

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ni(II) İYONLARININ
POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)
ÜZERİNE ADSORPSİYONU

NURDAN ATALAY

HAZİRAN 2007

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

..../.../2007

Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Doç. Dr. Hasan N. TESTERECİ

Yrd. Doç. Dr. Emine ÖZGÜL KARAASLAN

ÖZET

Ni(II) İYONLARININ
POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)
ÜZERİNE ADSORPSİYONU

ATALAY, Nurdan

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Haziran 2007, 66 Sayfa

Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, diokzan içerisinde SnCl₄ ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir.

pDHMF'ın Ni(II) iyonu adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyonun pH=6.5-7.0 aralığında gerçekleştiği bulunmuştur. Çalışma pH'sının hafif asidik olması tercih edilmiş ve adsorpsiyon çalışmalarında çözelti pH'ları 6.5 olarak belirlenmiştir.

Adsorplanan Ni(II) miktarı pH'ı 6.5'e tamponlanmış çözeltilerde zamanla artmış ve 60 dakika sonunda maksimum denge adsorpsiyonuna ulaşılmıştır. Maksimum denge adsorpsiyonu 250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 8.0 mg Ni(II)/g pDHMF olarak elde edilmiştir.

pDHMF'ın adsorpsiyon kapasitesi, farklı derişimlerdeki NaOH ve KOH çözeltileri ile modifiye edilerek arttırılmaya çalışılmıştır. Modifikasyon işlemlerinin adsorpsiyonun maksimum değere ulaştığı süreyi değiştirmediği ancak, maksimum adsorpsiyon kapasitesini 4 kez artırdığı bulunmuştur. NaOH ve KOH modifikasyonlarının sağladığı artışlar, daha önce ileriye sürülen yapıdaki karboksilik asit ve hidroksil gruplarının baz ile karboksilat ($\text{RCOO}^- + \text{M}$) ve sodyum alkoksit ($\text{RO}^- + \text{M}$) tuzuna dönüştüğünü desteklemiştir.

Kinetik çalışmalar adsorpsiyonların ikinci dereceden bir adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekteştiğini göstermiştir. Ayrıca, deneysel verilerin Langmuir izotermine uyduğu görölmüştür.

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

ABSTRACT

ADSORPTION OF Ni(II) IONS ON TO POLY(2,5-DIHYDRO-2,5-DIMETHOXYFURAN

ATALAY, Nurdan

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

June 2007, 66 pages

Poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran), pDHMF, was obtained from the polymerization of cis,trans-2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran, DHMF, with SnCl_4 in dioxane.

The maximum adsorption of Ni(II) ions on pDHMF was found to take place in the pH range of 6.5-7.0. The adsorption solutions were preferred to be slightly acidic and the pH of solutions were decided to be 6.5.

The amount of adsorbed Ni(II) ions increased with time and reached to the maximum equilibrium adsorption in 60 minutes. Maximum adsorption was obtained as 8.0 mg Ni(II)/g pDHMF from solutions with 250 ppm or higher Ni(II) concentrations in 60 minutes.

In order to increase the adsorption capacity of pDHMF, it was modified with KOH and NaOH. The modification treatment did not make any

change on the period of maximum adsorption. However, the maximum adsorption capacity of the resins was observed to be increased for 4 times. The increases obtained supported the formation of carboxylate ($\text{RCOO}^- + \text{M}$) and sodium alkoxide, ($\text{RO}^- + \text{M}$), salts with the base treatment, as suggested previously.

The kinetic studies showed a second order adsorption mechanism which follows Langmuir isotherms with high correlations

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

Anneme ve Babama

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince destek ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e teşekkür ederim. Ayrıca, desteklerinden dolayı Prof. Dr. Gülsu Akın Öktem ve Doç. Dr. Hasan Nur Testereci hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Araştırmalarımda yardımlarda bulunan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
İÇİNDEKİLER	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nikel Kirliliği.....	2
1.1.1. Nikel İyonlarının Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri.....	3
1.2. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri.....	5
1.2.1. Adsorpsiyon.....	6
1.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu.....	8
1.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	10
1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	11
1.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	13
1.5.1. Langmuir ve BET İzotermi.....	14
1.5.2. Gibbs Modeli.....	16
1.5.3. Freundlich Modeli.....	16
1.5.4. Lineer Model.....	18
1.6. Bir Çözeltiliden Kirleticinin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması.....	19
1.7. Adsorbanlar.....	20
1.7.1. İnorganik Adsorbanlar	22

1.7.2. Biyolojik Adsorbanlar (Biyosorbanlar).....	23
1.7.3. Organik Adsorbanlar	24
1.7.3.1. Polimerik Adsorbanlar.....	24
1.8. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu.....	29
1.9. Çalışmanın Amacı.....	32
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
2.1. Kimyasallar.....	34
2.2. Cihazlar.....	34
2.2.1. Çalkalayıcı.....	34
2.2.2. pH Metre.....	35
2.3. pDHMF'ın Sentezi.....	35
2.4. pDHMF'ın Modifikasyonu.....	36
2.5. Ni(II) Stok Çözeltisinin Hazırlanması.....	36
2.6. Adsorpsiyon.....	36
2.7. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	38
2.8. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması.....	39
2.9. Atomik Adsorpsiyon Analizleri.....	39
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	41
3.1. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi.....	41
3.2. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi.....	43
3.3. Maksimum Denge Adsorpsiyonları.....	44
3.4. pDHMF'ın Modifikasyonu.....	45
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	48
3.6. Adsorpsiyon Isısı.....	51

