




**T.C.**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# DİVİNİLBENZEN KOPOLİMERLERİNİN Cu(II) ADSORPSİYONUNDAKİ ETKİNLİĞİ

**Nazli A. HASSAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını**

**Ekim-2010**
**KONYA**
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Nazli A.HASSAN

05.10.2010

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

## DİVİNİLBENZEN KOPOLİMERLERİNİN Cu(II) ADSORPSİYONUNDAKİ ETKİNLİĞİ

**Nazli A. HASSAN**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ**

**2010, 67 Sayfa**

**Jüri**
Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN
Yrd.Doç.Dr. Mahmut KUŞ

Bu çalışmada divinilbenzen bazlı iki ticari reçine (KU-2:stiren divinilbenzen sülfonat (SDVB) ve KB-4:divinilbenzen-metakrilik asit (DVBM)) ve tarafımızdan sentezlenen divinilbenzen-itakonik asit kopolimeri (DVBİ) Cu(II) gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde Cu(II) adsorpsiyonu pH'a, adsorban miktarına, zamana ve konsantrasyona bağlı olarak araştırılmış ve adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich izotermleri çıkarılmıştır. Bütün adsorbanlarla Cu(II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Ticari reçinelerle pH 5, sentezlenen kopolimerle ise pH 4'de daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ticari reçineler Cu(II) iyonuna karşı yüksek seçicilik göstererek DVBM 205,4 mg/g, SDVB 196 mg/g ve DVBİ 3,96 mg/g adsorplama kapasitesine sahip olmuştur. Ticari reçinelerin 0,1 g'ı ile %98-99, DVBİ'nin 0,5 g'ı ile ise %82,34 verime ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Cu(II), ticari reçine, divinilbenzen kopolimeri, adsorpsiyon

## ABSTRACT

**MS THESIS**

**EFFECTIVENESS OF DIVINYLBENZENE COPOLYMERS ON Cu(II) ADSORPTION**

**Nazli A.HASSAN**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY**
**THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE**
**IN CHEMICAL ENGINEERING**

**Advisor: Assoc.Prof.Dr. Gulnare AHMETLI**

**2010, 67 Pages**

**Jury**
**Advisor Assoc.Prof.Dr. Gulnare AHMETLI**
**Asist.Prof.Dr. Gulşin ARSLAN**
**Asist.Prof.Dr. Mahmut KUŞ**

In this study, two divinylbenzene based commercial resins (KU-2:styrene divinylbenzene sulfonate (SDVB) ve KB-4:divinylbenzene-methacrylic acid (DVBM)) and synthesized by us divinylbenzene-itaconic acid copolymer (DVBI) are used as adsorbents for Cu(II)'s removal. In the experiments made under room-temperature, the change of Cu(II) adsorption according to both pH, adsorbent time and concentration are researched, adsorption isotherms as Langmuir and Freundlich are formed. It is determined that for all adsorbents the adsorption of Cu(II) matches to Langmuir isotherm. For commercial resins pH 5, for copolymer pH 4 give more successful results. The adsorption capacities of higher selective resins to Cu(II) were 205,4 mg/g for DVBM, 196 mg/g for SDVB and 3,96 mg/g for DVBI. The 98-99% removal of Cu(II) was reached with 0,1 g of resins, 82,34% with 0,5 g of DVBI.



**Keywords:** Cu(II), commercial resin, divinylbenzene copolymer, adsorption

# ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca, üstün bilgi ve tecrübesini bana aktaran ve tez konumun saptanmasında, çalışmaların yürütülmesinde, laboratuar koşullarının sağlanmasında maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen, önerileriyle çalışmalarımı sürekli yönlendiren, değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye ve ayrıca Sayın Prof.Dr. Erol PEHLİVAN'a tüm ilgi ve alakalarından dolayı en içten şükranlarımı sunarım.

Sentezlerin, analizlerin ve testlerin yapımında yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Dr. Hüseyin DEVECİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Mühendislik alanında yapılan gelişmelere bir nebze de olsa katkı sağlamak adına yapmış olduğum bu çalışmayı tamamlamam sırasında göstermiş oldukları destekleri için aileme ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Nazli A. HASSAN
KONYA-2010

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **iv**

**ABSTRACT** ..... **v**

**ÖNSÖZ** ..... **vi**

**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**

**ŞEKİL LİSTESİ**……**ix**

**TABLO LİSTESİ**……**xi**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

1.1. Adsorpsiyon ..... 2
1.1.1. Fizisorpsiyon ..... 2
1.1.2. Kemsisorpsiyon..... 3
1.1.3. Iyonik adsorpsiyon..... 3
1.1.4. Adsorpsiyonun çevre amaçlı kullanımı..... 4
1.1.5. Adsorpsiyon izotermleri..... 5
1.1.5.1. Langmuir izotermi..... 5
1.1.5.2. Freundlich izotermi..... 6
1.2. Polimerler..... 7
1.2.1. Kopolimerizasyon ..... 8
1.2.2. Çapraz bağlanma..... 8
1.2.3. Polimerik reçineler..... 9
1.2.3.1. İyon değiştirici reçinelerin özellikleri ve karakterizasyonu..... 25
1.2.3.2. İyon değiştirme prosesi teknikleri..... 27
1.2.3.3. İyon değiştirici reçinelerin seçiciliği..... 28
1.2.3.4. İyon değiştirici reçine kapasitesi..... 28
1.2.3.5. İyon değiştirici reçine üretimi..... 29
1.2.3.6. İyon değiştirici reçinelerin kullanım alanları ..... 31

**2. KAYNAK ARAŞTIRMASI** ..... **32**

2.1. Divinilbenzen Bazlı Ticari İyondeğiştirici Reçinelerle Yapılan Çalışmalar..... 32
2.2. Diğer Çalışmalar..... 36

**3. MATERYAL VE METOT** ..... **39**

3.1. Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Malzemeler..... 39
3.1.1. Ticari reçineler..... 39
3.1.2. Divinilbenzen (DVB)..... 40
3.1.3. İtakonik asit (İA)..... 40
3.1.4. Benzoil peroksit..... 41
3.1.5. Cihazlar..... 41
3.2. Sentez ve Analizler..... 41
3.2.1. Divinilbenzen-itakonik asit kopolimerinin sentezi (DVBİ)..... 41

3.2.2. FT-IR analizi.....42
3.2.3. Mikroskop analizi.....42
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....43
3.3.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....43
3.3.2. Metal adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....43
3.3.3. Adsorpsiyona zamanın etkisi.....43
3.3.4. Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi.....44
3.3.5. Adsorpsiyona metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.....44

**4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA ..... 45**

4.1. Divinilbenzen-İtakonik Asit Kopolimeri ..... 45
4.2. FT-IR Analiz Sonuçları.....45
4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....48
4.3.1. Metal adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....48
4.3.2. Adsorpsiyona zamanın etkisi.....50
4.3.3. Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi.....51
4.3.4. Adsorpsiyona metal iyonu konsantrasyonunun etkisi.....51
4.3.5. Farklı konsantrasyonlardaki metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin grafiklendirilmesi.....53
4.3.6. Diğer adsorbentlerle kıyaslama.....57

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 59**

**KAYNAKLAR..... 60**

**ÖZGEÇMİŞ ..... 67**

## ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 1.1.** Langmuir adsorpsiyon izotermi.....6
**Şekil 1.2.** Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....7
**Şekil 1.3.** Metal tutulmasında kullanılan polimerik maddelerin sınıflandırılması.....11
**Şekil 1.4.** Amberlite XAD-2'nin kimyasal yapısı.....11
**Şekil 1.5.** Amberlite XAD-7'nin akrilik ester oluşumu.....11
**Şekil 1.6.** Amberlite XAD-8'in akrilik ester oluşumu.....12
**Şekil 1.7.** Akrilik tip zayıf iyondeğiştirici reçineler.....14
**Şekil 1.8.** Polistiren bazlı anyon değiştiriciler.....17
**Şekil 1.9.** Kuaterner amonyum grubu içeren kuvvetli bazik akrilik reçine eldesi.....19
**Şekil 1.10.** Chelex-100 reçinesinin yapısı.....21
**Şekil 1.11.** Stiren ve divinilbenzen iyon değiştirici reçinesinin sentezi .....30
**Şekil 4.1.** DVBİ kopolimerlerinin sentez reaksiyonu.....45
**Şekil 4.2.** Divinilbenzenin FT-IR spektrumu.....45
**Şekil 4.3.** DVBİ kopolimerinin FT-IR spektrumu.....46
**Şekil 4.4.** DVBM adsorbentinin: a) saf; b) Cu(II) adsorplamış miktoskop görüntüsü.....47
**Şekil 4.5.** DVBM adsorbentinin: a) saf; b) Cu(II) adsorplamış miktoskop görüntüsü.....47
**Şekil 4.6.** DVBİ adsorbentinin: a) saf; b) Cu(II) adsorplamış miktoskop görüntüsü.....48
**Şekil 4.7.** Değişik pH'lardaki % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, süre 240 dk, adsorban miktarı DVBM ve SDVB için 0,05 g; DVBİ için 0,2 g; karıştırma hızı 220 rpm; başlanğıç konsantrasyon DVBM ve SDVB için100 mg/L,DVBİ için10 mg/L; çözelti hacmi 100mL).....49
**Şekil 4.8.** Zamanla % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, adsorban miktarı DVBM ve SDVB için 0,05 g; DVBİ için 0,2 g; karıştırma hızı 220 rpm; başlangıç konsantrasyon DVBM ve SDVB için 100 mg/L,DVBİ için 10 mg/L;çözelti hacmi 100 mL; pH DVBM ve SDVB için5, DVBİ için 4).....50
**Şekil 4.9.** Değişik adsorban miktarlarında % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, süre 240 dk, pH – DVBM ve SDVB için 5, DVBİ için 4; karıştırma hızı 220 rpm; başlangıç konsantrasyon DVBM ve SDVB için 100 mg/L, DVBİ için 10 mg/L; çözelti hacmi 100 mL).....51
**Şekil 4.10.** Değişik çözelti konsantrasyonlarında % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, süre 240 dk, adsorban miktarı 0,01 g; pH 5; karıştırma hızı 220 rpm; çözelti hacmi 100 mL..52

**Şekil 4.11.** Değişik çözelti konsantrasyonlarında % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, süre 240 dk, adsorban miktarı 0,2 g; pH 4; karıştırma hızı 220 rpm; çözelti hacmi 100 mL)...52
**Şekil 4.12.** DVBM'nin Langmiur izotermi.....54
**Şekil 4.13.** SDVB'nin Langmiur izotermi...../.....54
**Şekil 4.14.** DVBİ'nin Langmiur izotermi.....55
**Şekil 4.15.** DVBM'nin Freundlich izotermi.....55
**Şekil 4.16.** SDVB'nin Freundlich izotermi.....56
**Şekil 4.17.** DVBİ'nin Freundlich izotermi.....56

## TABLO LİSTESİ

**Tablo 1.1.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....3
**Tablo 1.2.** Bazı katyon değiştirici reçinelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....15
**Tablo 1.3.** Bazı anyon değiştirici reçinelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....18
**Tablo 1.4.** Chelex-100 reçinesinin özellikleri.....21
**Tablo 1.5.** Jel ve Makroporöz İyon Değiştirici Reçinelerin Karşılaştırılması.....24
**Tablo 3.1.** DVBM ve SDVB ticari reçinelerinin bazı özellikleri.....40
**Tablo 3.2.** İtakonik asidin fiziksel özellikleri.....40
**Tablo 4.1.** FT-IR spektrumunda görülen bantlar.....46
**Tablo 4.2.** 240 dk için Cu(II) iyonunun yüzde giderim değerleri.....53
**Tablo 4.3.** Adsorbanların $Cu^{2+}$ iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.....57
**Tablo 4.4.** Çalışmada kullanılan polimerlerin diğer adsorbentlerle kıyaslanması.....58

# 1. GİRİŞ

İnorganik kirleticilerden ağır metallerin (Zn(II), Cu(II), Fe(II) gibi), ortamda düşük miktarda bulunsalar bile canlılar üzerinde toksik etkilere sahip oldukları bilinmektedir (Alkorta ve ark., 2004). Ağır metallerin arıtımı için kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, koagülasyon, iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi uygulamaların en önemli dezavantajı yüksek maliyeti olduğundan bu konuda daha ucuz ve kolay uygulanabilir yöntem arayışları sürmektedir. Ancak yapılan çalışmaların birçoğu laboratuvar ölçeğinde kalmış ve literatür yayını olmaktan öte geçmemiştir. Polimer yapıdaki sentetik reçineler kullanılarak adsorpsiyon/iyon değiştirme yöntemleri, birçok gelişmiş ülkede çeşitli endüstriyel proseslerin atıksularının arıtımında metal giderimi ve geri kazanımı için uygulanmaktadır (Clifford, 1990). Stiren ve divinilbenzen kolay temin edilebilen malzemelerdir ve ticari monomerler arasında nisbeten düşük maliyetlidirler. Bu monomerlerden elde edilen polimerler ise suda çözünmeyen verimli iyon değiştiricilerdir. Yaygın bilinen jel ve makrogözenekli kopolimerlerin yanı sıra, çapraz bağlı polimer adsorbanların sentezlenmesine de son yıllarda önem verilmektedir (Shi ve ark., 2002; Troschimczuk ve ark., 2002). Bu polimerlerin bağ enerjilerinin daha düşük olmasına bağlı olarak karbondan daha ekonomik bir şekilde rejenere edilebildiği, rejenerasyon sonrasında ilk hali kadar temiz olabildiği ve reçine ömrünün 5 ile 10 yıl arasında değiştiği ortaya konmuştur (Hackman, 1978). Suda ağır metalleri tutabilmek amacıyla tek başına polimer yapılı, kopolimer ve terpolimer reçineler, ya da daha yüksek yüzey alanına sahip çapraz bağlı bifonksiyonel reçineler sentezlenerek bunların adsorban olarak etkinliğinin araştırılması üzerine çalışmalar son yıllarda artarak sürdürülmektedir. Bunlara örnek olarak, bilinen reçinelere kuvarterner amonyum gruplarının (örneğin $–N^+(CH_3)_3$) dahil edilmesiyle bifonksiyonel polimerik adsorbanlar elde edilmiş ve bunların yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahip oldukları belirlenmiştir (Shi ve ark., 2002).

Bu çalışmanın amacı, esasını divinilbenzenin oluşturduğu farklı bir kopolimerin sentezlenmesi, ayrıca divinilbenzenin iki ticari reçinesi de kullanılarak bunların endüstriyel atık sularda bulunma potansiyeli olan ağır metallerden Cu(II) iyonu gideriminde verimliliğinin araştırılmasıdır. Divinilbenzen-itakonik asit kopolimeri (DVBİ) sentezlenmiş, divinilbenzen metakrilat (DVBM) ve stiren-divinilbenzen (SDVB) katyonitleri ise hazır olarak temin edilmiştir. Kopolimer sentezinde ticari

olarak kolay bulunabilen ve birçok hammaddeye göre ekonomik divinilbenzen kullanılmıştır. Hammaddesinin ucuzluğunun yanında adsorban eldesinin aktif karbona kıyasla kolay olması diğer önemli bir ekonomiklik unsurudur. Çünkü aktif karbonun eldesinde ihtiyaç duyulan yüksek sıcaklığa karşılık önerilen kopolimerlerin sentezinde 80°C gibi çok daha düşük sıcaklığa ihtiyaç duyulması sözkonusudur. Literatürde veya ticari olarak divinilbenzen bazlı bu tür alternatif kopolimer sentezi ve adsorpsiyon/iyon değiştirme uygulamalarında kullanılabilirliği üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

### 1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeye tutulması olayıdır. Bir başka ifadeyle adsorpsiyon; karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazdaki derişiminin azalması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında yüzeye tutturulan maddeye “adsorplanan”, tutan yüzeye ise “adsorplayıcı” adı verilir.

Yüzeyde tutunma fiziksel kuvvetler sayesinde gerçekleşiyorsa, buna ‘fiziksel adsorpsiyon’(fizisorpsiyon veya Van der Waals adsorpsiyonu) denir. Adsorplanan ve adsorplayıcı arasında oldukça yüksek enerjili kimyasal bağ oluşumu ile tutunma gerçekleşiyor ise, o zaman tutunma ‘kimyasal adsorpsiyon’ (kemisorpsiyon) adını alır (Özer ve ark., 1997). Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyon yüzeydeki yüklü bölgelere tutunursa, bu tür bağlanma iyonik adsorpsiyondur (Bağ ve ark., 1997).

#### 1.1.1. Fizisorpsiyon

Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkan fizisorpsiyonda adsorpsiyon enerjisi en çok –20 kJ/mol’dür. Fizisorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için ortaya çıkan enerji miktarı düşüktür. Bu enerji, tutunan madde yapısındaki bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunmaktadır (Inglezakis ve Poulopous, 2006).

### 1.1.2. Kemisorpsiyon

Kemisorpsiyonda daima adsorplayıcı ile yüzey arasında bir yük aktarımı söz konusudur. Bu nedenle kemisorpsiyon monomolekülerdir. Fizisorpsiyona oranla kemisorpsiyon enerjisi çok yüksek olup –200 kJ/mol mertebesinde olabilir. Fizisorpsiyonla kemisorpsiyon karşılaştırıldığında;

1- Fizisorpsiyon, aktiflenmemiş olduğundan dolayı bütün sıcaklıklarda hatta çok düşük sıcaklıklarda bile hızlıdır. Düşük sıcaklıklarda aktiflenmemiş kemisorpsiyon gözlenirken, yüksek sıcaklıklarda aktiflenmiş kemisorpsiyon gözlenir.

2- Kemisorpsiyonda kimyasal reaksiyon bir aktifleşme enerjisi ile olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda ise aktivasyon enerjisine gerek yoktur.

3- Fiziksel adsorpsiyonda bağlanma zayıf etkileşimlerle olduğundan basınç veya sıcaklık şartı bozulduğunda hemen desorpsiyon olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise olay tersinmezdir.

4- Yüzeyde elektron transferi yapabilen merkezler kalmadığında kemisorpsiyon sona ermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda ise böyle bir engel yoktur. Uygun sıcaklık ve basınç şartı sağlandığında daha çoklu tabakalar halinde de tutunmanın olduğu görülmektedir (Atkins,1998).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Tablo 1.1'de verilmiştir.

**Tablo 1.1.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar (İnanç, 2006)

| **Parametre** | **Fiziksel Adsorpsiyon** | **Kimyasal Adsorpsiyon** |
|---|---|---|
| Adsorbant | Bütün katılar | Bazı katılar |
| Adsorbat | Çözünmüş maddeler<br>Kritik sıcaklık altında bütün gazlar | Çözünmüş maddeler<br>Bazı kimyasal reaktif gazlar |
| Sıcaklık sınırı | Düşük sıcaklık | Yüksek sıcaklık |
| Adsorpsiyon ısısı | Düşük | Yüksek (reaksiyon ısısına uygun) |
| Hız (aktivasyon enerjisi) | Çok hızlı ( düşük E ) | Aktif olmayan, düşük E Aktif olan, yüksek E |

### 1.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyonda adsorplayıcı ile adsorblananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

Çoğu adsorpsiyon olayında her üç adsorpsiyon türü birlikte veya ard arda görülür. Biyosorpsiyon olarak tanımlanan biyolojik adsorpsiyon da böyle bir adsorpsiyon olayıdır (Bağ ve ark., 1997).

Metal iyonlarının sulu çözeltiden biyokütle tarafından uzaklaştırılmasına "biyosorpsiyon" denir. Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir. Birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise, metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonlarının biyosorpsiyonu adsorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir (Kargı, 1998)

### 1.1.4. Adsorpsiyonun çevre amaçlı kullanımı

Hızlı kentleşmenin olumsuz bir sonucu olan su kirliliği, suyun doğal çevrimine dışardan yapılan etkiler sonucu ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği, su kaynaklarının, suyun kalitesini düşürerek kullanımını bozacak düzeyde organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif kirleticiler içermesi olarak tanımlanmaktadır. Çevre bakımından kirliliğe neden olan en önemli etmenler; radyoaktivite, ağır metal iyonları ve toksik organik bileşiklerdir. Radyoaktif kirlilik, atmosferdeki radyoaktif maddelerin yağışlarla yeryüzüne inerek yüzey sularına karışması veya nükleer deney veya kaza sızıntıları sonucu ortaya çıkan bir kirliliktir. Organik ve ağır metal kirliliği ise, endüstride soğutma ve yoğunlaşma suları, kimya endüstrisi atık suları, petrol endüstrisi atık suları, selüloz ve kağıt endüstrisi atık suları, tekstil endüstrisi atık suları ve tarımsal işletme atık suları ile ortaya çıkmaktadır (Altuğ, 1990).

Çok düşük miktarlarda bile genellikle kuvvetli toksik etkiye sahip olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler (Serecam ve ark., 2008). Metallerin büyük bir bölümü biyolojik ortamda birikim yapar. Bu birikim bir tek metal için besin zincirinin değişik kademelerinde farklı zenginleştirme faktörleri şeklinde kendini gösterir. Kirlenme açısından düşünüldüğünde ise ortamlarda ve oradan geçtikleri canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu elementler etkili dozlara ulaştıklarında ciddi hastalık, hatta ölümlere yol açabilen zehirli maddelerdir (Şengül ve Müezzinoğlu, 1997). Çevrede bulunan ağır

metallerin toksisitesi, pH, çözünmüş oksijen, artan sıcaklık, çözeltinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjik etki gibi faktörlere bağlıdır. İki ağır metal ya da bir ağır metalle başka bir madde arasındaki sinerjik etki incelendiğinde; örneğin, bakır-çinko kombinasyonları bazen tek başına çinko veya bakırdan daha toksiktir. Başka bir örnek ise bakır ile amonyaktır. Bakır(II) iyonlarının amonyağa karşı affinitesi büyüktür. Bu iyonlar $NH_3$ gazı ile birleşerek $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ bakır tetraamin kompleksi oluşturur. Bu kompleks toksisite olarak bakıra eşdeğerdir (Benjamin, 2002).

Görüldüğü gibi çevreyi oluşturan üç önemli unsur hava, toprak ve su üzerindeki kirlilikler birbirini etkilemektedir. Dolayısı ile bu unsurların biri üzerinde yapılacak çalışma, kirliliği önlemede dolaylı olarak diğerlerine de yansıyacaktır.

### 1.1.5. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon dengesi, "adsorpsiyon izotermi'' olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim *c* ile, adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı *q* arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanır. Adsorpsiyon izotermlerinin matematik açıdan uygun formüllerle ifadesi için başlıca üç yaklaşım geliştirilmiştir: Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve BET izotermi (Şengül ve Küçükgül, 1997).

#### 1.1.5.1. Langmuir izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon içinde geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenerek Langmuir denklemine kolaylıkla geçilebilmektedir. Langmuir, teorik düşüncelerinden hareket ederek,

- Adsorpsiyon tek moleküllüdür,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır.

kabullerine dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen bağıntıyı önermiştir:

$$C/q = 1/K_d q_m + C/q_m$$

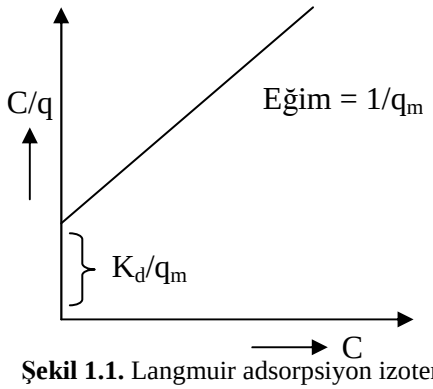
C: denge konsantrasyonunu

q: 1 g adsorban madde tarafından tutulan madde miktarını (mmol/g)

$q_m$: maksimum kapasiteyi (mmol/g)

$K_d$: ayrışma sabitini göstermektedir.

C/q ile C arasında grafik çizilirse Şekil 1.1'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun ekseni kestiği noktadan $K_d/q_m$, doğrunun eğiminden de $1/q_m$ değerleri bulunarak $K_d$ ve $q_m$ değerleri hesaplanır.




**Şekil 1.1.** Langmuir adsorpsiyon izotermi

### 1.1.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir (Şengül ve Küçükgül, 1997):

$$q_e = X/M = k_f . C^{1/n}$$

Burada;

$q_e$ : birim adsorban madde başına düşen adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

M: adsorban maddenin ağırlığı (g)

X: adsorplanan madde miktarı (mg)

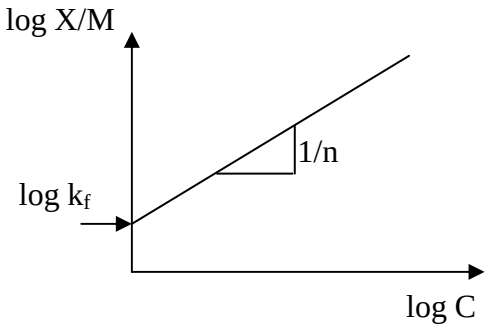
$k_f$: Freundlich sabiti

n: sabit (n›1)

C: adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi (mg/L)

Freundlich izoterminin lineerize edilmesi ile elde edilir.

$$\log X/M = \log k_f + 1/n \log C$$




**Şekil 1.2.** Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli

## 1.2. Polimerler

Polimerler; çok sayıda aynı yada farklı grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül kütleli bileşiklerdir.

