gözenek boyutunun çeşitliliği ve kontrol edilebilirliği adsorpsiyonda önemli bir araştırma konusudur. Adsorban polimerler, klasik adsorbanlara karşılık istenilen büyüklükte gözeneğe sahip olarak üretilebilmeleri sayesinde spesifik alanlarda kullanım imkanı vermektedir. Polimerik reçinelerin rejenerasyonu için ise sadece bir çözücü yeterlidir.

En önemli kirlilik yapan maddelerden biri olarak kabul edilen nikelin, insan sağlığı üzerinde deri alerjisinin yanı sıra kansere kadar varan zararlı etkileri bulunmaktadır. Nikel, metal rafinerilerinden, elektrolitik kaplama, pil ve akü fabrikalarından çıkan atıksularda bulunabilmektedir. Günümüze kadar aktif karbon, zeolit, kil, biyosorpsiyon ve polimerik reçineler yoluyla nikel adsorpsiyonu üzerine sayısız çalışma yapılmıştır. Polimer temelli adsorbanların diğer adsorbanlara eş değer düzeyde giderim gösterdiği ve polimerlerin çeşitli yollarla modifikasyonları ile çok daha iyi sonuçlar alındığı görülmektedir (Vaughan vd., 2001; Nastasovic vd., 2001).

Bir diğer kirleticisi olan fenol, zehirli kimyasallardan biridir ve deriyle temas halinde çok hızlı bir şekilde absorblanarak organ ve dokulara ölümcül sonuçlara varan derecelerde büyük zararlar verebilir. Fenol ve fenol türevleri kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu zehirli kimyasalların bulunduğu suların arıtılması son derece önemli konulardan biridir. Fenolik kirliliklerin giderimi üzerinde yapılan çalışmaların çoğunluğu aktif karbon ile ilgilidir (Yener ve Aksu, 1997). Bununla birlikte polimerik reçineler ile yapılmış olan çalışmaların sayısı da oldukça fazladır (Ku ve Lee, 2000; Denizli vd.,2001). Polimerik reçinelerin geniş yüzey alanı ve gözenekliliği ve bazı organik maddeleri seçici olarak uzaklaştırabilmesi, yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Gusler vd., 1993).

Bu çalışmadaki amaç, süspansiyon polimerizasyon tekniğini kullanarak çapraz bağlayıcı içeriği ve toluen/sikloheksan çözcü çifti oranlarını çeşitlendirerek farklı gözenekliliğe sahip PMMA kopolimer tanecikleri sentezlemek ve bu tanecikler üzerine nikel ve fenol adsorpsiyonu etkisini araştırmaktır. Mekanik dayanıklılığı yüksek, kolay rejenere edilebilen ve klasik adsorbanlara alternatif farklı bir adsorban madde kullanılarak giderim etkinliği yüksek ve ekonomik olan yeni bir adsorpsiyon yöntemi geliştirmek hedeflenmiştir.

## 2. POLİMERLER

### 2.1 Genel Bilgiler

Polimerler, çok sayıda aynı ya da farklı molekülün kimyasal bağlarla oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler “monomer” adı verilen birimlerin çok sayıda tekrarı ile oluşmaktadır. Bir polimerdeki monomer sayısı polimerizasyon derecesiyle ifade edilir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara “polimerizasyon reaksiyonları” adı verilir. Bir monomerin polimerize edilebilmesi için;

1. Monomer aktive edilebilir bir çifte bağ içermelidir.
2. Reaksiyona girecek olan monomerler birden fazla fonksiyonel grup içermelidir.

İki fonksiyonlu monomerlerin birleşmesiyle lineer polimerler oluşur. İki den fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerden dallanmış ya da çapraz bağlı polimerler oluşur. Aynı tür monomerlerin oluşturduğu polimerlere “homopolimer” adı verilir. İki farklı türde monomerin polimerize edilmesiyle “kopolimer” elde edilir. Üç ayrı türden monomerin oluşturduğu polimere “terpolimer” denir.

Polimerler, doğal veya yapay olmaları, farklı zincir yapıları, sentez yöntemleri gibi çeşitli başlıklar altında sınıflandırılabilir. Doğal polimerler polisakkaritler (DNA ve RNA), albumin, keratin, selüloz gibi yaşamsal fonksiyonlarda rol alan maddelerdir. Selüloz, nişasta gibi doğal polimerlerin türevleri yapılarak yarı sentetik polimerler elde edilmiştir. Doğal polimerler taklit edilerek pek çok kimyasal birim polimerize edilmeye çalışılmıştır.

Polimerler işleme şekillerine göre termoplastikler, termosetler ve elastomerler şeklinde sınıflandırılabilir:

Termoplastikler, lineer ve dallı zincir yapısına sahip polimerlerdir. Bunlar, ısıtıldığında yumuşar ve soğutulduğunda tekrar katılaşır. Bu polimerleri tekrar tekrar eritip şekillendirmek mümkündür. Bu işlemler metallerin tekrarlanabilir erime ve soğumasına benzer bir prosestir. Termosetler, yüksek çapraz bağlı ağ yapılar olup, ısıtıldıklarında tekrar eski şeklini alamazlar. Elastomerler, düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir. Elastomerler, kolayca uzarlar ve üzerlerine uygulanan baskı geri çekildiğinde orijinal boyutlarına geri dönebilirler.

## 2.2 Polimerlerde Çözünürlük

Polimerlerin çözünmesi iki aşamalıdır. Önce, çözücü molekülleri polimer örgüsü içine difüzlenererek onu şişirir ve sistem bir jel görüntüsü alır. Sonra, jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisinde dağılır. Çözeltide çözücü molekülleriyle çevrilmiş haldeki polimer moleküllerinin çözelti içerisinde kapladıkları hacme “hidrodinamik hacim” denir. Hidrodinamik hacmin büyüklüğü, polimerin mol kütlesi ve polimer-çözücü etkileşim türüne bağlıdır.

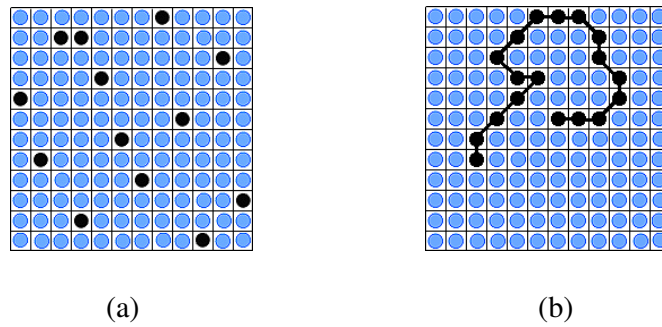
Küçük molekülü maddelerde olduğu gibi polimerler de kimyasal ve fiziksel özellikleri kendisine yakın olan çözücülerde çözünürler. Bir polimer örneği, sabit sıcaklık (T) ve basınçta bir çözücü içerisinde konulduğunda, karışımın Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ),

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.1)$$

bağıntısına eşittir. Termodinamik açıdan polimerin çözünebilmesi için  $\Delta G < 0$  olmalıdır. Burada  $\Delta H$  reaksiyon entalpi değişimini ve  $\Delta S$  entropi değişimini ifade eder.

Şekil 2.1’de küçük molekülü maddeler ve polimer çözeltilerinin iki boyutlu ağ yapı modeli verilmiştir. Burada içi boş daireler çözücü, içi dolu daireler ise çözünen moleküllerini gösterir. Çözünen ve çözücü moleküllerinin model içerisindeki hücrelerden herhangi birinde bulunabilme olasılığı  $W$  ile gösterilirse, çözünme sırasında gözlenen entropi değişimi ( $\Delta S$ ) Boltzmann eşitliğiyle hesaplanır. Bağlantıda  $k$ , Boltzmann sabitidir.

$$\Delta S = k \ln W \quad (2.2)$$



Şekil 2.1 (a) küçük molekülü maddelerin, (b) polimer çözeltilerinin iki boyutlu ağ yapı modeli

Polimer zincirindeki tekrarlanan birimler, yalnızca modeldeki kendisine komşu hücrelerden

birine yerleşebileceği için olasılık konformasyon sayısı kısıtlıdır. Bunun sonucu, polimerlerin çözünmesi sırasında gözlenen entropi değişimi küçük moleküllülerinkinden daha küçüktür. Yani polimer çözeltilerinde  $\Delta G$  üzerine  $\Delta S$  in fazla bir etkisi yoktur. Polimerlerin çözünürlüğünü belirleyici temel faktör  $\Delta H$  dır.  $\Delta H$  negatif ise polimer-çözücü etkileşiminin, çözücü-çözücü ve polimer-polimer etkileşimlerinden daha güçlü olduğu ekzotermik bir çözünme meydana gelir.

Polimerlerin çözünmesi sırasındaki hacim başına entalpi değişimi, kuvvetli polimer-çözücü etkileşimlerinin olmadığı koşullarda (endotermik çözünme),

$$\Delta H_{\text{çözünme}} = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.3)$$

bağıntısıyla hesaplanır.  $\Phi_1$ , çözücünün hacim kesri;  $\Phi_2$ , polimerin hacim kesri,  $\delta$  ise çözünürlük parametresidir.

Çözünürlük parametreleri, kohezif enerji yoğunluğundan (CED) yararlanılarak ayrıca bulunabilir. Moleküllerin arasındaki bağları koparmak için verilmesi gereken enerjiye “kohezif enerji”, kohezif enerjinin birim hacim başına değerine de “kohezif enerji yoğunluğu” denir ve CED,  $\delta^2$  ile ifade edilir.

Belli hacimdeki maddenin buharlaşması veya süblimleşmesi için gerekli enerjiden, o maddenin CED büyüklüğü bulunabilir. V hacmine sahip bir maddenin buharlaşma entalpisi  $\Delta H_b$  olmak üzere,

$$\delta^2 = \Delta H_b / V \quad (2.4)$$

Genelde polimerler çözünürlük parametreleri kendi çözünürlük parametre değerlerine  $\pm 1,5$  yakınlığında olan çözücülerde çözünürler.

Yüksek mol kütleleri nedeniyle polimerlerin buharlaşması mümkün değildir. Dolayısıyla polimerlerin buharlaşma entalpilerinden söz edilemez ve CED doğrudan hesaplanamaz. Ancak bazı yöntemlerle polimerlerin CED'si yaklaşık olarak belirlenebilir.

Polimerlerin CED'sini belirlemede kullanılan yaygın yöntemlerden biri, çözünme entalpisi sıfıra yaklaşan çözeltilerde (ideal çözelti), çözücü ve polimerin  $\delta_1^2$  ve  $\delta_2^2$  hemen hemen birbirine eşit olduğu esasına dayanır. Polimer örneği değişik çözücülerde çözülür ve polimerin en fazla çözüldüğü çözücünün CED, polimerin CED'sine eşit kabul edilir. Çapraz bağlı polimerlerde ise değişik çözücüler içerisindeki şişme ölçülerek en iyi çözücü belirlenir.

Çizelge 2.1 Çeşitli polimer ve çözücülerin çözünürlük parametreleri

Polimer	$\delta$ ( cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Çözücü	$\delta$ ( cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Polietilen	7,7-8,2	Hekzan	7,2
Polistiren	8,5-10,6	Karbontetraklorür	8,6
PET	9,5-10,8	Sikloheksan	8,2
PVC	8,5-11,0	Kloroform	9,2
Naylon 6.6	13,5-15,0	Aseton	9,7
Poli(vinil asetat)	8,5-9,5	Metanol	14,5
Poli(metikmetakrilat)	8,9-12,7	Benzen	9,2
Poliakrilonitril	12,0-14,0	Asetonitril	11,9
Poliüretan	9,8-10,3	Toluen	8,9
Poliizobütülen	7,5-8,0	Su	23,4

CED belirlemede viskozite ölçümleri de kullanılabilir. İyi çözücülerle hazırlanan polimer çözeltilerinde polimer-çözücü etkileşim kuvvetleri, polimer-polimer etkileşim kuvvetlerinden daha büyük olduğundan polimer zincirleri uzamış hallerinde bulunma eğilimlidir. Böyle bir çözeltinin viskozitesi, büzülmüş zincirlerin bulunduğu çözeltinin viskozitesinden daha yüksektir.

İyi bir çözücüyle hazırlanan bir polimer çözeltiliye polimer-polimer etkileşimlerinin, polimer-çözücü etkileşimlerine baskın gelmesini sağlayacak kadar çöktürücü katıldığında polimer zincirleri büzülmeye başlar. Yeterli miktarda çöktürücü kullanıldığında polimer çöker. Polimerin çökmesinden hemen önce “ $\theta$ -koşulu” denilen bir noktada, polimer-polimer etkileşim kuvvetleri, polimer-çözücü etkileşim kuvvetleriyle denkleşir ( $\Delta G=0$ ).  $\theta$ -koşulundaki sıcaklığa  $\theta$ -sıcaklığı (Flory sıcaklığı) denir.

Polimerlerin çözünürlüğü, zincir dallanmaları, zincirler arası çapraz bağlar, kristallik, ana zincir veya yan grupların polarlığı, mol kütlesi gibi faktörlerden etkilenir. Doğrusal ve dallanmış polimerler ısıtma, bekletme gibi koşullar sağlandığında çözünürler. Kısa yan dallara sahip polimerler doğrusal polimerlerden daha kolay çözünür. Çapraz bağlı polimerler çözünmez, belli derecelerde şişerek jelleşir. Yoğun çapraz bağlı polimerler ise çözücülerden etkilenmez (Saçak, 2002).

## 2.3 Polimerizasyon Sentez Yöntemleri

Polimer sentezi Carothers'in yaptığı sınıflandırmaya göre; katılma polimerizasyonu ve kondenzasyon adım polimerizasyonu olmak üzere iki grupta incelenebilir.

### 2.3.1 Katılma (zincir) polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda doymamış bağlar içeren etilen, stiren gibi dien veya vinil monomerleri doğrudan birbirine katılarak polimerizasyon gerçekleşir. Katılma polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir.

#### 2.3.1.1 Serbest radikal katılma polimerizasyonu

##### Başlama basamağı

Serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak genellikle peroksit ve diazobileşikleri kullanılır. Başlatıcı olarak kullanılan madde ısı, ışık vb etkenler ile bozunarak bir çift radikal oluşturur. Daha sonra bu serbest radikaller vinil grubu içeren monomerlerle reaksiyona girerek yeni bir radikal oluşturur.



Denklem 2.5'deki reaksiyonda  $k_d$  başlatıcının bozunma reaksiyonu hız sabitini ifade eder. Başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikal meydana gelir ve başlama reaksiyonu,  $R^*$  radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile zincir başlatıcı  $RM^*$  radikalinin oluşumunu sağlar. Başlama basamağı hız sabiti,  $k_i$  gösterilir.



##### Büyüme basamağı

Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Büyüme reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirin büyümesine ve yüksek polimer oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler. Büyüme reaksiyonu hız sabiti  $k_p$  ile gösterilir.



### Sonlanma basamağı

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilimleri vardır. Sonlanma, büyüyen aktif zincir ucunun aktivitesinin sona ermesi ile tamamlanır ve birleşme ile sonlanma ya da orantısız sonlanma olarak iki farklı şekilde meydana gelebilir. Birleşme ile sonlanmada iki aktif zincir birbirine katılırken, orantısız sonlanmada aktif bir zincirden diğerine genellikle hidrojen atomu aktarılarak sonlanma meydana gelir. Sonlanma basamağı hız sabiti,  $k_t$  ile gösterilir.



#### 2.3.1.2 Serbest radikal polimerizasyonu için kinetik hız ifadeleri

Başlama adımı hız ifadesi:

$$R_i = -2 \frac{d[I]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (2.9)$$

Denklem 2.9'da f, başlatıcı etkinliğini ifade eder.

Büyüme ve İlerleme adımı hız ifadesi:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^*] \quad (2.10)$$

Sonlanma adımı hız ifadesi: Serbest radikaller çok yüksek reaktiviteye sahip olup, oluşur oluşmaz tükenmeye eğilimlidirler. Bu nedenle radikallerin konsantrasyonları genellikle çabuk kararlı hale ulaşmaktadır. Denklem 2.6'daki  $RM^*$  nin oluşum hızı, denklem 2.8'deki yok olma hızına eşittir. Böylece;

$$\frac{d[RM^*]}{dt} = k_i [R^*][M] - 2k_t [M^*]^2 = 0 \quad (2.11)$$

Kararlı halde:

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - 2 \cdot k_t \cdot [M^*]^2 = 0 \quad (2.12)$$

$$2 f k_d [I] = 2 k_t [M^*]^2 \quad (2.13)$$

Buradan  $[M^*]$  için yazarsak;

$$[M^*] = \left( f \frac{k_d}{k_t} \cdot [I] \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

[M\*] değerini ilerleme hız ifadesinde yerine koyarsak polimerizasyon hız ifadesi şu hale gelir:

$$R_t = \frac{-d[M]}{d_t} = k_p \left( f \cdot \frac{k_d}{k_t} \cdot [I] \right)^{1/2} \cdot [M] \quad (2.15)$$

### 2.3.1.3 İyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir faz oluşturduğu heterojen sistemleri içerir. Anyonik ve katyonik olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilen iyonik polimerizasyonda çok çeşitli başlatıcılar kullanılır. Katyonik polimerizasyonda asidik bir başlatıcı monomere katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve bu iyon da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar. Anyonik polimerizasyonu başlatmak için ise bazik başlatıcılar kullanılır. Anyonik polimerizasyon katalizörle monomerin reaksiyonu sonucu oluşan karbonyum iyonuyla başlatılır. Mekanizma, serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi başlama, büyüme, sonlanma basamakları üzerinden yürür (Pişkin,1987).

### 2.3.1.4 Koordinasyon kompleks polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonla, radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile doğrusal zincirler, cis ve trans stereospesifik izomerler, vb. üretilmesi kolay olmayan polimerik yapılar üretilmektedir. Bu sistemde ziegler katalizörü kullanılarak bir koordinasyon kompleks yapı oluşturulmakta ve monomerle etkileşerek oluşan kompleks yapı hızla büyüyen monomer zincirine katılarak polimerleşme sağlanmaktadır. (Pişkin,1987).

### 2.3.2 Kondenzasyon (adım) polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu, -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> gibi en az iki fonksiyonel gruba sahip monomerlerin reaksiyona girmesi ve reaksiyon sonucu H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> gibi küçük moleküllerin ortamdan ayrılmasıyla oluşur. Kondenzasyon polimerizasyonunda, önce monomerler birleşerek dimerleri, dimerle birleşerek trimerleri oluşturur ve böylece polimer zincirinin boyu adım adım uzar. Zincir polimerizasyonu ile kıyaslandığında her boydaki polimer zinciri aynı olasılıkla boyunu uzatarak büyümeye devam eder. Belli bir reaksiyon süresinden sonra ortamdaki monomerlerin tamamına yakını tükense bile ancak

polimerizasyonun sonuna doğru zincirler son boylarına ulaşır (Pişkin,1987).

## 2.4 Kopolimerizasyon

Birden fazla ve farklı yapıdaki monomerlerin polimerizasyonu “kopolimerizasyon” olarak adlandırılır ve elde edilen ürüne de “kopolimer” denir.

Kopolimerizasyon reaksiyonlarında büyümekte olan zincirin reaktifliği zincir ucundaki monomere bağlıdır. A ve B monomerleri iki farklı monomer tütünü, A\* ve B\* büyümekte olan radikalleri temsil ettiğinde, aşağıda gösterildiği gibi dört farklı şekilde çoğalma reaksiyonu gerçekleşebilir.



Bu radikallere yeni monomerlerin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğu kabul edilir.

$$-d[A]/dt = k_{11}[A^*][A] + k_{21}[B^*][A] \tag{2.17}$$

$$-d[B]/dt = k_{12}[A^*][B] + k_{22}[B^*][B] \tag{2.18}$$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{k_{11}[A^*] + k_{21}[B^*]}{k_{12}[A^*] + k_{22}[B^*]} \right\} \tag{2.19}$$

Polimerizasyonda kararlı durumda, bir aktif merkez kaybolma hızı oluşma hızına eşit kabul edilir. A\*'in oluşma ve kaybolma hızlarını eşitlesek;

$$k_{12} [A^*] [B] = k_{21} [B^*] [A] \tag{2.20}$$

reaktivite oranları;

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad \text{ve} \quad r_2 = k_{22} / k_{21} \tag{2.21}$$

(2.19) ile (2.20) denklemlerinin düzenlenmesi ile;

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]} \right\} \tag{2.22}$$

Yukarıda gösterildiği gibi kopolimerizasyon denklemi elde edilir.

### **3. POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ**

#### **3.1 Kütle Polimerizasyonu**

Bu tür polimerizasyonda monomer, uygun bir başlatıcıyla belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu proste oldukça saf ürünler elde edilir ve diğer sistemlerle kıyaslandığında basit ve ekonomik bir prostedir. En önemli dezavantajı açığa çıkan ısı ortamdan kolayca uzaklaştırılmamasıdır. Özellikle şiddetli ekzotermik olan radikalik polimerizasyonda yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşmasıyla ortam viskozitesi hızla artış gösterir ve sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Kütle polimerizasyonu polikondenzasyon için daha uygun bir yöntemdir. Bu tür polimerizasyonda zincirlerin boyu yavaş bir şekilde artar, dolayısıyla ortam viskozitesi hemen yükselmez. Reaksiyonlar hafif ekzotermik olduğundan çıkan ısı kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

#### **3.2 Çözelti Polimerizasyonu**

Polimerizasyon, monomer ve başlatıcı uygun bir çözücü içerisinde dağıtılarak yürütülür. Çözücü etkisi ile ortam viskozitesi düşüktür ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü kolaydır. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar hem de çözücüye zincir transferi nedeniyle molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca son üründen çözücünün uzaklaştırılması için uygulanacak işlemler, proses işletme ve yatırım maliyetlerini arttırır.

#### **3.3 Emülsiyon Polimerizasyonu**

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Burada başlatıcı dağıtma fazında çözülmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde kararlı olarak tutulur. 0,05 ile 5 µm boyutunda polimer tanecikler elde edilir. Diğer sistemlerle kıyaslandığında yüksek polimerizasyon hızı sayesinde çok daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilir. Ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi kolaydır. Ancak çok daha fazla katkı maddesi kullanıldığından oluşan üründeki safsızlıklar fazladır.

### 3.4 Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu genellikle karıştırılmalı tank reaktörde yapılan önemli bir endüstriyel prosestir. Polivinil klorür ve kopolimerleri, stiren reçineler (ABS, EPS, GPPS, HIPS, SAN), polimetil metakrilat ve kopolimerleri ve polivinil asetat gibi önemli ticari reçinelerin çoğu süspansiyon polimerizasyonu ile üretilmektedir. Tipik bir süspansiyon polimerizasyon sisteminde bir yada daha fazla suda çözünmeyen monomer güçlü bir karıştırma ve az miktarda süspansiyon edici ajanlarla (stabilizör) birlikte suda (sürekli faz) dağıtılır (Machado vd., 2000).

