

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)'IN
FONKSİYONLANDIRILMASI VE FONKSİYONLANDIRMALARIN METAL
İYONU ADSORPSİYONU ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Mutluhan BIYIKOĞLU

HAZİRAN 2011

Kimya Anabilim Dalında Mutluhan BIYIKOĞLU tarafından hazırlanan POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)'IN FONKSİYONLANDIRILMASI VE FONKSİYONLANDIRMALARIN METAL İYONU ADSORPSİYONU ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ adlı Doktora Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Doktora Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM (Başkan)

Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM (Danışman)

Doç. Dr. Atilla CİHANER

Doç. Dr. Adnan BULUT

Doç. Dr. Kezban ADA

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

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. İhsan ULUER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)'IN FONKSİYONLANDIRILMASI VE FONKSİYONLANDIRMALARIN METAL İYONU ADSORPSİYONU ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

BIYIKOĞLU, Mutluhan
Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

Haziran 2011, 154 Sayfa

Bu çalışmada atık sularda bulunabilen ve doğada tehdit oluşturan Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) ağır metal iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, ve modifikasyonu ile elde edilen modifiye pDHMF'ler kullanılarak, sulu çözeltilerden adsorpsiyonla uzaklaştırılmaları araştırılmış ve adsorpsiyonların kinetik parametreleri ile adsorpsiyon izotermine uygunlukları incelenmiştir.

pDHMF, cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın dioksan içerisinde SnCl₄ ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. pDHMF NaOH, CS₂, POCl₃ ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapısal analizleri Elementel Analiz, Enerji Dağılımı, EDS, ve FT-IR spektroskopileri ile, termal özellikleri TG/DTA analizleri ile ve yüzey özellikleri yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümleri ve Taramalı Elektron Mikroskopu, SEM, ile karakterize edilmiştir. pDHMF ve modifiye pDHMF'ler üzerine Fe(III), Pb(II) ve Zn(II)

iyonlarının adsorpsiyonuna pH, metal iyonu derişimi, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın etkilerini belirlemek üzere Kesikli yöntem ile adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine ve 1. ve 2. derece kinetik eşitliklere uygulanmıştır. Elde edilen izoterm ve kinetik parametreler adsorpsiyonların Freundlich ve Dubinin-Radushkevich İzotermi ile 2. derece kinetik eşitliğe uyduğunu göstermiştir. Hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerleri ve adsorpsiyon ısıları, pDHMF ve modifiye pDHMF reçineleri üzerine Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonlarında fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir.

Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH'lar 3 iyon için de yaklaşık 5.0 olarak belirlenirken, Fe(III) iyonlarının çökme ihtimaline karşı Fe(III) adsorpsiyonlarının pH=4.0'da çalışılması tercih edilmiştir. pDHMF üzerine Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının 250 mg Mⁿ/L ve üstü derişimli çözeltilerde maksimum denge adsorpsiyon kapasiteleri 120 dakika sonunda sırasıyla 30 mg Fe(III)/g pDHMF, 40 mg Pb(II)/g pDHMF ve 44 mg Zn(II)/g pDHMF olarak belirlenmiştir. Modifikasyonların optimum pH ve maksimum adsorpsiyon süresi üzerinde herhangi bir etkisi gözlenmezken pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesini artırdığı görülmüştür. Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının elde edilen en yüksek maksimum denge adsorpsiyonları sırasıyla AT/pDHMF, NaOH/pDHMF ve CS₂/pDHMF reçineleri için 62 mg Fe(III), 155 mg Pb(II) ve 70 mg Zn(II)/g reçine olarak elde edilmiştir. Modifiye reçineler ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda maksimum denge adsorpsiyon kapasiteleri 1.5-4.0 kat artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), Adsorpsiyon, Katyonik polimerleşme, Ağır metal adsorpsiyonu

ABSTRACT

FUNCTIONALIZATION OF POLY(2,5-DIHYDRO-2,5-DIMETHOXYFURAN) AND INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF FUNCTIONALIZATIONS ON METAL ION ADSORPTION

BIYIKOĞLU, Mutluhan

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Ph. D. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

June 2011, 154 pages

In this study, removal of Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) ions which can be found in wastewaters and hazardous to nature, were investigated by their adsorption on to poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran), pDHMF, and modified/pDHMF resins, obtained from the modification of pDHMF. The applicability of the adsorption data to the kinetic and isotherm models were also studied.

pDHMF was obtained from the polymerization of cis,trans-2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran with SnCl₄ in dioxane. pDHMF was modified with NaOH, CS₂, POCl₃ and 2-aminotiazole. Structural analysis of the obtained resins were conducted with elemental analysis and Energy Dispersive, EDS, and FT-IR Spectroscopies, thermal properties determined by TG/DTA analyses and surface analysis carried out with Scanning Electron Microscopy (SEM) and surface area and porosity measurements.

In order to clarify the effects of pH, metal ion concentration, adsorption time and temperature on the adsorption of Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) on to pDHMF and modified pDHMF's Batch process adsorptions were carried out. Adsorption results were applied to Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms and first- and second-order kinetic models. The obtained isotherms and kinetic parameters showed that the adsorptions follow a second-order kinetics and fitted well to Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. The calculated free energy and heat of adsorption values indicated a physical adsorption of Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) ions on to pDHMF and modified pDHMF resins.

Maximum adsorption of the ions on to pDHMF and modified pDHMF resins were obtained at around pH's 5.0. However, in order to prevent any precipitation, Fe(III) adsorptions were carried out at pH=4.0. The maximum Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) equilibrium adsorption capacities of pDHMF were found to be 30 mg Fe(III)/g pDHMF, 40 mg Pb(II)/g pDHMF and 44 mg Zn(II)/g pDHMF in solutions with 250 mg M^{+n}/L or higher concentrations, respectively. Modifications did not affect optimum pH and the time of maximum adsorption, while an increase in the adsorption capacities were observed. The highest maximum equilibrium adsorptions for Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) with AT/g pDHMF, NaOH/g pDHMF and CS₂/g pDHMF resins were obtained as 62 mg Fe(III), 155 mg Pb(II) and 70 mg Zn(II)/g resin, respectively. It was found that adsorption capacity of pDHMF increased by 1.5-4.0 times by modification.

Key Words: Poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran), Adsorption, Cationic polymerization, Heavy metal adsorption

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması süresince benden desteklerini esirgemeyen fikir, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM ve Sayın Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e,

Hiçbir fedakârlıktan kaçınmadan beni bugünlere getiren, desteklerini hep yanımda bulduğum anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metal Kirliliği	2
1.2. Ağır Metal Etkileri.....	4
1.2.1. Kurşun İyonlarının Kullanım Alanları ve Etkileri	4
1.2.2. Çinko İyonlarının Kullanım Alanları ve Etkileri	6
1.2.3. Demir İyonlarının Kullanım Alanları ve Etkileri	7
1.2.4. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri.....	7
1.3. Adsorpsiyon.....	8
1.3.1. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu	10
1.3.2. Yüzey Gerilimi Değişimlerinin Neden Olduğu Adsorpsiyon.....	10
1.3.3. Elektrostatik Kuvvetlerin Neden Olduğu Adsorpsiyon	11
1.3.4. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	13
1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	14
1.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	15
1.5.1. Langmuir İzotermi	16
1.5.2. BET İzotermi	19
1.5.3. Freundlich İzotermi	20
1.5.4. Temkin İzotermi	21
1.5.5. Dubinin-Radushkevich İzotermi	22
1.5.6. Adsorpsiyon İzotermilerinin Uygulanması	23
1.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	25

1.7. Adsorpsiyon Hızları	26
1.8. Adsorbanlar	27
1.8.1. Anorganik Adsorbanlar	29
1.8.2. Biyolojik Adsorbanlar (Biyosorbanlar)	29
1.8.3. Organik Adsorbanlar	30
1.8.3.1. Polimerik Adsorbanlar	31
1.9. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu	34
1.10. Çalışmanın Amacı.....	37
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
2.1. Kimyasallar.....	39
2.2. Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Sentezi	40
2.3. pDHMF'in Modifikasyonu	41
2.3.1. NaOH Modifikasyonu	41
2.3.2. CS ₂ Modifikasyonu	41
2.3.3. POCl ₃ Modifikasyonu	42
2.3.4. 2-aminotiazol Modifikasyonu	43
2.4. Reçinelerin Yapısal ve Termal Analizleri	43
2.5. Yüzey Alanı Ölçümleri	44
2.6. Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması	44
2.7. Adsorpsiyon	45
2.8. Desorpsiyon Çalışmaları	47
2.9. Atomik Absorpsiyon Analizleri	48
2.10. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması	59
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	50
3.1. pDHMF'in Karakterizasyonu	50
3.2. pDHMF'in Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi	55
3.3. pDHMF'in Modifikasyonu	57
3.3.1. NaOH Modifikasyonu	57
3.3.1.1. NaOH/pDHMF'in Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi.....	61
3.3.2. CS ₂ Modifikasyonu	63

3.3.2.1. CS ₂ /pDHMF'ın Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi.....	66
3.3.3. POCl ₃ Modifikasyonu	68
3.3.3.1. POCl ₃ /pDHMF'ın Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi.....	71
3.3.4. 2-aminotiazol Modifikasyonu.....	73
3.3.4.1. AT/pDHMF'ın Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi.....	76
3.4. Elementel Analiz	77
3.5. pDHMF'ın Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi	80
3.6. pDHMF'ın Adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi	81
3.7. pDHMF'ın Maksimum Denge Adsorpsiyonları.....	82
3.8. Modifiye/pDHMF Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi.....	83
3.9. Modifiye/pDHMF Adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi.....	87
3.10. Modifiye/pDHMF'ın Maksimum Denge Adsorpsiyonları.....	91
3.11. Adsorpsiyon Kinetiği	94
3.12. Adsorpsiyon Isıları	101
3.13. Adsorpsiyon İzotermeleri	106
3.14. Desorpsiyon Çalışmaları	116
4. SONUÇLAR	121
KAYNAKLAR	126
ÖZGEÇMİŞ	140

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Adsorpsiyon Tanımında Kullanılan Terimlerin Şematik Gösterimi...	9
1.2. Denge Sorpsiyon Ayırma Türleri.....	9
1.3. Zıt Yüklü Parçacıkların Etkileşimi ile Adsorpsiyon	12
1.4. Tek Tabakalı Adsorpsiyon.....	17
1.5. Çok Tabakalı Adsorpsiyon.....	19
1.6. İzotermelerin q_e-C_e Eğrileri	24
1.7. İzoterm Sabitlerinin Grafikselsel Belirlenmesi.....	25
1.8. Gözenekli Adsorbanın Adsorpsiyonunda Kütle Taşınımı Basamakları	26
3.1. DHMF'in FT-IR Spektrumu	51
3.2. pDHMF'in FT-IR Spektrumu.....	52
3.3. pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları	53
3.4. pDHMF'in EDS Spektrumu	53
3.5. pDHMF'in TGA/DTA Termogramı	54
3.6. NaOH/pDHMF'in FT-IR Spektrumu	58
3.7. NaOH/pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları	59
3.8. NaOH/pDHMF'in EDS Spektrumu	60
3.9. NaOH/pDHMF'in TGA/DTA Termogramı	61
3.10. CS ₂ /pDHMF'in FT-IR Spektrumu	64
3.11. CS ₂ /pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları	64
3.12. CS ₂ /pDHMF'in EDS Spektrumu	65
3.13. CS ₂ /pDHMF'in TGA/DTA Termogramı	66
3.14. POCl ₃ /pDHMF'in FT-IR Spektrumu	69
3.15. POCl ₃ /pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları	70
3.16. POCl ₃ /pDHMF'in EDS Spektrumu	70
3.17. POCl ₃ /pDHMF'in TGA/DTA Termogramı	71
3.18. 2-aminotiazol/pDHMF'in FT-IR Spektrumu	74

3.19. 2-aminotiazol/pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu	
Fotoğrafları	75
3.20. 2-aminotiazol/pDHMF'in EDS Spektrumu	75
3.21. 2-aminotiazol/pDHMF'in TGA/DTA Termogramı	76
3.22. pDHMF'in Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) Adsorpsiyonunun pH ile	
Değişimi	81
3.23. pDHMF Üzerine M^{n+} Adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi	82
3.24. Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi	83
3.25. NaOH/pDHMF Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi	84
3.26. CS ₂ /pDHMF Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi	85
3.27. POCl ₃ /pDHMF Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi	86
3.28. AT/pDHMF Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi	87
3.29. Fe(III) Adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi	88
3.30. Pb(II) Adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi	89
3.31. Zn(II) adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi	90
3.32. Fe(III) Adsorpsiyonlarının Derişimle Değişimi	91
3.33. Pb(II) Adsorpsiyonlarının Derişimle Değişimi	93
3.34. Zn(II) Adsorpsiyonlarının Derişimle Değişimi	93
3.35. Fe(III) Adsorpsiyonları için $t/q_t - t$ grafiği	96
3.36. Pb(II) Adsorpsiyonları için $t/q_t - t$ grafiği	96
3.37. Zn(II) Adsorpsiyonları için $t/q_t - t$ grafiği	97
3.38. Fe(III) Adsorpsiyonlarının $\ln q_e - 1/T$ eğrileri	102
3.39. Pb(II) Adsorpsiyonlarının $\ln q_e - 1/T$ eğrileri	104
3.40. Zn(II) Adsorpsiyonlarının $\ln q_e - 1/T$ eğrileri	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Temel Endüstrilerden Atılan Metal İyonlar.....	3
1.2. Bazı Ağır Metaller ve İnsan Sağlığı Üzerine etkileri	4
2.1. Tampon Çözeltiler	46
3.1. N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermlerinden Hesaplanmış pDHMF'in Gözenek Yapısı parametreleri	56
3.2. N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermlerinden Hesaplanmış NaOH/pDHMF'in Gözenek Yapısı parametreleri	62
3.3. N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermlerinden Hesaplanmış CS ₂ /pDHMF'in Gözenek Yapısı parametreleri	67
3.4. N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermlerinden Hesaplanmış POCl ₃ /pDHMF'in Gözenek Yapısı parametreleri	72
3.5. N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermlerinden Hesaplanmış AT/pDHMF'in Gözenek Yapısı parametreleri	77
3.6. Elementel Analiz Sonuçları	78
3.7. 1. ve 2. Dereceden Tepkime Kinetiği Parametreleri	98
3.8. Partikül İçi Difüzyon Parametreleri	99
3.9. Sıvı Film Difüzyon Parametreleri	101
3.10. Fe(III) Adsorpsiyonu Isıları	103
3.11. Pb(II) Adsorpsiyonu Isıları	104
3.12. Zn(II) Adsorpsiyonu Isıları	106
3.13. Fe(III) Adsorpsiyonlarının Freundlich ve Langmuir Parametreleri ...	108
3.14. Pb(II) Adsorpsiyonlarının Freundlich ve Langmuir Parametreleri ...	109
3.15. Zn(II) Adsorpsiyonlarının Freundlich ve Langmuir Parametreleri	110
3.16. Fe(III) Adsorpsiyonlarının Temkin ve Dubinin-Radushkevich Parametreleri	112
3.17. Pb(II) Adsorpsiyonlarının Temkin ve Dubinin-Radushkevich Parametreleri.....	113

3.18. Zn(II) Adsorpsiyonu için Temkin ve Dubinin-Radushkevich Parametreleri	114
3.19. Reçineler üzerinden Fe(III) iyonlarının desorpsiyonu	117
3.20. Reçineler üzerinden Pb(II) iyonlarının desorpsiyonu	118
3.21. Reçineler üzerinden Zn(II) iyonlarının desorpsiyonu	119
4.1. Maksimum Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	125

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızlı nüfus artışı ve hızlı gelişen teknolojilerin kontrolsüz kullanımı çeşitli çevre sorunlarının oluşmasına neden olmuştur. Doğal kaynakların insanlar tarafından hızla tüketilmesi, işlenmesi ve düzenlenmesi doğal dengenin bozulmasına neden olmakta ve bunun sonucunda da çevre sorunları giderek artmaktadır. Çevre kirliliği günümüzün en önemli çevre sorunlarından biri olup bunların başında su ve atık su kirlilikleri gelmektedir. Konutlar, endüstriyel kuruluşlar, enerji santralleri, tarım ve hayvancılık uygulamaları sonucunda açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeler bulunduran sular atık su olarak tanımlanır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenlerin başında antimon, arsenik, bor, bakır, çinko, demir, kurşun, nikel, krom, kalay, kobalt, gümüş, cıva, kadmiyum vb. ağır metal iyonları gelmektedir [1-3].

Genellikle, doğada bozunarak yok olabilen toksik organik maddelere karşın, metaller uzun yıllar hiçbir değişime uğramadan doğada kalabilmekte ve yiyecek zinciri ile canlı dokularında birikebilmektedir. Ağır metallerin kompleks bileşikleri sularda hidroliz ürünleri ya da iyon olarak bulunabilmektedir. Toksik metallerin sebep olduğu su kirlilikleri ciddi çevre ve insan sağlığı sorunlarına sebep olmaktadır. Ekonomik ve çevresel faktörlerden dolayı birçok endüstri dalının neden olduğu atık sulardan toksik metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanılması önemli hale gelmiştir [3, 4].

Endüstriyel atık sularda bulunan ağır metallerin uzaklaştırılmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler; kimyasal çöktürme, yükseltgenme-indirgenme, iyon değişimi, ters ozmoz, buharlaştırma, doğrudan çöktürme ve adsorpsiyon şeklinde sınıflandırılabilir. Bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon, son yıllarda atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmada yaygın olarak kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Çeşitli maddelerin adsorpsiyonunda kullanılan birçok biyolojik, organik ve inorganik kökenli adsorban geliştirilmiştir. Aktif karbon, zeolitler, killer, metal oksitler, iyon değiştirici reçineler, hidrojel polimerler, polimerik lifler, doğal polimerler ve çeşitli biyolojik maddeler sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır [3, 5-7].

1.1. Ağır Metal Kirliliği

Nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük derişimlerde bile toksik ya da zehirleyici olan metaller olarak da tanımlanabilen ağır metallerin birçok çevresel problemlere neden oldukları bilinmektedir. Canlı organizmalarda diğer metallere göre daha fazla birikebilen bu metallerin zararları giderek artmaktadır. Yoğunluğu 5 g/cm^3 değerinden daha yüksek olan metaller ağır metal olarak tanımlanmaktadırlar. Bu grup içerisinde alkali ve toprak alkali metaller hariç kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır. Bu elementler doğaları gereği yer kabuğunda genellikle karbonat, oksit, silikat ya da sülfürleri halinde bulunurlar [5, 8, 9].

Ağır metallerin ırmak, göl ve yer altı suları gibi su kaynaklarına karışması, endüstriyel atıklar ya da asit yağmurlarının toprağı ve toprağın bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ile gerçekleşir. Su kaynaklarına geçen ağır metaller karbonat, sülfat, sülfür gibi katı bileşikler oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede birikirler [8, 9]. Ağır metallerin çevreye yayılmasında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 1.1'de temel endüstrilerden atılan metal iyonu türleri genel olarak gösterilmiştir [8, 9]. Havaya atılan ağır metaller, karaya ve buradan bitki ve besin zinciri yolu ile hayvan ve insanlara ulaşırlar. Ayrıca, doğrudan hayvan ve insanlar tarafından havadan solunarak da alınabilirler [8].

Çizelge 1.1. Temel endüstrilerden atılan metal iyonları

Endüstri	Cd(II)	Cr(IV)	Cu(II)	Hg(I)	Pb(II)	Ni(II)	Sn(IV)	Zn(II)
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Termik Santraller	+	+	+	+	+	+	+	+

Çizelge 1.2. Bazı ağır metaller ve insan sağlığı üzerine etkileri

Ağır Metal	Etkileri
Arsenik	Kanser, mide tümörü, deri ve mide bozuklukları.
Cıva	Cilt, göz ve kas rahatsızlıkları, iştahsızlık, böbrek hasarı.
Kadmiyum	Kanser, akciğer rahatsızlığı, kilo kaybı, nefes darlığı.
Kurşun	Kanserojen, iştahsızlık, anemi, zeka geriliği, kas ve eklem ağrısı, kısırlık, yüksek tansiyon.
Krom	Alerji, akciğer rahatsızlığı, tümör.
Nikel	Kronik bronşit, akciğer fonksiyonlarında azalma.
Çinko	Metal dumanı zehirlenmeleri, huzursuzluk, sinirlilik.
Bakır	Burun ve ağız tahrişi, baş ağrısı, baş dönmesi, karın ağrısı, ishal.

1.2. Ağır Metal Etkileri

Ağır metaller gelişme bozukluğu, organ hasarı, geri dönüşü mümkün olmayan beyin ve sinir sistemi hasarları, kanser ve aşırı durumlarda da ölüm olmak üzere ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedirler. Bazı ağır metaller ve insan sağlığı üzerindeki etkileri Çizelge 1.2'de verilmiştir [10].

1.2.1. Kurşun İyonlarının Kullanım Alanları ve Etkileri

Kurşun endüstride en çok kullanılan metallerden biridir. Başlıca otomobil endüstrisinde, otomobil akümülatörlerin yapımında, kablo kaplanmasında, matbaa harflerinin dökümünde, lehim yapımında, yatak metalleri dökümünde, top tüfek ve mühimmat üretiminde, metalik levha

yapımında, kimyasal madde elde edilmesinde, porselen ve seramik endüstrisinde, boya ve madencilikte, kauçuk endüstrisinde, kağıt ve karton işlemede kullanılmaktadır [5,10, 11-13].

Kurşun madenleri, metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol, boya ve patlayıcı endüstrilerinin atık sularında istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5-66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0.02-2.5 mg/L, tetraetil kurşun, $Pb(C_2H_5)_4$, üreten fabrikaların atık sularında 125-150 mg/L organik ve 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanır. Kurşun hava, su, toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemleri etkiler [7, 14]. Ekolojik olarak kurşun katı olarak çökme eğiliminde olup genellikle kompleks bileşik oluşturmaz. Doğaya salınan kurşun genellikle suda zor çözümlü bileşikler olan $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$, $PbCO_3$ ve PbS şeklindedir [8, 15].

Kurşunun kimyasal hali biyolojik etkisinde çok önemli rol oynar. Örneğin tetraetil kurşun deriden ve mukozadan kolaylıkla difüzlenerak vücuda girer ve zehirlenmelere neden olur. Kan dolaşımına giren kurşunun hemoglobinin çok önemli kısmı olan heminin sentezlenmesini önleyerek kansızlığa neden olur [11]. Aşırı kurşunun anemi, baş ağrısı, titreme, ishal ve zehirlenmelere, böbrek ve üreme sistemlerinin işlev bozukluğuna, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemi bozukluklarına yol açtığı bilinmektedir [5, 10, 16, 17].

1.2.2. Çinko İyonlarının Kullanım Alanları ve Etkileri

Çinko yer kabuğunda bulunan en yaygın elementlerden biridir. Hava, toprak, su ve tüm yiyeceklerde bulunur. Saf çinko mavimsi beyaz parlak bir metaldir. Çinko ve çinko bileşikleri, kuru pil üretiminde, paslanmayı önlemek için kaplama sanayinde, boya, lastik, pigment, televizyon tüplerinde, kağıt, kauçuk ve cam endüstrilerinde, ahşap koruyucu ve merhem yapımında, inşaat sektöründe kullanılan galvanizli saçlar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer hava hattı direklerinin galvanizlenmesinde, pirinç ve bronz gibi alaşım yapımı olmak üzere otomotiv sanayinde ve diğer metaller ile karıştırılarak döküm kalıpları yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan düşük erime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak da kullanılmaktadır [7, 12]. Çinko atık sularda çinko klorür, çinko oksit, çinko sülfat ve çinko sülfür halinde bulunur. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenmeler nadiren görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesi ile kirlenen besinin tüketilmesi ve çinko ya da çinko oksit tuzunun direkt solunmasıyla çinko zehirlenmeleri gerçekleşebilir [18]. Fazla miktardaki çinko insan ve hayvanların yaşamsal organlarında birikerek psikolojik ve biyolojik sistemlerde bozukluklara sebep olur. İzin verilen sınır değerleri ötesinde atık su ve besin zincirine katılarak toksik özellik gösterir ve çinko zehirlenmelerine yol açar. İştahsızlık, mide bulantısı, cilt kaşınmaları, kansızlık, sinirlilik ve kas sertliğine neden olabilmektedir [5, 7, 10, 19].

1.2.3. Demir İyonlarının Kullanım Alanları ve Etkileri

Demir yer kabuğunda en çok bulunan dördüncü elementtir. Hemoglobin, miyoglobin, sitokrom ve diğer enzimlerin yapısal bileşenidir. Oksijen taşınması ve depolanması ve hücrelerdeki biyokimyasal oksidasyon için önemli bir elementtir. Demir çelik ile kömür ve maden endüstrilerinin atık suları bol miktarda demir içerir. Demir iyonu aşırısı çevre kirliliği ve insanlarda kan, doku ve organların zehirlenmesine neden olur [20, 21].

1.2.4. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri

Cu(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II), Pb(II) vb. gibi toksik metaller artan ekotoksikolojik tehlike haline gelerek, insan ve hayvanların yaşamsal organlarında birikip ve metabolizma için büyük tehlikelere neden olurlar. Bu büyük tehlike metal kirliliğinin giderilmesinde çöktürme, nötralleştirme, ekstraksiyon, filtreleme, ters ozmoz, elektroliz, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi alternatif tekniklerin gelişmesine neden olmuştur [5, 19, 22, 23].

Adsorpsiyon ve iyon değişimi dışındaki diğer yöntemler çok düşük derişimdeki kirleticilerin uzaklaştırılmasında birçok açıdan yetersizdir. Bu yöntemlerden çöktürme, düşük maliyeti ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, ağır metal içeren çamurun ikinci bir kirliliğe neden olması çevresel açıdan bir eksikliklerdir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ise zor olması, yavaş gerçekleşmesi ve yüksek derişimlere çıkılamaması gibi nedenlerden dolayı kuvvetli bir ayırma yöntemi değildir. Nötralleştirme, ekstraksiyon, filtreleme, ters ozmoz ve elektroliz yöntemleri işlenen sulu ortam miktarının düşük olması, işletme maliyetinin yüksek olması, düşük

derişimlerde istenilen sonucun alınamaması, çoklu metal iyonu içeren ortamlarda seçiciliğın kontrol edilememesi gibi nedenlerle yerini adsorpsiyon işleme bırakmıştır.

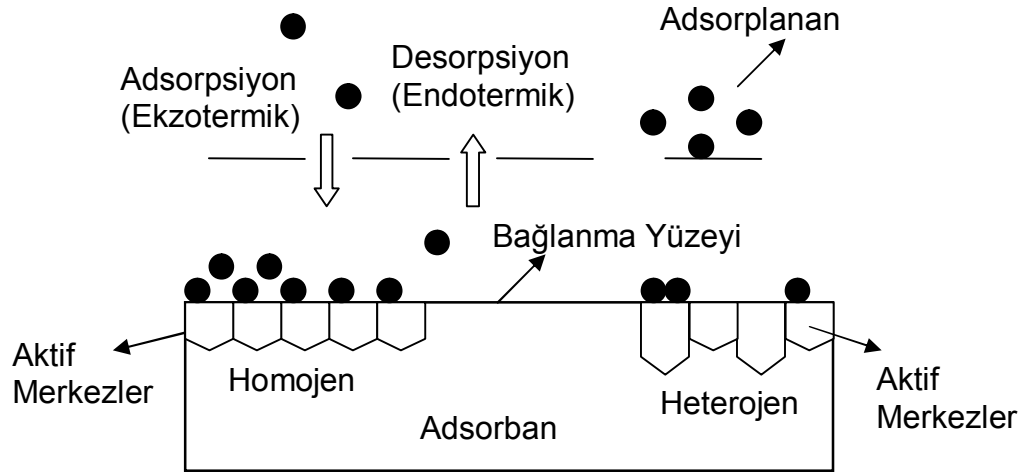
1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, birçok fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemde uygulanabilen, aktif karbon ve çeşitli sentetik reçinelerin kullanıldığı, endüstride ve su ve atık suların temizlenmesinde yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. İlk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırma Saussure tarafından yapılmıştır. Adsorpsiyon terimi ise ilk defa 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür [24]. Günümüzde birçok doğal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlemlerde adsorpsiyonun önemi bilinmektedir.

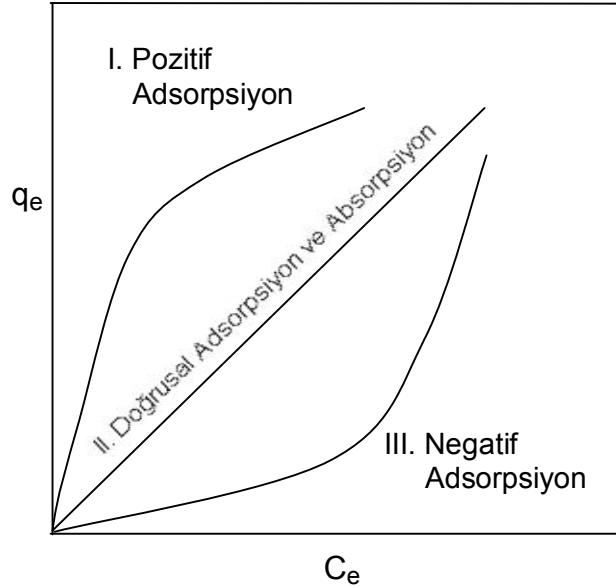
Adsorpsiyon, bir fazdaki bir maddeyi diğer bir fazın yüzeyinde deriştirerek ya da toplayarak gerçekleştirilen ayırma işlemidir. Adsorplayan faz adsorban ya da adsorplayıcı, yüzeyde toplanan ya da adsorplanan madde ise adsorbat ya da adsorplanan olarak adlandırılır. Genel olarak tanımlanan adsorpsiyon terimleri Şekil 1.1'de şematik olarak gösterilmiştir [25].

Adsorpsiyon, bir maddenin bir fazdan diğer fazın içine girip çözelti oluşturan adsorpsiyon işleminden farklıdır. Sorpsiyon terimi ise her iki işlemi ifade eden genel terimdir. Sorpsiyon işlemleri arasındaki fark Şekil 1.2'de gösterilmektedir. q_e , katı adsorbanın birim kütlesinin adsorpladığı madde (adsorplanan) miktarı ve C_e ise, adsorplanan maddenin kısmen

uzaklaştırıldığı çözeltilerde kalan miktardır. I. ve III. eğri istenen ve istenmeyen adsorpsiyonun karakteristik doğrusal olmayan davranışını göstermektedir. II. eğri ise adsorpsiyonun doğrusal ayırma karakteristik özelliğini göstermektedir.



Şekil 1.1. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik gösterimi



Şekil 1.2. Denge sorpsiyon ayırma türleri

q_e : Adsorplanan madde miktarı, C_e : Çözeltildeki madde miktarı

1.3.1. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu

Çözünmüş bir madde ya da çözücü çözeltilerde bulunan bir katı tarafından adsorplanabilir. Çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu ikiye ayrılabilir. Bunlar,

1. Yüzey gerilimdeki değişikliklerin neden olduğu adsorpsiyon,
2. Elektrostatik kuvvetlerin neden olduğu adsorpsiyondur.

1.3.2. Yüzey Gerilimi Değişimlerinin Neden Olduğu Adsorpsiyon

Çözünmüş bir maddenin çözeltilinin yüzeyindeki ve içindeki dağılımı farklılık gösterir. W. Gibbs'e göre yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzlerdeki derişimleri sıvı içerisindekinden daha fazla, yüzey gerilimini arttıran maddelerin ara yüzlerdeki derişimleri ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise adsorpsiyon negatiftir (Şekil 1.2). Bu davranış hem iki sıvının hem de bir katıyla bir sıvının temas yüzeyinde gözlenebilir. Dolayısıyla çözünmüş madde, örneğin su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürdüğünde, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanır. Bu durumda adsorpsiyon pozitiftir. Bu şekilde oluşan adsorpsiyonların genel özellikleri;

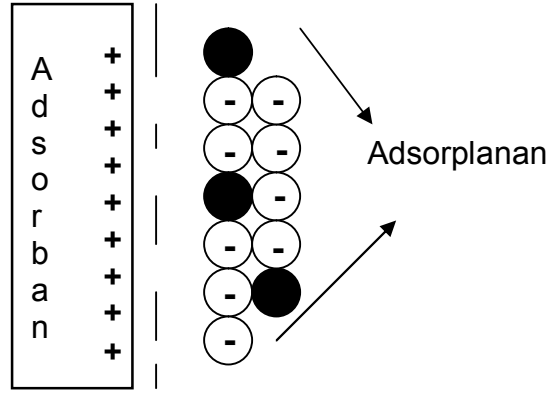
- a) Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin derişimine bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.
- b) Adsorpsiyon iki yönlüdür. Ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir. Örneğin, kömürün adsorpladığı

yumurta albümini pıhtılaştır. Bu nedenle sadece çözeltinin seyreltilmesi ile geri alınamaz.

- c) Bir madde, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetle adsorplanır. Örneğin pikrik asit, kömür tarafından sulu çözeltide alkol çözeltisine oranla daha çok adsorplanır.
- d) Adsorplanan bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir başka madde tarafından adsorban yüzeyinden uzaklaştırılabilir.

1.3.3. Elektrostatik Kuvvetlerin Neden Olduğu Adsorpsiyon

Eğer farklı kimyasal yapıdaki iki faz birbiri ile temas ederse, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel fark meydana gelir. Potansiyel fark, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının ise negatif yüklü olmasına neden olur (Şekil 1.3). Eğer fazın biri katı diğeri bir elektrolit çözeltisi ise, birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Birçok katı, su ile temas ettiğinde elektriksel yük kazanır. Örneğin, su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük, suda bulunan zıt yüklü iyonların adsorplanmasını sağlar. Kırmızı renkli bir demir(III) klorür çözeltisine bir miktar silis tozu eklenip, karıştırılıp süzülüründe çözeltinin renksizleştiği gözlenir. Bu olay, demir(III) iyonlarının silis tarafından adsorplandığını gösterir.



Şekil 1.3. Zıt yüklü parçacıkların etkileşimi ile adsorpsiyon

Bir yüzeyde ya da ara yüzeyde oluşan adsorpsiyon büyük oranda atomlar, iyonlar ya da bir adsorban molekülü ile yüzey molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden dolayı gerçekleşir. Bu çekim kuvvetlerinin temelini ise elektromanyetik etkileşimler oluşturmaktadır [26]. Adsorpsiyon, genel olarak yer değiştirme, fiziksel, kimyasal ve spesifik olmak üzere dört ana gruba ayrılabilir [27].

Yer değiştirme ya da iyon değişimi adsorpsiyonu, iyonik taneciğin zıt yüklü adsorban yüzeyine elektrostatik olarak bağlanmasını içerir. Bu bağlanma esnasında adsorban yüzeyinde bağlı bulunan iyonik taneciklerle yer değişimi gerçekleşir.

Fiziksel adsorpsiyon London dağılım kuvvetleri ile elektrostatik çekim kuvvetlerini içeren van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşen adsorpsiyondur. Genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonlar, düşük adsorpsiyon ısı (yaklaşık -20 kJ/mol) ve tersinir olan tutunmalardır.

Kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorban arasında kimyasal bir tepkimenin gerçekleştiği ve tepkime sonucu

bağlanan maddenin kimyasal özelliklerinde değişikliklerin meydana geldiği adsorpsiyon şeklidir. Bu şekilde elde edilen bağlanmalar genellikle fiziksel van der Waals kuvvetleri ile elde edilen bağlanmalardan çok daha kuvvetlidir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonun enerjisi yüksektir (20–100 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Bu şekilde adsorplanmış tabaka mono-moleküler bir tabaka olup adsorpsiyon aktif merkezler üzerinde gerçekleşir. Diğer bir deyişle, adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmez.