3.7. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	54
4. SONUÇ.....	57
KAYNAKLAR.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Denge sorpsiyon ayırma türleri.....	7
1.2. İzoterm modellerinin q_e-C_e eğrileri.....	17
1.3. İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi.....	18
1.4. Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşınım basamakları ...	20
3.1. Çözelti pH'sının Ni(II) adsorpsiyona etkisi.....	42
3.2. Ni(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	43
3.3. Adsorpsiyon kapasitesinin Ni(II) derişimi ile değişimi.....	44
3.4. Modifikasyonunun pDHMF'ın Ni(II) adsorpsiyonuna etkisi.....	45
3.5. Modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	47
3.6. Ni(II) adsorpsiyonunun t/q_t-t eğrileri.....	50
3.7. Ni(II) adsorpsiyonunun $\ln Q-T^{-1}$ eğrileri.....	53
3.8. Langmuir izotermi.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

2.1. Tampon çözeltiler.....	38
3.1. Ni(II) adsorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik parametreleri.....	51
3.2. Ni(II) adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	52
3.3. Adsorpsiyon ısıları.....	53
3.4. Adsorpsiyon parametreleri.....	56
4.1. Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	60

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojinin bir ürünü olan çevre kirliliği, gün geçtikçe artan boyutlarıyla tüm dünyada önemini hissettirmektedir. Bunların arasında su kirliliği en önemli çevre sorunlarından biridir.

Endüstriyel atıklar arasında özel bir yeri olan ağır metal iyonlarının (nikel, demir, bakır, çinko, kobalt, mangan, uranyum, kadmiyum, civa, kurşun, arsenik, vb) biyolojik bozunma ile zararsız ürünlere dönüşmesi söz konusu değildir. Ekolojik çevrim ile toprak ve sudan canlı organizmalara geçen ağır metaller deri hastalıklarından sinir sistemi ve boşaltım sistemi hastalıklarına, kan hastalıklarından kansere (akciğer, karaciğer, böbrek vb.) kadar çok ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır. Bu nedenle ağır metallerin çevre sularından ve endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması ve geri kazanımı zorunlu hale gelmiş ve ekonomik ve çevresel faktörlerden dolayı gün geçtikçe artış göstermiştir⁽¹⁻³⁾. Bu ağır metaller arasında önemli bir yere sahip olan nikel, çevre bilimcilerin üzerinde oldukça fazla çalışma yaptığı ağır metallerden biridir.

Nikel metali, krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, bakır ve çinko metalleri gibi doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu nedenle nikel, sulu ortamlardan arıtılması çok zor olan bir ağır metaldir.

Toksik özelliğe sahip olduğu için serbest bir radikal olarak davranarak DNA'yı oksitler ve mutasyona sebep olur. Bu özellikleri nedeniyle sulu ortamlardan uzaklaştırılması gereken nikel iyonları, aynı zamanda sahip oldukları teknolojik önem nedeniyle de geri kazanılması zorunlu olan bir ağır metaldir. Bu nedenle nikel gibi ağır metalleri atık sulardan uzaklaştırmada birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri olan adsorpsiyon, diğer yöntemlere olan üstünlüğü nedeniyle en çok kullanılan yöntem haline gelmiştir. Araştırmalar daha çok nikel karşı seçici, düşük derişimdeki iyonları adsorplayabilen, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, yenilenebilir ve ekonomik olan adsorbanları belirlemeye yönelik yapılmıştır. Bu amaçla adsorpsiyon yöntemi için kullanılan birçok biyolojik, organik ve inorganik kökenli doğal ve sentetik adsorbanlar geliştirilmiştir. Metal oksitler, aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, sentetik zeolitler, aktif alümina, killer, hidrojel polimerler, polimerik lifler, doğal polimerler ve çeşitli biyolojik maddeler sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır⁽⁴⁻⁶⁾.

1.1. Nikel Kirliliği

Nikel gümüşümsü metal renkli sert bir metaldir. Sularda kirliliğe sebep olan ağır metallere biri olup, yer kabuğunun ağırlıkça %2'sini oluşturmaktadır. Tabiatta nadiren element halde bulunur. Karasal kaynaklarda garnierit, millerit, nikolit, pentlandit ve pirotit minerali şeklindedir. Bunlardan pentlandit ve pirotit nikelin temel kaynağıdır. Nikelin dünya ihtiyacının büyük bir kısmı 1957'den beri Kanada'daki (Quebec) zengin bir

nikel kaynağından sağlanmaktadır. Küba, Rusya, Çin ve Avustralya diğer önemli nikel üreticilerindedir. 1991 yılında, nikelin dünyadaki toplam üretimi ise 923000 ton'dur.

Nikelin denizlerde homojen olarak dağıldığı kabul edilirse nikel derişiminin 7 mg/m^3 olduğu bilinmektedir. Toplam okyanus hacminin $1,39 \times 10^{18} \text{ m}^3$ olduğu düşünülürse, okyanusların toplam nikel içeriği 9,73 gigaton olarak bulunur⁽⁷⁾. Ayrıca, başta çelik işletmeleri ve elektrokaplama sanayi atık sularında olmak üzere, endüstriyel ve kentsel atık sularda önemli miktarda nikel bulunmaktadır (3800 ton/yıl). Kirlenmiş sularda nikel seviyesi genellikle 1-3 $\mu\text{g/l}$ aralığındadır. Endüstriyel atıklar nedeniyle bu değer 10-15 $\mu\text{g/L}$ 'ye çıkabilmektedir.