Polimerler doğal yada sentetik olabilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir (Kurimura and Kaneko, 1990).

Sentetik polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan, “mer” veya “monomer” denilen basit birimlerden oluşur. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara “polimerizasyon reaksiyonları’’ denir. Ancak gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5,000-250,000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur (Yiğit, 1986).

Molekül kütlesi 500-600 civarında olan polimerlere “oligomer” denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliğe sahip olabilmesi için molekül kütlesinin $10^4$’ün üzerinde olması gerekir.

Polimerleri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile homopolimerler oluşurken, birden daha fazla farklı monomerin oluşturduğu polimerler “kopolimer” olarak adlandırılmaktadır. Kopolimerler yada homopolimerler oluşturulurken, doğrusal yada dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı kopolimerik yada homopolimerik yapılar elde edilebilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu olarak, ağ yapıda bulundukları ve güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler.

Uygun seçilmiş çözücüler içinde bir süre bekletilen çapraz bağlı polimerler şişmeye başlarlar. Bu durumda, şişmiş halde bulunan çapraz bağlı polimerlere jel adı

verilmektedir. Genel anlamda, bünyesine çözücü alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı kopolimerler veya homopolimerlere ’’kserojel’’ denmektedir. İçerisine kütlesinin %20’sinden daha fazla su alabilen çapraz bağlı polimerik yapılara ise“hidrojel” adı verilmektedir (Karadağ ve ark., 1997).

### 1.2.1. Kopolimerizasyon

İki yada daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına “kopolimerizasyon”, böyle bir reaksiyon ile elde edilen ürüne ise “kopolimer” denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirlerine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir.

Kopolimerizasyon işleminin uygulamada getirdiği çeşitlemeleri görmek için polistirenin incelenmesi klasik bir örnek olarak bilinmektedir. Polistiren kolay kırılan, darbe direnci düşük, çözücülere dayanıksız bir plastik olup oldukça sınırlı yerlerde kullanılabilir. Stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerik ürünler ise polistirenin kullanılma alanlarını genişletmekte ve bu polimerin bildiğimiz en faydalı maddelerden biri olmasını sağlamaktadır. Stirenin kopolimerleri (ve termopolimerleri) sadece plastik olarak değil, elastomer olarakta kullanılır. Stirenin akrilonitril ile kopolimerizasyonu ile darbe direnci yüksek, çözücülere dayanıklı polimerler elde edilir. Butadien ile verdiği kopolimerler ise elastometrik özelliklere yol açar. Stirenin akrilonitril ve bütadien ile verdiği termopolimerler ise her üç özellik aynı anda geliştirilebilir. Etilen-propilen kopolimerlerinde, ikinci bileşenin miktarını değiştirmekle plastik özelliklerine geçen polimerlerin yapılması sağlanmıştır (Huglin ve Zakaria, 1986).

### 1.2.2. Çapraz bağlanma

Homopolimerik veya kopolimerik zincirler doğrusal, dallanmış yada az sayıda çapraz bağlanmış ve yüksek oranda çapraz bağlı durumda bulunabilirler. Doğrusal ve dallanmış polimerler zincir yapılarına bağlı olarak polar ve apolar çözücülerde çözünürler. Dallanmış polimerlerde her dallanma tek bir zincire aittir. Oysa çapraz bağlı polimerlerde zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlanmıştır. Doğrusal halde çözünür olan bir polimer, çapraz bağlı halde çözünmez.

Çapraz bağlı ve ağ yapısına sahip polimerler monomerlerinden saf olarak veya çapraz bağlayıcı maddelerle birlikte, kimyasal veya iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak; kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, gaz fazı ve plazma polimerizasyonu sonunda elde edilebilirler. Çapraz bağlı polimerlerin termal olarak başlatılan serbest radikal polimerizasyonu ile elde edildikleri bilinmektedir. Yine çapraz bağlayıcı maddeler ile çapraz bağ oluşumunun hızlandırıldığı ve artırıldığı da bilinmektedir.

Çapraz bağlı polimerik madde ya da ürün uygun bir çözücüde bir süre bekletildiğinde şişme özelliği gösterir. Çapraz bağlı polimerlerin tanınması için çapraz bağlı zincirin uzunluğu, dallanma noktası, çapraz bağlar arası sayıca ortalama molekül kütlesi, çapraz bağ yoğunluğu ve etkin çapraz bağların molar derişimi gibi önemli özelliklerinin bilinmesi gerekir (Saçak, 2005).

### 1.2.3. Polimerik reçineler

Son 20 yıldır adsorpsiyonda pratik olarak iyonik organikleri adsorplamada iyon değiştirici reçineler yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değiştiriciler tersinir olarak değişebilen iyonlar taşıyan ve çözünmeyen maddelerdir. Bu iyonlar, iyon değiştirici bir elektrolit çözeltisinde iken, stoikiometrik olarak aynı yüke sahip diğer iyonlarla yer değişebilir. İyon değiştiriciler aynı zamanda sabit fonksiyonel grup içeren polimerlerdir (Sengupta, 1995). Bu sabit gruplar ya kalıcı şekilde iyonlaşırlar ve böylece sürekli bir yüke sahip olurlar veya yüklü bölgeden iyonlaşabilme ya da protonları kabul etme özelliğine sahiptir. Reçine, bir çözeltideki hareketli iyonlarla etkileşim içindedir. Reçine üzerindeki iyonlarla yer değiştiren zıt yüke sahip iyonlar karşıt-iyon olarak adlandırılırken değişen bölgedekilerle aynı yüke sahip iyonlara ise ortak-iyon denir. Reçinenin polimerik ağına matriks adı verilir (Bolto ve Pawlowski, 1987).

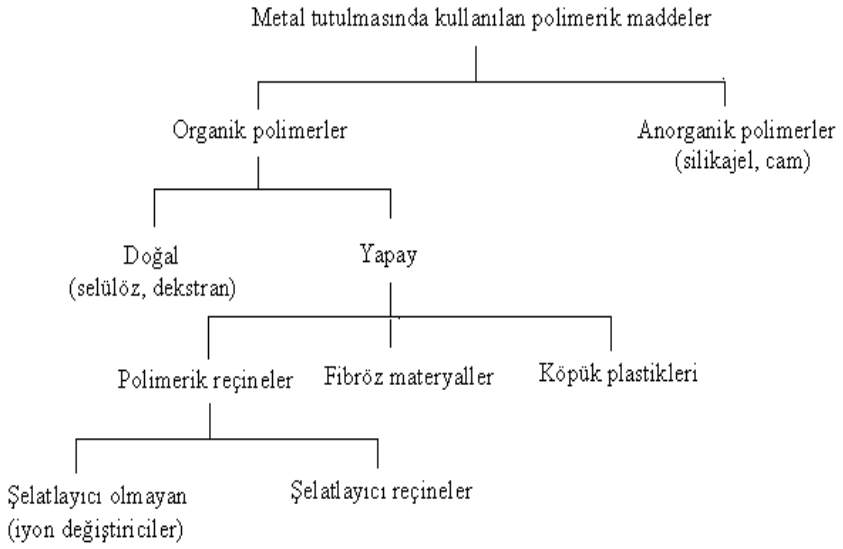
İyon değiştiricilerle ilgili ilk çalışmalardan birinde, Thompson ve Way işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla yerdeğiştirebildikleri şeklindeki gözlemlerini yayınladılar. Thompson'un çalışmasından yararlanarak Spence bir cam kolonda amonyum sülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırlayıp yataktan suyu geçirdiği zaman, yatakta amonyum sülfat yerine alçı bulunduğunu görmüştür. Laboratuvarda gerçekleşen bu ilk iyon değişimi, Henneberg ve Stohmann tarafından kimyasal süreç olarak yorumlanmış ve bu süreçlerin tersinin olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu olayların killer ve zeolitlerde de meydana geldiğini önce Lenberg daha sonra ise Wiegner göstermiştir. Bu keşifler, suyun sertliğinin giderilmesi

ve diğer amaçlara hizmet edebilen malzemelerin kullanımı ve bu özelliklerin gösteren ürünlerin sentezlenmesi çabalarına ışık tutmuştur. İlk sentetik iyon değiştiriciler 1903'te Harm ve Rümpler ile 1905'te Alman bilim adamı Gans tarafından hazırlanmıştır (Sengupta, 1995).

Modern iyon değiştirici teknolojisi 1935 yılında Adams ve Holmes'in şimdiki klasik araştırmalarıyla başladı. Adam ve Holmes genel olarak reçine diye bilmen iyonları değiştirme özeliğine sahip olan sentetik polimerleri keşfeden kişilerdir. Bu keşfin patenti I.G. Farbenindüstrie şirketi tarafından 1936'da alınarak istenen özellikte iyon değiştirici reçinelerin sistematik üretimine başlanmıştır. Polikondensasyon yöntemiyle elde edilen ilk iyon değiştiricileri yerini, 1945'ten sonra d'Alelionun sülfonik asit gruplarının çapraz bağlanmış polistiren reçineye bağlanmasıyla izlediği yöntem kullanılarak elde edilen polimerizasyon ürünleri alınmıştır. 1945'lerden günümüze değin, iyon değiştiricilerle ilgili araştırmalar, çevresel sorunların önem kazanmasıyla, giderek artan ilgiyle sürmektedir. İyon değiştiricilerin temel özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

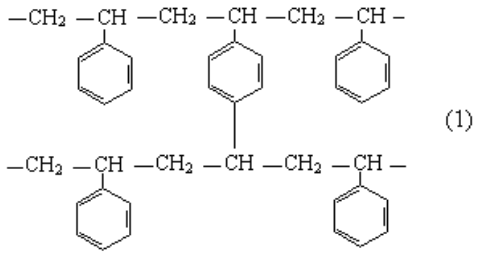
1. Reçine son derece polimerik ve yeteri kadar çapraz bağa sahip olması gerekir.
2. Reçine yüksek değişim kapasitesine sahip olmalıdır.
3. Reçine fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır.
4. Reçine yeterince hidrofilik olmalıdır.
5. Reçine tasarlanan uygulamalar için tanecik özelliğinde olmalıdır.
6. Şişmiş haldeki reçine sudan daha yoğun olmalıdır (Bolto ve Pawlowski, 1987).

İyon değişiminin en önemli avantajları, metalin geri kazanımı, seçicilik, az hacimde çamur üretimi ve sıkı olarak düzenlenmiş deşarj özelliklerini sağlayabilmesidir. Ayrıca, diğer proseslere karşı, su arıtım tesislerinde çözünmüş kromatı neredeyse tespit edilemeyecek seviyelere kadar düşürebilecek kararlılığa sahip çok güçlü bir alternatiftir (Janin ve ark., 2009; Neagu, 2009).

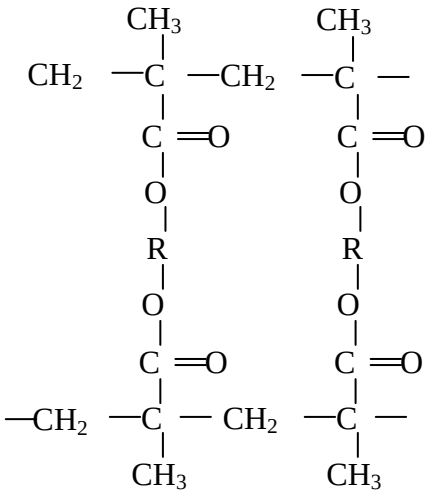



**Şekil 1.3.** Metal tutulmasında kullanılan polimerik maddelerin sınıflandırılması

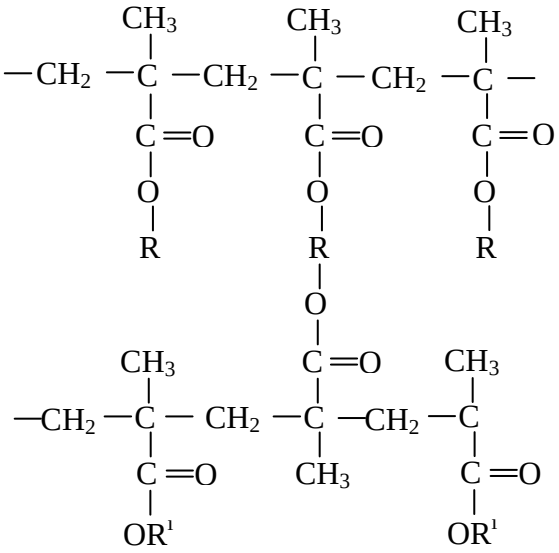
Şekil 1.4, 1.5, 1.6 makro ağsı polimerlerin 3 tipinin kimyasal yapısını göstermektedir. Sıvı çözeltideki iyonik olmayan organik bileşiklerin giderimi için polar olmayan ve orta polaritedeki adsorbentler tercih edilmektedir.




**Şekil 1.4.** Amberlite XAD-2'nin kimyasal yapısı (Hackman, 1978).



**Şekil 1.5.** Amberlite XAD-7'nin akrilik ester oluşumu (Hackman, 1978.)



**Şekil 1.6.** Amberlite XAD-8'in akrilik ester oluşumu (Hackman, 1978.)

Farklı monomerler kullanılarak elde edilen Amberlite XAD kopolimerleri geniş yüzey alanlarına, sert ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı yapılardır. Elüent olarak organik maddelerin kullanılması bu tür reçinelerin üstünlüğüdür. Bununla birlikte organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile son yıllarda ayırma ve zenğinleştirme amacıyla sıklıkla kullanılmaktadırlar (Büyükbaş, 2004). Organik esaslı, sentetik Amberlite reçinelerini, elde edilişleri ve kullanılışları bakımından iyon değistirici ve adsorban olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. İyon değiştirici özelliğe sahip olanlar arasında Amberlite C6-400, IRA-900, IRC-718 gibi reçineler sayılabilir. Adsorban özelliğe sahip reçineler arasında ise Amberlite XAD-2,-4,-7,-8,-11,-16 ve -1180 vb. gibi polimerik reçineler sayılabilir. Her iki yapıdaki Amberlite reçineleri değiştirme/ayırma amaçlı kullanılmaktadır. Adsorban özellikte olanların daha yaygın olduğu literatürden anlaşılmaktadır. Herhangi bir adsorbanın verimi, genel olarak spesifik iç yüzey alanlarına olduğu kadar, spesifik gözenek hacmine ve gözenek büyüklüğü dağılımına da bağlıdır (Tokalıoğlu, 1993; Büyükbaş, 2004). Amberlit XAD 1180 beyaz tanecikli bir polimerik adsorbandır. XAD 1180 hidrofobik, non iyonik ve çapraz bağlı bir polimerdir. Geniş yüzey alanı ve aromatik bir yapısı vardır. Amberlit XAD 1180 reçinesi mükemmel fiziksel, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. Amberlit XAD 1180 reçinesi yenilenebilir ve polar çözücülerden hidrofobik moleküllerin adsorblanmasında tekrar tekrar kullanılabilir. Polar çözücülerden ve sulu

çözeltilerden büyük organik moleküllerin pek çoğunun ayrılması için Amberlit XAD 1180 reçinesi kullanılabilir (Hazer, 2003).

İyon değiştiriciler katı formdaki asit, baz ya da tuzlar olabilirler. Suda çözünmezler, ancak hidrate olurlar. İyon değişimi reaksiyonu, iyon değiştirici tarafından tutulan ve genellikle şişme suyu veya jel suyu olarak adlandırılan suda meydana gelir. Bu sentetik reçineler, yapı olarak iki kısımdan oluşur. Birinci kısımda, iyon değiştirici maddelerin yapısını üç boyutlu hidrokarbon ağı ya da elastik kısım oluşturur. Diğer kısmını ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplar oluşturur. Organik ağ sabittir, yani genel olarak laboratuvarda kullanılan çözücülerde çözünmezler ve kimyasal olarak inerttir. Fakat ağ, matrikse bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir. Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkimeleri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların özelliği ile belirlenir ve fonksiyonel gruplarına göre iyon değiştiriciler katyon değiştirici, anyon değiştirici ve şelat değiştirici reçine olmak üzere üçe ayrılırlar (Sengupta, 1995).

Sentetik iyon değiştirici reçineler üç sınıfa ayrılırlar:

**Katyon değiştiriciler**

Aktif grupları katyon olan iyon değiştiricilerdir. Tipik bir katyon değiştirici reçinesi olan, stirendivinil benzen polimeri, stiren ve divinil benzenin kopolimerizasyonuyla hazırlanır. Polimer, kopolimerizasyon tepkimesi sırasında polistirenin çapraz bağlarıyla belli aralıklarla dönüşümlü olarak kovalent bağla bağlanırlar. Sonuçta, üç boyutlu, çözünmeyen bir hidrokarbon ağı oluşur. Kuvvetli asidik ve zayıf asidik katyon değiştiriciler olmak üzere iki kışıma ayrılırlar.

i) Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler: En önemli katyon değiştirici reçineler asidik, nötr veya bazik çözeltilerde kullanılabilen sülfonik asit gruplarına ($-SO_3H$) sahip olanlardır. Kuvvetli asidik katyon değiştiricilere örnek olarak, kimyasal olarak inert polistirenin derişik sülfat asidi veya klorosülfonik asit ile muamelesinden elde edilen polistiren 3-sülfonik asit verilebilir.

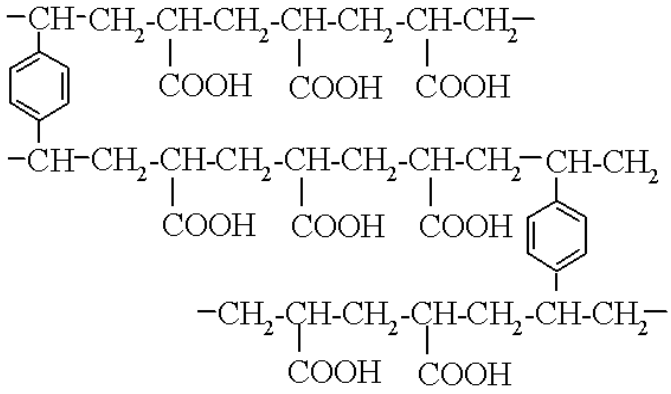
İyon değişim reaksiyonu şu şekilde gerçekleşir:

$$\overline{RSO_3H} + M^{2+} \longrightarrow \overline{RSO_3M} + 2\,H^{+}$$

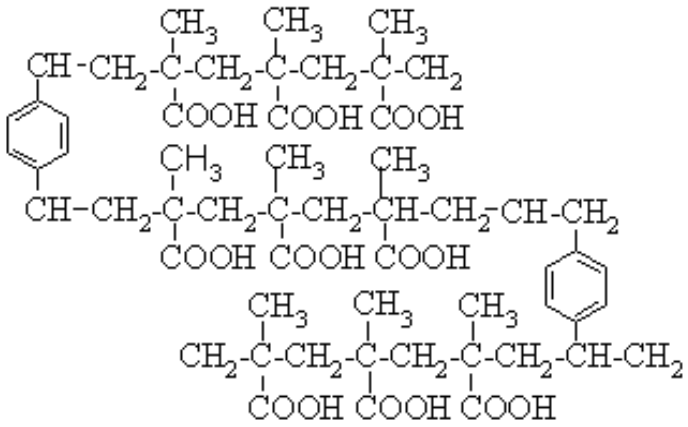
**(ii) Zayıf asit katyon değiştiriciler:** Bu katyon değiştirici reçineler, aktif gruplar olarak karboksilik asit grupları (-COOH) içerirler. Zayıf elektrolit karakterde olduklarından, karboksilik asit grupları pH'ya bağlı olarak ayrışırlar. Temelde pH 3,0 ve altında ayrışmazlar ve pH 10,0'a kadar pH arttıkça ayrışma da artar. Karboksilik asit reçineleri termal olarak kararlıdır (Marcus 1969). İyon değişimi ise aşağıdaki şekilde gerçekleşir:

$$\overline{RCOOH} + M^{2+} \longrightarrow \overline{(RCOO)_2M} + 2\,H^+$$

Genellikle polimetakrilat veya poliakrilonitrilin hidrolizinden elde edilen poliakrilik matrikse sahiptirler. Şekil 1.7'de 2 zayıf asidik katyon değiştirici reçinenin yapısı verilmiştir. Bazı ticari katyon değiştirici reçineler ve özellikleri ise Tablo 1.2'de verilmiştir.



Akrilik Asit Tipi Zayıf Asit Katyon Değiştirici Reçine



Metakrilik Asit Tipi Zayıf Asit Katyon Değiştirici Reçine

**Şekil 1.7.** Akrilik tip zayıf iyondeğiştirici reçineler

**Tablo 1.2.** Bazı katyon değiştirici reçinelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

| | **Amberjet 1200H** | **Amberlite IRN77** | **Amberlite IRC86** | **Amberlite IRC748** | **Amberlite XAD7HP** | **Purolite C106** | **Purolite C160** | **DiaionCR11** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Matriks** | Süren divinilbenzen kopolimeri | Stiren divinilbenzen kopolimeri | Jel poliakrilik kopolimer | Makrogözenekli stiren divinilbenzen kopolimeri | Makroretikular alifatik çaprazbağlı polimer | Makrogözenekli poliakrilik divinilbenzenle çapraz bağlı | Makrogözenekli poliakrilik divinilbenzenle çapraz bağlı | Polimerik (oldukça gözenekli) |
| **Fonksiyonel Gruplar** | Sülfonik Asit | Sülfonik Asit | Karboksilik Asit | İminodiasetik Asit | Karboksilik Asit | Karboksilik gruplar | Sülfonik Asit | İminodiasetik Asit |
| **Fiziksel Şekli** | Çözünmez amber boncukları | Küresel amber boncukları | Şeffaf amber küresel boncuklan | Opak, bej boncuk | Beyaz yarı saydam boncuk | Küresel boncuklar | Küresel boncuklar | Küresel boncuklar |
| **İyonik hali** | $H^+$ | $H^+$ | $H^+$ | $Na^+$ | $H^+$ | $H^+$ | $Na^+$ | $Na^+$ |
| **Toplam Değişim Kapasitesi** | ≥ 1,8 meq/mL ($H^+$) | ≥ l,9eq/L($H^+$) | ≥ 4,10eq/L ($H^+$) | ≥ 1,35 eq/L ($Na^+$) | 2,0 eq./L ($H^+$) | 2,70 eq/L ($H^+$) | 2,30 eq/L ($Na^+$) | l,2eq/L($CaH^{++}$) |
| **Nem Tutma Kapasitesi** | %49-55 ($H^+$ formu) | %49-55 ($H^+$ formu) | %47-53 ($H^+$ formu) | %60-65 ( $Na^+$ formu) | %61-69 | %54-64 | %35-40 | ~ %60 |
| **Ağırlık** | 50 lbs/$ft^3$ | 800 g/L | 790 g/L | 750 g/L | 655 g/L | 705-740 g/L | 820-860 g/L | 700-800 g/L |
| **Ortalama Boyut** | 0,58-0,68 mm | 0,60-0,70 mm | 0,5 8-0,78 mm | 0,50-0,65 mm | 0,60-0,70 | 0,60-0,85 mm | 0,60-0,85 mm | 16-50 gözenek |
| **Homojenlik katsayısı** | 1 ,2 max. | <1,2 | <1,80 | <1,7 | <2,0 | Maks. 1,70 | Maks. 1,70 | Maks. 1,70 |
| **Maksimum tersinir şişme** | $Na^+ \rightarrow H^+$ ~%10 | > %99 $H^+$ | $H^+$-*$Na^+$< %100 | $H^+ \rightarrow Na^+ \leq$%30 | $Na^+ \rightarrow H$ %5 | $H^+ \rightarrow Na^+ \leq$ %50 H+ →Ca++≤ %15 | $Na^+ \rightarrow H^+$ %4 | $Na^+ \rightarrow H^+$ %6 |

**Anyon değiştiriciler**

Aktif grupları anyondur. Yapılarında amin grupları içerirler. Kuvvetli bazik ve zayıf bazik olarak iki gruba ayrılırlar. Primer, sekonder ve tersiyer amin içerenler zayıf, kuaterner amonyum grubu taşıyanlar kuvvetli bazik olarak adlandırılırsa da amin gruplu reçinelerin bazikliği çeşitli kaynaklarca farklı değerlendirilmiştir.