Adsorplanan moleküllerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde herhangi bir değişime uğramadan adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplara bağlanması spesifik etkileşimler sonucu gerçekleşir. Bu tür etkileşimler “Spesifik Adsorpsiyon” olarak adlandırılmaktadır. Bağlanma enerjisi, fiziksel adsorpsiyon enerjisinden başlayıp kemisorpsiyonda gözlenen yüksek enerjilere kadar çıkabilmektedir.

1.3.4. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki kuvvetlere, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzerdir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak da adlandırılabilir.
2. Yeterli derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorban-adsorplanan ikilisi arasında gerçekleşebilir. Bu olay

ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlı olup ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir. Bundan dolayı kemisorpsiyon seçicidir.

3. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.
4. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azalırken kimyasal adsorpsiyon artar.
5. Kimyasal adsorpsiyon sadece tek moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilirken fiziksel adsorpsiyon tek moleküllü ya da çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilmektedir [28].

1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler yüzey alanı, ortamda bulunan safsızlıklar, pH, sıcaklık ve adsorbanın cinsidir. Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla özgül yüzey alanıyla orantılıdır. Özgül yüzey alanı, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır. Adsorplayanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorplayan yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasındaki karşılıklı çekim kuvvetleri adsorpsiyonda önemli rol oynar. Polar yüzeyler polar adsorplananları, apolar yüzeyler ise apolar adsorplananları tercihli olarak adsorplar [7]. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dağılım kuvvetleri etkilidir.

Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyonu etkiler. Safsızlıklar, adsorbanın fiziksel ve kimyasal yapısının ve dolayısıyla adsorplanan madde miktarının değişmesine neden olurlar.

Su fazında gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda hidrojen ve hidroksit iyonları genellikle adsorbanla tepkimeye girer. Adsorbanla tepkimeye girmeyen metal iyonlarının adsorpsiyonu çözeltinin pH'sı ile etkilenir. Ayrıca pH, adsorbanın etkin olan asidik ya da bazik konjuge yapısını, protoliz ya da iyonlaşma derecelerini değiştirerek etkilemekte ve adsorpsiyonun düşmesine neden olabilmektedir. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yükleme ihtimali arttığından yüzey, negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir [22, 29].

Entalpi değişimleri, yoğunlaşma ya da kristallenme entalpileri büyüklüklerinde olan adsorpsiyon tepkimeleri normal olarak ekzotermik tepkimelerdir. Dolayısıyla, bir sistemin ulaşabileceği denge noktası ya da kapasitesi genellikle sıcaklık düştükçe artmaktadır. Ancak bu davranışa zıt olarak, adsorpsiyon kinetiğini genellikle difüzlener madde transferi belirlediğinden, dengeye ulaşma hızı sıcaklık artıkça artmaktadır [7, 29].

1.5. Adsorpsiyon İzotermi

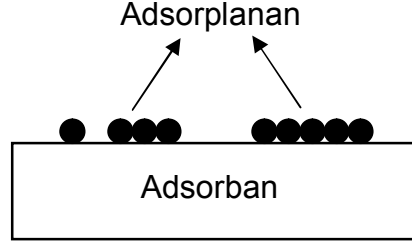
Bir maddenin bir fazdan diğer fazın yüzeyine adsorplandığı bir sistemde, sistem dengeye ulaştığında maddenin dağılımı termodinamik olarak tanımlanabilir. Bu dağılım yaygın bir şekilde, adsorbanın birim miktarının adsorpladığı madde miktarını, q_e , çözültide kalan adsorplanmamış

madde miktarına, C_e , bağılı olacak şekilde verilerek ifade edilir. Bu şekilde ifade edilen dağılım, “Adsorpsiyon İzotermi” olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta çözeltildeki adsorplananın derişimine karşı adsorpsiyonun denge dağılımını tanımlar. Genellikle, birim miktarda adsorbanın adsorpladığı madde miktarı derişim artıkça artar.

Deneysel izotermler, bir adsorpsiyon işleminde kullanılması gereken adsorban ve adsorplanan miktarlarının belirlenmesinde ve işlemin kapasite ve fizibilitesinin bulunmasında son derece önemlidir. Ayrıca, bu tür izotermler kuramsal modellemenin yapılabilmesi ve adsorpsiyon ısısı gibi termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için de önem taşımaktadır. Bu amaçla, çeşitli izotermler geliştirilmiştir. Ancak Voice ve Weber'in belirttiği gibi, bu izotermler bir deneysel veriye tam olarak uyabilirken bir diğesinde başarısız olabilmektedir [30].

1.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi gazların katılara adsorpsiyonu için geliştirilmiş olan bir modeldir. İzotermde, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve yüzeyin kaplanmasından etkilenmediği, adsorpsiyonun lokalize olmuş belirli bölgelerde, adsorplanan ile herhangi bir etkileşim olmadan gerçekleştiği ve maksimum adsorpsiyonun adsorplananın adsorban yüzeyini tek tabaka halinde kapladığında gerçekleştiği varsayımları yapılmıştır (Şekil1.4) [31].



Şekil 1.4. Tek tabakalı adsorpsiyon

Gaz moleküllerinin birim katı yüzeyindeki yoğunlaşma ve buharlaşma kinetiği dikkate alınarak ilişki geliştirilebilir. Tek tabaka adsorplananla kaplanmış adsorban yüzeyinin oranı θ olsun. Bu durumda gaz moleküllerinin yüzeyden buharlaşması θ ya da $k_d\theta$ ile orantılı olur. Benzer şekilde boş kalan ya da adsorplananla kaplanmayan yüzeye bir gaz molekülünün yoğunlaşma hızı da $(1-\theta)$ 'ya ve molekülün yüzeye temas etme hızını belirleyen basınca, $k_aP(1-\theta)$ şeklinde bağlı olur. Dengede yoğunlaşma ve buharlaşma hızları eşitleneceğinden,

$$k_d\theta = k_aP(1-\theta) \quad 1.1$$

yazılabilir. k_d ve k_a , sırasıyla buharlaşma ve yoğunlaşma hız sabitleridir.

Eşitlik 1.1 gaz molekülleri ile kaplanmış yüzeyin oranına göre düzenlendiğinde,

$$\theta = \frac{k_aP}{k_d + k_aP} = \frac{bP}{1+bP} \quad 1.2$$

eşitliği elde edilir. Adsorpsiyon katsayısı, b , $b = \frac{k_a}{k_d}$ oranına eşit olup adsorpsiyon entalpisine aşağıdaki eşitlikle bağlıdır.

$$b = b_0 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad 1.3$$

b_0 , entropiye bağılı bir sabittir [32].

Katı-sıvı sistemler için Eşitlik 1.2 genellikle aşağıdaki şekilde yazılır,

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad 1.4$$

q_e , birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarı, C_e , kalan çözeltinin denge derişimi ve q_m , adsorban merkezlerinin tamamına karşılık gelen katı faz derişimi ya da sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesidir. Diğer bir değişle monomoleküler adsorpsiyon kapasitesidir. Eşitlik 1.4, parametrelerin belirlenmesi amacıyla deneysel verilerin uygulanabileceği çeşitli doğrusal eşitlikler halinde yazılabilir (Eşitlik 1.5-1.7).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad 1.5$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e} \quad 1.6$$

$$q_e = q_m - \frac{q_e}{b C_e} \quad 1.7$$

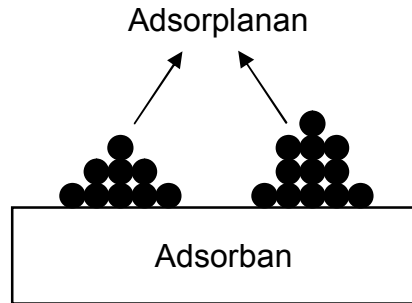
Verilen doğrusal eşitliklerin üçü de birbirine eşdeğer olup elde edilen verilerin aralığına ve dağılımına göre en iyi sonucu veren eşitliğin kullanımı tercih edilir.

1.5.2. BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller'in, birden fazla tabaka oluşumu ile gerçekleşen adsorpsiyonu da kapsayacak şekilde geliştirdikleri Langmuir modelidir (Şekil 1.5) [33]. Modelde, bir tabakanın alt tabakalar oluşmadan tamamlanmayacağı varsayımı yapılmıştır. Buna göre ilk tabakayı oluşturan moleküllerin tek tabakalı adsorpsiyon enerjisine eşdeğer bir enerji ile yüzeye tutunacağı ve alt tabakaların yoğunlaşma tepkimeleri sonucunda oluşacağı kabul edilmiştir. İlk tabakadan sonra oluşan tabakaların adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu kabul edildiğinde BET eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_e - C_s) [1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)]} \quad 1.8$$

C_s , doymuş çözünen derişimi (çözünürlük sınırı) ve B , adsorpsiyon enerjisini aşağıdaki şekilde ifade eden bir sabittir.



Şekil 1.5. Çok tabakalı adsorpsiyon

$$B = \frac{d_2 C_1}{d_1 C_2} e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad 1.9$$

E_1 , ilk tabakanın ortalama adsorpsiyon enerjisi, E_2 , yoğunlaşma ısısı ve $\frac{d_2 C_1}{d_1 C_2}$, genellikle bire eşit olan buharlaşma-yoğunlaşma katsayısının oranıdır.

Doğrusal BET eşitliği ise aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{Bq_m} + \left(\frac{B-1}{Bq_m} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad 1.10$$

1.5.3. Freundlich İzotermi

Langmuir ve BET modelleri teorik önemlerine rağmen deneysel verileri açıklamada zaman zaman yetersiz kalabilmişlerdir. 1926 yılında Freundlich, denge adsorpsiyon verilerinin aşağıdaki eşitlikle de açıklanabileceğini bulmuştur.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad 1.11$$

K_F ve $\frac{1}{n}$ eşitliğin karakteristik sabitlerini oluşturmaktadır. Eşitlik 1.11'nin doğal logaritması alınarak Freundlich eşitliğinin doğrusal hali elde edilir (Eşitlik 1.12).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 1.12$$

Freundlich, K_F ve $\frac{1}{n}$ parametrelerine önemli fiziksel anlamlar kazandırmaya çalışmıştır. Çoğu kez başarısız olmasına rağmen, K_F ' nin göreceli olarak adsorpsiyon kapasitesi ile ve $\frac{1}{n}$ 'nin de tepkime şiddeti ile ilgili bilgi verdiği kabul edilmektedir [34].

1.5.4. Temkin İzotermi

Temkin izotermi, asidik çözeltiler içinde hidrojenin platin elektrotlar üzerine adsorpsiyonunu açıklayan ilk izotermdir. Temkin izotermi, adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşimleri ve çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısı dikkate alınarak geliştirilmiştir [34]. İzoterm adsorpsiyon ısılarındaki düşüşün logaritmik olacağını belirtir [35]. Temkin izotermi Eşitlik 1.13 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad 1.13$$

b_T , adsorpsiyon ısını ifade eden Temkin izotermi sabiti ($Jmol^{-1}$), K_T , maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge sabiti, (Lg^{-1}), R , gaz sabiti ($8.314 Jmol^{-1}K^{-1}$) ve T , ise mutlak sıcaklıktır (K). Temkin eşitliği gaz fazında oluşan dengeler ve sıvı faz adsorpsiyon izotermi için uygun olup karmaşık adsorpsiyon sistemleri için uygun değildir [36, 37].

1.5.5. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich, D-R, izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorplama işlemlerini açıklamada kullanılır. Farklı izotermlerden elde edilen sabitlerin birçoğu adsorpsiyonların fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermez. Ancak, D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir [38]. Bu izoterm homojen bir yüzey ve sabit bir adsorplama potansiyeli temeline dayanmaz. D-R izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklamada kullanılır. Doğrusal Dubinin-Radushkevich modeli Eşitlik 1.14 ile gösterilir [39].

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad 1.14$$

K_{DR} , porozite faktörü, ($\text{mol}^2\text{J}^{-2}$), q_m , adsorban yüzeyinin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi, (mgg^{-1}), ve ε , Eşitlik 1.15'de gösterildiği şekilde denge derişimi ile ilişkilendirilebilecek bir değişken olup Polonyi potansiyeli, (Jmol^{-1}), olarak adlandırılır.

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad 1.15$$

Adsorpsiyon ortalama serbest enerjisinde, E , (kJmol^{-1}), oluşacak değişim Eşitlik 1.16'ya göre hesaplanabilir.

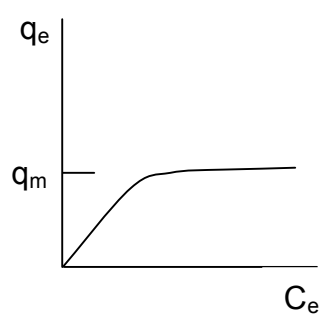
$$E = (-2K_{DR})^{-1/2} \quad 1.16$$

Enerji değerinin 8-16 kJmol⁻¹ değerleri arasında yer alması adsorpsiyonun genel olarak iyon değişimi ile geręekleřtięini göstermektedir. Enerjinin 8 kJmol⁻¹'den kck olması durumunda adsorpsiyon fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilirken, enerji değeri 8 kJmol⁻¹'den daha büyük olduğunda adsorpsiyon mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilmektedir [38, 40].

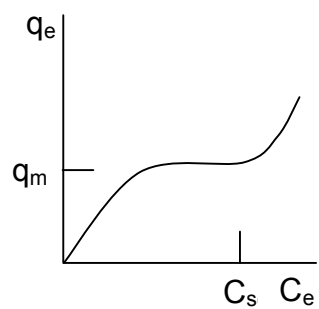
1.5.6. Adsorpsiyon İzotermlerinin Uygulanması

Adsorpsiyon denge verilerinin değerlendirilmesine genellikle uygun izoterm modelinin seğimiyle ve bu modele ait parametrelerin ya da sabitlerin belirlenmesi ile başlanır. Örneğin, büyük bir adsorpsiyon sisteminin pilot çalışması için model seğiminde modelin matematiksel olarak basit olması son derece önemlidir. Böyle durumlarda modelin sadece çalışılan deşişim aralıklarında adsorpsiyon verilerine uygun olması yeterlidir. Ancak, basit bir sistem için dahi denge adsorpsiyon kapasitelerinin matematiksel olarak doğru bir şekilde tanımlanabilmesi, adsorpsiyon sistemlerinin güvenilir bir şekilde modellenebilmesi ve farklı adsorban sistemlerinin farklı koşullarda ve kantitatif olarak karşılaştırabilmeleri için gereklidir [41].

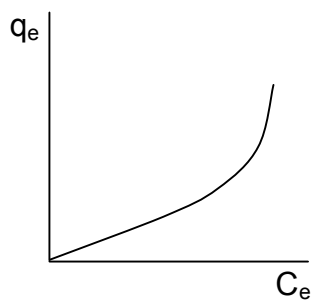
Bölüm 1.5'te verilen denge adsorpsiyon izotermi modellerinin genel davranışları şekil 1.6'da verilmiştir. Adsorplanan, adsorplayıcı ve çözücüden oluşan sistemi tanımlayan en uygun model denge adsorpsiyon verilerinin q_e-C_e eğrilerine göre belirlenmektedir. şekil 1.7'de ise her izoterm modelinin karakteristik parametrelerini elde etmek için uygulanan grafik yöntemi gösterilmektedir.



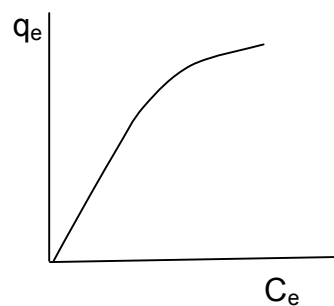
a) Langmuir



b) BET

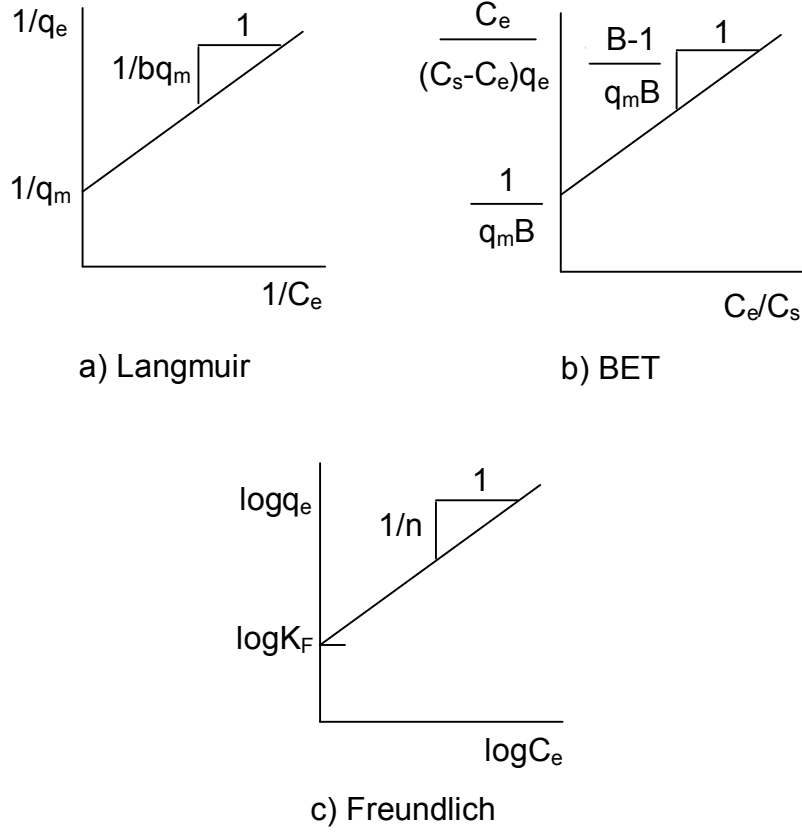


c) Freundlich $1/n > 1$



d) Freundlich $1/n < 1$

Şekil 1.6. İzotermlerin q_e - C_e eğrileri.



Şekil 1.7. İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi.

1.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle, adsorpsiyonun serbest enerjisi, ΔG° , eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı halde daha düzensiz olan tanecikler, katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi, ΔS° , de eksi işaretlidir. Adsorpsiyonun serbest enerji ve entropi

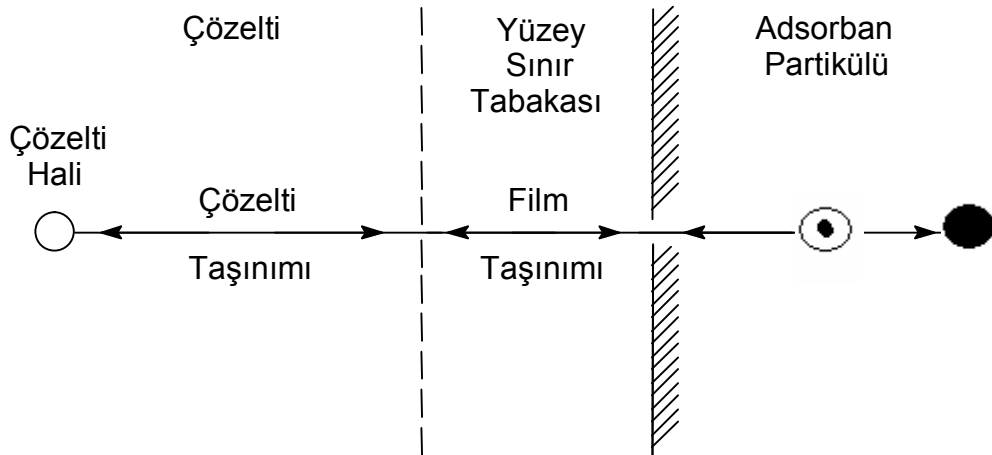
değişiminin eksi işaretli olması Eşitlik 1.17'ye göre adsorpsiyon entalpisinin, ΔH° , de eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad 1.17$$

Adsorpsiyon ısı olarak da adlandırılan adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyonun ekzotermik bir olay olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan iyon ya da moleküller arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Bağ kuvveti arttıkça açığa çıkan ısı da artmaktadır [42- 44].

1.6. Adsorpsiyon Hızları

Çözünenlerin çözeltilen gözenekli bir adsorban tarafından adsorplanması kütlenin birbirini takip eden dört basamakta taşındığı bir işlemle gerçekleşir [45]. Bu basamaklar şematik olarak Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşıma basamakları

İlk basamak çözünenin çözelti içerisindeki taşınımıdır. Adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, ilk basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Genellikle, çözeltilinin karıştırılmasıyla bu basamağın hızlı olması sağlanır. İkinci basamak, film taşınımı ise, çözünenin hayali bir filmin ya da hidrodinamik bir sınır tabakanın içerisine difüzyonunu içerir. Adsorbanın dış yüzeyine az miktarda çözünen tutunurken, diğerleri adsorban gözeneginden içeri girip gözenek duvarları boyunca içerideki aktif adsorpsiyon merkezine ya da merkezlerine doğru difüzyonlanır (partikül taşınımı). Çözünenin, partikül içi yüzeylere adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı gerçekleştiği ve toplam adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu kabul edilir [44-48].

Gözenekli bir adsorbanın çözeltiden yaptığı adsorpsiyonun hızına önemli derecede etki eden faktörler çözünenin film ve partikül içi taşınımıdır. İkinci basamak olan film taşınımı, adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasında, partikül içi taşınımı ise adsorpsiyonun geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, genellikle adsorpsiyon hızını belirleyen basamak partikül içi taşınımıdır.

1.7. Adsorbanlar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın, bütün katılar az ya da çok bir adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılara örnek olarak kömürler, killer, zeolitler, çeşitli metal filizleri, sentetik olarak hazırlanmış katılara örnek olarak da aktif kömürler, moleküler elekler (sentetik zeolitler),

silika jeller, metal oksitler, bazı katalizörler ve özel seramikler verilebilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptir. Gözenek, genel olarak katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk ve çatlaklara verilen adıdır. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlar mikro gözenek, 2-50 nm arasında olanlar mezo-gözenek, 50 nm'den büyük olanlar ise makro gözenek olarak adlandırılır. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyutu dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü, bu katının doğasının yanı sıra özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımına bağlı olarak değişmektedir [29]. Diğer yöntemlere göre daha fazla tercih edilen ve son zamanların alternatif yöntemlerinden olan adsorpsiyonda kullanılan adsorbanlarda şu özellikler aranır;

1. Yüksek seçiciliklerinin olması,
2. Kolay elde edilebilmeleri,
3. Tekrar geri kazanılabilmeleri,
4. Çevre için güvenli olmaları,
5. Yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları,
6. Diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve pratik olmaları.

Kullanılan adsorbanlar inorganik, biyolojik ve organik adsorbanlar olmak üzere üç grupta incelenebilir [41-49].

1.8.1. Anorganik adsorbanlar

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında bentonit, wollastonit, montmorillonit, geotit, zeolit, perlit, aktif karbon, uçucu kül, MnO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2 gibi çeşitli oksitler ve $ZnCO_3$ gibi bazik karbonatlar anorganik adsorbanlar olarak kullanılmaktadır [50-52].

Bentonit gibi killere adsorpsiyon işlemi kolaylık, verimlilik ve düşük maliyet açısından metal uzaklaştırmada güvenilir bir yöntemdir. Bentonit, hem kirleticileri tutma hem de geçirimsizliği ve çok fazla şişebilmesi nedeniyle atık suyun başka bölgelere taşınmasını engelleme özelliğine sahiptir. Anorganik reçinelerden biri olan uçucu kül, kolayca bulunabildiğinden oldukça ucuz bir adsorbandır [53]. Bu nedenle uçucu kül, askıdaki partiküllerin ve çözünmeyen organik karbonun uzaklaştırılması için su arıtımında kullanılan uygun bir adsorbandır. Ancak, birçok inorganik adsorbanın yüksek maliyeti nedeniyle araştırmacılar düşük derişimli metal iyonlarını yüksek verimle uzaklaştırma kapasitesine sahip, maliyeti ucuz adsorbanların geliştirilmesine yönelmişlerdir.

1.8.2. Biyolojik Adsorbanlar (Biyosorbanlar)

Özellikle alg, fungus ve bakteri gibi biyolojik adsorbanlar toksik metalleri atık sulardan uzaklaştırmada sıkça kullanılmaktadır [54-57].

Biyosorpsiyon, biyolojik maddelerle sulu çözeltilerden kirleticilerin toplanması ya da deriştirilmesi işlemidir. Biyosorpsiyon metal iyonunun mikrobiyal hücrenin yüzeyine difüzlenmesi ile başlar. Hücre yüzeyine difüzlenen metal iyonu, yüzeydeki metal ilgisi taşıyan merkezlere bağlanır. Bu bağlanma pasif bir toplanma işlemi olup adsorpsiyon iyon değişimi, koordinasyon, kompleks oluşumu, şelat oluşumu ya da mikro-çökelleme içerebilmektedir. Genellikle bu tür bir metal iyonu adsorpsiyonu (biyosorpsiyon) hızlı ve tersinirdir. Biyosorpsiyon basamağını genellikle daha yavaş bir metal bağlanma basamağı takip eder. Bu basamakta bağlanma, kovalent bağlanma, yüzeye çökme, indirgenme-yükseltgenme, hücre yüzeyinde kristallenme ya da hücre içine difüzlenip hücre içindeki proteinlerle ya da diğer merkezlerle bağlanma şeklinde gerçekteşebilmektedir.

1.8.3. Organik adsorbanlar

Organik adsorbanlar geleneksel iyon değiştirici reçineler ve yeni şelat yapıcı polimerik adsorbanlar olmak üzere iki başlık altında incelenebilir.

Geleneksel iyon değiştirici reçineler bugüne kadar yaygın olarak ağır metal kazanımında ve iyi kalitede su elde etmek için su arıtma işlemlerinde kullanılmıştır. İyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon mekanizması, iyon değişimi ve şelat ya da kompleks oluşumu şeklinindedir. Bir iyon değiştirici reçine içerdđi fonksiyonel gruplara ve özgün özelliklerine göre bu iki mekanizmadan birini ya da değişik oranlarda her ikisini de gerçekteşirebilir. Geleneksel iyon değiştirici gruplar sülfoksi, karboksi ve amin gruplarıdır [58-60].

1.8.3.1. Polimerik Adsorbanlar

İnorganik adsorbanların ve geleneksel iyon değiştirici reçinelerin metal adsorpsiyonunda yetersiz kalmaları nedeniyle şelat yapıcı reçineler olarak da bilinen organik polimerik adsorbanlar geliştirilmiştir. Çeşitli reaktif polimerler su yumuşatmada, endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, değerli metallerin kazanılmasında, ayırılmasında ve saflaştırılmasında yaygın bir şekilde adsorban olarak kullanılmaktadır. Yapısal çeşitlilik ve uygun rejenerasyonları nedeniyle polimerik adsorbanlar, aktif karbon ve silika jel gibi klasik adsorbanlar ile karşılaştırdıklarında daha cazip alternatifler sunmaktadırlar [61, 62]. Son yıllarda polimerik adsorbanların çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifikasyonları, adsorpsiyon seğiciliğinin genişletilmesinde ve adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılmasında sıkça uygulanan bir yöntem olmuştur [63, 64].

Polimerik adsorbanlar ile ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında oluşabilecek iki olası tutunma mekanizması vardır. Bunlar;

1. Katyon ya da anyon iyonları ile doyurulmuş adsorbanda, katyon ya da anyonun iyonlarının metal iyonları ile yer değiştirmesi ya da kompleks oluşturması,
2. Adsorbandaki fonksiyonel grupların metal iyonları ile şelat ya da kompleks yapı oluşturmasıdır.

Bu mekanizmaların her biri ayrı ayrı oluşabildiği gibi her ikisi birden ve farklı oranlarda gerçekleşebilmektedir [65-67].

Son yıllarda iyon değiştirici-şelat yapıcı polimerlerin kullanımında, uygulama tekniklerinde ve reçine özelliklerinde büyük gelişmeler sağlanmıştır

[68, 69]. Fonksiyonel grup atomları halka şelat oluşturabilen O, N ve S gibi hetero atomlar içermektedir. Fenoksi, hidroksi, sülfoksi, karboksi ve amin gibi gruplar polimere sentez sırasında ya da daha sonra çeşitli modifikasyon yöntemleri ile eklenirler. Bu şekilde fonksiyonlandırılmış polimerik matriks belirli koşullarda metal iyonları ile şelat halka oluşturabilmekte ve polimerik adsorban metal iyonlarınca zenginleşebilmektedir [62, 70-73].

Pisseti ve arkadaşları [74], etilen diamin ile modifiye ettikleri polidimetil siloksan reçinesini 25°C'da Fe(III), Ni(II) ve Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. 100 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde Fe(III), 250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde Ni(II) ve 190 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde Cu(II) için adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 72.6 mg/g, 21.7 mg/g ve 82.6 mg/g olarak bildirmişlerdir.

Li ve arkadaşları [75], fonksiyonel katekol grupları olan poly(N-propargilamid) reçinesini katyonik olarak sentezlemişler ve Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonlarında kullanmışlardır. Reçinenin maksimum Fe(III) adsorpsiyonu kapasitesini 186 mg Fe(III)/g reçine olarak bildirmişlerdir.

Wang ve arkadaşları [76], PS-EDTA reçinelerini kullanarak sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunu, pH 6.0'da incelemişler ve adsorpsiyon kapasitelerini 100 mg/L ve üstü derişimli Pb(II) ve Cu(II) çözeltilerinde 42.1 mg Cu(II)/g PS-EDTA ve 32.1 mg Pb(II)/g PS-EDTA olarak bulduklarını belirtmişlerdir.

Diğer bir çalışmada Jing ve arkadaşları [77], sulu çözeltilerden iki değerlikli ağır metallerin uzaklaştırılmasında N,N-di(karboksimetil) ditiyokarbamet reçinesini sentezlemişler ve adsorpsiyon performansı ile

adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Adsorpsiyonun ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine uyduğunu ve adsorpsiyon kapasitelerinin 25°C'da 300 mg/L ve üstü derişimli çözeltilerde Cu(II), 1000 mg/L ve üstü derişimli çözeltilerde Pb(II) ve 290 mg/L ve üstü derişimli çözeltilerde Ni(II) metal iyonları için sırasıyla 52.7 mg/g, 176.1 mg/g ve 31.7 mg/g reçine olduğu gösterilmiştir.

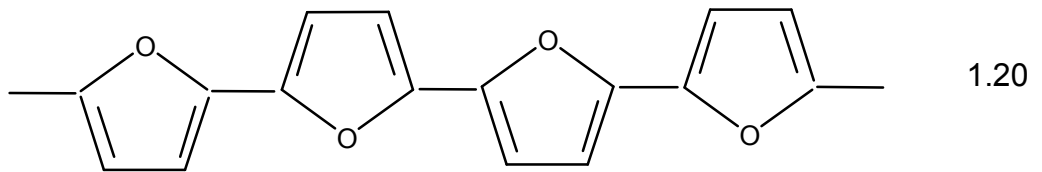
Zhang ve arkadaşları [78], atık sulardan Zn(II) metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak PVA/EDTA reçinesini kullanmışlar ve maksimum denge adsorpsiyonuna pH 6.0'da 30 dakikada ulaşıldığını ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 100 mg/L derişimli çözeltilerde 38.7 mg Zn(II)/g PVA-EDTA olarak rapor edilmiştir.

Baraka ve arkadaşları [71], melamin formaldehit dietilentriamin pentaasetikasit, (MF-DTPA), reçinesini atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere sentezlemişler ve Co(II), Cd(II), Zn(II) ve Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonlarında kullanmışlardır. Adsorpsiyon kapasitelerinin 30 mg/L derişimli çözeltilerde sırasıyla 16.84 mg/g, 17.70 mg/g, 15.32 mg/g ve 14.84 mg/g reçine olarak rapor edilmiştir.

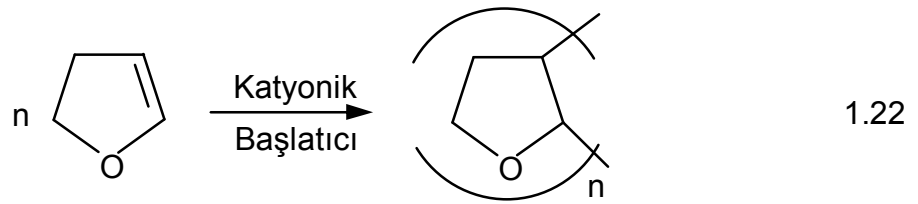
Moradi ve arkadaşları [79], Pb(II) ve Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyon özelliklerini poli(2-hidroksietil metakrilat), PHEMA, polimeri ve poli(metil metakrilat-ko-hidroksietil metakrilat), P(MMA-HEMA), kopolimerini adsorban olarak kullanarak belirlemeye çalışmışlardır. Adsorpsiyonları tek tabaka halinde olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 50 mg/L derişimli Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerin sırasıyla 0.84 mg Cu(II)/g PHEMA, 31.15 mg Cu(II)/g P(MMA-HEMA), 3.04 mg Pb(II)/g PHEMA ve 31.45 mg Pb(II)/g P(MMA-HEMA) olarak rapor edilmiştir.

1.9. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu

Furan, reaktivitesi, fizikokimyasal özellikleri ve teknolojik uygulanabilirliği açısından kapsamlı bir şekilde çalışılmakta olan beş üyeli hetero aromatik halkalı bileşiklerden biridir. Polifuran sulu ve organik ortamda hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Polifuran 1964 yılından beri organik kimyada uygulanan genel yöntemler ile sentezlenmekte ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda yalıtım malzemesi olarak yer bulmaktadır. Asit katalizörlüğünde furan polimerizasyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. $FeCl_3$ ve $MoCl_5$ gibi Lewis asitlerinin katalizör, kloroform ve dioksanın çözücü olarak kullanıldığı katyonik polimerizasyon ile polifuran sentezi yapılan diğer çalışmalardır [80]. Ayrıca furanın katyonik polimerizasyonu ile ilgili yapılan bazı çalışmalarda, furanın kompleks konjuge oligomerler oluşturmak üzere polimerleştiği ve ürünlerin siyah çözünmeyen ürünlere dönüşebildiği de gösterilmiştir [81]. İletken polimer sentezi bilimsel ve teknolojik açıdan araştırmacıların ilgisini çeken alanlardan biridir. Polipirol [82], politiyofen [83, 84] ve poliselenofen [85] ve bunların türevlerinden oluşan poliheterosiklik polimerler π -konjugasyonu oluşturan polimerlerin önemli bir grubunu oluşturmaktadırlar. Eşitlik 1.20'de gösterilen yapısıyla polifuranın π -konjugasyonu oluşturan polimerler arasında önemli bir yerinin olması beklenir. Ancak, furan polimerizasyonunda önemli miktarda halka açılımı gerçekleştiğinden bu yapı tam anlamıyla oluşmaz [86, 87].



Vinil eter ve izobütan gibi elektron bakımından zengin monomerlerin katyonik polimerizasyonu, bu tür monomerlerin sadece katyonik olarak yüksek molekül kütleli polimerik ürünlere dönüşebildikleri için son derece önemlidir. 2,3-Dihidrofuran, DHF, bir siklik vinil eter monomeridir. Bu monomer ve türevlerinin borontriflorür [88], dietilalüminyum klorür [89], iyot ve asetilperklorat [90] gibi katyonik başlatıcılarla poli(2,3-tetrahidrofuran), pDHF, oluşturmak üzere polimerleştiği bildirilmiştir (Eşitlik 1.22).