Endüstriyel atık sularda bulunan nikelin zehir özelliği zamanla azalmaz ya da uygulanan işlemlerle giderilemez. Nikel, insan ve hayvanlar da dahil olmak üzere, canlı dokularında biriktiği için bulunduğu ortamlardan uzaklaştırılmak zorundadır. Nikelin çevre etkisini azaltmak için ortamdan uzaklaştırılması ve sahip olduğu teknolojik önem sebebiyle de geri kazanılması zorunludur.

1.1.1. Nikel İyonlarının Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri

Nikel bileşikleri insan sağlığı üzerinde birçok olumsuz etki yaratmaktadır. Bunlar arasında nikelin deri ile temas ederek alerjiye neden olması insan vücudunun verdiği en yaygın tepkilerden biridir. Nikel gibi metallerle doğrudan temas sonucu vücutta meydana gelen kızarıklık ve lekeler egzama türü hastalıklara sebep olur. Nikel içeren küpeler, kulak

memelerinde kızarıklık yaparlar. Nikel içeren çorap jartiyeri, pantolon askısı, bel kemeri de aynı şekilde vücutta küçük lekelenmeler ve kızarıklıklara neden olurlar.

Nikel insanlara sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikerek kronik etkiler ortaya çıkarır. Bunların başında, akciğer fibrozisleri, kardiyovasküler ve böbrek hastalıkları gelir⁽⁸⁾. Nikel rafinasyon işçileri üzerinde yapılan çalışmalar mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksek olduğuna dikkat çekmektedir.

Nikel ve bileşiklerinin kemirgenler üzerinde yapılan araştırmalarda çeşitli kanserlere yol açtığı ve canlı bünyesinde kansere yol açan çevresel etmenler arasında sayılabileceği belirlenmiştir. Bu mekanizmayı açıklamak için çeşitli hücresel çözümler önerilmiştir. Bunlardan biri, bir geçiş elementi olan nikelin içerdiği eşlenmemiş elektronları nedeniyle serbest radikal olarak davrandığıdır. Serbest radikal hücre içinde oluştuğunda, biyomolekülleri (özellikle lipidleri) oksitler. Bu durum hücrenin ölmesine ya da hasara uğramasına neden olur. Serbest radikallerin çoğu enzimler tarafından uzaklaştırılabildiği gibi bazı proteinler tarafından da ortamdaki soyutlanabilir. Serbest radikaller DNA'yı oksitleyerek, DNA üzerinde promutajenik zararlar ortaya çıkarır. Bu maddeler kanserin gelişimindeki mutasyonlarda rol oynar. Bu durum nikel gibi geçiş metallerinin neden kanserojen olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca nikelin yaşlanmaya da neden olduğu bilinmektedir.

Atık sularındaki ağır metallerin, arıtım sonrası BOI (biyolojik oksijen ihtiyacı) ve KOI (Kimyasal oksijen ihtiyacı) değerleri üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan araştırmaların sonuçları metal toksisitesinin,

gümüş, civa, bakır, krom, nikel, kurşun ve çinko sırasına göre olduğunu göstermiştir⁽⁹⁾.

1.2. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri

Ağır metal kirliliğinin giderilmesi için bugüne dek kullanılan yöntemler çöktürme, nötralleştirme, ekstraksiyon, filtreleme, ters osmoz, elektroliz, iyon değişimi ve adsorpsiyondur. Bu yöntemlerden kimyasal çöktürme, ağır metallerin güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Ağır metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlükleri çok düşük olduğundan ağır metal içeren atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çöktürme gerçekleştirilebilir⁽¹⁰⁾. Bu yöntem verimli olması, düşük maliyet ve kolay uygulanması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak çöktürme koagülasyon sistemlerinde, ağır metal içeren çamurun ikinci bir kirliliğe sebep olması çevresel açıdan bir eksikliklerdir.

Bir diğer metal uzaklaştırma yöntemi sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Sabit sıcaklık ve basınçta bir maddenin iki fazdaki denge derişimlerinin farklı olmasından yararlanarak yapılan ayırma işlemine ekstraksiyon denir. Bu yöntemde, atık su içine kimyasal bir madde ilave edilerek metal iyonu ile kompleks oluşturması sağlanır. Oluşan kompleksin sudaki çözünürlüğünün düşük olması aranır. Kompleks bir organik çözücü yardımıyla çözeltiden uzaklaştırılır. Yöntemin en önemli dezavantajı sulu faza oranla az miktarda organik çözücü kullanılması nedeniyle iki fazın ekstraksiyon sonrası etkin bir şekilde ayrılmasının zor olmasıdır. Ayrıca, ekstraksiyonun yavaş

gerçekleşmesi ve yüksek derişimlere ulaşmaması gibi nedenlerden dolayı kuvvetli bir ayırma yöntemi olarak da görülmemektedir.