Süspansiyon polimerizasyonunu ilk kez Hoffman ve Delbruch 1909'da geliştirdi [5]. Polimerizasyon monomerde çözünebilir bir başlatıcıyla (azo-bileşikler yada peroksitler) başlatılır (Machado vd., 2000). Monomer genellikle sudan oluşan dispersiyon ortamında damlacıklar oluşturmak üzere dağıtılır. Disperse edilen monomer fazın ve ayrıca dispersiyon ortamındaki son polimerin çözünürlüğü genellikle düşüktür. Monomer fazın hacim fraksiyonu genellikle 0,1–0,5 aralığındadır. Polimerizasyon reaksiyonları daha düşük monomer hacim fraksiyonlarında da yapılabilir. Ancak bu ekonomik açıdan uygulanabilir değildir. Daha yüksek hacim fraksiyonlarında sürekli fazın konsantrasyonu damlacıklar arasındaki boşluğu doldurmaya yetmeyebilir. Polimerizasyon, damlacık fazında ve bütün olaylar serbest radikal mekanizmaya göre yürür [5]. Stabilizörler, polimerizasyonun başlangıç aşamasında birleşmeyi ve son aşamasında da aglomerasyonu kontrol etmekte kullanılır. Stabilizör olarak polivinilalkol (PVA) ve hidroksietil sellüloz (HEC) gibi bileşikler kullanılır. Reaksiyon her bir damlacığın içinde yapılır. Polimerizasyon kütle polimerizasyon kinetiğine göre anlatılır. Polimerizasyon olurken damlacıklar polimer boncuklar haline dönüşür (Hukkanen ve Braatz, 2005). İlk damlacıkların büyüklük dağılımı ve bundan oluşan polimer boncukları damlacık birleşme-ayırılma dengesine bağlıdır. Bu durum karıştırma hızı ve tipi, monomer fazın hacim fraksiyonu ve kullanılan stabilizörün tipi ve konsantrasyonu ile kontrol edilir [5]. Monomer damlacıkları yavaşça yüksek taşıyıcı sıvı durumdan bir yapışkan evre yoluyla sert katı polimer taneciklerine dönüşür. Bu noktada, viskozite taneciğin ayrılma ve birleşmesini durdurmak için yeterince büyüktür. Süspansiyon polimerizasyonunda taneciklerin büyüklük dağılımının incelenmesi sırasında üç farklı aşama belirlenebilir. Birinci aşamada bir sıvı-sıvı dispersiyonu oluşur. Monomer güçlü karıştırma ile küçük damlalar halinde dağıtılır. Birleşme stabilizörlerin kullanımıyla engellenir. İkinci aşamada ayrılma hızı azalır ve taneciklerin viskozitesi dönüşümle artarken damlaların birleşme hızı artar. Partikül içindeki viskoz güç karıştırma ile sağlanan güçten daha büyük olduğunda taneciklerin ayrılması durur. Yapışkan

durumda stabilizörün hareketi yeterli olmadığında taneciklerin birleşmesi artar. Yapışkan durum olarak da bilinen ikinci durumda monomer-polimer damlacıklarının bölünme-birleşme dinamik dengesi, son tanecik boyutunu belirlediğini gösterir. Damlacıklar karıştırıcı kesme stresiyle bölünür ve birbirleriyle çarpıştıktan sonra tekrar birleşir. Son evrede tanecikler sertleşir ve tanecik büyüklük dağılımı reaksiyon sonuna kadar aynı kalır. Bu durumda taneciklerin viskozitesi taneciğin bölünme ve birleşmesini durdurmaya yetecek kadar büyüktür. Son ürün uniform olmayan küresel tanecikler halinde elde edilir (Machado vd., 2000).

Polimer boncuklar, monomer fazına polimerizasyondan sonra çıkarılabilen bir inert seyreltici (porojen) ilavesiyle gözenekli yapılabilir. Monomer fazına yapılabilen diğer eklemeler; UV stabilizörler (aromatik ketonlar ve esterler), ısı stabilizörleridir (etilen oksit türevleri ve inorganik metal tuzları) [5].

Bu polimerizasyon metodu kolay sıcaklık kontrolü, düşük dispersiyon viskozitesi, polimer ürün içinde düşük oranda safsızlık ve düşük ayırma maliyetleri nedeniyle avantajlıdır ve son ürün tanecik formundadır (Hukkanen ve Braatz, 2005).

## 4. ADSORPSİYON

### 4.1 Genel Bilgiler

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi olarak tanımlanabilir. Yüzeyde biriken maddeye adsorblanan, yüzeyinde tutan katıya ise adsorban adı verilir.

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözültideki maddeler katı yüzeyine tutunarak adsorpsiyon gerçekleşir.

Adsorpsiyon işlemi 4 ana basamakta gerçekleşir:

- Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde karıştırma olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- Son basamakta, madde adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunur.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Kömür, kil, zeolit ve çeşitli metal filizleri adsorplama gücü yüksek olan doğal katılardır. Aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolit), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler ise yapay katılara örnek olarak verilebilir.

Günümüzde adsorpsiyon, birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Adsorpsiyon prosesleri, çözücü geri dönüşümü, hava saflaştırılması, gaz saflaştırılması, baca gazlarından sülfürün çıkarılması gibi gaz fazı uygulamalarının yanı sıra şeker rafinerisinde dekolorizasyon, içme suyu arıtılmasında ve ileri atık su arıtılmasında organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutularak giderilmesinde de sıklıkla kullanılmaktadır.

## 4.2 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen fiziksel, kimyasal ve iyonik (elektrostatik) olmak üzere üç tür adsorpsiyon işlemi vardır:

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden daha fazla ısı açığa çıkar.

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

İyonik adsorpsiyonda ise, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeyde tutulur.

Pek çok durumda bu üç farklı adsorpsiyon olayı ardı ardına veya aynı anda gerçekleşebilir.

## 4.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH, sıcaklık, yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörlerdir.

Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime olduğundan azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Bir yüzey işlemi olan adsorpsiyonda, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorban olan maddenin gözenekli yapıda olması, yüzey alanının geniş olması ve tanecik boyutunun küçük olması adsorpsiyonu artırır [1].

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genelde, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir

ilişki vardır. Buna “Lundelius Kuralı” denir. Buna göre çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Böylece, suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olur. Öte yandan organik bir bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı).

Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olur. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle arasındaki adsorbe olma rekabetidir.

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltirirse, adsorban üzerinde daha fazla miktarda madde tutunacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır.

#### **4.4 Adsorpsiyon İzotermi**

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorblanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

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. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır.

Uygulamada en çok kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich izotermidir.

##### **4.4.1 Langmuir izotermi**

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyindeki alıcı noktaların sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim

uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir.

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

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.



Şekil 4.1 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı gösterimi

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^*b} + \frac{C_e}{Q} \quad (4.1)$$

Burada;

$Q$  ve  $b$  = Langmuir izotermi sabiti

$C_e$  = Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

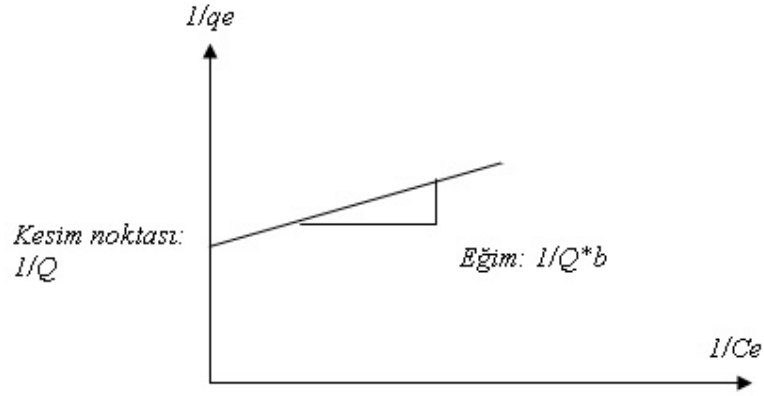
$q_e$  = Birim ağırlıkta adsorban başına tutulan madde miktarı (mg/g)

Yukarıdaki eşitlikte her iki taraf  $C_e$ 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q * b * C_e} + \frac{1}{Q} \quad (4.2)$$

elde edilir.

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa  $1/q_e$  değerine karşı  $1/C_e$  değerleri noktalandığında Şekil 4.2'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



Şekil 4.2 Langmuir izotermi

#### 4.4.2 Freundlich izotermi

Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_e = K * C_e^{(1/n)} \quad (4.3)$$

$q_e$  = Birim ağırlıkta adsorban başına tutulan madde miktarı (mg/g)

$K$  = Freundlich izotermi sabiti

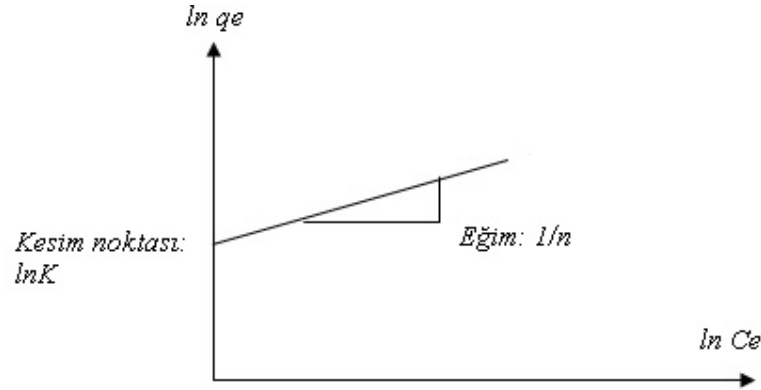
$C_e$  = Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/l veya mol/L)

$n$  = Freundlich izotermi sabiti

Freundlich denkleminin her iki tarafının  $\ln$ 'i alınırsa, denklem;

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e \quad (4.4)$$

şekline girer. Böylece,  $\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 4.3'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada  $1/n$  ve  $\ln K$  sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003).



Şekil 4.3 Freundlich izotermi (Benefield vd.,1982; Beyhan, 2003).

#### 4.5 Geleneksel Adsorban Maddeler

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler. En sık kullanıldıkları alan çevre kirliliği kontrolüdür [3].

Zeolit, alkali toprak katyonları içeren, kristal yapıda, kolay ve bol bulunan alüminyum silikattır. Zeolitler, içinde sınırlı da olsa tersinir iyon değişimine ve dehidrasyona izin veren alkali ve/veya toprak alkali katyonlarla su moleküllerinin bulunduğu gözenekli yapılardır. Yapısında büyük değişim olmaksızın katyon değişim özelliği, su kaybetme ve kazanma özelliği ile karakterize edilir.

Silika jel, silisik asitin koloidal çözeltisinin koagülasyonu ile hazırlanır. Sıvı sodyum silikat, sülfirik asitle nötrale edilir ve karışım koagüle edilerek küresel silika jel partiküller elde edilir. Özellikle havanın nemini almakta ve basit kurutma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır (Suzuki, 1990).

Kil, tanecik büyüklüğü iki mikrondan küçük olan tanelerin çoğunlukta olduğu, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir yapıdır. Kil mineralleri temelde silika, alümina ve suyun oluşturduğu sulu silikatlardır. Ayrıca demir, alkali ve toprak alkalileri içerirler. Doğal killer yüksek spesifik yüzey alanına, yüksek mekanik ve kimyasal stabiliteye sahip olmaları ve ayrıca doğal olmaları sebebiyle son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Su ile doyan kil geçirimsiz olduğundan atık depolama tesislerinde sızıntıyı önlemek amacıyla da kullanılmaktadır (Aydın vd., 2004).

## 5. GÖZENEKLİ ADSORBAN POLİMERLER

### 5.1 Gözeneklilik

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilmektedir (Sarıkaya, 2004). Gözenekli ortam, katı bir iskelet içerisinde boşlukların bulunduğu bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Doğal gözenekli ortam olarak, deniz kumu, kireçtaşı, odun, akciğer ve dokuları örnek verilebilir [3]. Gözenekli yapıların geliştirilmesi, tasarımı ve üretimindeki ilerlemeler, yeni teknolojilerin gelişimine de katkıda bulunmuştur (Zhao, 2006).

Bir malzemeye gözenekli ortam denilebilmesi için, malzemenin kendi boyutları ile karşılaştırıldığında içerisinde çok küçük ve birbiri ile bağlantılı boşluklar içermesi gerekir. Bir katı matris içinde oluşan bu boşluklarda, hava, su vb. akışkanlar veya farklı akışkanlardan oluşan karışımlar bulunabilir. Ayrıca akışkan katı malzemenin bir uçundan girip öbür ucundan çıkabilmelidir. Doğal bir gözenekli ortam içinde bulunan boşlukların büyüklüğü ve şekli düzensizdir. Gözenekli ortamın bütün makroskobik özellikleri bu düzensizlikten etkilenir. Bu durumda, makroskobik gözenek yapısı değişkenleri gözenekli malzemenin ortalama özelliklerini temsil eder. [3]

IUPAC'a göre 2 nm çapına kadar olan gözenekler mikrogözenek, 2–50 nm arasında olanlar mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlar makrogözenek olarak adlandırılmaktadır. Toplam gözenek hacminin, katının toplam hacmine oranı gözeneklilik olarak tanımlanmaktadır (Sarıkaya, 2004).

İnorganik, organik ve inorganik-organik kompozit maddelerden oluşabilen gözenekli yapılar, sıvı ve gaz moleküller ve katı tanecikleri tutabilme özelliği nedeniyle bilimsel ve teknolojik öneme sahiptir. Bununla birlikte ayarlanabilir gözenek boyutu ve atom, iyon ve moleküllerle etkileşebilen gözenek duvarı yüzeyi konuları araştırmalarda önem kazanmıştır. Geçen 10 yılda enerji dönüşümü ve depolanması, çevre dostu katalizörler, sensörler, doku mühendisliği, ilaç salınımı, tıbbi teşhis, hücre yapıcılar gibi alanlardaki hızlı gelişmelerle yeni gözenekli maddelerin tasarım ve uygulanmasında önemli buluşlar yapılmıştır (Zhao, 2006).

Adsorban olarak kullanılması düşünülen maddeler için gözeneklilik vazgeçilmez bir unsurdur. Bu amaçla sentezlenen polimer esaslı maddelerde gözenekli yapının oluşturulması, gözenek boyutunun çeşitliliği ve kontrol edilebilirliği önemli bir araştırma konusudur.

## 5.2 Makrogözenekli Polimerler ve Yapılan Çalışmalar

Çapraz bağlı polimerlerde heterojen veya makrogözenekli yapının oluşturulması için ortam şartlarını belirleme üzerinde uzun yıllardır çalışmalar yapılmaktadır. Makrogözenekli, çapraz bağlı polimerler pek çok ayırma prosesinde etkili şekilde kullanılan maddelerdir ve iyon değiştirici reçinelerde başlangıç maddesi olarak ve spesifik sorban olarak sıkça kullanılmaktadır.

İyon değiştiricilerin yapısında bulunan aktif iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar üzerindeki iyonlar, bir çözeltideki aynı yükteki iyonlarla yer değiştirirler. Yapılan ilk çalışmalarda iyon değiştirici maddeler kömür, linyit ve turba gibi doğal maddelerin sülfonasyonu ile üretilmekteydi. Daha sonraki yıllarda, çoğunlukla fenol-formaldehit kondenzasyon ürünlerinden oluşan çapraz bağlı maddeler iyon değiştirici proseslerde kullanıldı. Çapraz bağlı polimer yapının kontrolü ancak bu tip bir reçineyle sağlanabilmekteydi. Çapraz bağlı polistirenlerin üretilmesi ile de dahi iyi bir polimer yapısı oluşturulmuş oldu.

Geleneksel, jel tipi ya da homojen jeller olarak bilinen reçineler süspansiyon polimerizasyonu kullanılarak stiren (S) ve divinilbenzenin (DVB) serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile elde edilmektedir. S-DVB kopolimeri ilk defa 1935’de Staudinger ve Huseman tarafından üretilmiştir (Okay, 2000). S-DVB ile yapılan çalışmalarda mikrogözenekli yapıda polimerler elde edilebilmektedir. Çapraz bağlanma derecesi DVB miktarına bağlıdır ve bu da gözenek büyüklüğünü belirlemektedir. Gözenek büyüklüğünü artırmak için çapraz bağlanma derecesi azaltılırsa polimerin fiziksel kararlılığının azaldığı ve bu polimerlerin yüksek basınçlarda dayanıksız olduğu gözlenmiştir. Ayrıca gözenek büyüklük dağılımlarının oldukça uniform ve gözenek çapının 30 Å’den az olduğu belirlenmiştir. (Benson, 2003).

1950’lerin sonlarına doğru, kuru halde gözenekli bir yapıya sahip çapraz bağlı polistirenden oluşan yeni bir polimerizasyon tekniği keşfedilmiştir. Bu teknik, monomer karışımında çözülebilen fakat kopolimer için zayıf bir çözücü olan inert bir madde varlığında (seyreltici) S-DVB monomer karışımının süspansiyon polimerizasyonunu kapsamaktadır. Polimerizasyon sonrasında seyreltici yüksek çapraz bağlı kopolimer ağ yapıdan uzaklaştırılmakta ve yeterli mekanik dayanıklılığa sahip gözenekli bir yapı oluşmaktadır (Okay, 2000). Ağ yapıdan seyrelticinin uzaklaştırılmasıyla camsı halde 10 Å -1 µm büyüklüğünde gözenekler elde edilmektedir (Erbay ve Okay, 1998). Yapılan çalışmalar sonucunda, inert seyrelticinin gözenek yapıcı ajan gibi davrandığı ve çapraz bağlı maddenin gözenek yapısının oluşumunda önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır. Bu yeni materyaller makrogözenekli ya da

makroretiküler polimer ağlar olarak adlandırılmaktadır (Okay, 2000). Bütün ticari makrogözenekli polimerler DVB ile çapraz bağlı stirenden oluşmakla birlikte akrilat ve metakrilatların makrogözenekli polimerleri de yapılmaktadır (Yang, 2003). Polimerizasyon sistemlerinde seyreltici olarak, çeşitli çözücüler ya da inert lineer polimerler kullanılabilir (Okay, 2000).

Geçen 40 yıl boyunca, makrogözenekli kopolimer ağların farklı kimyasal bileşimlerde sentezi pek çok çalışmanın konusu olmuştur. Elastik olmayan çapraz bağların varlığı (halka ve çok yönlü çapraz bağlar), hapsedilmiş radikaller ve pendant vinil grupları, polimerik jellerde homojen olmama ya da heterojenlik, aynı zamanda ortam şartlarına bağlı olarak jellerde birinci derece hacim faz geçişi, ağ oluşum olayı sırasında meydana gelen faz ayrılması gibi önemli konular araştırılmıştır (Okay, 2000).

1982'ye kadar makrogözenekli yapılar üzerindeki gelişmeleri kapsayan 3 araştırma yayınlanmıştır. 1967'de Almanca yayınlanan bu araştırmalardan biri makrogözenekli ağ yapıların bütün önemli yönlerini kapsamaktadır. Bu çalışma makrogözenekli ağlar alanında bireysel yayınlar ve patentlerle güçlenerek hızlı bir gelişmeye neden olmuştur. Bu araştırmayı gerçekleştiren kişilerden biri olan Karel Dusek, ayrıca makrogözenekli ağların teorik ve deneysel yönlerinde de önemli gelişmeler sağlamıştır. Böylece serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile oluşturulan makrogözenekli ağ yapıların kurucusu olarak kabul edilmektedir (Okay, 2000).

1985'te Barby ve arkadaşları, makrogözenekli polimerlerden belirgin şekilde farklı olan gözenekli polimer yapılarını geliştirmişlerdir. Yüksek iç faz emülsiyonları (HIPE) olarak bilinen bu yapılar, sadece Angstrom boyutlu mikrogözenekli ve makrogözenekli polimerlerle oluşturulan gözeneklere karşın mikron boyutunda (kavite) çok büyük gözenekler ihtiva eder. Ayrıca bu büyük boşluklar her biri bitişiğiyle daha küçük gözenekler vasıtasıyla birbirine bağlıdır. Polimerler %70–90 hacim boşluklu yüksek gözenekliliğe sahiptir. Düşük yoğunluklu ürün veren yüksek geçirgen bir yapı oluşur. Küresel boşluklar; iç sıvılar, yaşayan hücreler, virüsler, enzimler, mikroorganizmalar ve hatta katı maddeler için bölmeler olarak kullanılabilir. Hücre kültürü, gen tedavisi, ilaç dağılımı, katalitik destekler, çok hızlı gerçekleşen adsorpsiyon olaylarında uygulanmaktadır (Benson, 2003).

### 5.2.1 Çapraz bağlı polimerlerde gözenekli yapının oluşumu

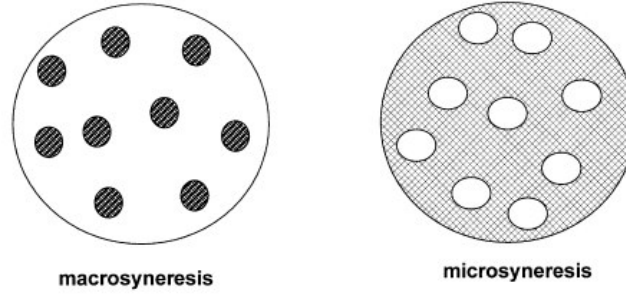
Makrogözenekli kopolimerlerin üretimi için serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyon sistemi (FCC), bir monovinil monomer, çapraz bağlayıcı olarak bir divinil monomer, bir başlatıcı ve inert seyreltici oluşur. Başlatıcının bozunması, polimerizasyon ve çapraz bağ reaksiyonlarını başlatan serbest radikalleri üretir. Belirli bir reaksiyon süresinden sonra, sınırsız büyüklükte 3 boyutlu bir ağ oluşmaya başlar.

Jel noktasında sistem (monomer-seyreltici karışımı) sıvı halden katı hale dönüşür. Devam eden polimerizasyon ve çaprazbağ reaksiyonları, ağın miktar ve çaprazbağ yoğunluğu artışıyla çözünebilir reaksiyon bileşenlerinin miktarını azaltır. Monomerlerin polimere tam olarak dönüşümünden sonra, reaksiyon sistemi içinde sadece ağ ve seyreltici kalır. FCC ile oluşan jeller, en az iki vinil gruba sahip çapraz bağlayıcı nedeniyle daima homojen değildir ve eğer her vinil grubunun reaktivitesi birbirine eşit kabul edilirse, çapraz bağlayıcının reaktivitesi monovinil monomerin iki katı olur. Böylece çapraz bağlayıcı moleküller büyüyen kopolimer zincirine monomer moleküllerinden çok daha hızlı katılırlar ve oluşan yapı bir çaprazbağ yoğunluk dağılımı gösterir. Erken oluşan ağ bölgeleri, geç oluşarlardan daha yüksek derecede çapraz bağlanmıştır.

FCC ile hazırlanmış olan çapraz bağlı kopolimerler, reaksiyon esnasında seyrelticinin çözme gücüne bağlı olduğu kadar çapraz bağlayıcının ve seyrelticinin miktarına da bağlı olarak farklı yapı ve özellikler gösterirler.

İnert seyreltici olarak iyi bir çözücü kullanılırsa, düşük çapraz bağlayıcı içeriğinde sentezden sonra seyrelticinin çıkarılması ile gözeneksiz bir yapı elde edilir. Çapraz bağ oranı yükseltildiğinde, oluşan ağ yapı, bütün seyreltici molekülleri absorbe edemez. Bunun sonucu, jel oluşum süreci esnasında bir faz ayrılması meydana gelir. Faz ayrılma süreci, Dusek'e göre macrosyneresis ya da microsnyneresis biçiminde ilerleyebilir.