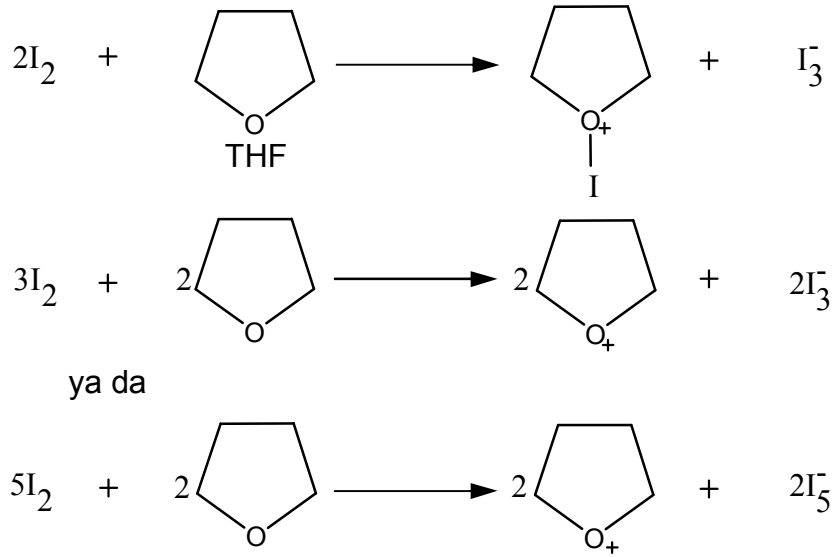


F. Sanda ve M. Matsumoto [91], 2,3-dihidrofuranı borontriflorür ve etilalüminyum diklorür ile katyonik olarak polimerleştirmişler ve farklı sıcaklıklarda elde ettikleri ürünlerin T_g değerlerindeki farklılıkların poli(2,3-dihidrofuran)'ın taktisitesinden kaynaklandığını ileriye sürmüştür. Buna göre düşük sıcaklıklarda (yaklaşık -70°C) elde ettikleri ürünlerde eritro izomerinin daha fazla olduğu ve T_g değerlerin yüksek olduğu ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin treo izomerinin fazla ancak T_g değerlerin düşük olduğunu bildirmişlerdir.

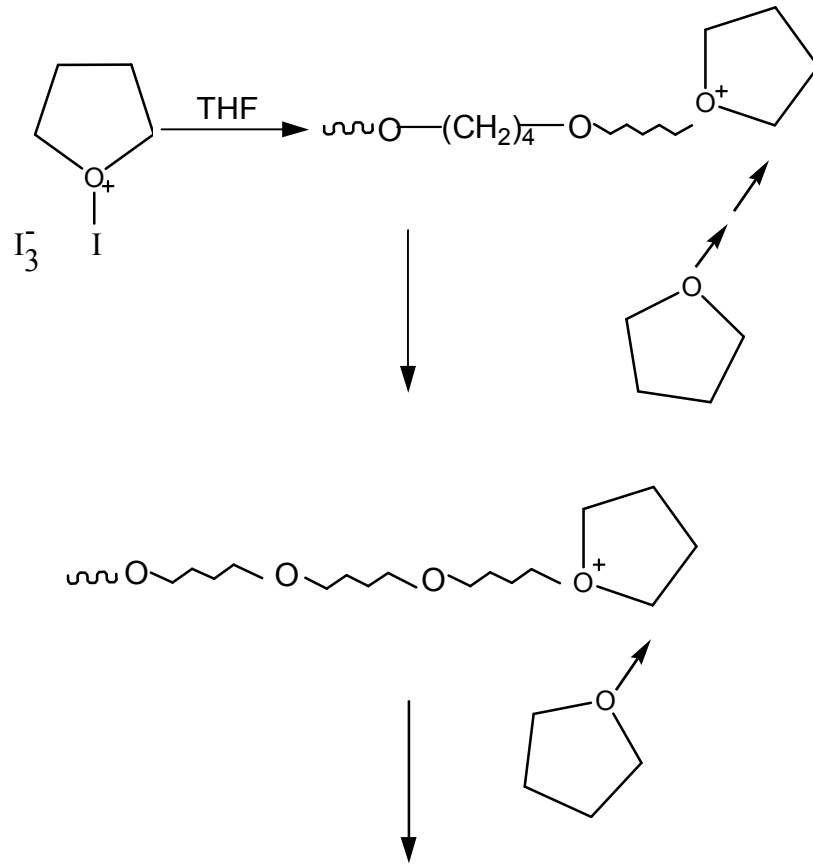
F. Cataldo ve arkadaşları ise [92], farklı THF/ I_2 molar oranlarında THF'ı katyonik olarak polimerleştirmişler ve halka açılımı ile ilerleyen katyonik polimerleşme sonucunda viskozite ortalama molekül kütleleri 100000 ile 800000 arasında değişen yüksek molekül kütleli ürünler elde ettiklerini ve IBr,

ICl_3 ve iyot-piridin komplekslerinin THF'in polimerleşmesinde etkin katalizörler olmadıklarını bildirmişlerdir.

Spektral analizler iyotun THF'da çözünmesiyle okzonyum iyonunun oluştuğunu göstermiştir. Oluşan iyot-THF kompleksinin iki şekilde gösterilebileceği belirtilmiştir. Bunlar, iyot atomu karşıt iyon triiyodür ya da pentaiyodür iyonu olacak şekilde doğrudan siklik eterin oksijenine bağlanmış ya da basitçe karşıt iyonu triiyodür ya da pentaiyodür olan serbest THF kasyonu gösterim şeklidir. Oluşan bu okzonyum tuzlarının THF polimerleşmesinin gerçek başlatıcıları oldukları ve bu tuzlar oluşup polimerleşme başladıktan sonra, ilerleme tepkimelerinin halka açılma mekanizması ile ilerlediği ileriye sürülmüştür (Eşitlik 1.23, 1.24).



1.23



1.24

1.10. Çalışmanın Amacı

Literatürde furan polimerleri ile ilgili birçok yayın bulunurken cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furanın, DMHF, polimerleşmesi ile ilgili, daha önce laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşmesinden başka bir çalışma bulunmamaktadır. DMHF, hem epoksi hem de vinil benzeri çift bağ yapısıyla hem halka açılımı, hem de çift bağ üzerinden polimerleşebilme özelliği olduğu düşünülen ilgi çeken bir yapıya sahiptir.

Bu çalışmada DMHF'ın SnCl₄ ile katyonik polimerleşmesi, elde edilen poli(cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan)'ın NaOH, CS₂, POCl₃ ve 2-aminotiazol ile modifiye edilerek polimer üzerine çeşitli fonksiyonel grupların kazandırılması ve elde edilen polimerlerin yapısal analizlerinin elementel analiz ve FT-IR ve Enerji Dağılım Spektroskopileri, yüzey özelliklerinin Taramalı Elektron Mikroskobu, ve gözenek ölçümleri ile ve termal özelliklerinin Termogravimetrik Analiz, ile gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Hazırlanan ve karakterize edilen reçinelerin Fe(III), Zn(II) ve Pb(II) metal iyonlarının adsorpsiyonlarında kullanılması ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi de çalışmanın amaçlarından birini oluşturmaktadır. Bu amaç doğrultusunda Fe(III), Zn(II) ve Pb(II) metal iyonlarının, elde edilen reçineler üzerine maksimum adsorpsiyonlarının gerçekleştiği optimum pH'ların bulunması, adsorpsiyonların zamanla değişiminin ve reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi yanı sıra adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, adsorpsiyon ısılarının ve uygun izoterm modellerinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması da planlanmıştır. Araştırmada planlanan diğer bir çalışma ise adsorpsiyonlarda kullanılan reçinelerin farklı ortamlardaki desorpsiyon özelliklerinin belirlenerek reçinelerin tekrar kullanılabilirliklerinin incelenmesidir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

%99 saflıktaki cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran, DHMF, Aldrich Chemical Co. firmasından alınmış ve alındığı saflıkta kullanılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan analitik saflıktaki SnCl₄, çözücü olarak kullanılan HPLC saflıktaki dioksan ve sentezlenen polimerlerin yıkanmasında kullanılan HPLC saflıktaki aseton Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Stok çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan analitik saflıktaki Zn(NO₃)₂·4H₂O, FeCl₃·6H₂O ve Pb(NO₃)₂ Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan analitik saflıktaki potasyum hidrojen ftalat, KC₈H₅O₄, potasyum dihidrojen fosfat, KH₂PO₄, sodyum asetat, asetik asit, potasyum klorür ve hidroklorik asit Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Elde edilen polimerlerin modifikasyonunda kullanılan GC saflığındaki karbon disülfür, CS₂, ve fosfor oksiklorür, POCl₃, ve analitik saflıktaki 2-aminotiazol ve NaOH Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır. Modifikasyonlarda çözücü olarak kullanılan analitik saflıktaki dimetil formamit, DMF, Merck A.G. firmasından alınmış ve CaH₂ üzerinde kurutulup distillenedikten sonra kullanılmıştır. Desorpsiyonlarda kullanılan analitik saflıktaki etilendiamintetraasetik asit, EDTA Merck A.G. firmasından alınmış ve alındığı saflıkta kullanılmıştır.

2.2. Poli(2,5-dihidro,2,5-dimetoksifuran)'ın Sentezi

Adsorpsiyonlarda kullanılan polimerik reçine cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, dioksan içerisinde SnCl₄ ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Bu amaçla 250 mL'lik kapaklı bir erlene 50 mL dioksan konulduktan sonra erlen bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve üzerine yavaş yavaş 10 mL DHMF eklenmiştir. Elde edilen çözücü-monomer çözeltisi üzerine damla damla 3 mL SnCl₄ ilave edildikten sonra erlenin kapağı sıkıca kapatılmıştır. Oda sıcaklığında başlatılan ve 1 saat devam ettirilen polimerleşmenin sıcaklığı daha sonra, 80°C'a çıkartılmış ve polimerleşme bu sıcaklıkta 24 saat devam ettirilmiştir. Polimerleşme sonunda 1-2 mm çapında siyah, partiküller halinde polimerik bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu ürün, başlatıcı kalıntıları, polimerleşmemiş monomer ve düşük molekül kütleli ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla 2000 mL'lik bir beherde iki kez distillenmiş su ile, suyun pH'sı 6.3-6.5 değerlerine çıkıncaya kadar defalarca yıkanmıştır. Daha sonra siyah renkli ve hiçbir yaygın organik çözücüde çözünmeyen polimerik ürün asetonun renklenmesi tamamen kayboluncaya kadar bol miktarda aseton ile defalarca yıkanmıştır. Yıkama işlemlerinden sonra elde edilen polimerik ürün, poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve havan içerisinde dövülerek partikülleri küçültüldükten sonra adsorpsiyonlarda kullanılmak üzere bir desikatörde saklanmıştır.

2.3. pDHMF'in Modifikasyonu

Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla pDHMF NaOH, CS₂, POCl₃ ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Modifikasyonlar sonunda elde edilen modifiye/pDHMF reçineleri metal iyonu adsorpsiyonlarında kullanılmış ve modifikasyonların pDHMF'in adsorpsiyon özelliklerine etkileri incelenmiştir.

2.3.1. NaOH Modifikasyonu

NaOH modifikasyonu, bir tepkime kabı içerisinde belirli miktardaki pDHMF (5 g) üzerine 100 mL 5.0 M NaOH ilave edildikten sonra karışımın oda sıcaklığında 5 saat süreyle karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Belirlenen süre sonunda çözelti modifiye edilen polimerden dekantasyonla ayrılmış ve elde edilen modifiye polimer, NaOH/pDHMF, yıkama suyunun pH'sı saf suyun pH'sına gelinceye kadar bol miktarda iki kez distillenmiş su ile defalarca yıkanmıştır. Bir kaç kez de asetonla yıkanan NaOH/pDHMF oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulmuş ve kullanılmak üzere bir desikatörde saklanmıştır.

2.3.2. CS₂ Modifikasyonu

CS₂ modifikasyonu için belirli miktarda pDHMF önce bölüm 2.3.1'de anlatıldığı şekilde NaOH ile modifiye edilmiştir. NaOH modifikasyonu sonunda çözeltinin karıştırılması durdurulmuş ve NaOH çözeltisinin yaklaşık 2/3'ü dekantasyonla uzaklaştırılmıştır. CS₂'ün NaOH ile verebileceği şiddetli

tepkimeyi önlemek amacıyla karışım buz-su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra geri soğutucu altında soğuk karışıma yavaş yavaş CS₂ fazlası (~20 mL) ilave edilmiştir. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılan karışım, 2-3 saat buz-su banyosunda bekletildikten sonra dışarıya alınmış ve sıcaklığı kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına çıkartılmıştır. CS₂ ile NaOH arasında gözle görülebilen tepkime oluşumu yavaşladığında tepkimenin tamamlanması amacıyla karışım 5 saat kaynama sıcaklığında tutulmuştur (~46°C). Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra elde edilen ürün, CS₂/pDHMF, dekantasyonla çözeltiden ayrılmış, yıkama suyunun pH'sı saf suyun pH'sına gelinceye kadar bol miktarda iki kez distillenmiş saf su ile defalarca yıkanmış, birkaç kez de asetonla yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuş ve kullanılmak üzere bir desikatörde saklanmıştır.

2.3.3. POCl₃ Modifikasyonu

Polimer zincirleri üzerinde Cl grupları oluşturmak ve oluşan Cl gruplarının pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesine etkilerini belirlemek amacıyla NaOH ile modifiye edilmiş reçine, NaOH/pDHMF, DMF içerisinde POCl₃ ile tepkimeye sokulmuştur [93]. Tepkime, bir geri soğutucu altında N₂(g) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. pDHMF üzerine 30 mL DMF eklendikten sonra, şiddetli bir tepkime oluşumunu önlemek amacıyla karışım buz-su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılan karışımın üzerine yavaş yavaş 10 mL POCl₃ ilave edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 1-2 saat karıştırıldıktan sonra sıcaklığı gliserin banyosu yardımıyla 160°C'a çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 48 saat bekletilmiştir.

Oluşan modifiye ürün, $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$, karışımdan süzülerek alınmış, daha önce açıklandığı şekilde bol saf su ve asetonla yıkandıktan sonra oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve kullanılmak üzere bir desikatörde saklanmıştır. $\text{POCl}_3/\text{PDHMF}$ 'ın, pDHMF 'ye göre daha koyu renkte ve daha ince partiküllü olduğu görülmüştür.

2.3.4. 2-aminotiazol Modifikasyonu

Polimer zincirleri üzerinde $-\text{N}$, $-\text{S}$ ve $-\text{NH}_2$ grupları oluşturarak polimerin adsorplama kapasitesinin artırılması düşüncesiyle POCl_3 ile modifiye edilmiş pDHMF , 2-aminotiazol ile tepkimeye sokulmuştur [93]. Tepkime, bir geri soğutucu altında $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 2 gram 2-aminotiazol 20 mL DMF'de çözülerek oda sıcaklığında 3 gram $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ üzerine eklenmiştir. Oda sıcaklığında başlatılan tepkimenin sıcaklığı gliserin banyosunda 140°C 'a kadar çıkartılmış ve karışım 48 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Belirlenen süre sonunda modifiye polimer, AT/pDHMF , süzülerek çözeltilen alınmış ve önce DMF ile, sonra bol su ve daha sonra asetonla yıkanarak oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve kullanılmak üzere bir desikatörde saklanmıştır.

2.4. Reçinelerin Yapısal ve Termal Analizleri

Sentezlenen ve modifiye edilen polimerlerin elementel analizleri Elementar Analysensysteme GmbH varioMICRO CHNS cihazı ile yapılmıştır.

Reçinelerin yüzey özellikleri SEM analizleri ile belirlenmiştir. Altın kaplanmış polimer örneklerinin yüzey analizleri JSM 5600 model taramalı

elektron mikroskobu ile ve polimerin yapısında bulunan elementlerin analizleri ise IXRF, EDS2000, enerji dağılım spektroskopisi mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Reçinelerin FT-IR spektrumları KBr diskler kullanılarak Jasco, FT-IR 480 Plus model FT-IR spektrometresi ile alınmıştır.

Polimerlerin termal özellikleri TGA/DTA ve DSC analizleri ile belirlenmiştir. TGA/DTA analizleri azot ortamında, 25°-1000°C sıcaklık aralığında Setaram marka Simultaneous TG/DTA cihazı ile 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir. DSC analizlerinde Perkin Instruments, Sapphire DSC, diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılmış, ancak elde edilen ürünlerin yüksek çapraz bağlanma yoğunlukları nedeniyle DSC analizlerinde herhangi bir geçiş sıcaklığı görülememiştir.

2.5. Yüzey Alanı Ölçümleri

pDHMF'ın özgül yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı ve gözenek hacmi Sorptomat ASAP 2405 V1.01 (Micromeritics Co., USA) cihazı ile ölçülen düşük sıcaklık azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden hesaplanmıştır (Kırıkkale Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı).

2.6. Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyonlarda kullanılan standart çözeltiler 1000 mg/L derişimli Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) stok çözeltilerinden hazırlanmıştır. Fe(III) stok çözeltisinin hazırlanmasında, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Pb(II) stok çözeltisinin hazırlanmasında $Pb(NO_3)_2$ ve Zn(II) stok çözeltisinin hazırlanmasında ise

Zn(NO₃)₂·4H₂O kullanılmıştır. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında iki kez distillenmiş su kullanılmıştır.

2.7. Adsorpsiyon

Kesikli (batch) yöntemle gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda pDHMF miktarı yaklaşık 0.1 g, modifiye pDHMF'ler ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda ise reçinelerin artan adsorplama kapasiteleri nedeniyle yaklaşık 0.05 ve 0.01 g olacak şekilde kullanılmıştır. Adsorpsiyonlar, çalışılan her iyon için maksimum adsorpsiyonun elde edildiği pH'a tamponlanmış metal iyonu çözeltileri (10 mL) ile gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle bir metal iyonu çözeltisi hazırlanırken, hesaplanan hacimde metal iyonu çözeltisi stok çözeltilerden alındıktan sonra az miktarda su ile seyreltilip üzerine 2 mL tampon çözeltisi eklenmiş ve daha sonra hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Adsorpsiyonlar oda sıcaklığında, 100 mL'lik erlen içine alınan belirli miktar reçinenin üzerine hazırlanan 10 mL metal iyonu çözeltisinin ilave edilmesiyle başlatılmış ve adsorpsiyon süresince çözeltiler 100 devir/dakika da çalkalanarak karıştırılmıştır.

Belirlenen adsorpsiyon süresi sonunda reçine çözeltilerden süratle süzülerek uzaklaştırılmış ve çözeltilerde kalan adsorplanmamış iyon miktarı GBC marka 933AA model alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi, AAS, ile belirlenmiştir. Sonuçlar üç ölçümün ortalaması olarak alınmış ve şüpheli görülen sonuçların ve rastgele seçilen örneklerin tekrar ölçümleri ile kontrol edilmiştir. Adsorplanan iyon miktarı Eşitlik 2.1'e göre hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

2.1

q_e , adsorplanan iyon miktarı, mg/g adsorban, C_o , alınan metal iyonu çözeltisi derişimi, mg/L, C_e , adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonu denge derişimi, mg/L, V , alınan metal iyonu çözeltisinin hacmi, mL, ve m , kullanılan adsorban miktarıdır, g.

Adsorpsiyonlarda çözelti pH'sını ayarlama için kullanılan tampon çözeltiler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tampon Çözeltiler

pH	Tampon	Hazırlanışı ($V_{\text{toplam}}=100$ mL)
1.0	KCl/HCl	25 mL 0.2 M KCl + 67 mL 0.2 M HCl
1.5	KCl/HCl	25 mL 0.2 M KCl + 20.7 mL 0.2 M HCl
2.0	KCl/HCl	25 mL 0.2 M KCl + 6.5 mL 0.2 M HCl
3.0	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 22.3 mL 0.1 M HCl
4.0	CH_3COONa / CH_3COOH	0.5236 g CH_3COONa + 1.207 mL 0.1 M CH_3COOH
5.0	CH_3COONa / CH_3COOH	1.3678 g CH_3COONa + 0.572 mL 0.1 M CH_3COOH
5.5	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 36.6 mL 0.1 M NaOH
6.0	KH_2PO_4 /NaOH	50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 5.6 mL 0.1 M NaOH

2.8. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışmalarında da kesikli işlem uygulanmıştır. Desorpsiyon işlemleri çalkalamalı karıştırıcıda desorpsiyon çözeltilerinin farklı sürelerde karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, belirlenen koşullarda adsorpsiyonlar yapılmış ve süzülerek alınan çözeltilerden reçinelerin adsorpladıkları iyon miktarları bulunmuştur. Adsorpsiyon sonrası polimerler su ve asetonla yıkanarak kurutulmuş ve tartılmıştır. Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının desorpsiyon işlemlerinde belirli derişimlerde hazırlanmış HCl(aq) ve EDTA(aq) çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltiye desorplanan metal iyonu yüzdesi Eşitlik 2.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorplanan metal iyonu miktarı, mg}}{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı, mg}} \times 100 \quad 2.2$$

Ancak, metal iyonunun çözeltiye desorplanan miktarının ölçülmesi ile gerçekleştirilen analizlerde tekrarlanabilir sonuç eldesi çok düşük kalmıştır. Bu nedenle tekrarlanabilir sonuç eldesi yüksek olan farklı bir yöntem geliştirilip uygulanmıştır. Bu yöntemde, adsorpsiyon sonrası yapılan, süzme ve yıkama işleminde kaybedilen polimer miktarı dikkate alınmıştır. Bu amaçla, yapılan her adsorpsiyon sonrası polimer bol su ve asetonla yıkanıp kurutulduktan sonra tartılmış ve bulunan polimer miktarına göre takip eden adsorpsiyonlarda metal iyonu/polimer oranı, ilk yapılan adsorpsiyonda kullanılan metal iyonu/polimer oranına eşit olacak şekilde alınmıştır. Bu yöntemle desorpsiyon sonrası elde edilen çözeltinin metal iyonu içeriğinin analizi yerine polimerin takip eden adsorpsiyondaki adsorpsiyon

kapasitesinin incelenmesi tercih edilmiştir. Tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinden elde edilen çözeltilerin derişimleri AAS ölçümleri ile belirlenmiştir.

2.9. Atomik Adsorpsiyon Analizleri

Adsorpsiyonlardan elde edilen çözeltilerin Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonları derişimlerinin belirlenmesinde GBC marka 933AA model alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır. Atomlaşma ortamı olarak hava/asetilen alevi kullanılmış ve gaz karışımının akış hızı 0.5 L/dakika olarak ayarlanmıştır.

Ölçümler, cihaz standart çözeltiler ile kalibre edildikten sonra cihazın bilgisayarı tarafından otomatik olarak yapılmıştır. Adsorpsiyonlardan elde edilen çözeltilerin derişimleri, çözeltiler cihazın kalibrasyon aralığına seyreltildikten sonra ölçülmüştür. Adsorplanan metal iyonu miktarları ise yapılan seyreltmeler dikkate alınarak hesaplanmıştır. pDHMF ve modifiye/pDHMF'lerin adsorplama özelliklerinin çalışıldığı elementler için kullanılan ölçüm koşulları;

Demir elementi, Fe,

Çalışılan dalga boyu, nm = 372.0

Optimize edilen dalga boyu, nm = 372.0

Lamba akımı, mA = 6.0

Yarık genişliği, nm = 0.2

Kurşun elementi, Pb,

Çalışılan dalga boyu, nm = 217.0

Optimize edilen dalga boyu, nm = 217.0

Lamba akımı, mA = 4.0

Yarık genişliği, nm = 1.0

Çinko elementi, Zn,

Çalışılan dalga boyu, nm = 213.9

Optimize edilen dalga boyu, nm = 213.9

Lamba akımı, mA = 5.0

Yarık genişliği, nm = 0.5

2.10. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

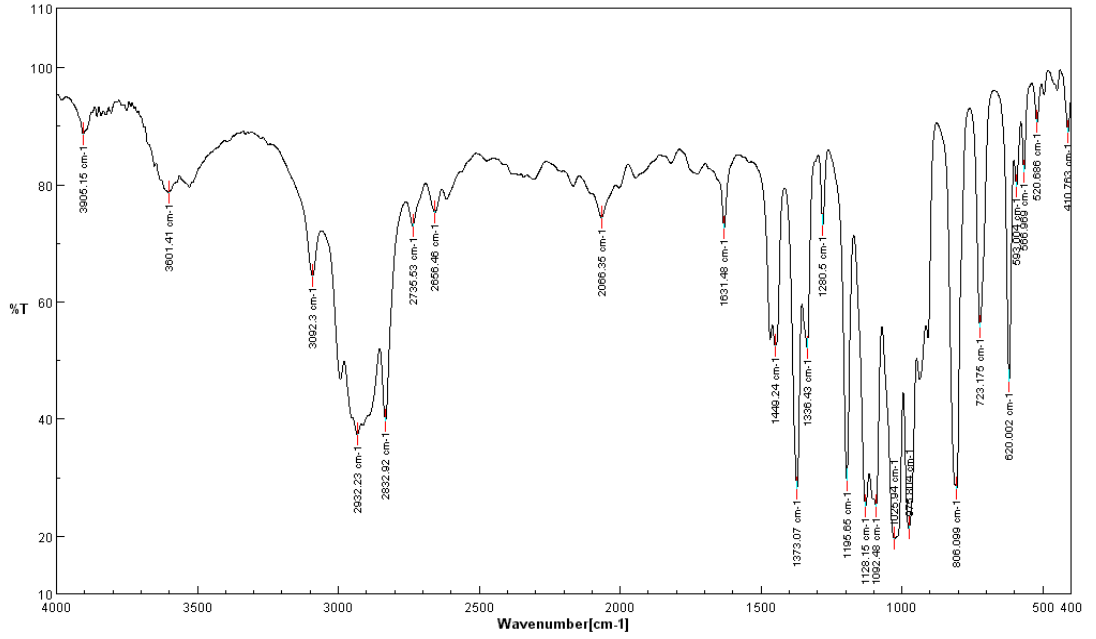
Kalibrasyon eğrileri, maksimum absorbansın okunduğu dalga boyunda ve derişimleri, derişim-absorbans ilişkisinin doğrusal olduğu derişim sınırları içerisinde kalan standart kalibrasyon çözeltileri ile hazırlanmıştır. Bu değerler, Fe(III) için 372.0 nm ve 10-80 mg Fe(III)/L, Pb(II) için 217.0 nm ve 3-20 mg Pb(II)/L ve Zn(II) için 213.9 nm ve 0.0-1.5 mg Zn(II)/L'dir. Bu değerler dikkate alınarak Fe(III) için 10, 20, 30, 50, 70, 80 mg Fe(III)/L, Pb(II) için 3, 5, 8, 10, 15, 20 mg Pb(II)/L ve Zn(II) için 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 mg Zn(II)/L derişimli çözeltiler hazırlanmış ve verilen dalga boylarında metal iyonu ölçümlerinden önce cihazın kalibrasyonunda kullanılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. pDHMF'ın Karakterizasyonu

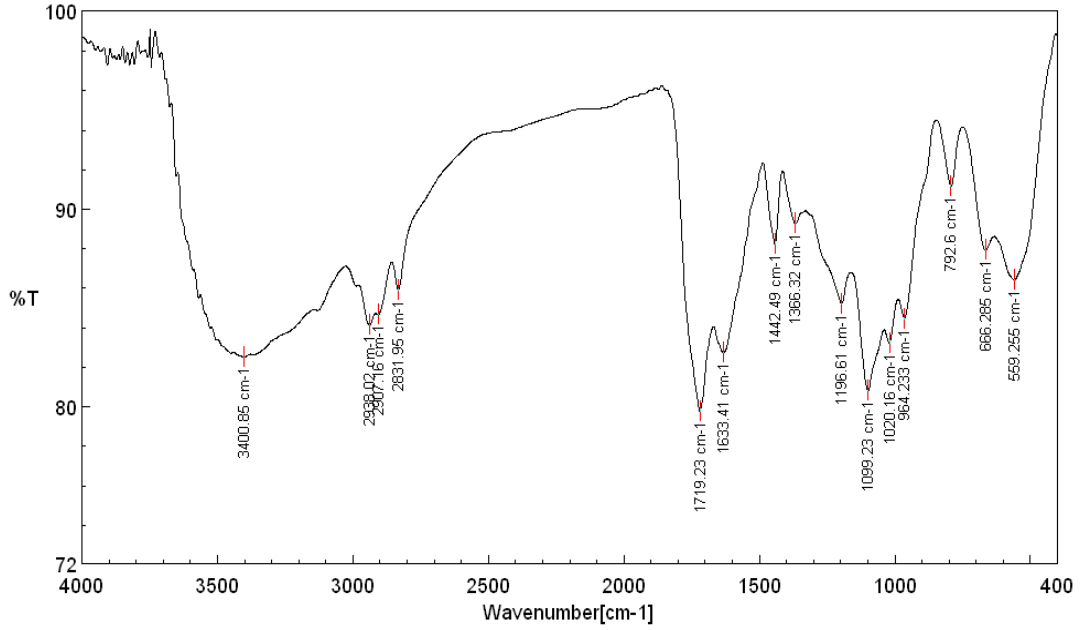
Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, cis-trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, SnCl₄ ile dioksan içerisinde polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Elde edilen siyah parçacıklar halindeki ürün, içinde bulunabilecek polimerleşmemiş monomer ya da düşük molekül kütleli ürünleri uzaklaştırmak amacıyla bol su ve aseton ile yıkandıktan sonra, oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuştur. Herhangi bir yaygın organik çözücüde çözünmeyen polimerik ürün, pDHMF'ın çapraz bağlı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

pDHMF ve modifiye edilmiş reçineler FT-IR, TGA/DTA, Elementel analiz, taramalı elektron mikroskobu ve bu cihaza bağlı IXRF, EDS2000 mikroanaliz sistemi ile karakterize edilmiştir. DHMF'ın FT-IR spektrumu Şekil 3.1'de verilmiştir. Spektrumda gözlenen karakteristik bandlar; 3092 cm⁻¹'de =C-H gerilimi, 2932–2830 cm⁻¹'de alifatik C-H'lar, 1631 cm⁻¹'de olefinik C=C bandı, 1449 ve 1373 cm⁻¹'de simetrik C-H ve -CH₃ bükülmesi, 1280 cm⁻¹'de furan halkasının düzlem içi gerilim-gerinim bandı, 1100 cm⁻¹ civarında O-CH₃ eterik bağı ve 806 cm⁻¹'de görülen ise, halkanın 12 mikron bandı olarak tanımlanan absorpsiyon bandıdır [94-96].



Şekil 3.1. DHMF'in FT-IR Spektrumu

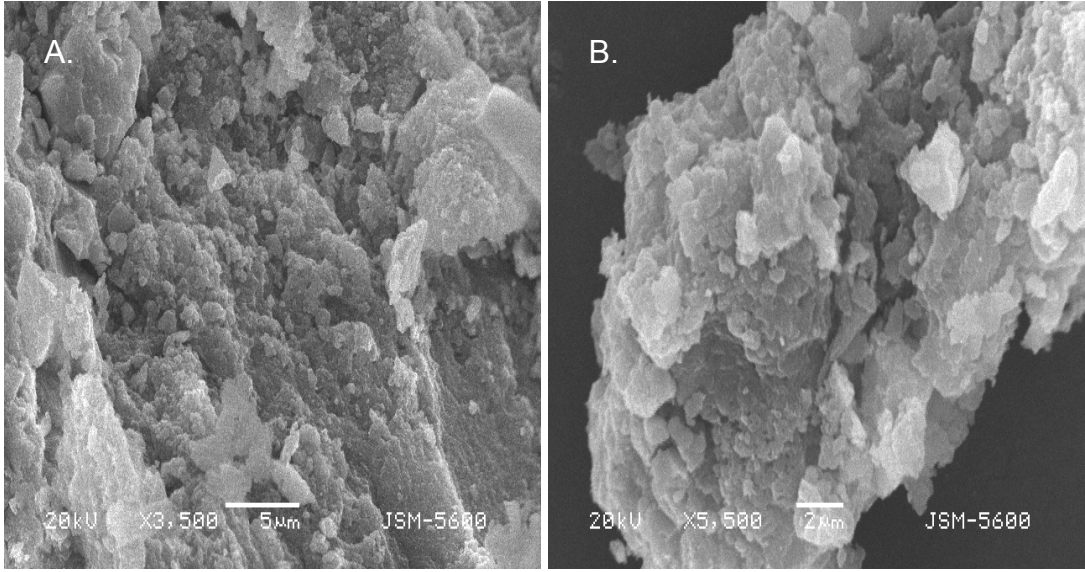
Şekil 3.2 pDHMF'in FT-IR spektrumunu göstermektedir. C=C gerilimine ait band 1633 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1719 cm^{-1} 'de C=C bandı ile çakışan yeni band ise C=O gerilimine ait bandtır. Halka gerilimine ait olan ve monomerin spektrumunda 1280 ve 806 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar pDHMF'in spektrumunda görülmemektedir. Bu da polimerleşmenin çoğunlukla halka açılımı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Daha önce bölümümüzde gerçekleştirilen bir çalışmada da benzer bir mekanizma ileri sürülmüştür [95]. 3400 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı C=O gruplarının yanı sıra pDHMF üzerinde O-H gruplarının da oluştuğunu göstermiştir. Daha önce çalışılan pDHMF üzerine Cu(II) adsorpsiyonunda, adsorpsiyon süresince adsorpsiyon çözeltisinin asitliğinin arttığı bulunmuş ve pDHMF'nin yapısında -C(O)-OH gruplarının da oluştuğu belirlenmişti [95].



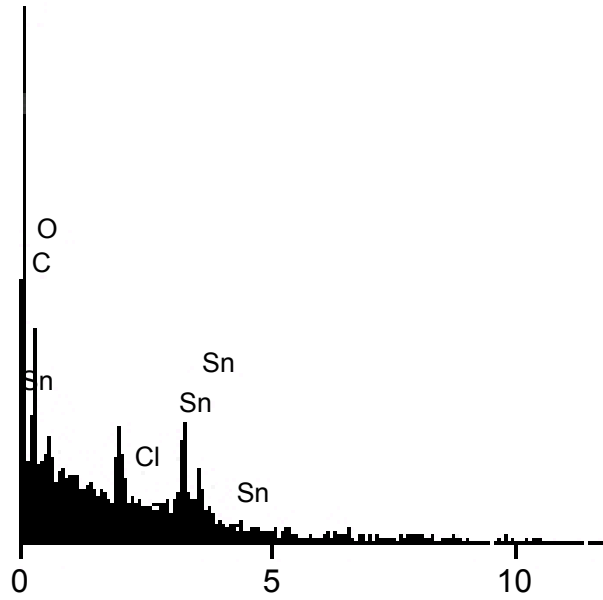
Şekil 3.2. pDHMF'in FT-IR Spektrumu

Buna göre pDHMF'in spektrumunda 1442 ve 1366 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar karboksil ve alkol grubuna ait C–O–H bağının düzlem içi bükülmesi olarak yorumlanmıştır. Karboksil grubuna bağlı C–O grubunun gerilme bandı ise 1196 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

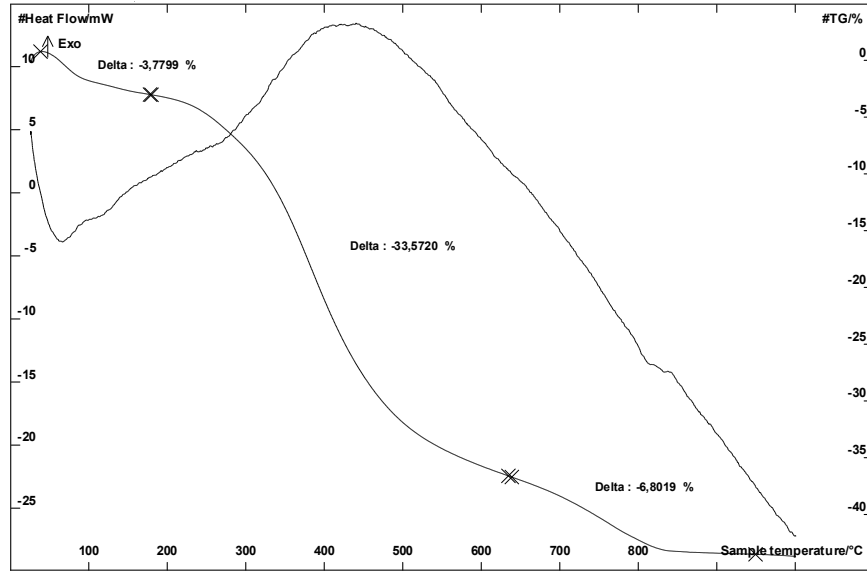
Şekil 3.3 pDHMF'in taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarını göstermektedir. Fotoğraflar, pDHMF'in tabakalar halinde üst üste yığıldığını ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. EDS2000 mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilen analizlerde ise önceki çalışmalarda elde edilen bulgulara benzer şekilde kalayın polimer matriksinden tamamen uzaklaştırılmadığı görülmüştür (Şekil 3.4) [95, 96].