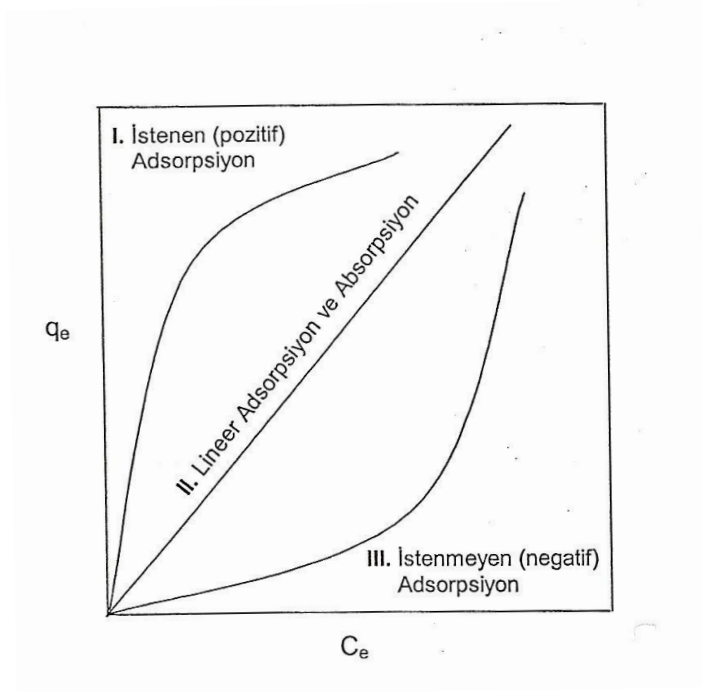
Nötralleştirme, filtreleme, ters osmoz ve elektroliz yöntemlerinde, işlenebilen sulu ortam miktarının düşük olması, işletme maliyetinin yüksek olması, düşük derişimlerde istenilen sonucun alınamaması ve çoklu metal iyonu içeren ortamlarda seçiciliğin kontrol edilememesi gibi nedenlerle yerini adsorpsiyon yöntemine bırakmıştır.

Adsorpsiyon ayırma yöntemleri içinde önemli bir yer tutmaktadır. Katı yüzey olarak ilk uygulamalarda silika, alüminyum oksit ve cam gibi inorganik taşıyıcılar kullanılmıştır. Gelişen teknoloji ile birlikte polistiren, polimetilmetakrilat gibi sentetik polimerler inorganik kökenli taşıyıcıların yerini tamamen almıştır⁽¹¹⁾. Polimerlerin en önemli avantajı yapılarının partikül, küre, film, fiber, membran, mikroküre gibi istenilen şekilde kolaylıkla üretilebilmeleri, şekillendirilebilmeleri ve polimerik yapıdaki fonksiyonel grupların istenilen amaca uygun olarak modifiye edilebilmeleridir⁽¹²⁾.

1.2.1. Adsorpsiyon

Bir katı-sıvı ya da bir katı-gaz ara yüzeyindeki derişim değişimine adsorpsiyon denir. Bir başka ifadeyle atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeye tutunması adsorpsiyon olarak bilinir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Adsorplayan katıya adsorban ya da adsorplayıcı, yüzeye tutunan maddeye ise adsorplanan ya da adsorbat denir. Dolayısıyla adsorpsiyon, bir maddenin bir fazdan diğer fazın içine girip çözelti oluşturan absorpsiyon işleminden farklıdır. Absorpsiyonda madde adsorbanın

içine doğru yayılırken adsorpsiyonda ise ara yüzeyde birikir. Sorpsiyon terimi ise her iki işlemi ifade eden genel bir terimdir. Sorpsiyon işlemleri arasındaki fark Şekil 1.1'de gösterilmektedir. C_e ve q_e , bir maddenin iki bitişik fazdaki denge derişimlerini göstermektedir. q_e , katı adsorbanın birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı ve C_e ise, adsorplanan maddenin çözeltide kalan miktarıdır. Şekil 1.1'de I ve III, istenen ve istenmeyen adsorpsiyonun karakteristik lineer olmayan davranışını göstermektedir. II ise adsorpsiyonun karakteristik lineer ayırma özelliğini göstermektedir.



Şekil 1.1 Denge sorpsiyon ayırma türleri

q_e : Adsorplanan madde miktarı, C_e : Çözeltide kalan madde miktarı

1.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu

Çözünmüş bir madde ya da çözücü, çözeltilde bulunan bir katı tarafından elektrostatik kuvvetler ya da yüzey gerilimindeki değişiklikler nedeniyle adsorplanabilir. Çözelti içinde bulunan maddelerin ara yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. W. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir (Şekil1.1). 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 pozitifdir. Bu şekilde oluşan adsorpsiyonun 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 çözeltilinin 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 çözeltilde alkol çözeltilisine oranla daha fazla adsorplanır.

- d) Adsorplanan bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir başka madde tarafından adsorban yüzeyinden uzaklaştırılabilir.

Elektrostatik kuvvetler nedeniyle oluşan adsorpsiyonda; kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olduklarında iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı, diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını belirler. Buna göre birçok katı su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü 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 ilave edilip karıştırılıp süzülüğünde çözeltinin renksizleştiği gözlenir. Bu, demir(III) iyonlarının silis tarafından adsorplandığını gösterir.

Bir yüzeyde ya da ara yüzeyde oluşan adsorpsiyon büyük oranda atomlar, iyonlar ya da bir adsorban molekülü ile yüzey molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden gerçekleşir. Bu çekim kuvvetlerinin temelini ise elektromanyetik etkileşimler oluşturmaktadır⁽¹⁵⁾. Adsorpsiyon, genel olarak yer değiştirme, fiziksel, kimyasal ve spesifik olmak üzere dört ana gruba ayrılabilir⁽¹⁶⁾.