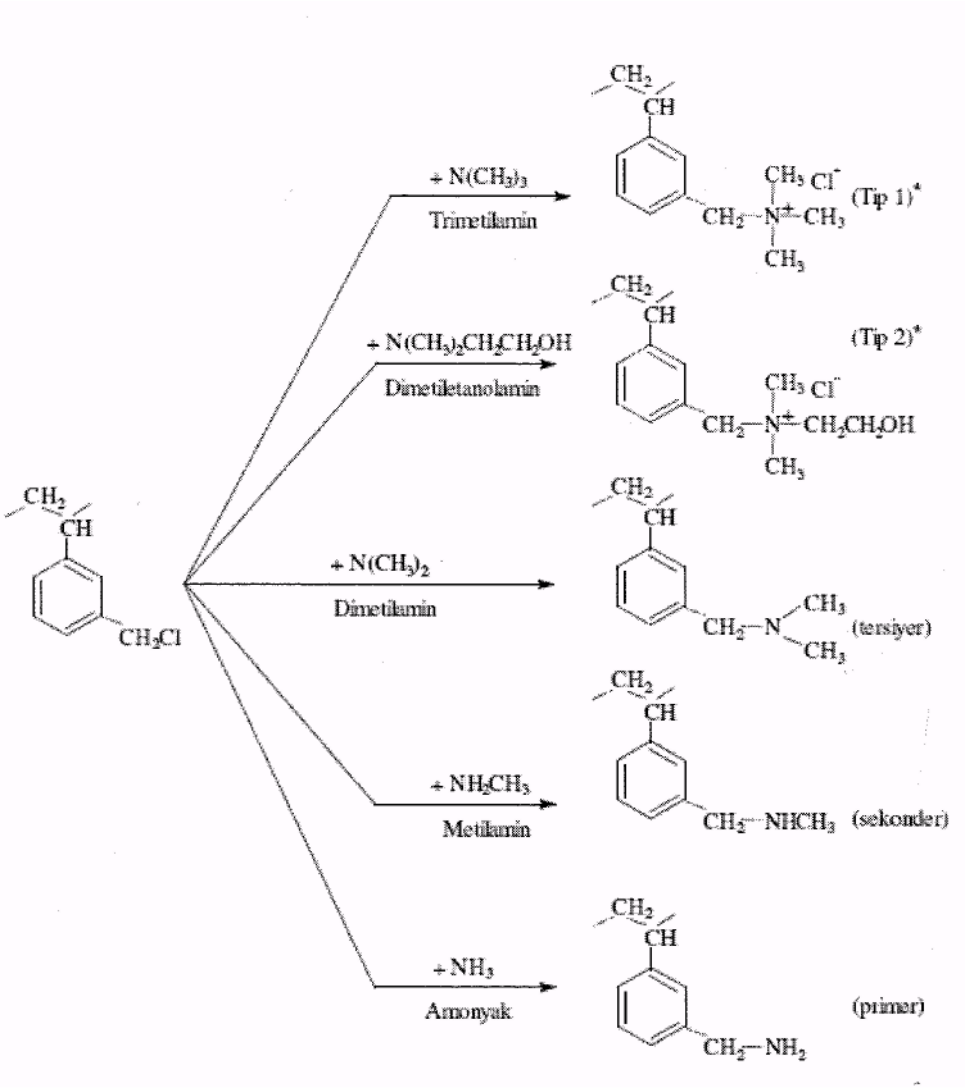
**i) Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler:** Genellikle kuvvetli bazik reçineler zayıf bazik reçinelere göre daha kullanışlıdır. Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler, stiren divinilbenzen kopolimerlerinin aromatik halkalarına bir metilen grubu aracılığıyla kuaterner amonyum grubunun ($-N^+R_3OH^-$) bağlanmasıyla elde edilir. Genel olarak, kuvvetli bazik reçineler kuvvetli asidik reçinelere göre çok daha az kararlıdır. İyon değişim denge reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir:

$$\overline{R-N^+R_3OH^-} + NO_3^- \longrightarrow \overline{R-N^+R_3NO_3^-} + OH^-$$

**ii) Zayıf bazik anyon değiştiriciler:** Zayıf bazik reçineler tersiyer ($-NR_2$), sekonder (-NHR) veya primer ($-NH_2$) amino gruplarına veya bunların karışımına sahiptirler. Zayıf bazik reçinelerde özellikle kullanılan matriksler olmasına rağmen, kuvvetli bazik reçinelerde kullanılan matriksle aynıdır. İyon değişim reaksiyonu ise şöyledir:

$$\overline{R-NR_2H^+Cl^-} + NO_3^- \longrightarrow \overline{R-NR_2H^+NO_3^-} + Cl^-$$

Anyon değiştirici reçinelerin polistiren veya poliakrilik matriksli türleri mevcuttur. Polistiren esaslı reçineler klorometillendirilmiş polistirenin yapısında bulunan klorür atomunun amin veya amonyak ile yer değiştirmesi sonucu elde edilirler. Sonuçta, seçilen reaksiyona göre farklı kuvvette baziklikteki anyon değiştiriciler elde edilir. Şekil 1.8'de klorometillendirilmiş polistirenden elde edilen çeşitli anyon değiştiriciler görülmektedir.

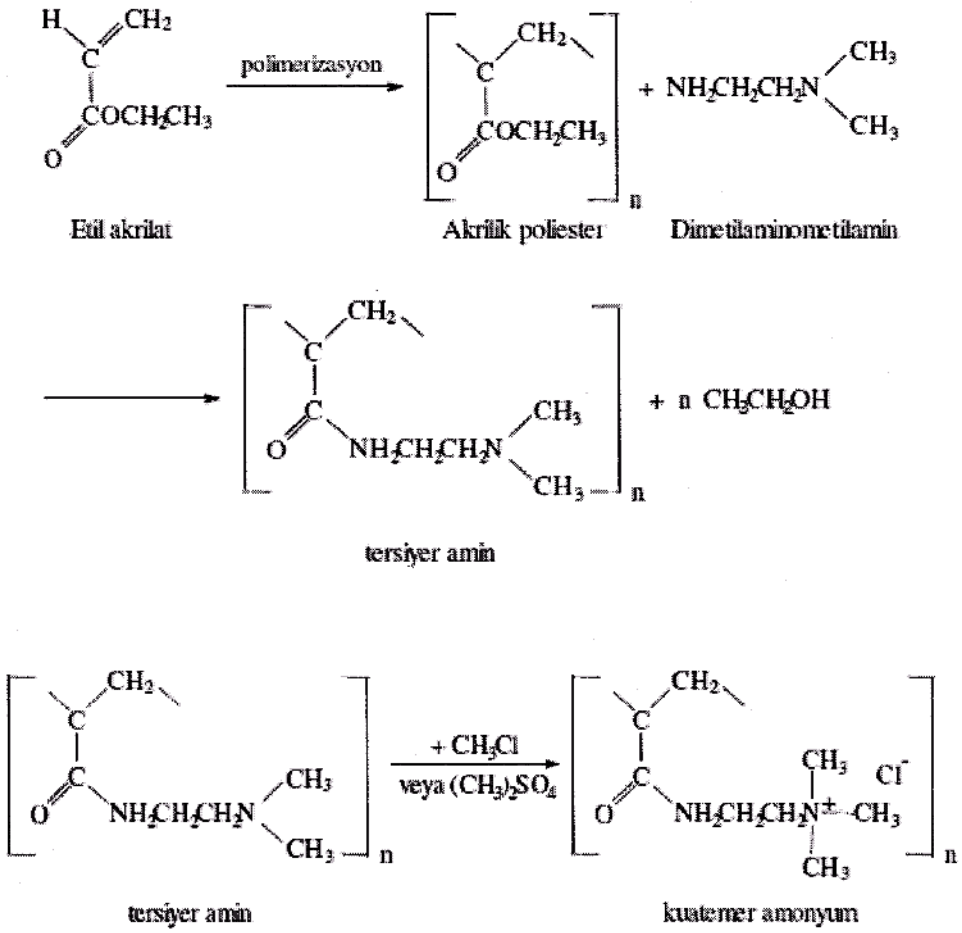



**Şekil 1.8.** Polistiren bazlı anyon değiştiriciler
(*) Kuaterner amin grubu reçinelerdir Tip 1 olarak adlandırılan reçine en kuvvetli bazik özelliğe sahip olan anyon değiştiricidir. Tip 2'nin bazlığı Tip 1'e göre göreceli olarak daha zayıftır.

Akrilik reçineler stirenik reçinelerin analoglarıdır. Akrilik esterin divinil benzen ile kopolimerize edilmesiyle oluşturulan polimerik yapının, en az bir primer amin ve bir sekonder (veya tersiyer) amin içeren polifonksiyonel aminler ile reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Primer amin grubu poliester ile bir amid vermek üzere reaksiyona girerken, sekonder veya tersiyer amin grupları anyon değiştiricinin aktif gruplarını oluşturur. Bu yöntemle zayıf bazik anyon değiştiriciler elde edilir. Kuvvetli bazik anyon değiştiricilerin elde edilmesi için tersiyer amin klorometan veya dimetil sülfat ile muamele edilmelidir. Kuaterner amonyum grubu içeren kuvvetli bazik akrilik reçine eldesine ait reaksiyonlar Şekil 1.9'da verilmiştir. Bazı ticari anyon değiştirici reçineler ve özellikleri ise Tablo 1.3'de verilmiştir.

**Tablo 1.3.** Bazı anyon değiştirici reçinelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

| | **Amberlite IRA96** | **Dowex 1X8** | **Lewatit MP64** | **Lewatit MP500** | **Lewatit M500** | **Purolite A400** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Matriks** | Stiren divinilbenzen kopolimeri | Mikrogözenekli Stiren divinilbenzen kopolimeri | Stiren divinilbenzen kopolimeri | Çapraz bağlı polistiren | Çapraz bağlı polistiren | Jel polistiren divinilbenzenle çapraz bağlı |
| **Fonksiyonel Gruplar** | Tersiyer amin | Kuaterner amin | Tersiyer amin | Kuaterner amin | Kuaterner amin | Kuaterner amin |
| **Fiziksel Şekli** | Sarımsı kahverengi opak küresel boncuklar | Jel | Makrogözenekli, bej, opak | Makrogözenekli, bej, opak | Jel tipi boncuklar, sarı, yarı-saydam | Küresel boncuklar |
| **İyonik hali** | Serbest Baz, nemli | $Cl^-$ | Serbest Baz, $Cl^-$ | $OH^-$ | $Cl^-$ | $Cl^-$ |
| **Toplanı Değişim Kapasitesi** | 1,25 meq/mL | 1 ,2 meq/mL | l,3eq/L | 0,9 eq/L | 1,3 eq/L | 1,30 eq/L |
| **Nem Tutma Kapasitesi** | %57-63 | %43-48 | %61-66 | %70-75 | %48-55 | %48-54 |
| **Ağırlık** | 42 lbs/$ft^3$ | 44 lbs/$ft^3$ | 42 lbs/$ft^3$ | 42 lbs/$ft^3$ | 42 lbs/$ft^3$ | 42,5-44,7 lbs/$ft^3$ |
| **Ortalama Boyut** | 0,55-0,75 mm | 5 0-1 00 gözenek | 0,59 ± 0,05 mm | 0,65 ± 0,05 mm | 0,62 ± 0,05 mm | 0,60-0,85 mm |
| **Homojenlik katsayısı** | 1,8 maks. | 1,3 maks. | 1,1 maks. | 1,1 maks. | 1,1 maks. | 1,70 maks. |
| **Maksimum tersinir şişme** | $OH^- \rightarrow Cl^-$ ~%15 | $Cl^- \rightarrow OH^-$ %20 | $Cl^- \rightarrow OH^-$ %20 | $OH^- \rightarrow Cl^-$%20 | $Cl^- \rightarrow OH^-$%22 | $Cl^- \rightarrow OH^-$%20 |




**Şekil 1.9**.. Kuaterner amonyum grubu içeren kuvvetli bazik akrilik reçine eldesi

## Şelatlayıcı reçineler

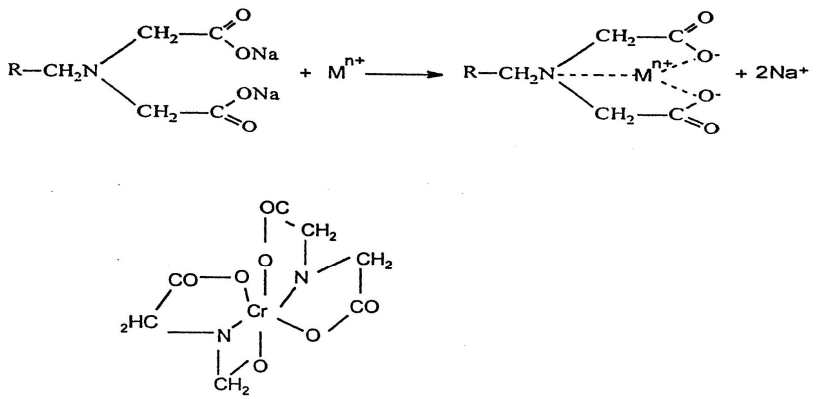
"Şelat-değiştirme" terminolojisi ilk olarak 1961 yılında F.G. Helfferich tarafından, Walton ve Stokes'un 1954 yılındaki araştırmalarından faydalanarak ortaya atılmıştır. Şelat-değiştiriciler, değişik metal iyonları ile kompleks oluşturan fonksiyonel gruplar içerirler. Fonksiyonel gruplar, değiştirici küresinde elektron verici olarak görev yaparlar. Koordinasyon yapan kopolimerler, yapısında bir donor atomu taşıyan fonksiyonel gruplar ile kovalent bağlar yaparak polimere bağlanırlar.

Koordinasyon iyon değiştirmeyle sağlanır ve bu kopolimerler özel ve seçici ligand değiştiriciler olarak kullanılır. Fonksiyonel gruplar içinde elektron verici görevi yapan elementler, oksijen, azot, kükürt fosfor ve arseniktir. Şelat reçineler hidrojen formundan daha çok sodyum formunda olduklarında ağır metallare karşı daha yüksek seçimlilik gösterirler. Şelat reçineler, ağır metal iyonlarını yüksek seçimli olarak

adsorpladıkları için içme suyu ve endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması işleminde kullanılmaktadır. Rejenerasyon özellikleri zayıf asit reçinelerinkine benzerdir. Şelat reçine, düşük pH şartları altında daha az kararlı olan ağır metal kompleks eğilimi yüzünden stokiyometrik dozdaki asitin biraz fazlası kullanılarak hidrojen formuna dönüştürülebilir.

Bu reçineler sodyum formunda iminodiasetat, aminometil ve fosfonik fonksiyonel gruplar içeren zayıf asit katyon değiştiricilerdir. Bu gruplar, ağır metallerle kuvvetli kompleksler oluşturan etilendiamintetra-asetik asitinkine (EDTA) benzer reçine özelliklerine sahiptir. Bu reçineler optimum gözenekliliğe ve yüzey alanına sahiptir. Şelatlayıcı sorbentler polimerik destek maddesi ile bu destek maddesine bağlanmış, metal iyonları ile belirli pH'larda şelat bileşikleri oluşturma özelliğine sahip bir veya daha fazla donör atomlu fonksiyonel grup veya gruplardan oluşturulur. Reçineye bağlı fonksiyonel gruplar ile metal iyonları arasında şelat kompleksleri oluşur. Elde edilen adsorbanın kinetik özellikleri, kapasitesi mekanik ve kimyasal davranışları, fonksiyonel gruplardaki donör atom grupları gibi tüm analitik özellikleri araştırılır. Sülfonik asit reçineleriyle karşılaştırıldığında, şelatlayıcı reçineler çeşitli metal katyonların sorpsiyonunda daha üstün seçicilik sergilerler. Şelat değiştirici reçinelerin alkali metallere eğilimi düşük iken birçok çok değerlikli katyonu kuvvetli şekilde tuttuğu bildirilmiştir (Kabay ve ark., 2003; Demirbaş ve ark., 2005; Gode ve Pehlivan, 2007).

Bir şelat değiştirici reçine olan Chelex-100 reçinesi, Bio Rad laboratuarları tarafından üretilmiştir. Chelex-100 reçinesi, metal iyonlarının bağlanmasıyla şelat halkası meydana getiren iminodiasetat fonksiyonel grupları içeren stirendivinilbenzen kopolimerlerinden oluşan sentetik bir reçinedir. Kırık olmayan parçacık ebatına sahip olup, Na veya H formlarına dönüştürülebilir. Analitik ayırmalar için 50–100 mesh olanı uygundur. İki karboksilik asit grubu bulunduğu için zayıf asidik katyon değiştirici reçinedir. Metal iyonlarına karşı seçimliliği yüksektir. Chelex-100 reçinesinin yapısı ve Cr(III) ile bağlanması Şekil 1.10'da gösterilmiş, özellikleri ise Tablo 1.4'de verilmiştir**.**



**Şekil 1.10.** Chelex-100 reçinesinin yapısı (Göde, 2002)

**Tablo 1.4.** Chelex-100 reçinesinin özellikleri

| Reçine | Chelex-100 |
|---|---|
| Tipi | Zayıf Asit (Şelat) Katyon Değiştirici Reçine |
| İyonik Formu | Na+ |
| Fonksiyonel Grup | İminodiasetik Asit |
| Matriks | Polistiren-divinilbenzen |
| Yapı | Makro poröz |
| pH Aralığı | 0-14 |
| Tanecik Büyüklüğü | 0.3-1.0 mm |
| Kapasite | 0.4 mmol/g |

En genel anlamında bir sentetik iyon değiştirici reçinesi, çözülebilir iyonik fonksiyonel gruplar ve bir hidrokarbon kısmından oluşur. Hidrokarbon molekülleri üç boyutlu bir matriste çapraz bağlıdır. Bu da reçineye çözünmezlik ve sertlik kazandırır. Çarpraz bağların uzunluğu veya derecesi reçinenin iç gözenek yapısını belirler. Değişimin olması için reçinenin içine ve dışına iyonlar difüzlenebilmektedir. İki iyon değiştirici tipi kategorisi vadır: heterodispers ve monodispers iyon değiştiriciler. İyon değiştiricinin jel veya makroporöz yapıda olması ise polimerizasyon basamağında belirlenir. İkisinin arasındaki fark poroziteden ileri gelir. Yüksek çapraz bağ dereceleri her ikisinin de fiziksel ve kimyasal dayanıklılıklarını arttırır. Jel tipinde reçineler polimerizasyon işleminden kaynaklanan doğal bir poröziteye sahiptirler ve mikroporöz tipi oluştururlar. Makroporöz tip reçineler poroziteyi arttıran bir maddenin eklenmesiyle daha büyük bir poroziteye sahip olurlar. Bu şekilde reçinenin yapısı makroporlar olarak bilinen geniş kanallardan oluşur. Bu ürünler organik maddelerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için daha yüksek bir kapasiteye sahiptirler.

Malzemelerine göre iyon değiştiriciler iki gruba ayrılır:

**Anorganik iyon değiştiriciler:** Birçok anorganik malzeme kristal aluminasilikat olup kalyon değiştirme özelliğine sahiptir. Bu grup malzemelerin en karakteristik temsilcisi en iyi bilinen zeolitlerdir ve analsit ($Na[Si_2AlO_6]_2.6H_2O$), kabazit ($Ca,Na[Si_2AlO_6]_2.6H_2O$), harmotom ($K,Ba[Si_5Al_2O_{10}].5H_2O$), heulandit ($Ca[Si_3AlO_8].5H_2O$), natrolit ($Na_2[Si_3Al_2O_{10}].2H_2O$) gibi mineralleri içerirler (Bolto ve Pawlowski 1987).

**Organik iyon değiştiriciler:** Organik reçinelerin birçoğu düzensiz, makromoleküler hidrokarbon zincirlerinin üç-boyutlu ağınım oluşturduğu bir matrikse sahiptir. Birçok durumda, stiren ve çapraz bağı sağlayan divinilbenzenin (DVB) bir kopolimefini içerirler. Bu reçinelerin tüm özellikleri, aynı zamanda matrikste bulunan iyon-değiştirici gruplarla da belirlenir. Daha önce de bahsedildiği gibi, genel olarak, katyon değiştiriciler (kuvvetli asit veya zayıf asit gruplar), anyon değiştiriciler (kuvvetli baz veya zayıf baz gruplar) ve spesifik iyon değiştiriciler (seçici şelatlaştırıcı gruplar) olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

Fiziksel yapılarına göre ise iyon değiştiriciler beş gruba ayrılırlar:

**Jel reçineler:** Organik iyon değiştiriciler ilk geliştirildiklerinde jel reçineler olarak adlandırılıyordu. Reçine matriksi boyunca özellikle homojen bir su dağılımına sahiptir (Bolto ve Pawlowski, 1987). Jel reçineler homojen çapraz-bağlı polimerlerdir ve mevcut olan en yaygın olan reçinelerdir. Jel reçineler genellikle yüksek verimlilik gösterirler ve maliyetleri daha azdır. Jel tipi reçineler içim sabit bir gözenek yapısı söz konusu değildir. Bu gözenekler, oldukça küçük olarak düşünülür ve jelsi gözenekler veya moleküler gözenekler olarak adlandırılırlar. Gözenek yapısı, polimer zincirleri ile polimerin çapraz bağ seviyesine, çözücünün polarlığına ve çalışma şartlarına bağlı olarak değişen çapraz bağlan arasındaki mesafede belirlenir. Jel tipi reçineler genellikle saydamdır (Sengupta, 1995).

**Makrogözenekli reçineler:** Makrogözenekli reçineler, içteki değişim bölgelerine geçişe izin veren büyük gözeneklerden oluşmaktadır. Makrogözenekli reçineler, reçine boyunca bir yol ağı oluşturan bir prosesle üretilir. Bu süngere benzeyen yapı, değişim kinetiğini etkilemeden yüksek derecede DVB çapraz-bağı içeren reçinenin aktif kısmına izin verir. Ne yazık ki, bu aynı zamanda reçinenin düşük kapasitesi olduğu anlamına gelmektedir çünkü reçineler daha az değişim bölgelerine sahiptir (Marcus, 1969). Oldukça yüksek çapraz bağlı olan makrogözenekli kopolimerler genellikle jel olan eşleniklerine göre daha sıkı ve mekanik kuvvetler,

ozmotik hacim değişimleri ve oksitleyici ajanlarla çapraz bağın kimyasal bozunması gibi yollarla oluşabilecek fiziksel olaylara karşı daha dirençlidir (Coulson ve Richardson, 2002).

**İzogözenekli reçineler:** Makrogözenekli reçinelerin bazı dezavantajlarının matriksin oldukça çapraz bağlı bölgelerden yoksun ve homojen bir ağa sahip olduğu İzogözenekli reçinelerin senteziyle giderildiği söylenmektedir (Bolto ve Pawlowski, 1987).

**Mikrogözenekli reçineler:** Mikrogözenek, polimer taneciklerinin çok düşük seviyede çapraz-bağlayıcılarla üretildiğini tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Değişimin daha geliştirilmiş hızlarda gerçekleştirilmesi için, daha büyük yüzey alanı sağlayan daha küçük tanecikler kullanılır. Toz iyon değiştiriciler de mevcuttur ancak bunlar çok küçük tanecikler olduğundan işlem sırasında çok fazla basınç kaybına yol açar, bu yüzden bu reçieler kolon sistemlerde kullanılmaz (Bolto ve Pawlowski, 1987, Coulson ve Richardson, 2002).

**Manyetik reçineler:** Küçük, hızlı reaksiyona giren reçineleri elde tutmanın zorlukları, tanecikleri demir oksit $\gamma$-$Fe_2O_3$ gibi manyetik dolgu ile birleştirilmiştir. Manyetik özelliği olan reçine, artık normal boyutlu reçinelerle karşılaştırılabilecek çökme hızına sahip aglomeratlar vermek üzere kuvvetli şekilde floklaşır. Manyetik kuvvetlerle bir arada tutulan floklar karıştırma ile kırılır böylece reçine taneciklerinin küçük boyutuyla ilgili hızlı değişim oranları elde edilir. Manyetik reçineler, bu yüzden, konvansiyonel reçinelerin özellikleri ile küçük taneciklerin reaksiyon hızlarını birleştirir (Bolto ve Pawlowski, 1987).