Şekil 3.3. pDMHF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları
A. X3500, **B.** X5500



Şekil 3.4. pDMHF'in EDS spektrumu



Şekil 3.5. pDHMF'in TGA/DTA termogramı

pDHMF'in TGA/DTA analizi Şekil 3.5'te verilmiştir. Şekil 250°C'ye kadar devam eden birinci basamakta yaklaşık %5 kütle kaybı olduğunu, yaklaşık 500-550°C'a kadar devam eden ikinci basamakta ise kütle kaybının %35'e çıktığını ve üçüncü basamakta, 900°C'a kadar ısıtılan polimerin kütle kaybının 820-830°C'da %45'e ulaştığını ve bu sıcaklıktan sonra değişmediğini göstermiştir. Birinci basamaktaki kütle kaybının polimer molekülleri arasında hapsolmuş küçük molekül kütleli uçucuların uzaklaşmasından, ikinci basamaktaki kütle kaybının polimer matriksin bozunmaya başlamasından ve üçüncü basamaktaki kütle kaybının ise polimer bozunumunun devam etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.2. pDHMF'in Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi

Gözenek yapısını belirlemenin yollarından bir tanesi de adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin şekline göre belirlenmesidir. Gregg ve Sing'in belirttiği adsorpsiyon histerezi eğrilerine göre pDHMF'in N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon histerezi eğrisi Tip III şeklinde olup bu tip adsorpsiyonlar gözeneklerin yarıklar şeklinde olduğunu işaret etmektedir [97].

pDHMF ve modifiye pDHMF'lerin yüzey alanı ve gözenek büyüklükleri Sorptomat ASAP "Accelerated Surface Area and Porosimetry System" adsorpsiyon cihazı ile -195.468°C'da elde edilen N₂ adsorpsiyon verileri kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla -195.468°C'da N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilmiş ve reçinelerin yüzey alanları kullanılan cihaz tarafından BET eşitliğine göre hesaplanmıştır. Gözeneklerin alanları, hacimleri ve dağılımları N₂ adsorpsiyon izoterminden Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi ile elde edilmiştir [98]. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir. Analizler, pDHMF'in yüzey alanı değerlerinin daha önce yapılan ölçümlerden elde edilen değerlere göre yaklaşık 3-4 kat daha büyük olduğunu göstermiştir. Gözenek hacimleri de daha yüksek değerlerde elde edilmiştir [96]. Daha önce gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlara uyumlu olarak, bu çalışmada da pDHMF'in gözenek büyüklüğü mikroya yakın, mezo gözenek olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden hesaplanmış pDHMF'ın gözenek yapısı parametreleri

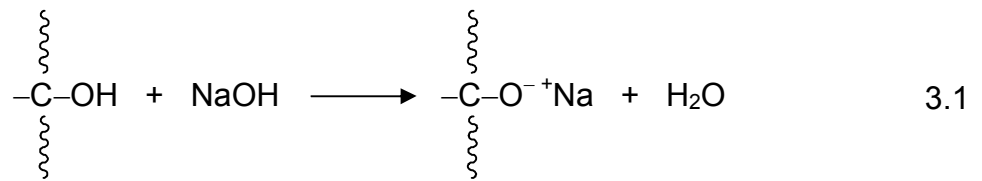
	Yöntem	pDHMF
Yüzey Alanı	Tek nokta yüzey alanı, P/P ₀ =0.3301401658, m ² /g	26.1402
	BET yüzey alanı, m ² /g	26.1381
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	12.675
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	12.3525
Gözenek Hacmi	142.8892 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P ₀ =0.986269010, cm ³ /g	0.023170
	73.3710 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P ₀ =0.9713632421, cm ³ /g	0.023433
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.018074
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.011718
Gözenek Büyüklüğü	Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	3.54573
	Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	3.58597
	BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	5.7040
	BJH Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	3.7944

3.3. pDHMF'ın Modifikasyonu

pDHMF, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla NaOH, CS₂, POCl₃ ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye/pDHMF'ler adsorpsiyonlarda kullanılmış ve modifikasyonların pDHMF'ın adsorpsiyon kapasitesine etkileri belirlenmiştir.

3.3.1. NaOH Modifikasyonu

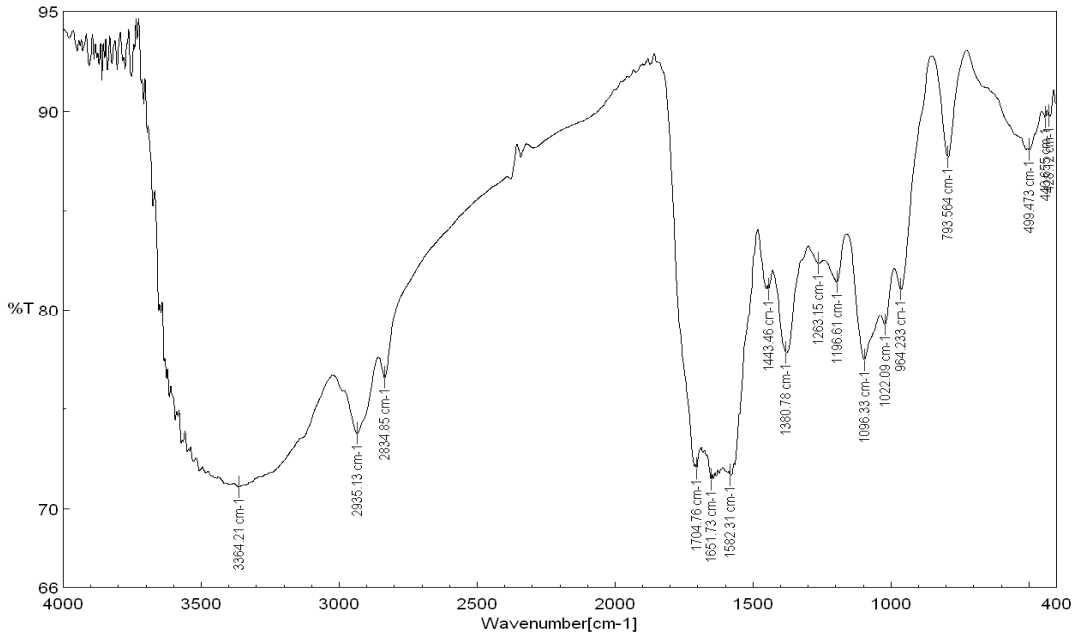
Daha önce gerçekleştirilen pDHMF üzerine Cu(II) adsorpsiyonu çalışmasında, pDHMF'ın NaOH ile modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini 2-2.5 kat arttırdığı bulunmuştu [97]. Bu çalışmada da, polimerin yapısındaki -OH ve -O- gruplarının miktarlarını arttırmak ve -OH gruplarını -O⁻Na tuzuna dönüştürerek metal iyonları ile daha kolay yer değiştirmelerini sağlamak amacıyla pDHMF oda sıcaklığında 5 M NaOH(aq) içerisinde 5 saat süreyle modifiye edilmiştir (Eşitlik 3.1).



Cu(II) adsorpsiyonu çalışmalarında, pDHMF'ın asidik yapısı nedeniyle adsorpsiyon çözeltisinin pH'sının Eşitlik 3.2'ye göre 60 dakika içinde pH=5.0'den pH=3.0'e düştüğü, NaOH/pDHMF'ın kullanıldığı adsorpsiyonlarda ise çözelti pH'sının değişmediği bulunmuştu [95].

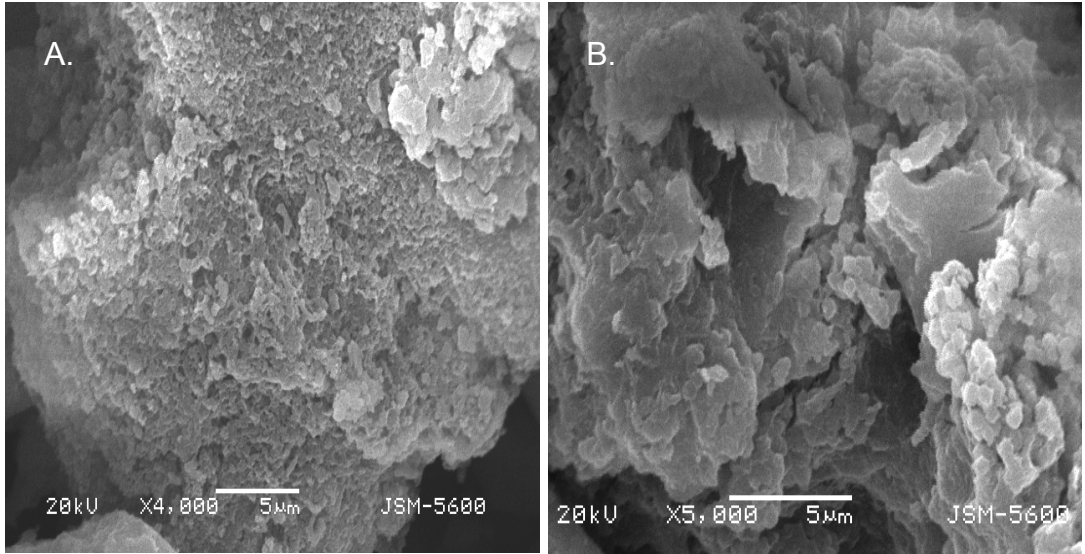


Bu bulgu NaOH modifikasyonunun pDHMF üzerindeki asit gruplarını nötralleştirdiğini göstermiştir. Elde edilen NaOH/pDHMF bol su ve aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuş ve yapısal analizleri yapıldıktan sonra adsorpsiyonlarda kullanılmıştır. NaOH/pDHMF'in FT-IR spektrumu Şekil 3.6'da verilmiştir. 1651 cm^{-1} 'de C=C gerilimine ait band, 1704 cm^{-1} 'de C=O bandı ve 3364 cm^{-1} 'de -OH titreşimine ait band görülmüştür. 1443 cm^{-1} 'e gözlenen C-OH bandının şiddetindeki azalma, bu grubun büyük oranda NaOH ile nötralleşerek karboksilat tuzu haline dönüştüğünü düşündürmüştür. Bu nedenle, 1582 ve 1380 cm^{-1} 'de görülen yeni bandlar asimetric ve simetric karboksilat, $\text{C}=\text{O}_2^-$, gerilimine ait adsorpsiyon bandları olarak yorumlanmıştır. NaOH/pDHMF'in artan adsorpsiyon kapasitesi de yeni grupların oluştuğunu göstermiştir.



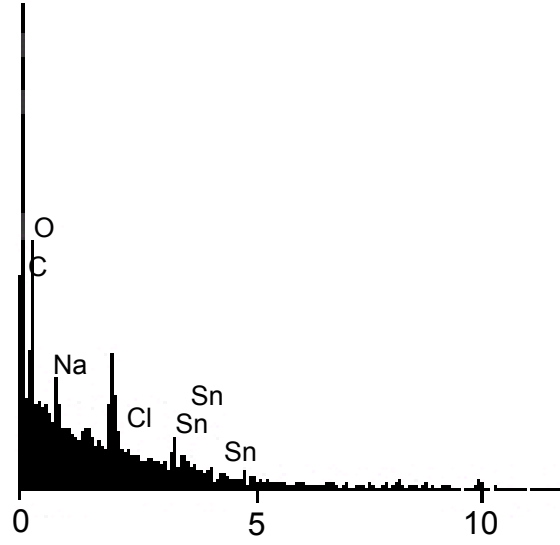
Şekil 3.6. NaOH/pDHMF'in FT-IR Spektrumu

NaOH/pDHMF'in taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları, pDHMF'in yüzey yapısına benzer şekilde polimerin tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu ve pürüzlü sayılabilecek bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 3.7). EDS2000 mikroanaliz sistemi analizleri ise, polimerin 5 saat 5 M NaOH(aq) içerisinde tutulmasına rağmen kalayın polimer matrisinden tamamen uzaklaştırılmadığını göstermiştir. Ayrıca, EDS analizlerinden NaOH/pDHMF'in yapısında Na⁺ iyonlarının bulunduğu ve pDHMF'in spektrumuna göre oksijen miktarının artmış olduğu da görülmüştür (Şekil 3.8).



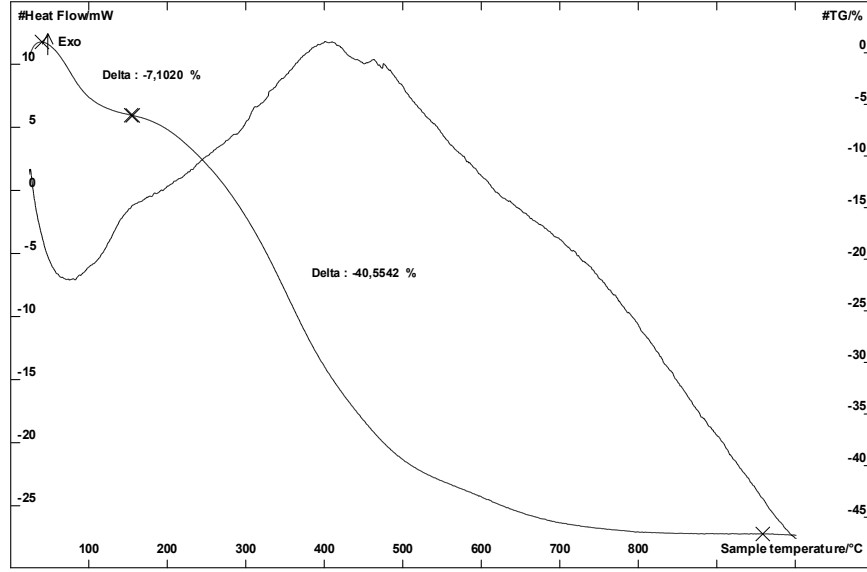
Şekil 3.7. NaOH/pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları

A. X4000, **B.** X5000



Şekil 3.8. NaOH/pDHMF'in EDS Spektrumu

TGA/DTA analizleri NaOH/pDHMF'in sıcaklığa karşı kütle kaybının pDHMF'a benzer şekilde üç basamakta gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.9). 250°C'ye kadar devam eden birinci basamakta kütle kaybının %7, polimerin termal bozunumunu gösteren ve 500-550°C'a kadar devam eden ikinci basamakta kütle kaybının yaklaşık %40 ve bozunumunun devam ettiği üçüncü basamakta, 900°C'a kadar ısıtılan polimerin kütle kaybının 800°C'da %47'ye ulaştığı ve bu sıcaklıktan sonra değişmediği görülmüştür.



Şekil 3.9. NaOH/pDHMF'in TGA/DTA Termogramı

3.3.3.1. NaOH/pDHMF'in Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi

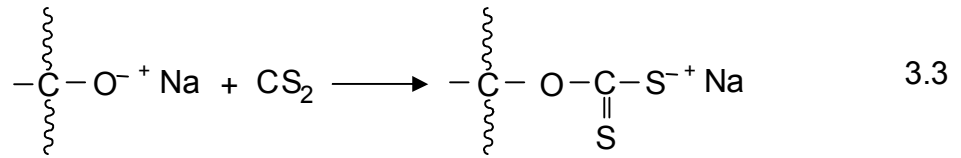
Gregg ve Sing'in belirttiği adsorpsiyon histerezisi eğrilerine göre NaOH/pDHMF'in N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon histerezis eğrisi de pDHMF'a benzer şekilde Tip III yapısında olup gözeneklerin yarıklar şeklinde olduğunu göstermiştir [97]. Analizler, NaOH/pDHMF'nin yüzey alanının pDHMF'ın yüzey alanına göre daha düşük olduğunu ve gözenek büyüklüklerinin mezo gözenek sınırları içinde ve pDHMF'ın gözenek büyüklüğü ile hemen hemen eşdeğerde olduğunu göstermiştir.

Çizelge 3.2. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden hesaplanmış NaOH/pDHMF'in gözenek yapısı parametreleri

	Yöntem	NaOH/pDHMF
Yüzey Alanı	Tek nokta yüzey alanı, $P/P_0=0.310551072$, m ² /g	8.4001
	BET yüzey alanı, m ² /g	11.8266
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	12.869
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	15.5578
Gözenek Hacmi	121.5487 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, $P/P_0=0.983811864$, cm ³ /g	0.019323
	102.7145 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, $P/P_0=0.980781199$, cm ³ /g	0.020361
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.020866
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.021294
Gözenek Büyüklüğü	Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	6.53534
	Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	6.88660
	BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	6.4858
	BJH Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	5.4748

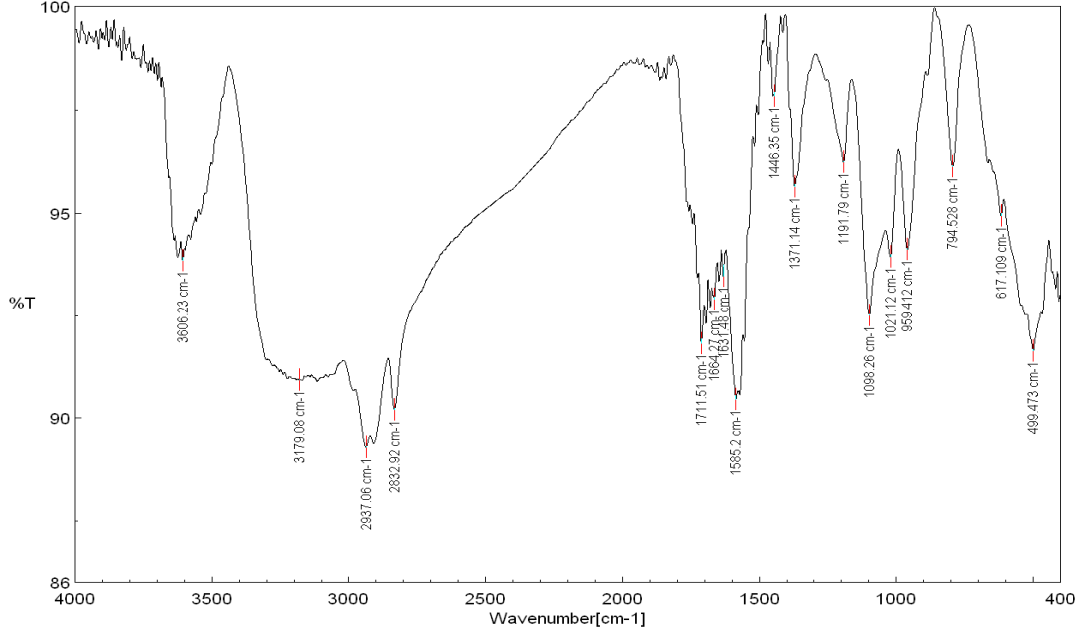
3.3.2. CS₂ Modifikasyonu

PDHMF, adsorpsiyon kapasitesini ve metal ilgisini arttırmak amacıyla NaOH'in yanı sıra Eşitlik 3.3'de verilen tepkime mekanizmasına göre CS₂ ile modifiye edilmiştir. Tepkimede –OH gruplarının daha kolay CS₂ ile tepkimeye girebilmelerini sağlamak amacıyla pDHMF, NaOH ile modifiye edilerek NaOH/pDHMF elde edilmiştir.

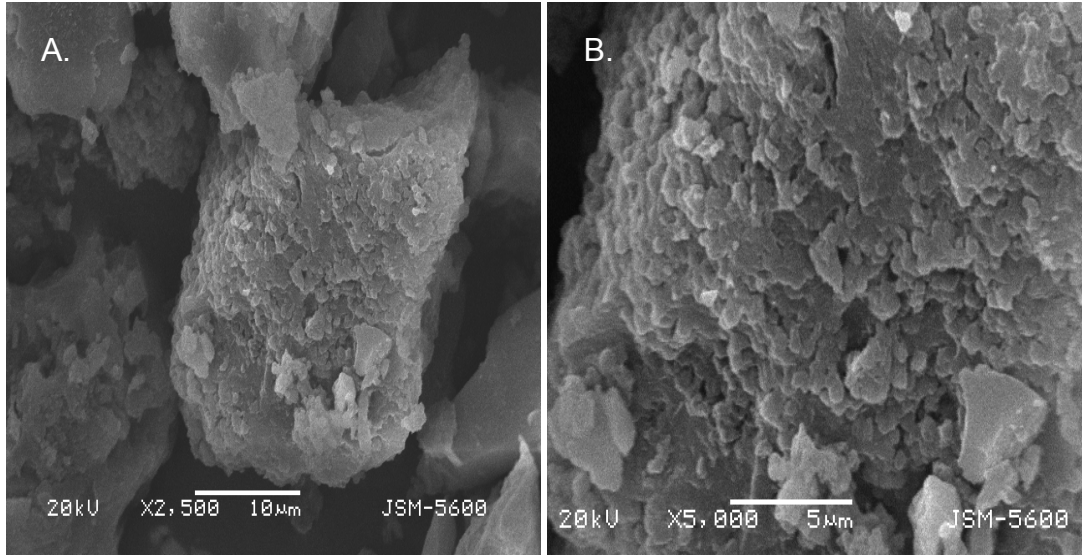


NaOH(aq) çözeltisinin yaklaşık 2/3'ü dekantasyonla uzaklaştırıldıktan sonra, CS₂'ün NaOH ile vereceği şiddetli tepkimeyi önlemek amacıyla karışım buz-su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra bir geri soğutucu altında soğuk karışıma yavaş yavaş yaklaşık 20 mL CS₂ fazlası eklenmiştir. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılan karışım 2 saat buz-su banyosunda bekletildikten sonra sıcaklığı kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına çıkartılmıştır. Tepkimenin tamamlanması amacıyla 5 saat kaynatılan ve 1 gece de oda sıcaklığında bekletilen karışım süzülerek ayrılmış ve ürün, CS₂/pDHMF, bol su ve asetonla yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuştur.

CS₂/pDHMF'in FT-IR spektrumu NaOH/pDHMF'in spektrumuna benzemektedir (Şekil 3.10). 1250-1020 cm⁻¹ aralığında gözlenmesi gereken zayıf C=S ve 700-600 cm⁻¹ civarında gözlenmesi gereken zayıf C-S bandlarının polimerin parmak izi tarafından bastırıldığı düşünülmektedir.



Şekil 3.10. CS₂/pDHMF'in FT-IR Spektrumu



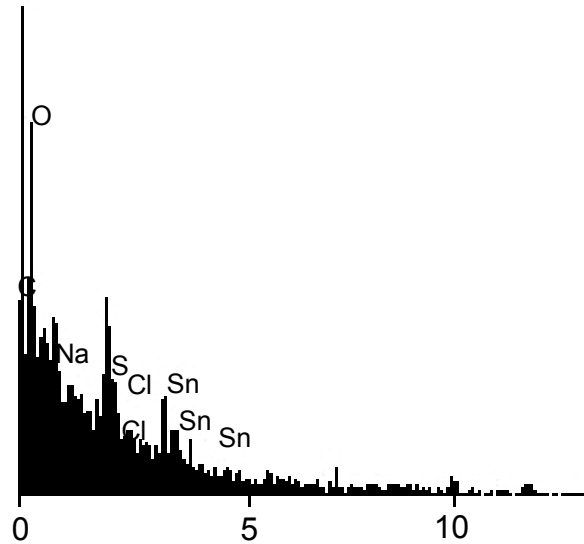
Şekil 3.11. CS₂/pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları

A. X2500, **B.** X5000

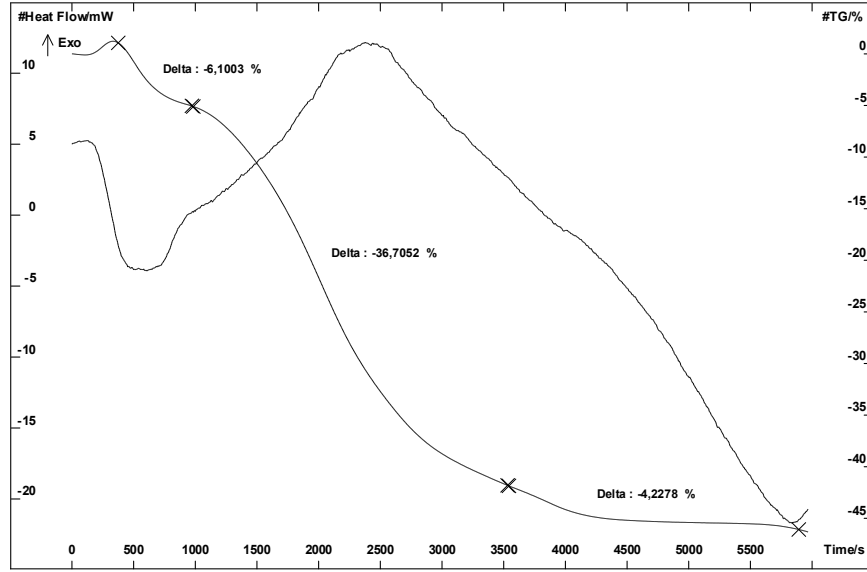
CS₂/pDHMF'in yüzey fotoğrafları Şekil 3.11'de verilmiştir. Fotoğraflardan CS₂ modifikasyonunun da pDHMF'in yüzey yapısını değiştirmedeği ve polimerin tabakalar halinde üst üste yığıldığını göstermiştir.

EDS analizleri ise, NaOH ve takip eden CS₂ modifikasyonu sonucunda polimerin yapısına başlatıcı kalıntılarının yanı sıra Na⁺ iyonlarının ve S atomlarının da girmiş olduğu görülmüştür (Şekil 3.12).

CS₂/pDHMF'in TGA/DTA analizi CS₂/pDHMF'in da diğer örneklere benzer şekilde sıcaklığa karşı kütle kaybının üç basamakta gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.13). Yaklaşık 200°C'a kadar devam eden birinci basamakta kütle kaybının %5 olduğu, polimerin termal bozunumunu gösteren ve 500°C' a kadar devam eden ikinci basamakta kütle kaybının yaklaşık %40'a çıktığı ve bozunumunun devam ettiği, üçüncü basamakta ise 900°C'a kadar ısıtılan polimerin kütle kaybının 700-750°C'da %45'e ulaştığı ve bu sıcaklıktan sonra değişmediği gözlenmiştir.



Şekil 3.12. CS₂/pDHMF'in EDS Spektrumu



Şekil 3.13. CS₂/pDHMF'in TGA/DTA Termogramı

3.2.2.1. CS₂/pDHMF'in Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi

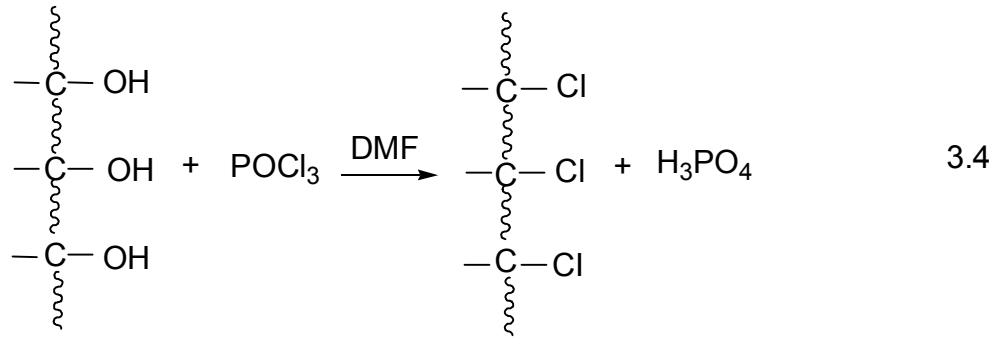
Gregg ve Sing' in belirttiği adsorpsiyon histerezisi eğrilerine göre CS₂/pDHMF'in N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon histerezis eğrisi de pDHMF'a benzer şekilde Tip III yapısında olup gözeneklerin yarıklar şeklinde olduğu bulunmuştur [97]. Analizler, CS₂/pDHMF'nin yüzey alanının pDHMF'ın yüzey alanına göre daha düşük olduğunu ve gözenek büyüklüklerinin mikroya yakın, mezo gözenek sınırları içinde ancak, pDHMF'ın gözenek yapısından 2-4 kez daha büyük olduğunu göstermiştir.

Çizelge 3.3. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden hesaplanmış CS₂/pDHMF'in gözenek yapısı parametreleri

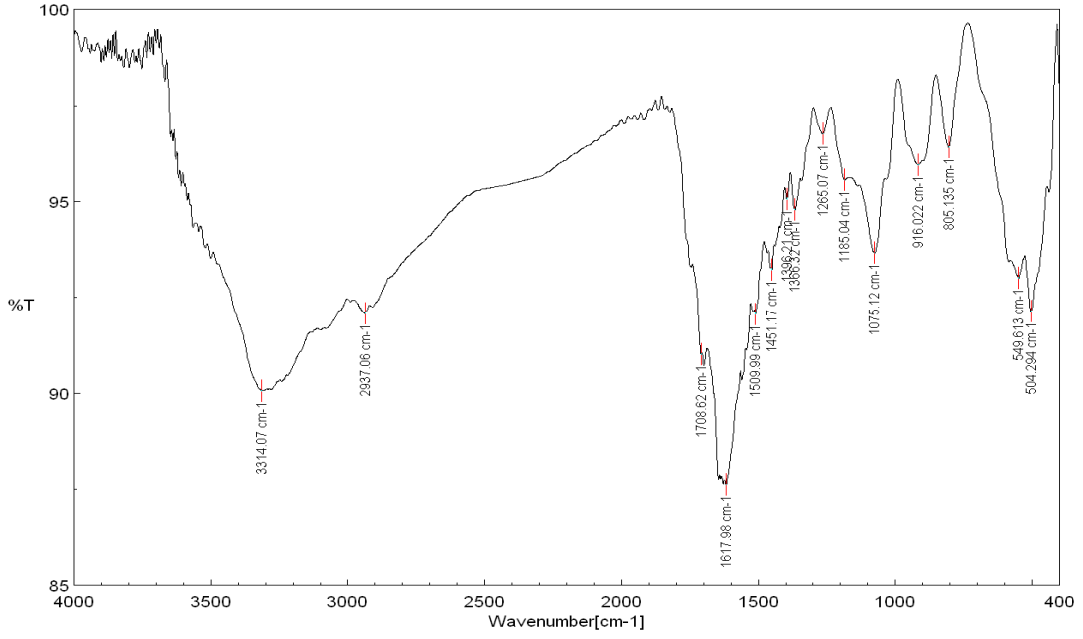
	Yöntem	CS ₂ /pDHMF
Yüzey Alanı	Tek nokta yüzey alanı, P/P ₀ =0.200292914, m ² /g	0.9549
	BET yüzey alanı, m ² /g	1.1527
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	0.923
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	0.7060
Gözenek Hacmi	125.7777 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P ₀ =0.984365956, cm ³ /g	0.002774
	68.5110 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P ₀ =0.970926275, cm ³ /g	0.002381
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.003667
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.003608
Gözenek Büyüklüğü	Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	9.62566
	Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	8.26351
	BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	15.8858
	BJH Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	20.4457

3.3.3. POCl₃ Modifikasyonu

pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesini arttırmak ve metal ilgisini farklı metallere yaymak amacıyla –OH gruplarının yerine –Cl atomlarının takılması planlanmıştır. Klorlama tepkimesi pDHMF-DMF karışımına N₂(g) atmosferi altında yavaş yavaş POCl₃ ilavesi ile gerçekleştirilmiştir (Eşitlik 3.4). Tepkime CS₂ modifikasyonuna benzer şekilde önce düşük sıcaklıkta başlatılmıştır. Belirli bir süre sonunda tepkime sıcaklığı önce oda sıcaklığına, daha sonra yavaş yavaş karışımın kaynama sıcaklığına kadar çıkartılmıştır (~160°C).

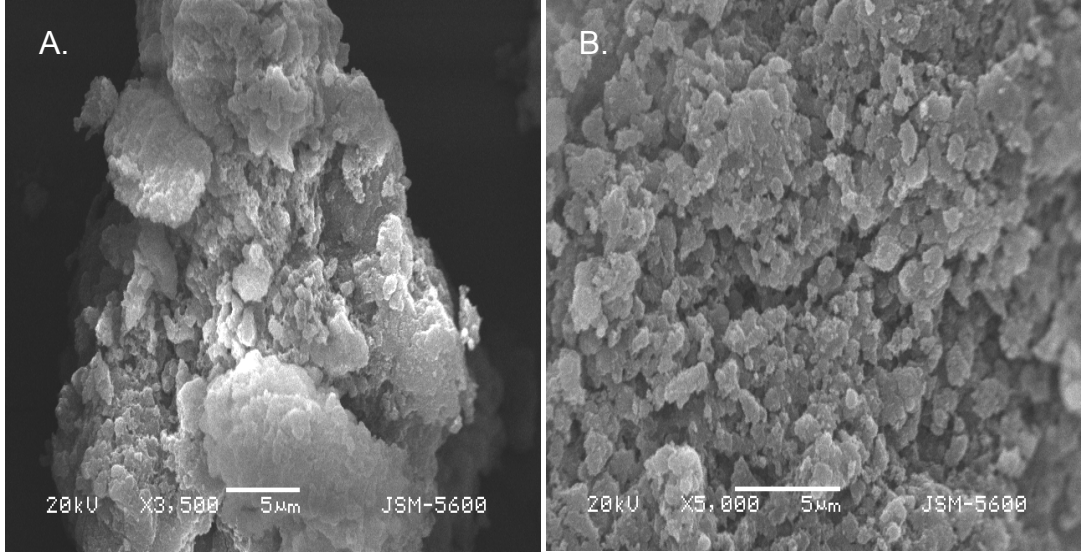


Modifikasyon sonunda elde edilen ve pDHMF' a göre daha koyu siyah görünümde olan ince toz halindeki POCl₃/pDHMF bol su ve aseton ile yıkanıp oda sıcaklığında, vakum etüvünde kurutulduktan sonra adsorpsiyonlarda kullanılmıştır. POCl₃/pDHMF'in FT-IR spektrumu hazırlanan diğer modifiye reçinelerin spektrumlarına benzerdir (Şekil 3.14). Bu benzerlik, modifikasyonların reçinelerin yüzeylerinde gerçekleştiğini ve polimerin yapısına, FT-IR spektrumlarında ayırtedilebilecek kadar çok miktarda grubun girmediğini göstermiştir.