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

yer değişimi gerçekleşir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

Fiziksel adsorpsiyon, London dağılım kuvvetleri ile elektrostatik çekim kuvvetlerini içeren Van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşen adsorpsiyondur. Genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon çabuk gerçekleşen düşük adsorpsiyon ısılı (yaklaşık -20 kJ/mol) tersinir tutunmalardır. Ekonomik sistemlerde, adsorplanan maddenin ve adsorban katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanır.

Kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bir tepkimenin gerçekleştiği ve tepkime sonucu bağlanan maddenin kimyasal özelliklerinde değişikliklerin meydana geldiği adsorpsiyon şeklidir⁽¹⁵⁾. Genellikle adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artan ve tersinir olmayan kimyasal adsorpsiyon, tepkime ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir (-20 - $+100$ kJ/mol). Adsorban ile adsorbat arasında tuz ya da şelat oluşumu ile gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın bütün yüzeyi yerine sadece aktif merkezler üzerinde tek tabaka (monomoleküler) olarak gerçekleşmektedir.

1.3.1. 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 meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir. Bundan dolayı kemisorpsiyon seçicidir.
3. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.
4. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonudur. Bu nedenle sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
5. Kimyasal adsorpsiyon sadece tek moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilirken fiziksel adsorpsiyon tek moleküllü ya da çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilmektedir.

1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların başlıcaları, yüzey alanı, ortamda bulunan safsızlıklar, adsorplananın çözünürlüğü, pH, sıcaklık ve adsorbanın cinsidir.

Yüzey alanının etkisi: Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla özgül yüzey alanıyla orantılıdır. Özgül yüzey alanı, toplam yüzeyin adsorpsiyona

uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır. Bu nedenle, adsorplayanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Safsızlıkların etkisi: Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyon olayını etkiler. Bunlar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir.

pH'nın etkisi: Çoğu polimerlerin özellikle iyon değiştiricilerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır. Bu nedenle pH arttıkça iyonlaşan asidik grupların yerine daha fazla metal katyonları bağlanarak adsorpsiyonu artırır. Bunun yanında 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 uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir^(16,17).

Sıcaklığın Etkisi: Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge olayı olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir. Ayrıca sıcaklık arttıkça makromoleküllerin zincir esnekliği etkilenmekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir.

Adsorplananın Çözünürlüğünün Etkisi: Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters orantılıdır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa, adsorplanan ve çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşük olur. Polar olan bir madde polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorblanır. Çözünür bileşikler çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünürlüğü düşük olan bileşiklerden daha zor adsorblanırlar.

1.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Ağır metal katyonlarının sıvı fazdan katı faza geçişi sırasında tersinir bir tepkime söz konusudur⁽¹⁸⁾. Böyle bir katı-sıvı sistemde adsorplama olayı, adsorplanan madde ile çözelti arasında dinamik denge oluşuncaya kadar devam eder. Denge halinde madde sıvı ve katı fazlarda belli bir dağılım gösterir. Katı ve sıvı fazlardaki madde oranı adsorpsiyon olayındaki denge durumunun ölçüsüdür.

Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta çözültide kalan denge adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim miktarının adsorpladığı adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bir adsorpsiyon prosesinde kullanılması gereken adsorban ve adsorplanan miktarlarının önceden belirlenmesinde ve prosesin kapasite ve fizibilitesinin belirlenmesinde deneysel izotermi son derece önemlidir. Ayrıca, bu tür izotermi kuramsal

modellemenin yapılabilmesi ve adsorpsiyon ısı gibi termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için de önem taşımaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyon izotermelerini tanımlayan çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir. Ancak Voice ve Weber'in belirttiği gibi, bu modeller bir deneysel veriye tam olarak uyabilirken bir diğerinde başarısız olabilmektedir⁽¹⁹⁾. Genel olarak uygulanabilecek bir model henüz geliştirilememiştir.

1.5.1. Langmuir ve BET İzotermi

Langmuir izotermi tek tabaka, BET ise birden fazla tabakanın adsorplanması modellerini gösterir. Langmuir ve BET izotermi kinetik ya da termodinamik yaklaşımlarla çıkarılabilir. Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde bir molekül kalınlığında madde adsorplandığı, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve yüzeyde madde hareketi bulunmadığı varsayımları üzerine çıkarılmıştır⁽²⁰⁾.

Langmuir eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{x}{m} = \frac{abC}{1 + bC} \quad 1.1$$

Burada,

x: tutulan madde miktarı,

m: kullanılan adsorban miktarı,

C: çözültide kalan madde derişimi,

a, b: Langmuir sabitleri.

x/m oranı g/100 g adsorban, C ise mg/L cinsinden verilmektedir. Eşitlik 1.1, bir doğru eşitliği haline dönüştürülerek (eşitlik 1.2) Langmuir sabitleri bulunabilir.