Macrosyneresis modeline göre, gelişmiş olan jel kritik noktada faz ayrılması için büzülür ve mikrojel (çekirdek) oluşur. Ayrılan sıvı reaksiyon karışımı içinde sürekli bir faz olarak kalır (Şekil 5.1). Polimerizasyon ve çapraz bağlanma ilerlerken pendant vinil grupları ve yüzeylerine yerleşmiş radikal merkezler yoluyla birbirleriyle reaksiyona giren yeni mikrojeller, büyüyen polimerin ayrılmasıyla sürekli olarak oluşur.



beyaz alan: sıvı faz

taralı alan: jel fazı

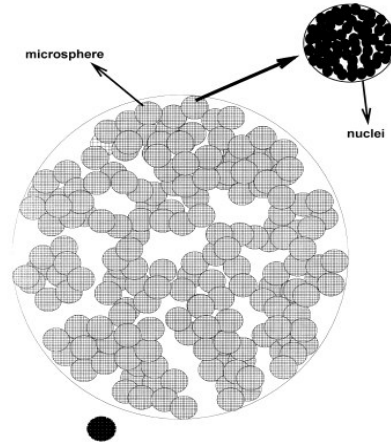
Şekil 5.1 Çapraz bağlanma polimerimerizasyonu esnasında makrosyneresis ve microsnyneresis oluşumunun şematik olarak gösterilmesi (Okay, 2000).

Bu aglomerasyon süreçleri, bir jel ve seyreltici fazdan oluşan heterojen jelin oluşumu ile sonuçlanır. Sentezden sonra jelden seyreltici ayrılması değişik büyüklüklerde gözeneklere neden olur. Bu madde, bir makro gözenekli kopolimer ağıdır. Seyreltici olarak iyi bir çözücü kullanıldığında, gözenekli yapılar ağın şişme kapasitesinden daha yüksek olan monomerin seyreltme etkisi yoluyla oluşur. Polimerik maddede bu tip gözeneklilik oluşumu v-induced syneresis olarak ifade edilir. Burada v, ağ yapının çapraz bağ yoğunluğudur.

Microsyneresis modelinde ise, faz ayrımı, büzülme yerine reaksiyon sisteminde bir dispersiyon oluşumu ile sağlanır (Şekil 5.1). Böylece, jel oluşumu esnasında sıvı faz, jel içerisinde küçük damlacıklar halinde ayrışır ve süresiz olur.

Mikro ve macrosyneresis'in önemi, çoğunlukla çaprazbağlayıcının içeriğine bağlıdır. Düşük çaprazbağlayıcı içeriğinde, faz ayrılması microsnyneresis biçiminde meydana geldiği gözlenmiştir.

Eğer FCC sisteminde seyreltici olarak kötü bir çözücü veya lineer bir polimer kullanılırsa, reaksiyon sisteminde jel noktasından önce bir faz ayrımı meydana gelebilir. Bu durum, sürekli monomer + seyreltici faz içinde ayrılmış olan polimer fazın oluşumu ile sonuçlanır. Ayrılan ilk faz ve içinde bulunan çaprazbağlı çekirdekler, mikroküreler olarak adlandırılan daha büyük gruplar halinde yığılır. Devam eden reaksiyonlar, reaksiyon sistemi içindeki grupların sayısını artırır ve polimer fazı sürekli olur. Böylece, iki sürekli fazdan oluşan bir sistem oluşur. Jelden seyreltici uzaklaştırılmasıyla makro gözenekli bir polimer elde edilir.



Şekil 5.2 FCC yoluyla oluşan makrogözenekli kopolimer ağ yapısındaki aglomeratların şematik gösterimi (Okay, 2000).

Seyreltici olarak kötü çözücü veya lineer polimerlerin varlığında, ağ segmentleri ve seyreltici moleküller arasındaki uyumsuzluğun gözenek oluşumundan sorumlu olduğu gözlenmiştir. Bu mekanizma x- induced syneresis olarak adlandırılır. Buradaki x;  $(\delta_1 - \delta_2)^2$  'ye ilişkin polimer-çözücü etkileşim parametresidir. v- ve x- induced syneresis mekanizmaları karşılaştırıldığında ilk mekanizma ile oluşan gözenek yapısı, sonraki mekanizmada oluşandan daha düzenli ve daha küçük aglomeratlarla sonuçlanır.

Kopolimer sentezinde çaprazbağlayıcı miktarının artması rijit çekirdekler oluşmasına yol açar. Çekirdekler arasındaki mikrogözeneklerin sayısı artar ve büyüklükleri azalır. Dolayısıyla polimer boncuğun spesifik yüzey alanı artar. Diğer yandan, seyreltici olarak zayıf çözücüler ya da lineer polimerler, polimerizasyon süresince faz ayrımını ilerletir ve daha büyük grupların oluşmasını ve böylece mezo ve makro gözeneklerin meydana gelmesini kolaylaştırır (Okay, 2000).

### 5.3 Adsorban Polimerlerin Uygulama Alanları

Adsorban polimerler, iyon değiştirme uygulamaları, sıvı kromatografi için destek maddesi, metal geri dönüşümü ve kozmetik endüstrisi gibi çok çeşitli alanlarda ticari kullanıma sahiptir (Benson, 2003).

Makrogözenekli polimer reçinelere fonksiyonel gruplar takılarak iyon değiştirici reçine elde edilebilmektedir. Örneğin, polistiren, sülfürik asitle sülfonlanarak  $-SO_3-H^+$  grubuna sahip reçine elde edilebilir ve bu grubun protonları reçinenin bulunduğu ortamdaki katyonlarla kolayca yer değiştirebilir. Aynı şekilde amonyum ve amin grupları takılarak anyon değiştirici

reçine elde edilmektedir (Yang, 2003).

Polimerik adsorbanlar ve iyon değiştirici reçineler su arıtımında yaygın olarak kullanılırlar. Özellikle 1987 den beri reçinelerin %75'i arıtmada kullanılmaktadır (Yang, 2003). Ticari uygulamalar, sulardan halojenli organik bileşiklerin, fenol ve pestisitlerin, ağır metallerin giderimini, atık suların ve boya atıklarının ağartılması, havadan uçucu organik bileşiklerin giderimini ve biyolojik ayırmaları kapsamaktadır. İyon değiştirici reçineler genelde endüstriyel ve evsel suların yumuşatılması ve deiyonizasyonu için kullanılır. Ayrıca adsorban olarak deminerilizasyon, dealkalizasyon, desilikalizasyon ve seyreltik çözeltilerden iyonik bileşenlerin adsorpsiyonunda da kullanılırlar (Yang, 2003).

## 6. ÇEVREYE ZARARLI MADDELER VE GİDERİMİ

### 6.1 Genel Bilgiler

İnsanlar için yaşam şartlarını kolaylaştırmak ve yaşam kalitesini yükseltmek amacıyla süre gelen çalışmalar sürekli olarak yeni teknolojilerin geliştirilmesini ve kullanımını zorunlu kılmaktadır. Teknoloji ile birlikte endüstriyel faaliyetler de bu amaca hizmet etmektedir.

Çok yakın bir zamana kadar teknolojik ilerlemeler çevresel etkileri dikkate alınmaksızın hızlı şekilde gerçekleşmiştir. Şimdilerde ise en önemli teknolojik mesele, çevresel sonuçlarıyla teknolojiyi uzlaştırmaktır. İnsanlığın ve gezegenin varoluşu, bilim, teknoloji ve çevresel korumayı da içine alan üç yönlü etkileşimi dikkate almaya bağlıdır.

Çevresel kirlenme hava, su ve toprak kirlenmesi olarak üç sınıfa ayrılabilir. Bu alanların üçü de birbiriyle bağlantılıdır. Örneğin atmosferde yayılan bazı gazlar atmosferik kimyasal süreçlerle kuvvetli asitlere dönüşebilir, toprağa asit yağmurları olarak düşer ve suyu kirletir. Uygun olmayan şekilde atılmış zararlı atıklar da yeraltı sularına karışarak su kaynaklarını kirletebilir.

Kirlilik, çevre üzerinde zararlı bir etkiye sahip olan insan faaliyetinin bir sonucu olarak çevrede doğal konsantrasyonundan çok daha yüksek oranda bulunan maddedir. Zararlı bir etkiye sahip olmadığından kirlilik olarak değerlendirilmeyen maddeler ise çevrenin doğal bileşiminden sapmalara yol açar.

Her kirliliğin bir kaynağı vardır. Kirliliğin giderilmesinde kirlilik kaynağının bilinmesi özellikle önemlidir. Bir kirlilik bir kaynaktan çıktıktan sonra bir alıcıyı etkileyebilir. Örneğin, gözleri atmosferdeki oksidanlardan etkilenen insanlar alıcılardır (Manahan, 2000).

Kirliliğe neden olan kaynaklar doğal ve yapay olabilir. Endüstriyel faaliyetler, ısınma amacıyla konutlarda yakıt kullanımı, motorlu taşıtların kullanımı sonucu çevreye yayılan toz, duman, kimyasal maddeler gibi kirlilikler çevre kirlenmesinin en önemli nedenleridir. Bu tür insan faaliyetleri sonucu oluşan yapay kirliliklerin yanında yanardağ faaliyetleri ve orman yangınları gibi doğa olaylarından kaynaklanan kirliliklerin çevreye verdiği zarar çok daha azdır.

Çevreye en büyük zararı çoğunluğu zehirli olan inorganik ve organik kimyasal kirleticiler vermektedir. İnorganik maddeler olan ağır metaller ve organik karakterli klorlu hidrokarbonlar ve fenolik bileşikler gibi kimyasal maddelerin çevrede belli miktarların

üzerinde bulunması doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıkları etkilemektedir.

## **6.2 Su Kirliliği**

Yaşamın devamı için vazgeçilmez bir unsur olan suyun sağlandığı kaynaklar, çoğunlukla insan faaliyetleri yoluyla kirlenmektedir. Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, tarım ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklardır. Özellikle kentsel ve endüstriyel yollarla oluşan atık suların arıtılmadan alıcı sulara bırakılması, insan ve çevre sağlığı açısından büyük problemlere yol açmaktadır.

Günümüzde su yoluyla taşınan zehirli kimyasallar, endüstrileşen toplumlarda suyun güvenli şekilde sağlanmasında en büyük tehdidi oluşturmaktadır. Kirlilikler endüstriyel kimyasal üretimden gelen atıkları, tarımsal alanlardan çıkan pestisitleri kapsamaktadır. Bazı kirlilikler, klorlu hidrokarbonlar, kadmiyum, kurşun ve cıva gibi ağır metaller gibi bazı kimyasal kirlilikler, bakteriler, kentsel ve endüstriyel atıklardır.

Sularda kirliliğe yol açan maddeler, Çizelge 6.1’de özetlendiği gibi bazı genel kategorilere ayrılabilir.

Kirlilik kontrolünde güvenilir ve ekonomik bir yöntem geliştirilebilmesi için, kirliliği oluşturan kaynakları, bunların birbirleriyle olan etkileşimlerini ve çevresel etkilerini anlamak son derece önemlidir (Manahan, 2000).

Çizelge 6.1 Su kirleticilerinin genel sınıflandırılması (Manahan, 2000).

Kirlilik çeşitleri	Önemi
Eser elementler	Sağlık, sudaki yaşam, zehirlilik
Ağır metaller	Sağlık, sudaki yaşam, zehirlilik
Organik bağlı metaller	Metal geçişi
Radyoaktif maddeler	Zehirlilik
İnorganik kirlilikler	Zehirlilik, sudaki yaşam
Asbestler	İnsan sağlığı
Alg besinleri	Ötrifikasyon
Asitlik, alkalinite, tuzluluk (aşırısı)	Su kalitesi, sudaki yaşam
Eser organik kirlilikler	Zehirlilik
Polikloro bifeniller	Biyolojik etkiler
Pestisitler	Zehirlilik, sudaki yaşam, tabiat
Petrol atıkları	Doğaya etkileri, estetik
Kanalizasyon atıkları	Su kalitesi, oksijen düzeyi
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı	Su kalitesi, oksijen düzeyi
Patojenler	Sağlık etkileri
Deterjanlar	Ötrifikasyon, tabiat, estetik
Kimyasal kanserojenler	Kanser vakaları
Tortular	Su kalitesi, sudaki yaşam ve doğa
Tat, koku ve renk	Estetik

### 6.3 Ağır Metaller

Amerikan Çevre Koruma Ajansı (USEPA), kurşun, cıva, bakır, nikel ve kadmiyum gibi ağır metalleri en önemli kirlilik yapan maddeler olarak kabul etmektedir. Bu metallerin su ve atık sularından uzaklaştırılması toplum sağlığını koruma açısından önemlidir (Shuba vd., 2001).

Arıtma çamurlarının ziraatte kullanımı, endüstrilerin arıtılmamış veya yetersiz arıtılmış çıkış sularını yüzey sularına deşarj etmeleri, ziraatte gübre ve pestisitlerin kullanılması yüzey sularındaki rastlanan ağır metal kirliliklerinin temel kaynaklarıdır. Araziye serilen arıtma çamurları önemli miktarlarda Cu, Zn, Cd ve Ni içerebilmekte ve sonuçta tarımsal ürünler üzerinde tehlikeli olmaktadır (Aydın vd., 2004).

Çeşitli yollarla insan vücuduna giren ağır metallerin vücuttaki emiliminin yüksek oranda zehirli etkilere yol açtığı bilinmektedir. Çizelge 6.2’de bazı ağır metallerin çevreye geçiş kaynakları ve insan sağlığına zararları görülmektedir.

Çizelge 6.2 Bazı inorganik maddelerin kaynakları ve zararlı etkileri [4]

İnorganik madde	İnsan sağlığına etkileri	Kaynakları
Arsenik	Deri hasarı, dolaşım sistemi problemleri, kanser	Doğal tortu erozyonu, bahçecilik, cam ve elektronik ürün atıkları
Bakır	Gastroentolojik etkiler, karaciğer ya da böbrek hasarı	Ev tesisat korozyonu, doğal tortu erozyonu
Baryum	tansiyonu artırır	Sondaj atıkları, metal rafineri atıkları, doğal tortu erozyonu
Berilyum	Bağırsak lezyonları	Metal rafineri, kömür yakma fabrikaları, elektrik, uzay, savunma endüstrisi
Cıva	Böbrek hasarı	Doğal tortu erozyonu, rafineri ve fabrikalarından, toprak doldurma ve ekin arazilerinden gelen akıntılar
Kadmiyum	Böbrek hasarı	Galvanize boru korozyonu, doğal tortu erozyonu, metal rafinerisi, pil, boya endüstrisi
Krom	Deri alerjisi	Çelik ve kağıt endüstrisi, doğal tortu erozyonu
Kurşun	Bebek ve çocuk: bozuk zihinsel gelişme. yetişkinler: böbrek problemleri, yüksek tansiyon	Ev tesisat korozyonu, doğal tortu erozyonu
Nikel	Akciğer ve böbrek hasarı, gastroentolojik, nörolojik etkiler, deri iltihabı, solunum problemleri	Petrol ve kömür yanması, metal rafinerisi, lağım çamurlarını yakma

### 6.3.1 Nikel ve özellikleri

Nikel ilk olarak 1751 yılında Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilmiş, gümüş parlaklığında, tel ve levha haline gelebilen ve mıknatıs özelliği olan bir metaldir. Sembölü Ni, atom ağırlığı 58,6934 g/mol olan nikel oda koşullarında (298 K) gümüş renkli parlak metalik

bir katıdır. Nikel, doğada çok az metalik halde bulunmasına rağmen nikel birendi (NiS), nikelin (NiAs), bunsenit (NiO) gibi mineralleri halinde oldukça çok bulunur. Bilinen en önemli nikel bileşikleri;  $NiF_2$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiCl_2$ ,  $NiBr_2$ ,  $NiI_2$ ,  $NiO$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $NiS$ ,  $NiS_2$ ,  $Ni_3S_2$ ,  $NiSe$ 'dir.

Nikel, ilk keşfedildiği tarihlerde uzunca bir süre nikel içeren alaşımların üretilmesinde kullanılmıştır. Alman gümüşü olarak bilinen nikel gümüşleri %5–20 oranında Zn, %10–30 oranında Ni, %9–10 oranında Pb, %0–6 oranında Sn, %0–3 oramda Fe, Si ve Mn içermektedir.

### **6.3.1.1 Nikelin kullanım alanları ve insan sağlığına etkileri**

Nikel, elektrolitik kaplamada, aşınmaya karşı dirençli alaşımların eldesinde, çinko dökümlerde, pillerin ve akülerin yapımında, cama yeşil renk vermek amacıyla, özel çeliklerin yapımında, hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak ve madeni paraların yapımında kullanıldığı için genellikle bu sektörlerin atıksularında bulunmaktadır. İnsanlara sulu yiyeceklerden ve soluma yoluyla geçen nikelin insan yaşamına olumsuz etkileri vardır. Nikelin, insanlar üzerinde bilinen en önemli etkisi nikel alerjisi de denilen deri yangısıdır. Saat ve mücevher gibi nikelden yapılmış eşyalar bu alerjiye neden olur. Uzun süre nikel maruz kalan insanlarda ise, nikelin vücutta birikmesi sonucunda cilt, böbrekler, kalp ve akciğer zarar görür. Nikel rafinasyon işçileri üzerinde yapılan bir çalışmada, mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkate alınması gereken bir konudur (Demir, 2005). Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda nikel bileşiklerinin tümöre yol açtığı tespit edilmiştir (Denkhaus, 2002). Bazı bitki türleri için yararlı bir element olan nikel belli bir doz aşımında (0,18–5 ppm) zehirli olmaktadır (Akçin, 2004).

Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü (IARC), metalik nikel hariç bütün nikel bileşiklerini kanserojen maddeler sınıfında tanımlamıştır. Nikel konsantrasyonu denizin derinliklerinde 0,1–0,05 ppb seviyesindeyken yüzey sularında 15-20 ppb seviyesindedir. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) belirlediği deşarj limiti 30 ppb iken çevre koruma örgütüne göre ise bu değer 5 ppb'dir (Denkhaus, 2002).

## **6.4 Organik Kirlilikler**

Doğal sulardaki organik kirliliklerin en önemli kaynağı arıtılmamış endüstriyel sulardır. Özellikle polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHlar) sürekli çevresel kirleticiler olarak kabul edilmektedir (Zoraida vd., 2007). PAHlar; kömür, petrol ve odunun tamamen yanması, yanlış

depolama, yakıt ve petrolün kullanımı ve odun işleme prosesleri yoluyla çevrede ortaya çıkan 100'den fazla bileşikten oluşan bir gruptur. PAHlar ve bunların oksidasyon ürünleri genellikle iki ya da daha fazla bileşikten oluşan bir karışım halinde bulunmaktadır (Shemer ve Linden, 2006). Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan ve sık karşılaşılan bir diğer önemli kirlilik türü de; aromatik kirliliklerin fenolik türevleridir. Bunlar; toksik ve kanserojen özellikleri nedeniyle deşarj edilmeden önce endüstriyel sulardan arıtılmalıdır (Delval vd., 2006). Fenolik hidrokarbonlar, ilaç, petrokimya ve diğer birçok kimyasal üretim proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Oh vd., 2003).

Çizelge 6.3'de çevrede görülen bazı organik kirleticilerin kaynakları ve insan sağlığına etkileri belirtilmektedir.

Çizelge 6.3 Bazı organik bileşiklerin kaynakları ve zararlı etkileri [4]

Organik madde	İnsan sağlığına etkileri	Kaynakları
Fenol	Deri hasarı, kas zayıflığı, kan ve karaciğer problemleri	Fenolik reçine üretimi ve medikal ürünlerde
4-nitrofenol	Baş ağrısı, bulantı, deri hasarı	İlaç, böcek öldürücü ve boya üretimi
Klorobenzen	Baş ağrısı, kas spazmı, nörolojik	Pestisit, otomobil aksamı üretimi
Hidrazin	Karaciğer, böbrek, merkezi sinir sistemi problemleri	Pestisit, farmasötik ara mamul, tekstil boyaları, roket yakıtı
Anilin	Kandaki hemoglobini düşürür	Boya, tarım, polymer endüstrisinde
Naftalin	Deri, akciğer, nörolojik hasar	Böcek ilacı, organik kimyasal üretimi

#### 6.4.1 Fenol ve özellikleri

Kimyasal formülü  $C_6H_5OH$  olan fenol, fenil halkasına bağlı bir hidroksil grubundan meydana gelmiş aromatik maddedir. Molekül ağırlığı 94,144 g/mol olan fenol tatlımsı katran kokulu renksiz kristaller halindedir.

Fenolün erime noktası, su içeriği ile değişir.  $65,3^{\circ}C$  sıcaklığın üzerinde fenol ve su her oranda birbirine karışabilir. Fenol, etil eter, metil alkol, karbon tetra klorür, asetik asit, gliserol, sıvı kükürt ve benzende çözünür (Kirk othmer, 1982).

Fenoldeki hidroksil grubu fenil grubuna yüksek bir reaktivite kazandırır. Bu nedenle fenol, kuvvetli bazlarla reaksiyona girerek fenoksitler, fenolatlar ve fenatları meydana getirir. Hidroksil gruba göre orta ve para pozisyonlardaki hidrojen atomları birçok bileşiğe karşı yüksek reaktiviteye sahiptir (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Fenolün kimyasal özellikleri; hidroksil grupla aromatik halkanın birbiri üzerine etkileri ile belirlenir. Bu tuzların

birçoğu, özellikle sodyum ve potasyum tuzları suda çözünür ve hepsi karbondioksit ortamında hızla bozunarak fenolü meydana getirir (Kirk Othmer, 1982).

Fenolde mevcut hidroksil grupları kolayca eter veya ester haline getirilebilir. Fenil asetat  $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ , trifenil fosfat  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_4$  ve fenil salisilat  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOC}_6\text{H}_5$  fenolün ticari esterleridir.

Fenolün oksidasyonu ile benzedioller (hidrokinon, resorsinol ve pirokatekol), benzentrioller, difenil türevleri (difenoller veya bisfenoller) ,  $\text{HCO}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , difenilnoksit (dibenzofuran) ve bozunma ürünleri ele geçer. Fenolün çinko tozu katalizörü ile destilasyonu ile benzen, katalitik hidrojenleme ile fenol sikloheksanol elde edilir (KMO, 1980).

Fenolün konsantre veya seyreltik nitrik asitle nitrolanması ile 2,4,6 trinitrofenol elde edilir ki bu da patlayıcı bir madde olan pikrik asittir. Nitrolama esnasında oksidasyon meydana geldiğinden reçine tipi maddeler ve oksalik asit nitrasyon yan ürünleri arasındadır (KMO,1980).

#### **6.4.1.1 Fenolün kullanım alanları ve insan sağlığına etkileri**

Fenol ve fenol türevleri kimya ve imalat endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenol-formaldehit, kömür gazlaştırma, boya, yapıştırıcı, uçak endüstrilerinin atık sularında fenol türevi bileşiklere rastlanmaktadır. Fenollerin pek çoğunun tehlikeli ve zehirli yapısından dolayı çevre koruma dernekleri tarafından denetlenmeleri istenmektedir. Çünkü önlem alınmadığı için veya kaza ile yüzey sularına karışan fenoller yok olmaksızın uzun süre sularda kalabilirler (Hudson vd.,1986).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0.001 mg/L ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0.002 mg/L olarak belirlenmiştir (Lund, 1968).

Fenolün kullanıldığı endüstrilerde ölümler olduğu rapor edilmiştir. Fenol-formaldehit endüstrisinde çalışanların yaklaşık % 20'sinde dermatolojik problemlere rastlanmaktadır. Derinin tahrişi, egzama, solunum organlarının tahrişi sindirim bozukluğu, kanda bozulma, zayıflama, nefrit, kangren ve sarılık fenolün neden olduğu rahatsızlıklardan bazılarıdır (WHO Phenol, 1994). Fenolle temas eden deri yüzeyi el veya ön kol kadar küçük bir yüzey dahi olsa ölümle sonuçlanabilir. Deriyle teması da tehlikeli ve açık yanıklara sebep olur (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Deri üzerine dökülen fenol çözeltisinin absorplanması çok hızlı bir şekilde meydana gelir ve 30 dak. ile birkaç saat içinde bayılma veya ölüme sebebiyet verir

(Sax, 1975).