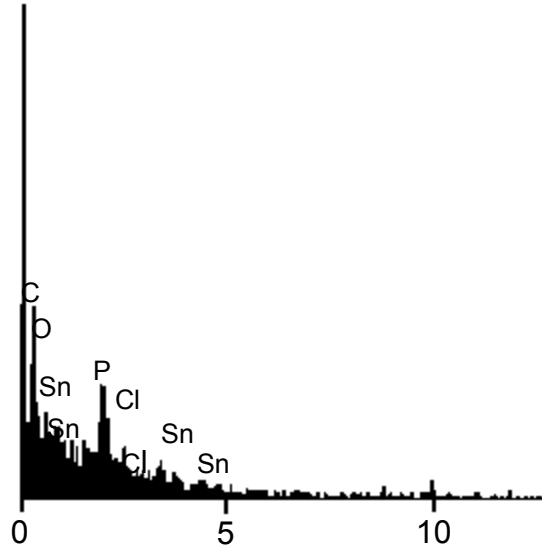


Şekil 3.14. POCl₃/pDHMF' in FT-IR Spektrumu

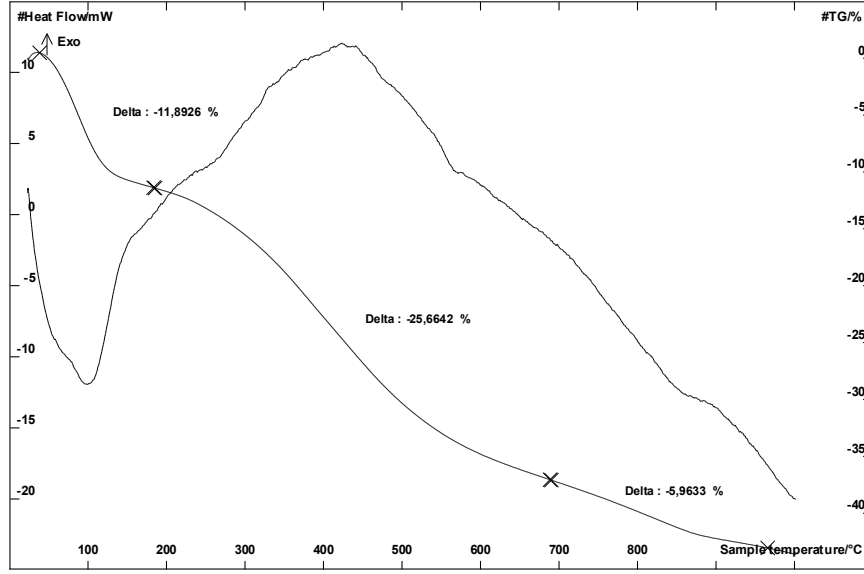
POCl₃/pDHMF' in taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları diğer reçinelerin yüzey yapılarına benzer şekilde POCl₃/pDHMF'in da tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu göstermiştir (Şekil 3.15). EDS spektrumunda ise POCl₃/pDHMF' in yapısında, diğer reçinelerin spektrumlarına benzer şekilde başlatıcıdan gelen Sn ve Cl atomlarının bulunduğu ve Cl piklerinin diğer reçinelerin spektrumlarından daha şiddetli olduğu görülmüştür (Şekil 3.16). Fosfor pikinin varlığı ise POCl₃'ün modifikasyon ortamında bozunması ile fosfor içeren bir yapının reçine içinde kalmış ya da reçine tarafından adsorplanmış olabileceğini düşündürmüştür.



Şekil 3.15. $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ 'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları
A. X3500, **B.** X5000



Şekil 3.16. $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ 'in EDS Spektrumu



Şekil 3.17. POCl₃/pDHMF'in TGA/DTA Termogramı

POCl₃/pDHMF'in TGA/DTA analizinde de sıcaklık artışıyla üç basamaklı bir kütle kaybının olduğu bulunmuştur (Şekil 3.17). 250°C'a kadar devam eden birinci basamakta kütle kaybı yaklaşık %12, 500-550°C'a kadar devam eden ikinci basamakta kütle kaybı %35 ve üçüncü basamakta 900°C'a kadar ısıtılan reçinedeki kütle kaybının %45'e çıktığı gözlenmiştir.

3.3.3.1. POCl₃/pDHMF'in Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon histerезisi eğrilerine göre POCl₃/pDHMF'in N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon histerезis eğrisi de Tip III şeklinde olup, POCl₃ modifikasyonun da diğer modifikasyonlara benzer şekilde pDHMF'in gözenek yapısını değiştirmedini ve gözeneklerin yarıklar şeklinde olduğunu göstermiştir [97]. Analizlerde CS₂/pDHMF'nin yüzey alanının pDHMF'ye göre daha düşük olduğu ve gözenek büyüklüklerinin mezo gözenek sınırlarında,

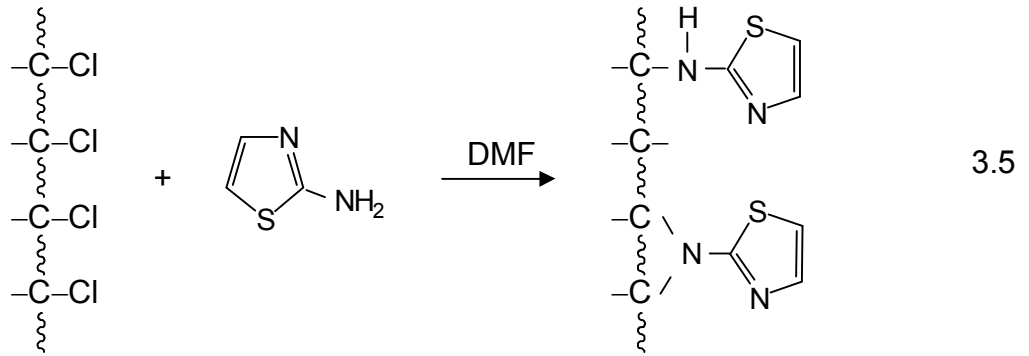
ancak pDHMF'in gözenek yapısından 2-4 kez ve CS₂/pDHMF'in gözenek yapısından 2-3 kez daha büyük olduğu bulunmuştur.

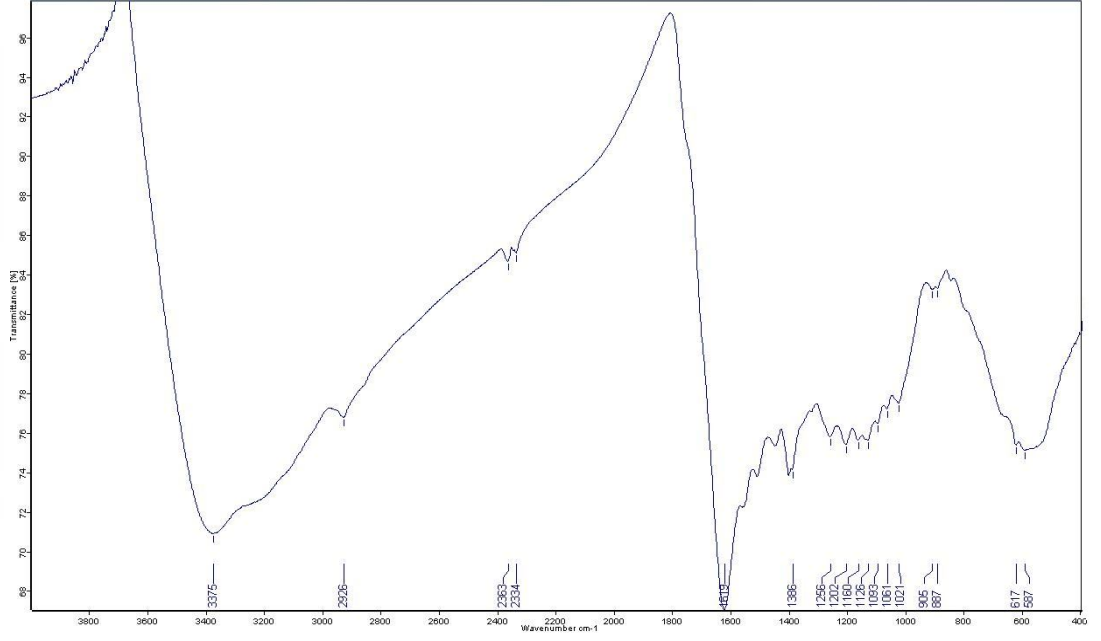
Çizelge 3.4. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden hesaplanmış POCl₃/pDHMF'in gözenek yapısı parametreleri

	Yöntem	POCl ₃ /pDHMF
Yüzey Alanı	Tek nokta yüzey alanı, P/P ₀ =0.300346786, m ² /g	4.4888
	BET yüzey alanı, m ² /g	4.3338
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	3.128
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	4.6458
Gözenek Hacmi	127.8833 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P ₀ =0.984627984 cm ³ /g	0.014013
	84.7013 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P ₀ =0.976599005, cm ³ /g	0.016342
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.019975
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.019154
Gözenek Büyüklüğü	Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	12.93374
	Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	15.08357
	BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	25.5400
	BJH Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	16.4917

3.3.4. 2-Aminotiazol Modifikasyonu

pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesini artırmak ve metal ilgisini daha farklı metallere yaymak amacıyla 2-aminotiazol, AT, ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon tepkimesi Eşitlik 3.5' te gösterildiği şekilde gerçekleştirilmek üzere, reçine üzerindeki –OH gruplarını arttırmak amacıyla, önce NaOH ile modifiye edilmiş ve daha sonra elde edilen NaOH/pDHMF POCl₃ ile tepkimeye sokulmuştur. Elde edilen POCl₃/pDHMF (~3 g), yaklaşık 10 mL DMF ile karıştırılmış ve karışımın üzerine düşük sıcaklıkta, bir geri soğutucu ve N₂(g) atmosferi altında yavaş yavaş 2-aminotiazolün DMF çözeltisi (20 mL, 1.45 M) eklenmiştir. Daha sonra tepkime sıcaklığı yavaşça önce oda sıcaklığına daha sonra ise 140°C'a kadar çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 48 saat bekletilmiştir. Modifikasyon sonunda elde edilen ince siyah toz halindeki AT/pDHMF bol su ve aseton ile yıkanmış ve oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulduktan sonra adsorpsiyonlarda kullanılmıştır.

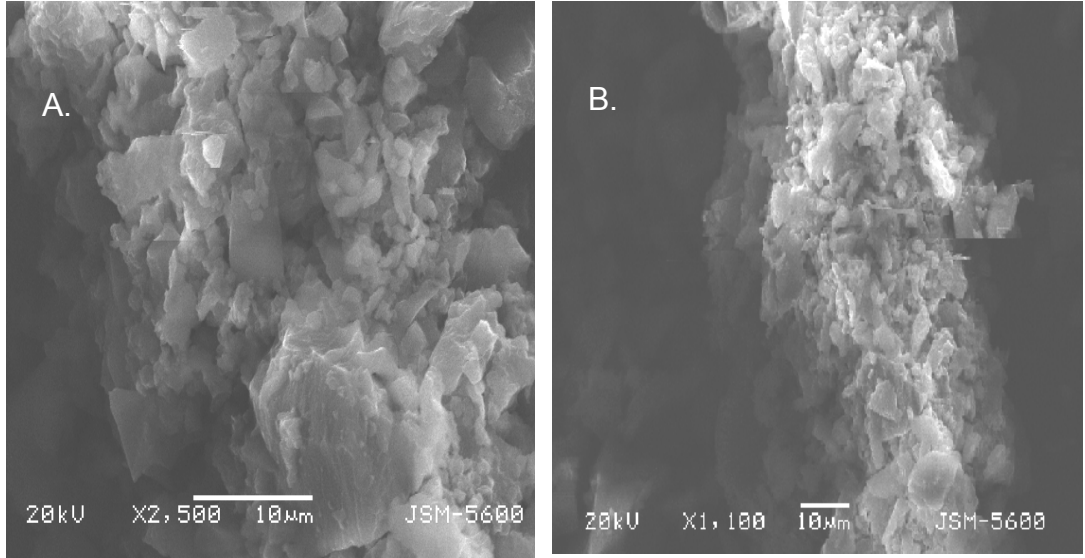




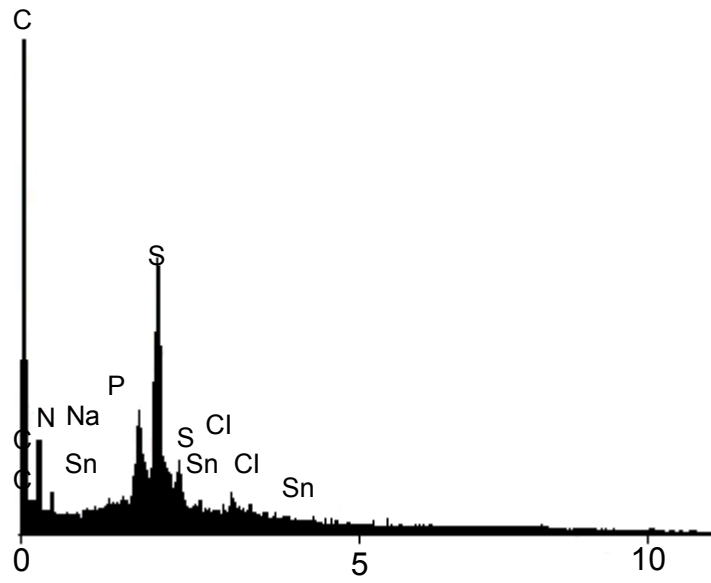
Şekil 3.18. AT/pDHMF'in FT-IR Spektrumu

2-aminotiazol/pDHMF'in FT-IR spektrumu Şekil 3.18'de verilmiştir. Yeterli temel çizgisi düzeltmesi ve pik yarılmaları ile elde edilememiş olan spektrumda, 3375 cm^{-1} 'de görülen geniş bandın N-H, 1619 cm^{-1} 'de görülen C=N ve 1366 cm^{-1} civarında görülen bandın ise C-N titreşimine ait band olarak yorumlanmıştır.

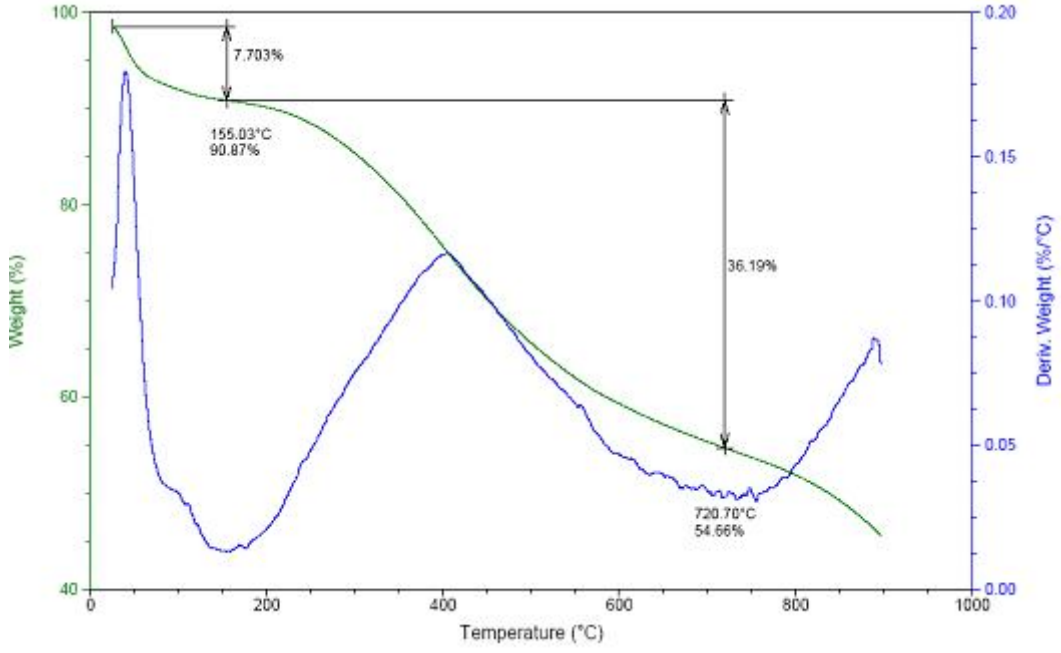
AT/pDHMF'in taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.19'da verilmiştir. Fotoğraflar diğer reçinelerin yüzey yapısına benzer şekilde AT/pDHMF'in de tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu göstermiştir. AT/pDHMF'in EDS spektrumunda diğer reçinelerin spektrumlarına benzer şekilde başlatıcı kalıntıları, Sn ve Cl, AT modifikasyonu öncesinde yapılan NaOH ve POCl_3 modifikasyonlarından gelen Na ve P ve 2-aminotiazolün pDHMF üzerine bağlandığını gösteren kuvvetli S ve N pikleri görülmüştür (Şekil 3.20).



Şekil 3.19. AT/pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları
A. X2.500, **B.** X1.100



Şekil 3.20. 2-aminotiazol/pDHMF'in EDS Spektrumu



Şekil 3.21. 2-aminotiazol/pDHMF'in TGA/DTA Termogramı

AT/pDHMF'in TGA analizi diğer reçinelerin termogramlarına benzer şekilde sıcaklık artışıyla üç basamaklı bir kütle kaybının gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.21). Yaklaşık 155°C'a kadar devam ettiği gözlenen birinci basamakta kütle kaybının %7.7, 470°C'a kadar devam eden ikinci basamakta kütle kaybının %35'e çıktığı ve üçüncü basamakta 900°C'a kadar ısıtılan örneğin kütle kaybının %55 olduğu bulunmuştur.

3.3.4.1. AT/pDHMF'in Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon histerzisi eğrilerine göre AT/pDHMF'in N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon histerzisi eğrisi de AT/pDHMF'in gözeneklerinin yarıklar şeklinde olduğunu göstermiştir [97]. Analizlerde, yüzey alanının küçülmesine neden olan diğer modifikasyonların aksine, AT modifikasyonunun yüzey

alanını arttırdığı ve AT/pDHMF'in gözenek büyüklüğünün $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ 'in gözenek büyüklüğüne yakın olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.5. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden hesaplanmış AT/pDHMF'in gözenek yapısı parametreleri

	Yöntem	AT/pDHMF
Yüzey Alanı	Tek nokta yüzey alanı, $P/P_0=0.295488572$, m^2/g	16.9213
	BET yüzey alanı, m^2/g	16.7344
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon yüzey alanı, m^2/g	4.163
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon yüzey alanı, m^2/g	3.9850
Gözenek Hacmi	127.0444 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, $P/P_0=0.984524649$, cm^3/g	0.024664
	98.5170 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, $P/P_0=0.979945355$, cm^3/g	0.028120
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, cm^3/g	0.025247
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon gözenek hacmi, cm^3/g	0.023181
Gözenek Büyüklüğü	Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	5.89541
	Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	6.72146
	BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	24.2599
	BJH Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	23.2686

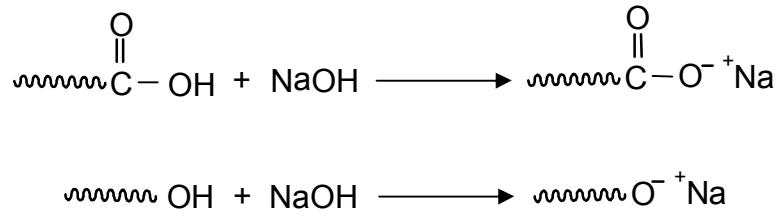
3.4. Elementel Analiz

pDHMF ve modifiye/pDHMF'lerin elementel analiz sonuçları Çizelge 3.6'da verilmiştir. DHMF'in, $C_6H_{10}O_3$, karbon yüzdesi yaklaşık %55'tir. DHMF'in $SnCl_4$ ile polimerleşmesinde hiçbir grubun kopmadığı kabul edilip, EDS analizleri ile polimer matriksi içerisinde bulunduğu görülen başlatıcı kalıntıları (Sn ve Cl) dikkate alındığında, pDHMF'in C%'sinin %55'ten daha düşük olması beklenir. Elementel analiz sonuçları polimerin C%'sinin %52.45 olduğunu göstermiştir. C%'sinde gözlenen yaklaşık %3'lük düşüş, polimerleşme esnasında polimerin yapısına giren yaklaşık %5'lik bir kütle fazlalığını işaret etmektedir. Öte yandan, DHMF'in 1.67 olan H/C oranının polimerleşmeyle 0.94'e düşmesi, polimerleşme esnasında hidrojen içeren bazı grupların yapıdan uzaklaştığını göstermiştir. Bu grupların polimerleşme esnasında bir şekilde bozunup yapıdan belirli miktarlarda kopan metoksi gruplarının olabileceği düşünülmüştür. Gerçekleştirilen modifikasyonlar çoğunlukla pDHMF'in yüzeyinde gerçekleştiği için modifikasyonlardan dolayı

Çizelge 3.6. Elementel analiz sonuçları

Adsorban	%C	%H	%S	%N	H/C	S/C	N/C
pDHMF	52.45	4.11	-	-	0.94	-	-
NaOH/pDHMF	51.16	4.81	-	-	1.128	-	-
CS_2 /pDHMF	48.95	4.19	1.62	-	1.03	0.01	-
$POCl_3$ /pDHMF	52.43	4.68	-	-	1.07	-	-
AT/pDHMF	53.73	4.49	4.08	8.13	1.00	0.08	0.13

C ve H yüzdelerinde büyük oranlarda değişiklikler gözlenmemiştir. NaOH modifikasyonlarında Eşitlik 3.6'ya göre H ve Na yer değişimi nedeniyle C ve H yüzdelerinde küçük düşüşlerin gözlenmesi beklenir. Değişim miktarlarının az olması, polimer yapısının ve dolayısıyla kütesinin oksitlenmeyle değişmesi ve yüzeyde bulunan başlatıcı kalıntılarının uzaklaştırılması nedeniyle değerlerde görülen herhangi bir değişimi hidrojen sodyum değişimine bağlamak mümkün değildir.



3.6

CS₂/pDHMF'in Elementel analiz sonuçları, polimerin EDS spektrumuna (Şekil 3.12) uygun olacak şekilde, CS₂ modifikasyonu ile pDHMF zincirlerine kükürt içeren grupların bağlandığını göstermiştir. CS₂ modifikasyonunda NaOH ile modifiye edilmiş polimerler kullanılmıştır. CS₂ bağlanmasıyla elde edilen kütle artışı nedeniyle (Eşitlik 3.3), CS₂/pDHMF'in element yüzdeleri NaOH/pDHMF'in element yüzdelerinden beklenildiği gibi daha düşük elde edilmiştir.

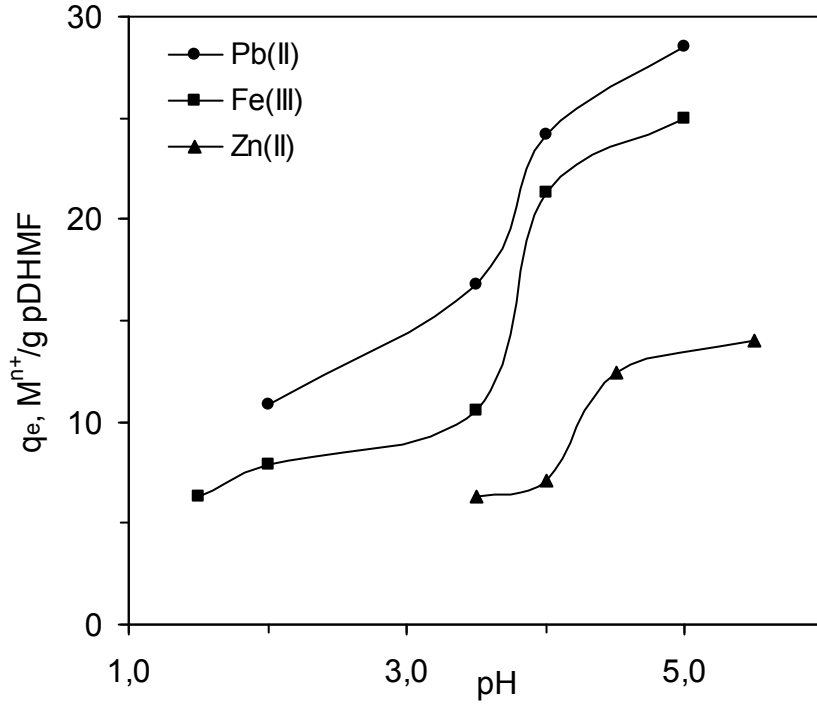
POCl₃ ile yapılan modifikasyonlarda -OH grubu bir -Cl atomu ile yer değiştirmektedir (Eşitlik 3.4). pDHMF'da kütle artmasına neden olması beklenen bu modifikasyon sonunda C ve H yüzdelerinde az da olsa bir düşüş gözlenmesi beklenir. Ancak, modifikasyon tepkimelerinin polimerin sadece yüzeyinde gerçekleşmesi nedeniyle az olması modifikasyonlar esnasında beklenen değişikliklerin yanı sıra farklı yapıların da oluşabilmesi, polimer yüzeyinde bulunan başlatıcı kalıntılarının uzaklaştırılması ve EDS

spektrumunun polimerin yapısında P atomlarının varlığını göstermesine benzer şekilde, modifikasyonlar esnasında kullanılan maddelerin polimer matriksine girebilmeleri beklenen değişimleri görebilmeyi engellemiştir.

AT/pDHMF'in elementel analiz sonuçları, polimerin EDS spektrumu ile uyumlu olacak şekilde 2-aminotiazol modifikasyonu ile pDHMF zincirlerine kükürt ve azot içeren grupların bağlandığını göstermiştir (Şekil 3.20). pDHMF üzerine bağlanan AT miktarının fazlalığı ise, elde edilen yüksek S ve N değerlerinden anlaşılmıştır.

3.5. pDHMF Adsorpsiyonlarının pH İle Değişimi

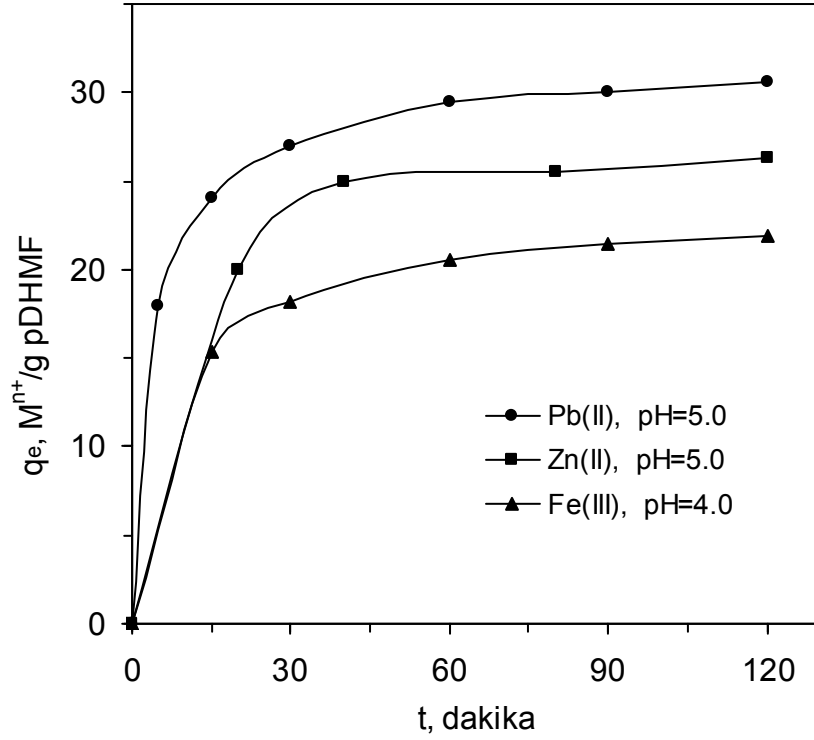
Daha önce laboratuvarlarımızda yapılan Cu(II) adsorpsiyonu çalışmalarında, metal iyonlarının pDHMF'in asidik gruplarındaki hidrojen atomları ile yer değiştirmesiyle adsorpsiyon çözeltisinin pH'sının düştüğü ve düşen pH ile birlikte adsorplanan metal iyonu miktarının da ciddi bir şekilde azaldığı bulunmuştu [95]. Bu nedenle adsorpsiyonlarda önce reçinelerinin sulu çözeltilerden maksimum Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonlarının gerçekleştiği pH'lar belirlenmiştir. pDHMF'in maksimum Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunun gerçekleştiği çözelti pH'sının belirlenmesi amacıyla farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerle oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun artan pH ile arttığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine üç metal iyonu için de pH=5.0'dan biraz daha yüksek pH'larda ulaşıldığı görülmüş ancak, adsorpsiyonlar esnasında metal iyonlarının çökmemesi için Zn(II) ve Pb(II) adsorpsiyonlarının pH=5.0'da ve Fe(III) adsorpsiyonlarının pH=4.0'da çalışılmasına karar verilmiştir (Şekil 3.22).



Şekil 3.22. pDHMF'in Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi
 $C_{Fe(III)}, C_{Pb(II)}=250$ mg/L, $C_{Zn(II)}=150$ mg/L, $t=120$ dk, $T=25^\circ\text{C}$

3.6. pDHMF Adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi

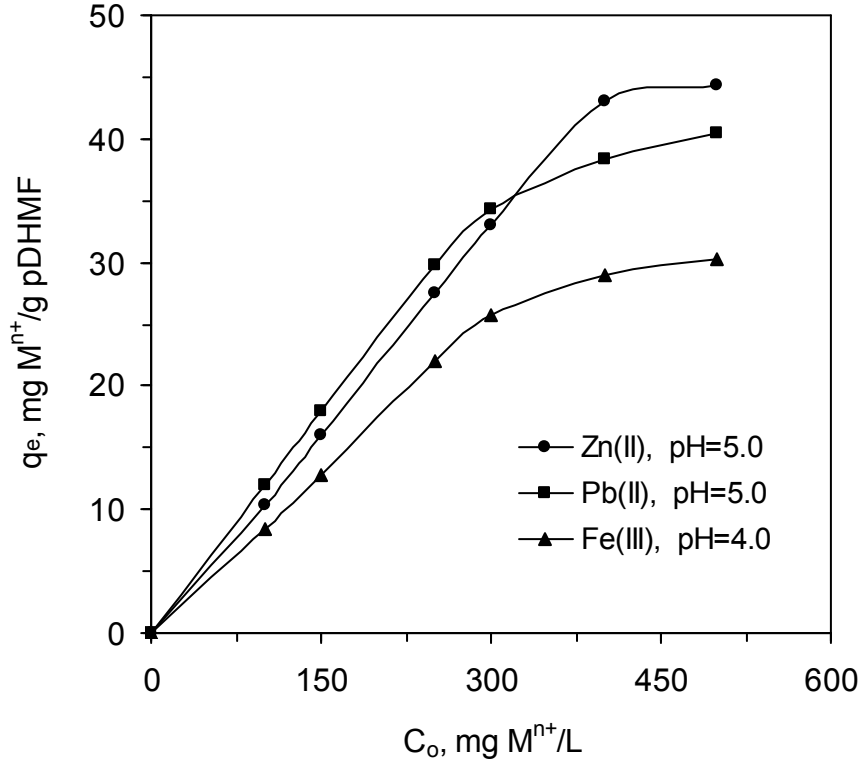
pDHMF'in Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonunun zamanla değişimi Fe(III) adsorpsiyonu için pH'sı 4.0'a, Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonları için pH'ları 5.0'a tamponlanmış 250 mg/L metal iyonu derişimli çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.23 adsorpsiyonların ilk hızlarının yüksek olduğunu, 30 dakika sonunda yavaşladıklarını ve 100 dakika içinde dengeye ulaştıklarını göstermiştir. Çalışmalarda, denge adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığından emin olmak amacıyla adsorpsiyonların 120 dakika süreyle devam ettirilmesi tercih edilmiştir. Maksimum denge adsorpsiyonu Pb(II) için 31.0 mg, Fe(III) için 22.0 mg ve Zn(II) için 26.3 mg M^{n+}/g pDHMF olarak bulunmuştur.



Şekil 3.23. pDHMF üzerine M^{n+} adsorpsiyonlarının zamanla değişimi
 $C_0=250 M^{n+}$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$

3.7. pDHMF'in Maksimum Denge Adsorpsiyonları

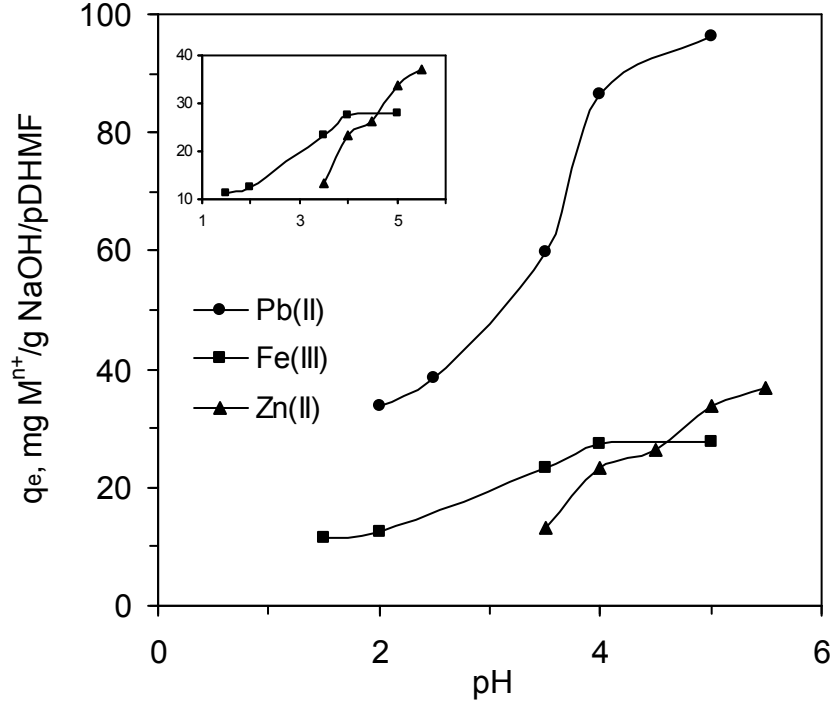
pDHMF' in maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan metal iyonu derişimi ile arttığını göstermiştir (Şekil 3.24). pDHMF'in maksimum adsorpsiyonu yaklaşık 500 mg/L ve üstü derişimli çözeltilerde Fe(III) için 30.20 mg Fe(III), Pb(II) için 40.50 mg Pb(II) ve Zn(II) için 44.30 mg Zn(II)/g pDHMF olarak elde edilmiştir.



Şekil. 3.24. Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunun derişimle değişimi
 $T=25^{\circ}C$, $t=120$ dakika

3.8. Modifiye/pDHMF Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi

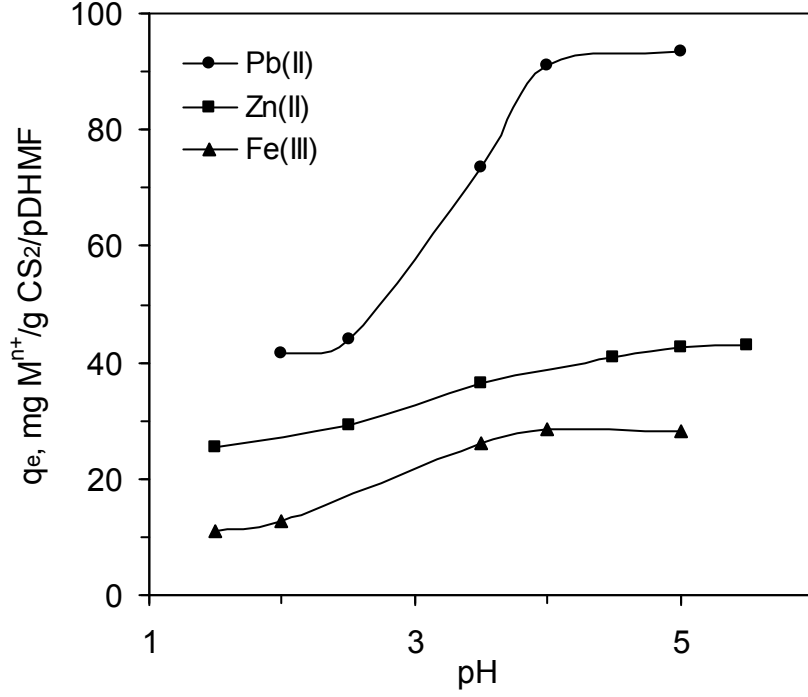
pDHMF, adsorpsiyon kapasitesini artırmak ve metal iyonu seğiciliğine farklı özellikler kazandırmak amacıyla bölüm 2.3' te anlatıldığı şekilde NaOH, CS_2 , $POCl_3$ ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. pDHMF'in NaOH ile modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı önceki ęalıřmalardan bilinmektedir [95,96]. NaOH/pDHMF'in Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunun ęözelti pH'sı ile değişimi Şekil 3.25' te verilmiştir. NaOH modifikasyonunun maksimum adsorpsiyonun elde edildiği pH değerlerini değiştirmezken adsorplanan Pb(II) ve Zn(II) iyonu miktarlarında artış sağladığı görülmüştür.



