

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER DESTEKLİ MANYETİK YÜKLÜ
NANOPARTİKÜLLER İLE SULU ÇÖZELTİDEN
KROM (VI) GİDERİMİ**

Kimya Mühendisi İsmet Gül BUYRUKLARDAN KAYA

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Ülker BEKER

İSTANBUL, 2010

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER DESTEKLİ MANYETİK YÜKLÜ
NANOPARTİKÜLLER İLE SULU ÇÖZELTİDEN
KROM (VI) GİDERİMİ**

Kimya Mühendisi İsmet Gül BUYRUKLARDAN KAYA

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Ülker BEKER

Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Bahire Filiz ŞENKAL

Prof.Dr. Belma KIN ÖZBEK



İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. KROM ve ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.2 Kullanım Alanları	5
2.3 Biyolojik Önemi ve Zararlı Etkileri	6
2.4 Giderim Yöntemleri	7
3. ADSORPSİYON	11
3.1 Adsorpsiyon Çeşitleri	11
3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	11
3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	12
3.1.3 İyonik adsorpsiyon	12
3.2 Adsorpsiyon İzotermi	13
3.2.1 Langmuir izotermi	14
3.2.2 Freundlich izotermi	17
4. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR İNCELEMESİ	19
4.1 Manyetik Adsorbanlar ile Yapılan Krom (VI) Giderim Çalışmaları	19
4.2 Diğer Adsorbanlar ile Yapılan Krom (VI) Giderim Çalışmaları	24
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
5.1 Polimer Destekli Adsorbanların Üretimi ve Karakterizasyonu	28
5.1.1 Kullanılan kimyasallar	28
5.1.2 Kullanılan cihazlar	28
5.1.3 GMA-EGDMA kopolimerinin üretimi	29
5.1.3.1 GMA-EGDMA kopolimer taneciklerinin hazırlanması	30
5.1.3.2 Epoksi içeriğinin belirlenmesi	30
5.1.3.3 Dibütülin ile modifikasyonu	30
5.1.3.4 Amin içeriğinin belirlenmesi	31

5.1.3.5	Çapraz bağlı amin içeren taneciklerin kloroasetamid ile reaksiyonu	31
5.1.3.6	Klorür analizi	31
5.1.4	PGMA graft kopolimerinin üretimi	32
5.1.4.1	Poli(stiren) taneciklerinin üretimi	32
5.1.4.2	Poli(stiren) taneciklerinin klorosülfonlanması	32
5.1.4.3	Taneciklerin sülfadamisyonu	33
5.1.4.4	PGMA graft polimerizasyonu	33
5.1.4.5	Dietil amin ile modifikasyonu	33
5.1.4.6	Amin içeriğinin belirlenmesi	34
5.1.4.7	Kloroaseton ile polimerik sorbentin kuaternizasyonu	34
5.1.4.8	Klorür analizi	34
5.1.5	Polimer destekli manyetik nanopartiküllerin üretimi	35
5.2	Numunelerin Karakterizasyonu	37
5.2.1	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	37
5.2.2	XRD analizi	37
5.2.3	FT-IR spektroskopisi ölçümleri	38
5.2.4	pH titrasyon analizi	38
5.2.5	Zeta potansiyeli ölçümü	38
5.3	Adsorpsiyon Deneyleri	40
5.3.1	Kullanılan kimyasal maddeler	40
5.3.2	Kullanılan cihazlar	40
5.3.3	Kesikli yöntemle Krom (VI) sorpsiyon çalışmaları	41
5.3.3.1	Krom (VI) analizi	41
5.3.4	Krom (VI) sorpsiyonunun kinetik olarak incelenmesi	42
5.3.5	Sürekli akış yöntemiyle Krom (VI) sorpsiyon deneyleri	42
5.3.5.1	GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe ile yapılan çalışmalar	43
5.3.5.2	PGMA ve PGMAFe ile yapılan çalışmalar	43
5.4	Rejenerasyon Çalışmaları	43
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	44
6.1	Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları	44
6.1.1	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri	44
6.1.2	XRD analizi	46
6.1.3	FT-IR spektroskopisi ölçümleri	47
6.1.4	pH titrasyon	49
6.1.5	Zeta potansiyeli	50
6.2	Kesikli Yöntemle Krom (VI) Sorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	52
6.2.1	Krom (VI) sorpsiyonuna pH'ın etkisi	53
6.2.1.1	GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 2'deki sorpsiyonu	53
6.2.1.2	GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 4'deki sorpsiyonu	54
6.2.1.3	GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 6'deki sorpsiyonu	55
6.2.1.4	GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 8'deki sorpsiyonu	57
6.2.1.5	GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 10'deki sorpsiyonu	58
6.2.1.6	PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 2'deki sorpsiyonu	60
6.2.1.7	PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 4'deki sorpsiyonu	61
6.2.1.8	PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 6'deki sorpsiyonu	62
6.2.1.9	PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 8'deki sorpsiyonu	64
6.2.1.10	PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 10'deki sorpsiyonu	65

6.2.1.11	Deneysel sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması.....	67
6.2.1.12	Kinetik çalışma	70
6.3	Sürekli Akışlı Yöntemle Yapılan Sorpsiyon Sonuçları	72
6.3.1	GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numuneleri ile yapılan sorpsiyonun değerlendirilmesi	73
6.3.2	PGMA ve PGMAFe ile yapılan sorpsiyonun değerlendirilmesi	74
6.4	Rejenerasyon Deneylerinin Değerlendirilmesi	75
6.4.1	GMA-EGDMA numunesinin rejenerasyonu.....	76
6.4.2	GMA-EGDMAFe numunesinin rejenerasyonu	77
6.4.3	PGMA numunesinin rejenerasyonu.....	77
6.4.4	PGMAFe numunesinin rejenerasyonu.....	78
6.4.5	Kolon rejenerasyon sonuçlarının kıyaslanması	79
6.5	Krom (VI) Sorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi	80
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
KAYNAKLAR.....		85
İNTERNET KAYNAKLARI		91
ÖZGEÇMİŞ.....		92

SİMGE LİSTESİ

b	Langmuir adsorpsiyon sabiti
C_0	Başlangıç Krom (VI) konsantrasyonu
C_e	Dengedeki Krom (VI) konsantrasyonu
K_F	Freundlich adsorpsiyon sabiti
m	Adsorban miktarı
n	Freundlich adsorpsiyon sabiti
Q	Maksimum kapasite
q_e	Denge durumu için birim miktar adsorban başına tutulan Krom (VI) miktarı
R_L	Dağılma sabiti
V	Çözelti hacmi

KISALTMA LİSTESİ

BV	Yatak Hacmi (Bed Volume)
GMA-EGDMA	Glisidil metakrilat-etilen glikol dimetakrilat kopolimeri
GMA-EGDMAFe	Manyetik nanopartikül yüklü glisidil metakrilat-etilen glikol dimetakrilat kopolimeri
IEP	İzoelektrik Nokta (Isoelectric Point)
LAB	Lewis Asit-Baz
PGMA	Poli glisidil metakrilat graft kopolimeri
PGMAFe	Manyetik nanopartikül yüklü poli glisidil metakrilat graft kopolimeri
PZC	Sıfır Yük Noktası (Point of Zero Charge)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
XRD	X-ışını Kırınımı (X-ray Diffraction)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kromun Eh-pH diyagramı.....	4
Şekil 2.2 Krom (VI)'nın tür dağılım grafiği.....	5
Şekil 2.3 Krom (VI)'nın iyon değişimiyle giderimi ve geri kazanımı reaksiyon basamakları ..	8
Şekil 2.4 Krom (VI)'nın pH'a bağlı yer değiştirme reaksiyonları	9
Şekil 2.5 Krom (VI) türleri	10
Şekil 3.1 IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi tipleri.....	14
Şekil 3.2 Langmuir izotermi	16
Şekil 3.3 Freundlich izotermi	18
Şekil 5.1 Polimerizasyon deney düzeneği	29
Şekil 5.2 GMA-EGDMA kopolimeri	30
Şekil 5.3 GMA-EGDMA modifikasyon basamakları	32
Şekil 5.4 Sülfonamid bazlı reçinenin hazırlanması	33
Şekil 5.5 PGMA graft reçinesi (Sülfonamid bazlı çekirdek-kabuk tip reçine hazırlanması)...	34
Şekil 5.6 Demir oksit bileşiklerinin E _h -pH diyagramı.....	35
Şekil 5.7 Polimer destekli manyetik nanopartiküllerin deney düzeneği	36
Şekil 5.8 Manyetik adsorban taneciklerinin yapısı.....	37
Şekil 5.9 Partikül zeta potansiyelinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 5.10 İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği	40
Şekil 5.11 Sürekli akışlı sistemde Krom (VI) sorpsiyonu deney düzeneği.....	42
Şekil 6.1 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe adsorbanlarına ait taramalı elektron mikroskobu	44
Şekil 6.2 PGMA ve PGMAFe adsorbanlarına ait taramalı elektron mikroskobu	45
Şekil 6.3 GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerine ait XRD analizi	46
Şekil 6.4 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerine ait FT-IR grafiği.....	47
Şekil 6.5 PGMA ve PGMAFe numunelerine ait FT-IR grafiği	48
Şekil 6.6 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin proton bağlama eğrileri.....	49
Şekil 6.7 PGMA ve PGMAFe numunelerinin proton bağlama eğrileri	50
Şekil 6.8 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin zeta potansiyel grafikleri	51
Şekil 6.9 PGMA ve PGMAFe numunelerinin zeta potansiyel grafikleri.....	52
Şekil 6.10 GMA-EGDMA numunesine ait pH 2'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	53
Şekil 6.11 GMA- EGDMAFe numunesine ait pH 2'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi...	54
Şekil 6.12 GMA-EGDMA numunesine ait pH 4'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	54

Şekil 6.13 GMA-EGDMAFe numunesine ait pH 4'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi....	55
Şekil 6.14 GMA-EGDMA numunesine ait pH 6'da Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	56
Şekil 6.15 GMA-EGDMAFe numunesine ait pH 6'da Krom (VI) adsorpsiyon izotermi....	56
Şekil 6.16 GMA-EGDMA numunesine ait pH 8'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 6.17 GMA-EGDMAFe numunesine ait pH 8'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi....	58
Şekil 6.18 GMA-EGDMA numunesine ait pH 10'da Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	59
Şekil 6.19 GMA-EGDMAFe numunesine ait pH 10'da Krom (VI) adsorpsiyon izotermi..	59
Şekil 6.20 PGMA numunesine ait pH 2'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	60
Şekil 6.21 PGMAFe numunesine ait pH 2'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 6.22 PGMA numunesine ait pH 4'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	62
Şekil 6.23 PGMAFe numunesine ait pH 4'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	62
Şekil 6.24 PGMA numunesine ait pH 6'da Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	63
Şekil 6.25 PGMAFe numunesine ait pH 6'da Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	63
Şekil 6.26 PGMA numunesine ait pH 8'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	64
Şekil 6.27 PGMAFe numunesine ait pH 8'de Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	65
Şekil 6.28 PGMA numunesine ait pH 10'da Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	66
Şekil 6.29 PGMAFe numunesine ait pH 10'da Krom (VI) adsorpsiyon izotermi.....	66
Şekil 6.30 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numuneleri ile Krom (VI) gideriminin zamanla değişimi.....	71
Şekil 6.31 PGMA ve PGMAFe numuneleri ile Krom (VI) gideriminin zamanla değişimi.....	72
Şekil 6.32 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe ile yapılan Krom (VI) gideriminde dönüm noktası eğrileri.....	74
Şekil 6.33 PGMA ve PGMAFe ile yapılan Krom (VI) gideriminde dönüm noktası eğrileri...	75
Şekil 6.34 GMA-EGDMA numunesinin kolon rejenerasyonu	76
Şekil 6.35 GMA-EGDMAFe numunesinin kolon rejenerasyonu	77
Şekil 6.36 PGMA numunesinin kolon rejenerasyonu	78
Şekil 6.37 PGMAFe numunesinin kolon rejenerasyonu	79
Şekil 6.38 Krom (VI)'nın LAB ile giderim mekanizması	81

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Dağılma sabiti ve Elverişlilik ilkesi	17
Çizelge 6.1 GMA-EGDMA ile Krom (VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich sabitleri	67
Çizelge 6.2 GMA-EGDMAFe ile Krom (VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	68
Çizelge 6.3 PGMA ile Krom (VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich sabitleri	68
Çizelge 6.4 PGMAFe ile Krom (VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich sabitleri	69
Çizelge 6.5 Çeşitli adsorbanlara ait Krom (VI) sorpsiyon kapasiteleri.....	70

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezime başladığım ilk günden itibaren sahip olduğu yüksek bilgi birikimi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren ve maddi manevi her anlamda destekleyen, hoşgörüsünü ve sevgisini benden esirgemeyen, hayatımın her aşamasında sahip olduğu yüksek insani değerleri kendime örnek aldığım ve enerjisine hiçbir zaman yetişemediğim çok değerli Hocam Prof. Dr. Ülker BEKER’e en derin sevgi ve saygılarımla teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım aşamasında çalışma disiplini ve titizliğini örnek aldığım çalışmalarımı yakından takip eden, bilgi ve deneyimlerini samimiyetle paylaşan Dilek DURANOĞLU’na çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince yardım ve desteğini esirgemeyen hep yanımda olan sevgili çalışma arkadaşım Esra BİLGİN ŞİMŞEK’e, güleryüzü ve sohbetleri ile bizi hep motive eden sevgili arkadaşım Aslı Özge AVCI’ya çok teşekkür ederim.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından, Federal Almanya Eğitim ve Araştırma Bakanlığı (BMBF-IB) ile işbirliği çerçevesinde proje numarası 107M621 ve konusu “Su ve Proses Teknolojisi için Manyetik Özellikli Mikro ve Nano Boyutlu Sorbentlerin Sentezi ve Uygulamaları” olan proje ile desteklenmiştir. Çalışmaların gerçekleştirilmesi için maddi destekte bulunan TÜBİTAK’a vermiş olduğu değerli ve yapıcı katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatta attığım her adımda arkamda olan ve bana sonsuz desteklerini sunan sevgili AİLEME, verdiği değer ve sevgisi ile beni her zaman yücelten değerli eşim Dinçer KAYA’ya en derin sevgilerimle teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada en önemli ağır metal kirleticilerden biri olarak bilinen Krom (VI)'nın sulu çözeltiden, üretimi gerçekleştirilen polimer destekli manyetik nanopartikülleri kullanarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar polimer destekli kopolimer üretimi, bu kopolimerden manyetik nanopartiküllü adsorban eldesi ve Krom (VI) sorpsiyonu olmak üzere üç ana başlıkta gerçekleştirilmiştir. Krom (VI)'nın giderilmesini sağlamak amacıyla hazırlanan anyon değiştiricilerden glisidil metakrilat-etilen glikol dimetakrilat (GMA-EGDMA) kopolimerinin üretimi süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile, poliglisidil metakrilat graft (PGMA) reçinesinin üretimi ise atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile yapılmıştır. Üretimi gerçekleştirilen bu kopolimerlere kontrollü kimyasal çöktürme prosesi ile manyetik özellik kazandırılmıştır. Elde edilen polimer destekli adsorbanlar ve bunların manyetik özellik kazandırılmış formları ile farklı adsorban miktarlarında ve pH değerlerinde sulu çözeltiden Krom (VI) giderim çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen polimer destekli adsorbanların karakterizasyonu; FTIR spektroskopisi ölçümleri, XRD analizi, SEM ölçümleri, pH titrasyon analizi, zeta potansiyel ölçümleri tayini ile gerçekleştirilmiştir.

Üretimi gerçekleştirilen polimer destekli manyetik ve non-manyetik adsorbanlarla sulu çözeltiden; Krom (VI) gideriminin kesikli ve sürekli akışlı sistemler için farklı deneysel parametrelerde incelenerek denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu ve kinetiği incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, krom, polimer destekli adsorbanlar, manyetik nanopartiküller.

ABSTRACT

In this study, the adsorption of Chromium (VI), one of the most significant heavy metal pollutants, from aqueous solutions by the adsorption method using the polymer supported magnetic nanoparticles has been studied.

Experimental studies have been conducted under three main categories; production of polymer supported copolymer, synthesis of nanoparticles adsorbents from this copolymer and sorption of Chromium (VI). To ensure the adsorption of Chromium (VI), anion exchangers of glycidyl methacrylate-ethylene glycole dimethacrylate (GMA-EGDMA) copolymer has been produced by suspension polymerization method and polyglycidyl methacrylate graft (PGMA) resin have been produced by the atom transfer radical polymerization method. Afterwards, these samples have been magnetized using controlled chemical precipitation process. With the polymer supported adsorbents and their magnetic forms adsorption of Chromium (VI) from aqueous solutions has been carried out at different adsorbent levels and various pH values. The acquired polymer supported adsorbents were characterized by the FTIR measurements, SEM, XRD analysis, pH titration and zeta potential measurements.

The adsorption of Chromium (VI) from aqueous solutions with the polymer supported magnetic and non-magnetic adsorbants produced; has been analyzed with different experimental parameters for batch and continuous flow systems and the compatibility and kinetics of the equilibrium adsorption data with the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models.

Keywords: Adsorption, chromium, polymer supported adsorbents, magnetic nanoparticles.

1. GİRİŞ

Teknolojinin hızlı gelişmesi, hızlı sanayileşme ve nüfus artışı birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Bu gelişmelerin getirdiği sorunların başında, canlı hayatını önemli oranda tehdit eden yaşadığımız ortamın ekolojik dengesini bozan çevre kirliliğidir. Çevre kirliliğinin en önemli kısmını atık sular ve su kirlenmesi teşkil etmektedir. Atık sulardaki ağır metallerin varlığının sağlığa yönelik tehditlerine gittikçe daha fazla dikkat çekilmektedir; ağır metallerin beslenme yoluyla canlı hücrelerde birikmesi ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır.

ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından oluşturulan zehirli kirleticiler listesinin en başında yer alan krom doğada iki oksidasyon basağında bulunur ve sulu çözeltilerde en sık Krom (VI) ya da Krom (III) olarak görülür. Krom (VI), Krom (III)'den 100–1000 kat daha toksik olduğu kabul edilmektedir (Robles-Camacho ve Armienta, 2000). Atıklardaki krom bileşikler balıkların ve diğer akuatik canlıların yaşamına toksik etkiler yapar. Krom (VI), mutojen ve kanserojen özelliklerinden dolayı A grubu insan kanserojen maddesidir (Sudha ve Emilia, 2001). Bu yüzden Krom (VI)'nın atıksu deşarjından önce arıtılarak konsantrasyonu izin verilen değerlerin altına düşürülmelidir.

Krom, alaşım, kaplama, paslanmaz çelik üretimi, deri tabaklama, tekstil ve boyama, pigment üretimi ve seramik imalatı gibi birçok endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu endüstrilerin atıksularında farklı konsantrasyonlarda krom bulunmaktadır. Sağlık Bakanlığı'nın İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği'ne (2005) göre içme suyunda izin verilen krom konsantrasyonu maksimum $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ 'dir. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA), içme sularında izin verilebilir maksimum toplam krom konsantrasyonunu $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, deşarj suyundaki konsantrasyonunu ise $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ olarak belirlemiştir (Hu vd., 2007). İSKİ'nin Atıksuların Kanalizasyona Deşarjı Yönetmeliği'ne (1984) göre kanalizasyona verilmeden önce atıksulardaki toplam krom konsantrasyonu 5 mg.L^{-1} 'nin altında olmalıdır. Eğer kromun maksimum konsantrasyonu $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ 'den fazla olursa karaciğerde hasara, solunum yetmezliğine ve ödeme neden olabilir ve ülser oluşumuna yol açan cilt iritasyonlarına sebebiyet verebilir. Bu nedenle atıksularında krom bulunan sanayilerin, atık sularını tahliye etmeden önce krom konsantrasyonunu düşürmeleri gerekir.

Başlıca krom giderme yöntemleri kimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Kimyasal çöktürme, ekonomik ve pratik bir yöntem olsa da, fazla miktarda atık çamur oluşturur ve düşük konsantrasyonlarda çok etkin değildir. İyon değiştiriciler ise organik kirleticilerin varlığında çok kısa sürede tıkanır. Adsorpsiyon yönteminde çeşitli mineral

oksitler, aktif karbonlar veya polimerik reçineler kullanılabilir.

Adsorpsiyon, atıksulardan krom gideriminde etkili bir yöntemdir. Kullanılan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak, atıksularda bulunan metal iyonlarının giderimi katı adsorban yüzeyi üzerinde tutularak sağlanır. Adsorpsiyon sürecinin ekonomisi büyük oranda adsorbanların maliyetine bağlıdır. Adsorpsiyon sisteminde temizlenen atık sulara herhangi bir zararlı madde verilmeden yüksek verimliliğin sağlanması ve adsorplanan ağır metallerin verimli bir şekilde geri dönüştürülmesi mümkündür. Metal iyonları giderimi için daha seçici bir sisteme olan gereksinim, yeni adsorbanların sentezlerinin geliştirilmesine sebep olmaktadır. Akrilik bazlı adsorbanlar toksik ağır metallerin giderimi için çok idealdir ve geniş pH aralıklarında oldukça istikrarlı olup, mikrobiyel bozulmaya ve bazı kimyasallara karşı dayanıklıdır. Adsorpsiyon prosesi, manyetik ayırma ile birleştirilerek minerallerin işlenmesinin yanı sıra son dönemde suların temizlenmesi ve çevreyle ilgili uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında manyetik polimerik partiküller kullanılarak uygulanan manyetik ayırma tekniği, inorganik ve organik kirleticilerin hassasiyetle ve güvenle temizlenmesi için hızlı ve kolay bir yöntemdir.

Manyetit (Fe_3O_4) nanopartiküller son yıllarda kataliz ve çevresel iyileştirme alanlarında giderek artan araştırmalarla dikkat çekmektedir. Bunun sebebi manyetit nanopartiküllerin sadece güçlü adsorpsiyon/indirgeme etkinliğine sahip olması değil, aynı zamanda bir dış manyetik alan sayesinde kolaylıkla ayrılma ve toplanma özelliğine de sahip olmalarıdır. Literatürde birçok ağır metal iyonları için magnetit nanopartiküllerinin iyi adsorpsiyon faaliyetlerinden bahsedilmektedir. Çok iyi bilindiği üzere, kümelenme problemi çoğu zaman nanopartiküllerin yüzleşmek zorunda kaldığı zorlukları teşkil eder, çünkü kümelenme nanopartiküllerin etkin yüzey alanını daraltır ve bu şekilde reaksiyon aktivitelerini azaltır. Kümelenme probleminin üstesinden gelmek için birkaç metod geliştirilmiştir. Yüzey aktif matriks ve silika mikrokürecikleri gibi düzenli yapılar demir oksit nanopartiküllerinin kümelenmesini kontrol etmek için dağıtıcı olarak uygulandılar. Polimer, gözenekli silika, kil ve zeolit üzerinden manyetit nanopartiküllerin desteklenmesi de hazırlama prosesi süresince kümelenmeyi engellemek için etkili bulunmuştur.

Bu çalışmada amaç; üretimi gerçekleştirilen iki kopolimerden kontrollü kimyasal çöktürme yöntemiyle polimer destekli manyetik nanopartikül sentezlenmesi ve elde edilen adsorbanlar ile farklı pH ve adsorban miktarları ile sulu çözeltiden Krom (VI) gideriminin kesikli ve sürekli akışlı sistemlerde incelenmesidir.

2. KROM ve ÖZELLİKLERİ

2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

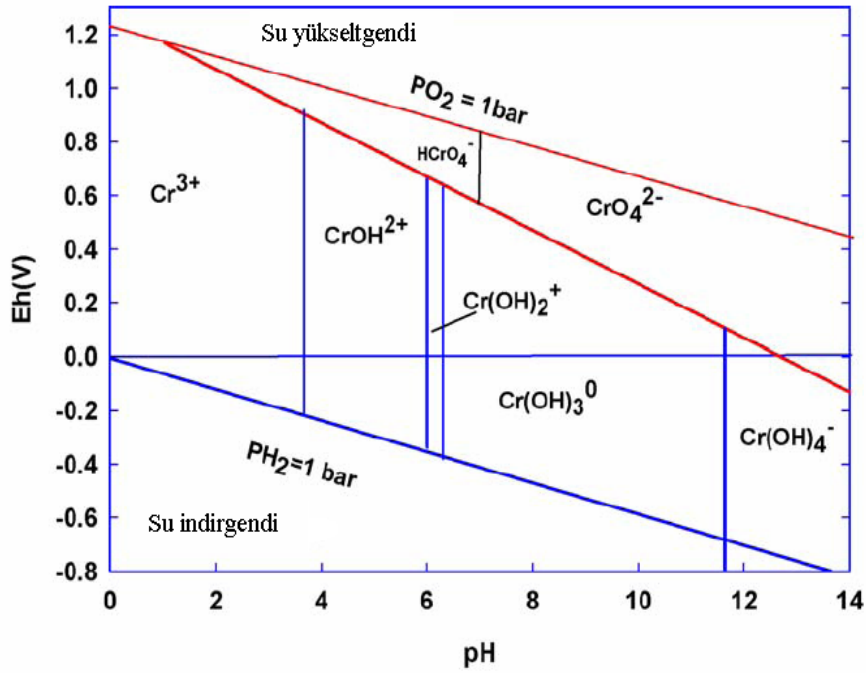
Krom, mavimsi gri renkli havada kolayca kararmayan sert kırılğan bir geçiş metalidir. Atom numarası 24 atom ağırlığı 51,996 olan krom, periyodik tablonun VI-B grubunda bulunmaktadır ve erime noktası oldukça yüksektir (1875 °C). Elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ şeklindedir [1].

Krom dünyada en çok bulunan (yaklaşık 122 ppm) 21. elementtir. Yer kabuğunda en fazla bulunan elementler açısından sıralama yapıldığında, Al, Mg, Fe, Ti gibi elementlerden sonra gelerek 6. sırada yer alan krom, tabiatta genellikle oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunur (Kimbrough ve ark., 1999). Krom elde edilmesinde en yaygın halde kullanılan mineral kromittir ($FeO \cdot Cr_2O_3$) ve bu cevher yüksek miktarda (%50'den fazla) krom oksit içermektedir. Tabiatta bulunan krom bileşikleri genellikle koyu kırmızı, yeşil ya da sarı renklidir. En çok bilinen krom bileşikleri, alkali kromat ve bikromatlar ($NaCrO_4$, $Na_2Cr_2O_5 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$), çeşitli kromsülfatlar ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$) ve kromik asit anhidritidir (CrO_3). Daha az yaygın olan kaynaklar arasında krokoyit ($PbCrO_4$) ve krom ochre (Cr_2O_3) bulunur. Değerli taşlardan olan zümrüt ve yakut, renklerini krom zerrelerinden alırlar.

Krom, “0” dan “VI” ya kadar olan yükseltgenme basamaklarının herhangi birinde bulunabilir. Bulunduğu bileşiklerde genellikle, +2, +3 ve +6 değerlikli olmakla birlikte, +1, +4 ve +5 değerlikli krom ihtiva eden bileşikleri de vardır. Örneğin; $CrClO_4$ 'de, krom, +1, CrF_4 , $CrCl_4$, CrO_2 ve CrO_4 'de +4 ve CrF_5 , Na_3CrO_4 'de +5 oksidasyon basamağında bulunmaktadır (Göde, 2002). Değişik oksidasyon basamaklarındaki bu krom türlerinden yalnızca Krom (III) ve Krom (VI) çevrede bulunabilecek kararlılığa sahiptir. Krom (III), kuvvetli bir indirgendir ve hava ya da sulu ortamda diğer krom bileşiklerine nazaran daha hızlı bir şekilde bozunur. Krom (III), daha düşük ya da yüksek oksidasyon basamaklarına geçerken oldukça fazla enerjiye ihtiyaç duymasından dolayı oksidasyon basamağı en kararlı krom formudur. Krom (VI), oksidasyon basamakları arasında ikinci kararlı haldir ve özellikle asidik ortamlarda kuvvetli yükseltgendir. Krom (VI) bileşikleri suda çok çözünmesinden ve değişkenliğinden dolayı Krom (III)'ten daha toksiktir. Krom (VI) aerobik şartlar altında kolayca Krom (III) haline indirgenir (Baran, et al., 2006; Aksu, et al. 2002; Özkan, 2003). Krom (IV) ve Krom (V), doğada nadir olarak bulunurlar ve kararsızdırlar.

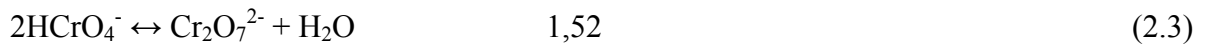
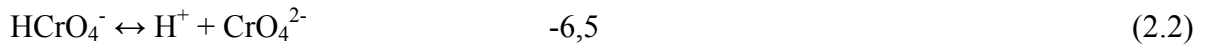
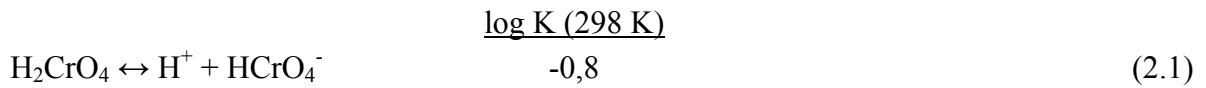
Redoks potansiyeli Eh–pH diyagramı (Şekil 2.1), denge verilerini göstermektedir. Belirli Eh ve pH bölgelerinde bulunan farklı yükseltgenme basamaklarını ve kimyasal yapıları

belirtmektedir. İndirgenme koşullarında termodinamik açıdan en kararlı yükseltgenme basamağı Krom(III)'dür (Şekil 2.1). Krom (VI) belirli zaman aralıklarında kararlı kalabilmektedir. $\text{pH} < 3$ olduğu durumda Krom(III) baskındır. $\text{pH} > 3,5$ iken Krom(III)'ün hidroliziyle Krom (III) hidroksit türleri (CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3^0 ve Cr(OH)_4^-) oluşur. Cr(OH)_3^0 biçimsiz (amorf) çökelti şeklinde oluşan tek katı türdür (Mohan ve Pittman, 2006).



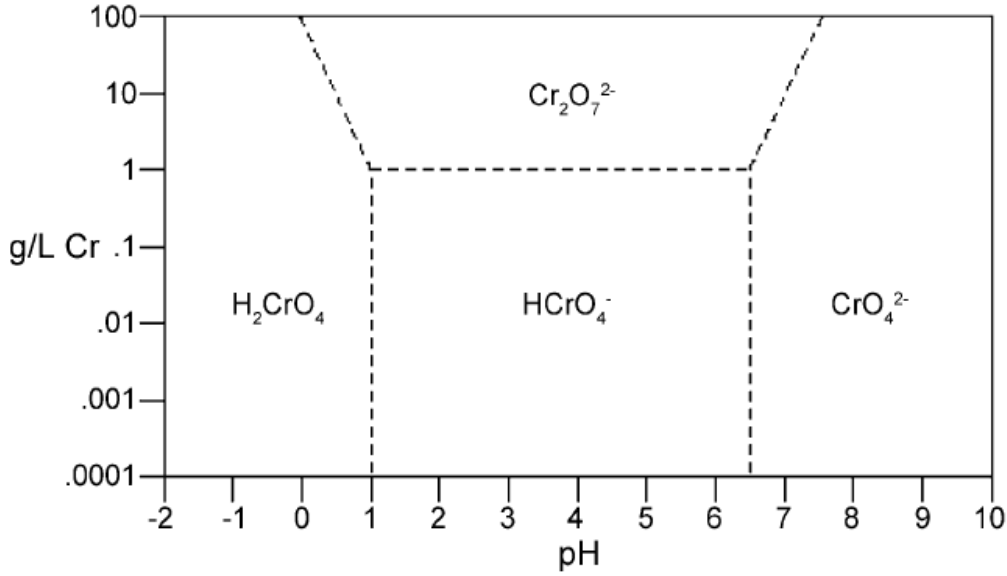
Şekil 2.1 Kromun Eh-pH diyagramı (Mohan ve Pittman, 2006)

Krom (VI) sulu çözeltilerde ortamın pH'ına ve metal konsantrasyonuna bağlı olarak çeşitli şekillerde bulunabilir. Bunlar aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir (Sengupta vd., 1986).



Krom (VI), pH'a bağlı olarak kromik asidin (H_2CrO_4) tuzları olan hidrojen kromat iyonu (HCrO_4^-) ve kromat iyonu (CrO_4^{2-}) şeklinde bulunur (Şekil 2.2). H_2CrO_4 , $\text{pH} < 1$ olduğu durumlarda baskınken; HCrO_4^- , pH 1,0 ile 6,5 arasındayken, CrO_4^{2-} ise pH'ın 6,5'dan yüksek olduğu durumlarda baskındır (Şekil 2.2). Dikromat iyonu ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), iki tane HCrO_4^- 'dan bir

su molekülünün ayrılmasıyla oluşur, krom derişiminin yaklaşık olarak 1 g L⁻¹'yi geçtiğı durumlarda ortaya çıkar.



Şekil 2.2 Krom (VI)'nın tür dağılım grafiğı (Mohan ve Pittman, 2006)

2.2 Kullanım Alanları

Kromun endüstriyel kullanım akışı kromit olarak (genellikle demir kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)) madenlerden çıkarılışıyla başlar. Kromit cevherlerinin direk kullanımları olsa da, bilhassa ateşe dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmaktadır, krom cevherinin çok büyük bir çoğunluğu yükseltgenmiş ve ya indirgenmiş olarak bulunur (Kimbrough vd., 1999).

Krom cevheri başlıca üç alanda; metalurji, kimya, refrakter ve döküm sanayinde kullanılır. Kullanım alanları cevherin krom içeriğine göre farklılık göstermektedir.

Metalurji sanayiinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Ferrokrom ise paslanmaz çelik metal ve silah sanayiinin çok önemli bir maddesidir. Krom; çeliğe sertlik ile kırılma ve darbelere karşı direnç verir, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar (Klavuz, 2004).

Çoğu krom kimyasalları, kimyasal kalitedeki krom cevherinden doğrudan elde edilen sodyum bikromattan üretilir. Sodyum bikromat, kromik anhidrit ve krom oksit en yaygın kullanılan krom kimyasallarıdır. Ticari olarak üretilen diğer tali bileşikler, kurşun kromat, bazik krom sülfat, sodyum kromat, potasyum bikromat, potasyum çinko kromat ve amonyum bikromattır.

Krom kimyasalları paslanmayı önleyici özellikleri nedeniyle uçak ve gemi sanayinde yaygın olarak; kimya endüstrisinde de sodyum bikromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında

kullanılmaktadır. Krom kimyasalları; metal kaplama, deri tabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlaticı gereçler, katalizör, boyalar, konserve kutulama, su işleme ve arıtma, temizleme, sondaj çamuru ve diğer birçok alanda tüketilir (Klavuz, 2004).

Refrakter özellikteki krom cevheri, çelik üretiminde yüksek fırınlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek fırın yöntemiyle çelik üretiminin azalması, kromun refrakter amaçlı kullanımını da olumsuz yönde etkilemiştir (Klavuz, 2004).

Krom, tabak yapımı, boyama, alaşım, kimyasal maddelerin yapımı (Palmer ve Wittbrodt, 1991), maden sanayii, pigment, tekstil ve elektro kaplamacılıktaki (Vajpayee ve ark.,1999) yaygın kullanımına bağlı olarak çeşitli endüstriyel alanlardan doğal su ekosistemlerine girmektedir. Dünyadaki kullanımı her yıl yaklaşık 10^7 ton civarındadır; bunun yaklaşık %60-70'i çelik ve %15'i de tabak yapımı, pigment ve elektrokaplama gibi kimyasal endüstri prosesinde kullanılmaktadır (Stern, 1982; Papp, 1985). Bu antropojenik aktiviteler kromu, su, toprak ve hava ekosistemlerinde ciddi bir kirletici potansiyeli haline getirmiş ve kromun çevredeki biyolojik bulunurluğunu ve biyohareketliliğini artırmıştır. Çevredeki kromun kritik değerlendirmeleri üzerine detaylı derlemeler Kimbrough ve ark. (1999), Kotas ve Stasicka (2000) tarafından yapılmıştır. Atık sularındaki izin verilen krom miktarı $2.0 \mu\text{g.mL}^{-1}$ iken bu değer genellikle 2000-5000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ 'yi bulmaktadır (Vajpayee ve ark.,1999). Kaplamacılık endüstrisi atık sularındaki Krom (VI) ve Krom (III) derişimleri sırayla 25-100 ve 5-50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ arasındayken tabak yapımı endüstrisindeki Krom(III) konsantrasyonu 1500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir (Dirilgen ve Doğan, 2002). Atık sularındaki krom türlerinin konsantrasyonları kromun kullanıldığı endüstriyel proseslerdeki çeşitliliğe bağlı olarak değişmektedir (Nriagu, 1988). Bu nedenle Krom (VI) maden sanayiinde Krom (III) ise tabak yapımı, tekstil ve dekoratif kaplama endüstrisi atık sularında daha yüksek düzeylerde bulunmaktadır (Dirilgen ve Doğan, 2002).