Jel reçineler daha çok yumuşatma ve demineralizasyon amaçla kullanılırken, makroporöz reçineler özel uygulamalar için tercih edilmektedirler. Makroporöz (veya makroreteküler) reçineler, iyon değiştirici alanında önemli bir gelişim adımını oluştururlar. Adlarından da anlaşılacağı gibi, özellikle büyük gözeneklere (minimum çap 100 A) sahiptirler. Gözenek çapları 1000 A’ den büyük olabilir. Mikroporöz reçinelerin por çapları ise 10 ila 30 A arasında değişmektedir. Makroporöz reçinelerin iç yüzey alanı 5 m /g değerinin üzerindedir. Mikroporlara sahip jel tiplerinin aksine mat bir görünüme sahiptirler. Bu yapı matrisin daha kuvvetli çapraz bağ (daha sık iskelet yapısı**)** meydana getirmesi ile mümkün olmaktadır. Makroporöz reçinelerin dezavantajı ise düşük kapasite ve biraz daha yüksek olan rejenerasyon masraflarıdır. Atıksu teknolojilerinde makroporöz reçineler ıslatıcı, parlatıcı gibi yüksek moleküler maddelerin fazla bulunmasından dolayı çok kullanılmıştır. Jel formundaki normal iyon

değiştiricilerde bu tip kirleticiler kısa sürelerde geri dönüşsüz tıkanmalara neden olabilmektedir. Mikroporöz reçineler gibi zayıf bazik anyonik makroporöz iyon değiştirici reçineler de yüksek moleküllü maddeleri de tutmaktadırlar. Ancak makroporöz reçinelerden farklı olarak rejenere edilmeleri esnasında bu maddelerin büyük bir kısmı ya da tamamı tekrar eluata verilmektedir. Makroporöz reçineler ise bunu yapmamakta ve tamamen kullanılmaz hale gelmektedirler. Makroporöz reçinelerin en önemli özelliği bu bileşikleri bağlamasının yanında geri verebilmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda reçinelerin kullanım ömürleri artmakta ve yüzeysel sular ya da çevrim suları gibi bazı arıtması güç olan sularda bile daha iyi su kalitesi elde edilmektedir (Tablo 1.5). Makroporöz reçinelerin bu önemli özelliklerinden dolayı birçok yeni kullanım alanı doğmuştur. Örnek: Reçinelerin ters akım ile rejenere edilmesi ya da kesintisiz iyon değiştirme prosesi. Daha önceki yıllardaki mekanik, kimyasal ve ozmotik etkilere karşı daha hassas olan mikroporöz reçinelerde bu yöntemlerin gerçekleştirilmesi mümkün değildi. Yükleme ve rejenerasyon işlemleri esnasında reçinelerin spesifik hacinleri önemli oranda değişmektedir. Zayıf asidik ve ayrıca atıksu teknolojilerinde ağırlıklı olarak kullanılan zayıf bazik reçineler yüklenmeleri esnasında hacimlerinin % 30’ u kadar şişme yapmaktadırlar. Rejenerasyon işlemi esnasnda da aynı oranda küçülmektedirler. Kuvvetli asidik ve bazik reçineler ise biraz daha düşük bir oranda **(**%10 kadar**)** değişikliği göstermektedirler.

**Tablo 1.5.** Jel ve Makroporöz İyon Değiştirici Reçinelerin Karşılaştırılması

| | **JEL** | **MAKROPORÖZ** |
|---|---|---|
| **Kullanım** | Su uygulamalarının çoğu için standart | Yaygın olarak özel uygulamalar için kullanılır. |
| **Görünüm** | Şeffaf | Opak |
| **Porozite** | Çapraz bağ derecesinin fonksiyonu | Farklı porların sayısı ve çapraz bağın fonksiyonu |
| **Çapraz bağ derecesi** | Düşük | Yüksek |
| **Hacim Değişimi** | Yüksek poroziteli reçinelerde (düşük çapraz bağlı) büyük oranda | Jel reçinelere göre daha az hacim değişimi |
| **Dayanıklılık** | Oksitleyici maddelere ve organik kirliliklere karşı hassas | İyi kimyasal dayanıklılık |
| **Kapasite ve Kinetik** | Yüksek kapasite ve hızlı elusyon kinetiği | Azalmış kapasite ve kinetik |

### 1.2.3.1. İyon değiştirici reçinelerin özellikleri ve karakterizasyonu

**Matriks:** İyon değiştiricinin çerçevesi, yani matriksi, düzensiz, makromoleküler, hidrokarbon zincirinin üç-boyutlu ağından oluşur. Reçinenin matriksi hidrofobiktir. Bununla birlikte, $-SO^{3-}H^{+}$ gibi iyonik grupların ilavesiyle hidrofılik bileşikler oluşur (Sengupta 1995). En yaygın seçim, "strien-divinilbenzen" ile "akrilik-divinilbenzen" kopolimerleri arasında olur. Katyon değiştirici reçinelerde, akrilik ürünler zayıf asidik ve stirenik reçineler kuvvetli asidik olduğundan seçim çok kolay yapılır. Bu yüzden, katyon değiştirici için kopolimer seçimine, prosesin uygulanması ve çalışma pH'sma bağlı olarak karar verilir. Anyon değiştirici reçinelerde ise durum biraz farklıdır çünkü iki tip matriks hem zayıf hem de kuvvetli fonksiyona sahip ürünle sonuçlanır. Burada anyon değiştirici reçineler için, akrilik reçine ve onun stirenik eşleniği arasındaki seçim, çalışma değişim kapasitesi, fiziksel kuvvet ve yüksek molekül-ağırlıklı anyonların kompleksleştirmede kirlenme direnci göz önüne alınarak yapılır (Bolto ve Pawlowski, 1987; Sengupta, 1995).

**Çapraz-bağlanma:** Çapraz-bağlanma iyon değiştiricilerin sadece çözünürlük değil aynı zamanda mekanik kararlılık, değişim kapasitesi, su alma ve şişme davranışı, farklı yükleme formları sırasında hacim değişimi, seçicilik ve oksidasyon direnciyle birlikte kimyasal direnç özelliklerini etkiler. Çapraz-bağın miktarı, polimerizasyon basamağında kullanılan farklı monomerlerin oranlarına bağlıdır ve bu oran %4 ile %16 arasındadır. Düşük-seviyede çapraz-bağa sahip değiştiriciler, yumuşak ve mekanik olarak (şişmiş halde) kararsız iken, yüksek çapraz-bağlı ürünler sert ve kırılgandır (Sengupta, 1995).

**Şişme;** Bir ortamdan diğerine geçiş sırasında meydana gelen hacim değişimine şişme denir. Bu şişme, seyreltik çözeltide, iyon değiştiricinin iç ozmotik basıncına karşı dış ozmotik basıncıyla oluşur, böylece çözücü alımı ile şişme gerçekleşir. Mutlak şişme havada-kurutulmuş reçine ıslak olduğunda meydana gelir. Mutlak şişme sırasında, iyon değiştirici tarafından bir miktar su alınır. Şişme, matriks yapısı, yani çapraz-bağın derecesinden etkilenir. Eğer su elektrolit içeriyorsa, bu defa şişme elektrolit konsantrasyonuna bağlıdır. Bu konsantrasyon arttıkça, nem alımı artar çünkü o zaman çözeltinin içindeki ve dışındaki ozmotik basınç farkı daha az olur (Bolto ve Pawlowski, 1987).

**İyonik Form;** İyonik formların çoğu, bir reçine kolonundan 20-30 dakikada uygun asit, baz veya tuz çözeltisinin fazlasının geçirilmesiyle hazırlanabilir. Reçine dönüşümünün kolaylığı genellikle tanecik boyutu, çağraz-bağ ve yer değişen iyonun yükü azaldıkça artar (Sengupta, 1995).

**pH Aralığı:** pH aralığı daha çok fonksiyonel grubun kuvvetine bağlıdır, ancak aşağıdaki kurallar da uygulanabilir (Coulson ve Richardson, 2002):

1. Kuvvetli asit katyon: herhangi bir pH
2. Zayıf asit katyon: > 4
3. Kuvvetli baz anyon: herhangi bir pH
4. Zayıf baz anyon (tersiyer): < 9

**Kimyasal kararlılık:** Makroskopik seviyede, modern reçinelerin normal sıcaklıklarda kimyasal kararlılığı, tüm organik çözücüler ve elektrolit çözeltilerde çözünmediğinden, çok iyidir, tki temel istisna ise şunlardır: iyonlaşan nükleer radyasyona sürekli maruz kalmadan ve nitrik, kromik (VI) asit, klorat (V) iyonları, halojenler ve peroksi bileşikler gibi kuvvetli kimyasal oksidasyon ajanlarından dolayı reçine bozunmaları (Bolto ve Pawlowski, 1987; Coulson ve Richardson, 2002). Termal kararlılık: Bir sıcaklık aralığında, yaygın kullanımda olan reçinelerin kararlılık özellikleri şu şekilde özetlenebilir (Bolto ve Pawlowski, 1987):

• **Katyon değiştirici reçineler;** Katyon değiştirici reçineler özellikle tuz formlarında oldukça kararlıdır.

• **Anyon değiştirici reçineler:** Kuvvetli ve zayıf baz malzemeler, tuz formunda sırasıyla hidroksit ve serbest baz formlarına göre daha kararlıdır. Artan sıcaklık etkisi değişim kapasitesindeki kaybı hızlandırır, yani akrilik zayıf veya kuvvetli baz anyon değiştiriciler kendi stirenik eşleniklerine göre daha kararsızdır.

**Fiziksel görünüm;**

• Jel reçineler: genellikle parlak tanecikler, ışığı geçirir.

• Makrogözenekli reçineler: genellikle mat tanecikler olup yarı-saydam görünümdedir.

**Reçine tanecik boyutu;** Bu daha çok sıvı akışı ve ayırma sisteminin etkinliği ile ilgilidir. Örneğin, kondensasyon tipi reçineler genellikle kırılmış taneciklerdir.

Bunun aksine, polimerizasyon-tipi reçineler hepsi aynı boyutta küçük taneciklerdir. Tanecik boyutunu ölçmede, büyük tanecikleri ayırmak amacıyla elek kullanılır. Bununla birlikte, belli prosesler için, tanecik boyutu verimlilik için önemlidir. Bu proseslerden bir tanesi kromotografi ile ayırmadır. Tanecik boyutunu çalışmanın asıl önemli noktası, iyon değiştirici reçineden yapılmış bir iyon değişim kolonunun akış

direncini beirlemesidir. Bu, endüstriyel bir prosesi başarmak için kilit noktadır (Bolto ve Pawlowski, 1987). Konvansiynel ürünlerin tanecik boyutu aralığı ortalama 700 um değeri ile 300 um ve 1200 um arasındadır (Coulson ve Richardson, 2002).

**Reçine yoğunluğu:** Herhangi bir susuz, kuru reçinenin yoğunluğu genellikle anyon değiştiriciler için katyon değiştiricilere göre daha düşüktür. Suda şişmiş reçinenin yoğunluğu ise kuru reçinenin yoğunluğunun yanı sıra karşıt iyonun çeşidine, şişme kapasitesine ve çapraz-bağın derecesine bağlıdır (Bolto ve Pawlowski, 1987).

### 1.2.3.2. İyon değiştirme prosesi teknikleri

İyon değişim reaksiyonu, bir iyon değiştirici, iyon değiştiricideki karşıt iyondan farklı bir karşıt iyon içeren elektrolit çözeltiye ilave edildiğinde başlar. İyon değişim reaksiyonu sırasında, reçinedeki karşıt iyon çözeltideki karşıt iyonla kısmen veya tamamen yer değiştirir (Sengupta, 1995).

**i) Kesikli işlem**

Bağıl denge ve kinetik davranışları göz önüne alındığında, çeşitli iyon değiştiricilerin karşılaştırılması kesikli tekniklerle yapılır, yani, iyon-değiştirici reçine ile temasta olan bir elektrolit çözeltisinin içeriğindeki değişimle takip edilir. Kinetik davranış, zamanın bir fonksiyonu olarak çözelti içeriğindeki değişim incelenerek, belirlenir (Coulson ve Richardson, 2002).

İyon değişimi çözeltiden bir sorpsiyon şekli olduğundan, katı ile çözünen faz arasındaki iyonların dengesini tanımlamak, farklı denklemlerle ve izotermlerle mümkündür (Sengupta ve Clifford, 1986).

**ii) Kolon işlemi**

İyon-değişim malzemeleri, küçük-ölçekli kolon testlerinde uygulanarak performansları test edilmektedir (Yalcin ve ark., 2001). Çözelti, genellikle camdan olan bir kolona yerleştirilmiş iyon değiştiricinin sabit yatağından geçirilir. Aşağı akışlı, yukarı akışlı ve ters akışlı olmak üzere üç çeşit kolon işlemi mevcuttur. Birçok kolon işlemi aşağı akışlı işlemle gerçekleştirilir (Sengupta ve Clifford, 1986). Kolon şlemi tam uzaklaştırma sağlayan güvenilir bir metottur. Denge işleminde, çözelti reçine ile sürekli temas halindedir ve sonuç olarak çözünenin çözeltiden uzaklaştırılması için bir yürütücü kuvvet vardır. Maksimum uzaklaştırmanın sağlanması için, kolondaki reçine rejenere edilmiş olmalıdır (Yalcin ve ark., 2001).

Bir çözelti, iyon değişim reaksiyonu ile içeriği değişen iyon değiştirici taneciklerinin yatağından geçirilir. Çıkan çözeltinin içeriği ve zamanla değişimi (veya zamanla geçen hacim) aşağıdaki faktörlere bağlıdır (Sengupta, 1995):

o İyon değiştiricinin özelliklerine,

o Besleme çözeltisinin içeriğine

o Çalışma şartlarına

### 1.2.3.3. İyon değiştirici reçinelerin seçiciliği

Değişik iyonların, iyon değiştiriciler üzerindeki adsopsiyonları farklıdır. Değerliği büyük olan iyonlar, küçük olanlara göre sulu çözeltilerden daha kolay adsorplanırlar. Kuvvetli asidik olan bir iyon değiştirici için aynı ve farklı değerlikli iyonların adsorpsiyon sırası aşağıdaki gibidir:

$Li^{+} < H^{+} < Na^{+} < (NH_4)^{+} < K^{+} < Rb^{+} < Cs^{+} < Ag^{+} < Tl^{+} < Mn^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+} : Al^{3+} < Sc^{3+} < Y^{3+} < Eu^{3+} < Sm^{3+} < Nd^{3+} < Pr^{3+} < Ce^{3+} < La^{3+}$

Aynı değerlikli iyonlar söz konusu olduğunda hidratize iyon çapı küçüldükçe adsorpsiyon kuvveti artar. Zayıf asidik iyon değiştiriciler, hidrojen iyonunu çok kuvvetli adsorpladıklarından çözeltideki bütün hidrojen iyonları iyon değiştiricilerdeki iyonlarla yer değiştirilebilir. Bu tip iyon değiştiricilerin seçimliliği +1 değerlikli iyonlara karşı fazladır. Kuvvetli bazik iyon değiştiricilerin adsorpsiyonu anyonun değerliğine ve hidratize iyonun çapına bağlıdır. Bazı iyonların kuvvetli bazik reçinelere ilgileri aşağıdaki gibidir:

$I^{-} > \text{phenolate} > HSO_4^{-} > ClO_3^{-} > NO_3^{-} > Br^{-} > CN^{-} > HSO_3^{-} > NO_2^{-} > Cl^{-} > HCO_3^{-} > IO_3^{-} > HCOO^{-} > OH^{-} > F^{-}$

### 1.2.3.4. İyon değiştirici reçine kapasitesi

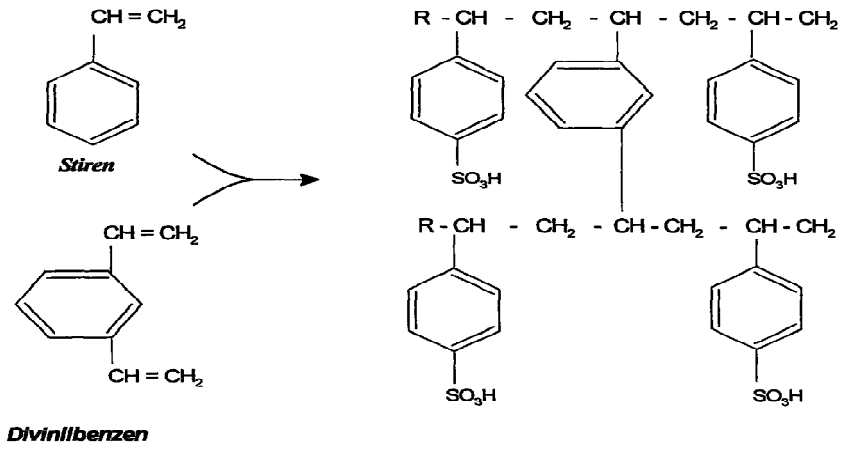
İyon değiştiricilerin kapasitesi, reçine üzerinde iyon değiştirmesi yapabilecek fonksiyonlu grupların sayısına bağlıdır ve 1 gram kuru reçinenin $H^{+}$ (katyon) veya $Cl^{-}$ (anyon) cinsinde tutabileceği maddenin milieşdeğeri olarak ifade edilir. Zayıf asidik veya bazik reçinelerin kapasiteleri ortamın pH değerine göre değişir ve reçineye bağlı fonksiyonel grubun pKa ‘sına göre dar bir pH aralığında kapasiteleri maksimum olur. Kuvvetli asidik ve bazik reçinelerde bu aralık çok daha geniştir.

### 1.2.3.5. İyon değiştirici reçine üretimi

Monodispers iyon değiştiriciler özel bir yönteme göre üretilen hemen hemen aynı büyüklükteki jel veya makroporöz yapıda, stiren- divinilbenzen kopolimerleridir. Taneciklerin % 90 ‘dan daha fazlası belirlenen tanecik çapından en fazla ±0.**0**5 mm Sapma gösterir. Son yıllarda büyüyk miktarlarda üretilmeye başlanmıştır. Üstün özellikleriyle heterodispers reçinelerin yerini almaktadırlarMonodispers reçinelerle çalışılırken düşük basınç kaybı ve daha az miktarda reçine yatağı genişlemesi oluşmaktadır. Bu da monodispers reçinelerin kullanımını bilinen standart heterodispers reçinelere göre**,** özellikle kolon tasarımında avantajlı kılmaktadır. Monodispers reçinelerde ters yıkama esnasında yatak genişlemesi standart reçinelere oranla daha düşüktür. Monodispers reçinelerin içinde ince tanecikler bulunmadığı için yatak ve üzerinde bulunan sıvı arasında net bir sınır oluşur. Bu sayede kirliliklerin yıkanıp atılması kolaylaşır ve yıkama sırasında reçine kaybı riski en aza iner. Monodispers iyon değiştirici kolonundaki basınç kaybı standart heterodispers iyon değiştirici kolonundaki basınç kaybı ile karşılaştırılmayacak kadar düşüktür. Yukarıda bahsedilen avantajlar sayesinde monodispers iyon değiştiriciler daha küçük kolonlar ile çalışmaya olanak verir. Böylece yeni girişimlerde yatırım bedeli düşer**,** mevcut tesislerin iyon değiştirici kolonlarına monodispers reçinelerin doldurulması durumunda da kolona daha fazla reçine konabilir. Dolayısıyla aynı pompa gücü kullanılmasına rağmen saatlik debi artırılmış olur. Monodispers reçinelerin daha küçük yıkama hacimlerine ihtiyaç duyması nedeniyle % 100 geri yıkama boşluğu mevcut doğru akım tesislerine daha fazla monodispers reçine konabilir.

Reçinelerin kimyasal yapılarını oluşturan iki temel madde stiren ve akriliktir. Stiren aromatik hidrokarbondur. Akrilik reçineler, metiraklilik asit ve divinilbenzenin (DVB) kopolimerizasyonu ile oluşan düz zincirli hidrokarbonlardır. DVB bu reçinelerde daima çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Akrilik reçinelerin fiziksel yapıları stiren reçinelerden farklıdır. Birçok iyon değiştirici madde, stiren ve divinilbenzen kullanılan bir süspansiyon polimerizasyon prosesi ile üretilir. Başlangıçta sıvı olan stiren ve divinilbenzen, hemen hemen aynı miktarda su ile reaktöre konulur. Kimyasal reaktörde su /organik kimyasal çözeltisinin karışmasını sağlayan bir karıştırıcı vardır. Stiren/ Divinilbenzen büyük çaplarda küreciklere dönüşmeye başlar. Karıştırıcnın hızı arttırılır ve kürecikler milimetre boyutuna gelinceye kadar küçük

tanelere ayrılır. Bu noktada, benzoilperoksitin ilave edilmesiyle polimerizasyon reaksiyonu başlar. Bu, Stiren/ Divinilbenzen molekülünün küçük plastik taneciklere dönüşmesini sağlar. Çapraz bağ oluşturan divinilbenzen taneciklere fiziksel dayanıklılık vermektedir. Yumuşatmada kullanılan kuvvetli asidik katyon değiştiriciler yaklaşık % 8 DVB içerirler. DVB miktarı ayrıca reçinenin fiyatı ve istenen işletme ömrü ile ilgili şartları belirler. Polistiren/ DVB taneciklerinin iyon değiştirici madde olarak davranmaları için kimyasal olarak aktifleşmeleri gerekmektedir. Aktif gruplar, kimyasal fonksiyonellik kazandırmak için taneciğe bağlanır. Tanecikteki her bir aktif grup sabit elektrik yüküne sahiptir. Bu sabit yük karşılıklı olarak ekivalent miktardaki yüklü iyonlarla denge halindedir. Bu karşı iyonlar aynı yüklü diğer iyonlarla değişmek üzere serbest halde bulunur. Kuvvetli asidik katyon değiştiriciler, sülfonasyon sonucunda taneciklerin hepsinde negatif yüklü sülfonik asit grupları bulunan kalıcı forma dönüşür. Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler, klor metillendirmeyi izleyen aminasyon ile son bulan iki adımlı bir proses ile aktif hale getirilir. Bu proses katyon değiştiricilerde olduğu gibi Stiren ve DVB polimerizasyonuyla başlar. İlk adımda, tanecik yapıdaki benzen halkalarının her birine klormetil grubu eklenir. Klor metillendirilmiş madde aminasyon adımında bir amin ile reaksiyona girer. Aminin çeşidi reçinenin fonksiyonel grubunu belirler. Örnek:Trimetilamin **(**TMA**)** kullanıldığında Tip I kuvvetli bazik anyon değiştirici meydana gelir. Şekil 1.11'de stiren-divinilbenzenin kopolimerizasyon ve bunu takiben sülfonasyonuyla bir iyon değiştirici reçinesinin sentezi verilmiştir.




**Şekil 1.11.** Stiren ve divinilbenzen iyon değiştirici reçinesinin sentezi

Katyonik iyon değiştirici reçinede stiren-divinilbenzen polimerin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda sülfonik asit grubu ($-SO_3^-H^+$), stiren divinil benzen polimerinin benzen zincir çemberlerine girerek katyon iyon değiştirici reçine meydana gelir.

### 1.2.3.6. İyon değiştirici reçinelerin kullanım alanları

İyon değiştiriciler başka metotların başarılı olmadığı "mikrogram" seviyesinde dahi oldukça olumlu sonuçlar verirler. Bu nedenle genellikle şehir suyu, işletme suyu ve içme suyu hazırlanmasında geniş ölçüde uygulanırlar. 2000 mg /L'den daha büyük kirletici konsantrasyonuna sahip çözeltilerin iyon değiştiricilerden geçirilerek "değerli" kirleticilerin geri kazanılması ise ekonomik değildir. Bu seviyedeki kirletici konsantrasyonlarında uygulanacak en uygun metotlar çöktürme, flokülasyon ve adsorbsiyondur.

Günümüzde çoğunlukla reçinelerin kullandığı alanlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır:

1. Sıvı atıklardan hümik asidin uzaklaştırılması
2. Endüstriyel proses atıklarından fenolün uzaklaştırılması
3. İçme suyunun sertliğinin giderilmesi
4. Endüstride ve laboratuarda kullanılan suyun demineralizasyonu
5. Nükleer santrallerin soğutma sularının arıtılması
6. Yeraltı sularından nitratların uzaklaştırılması
7. Yeraltı sularından radyumun uzaklaştırılması
8. Toksik özellikteki ağır metal iyonları ve siyanürün atıksulardan uzaklaştırılması

# 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

## 2.1. Divinilbenzen Bazlı Ticari İyondeğiştirici Reçinelerle Yapılan Çalışmalar

Lin ve Juang (2005) tarafından iminodiasetik asit fonksiyonel gruplarına sahip olan stiren-divinlbenzen bazlı makroporöz Chelex 100 ve Amberlite IRC 748 iyon değiştirici reçineler, sulu çözeltilerden $Cu^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ iyonlarını uzaklaştırmak için kullanıldı. Kesikli reaktör deneyleri pH:1-5 aralığında, 15-45 $^{o}$C'de, metal konsantrasyonu 0,8-10,5 mol/$m^3$ arasında değişen çözeltilerle Na formundaki reçineler kullanılarak yapıldı. pH ve sıcaklık değerinin artmasıyla $Cu^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ iyon değişiminin de arttığı görüldü. Benzer şartlar altında IRC 748 reçinesiyle değişen metal iyonlarının miktarı Chelex 100 reçinesiyle değişen iyon miktarından daha fazla olduğu tespit edildi. 25$^{o}$C'de maksimum metal değişimi Cu–Chelex 100, Cu–IRC 748 ve Zn–IRC 748 sistemleri için sırasıyla 0,88 mol/kg ($pH_e$ 2,5), 1.10 mol/kg ($pH_e$ 2,5) ve 0,43 mol/kg ($pH_e$ 3,5) olarak bulundu.