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C \quad 1.2$$

BET modeli, yüzeyde birden fazla tabaka oluşumunu açıklayabilecek şekilde geliştirilen Langmuir modelidir⁽²¹⁾. BET eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir,

$$q_e = \frac{BC_e Q^0}{(C_e - C_s)[1 + (B - 1)(\frac{C_e}{C_s})]} \quad 1.3$$

C_s , doymuş çözünen derişimi (çözünürlük sınırı), Q^0 , adsorban merkezlerin tamamına karşılık gelen katı faz derişimi ya da sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesi ve B, adsorpsiyon enerjisini ifade eden bir sabittir. Lineer BET eşitliği ise aşağıdaki şekilde ifade edilebilir,

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{BQ^0} + \left(\frac{B-1}{BQ^0}\right)\left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad 1.4$$

1.5.2. Gibbs Modeli

Gibbs adsorpsiyon eşitliği, iki homojen faz arasındaki termodinamik dengeye ulaşabilmek için yüzey derişimindeki değişimleri dikkate alır^(22,23). Birçok apolar madde, faz sınırında toplanarak suyun yüzey gerilimini düşürme eğilimindedir. Gibbs eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir,

$$\Gamma = -\frac{C_e}{RT} \frac{d\gamma}{dC_e} \quad 1.5$$

Γ , yüzeyde adsorplanan madde fazlası, R , ideal gaz sabiti, T , sıcaklık (K) ve γ ise yüzey gerilimidir. Gibbs eşitliği genellikle, uygulanabilmesi için gereken ölçümlerin gerçekleştirilmesindeki zorluklar ve ölçümlerdeki belirsizlikler nedeniyle kullanılamaz.

1.5.3. Freundlich Modeli

1926 yılında Freundlich, denge adsorpsiyon verilerinin aşağıdaki eşitlikle daha iyi açıklanabileceğini bulmuştur.

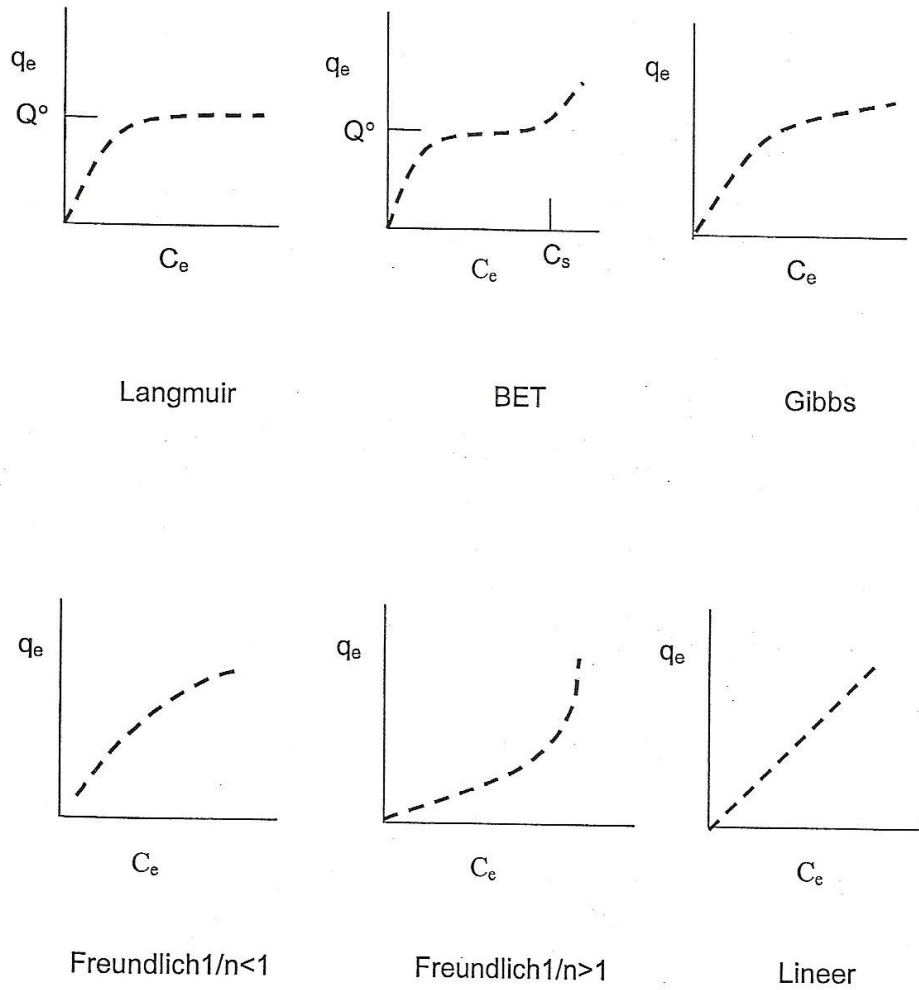
$$q_e = \frac{X}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad 1.6$$

X/m oranı, birim miktarda adsorbantın adsorpladığı metal iyonu miktarıdır^(5,18). C_e , mg/L, çözültide kalan metal iyonunun denge derişimi, K_F , mg/g, ve $1/n$ Freundlich sabitleridir. n sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan madde miktarına göre değişmektedir⁽⁵⁾.