2.3 Biyolojik Önemi ve Zararlı Etkileri

Kromun biyolojik etkileri, oksidasyon basamaklarına göre değişir; Krom (VI) çoğu organizmalar için oldukça toksikken Krom(III) hemen hemen zararsızdır (Katz ve Salem, 1993; Carlos vd., 2001). Günlük 1 mg seviyesine kadar alınan Krom (III)'ün toksik etkisinin olmadığı, hatta +3 değerlikli kromun bazı bitkiler, hayvanlar ve insanlar için mikro besin maddesi olarak günlük 50-200 μg arasında alınması gerektiği Barceloux (1999) tarafından belirtilmektedir. Ayrıca Krom (III)'ün damar tıkanması ve diyabetin önlenmesinde de rolü vardır (Weiner, 2000).

Krom (VI) canlı hücrelere önemli hasarlar verirken Krom (III) daha az toksiktir çünkü düşük çözünürlüğü sayesinde yer altı sularına filtrelenmez ve bitkiler tarafından alımı da olmaz. Arpa fidelerinin 100 µM Krom (III) ile büyümeleri %40 oranında engellenirken aynı miktarda Krom (VI)'da filizlerde %75, kökte %90 oranında büyüme engellenmiştir (Carlos vd., 2001). Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar Krom (VI)'nın akciğerlerde tümöre neden olduğunu göstermiştir [2].

Krom (VI) en önemli inorganik kirleticilerden biridir. Biyolojik sistemlerde kanserojen, mutajen ve tetrojen etkileri olan yüksek toksiditeye sahiptir bu etkilerinden dolayı da A grubu kanserojen maddedir (Sudha ve Emilia, 2001; Dupont ve Guillon, 2003). Krom (VI) ile her türlü temas zararlıdır. Krom (VI)'ya maruz kalınması, sindirim sistemi ve akciğerlerde kansere yol açabilir (Kaufman, 1970). Ağız yoluyla temasta bulantı, ishal, karaciğer ve böbrek hasarları, deri hastalıkları, iç kanama ve solunum problemleri ortaya çıkabilir. Krom (VI) solunak zehirlenmeye, solunum yollarının tahrişine, solunum hassasiyetine ve yetmezliğine, astıma neden olur. Deri teması zehirlenmelere, ciddi yanıklara ve yaraların geç iyileşmesine neden olur. Gözle temasında kalıcı hasarlar oluşabilir (Mohan and Pittman, 2006).

2.4 Giderim Yöntemleri

Sulardan ve atıksulardan Krom (VI) gidermek için kullanılan başlıca yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve adsorpsiyon prosesleridir.

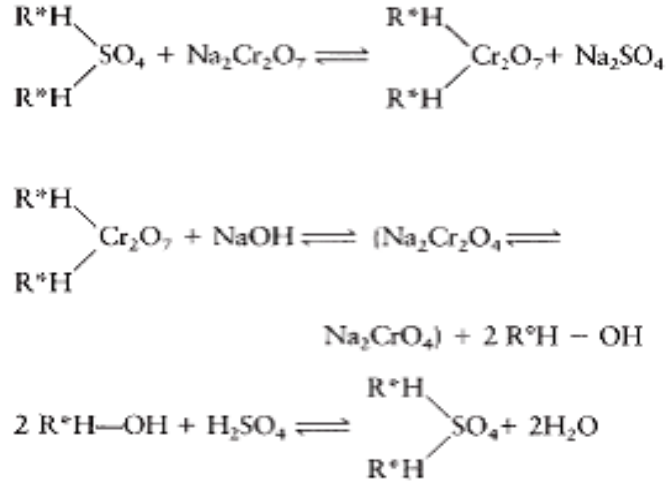
Kimyasal çöktürme yönteminde, Krom (VI) öncelikle uygun bir indirgeyici kullanılarak Krom (III)'e indirgenir. İndirgenmiş krom, hidroksitler şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılır. İndirgenme ve çöktürme reaksiyonları sırasıyla;



şeklindedir. İndirgenme reaksiyonu pH 2 ve altında çok hızlı gerçekleşir. İndirgeyici olarak Fe^{2+} yerine sülfür dioksit (SO_2) veya sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) kimyasalları da kullanılmaktadır. Her üç indirgen madde de oldukça etkilidir. Ancak Fe^{2+} kullanıldığı durumda sitokiyometrik miktarın yaklaşık 21/2 katı kadar aşırısını kullanmak gerekir. Bu durum nötralizasyon sonrası aşırı miktarda Fe(OH)_3 çamuruyla sonuçlanacağı için küçük sistemlerde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanımı tercih edilir. Daha büyük kesikli ve sürekli sistemlerde SO_2 kullanılır. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ve SO_2 'nin hidrolizi sırasında asit açığa çıktığı için pH ayarı yapılırken

asit ilavesine gerek kalmayabilir (Duranoğlu, 2008).

İyon değişimi yönteminde, kromat veya hidrojen kromat iyonları halinde bulunan altı değerlikli krom, anyon değiştiriciler kullanılarak geri kazanılır. İyon değişimi ve rejenerasyon reaksiyonları Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Krom (VI)'nın iyon değişimiyle giderimi ve geri kazanımı reaksiyon basamakları (Liu ve Liptak, 1999)

Kromat içeren atıksu pH ayarı yapıldıktan sonra sülfat formundaki zayıf bazik anyon değiştirici kolondan geçirilir. Reçinenin rejenerasyonu sonrasında kromat iyonları sodyum kromat ve sodyum dikromat şeklinde geri kazanılabilir. Rejenerant olarak sitokiyometrik oranın %10 fazlası kadar %5'lik NaOH kullanılır. Reçine üzerindeki sodyum hidroksit sülfürik asit kullanılarak nötralize edilir ve reçine tekrar sülfat formuna getirilir.

Geleneksel olarak en sık kullanılan kimyasal çöktürme yöntemi sonucu çok büyük hacimlerde atık çamur ortaya çıkar ve bu çamurun sızdırmaz bir şekilde depolanması gerekmektedir. Ayrıca bu yöntem çok düşük konsantrasyonlarda başarılı değildir. İyon değiştiriciler, yüksek konsantrasyonlarda organik kirleticiler içeren sularda kullanıldığında çok kısa sürede tıkanır. İyon değişim prosesinin nispeten düşük konsantrasyonda kirlilik içeren suların temizliğinde kullanımı daha uygundur (Duranoğlu, 2008).

Adsorpsiyon yönteminde, adsorban olarak çeşitli mineral oksitler, aktif karbonlar, polimer reçineler, bakteri, fungus, alg biyokütleleri, çeşitli hayvansal ve tarımsal atıklar/yan ürünler ve yüksek yapılı bitki biyokütlelerin kullanılmasına yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır (Özsoy, 2007). Ancak adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için son yıllarda yapılan çalışmalarda bu gibi atıklardan çeşitli aktivasyon yöntemleri kullanılarak aktif karbon üretimi

ve kullanımı araştırılmıştır. Çalışmaların bazılarında ise ticari aktif karbonlar asit veya bazlar ile yeniden yapılandırılarak adsorpsiyon verimi incelenmiştir (Mohan ve Pittman, 2006).

Krom (VI) adsorpsiyon mekanizması; aktif karbon üzerine Krom (VI)'nın adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşir:

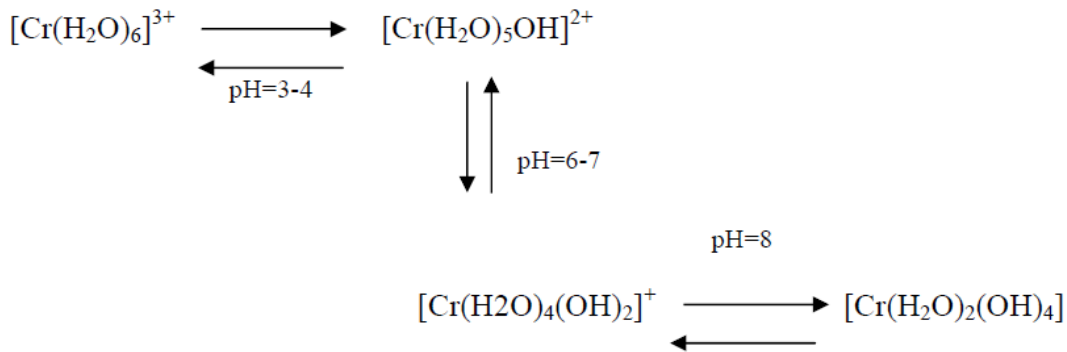
- Krom (VI) adsorbanın iç kısımlarındaki yüzeylerde adsorplanarak uzaklaştırılır.
- Krom (VI) Krom (III)'e indirgenir ve Krom (III) karbonun dış yüzeyinde adsorplanır.

Krom (VI) ve Krom (III) adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen temel değişkenler pH, karıştırma hızı, karbon/adsorban dozu, toplam krom derişimi, sıcaklık, tanecik büyüklüğü ve adsorban tipidir (Mohan ve Pittman, 2006).

Krom (VI) ve Krom (III)'ün adsorpsiyonu dört ardışık basamaktan oluşur:

- Yığın çözeltiye taşınım
- Adsorban taneciklerini çevreleyen sıvı filmi boyunca yayınma (film yayınması)
- Adsorbanın gözeneklerine adsorbatın taşınması (tanecik içi yayınma)
- Partikül içinde ve dış yüzeyde sorpsiyon ve desorpsiyon

Krom adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda sulu çözeltilerde $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ gibi krom iyonlarının varlığı saptanmıştır. Böyle kompleks su moleküllerinin etrafındaki krom iyonları çözeltinin pH'ına bağlı olarak hidroksil iyonları ile yer değiştirmektedir (Mohan ve Pittman, 2006).

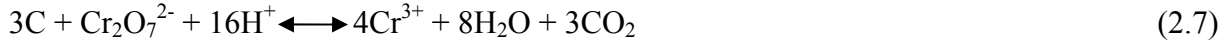


Şekil 2.4 Krom (VI)'nın pH'a bağlı yer değiştirme reaksiyonları (Mohan ve Pittman, 2006)

Böylece asidik karbon-oksijen yüzey gruplarının yüzey miktarlarındaki değişimin bir sonucu olarak çözelti pH'ındaki bir değişim krom iyonlarının üzerindeki pozitif yükün büyüklüğünü değiştirecektir (Özkan, 2003).

Ayrıca turba ile yapılan başka bir çalışmanın neticesinde;

Asidik pH değerlerinde:



Nötral pH değerlerinde:

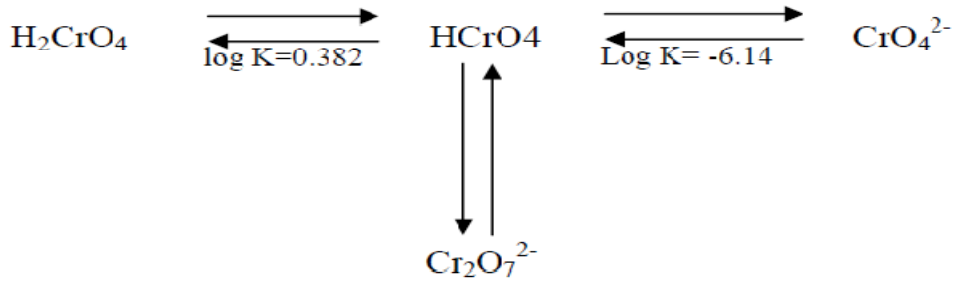


C, turbada bulunan karbondur (organik madde). Böylece çok düşük pH seviyelerinde daha çok Krom (VI) iyonu, Krom (III) iyonuna indirgenebilmektedir. Her iki reaksiyonda çözelti pH'ındaki bir artışın hidrojen iyonları gibi iyonların giderildiğini kanıtlar (Özkan, 2003).

Bu nedenle bikromat iyonlarının adsorpsiyonu, hidroksil iyonları ile bir değişim reaksiyonu içerisine girer ki; bu da aşağıdaki gibidir.

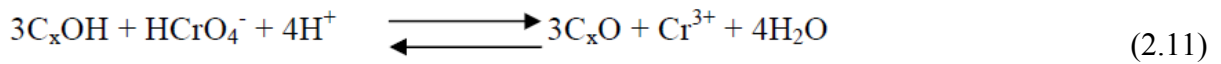
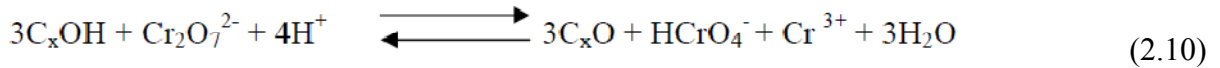


Fındık kabukları üzerine yapılan bir diğer Krom (VI) adsorpsiyon çalışmasında (Özkan, 2003) yapılan deneyler sonucu çözeltideki Krom (VI) türlerinin pH'a bağlı olarak sıralaması aşağıdaki denklikte verilmektedir.



Şekil 2.5 Krom (VI) türleri (Özkan, 2003)

Bu nedenle pH 3'ün altındaki değerlerde kromat ve dikromat iyon türleri daha baskın gelmektedir. Bir indirgenme olduğunda bu türler hızla aşağıdaki gibi dönüşmektedirler.



3. ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir.

Adsorpsiyon, bir çözeltide çözünmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir. Atıksu arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon; atıksularda çözünmüş olan bazı organik kirleticilerin, uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetler, katı yüzeyi ile diğer fazlar arasında adsorplanan maddenin konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Katı yüzeyindeki atom veya moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilirken, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucunda çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon serbest entalpisi G daima eksi işaretlidir. Çünkü sabit sıcaklık ve sabit basınçta olay kendiliğinden olur, Sıvı ortamda düzensiz olan tanecikler katı yüzeyde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon entropisi S de daima eksi işaretlidir. S ve G 'ye bağlı olan adsorpsiyon entalpisinin de yani adsorpsiyon ısısının da eksi işaretli olması gerekmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir (Sarıkaya, 2000).

3.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal Adsorpsiyon
- İyonik Adsorpsiyon

3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Van Der Walls kuvvetleri nedeniyle meydana geldiği için en önemli adsorpsiyon çeşidi

arasındadır. Fiziksel adsorpsiyon olayı tersinir bir olaydır, yani adsorpsiyon olayı meydana geldikten sonra desorpsiyon olayı da meydana gelir. Adsorban ve çözünen arasındaki çekim kuvveti moleküler olduğu zaman, çözücü ve çözünen arasındaki çekim kuvvetinden daha fazla olacağından çözünen ortamda adsorban olarak bulunan maddenin yüzeyine adsorplanacaktır. Fiziksel adsorpsiyonda yer alan bağlar zayıf olduğundan aktivasyon enerjisi genellikle 1 kcal/mol'ün (4,2 kJ/mol) üzerine çıkmamaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atık sudaki birçok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Adsorpsiyon da etkin kuvvetler Van Der Walls kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve dönüşümlüdür. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon da adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareket halindedir. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyon, sıcaklığın artmasıyla azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonunun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır (Treybal, 1981; Ruthven, 1984).

3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Gaz ya da sıvı moleküllerinin katı yüzeyinde kimyasal tepkimeye girerek katı yüzeyinde kimyasal bağlarla tek tabaka şeklinde tutunması sonucu meydana gelir. Adsorplayan ve adsorplanan bu ikilinin türüne bağlı olan kimyasal adsorpsiyon tersinmez bir olaydır (Treybal, 1980).

Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getirenlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Aktivasyon enerjisi 5-100 kcal/mol (21-420 kJ/mol) aralığındadır. Birçok halde kimyasal adsorpsiyon, katının bütün yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezler de kendini gösterir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve geri dönüşümsüzdür.

3.1.3 İyonik adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile açıklanmakta ve iyon değişimi bu gruba dahil edilmektedir. Burada adsorbent yüzeyi ile adsorplanan maddenin zıt elektrik

yüklerine sahip olması önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonların ve küçük çaplı iyonların daha iyi adsorbe oldukları bilinmektedir (McKay, 1996; Sarıkaya, 2000).

3.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanabilen madde miktarı, bu maddenin eriyik içindeki konsantrasyonun ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir. Ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir.

Adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Genel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi sıvı fazı için Şekil 3.1’de verilmiştir (Sarıkaya, 2000).

Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi, Tip I eğrisini benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri mono moleküller olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri mono moleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye (II) benzemektedir. Önce tek tabaka sonra çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.

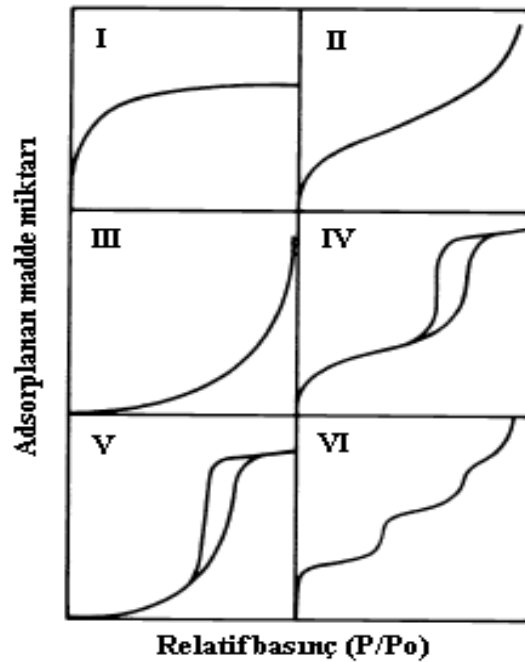
Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye (III) benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye (IV) benzemektedir. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerzisi denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından

boşalması ile açıklanabilir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tipe (V) uymaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğrilere benzemektedir.

Basamaklı olan bu tip izotermi (VI) az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tip eğrilere benzemektedir (Sarıkaya, 2000).



Şekil 3.1 IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi tipleri (Aranovich, 1998)

Katı yüzeyin birim kütlesi başına adsorbe olan madde miktarı dengedeki adsorbat konsantrasyonunun bir fonksiyonudur ve fonksiyonu ifade eden bir çok adsorpsiyon modeli türetilmiştir. Langmuir ve Freundlich tarafından geliştirilen modeller en yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleridir.

3.2.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotemi ağır metallerin, boya ların, organik kirleticilerin vs. adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır (Yang vd., 2005, Garg vd., 2007). Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit

miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz.

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

Langmuir bağıntısına göre adsorban yüzeyi enerji açısından benzerdir. Atom veya moleküller, adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulur ve oluşan film monomoleküler kabul edilir. Irving Langmuir (1918) tarafından oluşturulan bu bağıntıda kabul edilen varsayımlar şöyledir:

- Adsorpsiyon, yüzeyde monomoleküler yani tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir,
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge; belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir,
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır,
- Aslında bütün adsorban yüzey alanları aktif olmamasına rağmen alanların ortalama etkisi kullanılır; bu anlamda bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir,
- Adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur.

Langmuir adsorpsiyon izotermi model denklemi,

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.1)$$

şeklindedir.

Burada,

q_e = Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

Q = Maksimum kapasiteyi (mg.g^{-1})

b = Adsorpsiyon enerjisine bağlı Lagmuir sabitini (L.mg^{-1})

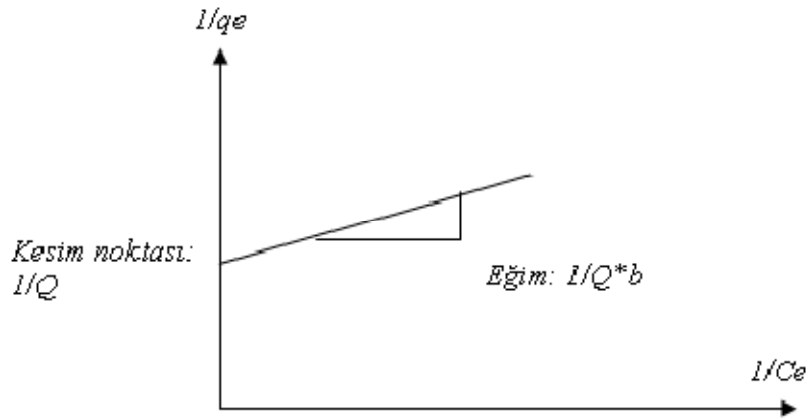
C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg.L^{-1}) göstermektedir.

Yukarıdaki eşitlikler iki taraf denge konsantrasyonu C_e değerine bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q} \quad (3.2)$$

elde edilir ve bu denklem Langmuir denkleminin doğrusallaştırılmış şeklidir.

Deneyssel olarak elde edilmiş $1/C_e$ değerlerine karşı çizilen $1/q_e$ grafiği bir doğru veriyorsa, desorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir (Şekil 3.2). Langmuir izoterm sabitleri, Q ve b değerleri sırasıyla bu doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanabilir.



Şekil 3.2 Langmuir izotermi (Benefield ve ark. 1982; Beyhan, 2003)

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Çizelge 3.1 dağılma sabiti değerleri ve elverişlilik arasındaki bağıntıyı göstermektedir. (Aksu ve Yener, 2001; Basıbuyuk ve Forster, 2003).

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (3.3)$$

b = Langmuir sabiti ($L \cdot mg^{-1}$)

C_0 = Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi ($mg \cdot L^{-1}$)

Çizelge 3.1 Dağılma Sabiti ve Elverişlilik İlkesi (Aksu ve Yener, 2001)

Dağılma Sabiti Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

3.2.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, belli bir miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır. Freundlich izoterminde adsorpsiyon dengesi şu bağıntı ile ifade edilir;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

q_e = Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

C_e = Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg.L^{-1})

K_F = Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi

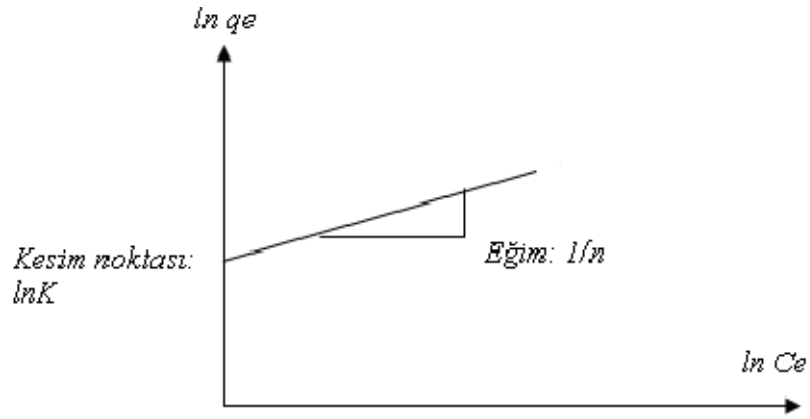
n = Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğu

K_F ve n her deney için farklı değerlere sahiptir. Bunlara *Freundlich sabitleri* denir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanın logaritmasının alınarak doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (3.5)$$

İn q_e 'nin İn C_e 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle Freundlich sabitleri bulunur (Şekil 3.3). Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta İn K_F 'yi ve eğimi $1/n$ 'i verir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. “n” değerinin 1’den büyük olarak bulunması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou, 2002).



Şekil 3.3 Freundlich izotermi (Benefield ve ark., 1982; Beyhan, 2003)

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir. Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir.

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için,
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik Sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için,
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için,
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda.

4. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR İNCELEMESİ

Literatürde, çeşitli bir çok malzemenin krom adsorpsiyonunda kullanıldığı çok fazla sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu kısımda, manyetik adsorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalar ve diğer adsorbanların kullanıldığı çalışmalardan bir kısmı özetlenmiştir.

4.1 Manyetik Adsorbanlar ile Yapılan Krom (VI) Giderim Çalışmaları

Hu ve arkadaşları (2005), atıksudan Krom (VI) giderimi ve geri kazanımı için, nano tanecik adsorpsiyonu ve manyetik ayırmayı birleştiren bir yöntem geliştirmiştir. Var olan sol-jel yöntemi geliştirilerek maghemit nano tanecikleri üretilmiştir. Dengeye 15 dakika içinde ulaşılmış ve bu başlangıç Cr derişiminden bağımsız olmuştur. En yüksek adsorpsiyon pH 2,5’da gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uymuşlardır. Yaygın olarak birarada bulunan Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , NO_3^- ve Cl^- gibi iyonların rekabeti önemsenmeyecek derecede az olmuştur. Bu da sudaki Krom (VI)’ya karşı seçiciliğini göstermiştir. Maghemit nano tanecikleri altı adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimi boyunca başarılı şekilde kullanılmıştır. Çözeltideki ve tanecik yüzeyindeki krom içeriği analiz edilerek adsorpsiyon sırasında herhangi bir indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. Krom-yüklü maghemit tanecikleri, Krom (VI) adsorpsiyonundan sonra farklı pH’larda XRD, XPS ve Raman spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. Rejenerasyon çalışmaları ard arda altı adsorpsiyon-desorpsiyon prosesinden geçen maghemit nanopartiküllerin hala orijinal metal giderim kapasitesini sürdürdüğünü doğrulamıştır.

Hu ve arkadaşları (2005a), yüzeyi farklılaştırılmış jacobsite (MnFe_2O_4) nano taneciklerinin sentetik atıksulardan Krom (VI) giderimi ve geri kazanılmasındaki etkinliğini araştırmışlardır. Birlikte çöktürme yöntemi ve takiben yüzey redoks tepkimesi ile on nanometre çaplı farklılaştırılmış MnFe_2O_4 nano tanecikleri elde edilmiştir. Farklılaştırılmış MnFe_2O_4 nano taneciklerinde Krom (VI) adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süresi 5 dakika olmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir modeline iyi uymuştur. Farklılaştırılmış MnFe_2O_4 ’deki en iyi adsorpsiyon $31,5 \text{ mg Cr (VI).g}^{-1}$ ile pH 2,0’de gerçekleşmiştir. Krom (VI)’nın farklılaştırılmış MnFe_2O_4 nano taneciklerindeki adsorpsiyon mekanizması elektrostatik çekimlerin ve iyon değişiminin bir birleşimidir. Bu X-ışını dağılımı ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Hu ve arkadaşları (2007), sentetik elektro-kaplama atıksularından Krom (VI) gidermek için kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile çeşitli manyetik nanopartiküller hazırlamışlardır. Bu

magnetik nanopartiküllerin boyutu transmisyon elektron mikroskop (TEM) kullanılarak hesaplanmıştır ve yaklaşık 20 nm bulunmuştur. Diğer magnetik özellikleri titreşimli numune manyetometre (VSM) ile karakterize edilmiştir. Krom (VI) giderimi için magnetik nanopartiküllerin teknik fizibilitesi 100 mg.L⁻¹ Krom (VI) ve 5 g.L⁻¹ farklı magnetik nanopartikülleri kullanarak asidik sentetik solüsyonda kesikli çalışmalarla araştırılmıştır. Krom (VI) giderim performansları karşılaştırılmıştır ve adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla şu şekildedir: MnFe₂O₄ > MgFe₂O₄ > ZnFe₂O₄ > CuFe₂O₄ > NiFe₂O₄ > CoFe₂O₄. Ferrit partikülleri türlerinin hepsi için gereken temas süresi oldukça kısadır, 5 ila 60 dakika arasındadır. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler olan solüsyon pH'ı, çalkalama hızı ve manyetik özellikler detaylı şekilde incelenmiştir. Ek olarak, manyetik nanopartiküller tarafından adsorplanmış Krom (VI) desorpsiyonu, çözücü olarak 0.01 M NaOH kullanılarak yapılmıştır ve desorpsiyon verimi %90'dan fazla bulunmuştur. Ancak adsorpsiyon sırasında meydana gelen kimyasal redoks sebebiyle kullanılan aynı çözücü ile Cr yüklü MnFe₂O₄ nanopartiküllerden çok daha az oranda Krom (VI)'nın desorpsiyonu yapılabilmektedir.

Bayramoğlu ve arkadaşları (2008), manyetik poli(GMA-EGDMA) taneciklerini, süspansiyon polimerizasyon metoduyla Fe₃O₄ nano-tozuyla glisidil metakrilat (GMA) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)'tan hazırlamışlardır. Polimerizasyon sonrası, manyetik parçacıklar polietilen (PEI) ile kaplanmıştır. Serbest amin grup içeriği ölçümleri için yapılan PEI hareketsiz (immobilize) tanecikleri elemental analizi polimer oranının tahmini 258,8 mol.g⁻¹ olduğunu göstermiştir. Magnetik tanecikler yüzey alan ölçümü, elektron spin rezonansı (ESR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. ESR verileri taneciklerin üst düzeyde süper-paramanyetik olduğunu açığa çıkarmıştır. Manyetik parçacıklar, kesikli sistemde sulu çözeltilerin Krom (VI) iyonlarının giderilmesi için kullanılmıştır. Adsorpsiyon dengesi yaklaşık 120 dakikada sağlanmıştır. Manyetik tanecikler üzerindeki maksimum Krom (VI) adsorpsiyonu yaklaşık pH 2.0'de gözlenmiştir. Manyetik taneciklerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 137,7 mg.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Adsorban dozajının, iyon gücünün ve sıcaklığın etkileri de raporlanmıştır.

Yuan ve arkadaşları (2008), montmorillonit destekli manyetit nanopartiküller birlikte çöktürme ve hidrosol metodu ile hazırlanmıştır. Elde edilen maddeler X-ışını kırınımı, azot adsorpsiyonu, elemental analiz, diferansiyel taramalı kalorimetri, transmisyon elektron mikroskobu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Montmorillonit desteksiz ve destekli manyetit nanopartikülleri boyutları sırasıyla 25 ve 15 nm'dir. Killerin porları arasında veya yüzeyinde bulunan montmorillonit destekli manyetit nanopartiküller

montmorillonit desteksizlerden daha iyi dağılım göstermişlerdir ve daha az kümelenme olmuştur. Sentezlenen manyetit nanopartiküller ile Krom (VI) giderim mekanizmasını incelemek için kesikli testler gerçekleştirilmiştir. Krom (VI) tutumu büyük ölçüde elektrostatik bir çekim takip eden ve Krom (VI)'yı Krom (III)'e indiren bir redoks tepkimesi içeren fiziko-kimyasal işlem ile yürütülmüştür. Krom (VI) adsorpsiyonu oldukça yüksek oranda pH'a bağımlıdır ve adsorpsiyon kinetiği de ikinci derece pseudo kinetik modeline uygundur. Desteksiz ve kil-destekli manyetit nanopartiküllerin adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uymaktadır. Montmorillonit destekli manyetit nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi ($15,3 \text{ mg.g}^{-1}$) desteksiz manyetit kapasitesine ($10,6 \text{ mg.g}^{-1}$) göre daha iyidir. Destekli partiküller termal olarak da desteksiz muadilinden daha kararlıdır. Bu önemli sonuçlar montmorillonit destekli manyetit nanopartiküllerin kolayca hazırlanabildiğini ve sulu çözeltiden Krom (VI) giderimi için umut verici uygulamalar sağladığını göstermektedir.

Li ve arkadaşlarının (2008) yaptıkları çalışmanın amacı atık suları ağır metallerden arındırmak ve ortaya çıkan ağır metallerin geri dönüşümü için kullanılabilecek bir uygulamalı teknik geliştirmektir. Krom (VI)'un biyofonksiyonel manyetik taneciklerle adsorbe edilmesi ve geri dönüştürülmesi bir yeniliktir. Dahası, manyetik ayırma teknolojisi kromun ayrılmasını daha uygun bir hale getirir. Tanecikler alginate ve polivinil alkol (PVA) ile kaplı *Rhizopus cohnii* ve Fe_3O_4 parçacıklarının tozundan oluşur. Krom (VI) giderimini etkileyen şu parametreler elde edilmiştir: optimum pH 1.0 ve optimum sıcaklık 28°C . Biyosorpsiyon ağırlıklı olarak Krom (VI) formunda gerçekleşmiştir ve *R. Cohnii* biyokitle Krom (VI) adsorpsiyonunda anahtar işlevi görmüştür. Langmuir izoterm ve Lagergren modeli, sırasıyla sorpsiyon prosesi ve kinetiği uygun hale getirmek için daha iyi kullanılabilir. Beş kez adsorpsiyon – desorpsiyon döngüsünden sonra dahi, tanecikler adsorpsiyon, geri dönüşüm ve manyetizasyon özelliklerini sürdürmüştür. Adsorpsiyon mekanizması karakterizasyonu FTIR, Raman spektroskopisi (RS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilmiştir. Krom (VI) adsorpsiyonunda $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2^+$, ve $>\text{NH}-$ grupları önemli rol oynamıştır. Sonuç olarak, parçacıklar Krom (VI) arındırılmasında, ayrılmasında, geri dönüşümünde üstün performans sergilemiş ve uygulamada geleceğe yönelik potansiyeli ortaya koymuştur.

Yuan ve arkadaşları (2009), diatomit destekli/desteksiz magnetit nanopartikülleri kimyasal birlikte çöktürme ve hidrosol metodları ile hazırlamıştır. Desteksiz ve destekli magnetit nanopartiküllerin boyutları sırasıyla yaklaşık 25 ve 15 nm'dir. Diatom kabuğunun porları içerisinde ve yüzeyinde bulunan destekli magnetit nanopartiküller desteksizlere göre daha iyi

dağılım ve daha az kümelenme göstermişlerdir. Sentezlenen magnetit nanopartiküller üzerinden Krom (VI) tutumu büyük ölçüde elektrostatik bir çekim takip eden ve Krom (VI)'yı Krom (III)'e indiren bir redoks tepkimesi içeren fiziko-kimyasal bir işlem ile yürütülmüştür. Krom (VI) adsorpsiyonu oldukça yüksek oranda pH'a bağımlıdır ve adsorpsiyon kinetiği de ikinci derece pseudo kinetik modeline uygundur. Diatomit destekli/desteksiz magnetitin adsorpsiyon verileri Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uymaktadır. Destekli magnetit desteksiz magnetite göre daha iyi adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Kapasiteler sırasıyla diatomit destekli nano- ölçekli magnetit ($69,2 \text{ mg.g}^{-1}$) > desteksiz mikron-ölçekli magnetit ($21,7 \text{ mg.g}^{-1}$) > mikron-ölçekli magnetit ($14,6 \text{ mg.g}^{-1}$) olarak saptanmıştır.

Shen ve arkadaşları (2009), farklı ortalama boyutlarda Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller sentezlemişlerdir. Yapısal karakterizasyonları farklı boyuta sahip üç tür nanopartikülün oluştuğunu göstermiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile 8 nm, yüzey dekorasyon prosesi ile birlikte yapılan çöktürme işlemi ile 12 nm, polihidrik alkol prosesi ile birlikte yapılan çöktürme işlemi ile 35 nm ortalama partikül boyutuna sahip nanopartikül elde edilmiştir. Farklı ortalama partikül boyutlarıyla sentezlenen Fe_3O_4 nanopartikülleri Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Krom (VI) iyonları ile kirlenmiş atıksuyun artımında kullanılmıştır. Fe_3O_4 partiküllerinin, azalan partikül boyutu veya artan yüzey alanı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı saptanmıştır. Metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen çeşitli faktörler örneğin pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi, 8 nm ortalama boyutlu Fe_3O_4 nanopartikülleri için uygun işletim koşulları için araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar mekanizmanın atıksuyun sıcaklık ve pH'ından güçlü şekilde etkilendiğini göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon pH 4'de ve oda sıcaklığı altında (20°C) gerçekleşmiştir. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin en yüksek kapasitesi $35,46 \text{ mg.g}^{-1}$, nerdeyse iri partiküllerin kapasitesinden 7 kat daha yüksek bulunmuştur.

Wei ve arkadaşları (2009), Krom (VI)-Ni(II) içeren atık sulardan manyetik demir-nikel oksiti ile Krom (VI)'nın seçici adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Krom (VI) giderimi için adsorban olarak kullanılan sentetik demir-nikel oksit manyetik partiküller, kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilmişlerdir. Adsorpsiyon karakteristiği Langmuir, Freundlich izoterm ve Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) denklemleri ile değerlendirilmiştir. Enerji spektrumları ve FT-IR analizi adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbanı test etmek için kullanılmışlardır. Krom (VI) için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 5.0'de yaklaşık 30 mg.g^{-1} 'dir ve artan sistemin toplam çözünmüş maddesi (TÇM) ile azalmaktadır.