Şiddetli fenol zehirlenmelerinde, esas etki merkezi sinir sistemi üzerindedir (DPT Aseton ve Fenol Araştırması, 1991). Fenolün göz ile temas etmesi halinde ise gözler bol sıcak su ile yıkanmalıdır. Buna rağmen gözlerde oluşan tahribatın önlenmesi mümkün değildir.

## **6.5 Ağır Metallerin ve Organik Bileşiklerin Sulu Ortamlardan Giderilme Yöntemleri**

### **6.5.1 Ağır metallerin giderilme yöntemleri**

Yaşadığımız çevre ve insan sağlığı için ciddi sorunlar oluşturan ağır metallerin giderimi üzerinde pek çok araştırma yapılmıştır. Amaç ağır metalleri tamamen giderebilmek ya da en azından sulara sınır değerlerin altına düşürebilmektir. Bu amaç pek çok yöntemle sağlanabilmiş olsa bile bu konuda kullanılan teknolojilerin daha da geliştirilmesi gerekmektedir (Dişbudak vd., 2002).

Kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, ters osmoz, iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi arıtma yöntemleri ağır metallerin gideriminde kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntemlerden her birinin uygulamada yararlarının yanında eksikleri de vardır (Shuba vd., 2001).

Ağır metallerin adsorpsiyonunda aktif karbonlar, metal oksitler, silika ve iyon değiştirici reçineler gibi seçici olmayan adsorbanlar kullanılmaktadır. Fakat son zamanlarda üretilen spesifik sorbanlar, adsorpsiyonda en ümit vadeden teknikler olarak tasarlanmıştır. Spesifik adsorbanlar, spesifik yolla metal iyonlarıyla birleşen iyon değiştirici madde yada şelatlama ajanından oluşan bir metal-kompleks ligandan ve alüminyum oksit yada silika olabilen inorganik madde ya da polistiren yada polimetilmetakrilat esaslı polimerden yapılabilen bir taşıyıcı matristen oluşmaktadır. Birkaç istisna dışında sentetik polimerler adsorpsiyon uygulamasında neredeyse tamamen inorganik taşıyıcıların yerini almıştır. Geniş bir bileşim çeşitliliğiyle kolayca üretilebilen ve farklı metal-kompleks ligand içine yerleştirilerek spesifik adsorban olarak kullanılabilen polimer mikroküreler taşıyıcı matrisler olarak dikkat çekmektedirler (Dişbudak vd., 2002).

### **6.5.2 Organik maddelerin giderilme yöntemleri**

Fenol, naftalin ve diğer organiklerin oluşturduğu kirliliklerin gideriminde ozonlama, photo-fenton degradasyon, katalitik yaş oksidasyon, oksidasyon, elektrokimyasal işlem, biyolojik yöntemler, ters osmoz membranlar, pervaporasyon ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır (Delval vd., 2006). Atık sulardan organiklerin uzaklaştırılmasında kullanılan

geleneksel yöntemler arasında biyolojik arıtma en çok uygulanan ve maliyeti az olan bir yöntemdir. Ancak düşük biyolojik bozunurlukları nedeniyle PAHlar, biyolojik arıtmayla kolayca yok edilemez ve çoğu biyolojik prosesi engelleyebilir (Ania vd., 2007).

Adsorpsiyon, organik kirliliklerin uzaklaştırılması için en iyi yöntemdir ve basit tasarımı ve kolay kullanımı nedeniyle atık su arıtılmasına elverişlidir (Delval vd., 2006). Aktif karbonlar büyük yüzey alanı ve gözenek hacmi nedeniyle atık sulardan organik bileşiklerin uzaklaştırılması için adsorban olarak uygulanmaktadır. Bununla birlikte ticari aktif karbonlar kırılabilir özelliği nedeniyle üretim ve rejenerasyonda yüksek maliyet gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Oh vd., 2003). Günümüzde, bentonit, kaolinit, kırık tebeşir, fulvik asit, humik asit, odun, yüzey aktif maddeler, alumina-yüzey aktif maddeler gibi çeşitli adsorban maddeler organik kirliliklerin gideriminde kullanılmaktadır. Bütün bu maddeler avantajlarının yanında bazı dezavantajlara da sahiptirler (Zoraida vd., 2007).

Son 20 yıldır polimerik adsorbanlar kirli sulardan çeşitli organik bileşikleri uzaklaştırmak için aktif karbonlara alternatif olarak kullanılmaktadır (Oh vd., 2003). İlk araştırmalar, polimerlerin bütün organik maddeler için aktif karbondan daha düşük tutma kapasitesine sahip olduklarını göstermiştir. Bununla birlikte polimerik reçineler daha düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin uzaklaştırılmasında daha seçicidirler. Polimerik reçinelerin geniş yüzey alanı ve gözenekliliği, bazı organik maddeleri seçici olarak uzaklaştırabilmesi, yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlar. Aktif karbonun rejenerasyonu yüksek sıcaklıkta yapılıyor iken, polimerik reçinenin rejenerasyonu, sadece bir çözücü ile sağlanır (Gusler vd., 1993).

Polimerik adsorbanlar başta düşük yüzey alanı dolayısıyla çoğu organik bileşik için aktif karbondan daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduklarından organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında daha yüksek yüzey alanı sağlamak için hiper çaprazbağlı polimer tanecikler geliştirildi. Bu polimerik adsorban tipinin elde edilmesiyle birlikte adsorpsiyon uygulamalarında kullanım alanı daha da genişlemiştir. (Oh vd., 2003).

## **6.6 Adsorpsiyon İle Nikel ve Fenol Giderimi Konusunda Yapılmış Olan Çalışmalar**

Adsorpsiyon sulu ortamlardan ağır metaller ve organiklerin gideriminde en fazla tercih edilen yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon ile nikel ve fenol giderimi konularında şimdiye kadar yapılmış sayısız çalışma bulunmaktadır (Rengaraj vd.,2002; Keane, 1998; Ku ve Lee,2000).

Adsorpsiyon yöntemiyle nikel ve fenol giderimi üzerine yapılmış çalışmalar, polimerik reçineler ve diğer adsorbanlar ile giderim olmak üzere iki farklı grupta değerlendirilebilir.

### 6.6.1 Polimerik reçineler ile nikel giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Bakır, demir, nikel, vanadyum vb. 25 çeşit metal iyonunun tiyosiyanat ortamında zayıf bazik bir anyon değiştirici reçineyle giderimi Firitz ve Kaminski (1971) tarafından çalışılmıştır. Alınan sonuçlar, yapılan ayırma işlemlerinin hızlı olduğunu ve kolay şartlarda gerçekleştirilebildiğini göstermiştir.

Suzuki ve arkadaşlarının (1981), metal kaplama proses atık sularında bulunan nikel ve rodyumun geri dönüşümü üzerine yaptığı çalışmalarda hidrojen formundaki iyon değiştirici bir reçine metal gideriminde kullanılmıştır. Bu metal iyonlarının özellikle rodyumun 1N HCl ile kolayca rejenere edilebildiği görülmüştür. Böylece rejenere çözelti kaplama banyosuna geri beslenebilmektedir.

Barnes ve arkadaşları (1983), Poly [*N*-(ditiyocarboksilat)-iminioeten] den oluşan bir kolon sisteminde nikel, kobalt, demir, platin, bakır, çinko, kadmiyum gibi ağır metallerin giderimi üzerine çalışmışlardır. Kesikli operasyonlarda sağlanan yüksek metal giderimi, kolon operasyonlarında da sürdürülebilmektedir. 0,5 kadar düşük pH değerlerinde yapılan çalışmalarda, asit HCl olduğu sürece kolona zarar vermediği ve nitrik ve sülfirik asitin polimere zarar vermeden pH 3,5’de kullanılabilirdiği saptanmıştır. Kolon; demir, kobalt, çinko hariç bütün metal iyonları için siyanür çözeltisiyle rejenere edilebilmiş; disodyum etilendiamintetraasetat ise bu üç iyon için rejenerasyonda kullanılmıştır.

Rosato ve arkadaşları (1984), Dow iyon değiştirme reçinesi XFS 4195 ile asidik kobalt sülfat çözeltisinden nikelin seçimli giderimi üzerine yaptıkları çalışmalarda, tercih edilen çalışma parametreleri araştırılmış ve giderim süresince sıcaklık, akış hızı, beslemedeki nikel konsantrasyonunun etkisi ve rejenerasyonda kullanılan asit konsantrasyonunun etkisi üzerine değerlendirmeler yapılmıştır.

Tai ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, hiper çaprazbağlı maronet polimeri (MN-600) ve bir aktif karbonun (A1100) nikel, bakır ve çinko üzerindeki adsorpsiyon kabiliyeti karşılaştırılmıştır. Bu sorbanların kimyasal ve fiziksel özellikleri ile sorpsiyon kabiliyetleri arasındaki ilişkiler açıklanmıştır. Yapılan mini kolon deneylerinde pH 4,7’de A1100 ün metal sorpsiyon kapasitesinin MN-600 den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sorbanların metal sorpsiyon kapasitesi şu sırayla artmıştır: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II). Aktif karbon, iyon değiştirme mekanizmasının yanında yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel gruplarla metallerin kompleks oluşturması yoluyla da metal giderimi yapabilmektedir. Bu nedenle sorpsiyon etkinliği MN-600’den daha yüksektir. MN-600 için, 0,1 M HCl ile yapılan

rejenerasyonun etkinliği %100 iken aktif karbon için %90'dır. Ayrıca MN-600 polimer metal sorplama kapasitesinde önemli bir düşüş olmadan 5 kez tekrar kullanılabilmiştir.

Perret ve arkadaşları (2000), sulu çözeltilerden Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının poli(akrilik asit) (PAA) ile kompleks oluşturarak giderimi üzerine çalışmışlardır. Farklı pH'larda metal iyonlarıyla kompleks oluşturma isteği araştırılmıştır. Sonuçlar aynı şartlarda bakır ve nikel kullanılarak elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. PAA'in metal iyonu bağlama etkinliği sırasıyla Ni(II) < Cd(II) < Cu(II) < Pb(II) şeklinde bulunmuştur. Sonuç olarak PAA'in bakır ve kurşuna karşı daha seçici olduğu belirlenmiştir.

Koene ve Janssen (2001) tarafından yapılan bir çalışmada elektrodializ destekli iyon değiştirme metodu kullanılarak sulu çözeltilerden nikel giderimi incelenmiştir. Nikel gideriminde bu yöntemin elektrodializden daha etkili olduğu gözlenmiştir. Burada bir nikel sülfat çözeltisi içindeki bir katyon değiştirici, nikel iyonlarını adsorplarken; serbest nikel ve sülfat iyonları da sırasıyla katot ve anoda hareket ederek giderim gerçekleştirilmiştir.

Say ve arkadaşlarının (2002) yaptığı bir çalışmada, üzerine polietilenimin (PEI) yerleştirilen poli(p-klorometilstiren) (PCMS) taneciklerin nikel adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Oldukça hızlı gerçekleşen adsorpsiyon prosesinde 90 dakikada % 90 adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve pH 6'da 78,2 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır. Şelatlama tanecikleri HNO<sub>3</sub> ile kolayca rejenere edilmiştir.

Kobalt, krom ve nikelin, IRN77 katyon değiştirici reçine ile sulu çözeltilerden adsorpsiyonu karşılaştırmalı olarak Rengaraj ve arkadaşları (2002) tarafından incelenmiş ve adsorban miktarı, çözelti pH'sı ve etkileşim süresi gibi deneysel şartlar değiştirilerek metal iyonlarının giderim yüzdesi belirlenmiştir. Optimum şartlarda % 95'ten daha fazla giderim sağlanmıştır. Bu katyon değiştiricinin sulardan ve nükleer güç tesis soğutma sularından kobalt, krom ve nikelin giderimi için etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Elshazly ve Konsowa (2003), kuvvetli katyon değiştirici bir reçinenin (Bayer) kesikli karıştırmalı bir tank reaktörde atık sulardan nikel giderimi üzerine etkisini araştırmıştır. Nikel giderim kapasitesi % 88,5 olduğu saptanmış ve bu yöntemin umut vadeden bir teknik olduğu görülmüştür.

Nastasovic ve arkadaşlarının (2003) yaptığı çalışmada farklı gözenekliliğe sahip makrogözenekli EGDM ile çaprazbağlı poli(glisidil metakrilat) sentezlenmiş ve pendant epoksi gruplarının halka açma reaksiyonu yoluyla etilen daimin (EDA) ile modifiye edilmiştir. Örnekler cıva porozimetrisi, FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz ile

karakterize edilmiştir. Cu(II) iyonlarının tek başlarına buldukları çözeltilerden modifiye kopolimerlerin sorpsiyon hızı belirlenmiş ve 30 dakikada en yüksek kapasiteye ulaşılmıştır. Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) ve Pt(II) iyonlarına karşılık polimer taneciklerin seçiciliği karşılaştırmalı şartlarda belirlenmiştir. Poli(GMA-EGDMA), Pt(II) iyonuna karşı pH 2,1'de yüksek seçicilik göstermiş, pH 5,5'de ise poli(GMA-EGDMA)'nin sorpsiyon kapasitesi Cu(II) > Co(II) > Pt(IV)  $\approx$  Ni(II) > Pb(II) sırasına göre azaldığı gözlenmiştir. Sülfirik asitle rejenere edilen kopolimerin çok kez sorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde kullanılabileceği görülmüştür.

Mendes ve Martins (2005) tarafından yapılan bir çalışmada ise iminodiasetik asit grupları içeren bir iyon değiştirme şelatlama reçinesi olan Amberlite IRC-748 ile Brezilya kırmızı kil nikel filizinin yüksek basınç asit süzütüsünden nikelin seçici olarak giderimi araştırılmıştır. Bu çalışma ile geçiş metallerinin seçiciliğinin bir makroretiküler reçine matrisine bağlı bulunan iminodiasetik asit fonksiyonelliğiyle başarılabilirdiği gösterilmiştir. Yapılan kolon deneylerinde daha yüksek pH değerlerinde iyon değiştirici performansının arttığı ve daha yüksek nikel giderim kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür. Aynı pH'daki çözeltiler karşılaştırıldığında, çözeltideki düşük nikel konsantrasyonunun, nikel ve diğer metal iyonları arasındaki rekabetten dolayı reçinenin nikel seçiciliğini düşürmesi beklenmiştir. pH 4'te nikelin düşük konsantrasyonlarında bile bu reçine nikel seçicilik göstermiştir. 4'ten büyük pH'larda Amberlite IRC-748 için metal iyonları arasındaki seçicilik sırası Cu(II)  $\gg$  Ni (II)  $\gg$  Co (II) > Fe(III) > Al (III) > Mn (II) > Mg (II) şeklinde bulunmuştur.

Jouad ve arkadaşları (2005), sulu çözeltilerden Ni, Cu, Zn, Pb, Cd iyonlarının polidifenilamin reçine ile adsorpsiyonu üzerinde çalışmıştır. Optimum sorpsiyon şartları belirlenmiştir. Buna göre, metal iyonu giderimi için uygun pH, Ni için 4-6, Cu ve Pb için 6, Zn ve Cd için 5 olduğu bulunmuştur. Bu durum, reçinenin amino gruplarıyla metal iyonları arasında oluşan kompleksin kararlılığıyla açıklanmaktadır. Sorpsiyon kapasitesi Ni > Zn > Cd > Cu > Pb sırasıyla azalmıştır. Sorpsiyon kapasiteleri diğer geleneksel şelatlama polimerleriyle (Amberlite XAD, XAD-4) karşılaştırılmış ve Ni (II) adsorplama kapasitesi literatürde verilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur. İkili çözeltilerle yapılan seçici sorpsiyon çalışmalarında reçinenin nikel karşı daha yüksek etkinlik gösterdiği görülmüştür.

### 6.6.2 Diğer adsorbanlar ile nikel giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Maranon ve Sastre (1991) tarafından yapılan bir çalışmada, elma suyu ve şarabı üretiminden çıkan tarımsal atıkların çözeltilerden ağır metal katyonlarını gidermede kullanılması üzerine çalışılmıştır. Bu biyokütle katyon değiştirici asidik gruplar içerdiğinden metal iyonlarını iyon değiştirme yoluyla tutabildiği görülmüştür.

Leinonen ve arkadaşları (1994), metal kaplama operasyonlarından çıkan atıklarda bulunan nikel ve çinkonun gideriminde organik ve inorganik iyon değiştirici reçinelerin giderim kapasitelerini karşılaştırmışlardır. En iyi performansı sodyum titanat ve oksin bağlanmış bir aktif karbonun gösterdiği ve kesikli operasyonlarda bu iyon değiştiricilerin giderim kapasitesinin %99,9 olduğu ve 5'ten büyük pH larda daha yüksek olduğu saptanmıştır. Kolon deneylerinde ise, nikel için en etkili iyon değiştiricinin sodyum titanat bağlı aktif karbon ve çinko için bir aminofosfonat reçine olan Duolite ES 467 olduğu bulunmuştur.

Wong ve Fung'un (1997) çalışmasına göre, magnetit üzerine yerleştirilen *Enterobacter* sp.4-2 bakterisi, nikel adsorpsiyonunda denenmiş ve alınan sonuçlara göre, nikel gideriminde hücrelerin en uygun şartları, alkali pH'larda 37 °C'den yüksek sıcaklıkta ve 30 dakikadan daha yüksek alıkonma süresinde sağlanmıştır. 25 °C'de ve 10 dk. alıkonma süresinde %50-90 nikel giderimi başarılmıştır. Bu şekilde hazırlanan hücreler tarafından adsorbe edilmiş nikelin geri dönüşümü, Ni-hücre-magnetit kompleksi sitrik asitle yıkanarak sağlanmıştır.

Zhao ve Duncan'ın (1997) yaptığı bir çalışmaya göre botanik bahçelerinde gübre olarak kullanılan *Azolla* biyokütle ile nikel giderimi kesikli ve kolon deneyleriyle incelenmiştir. Kesikli yöntemle pH 6,5'de maksimum nikel giderimi 43,4 mg/g bulunmuş ve ayrıca nikelin desorpsiyonu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ya da HCl ile sağlanmış, 5 döngü giderim etkinliğinin verdiği sonuçlara göre *Azolla* biyosorban olarak nikel içerikli atıksuların arıtılmasında tekrar tekrar kullanılabilirdiği gözlenmiştir.

Keane (1998) tarafından yapılan bir çalışmada katı lityum, sodyum, potasyum, rubidyum ve sezyum içeren Y zeolit ile iyon değiştirme yoluyla sulu çözeltilerden nikel ve bakır giderimi karşılaştırmalı ve karşılaştırmaz şartlarda çalışılmıştır. Bakırın gideriminin nikelden çok daha iyi olduğu bulunmuştur.

Vengris ve arkadaşlarının (2000) yaptığı bir çalışmada, doğal kil ve HCl ile modifiye edilmiş kil üzerinde Ni(II), Cu(II), Zn(II) gibi bazı ağır metallerin giderimi çalışılmıştır. Kesikli ve kolon metodu ile yapılan sorpsiyon çalışmalarında modifiyeli kilin sorpsiyon kapasitesinin büyük olduğu gözlenmiştir. pH 5'te çalışılan kesikli yöntemle göre giderim sırası, Cu(II) >

Ni(II) > Zn(II) olduğu gözlenmiş, kolon metodunda ise giderim sırası Ni(II) > Zn(II) > Cu(II) olarak bulunmuştur. Killerin granül aktif karbona göre giderim etkinliğini Marquez ve arkadaşları (2003) incelemiş, iki tip kil ile gerçekleştirdikleri nikel giderim çalışmalarına göre, killerin giderim etkinliği genellikle aynı ve granül aktif karbonunkinden daha büyük olduğu gözlenmiştir. Killerin spesifik yüzey alanı granül aktif karbondan daha düşük olmasına rağmen yüksek katyon değiştirme kapasitesi ve yüzeylerinde negatif yüklere sahip olması killerin gelecek vadeden maddeler olmasına katkıda bulunan özellikleri olmuştur.

Doğal adsorban olarak mısır koçanı, etkinliğini arttırmak için modifiye edildikten sonra kadmiyum, bakır, kurşun, nikel, çinko iyonlarının tek başlarına buldukları ya da karışımlarının bulunduğu çözeltilerden gideriminde Vaughan ve arkadaşları (2001) tarafından denenmiştir. Sonuçlar, Amberlite IRC-718, Amberlite 200, Duolit GT-73, karboksimetilselüloz (CMC) ticari reçineleriyle karşılaştırılmış ve modifiye mısır koçanının kadmiyum, bakır, nikel, çinko için Duolit GT-73 ile aynı adsorpsiyon etkinliğine sahip olduğu, nikel ve çinko için ise CMC'den daha iyi adsorpsiyon gösterdiği belirlenmiştir. Modifiye örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri Amberlite IRC-718, Amberlite 200, Duolit GT-73 ticari reçinelerinki ile karşılaştırılmış ve ticari reçinelerinki daha yüksek bulunmuştur. Sonuç olarak modifiye mısır koçanlarının bütün ticari katyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon özelliklerine en azından eşdeğer özellikte oldukları bulunmuştur.

Kim ve arkadaşlarının (2002) yaptığı bir çalışmada ise aktifleşmiş çamurun metal bağlama etkisi ve belli miktarlarda *Nocardia amarae* hücreler içeren aktifleşmiş çamurun metal bağlama kapasitesi üzerinde *Nocardia amarae*'nin etkisi araştırılmıştır. Kesikli gerçekleştirilen çalışmalarda saf *N.amarae* kültürleri üzerinde nikel, bakır ve kadmiyum sorpsiyonu aktifleşmiş çamurunkinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. *Nocardia amarae*'nin aktifleşmiş çamurdan daha yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle daha yüksek metal sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Aktif çamura karıştırılan *Nocardia amarae* aktif çamurun sorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

Papadopoulos ve arkadaşlarının (2003) yaptığı çalışmada bir metal endüstrisinden çıkan atıksudan Klinoptilolit denilen doğal bir zeolit ile iyon değiştirme ve çöktürme proseslerinin kombinasyonu ile nikel giderimi denenmiştir. İyon değiştirme uygulaması tek başına uygulandığında nikel giderimi %74,8 bulunurken, Çöktürme ile iyon değiştirme prosesleri kombine halde kullanıldığında nikel konsantrasyonlarında %94,2-%98,3 düzeyinde düşüş gözlenmiştir.

Ngomsik ve arkadaşlarının (2006) çalışmasına göre kahverengi deniz yosunundan çıkarılan doğal bir polisakkarit olan aljinat, magnetit ( $Fe_3O_4$ ) ile reaksiyona girerek manyetik aljinat mikrokapsüller elde edilmiş ve sulu çözeltilerden nikelin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. 8 saat içinde maksimum %70 sorpsiyon kapasitesine ulaşılmış, pH artışıyla nikel giderimi de artmış ve pH 8'de 0,42mmol/g ile maksimum giderim kapasitesi elde edilmiştir. Manyetik mikrokapsüller, manyetik ayırma kullanılarak atıksulardan ağır metallerin gideriminde etkili olan biosorbanların geliştirilmesi için uygundur.