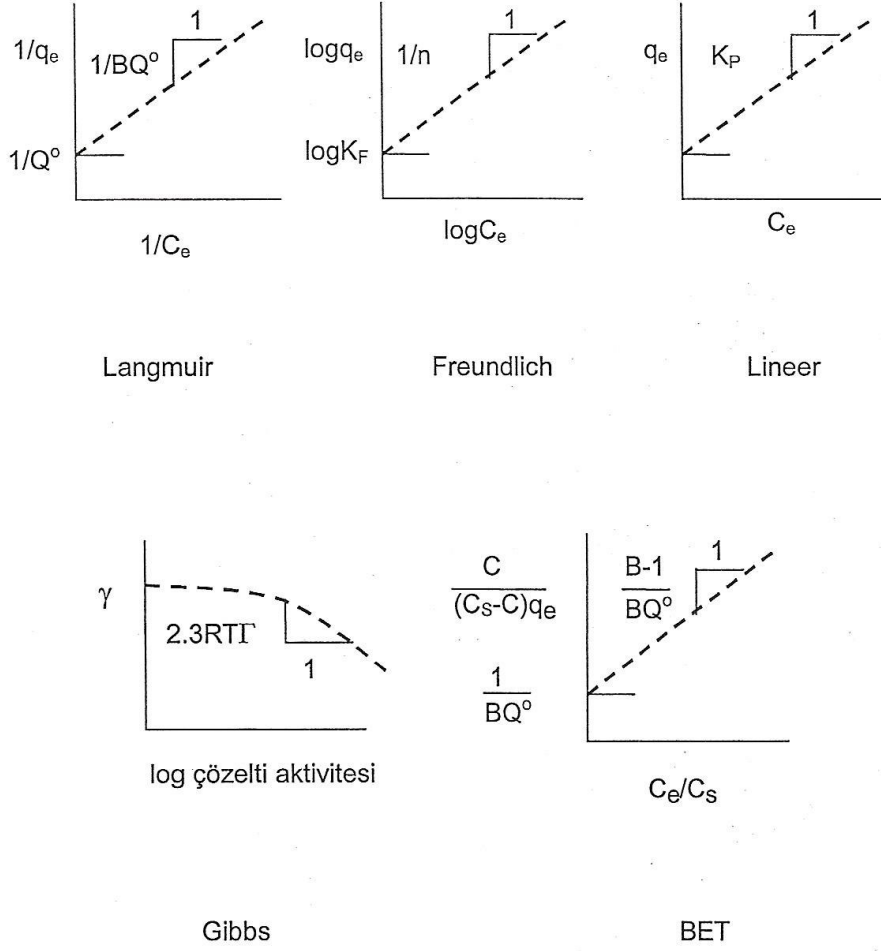
Eşitlik 1.6'nın doğal logaritması alındığında lineer Freundlich eşitliği elde edilir. Buna göre,

$$\ln q_e = \ln \frac{x}{m} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 1.7$$

Freundlich, K_F ve $1/n$ parametrelerine önemli fiziksel anlamlar kazandırmaya çalışmıştır. Çoğu kez başarısız olmasına rağmen, K_F 'nin göreceli olarak adsorpsiyon kapasitesi ile ve $1/n$ 'nin de tepkime şiddeti ile ilgili bilgi verdiği kabul edilebilmektedir⁽²⁴⁾.



Şekil 1.2. İzoterm modellerinin q_e - C_e eğrileri



Şekil 1.3. İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi

1.5.4. Lineer Model

Eşitlik 1.8 ile tanımlanan en basit izoterm modelidir.

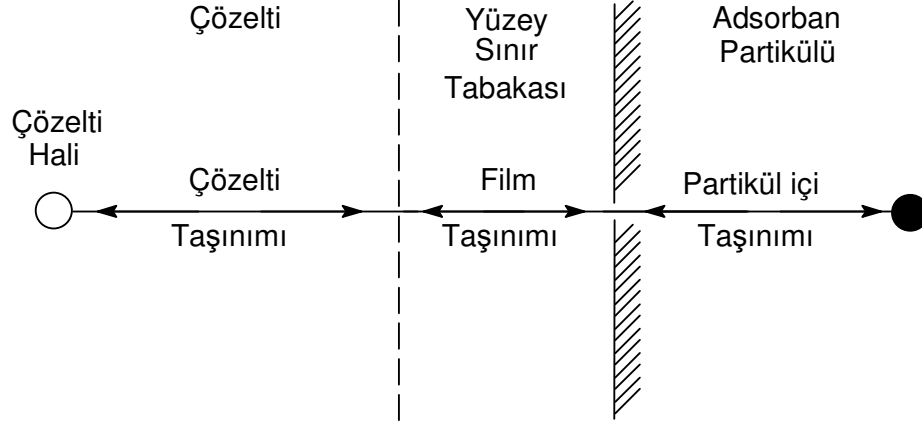
$$q_e = K_P C_e \quad 1.8$$

K_P , dağılım katsayısıdır. Bu modelin adsorpsiyon verisi tek parametre, K_P , ile açıklanabileceğinden ve bütün terimleri kolayca çözümlenebileceğinden, modelleme kolaylığı gibi avantajları bulunmaktadır.

Açıklanan çeşitli denge modellerinin adsorpsiyon izotermelerinin genel şekilleri, Şekil 1.2'de verilmiştir. Çalışılan adsorplanan/adsorplayıcı/çözücü sisteminin denge adsorpsiyon verilerinin q_e - C_e eğrileri, sistemi tanımlayan en uygun modelin hangisi olduğunu gösterir. Şekil 1.3'de ise her izoterm modelinin karakteristik parametrelerini elde etmek için uygulanan grafik yöntemi gösterilmektedir.