Rejenerasyon demir-nikel oksitin iyi tekrar kullanım performansına sahip olduğunu ve Krom (VI)'nın geri dönüşümünün sağlandığını göstermektedir. Başlıca adsorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi olduğu öne sürülmüştür; ancak yüzey kordinasyonu, 200 mg.L⁻¹'den az TÇS durumunda temel rol oynamaktadır.

Wang ve arkadaşları (2009), Krom (VI) giderimi için adsorban olarak mezogözenekli manyetik demir-oksit (g-Fe₂O₃) sentezlemişlerdir. Krom (VI) giderim deneyleri sonuçları, sentezlenen mezogözenekli g-Fe₂O₃'nin sahip olduğu Krom (VI) adsorpsiyon kapasitesinin 10 nm gözeneksiz g-Fe₂O₃'e göre benzer olduğunu ancak dış bir manyetik alan altında çok daha hızlı ayrıldığını göstermiştir. Mezogözenekli g-Fe₂O₃'nin Krom (VI) adsorpsiyon kapasitesi azalan pH ile artmıştır ve kolayca rejenere edilebilmiştir. Sonuç olarak mezogözenekli g-Fe₂O₃ kirli sulardan hızlı, uygun ve yüksek etkinlikte Krom (VI) giderimi için yenilenebilir bir adsorban olarak gösterilmektedir.

Wu ve arkadaşları (2009), çalışmalarında sulu çözeltilerdeki Krom (VI) türlerinin giderimi ve yok edilmesi için yüksek reaktif magnetitli (Fe₃O₄) sabit nano parçacıklı Fe⁰ nanokompozitlerin kullanımını açıklamaktadır. Nanokompozitlerin içindeki yüksek Fe₃O₄ oranının yükselmesi Krom (VI) giderimi oranını arttırabilmektedir. Magnetit olmadığında, Krom (VI)'un azalma oranı 60 dakikalık reaksiyonun sonunda sadece %51,4 iken, 3 g 1-l ölçüsündeki Fe₃O₄ kitle yüklemesiyle, Krom (VI) azaltma oranı 60 dakikanın sonunda yaklaşık %100'dü. Krom (VI) giderimi için optimal Fe₃O₄:Fe⁰ oranı 40:1 olarak bulunmuştur. Aksi durumda ise, çözeltinin pH değerleri Krom (VI)'un giderim oranlarını büyük ölçüde etkilemiş, baz ortamına göre, asidik veya nötral ortamlarda reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşmiştir. Fe₃O₄ nanopartikülleri stabil olan Fe⁰ nanokompozitlerin Krom (VI) giderimindeki yüksek verimliliğinin, Fe⁰ nanopartiküllerinin magnetit yüzeyine yapışarak nano-Fe⁰ birikimini engellemesinin doğrudan bir sonucu olduğu savunulmaktadır. Dahası, giderim süreci boyunca elektron transferi büyük olasılıkla, magnetit oktahedral alanlarda bulunan Fe⁰ nanopartikülleri sayesinde gerçekleşmektedir, ki bunlar çok işlevli redoks merkezleridir, çünkü hem Fe(III) hem de Fe(II) içerebilirler. Bu durum Krom (VI) giderimini daha da fazla sağlayacaktır. Krom (VI) giderimi nano-Fe⁰ oksidasyonu ile bağlantılıdır. Nano-Fe⁰ partikülleri magnetit oktahedral alanlarında bulunur. Magnetit oktahedral alanlarında bulunan Fe(II) ve Fe(III) iyonları, nano-Fe⁰ oksidasyonunun ürünleridir. Bu nedenle, Krom (VI) giderimi ya nano-Fe⁰ (direkt redüksiyon) ya da Fe(II) türleri (dolaylı redüksiyon) kanalıyla gerçekleştirilmektedir.

İdris ve arkadaşları (2010), alginat polimer içinde nano-boyutlu demir oksit içeren manyetik

olarak ayrılabilen fotokatalizör tanecikler hazırlamışlardır. Bu manyetik fotokatalizör tanecikler bulamaç-tipi reaktörlerde kullanılmaktadır. Katalizörün manyetikliği $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano yapıli parçacıklardan kaynaklanmaktadır. Harici manyetik alanın uygulanması sayesinde, bu parçacıklarla katalizörün geri dönüşümü kolaylıkla sağlanabilir. Bu sentezlenmiş tanecikler güneş ışığıyla harekete geçen fotokatalizörlerdir. Manyetik fotokatalizör taneciklerinin olmadığı sistemde, Krom (VI)'un stabilitesi nedeniyle güneş ışığı ışınlaması altında krom miktarında düşüş gözlenmemiştir. Manyetik fotokatalizör taneciklerinin eklenmesi üzerine, güneş ışığı ışınlaması altında taneciklerin fotokatalizör aktiviteleri sayesinde Krom (VI) foto-azalması sadece 50 dakikada tamamlanmıştır. Fakat güneş ışığı görmeyen bir yere konulduğunda, kromun azalma oranı sadece %10 civarındadır. Bu gözlemler, bu reaksiyonda katalizör yüzeyde oluşan Krom (VI) adsorpsiyonu kapsamında açıklanmıştır. Buna ek olarak, Krom (VI)'un foto-azalma oranı daha düşük pH değerlerinde daha barizdir. Sonuçlar, Krom (VI) giderimi için manyetik olarak ayrılabilen fotokatalizör taneciklerin kullanımının uygun bir strateji olduğunu göstermektedir.

4.2 Diğer Adsorbanlar ile Yapılan Krom (VI) Giderim Çalışmaları

Krishna ve arkadaşları (2000), montmorillonit kilini hekzadesil trimetilamonyum bromür ile modifiye ederek sulu çözeltilerden Krom (VI) sorpsiyonunu geliştirmişlerdir. Maksimum Krom (VI) sorpsiyonunu pH 1'de elde etmişler ve pH 2 ile 6 arasında sorpsiyonun değişmediğini bildirmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği birinci derece kinetik modele uymuştur. Dubinin-Kaganer- Radushkevich (DKR) denklemi kullanarak Krom (VI) sorpsiyon enerjisini (7 kJ/mol) hesaplamışlar ve bu değeri mekanizmanın iyon değişimi olmasıyla açıklamışlardır. Sorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi ve entalpi değişimi sırasıyla $-39,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $-19,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ hesaplanmıştır. Bu değerler adsorpsiyonun spontane olduğu ve Krom (VI) anyonlarının yüzeye yeterince güçlü bir biçimde bağlandığı şeklinde yorumlanmıştır. Hekzadesil trimetilamonyum bromür ile modifiye edilmiş kil ile yapılan sorpsiyonda bromürle Krom (VI) anyonlarının yer değiştirme reaksiyonunun sorumlu olduğunu bildirmişlerdir.

Unnithan ve Anirudhan 2001'de yaptıkları çalışmada, karboksillenmiş poliakrilamid-aşılı kauçuk ağacı talaşına demir (III) kompleksi bağlayarak ürettikleri adsorbanın Krom (VI) giderimi için etkili olduğunu kanıtlamıştır. Maksimum Krom (VI) giderimi ($>99\%$), pH 2-3 aralığında gerçekleşmiştir. Polimerik Fe (III) kompleksi üzerindeki doymamış koordinasyon merkezleri Krom (VI) anyonları için adsorpsiyon merkezi olmuştur. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich denklemleri kullanılarak modellenmiştir. 293 K'de Krom

(VI) tutma kapasitesi $144,2 \text{ mg.g}^{-1}$ iken, bu değer 333 K'de $172,74 \text{ mg.g}^{-1}$ 'e çıkmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ikinci derece kinetik modele uymuştur. İzosterik adsorpsiyon ısısı hesaplanmış ve adsorplanan madde miktarı ile azaldığı bulunmuştur. Bu durum enerji açısından heterojen yüzey olarak yorumlanmıştır. Adsorplanan madde miktarı ile değişen izosterik ısı adsorbe olan moleküller arasında yanal etkileşimin varlığıyla açıklanır. 0,1M NaOH kullanılarak %95'in üzerinde desorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Lakatos ve arkadaşları (2002), bitümlü kömür, linyit ve Norit C aktif karbonuyla Krom (VI) adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışmada Krom (VI) gideriminde redoks mekanizmasının önemli bir rol oynadığını bildirilmiştir: Asidik pH'da kömürün oksidasyonu ile ortaya çıkan fonksiyonel grupların yardımıyla, Krom (VI) Krom(III)'e indirgenir. Bir kısım Krom(III) proton iyonlarıyla yer değiştirerek çözeltiye geri döner, bir kısmı ise tersinmez biçimde yüzeye bağlanır.

Ucun ve arkadaşları (2002), *Pinus sylvestris* türü çamın kozalağını kullanarak sulu özeltielerinden Krom (VI) giderimini çalışmışlardır. Çalışmada; pH (1.0-7.0), başlangıç metal iyonu derişimi ($50\text{-}300 \text{ mg.L}^{-1}$) ve çalkalama hızı (100-240 rpm) değişkenlerinin adsorpsiyon üzerinde etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar pH değeri 7.0'den 1.0'e doğru azaldıkça Krom (VI) biyosorpsiyonunun arttığını, maksimum krom biyosorpsiyonunun 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştiğini ve krom/biyokütle oranı artışının biyosorpsiyon etkinliğinde azalmaya neden olduğunu bildirmişlerdir.

Ajmal ve arkadaşları (2003), atık sulardan Ni (II), Zn (II), Cd (II) ve Cr (VI) giderimi amacı ile fosfat ile ön işleme tabi tutulmuş ve herhangi bir ön işlemden geçirilmemiş pirinç kabuklarının adsorbent olarak kullanım olanaklarını araştırmışlardır. Adsorbent olarak fosfat ile muamele edilmiş pirinç kabuklarının kullanıldığı şartlarda Ni (II) ve Cd (II) adsorpsiyonlarının daha yüksek olduğu belirtilirken, kadmiyumun sorpsiyonunun; temas süresine, derişime, sıcaklığa, pH'a ve adsorbent dozuna bağlı olduğu saptanmıştır. Araştırmacılar kolon sisteminin atıksulardan Cd (II) gideriminde kesikli sisteme göre daha etkin olduğunu rapor etmişlerdir.

Özer ve Özer (2003) sulardan Pb (II), Ni (II) ve Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizmalarını kullandıkları çalışmada maksimum Krom (VI) sorpsiyon kapasitesini pH 1'de $32,6 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Deneysel sorpsiyon izotermi Langmuir modeline uymuştur. Krom (VI) sorpsiyonunun fiziksel olduğu ve biosorpsiyon ısısının $-2,89 \text{ kcal.mol}^{-1}$ bulunduğu bildirilmiştir.

Garg ve arkadaşları (2004), kereste endüstrisinin bir atığı olan Hint Güllü Ağacı talaşını formaldehit (SD) ve sülfürik asitle (SDC) işleme tabi tuttuktan sonra Krom (VI) adsorpsiyonunu incelemiştir. SD'ye kıyasla SDC numunesinin kapasitesi daha yüksek olmuştur. Maksimum giderim pH 3'te gerçekleşmiş, bu değerin üzerinde ve altında kapasitede keskin bir düşüş gözlenmiştir.

Covarrubias ve arkadaşları (2005), zeolit ve aktif karbonla dolu olan kolonlarda Krom (III) giderimini incelemiştir. Zeolit kullanılarak yapılan Krom (III) iyonu değişimi tanecik içine difüzyon tarafından kontrol edilir. En uygun giderim pH'sı 3,5 olarak tespit edilmiştir. Kolonlar aktif karbon ve zeolit olmak üzere seri olarak kullanıldığında sorpsiyon verimi artmıştır. Genellikle bu durum, çözünmüş organik maddenin karbon kolonunda adsorplanmasından kaynaklanmaktadır.

Sumathi ve arkadaşları (2005) talaş, pirinç kabukları, hindistan cevizi lifi özü, odun kömürü ve magnezyum mikasını (vermiculite) Krom (VI) giderimi için kullanmıştır. Krom (VI) adsorpsiyonu şu sırada gerçekleşmiştir: Talaş = hindistan cevizi lifi özü > pirinç kabukları > odun kömürü ve magnezyum mikası. Kromat anyonları ve indirgenmiş Krom (III)'ün her ikisi de adsorbe olmuştur.

Hossain ve arkadaşları (2005), sulu çözeltilerinden Krom (VI) iyonlarının giderimi için değerlendirilmeden arda kalan siyah çay yapraklarını kullanmışlardır. Adsorpsiyon çalışması kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uygunluk gösterdiğini ve Krom (VI) iyon derişiminin arttırılması ile hız sabitinin düştüğünü saptamışlardır. Çalışmada başlangıç pH değeri azaldıkça giderilen Krom (VI) iyon miktarının arttığı belirtilmiştir. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluk sağladığı ve pH 1,54'de ve 25°C sıcaklıkta, maksimum Krom (VI) gideriminin 455 mg.g⁻¹ olduğu belirtilmiştir.

Agarwal ve arkadaşları (2006), *tamarindus indica* tohumları (TS), kırılmış hindistan cevizi kabukları (CS), badem kabukları (AS), fındık kabukları (GS), ve ceviz kabuklarını (WS) 212-300µm boyut aralığına öğütüp Krom (VI) giderimi için kullanmıştır. Altı değerlikli kromun sorpsiyon kapasitesi (TS) > (WS) > (AS) > (GS) > (CS) sırasını izlemektedir. TS'la yapılan sorpsiyonda pH 2'de en iyi Krom (VI) giderim kapasitesi 90 mg.g⁻¹'dir ve artan pH ile bu değer azalmakta ve yüksek iyonik güçlerde hafifçe düşmektedir. TS ile Krom (VI) gideriminin kimyasal sorpsiyonla olduğu bildirilmiştir.

Sarin ve Pant (2006) şeker kamışı posası, kömürleşmiş pirinç kabukları, aktifleşmiş kömür ve

ökaliptus ağacı kabuklarını (EB) 120-500 μm tane boyut aralığına öğütüp Krom (VI) giderimi için kullanmıştır. Ökaliptus ağacı kabuklarının sulu çözeltiye renk vermesini engellemek için sorpsiyon öncesi formaldehitte ön işleme tabi tutulmuştur. En yüksek Krom (VI) giderim kapasitesi EB ile elde edilmiştir ve maksimum Krom (VI) adsorpsiyonu pH 2'de gerçekleşmiştir. 250 mg.L^{-1} konsantrasyonunda Krom (VI) içeren fabrika atığında adsorban 45 mg.g^{-1} sorpsiyon kapasitesi göstermiştir. EB ile Krom (VI) adsorpsiyonu Freundlich modeline uymuş ve sorpsiyon kinetiği birinci derece denklemle modellenmiştir.

Mungasavalli ve arkadaşları (2007), *Aspergillus niger* mantar biokütlesini bir çok farklı şekilde ön işlemden geçirdikten sonra Krom (VI) sorpsiyonunda kullanmışlardır. En fazla sorpsiyon etil trimetil amonyum bromür ile muamele edilerek elde edilmiş nunume ile pH 3'de gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich adsorpsiyon modeline daha çok uymuştur. Krom (VI) sorpsiyon yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik denklem ile modellenmiştir. NaOH kullanılarak Krom (VI) %90 oranında geri kazanılmıştır. Adsorpsiyonun entalpi değişimi $-30,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur. Bu değer biyosorpsiyonun sıcaklık duyarlı olması ve elektrostatik çekime ilaveten kompleks oluşumu ve kimyasal etkileşimlerin Krom (VI)'nın sorpsiyonuna katkısı olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Debnath ve Ghosh (2008) hidratlanmış titanyum(VI) oksit kristalleri ile yaptıkları çalışmada artan pH ile Krom (III) sorpsiyonunun arttığını, Krom (VI) sorpsiyonunun ise azaldığını bildirmiştir. Deneysel verler Langmuir, Redlich–Peterson, and Toth izoterm modellerine uygunluk göstermiştir. Elde edilen malzeme Krom(III)'ya kıyasla Krom (VI) için daha iyi bir adsorbandır. Sorpsiyonun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğu bildirilmiştir. Negatif Gibbs serbest enerjisi adsorpsiyonun spontane olduğu şeklinde yorumlanmış ve sorpsiyonun endotermik olduğu bildirilmiştir. Ortalama serbest sorpsiyon enerjisi 8-16 kJ. mol^{-1} arasında olduğu için mekanizmanın iyon değişimi olduğunu ve entalpi değişimini 40 kJ. mol^{-1} 'ün altında buldukları için sorpsiyonun fiziksel olduğunu bildirmişlerdir.

Anirudhan ve ark. (2009), selüloz esaslı $-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ fonksiyonel gruplu anyon değiştiriciyi (Cell-AE) sulu çözeltilerden Krom (VI) giderimi uygulamaları için test etmişlerdir. Cell-AE, selüloz üzerinden gilisidilmetakrilatın graft kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Cell-AE'nin Krom (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesini değerlendirmek için kesikli deneyler yapılmıştır. Dengeye ulaşmak için gerekli süre 1 saat, optimum pH ise 3,5 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesi, başlangıç konsantrasyonu 25 mg.L^{-1} olan çözeltiden %99,4 Krom (VI) giderimi ile gerçekleşmiştir. Cell-AE'nin maksimum Krom (VI) adsorpsiyon kapasitesi 126,87 mg.g^{-1} olarak belirlenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Polimer Destekli Adsorbanların Üretimi ve Karakterizasyonu

Manyetik polimerik partiküllerin eldesi; gözenekli polimerik taşıyıcının sentezi, fonksiyonel grupların takılması ve manyetik partiküllerin polimerik taşıyıcıya yüklenmesi olmak üzere üç ayrı kademede gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda proje kapsamında üretimleri gerçekleştirilmiş olan glisidil metakrilat-etilen glikol dimetakrilat (GMA-EGDMA) ve 2-klorosülfonamid grupları takılı polistiren reçine üzerinden graft polimerizasyonu ile elde edilen poligliseridil metakrilat graft (PGMA) kopolimerleri kullanılmıştır (Şenkal B.F., vd., 2005; Şenkal,B.F., vd., 2007).

5.1.1 Kullanılan kimyasallar

GMA-EGDMA kopolimerinin üretimi için Fluka firması tarafından üretilmiş analitik saflıkta glisidil metakrilat (GMA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), dibütülamın ve 2-kloroasetamid kullanılmıştır.

PGMA garft kopolimerinin üretimi için Fluka firması tarafından üretilmiş analitik saflıkta stiren, divinilbenzen (DVB), 2-etilamin hidroklorür, klorosülfonik asit, bipiridin, CuBr, glisidil metakrilat (GMA), dimetil amin kullanılmıştır.

Polimer destekli manyetik nanopartiküllerin üretiminde Merck ve/veya Fluka-Riedel firmaları tarafından üretilmiş, analitik saflıkta demir II klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), demir III klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan tüm pipet ve balonjojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

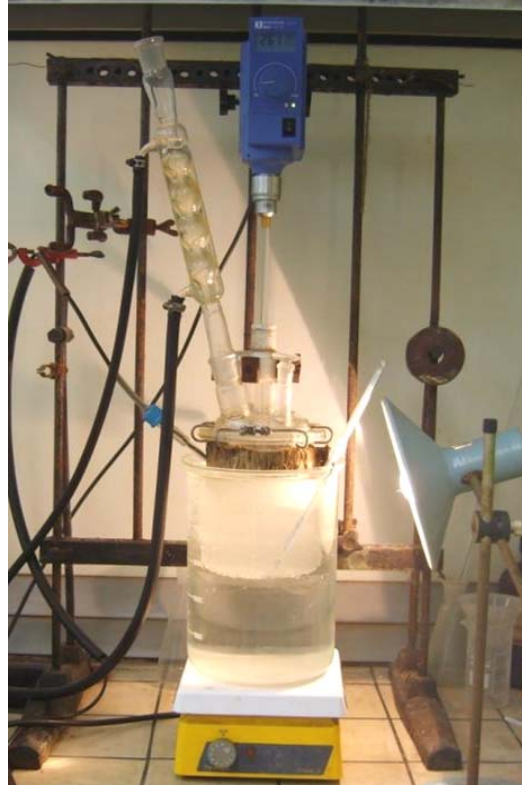
5.1.2 Kullanılan cihazlar

- Terazî (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)
- Çalkalamalı su banyosu (MEMMERT WB14-SV1422)
- Etüv (Binder ED115)

- Mantolu ısıtıcı (Barnstead/Electrothermal EM1000/C)
- Isıtıcı (CAT M6.1)
- Mekanik karıştırıcı (IKA Labortechnik)
- Zeta potansiyeli ölçüm cihazı (Zetasizer 3000 HSA)
- FT-IR (Fourier Transform Infra Red) spektroskopisi (Unicam Mattson 1100)
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Jeol-JSM 840 SEM)
- X Ray Diffractometer (XRD) (Philips Panalytical X'Pert Pro)

5.1.3 GMA-EGDMA kopolimerinin üretimi

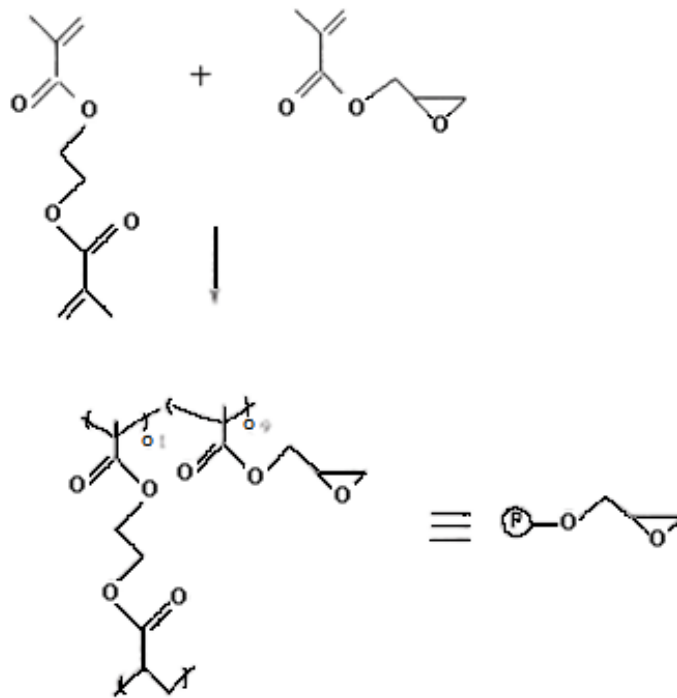
GMA-EGDMA kopolimeri, gilisidil metakrilatın (GMA) ve etilen glikol dimetakrilatın (EGDMA) süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmiştir (Şekil 5.1). Elde edilen GMA-EGDMA kopolimeri yapısındaki epoksi grupları sayesinde iki adımda modifiye edilmiştir; (1) dibütil amin ile ve (2) kloroasetamid ile reaksiyon vermesi sağlanmıştır.



Şekil 5.1 Polimerizasyon deney düzeneği

5.1.3.1 GMA-EGDMA kopolimer taneciklerinin hazırlanması

1 g Poli (vinil pirolidon) 115 ml suda çözündürülmüştür. Hazırlanan bu çözelti azot gazı girişli, mekanik karıştırıcı ve geri soğutucu bağlı 1 L'lik üç boyunlu reaktöre aktarılmıştır. 20 mL (0,147 mol) GMA, 3,1mL (16,3 mmol) EGDMA ve 23 mL toluen içerisinde 0,5 g ($3,05 \cdot 10^{-3}$ mol) azobisisobütronitril (AIBN), azot gazı altında reaktöre eklenmiştir. Karışım 70 °C ye ısıtılarak azot gazı altında 5 saat boyunca sürekli olarak (400 rpm) karıştırılmıştır. Üretilen tanecikler süzülerek su, aseton ve metanol ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra tanecikler 24 saat süresince vakumda kurutulmuştur ve işlem sonucunda 23,8 g numune elde edilmiştir. Elde edilen yapının şematik gösterimi Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2 GMA-EGDMA kopolimeri

5.1.3.2 Epoksi içeriğinin belirlenmesi

Polimer taneciklerin epoksi içeriği piridin-HCl methodu ile belirlenmiştir [Braun vd., 1984]. Süzülen piridin-HCl solüsyonunun NaOH (0,052 M) ile titrasyonu sonucunda elde edilen epoksi içeriği $6,15 \text{ mmol.g}^{-1}$ 'dir.

5.1.3.3 Dibütilamin ile modifikasyonu

GMA-EGDMA kopolimer reçinesi (10 g), 100 ml'lik beher içerisinde bulunan 10 mL dibütilamin eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında 10 saat süresince karıştırılmış ve daha sonra

termostatlı yağ banyosunda 90°C 'de 5 saat boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün su içerisine aktarıldıktan sonra süzölmüş ve su ile iyice yıkanmıştır. Elde edilen ürün 24 saat süresince oda sıcaklığında kurutulmuştur ve işlem sonucunda 14 g numune elde edilmiştir.

5.1.3.4 Amin içeriğinin belirlenmesi

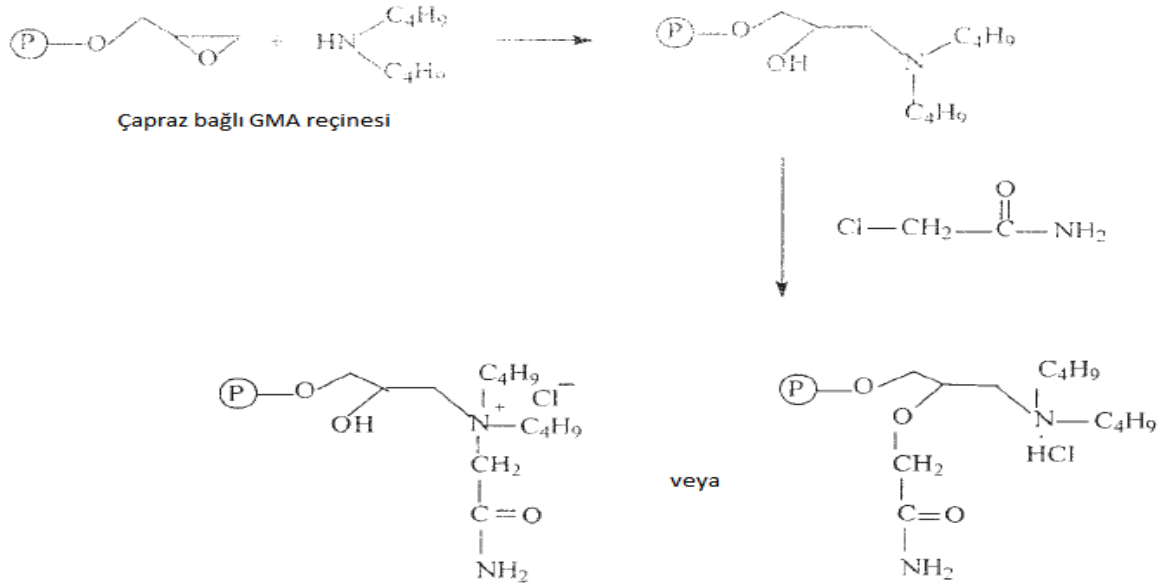
Amin içeriğini belirlemek için, 0,105 g polimer numunesi 5,2 ml HCl (0.1M) ile 10 saat boyunca muamele ettirilmiştir. Filtreden süzöldükten sonra, süzöntüden 2 mL alınarak çözeltinin asit içeriği renk indikatörü fenolfitaleynin varlığında 0,05 M NaOH solüsyonu ile titrasyonla belirlenmiştir. Polimerin toplam amin içeriği $3,4 \text{ mmol.g}^{-1}$ reçine olarak bulunmuştur.

5.1.3.5 Çapraz bağı amin içeren taneciklerin kloroasetamid ile reaksiyonu

10 g ve 420-590 μm boyutlu tersiyer amin içeren tanecikler, 50 ml dimetil formamid içindeki 15 ml 2-kloroasetamid çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 2 gün süresince sürekli karıştırıcı ile karıştırılmıştır daha sonra 80°C sıcaklığa ısıtılarak sabit banyo sıcaklığında 48 saat bekletilmiştir. Elde edilen tanecikler süzölerek sırasıyla dimetilformamid, su ve aseton ile yıkanmıştır. Vakum kurutmadan sonra numune ağırlığı 7,3 g olarak bulunmuştur.

5.1.3.6 Klorür analizi

Kuaternizasyon verimi elde edilen üründeki klorür iyonları analizi ile saptanmıştır. Bunun için 0,1 g kuaternize edilen tanecik 3 saat boyunca 9 ml %10'luk NaOH çözeltisi içerisinde kaynatılmıştır. Civa tiyosiyanat metodu ile çözeltinin klorür iyon analizi gerçekleştirilmiştir [Basset vd., 1978]. Bu metodla klorür içeriği $2,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Modifiye edilen GMA-EGDMA kopolimeri modifikasyon basamakları Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 GMA-EGDMA modifikasyon basamakları

5.1.4 PGMA graft kopolimerinin üretimi

PGMA graft polimeri, atom radikal transfer polimerizasyon metodu kullanılarak çapraz bağlı poli(stiren) tanecikleri üzerine reçine yapısında bulunan 2-kloroetil sülfonamid grupları üzerinden aşılansarak elde edilmiştir. PGMA içeren polimer taneciklerin kabuk yüzeyi üç basamakta hazırlanmıştır; (1) Klorosülfonlama, (2) 2-kloroetilamin hidroklorür ile sülfamidasyon, (3) PGMA ile aşılama reaksiyonu. İşlemler sonrasında hairy ya da saçaklı polimer yapı olarak adlandırılan yapıda polimer sorbent elde edilmiştir.

5.1.4.1 Poli(stiren) taneciklerinin üretimi

Mekanik karıştırıcı, azot girişi ve geri soğutucu girişli 1L'lik üç boyunlu balon reaktör 80°C'ye ayarlanmış termostatlı su banyosuna yerleştirilmiştir. Reaktöre 150 ml saf su içerisinde 3 g Al₂O₃ ve 2 g Arabic Gum eklenmiştir. Monomerler, 55 ml (0,48 mol) stiren ve 10 ml (0,13 mol) DVB, 40 ml toluen içerisindeki 1 g dibenzolperoksit ile birlikte karıştırılmıştır. Bu karışım reaktöre bütelle damla damla yaklaşık 40 dakika sürecinde ilave edilmiştir. Karıştırma hızı 350- 400 rpm olarak ayarlanmıştır. 3 saat sonra reaksiyon ürünü 500 ml suya aktarılmıştır. Tanecikler süzülerek su ve etanol ile yıkanarak 60°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur.

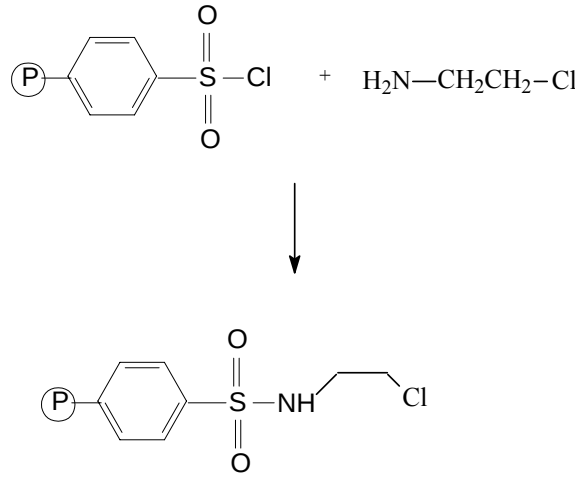
5.1.4.2 Poli(stiren) taneciklerinin klorosülfonlanması

25,3 g poli(stiren) tanecikleri (210-290 µ) kapalı şişe içerisindeki 50 ml soğuk klorosülfonik asite konulmuştur ve 72 saat buzdolabında bekletilmiştir. Sarı tanecikler süzülerek 250 ml buz

içerisine aktarılmıştır. Süzme işleminden sonra aseton ve etil asetat ile yıkanmış ve vakum altında 24 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen ürünün ağırlığı 49 g'dır.

5.1.4.3 Taneciklerin sülfadamisyonu

Klorosülfonlanmış tanecikler (10 g), karıştırılan 0°C de 2-metil pirolidon (50 mL) içerisindeki 2-etilamin hidroklorür (6g; 51,72 mmol) çözeltisine kontrollü bir şekilde eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün su (500 mL) içerisine aktarılmış, süzülerek sırasıyla su ve metanol ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün oda sıcaklığında vakum altında 24 saat süresince kurutulmuştur. İşlem sonucunda 12 g ürün elde edilmiştir. Reçineye ait yapı Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4 Sülfonamid bazlı reçinenin hazırlanması

5.1.4.4 PGMA graft polimerizasyonu

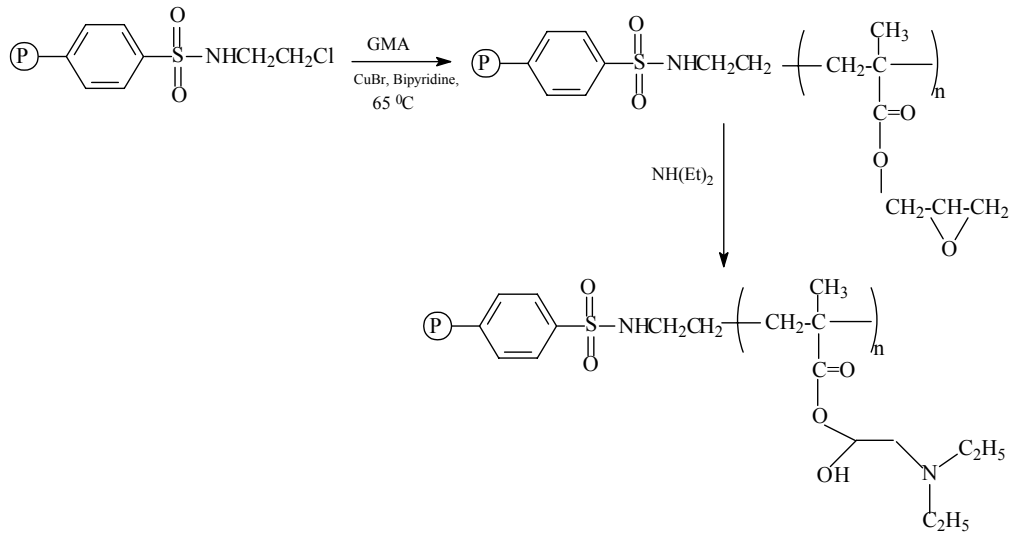
Glisidil metakrilatın graft polimerizasyonu çapraz bağlı poli(stiren) tanecikleri üzerindeki 2-kloroetil sülfonamid başlatıcı grupları sayesinde atom transfer radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde; 0,218 g (81,52 mmol) CuBr, 0,36 g (2,28 mmol) bipridin ligandı ve 10 mL (0,076 mol) glisidil metakrilat (GMA) azot gazı altında geri soğutuculu üç boyunlu reaktöre konulmuştur. Polimer numunesi (3 g) reaktöre eklenmiş ve karışım 65°C de 36 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün homopolimerleri uzaklaştırmak için 100 mL aseton içerisine aktarılmıştır ve bakır tuzlarını uzaklaştırmak için graft reçine %10'luk EDTA çözeltisine eklenmiştir. Karışım süzülerek su (300 ml) ve alkol (20 ml) ile yıkanmıştır. Vakum kurutmalı numune ağırlığı 7,4 g'dır.

5.1.4.5 Dietil amin ile modifikasyonu

PGMA graft reçinesi (5 g), 100 ml'lik erlen içerisindeki 20 ml dietil amine eklenmiştir.

Karışım oda sıcaklığında 24 saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma esnasında karışım termostatlı yağ banyosu ile 3 saat süresince 90°C'de ısıtılmıştır. Karışım soğuduktan sonra 250 ml saf su içerisine aktarılarak su (1L) ve 25 ml alkol ile yıkanmıştır. Elde edilen ürünün ağırlığı 6,0 g'dır.

Glisidil metakrilatın graft polimerizasyonu 2-kloroetil sülfonamid başlatıcı grupları üzerinden elde edilmesine ait reaksiyon basamakları ve dietil amin ile modifikasyonu Şekil 5.5'de görülmektedir.