Fiol ve arkadaşlarının (2006) yaptığı bir çalışmada zeytin çekirdeği Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları için biosorban olarak kullanılması araştırılmıştır. Maksimum metal sorpsiyonu pH 5,5–6 civarında bulunmuştur. Bakır, kurşun ve kadmiyum için sorpsiyon prosesinde iyon değiştirmeye ek olarak adsorpsiyon-kompleksleme olması gerekirken, nikel sorpsiyonu için iyon değiştirme en önemli mekanizmadır.

Shukla ve arkadaşlarının (2006) çalışmasına göre, talaş üzerinde nikel iyonu giderimini etkileyen en önemli parametrelerin, başlangıçtaki metal iyonu konsantrasyonu, adsorban miktarı ve çözelti pH'ı olduğu ve talaş üzerinde en yüksek metal adsorpsiyon hızının pH 2-5 arasında olduğu gözlenmiştir.

Argun (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, doğal bir zeolit çeşidi olan klinoptilolit ile nikel çözeltilerinin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Farklı adsorban miktarları, etkileşim süreleri ve farklı pH'larda yapılan çalışmalarda pH 7'de 45 dakika süre ile yapılan Ni(II) iyonları adsorpsiyonunun %93,4 ile en yüksek verime ulaştığı gözlenmiştir.

Garg ve arkadaşları (2007) tarafından nikelin optimum giderim şartlarını belirlemek amacıyla kesikli olarak yürütülen bir çalışmada adsorban olarak şeker kamışı küspesi kullanıldı. Adsorban miktarı, pH ve karıştırma hızının adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelendiğinde 50 mg/L bir nikel çözeltisinden nikelin maksimum giderimi için optimum değerler, 150g/ml adsorban miktarı, pH 7,52 ve karıştırma hızı 150 rpm olduğu bulunmuştur.

### **6.6.3 Polimerik reçineler ile fenol giderimi üzerine yapılan çalışmalar**

Kawabata ve arkadaşlarının (1981) yaptığı bir çalışmada çapraz bağlı poly(4-vinylpyridine) üzerinde fenol ve karboksilik asitin adsorpsiyonu, çeşitli polimerik adsorbanlarla karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çeşitli polimerik adsorbanlar üzerinde fenolün adsorpsiyon entalpileri belirlenmiş ve çapraz bağlı poly(4-vinylpyridine) üzerindeki entalpinin, fonksiyonel grubu olmayan gözenekli pS-DVB'in entalpisine yakın, ticari zayıf

baz anyon değiştirici reçine üzerinde olandan daha küçük olduğu bulunmuştur. aprazbağlı poly(4-vinylpyridine) ile bu organikler üzerindeki hidrofobik etkileşim ve asit-baz etkileşimlerinin adsorpsiyonda önemli bir faktör olduğu görölmüştür.

Obayashi ve arkadaşları (1985), akroleinin vinil polimerizasyon ürünü fenol adsorpsiyonunda kullanılmış ve polimer içindeki %30–50 oranında akroleinin iyi bir fenol adsorpsiyonu sağladığını ve böylece özellikle endüstriyel atık sulardan düşük konsantrasyondaki fenölün uzaklaştırılmasına olanak sağlayabileceğini göstermiştir.

Anyon değiştirici reçine ile p-nitrofenol ve p-klorofenölün adsorpsiyonu, Huang ve Cho (1988) tarafından çalışılmıştır. Fonksiyonel grubu olmayan pS-DVB'den oluşan Amberlite XAD–4 reçine ile sulu çözeltiden fenollerin farklı koşullarda adsorplanması ise Ku ve Lee (2000) tarafından incelenmiştir. 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol gibi fenol türevi bileşikler, bu reçineyle asidik şartlarda etkili şekilde giderilmiştir. Alkali ortamda ve çözeltinin sıcaklığı arttıķça XAD–4 reçine ile fenol gideriminin azaldığı görölmüş, ayrıca fenolik bileşiklerin benzen halkaları üzerindeki fonksiyonel gruplarının adsorpsiyonda önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich modellerin her ikisine de uyduğu belirlenmiştir.

Denizli ve arkadaşlarının (2001) yaptığı bir çalışmada, alkali blue 6B takılmış polim(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) mikroküreleri sulu çözeltilerden fenol ve nitrofenollerin gideriminde kullanılmış, 20 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı gözlenmiştir. Etkinlik sırası fenol > 4-nitrofenol > 2-nitrofenol > 2,4-dinitrofenol şeklinde bulunmuştur. Alkali blue 6B taşıyan mikrokürelere adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir düşüş olmaksızın 5 kereden fazla tekrar kullanılabilir.

Cibacron Blue F3GA ile bağlanmış PHEMA-EGDMA (Denizli vd., 2001) ve  $\beta$ -cyclodextrin ile modifiye edilmiş PHEMA-EGDMA (Abay vd., 2005) mikroküreleri üzerinde fenol türevi bileşiklerin tutulması incelenmiştir. Yüksek adsorpsiyon hızı sağlanmış ve pH artışıyla fenollerin adsorplanma miktarının azaldığı gözlenmiştir.

Fenolik bileşiklerin giderimi üzerine yapılan başka bir çalışmada (Oh vd., 2003) Friedel-Crafts modifikasyonu ile hazırlanan yüksek çapraz bağlı polivinilbenzilklorür-divinilbenzen kopolimer taneciklerin, ticari stirenik adsorbanlara göre daha yüksek bulunan adsorpsiyon hızı ve kapasiteleri incelenmiştir.

Pan ve arkadaşları (2004) sulu çözeltiden fenol bileşiklerin adsorpsiyonu çalışmasını, makro gözenekli polimerik adsorban olan MCH–111'den türetilmiş CHA–111 ve zayıf anyon

değiştirici ND-900 ile gerçekleştirmiştir. Deneysel sonuçlara göre MCH-111 ve ND-900 ile fenol adsorpsiyonunda polimerik matristeki amino fonksiyonel grupların önemli rol oynadığı, ve polimerik matris üzerindeki amino grupları ile fenol molekülleri arasında hidrojen bağının olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon davranışı yarı-ampirik Freundlich izoterm ile yorumlanmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasına uygunluğunu Polanyi adsorpsiyon potansiyel teorisine dayanmış enerji yayılma modeli ile açıklamışlardır.

#### 6.6.4 Diğer adsorbanlar ile fenol giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Yonge ve arkadaşlarının (1985), granül aktif karbon ile pH 7'de yaptığı deneylerde dengeye 10 günde ulaşılmıştır. Granül aktif karbon ile yapılan çalışmalar sonucunda farklı giriş konsantrasyonlarının izoterm elde edilmesinde önemli bir etkiye sahip olmadığı bulunmuştur.

Knetting ve arkadaşları (1986), fenoller ve klorlu fenolik bileşiklerin granül aktif karbon adsorpsiyonuna ilişkin karşılaştırmalı bir çalışma yapmışlardır. Fenollerin giriş konsantrasyonu 100 mg/l alınarak yapılan çalışma pH 4,8-5,6 arasında yürütülmüştür. Sulardaki fenoller için karbonun adsorpsiyon kapasitesi  $pK_a$  ( $pK_a = 9,99$ ) değerine yakın pH'larda maksimuma ulaşmakta ve  $pK_a$  değerinin üzerinde ise hızla düşmektedir. Bu araştırmada kullanılan fenoliklerin granül aktif karbon tarafından adsorplanma sırası şöyledir: 2,4,6-triklorofenol > 2,4-diklorofenol > 2-klorofenol > 3-krezol > fenol. Granül aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 135 mg fenol/g granül aktif karbon olarak tespit edilmiştir.

Srivasta ve arkadaşları (1987), gübre fabrikalarından çıkan atık çamuru önce hidrojen peroksit ile okside ettikten sonra 200<sup>0</sup>C'ye ısıtmış ve ürünü soğuduktan sonra buhar, hava ve azot atmosferinde aktifleştirerek aktif karbon üreterek adsorpsiyon karakteristikleri ve özelliklerini araştırmışlardır. Adsorpsiyon çalışmaları için, sürekli karıştırmalı bir reaktörde pH 2, 4 ve 10'da 12 saat sürekli karıştırma yapılarak sistemin dengeye ulaşması beklenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalarında düşük konsantrasyonlarda ve pH'ın 5'ten küçük olduğu durumlarda dinitrofenol adsorpsiyonunun çok iyi gerçekleştiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin 128 mg/g olduğunu saptamışlardır.

Vidic ve arkadaşları (1991), granül aktif karbon ile fenollerin adsorpsiyonunda moleküler oksijenin etkisini fenol çözeltisinin pH'sı 0,01 M fosfat tampon çözeltisi ile 7'ye ayarlayarak çalışmışlardır. Deneyler sonucunda pek çok fenol bileşiği için, moleküler oksijenin varlığının, granül aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinde oksitleyici koşullar altında bileşenin granül aktif karbon yüzeyinde adsorplanması ve istenen maddenin polimerize olmasından dolayı artışa neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Cooney ve Xi (1994), tampon çözelti ile pH'sı 2, 7 ve 12'ye ayarlanmış fenol çözeltilerinden toz halindeki aktif karbon ile adsorpsiyonunu dengeye ulaştığı 40 gün süreyle incelemiştir.

Yener ve Aksu (1997), granül aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur kullanarak fenol, o-klorofenol ve p-klorofenolün sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemiş ve ortam pH'sının, başlangıç derişiminin ve bağılı grupların adsorpsiyon hızı ve verimliliği üzerine etkilerini araştırmıştır. Adsorpsiyonun matematiksel tanımlanmasında Freundlich ve Lagmuir adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Aktif karbon için maksimum adsorpsiyonun elde edildiği başlangıç pH değerleri, fenol, o-klorofenol ve p-klorofenol için sırasıyla pH 8, pH 1, pH 6 olduğu, kurutulmuş aktif çamur için her üç maddede pH 1 değerinde en yüksek adsorpsiyon hızlarının elde edildiği, pH 4 civarında hızların düştüğü ve pH'nın daha da artışıyla adsorpsiyon hızlarının tekrar arttığı görülmüştür. Ayrıca, o-klorofenol ve p-klorofenolün başlangıç derişimi arttıkça, dengede adsorplanan kirletici miktarlarının arttığı, buna karşılık verim değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Freundlich ve Lagmuir adsorpsiyon izotermi karşılaştırıldığında her üç kirleticinin kurutulmuş aktif çamur ve aktif karbona adsorpsiyonlarının, Freundlich adsorpsiyon modeline daha çok uyduğu görülmüştür. Aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur karşılaştırıldığında, aktif karbonun her üç kirleticiyi de kurutulmuş aktif çamurdan daha yüksek kapasiteyle adsorpladığı gözlenmiştir.

Rengaraj ve arkadaşlarının (2001) yaptığı çalışmada kauçuk (RSSC) ve tarımsal atıkların yan ürünlerinden üretilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltiden fenolün giderimi incelenmiştir. Kauçuktan elde edilmiş aktif karbon ile fenol giderimi kesikli ve kolon çalışmalarıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon eşitliğinin derecesi çözeltinin pH'sı, adsorban miktarı ve temas süresinin fonksiyonu olarak saptanmıştır. Adsorpsiyon kapasite eşitliği doğrusal Freundlich izoterm kullanılarak elde edilmiştir. Ticari aktif karbonla karşılaştırılmalı kolon çalışmalarında kauçuktan elde edilmiş aktif karbonun ticari aktif karbona kıyasla 2,25 kat daha verimli olduğu gözlenmiştir.

Asheh ve arkadaşları (2002) tarafından bentonit kullanılarak sulu çözeltiden fenol giderimi çalışmaları yapılmıştır. Na-bentonit fırında 850 °C' de fiziksel işleme tabi tutulmuştur. Doğal bentonit < sikloheksan ile işlenmiş bentonit < termal işlenmiş bentonit < CTAB bentonit < Al-Bentonit < CTAB/Al-Bentonit sırasıyla fenol giderimi artmıştır. Çözeltinin konsantrasyonu veya başlangıç pH'nın artmasıyla çözeltiden fenol giderimi artmaktadır. Bu çalışmada sıcaklık artmasıyla bentonit ile fenolün giderimi azaldığı görülmüştür. Deneysel sonuçlarına göre Freundlich izoterm modeline çok iyi uyduğu gözlenmiştir.

Roostaei ve arkadaşları (2003) tarafından silika jel, HiSiv 3000, aktif alümina, aktif karbon, Fitrasorb-400 ve HiSiv 1000 adsorban kullanarak sudan fenol giderimi için adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirilmiş, deneysel verilerin bu izoterm modellerine çok iyi uyduğu gözlenmiştir. Kinetik deney sonuçlarına göre adsorbanlar arasında HiSiv 1000'in adsorpsiyon hızı en yüksek olduğu görülmektedir. Deneylerde tanecik boyutunun değişimiyle HiSiv 1000'in kapasitesinde değişim olmadığı ancak tanecik boyutunun artmasıyla adsorpsiyon hızının azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için 25, 40 ve 55 °C'de çalışılmıştır ve sıcaklık artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. HiSiv 1000'in termal rejenerasyonu 360 °C'de gerçekleştirilmiş ve HiSiv 1000'in adsorpsiyon kapasitesi 14 rejenerasyon devri boyunca değişmemiştir.

Su ve arkadaşları (2004) tarafından sulu çözeltideki fenolün farklı gözenek yapılı ve yüzey özellikli gözenekli karbonlara adsorpsiyonu incelenmiştir. Karbon numunelerini yapıları ve yüzey özelliklerini N<sub>2</sub> adsorpsiyonu, su buhar adsorpsiyonu, X-ışın foto elektron spektrometre (XPS), ve termogravimetrik analizi (TGA) kullanarak karakterize etmişlerdir. Azot ortamda termal işlemin karbon yüzeyindeki oksijen içeren grupları gidererek fenolün adsorpsiyon davranışını değiştirdiği gözlenmiştir. Termal işlemden sonra gözenekli karbonlara fenolün adsorpsiyonu gözle görülür derecede artmıştır.

İpek (2004) ters ozmos ile fenol giderme kapasitesi üzerine geleneksel ön işleme olan filtrasyon ve granüler aktif karbonun etkisini incelemiştir. pH 4-9 aralığında yapılan iki deney serisinin birinde fenol içeren su numunesi sadece ters ozmos membrandan geçirilmiş ve diğerinde numune ters ozmos membrandan geçirilmeden önce filtre ve ticari aktif karbondan geçirilmiştir. Sonuç olarak en iyi ters ozmos fenol giderimi ön işleme ticari aktif karbon olan deneyde elde edilmiştir. Ters ozmos ile fenol konsantrasyonu 0,25 mg/l'e kadar düşürülmüştür.

Laszlo (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, aktif karbon temelli poli(etilenteraftalat) tan hazırlanan mikrogözenekli karbonlar, sulu çözeltilerden fenol ve anilin gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin ve etkileşim parametresinin pH'a bağımlılığı anilin gideriminde daha yüksek iken maksimum giderim kapasitesinin fenol gideriminde daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Namane ve arkadaşları (2005) tarafından granüler aktif karbon kullanılarak çeşitli fenol bileşikleri, asit ve baz boyaların adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır ve ticari aktif karbon ile

karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada granüler aktif karbon kahve tortusunun kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmıştır. Üretilen ve ticari granüler aktif karbonlara fenollerin ve boyaların (asit ve baz) adsorpsiyon izotermi kesikli çalışma ile saptanmıştır. Deneysel sonuçların Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin her ikisine de uyduğu gözlenmiştir.

Ahmaruzzaman ve arkadaşları (2005)  $H_3PO_4$  ile işlenmiş kömür ve kömür atıklarını kullanarak atık sulardan fenol giderilmesini araştırmışlardır. Bu çalışmada 1000 ppm'lik fenol konsantrasyonlu atık sular ile kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Diğer düşük maliyetli adsorbanlar olan petrol kömürü, kömür cürufu ve pirinç kabuk çarı da kullanılmıştır. pH, etkileşim zamanı ve sıcaklık gibi sistem değişkenlerin etkileri araştırılmıştır. Tüm fenol-adsorban sistemlerine Freundlich, Langmuir ve Redlich–Peterson adsorpsiyon modellerinin uygunluğu incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre bütün fenol-adsorban sistemlerine Redlich–Peterson sisteminin uyduğu görülmüştür.

Srivastava ve arkadaşları (2005) tarafından zengin uçucu küllü karbon (BFA), ticari aktif karbon (ACC) ve laboratuarda üretilmiş aktif karbon (ACL) kullanılarak fenol giderimi çalışmaları yapılmıştır. Kesikli deneyler, fenol giderilmesinde farklı deneysel parametrelerin (başlangıç pH, etkileşim zamanı, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu) etkisini değerlendirmek için yapılmıştır. Adsorpsiyon izoterm ve adsorpsiyon üzerine sıcaklık etkilerini incelemek için başlangıç konsantrasyonu 75 – 300 mg/l arasında değişmiştir. Fenolü gidermek için optimum koşullar  $pH \approx 6,5$ , adsorban miktarı  $\approx 10$  g/l ve denge zamanı  $\approx 5$  h olarak saptanmıştır. Tüm fenol-adsorban sistemlere Freundlich, Langmuir, Temkin, Toth Radke–Prausnitz ve Redlich–Peterson adsorpsiyon modellerin uygunluğu incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre bütün fenol-adsorban sistemlere Redlich–Peterson sisteminin uyduğu görülmüştür.

Denizli ve arkadaşları (2005) Pleurotus sajor caju mantarı kullanarak sulu çözeltilerden fenollerin (fenol, o-klorofenol, p-klorofenol ve 2,4,6-triklorofenol) giderimi çalışmaları yapmışlardır. Fenol ve klorofenollerin biosorpsiyonu 4 saatte dengeye ulaşmıştır. Pleurotus sajor caju üzerine fenol ve klorofenollerin maksimum adsorpsiyonu fenol için 0,95 mmol/g, o-klorofenol için 1,24 mmol/g, p-klorofenol için 1,47 mmol/g ve 2,4,6-triklorofenol için 1,89 mmol/g'dır. Etkinlikleri sırasıyla: 2,4,6-triklorofenol > p-klorofenol > o-klorofenol > fenol olarak bulunmuştur. Fenol ve klorofenollerin Pleurotus sajor caju üzerine bağlanmasının pH'ya bağlı olduğu ve pH'nın artmasıyla fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür.

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 7.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

\* Metil metakrilat ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ ) Acros Organics

Kullanılmadan önce içerisindeki inhibitörün uzaklaştırılması amacıyla %0,5'lik NaOH ile ve daha sonra pH'ı 6,5–7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkamadan dolayı içinde kalan su, susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılarak giderilmiş ve kullanılmıştır.

\* Etilen glikol dimetakrilat ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ ) Merck

Kullanılmadan önce içerisindeki inhibitörün uzaklaştırılması amacıyla % 5'lik KOH ile ve daha sonra pH'ı 6,5–7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkamadan dolayı içinde kalan su, susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılarak giderilmiş ve kullanılmıştır.

\* Nişasta ( $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-$ )<sub>n</sub> Merck

\* Polivinil alkol (PVA) ( $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ )<sub>n</sub> Merck

\* NaOH, Merck

\* KOH, Merck

\*  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , susuz, Riedel-de Haen

\* Toluen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) Riedel-de Haen

\* Sikloheksan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) Riedel-de Haen

\* Benzoilperoksit (BPO) ( $-\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4-$ )<sub>n</sub> Merck

\* Aseton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) Teknik

\*  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Merck

\* Fenol, J.T Baker

\* Cam reaktör (1L, 5 boyunlu)

\* Geri soğutucu (Bullu)

\* Termometre

\* Azot tüpü

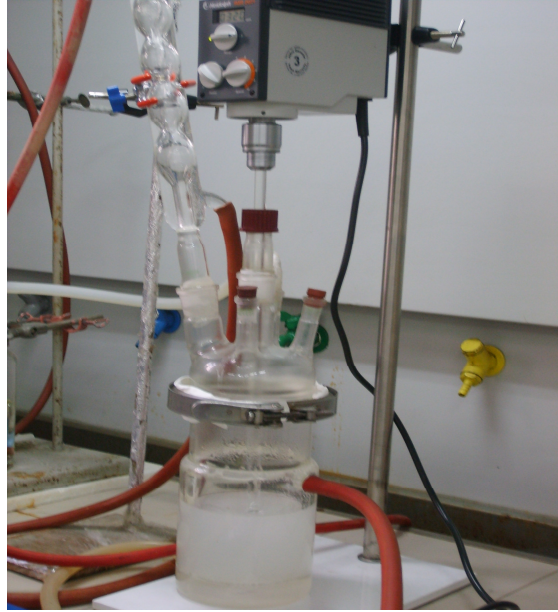
- \* Sokslet cihazı
- \* Elekler
- \* Mekanik karıştırıcı, Heidolph
- \* Su banyosu, PolyScience
- \* Isıtıcı manto, Barnstead Electrothermal
- \* Hassas terazi, Mettler Toledo
- \* Vakum etüvü, Binder
- \* FTIR cihazı, Spectrum Pelkin Elmer
- \* Taramalı elektron mikroskobu, JOEL 5410LV
- \* Çalkalayıcı, Yamato MK 200D
- \* UV spektrofotometre, analytic jena Specord 40

## 7.2 MMA-EGDM Kopolimeri Süspansiyon Polimerizasyonu

Polimerizasyon denemeleri, mekanik karıştırıcı, termometre, inert gaz girişi ve geri soğutucuyla donatılmış 1litrelik 5 boyunlu bir cam reaktörde gerçekleştirildi. Deney düzeneği kurulduktan sonra ortamda bulunabilecek oksijenin polimerizasyonu engelleyici etkisini önlemek amacıyla reaksiyon ortamından 30 dakika süreyle azot gazı geçirilerek inert bir atmosfer sağlandı ve polimerizasyon süresince azot gazı geçirilmeye devam edildi.

Reaksiyon ortamına önce destile su, stabilizör olarak kullanılan PVA ve nişasta çözeltisi konularak sürekli karıştırma ile su banyosunun sıcaklığının 80 °C'ye gelmesi beklendi. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 80 °C'ye ulaştığında, monomer ve çözücülerden oluşan organik faz, içinde çözülmüş başlatıcı ile birlikte reaktöre beslendi. Monomer olarak metil metakrilat (MMA), çapraz bağlayıcı monomer olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDM), başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) ve çözücü olarak toluen ve sikloheksandan kullanıldı. Monomer ve çözücü kaybı geri soğutucu kullanılarak engellendi. Polimerizasyon boyunca 360 devir/dakika hızla sürekli karıştırma yapıldı. 4 saatlik reaksiyon sonunda MMA-EGDM kopolimer tanecikleri elde edildi.

Şekil 7.1'de polimerizasyon sistemi deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 7.1 Polimerizasyon sistemi deney düzeneği

### 7.3 Polimerizasyon Sonrasında Yapılan İşlemler

#### 7.3.1 Yıkama

Elde edilen polimer tanecikleri, reaksiyon çözeltisinden süzildükten sonra üzerlerinde kalmış olabilecek stabilizör gibi kirlilik yapıcı maddeleri uzaklaştırmak amacıyla saf su ile yıkandı.

#### 7.3.2 Ekstraksiyon

Polimer taneciklerin içinde kalan monomer ve çözücülerini uzaklaştırmak amacıyla tanecikler aseton kullanılarak sokslet cihazında 24 saat ekstrakte edildi.

#### 7.3.3 Kurutma

Polimer tanecikleri 60 °C'deki vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutuldu.

#### 7.3.4 Elek analizi

Ekstrakte edilen polimer taneciklerinin elek analizi yapılarak tanecik boyutları ve tanecik büyüklük dağılımları belirlendi. Karakterizasyon ve giderim çalışmalarında 0,25–0,78 mm büyüklüğündeki tanecikler kullanıldı.