Şekil 3.25. NaOH/pDHMF adsorpsiyonlarının pH ile değişimi

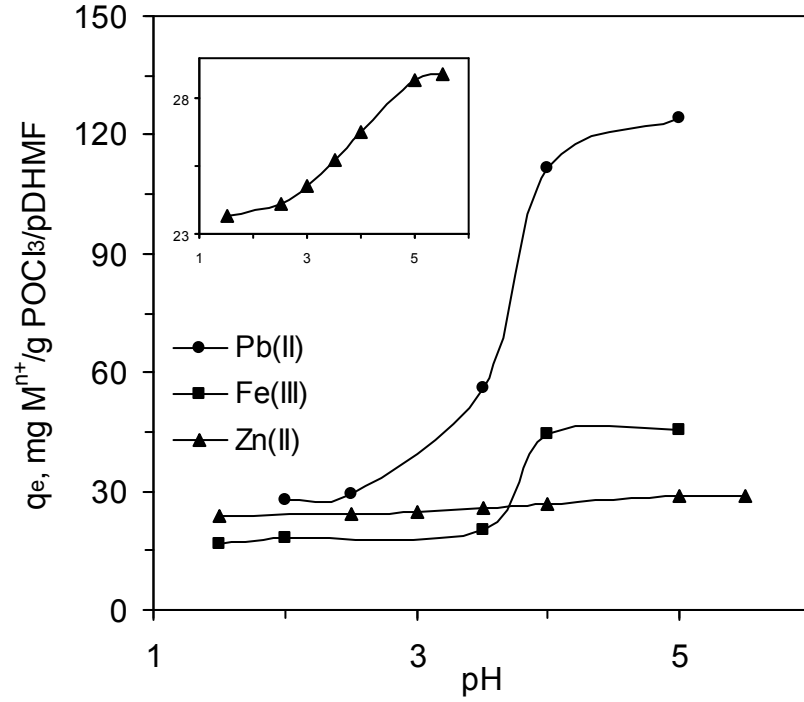
$$C_{Fe(III)}, C_{Pb(II)}=250 \text{ mg/L}, C_{Zn(II)}=150 \text{ mg/L}, t=120 \text{ dk}, T=25^{\circ}\text{C}$$

CS₂/pDHMF ile farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerle gerçekleştirilen adsorpsiyonlar, maksimum adsorpsiyona büyük oranda pH=4.5'te ulaşıldığını göstermiştir. Bu nedenle CS₂/pDHMF ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda çözelti pH'larında değişiklik yapılmamıştır. Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının CS₂/pDHMF üzerine adsorpsiyonlarının çözelti pH'sı ile değişimi Şekil 3.26'da verilmiştir. Sonuçlar elde edilen değerlerin NaOH/pDHMF ile elde edilen değerlere yakın olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.26. CS₂/pDHMF adsorpsiyonlarının pH ile değişimi
C₀=250 Mⁿ⁺ mg/L, t=120 dk, T=25°C

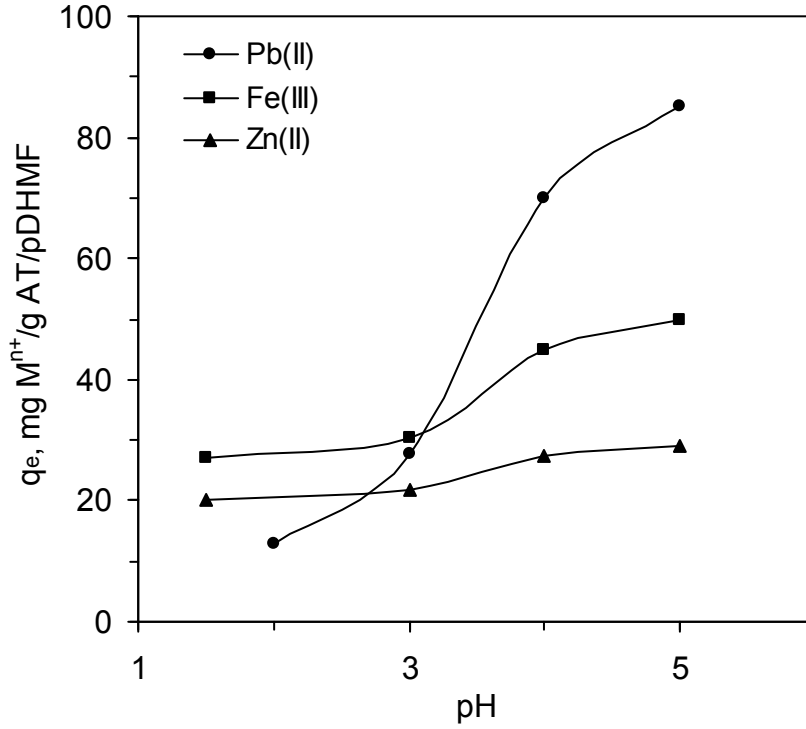
pDHMF, metal ilgisini arttırmak ve farklı metal iyonlarını daha yüksek değerlerde adsorplayabilme özelliklerini kazandırmak amacıyla POCl₃ ile de modifiye edilmiştir. POCl₃/pDHMF ile farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerle gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda Fe(III) ve Zn(II) adsorpsiyonlarının pH=4.0-4.5'te hemen hemen maksimum değerine ulaştığı ve pH=5.0'a kadar çok az bir değişiklik gösterdiği ve Pb(II) için ise maksimum adsorpsiyonun pH=5.0'da gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 3.27). Bu nedenle POCl₃/pDHMF ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda da pDHMF için belirlenmiş olan pH değerleri kullanılmıştır. Sonuçlar, Fe(III) ve Pb(II) adsorpsiyonları artarken Zn(II) adsorpsiyonunun azaldığını göstermiştir.



Şekil 3.27. POCl₃/pDHMF adsorpsiyonlarının pH ile değişimi

C₀=250 Mⁿ⁺ mg/L, t=120 dk, T=25°C

AT/pDHMF ile yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilerek adsorpsiyonların yaklaşık pH=4.0-4.5'te yavaşladığı ve pH=5.0'da maksimuma ulaştığı görülmüştür. Bu nedenle pDHMF için belirlenen pH değerleri AT/pDHMF'in adsorpsiyonlarında da kullanılmıştır. Diğer adsorpsiyonlardan farklı olarak Fe(III) ve Zn(II) adsorpsiyon değerlerinde belirgin bir fark gözlenmezken Pb(II) adsorpsiyonunda azaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.28).

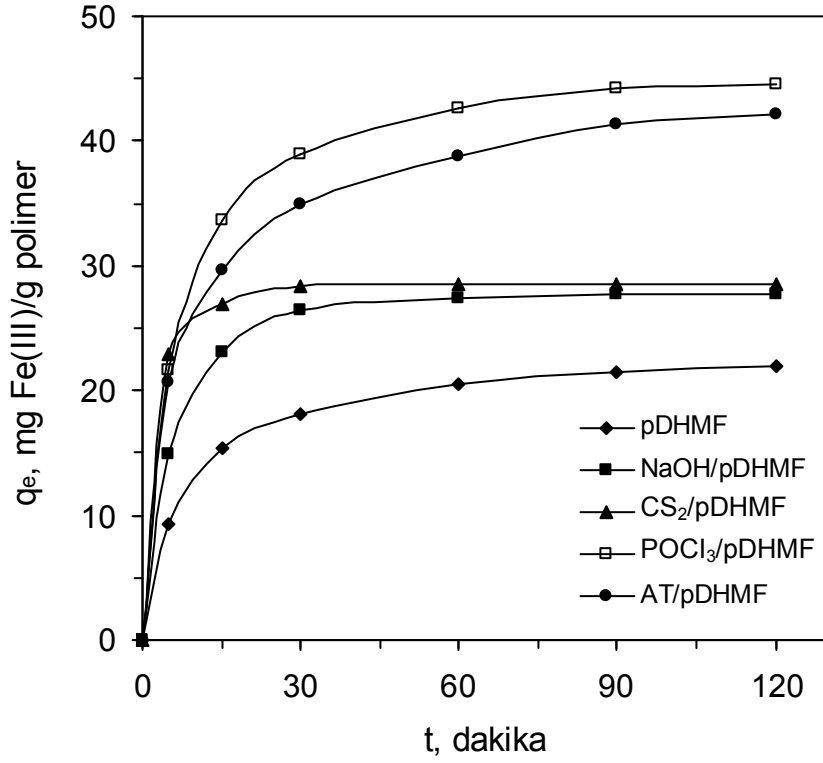


Şekil 3.28. AT/pDHMF adsorpsiyonlarının pH ile değişimi

$C_0=250 \text{ M}^{n+} \text{ mg/L}$, $t=120 \text{ dk}$, $T=25^\circ\text{C}$

3.9. Modifiye/pDHMF Adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi

Farklı sürelerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan elde edilen pDHMF, NaOH/pDHMF, CS_2 /pDHMF, POCl_3 /pDHMF ve AT/pDHMF'in Fe(III) adsorpsiyonlarının zamanla değişimi Şekil 3.29'da verilmiştir. Sonuçlar, modifikasyonların pDHMF'in Fe(III) adsorpsiyonunu arttırdığını ve en yüksek artışın yaklaşık 2 kat olmak üzere POCl_3 /pDHMF ile elde edildiğini göstermiştir. Fe(III) adsorpsiyonunda AT/pDHMF ile elde edilen artış da POCl_3 /pDHMF'in sağladığı artışa oldukça yakındır. NaOH/pDHMF ve CS_2 /pDHMF ile de Fe(III) adsorpsiyonunda artış sağlanırken artışın POCl_3 ve AT modifiye pDHMF'ler kadar yüksek olmadığı görülmüştür. Ayrıca, Şekil 3.29 adsorpsiyonların hızlı başladığını ve reçinelerin adsorplayabilecekleri

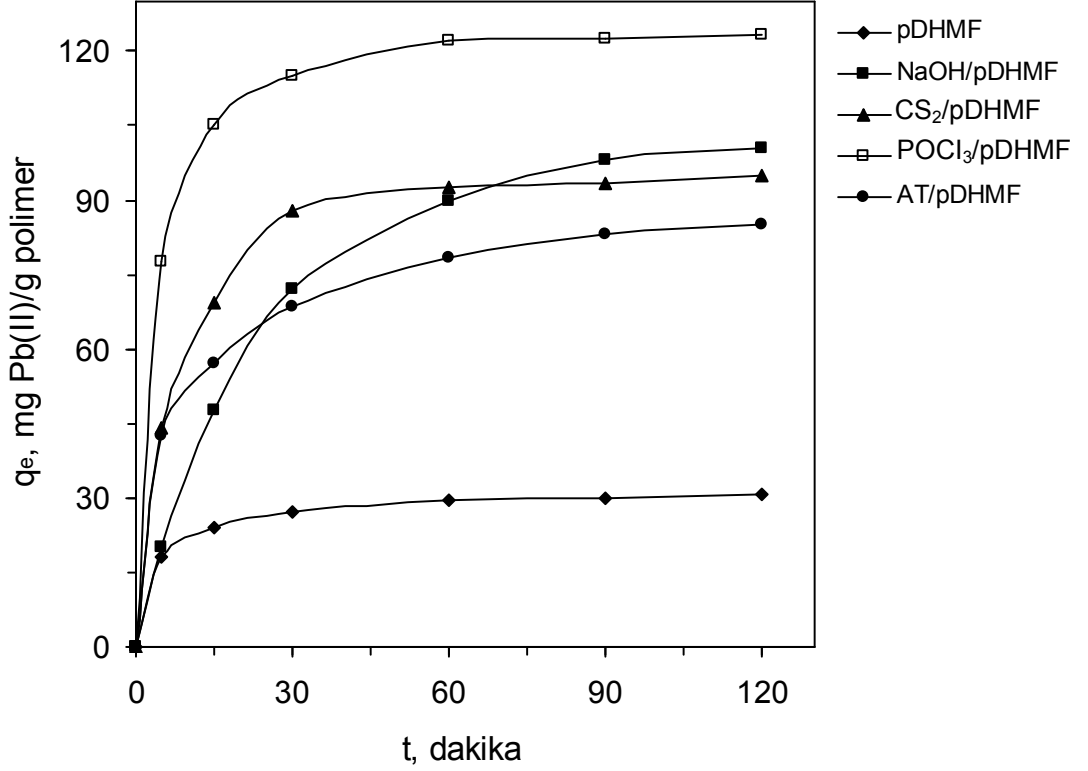


Şekil 3.29. Fe(III) adsorpsiyonlarının zamanla değişimi

$C_0=250$ mg/L, pH=4.0, T=25°C

metal iyonlarının yaklaşık %90'ını 30 dakika içerisinde adsorpladıklarını ve yaklaşık 60-70 dakika içinde adsorpsiyonların hemen hemen tamamlanarak dengeye geldiklerini göstermiştir.

pDHMF ve modifiye reçinelerin Pb(II) adsorpsiyonlarının zamanla değişimi Şekil 3.30'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan modifikasyonlarla pDHMF'in Pb(II) adsorpsiyonunun 4 katına kadar arttırılabildiği görülmüştür. Fe(III) iyonlarına benzer şekilde en yüksek Pb(II) adsorpsiyonu 123 mg Pb(II) değeriyle POCl₃/pDHMF ile elde edilmiştir. POCl₃/pDHMF'den sonra en yüksek Pb(II) ilgisini, 100 mg Pb(II) adsorpsiyon değeriyle NaOH/pDHMF'e göstermiştir. CS₂ ve AT modifiye edilmiş reçinelerin de Pb(II) ilgisinin yüksek olduğu ve CS₂/pDHMF ile 95 mg ve AT/pDHMF ile 83 mg Pb(II) adsorpsiyon



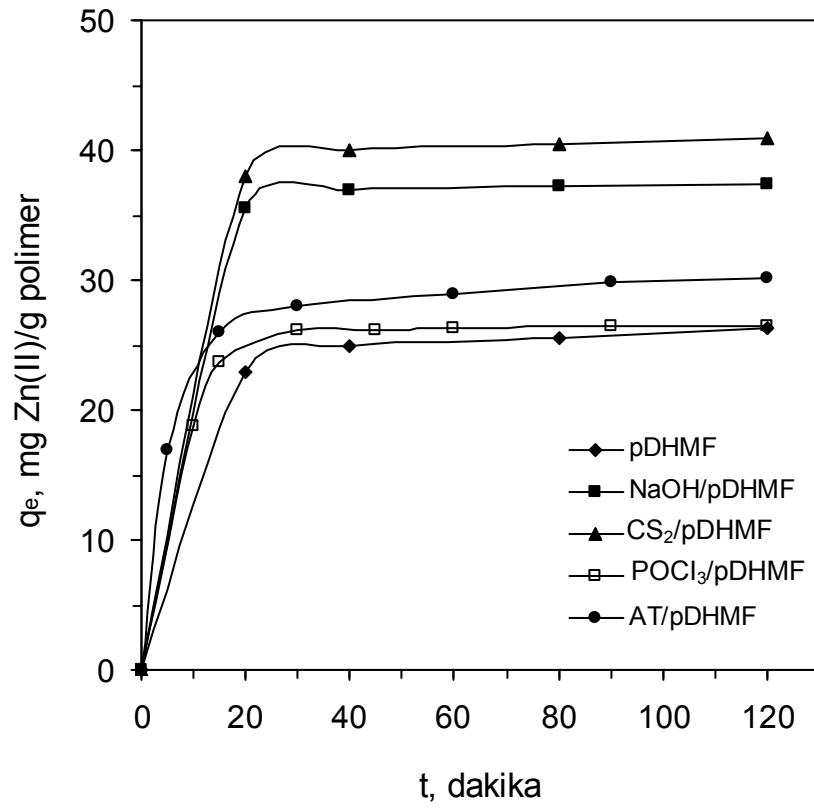
Şekil 3.30. Pb(II) adsorpsiyonlarının zamanla değişimi

$C_0=250$ mg/L, pH=5.0, T=25°C

değerlerine ulaştığı bulunmuştur. NaOH/pDHMF hariç diğer reçinelerin 60 dakika sonunda hemen hemen dengeye ulaştıkları görülürken NaOH/pDHMF'in Pb(II) adsorpsiyonunun dengeye ulaşması 90-100 dakikayı bulmuştur.

pDHMF ve modifiye pDHMF'lerin Zn(II) adsorpsiyonlarının zamanla değişimi Şekil 3.31'de verilmiştir. Sonuçlar pDHMF'in Zn(II) ilgisinin çalışılan diğer metal iyonları ilgisi kadar yüksek olmadığını göstermiştir. Ayrıca, modifikasyonlar sonucu Zn(II) adsorpsiyonundaki artışın Pb(II) adsorpsiyonundan elde edilen artışlar kadar olmadığı ve Zn(II) adsorpsiyonunun Fe(III) adsorpsiyonu seviyelerinde kaldığı görülmüştür. Buna rağmen, Fe(III) adsorpsiyonunda POCl₃/pDHMF ve AT/pDHMF ile

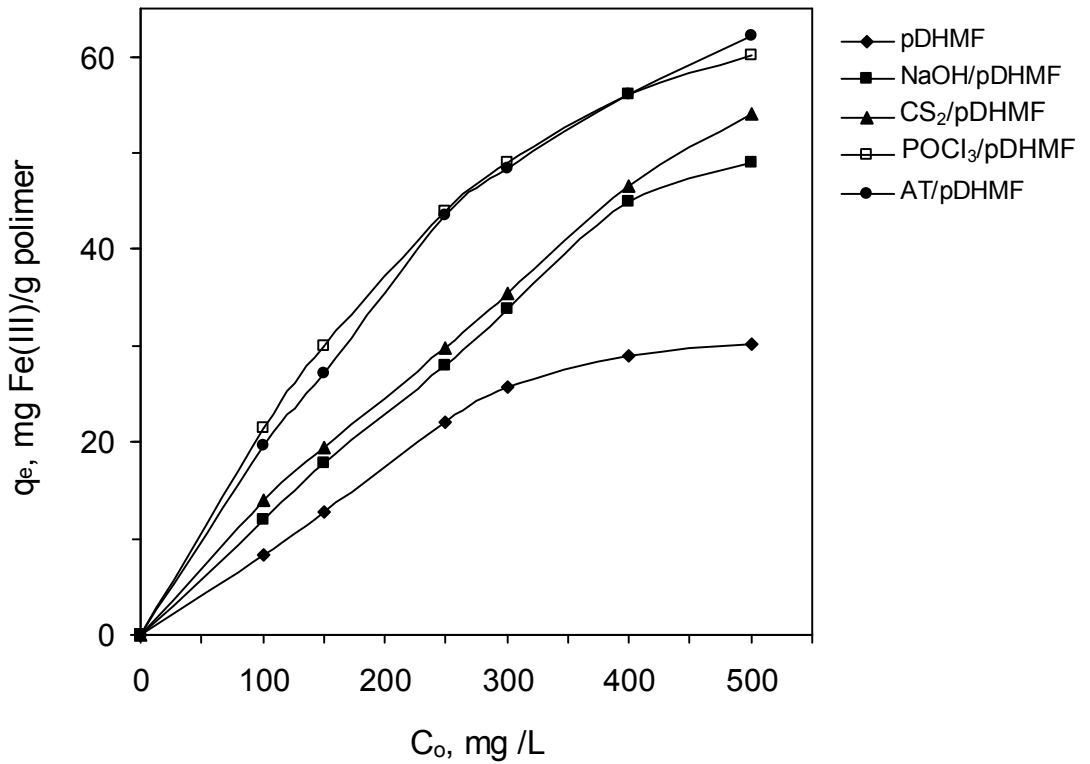
yaklaşık 2 katlık bir artış sağlanırken, Zn(II) adsorpsiyonunda NaOH/pDHMF ve CS₂/pDHMF ile yaklaşık 1.5 katlık bir artış elde edilmiştir. Şekil 3.31 adsorpsiyon süreleri bakımından incelendiğinde daha önceki reçinelere benzer davranışın Zn(II) adsorpsiyonunda da görüldüğü ve 60 dakika içinde adsorpsiyonların hemen hemen dengeye ulaştıkları gözlenmiştir.



Şekil 3.31. Zn(II) adsorpsiyonlarının zamanla değişimi
C₀=250 mg/L, pH=5.0, T=25°C

3.10. Modifiye/pDHMF'in Maksimum Denge Adsorpsiyonları

pDHMF ve modifiye pDHMF'lerin maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan metal iyonu derişimi ile arttığını göstermiştir. Reçinelerin maksimum denge Fe(III) adsorpsiyonları Şekil 3.32'de gösterilmiştir. pDHMF'in maksimum denge Fe(III) adsorpsiyonu 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 30 mg Fe(III)/g pDHMF olarak bulunmuştur. Bu değerin 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde NaOH modifikasyonu ile 49 mg Fe(III)'e, CS₂ modifikasyonu ile 54 mg Fe(III)'e, POCl₃ modifikasyonu ile 60 mg Fe(III)'e ve 2-aminotiazol modifikasyonu ile 62 mg Fe(III)/g polimer değerine çıktığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre modifikasyonlar pDHMF'in Fe(III) adsorplama kapasitesini 1.5-2 kat arttırmıştır.

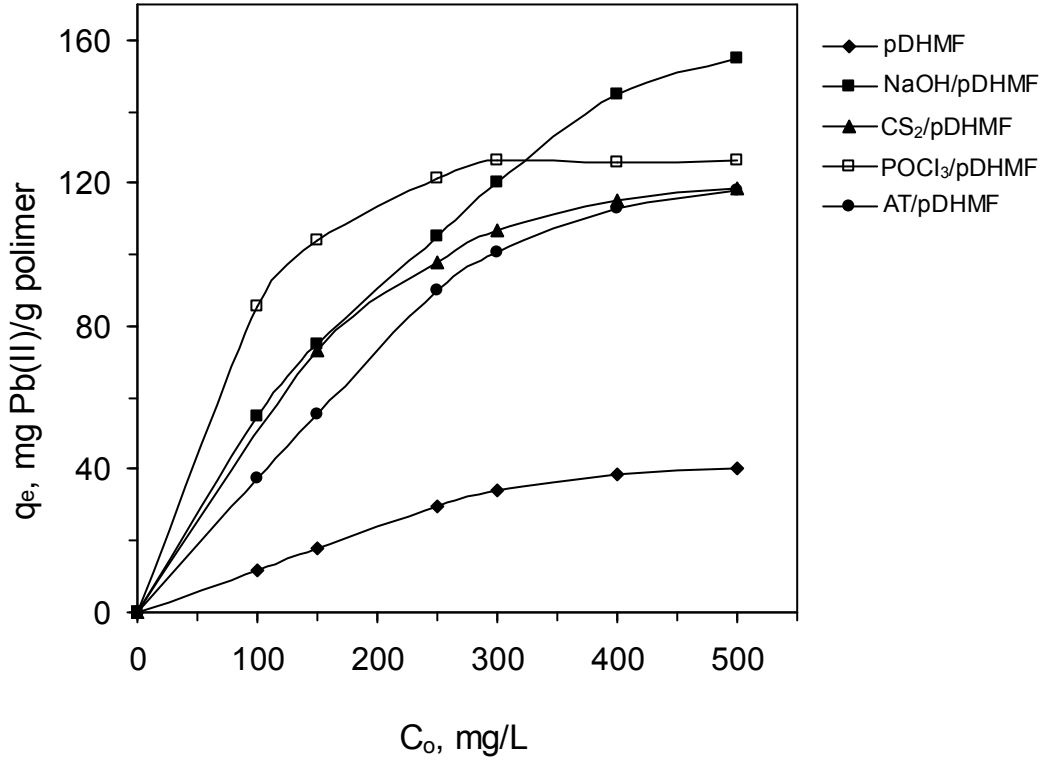


Şekil. 3.32. Fe(III) adsorpsiyonlarının derişimle değişimi

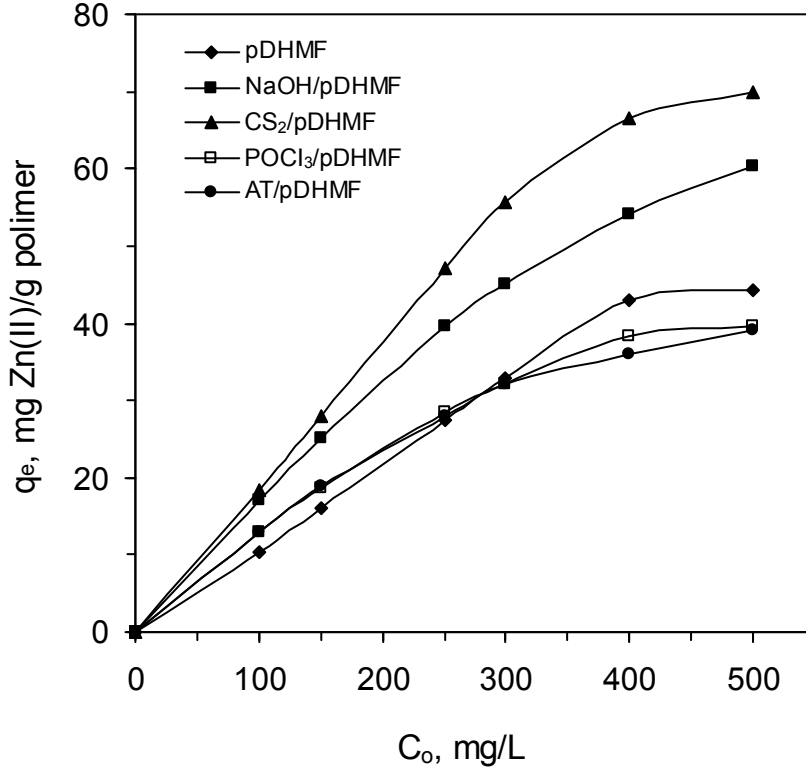
pH=4.0, T=25°C, t=120 dakika

pDHMF ve modifiye/pDHMF'ler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonuna metal iyonları derişiminin etkisi Pb(II) iyonları için de çalışılmıştır. Sonuçlar Fe(III) iyonu adsorpsiyonlarına benzer şekilde maksimum denge adsorpsiyon değerlerinin Pb(II) iyonu derişimi ile arttığı bulunmuştur (Şekil 3.33). pDHMF'ın 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 40 mg Pb(II) olan maksimum denge adsorpsiyon kapasitesinin 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde NaOH modifikasyonu ile 155 mg Pb(II)'ye, CS₂ modifikasyonu ile 118 mg Pb(II)'ye, POCl₃ modifikasyonu ile 126 mg Pb(II)'ye ve 2-aminotiazol modifikasyonu ile 118 mg Pb(II)/g polimer değerine yükseltilmiştir. Bu sonuçlar pDHMF'ın Fe(III)'e göre daha yüksek olan Pb(II) ilgisinin modifikasyonlarla 3-4 kez artırılabilirdiğini göstermiştir. Fe(III) adsorpsiyonunda en yüksek denge adsorpsiyon değeri AT/pDHMF ve POCl₃/pDHMF ile yaklaşık 60 mg Fe(III)/g polimer olarak elde edilirken Pb(II) adsorpsiyonunda en yüksek denge adsorpsiyon değeri 155 mg Pb(II)/g polimer olmak üzere NaOH/pDHMF ile elde edilmiştir.

pDHMF ve modifiye/pDHMF'ler üzerine Zn(II) adsorpsiyonuna metal iyonu derişiminin etkisi de farklı derişimli çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlarla çalışılmıştır. Elde edilen maksimum denge adsorpsiyon değerleri 500 ppm ve üstü Zn(II) derişimli çözeltilerde pDHMF için 44 mg Zn(II), NaOH/pDHMF için 60 mg Zn(II), CS₂/pDHMF için 70 mg Zn(II), POCl₃/pDHMF için 40 mg Zn(II) ve AT/pDHMF için 39 mg Zn(II)/g polimer olarak elde edilmiştir (Şekil 3.34). Değerler, Zn(II) iyonuna karşı en yüksek ilginin CS₂/pDHMF'ın gösterdiğini ve pDHMF'ın POCl₃ ve AT ile modifikasyonunun Zn(II) ilgisine hiçbir katkı sağlamadığını, hatta az da olsa düşürdüğünü göstermiştir.



Şekil. 3.33. Pb(II) adsorpsiyonlarının derişimle değişimi
pH=5.0, T=25°C, t=120 dakika



Şekil. 3.34. Zn(II) adsorpsiyonlarının derişimle değişimi
pH=5.0, T=25°C, t=120 dakika

pDHMF'in çalışılan metal iyonları arasında en yüksek adsorplama kapasitesinin Pb(II) iyonlarına karşı olduğu gözlenmiştir. Gözlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi CS₂, POCl₃ ve AT modifikasyonları ile 3 katına ve NaOH modifikasyonu ile 4 katına çıkmıştır. pDHMF'in Zn(II) ilgisi Pb(II) ilgisine eşdeğerde, hatta çok az daha fazla olmasına rağmen modifikasyonlarla adsorpsiyon kapasitesinde sağlanan artış NaOH modifikasyonu ile 1.4 ve CS₂ modifikasyonu ile 1.6 kat olmuştur. pDHMF en düşük ilgiyi 30 mg Fe(III)/g pDHMF olarak Fe(III) iyonlarına karşı göstermiştir. POCl₃ ve AT modifikasyonları sonucunda maksimum Fe(III) adsorpsiyonu 2 katına çıkmıştır. Modifikasyonların hiçbir etkisinin görülmediği adsorpsiyonlar POCl₃/pDHMF ve AT/pDHMF'in Zn(II) adsorpsiyonları olmuştur.

3.11. Adsorpsiyon Kinetiği

Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının pDHMF, NaOH/pDHMF, CS₂/pDHMF, POCl₃/pDHMF ve AT/pDHMF üzerine adsorpsiyonlarının zamanla değişimi Şekil 3.29, 3.30 ve 3.31'de verilmiştir. pDHMF'in yapısında bulunan -O-H ve C=O gibi grupların metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkilediği önceki çalışmalardan bilinmektedir [95, 96]. Bu nedenle pDHMF çeşitli maddelerle modifiye edilerek yapısında bulunan fonksiyonel gruplar artırılmaya ya da yeni fonksiyonel gruplar kazandırılmaya çalışılarak Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyon kapasitesi geliştirilmeye çalışılmıştır.

Bir adsorpsiyon işleminde kontrol mekanizması kütle transferi ya da kimyasal tepkime olabilmektedir. Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir. Dolayısıyla, adsorpsiyonun kontrol mekanizmasını

belirlemek amacıyla adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci dereceden tepkime eşitliklerine uygulanmıştır. Birinci dereceden kinetik model Eşitlik 3.7 ile verilir [98-101].

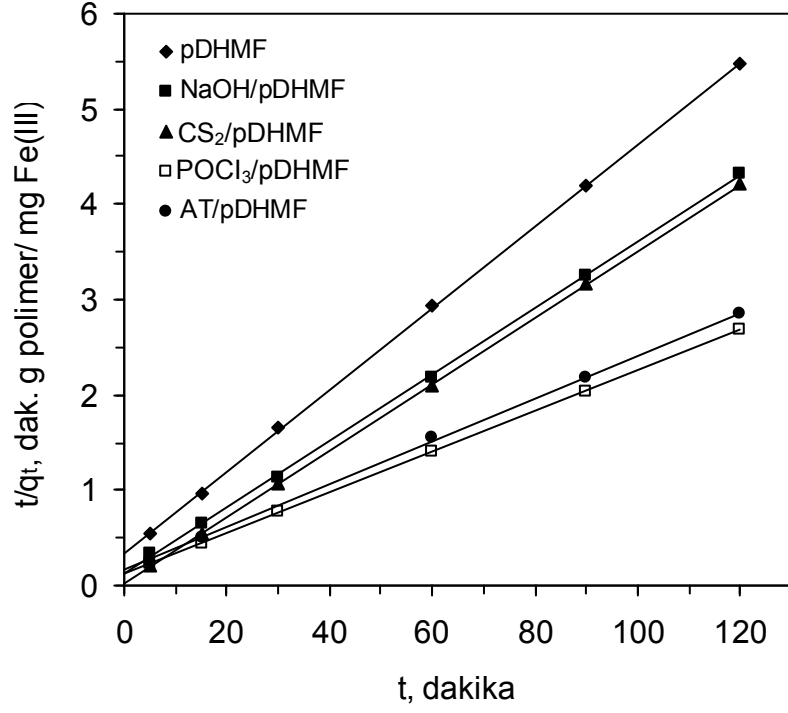
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad 3.7$$

q_e ve q_t , dengede ve t anında polimer üzerine adsorplanmış $\text{mg M}^{n+}/\text{g}$ polimer cinsinden metal iyonu miktarı ve k_1 , birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir, dk^{-1} . Eşitlik 3.7'ye göre Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonları için $\ln(q_e - q_t)$ zamana karşı çizilerek elde edilen doğrusal eğrilerin eğim ve kesim noktalarından belirlenen hız sabitleri, k_1 ve teorik denge adsorpsiyon değerleri, q_e , Çizelge 3.7'de verilmiştir. Hesaplanan ve deneysel q_e değerleri arasında gözlenen uyumsuzluk ve bazı eğriler için gözlenen düşük korelasyon katsayıları adsorpsiyon verilerinin birinci dereceden bir tepkime kinetiğine uymadığını göstermiştir.