Şekil 5.5 PGMA graft reçinesi (Sülfonamid bazlı çekirdek-kabuk tip reçine hazırlanması)

5.1.4.6 Amin içeriğinin belirlenmesi

Amin içeriğinin belirlenmesi için, 1 g polimer numunesi 20 ml HCL ile 2 saat süresince muamele ettirilmiştir. Süzme işleminden sonra, süzüntüden 1 ml alınarak 10 ml'ye seyreltilmiştir. Çözeltinin asit içeriği renk indikatörü fenolftaleynin varlığında 0,1 M NaOH solüsyonu ile titrasyonla belirlenmiştir. Toplam amin içeriği 3,7 mmol.g⁻¹ reçine olarak hesaplanmıştır.

5.1.4.7 Kloroaseton ile polimerik sorbentin kuaternizasyonu

Tersiyer amin içeren 10 g sorbent, 50 ml dimetil formamid içindeki 15 ml kloroaseton çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 2 gün süresince sürekli karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Tanecikler süzülerek ve sırasıyla dimetilformamid, su ve aseton ile yıkanmıştır. Vakum kurutmadan sonra numune ağırlığı 13,2 g olarak bulunmuştur.

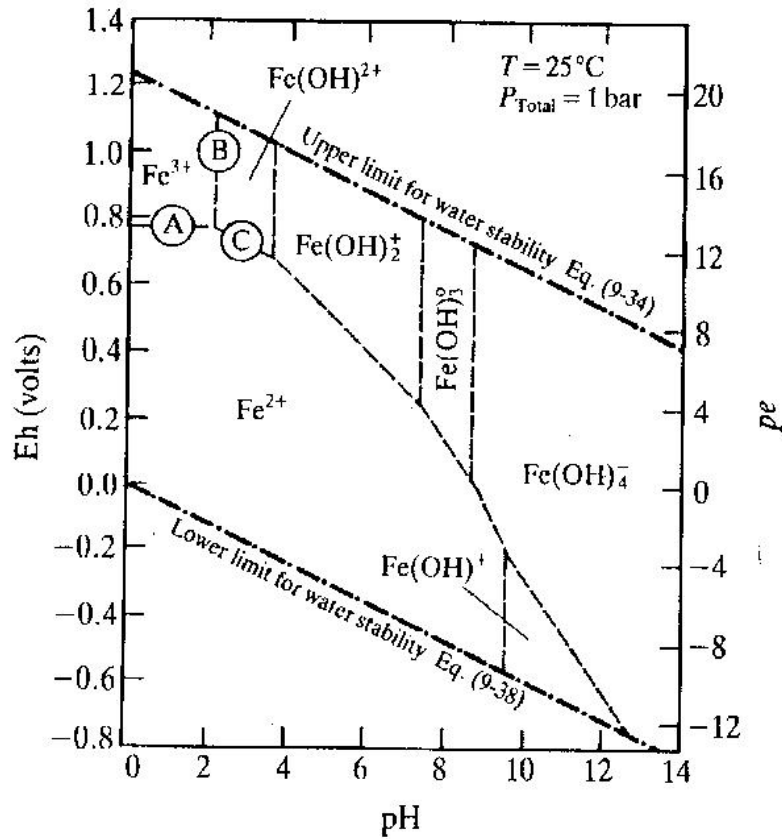
5.1.4.8 Klorür analizi

Kuaternizasyon verimi elde edilen ürünlerdeki klorür iyonları analizi ile saptanmıştır. Bunun

için 0,1 g kuaternize edilen tanecik 3 saat boyunca 9 ml 10%’luk NaOH çözeltisi içerisinde kaynatılmıştır. Civa tiyosiyanat metodu ile çözeltinin klorür iyon analizi gerçekleştirilmiştir (Basset vd., 1978). Bu metodla klorür içeriği $2,8 \text{ mmol.g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

5.1.5 Polimer destekli manyetik nanopartiküllerin üretimi

Polimer taneciklerin manyetikleştirilmesindeki ilerleme proses şartlarının kontrolüne dayanmakta ve böylelikle Fe_3O_4 oluşumunun manyetik olmayan $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ den daha fazla olması sağlanmaktadır. Yüksek oksitleyici bir ortamda $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ öncelikli baskınken oksijenin olmadığı vb. ortamda $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ öncelikli baskın katı fazdır. Manyetikliğin içinde oluşmaya müsait olduğu redoks ve pH sınırları oldukça dardır.



Şekil 5.6 Demir oksit bileşiklerinin E_h -pH diyagramı [4]

Önceki çalışmalar, polimer partiküllerinin manyetikleşmesinin açık şekilde göz ardı edilmesi veya manyetiklik oluşumunun termodinamik kısıtlamalarının önemsiz olduğunun ortaya konulmasıyla uygun şekilde düzenlenmiştir. Söz konusu katı fazın tanımlandığı 25°C deki (E_h -pH) kararlılık diyagramı Şekil 5.6’da verilmiştir. Şekilde Fe_3O_4 (manyetit) oluşumunun termodinamik olarak dar bir aralıkta desteklendiği görülmektedir. Oksijenin tek elektron alıcısı olduğu dikkate alınarak $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ arasındaki katı faz geçişi aşağıdaki

şekilde yazılabilir:



Manyetikleştirme prosesi aslında manyetik olmayan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ü oluşturmada Fe^{2+} 'yi Fe_3O_4 'e oksitleyecek olan çözünmüş O_2 'nin aşırı düşük konsantrasyonunun varlığını gerektirir.

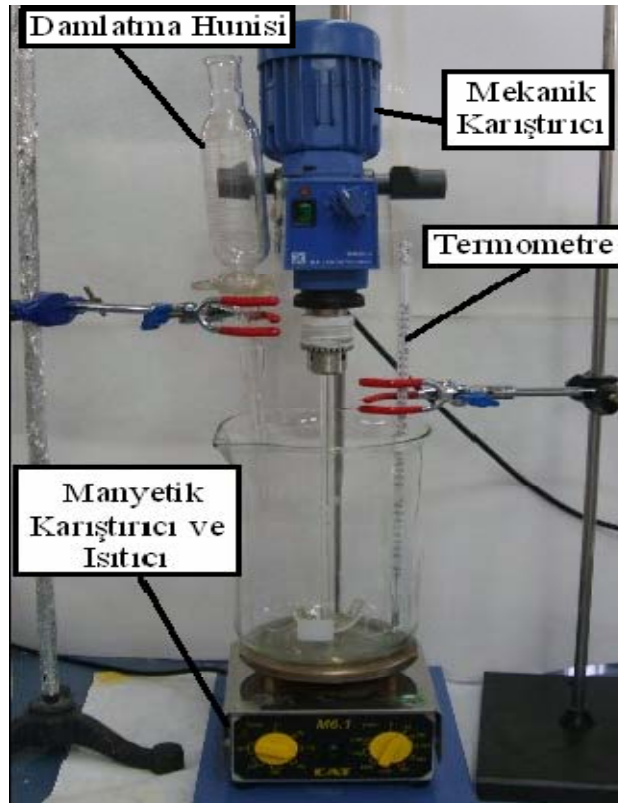
Kimyasal birlikte çöktürme işlemi, kolaylığı ve yüksek hacim kabiliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem suda çözünmüş olan Fe^{2+} ve Fe^{3+} 'nin baz eklenerek birlikte çöktürülmesine dayanır. Oluşan tepkime aşağıdaki gibidir:



Bu tepkimeye göre, başlangıçta $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ molar oranı 2:1 olacak şekilde Fe_3O_4 çözeltisi hazırlanmıştır (Maity ve Agrawal, 2007).

Manyetik adsorban üretim işleminde takip edilen adımlar aşağıdaki gibidir:

a) Şekil 5.7'de görülen deney düzeneğinde 2:1 molar oranında $\text{FeCl}_3:\text{FeCl}_2$ kullanılarak hazırlanan çözelti reaktöre konulduktan sonra 65°C 'ye ısıtılıp, sonrasında reaktöre yaklaşık 20 g adsorban polimer tanecikleri ilave edilmiştir.



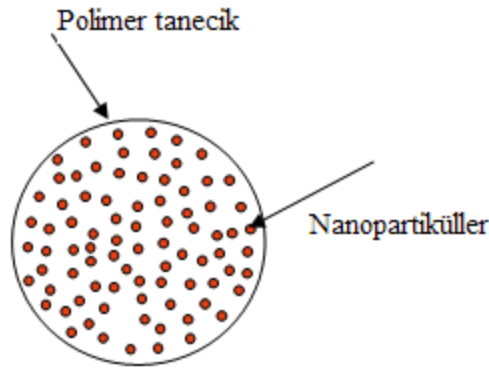
Şekil 5.7 Polimer destekli magnetik nanopartiküllerin üretimi deney düzeneği

b) 5M NaOH çözeltisi damla damla ilave edilerek karışım pH'ı 10'a yükseltilip 1 saat kadar

karıştırılmıştır. Manyetikliğin oluşumu koyu siyah renkli çökelti oluşumu ile belirlenmiştir. Oluşan siyah çökeltinin mıknatısa doğru hareket ederek manyetik özellik gösterdiği saptanmıştır.

c) Karıştırma durdurulup, ısıtıcı kapatıldıktan sonra oluşan polimer destekli magnetik partiküller GMA-EGDMAFe ve PGMAFe graft reçinesi ayrılarak destile su ile pH=7'ye ulaşılan kadar yıkanıp etüvde kurutulmuştur.

Elde edilen manyetik adsorban taneciklerinin yapısı Şekil 5.8'de görülmektedir. Polimerik yapıya manyetiklik özelliği kazandıran demir oksitler çok kararlı iç katman komplekslerinin oluşumuyla döner atom bileşiklerinin uzaklaştırılmasında etkili olan Lewis asit tipi fonksiyonel grupları içerir.



Şekil 5.8 Manyetik adsorban taneciklerin yapısı

Polimerik sorbentler küresel tanecikler şeklinde ve 200 – 600 µm boyut aralığında elde edilirler. Bu sorbentler, ağır metaller, radyonükleidler, anyonik ligandlar ve metalloidler olarak isimlendirilen çevresel öneme sahip katıların giderilmesi için elverişlidirler.

5.2 Numunelerin Karakterizasyonu

5.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

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

5.2.2 XRD analizi

Üretilen GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerinin XRD analizi Philips Panalytical X'Pert markalı XRD cihazında yapılmıştır.

5.2.3 FT-IR spektroskopisi ölçümleri

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

Üretilen numunelerin analizinde Yıldız Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometre kullanılmış ve elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik hale dönüştürülmüş; değerlendirmeleri yapılmıştır. Hazırlanan numunenin $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

5.2.4 pH titrasyon analizi

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

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

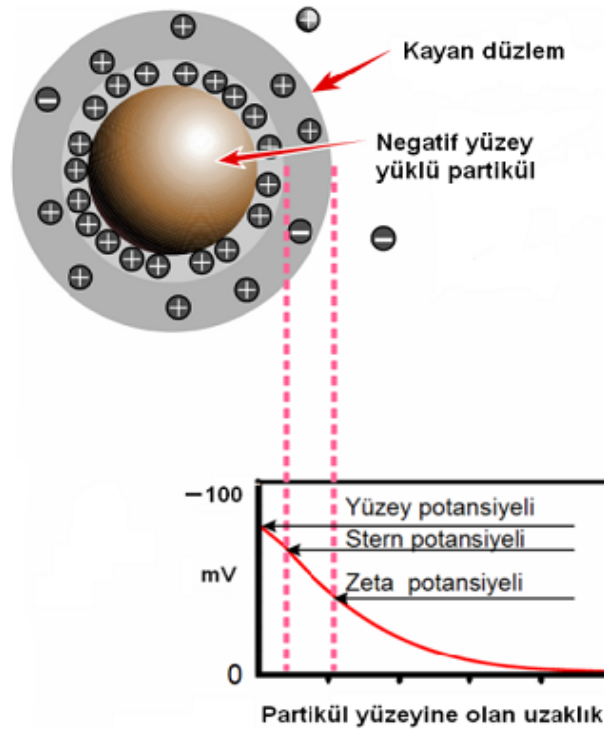
5.2.5 Zeta potansiyeli ölçümü

Zeta potansiyeli kolloidlerin elektrokinetik potansiyelini göstermek için kullanılan bir kısaltmadır ve Yunan harfi olan zeta (ζ) ifadesi ile gösterilir [3]. Zeta potansiyeli kolloid tanecik yüzeyi ile çözelti ara yüzeyinde bulunan elektriksel çift tabakadaki potansiyeldir (Şekil 5.9).

Bir partikül yüzeyinde net yükün oluşturulması çevredeki temas bölgesindeki iyonların dağılımını etkiler ve yüzeye yakın olan zıt iyonların (partiküle zıt yükte olan iyonlar) konsantrasyonun artmasına sebep olur. Bu nedenle, her partikülün çevresinde bir “elektriksel çiftli katman” mevcuttur. Elektriksel çift tabaka teorisi, Helmholtz'un keskin ve Chapman-Gouy'un yayılmış tabaka modelinin birleşmesinden doğan Stern modeli ile tanımlanır

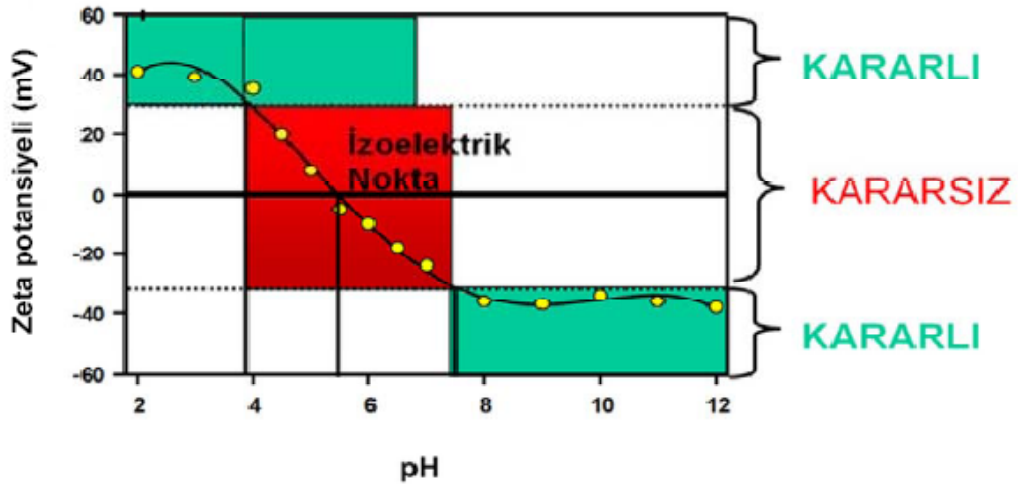
(Berkem, 1994). Stern modeline göre yüklü katı taneciğin etrafı çözelti içinde bulunan zıt yüklü iyonlarla kaplanır (sabit tabaka), çözelti fazında ise katı yüzey yüküyle aynı işaretli yüklerden daha fazla bulunan bir tabaka (yayılmış tabaka) oluşur (Woodard, 2001).

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



Şekil 5.9 Partikül zeta potansiyelinin şematik gösterimi [5]

Bu nedenle bir zeta potansiyeline karşı çizilen pH eğrisi düşük pH değerlerinde artı, yüksek pH değerlerinde ise düşük ya da eksi değerde olacaktır. Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olması muhtemeldir. Bu noktaya izoelektrik nokta (İEN) denir (Şekil 5.10) ve pratik açıdan çok önemlidir. Bu nokta, normal olarak kolloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır (Gürbüz, 2007).



Şekil 5.10 İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği [5]

Kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki genel ayırma çizgisi genellikle +30 veya -30 mV olarak alınır. Zeta potansiyeli +30 mV değerinden daha yüksek veya -30 mV değerinden daha düşük olan parçacıklar kararlı olarak kabul edilir [5].

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

5.3 Adsorpsiyon Deneyleri

5.3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde Sigma-Aldrich ve/veya Fluka-Riedel firması tarafından üretilmiş, analitik saflıkta potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), 1-5 difenil karbazid, aseton (C_2H_6CO), sülfürik asit (H_2SO_4) hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

5.3.2 Kullanılan cihazlar

- UV Spektrofotometre (Analytic Jena Specord 40)
- Terazî (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)

- Peristaltik pompa (ISMATEC ISM830)
- Fraksiyonlu numune toplayıcı (Eldex P/N 1049)

5.3.3 Kesikli yöntemle Krom (VI) sorpsiyon çalışmaları

Bu çalışmada Krom (VI) iyonunun sorpsiyonu; kesikli çalışan sistemde farklı pH ve farklı adsorban (GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, PGMA, PGMAFe) miktarları esas alınarak incelenmiştir.

Başlangıç Krom (VI) konsantrasyonu 30 mg/L olacak şekilde $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışma pH'ları sırasıyla 2, 4, 6, 8, 10 olarak seçilmiştir. 5 - 200 mg arasında değişen miktarlarda numuneler 100 mL erlenlere tartılmış ve hazırlanan Krom (VI) çözeltisinden 50 mL ilave edilerek orbital çalkalayıcıda 130 devir/dak karıştırma hızında çalkalanmıştır. Krom (VI) çözeltileri, potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile 1200 ppm konsantrasyonunda hazırlanmış stok çözeltisinden seyreltilerek belirlenen konsantrasyonda hazırlanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında (295 K) yürütülmüştür.

Daha sonra çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş ve dengedeki Krom (VI) konsantrasyonları Analytic Jena Specord 40 UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon ortamının pH'si, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir (Özer ve Özer, 1998). Bu çalışmada numunelerin Krom (VI) tutma kapasiteleri farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermi denge Krom (VI) konsantrasyonlarına karşı sorpsiyon kapasitesi değerleri çizilerek elde edilmiş ve sorpsiyon kapasiteleri;

$$q_{denge} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (5.3)$$

bağıntısıyla hesaplanmıştır. Bu denklemde q_{denge} , sorpsiyon kapasitesini ($mg \cdot g^{-1}$); C_0 , başlangıç konsantrasyonunu ($mg \cdot L^{-1}$); C_e , denge konsantrasyonunu ($mg \cdot L^{-1}$); V , Çözelti hacmini (L); m ise adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

5.3.3.1 Krom (VI) analizi

Krom (VI) konsantrasyonu 1-5 difenil karbazid ile kompleks oluşturma yöntemi ile UV spektrofotometrede tayin edilmiştir (APHA, 1998). Krom (VI) analizi için çözeltilerinden 5 mL alınarak 100 mL'lik balon joje içerisine konmuştur. Daha sonra sırasıyla 25 mL 0,2 N H_2SO_4 ve 2 mL 1-5 difenilkarbazid çözeltisi eklenerek destile suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. Renk gelişimi için 5-10 dakika beklendikten sonra cam küvet kullanılarak

540 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür.

5.3.4 Krom (VI) sorpsiyonunun kinetik olarak incelenmesi

Krom (VI) sorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH 4 değeri çalışma pH'ı olarak belirlenmiş ve denemeler oda sıcaklığında (295 K) gerçekleştirilmiştir. Kinetik denemelerde 30 ppm Krom (VI) içeren çözeltideki Krom (VI) iyonlarının uzaklaştırılabilmesi için 0,2 g adsorban miktarı kullanılmıştır. Kinetik çalışma 130 devir/dak hızla orbital çalkalayıcıda çalkalanmakta olan 4 farklı adsorbanı içeren çözelti karışımlarından belirli zaman aralıklarıyla örnekler alınarak gerçekleştirilmiştir. Alınan örnekler mavi bantlı süzgeç kağıdında süzölmüş ve süzöntülerdeki Krom (VI) konsantrasyonları UV Spektrofotometre ile ölçölmüştür.

5.3.5 Sürekli akış yöntemiyle Krom (VI) sorpsiyon deneyleri

Kolon deneylerindeki çalışma Şekil 5.8'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Burada pH 4'de hazırlanmış Krom (VI) çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla sabit yataklı polietilen kolona beslenmektedir. Kolon çıkış çözeltisi Şekil 5.11'de görölen zaman ayarlı fraksiyonlu numune toplayıcısı kullanılarak ayrı ayrı tüplere toplanmış ve çözötilerde Krom (VI) analizleri yapılmıştır. Deneyler kolondan toplanan çıkış çözöltisinin konsantrasyonu giriş konsantrasyonuna eşit oluncaya kadar sürdürölmüştür.



Şekil 5.11 Sürekli akışlı sistemde Krom (VI) sorpsiyonu deney düzeneği

Dönüm noktası eğrileri, çıkış çözeltisi ve geçirilen çözelti hacmine (yatak hacmi olarak) karşı relatif konsantrasyon değerleri çizilerek elde edilmiştir. Relatif konsantrasyon ve geçirilen çözelti hacmi (yatak hacmi olarak) sırasıyla Denklem 5.4 ve 5.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Relatif konsantrasyon} = \frac{C}{C_0} \quad (5.4)$$

Burada, C ve C₀ sırasıyla çıkış çözeltisindeki ve başlangıçtaki Krom (VI) konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

$$\text{Geçirilen çözelti miktarı [yatak hacmi]} = \frac{V}{(\pi \cdot D^2 \cdot h)/4} \quad (5.5)$$

Denklem 5.5’de verilen V, D ve h değerleri sırasıyla çıkış çözeltisi hacmi (mL), kolon çapı (cm) ve kolon içindeki numunenin yüksekliğini (cm) göstermektedir.

5.3.5.1 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe ile yapılan çalışmalar

Proje kapsamında üretimi yapılan GMA-EGDMA kopolimeri ve manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunesi (~0,80 g), 65 mm yüksekliğinde ve 12 mm çapındaki iyon değiştirici kolonuna doldurulmuştur. 30 ppm konsantrasyonunda Krom (VI) çözeltisi ile 1,2 ml.dak⁻¹ çözelti besleme debisinde numuneler doygunluğa ulaşınca deneysel çalışmalar sürdürülmüştür.

5.3.5.2 PGMA ve PGMAFe ile yapılan çalışmalar

Proje kapsamında üretimi gerçekleştirilen PGMA graft reçinesi ve manyetik özellik kazandırılmış PGMAFe numunesi (~0,80 g), 65 mm yüksekliğinde ve 12 mm çapındaki iyon değiştirici kolonuna doldurulmuştur. 30 ppm konsantrasyonunda Krom (VI) çözeltisi ile 1,2 ml.dak⁻¹ çözelti besleme debisinde numuneler doygunluğa ulaşınca kadar çalışılmıştır.

5.4 Rejenerasyon Çalışmaları

Sabit yataklı kolon reaktörde GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, PGMA, PGMAFe numunelerinin rejenerasyonu için %10 NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Numuneler rejenerasyon öncesinde, Bölüm 5.3.5’de anlatıldığı gibi sürekli akış halindeki, pH’ı 4 olan 30 ppm Krom (VI) çözeltisi ile muamele edilerek doyurulmuştur.

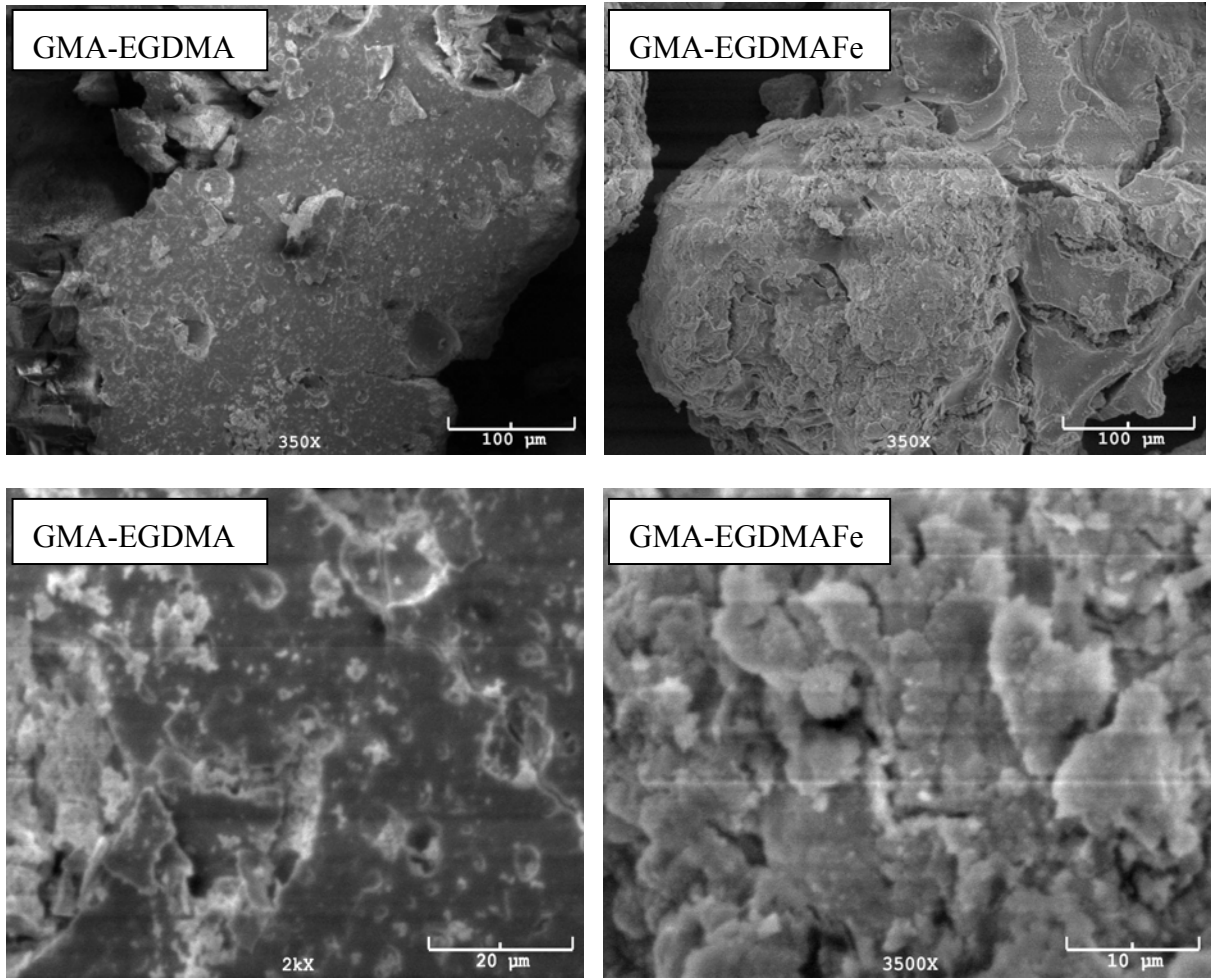
Rejenerant çözeltisi (%10 NaOH) 0,167 mL.dak⁻¹ akış hızıyla doygun iyon değiştiricisinin üzerinden geçirilmiştir. Kolon çıkış çözeltisi fraksiyonlu numune toplayıcısı yardımıyla ayrı ayrı tüplere toplanarak Krom (VI) konsantrasyonları UV Spektrofotometre ile belirlenmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

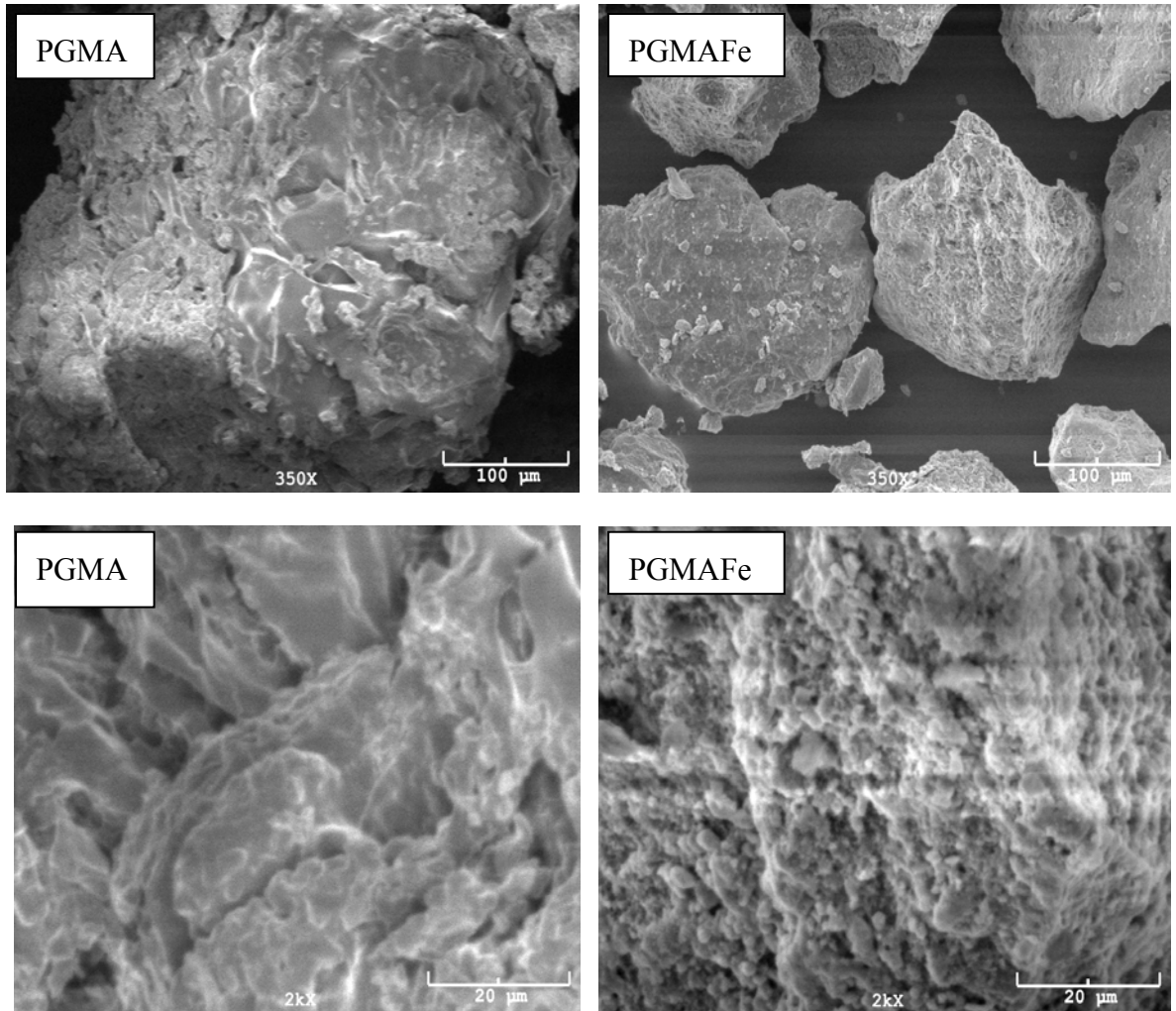
6.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

Proje kapsamında üretimi gerçekleştirilen GMA-EGDMA ve PGMA kopolimerlerine ve bu kopolimerlerin manyetikleştirme işleminden sonra elde edilen manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.1 ve 6.2’de verilmiştir. Nanoboyutta üretilen numunelerin görüntüleri SEM cihazında (nanoboyuttaki tanecikleri görmeye elverişli olmadığından) ancak mikro boyutta görüntülenmiştir. Kopolimerler üzerinde yapılan manyetikleştirme işlemi esnasında gerçekleşebilen fark edilir fiziksel değişimler varsa SEM karakterizasyonu ile bu farklılıklar gözlenebilmektedir (Çakar, 2006).



Şekil 6.1 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe adsorbanlarına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

Şekil 6.1’de GMA-EGDMA mikrokürelerinin manyetikleştirme işlemi öncesinde ve sonrasında yüzeylerindeki fiziksel değişimler incelenmiştir. GMA-EGDMA numunesinin manyetikleştirme işlemi öncesindeki yüzey morfolojisinin daha düz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunesine ait SEM fotoğrafında ise manyetikleştirme işlemi sonrasında numune yüzeyinde meydana gelen değişimler görülüyor. Nispeten gözeneksiz yapıda olan GMA-EGDMA kopolimeri gözenekli GMA-EGDMAFe numunesine dönüştürülmüştür. Gözenekli yüzey yapısı, yüzey alanının artmasını sağlayan bir faktör olarak değerlendirilebilir. Ayrıca bu gözenekler, manyetik nanopartiküllerdeki düşük dağılım direnci ve yüksek yüzey alanından dolayı kütle transfer direncini azaltır ve metal iyonlarının dağılımını kolaylaştırır. Bu durum yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve hızı anlamına gelmektedir (Bayramoğlu ve Arıca, 2008).



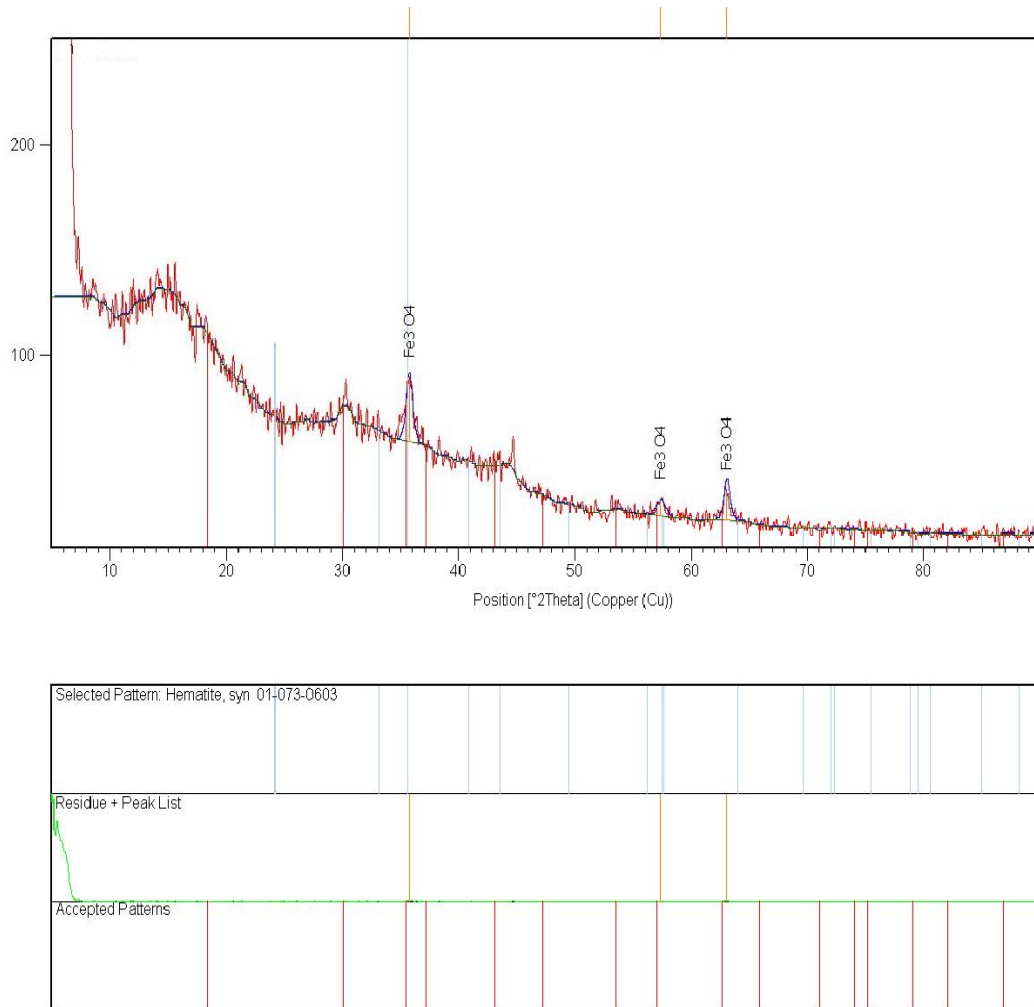
Şekil 6.2 PGMA ve PGMAFe adsorbanlarına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

Proje kapsamında atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile üretilmiş PGMA graft reçinesi ve manyetik özellik kazandırılmış PGMAFe numunesine ait SEM görüntüleri

Şekil.6.2’de görülmektedir. PGMA numunesine ait yüzey morfolojisi incelendiğinde manyetiklik özelliği kazandırılan PGMAFe numunesine göre daha düz bir yapıda olduğu görülmektedir. Manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe numunesinin yüzey yapısının PGMA graft reçinesine kıyasla gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve yüzeyinde demir oksit kümeleşmelerinin olduğu görülmektedir. Gözenekli yüzey yapısı yüzey alanının arttıran bir faktördür. Bu gözenekler yüksek iç yüzey alana sahip olduklarından dolayı kütle transfer direncini düşürüp; metal iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırır. Bu da manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe numunesinin metal iyonlarına karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olacağını göstermektedir (Bayramoğlu ve Arıca, 2008).

6.1.2 XRD analizi

Analiz sonucunda polimer destekli üretilen manyetik nanopartikül yüklü numunelerin tamamen Fe_3O_4 (manyetit) yapısında olduğu görülmektedir (Şekil 6.3).