#### 7.3.5 Görünür (bulk) yoğunluk belirlenmesi

Polimer tanecikleri çap/yükseklik oranı 1/10 olan bir mezüre 1 cm<sup>3</sup> konularak taneciklerin ağırlığı belirlendi ve  $d=m/v$  formülü ile görünür yoğunluk hesaplandı.

#### 7.3.6 Şişme tayinleri

Polimer taneciklerin toluende şişme tayinleri ağırlıkça ve hacimce olmak üzere iki farklı şekilde yapıldı.

##### 7.3.6.1 Ağırlıkça şişme tayini

Belirli bir  $m_1$  ağırlığındaki polimer tanecikleri bir mezüre konularak 10 ml toluen içinde kopolimer taneciklerin şişmesi durana kadar bekletildi. Daha sonra tanecikler süzgeç kağıdı ile kurularak son ağırlıkları,  $m_2$  belirlendi. Ağırlıkça şişme yüzdesi, denklem 7.1'den yararlanılarak hesaplandı.

$$\text{Ağırlıkça şişme yüzdesi} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (7.1)$$

Ağırlıkça şişme oranı  $q_w$  ile gösterildi ve denklem 7.2'deki formül yardımıyla hesaplandı.

$$q_w = \frac{\text{şişmiş ağırlık}}{\text{kuru ağırlık}} \quad (7.2)$$

### 7.3.6.2 Hacimce şişme tayini

Belirli bir  $V_1$  hacmindeki polimer tanecikleri bir mezüre konularak 10 ml toluen içinde kopolimer taneciklerin şişmesi durana kadar bekletildi ve ulaştıkları son hacim,  $V_2$  okundu. Hacimce şişme yüzdesi, denklem 7.3'den yararlanılarak hesaplandı.

$$\text{Hacimce şişme yüzdesi} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (7.3)$$

Hacimce şişme oranı  $q_v$  ile gösterildi ve denklem 7.4'deki formül yardımıyla hesaplandı.

$$q_v = \frac{\text{şişmiş hacim}}{\text{kuru hacim}} \quad (7.4)$$

### 7.3.7 FT-IR analizi

Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi yönteminde infrared ışınları moleküllerin titreşim hareketleri tarafından absorplanır. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır (Gündüz, 2002).

Polimer taneciklerin FT-IR analizi ile yapısı belirlendi. FT-IR spektroskopisinden elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik haline dönüştürüldü. Ölçüm için KBr içine yaklaşık %1 oranında polimer örneği konularak peletler hazırlandı ve  $450-4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında verdikleri pikler ile yapılarındaki fonksiyonel gruplar belirlendi.

### 7.3.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleme

Polimer taneciklerin yüzey oluşum şekilleri SEM cihazı ile 15kV'de görüntülenen resimlerle belirlendi.

#### 7.4 Polimerizasyon Denemeleri

Kopolimer tanecikler, çapraz bağlayıcı içeriği toplam monomer miktarının ağırlıkça % 20'si ve % 15'i olmak üzere iki farklı bileşimde ve toluen/sikloheksan çözücü sisteminde, çözücü oranları çeşitlendirilerek sentezlendi.

Tüm polimerizasyon deneylerinde polimerizasyon ortamı 200 ml saf su, su miktarının ağırlıkça % 0,1'i kadar PVA, % 0.15'i kadar nişastadan oluşmuştur. Monomer sistemi çözücü sistemi ile ağırlıkça 1/1 oranında kullanılmıştır. Başlatıcı miktarı, toplam monomer miktarının ağırlıkça %1'i kadar kullanılmıştır. Tüm polimerizasyon denemeleri 80 °C'de, 360 devir/dakika karıştırma hızı ile ve 4 saatte gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.1 ve 7.2'de iki farklı çapraz bağlayıcı bileşimiyle sentezlenen kopolimerler ve kodları görülmektedir.

Çizelge 7.1 % 80 MMA - % 20 EGDM kopolimerleri

	Polimer kodu	T100-20	T80-20	T60-20	T40-20	T20-20	T0-20
Çözücü bileşimi	Toluen % ağırlıkça	100	80	60	40	20	Yok
	Sikloheksan % ağırlıkça	Yok	20	40	60	80	100

Çizelge 7.2 % 85 MMA - % 15 EGDM kopolimerleri

	Polimer kodu	T100-15	T80-15	T60-15	T40-15	T20-15	T0-15
Çözücü bileşimi	Toluen % ağırlıkça	100	80	60	40	20	Yok
	Sikloheksan % ağırlıkça	Yok	20	40	60	80	100

## 7.5 Adsorpsiyon Deneyleri

### 7.5.1 Nikel adsorpsiyon deneylerinin yürütülmesi

Ni(II) iyonlarının T100-20, T80-20, T60-20, T0-20, T100-15, T60-15 ve T0-15 polimer numuneleri üzerine adsorpsiyonu, belli bir pH ve adsorban miktarı değişkeni esas alınarak incelenmiştir.

Çalışmada, başlangıç çözeltisinin nikel derişimi,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak 10 ppm olacak şekilde hazırlanmıştır. Çalışma pH'ı 8 olarak seçilmiştir. 10 ppm'lik başlangıç çözeltisinin pH'ı kontrol edilmiş ve 0,1N NaOH ve 0,1N HCl çözeltileri kullanılarak çözelti pH'ı 8'e ayarlanmıştır. Bütün denemelerde adsorban miktarları sırasıyla 0,01 g, 0,03 g, 0,05 g, 0,08 g ve 0,1 g olacak şekilde hazırlanan erlenlerin her birine başlangıç çözeltisinden 100'er ml ilave edilip orbital çalkalayıcıda 130 rpm sabit karıştırma hızında çalkalanmıştır. Numunelerin 24 saatte bir pH'ları kontrol edilerek pH 8'de sabit tutulmuştur. 15 gün sonunda sabit pH'a ulaştıktan sonra süzülüp nikel konsantrasyonları UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

#### 7.5.1.1 Nikel analizi

Bir polimer numunesi için Ni analiz çözeltileri, biri referans, biri başlangıç çözeltisi ve geri kalanı farklı adsorban miktarları kullanılarak elde edilmiş çözelti numuneleri olmak üzere 7 adet 100 mL'lik balon jojede hazırlanmıştır. Numunelerin her birinden 10'ar mL alınmış ve üzerlerine sırasıyla 25 mL 1N HCl, 5 mL bromlu su, 10 mL  $\text{NH}_3$ , 20 mL dimetilglioksim çözeltisi (0,1 g dimetilglioksim alkolde çözülerek 100 mL'ye tamamlanmıştır.) ve 20 mL teknik alkol konularak geri kalan hacim saf suyla tamamlanmıştır. Referans çözeltisi, nikel içeren çözelti konulmadan hazırlanmıştır (APHA, 1989).

Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan çözeltilerin UV spektrofotometrede 445 nm'de 1 mL'lik kuvarz küvetlere konularak nikel konsantrasyonları ölçülmüştür.

### 7.5.2 Fenol adsorpsiyon deneylerinin yürütülmesi

Fenolün hazırlanan polimerik adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu belli bir pH ve adsorban miktarı değişkeni esas alınarak incelenmiştir.

Çalışmada, 25 ppm fenol başlangıç çözeltisi hazırlanmış ve çalışma pH'ı 6,5 seçilmiştir. Başlangıç çözeltisini pH'ı kontrol edilmiş ve 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanılarak çözelti pH'ı 6,5'e ayarlanmıştır. Bütün denemelerde adsorban miktarları sırasıyla

0,01 g, 0,03 g, 0,05 g, 0,08 g ve 0,1 g olacak şekilde hazırlanan erlenlerin her birine başlangıç çözeltilisinden 100'er mL ilave edilip orbital çalkalayıcıda 130 rpm sabit karıştırma hızında çalkalanmıştır. Numunelerin 24 saatte bir pH'ı kontrol edilmiş ve 3 gün sonunda sabit pH'da numuneler süzülerek kalan fenol konsantrasyonları UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

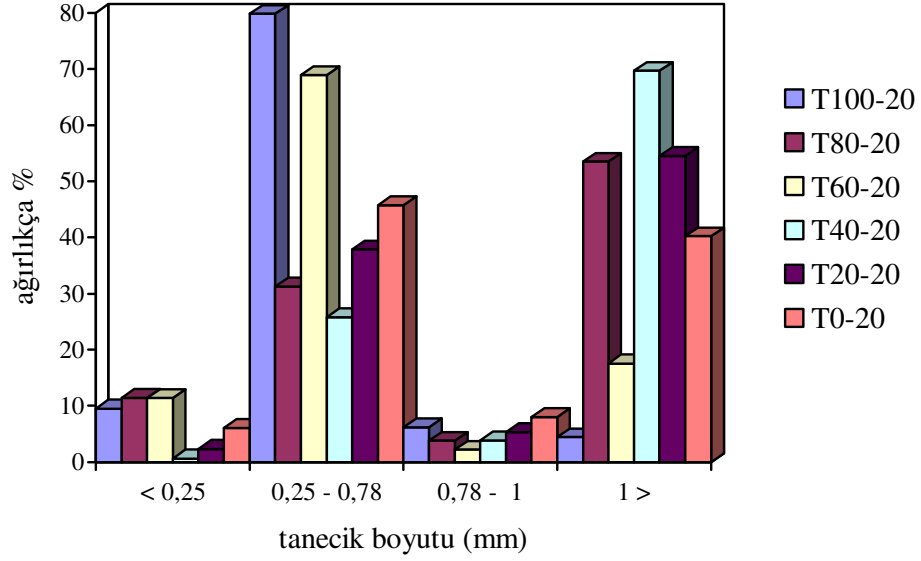
#### **7.5.2.1 Fenol analizi**

Fenol analizi UV spektrofotometre kullanılarak numunelerin doğrudan 1 mL'lik kuvars küvetlerde 270 nm'de okunmasıyla gerçekleştirilmiştir (Su vd., 2004).

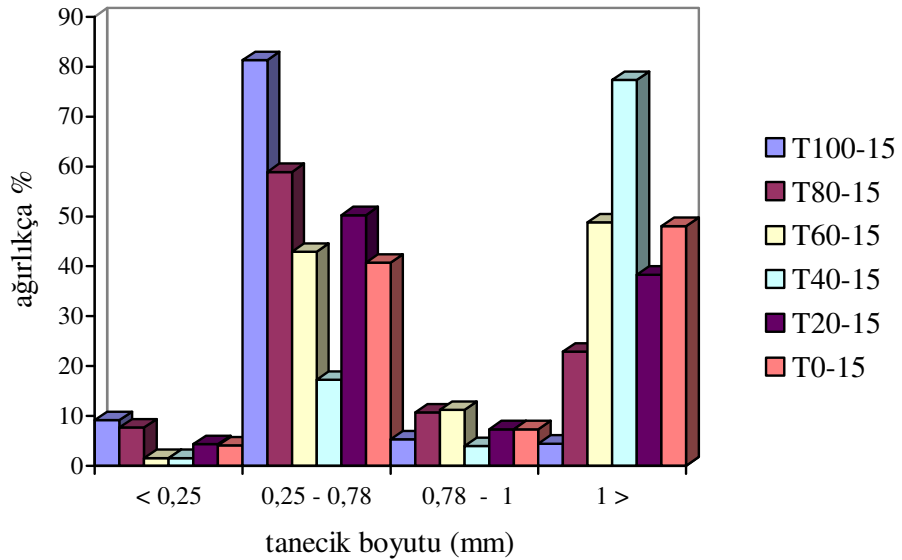
## 8. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

### 8.1 Kopolimer Taneciklerin Tanecik Boyut Dağılımları

Kopolimer taneciklerin tanecik boyut dağılımları Şekil 8.1 ve Şekil 8.2’de verilmektedir.



Şekil 8.1 % 20 çapraz bağlı kopolimerlerin tanecik boyut dağılımı



Şekil 8.2 % 15 çapraz bağlı kopolimerlerin tanecik boyut dağılımı

Şekil 8.1 ve 8.2’den de görüldüğü gibi kopolimer taneciklerinde düzgün bir tanecik boyut dağılımı elde edilmiştir. Kopolimerlerin boyutlarının çoğunlukla 0,25–0,78 mm arasında olduğu gözlenmiştir. Yapılan karakterizasyon, Ni(II) iyonu ve fenol giderim denemelerinde 0,25–0,78 mm büyüklüğündeki tanecikler kullanılmıştır.

## 8.2 Polimer Taneciklerin Görünür Yoğunlukları ve Şişme Oranları

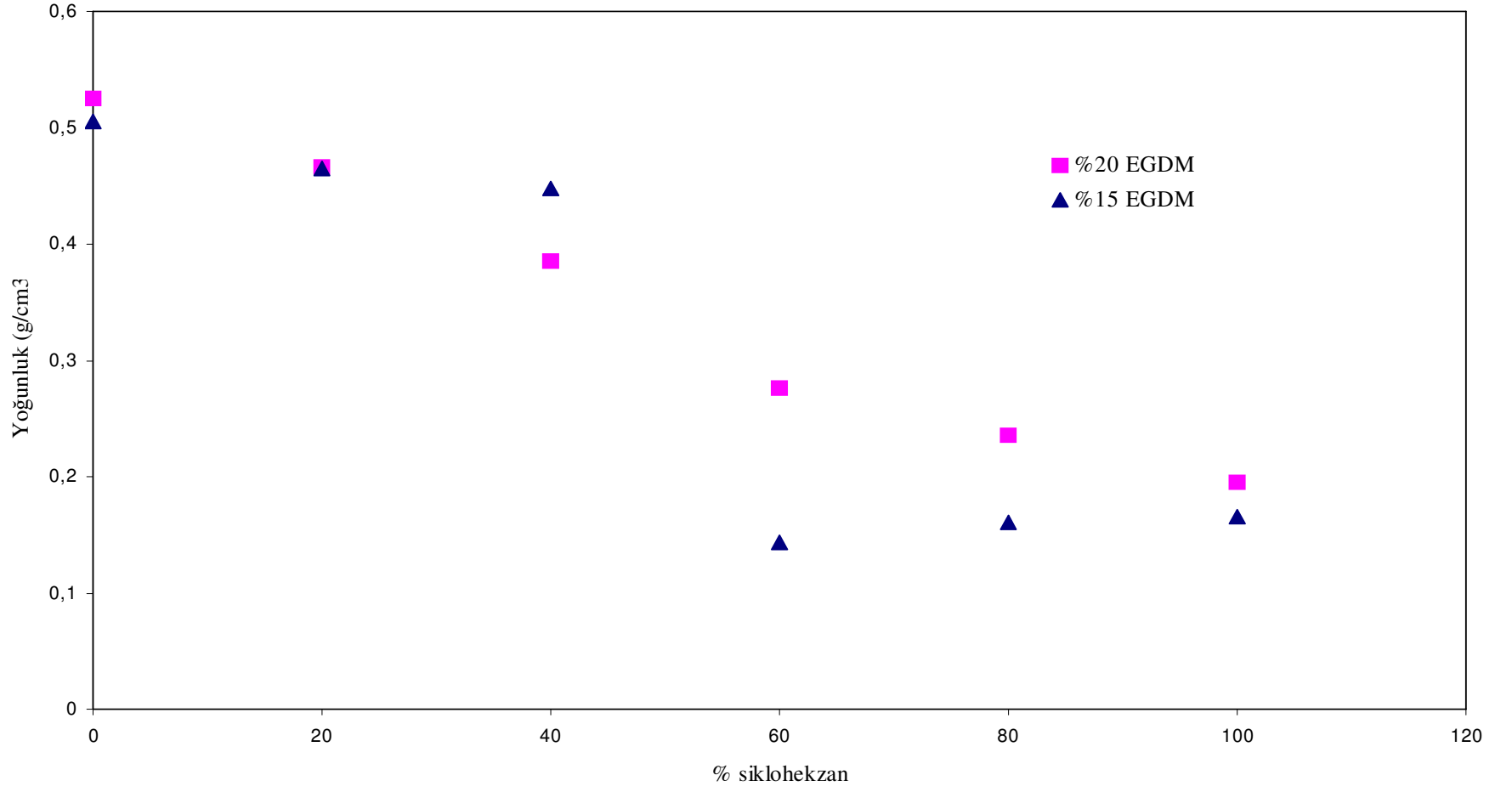
Kopolimer taneciklerin görünür yoğunlukları, toluen içinde ağırlıkça ve hacimce şişme oranları Çizelge 8.1’de verilmektedir.

Çizelge 8.1 Kopolimer taneciklerinin görünür yoğunlukları, ağırlıkça ve hacimce şişme oranları

Kopolimer Örneği	d (g/cm <sup>3</sup> )	q <sub>w</sub>	q <sub>v</sub>
T100-20	0.5252	1.371	1.8
T80-20	0.4660	1.600	2.0
T60-20	0.3854	1.731	1.7
T40-20	0.2758	1.798	1.5
T20-20	0.2361	1.944	1.3
T0-20	0.1946	1.965	1.1
T100-15	0.5056	1.269	2.1
T80-15	0.4647	1.595	2.3
T60-15	0.4480	1.814	2.2
T40-15	0.1438	1.648	1.5
T20-15	0.1605	2.180	1.4
T0-15	0.1661	2.273	1.3

Yoğunluk analizlerinden alınan sonuçlara göre, kopolimer üretimi esnasında çözücü oranlarını değiştirmenin kopolimerin yoğunluğunu etkilediği gözlenmiştir. Toluene/sikloheksan çözücü çiftinin oranlarına bağlı olarak elde edilen kopolimerlerin yoğunluk değişimi Şekil 8.3’de verilmektedir. Buna göre, çözücü bileşiminde toluen miktarı azalıp sikloheksan miktarı arttıkça kopolimerlerin yoğunlukları azalmaktadır. Buna bağlı olarak toluenden sikloheksana gidildikçe kopolimerlerin gözeneklilikleri artmaktadır.

Kopolimerin bileşimindeki EGDM oranına bağlı olarak benzer çözücü bileşimindeki taneciklerin yoğunluk değişimine bakıldığında, EGDM miktarı arttıkça tanecik yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir. EGDM miktarındaki artış kopolimerin gözenekliliğini azaltmaktadır.

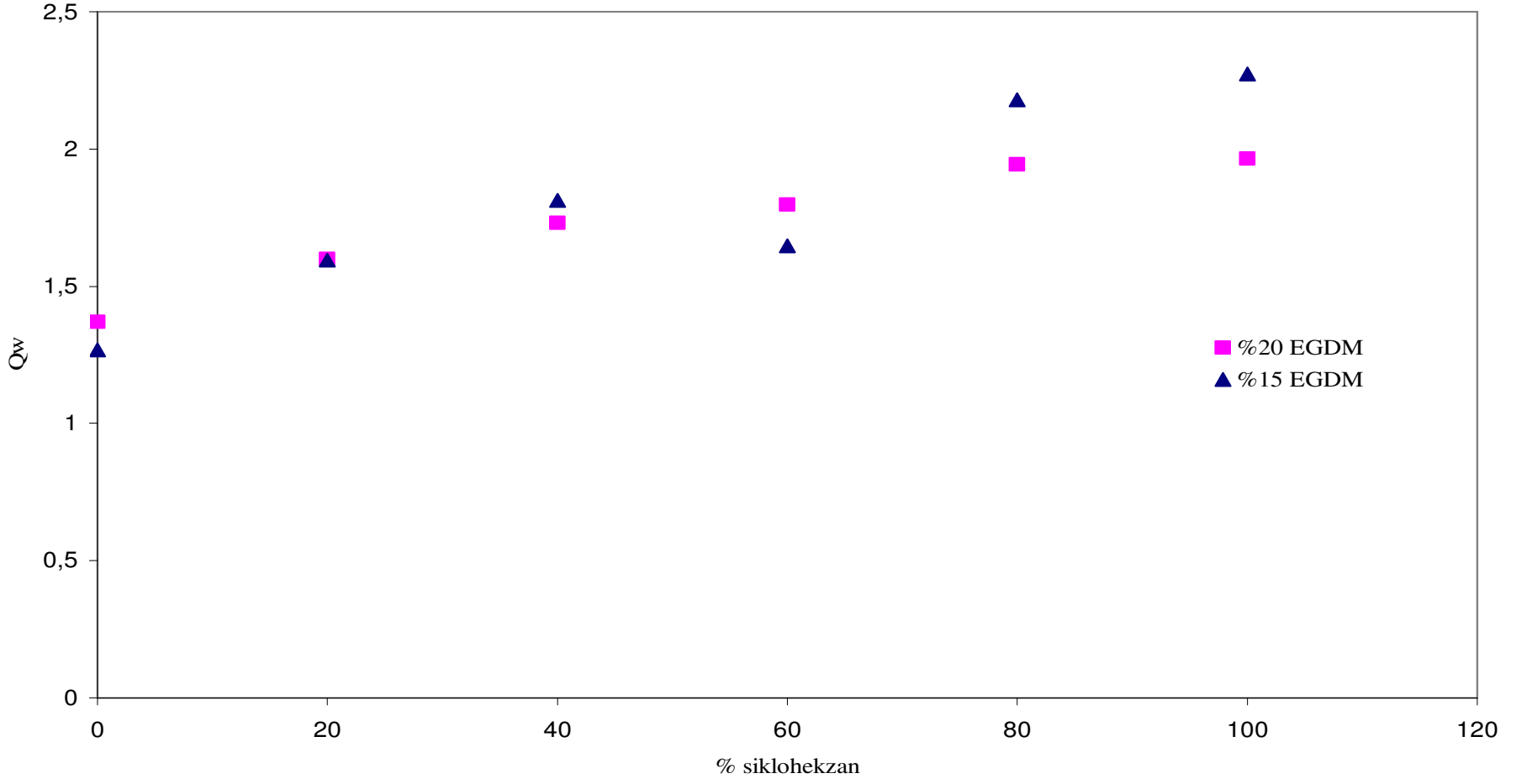


Şekil 8.3 % 20 ve % 15 EGDM içeren kopolimerlerin sikloheksan oranları ile yoğunluklarının değişimi

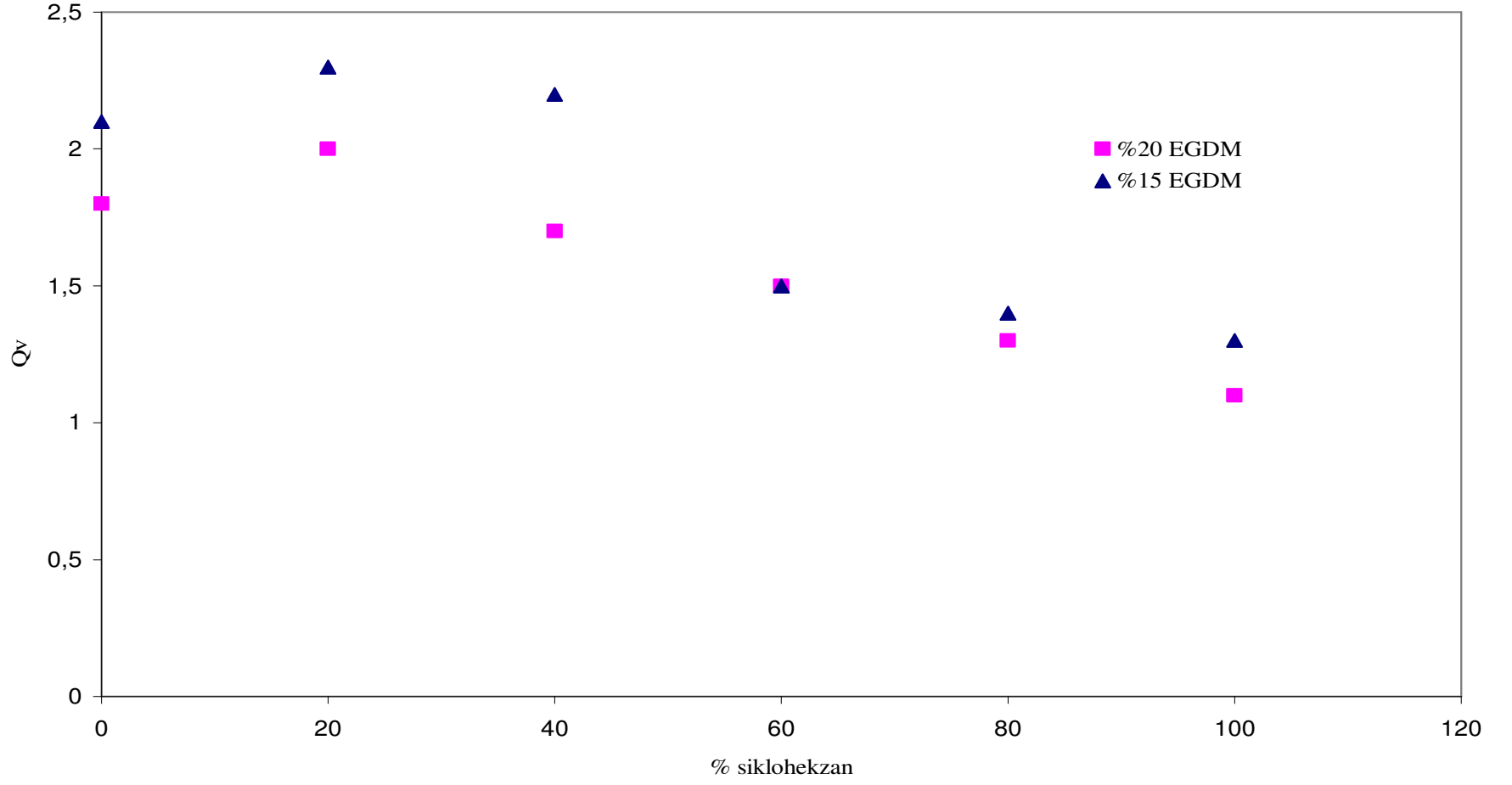
Yapılan ağırlıkça şişme denemelerinden toluen/sikloheksan oranı azaldıkça gözeneklilik miktarının artışına bağlı olarak ağırlıkça şişme oranlarının artması beklenmektedir. Bu öngörüğü doğrulayan deney sonuçları Şekil 8.4'de gösterilmektedir. Bazı deney sonuçlarında görülen az miktardaki sapsmalar, toluen ortamından çıkarılan kopolimerlerin tartımdan önce kurutma kağıdı üzerinde kurutulması esnasında tanecik yüzeyindeki gözeneklerde yerleşmiş olan toluenin kurutma kağıdı tarafından emilmesinden kaynaklandığı düşünölmüştür.