Rengaraj ve ark. (2007) stiren-divinilbenzen kopolimerlerinden oluşan Amberjet 1500H ve Ambersep 252H sentetik iyon değiştiricileri ile $Cu^{+2}$ iyonu adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışmalar 10–20 mg/L metal konsantrasyonunda ve pH 5,8'deki çözeltilerle yapılmıştır. Deney verilerinin değerlendirilmesinde Freundlich, Langmuir, Redlich Perterson, Temkin, Dubinin-Radushkevich eşitlikleri kullanılmıştır. Her bir izoterm için sabitleri hesaplamış, aynı şartlar altında ve oda sıcaklığında maksimum iyon değişiminin Amberjet 1500H reçinesi için 24,57 mg/g ve Ambersep 252H reçinesi için ise 11,7412 mg/g olduğu bulunmuştur.

Pehlivan ve Altun (2006) sülfo grupları taşıyan stiren divinilbenzen bazlı asidik katyon değiştirici reçine olan Dowex 50 W-X8 reçinesini kullanarak Cu, Zn, Ni, Cd ve Pb metal iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmış ve sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için seçici bir iyon değiştirici olduğu belirlenmiştir. İyon değişimine pH, sıcaklık, temas süresi ve adsorban miktarının etkisi kesikli reaktör deneyi ile incelenmiştir.. $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$ için maksimum geri kazanım yaklaşık %97 ve $Pb^{2+}$ için yaklaşık %80 olarak pH 8-9'da bulunmuştur. Adsorplanan metal iyonunun miktarı $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ ve $Ni^{2+}$ için sırasıyla 4,1; 4,6; 4,7; 4,8 ve 4,7 miliekivalent/g kuru reçine olarak hesaplanmıştır. Dowex 50W-X8 reçinesinin iyonlara göre seçicilik sırası: Pb > Cd > Cu > Zn > Ni şeklindedir. Reçinedeki $–SO_3H$ grubunun

seçiciliği iyon değişiminde kullanılan metalin iyonlaşma derecesi, değerliği ve atom numarasıyla artmaktadır. Çalışmada Freundlich ve Langmuir izotermleri uygulanmış ve Langmuir tipi izotermin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Roy ve ark. (2003) tarafından stiren divinilbenzen kopolimerinin modifikasyonu ve ditiyokarbamat gruplarının bağlanmasıyla yeni bir şelat reçine sentezlendi. Poliditiyokarbamat reçinesi IR, termal ve elementel olarak analiz edildi. Sorbentlerin analitik karakteristikleri değerlendirildi ve Cu, Ni, Pb, Fe, As ve Mn için optimum adsorpsiyon şartları belirlendi. Reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi $Ni^{+2}$ için 37mg/g, $Cu^{+2}$ için 35 mg/g, $Fe^{+3}$ için 29 mg/g, $Pb^{+2}$ için ise 23 mg/g olarak bulundu. Metal iyonlarının uzaklaştırılması için optimum pH'lar ise $Ni^{+2}$ için pH:3–5, $Cu^{+2}$ için pH:5, $Fe^{+3}$ için pH:4 ve $Pb^{+2}$ için pH: 4-5'dir. Sentezlenen reçinenin diğer bilinen şelat polimerlerle karşılaştırıldığında yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görüldü.

Maria ve ark. (2001) akrilonitril bazlı reçineyi farklı şelatlaştırıcı gruplar elde etmek için kimyasal olarak modifiye etmişlerdir. Reçine akrilonitril (AN) ile divinilbenzenin (DVB) süspansiyon kopolimerizasyonuyla sentezlenmiştir. Bu reçinenin siyano gruplarının kimyasal modifikasyonu, amidoksim, amidrazon ve okzazolin grupları elde edilmek üzere sırasıyla hidroksilamin, hidrazin ve etanolaminle yapıldı. Kopolimerler ve modifiye edilmiş reçineler yüzey alanı, yoğunluk, ortalama gözenek çapı ölçümleri, elementel analiz, FTIR, optik ve elektronik mikroskop kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmada modifiye edilen ve edilmeyen reçinelerle sulu çözeltilerden $Hg^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ metallerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Sonuç olarak siyano grup içeren reçinenin kimyasal olarak modifikasyonunun ve düşük maliyetli modifiye reçinenin metal iyonları için etkili bir sorbent olarak kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.

Kumar ve ark (2000) Amberlite XAD-2 polistiren- divinilbenzen reçinesinin benzen halkasıyla o-aminofenol kullanarak dayanıklı bir şelat reçine sentezlediler. Şelat reçine elementel, termogravimetrik ve IR ile karakterize edildi. Reçine $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ iyonlarının ön derişimlenme işlemi için kullanıldı. Cu, Cd, Co, Ni, Zn ve Pb için optimum pH'lar sırasıyla 6,2- 7,4; 5,6- 7,2; 5,6- 9; 6- 9; 5,7- 7; 5- 6 olarak bulundu. Metal iyonlarının %91–98 geri kazanımla $HNO_3$ kullanılarak desorpsiyonu yapıldı. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi Cu, Cd, Co, Ni, Zn ve Pb için sırasıyla 3,37; 3,42; 3,29; 3,24; 2,94 ve 3,31 mg/g reçine olarak bulundu. Çalışmada NaF, NaCl, $NaNO_3$, $Na_2SO_4$ ve $Na_3PO_4$ bileşiklerinin adsorpsiyona etkisi de incelendi

ve tüm metaller için bileşiklerin 0,01 mol $dm^{-3}$'e kadar derişiminin uygun olduğu tespit edildi. Metot kuyu sularının Cu, Cd, Co, Ni, Zn ve Pb içeriğinin belirlenmesi için uygulandı.

Saxane ve Singh (1997) Amberlite XAD-2'ye Pirokatehol Mor ile fonksiyonel gruplar bağladı. Elde edilen reçine elemental analiz, TGA ve IR ile karakterize edildi. Reçine Zn, Cd, Pb ve Ni iyonlarının ön derişimlenme işleminde kullanıldı. Zn, Cd, Pb ve Ni'in değerleri AAS ile belirlendi. Zn, Cd, Pb ve Ni için optimum adsorpsiyon pH'sı sırasıyla 5, 5–7, 4 ve 3 olarak bulundu. Dört metalin desorpsiyonunda üç metal için 4M $HNO_3$, Zn için ise 4M HCl kullanıldı. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi Zn, Cd, Ni ve Pb için sırasıyla 1410, 1270, 620, 1360 μg/g reçine olarak belirlendi. Yapılan çalışmada $F^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ ve $PO_4^{3-}$ iyonlarının adsorpsiyona etkisi de incelendi. Metot kuyu sularının Zn, Ni ve Pb içeriğinin belirlenmesi için uygulandı.

Sing ve Yu (1998) sentetik bir katyon değiştirici reçine olan Dowex 50X8–200 reçinesi ve mantar lifleri ile sulu çözeltilerdeki $Cu^{+2}$ katyonunun adsorpsiyonunu araştırmıştır. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli etkenin pH olduğunu ve optimum pH:6 olduğunu belirtmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini mantar lifleri için 3.905 mg/g, sentetik reçine için ise 1.04 mg/g Cu olarak bulmuştur.

Bulut ve ark.(2007) yapıkları bir çalışmada stiren-divinilbenzen kopolimer yapılı olan ticari Amberlite XAD–2000/diethyldithiocarbamate (DDTC) reçinesini kullanarak $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$ ve $Ni^{2+}$ metallerinin adsorpsiyonunu incelemiştir. Deneyler sonucunda adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Pb, Ni ve Co için 5.63, 5.40, 4.80, 4.76, 4.41, 6.42, 3.80 ve 6.08 mg/g olarak bulmuşlardır.

Chen ve ark. (2010) divinilbenzenle çapraz bağlı polistiren yapılı D001 kuvvetli katyon değiştirici reçinesini polietileniminle destekleyerek Cu(II) iyonunu seçici olarak adsorbe etmiş, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğunu göstermişlerdir. Ortam pH'nın 1'den 6'ya yükseltilmesi Cu(II) sorpsiyonunu arttırmıştır.

Cu(II) iyonunun sulu sülfat ortamından stiren-divinilbenzen sülfonik asit kopolimeri olan Amberlite 200 ile adsorpsionu Alguacil (2003) tarafından incelenmiştir. Adsorpsiyonda pH 2-10 aralığında değiştirilerek en yüksek kapasite 7,9 mg/g olarak pH 4'de görülmüştür. Adsorpsiyonun %90'ı ilk 20 dakikada gerçekleşmiştir.

Kumar ve ark. (2009) $–SO_3Na$ gruplu stiren-divinilbenzen kopolimeri olan Amberlite IR-120 ile sülfat çözeltisinden Cu(II) adsorpsiyonunu gerçekleştirmişler. Adsorpsiyona pH, zaman, adsorbent miktarı ve asit derişiminin etkisi incelenmiş, en iyi

adsorbent dozu 0,5 g, pH 2,53 ve reçinenin sopsiyon kapasitesi 115 mg/g olarak bulunmuştur.

Amberlite IR-120 kullanarak Cu(II), Ni(II) , Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması Demirbaş ve ark. (2005) tarafından yapılmış, pH, zaman, sorbent dozu, sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu gösterilmiştir. Cu(II) sorpsiyonu için dengeye 90 dakikada ulaşılmış, sorpsiyon kapasitesi ise 0,42 mmol/g reçine olarak bulunmuştur. Denge sabiti $K_d$'nin değerinin yüksek olup sıcaklıkla artması, iki değerlikli iyonların adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir.

Nguyen ve ark. (2009) ise Cu(II) adsorpsiyonu için jel tipi stiren-divinilbenzen kopolimeri kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine olan Dowex G-26'yı kullanmışlardır. Maksimum metal adsorpsiyonu %99 olarak pH 2,5'da bulunmuştur. Cu(II) sorpsiyonu zamanla ve adsorbent miktarıyla artmış, 14 dakikada dengeye ulaşılmıştır. Reçine kapasitesi 125 mg/g olarak belirlenmiştir. Çalışmada Freundlich ve Langmuir izotermleri uygulanmış ve Langmuir tipi izotermin daha uygun olduğu görülmüştür.

Cu(II) iyonunun atık sudan uzklaştırılmasında jel tipi poli(stiren-divinlbenzen) sülfonik asit Na-tuzu reçinesi olan Purolite C100-MB Hamdaoui (2009) tarafından kullanılmıştır. Adsorpsiyonun her iki, Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygun olduğu görülmüştür. Reçine kapasitesi 121,5 mg/g olarak bulunmuştur.

Cu(II) adsorpsiyonuna formaldehid etkisi Juang ve ark. (2005) tarafından araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi divinilbenzenle çapraz bağlı polistiren yapılı kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine olan Amberlite IRA-400 ile yapılmıştır. Metal sorpsiyonu pH değeri ile artmış ve pH 3,5'da dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. Formaldehidsiz ortamda reçine kapasitesi 0,189 mol/kg bulunmuştur. Ortamda %3'e kadar formaldehid bulunması ile % sorpsiyon azalmış, %3'ün üzerindeki formaldehid ortamında ise artmış ve kapasite 0,193 mol/kg olarak belirlenmiştir.

Kołodynska ve Hubicka (2009) poliakrilat-divinilbenzen bazlı Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 958 ve Amberlite IRA 67 ticari reçinelerini EDTA ortamında Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Reçinelerin iyonlara karşı seçicilik sırası: Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Cu(II) > Ni(II) > Co(II) şekilde bulunmuştur. Tüm reçinelerle ilk 30 dakikada denğeye ulaşılmıştır. Sopsiyon işlemi pH 2-8 aralığında yapılmış, Amberlite IRA 458 ve

Amberlite IRA 958 için optimum pH 5 olarak bulunmuştur. Atık suların ağır metal kirliliğinden arıtımında Amberlite IRA 458 ve Amberlite IRA 958'in pH 4-8, Amberlite IRA 67'nin ise pH 2-6 aralığında uygulanabilirliği gösterilmiştir.

## 2.2. Diğer Çalışmalar

Kramer ve Dunsch (1998) stiren-maleik asit (SMA) kopolimeriyle iki değerlikli metal iyonlarının etkileşimini incelemişlerdir. SMA kopolimerleriyle $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ ve $Cu^{2+}$ iyonlarının kompleks oluşum sabitlerini değerlendirmek için voltametri ve UV-VIS spektroskopisi kullanıldı. Civa elektrot üzerindeki polimerin adsorpsiyon çalışması, SMA'nın $Cu^{2+}$ iyonlarıyla güçlü bağlar kurarken $Zn^{2+}$ ile daha zayıf bağlar kurduğunu göstermiştir. Polimer çözeltilerindeki $Ni^{+2}$ voltametrik davranışı kompleksten farklı bulunmuştur. $Cu^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ polimer komplekslerinin oluşum sabitleri tek tabakalı komplekslerin oluşumuyla karşılaştırıldığında daha büyüktür.

Bernard ve ark (2010) 3,4-dimetoksistirenin (DMS) divinilbenzenle (DVB) toluen ortamında süspansiyon kopolimerizasyonunyla poli(vinilkatehol-ko-divinilbenzen) reçinesini sentezlemişlerdir. Reaksiyonda DMS ve DVB'nin oranı incelenmiş, en fzla yüzey alanına sahip reçine olarak %35 DVB içeren reçine belirlenmiştir. Reçinenin yapısı IR-spektroskopisi ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi Cu(II) için 101,5 µmol/g, Cd(II) için 81 µmol/g olarak bulunmuştur.

Xu ve ark (2000) süspansiyon polimerizasyonla sulu çözeltide divinilbenzenin farklı oranlarında metakrilatla makrogözenekli kopolimerlerini sentezlemiş ve organik madde gideriminde adsorbent olarak kullanmışlardır. Reaksiyon benzoil peroksit başlatıcılığında 76ºC'da 3 saat, 85ºC'da 3 saat ve 90ºC'da 5 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyona kütlece farklı divinilbenzen oranının (%16-38) etkisi incelenmiş, düşük oranının adsorpsiyonda daha etkili olduğu belirlenmiştir. Sentenlenen tüm kopolimerler hem flavonal glukozitler, hem de terpen laktonlarının adsorsiyonunda başarılı bulunmuştur.

%40 divinilbenzen, %50 p-vinilbenzil klorür ve %10 metakrilik asitten azobisizobutironitril başlatıcılığında çapraz bağlı zayıf asidik katyon değiştirici reçine Bratkowska ve ark (2010) tarafından sentezlenmiştir. Bazı bazik ve asidk türü ilaçların (antipirin, kafein, asetominofen, naproksen gibi) adsorbsiyonu yapılarak reçine kapasitesi mikroanalitik veriler kullanılarak teoritik olarak hesaplanmış, Strata-X-CW

ve Oasis WCX ticari sorbentleriyle karşılaştırılmıştır. Sentezlenen reçine ile daha yüksek giderim elde edilmiştir.

Wei ve ark. (2002) nitrit ortamında bulunan Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının ticari anyon iyondeğiştirici Amberlite IRA-900 ve silika bazlı anyon değiştirici AR-01 ile sorpsiyonunu gerçekleştirmişleridir. Her iki anyon değiştiricinin Cu(II) ve Co(II) iyonlarına karşı seçiciliği daha yüksek olmuştur.

Laizhou ve ark. (2008) akrilik asit ve poliviniliden florür kullanarak polimerik adsorbent sentezlemiş ve Cu(II) adsorsiyonunda kullanmışlardır. Adsorpsiyona pH etkisi incelenmiş, optimum pH değeri olarak 5-6 bulunmuştur. Sorpsiyona konsantrasyonun etkisi de incelenerek polimerin sorpsiyon kapasitesinin 2,33-6,39 mg/g aralığında değer aldığı görülmüştür. Adsorpsiyon en iyi Freundlich modeline uygunluk göstermiştir.

Kagöz ve ark. (2003) ise Mannich reaksiyonu ile farklı fonksiyonel gruplu çapraz bağlı poliakrilamid hidrojellerini sentezleyerek Cu(II) adsorpsiyonunda denemişlerdir. Modifiye edilmeyen poliakrilamid polimerlerinin sorpsiyon kapasiteleri optimum pH 5,5'de tayin edilerek $2{,}4x10^{-2}$ – $2{,}7x10^{-2}$ mmol/g olarak bulunmuştur. Aminle modifikasyon polimerilerin ise sorpsiyon kapasitesini 2,37-2,78 mmol/g'a yükseltmiştir. pH>6 değerinde Cu(II) iyonunun hiroksit şeklinde çökeldiği belirtilmiştir.

Chen ve ark. (2008) tarafından çapraz bağlı poli(glisidil metakrilat-aspartik asit) şelatlayıcı reçinesi sentezlenerek Cu(II) ve Cd(II) gideriminde denemiştir. Reçine SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyonda 60 dakikada dengeye ulaşılmış, reçine kapasitesi Cu(II) için 1,4; Cd(II) için 1,28 mmol/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. En uygun pH 2,5 olarak belirlenmiş, pH $\geq$ 4 değerinde ise her iki metal için sorpsiyon azalmıştır.

Chen ve ark. (2007) tarafından çapraz bağlı poli(glisidil metakrilat-glisin) reçinesi de sentezlenerek sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Reçine SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Şelatlayıcı grup ile metal arasında oluşan bağ FTIR analizi ile açıklanmıştır. Adsorpsiyonda 40 dakikada dengeye ulaşılmış, reçine kapasitesi Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için uygun olarak 1,22; 1,07; 0,96 mmol/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon pH 1-5 aralığında araştırılmış, çünkü bu metallerin pH>6'nın üzerinde hidroksit formunda çökeldikleri belirtilmiştir. En uygun pH 4-5 olarak bulunmuştur. pH 1-4 aralığında ise her iki metal için adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

Liu ve ark (2006) etkili Cu(II) adsorpsiyonu için dietilentriaminle modifiye edilmiş poli(glisidil metakrilat) adsorbentini sentezlemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları pH 1-5 aralığında gerçekleştirilmiş, pH>3 değerlerinde giderimin daha etkili olduğu görülmüştür. pH 5 ortamında polimer kapasitesi 1,5 mmol/g olmuştur. Adsorpsiyonun her iki, Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygun olduğu görülmüştür. Desorpsiyon işlemi seyreltik nitrik asit çözeltisi ile yapılmıştır.

Qi ve ark. (2009) benzoil-peroksit başlatıcılığında 85ºC ve toluen ortamında poli(stiren-akrilik asit) kopolimerini girdilerin farklı mol oranlarında sentezleyerek Cu(II), Ni(II) ve Co(II) adsorpsiyonunda denemişlerdir. Kopolimer yapısı FTIR analizi ile aydınlatılmıştır. Kopolimer yapısındaki karboksil grubu titrasyonla tayin edilmiş, 5,8-11,7 mmol/g polimer aralığında bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri pH 7 değerinde Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için sırasıyla 341, 338 v3 337 mg/g olmuştur. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Lindsay ve ark. (1990) Cu(II) için seçici şelatlayıcı reçine olan amin gruplu poli(glisidil metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat) bazlı polimeri sentezlemişlerdir. Reçine pH 2'de Cu(II) uaklaştırılmasında daha etkili olmuştur. Ayrıca, reçine metal iyonları karışımından Cu(II) ayrıştırılmasında da denenmiş, Cu(II) iyonu için seçici olduğu tespit edilmiştir. Reçinenin Cu(II) için yarı ekstarksiyon ömrü 8 dakika olup, bu süre polistiren bazlı bir reçineye göre 4 kat daha hızlı olmaktadır.

Berkel ve ark. (1997) Cu(II) için seçici şelatlayıcı reçine olan bis-imidazolle modifiye glisidil-metakrilat kopolimerini sentezleyerek pH 1-6 aralığında adsorpsiyonu incelemiş, en iyi pH 5,7 olarak bulunmuştur. Sentezlenen reçineler elementel analiz ve $^{13}C$ NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Reçine kapasiteleri 0,26-0,31 mmol/g aralığında değişmiştir.

Chessa ve ark. (1990) tarafından jel tipi makroporöz klormetillenmiş poli(stiren-divinilbenzen), 2,6-diformilpiridin bis(2′-piridilhidrazon) grubu ile kimyasal modifiye edilmiştir. Sentezlenen reçinenin Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi 0,57 mmol/g olup, jel tipi ticari polistiren bazlı reçineye göre daha yüksek olmuştur. Reçine asidik ortama dayanıklı olup, Co(II), Ni(II) veya Zn(II) iyonuna göre Cu(II) iyonuna daha seçicilik göstermiştir.

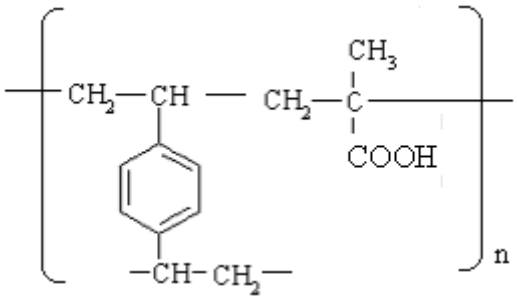
Say ve ark (2003) Cu(II) iyonuna karşı seçici polietilen glikol dimetakrilat bazlı polimer sentezlemişlerdir. Reçine kapasitesi 48 mg/g olarak bulunmuş, adsorpsiyonda dengeye 1 saatde ulaşılmıştır. pH etkisi 2-8 aralığında incelenmiş, en uygun pH 7 olarak belirlenmiştir.

# 3. MATERYAL VE METOT

## 3.1. Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Malzemeler

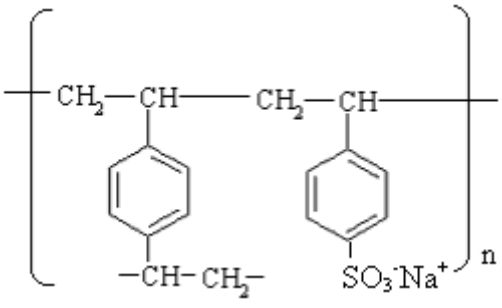
Yapılan çalışmada divinilbenzen (DVB), itakonik asit (İA), ticari KU-2 stiren divinilbenzen katyonik reçinesi (SDVB), ticari KB-4 divinilbenzen-metakrilik asit kopolimerinin Na-tuzu (DVBM), benzoil peroksit kullanılmıştır. Ticari reçineler Soyuzkhiimreaktiv marka olup, Kiev "RİAP" fabrikasından temin edilmiştir. Diğer kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca NaOH, HCl, vb. kimyasal maddeler kullanılmıştır.

### 3.1.1. Ticari reçineler



**DVBM**

DVBM, zayıf asidik katyon değiştirici reçine olup, metakrilik asidin divinilbenzenle çapraz bağlı kopolimeridir.



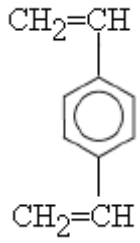
**SDVB**

SDVB ise kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine olup, stiren-divinilbenzen kopolimeridir. Ticari reçinelerin bazı özellikleri ve diğer marka benzer reçineleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** DVBM ve SDVB ticari reçinelerinin bazı özellikleri

| | **DVBM** | **SDVB** |
|---|---|---|
| **Matriks** | Jel poliakrilik kopolimer | Stiren divinilbenzen kopolimeri |
| **Fonksiyonel Gruplar** | Karboksilik Asit | Sülfonik Asit |
| **Fiziksel Şekli** | Opak, bej boncuk | Sarımsı kahverengi boncuk |
| **İyonik hali** | $H^+$ | $Na^+$ |
| **Toplam Değişim Kapasitesi** | 3,5 meq/L | 1,8 meq/L |
| **Nem Tutma Kapasitesi** | 2,6-3 meq/g | 2,5-2,9 meq/g |
| **Benzer reçineler** | Amberlite IRC 86<br>Purolite C 105 | Amberlite IRC 120<br>Purolite C 100 |

### 3.1.2. Divinilbenzen (DVB)

| | Formülü | MA, g/mol | Erime Noktası, $^oC$ | Kaynama Noktası, $^oC$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 |  | 130,18 | 1,2- izomer –<br>1,3- izomer -52,25<br>1,4- izomer 31 | 1,2- izomer 78,5<br>1,3- izomer 210,55<br>1,4- izomer 180 |

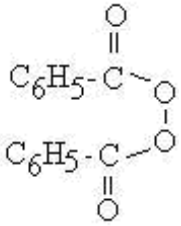
### 3.1.3. İtakonik asit (İA)

İtakonik asidin kimyasal yapısı $HOOC(C=CH_2)CH_2COOH$ şeklindedir. Fiziksel özellikleri ise Tablo 3.2'de verilmiştir.

**Tablo 3.2.** İtakonik asidin fiziksel özellikleri

| **Formülü** | $C_5H_6O_4$ |
|---|---|
| **MA (g/mol)** | 130 |
| **e.n. (˚C)** | 167 |
| **Çözünebilirlik** | Su, aseton, alkol |

### 3.1.4. Benzoil peroksit

| Formülü | MA, g/mol | Parçalanma sıcaklığı, $^{o}$C |
|---|---|---|
|  | 242,23 | 80 |

### 3.1.5. Cihazlar

FT-IR Spektrofotometresi (Perkin Almer 1605)

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Unicam 929) Atomik absorpsiyon spekrometresinde Cu:324.8 dalga boyunda ve hava asetilen alevinde ölçülmüştür.