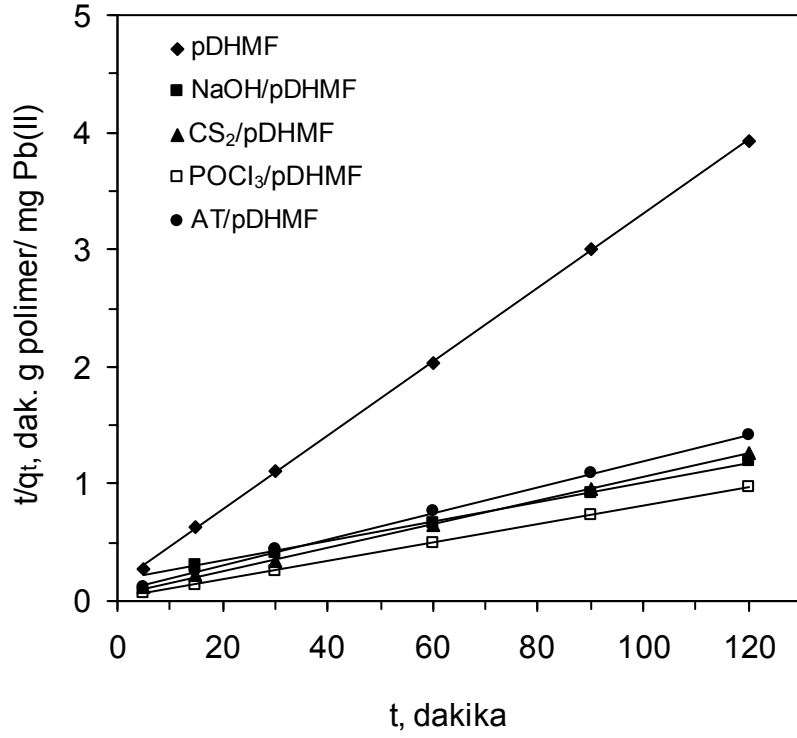
İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği Eşitlik 3.8'de verildiği şekilde ifade edilebilir [98-101].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad 3.8$$

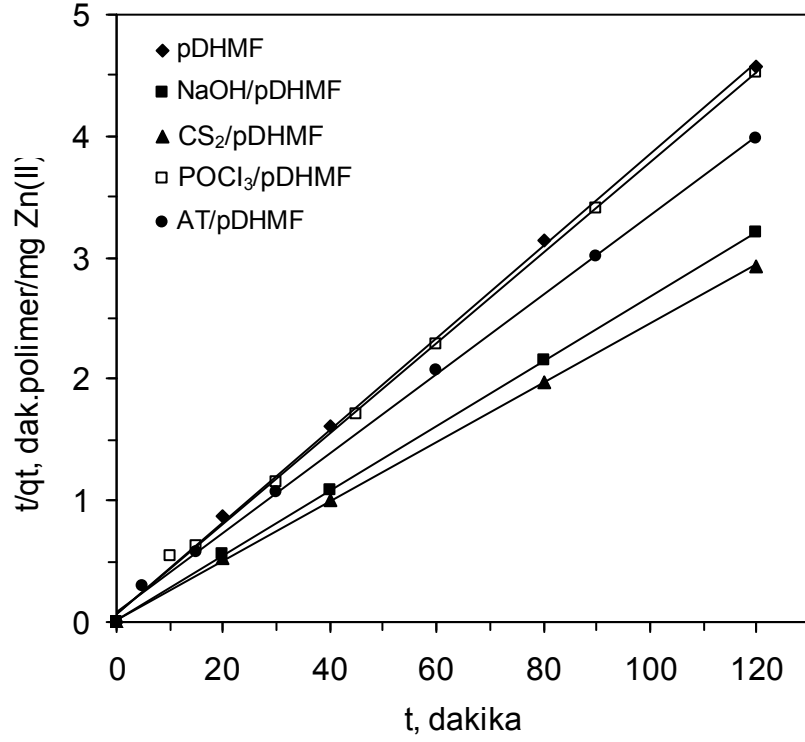
k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir, $\text{gmg}^{-1}\text{dk}^{-1}$. Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonları için zamana karşı oluşturulan t/q_t eğrileri Şekil 3.35, 3.36 ve 3.37'de verilmiştir. Elde edilen doğrusal eğrilerin eğim ve kesim noktalarından ikinci dereceden tepkime hız sabitleri, k_2 ve teorik denge adsorpsiyon değerleri, q_e , hesaplanmış ve hesaplanan q_e değerlerinin yüksek korelasyonlarla deneysel q_e değerlerine uyduğu görülmüştür (Çizelge 3.7).



Şekil 3.35. Fe(III) adsorpsiyonları için $t/q_t - t$ grafiği



Şekil 3.36. Pb(II) adsorpsiyonları için $t/q_t - t$ grafiği



Şekil 3.37. Zn(II) adsorpsiyonları için $t/q_t - t$ grafiği

Elde edilen verilerin İkinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyması, adsorpsiyonlarda hız belirleme basamağının kütle transferi yerine, kimyasal adsorpsiyonun hız belirleme basamağı olabileceğini göstermiştir [18, 47,98-101]. Bu durumda, metal iyonu ve adsorban arasındaki elektron paylaşımında değerlik yapılarına bağlı kuvvetlerin kullanılabileceği söylenebilir.

Adsorplananın adsorban gözenekleri içerisine difüzlenebildiği işlemlerde, partikül içi difüzyon hız sabiti Eşitlik 3.9'a göre belirlenebilir [102].

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + C \quad 3.9$$

K_{dif} , partikül içi difüzyon hız sabiti, $\text{mgg}^{-1}\text{dak}^{-1/2}$, C ise kesim noktasıdır.

Çizelge 3.7. 1. ve 2. dereceden tepkime kinetiği parametreleri

Polimer	İyon	q _e , deneysel mg/g	Birinci derece tepkime değerleri			İkinci derece tepkime değerleri		
			q _e , mg/g	k ₁ , dak ⁻¹	R ²	q _e , mg/g	k ₂ , g·mg ⁻¹ ·dk ⁻¹	R ²
pDHMF	Fe(III)	21.95	11.90	0.0353	0.9980	23.37	0.0053	0.9999
	Pb(II)	30.57	14.68	0.0428	0.9901	31.65	0.0070	0.9999
	Zn(II)	26.27	23.06	0.0739	0.9468	26.37	0.0213	0.9992
NaOH/pDHMF	Fe(III)	27.80	25.76	0.0996	0.9898	28.82	0.0095	0.9997
	Pb(II)	100.49	111.34	0.0406	0.9951	117.65	0.0004	0.9989
	Zn(II)	37.40	31.95	0.1134	0.9683	37.45	0.0495	0.9999
CS ₂ /pDHMF	Fe(III)	28.51	26.12	0.1633	0.9870	28,83	0.0386	1.000
	Pb(II)	95.00	68.79	0.0539	0.9976	100.00	0.0018	0.9995
	Zn(II)	41.00	34.54	0.0928	0.9473	41.15	0.0266	0.9998
POCl ₃ /pDHMF	Fe(III)	44.58	28.82	0.0491	0.9875	46.95	0.0036	0.9999
	Pb(II)	123.30	61.70	0.0643	0.9945	126.58	0.0027	0.9999
	Zn(II)	26.50	30.32	0.1455	0.9951	26.95	0.0216	0.9991
AT/pDHMF	Fe(III)	42.19	27.77	0.0368	0.9864	44.44	0.0032	0.9994
	Pb(II)	84.91	51.99	0.0335	0.9965	88.50	0.0015	0.9981
	Zn(II)	30.20	30.36	0.1291	0.9905	30.68	0.0132	0.9992

Partikül içi difüzyon, adsorpsiyon kinetiğini etkileyen özelliklerden biridir. Eşitlik 3.9'a göre, $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerleri çizilerek elde edilen orijinden geçen doğrusal eğrilerin eğimleri partikül içi difüzyonun hız sabitini verir. pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineler ile çalışılan Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonları adsorpsiyonlarından elde edilen veriler partikül içi difüzyon hız eşitliğine uygulanmış ve elde edilen parametreler Çizelge 3.8'de verilmiştir.

K_{dif} , 0.0380 ile 6.5224 $\text{mgg}^{-1}\text{dak}^{-1/2}$ değerleri arasında değişmektedir. Ancak elde edilen doğrusal eğriler sıfır noktasından geçmemektedir. Bu nedenle adsorpsiyonlarda partikül içi difüzyonun hız belirleme basamağı olmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.8. Partikül içi difüzyon parametreleri

Polimer	İyon	K_{dif} , $\text{mgg}^{-1}\text{dak}^{-1/2}$	C	R^2
pDHMF	Fe(III)	0.9130	12.6450	0.9331
	Pb(II)	0.8962	21.4790	0.9025
	Zn(II)	0.4635	21.3600	0.8995
NaOH/pDHMF	Fe(III)	0.2388	25.3410	0.9054
	Pb(II)	6.5224	37.4240	0.9826
	Zn(II)	0.2605	34.7760	0.7382
CS ₂ /pDHMF	Fe(III)	0.0380	28.1280	0.8070
	Pb(II)	1.2378	81.8320	0.9376
	Zn(II)	0.4221	36.6360	0.8396
POCl ₃ /pDHMF	Fe(III)	1.3377	31.8750	0.9781
	Pb(II)	2.4202	98.4250	0.8950
	Zn(II)	0.0664	25.7730	0.9935
AT/pDHMF	Fe(III)	2.1691	21.2040	0.9896
	Pb(II)	6.4533	30.4050	0.9738
	Zn(II)	0.5715	24.3180	0.9344

Sıvı film difüzyon modeli Eşitlik 3.10 ile verilir [103].

$$\ln(1-F) = -k_{fd} t \quad 3.10$$

Eşitlik 3.10, genellikle çözeltideki metal iyonlarının adsorban yüzeyine difüzenmeleri hız belirleyici olduğunda uygulanır. $F=q_t/q_e$, kısmi denge ve k_{fd} ise adsorpsiyon hız sabitidir, dak^{-1} . Sıfır noktasından geçen doğrusal $\ln(1-F) - t$ eğrileri, metal iyonlarının katı adsorban etrafındaki sıvı film içerisinde difüzenmelerinin adsorpsiyon kinetiğini kontrol ettiğini gösterir.

Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonlarından elde edilen değerler adsorpsiyonların sıvı film difüzyon modeline uygunluklarını belirlemek amacıyla Eşitlik 3.10'a uygulanmıştır. Oluşturulan $\ln(1-F) - t$ eğrilerinin doğrusallıklarının yüksek olduğu ve 0,9750 ile 1.0000 değerleri arasında değiştiği görülmüştür (Çizelge 3.9). Difüzyon hız sabitleri değerlerinin ise 0.0335 ile 0.1633 dak^{-1} değerleri arasında değiştiği, eğrilerin kesim noktalarının sıfıra oldukça yakın olduğu ve -1.5163 ile -0.0116 değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Bu nedenle sıvı film difüzyon basamağının hız belirleme basamağı olmasa da hız basamağını belirlemede önemli bir etkisinin olduğu düşünülmüştür [104].

Çizelge 3.9. Sıvı film difüzyon parametreleri

Polimer	İyon	K_{fd}, dak^{-1}	Kesim	R^2
pDHMF	Fe(III)	0.0374	-0.5249	0.9919
	Pb(II)	0.0428	-0.7948	0.9901
	Zn(II)	0.0436	-1.2132	1.0000
NaOH/pDHMF	Fe(III)	0.0996	-0.1508	0.9555
	Pb(II)	0.0418	-0.0116	1.0000
	Zn(II)	0.0779	-1.4217	1.0000
CS ₂ /pDHMF	Fe(III)	0.1633	-0.1624	0.9870
	Pb(II)	0.0843	-0.0812	0.9942
	Zn(II)	0.0549	-1.5163	1.0000
POCl ₃ /pDHMF	Fe(III)	0.0530	-0.2376	0.9870
	Pb(II)	0.0643	-0.7870	0.9945
	Zn(II)	0.1503	0.1628	0.9920
AT/pDHMF	Fe(III)	0.0405	-0.2220	0.9859
	Pb(II)	0.0335	-0.5810	0.9965
	Zn(II)	0.0335	-1.4666	0.9750

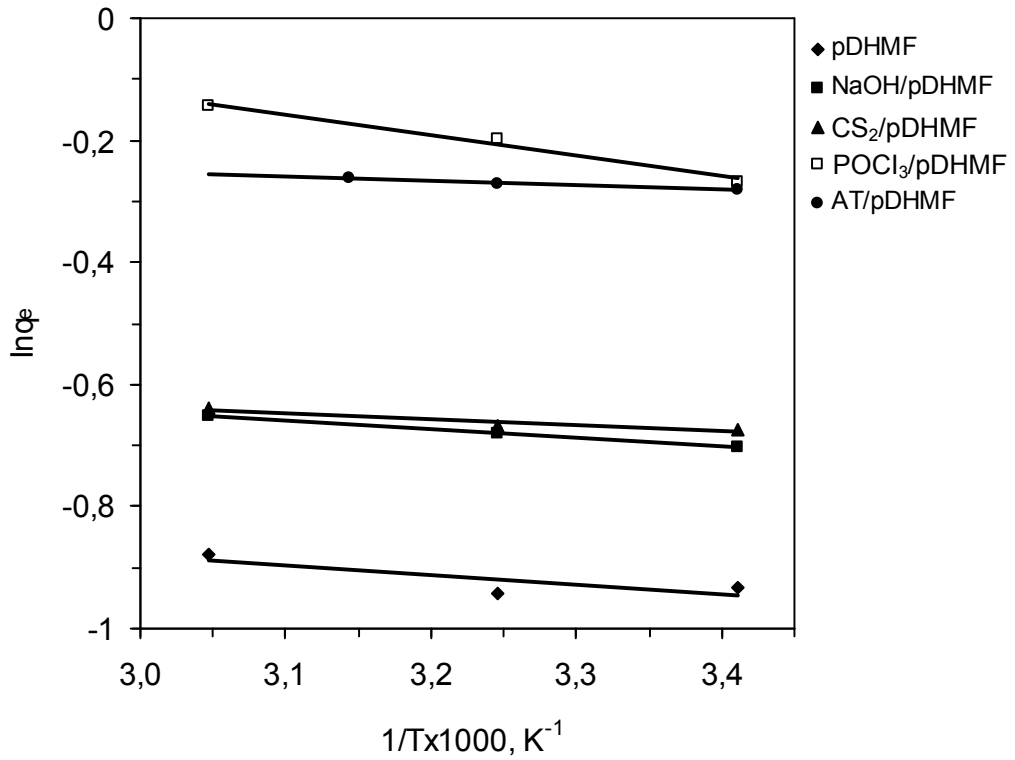
3.12. Adsorpsiyon Isıları

Adsorpsiyon ısılarını belirlemek amacıyla pDHMF ve modifiye/pDHMF'ler ile farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonların sıcaklık değişiminden az da olsa etkilendiğini göstermiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon verileriyle Clasius-Clapeyron eşitliğine göre (Eşitlik 3.11), $\ln q_e - 1/T$ grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen doğrusal eğrilerin eğimlerinden adsorpsiyon ısıları hesaplanmıştır [105].

$$\ln q_e = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R} \frac{1}{T}$$

3.11

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen pDHMF ve modifiye/pDHMF'ler üzerine Fe(III) iyonları adsorpsiyonlarının $\ln q_e - 1/T$ eğrileri Şekil 3.38'de gösterilmiştir. Doğrusal eğrilerin eğimlerinden hesaplanan adsorpsiyon ısıları ise Çizelge 3.10'da verilmiştir. Hesaplanan adsorpsiyon ısıları, tipik bir kimyasal tepkimenin tepkime ısısından (20-100 kJ/mol) oldukça uzak bir değerdedir. Bu değerler adsorpsiyonun kimyasal bağlanmalar yerine daha çok fiziksel bağlanmalarla gerçekleştiğini göstermiştir.

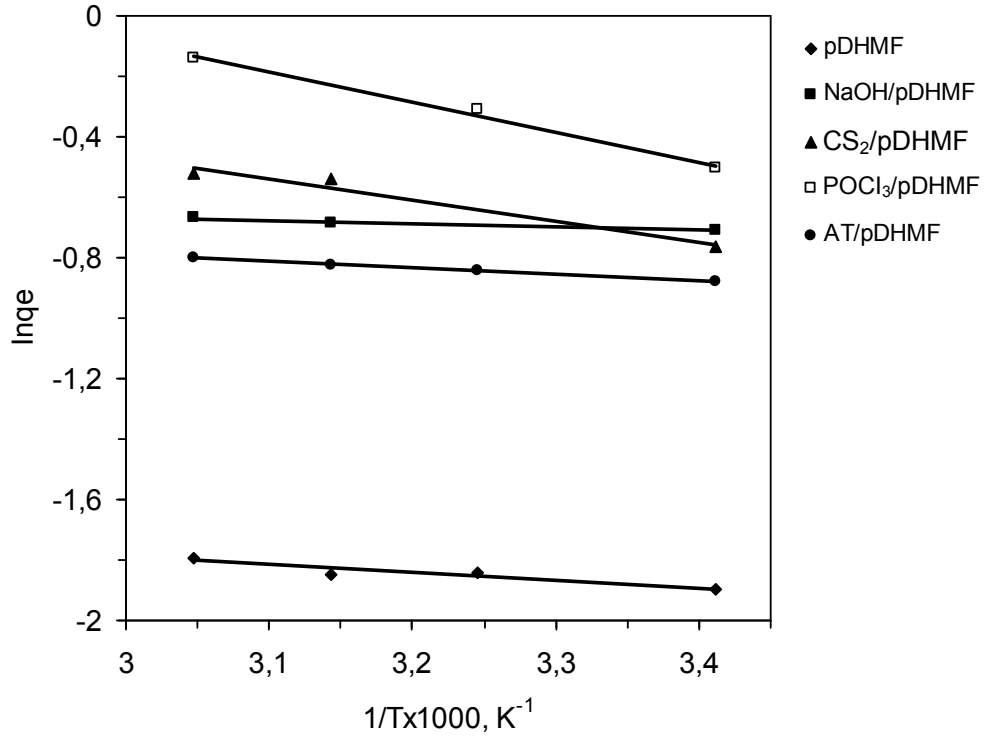


Şekil 3.38. Fe(III) adsorpsiyonlarının $\ln q_e - 1/T$ eğrileri

Çizelge 3.10. Fe(III) Adsorpsiyonu Isıları

Polimer	Adsorpsiyon Isısı, kJmol ⁻¹	R ²
pDHMF	1.30	0.6896
NaOH/pDHMF	1.17	0.9997
CS ₂ /pDHMF	0.79	0.9279
POCl ₃ /pDHMF	2.80	0.9814
AT/pDHMF	0.55	0.9947

Şekil 3.39, pDHMF ve modifiye/pDHMF'ler üzerine Pb(II) adsorpsiyonlarının sıcaklıkla değişimlerinde elde edilen verilerin Clasius-Clapeyron eşitliğine uygulanması ile oluşturulan $\ln q_e - 1/T$ grafiğini göstermektedir. Doğrusal eğrilerin eğimlerinden hesaplanan adsorpsiyon ısıları Çizelge 3.11'de verilmiştir. Hesaplanan Pb(II) adsorpsiyon ısıları, Fe(III) adsorpsiyon ısılarına benzer şekilde, bir kimyasal tepkimenin tepkime ısısından oldukça düşük değerlerdedir. Bu nedenle, elde edilen değerler Pb(II) adsorpsiyonlarının da kimyasal bağlanmalar yerine daha çok fiziksel bağlanmalarla gerçekleştiğini göstermiştir.

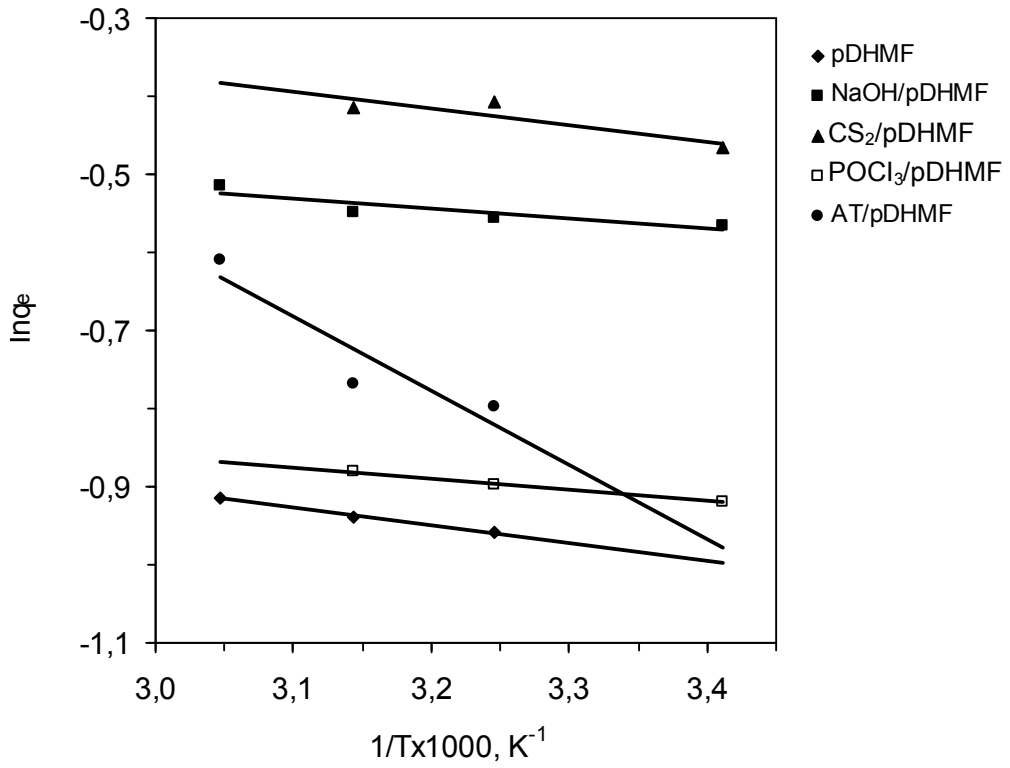


Şekil 3.38. Pb(II) adsorpsiyonlarının $\ln q_e - 1/T$ eğrileri

Çizelge 3.11. Pb(II) Adsorpsiyonu Isıları

Polimer	Adsorpsiyon Isısı, kJmol^{-1}	R^2
pDHMF	2.23	0.8911
NaOH/pDHMF	0.89	0.9946
CS ₂ /pDHMF	5.83	0.9668
POCl ₃ /pDHMF	8.33	0.9931
AT/pDHMF	1.70	0.9969

Zn(II) iyonlarının pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine adsorpsiyonlarının sıcaklıkla değişimlerinden oluşturulan $\ln q_e - 1/T$ grafiği Şekil 3.40'da ve elde edilen doğrusal eğrilerin eğimlerinden hesaplanan adsorpsiyon ısıları Çizelge 3.12'de verilmiştir. Hesaplanan adsorpsiyon ısıları, Fe(III) ve Pb(II) adsorpsiyon ısılarına benzer şekilde reçineler üzerine Zn(II) adsorpsiyonunun da kimyasal bağlanmalar yerine daha çok fiziksel bağlanmalarla gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 3.40. Zn(II) adsorpsiyonlarının $\ln q_e - 1/T$ eğrileri

Çizelge 3.11. Zn(II) Adsorpsiyonu Isıları

Polimer	Adsorpsiyon Isısı, kJmol ⁻¹	R ²
pDHMF	1.86	0.9933
NaOH/pDHMF	1.06	0.8023
CS ₂ /pDHMF	1.78	0.7939
POCl ₃ /pDHMF	1.17	0.9932
AT/pDHMF	7.93	0.8502

3.13. Adsorpsiyon İzotermi

pDHMF ve modifiye/pDHMF'lerin üzerine Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorplanmasından elde edilen denge adsorpsiyon verilerine Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır.

Freundlich eşitliği Eşitlik 3.12'de verilmiştir [106].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad 3.12$$

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen değerler Freundlich eşitliğine göre $\ln q_e - \ln C_e$ grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen doğrusal eğrilerin eğim ve kesimlerinden Freundlich parametreleri belirlenmiştir. Fe(III) adsorpsiyonlarından elde edilen parametreler Çizelge 3.13'de, Pb(II) adsorpsiyonlarından elde edilen parametreler Çizelge 3.14'de ve Zn(II) adsorpsiyonlarından elde edilenler ise Çizelge 3.15'te verilmiştir.

Langmuir modeli adsorpsiyon verilerine Eşitlik 3.13'de verilen doğrusal Langmuir eşitliğine göre uygulanmıştır [42, 107, 108].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad 3.13$$

K_L , adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşime bağlı Langmuir izotermi sabiti, L/g, ve q_m , ise Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesidir, mg/g. Elde edilen adsorpsiyon değerlerinin oluşturulan doğrusal $C_e/q_e - C_e$ eğrilerinin eğimlerinden Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi ve kesim noktalarından ise Langmuir izotermi sabiti değerleri belirlenmiştir. Fe(III) adsorpsiyonları için Freundlich modeline göre oluşturulan eğrilerin doğrusallıklarının Langmuir modeline göre elde edilen eğrilerin doğrusallıklarından daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 3.13). pDHMF'ın, düşük korelasyonlu Langmuir eğrisinden hesaplanan maksimum denge adsorpsiyon kapasitesi de deneysel olarak elde edilen 30 mg Fe(III)/g pDHMF değerinin üzerindedir. Langmuir modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 107 mg Fe(III) olması gereken NaOH/pDHMF reçinesi için elde edilen değer ise sadece 49 mg Fe(III)'tür. Bu nedenle, Fe(III) iyonlarının pDHMF ve NaOH/pDHMF reçineleri üzerine adsorpsiyonları hariç diğer adsorpsiyonların Langmuir modeline uydukları söylenebilir.

Çizelge 3.13. Fe(III) adsorpsiyonlarının Freundlich ve Langmuir parametreleri

Polimer	Freundlich parametreleri			Langmuir parametreleri		
	K_f mgg^{-1}	$1/n$	R^2	q_m mgg^{-1}	K_L Lg^{-1}	R^2
pDHMF	0.1371	0.9000	0.9929	48.31	190.96	0.7377
NaOH/pDHMF	0.2942	1.3528	0.9982	107.12	307.39	0.9918
CS ₂ /pDHMF	0.3743	1.5060	0.9991	61.98	106.21	0.9939
POCl ₃ /pDHMF	0.8626	6.1690	0.9999	59.93	4.18	0.9963
AT/pDHMF	0.8534	4.7574	0.9982	68.37	22.65	0.9980

Pb(II) adsorpsiyonları için Langmuir modeline göre oluşturulan eğrilerden elde edilen parametreler Freundlich parametreleri ile birlikte Çizelge 3.14'te verilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin her iki modelde de yüksek korelasyonlu eğriler oluşturduğu görülmüştür. Langmuir eğrilerinden hesaplanan maksimum denge adsorpsiyon kapasiteleri, 127 mg Pb(II)/g POCl₃/pDHMF olan deneysel veriyle tam olarak uyumluysen, diğer adsorpsiyonlar için deneysel adsorpsiyon kapasitelerinden çok az daha yüksek (~10 mg) elde edilmiştir. Bu değer yavaşlayan adsorpsiyonların dengeye ulaşması için daha uzun sürelere ihtiyaç olduğunu düşündürmüştür. Adsorpsiyon kapasitelerinde Langmuir modeli ile deneysel değerler arasındaki en büyük sapma ~25 mg Pb(II) olarak AT/pDHMF'nin kullanıldığı adsorpsiyonlarda görülmüştür. Bu değerde Şekil 3.33'te düşük hızlarda gerçekleştiği görülen AT/pDHMF'nin Pb(II) adsorpsiyonunun gerçekleştirildiği sürenin dengeye ulaşmasında yeterli olmadığını düşündürmüştür.

Çizelge 3.14. Pb(II) adsorpsiyonlarının Freundlich ve Langmuir parametreleri

Polimer	Freundlich parametreleri			Langmuir parametreleri		
	K_f mgg^{-1}	$1/n$	R^2	q_m mgg^{-1}	K_L Lg^{-1}	R^2
pDHMF	0.2691	1.0448	0.9861	49.51	61.1535	0.9970
NaOH/pDHMF	0.6290	1.9954	0.9978	172.81	85.5745	0.9827
CS ₂ /pDHMF	0.6126	2.6511	0.9860	144.53	47.7522	0.9973
POCl ₃ /pDHMF	0.6341	7.7160	0.9971	128.82	6.3379	0.9997
AT/pDHMF	0.5347	1.1525	0.9975	143.25	77.7137	0.9991

Zn(II) iyonlarının pDHMF ve modifiye/pDHMF'ler üzerine adsorpsiyonlarından elde edilen verilerin Langmuir modeline uygulanması ile oluşturulan eğrilerden elde edilen parametreler Freundlich parametreleri ile birlikte Çizelge 3.15'te verilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin pDHMF'in Langmuir değerleri hariç, yüksek korelasyonlu eğriler oluşturduğu görülmüştür. Langmuir eğrilerinden hesaplanan maksimum denge adsorpsiyon kapasitelerinde, NaOH/pDHMF ve POCl₃/pDHMF'in deneysel adsorpsiyon sonuçları ile yüksek uyumluluk olduğu görülürken, diğer reçinelerle gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan elde edilen veriler arasında ise büyük uyumsuzluk görülmektedir. Bu nedenle bu adsorpsiyonların Langmuir modeliyle tanımlanmalarının mümkün olmadığı anlaşılmıştır.

Çizelge 3.15. Zn(II) adsorpsiyonlarının Freundlich ve Langmuir parametreleri

Polimer	Freundlich parametreleri			Langmuir parametreleri		
	K_f $\text{m} \cdot \text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2	q_m $\text{m} \cdot \text{g}^{-1}$	K_L $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
pDHMF	0.2156	1.1596	0.9851	153.85	638.28	0.8180
NaOH/pDHMF	0.5791	2.1533	0.9936	79.44	64.69	0.9950
CS ₂ /pDHMF	0.9018	5.1230	0.9972	71.05	4.63	0.9979
POCl ₃ /pDHMF	0.3170	1.8064	0.9838	59.28	119.57	0.9964
AT/pDHMF	0.3103	1.3918	0.9954	69.36	150.31	0.9786

Adsorpsiyon verilerine Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri de uygulanmıştır [100, 109, 110, 111]. Temkin modeli Eşitlik 3.14'te verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad 3.14$$

K_T ve ΔG° arasındaki ilişki Eşitlik 3.15 ile verilir.

$$K_T = \exp \left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad 3.15$$

Temkin modeline göre oluşturulan doğrusal $q_e - \ln C_e$ eğrilerinden elde edilen K_T ve bu değerlerden hesaplanan ΔG° değerleri Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonları için sırasıyla Çizelge 3.16, 3.17 ve 3.18'de verilmiştir.

Doğrusal Dubinin-Radushkevich modeli ise Eşitlik 3.16 ile gösterilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \epsilon^2 \quad 3.16$$

K_{DR} , porozite faktörü, $\text{mol}^2\text{J}^{-2}$, q_m , polimer yüzeyinin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi, mgg^{-1} , ve, ε Eşitlik 3.17’de gösterildiği şekilde denge derişimi ile ilişkilendirilebilecek bir değişken olup Polonyi potansiyeli olarak adlandırılır, Jmol^{-1} .

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad 3.17$$

Doğrusal Dubinin-Radushkevich modeline göre oluşturulan $\ln q_e - \varepsilon^2$, grafiklerinden elde edilecek doğrusal eğriler modelin adsorpsiyonlara uyduğunu göstermektedir. Ayrıca, adsorpsiyon çözeltisinin katı polimer yüzeyi ile karıştırılmasıyla her adsorplanan molekülü için adsorpsiyon ortalama serbest enerjisinde, E (kJmol^{-1}), oluşacak değişim Eşitlik 3.18’e göre hesaplanabilir.

$$E = \left(-2K_{DR} \right)^{-1/2} \quad 3.18$$

Eşitlik 3.16’a göre oluşturulan doğrusal $\ln q_e - \varepsilon^2$ eğrilerinden elde edilen Dubinin-Radushkevich modeli parametreleri Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonları için sırasıyla Çizelge 3.16, 3.17 ve 3.18’te verilmiştir.

Çizelge 3.16. Fe(III) adsorpsiyonlarının Temkin ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

Polimer	Temkin Parametreleri			Dubinin-Radushkevich parametreleri			
	K_T $Lmol^{-1}$	ΔG° $kJmol^{-1}$	R^2	K_{DR} mol^2J^{-2}	q_m mgg^{-1}	E $kJmol^{-1}$	R^2
pDHMF	1.4123	-0.8553	0.9978	0.5610	32.75	0.9441	0.9953
NaOH/pDHMF	1.9060	-1.5981	0.9849	0.4229	49.44	1.0873	0.9056
CS ₂ /pDHMF	2.3098	-2.0742	0.9787	0.6170	64.54	0.9002	0.9999
POCl ₃ /pDHMF	350.9039	-14.5198	0.9996	0.0472	57.95	3.2547	0.8630
AT/pDHMF	37.8398	-9.0019	0.9846	0.0556	57.86	2.9988	0.9712

Çizelge 3.17. Pb(II) adsorpsiyonlarının Temkin ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

Polimer	Temkin parametreleri			Dubinin-Radushkevich parametreleri			
	K_T $Lmol^{-1}$	ΔG° $kJmol^{-1}$	R^2	K_{DR} Mol^2J^{-2}	q_m mgg^{-1}	E $kJmol^{-1}$	R^2
pDHMF	9.7663	-5.6462	0.9545	0.0686	47.99	2.6997	0.9925
NaOH/pDHMF	20.3720	-7.4678	0.9813	0.0582	143.66	2.9311	0.9808
CS ₂ /pDHMF	45.0430	-9.4336	0.9735	0.0362	130.07	3.7165	0.9944
POCl ₃ /pDHMF	12933.45	-23.4566	0.9893	0.0061	127.50	9.0536	0.9948
AT/pDHMF	6.9517	-4.8040	0.9965	0.0972	132.97	2.2680	0.9975

Çizelge 3.18. Zn(II) adsorpsiyonlarının Temkin ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

Polimer	Temkin parametreleri			Dubinin-Radushkevich parametreleri			
	K_T $Lmol^{-1}$	ΔG° $kJmol^{-1}$	R^2	K_{DR} mol^2J^{-2}	q_m mgg^{-1}	E $kJmol^{-1}$	R^2
pDHMF	2.0912	-1.8278	0.9838	0.4883	47.87	1.0119	0.9804
NaOH/pDHMF	8.9868	-5.4402	0.9934	0.1669	63.60	1.7308	0.9467
CS ₂ /pDHMF	755.8735	-16.4210	0.9998	0.0103	63.01	6.9673	0.9984
POCl ₃ /pDHMF	4.1586	-3.5310	0.9977	0.1953	39.79	1.6001	0.9832
AT/pDHMF	3.8697	-3.3526	0.9930	0.3225	45.90	1.2451	0.9861

Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonların Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri ile de uyumlu olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonların Temkin modeline uyumluluğu adsorplananın adsorban yüzeyine homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Bu da, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların homojen bir dağılıma sahip olduklarını ya da adsorban yüzeyinin homojen bir bağlama enerjisine sahip olduğunu göstermektedir. Temkin modelinden elde edilen adsorpsiyon potansiyeli, K_T , değerlerinin de pDHMF'in modifikasyonu ile artan adsorpsiyon kapasitesi ile uyumlu olarak arttığı görülmüştür. Ayrıca, K_T değerleri yüksek adsorpsiyon kapasiteli reçinelerde daha yüksek olarak elde edilmiştir. Eşitlik 3.15'e göre Temkin modelinden elde edilen serbest enerji, ΔG° , değerlerinin de, reçine üzerine adsorplanan metal iyonu miktarı ile daha negatif değerler kazandığı görülmüştür.

Dubinin-Radushkevich modeli ile elde edilen sonuçlar pDHMF'in modifikasyonu ile monomoleküler adsorpsiyon kapasitesinin arttırılabildiğini göstermiştir. Gerçekleştirilen adsorpsiyonların Dubinin-Radushkevich modeline yüksek uyumluluğu deneysel olarak elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplananlarla aynı ya da çok yakın olmalarından anlaşılmıştır. Dubinin-Radushkevich modelinde Eşitlik 3.18'e göre bulunan ortalama adsorpsiyon serbest enerji değerleri adsorpsiyon mekanizmasını işaret eden parametrelerden biridir. Buna göre 8 kJ/mol değerlerinden daha düşük ortalama adsorpsiyon serbest enerjisine sahip adsorpsiyonlarda bağlanma fiziksel olarak gerçekleşirken daha yüksek enerjili adsorpsiyonlarda baskın mekanizma kimyasal bağlanmadır [38,40]. Elde edilen ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri, daha önce

belirlenen adsorpsiyon ısılarına uyumlu olacak şekilde, pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonlarında fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir.

3.14. Desorpsiyon Çalışmaları

Daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda Cu(II) iyonları polimerden çok az miktarda desorbe edilebilmiş ve uygulanan yöntemin tekrarlanabilirlik ve güvenilirlik açısından yeterli olmadığı görülmüş ve 0.1 M EDTA çözeltisi içerisinde en yüksek Cu(II) desorpsiyonu %27.8 olarak elde edilmiştir [95]. Elde edilen desorpsiyon değerlerinin tekrarlanabilir olmaması nedeniyle daha güvenilir sonuçlar elde edilebileceği düşünülen ve Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonlarına başarılı bir şekilde uygulanmış olan, tekrarlanan adsorpsiyonlarla reçinelerin adsorplama kapasitelerindeki değişimin incelenmesine karar verilmiştir [96]. Bu amaçla adsorpsiyonlarda [metal iyonu/reçine miktarı] oranı sabit olacak şekilde alınmış ve yapılan her adsorpsiyon sonrasında reçine önce su daha sonra aseton ile yıkanmış ve kurutulup tartıldıktan sonra yeniden aynı metal iyonu/reçine miktarı oranı ile adsorpsiyonda kullanılmıştır. Desorpsiyon çözeltisi olarak 0.1 M HCl ve 0.1 M EDTA çözeltileri kullanılmıştır.