Ağırlıkça şişme oranlarının EGDM miktarı arttıkça azalması beklenmektedir. Analiz sonuçlarında sapsmalar olmasına karşın özellikle %80 ve %100 sikloheksan oranı ile hazırlanan kopolimerlerde EGDM miktarının artışı ile  $q_w$  değerlerindeki azalma açıkça görölmektedir.

Kopolimer taneciklerin çözücü oranına ve EGDM miktarına bağlı olarak belirlenen hacimce şişme oranları Şekil 8.5'de verilmektedir. Hacimce şişme oranları sikloheksan miktarı arttıkça azalmakta ve gözenek boyutu büyümektedir. Bu büyüyen gözenek boyutu nedeniyle yüzey hacmi azalmaktadır. Azalan hacim dolayısıyla da gözeneklerdeki çözücünün yüzeyle teması azaldığından itme gücü zayıflamakta ve kopolimer tanecikler nispeten hacimce daha az şişmektedir.

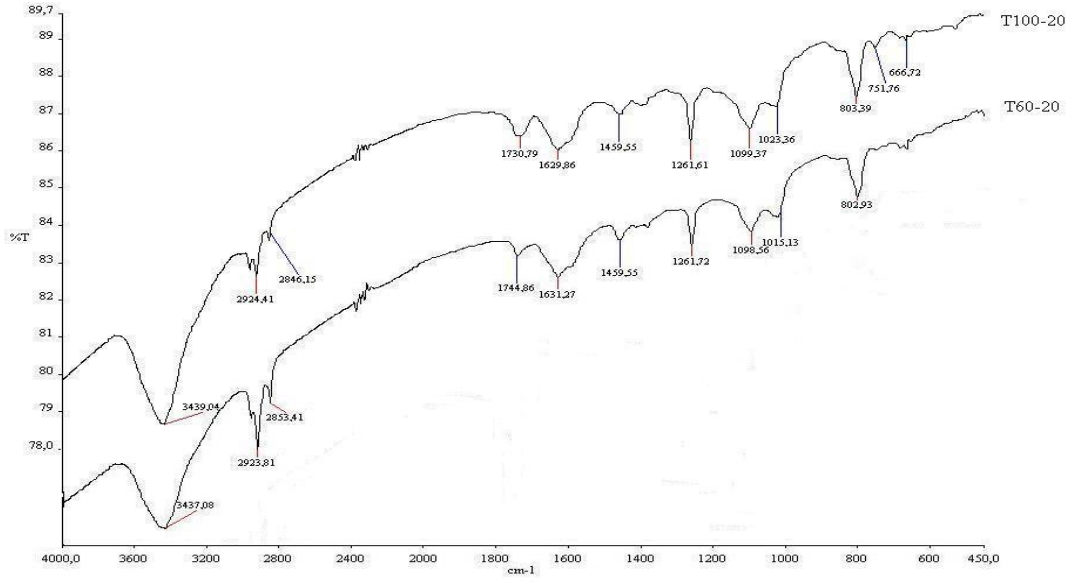


Şekil 8.4 % 20ve % 15 EGDM içeren kopolimerlerin sikloheksan oranları ile ağırlıkça şişme oranlarının değişimi

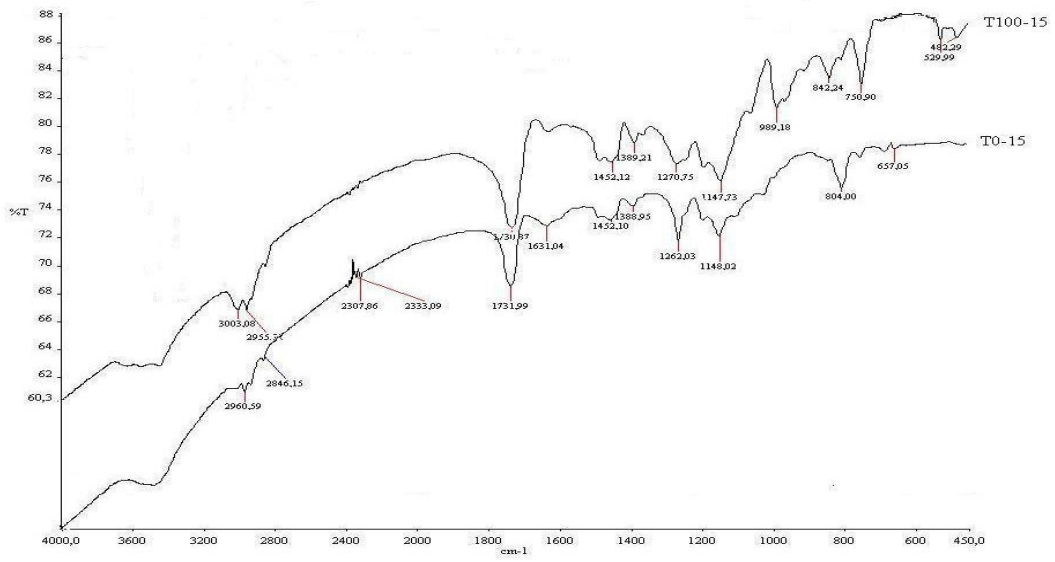


Şekil 8.5 % 15 ve % 20 EGDM içeren kopolimerlerin sikloheksan oranları ile hacimce şişme oranlarının değişimi

### 8.3 FT-IR



Şekil 8.6 T100-20 ve T60-20 kopolimerlerinin FT-IR grafikleri

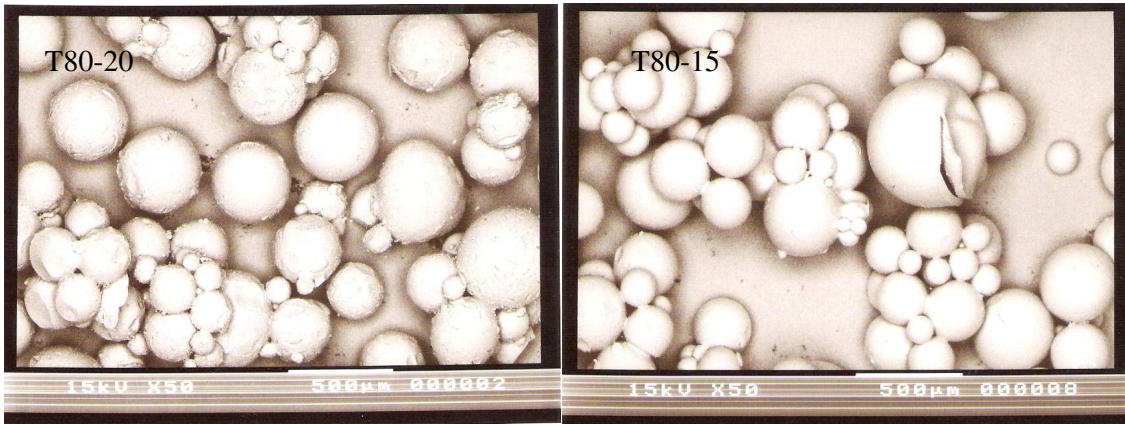


Şekil 8.7 T100-15 ve T0-15 kopolimerlerinin FT-IR grafikleri

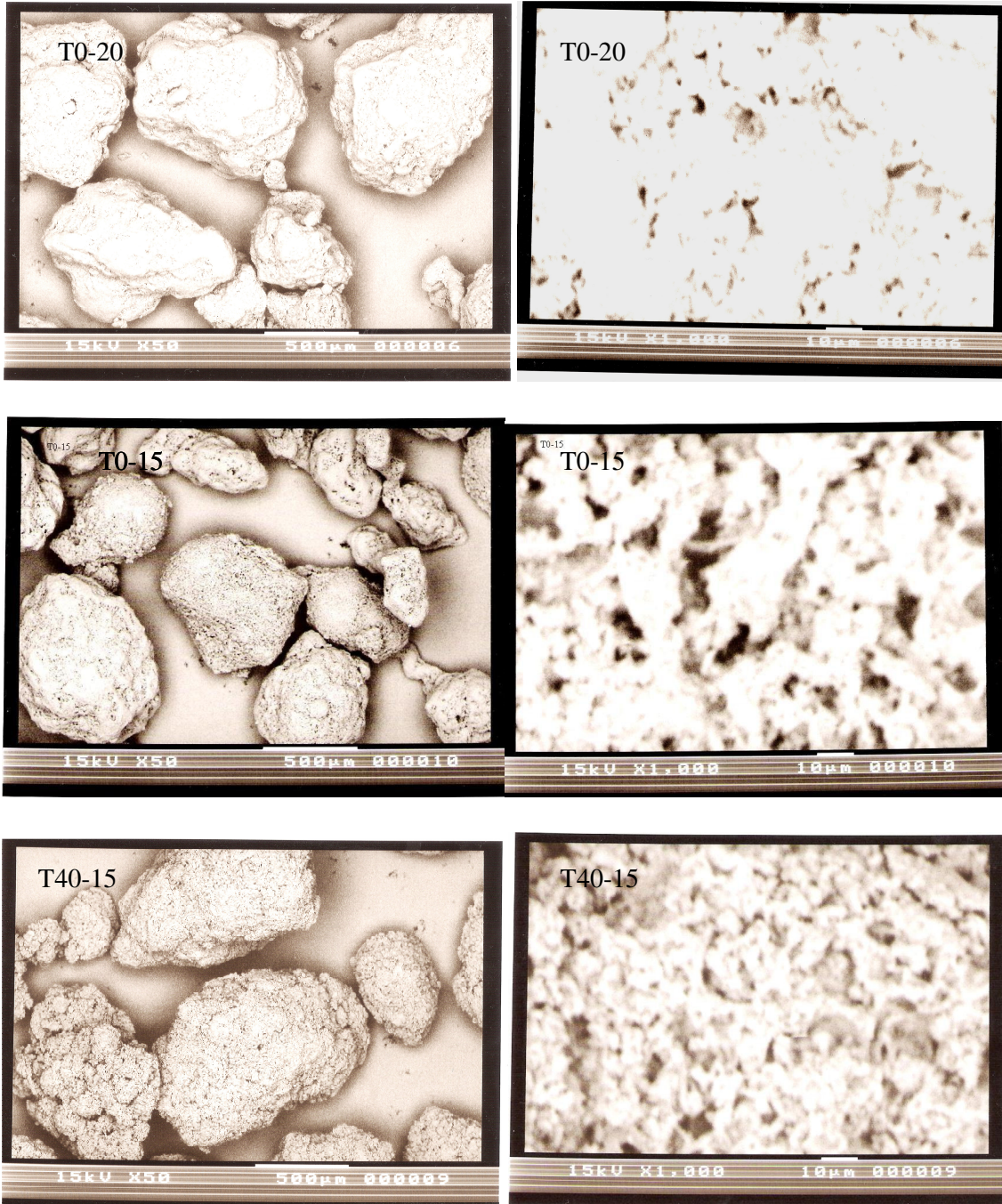
FT-IR grafikleri incelendiğinde  $3400\text{ cm}^{-1}$  dolayındaki piklerin numunenin tuttuğu suya ait O-H gruplarından kaynaklandığı görülmektedir.  $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik C-H yapısını göstermektedir. Kopolimerimizin yapısında olması gereken karbonil gruplarının varlığı ise  $1630 - 1780\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerle belirgin olarak görülmektedir.  $650 - 900\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C-H yapısı da aromatik bileşiklerden kaynaklanmaktadır.

#### 8.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

SEM cihazı ile kopolimer taneciklerin belli oranlarda yakınlştırılmış görüntülerinde taneciklerin gözenekli yapısı görülebilmektedir.



Şekil 8.8 T80-20 ve T80-15 kopolimerlerinin SEM mikrografikleri



Şekil 8.9 T0-20, T0-15 ve T40-15 kopolimerlerinin yakınlaştırılmış karşılaştırmalı SEM mikrografikleri

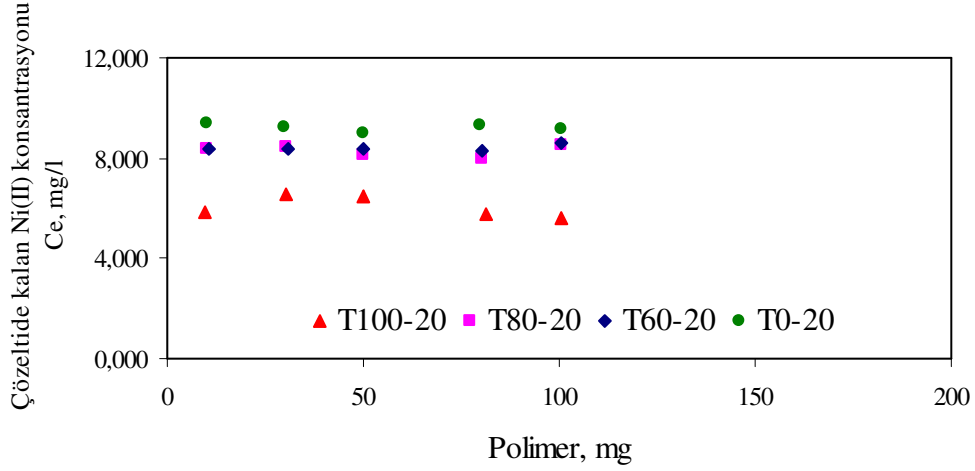
Kopolimerlerin SEM fotoğrafları incelendiğinde yapıdaki gözeneklerin mikroküreler arasındaki boşluklardan oluştuğu görülmektedir. Kopolimer taneciklerinde gözenekli yapının kopolimerizasyon ve çözücü ekstraksiyonu evrelerinde meydana geldiği bilinmektedir. Kopolimerler, polimerizasyon esnasında seyrelticinin çözme gücüne, çapraz bağlayıcı ve seyrelticinin miktarına bağlı olarak farklı gözenek yapıları gösterirler (Okay, 2000). Kötü çözücü kullanıldığında çapraz bağlayıcı oranı düşürülürse çekirdekler arasındaki mikrogözeneklerin büyüklükleri artar ve kötü çözücü etkisiyle daha büyük aglomeratların oluşması ile de makrogözenekler elde edilebilir. Bu çalışmada sentezlenen kopolimer taneciklerinin SEM fotoğraflarında T0-15 kopolimerinin gözenek yapısının diğerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Aynı çapraz bağlayıcı miktarda, iyi çözücü miktarı arttırıldığında oluşan kopolimerin gözenekleri küçülmektedir. T40-15 kopolimeri T0-15'e göre daha küçük gözeneklere sahiptir. Ayrıca T0-20 kopolimerinin T0-15'e göre daha küçük gözeneklere sahip bulunması, çapraz bağlayıcı miktarının arttırılması ile gözeneklerin küçüldüğünü doğrulamaktadır.

## **8.5 Adsorpsiyon Sonuçları**

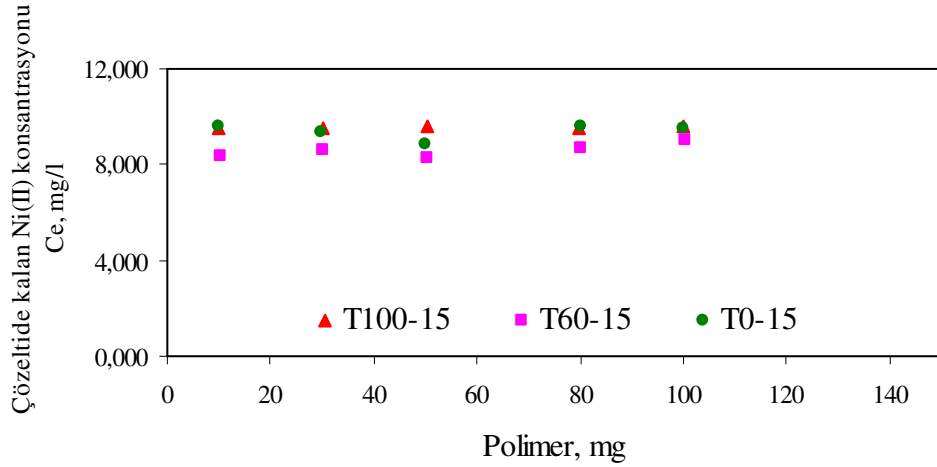
Bu çalışmada kopolimer taneciklerin uygun pH'larda Ni(II) iyonu ve fenol tutma kapasiteleri incelenmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

### **8.5.1 Nikel adsorpsiyon sonuçları**

Çapraz bağlayıcı oranı %20 olan kopolimer taneciklerin pH 8'de Ni(II) iyonuna karşı gösterdiği giderim etkinliği Şekil 8.10'da verilmektedir. En fazla giderimi, T100-20 ile gösterilen tanecik sağlarken kopolimerin gözenekliliği arttıkça Ni(II) gideriminin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre, nikelin molekül boyutuna en uygun gözenek boyutunun T100-20 taneciklerinde bulunduğu düşünülmektedir. Kopolimerlerin gözenek boyutlarının büyümesi ile Ni(II) iyonunun gözeneklerde tutulması zorlaşmaktadır.

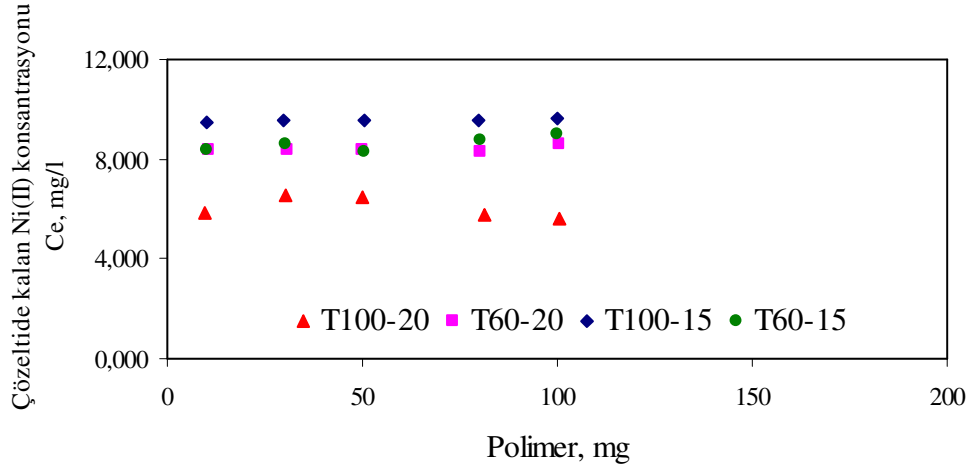


Şekil 8.10 % 20 EGDM içeren kopolimer taneciklerin Ni(II) adsorpsiyonu



Şekil 8.11 % 15 EGDM içeren kopolimer taneciklerin Ni(II) adsorpsiyonu

%15 EGDM içeren kopolimer taneciklerin pH 8’de yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonuçları Şekil 8.11’de gösterilmektedir. Etkili bir giderim sağlanmamasıyla birlikte en iyi giderimi T60–15 taneciği göstermiştir. EGDM oranı düşürüldüğünde nikel gideriminin azalması, gözenek büyüklüklerinin artmasına ve böylelikle nikelin gözeneklerde tutulamamasına bağlanmıştır.



Şekil 8.12 Kopolimer taneciklerin Ni(II) adsorpsiyonu

Şekil 8.12’de, aynı oranda çözücü kullanılan ve farklı EGDM oranlarıyla hazırlanan kopolimer taneciklerinin Ni(II) adsorpsiyonu verilmektedir.

Çizelge 8.2’de kopolimerlerin Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri verilmektedir

Q ve b Ni(II) iyonlarının pH 8’de kopolimer taneciklerine sorpsiyonundan elde edilen sabitlerdir.

Q, adsorplayıcı yüzeyin tek tabaka halinde tamamen kaplanması durumunda birim adsorplayıcı kütesine adsorplanan miktarı, b ise adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti verir (Özer ve Özer, 1998).

Çizelge 8.2 Kopolimer taneciklerin nikel adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	Q	b	R <sup>2</sup>
T100-20	8	-2,88	-0,12	0,9940
T80-20	8	1,25	-0,18	0,9985
T60-20	8	0,11	-0,12	0,85
T0-20	8	-0,76	-0,08	0,9952
T100-15	8	0,02	-0,10	0,739
T60-15	8	0,15	-0,12	0,6543
T0-15	8	0,32	-0,12	0,9696

Kopolimer taneciklerin Freundlich adsorpsiyon izotermi çizelge 8.3'de verilmektedir.

K ve n farklı pH değerlerinde Ni(II) iyonlarının kopolimer taneciklerine sorpsiyonundan elde edilen sabitlerdir. K adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, n ise (adsorpsiyon şiddeti) adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir (Özer ve Özer, 1998).