Olympus marka Bx51 model (DP25 marka kamera) mikroskop

Elektronik Terazi (Chyo J-L–180 Model)

Etüv (Nüve FN 500)

Hot&Stir marka MS 300 model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı

Nüve SL 350 marka çalkalayıcı

Deneylerde üç boyunlu balon, geri soğutucu, büret, balon joje, erlen, beher, huni, termometre, baget, pipet, petri kabı, mezür, damlalık vb. gerekli malzemeler kullanılmıştır.

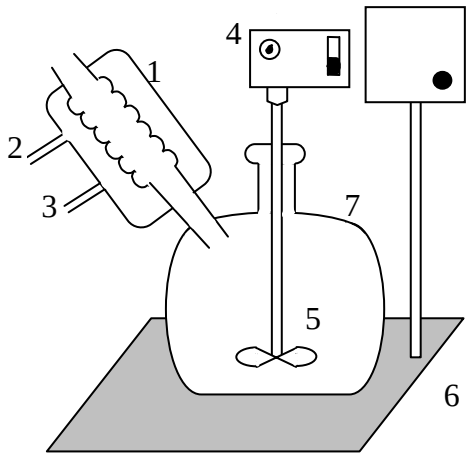
## 3.2. Sentez ve Analizler

### 3.2.1. Divinilbenzen-itakonik asit kopolimerinin sentezi (DVBİ)

Cam balonda 0,35g polivinil alkol, 60mL 60ºC'da ısıtılmış distile suda çözülerek oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. 1:1 mol oranında DVB:İA 0,12g radikal başlatıcı BPO cam balona ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Kopolimerleşme reaksiyonu için sıcaklık 90$^{\circ}$C'a ayarlanarak sürekli karıştırmaya 24 saat devam ettirilmiştir. Kopolimerleşme reaksiyonu, Şekil 3.1'de verilen iki ağızlı cam balonda

gerçekleştirilmiştir. Isıtma için kontrollü ısıtmalı elektrikli bir ısıtıcı kullanılmıştır. Deney sistemi geri soğutucu ile donatılmıştır.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan kopolimer süzülerek sıcak su ile birkaç defa yıkananmış ve vakumlu etüvde 60 ºC'da kurutulmuştur. Kopolimer verimi %64,9 olmuştur.




1- Geri Soğutucu
2- Su Çıkışı
3- Su Girişi
4- Karıştırıcı Motoru
5- Karıştırıcı
6- Kontrollü Isıtıcı
7- Cam Balon

**Şekil 3.1.** DVB-İA kopolimerinin sentezinin gerçekleştiği deney sistemi

### 3.2.2. FT-IR analizi

Sentezlenen kopolimer ve DVB'nin yapısı FT-IR spektrumu yardımı ile aydınlatıldı. FT-IR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak, her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

### 3.2.3. Mikroskop analizi

Polimerik adsorbentlerin yapıları adsorpsiyon öncesi ve sonrası Olympus marka mikroskopla incelenmiştir.

### 3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında DVB kopolimerleri adsorban olarak kullanılmıştır. Kimyasal olarak $CuCl_2.2H_2O$, HCl, NaOH ve çözelti hazırlamalarda saf su kullanılmıştır.

#### 3.3.1. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

0,1356 g $CuCl_2.2H_2O$ az miktar deiyonize suda çözünerek 1000 mL'ye tamamlanmış ve 500 mg/L derişimde $Cu^{2+}$ bulunduran stok çözelti elde edilmiştir.

Cu(II) iyonlarının ölçümleri için stok çözeltiden deiyonize saf su ile gerekli seyreltme işlemleri yaparak değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanıldı. pH ayarlamaları için HCl ve NaOH kullanıldı.

#### 3.3.2. Metal adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Cu(II) iyonunun pH 5,34'de hidroksit halinde çökelmeye başladığı bilinmektedir. pH 7'den büyük değerlerde ise $Cu(OH)_2$ nin çöktüğü gözle görülür olmaktadır (Alekseev, 1973). Bu nedenle pH etkisinin belirlenmesinde pH > 5 değerleri incelenmemiştir.

Ticari reçineler için 0,05 g adsorban örnekleri 250 mL'lik erlenlere tartıldı. Adsorbanların üzerine konulacak metal çözeltilerinin pH'sı HCl ve NaOH kullanarak pH-metre ile 1, 2, 3, 4 ve 5 civarına ayarlandı ve 100 mg/L'lik metal çözeltilerinden 100'er mL konuldu. Oda sıcaklığında çalkalayıcı ile 220 rpm hızla 4 saat çalkalandı ve numuneler süzüldü. Süzülen numunelerin metal içeriği AAS'de belirlendi. % adsorpsiyona karşı pH değişim grafikleri çizildi.

Aynı işlem sentezlenen DVBİ kopolimerinin 0,2 g'ı ve 10 mg/L konsantrasyonlu Cu(II) çözeltisine de uygulandı.

#### 3.3.3. Adsorpsiyona zamanın etkisi

Ticari reçineler için 0,05 g adsorbanlar 250 mL'lik erlenlere tartılarak üzerlerine en uygun pH 5'deki 100 mg/L'lik metal iyonu çözeltilerinden 100'er mL ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 220 rpm hızla 5, 15, 30, 45, 60, 120, 240 ve 300 dakika sürekli

çalkalandı. Her birinin süresi dolduğunda süzme işlemi yapılarak süzüntülerin AAS'de metal iyonu içeriği belirlendi. Zamana karşı çizilen metal adsorpsiyonu grafiklere geçirilmiştir.

Aynı işlem sentezlenen DVBİ kopolimerinin 0,2 g'ı için de en uygun pH 4'de 10 mg/L konsantrasyondaki çözeltilerle 30, 60, 120, 240, 360 ve 420 dakika sürede yapıldı.

### 3.3.4. Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi

Ticari reçineler için 0,01; 0,05; 0,1 ve 0,2 g adsorbanlar 250 mL'lik erlenlere tartılarak üzerlerine en uygun pH 5'de 100 mg/L'lik metal iyonu çözeltilerinden 100'er mL ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 220 rpm hızla 240 dakika sürekli çalkalandı. Her birinin süresi dolduğunda süzme işlemi yapılarak süzüntülerin AAS'de metal iyonu içeriği belirlendi. Zamana karşı çizilen metal adsorpsiyonu grafiklere geçirilmiştir.

Aynı işlem sentezlenen DVBİ kopolimerinin 0,2; 0,3 ve 0,5 g'ı için de uygun pH 4'de 10 mg/L konsantrasyondaki çözeltilerle 240 dakika sürede yapıldı.

### 3.3.5. Adsorpsiyona metal iyonu konsantrasyonunun etkisi

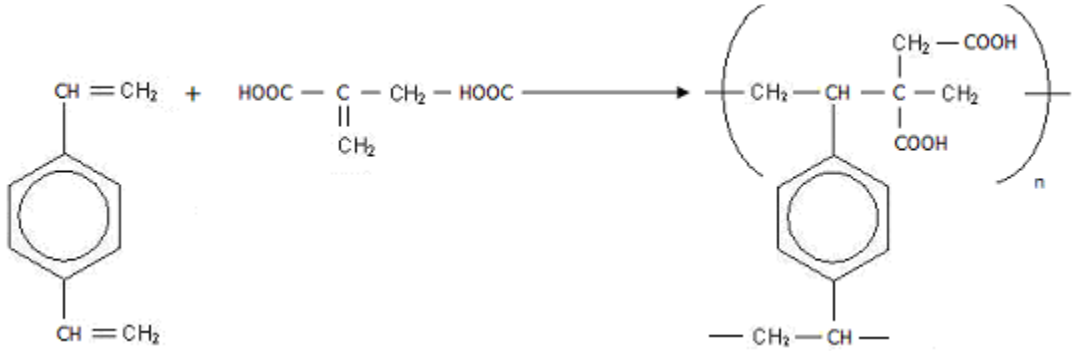
Ticari reçineler için 0,01 g adsorbanlar üzerlerine pH'si 5 olan 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mg/L konsantrasyonlarındaki metal çözeltilerinden 100'er mL ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 220 rpm hızla 4 saat çalkalandı ve dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapılarak numunelerin AAS'de metal içeriği belirlendi. Konsantrasyon değişimi ile metal adsorpsiyondaki değişim grafiğe geçirilmiştir.

Aynı işlem sentezlenen DVBİ kopolimerinin 0,2 g'ı için de en uygun olan pH 4'de 10, 20, 30, 40, 50 mg/L konsantrasyonlarındaki çözeltilerle de yapıldı.

# 4. ARAŞTIRMA BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. Divinilbenzen-İtakonik Asit Kopolimeri

Elde edilen DVBİ kopolimerlerinin sentez reaksiyonu Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

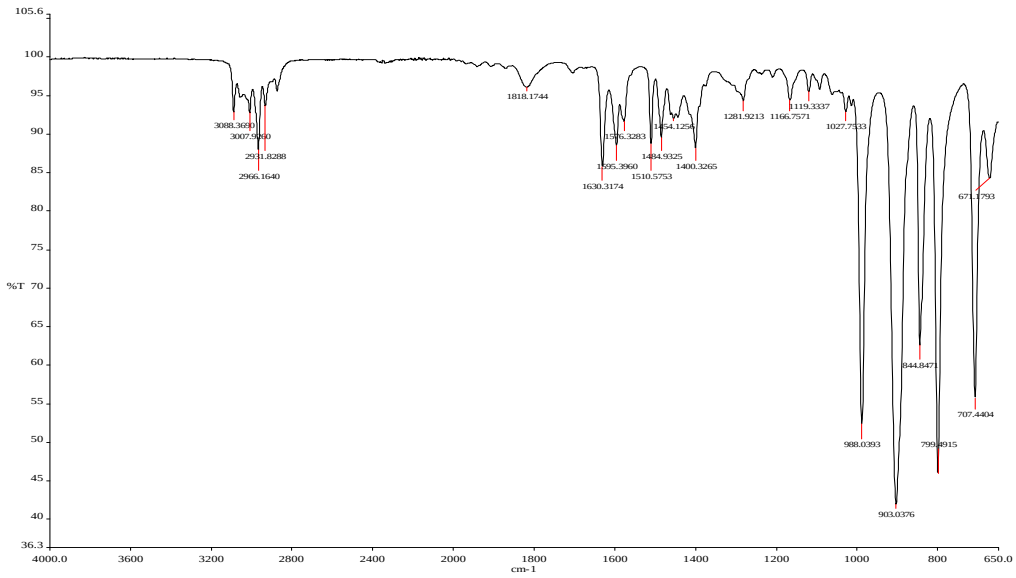



**Şekil 4.1.** DVBİ kopolimerlerinin sentez reaksiyonu

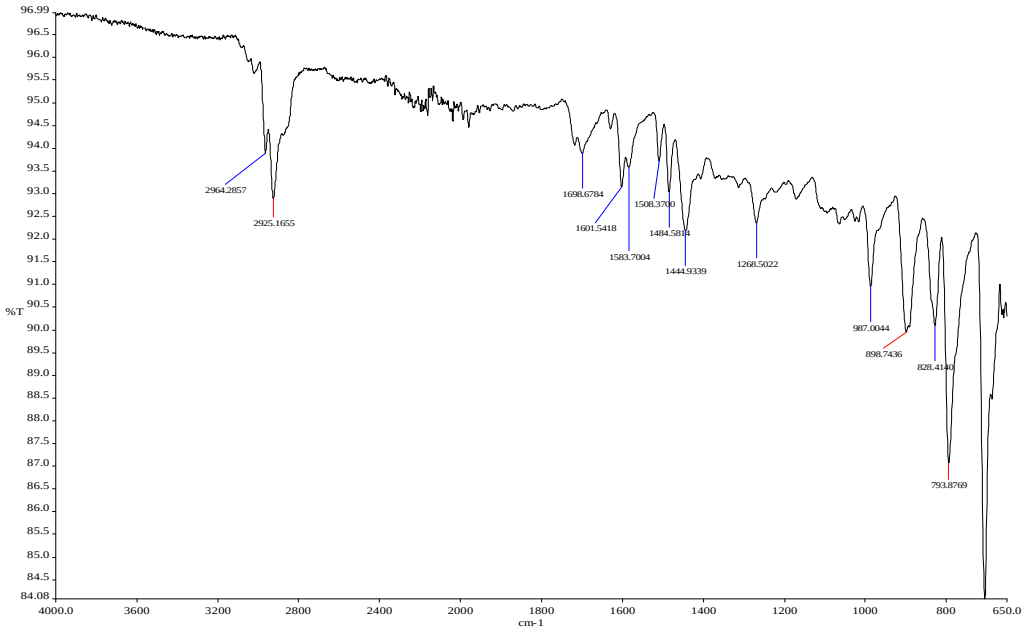
## 4.2. FT-IR Analiz Sonuçları

DVB ve DVBİ kopolimerinin kimyasal yapısı FT-IR spektrumu yardımıyla aydınlatılmıştır (Şekil 4.2 ve 4.3).

Tablo 4.1'de ise FT-IR spektrumunda görülen bantlar verilmiştir.




**Şekil 4.2.** Divinilbenzenin FT-IR spektrumu




**Şekil 4.3.** DVBİ kopolimerinin FT-IR spektrumu

**Tablo 4.1.** FT-IR spektrumunda görülen bantlar

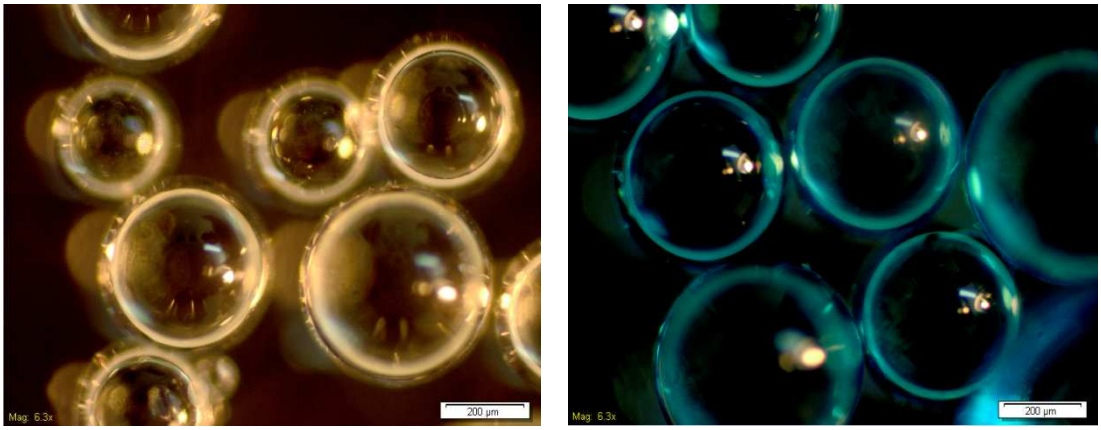
| No | DVB | DVBİ |
|---|---|---|
| 1 | 3088 | 2964 |
| 2 | 3007 | 2925 |
| 3 | 2966 | 1698 |
| 4 | 1818 | 1601 |
| 5 | 1630 | 1508 |
| 6 | 1595 | 1484 |
| 7 | 1576 | 1444 |
| 8 | 1510 | 1268 |
| 9 | 1454 | 987 |
| 10 | 1400 | 898 |
| 11 | 1281 | 828 |
| 12 | 1166 | 793 |
| 13 | 988 | |
| 14 | 844 | |
| 15 | 799 | |

Tablo 4.1'e göre DVB'nin FTIR spektrumunda 3088 $cm^{-1}$'de $C=CH_2$ vinil grubu, 3007 $cm^{-1}$'de aromatik C-H, 2966 $cm^{-1}$'de alifatik C-H gerilmesi, 1630 $cm^{-1}$' de C=C konjuge olmayan çift bağ, 1595 ve 1454 $cm^{-1}$'de aromatik C=C, 1510 $cm^{-1}$' de aromatik C=C iskelet gerilmesi, 1281 ve 799-844 $cm^{-1}$'de disubstitue benzen gözlenmiştir.

DVBİ kopolimerinde karboksilik asidin hidroksil grubu (OH) 3000 $cm^{-1}$ civarında, karbonil grubu (C=O) 1698 $cm^{-1}$'de görülmektedir. 1601 $cm^{-1}$'de aromatik C=C, 1508 $cm^{-1}$' de aromatik C=C iskelet gerilmesi, 1268 ve 793-828 $cm^{-1}$'de disubstitue benzen gözlenmiştir.

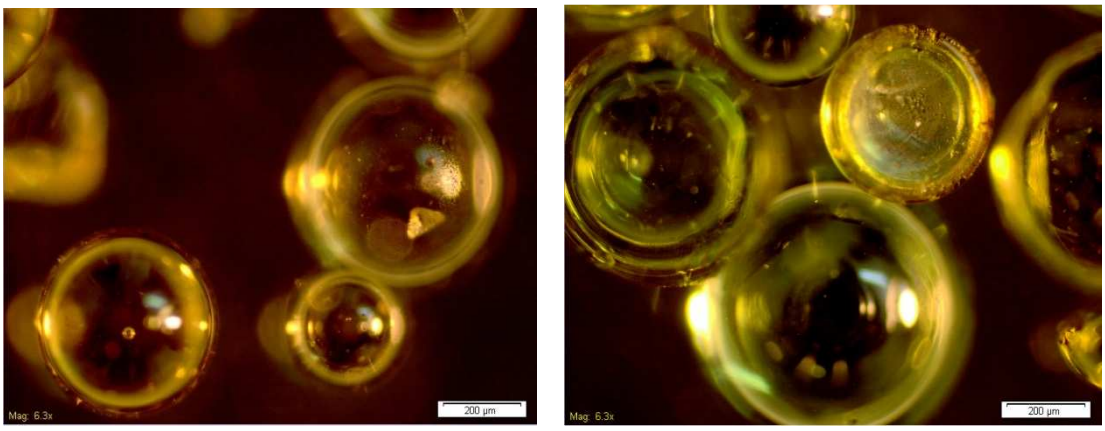
DVB ve DVBİ'nin FTIR spektrumundan görülen sonuçlardan, DVB'de 3088 $cm^{-1}$'de $C=CH_2$ vinil grubu ve 1630 $cm^{-1}$' de C=C konjuge olmayan çift bağ bandlarının DVBİ'de görülmemesi ve 1698 $cm^{-1}$'de ise, asidin karbonil grubuna (C=O) ait bandın ortaya çıkması kopolimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

Çalışmada kullanılan adsorbanların sorpsiyon öncesi ve sonrası mikroskop görüntüleri Şekil 4.4-4.6'da verilmiştir.



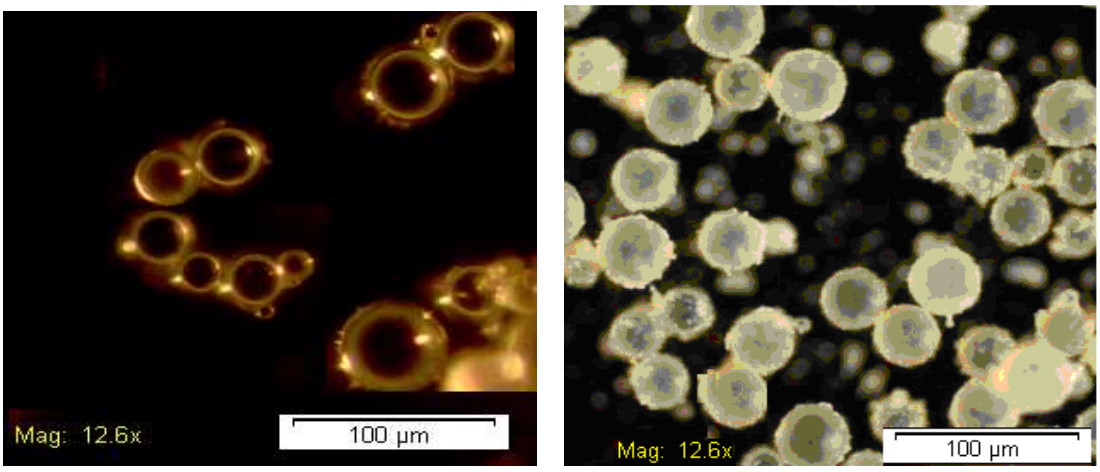

**a** **b**

**Şekil 4.4.** DVBM adsorbentinin: a) saf; b) Cu(II) adsorplamış miktoskop görüntüsü




**a** **b**

**Şekil 4.5.** SDVB adsorbentinin: a) saf; b) Cu(II) adsorplamış miktoskop görüntüsü




**a** **b**

**Şekil 4.6.** DVBİ adsorbentinin: a) saf; b) Cu(II) adsorplamış miktoskop görüntüsü

Mikroskop görüntülerinden, ticari reçinelerin renklerinde değişiklik olduğu halde, DVBİ kopolimerinin ise daha çok yüzeyinde adsorplanma gerçekleşmiştir.

## 4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

### 4.3.1. Metal adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

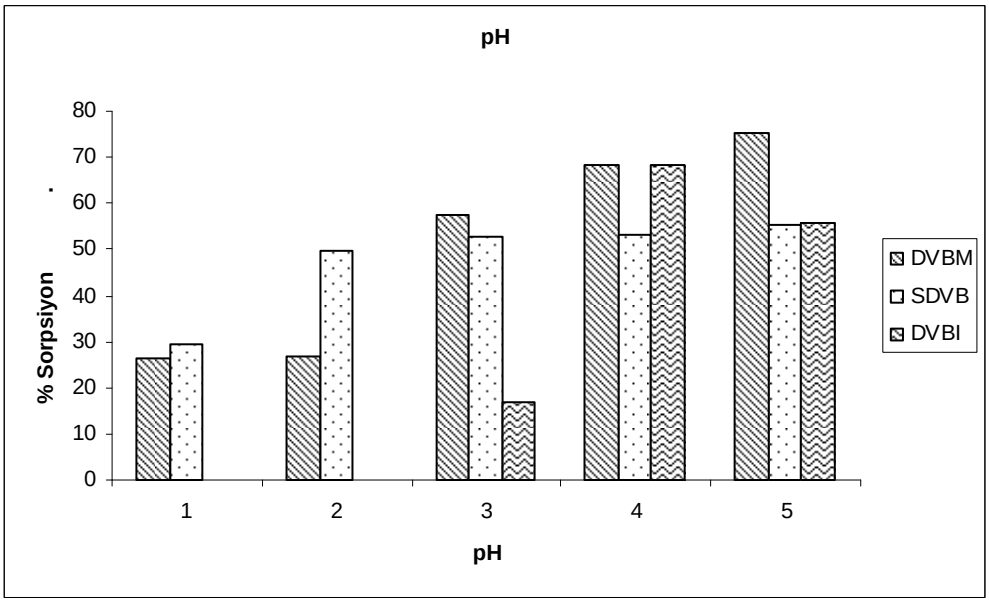
Cu(II) iyonunun pH 5,34'de hidroksit halinde çökelmeye başladığı bilinmektedir. pH 7'den büyük değerlerde ise $Cu(OH)_2$ nin çöktüğü gözle görülür olmaktadır (Alekseev, 1973). Bu nedenle pH etkisinin belirlenmesinde pH > 5 değerleri incelenmemiştir.

Adsorbanların üzerine konulacak metal çözeltilerinin pH'sı HCl ve NaOH kullanarak pH-metre ile 1, 2, 3, 4 ve 5 civarına ayarlandı. Süzülen numunelerin metal içeriği AAS'de belirlenerek. % sorpsiyona karşı pH değişim grafikleri çizildi (Şekil 4.7).

Literatürden Cu(II) adsorpsiyonu için yapılan çalışmalarda da genelde pH 1-5 aralığı araştırılmıştır. pH>5 değerlerinde $Cu(OH)_2$ oluştuğu ve çökelme gerçekleştiği ve adsorpsiyon prosesini etkilediği bilinmektedir (Bouzid ve ark., 2008). Chen ve ark. (2007) tarafından çapraz bağlı poli(glisidil metakrilat-glisin) reçinesi ile Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu pH 1-5 aralığında araştırılmış, bu metallerin pH>6'nın üzerinde hidroksit formunda çökeldikleri belirtilmiştir. En uygun pH 4-5 olarak bulunmuştur. Lin ve Juang (2005) tarafından iminodiasetik asit fonksiyonel gruplarına sahip olan stiren-

divinlbenzen bazlı makroporöz Chelex 100 ve Amberlite IRC 748 iyon değiştirici reçineler, sulu çözeltilerden $Cu^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ iyonlarını uzaklaştırmak için pH:1-5 aralığında denendi. Tok (2009) doğal zeolitle yaptığı çalışmada Cu(II) adsorpsiyonuna pH etkisini incelemiş, pH 2 ile pH 5 değerleri arasında pH arttıkça verimin de artış gösterdiğini açıklamıştır. Liu ve ark (2006) tarafından Cu(II) için adsorpsiyon çalışmaları pH 1-5 aralığında dietilentriaminle modifiye edilmiş poli(glisidil metakrilat)la gerçekleştirilmiş, en yüksek pH 5 ortamında polimer kapasitesi 1,5 mmol/g olmuştur.