[mg Fe(III)/g polimer]=50 oranında gerçekleştirilen tekrarlanan Fe(III) adsorpsiyon ve desorpsiyonlarından elde edilen sonuçlar Çizelge 3.19'da verilmiştir. Sonuçlar, adsorplanan Fe(III) iyonlarının tamamının 0.1 M HCl(aq) ve 0.1 M EDTA(aq) çözeltileri ile uzaklaştırılabildiğini ve reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerinde hiçbir değişiklik olmadan Fe(III) adsorpsiyonlarında en az 5 kez kullanılacaklarını göstermiştir.

Çizelge 3.19. Reçineler üzerinden Fe(III) iyonlarının desorpsiyonu

Polimer	Desorpsiyon Çözeltisi 0.1 M	q _e , mg Fe(III)/g polimer				
		Adsorpsiyon no.				
		1	2	3	4	5
pDHMF	HCl	21.38	19.82	20.84	19.86	19.66
	EDTA	21.16	21.36	21.42	21.84	21.66
NaOH/pDHMF	HCl	27.66	25.72	26.04	24.26	26.62
	EDTA	27.58	27.52	27.96	26.92	27.26
CS ₂ /pDHMF	HCl	28.50	26.86	28.04	27.72	27.82
	EDTA	28.96	28.74	28.44	28.04	27.96
POCl ₃ /pDHMF	HCl	42.58	40.88	41.54	40.56	41.24
	EDTA	42.64	42.54	42.78	42.22	42.16
AT/pDHMF	HCl	43.51	40.47	42.78	42.71	-
	EDTA	41.85	39.52	36.12	34.45	-

Adsorpsiyon çözeltisi: C₀=250 mg Fe(III)/L, [mg Fe (III)/g polimer]=50, pH=4.0
Adsorpsiyon=120 dak, Desorpsiyon=150 dak, Desorpsiyon çözeltisi=10 mL

[mg Pb(II)/g polimer] =250 oranında gerçekleştirilen tekrarlanan Pb(II) adsorpsiyon ve desorpsiyonlarından elde edilen sonuçlar Çizelge 3.20'de verilmiştir. Sonuçlar kullanılan reçinelerin Pb(II) iyonu adsorplama kapasitelerinde hiçbir etkiye neden olmadan, adsorplanan Pb(II) iyonlarının tamamının 0.1 M HCl(aq) ve 0.1 M EDTA(aq) çözeltilerinde uzaklaştırılabildiğini göstermiştir. Değerlerde görülen küçük değişikliklerin çözelti hazırlanırken iyon-reçine oranında oluşan kaymalardan kaynaklanan deneysel hatalardan dolayı olduğu düşünülmektedir. Buna göre elde edilen sonuçlarda, reçinelerin kapasitelerinde herhangi bir değişiklik olmadan Pb(II)

iyonlarının adsorpsiyonlarında en az 3-4 kez kullanılacakları bulunmuştur. Bazı adsorpsiyonlar, adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi esnasında yapılan süzme ve yıkama işlemleri esnasında oluşan polimer kayıpları nedeniyle ancak 3 ya da 4 kez tekrarlanabilmiştir.

Çizelge 3.20. Reçineler üzerinden Pb(II) iyonlarının desorpsiyonu

Polimer	Desorpsiyon Çözeltisi 0.1 M	q _e , mg Pb(II)/g polimer Adsorpsiyon no.			
		1	2	3	4
pDHMF	HCl	29.80	28.95	28.40	31.25
	EDTA	29.90	31.10	30.95	31.90
NaOH/pDHMF	HCl	101.30	99.80	98.10	96.80
	EDTA	101.40	100.50	99.90	-
CS ₂ /pDHMF	HCl	94.60	93.70	94.90	-
	EDTA	93.80	94.40	94.70	-
POCl ₃ /pDHMF	HCl	125.50	124.40	123.80	123.60
	EDTA	124.10	123.90	123.20	-
AT/pDHMF	HCl	85.41	84.10	86.78	-
	EDTA	84.44	78.51	80.08	-

Adsorpsiyon çözeltisi: C₀=250 mg Pb(II)/L, [mg Pb(II)/g polimer]=250, pH=5.0
 Adsorpsiyon=120 dak, Desorpsiyon=150 dak, Desorpsiyon çözeltisi=10 mL

Çizelge 3.21. Reçineler üzerinden Zn(II) iyonlarının desorpsiyonu

Polimer	Desorpsiyon Çözeltisi, 0.1 M	q _e , mg Zn(II)/g polimer				
		Adsorpsiyon no.				
		1	2	3	4	5
pDHMF	HCl	26.94	27.60	26.38	26.98	24.52
	EDTA	24.56	28.68	29.98	27.36	25.42
NaOH/pDHMF	HCl	35.26	32.40	30.90	31.64	-
	EDTA	37.70	36.22	36.38	36.4	34.94
CS ₂ /pDHMF	HCl	39.52	35.28	33.86	33.42	32.74
	EDTA	38.32	37.22	37.76	37.20	38.44
POCl ₃ /pDHMF	HCl	25.44	26.22	26.70	24.28	-
	EDTA	27.44	23.36	22.78	23.22	-
AT/pDHMF	HCl	30.33	28.75	28.20	27.68	-
	EDTA	28.63	25.46	29.14	31.12	-

Adsorpsiyon çözeltisi: C_o=250 mg Zn(II)/L, [mg Zn(II)/g polimer]=50, pH=5.0
Adsorpsiyon=120 dak, Desorpsiyon=150 dak, Desorpsiyon çözeltisi=10 mL

[mg Zn(II)/g polimer] =50 oranında gerçekleştirilen tekrarlanan Zn(II) adsorpsiyon ve desorpsiyonlarından elde edilen sonuçlar Çizelge 3.21’de verilmiştir. Zn(II) iyonu ile yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında desorpsiyonlar sonrası bazı reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerinde küçük değişiklikler olabileceği dikkat çekmiştir. Örneğin, NaOH/pDHMF ile gerçekleştirilen Zn(II) adsorpsiyonları ve HCl desorpsiyonlarında, 4. adsorpsiyon sonunda adsorplanan Zn(II) iyonu miktarı 35.2 mg Zn(II)’den 31.6 mg Zn(II)’ye düşmüştür. Aynı reçine için EDTA desorpsiyonları sonunda ise adsorplanan Zn(II) miktarının 35 mg Zn(II)’ye düştüğü görülmektedir. CS₂/pDHMF ile yapılan çalışmalarda, HCl desorpsiyonunda daha belirgin bir

etkiyle adsorplanan Zn(II) miktarının 39.5 mg'dan 32.7 mg'a düştüğü görölmektedir. Az da olsa benzer etki POCl₃/pDHMF'in EDTA içerisindeki ve AT/pDHMF'in HCl içerisindeki desorpsiyonlarında da görölmektedir. Öte yandan, AT/pDHMF'in EDTA içerisindeki desorpsiyonlarında 28.6 mg olan Zn(II) adsorpsiyonu 4. adsorpsiyonda 31.1 mg olarak elde edilmiştir. Buna benzer şekilde küçük artış ve düşüşler pDHMF ve CS₂/pDHMF'in EDTA ile ve POCl₃/pDHMF'in HCl ile desorpsiyonlarında da görölmüştür. Bu nedenle reçinelerin Zn(II) iyonu adsorpsiyonlarında gözlenen küçük kapasite kayıplarının deneysel hatalardan kaynaklanıp kaynaklanmadığı, daha fazla sayıda gerçekleştirilecek adsorpsiyon-desorpsiyonlarla belirlenebilecektir. Buna rağmen sonuçlar, pDHMF, CS₂/pDHMF ve AT/pDHMF üzerindeki Zn(II) iyonlarının EDTA desorpsiyonu ile ve POCl₃/pDHMF üzerindeki HCl desorpsiyonu ile, reçinelerin Zn(II) adsorplama kapasitelerinde herhangi bir değişiklik olmadan gerçekleştirilebileceğini ve reçinelerin Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonlarında, özelliklerinde değişikliğe uğramadan en az 4-5 kez kullanılabileceklerini göstermiştir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) dioksan içerisinde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın SnCl₄ ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan reçinenin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla NaOH, CS₂, POCl₃ ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Örnekler elementel analiz, FT-IR ve enerji dağılımı spektroskopileri, taramalı elektron mikroskobu, yüzey alanı, gözeneklilik ve TGA/DTA analizleri ile karakterize edilmiş ve şu sonuçlara varılmıştır;

- Monomerin FT-IR spektrumunda gözlenen halka gerilimine ait bandların pDHMF'in spektrumunda görülmemesi, polimerleşmenin büyük oranda halka açılımı ile gerçekleştiğini göstermiştir.
- SEM fotoğrafları pDHMF ve modifiye reçinelerin tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir.
- pDHMF ve modifiye reçinelerin TGA/DTA analizlerinden polimerlerin sıcaklık artışıyla üç basamaklı bir kütle kaybına uğradığı, modifikasyonların pDHMF'in termal özelliklerini değiştirmedeği ve kütle kayıplarının 900°C kadar yaklaşık %45-55 olduğu bulunmuştur.
- pDHMF ve pDHMF'in NaOH, CS₂, POCl₃ ve 2-aminotiazol ile modifikasyonundan elde edilen modifiye reçineler, sırasıyla NaOH/pDHMF, CS₂/pDHMF, POCl₃/PDHMF ve AT/pDHMF Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonlarında kullanılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının pDHMF üzerine adsorpsiyonu ortam pH'sına bağlıdır. Yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun artan pH ile arttığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine üç metal iyon için de yaklaşık pH=5.0'da ulaşıldığı görülmüştür.
- Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonları derişimi 250 ppm olan çözeltilerle farklı sürelerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda maksimum denge adsorpsiyonuna 120 dakikada ulaşılmıştır. 120 dakika sonunda adsorplanan Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının miktarları sırasıyla 21.95 mg Fe(III)/g pDHMF, 31.00 mg Pb(II)/g pDHMF ve 26.27 mg Zn(II)/g pDHMF olarak gerçekleşmiştir.
- pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonları 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde, 120 dakika sonunda 30 mg Fe(III)/g pDHMF, 40 mg Pb(II)/g pDHMF ve 44 mg Zn(II)/g pDHMF olarak elde edilmiştir.
- pDHMF'in NaOH, CS₂, POCl₃ ve 2-aminotiazol ile modifikasyonu maksimum denge adsorpsiyonunu artırırken optimum pH ve dengeye ulaşma süresinde herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır.
- NaOH/pDHMF ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda maksimum denge adsorpsiyonları 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 49 mg Fe(III)/g NaOH/pDHMF, 155 mg Pb(II)/g NaOH/pDHMF ve 60 mg Zn(II)/g NaOH/pDHMF olarak elde edilmiştir.
- CS₂/pDHMF ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, maksimum denge adsorpsiyonları 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 54 mg Fe(III)/g CS₂/pDHMF, 118 mg Pb(II)/g CS₂/pDHMF ve 70 mg Zn(II)/g CS₂/pPDHMF bulunmuştur.

- $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ ile elde edilen maksimum denge adsorpsiyonları 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 60 mg Fe(III)/g $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$, 126 mg Pb(II)/g $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ ve 40 mg Zn(II)/g $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ olmuştur.
- AT/pDHMF 'ın maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 62 mg Fe(III)/g AT/pDHMF , 118 mg Pb(II)/g AT/pDHMF ve 40 mg Zn(II)/g AT/pDHMF olarak bulunmuştur.
- Modifikasyonlar pDHMF 'ın Fe(III) , Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorplama kapasitesini 1.5-4.0 kat artırmıştır.
- NaOH ve CS_2 ile yapılan modifikasyonlar sonucu elde edilen yüksek adsorpsiyon değerleri ileri sürülen karboksilik asit ve hidroksil gruplarının NaOH ile karboksilat ($\text{RCOO}^- + \text{Na}$) ve sodyum alkoksit ($\text{RO}^- + \text{Na}$) tuzuna dönüştüğünü ve reçineye S gruplarının bağlandığını desteklemiştir.
- pDHMF çalışılan metal iyonları arasında en yüksek adsorplama kapasitesini Pb(II) iyonlarına karşı göstermiştir. Gözlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi CS_2 , POCl_3 ve AT modifikasyonları ile 3 katına ve NaOH modifikasyonu ile 4 katına çıkmıştır. pDHMF 'ın Zn(II) iyonlarına karşı adsorplama kapasitesi Pb(II) ilgisine eşdeğerde, hatta çok az daha fazla olmasına rağmen modifikasyonlarla adsorpsiyon kapasitesinde sağlanan artış 1.4-1.6 kat olmuştur. pDHMF en düşük ilgiyi 30 mg Fe(III)/g pDHMF ile Fe(III) iyonlarına karşı göstermiştir. POCl_3 ve AT modifikasyonları sonucunda maksimum Fe(III) adsorpsiyonu 2 katına çıkmıştır. Modifikasyonların hiçbir etkisinin görülmediği adsorpsiyonlar $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ ve AT/pDHMF 'ın Zn(II) adsorpsiyonlarında olmuştur.
- Adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uymaktadır.

- Adsorpsiyonlar için Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri sınanmış ve adsorpsiyonların Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine daha iyi uyduğu görülmüştür.
- Elde edilen ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri ve adsorpsiyon ısıları pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonlarında fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir.
- Literatürde farklı yapılardaki polimerlerle Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonlarının çalışıldığı bildirilmesine rağmen pDHMF ile daha önce yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilen çeşitli polimerik adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılmaktadır. Reçinelerin Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarını adsorplama kapasitelerinin ortalama ve üstünde değerlere sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Maksimum Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Reçine	q_e , mg Fe(III)/g reçine	q_e , mg Pb(II)/ g reçine	q_e , mg Zn(II)/ g reçine
pDHMF	30.20*	40.50*	44.30*
CS ₂ /pDHMF	54.00*	118.32*	70.00*
POCl ₃ /pDHMF	60.06*	126.47*	39.58*
2-AT/pDHMF	62.12*	117.86*	39.00*
Karboksümetilat sitosan hidrojelleri	18.5 ⁽⁶⁾	-	-
Poly(N-propargylamide)	186 ⁽⁷⁵⁾	-	-
NaOH/pDHMF	49.00*	155.00*	60.20*
Polidimetil siloksan	72.6 ⁽⁷⁴⁾	-	-
PS-EDTA	-	32.1 ⁽⁷⁶⁾	-
Melamin formaldehit dietilentriaminpentaasidik asit reçinesi	-	-	15.32 ⁽⁷¹⁾
N,N-di(karboksümetil) ditiyokarbamet	-	176.1 ⁽⁷⁷⁾	-
PVA/EDTA	-	-	38.7 ⁽⁷⁸⁾
PHEMA polimeri	-	3.037 ⁽⁷⁹⁾	-
P(MMA-HEMA) kopolimeri	-	31.447 ⁽⁷⁹⁾	-

* Bu çalışma

KAYNAKLAR

1. Karpuzcu, M., Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü. Özal Matbaası, İstanbul, 2007.
2. Simeonova, I.L., Kochubovsk, V.M., Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development. NATO Science for Peace and Security Series-C: Environmental Security. Bulgaria, 2010.
3. Ngah, S.W., Hanafiah, M.K.A.M., Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Chemically Modified Plant Wastes as Adsorbents: A review. Bioresource Technol. 99: 3935-3948, 2008.
4. Arslan, M., Yiğitoğlu, M., Sporopolleninin Üzerine Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 15, 2002.
5. Fenglian, F., Wang, Q., Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A review. J. Environ. Manage. 92: 407-418, 2011.
6. Ünlü, N., Ersoz, M., Adsorption Characteristics of Heavy Metal Ions onto A Low Cost Biopolymeric Sorbent from Aqueous Solutions. J. Hazard. Mater. B136: 272–280, 2006.
7. Çınar, Ö., Çevre Kirliliği ve Kontrolü. Nobel Yayınları. 2008.
8. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. Metallerin Çevresel Etkileri-I. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi. 36: 2004..
9. Agarwal, S.K., Heavy Metal Pollution. A.P.H. Publishing Corporation. Darya Ganj. 2009.

10. Dhiraj, S., Garima, M., Kaur, M.P., Agricultural Waste Material as Potential Adsorbent for Sequestering Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A review. *Bioresource Technol.* 99: 6017–6027, 2008.
11. Gündüz, T., Çevre Sorunları. Ankara, 1994.
12. Aktar, M., Vohora, S.B., Heavy Metals and Environment. New Age International (P) Limited, Publishers. Darya Ganj, 2001.
13. Tunalı, S., Çabuk, A., Akat, T., Removal of Lead and Copper Ions from Soil. *J. Chem. Eng.* 115: 203-211, 2006.
14. Aksu, Z., Sağ, Y., Kutsal, T., Nourbakhsh, M., Doğa-Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi. 1994.
15. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Toxic Substances Portal, <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.asp> (erişim tarihi:27.03.2011)
16. Singh, C.K., Sahu, J.N., Mahallik, C.R., Studies on the Removal of Pb(II) from Wastewater by Activated Carbon Developed from Tamarind Wood Activated with Sulfuric Acid. *J. Hazard. Mater.* 153: 221-228, 2008.
17. Kamal, A.M.H., Azira W.K., Sequestration of Toxic Pb(II) Ions by Chemically Treated Rubber Leaf Powder. *J. Environ.* 22 (2): 248-256, 2009.
18. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Toxic Substances Portal, <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.asp> (erişim tarihi:28.03.2011).
19. Demirbaş, A., Heavy Metal Adsorption onto Agro-based Waste Materials: A review. *J. Hazard. Mater.* 157: 220-229, 2008.
20. <http://www.ctf.edu.tr/forma/onersuzer/pdf/nutrisyon.pdf>,

(erişim tarihi:28.03.2011).

21. Wang, M., Xu, L., γ -ray Radiation-induced Synthesis and Fe(III) Ion Adsorption of Carboxymethylated Chitosan Hydrogels. *Carbohydr. Polym.* 74: 498-503, 2008.
22. Barakat, A.M., New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Arab. J. Chem. Baskıda*, 2010.
23. Kurniawan, T.A., Chan,G.Y.S., Lo, W.–H., Babel, S., Physico–chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals. *J. Chem. Eng.* 118 (12): 83-98, 2006.
24. Ruthven, D.W., Principles of Adsorption. John Wiley and Sons. New York, 1984
25. Henning, K.D., Degel, J., Purification of Air, Water and off Gas. Solvent Recovery. European Rotogravure Association Engineers, Meeting. GroupMulhouse/France. 20-21 March 1990.
26. Vliet, V., Weber, B. M., Weber, W. J. Jr., Comparative Performance of Synthetic Adsorbents and Activated Carbon for Specific Compound Removal from Wastewaters. *J. Water Pollut. Control Federat.* 53: 1585, 1981.
27. Slejko, F.L., Adsorption Technology, A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application. Marcel Dekker. Inc., NY, 1985.
28. Ruthven, D.M., Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, January 2006.
29. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, ANKARA, 2004.

30. Voice, T. C., Weber, W. J. Jr., Sorption of Hydrophobic Compounds by Sediments, Soils and Suspended Solids-II. Sorbent Evaluation Studies. *Water Res.* 17: 1433, 1983.
31. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40: 1361, 1918.
32. Weber, W. J. Jr., Vliet B. M. V., Fundamental Concepts for Application of Activated Carbon in Water and Wastewater Treatment. Ann Arbor Scien. Publis. Inc., Ann Arbor, MI. 1: 1980.
33. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60: 309, 1938.
34. Weber, W. J. Jr., Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience. 1972.
35. Tempkin, M.I., Pyzhev, V., Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst. *Acta Phys. Chim.* 12: 327–356, 1940.
36. Aharoni, C., Ungarish, M., Kinetics of Activated Chemisorption Part 2. Theoretical models. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 73: 456–464, 1977.
37. Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengraj, S., Yi, J., Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method. *Environ. Sci. Technol.* 38: 924–931, 2004.
38. Kilislioğlu, A., Bilgin, B., Thermodynamic and Kinetic Investigation of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H resin. *Appl. Radiat. Isotopes.* 50: 155-160, 2003.

39. Dubinin, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V., Sorption and Structure of Active Carbons. I. Adsorption of Organic Vapors. J. Phys. Chem. 21: 1351-1362, 1947.
40. Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites. J. Colloid Interf. Sci. 280: 309-314, 2004.
41. Masel, R. I., Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. John Wiley and Sons. Inc., USA, 1996.
42. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. London, Academic Pres, 1999.
43. Crittenden, B., Thomas, W.J., Adsorption Technology and Design. Reed Educational and Professional Publishing Ltd. Great Britain, 1998.
44. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, Metralf & Eddy Inc., New York, (4): 1819, 2003.
45. Neretnikes, I., Analysis of Some Adsorption Experiments with Activated Carbon. Chem. Eng. Sci. 31: 1029, 1976.
46. Critten, J.C., Weber, W. J. Jr., Control of Organic Substances in Water and Wastewater. J. Environ. Eng. Div. Amer. Soc. Civil Eng. 104, EE3. 443, 1978.
47. Başibüyük, M., Forster, C.F., An Examination of the Adsorption Characteristics of A Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to live Activated Sludge System. Process Biochem. 38: 1311-1316, 2003.
48. Al Duri, B., Adsorption Modelling and Mass Transfer. In: McKay, G., editor. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. CRC Pres. 72-133, 1996.

49. Yadanaparthi, S.K.R., Graybilli, D., Von Wandruszka, R., Adsorbents for the Removal of Arsenic, Cadmium and Lead from Contaminated Waters: A Review. *J. Hazard. Mater.* 171: 1-15, 2009.
50. Ding, Z., Frost, R. L., Study of Copper Adsorption on Montmorillonites Using Thermal Analysis Methods. *J. Colloid Interf. Sci.* 269: 296-302, 2004.
51. Lackovic, K., Angove, M. J., Wells, J. D., Johnson, B., Modeling the Adsorption of Cd(II) onto Goethite in the Presence of Citric acid. *J. Colloid Interf. Sci.* 269: 37, 2004.
52. Kanungo, S.B., Tripathy, S.S., Rajeev, Adsorption of Co, Ni, Cu, and Zn on Hydrous Manganese Dioxide from Complex Electrolyte Solutions Resembling Sea Water in Major Ion Content. *J. Colloid Interf. Sci.* 269: 1-10, 2004.
53. Gupta, V.K., Jain, C.K., Sharma, M., Removal of Cadmium and Nickel from Wastewater Using Bagasse Fly Ash—A Sugar Industry Waste. *Water Res.* 37: 4038-4044, 2003.
54. Davis, T. A., Voleshy, B., Mucci, A., A review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae. *Water Res.* 37: 4311, 2003.
55. Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D.R., Removal of Heavy Metals Using the Fungus *Aspergillus Niger*. *Bioresource Technol.* 70: 95-104, 1999.
56. Luo, F., Liu, Y., Li, X., Xuan, Z., Ma, J., Biosorption of Lead Ion by Chemically-modified Biomass of Marine Brown Algae *Laminaria Japonica*. *Chemosphere.* 64: 1122–1127, 2006.

57. Kumar, Y.P., King, P., Prasad, V.S.R.K., Adsorption of Zinc from Aqueous Solution Using Marine Green Algae -*Ulva Fasciata* Sp. *J. Chem. Eng.* 121(1-3): 161-166, 2007.
58. Tabakçı, M., Ersöz, M., Yılmaz, M., A Calix(4)arene-containing Polysiloxane Resin for Removal of Heavy Metals and Dichromate Anion. *J. Macromol. Sci. A.* 43: 57-69, 2006.
59. Liu, Y., Chang, X., Guo, Y., Ding, B., Meng, S., Solid Phase Extraction and Preconcentration of Trace Heavy Metal Ions in Natural Water with 2,2-dithiobis(4-ethyl-6-tert-butyl-4-methylphenyl)amine Modified Amberlite XAD-2. *Solvent Extr. Ion Exc.* 23: 725-740, 2005.
60. Helfferich, F.G., McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. New York, 1962.
61. Valderrama, C., Cortina, J.L., Farran, A., Gamisans, X., de las Heras, F.X., Evaluation of Hyper-cross-linked Polymeric Sorbents (Macronet MN200 and MN300) on Dye (Acid red 14) Removal process. *React. Funct. Polym.* 68: 679–691, 2008.
62. Tsyurupa, M.P., Davankov, V.A., Porous Structure of Hyper-cross-linked Polystyrene: State-of-the-art mini-review. *React. Funct. Polym.* 66: 768-779, 2006.
63. Huang, J.H., Huang, K.L., Liu, S.Q., Tertiary Amino Groups Modified Macroporous Crosslinked Poly(styrene-co-divinylbenzene) and Its Oxidized Adsorbent: Synthesis, Characterization, and Adsorption Behavior. *J. Hazard. Mater.* 162: 771, 2009.

64. Pan. B., Pan. B., Zhang. W., Lv. L., Zhang. Q., Zheng, S., Development of Polymeric and Polymer-based Hybrid Adsorbents for Pollutants Removal from Waters. *J. Chem. Eng.* 151: 19–29, 2009.
65. Hirotsu, T., Kotoh, S., Adsorption of Uranium on Cross-linked Amidoxime Polymer from Seawater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26: 1970-1977, 1987.
66. Egawa, H., Nanaka, T., Nakayama, M., Influence of Crosslinking and Porosity on the Uranium Adsorption of Macroreticular Chelating Resin Containing Amidoxime Groups. *J. Macromol. Sci. A.* 25(10-11): 1407-1425, 1988.
67. Morooka, S., Kusakabe, K., Kato, T., Preparation and Performance of Amidoxime Fiber Adsorbents for Recovery of Uranium from Seawater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31: 204-209, 1992.
68. Magosso, H.A., Panteleimonov, A.V., Kholin, Y.V., Gushikem, Y., Synthesis, Characterization and Metal Adsorption Properties of the New Ion Exchanger Polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) Silsesquioxane Chloride. *J. Colloid Interf. Sci.* 303: 18–24, 2006.
69. Siddiqui, A.W., Khana, S.A., Inamuddin., Synthesis, Characterization and Ion-exchange Properties of A New and Novel ‘Organic-inorganic’ Hybrid Cation-exchanger: Poly(methyl methacrylate) Zr(IV) phosphate. *Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects.* 295: 193–199, 2007.
70. William, D., Birkinshaw, C., Francis, T., Heavy Metal Adsorbents Prepared from the Modification of Sellulose: A review. *Bioresource Technol.* 99: 6709–6724, 2008.
71. Baraka, A., Hall, P.J., Heslop, M.J., Preparation and Characterization of

- Melamine-formaldehyde-DTPA Chelating Resin and Its Use as An Adsorbent for Heavy Metals Removal from Wastewater. *React. Funct. Polym.* 67: 585-600, 2007.
- 72.** Huang, J., Adsorption Properties of A Microporous and Mesoporous Hyper-crosslinked Polymeric Adsorbent Functionalized with Phenoxy Groups for Phenol in Aqueous Solution. *J. Colloid Interf. Sci.* 339: 296-301, 2009.
- 73.** Liu, C., Bai, R., Ly, S.Q., Selective Removal of Copper and Lead Ions by Diethylenetriamine-functionalized Adsorbent: Behaviors and Mechanisms. *Water Res.* 42: 1511-1522, 2008.
- 74.** Pissetti, L.F., Yoshida, V.P., Gushikema, Y., Kholinb, Y.V., Metal Ions Adsorption from Ethanol Solutions on Ethylenediamine-modified Poly(dimethylsiloxane) Elastomeric Network. *Colloid Surface A: Physicochem. Engineering Aspects.* 328: 21–27, 2008.
- 75.** Li, L., Li, Y., Luo, X., Deng, J., Yang, W., Helical Poly(N-propargylamide)s with Functional Catechol Groups: Synthesis and Adsorption of Metal Ions in Aqueous Solution. *React. Funct. Polym.* 70: 938–943, 2010.
- 76.** Wang, L., Yang, L., Li, Y., Zhang, Y., Ma, X., Ye, Z., Study on Adsorption Mechanism of Pb(II) and Cu(II) in Aqueous Solution Using PS-EDTA Resin. *J. Chem. Eng.* 163: 364–372, 2010.
- 77.** Jing, X., Liu, F., Yang, X., Ling, P., Jing, X., Liu, F., Yanga, X., Linga, P., Li, L., Longa, C., Li, A., Adsorption Performances and Mechanisms of the Newly Synthesized N,N-di(carboxymethyl) Dithiocarbamate

- Chelating Resin Toward Divalent Heavy Metal Ions from Aqueous Media. *J. Hazard. Mater.* 167: 589–596, 2009.
- 78.** Zhang, Y., Li, Y., Yang, L., Ma, X., Wang, L., Fang, Z., Characterization and Adsorption Mechanism of Zn^{2+} Removal by PVA/EDTA Resin in Polluted Water. *J. Hazard. Mater.* 178: 1046–1054, 2010.
- 79.** Moradi, O., Aghaie, M., Zare, K., Monajjemi, M., Aghaie, H., The Study of Adsorption Characteristics Cu^{2+} and Pb^{2+} Ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) Surfaces from Aqueous Single Solution. *J. Hazard. Mater.* 170: 673–679, 2009.
- 80.** Gonzalez-Tejera, M.J., Sanchez de la Blanca, E., Carrillo, I., Polyfuran Conducting Polymers: Synthesis, Properties, and Applications. *Synthetic Met.* 158: 165–189, 2008.
- 81.** Armour, M., Davies, A.G., Upadhyay J., Wassermann, A., Colored Electrically Conducting Polymers from Furan, Pyrole and Thiophene. *J. Polym. Sci. A15*: 1527-1538, 1967.
- 82.** Kanazawa, K.K., Diaz, A.F., Krounbi, M.T., Street, G.B., Electrical Properties of Pyrole and Its Copolymers. *Synthetic Met.* 4(2): 119-130, 1981.
- 83.** Tourillan, G., Garnier, F., Structural Effect on the Electrochemical Properties of Polythiophene and Derivatives. *Electroanal. Chem. Interf. Elektrochem.* 161(1):51-58, 1984.
- 84.** Kobayashi, M., Chen, J., Chung, T.C., Kaufman, J.H., Heeger, A.J., Wudl, F., Electronic and Optical Properties of Polythiophene. *Phys. Rev. B.* 30: 702, 1984.

85. Glenis, S., Ginley, D. S., Frank, A. J., Solidstate and Electrochemical Properties of Polyselenophene. *J. Appl. Phys.* 62(1): 190-194, 1987.
86. Laita, H., Boufi, S., Gandini, A., The Application of the Diels-Alder Reaction to Polymers Bearing Furan Moieties. 1. Reactions with Maleimides. *Eur. Polym. J.* 33(8): 1203-1211, 1997.
87. Kang, E.T., Neoh, K.G., Halogen Induced Polymerization of Furan. *Eur Polym. J.* 23: 719-722, 1987.
88. Schmitt, G.J., Schuerch, C., The Ionic Polymerization of Cyclic Olefins Using Optically Active Gegen ions. *J. Polym. Sci.* 49: 287-296, 1961.
89. Kim, J.B., Cho, I., Synthesis and Cationic Polymerization of Substituted 2,3-dihydrofurans. *J. Polym. Sci.* 27(11): 3733-3744, 1989.
90. Ogawa, Y., Sawamoto, M., Higashimura, T., Living Cationic Polymerization of Cyclic Unsaturated Ethers. *J. Polym. Sci.* 16: 415-422, 1984.
91. Sanda, F., Matsumoto, M., Cationic Polymerization of 2,3-dihydrofuran, Study on the Relationship Between Glass Transition Temperature and Tacticity of the Polymer. *Macromolecules.* 28: 6911-6914, 1995.
92. Cataldo, F., Iodine: A Ring Opening Polymerization Catalyst for Tetrahydrofuran. *Eur. Polym. J.* 32: 1297-1302, 1996.
93. Luiz de Alcantara, I., dos Santo Roldan P., Margionte, M.A.L., Castro, G.R., Padilha, C.C.F., de Oliveira Florentino, A., de Magalhaes Padilha, P., Determination of Cu, Ni and Pb in Aqueous Medium by FAAS After Pre-concentration on 2-aminothiazole Modified Silica gel. *J. Braz. Chem. Soc.* 15, 366-371, 2004.

94. Silverstein, M.R., Bassler, C.G., Morrill, C.T., Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
95. Bıyıkoğlu, M., Cu(II) İyonlarının Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2005.
96. Erduran, N., Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Modifikasyonu ve Cd(II) ve Cr(VI) İyonlarını Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2010.
97. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity. New York Academic Pres. 1967.
98. Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. J. Am. Chem. Soc. 73: 373-380, 1951.
99. Öztaş, A.N., Karabakan, A., Topal, Ö., Removal of Fe(III) Ion from Aqueous Solution by Adsorption on Raw and Treated Clinoptilolite Samples. Micropor. Mesopor. Mat. 111: 200-205, 2008.
100. Long, C., Li, A., Wu, H., Zhang, Q., Adsorption of Naphthalene onto Macroporous and Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent: Effect of Pore Structure of Adsorbents on Thermodynamic and Kinetic Properties. Colloid Surface A. 333: 150-155, 2009.
101. Kotrba, P., Mackova, M., Marek, T., Microbial Biosorption of Metals. Springer Science - Business Media B.v, 2011.
102. Weber W.J., Morris J.C., Kinetics of Adsorption of Carbon from Solutions. J. Environ. Eng. Div. Amer. Soc. Civ. Eng. 89: 31-60, 1963.

- 103.** Boyd G.E., Adamson A.W., Myers Jr.L.S., The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites II. Kinetics, J. Am. Chem. Soc. 69, 2836-2848, 1947.
- 104.** Bhattacharyya, G. K., Gupta, S. S., Kaolinite and Montmorillonite as Adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in Aqueous Medium. Appl. Clay Sci. 41: 1-9, 2008.
- 105.** T.S. Anirudhan, S.T., Radhakrishnan, G.P., Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. J. Chem. Thermodynamics. 40: 702-709, 2008.
- 106.** Freundlich, H.M.F., Over the Adsorption in Solution, J. Chem. Phys. 57: 385-470, 1906.
- 107.** Jong, T., Parry, L.D., Adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Fe(II), and As(V) on Bacterially Produced Metal Sulfides. J. Colloid Interf. Sci. 275: 61-71, 2004.
- 108.** Ngah, W.S.W., Ghani, S.Ab., Kamari, A., Adsorption Behaviour of Fe(II) and Fe(III) Ions in Aqueous Solution on Chitosan and Cross Linked Chitosan Beads. Bioresource Technol. 96: 443-450, 2005.
- 109.** Al-Qodah, Z., Lafi, W.K, Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., Harahsheh, A., Adsorption of Methylene Blue by Acid and Heat Treated Diatomaceous Silica. Desalination. 217: 212-224, 2007.
- 110.** Stavropoulos, G.G., Zabaniotou, A.A., Production and Characterization of Activated Carbons from Olive-seed Waste Residue. Micropor. Mesopor. Mat. 82: 79-85, 2005.

- 111.** Horsfall, M.J., Spiff, A.I., Equilibrium Sorption Study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^+ in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK) Waste Biomass. Acta. Chem. Slov. 52: 174-181, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mutluhan BIYIKOĞLU

Doğum Tarihi : 15.10.1979

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lisans : Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 2002.

Yüksek Lisans : Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 2006.