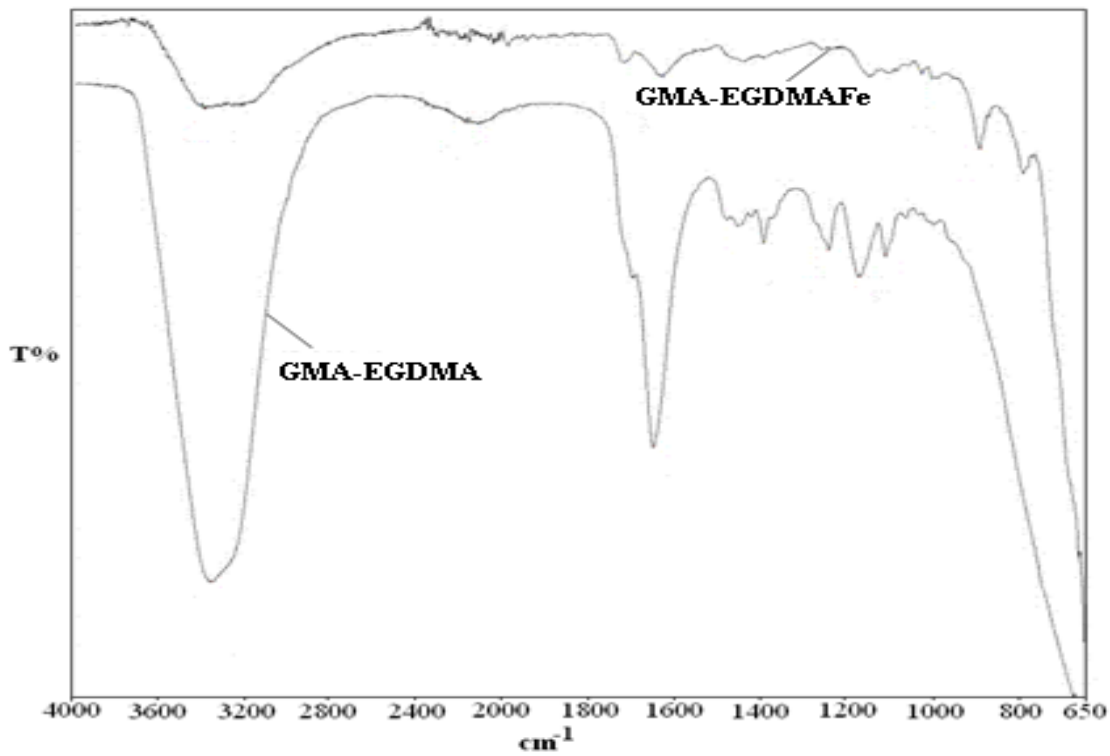


Şekil 6.3 GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerine ait XRD analizi

6.1.3 FT-IR spektroskopisi ölçümleri

Çalışma kapsamında üretilmiş tüm numunelerin FT-IR analizi sonucu elde edilen grafikler Şekil 6.4- 6.5’de verilmiştir. GMA-EGDMA numunesine ait FT-IR grafiği incelendiğinde (Şekil 6.4); 3400 cm^{-1} civarında görülen pik fenolik gruplardaki O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Nastosovic vd., 2004; Bayramoğlu vd., 2008; Li vd., 2008; Anirudhan vd., 2009; Shen vd., 2009). 1648 cm^{-1} ’de gözlenen şiddetli pik C=C gerilmesine ait bir piki göstermektedir (Çakar, 2006).

GMA-EGDMAFe numunesine ait FT-IR grafiği incelendiğinde (Şekil 6.4); 3400 cm^{-1} civarında görülen pik O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Nastosovic vd., 2004; Bayramoğlu vd., 2008; Li vd., 2008; Anirudhan vd., 2009; Shen vd., 2009). Yaklaşık 890 cm^{-1} civarındaki pikler ise $\alpha\text{-FeOOH}$ ’i göstermektedir (Zic vd., 2007). Ayrıca yapıya bağlı nemin de bu dalga sayıları etrafında geçirgenliği etkileyebileceği düşünülmektedir.

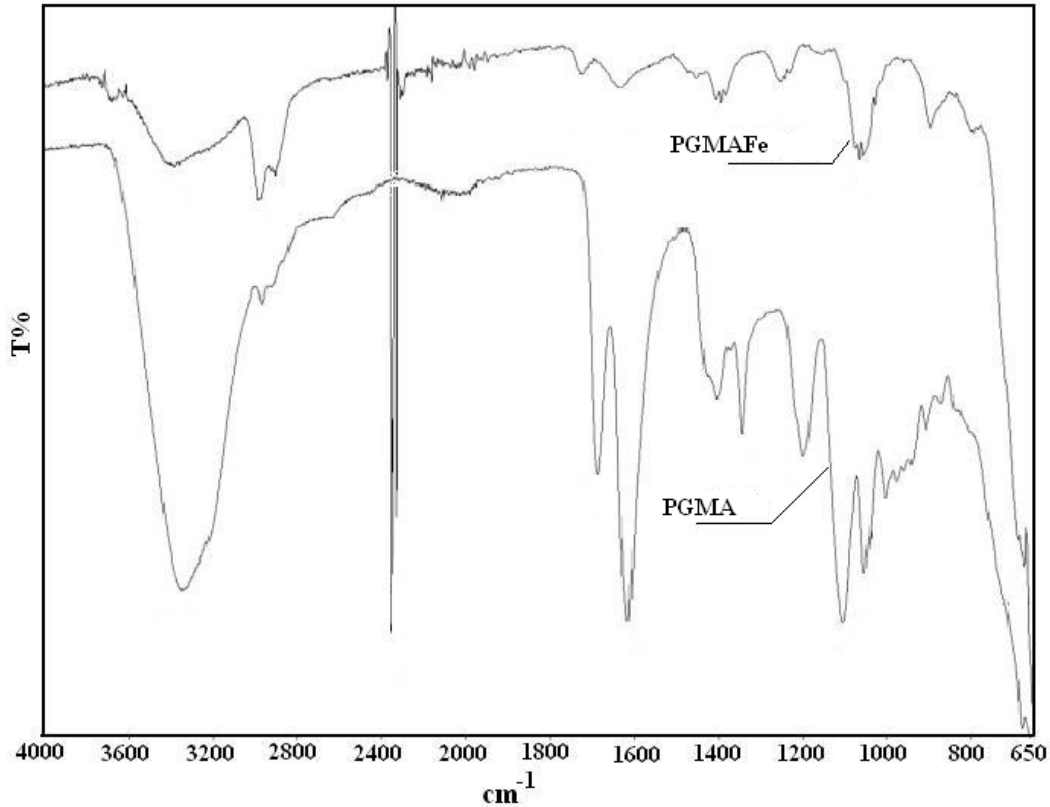


Şekil 6.4 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerine ait FT-IR grafiği

PGMA numunesine ait FT-IR grafiği incelendiğinde (Şekil 6.5); 3400 cm^{-1} civarında görülen pik fenolik gruplardaki O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Nastosovic vd., 2004; Bayramoğlu vd., 2008; Li vd., 2008; Anirudhan vd., 2009; Shen vd., 2009). Yaklaşık 2900 cm^{-1} dalga sayısı civarında görülen küçük pikler -CH_2 grubundan kaynaklanan C-H gerilimini

gösterirken, 1251 cm^{-1} 'de görülen pik epoksilerin simetrik halka gerilmesine ait özel bir piktir (Nastosovic vd., 2004; Çakar, 2006; Anirudhan vd., 2009). 1720 cm^{-1} 'de görülen pik $\text{C}=\text{O}$ pikini göstermektedir (Çakar, 2006) ve Cu(I) -bipridin yöntemi ile bulunan $3,7\text{ mmol.g}^{-1}$ oranındaki epoksi içeriği yapıya poliglisidil metakrilatın aşılandığını göstermektedir. Hazırlanan dietil amin ile halka açılmasıyla tersiyer amin grupları içeren bir yapıya dönüşmüştür.

PGMAFe numunesine ait FT-IR grafiği incelendiğinde (Şekil 6.5); 3400 cm^{-1} civarında görülen pik O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Nastosovic vd., 2004; Bayramoğlu vd., 2008; Li vd., 2008; Anirudhan vd., 2009; Shen vd., 2009). Yaklaşık 2900 cm^{-1} dalga sayısı civarında görülen küçük pikler $-\text{CH}_2$ grubundan kaynaklanan C-H gerilimini gösterirken, 1252 cm^{-1} 'de görülen pik epoksilerin simetrik halka gerilmesine ait özel bir piktir (Nastosovic vd., 2004; Çakar, 2006; Anirudhan vd., 2009). 1728 cm^{-1} 'de görülen pik $\text{C}=\text{O}$ pikini göstermektedir (Çakar 2006). 673 cm^{-1} 'de görülen pik ise Fe_3O_4 karakteristik pikini göstermektedir (Bayramoğlu vd., 2008; Shen vd., 2009).

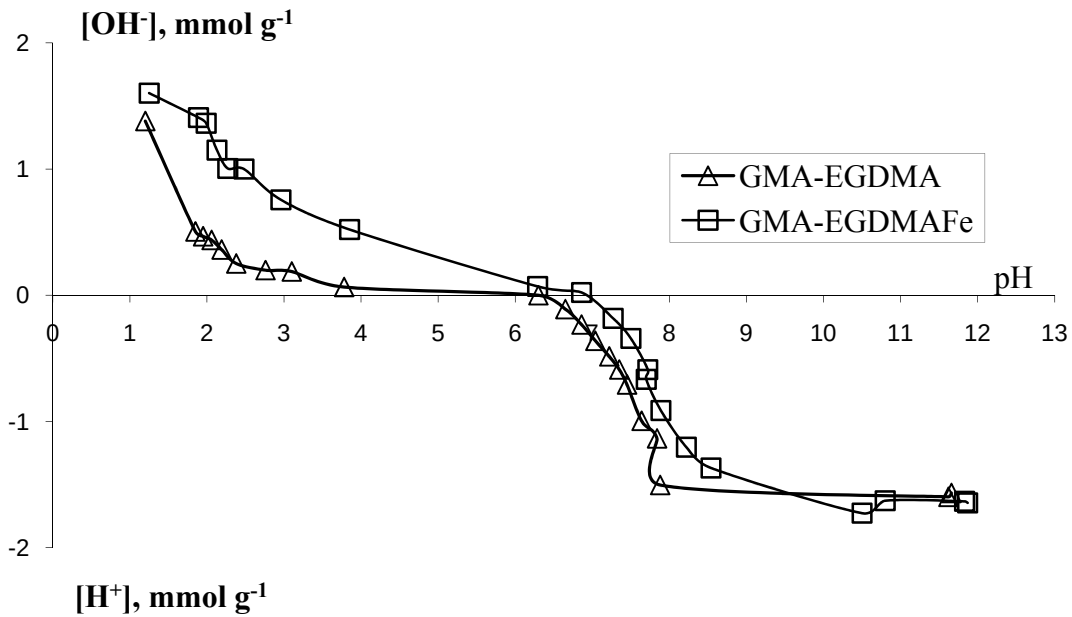


Şekil 6.5 PGMA ve PGMAFe numunelerine ait FT-IR grafiği

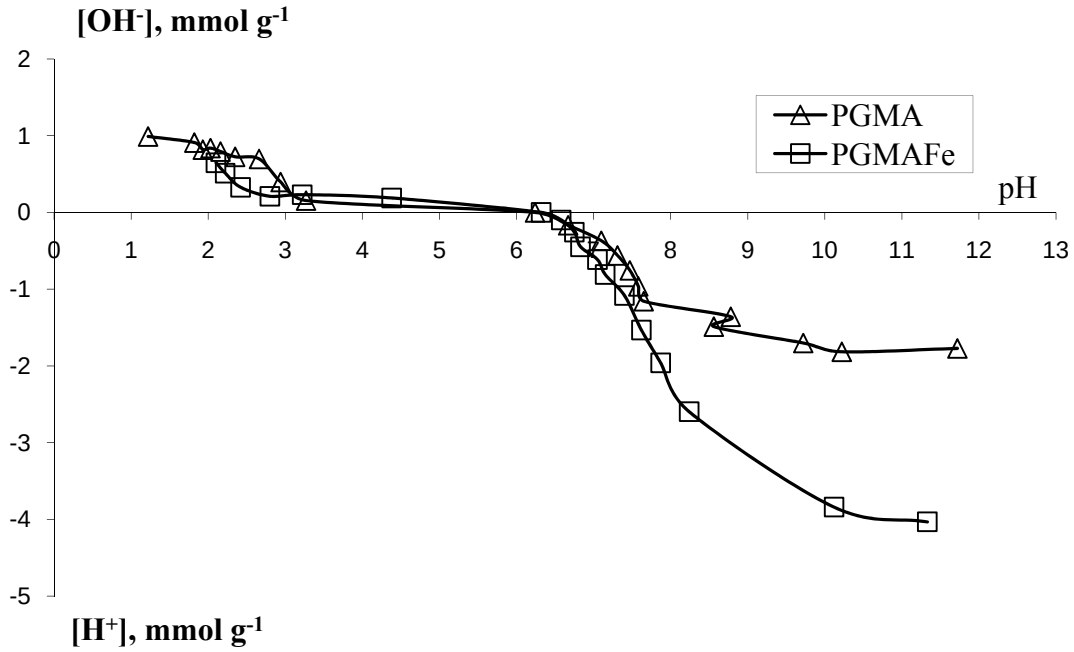
6.1.4 pH titrasyon

Elde edilen numunelere ait proton bağlama eğrileri Şekil 6.6 ve 6.7’de verilmiştir. Proton bağlama eğrisinin absisi kestiği noktada karbon taneciklerinin yüzeyi nötr durumdadır ve bu noktadaki pH değeri “sıfır yük noktası” (point of zero charge, PZC) olarak isimlendirilir. Tanecik yüzeyi $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ olduğunda pozitif, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ olduğunda ise negatiftir.

Şekil 6.6 incelendiğinde; GMA-EGDMA numunesinin sıfır yük noktası 6,3 iken, GMA-EGDMAFe numunesinin ise 6,86’dır. Dolayısıyla numunelerin yüzeyleri bu pH değerlerine kadar protonlanmış yani pozitif yüklüdür ve anyonlara karşı çekiciliği fazladır. Sıfır yük noktasının üzerindeki pH’larda ise yapıdaki asidik yüzey gruplarının iyonlaşması nedeniyle yüzey negatif yüklenir ve katyonlara karşı çekicilik kazanır. Deneylerde çalışılan pH’larda (2, 4, 6, 8 ve 10) Krom (VI) HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} halinde bulunduğundan giderimin en iyi yapılacağı değerin GMA-EGDMA adsorbanı için $\text{pH} < 6,3$ ve GMA-EGDMAFe adsorbanı için ise $\text{pH} < 6,86$ ’da gerçekleşmesi beklenmiştir.



Şekil 6.6 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin proton bağlama eğrileri

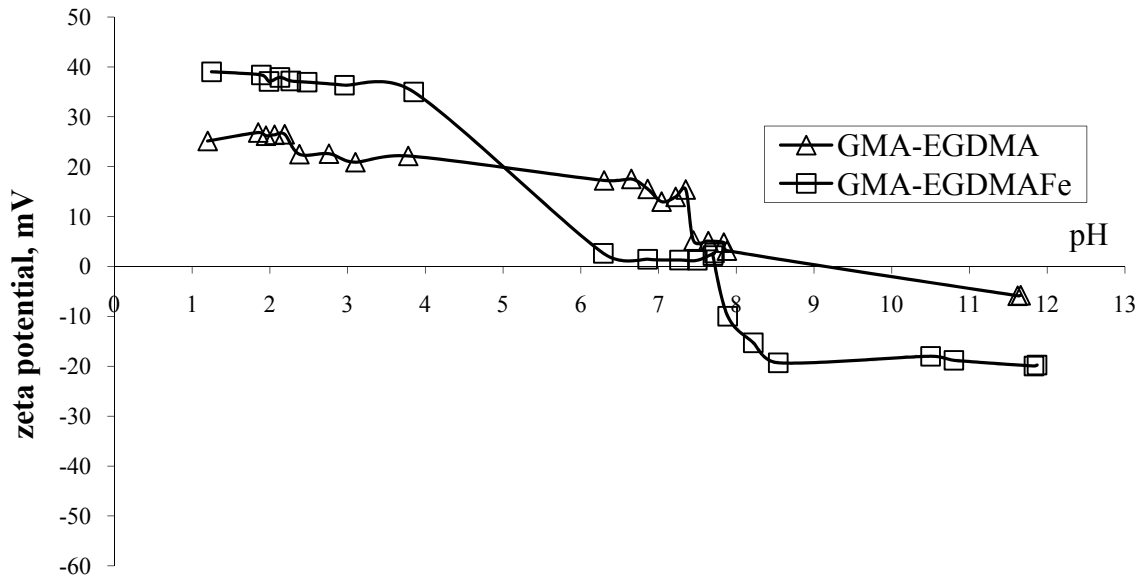


Şekil 6.7 PGMA ve PGMAFe numunelerinin proton bağlama eğrileri

Şekil 6.7 incelendiğinde; PGMA numunesinin sıfır yük noktası 6,24 iken, PGMAFe numunesinin ise 6,32'dir. Dolayısıyla numunelerin yüzeyleri bu pH değerlerine kadar protonlanmış yani pozitif yüklüdür ve anyonlara karşı çekiciliği fazladır. Sıfır yük noktasının üzerindeki pH'larda ise yapıdaki asidik yüzey gruplarının iyonlaşması nedeniyle yüzey negatif yüklenir ve katyonlara karşı çekicilik kazanır. Deneylerde çalışılan pH'larda (2, 4, 6, 8 ve 10) Krom (VI) HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} halinde bulunduğundan giderimin en iyi yapılacağı değerin PGMA adsorbanı için $\text{pH} < 6,24$ ve PGMA-Fe adsorbanı için ise $\text{pH} < 6,32$ 'da gerçekleşmesi beklenmiştir.

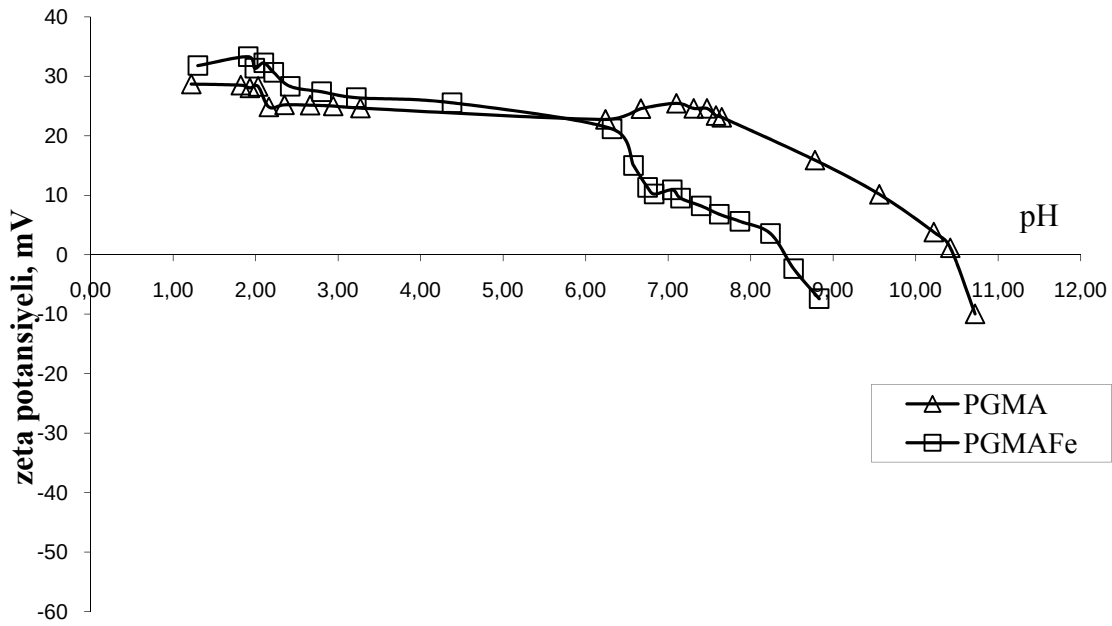
6.1.5 Zeta potansiyeli

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



Şekil 6.8 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin zeta potansiyel grafikleri

GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerine ait zeta potansiyeli grafikleri Şekil 6.8’de verilmiştir. Artan pH değeriyle zeta potansiyelinin pozitif değerlerden negatif değerlere doğru azaldığı görülmektedir. GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerine ait izoelektrik nokta değerleri sırasıyla 9 ve 7,8 olarak saptanmıştır. Sıfır yük noktası ile izoelektrik değerleri arasındaki fark ($pH_{PZC}-pH_{IEP}$), GMA-EGDMA numunesinde biraz fazla iken, GMA-EGDMAFe numunesinde daha azdır. Bu fark GMA-EGDMA numunesinin yüzey yük dağılımının homojen olmadığını göstermektedir.



Şekil 6.9 PGMA ve PGMAFe numunelerinin zeta potansiyel grafikleri

PGMA ve PGMAFe numunelerine ait zeta potansiyeli grafikleri Şekil 6.9'da verilmiştir. Her iki adsorbana ait eğriler incelendiğinde artan pH ile birlikte zeta potansiyellerinde düşme görülmektedir. Elde edilen izoelektrik nokta değerleri PGMA ve PGMAFe numuneleri için sırasıyla 10,42 ve 8,52 olarak bulunmuştur. Sıfır yük noktası ile izoelektrik değerleri arasındaki fark ($pH_{PZC} - pH_{IEP}$), PGMA numunesinde daha yüksek iken, PGMAFe numunesinde daha azdır. Aradaki bu fark PGMA numunesinin yüzey yük dağılımının homojen olmadığını göstermektedir.

GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerinin sıfır yük noktası ile izoelektrik değerleri arasındaki farklarının daha az olması her iki manyetik yüklü adsorbana ait yük dağılımlarının homojen olduğunu göstermektedir.

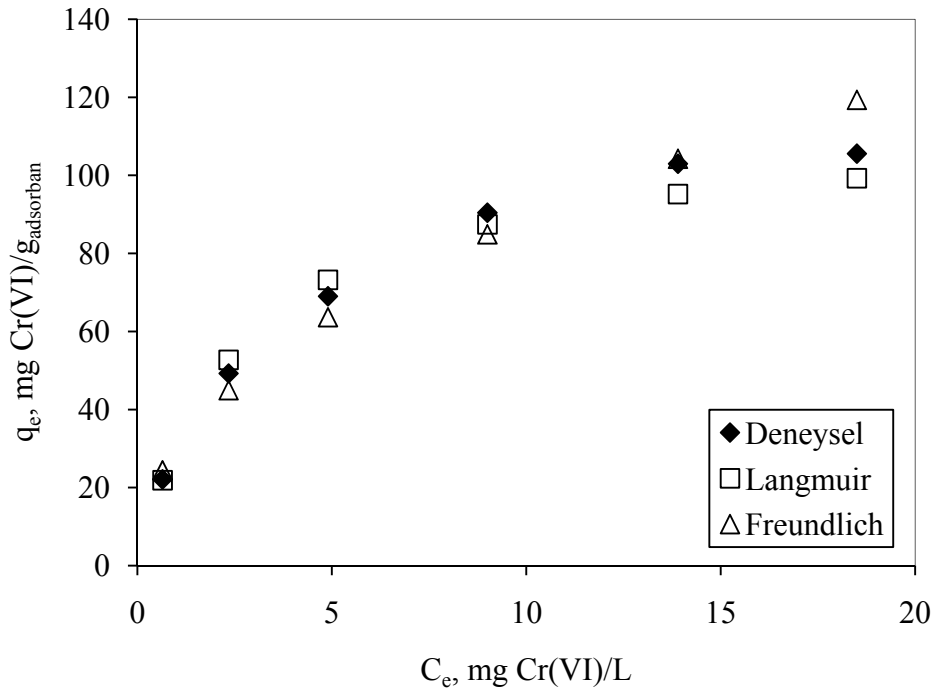
6.2 Kesikli Yöntemle Krom (VI) Sorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle üretilen GMA-EGDMA ve PGMA ile bunların manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numuneleriyle yapılan Krom (VI) sorpsiyonu pH 2, 4, 6, 8 ve 10'da incelenmiştir. Deney sonuçları üretimi yapılan kopolimerler ile bunların manyetik nanopartikül yüklü numuneleri ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 6.10-6.29'da verilmiştir.

6.2.1 Krom (VI) sorpsiyonuna pH'ın etkisi

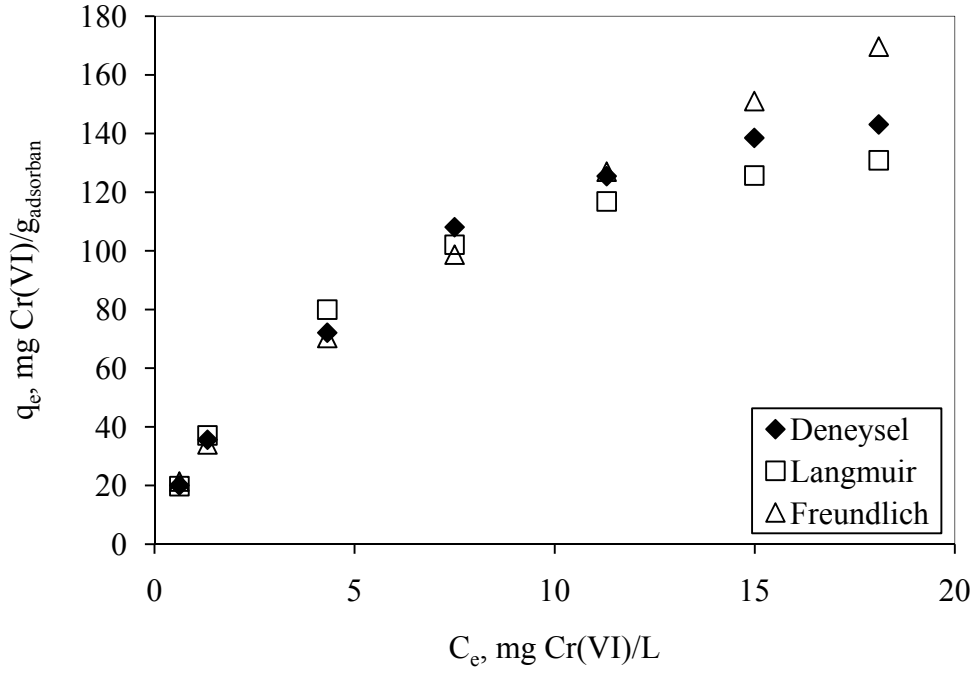
6.2.1.1 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 2'deki sorpsiyonu

GMA-EGDMA kopolimeri ile manyetik özellik kazandırılmış GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 2'de gerçekleştirilen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 6.10-6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.10 GMA-EGDMA numunesine ait pH 2'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

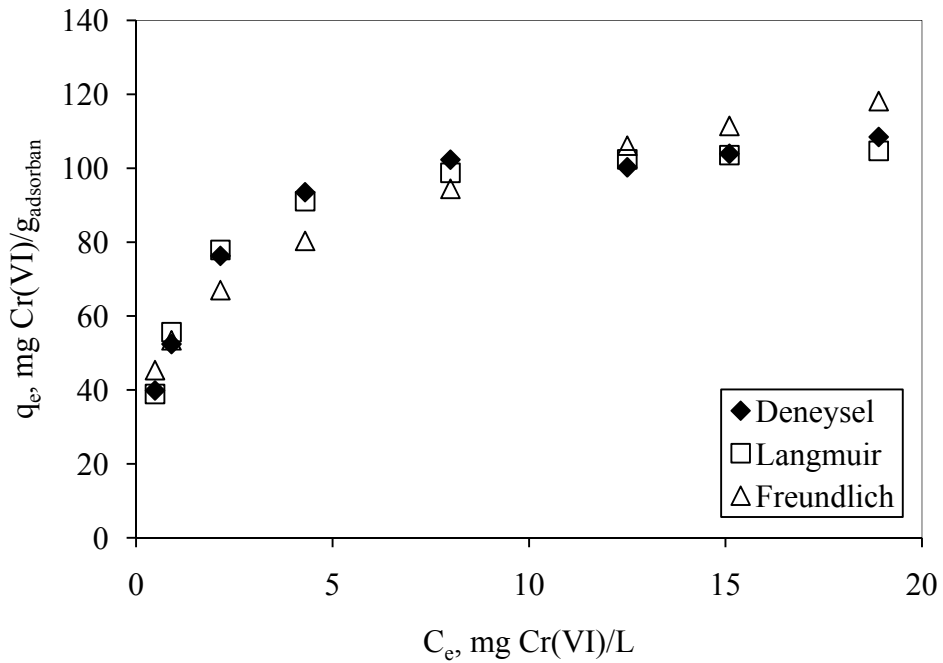
Şekil 6.10 ve 6.11'de görüldüğü gibi GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, numunelerinin pH 2'deki en yüksek Krom (VI) tutma kapasiteleri sırasıyla 105,556 ve 143,117 mg.g^{-1} 'dir. Manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunesine ait Krom (VI) tutma kapasitesinin pH 2'de GMA-EGDMA numunesine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. GMA-EGDMAFe numunesi yüzeyindeki -FeOH yüzey gruplarıyla metal iyonu arasında kompleks oluşturması ve GMA-EGDMA numunesine oranla daha fazla yüzeyinde gözenek hacmine sahip olması metal sorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olmasını açıklamaktadır.



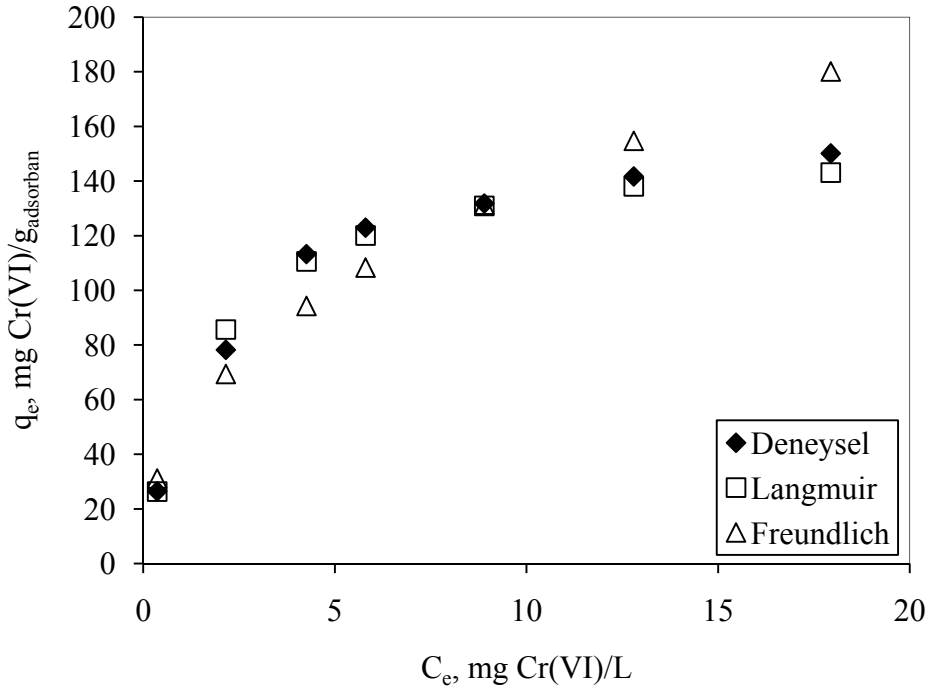
Şekil 6.11 GMA-EGDMAFe numunesine ait pH 2'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

6.2.1.2 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 4'deki sorpsiyonu

Şekil 6.12-6.13'de GMA-EGDMA kopolimeri ile manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 4'de yürütülen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi görülmektedir.



Şekil 6.12 GMA-EGDMA numunesine ait pH 4'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.13 GMA-EGDMAFe numunesine ait pH 4'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

GMA-EGDMA kopolimeri ve manyetik özellik kazandırılmış GMA-EGDMAFe numunesinin pH 4'de en yüksek Krom (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 108,468 ve 150,104 mg.g^{-1} 'dir (Şekil 6.12-6.13). pH 2 ile pH 4'de gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi birlikte incelendiğinde artan pH ile birlikte GMA-EGDMA numunesinin sorpsiyon kapasitesinde yaklaşık %2,7, manyetik özellik kazandırılmış GMA-EGDMAFe numunesinin sorpsiyon kapasitesinde ise %4,7'lik bir artış gözlenmiştir.

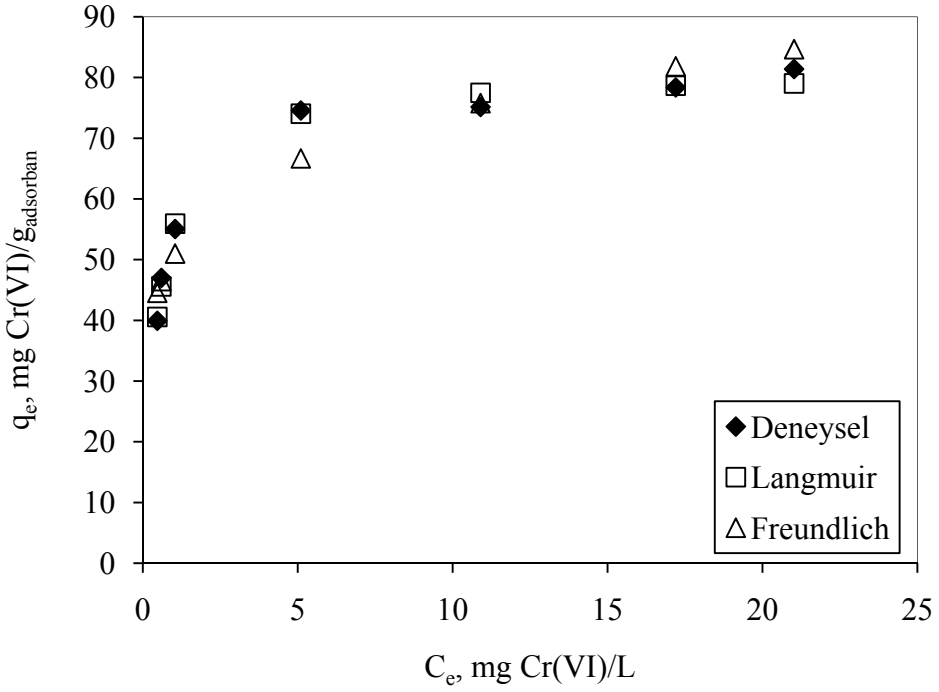
Shen ve arkadaşları (2009) manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri ile yaptıkları Krom (VI) gideriminde maksimum adsorpsiyon kapasitesini pH 4'de 35,46 mg.g^{-1} olarak bildirmişlerdir.

6.2.1.3 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 6'daki sorpsiyonu

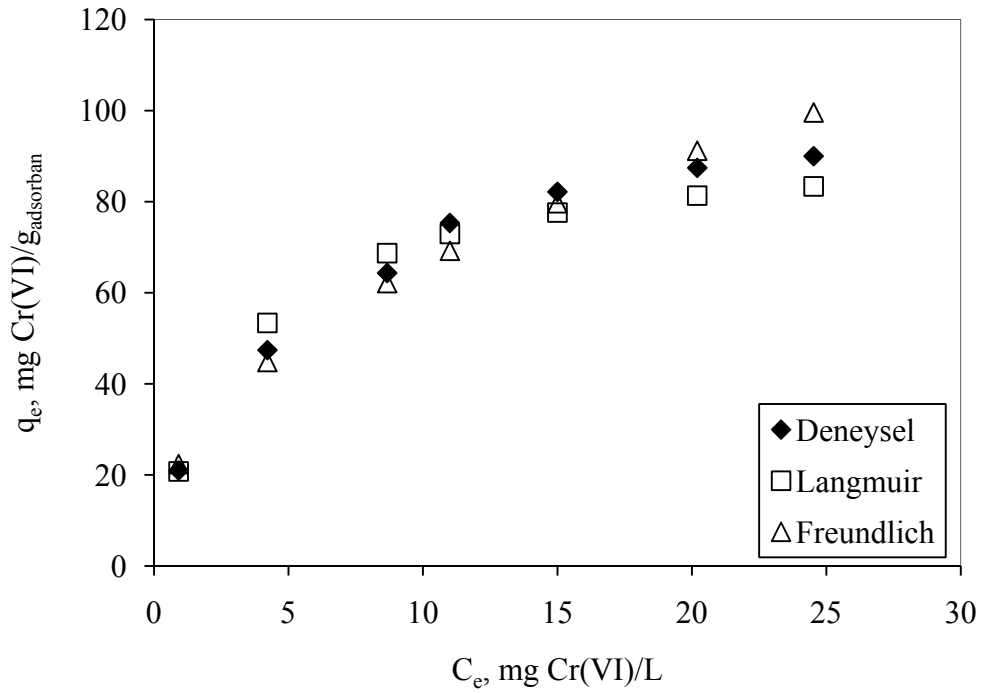
GMA-EGDMA kopolimeri ile manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 6'da yürütülen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 6-14-6.15'de verilmiştir.