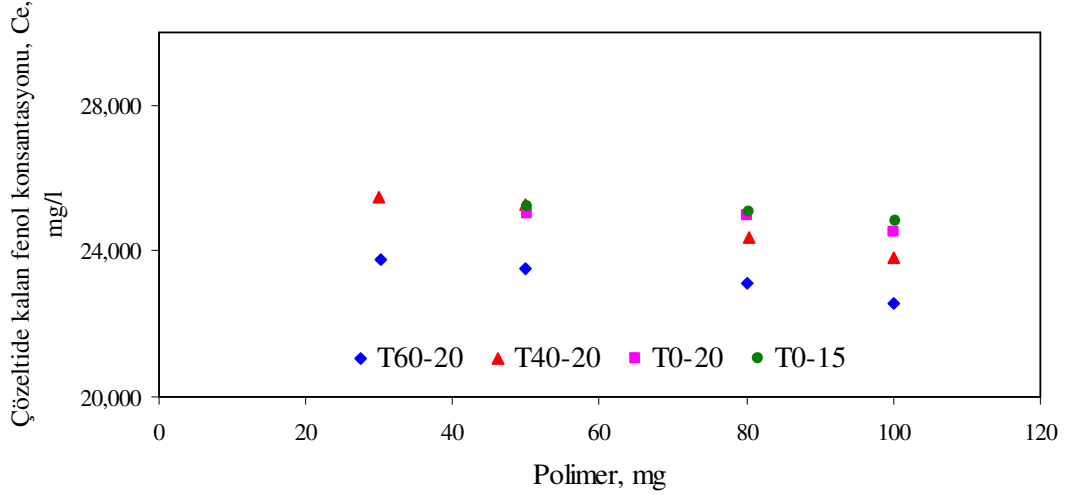
Çizelge 8.3 Kopolimer taneciklerin nikel adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	K	n	R <sup>2</sup>
T100-20	8	0,44	0,57	0,9999
T80-20	8	0,0006	0,23	0,9996
T60-20	8	$1,17 \cdot 10^{27}$	-0,03	0,9712
T0-20	8	$9,43 \cdot 10^{-18}$	0,05	0,9891
T100-15	8	$2,2 \cdot 10^{117}$	-0,008	0,9017
T60-15	8	$4,91 \cdot 10^{20}$	-0,05	0,9213
T0-15	8	867,94	-0,40	0,9987

Standart bir çözeltilerden Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan kopolimerlerin Freundlich ve Langmuir izotermi incelendiğinde bütün örneklerin Freundlich izotermine daha çok uyduğu görülmüştür. Freundlich izotermine en fazla uyan tanecik ise en iyi giderim sonucunun alındığı T100-20 kopolimeridir.

### 8.5.2 Fenol adsorpsiyon sonuçları

% 20 EGDM içeren kopolimer taneciklerin pH 6,5’de yapılan fenol adsorpsiyon çalışmaları sonuçları Şekil 8.13’de verilmektedir.



Şekil 8.13 Kopolimer taneciklerin fenol adsorpsiyonları

Şekil 8.13 incelendiğinde kopolimer taneciklerinin fenolü etkin bir şekilde gideremediği bununla birlikte T60-20 numunesinin biraz giderdiği görülmektedir. Buna göre T60-20’nin fenol gideriminde en uygun gözenek boyutuna sahip olduğu düşünülebilir.

Çizelge 8.4’te kopolimerlerin Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri verilmektedir.

Q ve b fenolün pH 6,5’de kopolimer taneciklerine sorpsiyonundan elde edilen sabitlerdir.

Çizelge 8.4 Kopolimer taneciklerin fenol adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	Q	b	R <sup>2</sup>
T60-20	6,5	0,30	-0,05	0,9952
T40-20	6,5	0,06	-0,04	0,9061
T0-20	6,5	0,02	-0,04	0,9965
T0-15	6,5	0,002	-0,04	0,9952

Kopolimer taneciklerin Freundlich adsorpsiyon izotermi Çizelge 8.5'te verilmektedir.

K ve n farklı pH değerlerinde fenolün sorpsiyonundan elde edilen sabitlerdir. K adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, n ise (adsorpsiyon şiddeti) adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir (Özer ve Özer, 1998).

Çizelge 8.5 Kopolimer taneciklerin fenol adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

Numune	pH	K	n	R <sup>2</sup>
T60-20	6,5	250466	-0,26	0,9987
T40-20	6,5	4,85.10 <sup>22</sup>	-0,06	0,9820
T0-20	6,5	2,93.10 <sup>38</sup>	-0,04	0,9988
T0-15	6,5	7,2.10 <sup>124</sup>	-0,01	0,9987

## 9. SONUÇ ve ÖNERİLER

Son yıllarda polimerik adsorbanlar su arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer esaslı adsorban maddelerde gözenekli yapıların oluşturulabilmesi ve gözenekliliğin kontrol edilebilirliği nedeniyle amaca uygun nitelikte adsorbanların üretilmesi polimerlere olan talebi arttırmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan PMMA kopolimer tanecikleri, süspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak çapraz bağlayıcı EGDM ve toluen/sikloheksan oranlarının çeşitlendirilmesiyle elde edilmiştir. Oluşan taneciklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenerek nikel ve fenol adsorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır.

Tamamen kötü çözücü olan sikloheksan ve düşük çapraz bağlayıcı miktarı kullanılarak hazırlanan T0-15 örneklerinin en büyük gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç SEM, yoğunluk, ağırlıkça ve hacimce şişme oranı karakterizasyonlarıyla da doğrulanmıştır.

İyi ve kötü çözücüler farklı oranlarda kullanıldığında ortamda iyi çözücü oranının ve çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla gözeneklerin küçüldüğü görülmüştür.

Küçük gözeneklere sahip kopolimerlerde hacimce şişme oranının yüksek olması, geniş yüzey hacmine sahip kopolimerin içinde bulunduğu çözücü ile temas alanının artışına bağlı olarak çözücünün yüzeyi itme gücünün artması ile açıklanmıştır.

Düşük ağırlıkça şişme ve yüksek hacimce şişme oranı ile en yüksek yoğunluğa sahip olan T100-20 kopolimerinin en küçük gözeneklere sahip olduğu gözlenmiştir.

Kopolimer taneciklerin pH 8'de gerçekleştirilen Ni(II) iyonu sorpsiyon çalışmalarına göre en iyi giderim en küçük gözeneklere sahip olan T100-20 kopolimeri ile sağlanmıştır.

Kopolimer taneciklerin pH 6,5'te gerçekleştirilen fenol sorpsiyon çalışmalarında ise etkin bir giderim sağlanamamıştır.

Yapılan giderim çalışmalarında kopolimer taneciklerin nikel ve fenol sorpsiyon sonuçlarının Freundlich adsorpsiyon izotermi ile daha uyumlu olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyonda adsorban maddenin gözenek özelliği yanında fonksiyonelliği de önemlidir. Daha etkin bir giderim sağlamak için bu çalışmada kullanılan kopolimer taneciklere fonksiyonel gruplar takılması önerilebilir.

## KAYNAKLAR

- Abay, İ., Denizli, A., Pişkin, E. ve Salih, B., (2005), "Removal and Pre-concentration of Phenolic Species onto  $\beta$ -cyclodextrin Modified Poly(hydroxyethylmethacrylate-ethyleneglycoldimethacrylate) Microbeads", *Chemosphere* 61:1263–1272.
- Ahmaruzzaman, M., Sharma, D.K., (2005), "Adsorption of Phenols from Wastewater", *Journal of Colloid and Interface Science*, 287:14-24.
- Akçin, N., (2004), "Su Matrikslerinde Ağır Metal Zenginleştirilmesinde Yeni Bir Metod", American Public Health Association, Washington DC..
- Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., ve Pis, J.J., (2007), "Removal of Naphthalene from Aqueous Solution on Chemically Modified Activated Carbons", *Wat. Res.*, 41:333-340.
- APHA, (1989), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17th Ed., American Public Health Association, Washington DC.
- Argun, M.E., (2007), "Use of Clinoptilolite for the Removal of Nickel Ions from Water: Kinetics and Thermodynamics", *Journal of Hazardous Materials*, In Press.
- Asheh, S.A., Banat, A., Aitah, L.A., (2002), "Adsorption of Phenol Using Different Types of Activated Bentonites", *Separation and Purification Technology* 33:1-10.
- Aydın, M.E., Özcan, S., ve Sarı, S., (2004), "Ağır Metallerin Doğal Killerle Uzaklaştırılması", 1. Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim 2004, CÜ, Sivas.
- Barnes, J.H., Bates, C. ve Hartley, F.R., (1983), "The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution Using a Recoverable Poly [N-(dithiocarboxylate)-iminioethene] Column", *Hydrometallurgy*, 10:205-217.
- Benfield, L.D., Judkins, J.F. ve Weand, B.L., (1982), "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Benson, J.R., ve Ph.D., (2003), "Highly Porous Polymers", Sunstorm Research Corporation, USA.
- Beyhan, M., (2003), "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Chung, M.K., Hu, R., Cheung, K.C., ve Wong, M.H., (2007), "Pollutants in Hong Kong Soils: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Chemosphere*, 67:464–473.
- Cooney, D.D., (1994), "Activated Carbon Catalyzes Reactions of Phenolics During Liquid Phase Adsorption", *AIChE Journal* 40:361-364.
- Delval, F., Crini, G., ve Vebrel, J., (2006), "Removal of Organic Pollutants from Aqueous Solutions by Adsorbents Prepared from an Agroalimentary By-product", *Bioresource Technology*, 97:2173-2181.
- Demir, R., (2005), "Vişne Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sudan Nikel Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Denizli, A., Cihangir, N., Tüzmen, N., Alsancak, G., (2005), "Removal of Chlorophenols from Aquatic Systems Using the Dried and Dead Fungus *Pleurotus Sajor Caju*", *Bioresource*

Technology 96, Pages 59-62.

Denizli, A., Okan G., Uçar, M., (2002), "Dye-Affinity Microbeads for Removal of Phenols and Nitrophenols from Aquatic Systems", *Journal of Applied Polymer Science*, 83:2411–2418.

Denizli, A., Okan G., Uçar, M., (2001), "Removal of Chlorophenols from Aquatic Systems with Dye-Affinity Microbeads", *Separation and Purification Technology*, 24:255–262.

Denkhaus, E., ve Salnikow, K., (2002), "Nickel Essentially, Toxicity, and Carcinogenicity", *Critical Reviews in Oncology Hematology*, 42:35-56.

Dişbudak, A., Bektaş, S., Patır, S., Genç, Ö., ve Denizli, A., (2002), "Cysteine-metal Affinity Chromatography: Determination of Heavy Metal Adsorption Properties", *Separation and Purification Technology*, 26:273-281.

Elshazly, A.H. ve Konsowa, A.H., (2003), "Removal of Nickel Ions from Wastewater Using a Cation-Exchange Resin in a Batch-Stirred Tank Reactor", *Desalination*, 158:189-193.

Erbay E., ve Okay, O., (1998), "Macroporous Styrene-Divinylbenzene Copolymers: Formation of Stable Porous Structures During the Copolymerization", *Polymer Bulletin*, 41:379–385.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poc J. ve Serarols, J., (2006), "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Olive Stone Waste", *Separation and Purification Technology* 50:132–140.

Fritz, J.S., ve Kaminski, E.E., (1971), "Anion-exchange Separations of Metal Ions in Thiocyanate Media", *Talanta*, 18:541-548.

Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K. ve Sud, D., (2007), "Removal of Nickel(II) from Aqueous Solution by Adsorption on Agricultural Waste Biomass Using a Response Surface Methodological Approach", *Bioresource Technology*, In Press.

Gusler, G.M., Browne, T.E., ve Cohen, Y., (1993), "Sorption of Organics from Aqueous Solution onto Polymeric Resins", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32:2727-2735.

Gündüz, T., (2002), "İnstrümental Analiz", Gazi Kitabevi, Ankara.

Huang, T.C., Cho, L.T., (1988), "Batch Adsorption of p-Nitrophenol and p-Chlorophenol on Anion Exchange Resin", *Journal of Chemical Engineering* 21, 498-503.

Hudson, B.A., Seitz, M.G., Brauth, (1986), "Adsorption of Select Phenol Derivatives by Dolomite", *Environmental Pollution*, 11, 15-28.

Hukkanen, E.J., ve Braatz, R.D., (2005), "Identification of Particle-Particle Interactions in Suspension Polymerization Reactors", 2005 American Control Conference, Portland, or, USA

İpek, U., (2004), "Phenol Removal Capacity of RO with and Without Pre-treatment", *Filtration & Separation* 41:39-40.

Jouad, E., Jourjon, F., Guillanton, G., ve Elothmani, D., (2005), "Removal of Metal Ions in Aqueous Solutions by Organic Polymers: Use of a Polydiphenylamine Resin", *Desalination*, 180:271-276.

Kawabata, N., Higuchi, I. ve Yoshida, J.I., (1981), "Removal and Recovery of Organic Pollutants from the Aquatic Environment. VII. Adsorption of Phenol and Carboxylic Acids on

Crosslinked Poly(4-vinylpyridine)", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54:3253.

Keane, M.A., (1998), "The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 138:11–20.

Kim, D.W., Cha, D.K., Wang, J. ve Huang, C.P., (2002), "Heavy Metal Removal by Activated Sludge: Influence of *Nocardia Amarae*", *Chemosphere*, 46:137-142.

Kimya Mühendisliği Odası (1980), 12000 Ton Fenol Üretimi, İstanbul.

Kirk-Othmer, (1982), "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley-Interscience Publication., Vol 17, 373-384.

Knetting, E., Thomson, B.M., Hruğey, S.E., (1986), "Competitive Activated Carbon Adsorption of Phenolic Compound", *Environmental Pollution, (Series B)*, 12:281-299.

Koene, L. ve Janssen, L.J.J., (2001), "Removal of Nickel from Industrial Process Liquids", *Electrochimica Acta* 47:695–703.

Kucuk I., Kuyulu A., ve Okay O., (1995), "Effect of Diluents on the Porous Structure of Crosslinked Poly(methyl methacrylate) Beads", *Polym. Bull.* 35:511-516.

Laszlo, K., (2005), "Adsorption from Aqueous Phenol and Aniline Solutions on Activated Carbons with Different Surface Chemistry", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265:32–39.

Leinonen, H., Lehto, J. ve Mäkelä, A., (1994), "Purification of Nickel and Zinc from Waste Waters of Metal-plating Plants by Ion Exchange", *Reactive Polymers*, 23:221-228.

Lund, H.F., (1968), "Industrial Pollution Control Handbook".

Machado, R.A.F., Pinto, J.C., Araújo, P.H.H, ve Bozlan, A., (2000), "Mathematical Modelling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization", *Braz. J. Chem. Eng.*, 17:4-7.

Manahan, S.E., (2000), "Environmental Chemistry 7th edition", Lewis Publishers, Boca Raton.

Marañón, E. ve Sastre, H., (1991), "Heavy Metal Removal in Packed Beds Using Apple Wastes", 38:39-43.

Mendes, F.D. ve Martins, A.H., (2005), "Selective Nickel and Cobalt Uptake from Pressure Sulfuric Acid Leach Solutions Using Column Resin Sorption", *Int. J. Miner. Process.* 77:53–63.

Namane, A., Mekarzia, Benrachedi, A.K., Bensemra, N.B., Hellal, A., (2005), "Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical Activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>", *Journal of Hazardous Materials* 119, 189-194.

Nastasovic, A., Jovanovic, S., Dorđevic, D., Onjia, A., Jakovljevic, D., ve Novakovic, T., (2004), "Metal Sorption on Macroporous Poly(GMA-co-EGDMA) Modified with Ethylene Diamine", *Reactive & Functional Polymers*, 58:139–147.

Ngomsika, A.F., Bee, A., Siauguea, J.M., Cabuila, V. ve Coteb, G., (2006), "Nickel Adsorption by Magnetic Alginate Microcapsules Containing an Extractant", *Wat. Res.*, 40:1848 – 1856.

- Obeyashi, T., Yamashita, N., Yuasa, H., Maeshima, T., (1985), "Adsorption of Urea, Amonia, and Phenol by Network Polymers Containing Acrolein", *Journal of Polymer Science* 23, 593-597.
- Oh, C.G., Ahn, J.H., Ihm, S.K., (2003), "Adsorptive Removal of Phenolic Compounds by Using Hypercrosslinked Polystyrenic Beads with Bimodal Pore Size Distribution", *Reactive and Functional Polymers*, 57:103-111.
- Okay, O., (2000), "Macroporous Copolymer Networks", *Prog. Polym. Sci.*, 25:711-779.
- Özer, A., ve Özer, D., (1998) "Nikel (II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı Cladophora Crispaya ile Giderilmesi", *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 22:305-313.
- Pan, B.C., Zhang, X., Zhang, W.M., Zheng, J.Z., Pan, B.J., Chen, J.L, Zhang, Q.X., (2004), "Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solution onto a Macroporous Polymer and its Aminated Derivative: İsotherm Analysis", *Journal of Hazardous B121*, 233-241.
- Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K., Mentzis, A., Haralambous, K.J. ve Loizidou, M., (2004), "Nickel Uptake from a Wastewater Stream Produced in a Metal Finishing Industry by Combination of Ion-Exchange and Precipitation Methods", *Separation and Purification Technology* 39:181-188.
- Perret, S., Morlay, C., Cromer, M. ve Vittori, O., (2000), "Polarographic Study of the Removal of Cadmiyum(II) and Lead(II) from Dilute Aqueous Solution by a Synthetic Flocculant. Comparison with Copper(II) and Nickel(II)", *Wat. Res.*, 34:3614-3620.
- Rengaraj, S., Moon, S.H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., (2001), "Removal of Phenol from Aqueous Solution and Resin Manufacturing Industry Wastewater Using an Agricultural Waste: Rubber Seed Coat", *Journal of Hazardous Materials B89*, 185-196.
- Rengaraj, S., Yeon, K., Kang, S., Lee, J., Kim, K. ve 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.
- Roostaei, N., Tezel, F.H., (2003), "Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption", *Journal of Environmental Management* 70:157-164.
- Rosato, L., Haris, G.B. ve Stanley, R.W., (1984), "Separation of Nick from Cobalt in Sulphate Medium by Ion Exchange", *Hydrometallurgy*, 13:33-44.
- Saçak, M., (2002), "Polimer Kimyası", Gazi Büro Kitabevi, Ankara
- Sarıkaya, Y., (2004), "Fizikokimya", Gazi Büro Kitabevi, Ankara
- Say, R., Tuncel, A. ve Denizli, A., (2002), "Adsorption of Ni<sup>2+</sup> from Aqueous Solutions by Novel Polyethyleneimine-Attached Poly(p-chloromethylstyrene) Beads", *Journal of applied polymer science*, 83:2467-2463.
- Sax, N.I., (1975), "Dangerous Properties of Industrial Materials", 4th Edition, Von Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne, 1008.
- Shemer, H., ve Linden, K.G., (2007), "Photolysis, Oxidation and Subsequent Toxicity of a Mixture of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Natural Waters", *J. Of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 187:186-195.
- Shubha, K.P., Raji, C., ve Anirudhan, T.S., (2001), "Immobilization of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Polyacrylamide Grafted Hydrous (IV) Oxide Gel Having

Carboxylate Functional Groups”, *Wat. Res.* 35:300-310.

Shukla, S.S., Yu, L.J., Dorris, K.L. ve Shukla, A., (2005), “Removal of Nickel from Aqueous Solutions by Sawdust”, *Journal of Hazardous Materials B121*:243–246.

Srivastava, S.K., Pant, N., Pal, N., (1987), “Studied on the Efficiency of a Local Fertilizer Waste as a Low cost Adsorbent”, *Water Research.*, 21:1389-1394.

Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B., Mishra, I.M., (2006), “Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272:89-104.

Su, F., Lv, L., Hui, T.M., Zhao, X.S., (2004), “Phenol Adsorption on Zeolite-Templated Carbons with Different Structural and Surface Properties”, *Carbon* 43:1156-1164.

Suzuki, M., (1990), “Adsorption Engineering”, Kodanshi Ltd., Tokyo.

Suzuki, T., Hatsushika, T., Hayakawa, Y., Ayuzawa, N., ve Matsumura, Y., (1981), “Reclamation of Rhodium and Nickel Ions from Plating Waste Water by an Ion-exchange Method”, *Conservation & Recycling*, 4:239-243.

Tai, M.H., Saha, B. ve Streat, M., (1999), “Characterisation and Sorption Performance of a Hypersol–Macronet Polymer and an Activated Carbon”, *Reactive & Functional Polymers*, 41:149–161.

T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, (1991), Müsteşarlık Araştırma Grubu Başkanlığı, Kimyasal Madde Araştırma Grubu Başkanlığı, Kimyasal Madde Araştırması, “Aseton ve Fenol”, No.42, Tümeş, Ankara.

Yener, J., Aksu, Z., (1997), “Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu”, *Journal of Engineering and Environmental Science* 23:93-104.

Yonge, D.R., Keinath, T.M., Poznanska, K., Jiang, Z.P., (1985), “Single-Solute İrreversibl Adsorption on Granular Activated Carbon”, *Environmental Science Technology*, 19:467-472.

Vaughan, T., Seo, C.W. ve Marshall, W.E., (2001), “Removal of Selected Metal Ions from Aqueous Solution Using Modified Corncobs”, *Bioresearch Technology*, 78:133-139.

Vengris, T., Binkiene, R. ve Sveikauskaite, A., (2001), “Nickel, Copper and Zinc Removal from Waste Water by a Modified Clay Sorbent”, *Applied Clay Science*, 18:183–190.

Vidic, R.D., Suidan, M.T., (1991), “Role of Dissolve Oxygen on the Adsorptive Capacity of Activated Carbon for Syntsetic and Natural Organic Matter”, *Environmental Science Technology Col.* 25:1612-161.

Wong, P.K. ve Fung, K.Y., (1997), “Removal and Recovery of Nickel Ion (Ni<sup>2+</sup>) from Aqueous Solution by Magnetite-Immobilized Cells of *Enterobacter* sp. 4-2”, *Enzyme and Microbial Technology*, 20:116-121.

World Health Organization, (1994), *Environmental Health Criteria* 161, Phenol, Geneva.

Yang, R.T., (2003), “Adsorbents: Fundamentals and Applications”, John Wiley & Sons, New Jersey.

Zeledón-Toruno, Z.C., Lao-Luque, C., de las Heras, F.X.C., ve Sole-Sardans, M., (2007),

“Removal of PAHs from Water Using an Immature Coal (Leonardite)”, Chemosphere, 67:505–512.

Zhao, M. ve Duncan, J.R., (1998), “Removal and recovery of nickel from aqueous solution and electroplating rinse effluent using *Azolla filiculoides*”, Process Biochemistry, 33:249-255.

Zhao, X.S., (2006), “Novel Porous Materials for Emerging Applications”, J. Of Material Chemistry, 16:623-625.

#### **İNTERNET KAYNAKLARI**

[1] <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emreca/tez/adsorpsiyon.htm>

[2] <http://atlas.cc.itu.edu.tr/~baytas/gozortam.htm>

[3] <http://www.kimyaevi.org/merak/aktif.asp>

[4] <http://www.epa.gov>

[5] <http://www.fbe.itu.edu.tr/polymer/lab/Exp4.dot>

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 28.02.1981

Doğum yeri İstanbul

Lise 1995 - 1999 Zeytinburnu İ.H.Lisesi

Lisans 2000 - 2005 İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2005 - Yıldız Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

**Çalıştığı kurum(lar)**

2007- Devam ediyor İSKİ Laboratuar Şube Müd. Kimya Lab.