Bizim çalışmamızda da tüm adsorbanlarla pH 1-5 aralığında çalışılarak en uygun pH belirlendi. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir.

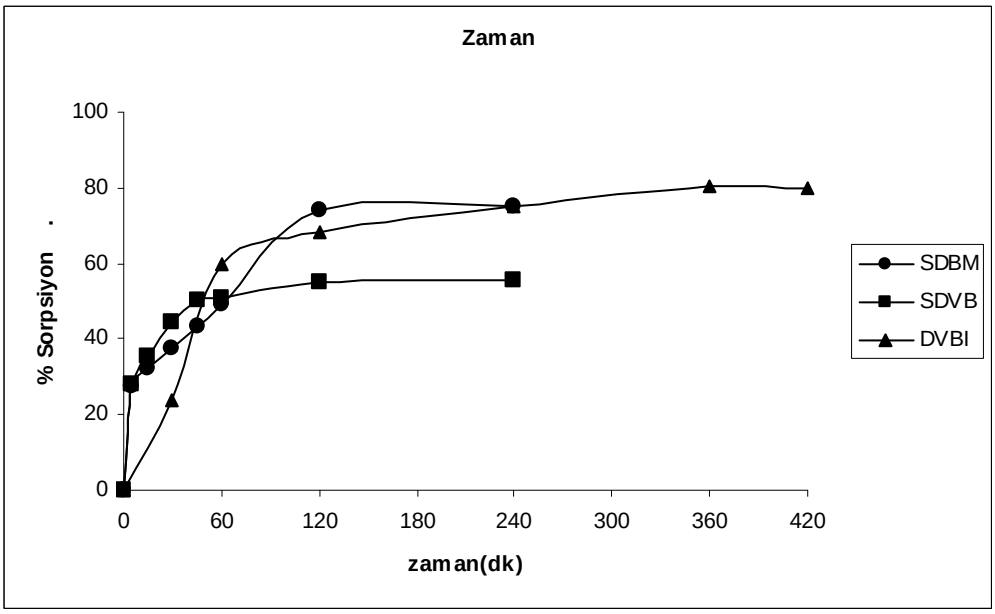



**Şekil 4.7.** Değişik pH'lardaki % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, süre 240 dk, adsorban miktarı DVBM ve SDVB için 0,05 g; DVBİ için 0,2 g; karıştırma hızı 220 rpm; başlanğıç konsantrasyon DVBM ve SDVB için 100 mg/L, DVBİ için 10 mg/L; çözelti hacmi 100 mL)

Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi bütün adsorbanlar için pH yükseldikçe sorpsiyon artmaktadır. Ticari reçineler için en uygun pH 5, sentezlenen DVBİ için ise pH 4 olarak belirlendi. Verilen pH'larda % sorpsiyon, DVBM, SDVB ve DVBİ için sırasıyla %75,25; 55,56 ve 68,2 olmuştur.

### 4.3.2. Adsorpsiyona zamanın etkisi

Ticari reçineler için 0,05 g adsorbanlar 250 mL'lik erlenlere tartılarak üzerlerine uygun pH'daki 100 mg/L'lik metal iyonu çözeltilerinden 100'er mL ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 5, 15, 30, 45, 60, 120, 240 ve 300 dakika sürekli çalkalandı. Her birinin süresi dolduğunda süzme işlemi yapılarak süzüntülerin AAS'de metal iyonu içeriği belirlendi. Zamana karşı çizilen metal adsorpsiyonu grafiklere geçirilmiştir (Şekil 4.8). Aynı işlem sentezlenen DVBİ kopolimerinin 0,2 g'ı için de uygun pH'da 10 mg/L konsantrasyondaki çözeltilerle 30, 60, 120, 240, 360 ve 420 dakika sürede yapıldı.

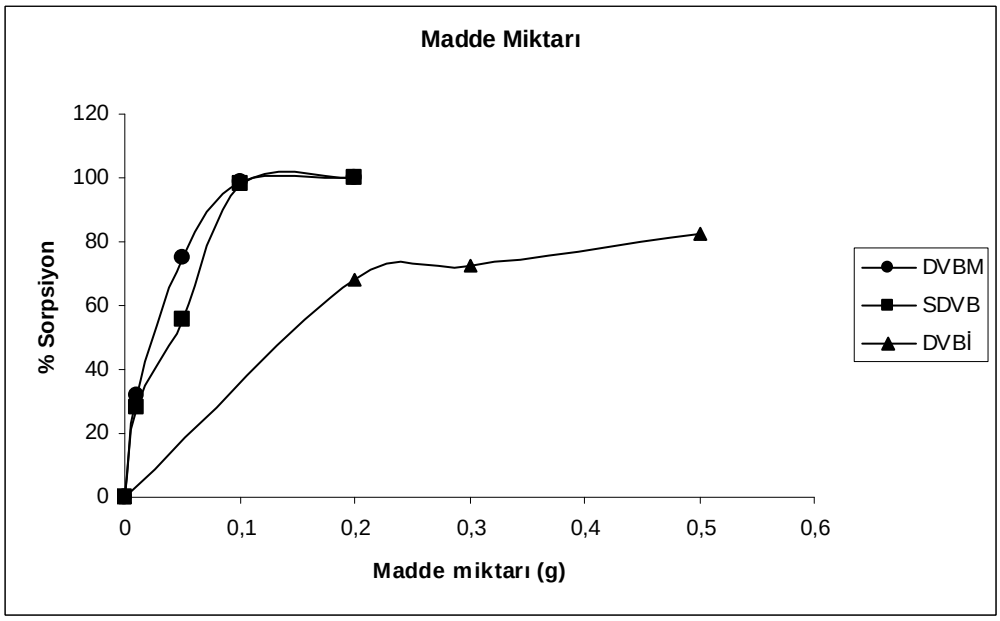



**Şekil 4.8.** Zamanla % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, adsorban miktarı DVBM ve SDVB için 0,05 g; DVBİ için 0,2 g; karıştırma hızı 220 rpm; başlangıç konsantrasyon DVBM ve SDVB için 100 mg/L, DVBİ için 10 mg/L; çözelti hacmi 100 mL; pH DVBM ve SDVB için 5, DVBİ için 4)

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi bütün adsorbanlar için sorpsiyonun zamanla artarak bir plato değerine ulaşmıştır. İlk 60 dakikada sorpsiyon hızlı olmakta, ticari reçineler için %50-55, DVBİ için %60 sorpsiyon elde edilmiştir. Ticari reçineler için 120, DVBİ için 240 dakikada dengeye ulaşılmış, bu sürelerden sonra tutulan Cu(II) değerleri arasında önemli bir fark olmamıştır.

### 4.3.3. Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi

Ticari reçineler için 0,01; 0,05; 0,1 ve 0,2 g adsorbanlar üzerlerine en uygun pH 5'deki 100 mg/L'lik metal iyonu çözeltilerinden 100'er mL ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 220 rpm hızla 240 dakika sürekli çalkalandı. Her birinin süresi dolduğunda süzme işlemi yapılarak süzüntülerin AAS'de metal iyonu içeriği belirlendi. Aynı işlem sentezlenen DVBİ kopolimerinin 0,2; 0,3 ve 0,5 g'ı için de uygun pH'da 10 mg/L konsantrasyondaki çözeltilerle 240 dakika sürede yapıldı. Zamana karşı çizilen metal adsorpsiyonu grafiklere geçirilmiştir (Şekil 4.9)




**Şekil 4.9.** Değişik adsorban miktarlarında % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, süre 240 dk, pH – DVBM ve SDVB için 5, DVBİ için 4; karıştırma hızı 220 rpm; başlangıç konsantrasyon DVBM ve SDVB için 100 mg/L, DVBİ için 10 mg/L; çözelti hacmi 100 mL)

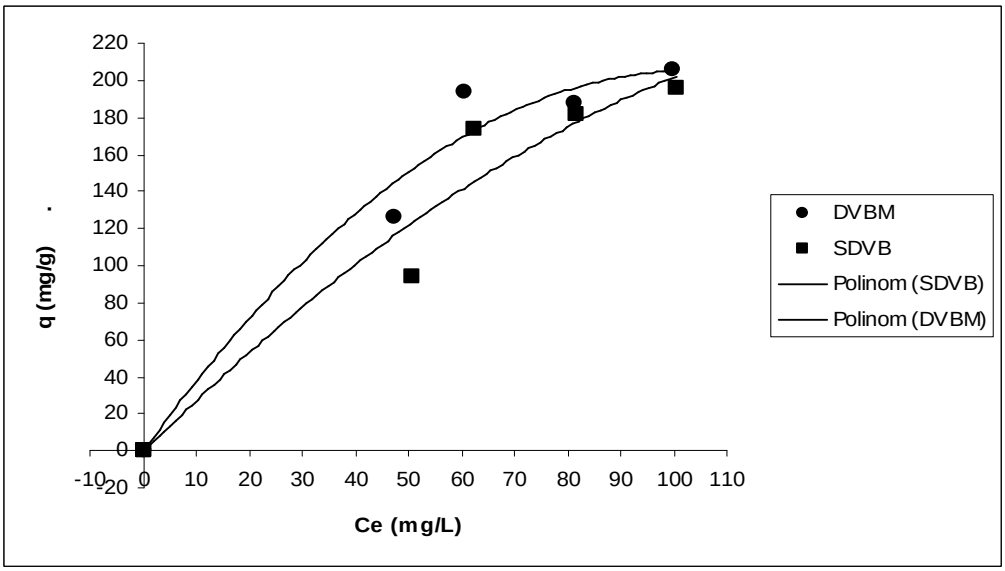
Şekil 4.9'dan görüldüğü gibi, ticari reçinelerin 0,1 g'ı ile %98-99, DVBİ'nin 0,5 g'ı ile ise %82,34 verime ulaşılmıştır.

### 4.3.4. Adsorpsiyona metal iyonu konsantrasyonunun etkisi

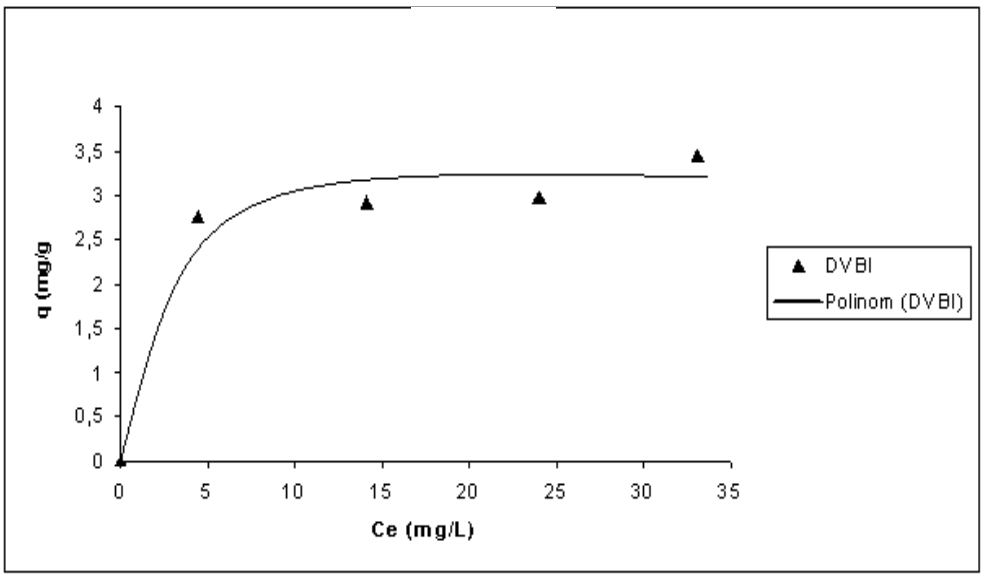
Ticari reçineler için 0,01 g adsorbanlar 250 mL'lik erlenlere tartılarak üzerlerine en uygun pH 5'deki 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mg/L konsantrasyonlarındaki metal çözeltilerinden 100'er mL ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 220 rpm hızla 4 saat

çalkalandı ve dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapılarak numunelerin AAS'de metal içeriği belirlendi. Konsantrasyon değişimi ile metal adsorpsiyondaki değişim grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.10)

Aynı işlem sentezlenen DVBİ kopolimerinin 0,2 g'ı için de en uygun pH 4'de 10, 20, 30, 40, 50 mg/L konsantrasyonlarındaki çözeltilerle de yapıldı (Şekil 4.11).




**Şekil 4.10.** Değişik çözelti konsantrasyonlarında % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, süre 240 dk, adsorban miktarı 0,01 g; pH 5; karıştırma hızı 220 rpm; çözelti hacmi 100 mL)




**Şekil 4.11.** Değişik çözelti konsantrasyonlarında % Cu(II) sorpsiyonu (22ºC, süre 240 dk, adsorban miktarı 0,2 g; pH 4; karıştırma hızı 220 rpm; çözelti hacmi 100 mL)

Değişik konsantrasyonlarda 240 dk için % giderim sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** 240 dk için Cu(II) iyonunun yüzde giderim değerleri

| **DVBM** (pH 5; ads.miktarı 0,01 g; çözelti hacmi 100 mL) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_0$, (mg/L) | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 |
| % Giderim | 55,55 | 30,18 | 21,08 | 24,27 | 18,8 | 16,70 |
| | | | | | | |
| **SDVB** (pH 5; ads.miktarı 0,01 g; çözelti hacmi 100 mL) | | | | | | |
| $C_0$, (mg/L) | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 |
| % Giderim | 52,59 | 25,03 | 15,68 | 21,72 | 18,15 | 16,33 |
| | | | | | | |
| **DVBİ** (pH 4; ads.miktarı 0,2 g; çözelti hacmi 100 mL) | | | | | | |
| $C_0$, (mg/L) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | |
| % Giderim | 55,6 | 29,25 | 19,97 | 17,28 | 15,84 | |

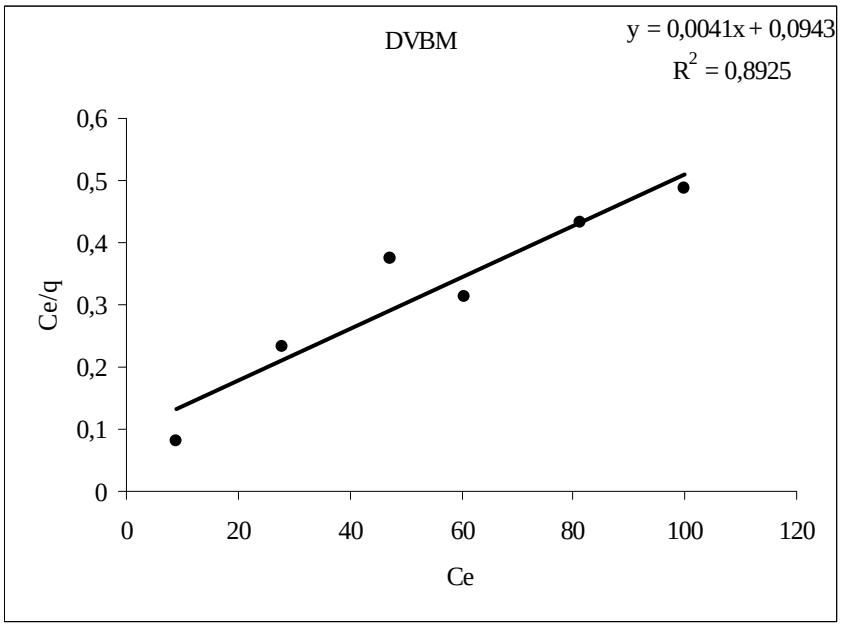
Tablo 4.2'ye göre, ticari reçinelerin 20 mg/L, DVBİ'nin ise 10 mg/L Cu(II) iyonu çözeltisinde daha etkin bir giderim sağladıkları görülmektedir. DVBM, SDVB ve DVBİ için bu konsantrasyonlarda % giderim sırasıyla 55,55; 52,59 ve 55,6 olmaktadır.

### 4.3.5. Farklı konsantrasyonlardaki metal iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinin grafiklendirilmesi

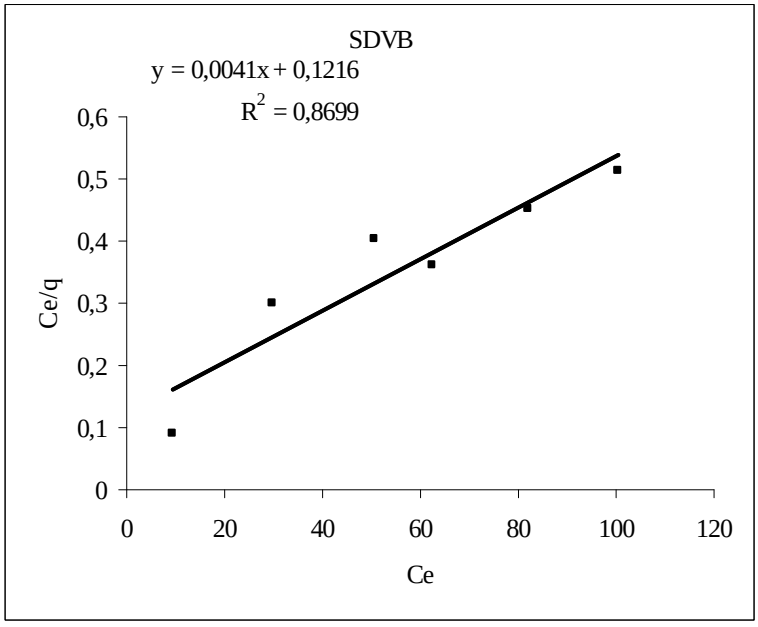
Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Cu(II) çözeltileri divinilbenzen kopolimer numuneleri ile muamele edilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Cu(II) iyonunun giderilmesinde tayin edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon eşitliklerine göre incelendi.

Langmuir izotermleri için $C_e/q = 1/(b.q_m) + C_e/q_m$ formülü kullanılarak $q_m$ ve b parametreleri, Freundlich izotermleri için ise $q = k.Ce^{1/n}$, $\log q = \log k + 1/n \log Ce$ formülü kullanılarak k ve n parametreleri hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon izotermleri 240 dk'da 1 g adsorban tarafından adsorplanan metal miktarına karşı çözeltide kalan metal miktarı grafiğe geçirilerek elde edilmiştir (Şekil 4.12-4.17).

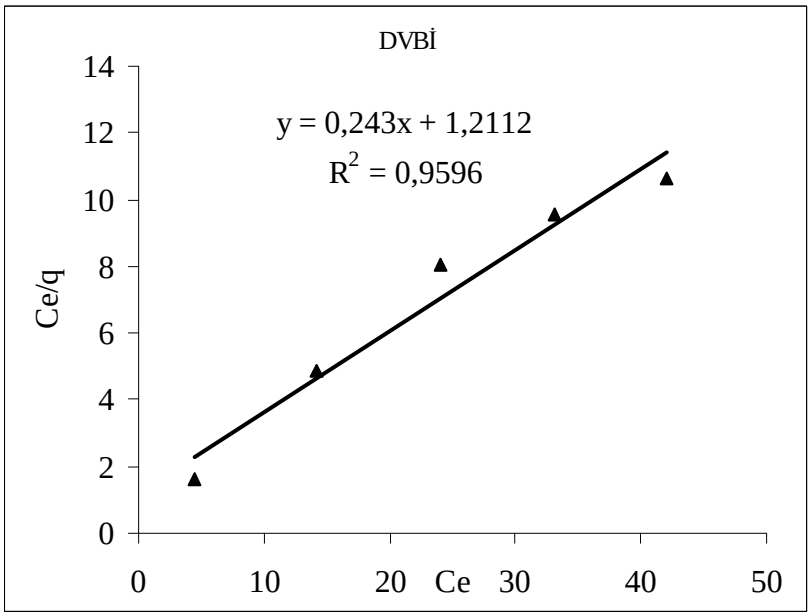



**Şekil 4.12.** DVBM'nin Langmiur izotermi




**Şekil 4.13.** SDVB'nin Langmiur izotermi

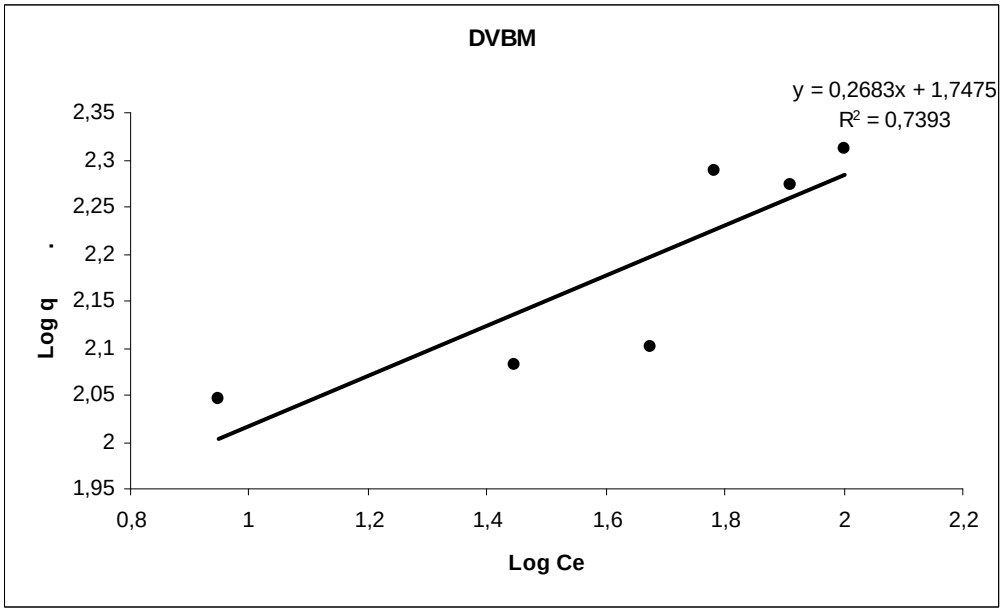
DVBM ve SDVB'nin Langmuir izotermleri incelendiğinde $R^2$ değerinin % 70'den büyük bir değer olduğu tespit edilmiştir. DVBM bu durumda Langmuir izotermine daha yüksek korelyasyonla uygunluk göstermiştir. Sonuç olarak hem DVBM, hem de SDVB'nin kimyasal bağ kuvvetleri ile bir bağlanma gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.12 ve 4.13).



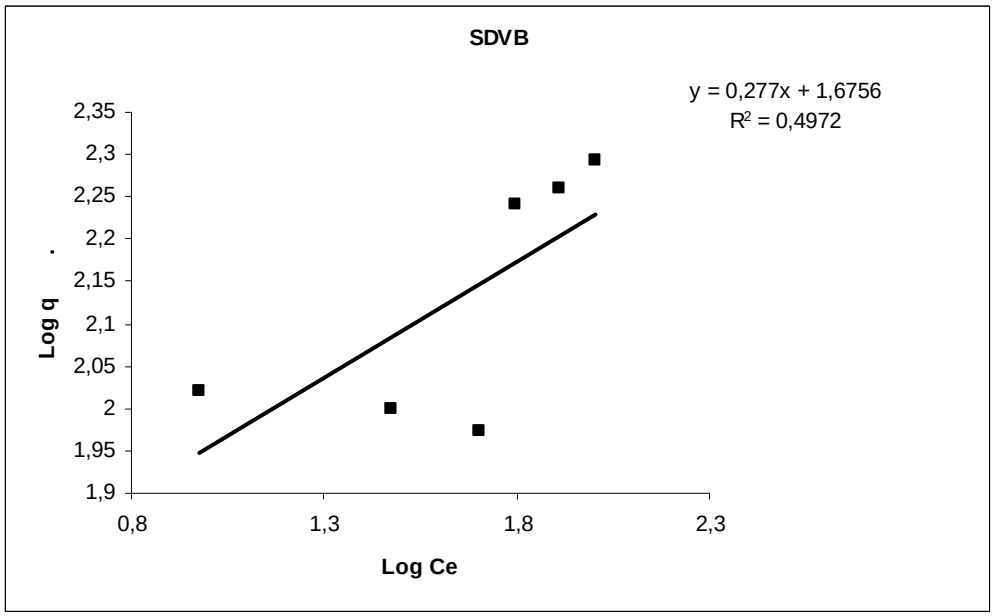

**Şekil 4.14.** DVBİ'nin Langmiur izotermi

DVBİ'nin Langmuir izotermi incelendiğinde ise $R^2$ değerinin 1'e yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında DVBİ'nin de kimyasal bağ kuvvetleri ile ticari adsorbanlara göre daha etkin bir bağlanma gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.14).