Şekil 6.14 -6.15'de görüldüğü gibi GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe, numunelerinin pH 6'da en yüksek Krom (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 81,397 ve 90 mg.g^{-1} 'dir. Bu değerler pH 4'deki tutma kapasiteleri ile karşılaştırıldığında pH 6'da numunelerin kapasitelerinde bir düşme gözlenmektedir. Tüm numunelerin proton bağlama eğrilerine bakıldığında (Şekil 6.6-6.7) pH 6'ya kadar yüzey yüklerinin pozitif olduğu görülmektedir. Krom (VI) pH 2, 4 ve 6'da HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} formlarında bulunduğundan, giderimin en iyi

yapıldığı değerler adsorbanların yüzey yüklerinin pozitif olduğu değerlerdir. Kromat anyonları, pozitif yüklü bölgelere güçlü bir şekilde bağlanabilme özelliğine sahiptirler (Shen vd., 2009).



Şekil 6.14 GMA-EGDMA numunesine ait pH 6'daki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

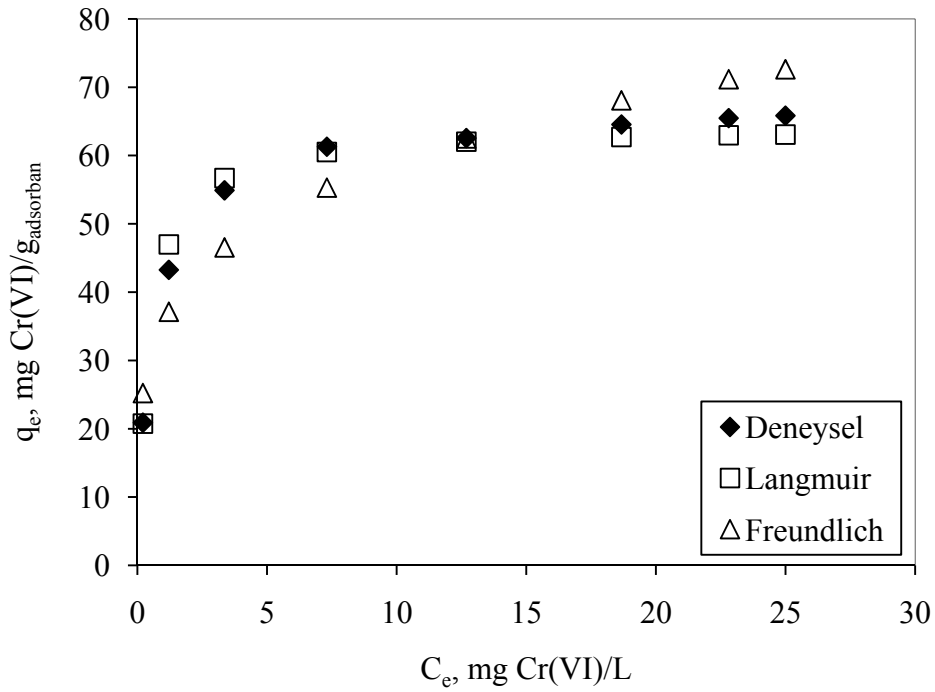


Şekil 6.15 GMA-EGDMAFe numunesine ait pH 6'daki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

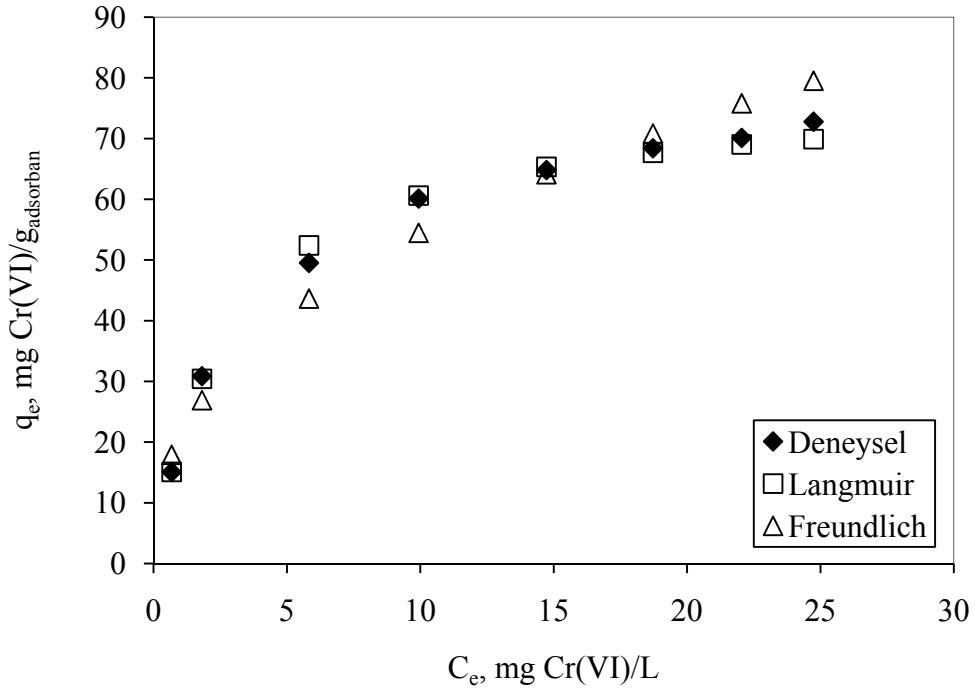
Ortam pH'nın düşürülmesi, hidrojen iyonları adsorpsiyonu nedeni ile adsorbanın net yüzey yükünü pozitif yapmaktadır. Krom (VI) iyonlarının anyonik özellik göstermeleri, düşük pH'larda giderim veriminin artmasına neden olmaktadır. Numunelerin yüzey yüklerinin pH 6'ya kadar pozitif olması pH 2, 4 ve 6'daki Krom (VI) tutma kapasitelerinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

6.2.1.4 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 8'deki sorpsiyonu

Şekil 6.16-6.17'de GMA-EGDMA kopolimeri ile manyetik özellik kazandırılmış GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 8'de yürütülen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi görülmektedir.



Şekil 6.16 GMA-EGDMA numunesine ait pH 8'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi



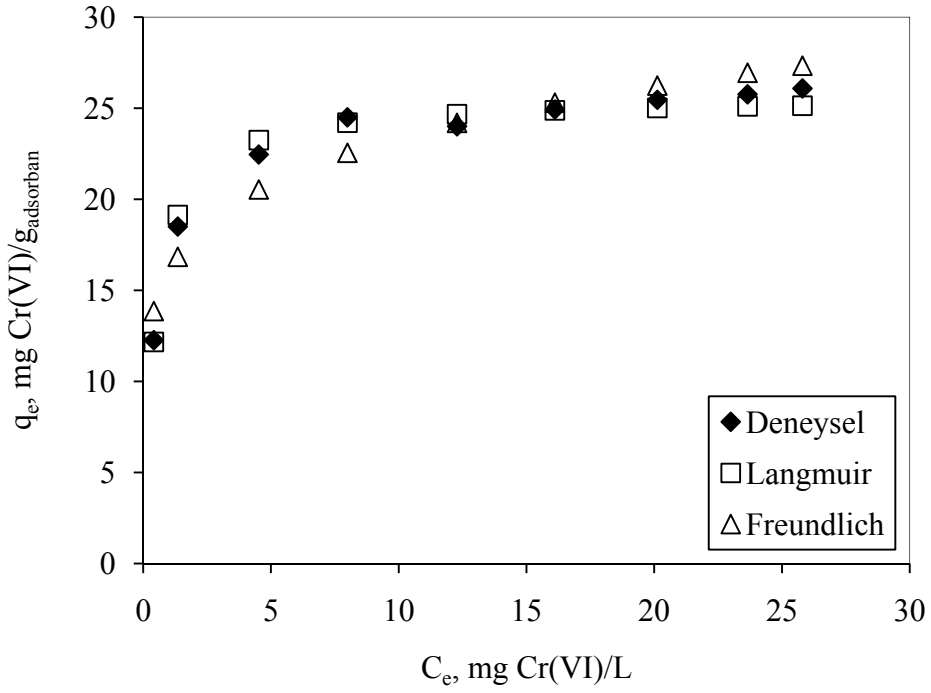
Şekil 6.17 GMA-EGDMAFe numunesine ait pH 8'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

Şekil 6.16-6.17'de görüldüğü gibi GMA-EGDMA kopolimeri ve manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunesi pH 8'de en yüksek Krom (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 66 ve 72 mg.g^{-1} 'dir. İki adsorbana ait Krom (VI) tutma kapasitelerinin düştüğü görülmektedir. Yüksek pH değerlerinde adsorbanın yüzeyinin hidroksil iyonları ile kaplanması sonucunda net yüzey yükü negatife dönüşmektedir. Bu durum ise anyonik özellik gösteren Krom (VI) iyonlarının giderim verimini düşürmektedir.

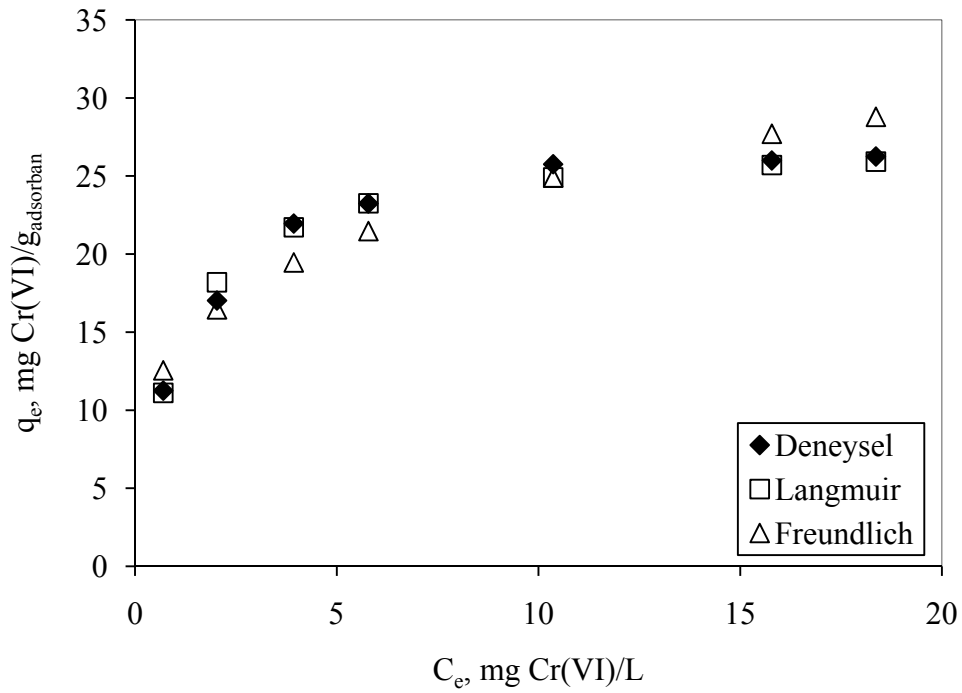
Baran ve ark., (2006) adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden birinin ortamın pH değeri olduğunu bildirmişlerdir ve çeşitli adsorbanlarla gerçekleştirdikleri sulu çözeltilerden Krom (VI) giderim çalışmalarında düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyinin hidrojen iyonları ile kaplanması, Krom (VI)'nın adsorbanın bağlanma bölgelerine ilgisini arttırdığını, pH arttırıldığında ise adsorbanın toplam yüzey yükü negatife döndüğünden Krom (VI) adsorpsiyonunun azaldığını belirtmişlerdir.

6.2.1.5 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 10'daki sorpsiyonu

Şekil 6.18-6.19'da GMA-EGDMA kopolimeri ile manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 10'da yürütülen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi görülmektedir.



Şekil 6.18 GMA-EGDMA numunesine ait pH 10'daki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi



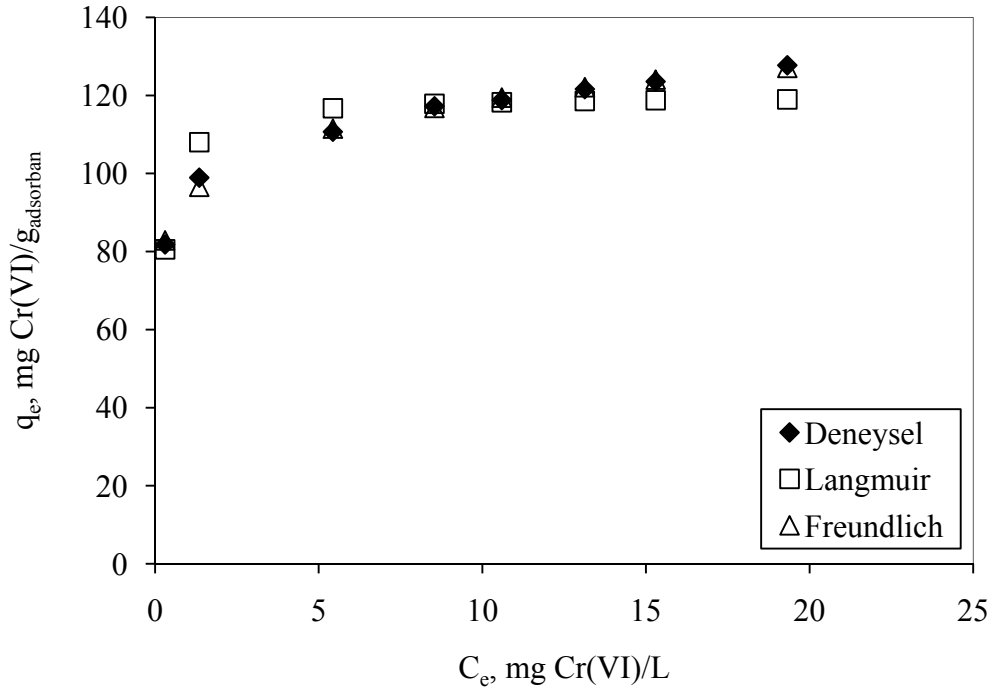
Şekil 6.19 GMA-EGDMAFe numunesine ait pH 10'daki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

Şekil 6.18-6.19'da görüldüğü gibi GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin pH 10'da en yüksek Krom (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 26,089 ve 26,250 mg.g^{-1} 'dir. pH 8 ve pH 10'daki adsorpsiyon izotermi beraber incelendiğinde her iki pH değerindeki adsorbanların Krom (VI) tutma kapasitelerinde oldukça yüksek bir düşüş görülmektedir.

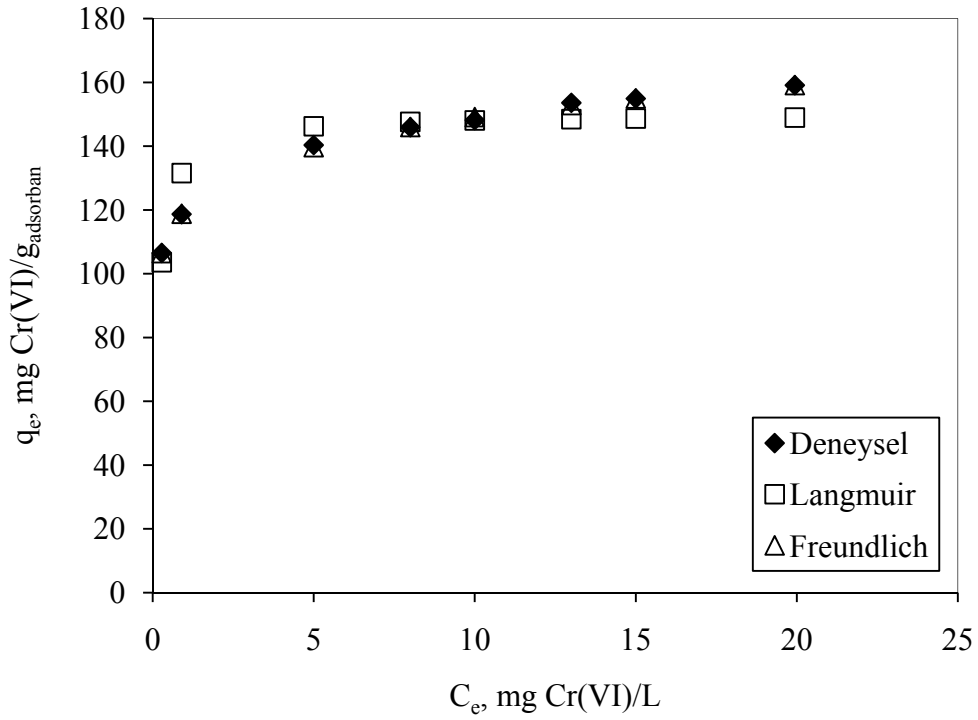
Numunelere ait proton bağlama eğrilerinden pH 6'dan sonra yüzeylerindeki grupların iyonlaştığı bilinmektedir (Şekil 6.6). Dolayısıyla negatif yüklü yüzey grupları ile aynı yüke sahip kromat iyonları elektrostatik olarak birbirlerini iterler. Yüksek pH'da kromat anyonlarıyla rekabet edebilecek OH^- iyonu konsantrasyonunun fazla olması da Krom (VI) kapasitesinde düşüşe neden olabilir. Bu durumdan dolayı Shi ve arkadaşları (2009) Krom (VI) sorpsiyonunda pH 'ın 1-5 aralığında olması gerektiğini savunmaktadırlar. Göde ve Pehlivan (2005) ise en ideal pH değerlerinin 2-6 aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

6.2.1.6 PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 2'deki sorpsiyonu

PGMA graft reçinesi ile manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe numunesinin pH 2'de gerçekleştirilen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 6.20-6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.20 PGMA numunesine ait pH 2'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.21 PGMAFe numunesine ait pH 2’deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

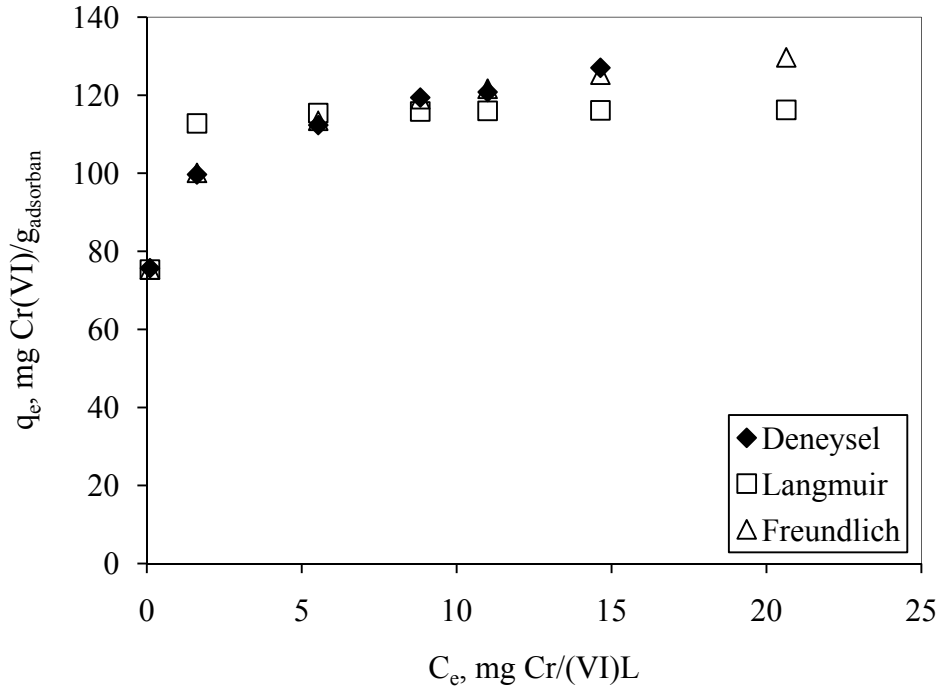
PGMA graft reçinesi ve manyetik nanopartikül yüklü PGMA-EGDMAFe numunesinin pH 2’deki en yüksek Krom (VI) tutma kapasiteleri sırasıyla 127,45 ve 159,103 mg.g^{-1} ’dır (Şekil 6.20-6.21).

Bayramoğlu ve Arıca (2008) süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle elde ettikleri akrilik bazlı manyetik tanecikleri polietilen ile kaplamışlardır. Elde ettikleri manyetik adsorban ile en yüksek Krom (VI) gideriminin pH 2’de $137,7 \text{ mg.g}^{-1}$ olduğunu belirtmişlerdir.

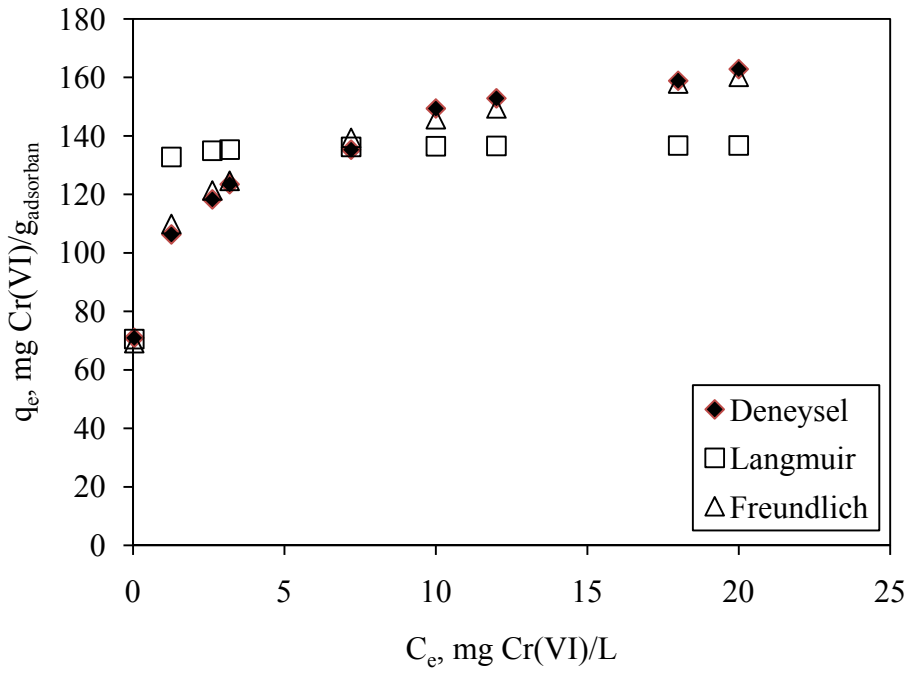
6.2.1.7 PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 4’deki sorpsiyonu

PGMA kopolimeri ile manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe numunelerinin pH 4’de gerçekleştirilen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 6.22-6.23’de verilmiştir.

PGMA kopolimeri ve manyetik özellik kazandırılmış PGMAFe numunesi pH 4’de en yüksek Krom (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 132,5 ve 162,86 mg.g^{-1} ’dır (Şekil 6.22-6.23). Şekil 6.20-6.21 ve Şekil 6.22-6.23 beraber incelendiğinde artan pH ile birlikte tüm numunelerin sorpsiyon kapasitelerinde bir artma olduğu ve değerlerin birbirine yakın oldukları görülmektedir.



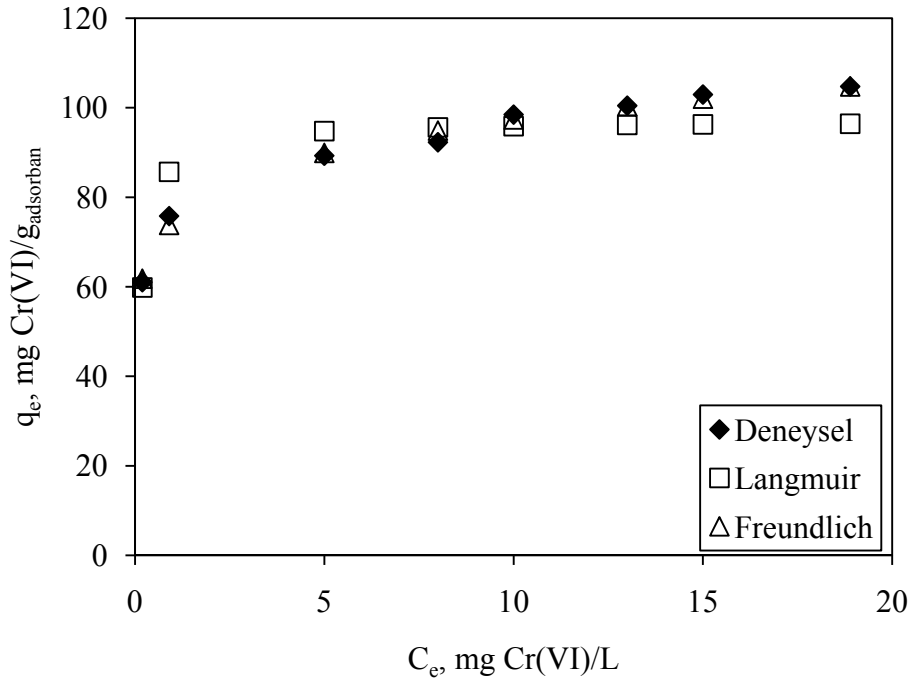
Şekil 6.22 PGMA-EGDMA numunesine ait pH 4'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermeleri



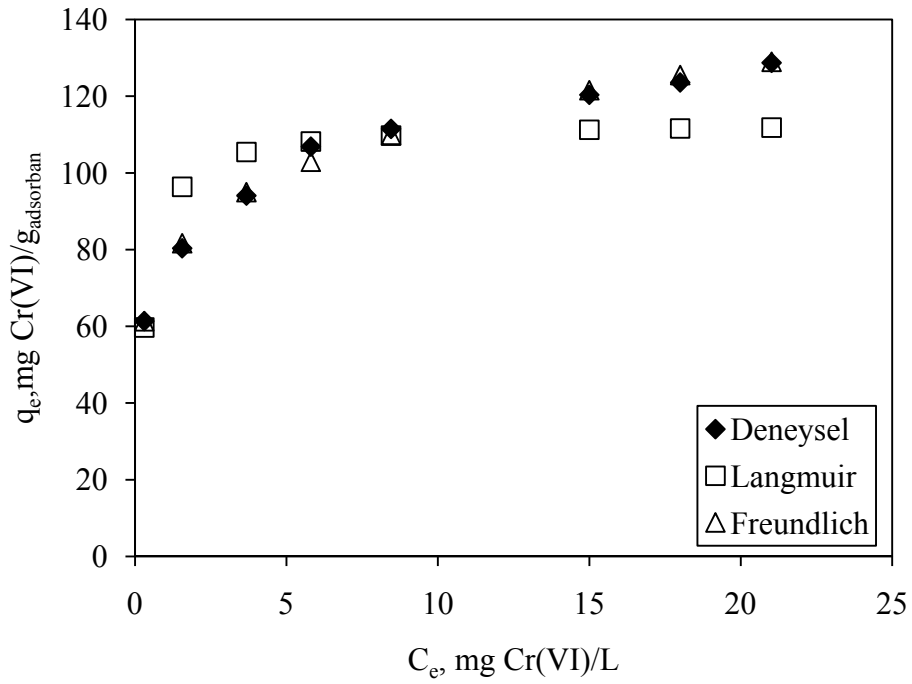
Şekil 6.23 PGMAFe numunesine ait pH 4'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermeleri

6.2.1.8 PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 6'daki sorpsiyonu

PGMA kopolimeri ile manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe numunelerinin pH 6'da gerçekleştirilen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermeleri Şekil 6.24-6.25'de verilmiştir.



Şekil 6.24 PGMA-EGDMA numunesine ait pH 6'daki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi



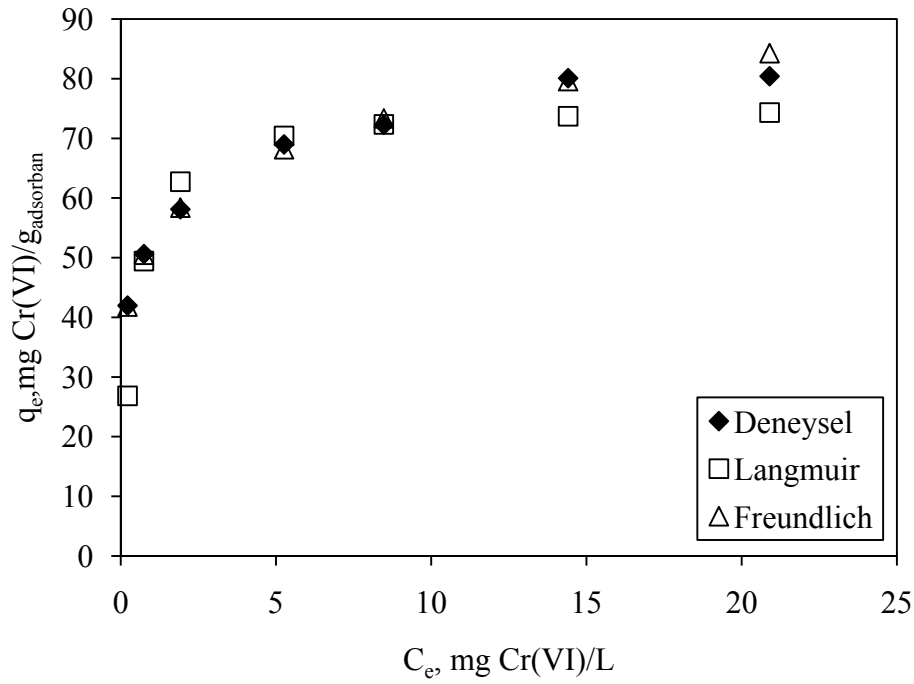
Şekil 6.25 PGMAFe numunesine ait pH 6'daki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

Şekil 6.24 ve Şekil 6.25'de görüldüğü gibi PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 6'da en yüksek Krom (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 104,76 ve 128,72 mg.g^{-1} 'dir. Bu değerler pH 4'deki tutma kapasiteleri ile karşılaştırıldığında pH 6'da kapasitelerde PGMA için %20, PGMAFe için ise %21'lik bir düşme olduğu belirlenmiştir. Numunelerin proton bağlama eğrileri incelendiğinde (Şekil 6.7) pH 6'ya kadar yüzey yüklerinin pozitif olduğu gözlenmiştir

ve bu nedenle pH 2, 4 ve 6'daki Krom (VI) tutma kapasitelerinin yüksek olduğu saptanmıştır. Literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda en iyi Krom (VI) giderimin pH 2-6 arasında olduğu belirtilmiştir (Shi vd., 2009; Göde vd., 2005).

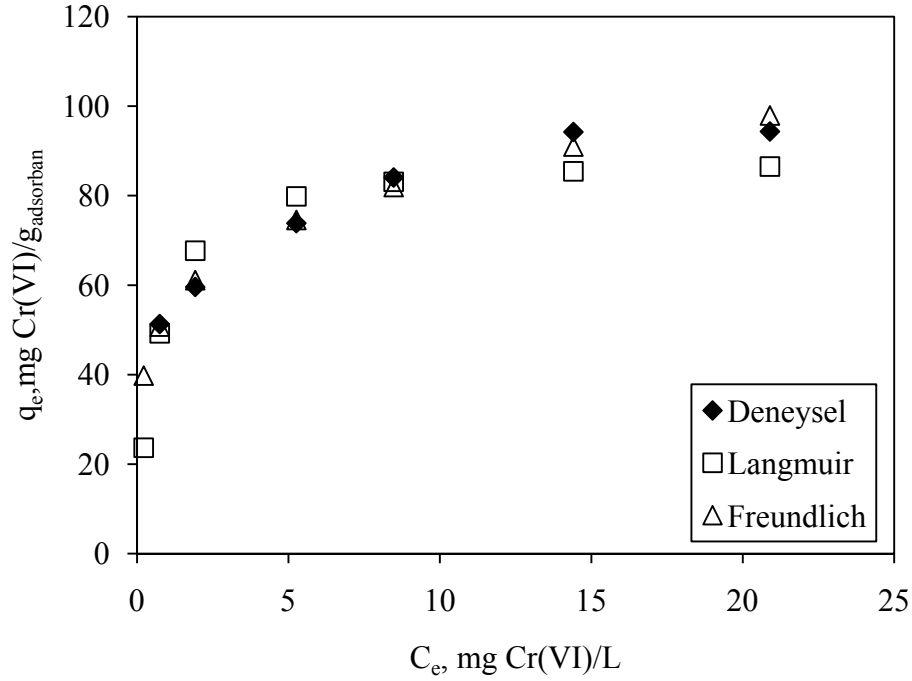
6.2.1.9 PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 8'deki sorpsiyonu

PGMA kopolimeri ile manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe numunelerinin pH 8'de gerçekleştirilen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 6.26-6.27'de verilmiştir.



Şekil 6.26 PGMA numunesine ait pH 8'deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 8'de en yüksek Krom (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 80,42 ve 94,35 mg.g^{-1} 'dir (Şekil 6.26-6.27). Adsorbanlara ait Krom (VI) tutma kapasitelerinin düştüğü görülmektedir. Yüksek pH değerlerinde adsorbanın yüzeyinin hidroksil iyonları ile kaplanması sonucunda net yüzey yükü negatife dönüşmektedir. Bu durum ise anyonik özellik gösteren Krom (VI) iyonlarının giderim verimini düşürmektedir.

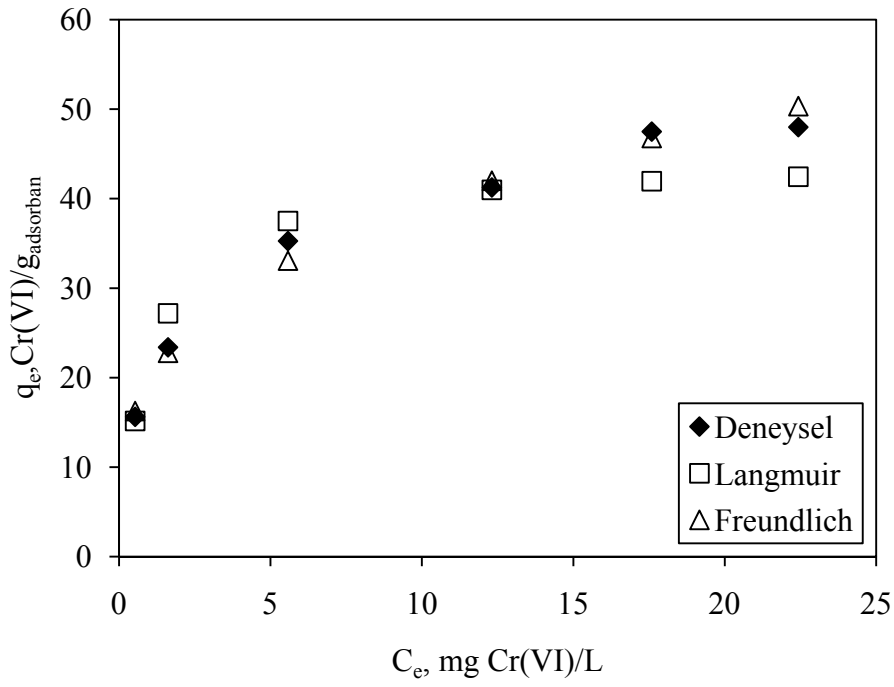


Şekil 6.27 PGMAFe numunesine ait pH 8’deki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

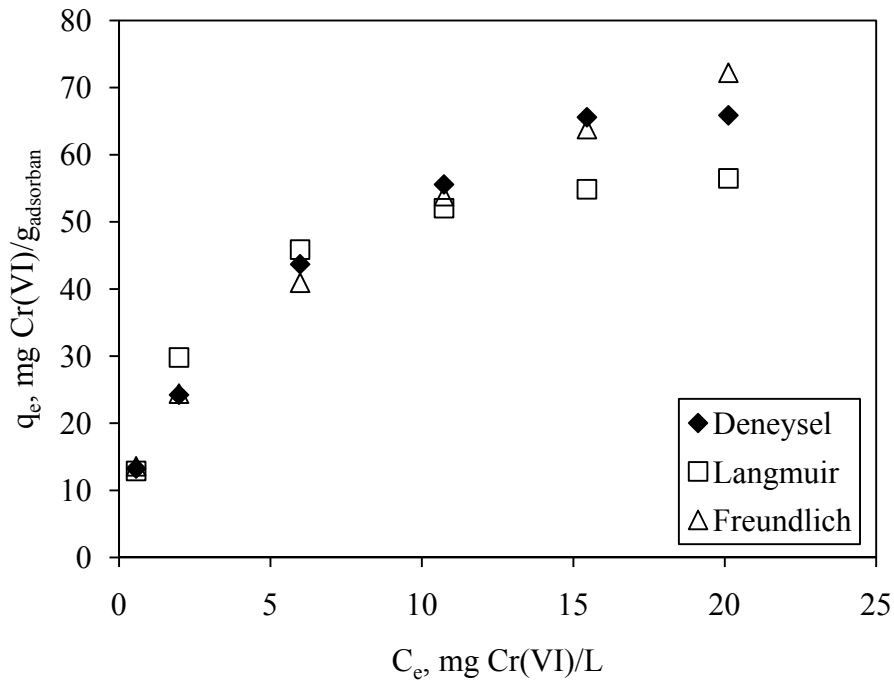
6.2.1.10 PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 10’deki sorpsiyonu

PGMA kopolimeri ile manyetik nanopartikül yüklü PGMA-Fe numunelerinin pH 10’da gerçekleştirilen Krom (VI) sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 6.28-6.29’da verilmiştir.

PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH 10’da en yüksek Krom (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 48 ve 65 mg.g^{-1} ’dir. Şekil 6.26-6.27 ve 6.28-6.29 beraber incelendiğinde her iki pH değerindeki adsorbanların Krom (VI) tutma kapasitelerinde oldukça yüksek bir düşüş görülmektedir. pH 8 ve 10’da Krom (VI)’nın eksi iki yüklü kromat anyonu (CrO_4^{2-}) formunda çözeltide bulunması sorpsiyon kapasitesinin düşmesinin nedeni olabilir; hidrojen kromatın yüzeye tutunması için bir tek aktif merkez yeterliyken, eksi iki yüklü kromat anyonu için iki aktif merkezin gerekli olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.28 PGMA-EGDMA numunesine ait pH 10'daki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.29 PGMAFe numunesine ait pH 10'daki Krom (VI) adsorpsiyon izotermi

Çalışılan tüm numunelerin Krom (VI) tutma kapasitelerinin pH 2,4 ve 6'da yüksek olduğu, özellikle pH 4'den sonra artan pH değerleriyle numunelerin kapasitelerinde düşme olduğu gözlenmiştir. İncelenen çalışma koşullarında her dört adsorban (GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, PGMA, PGMAFe) için de, en iyi sorpsiyon kapasitesi pH 4'de elde edilmiştir.

Polimer destekli manyetik nanopartikül yüklü adsorbanlar ile manyetik olmayan polimer destekli adsorbanlara oranla daha yüksek sorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşılmıştır. Manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerinin, yüzeyindeki -FeOH yüzey gruplarıyla metal iyonları arasında kompleks oluşturmaları ve non-manyetik adsorbanlara oranla daha fazla yüzeylerinde gözenek hacmine sahip olması metal sorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olmasına neden olabilir.

6.2.1.11 Deneysel sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, PGMA ve PGMAFe numuneleri ile Krom (VI) sorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri uygunluğu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri sırasıyla Çizelge 6.1-6.5’de verilmiştir. Çizelgelerde gösterilen b, adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti; Q, adsorban yüzeyinin tek tabaka halinde tamamen kaplanması durumunda, birim adsorban kütlesi başına tutulan adsorbat miktarını; n, (adsorpsiyon şiddetini) adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini ve K_F , adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini belirtir. Sorpsiyonun hangi tip izoterm uyup uymadığı ise korelasyon katsayısı (R)² değerlerine bakılarak incelenmiştir.

Çizelge 6.1 GMA-EGDMA ile Krom (VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich sabitleri

C ₀ , mg/L	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
		Q, mg/g	b, L/mg	R ²	K _F , mg/g	1/n	R ²
30	2	113,854	0,368	0,996	30,031	0,473	0,975
30	4	109,547	1,148	0,991	54,928	0,261	0,918
30	6	80,776	2,159	0,993	50,630	0,169	0,930
30	8	64,206	2,251	0,994	35,575	0,222	0,893
30	10	25,580	2,202	0,993	16,033	0,164	0,908

GMA-EGDMA ile yapılan Krom (VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayı değerleri 0,991 ila 0,996 arasında değişmektedir. Freundlich izoterm modeli uygulandığında ise bu değerler 0,893 ila 0,975 arasında değişmektedir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde GMA-EGDMA numunesinin pH 2, 4, 6, 8 ve 10’da Langmuir izotermine daha fazla uyduğu söylenebilir.

Çizelge 6.2 GMA-EGDMAFe ile Krom (VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich sabitleri

C ₀ , mg/L	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
		Q, mg/g	b, L/mg	R ²	K _F , mg/g	1/n	R ²
30	2	163,476	0,222	0,997	28,623	0,614	0,992
30	4	157,518	0,553	0,998	49,096	0,450	0,941
30	6	94,384	0,309	0,991	23,302	0,454	0,982
30	8	77,938	0,352	0,999	20,993	0,415	0,958
30	10	27,371	0,976	0,991	13,748	0,254	0,918

Manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunesi ile yapılan Krom (VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında ise elde edilen korelasyon katsayı değerleri 0,991 ila 0,999 arasında değişmektedir. Freundlich izoterm modeli uygulandığında ise bu değerler 0,918 ila 0,992 arasında değişmektedir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde GMA-EGDMAFe numunesinde pH 2, 4, 6, 8 ve 10'da Langmuir izotermine daha fazla uyduğu söylenebilir.

Teorik ve deneysel izoterm eğrileri incelendiğinde GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numuneleri için Langmuir modelinin Krom (VI) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı görülmektedir (Şekil 6.10-6.19). Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygun olması Krom (VI) adsorpsiyonunun tek tabakada gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 6.3 PGMA ile Krom (VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich sabitleri

C ₀ , mg/L	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
		Q, mg/g	b, L/mg	R ²	K _F , mg/g	1/n	R ²
30	2	119,906	6,730	0,902	93,679	0,103	0,994
30	4	116,552	18,436	0,892	95,343	0,102	0,998
30	6	97,048	8,372	0,886	74,720	0,115	0,992
30	8	75,726	2,509	0,839	52,817	0,154	0,995
30	10	44,380	0,977	0,960	19,698	0,302	0,991

PGMA kopolimeri ile yapılan Krom (VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayı değerleri 0,839 ila 0,960 arasında değişmektedir. Freundlich izoterm modeli uygulandığında ise bu değerler 0,991 ila 0,998 arasında bulunmuştur. Korelasyon katsayıları incelendiğinde PGMA numunesinin Freundlich izotermine daha fazla uyduğu söylenebilir.

Çizelge 6.4 PGMAFe ile Krom (VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich sabitleri

C ₀ , mg/L	Ph	Langmuir İzortermi			Freundlich İzortermi		
		Q, mg/g	b, L/mg	R ²	K _F , mg/g	1/n	R ²
30	2	149,89	7,963	0,865	119,992	0,094	0,999
30	4	137,035	24,66	0,829	106,309	0,137	0,991
30	6	113,256	3,667	0,856	75,570	0,175	0,995
30	8	89,009	1,653	0,971	53,724	0,197	0,994
30	10	62,598	0,459	0,971	17,735	0,468	0,993

Manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe ile yapılan Krom (VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayı değerleri 0,2967 ile 0,971 arasında değişmektedir. Freundlich izoterm modeli uygulandığında ise bu değerler 0,991 ile 0,999 arasında değişmektedir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde PGMAFe numunesi ile yapılan Krom (VI) sorpsiyonunun Freundlich izotermine daha fazla uyduğu söylenebilir.

Teorik ve deneysel izoterm eğrileri incelendiğinde PGMA ve PGMAFe numuneleri için Freundlich adsorpsiyon modelinin Krom (VI) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı görülmektedir (Şekil 6.20-6.29). Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uygunluğu Krom (VI) iyonunun adsorpsiyonundan yüzeyde bulunan heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin sorumlu olduğunu göstermektedir.

Literatürde Krom (VI) gideriminde kullanılan çeşitli adsorbanlara ait sorpsiyon kapasiteleri Çizelge 6.5’de verilmiştir.

Çizelge 6.5 Çeşitli adsorbanlara ait Krom (VI) sorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Kapasite (mg Cr g ⁻¹)	pH	İzoterm	Referans
Akaganeite	80	5,5	F	Lazaridis vd. (2005)
Granüler demir hidroksit	17	7	F	Lazaridis vd. (2003)
Demir oksit minerali (götit)	11	4	F	Weerasooriya vd. (2000)
Kitosan	154	4	L	Boddu vd. (2003)
Demir (III) kompleks	173	3	L-F	Unnithan vd. (2001)
Selüloz bazlı anyon değiştirici (Cell-AE)	126,87	3,5	S	Anirudhan vd. (2009)
Maghemit nanopartikülleri	19,2	2,5	F	Hu vd. (2005)
Manyetik Poli(GMA-EGDMA)-PEI	137,7	2	L	Bayramoğlu vd. (2008)
Kuaterner amin anyon değiştirici reçine	48	3	L	Atia (2006)
Kuaterner amin anyon değiştirici reçine	40	8	L	Atia (2006)
Manyetik Fe ₃ O ₄	35,46	4	—	Shen vd. (2009)
Diatomit destekli manyetit nanopartiküller	69,2	2,5	L	Yuan vd. (2009)
Montmorillonit destekli manyetit nanopartiküller	15,3	2,5	L-F	Yuan vd. (2008)
D314 anyon değiştirici reçine	120,48	1_5	L	Shi vd. (2009)
Biofonksiyonel manyetik tanecikler	6,73	1	L	Li vd. (2008)
GMA-EGDMA	108,468	4	L	Mevcut çalışma
GMA-EGDMAFe	150,104	4	L	Mevcut çalışma
PGMA	132,5	4	F	Mevcut çalışma
PGMAFe	162,86	4	F	Mevcut çalışma

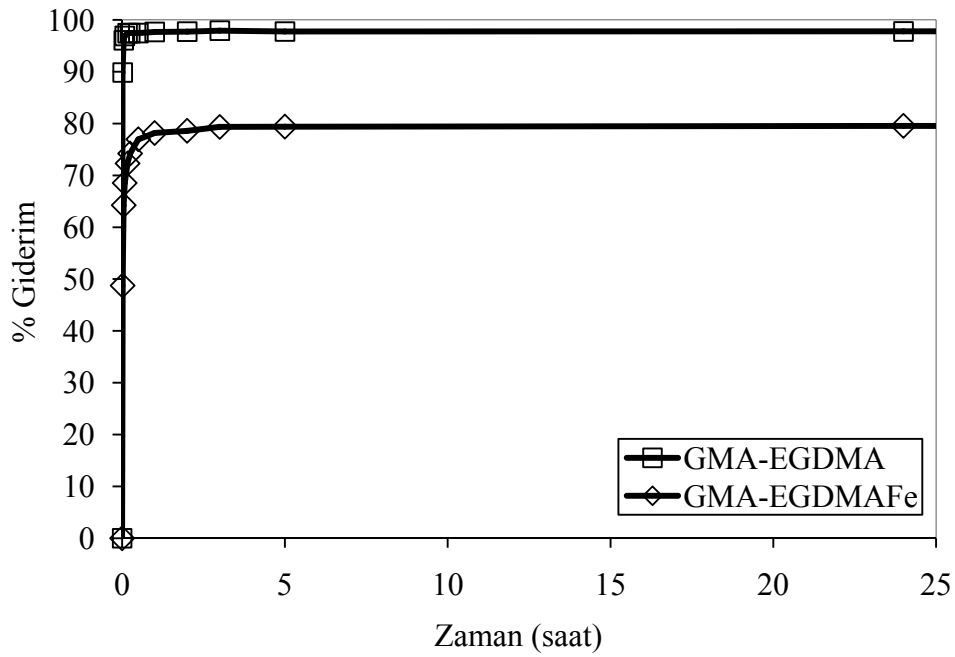
6.2.1.12 Kinetik çalışma

Bir temel işlem olarak adsorpsiyonun değerlendirilmesi amacıyla iki önemli fizikokimyasal özellik olan, kinetik ve adsorpsiyon dengesi üzerinde durulması gerekmektedir. Adsorbanlar tarafından metal iyonlarının hızlı giderimi için, mevcut prosesde çözelti ile adsorbanın temas süresinin kısa olması arzu edilir (Bayramoğlu ve Arıca, 2008).

GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, PGMA ve PGMAFe numuneleri ile pH 4’de yapılan Krom (VI) kinetik sorpsiyon çalışması sonucu zamana bağlı elde edilen giderim değerleri Şekil 6.30-6.31’de verilmiştir. Gerçekleştirilen kinetik çalışmalarda numunelerin Krom (VI) iyonunu tutma hızlarının başlangıçta oldukça yüksek olduğu ve zamanla azaldıkları gözlenmiştir.

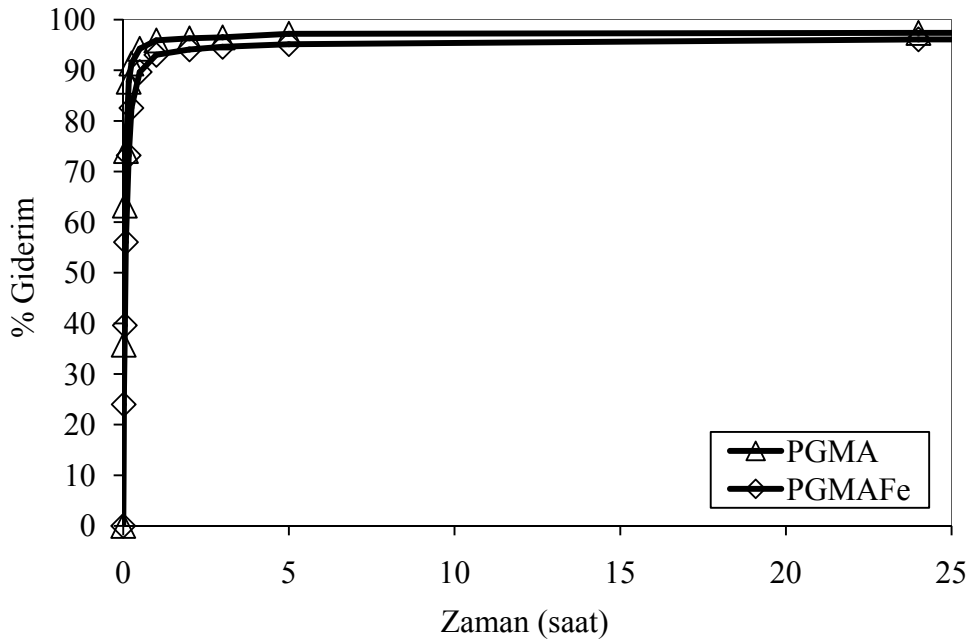
Şekil 6.30’da temas süresi arttıkça adsorplanan Krom (VI) miktarının da arttığı görülmektedir. Yaklaşık 1 saat kadar sonra Krom (VI) iyonu için her iki adsorbanında doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Krom (VI)’nın hızlı gideriminin nedeni dış yüzey adsorpsiyonuyla giderilmesidir (Hu vd., 2005). GMA-EGDMA numunesine ait grafik incelendiğinde birinci dakika sonunda %90 sorpsiyon gerçekleşirken, ilk 3 dakika içerisinde yaklaşık %96 giderim

olduğu ve 10. dakikadan sonra ise çözeltideki kromun hemen hemen tamamının (%97) uzaklaştırıldığı görülmektedir. GMA-EGDMA numunesinin 24 saat sonunda maksimum giderimi %98'dir. GMA-EGDMAFe numunesine ait grafik incelendiğinde ise birinci dakika sonunda %49, 10. dakika sonunda %72 ve 1 saat sonunda ise %78'lik sorpsiyon verimi elde edilirken, 24 saatin sonunda dahi maksimum verim %79'u geçememiştir. Bir saatin üzerinde temas süresindeki artışın Krom (VI) adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisi ihmal edilebilir derecededir. Manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe adsorbanının Krom (VI) sorpsiyonun verimi ve hızı GMA-EGDMA adsorbanına göre daha düşüktür.



Şekil 6.30 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numuneleri ile Krom (VI) gideriminin zamanla değişimi

Şekil 6.31'de de yaklaşık 1 saat kadar sonra Krom (VI) iyonu için her iki adsorbanında doygunluğa ulaştığı görülmektedir. PGMA numunesine ait grafikte birinci dakika sonunda %36 sorpsiyon gerçekleşirken, 5. dakikanın sonunda %74 ve 15. dakikanın sonunda ise %91'lik giderim olduğu görülmektedir. Bu numuneye ait kinetik çalışmada 1 saatin sonunda çözeltideki kromun % 96'sının, 24 saatin sonunda ise %97'sinin uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. PGMAFe numunesine ait grafikte ise ilk 5 dakika sonunda %56, 15 dakika sonunda %83 ve bir saat sonunda çözeltideki kromun %93'nün uzaklaştırıldığı, 24 saatin sonunda ise giderimin %96 olduğu görülmektedir. PGMA ve manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe adsorbanlarının Krom (VI) sorpsiyon kapasiteleri ve hızları birbirine çok yakın değerlerdedir.



Şekil 6.31 PGMA ve PGMAFe numuneleri ile Krom (VI) gideriminin zamanla değişimi

Literatürde belirtilen Krom (VI) giderimi için kullanılan ticari ve sentetik polimer adsorbanlara ait veriler çok geniş bir aralıktadır, ancak bu veriler çok farklı deneysel koşullar altında elde edilmişlerdir. Bununla birlikte sadece karşılaştırma amacıyla bu sonuçlardan bazıları örnek olarak verilecektir. Örnek olarak, Aliquat 336 emdirilmiş hidrofilik metakrilik bazlı polimer HP-2MG kullanılarak %50 den fazla Krom (VI) sorpsiyonu ilk 10 dakika içinde sağlanmıştır (Kabay vd., 2003). Baran ve arkadaşları (2006) optimum Krom (VI) giderimine makrogözenekli kuvvetli asidik poli(stiren-ko-divinilbenzen) bazlı iyon değiştiriciler olan Purolite CT-275 ve Purolite MN-500 ile 30 ve 40 dakikada ulaşmışlardır; Amberlite XAD-7 ile ise 30 dakikada ulaştıklarını belirtmişlerdir. Tersiyer amin grupları içeren makrogözenekli bazik anyon değiştirici reçineler olan Lewatit MP 62 ve Lewatit M 610 reçineleri ile yapılan Krom (VI) sorpsiyonunda başlangıçta yüksek sorpsiyon hızı gözlenmiş daha sonrasında hız eğrisinin 15 dakikalık süre içerisinde dereceli olarak artarak sabitlendiği belirlenmiştir (Gode vd., 2005). Bayramoğlu ve Arıca (2008) etilen daimin eklenmiş çapraz bağlı poliglisidil metakrilat-ko-etilen glikol dimetakrilat kopolimeri ve bunun manyetik özellik kazandırılmış formu ile yüksek Krom (VI) sorpsiyon hızının pH 2’de gerçekleştiğini de gözlemlemişler ve optimum süreyi giderim için 120 dakika olarak belirtmişlerdir.

6.3 Sürekli Akışlı Yöntemle Yapılan Sorpsiyon Sonuçları

Bir adsorpsiyon kolonunun dinamik davranışını belirlemek için dönüm noktasının görülme

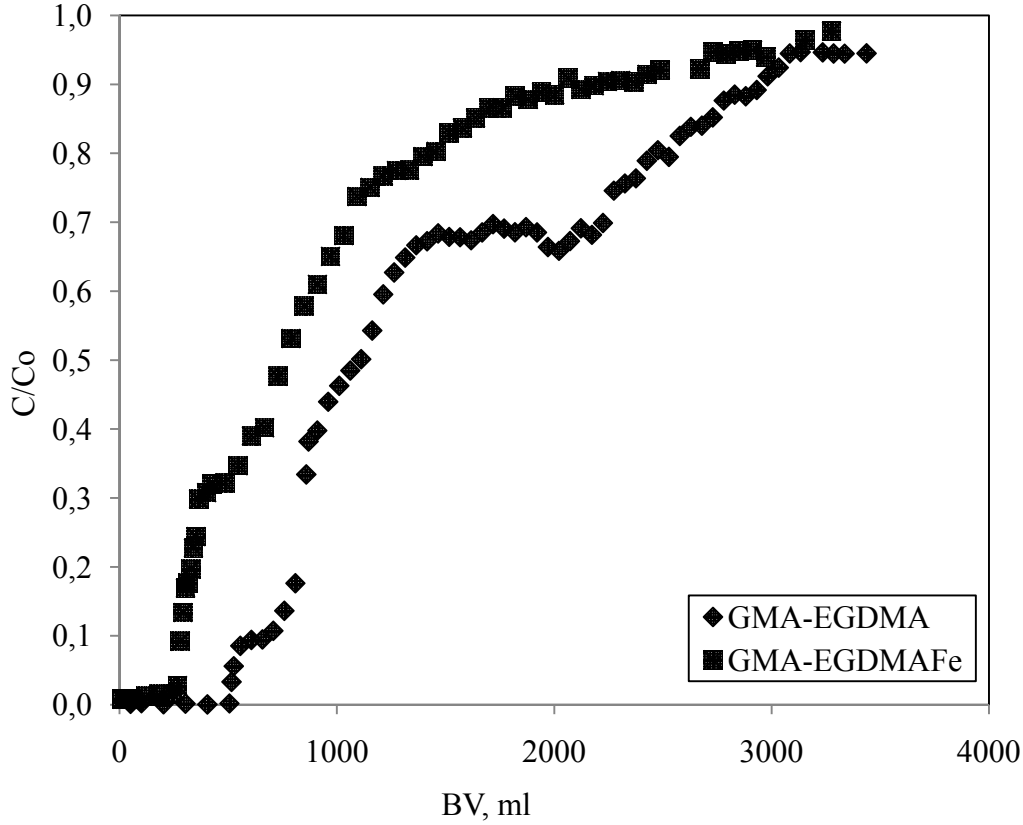
zamanı ve dönüm noktası eğrilerinin şekli çok önemlidir. Dönüm noktası eğrileri genellikle, kolon çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanan indirgenmiş konsantrasyonların (C/C_0) zamanın veya geçen çözelti hacminin bir fonksiyonu olarak çizilmesiyle oluşturulur (Malkoc vd., 2006).

Dönüm noktası kolon çalışmalarında önemli bir parametredir. Yapılan sürekli akışlı sorpsiyon çalışmasında numuneler için dönüm noktası, çıkış Krom (VI) konsantrasyonunun 0,01 mg/L'yi aşmaya başladığı nokta olarak kabul edilmiştir.

6.3.1 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numuneleri ile yapılan sorpsiyon değerlendirilmesi

GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerine ait kolon sorpsiyon deney sonuçları ile elde edilen dönüm noktası eğrileri Şekil 6.32'de görülmektedir. Dönüm noktası eğrileri indirgenmiş konsantrasyonların (C/C_0) geçen yatak hacmine (BV) karşı çizilmesiyle oluşturulmuştur. GMA-EGDMA kopolimeri kullanılarak gerçekleştirilen deneyde yatak hacmi 2,374 ml olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 500 yatak hacmine karşılık gelen miktarda (yaklaşık 1200 ml) çözelti kolondan geçirildikten sonra dönüm noktasına ulaşılmıştır. Yaklaşık 2950 yatak hacmine karşılık gelen miktarda (yaklaşık 7000 ml) çözelti geçirildikten sonra doygunluğa ulaşılmıştır. Sürekli akış sisteminde elde edilen GMA-EGDMA numunesinin Krom (VI) iyonu tutma kapasitesi $131,62 \text{ mg Cr(VI).gGMA-EGDMA}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe kullanılarak gerçekleştirilen deneyde yatak hacmi 1,978 ml olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 250 yatak hacmine karşılık gelen miktarda (yaklaşık 500 ml) çözelti kolondan geçirildikten sonra dönüm noktasına ulaşılmıştır. Kolon yaklaşık 2020 yatak hacmine karşılık gelen miktarda (yaklaşık 4000 ml) çözelti geçirildikten sonra doygunluğa ulaşılmıştır. Sürekli akış sisteminde elde edilen GMA-EGDMAFe numunesi Krom (VI) iyonu tutma kapasitesi $80,84 \text{ mg Cr(VI).gGMA-EGDMAFe}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



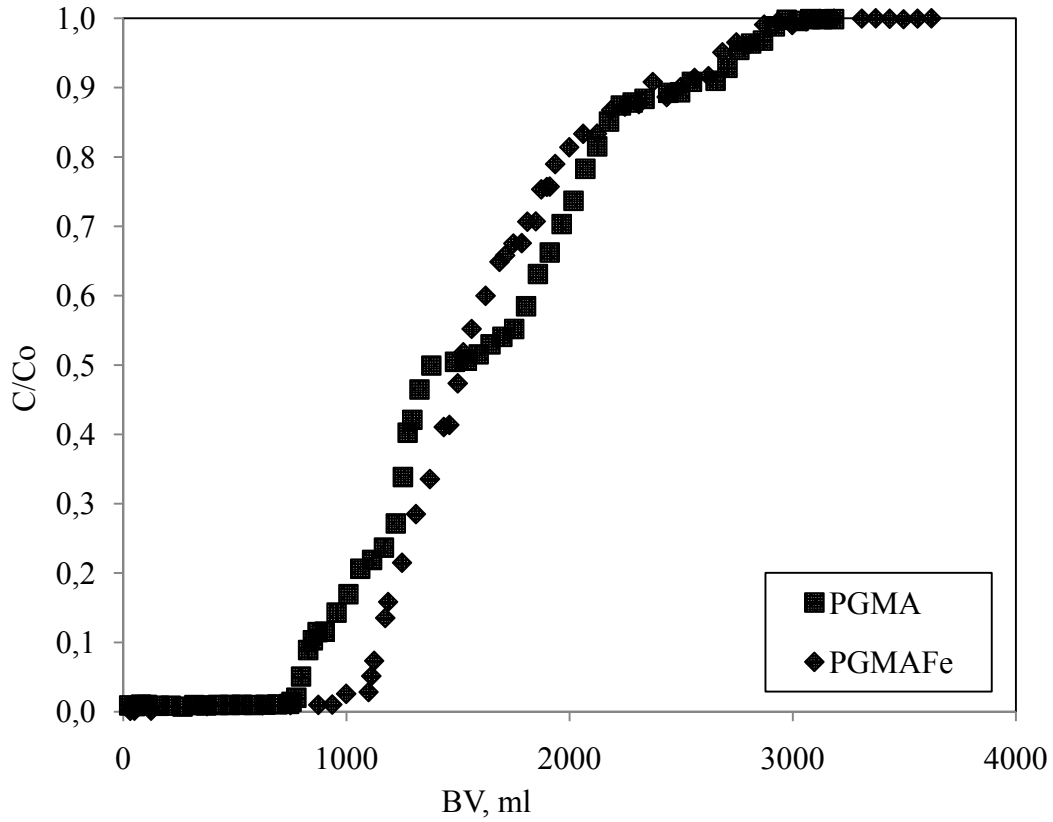
Şekil 6.32 GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe ile yapılan Krom (VI) gideriminde dönüm noktası eğrileri

6.3.2 PGMA ve PGMAFe ile yapılan sorpsiyonun değerlendirilmesi

PGMA kopolimeri ve manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe numunesi ile yapılan kolon sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri Şekil 6.33’de görülmektedir. PGMA numunesi ile yapılan deneylerde yatak hacmi 2,261 ml olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 700 yatak hacmine karşılık gelen miktarda (yaklaşık 1600 ml) çözelti kolondan geçirildikten sonra dönüm noktasına ulaşılmıştır. Kolon yaklaşık 2875 yatak hacmine karşılık gelen (yaklaşık 6500 ml) Krom (VI) çözeltisi geçtikten sonra doygunluğa ulaşmıştır. Sürekli akış sisteminde elde edilen PGMA reçinesinin Krom (VI) iyonu tutma kapasitesi $152,76 \text{ mg Cr (VI).g}_{\text{PGMA}}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Manyetik özellik kazandırılmış PGMAFe numunesi ile yapılan deneylerde yatak hacmi 1,922 ml olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 935 yatak hacmine karşılık gelen miktarda (yaklaşık 1800 ml) çözelti kolondan geçirildikten sonra dönüm noktasına ulaşılmıştır. Kolon yaklaşık 2860 yatak hacmine karşılık gelen miktarda (yaklaşık 5500 ml) Krom (VI) çözeltisi geçtikten sonra doygunluğa ulaşmıştır. Sürekli akış sisteminde elde edilen PGMAFe

reçinesinin Krom (VI) iyonu tutma kapasitesi $133,62 \text{ mg Cr(VI).g}_{\text{PGMAFe}}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 6.33 PGMA ve PGMAFe ile yapılan Krom (VI) gideriminde dönüm noktası eğrileri

Kumar ve arkadaşları (2009), amin grubu içeren PANI-jüt numunesi ile dolgulu kolonda krom giderim çalışmaları yürütmüşlerdir. Deneyde 20 mg.L^{-1} Krom (VI) başlangıç konsantrasyonundaki çözelti pH 3'de 2 ml.dak^{-1} hızla kolona beslenmiştir, maksimum kolon kapasitesi $26,74 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak belirtilmiştir. Literatürde polimerler ile dolgulu kolonda Krom (VI) giderim çalışmalarının çok az olduğu gözlenmiştir.

6.4 Rejenerasyon Deneylerinin Değerlendirilmesi

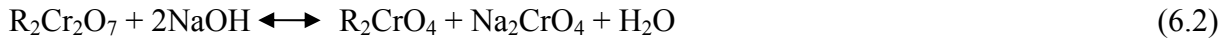
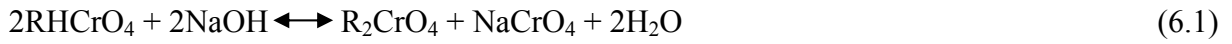
Atıksuların arıtımında adsorban kullanımı sadece adsorpsiyon kapasitesine bağlı değil, aynı zamanda adsorbanın ne kadar iyi rejenere edilebildiğine ve tekrar kullanılabilirliğine de bağlıdır. Bir adsorbanın tekrar kullanımı için, adsorplanan metal iyonları uygun koşullar altında kolaylıkla rejenere edilebilmelidir (Bayramoğlu ve Arıca, 2008).

Krom (VI) gideriminde kullanılan GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, PGMA ve PGMAFe

numunelerinin rejenerasyon çalışmaları, 0,167 mL.dak⁻¹ akış hızında %10 NaOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon sonuçları yatak hacmi (BV) cinsinden geçirilen çözelti miktarına karşı çizilen rejenerant çıkış çözeltisindeki Krom (VI) konsantrasyonu grafikleri Şekil 6.34-6.37’de gösterilmiştir.

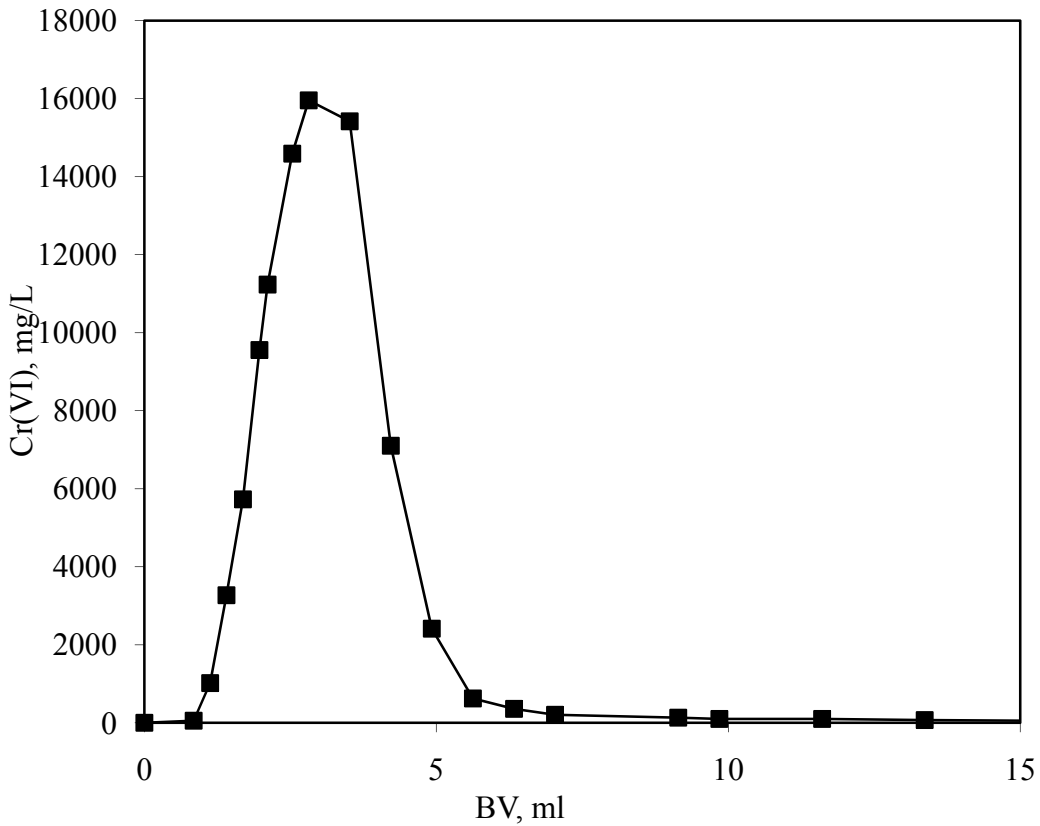
Asidik ortamda kromatın desorpsiyon mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Atia, 2006):

Değişim fazında HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ayrılması:



6.4.1 GMA-EGDMA numunesinin rejenerasyonu

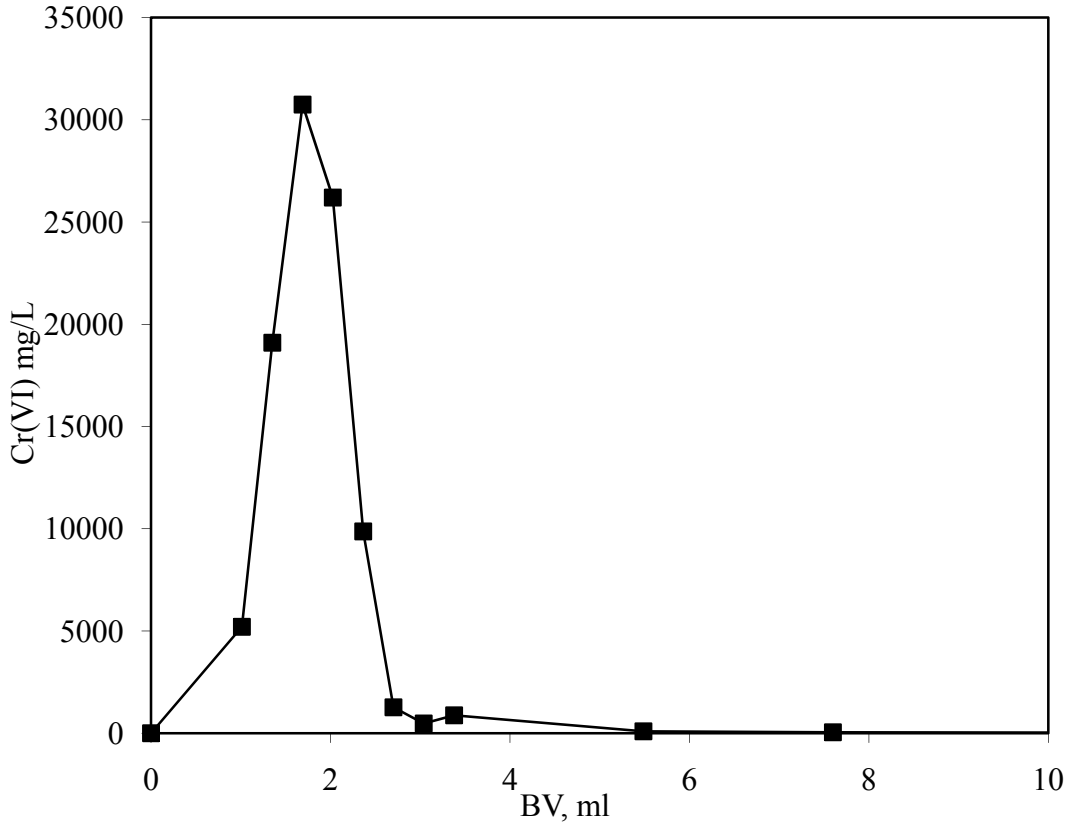
Krom (VI) iyon gideriminde kullanılan GMA-EGDMA numunesi; %10 NaOH çözeltisi geçirilerek rejenere edilmiştir. Şekil 6.34’ü incelediğimizde rejenerasyon sonucunda en fazla 10 yatak hacmine karşılık gelen miktarda çözelti (yaklaşık 25 ml rejenerant çözelti) kullanılarak rejenerasyonun tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 6.34 GMA-EGDMA numunesinin kolon rejenerasyonu