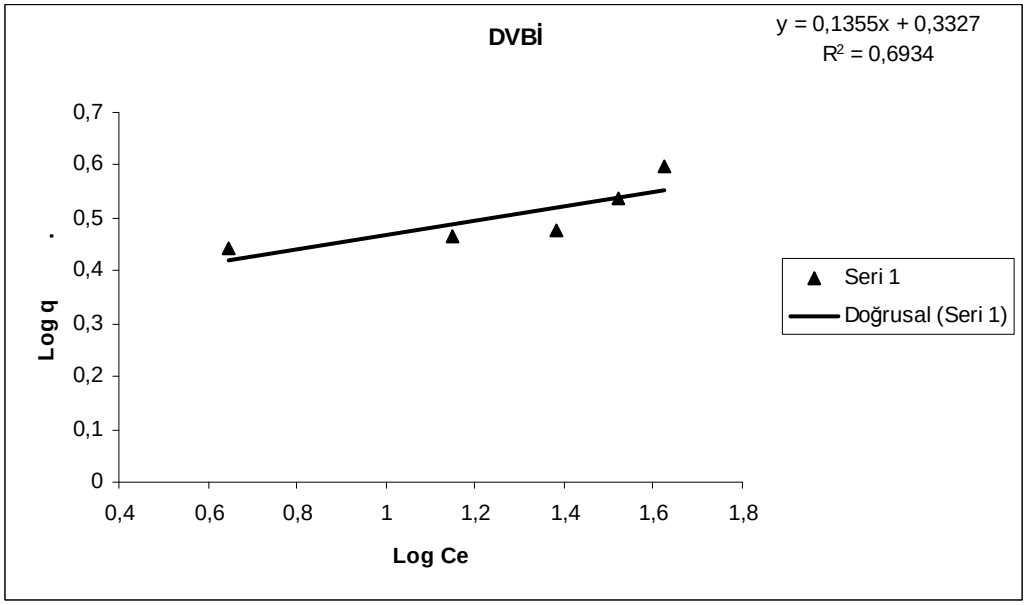
Kullanılan adsorbanların Freundlich izotermleri Şekil 4.15-4.17'de verilmiştir.




**Şekil 4.15.** DVBM'nin Freundlich izotermi




**Şekil 4.16.** SDVB'nin Freundlich izotermi




**Şekil 4.17.** DVBİ'nin Freundlich izotermi

Freundlich izotermleri incelendiğinde, ticari adsorbanlardan zayıf katyonik reçine olan DVBM ve DVBİ'nin Freundlich izoterminden $R^2$ değerinin %70'e çok yakın bir değer aldığı belirlenmiştir. Bu durum adsorsiyonda fiziksel kuvvetlerin fazla etkin olmadığını göstermektedir. Ticari kuvvetli katyonik reçine olan SDVB ise düşük korelasyonla Freundlich izotermine hiç uyum sağlamamaktadır.

Metal adsorpsiyonuna ilişkin olarak farklı adsorbanlar kullanılarak Langmuir ve Freundlich izomtermlerinde belirlenen parametreler Tablo 4.3'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.3.** Adsorbanların Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

| Adsorban | Langmuir İzoterm Sabitleri | | | Freundlich İzoterm Sabitleri | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $q_m$ | b | $R^2$ | K | n | $R^2$ |
| DVBM | 243,9 | 0,0434 | 0,8925 | 55,911 | 3,727 | 0,7393 |
| SDVB | 243,9 | 0,0337 | 0,8699 | 47,380 | 3,610 | 0,4972 |
| DVBİ | 4,115 | 0,2006 | 0,9596 | 2,151 | 7,380 | 0,6934 |

Langmuir izotermindeki $q_m$ adsorpsiyon kapasitesi, b sabiti adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabittir. Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değerdir. Tablo 4.3'den Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun tüm adsorbanlar için Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir.

Tablo 4.3'den DVBM, SDVB ve DVBİ kopolimerlerinin Cu(II) adsorpsiyonu için sırasıyla adsorpsiyon kapasiteleri 243,9; 243,9 ve 4,115 mg/g polimer olduğu görülmektedir. Deneysel bulgulardan ise ticari reçinelerin sorpsiyon kapasiteleri DVBM ve SDVB polimerleri için uygun olarak 3,24 ve 3,09 mmol/g olarak belirlenerek Cu(II) karşı DVBM reçinesinin SDVB'den daha seçici olduğu tespit edilmiştir.

### 4.3.6. Diğer adsorbentlerle kıyaslama

Çalışmada kullanılan ticari reçinelerin sorpsiyon kapasitesi deneysel bulgulardan DVBM ve SDVB polimerleri için uygun olarak 3,24 ve 3,09 mmol/g olarak belirlenmiştir. Sentezlenen DVBİ kopolimerinin sorpsiyon kapasitesi ise 0,065 mmol/g olarak bulunmuştur. Kullanılan ticari reçineler birçok divinilbenzen bazlı ve diğer adsorbentlere kıyasla daha yüksek kapasite göstermişlerdir. DVBM, SDVB ve DVBİ'nin bazı diğer çalışmalarda Cu(II) sorpsiyonu için kullanılan adsorbentlerle karşılaştırılmasından elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

**Tablo 4.4.** Çalışmada kullanılan polimerlerin diğer adsorbanlarla kıyaslanması

| Adsorbent | Başlangıç pH | Kapasite, mmol/g | Kaynak |
|---|---|---|---|
| **DVBM (KB-4)** | **5** | **3,24** | **Bu çalışmada** |
| **SDVB (KU-2)** | **5** | **3,09** | **Bu çalışmada** |
| **DVBİ** | **4** | **0,065** | **Bu çalışmada** |
| M-PVAC-IDA | 4,5 | 0,121 | Tseng ve ark, 2007 |
| Dowex 50W | | 0,35 | Pehlivan ve Altun, 2006 |
| Dowex G-26 | 2,5 | 1,97 | Nguyen ve ark., 2009 |
| Dowex 50X8-200 | | 0,0164 | Sing ve Yu, 1998 |
| Lewatit CNP 80 | 7 | 0,16 | Pehlivan ve Altun, 2007 |
| Amberlite IR-120 | 2,5 | 1,81 | Kumar ve ark., 2009 |
| Amberlite IR-120 | 7 | 0,42 | Demirbaş ve ark., 2005 |
| Amberlite IRC 748 | 4,5 | 1,133 | Lin ve ark., 2008 |
| Düolite GT-73 | | 0,97 | Vaughan ve ark., 2001 |
| Amberlite IRC 718 | | 2 | |
| Amberlite 200 | | 1,4 | |
| Chelex 100 | 2,5 | 0,88 | Lin ve Juang, 2005 |
| Amberlite IRC 748 | 3,5 | 0,43 | |
| Amberlite XAD-16 / pirokatekol | | 0,0925 | Tewari ve Singh, 2001 |
| Amberlite XAD-16 / tiyosalisilik asit | | 0,214 | Tewari ve Singh, 2000 |
| Amberlite XAD–2000/dietilldithiokarbamat | | 0,088 | Bulut ve ark., 2007 |
| Amberlite XAD-16/ditizon | | 0,08 | Chwastowska ve Kosiarska, 1988 |
| Amberlite XAD-2 / kalmagit | 4,75 | 0,0016 | Ferreira ve ark., 2000 |
| Amberlite XAD-2/1-(2-piridilazo)-2-naftol | 8,5 | 0,02-0,108 | Bermejo-Barrera ve ark., 2003 |
| Metil metakrilat-DVB | 7 | 0,32 | Novais ve ark., 2006 |
| Amberlite XAD-2 / *o*-aminofenol | 6,2 | 0,053 | Kumar ve ark., 2000 |
| DVB based resin containing amide of dicarboxylic acid | 5,6 | 1,69 | Trochimczuk, 1998 |

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sulardan, Cu(II) iyonunun uzaklaştırılması deneylerinde ticari olarak temin edilen bir kuvvetli, bir zayıf katyon değiştirici reçine ve bu tezde sentezlenen divinilbenzen-itakonik asit kopolimeri kullanılmıştır. Kesikli sistem deneylerinde Cu(II) iyonunun sorpsiyonuna zaman, pH, reçine miktarı, konsantrasyon gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Divinilbenzen kopolimerlerinin adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmak için atık sulardan Cu(II) uzaklaştırılmasındaki etkinliğini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Cu(II) uzaklaştırılmasında zamanın etkisi deneylerinde temas süresi ile sorpsiyon belli bir süre artmış, daha sonra sabit bir değere ulaşmıştır. Bakır iyonunun optimum adsorpsiyonu için gerekli zaman ticari reçineler için 1, sentezlenen kopolimer için 2 saattir.
2. Cu(II) için maksimum adsorpsiyona karşılık gelen optimum pH ticari reçineler için 5, sentezlenen kopolimer için 4'dür.
3. Denge çalışmalarında reçine miktarı artarken sorpsiyon artmakta ve belli bir zamandan sonra sabit değere ulaşmaktadır.
4. İzoterm eğrilerinden ticari reçinelerle soprsiyonun çok tabakalı, sentezlenen kopolimerle ise tek tabakalı olduğu görülmektedir.
5. Cu(II) için adsorpsiyon ticari adsorbanlar için Langmuir izotermine, SDBİ adsorbanı için ise her iki izoterme de uyduğu tespit edilmiştir.
6. Kullanılan ticari reçineler karşılaştırıldığında, DVBM'nin bakır iyonuna karşı daha seçici olduğu görülmüştür.
7. Ticari adsorbanlar literatürdeki diğer bazı hazır sentetik adsorbanlarla (Dowex G-26, Amberlite IRC 748, Düolite GT-73, Amberlite IRC 718, Amberlite 200, Chelex 100 vb.) karşılaştırıldığında daha yüksek kapasiteleri ile tercih edilebilir. SDBİ'nin adsorpsiyon kapasitesi ise ticari Dowex 50X8-200 ve bazı modifiye ticari adsorbanlardan (Amberlite XAD-2/kalmagit, Amberlite XAD-2/1-(2-piridilazo)-2-naftol, Amberlite XAD-2/*o*-aminofenol) daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle bu adsorbanlar hem su arıtımında kullanılabilir, hem de çevreyi korumada faydalı olacaktır.

**KAYNAKLAR**

Alekseev, V.N., 1973, Course of qualitative chemical half-microanalysis; *Chemistry*, Moscow.

Alguacil, F.J., 2003, The removal of toxic metals from liquid effluents by ion exchange resins. Part III:Copper(ll)/sulphate/Amberlite 200, *Rev Metal Madrid*, 39, 205-209.

Alkorta, I., Hernández-Allica, J., Becerril, J.M., Amezaga, I., Albizu, I. and Garbisu, C., 2004, Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic, *Reviews Environ Sci Biotechnol*, 3, 71-90.

Altuğ, F., 1990, Çevre Sorunları, Uludağ Üniv. Güçlendirme Vakfı, Yayın No:41, *Uludağ Üniv. Basımevi*, Bursa.

Atkins, P.W., 1998, Physical Chemistry, 6th Ed., *Oxford University Press*.

Bağ, H, Lale, M. ve Türker, A.R., 1997, Bakır ve çinkonun Saccharomyces cerevisiae immobilize edilmiş sepiolite adsorpsiyonu" *I. Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi*, 14-16 Mayıs, Kırıkkale.

Benjamin, M.M., 2002, Water Chemistry, *McGraw-Hill Companies*, ISBN 0-07-120239-0, 1st Ed.

Berkel, P.M., Punt, M., Koolhaas, G.J.A.A., Driessen, W.L., Reedijk, J and Sherrington, D.C., 1997, Highly copper (II) selective chelating ion-exchange resins based on bis(imidazole)-modified glycidyl methacrylate copolymers, *React Funct Polym*, 32, 139- 15 1.

Bernard, J., Branger, C., Isabelle Beurroies, I., Renaud Denoyel, R., Blanc, S. and Margaillan, A., 2010, Synthesis of a poly(vinylcatechol-co-divinylbenzene) resin and accessibility to catechol units, *Polymer*, 51, 2472-2478.

Bermejo-Barrera, P., Nancy, M.A., Cristina, D.L. and Adela, B.B., 2003, Use of Amberlite XAD-2 loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a preconcentration system for river water prior to determination of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by flame atomic absorption spectroscopy, *Microchim Acta*, 142, 101–108.

Bolto, B.A. and Pawlowski, L., 1987, Wastewater treatment by ion exchange, *McGraw-Hill Publishing*, London.

Bouzid, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M. and Montiel, A., 2008, A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes, *J Hazard Mater*, 152, 838–845.

Bulut, V.N., Gundogdu, A., Duran, C., Şenturk, H.B., Soylak, M., Elci, L. and Tufekci, M., 2007, A multi-element solid-phase extraction method for trace metals determination in environmental samples on Amberlite XAD-2000, *J Hazard Mater*, 146, 155–163.

Büyükbas, H., 2004, Amberlite XAD 1180-PAN şelat yapıcı reçine kullanarak eser elementlerin zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Bratkowska, D., Marcé, R.M., Cormack, P.A.G., Sherrington, D.C., F. Borrull and Fontanals, N., 2010, Synthesis and application of hypercrosslinked polymers with weak cation-exchange character for the selective extraction of basic pharmaceuticals from complex environmental water samples, *J Chromatogr A*, 1217, 1575–1582.

Chen,Ch.-Y., Lin, M.-S. and Hsu, K.-R., 2008, Recovery of Cu(II) and Cd(II) by a chelating resin containing aspartate groups, *J Hazard Mater*, 152, 986-993.

Chen, Y., Pan, B., Li, H., Zhang, W., Lv, L. and Wu, J., 2010, Selective removal of Cu(II) ions by using cation-exchange resin-supported polyethyleneimine (PEI) nanoclusters, *Environ Sci Technol*, *44* (9), 3508–3513.

Chen, Ch.-Y., Chiang, Ch.-L. and Chen, Ch.-R., 2007, Removal of heavy metal ions by a chelating resin containing glycine as chelating groups, *Sep Purif Technol*, 54, 396–403.

Chessa, G., Marangoni, G. and Pitteri, B., 1990, Cross-linked polystyrene resins with 2,6-diformylpyridine bis(2′-pyridylhydrazone) groups. syntheses and metal ion chelation properties, *React Polym*, 12 (3), 219-228.

Chwastowska, J. and Kosiarska, E., 1988, Synthesis and analytical characterization of a chelating resin loaded with dithizone, *Talanta*, 35 (6), 439-442.

Clifford, D.A., 1990, Water quality and treatment, A Handbook of Community Water Supplies, American Water Works Accociation, 4 th Edition, *McGraw-Hill*, NY.

Coulson, J.M. and Richardson, J.F., 2002, Chemical engineering, v.2, 5$^{th}$ Edition, *Butterworth-Heinemann*, UK.

Demirbaş, A., Pehlivan, E., Gode, F., Altun, T., and Arslan, G., 2005, Adsorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin, *J Colloid Interf Sci*, 282, 20-25.

Ferreira, S.L.C., Ferreira, J.R., Dantas, A.F., Lemos, V.A., Araujo, N.M.L. and Costa, A.C.S., 2000, Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto amberlite XAD-2 loaded with calmagite, *Talanta*, 50, 1253–1259.

Göde, F., 2002, Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen BilimLeri Enstitüsü*, Konya.

Göde, F. and Pehlivan, E., 2007, Sorption of Cr(III) onto chelating b-DAEG-sporopollenin and CEP-sporopollenin resins, *Bioresource Technol*, 98, 904-911.

Hackman, E.E., 1978, Toxic organic chemicals destruction and waste treatment, ISBN. 0–8155–0700–3, *Noyes Data Corporation*, New Jersey, U.S.A.

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

Hazer, O., 2003, Çevre örneklerinde bazı eser ağır metallerin AAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Huglin, M.B. and Zakaria, M.B., 1986, Swelling properties of copolimeric hydrogels prepared by gamma irradiation, *J Appl Polym Sci*, 31, 457-475.

Janin, A., Blais, J.-F., Mercier, G. and Drogui, P., 2009, Selective recovery of Cr and Cu in leachate from chromated copper arsenate treated wood using chelating and aicidic ion exchange resins, *J Hazard Mater*, 169, 1099-1105.

İnanç, Ġ., 2006, Doğal kaynak suların zeolitlerle (klinoptilolit) arıtılmasının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.

Inglezakis, V.J. and Poulopoulos, S.G., 2006, Adsorption, ion exchange and catalysis, *Elsevier*, 1st Edition.

Juang, R.-Sh., Lin, S.-H., Kao, H.-Ch. and Theng, M.-H., 2005, Effect of formaldehyde on Cu(II) removal from synthetic complexed solutions by ion exchange, *Chemosphere* 59, 1355–1360.

Kabay, N., Gizli, N., Demircioglu, M., Yüksel, M., Jyo, A., Yamabe K. and Shuto, T., 2003, Cr(III) removal by macroreticular chelating ion exchange resins, *Chem Eng Comm*, 190, 813-822.

Kagöz, H., Özgümü, S. and Orbay, M., 2003, Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions, *Polymer*, 44 (6), 1785-1793.

Karadağ, E., Saraydın, D. and Güven, O., 1997, Cationic dye adsorption by acrilamide/ itoconic acid hydrogels in aqueous solutions, *Polym Advan Technol*, 9, 574- 578.

Kargı, F., 1998, Çevre Mühendisliğinde Bioprosesler, 3.Baskı, *D.E.Ü. Müh. Fak. Basım Ünitesi*, İzmir.

Kołodynska, D. and Hubicka, H., 2009, Polyacrylate anion exchangers in sorption of heavy metal ions with non-biodegradable complexing agents, *Chem Eng J*, 150, 308-315.

Kumar, M., Rathore, D.P.S. and Singh, A.K., 2000, Amberlite XAD-2 functionalized with *o*-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper (II), cobalt (II), cadmium (II), nickel (II), zinc (II) and lead (II), *Talanta*, 51, 1187–1196.

Kumar M., Nguyen, N., Lee, J., Jeong, J. and Yoo, J.-M., 2009, Adsorption of copper from the sulphate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120, *J Hazard Mater*, 164, 948-953.

Kurimura, Y. and Kaneko, M., 1996, Metal-polymer complexes, Ed. Salamone, J.C., Poymeric materials encyclopedia, 6 (M-O), 4149-4155.

Kramer, C. and Lothar Dunsch, L., 1998, Voltammetric and spectroscopic investigation of binding in complexes of divalent metal ions with styrene–maleic acid-copolymer and monomeric analogues, *Electrochim Acta*, 44 (5), 819-829.

Laizhou, S., Jibin, W., Qiuyan, Zh. and Zunju, Zh., 2008, Characterization of Cu(II) ion adsorption behavior of the polyacrylic acid-polyvinylidene fluoride blended polymer, *Tsinghua Sci Technol*, 13 (2), 249-256.

Lin, L.Ch. and Juang, R-S., 2005, Ion-exchange equilibria of Cu (II) and Zn(II) from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins, *Chem Eng J*, 112, 211–218.

Lin, L.-Ch., Li, J.-K. and Juang, R.-Sh., 2008, Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes, *Desalination*, 225, 249–259.

Lindsay, D., Sherrington, D. C., Greig, J.A. and Hancock, R. D., 1990, Copper-selective chelating resins. I. Batch extractions, *React Polym*, 12 (1), 59-73.

Liu, Ch., Bai, R. and Hong, L., 2006, Diethylenetriamine-grafted poly(glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption, *J Colloid Interf Sci*, 303, 99–108.

Marcus, Y., 1969, Ion exchange and solvent extraction of metal complexes, *Wiley-Interscience,* New York.

Maria, L.C.S., Amorimb, M.C.V., Aguiara, M.R.M.P., Guimaraes, P.I.C., Costaa, M.A.S., Aguiarb, A.P., Rezende, P.R., Carvalho, M.S., Barbosa, F.G., Andrade, J.M. and Ribeiro, R.C.C., 2001, Chemical modification of cross-linked resin based on acrylonitrile for anchoring metal ions, *React Funct Polym*, 49, 133–143.

Neagu, V., 2009, Removal of Cr(VI) onto functionalized pyridine copolymer with amide groups, *J Hazard Mater,* 171, 410-416.

Nguyen, N.V., Lee, J.-Ch., Jha, M.K., Yoo, K. and Jeong, J., 2009, Copper recovery from low concentration waste solution using Dowex G-26 resin, *Hydrometallurgy*, 97, 237–242.

Novais,M.H., Palermo de Aguiar, A., Palermo de Aguiar, M.R.M. and Claudio de Santa Maria, L., 2006, Synthesis of porous copolymers network based on methyl methacrylate and evaluation in the Cu (II) extraction, *Mater Lett*, 60 (11), 1412–1415.

Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.İ., Aksu, Z., Kutsal, T. and Çağlar, A., 1997, The adsorption of iron (III) ions to Schizomeris leibleinii, *Turkish J Environ Eng Sci*, 21, 183-188.

Pehlivan, E. and Altun, T., 2006, The study of various parameters affecting the ion exchange of $Cu^{+2}$, $Zn^{+2}$, $Ni^{+2}$, $Cd^{+2}$, and $Pb^{+2}$ from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin, *J Hazard Mater*, 134, 149–156.

Pehlivan, E. and Altun, T., 2007, Ion-exchange of Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, *J Hazard Mater,* 140, 299-307.

Rengeraj, S., Yeon, J-W., Kim, Y., Ha, Y-K. and Kim W-H., 2007, Adsorption characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, *J Hazard Mater,* 143 (1-2), 469-477.

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

Saçak, M., 2005, Polimer Teknolojisi, *Gazi Yayınevi*, Ankara.

Say, R., Birlik, E., Ersoz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T. and Denizli, A., 2003, Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads, *Anal Chim Acta*, 480, 251-258.

Saxena, R. and Singh, A.K. 1997, Pyrocatechol violet immobilized Amberlite XAD-2: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical applications, *Anal Chim Acta*, 340, 285-290.

Shi, R., Xu, M., Shi, Z., Fan, Y., Guo, X., Liu, Y., Wang, C. and He, B., 2002,. Synthesis of bifunctional polymeric adsorbent and its application in purification of stevia glycosides, *React Funct Polym*, 50 (2), 107- 116.

Sengupta A.K., 1995, Ion exchange technology: Advances in pollution control, *CRC Press.*

Sengupta A.K. and Clifford, D., 1986, Important process variables in chromate ion exchange, *Environ Sci Technol*, 20, 149-155.

Serecam, H., Gundoğdu, A., Uygur, Y., Kemer, B., Bulut, V.N., Dura, C., Soylak, M. and Tufekci, M., 2008, Removal of cadmium from aqueous solution by Nordmann fır leaves, *Bioresource Technol*, 99, 1992-2000.

Şengül, F. ve Müezzinoğlu, A., 1997, Çevre Kimyası, *D.E.Ü. Müh.Fak. Basım Ünitesi*, İzmir.

Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1997, Çevre Mühendisliğinde Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, *D.E.Ü. Mühendislik Fak. Yayınları* No:153, İzmir.

Sing, C. and Yu, J., 1998, Copper adsorption and removal from water by living mycelium of white-rot fungus phanerochaete chrysosporium, *Water Res*, 32 (9), 2746–2752.

Tok, S., 2009, Doğal zeolit (klinoptilolit) ile bakır adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

Tokalıoglu, S., 1993, XAD-1180 reçinesi ile bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Tewari, P.K. and Singh, A.K., 2000, Thiosalicylic acid-immobilized Amberlite XAD-2: metal sorption behaviour and applications in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry, *Analyst*, 125, 2350-2355.

Tewari, P.K. and Singh, A.K., 2001, Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), *Talanta*, 53, 823-833.

Trochimczuk, A.W., 1998, Chelating resins with n-substituted diamides of malonic acid as ligands, *Eur Polym J*, 34 (11), 1657-1662.

Troschimczuk, A.W., Aoki, S., Yamabe, K. and Jyo, A., 2002, Synthesis of porous divinylbiphenyl copolymers and their sorptive properties towards phenol and its derivatives, *Eur Polym J*, 38 (6), 1175-1181.

Tseng, J.-Y., Chang, Ch.-Y., Chen, Y.-H., Chang, Ch.-F. and Chiang, P.-Ch., 2007, Synthesis of micro-size magnetic polymer adsorbent and its application for the removal of Cu(II) ion, *Colloid Surface A*, 295, 209–216.

Vaughan, T., Seo, Ch.W. and Marshall, W.E., 2001, Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs, *Bioresource Technol*, 28, 133-139.

Wei, Y., Feng, Q., Arai, T. and Kumagai, M., 2002, Adsorption and separation behavior of cobalt, nickel and copper in nitrite medium by anion exchanger, *Solvent Extr Ion Exc*, 20 (4-5), 561-573.

Yalcin, S., Apak, R., Hizal, J. and Afsar, H., 2001, Recovery of copper (II) and chromium (III, VI) from electroplating-industry wastewater by ion exchange, *Sep Sci Technol*, 36 (10), 2181-2196.

Yiğit, F., 1986, Bilim Uzmanlığı Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.

Xu, M.-Ch., Shi, Z., Shi, R., Liu, J., Lu, Y. and He, B., 2000, Synthesis of the adsorbent based on macroporous copolymer MA–DVB beads and its application in purification for the extracts from Ginkgo biloba leaves, *React Funct Polym*, 43, 297-304.

Qi, X., Jia, X., Yang, Y. and Niu, L., 2009, Formation and recovery of $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ macromolecular complexes with polystyrene and acrylic acid, *Hydrometallurgy*, 96, 269–274