6.4.2 GMA-EGDMAFe numunesinin rejenerasyonu

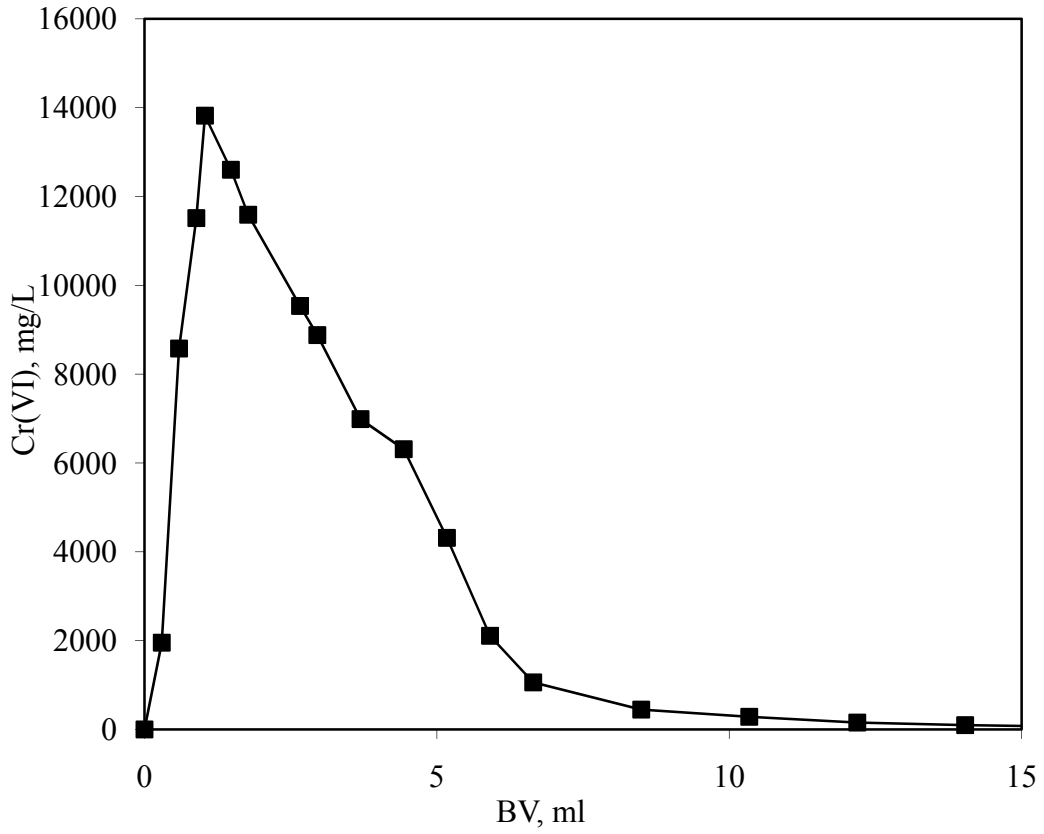
Krom (VI) iyon gideriminde kullanılan GMA-EGDMAFe numunesi; %10 NaOH çözeltisi geçirilerek rejenere edilmiştir. Şekil 6.35'i incelediğimizde rejenerasyon sonucunda en fazla 8 yatak hacmine karşılık gelen miktarda çözelti (yaklaşık 15 ml rejenerant çözelti) kullanılarak rejenerasyonun tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 6.35 GMA-EGDMAFe numunesinin kolon rejenerasyonu

6.4.3 PGMA numunesinin rejenerasyonu

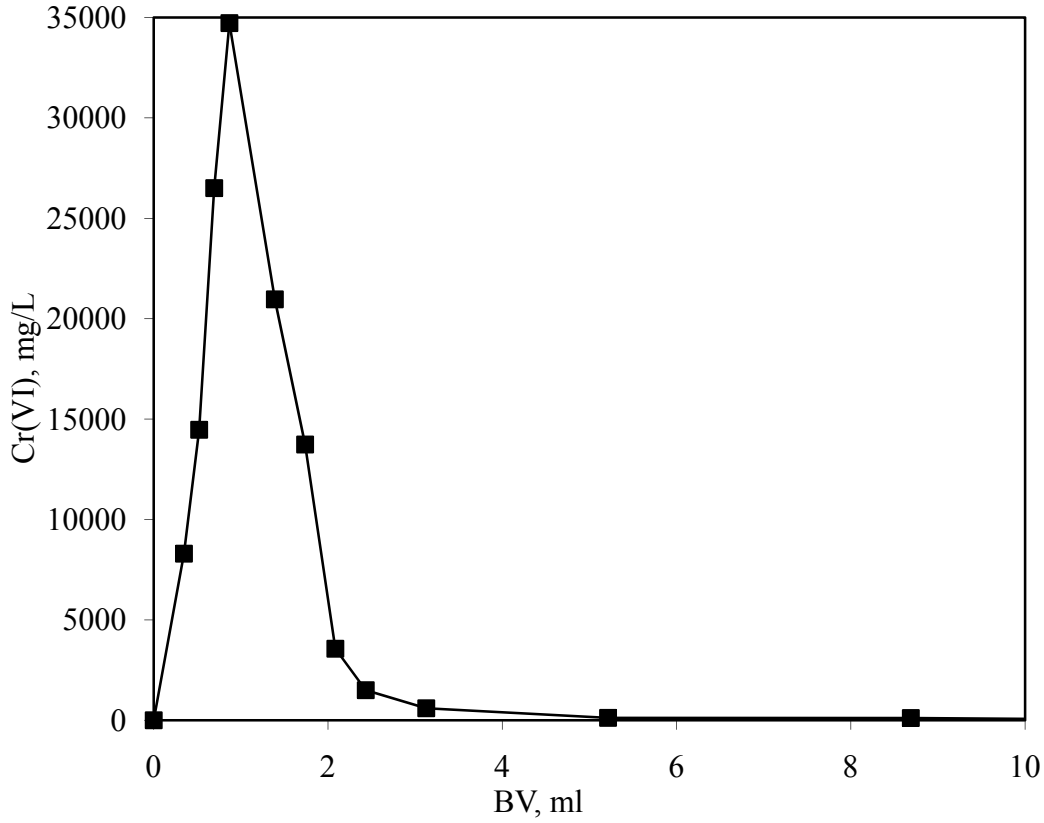
Krom (VI) iyon gideriminde kullanılan PGMA numunesi; %10 NaOH çözeltisi geçirilerek rejenere edilmiştir. Şekil 6.36'yı incelediğimizde rejenerasyon sonucunda en fazla 14 yatak hacmine karşılık gelen miktarda çözelti (yaklaşık 30 ml rejenerant çözelti) kullanılarak rejenerasyonun tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 6.36 PGMA numunesinin kolon rejenerasyonu

6.4.4 PGMAFe numunesinin rejenerasyonu

Krom (VI) iyon gideriminde kullanılan PGMAFe numunesi; %10 NaOH çözeltisi geçirilerek rejenere edilmiştir. Şekil 6.37’i incelediğimizde rejenerasyon sonucunda en fazla 10 yatak hacmine karşılık gelen miktarda çözelti (yaklaşık 20 ml rejenerant çözelti) kullanılarak rejenerasyonun tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 6.37 PGMAFe numunesinin kolon rejenerasyonu

6.4.5 Kolon rejenerasyon sonuçlarının kıyaslanması

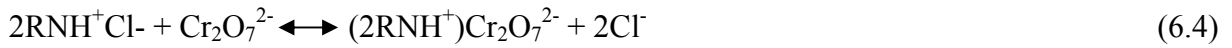
Şekil 6.34 ile Şekil 6.35 birlikte incelendiğinde GMA-EGDMA numunesine ait eğrinin manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunesinin rejenerasyon eğrisine göre daha yayvan olduğu görülmektedir. GMA-EGDMAFe numunesine ait eğrinin daha dik olduğu görülmektedir. Bu durum manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe numunesinin daha az miktarda rejenerant kullanılarak ve daha kolay bir şekilde rejenere edilebildiğini göstermektedir. GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numunelerinin rejenerasyon verimleri sırasıyla %86,56 ve %91,98 olarak hesaplanmıştır.

PGMA numunesine ait eğrinin manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe numunesinin rejenerasyon eğrisine göre daha yayvan olduğu görülmektedir (Şekil 6.36- 6.37). PGMAFe numunesine ait eğrinin PGMA numunesine ait eğriye oranla daha dik olması manyetik nanopartikül yüklü PGMAFe numunesinin daha az miktarda rejenerant kullanılarak ve çok daha kolay bir şekilde rejenere edilebildiğini göstermektedir. PGMA ve PGMAFe numunelerinin rejenerasyon verimleri sırasıyla %82,77 ve %68,26 olarak hesaplanmıştır.

6.5 Krom (VI) Sorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi

Krom (VI) giderimi; manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerinde, Fe_3O_4 yüzeyindeki hidroksil grupları ile kompleksleşme reaksiyonları ile gerçekleşirken GMA-EGDMA ve PGMA numunelerinde, kuaterner amin grupları ile kompleksleşme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir.

Kromat iyonları sulu fazda toplam krom konsantrasyonuna ve pH'a bağlı olarak farklı iyonik formlarda bulunabilirler. $\text{pH} < 6,5$ 'da baskın türleri HCrO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iken $\text{pH} > 7,5$ 'da CrO_4^{2-} baskındır (Sengupta vd., 1986; Zhao vd., 1998). Reçine tarafından kromat gideriminin sağlanması, farklı kromat türleri arasındaki yarışmadan dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. $\text{pH} < 7$ 'de reçineler tarafından kromat giderimi, protonlanmış yani pozitif yüklü amino etkin bölgeleri üzerinden gerçekleşen denklemler aşağıdaki şekilde verilebilir (Atia vd., 2006):

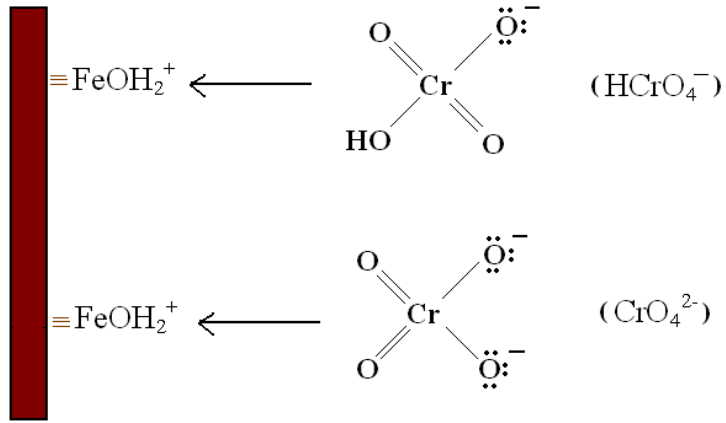


Asidik ortamda reçineler üzerinden Krom (VI) giderimi yukarıda bahsedilen adımlarla gerçekleşebilmektedir (6.4-6.6). Bazik ortamda ise CrO_4^{2-} baskın türdür ve reçine üzerinden giderim mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Reçinelerin hem asidik hem de bazik ortamda Krom (VI) adsorplamaları, kuaterner amin gruplarının güçlü bazik doğasıyla ilişkilendirilebilir. Yüksek iyonize kuaterner amin grupları böylece kromat anyonları ile etkileşim için gerekli ($\equiv\text{N}^+$) pozitif yüklü bölgelerin varlığına izin verir.

Manyetik nanopartikül yüklü numunelere ait deneylerde oluşan tepkime mekanizması "Lewis asit-baz tepkimesi (LAB)" ile kompleks oluşumdur. Şekil 6.38'da tepkime mekanizması verilmiştir.



Şekil 6.38. Krom (VI)'nın LAB ile giderim mekanizması (Gürbüz, 2007)

Sulu çözeltilerde Fe_3O_4 yüzeyinde “ $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ” yüzey grupları mevcuttur (Erdemoğlu ve Sarıkaya, 2006; Cumbal, 2004; Fukushi ve Sato, 2005; Hu vd., 2005). Bu gruplar elektron alıcı (Lewis asidi), çözeltideki Krom (VI) türleri (HCrO_4^- ve CrO_4^{2-}) ise elektron verici (Lewis bazı) görevi görerek kompleks oluşturmaktadırlar. Asidik ortamlarda yüzeydeki “ $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ” fonksiyonellerinin sayısı fazla olacağından en iyi giderim pH 2, 4 ve 6’da gerçekleşmiştir (Gürbüz, 2007).

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile üretilmiş GMA-EGDMA kopolimeri ile atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmiş PGMA graft reçinesi ve bu kopolimerlerin manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numuneleriyle sulu çözeltiden Krom (VI) giderimi kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmiştir. Çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerinin XRD analizinde numunelerin tamamen Fe_3O_4 yapısında olduğu görülmüştür. FT-IR analizine göre ise kopolimerler ve manyetik nanopartikül yüklü kopolimerlerde benzer yapıların mevcut olduğu tespit edilmiştir.
- GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, PGMA ve PGMAFe numunelerinin pH titrasyonu analizi sonucu sıfır yük noktaları sırasıyla 6,3; 6,86; 6,24 ve 6,32 bulunmuştur. Dolayısıyla numunelerin yüzeyleri bu pH değerlerine kadar protonlanmış yani pozitif yüklüdür ve anyonlara karşı çekiciliği fazladır. Sıfır yük noktasının üzerindeki pH'larda ise yapıdaki asidik yüzey gruplarının iyonlaşması nedeniyle yüzey negatif yüklenir ve katyonlara karşı çekicilik kazanır. GMA-EGDMA ve PGMA numunelerinin manyetikleştirilmeleri ardından oluşan GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerinde $\equiv\text{FeOH}_2^+$ yüzey gruplarının oluşması numuneler arasındaki sıfır yük noktaları farkını açıklamaktadır. İzoelektrik nokta değerleri GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, PGMA ve PGMAFe numuneleri için sırasıyla 9; 7,8; 10,42 ve 8,52'dir. Sıfır yük noktası ile izoelektrik nokta arasındaki fark numunelerin yüzey yük dağılımının homojen olmadığını göstermektedir. Non-manyetik adsorbanların için elde edilen zeta potansiyel eğrileri incelendiğinde sıfır yük noktası ile izoelektrik nokta değerleri arasındaki fark ($\text{pH}_{\text{PZC}} - \text{pH}_{\text{IEP}}$) manyetik adsorbanlara oranla biraz daha fazladır. Bu fark non-manyetik adsorbanların yüzey yük dağılımlarının homojen olmadığını göstermektedir.
- Her dört numune ile kesikli sistemde farklı pH'larda Krom (VI) giderimleri incelenmiş ve en iyi sorpsiyon kapasitesi pH 4'de sağlanmıştır. Bu durum, düşük pH değerlerinde protonlanmış yüzey gruplarının negatif yüklü HCrO_4^- iyonlarına karşı çekiciliğinin fazla olmasındandır. pH'nın artmasıyla ortamdaki OH^- iyonlarında artış meydana gelmekte ve artan OH^- iyonları negatif yüklü HCrO_4^- iyonlarıyla rekabet ederek numunelerin yapısındaki fonksiyonel gruplara tutunmasını engellemektedir. Çalışılan diğer pH 2 ve pH 6 değerlerinde de sorpsiyon kapasiteleri yüksek bulunmuştur. Bu

sayede numuneler ile pH 2, 4 ve 6'da Krom (VI) giderilmesi hem asidik ve hem de nötral pH'larda çalışılabilme imkânı vermektedir.

- Manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerinin Krom (VI) giderim mekanizmaları incelendiğinde bunun bir Lewis asit-baz tepkimesi olduğu, manyetitin elektron alıcı, krom bileşiğinin ise elektron verici görevi gördüğü anlaşılmıştır.
- Sorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygunluğu korelasyon katsayısı (R^2) değerleriyle incelenmiştir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde GMA-EGDMA ve GMA-EGDMAFe numuneleri için Langmuir izoterm modelinin Krom (VI) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı görülmektedir. Buradan adsorpsiyonun tek tabakalı adsorpsiyon olduğu sonucu çıkmaktadır. PGMA ve PGMAFe numuneleri için korelasyon katsayıları incelendiğinde Freundlich modelinin Krom (VI) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı görülmektedir. Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermesi Krom (VI) iyonunun adsorpsiyonundan yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin sorumlu olduğunu göstermektedir.
- Numunelerin Krom (VI) sorpsiyon hızları GMA-EGDMAFe, PGMAFe, PGMA ve GMA-EGDMA sırasıyla artmaktadır. Temas süresinin tüm numuneler için çok kısa olduğu gözlenmiştir ve 1 ila 60 dakikalık zaman aralığında doygunluğa erişilmiştir. Bu durum numunelerin dış yüzey partikülleri üzerinde konumlanmış aktif yüzey merkezlerinden kaynaklanmaktadır. Sorpsiyon hızları tüm numuneler için başlangıçta yüksektir ve zamanla azalmaktadır.
- İyon değiştirme kolonunda sürekli çözelti beslemesi ile gerçekleştirilen pH 4'de Krom (VI) sorpsiyonu sonucunda GMA-EGDMA, GMA-EGDMAFe, PGMA ve PGMAFe numuneleri için toplam kapasite değerleri saptanmıştır. Daha sonra kolon sisteminde kullanılan numuneler %10 NaOH çözeltisi ile belirlenen akış hızında rejenere edilmiştir. Manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe ve PGMAFe numunelerinin daha az rejenere ile daha kolay şekilde rejenere edildiği görülmüştür.

Sonuç olarak polimer destek olarak üretilen GMA-EGDMA ve PGMA kopolimerlerini kullanarak sulardan Krom (VI) iyonlarının giderimi için pH 2, 4 ve 6 'da yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip manyetik nanopartikül yüklü GMA-EGDMAFe ve PGMAFe graft reçineleri geliştirilmiştir. Geliştirilen manyetik adsorbanların sahip olduğu yüksek kapasite ve hızlı giderim özellikleri, uygun maliyetli atık su arıtımı için önemli iki parametredir. Aynı zamanda demir çöktürülen bu polimerler mıknatısla da ortamdan kolay bir şekilde ayrılabilir. Üretilen manyetik adsorbanların geniş bir pH aralığında sulu çözeltiden

toksik Krom (VI) iyonlarının gideriminde etkin birer adsorban olmalarının yanında, rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

Krom (VI) içeren atık suların arıtımında manyetik adsorbanlar ile Krom (VI) giderimi teknik açıdan fizibil, çevre dostu ve uygun maliyetli bir uygulamadır. Klasik ayırma yöntemleri ile karşılaştırıldığında manyetik ayırma yönteminin avantajları hızlı, etkin ve kolay olmasıdır.

KAYNAKLAR

- Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K. ve Chaudhari, S., (2006), "Biosorption of Aqueous Chromium(VI) by Tamarindus Indica Seeds" *Bioresource Technology*, 97:949-956.
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R., (2003), "Adsorption Studies on Rice Husk: Removal and Recovery of Cd(II) from Wastewater", *Bioresource Technology*, 86:147-149.
- Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z., 2002, Biosorption of Chromium (VI) Ions by Motiwal B30H Resin Immobilized Activated Sludge in a Packed Bed: Comprasion with Granular Activated Carbon, *Process Biochemistry*., 38: 175-186.
- Aksu, Z., Yener, J., 2001. A Comperative Adsorption/Biosorption Study of mono Chlorinated Phenols Onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21: 695-702.
- Anirudhan, T.S., Jalajamony, S., Suchithra, P.S., (2009), "Improved Performance of a Cellulose-based Anion Exchanger with Tertiary Amine Functionality for the Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions", *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 335:107-113.
- APHA, (1998), "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater", United Book Press, Baltimore.
- Aranovich, G. and Donohue, M., 1998. Analysis of Adsorption Isotherms : Lattice Theory Prectictions, Classification of Isotermes for Gas-Solid Equilibria and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, 200 : 273-290.
- Atia, A.A., (2006), "Synthesis of a quaternary amine anion Exchange resin and study its adsorption behaviour for chromate oxyanions", *Journal of Hazardous Materials*., B137:1049-1055.
- Baran, A., Bicak, E., Baysal, S.H., Onal, S., (2006), "Comparative studies on the adsorption of Krom (VI) ions on to various sorbents", *Bioresource Technology*, 98:661–665.
- Barceloux, D.G., 1999, "Chromium", *J. Tox.: Clinical Tox.* 37 (2) 173.
- Basıbuyuk, M. And Forster, C.F, (2003), " An Examination Of Adsorption Characteristics Of Basic Dye On To Live Activated Sludge System", *Process Biochemistry*, 38: 1311-1316.
- Basset, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H., J. Mendhem, Eds., (1978), *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Chemistry*. 4th ed.; Longman: UK, p 754.
- Bayramoğlu, G., Arica, M.Y.,(2008), "Adsorption of Krom (VI) onto PEI Immobilized Acrylate-Based Magnetic Beads: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Study", *Chemical Engineering Journal*, 139: 20–28.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982), "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Berkem, A.R., Baykut, S. ve Berkem, M.L., (1994), *Fizikokimya*, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
- Beyhan, M., (2003), "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması", *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Boddu, V.M., Abburi, K., Talbot, J.L., Smith, E.D., (2003), "Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater Using a New Composite Chitosan Biosorbent", *Environmental & Science Technology*, 37: 4449–4456.

- Braun, D., Cherdon, H., (1984), Practical Macromolecular Organic Chemistry, 3rd ed. Harvard Academic: Glasgow, Vol. 2, p 296.
- Carlos, C., Jesus, C.G., Silvia, D., Felix, G.C., Herminia, L.T., Juan Carlos, T.G. ve Rafael, M.S., (2001), "Interactions of chromium with microorganisms and plants", FEMS Microbiology Reviews, 25: 335-347.
- Chiou, M. S., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads. Chemosphere, 50: 1095-1105.
- Covarrubias, C., Arriagada, R., Yanez, J., Garcia, R., Angelica, M., Barros, S.D., Arroyo, P. ve Sousa-Aguiar, E.F., (2005), "Removal of Chromium (III) from Tannery Effluents, Using A System of Packed Columns of Zeolite and Activated Carbon", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80(8):899-908.
- Cumbal, L., (2004), "Polymer-Supported Hydrated Fe Oxide (HFO) Nanoparticles: Characterization and Environmental Applications", Doktora Tezi, Lehigh Üniversitesi.
- Çakar, F., (2006), "Poli(Glisidil Metakrilat-ko-Etilen Glikol Dimetakrilat) Mikroküre Sentezi ve Değişik Gruplarla Modifiye Edilmesi", Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Debnath, S. ve Ghosh, U.C., (2008), "Kinetics, Isotherm and Thermodynamics for Krom(III) and Krom (VI) Adsorption From Aqueous Solutions by Crystalline Hydrous Titanium Oxide" The Journal of Chemical Thermodynamics, 40:67-77.
- Dirilgen, N., Doğan, F., (2002), "Speciation of Chromium in the Presence of Copper and Zines and Their Combined Toxicity", Ecotoxicology and Environmental Safety, 53: 397- 403.
- Dupont, L., Guillon, E., (2003), "Removal of Hexavalent Chromium with a Lignocellulose Substrate Extracted from Wheat Bran", Environmental & Science Technology, 37: 4235–4241.
- Duranoğlu Gülbayır, D., (2008), "Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi", Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Erdemoğlu, M. ve Sarıkaya, M., (2006), "Effects of Heavy Metals and Oxalate on the Zeta Potential of Magnetite", Journal of Colloid and Interface Science, 300:795–804.
- Fukushi, K. ve Sato, T., (2005), "Using a Surface Complexation Model To Predict the Nature and Stability of Nanoparticles", Environmental & Science Technology, 39:1250-1256.
- Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Suda D., (2007), "Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Agricultural Waste Biomass", Journal of Hazardous Materials, 140: 60–68.
- Garg, V.K., Gupta, R., Kumar, R. ve Gupta, R.K., (2004), "Adsorption of Chromium From Aqueous Solution on Treated Sawdust", Bioresource Technology, 92:79-81.
- Gode, F., Pehlivan, E., (2005), "Removal of Krom (VI) from aqueous solution by two Lewatitanion exchange resins", Journal of Hazardous Materials, 119 (1–3): 175–182.
- Gündüz, T. Prof. Dr., (2002), "İnstrümental Analiz", Gazi Kitabevi, Ankara.
- Gürbüz, A. A., (2007), "Magnetik Nanopartiküller İle Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi" Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Helfferrich, F., (1995), Ion Exchange, Dover Publications, New York .

- Hossain, M.A., Kumita, M., Michigami, Y., Mori, S., (2005), "Optimization of Parameters for Krom (VI) Adsorption on Used Black Tea Leaves", *Adsorption*, 11:561-568.
- Hu, J., Chen, G. ve Lo, I.M.C, (2005), "Removal and Recovery of Krom (VI) from Wastewater by Maghemite Nanoparticles", *Water Research*, 39:4528-4536.
- Hu, J., Lo, I.M.C., Chen, G., (2005a) "Fast removal and recovery of Krom (VI) using surface-modified jacobsite (MnFe_2O_4) Nanoparticles", *Langmuir*; 21:11173-11179.
- Hu, j., Lo, I.M.C., Chen, G., (2007), "Comparative Study of Various Magnetic Nanoparticles for Krom (VI) Removal", *Separation and Purification Technology*. 56: 249-256.
- I. Langmuir, (1918), "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *Journal of the American Chemical Society*, 40 : 1361–1367.
- Idris, A., Hassan, N., Ismail, N.S.M., Misran , E., Yusof , N.M., Audrey-Flore Ngomsik, A.F., Bee, A., (2010), "Photocatalytic Magnetic Separable Beads for Chromium (VI) Reduction", *Water Reseach*, 44:1683 – 1688.
- İSKİ, (1984), Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:18340, 13 Mart 1984.
- Kabay, N., Arda, M., Saha, B., Streat, M., (2003), "Removal of Krom (VI) by solvent impregnated resins (SIR) containing aliquat 336", *Reactive and Functional Polymers*, 54: 103–115.
- Katz, S.A. ve Salem, H. (1993), "The Toxicology of Chromium with Respect to its Chemical Speciation: A Review", *Journal of Applied Toxicology*, 13: 217-224.
- Kaufman, D.B. (1970), "Acute Potassium Dichromate Poisoning in Man", *American Journal of Diseases of Children*, 119: 374-379.
- Kılavuz, O., " Krom", Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No: DPT 2626-ÖİK:637, Mart, 2004.
- Kimbrough, DE., Cohen, Y., Winer, AM., Creelman, L., Mabun, C., (1999), "A Critical Assessment of Chromium in the Environment", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29: 1- 46.
- Kotas, J., Stasicka, Z., (2000), "Commentary. Chromium Occurrence in the Environment and Methods of its Speciation", *Environmental Pollution*, 107: 263- 283.
- Krishna, B.S., Murty, D.S.R. ve Jai Prakash, B.S., (2000), "Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay" *Journal of Colloid and Interface Science*, 229: 230-236.
- Kumar, A.P., Chakraborty, S., (2009) "Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber", *Journal of Hazardous Materials*, 162: 1086–1098.
- Lakatos, J., Brown, S.D. ve Snape, C.E., (2002), "Coals as Sorbents For The Removal and Reduction of Hexavalent Chromium From Aqueous Waste Streams", *Fuel* 81(5):691-698.
- Lazaridis, N.K., Bankoyannakis, D.N., Deliyanni, E.A., (2005), "Chromium (VI) Sorptive Removal from Aqueous Solutions by Nanocrystalline Akaganeite", *Chemosphere*, 58: 65-73.
- Lazaridis, N.K., Jekel, M., Zouboulis, A.I., (2003), "Removal of Krom (VI), Mo(VI) and V(V) Ions from Single Metal Aqueous Solutions by Sorption or Nanofiltration", *Separation Science and Technology*, 38: 2201–2219.

- Li, H., Li, Z., Liu, T., Xiao, X., Peng, Z., Deng, L., (2008), "A Novel Technology for Biosorption and Recovery Hexavalent Chromium in Wastewater by Bio-functional Magnetic Beads", *Bioresource Technology*, 99: 6271–6279.
- Liu, D.H.F. ve Liptak, B.G., (1999), *Environmental Engineers' Handbook*, CRC Press, New Jersey.
- Maity, D. ve Agrawal, D. C. , (2007), "Synthesis Of Iron Oxide Nanoparticles Under Oxidizing Environment And Their Stabilization In Aqueous And Non-Aqueous Media", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308:46-55.
- McKay, G., (1996), *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, CRC Press, USA.
- Mohan, D. ve Pittman Jr., C. U., (2006), "Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water", *Journal of Hazardous Materials B*137:762–811.
- Mungasavalli, D.P., Viraraghavan, T. ve Jin, Y.C., (2007), "Biosorption of Chromium from Aqueous Solutions by Pretreated *Aspergillus Niger*: Batch and Column Studies", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 301: 214-223.
- Nastosovic, A., Jovanovic, S., Dordevic, D., Onjia, A., Jakovljevic, D., Novakovic, T., (2004), "Metal sorption on macroporous poly(GMA-co-EGDMA) modified with ethylene diamine", *Reactive & Functional Polymers*, 58:139-147.
- Nriagu, JO., (1988), *Production and Uses of Chromium. In Natural and Human Environment*. New York, USA: John Wiley and Sons., 81- 105.
- Özer, A. ve Özer, D., (2003), "Comparative Study of The Biosorption of Pb(II), Ni(II) and Krom (VI) Ions onto *S. Cerevisiae*: Determination of Biosorption Heats", *Journal of Hazardous Materials*, B100:219-229.
- Özer, A., Özer, D., (1998) "Nikel (II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı Cladophora Crispaya ile Giderilmesi", *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 22:305-313.
- Özkan , T., (2003), "Düşük Maliyetli Adsorbentlerle Atıksulardan Krom (VI) Giderimi", Yüksek Lisans tezi, Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Özsoy, H.D., (2007), "Palmiye Kını ve Susam Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerden Krom İyonlarının Gideriminin Araştırılması", Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Palmer, C. D., Wittbrodt, P. R., (1991), "Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites", *Environmental Health Perspectives*, 92: 25- 40.
- PAPP, J. F., (1985), Chromium. In: *Mineral Facts and Problems*. Bureau of Mines Bulletin, 675: 139- 155.
- Robles-Camacho, J., Armienta, M.A. "Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico" *Journal of Geochemical Exploration*, 68(3):167-181, (2000).
- Ruthven, D.M., (1984), *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley and Sons, New York.
- Sağlık Bakanlığı, (2005), İnsanî Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Resmi Gazete, Sayı:25730, 17 Şubat 2005.
- Sarıkaya, Y., (2000), *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 6. Baskı, Ankara.

- Sarin V. ve Pant, K.K., (2006), "Removal of Chromium From Industrial Waste by Using Eucalyptus Bark", *Bioresource Technology*, 97:15-20.
- Sengupta A.K., Clifford, D., Subramonian, S., (1986) "Chromate Ion-exchange Process at Alkaline pH", *Water Research*, 20 (9): 1177–1184.
- Sengupta, A.K., Clifford, D., (1986), "Important Process Variables in Chromate Ion Exchange", *Environmental Science Technology*, 20: 149–155.
- Shen, Y.F., Tang, J., Nie, Z.H., Wang, Y.D., Ren, Y., Zuon, L., (2009), "Preparation and Application of Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for Wastewater Purification", *Separation and Purification Technology*, 68: 312–319.
- Shi, T., Wang, Z., Liu Y., Jia, S., Changming, D., (2009), "Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by D301, D314 and D354 Anion-Exchange Resins", *Journal of Hazardous Materials*, 161: 900-906.
- Stern, R. M., (1982), "Chromium Compounds: Production and Occupational Exposure", In: *Biological and Environmental Aspects of Chromium* (Langard, S., Ed.), 5- 47.
- Strelko, V. Jr., Malik, D.J. ve Streat, M., (2002), "Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents", *Carbon*, 40:95-104.
- Sudha, B.R. ve Emilia, T.A. (2001), "Biosorption of Krom (VI) from Aqueous Solution by *Rhizopus nigricans*", *Bioresource Technology*, 79: 73-81.
- Sumathi, K.M.S., Mahimairaja, S. ve Naidu, R., (2005), "Use of Low-Cost Biological Wastes and Vermiculite For Removal of Chromium From Tannery Effluent", *Bioresource Technology*, 96:pp.309-316.
- Şenkal, B.F., Bildik, F., Yavuz, E., Sarac, A., (2007), "Preparation of poly(glycidyl methacrylate) grafted sulfonamide based polystyrene resin with tertiary amine for the removal of dye from water", *Reactive & Functional Polymers*, 67; 1471-1477.
- Şenkal, B.F., Yavuz, E., (2005), "Crosslinked Poly(glicidyl methacrylate)-Based Resin for Removal of Mercury from Aqueous Solutions", *Journal of Applied Polymer Science*, 101; 348-352.
- Treybal, R.E. "Mass-Transfer Operations", McGraw-Hill Int. Ed., Chemical Engineering Series, 784 s., (1980).
- Treybal, R.E., 1981. *Mass Transfer Operation* , McGraw-Hill Singapore, 240 s.
- Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F., (2002), "Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*", *Bioresource Technology*, 85:155-158.
- Unnithan, M.R. ve Anirudhan, T.S., (2001), "The Kinetics and Thermodynamics of Sorption of Chromium(VI) onto The Iron(III) Complex of A Carboxylated Polyacrylamide-Grafted Sawdust", *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 40:2693-2701.
- Vajpayee, P., Sharma, S. C., Tripathi, R. D., Rai, U. N., Yunus, M., (1999), "Bioaccumulation of Chromium and Toxicity to Photosynthetic Pigments, Nitrate Reductase Activity and Protein Content of *Nelumbo nucifera* Gaertn", *Chemosphere.*, 39: 2159- 2169.
- Wang, P., Lo, I.M.C., (2009) "Synthesis of Mesoporous Magnetic g-Fe₂O₃ and its Application to Krom (VI) Removal from Contaminated Water", *Water Research*, 43: 3727-3734

Weerasooriya, R., Tobschall, H.J., (2000), “Mechanistic Modeling of Chromate Adsorption onto Goethite”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 162: 167-175.

Wei, L., Yang, G., Wang, R., Ma, W., (2009), “Selective Adsorption and Separation of Chromium (VI) on the Magnetic Iron–nickel Oxide from Waste Nickel Liquid”, *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1159–1163.

Weiner, E.R., (2000), *Applications of Environmental Chemistry, A Practical Guide For Environmental Professionals*, CRC Press, Florida.

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

Wu, Y., Zhang, J., Tong, Y., Xu, X., (2009), “Chromium (VI) Reduction in Aqueous Solutions by Fe_3O_4 -stabilized Fe^0 nanoparticles”, *Journal of Hazardous Materials*, 172: 1640–1645.

X. Yang, B. Al-Duri, (2005), “Kinetic Modeling of Liquid-phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287: 25–34.

Yuan, P., Fan, M., Yang, D., He, H., Liu, D., Yuan, A., Zhu, J., Chen, T., (2008), “Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 166: 821-829.

Yuan, P., Liu, D., Fan, M., Yang, D., Zhu, D., Ge, F., Zhu, J., He, H., (2010), “Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles”, *Journal of Hazardous Materials*, 173: 614-621.

Zic, M., Ristic, M. ve Music, S., (2007), “Fe Mössbauer, FT-IR and FE SEM Investigation of the Formation of Hematite and Goethite At High Ph Values”, *Journal of Molecular Structure*, 834–836:141–149.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1]<http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/periodik/periodic/periodic/Cr.html#Atomic> (1 Ocak 2010)
- [2] <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/chromium.html> (7 Ocak 2010)
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential (28 Ekim 2009)
- [4] <http://www.wou.edu/las/physci/poston/ehphfe3.jpg> (3 Eylül 2010)
- [5] <http://www.malvern.co.uk> (5 Kasım 2009)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 10.01.1977

Doğum yeri İstanbul

Lise 1991-1994 Denizli Lisesi

Lisans 1994-1998 Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2009-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

1999-2005 Intertek Test Hizmetleri A.Ş.
Koordinatör

2005-2007 İnandır Kozmetik A.Ş.
Eğitim Sorumlusu

2008-2009 Karizma Kozmetik A.Ş.
Eğitim Müdürü