1.6. Bir Çözeltiden Kirleticinin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması

Bir çözeltiden bir kirleticinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması üç aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar şematik olarak Şekil 1.4'te gösterilmiştir. İlk aşamada kirleticisi çözelti içinden ara yüzey sınır tabakasına taşınır (çözelti taşınımı). Bu hareket genellikle, çözeltinin karıştırılmasından dolayı hızlıdır. İkinci aşamada, hidrodinamik bir sınır tabakadan ya da hipotetik bir filmden difüzyonla geçerek yüzeyin gözenekleri içindeki bağlanma noktalarına taşınır (film taşınımı). Üçüncü aşamada ise, bağlanma gerçekleşir. Genellikle, adsorbanın dış yüzeyine az miktarda çözünen tutunurken, büyük çoğunluğu gözeneklerden içeri girip gözenek duvarları boyunca içerideki aktif adsorpsiyon merkezlerine doğru difüzenirler (partikül taşınımı). Çözünenin partikül içi yüzeylere adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı gerçekleştiği ve toplam adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu kabul edilir^(25,26). Yavaş olan basamak adsorpsiyonun hız belirleyici basamağıdır. Eğer adsorpsiyon hızlandırılmak istenirse, en yavaş ilerleyen difüzyonla taşınımını hızlandırmak amacıyla çözelti karıştırılarak sınır tabaka kalınlığı azaltılır. Ancak karıştırma gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmaz.



Şekil 1.4. Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşınım basamakları

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 ve sentetik olarak hazırlanmış katılara örnek olarak da aktif kömürler, moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler verilebilir.

Adsorbanlar, metallerle etkileşebilen iyon değiştirici ya da şelat yapıcı bir ligant olabileceği gibi taşıyıcı bir matriks de olabilmektedir. Bu taşıyıcı matriks, Al_2O_3 , silika ya da cam gibi inorganik bir madde ya da polistiren, selüloz, poli(maleik anhidrit), poli(metil metakrilat) gibi bir polimer olabilir. Taşıyıcı matriks olarak polimer mikrokürelerinin kullanımı kolay sentezlenebilmeleri ve birçok ligantla modifiye edilebilmeleri nedeniyle

oldukça ilgi çekmektedir. Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında sentetik polimerler hemen hemen inorganik taşıyıcıların yerini almış durumdadır⁽²⁷⁾.

Ligantlar, gözenekli polimer yüzeylerine daha kolay tutunurlar. Bu nedenle adsorpsiyon deneyleri için genellikle gözenekli polimerler tercih edilir. Gözenek, genel olarak katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk ve çatlaklara verilen isimdir. Ligantların gözenekli polimerler üzerine tutunması ile polimer üzerindeki aktif merkezlerin sayısı artarak daha fazla metal iyonunun uzaklaştırılması sağlanır. Bu nedenle ticari olarak kullanılan adsorbanların başında gözenekli adsorbanlar gelir. Gözenekli adsorbanların yüzey alanı 100-250 m²/g adsorban ya da daha fazla olabilmektedir⁽²⁶⁾.

En önemli noktalardan biri adsorbanın gözenek yapısıdır. Çünkü gözenek difüzyonu adsorpsiyon oranını, gözeneklerin yüzey alanı ise adsorpsiyon kapasitesini belirler. Adsorbanların gözenek yapılarının daha fazla açılmasıyla daha yüksek adsorpsiyon oranları elde edilir. Büyük moleküller matrisdeki küçük gözenekler içerisinden geçemez. Bu nedenle, bu gözenekler büyük moleküller için aktif yüzey alanı olarak kullanılamaz. Küçük gözenekli adsorbanların, büyük molekülleri adsorplama zorluğu nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Bu nedenle taşıyıcı matrisin gözenek yapısının iyileştirilmesi (optimize edilmesi), hem adsorpsiyon oranının, hem de adsorpsiyon kapasitesinin artırılması açısından önem taşımaktadır⁽²⁸⁾.

Adsorbanların geniş kullanım alanına sahip olmalarının nedenleri olarak, yüksek seçiciliklerinin olması, kolay elde edilebilmeleri, geri kazanılabilmeleri, çevre için güvenli olmaları, yüksek adsorpsiyon

kapasitelerine sahip olmaları, daha az çamur hacmi üretilmesi ve diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve pratik olmaları verilebilir. Adsorbanlar inorganik, biyolojik ve organik adsorbanlar olmak üzere üç grupta incelenebilir.

1.7.1. İnorganik Adsorbanlar

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında aktif karbon, bentonit, sentetik zeolit, perlit, uçucu kül, aktif alümina bazı metal oksitler (Al_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3), bazik karbonatlar ($ZnCO_3$, v.b.), geotit (α -FeOOH), wollastonit (α -kalsiyum meta silikat), montmorillonit gibi inorganik adsorbanlar kullanılmaktadır^(29,30).

Bunlar arasında metal oksitler ve aktif karbon yaygın olarak kullanılan adsorbanlardandır. Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. O yıllarda Hippocrates, kötü kokuların odun kömürü tozu kullanılarak giderilebileceğini önermiştir. Ancak, aktif karbonun pahalı olması dezavantajlarından biridir.

Adsorpsiyon yöntemiyle metallerin uzaklaştırılmasında inorganik adsorban malzeme olarak killerin kullanılması, killerin ülkemizde bol miktarda bulunması, ucuz olması, kullanım kolaylığı ve verimi nedeniyle ilgi çekmektedir. Bentonit, hem kirleticileri tutma hem de geçirimsizliği ve çok fazla şişebilmesi nedeniyle atık suyun başka bölgelere taşınmasını engelleme özelliğine sahip montmorillonitçe zengin ucuz bir kil mineralidir. Montmorillonit, illit mineralinden daha yüksek nikel adsorpsiyon kapasitesine

sahiptir ve nikel kil partiküllerinin dış yüzeylerinden daha çok iç tabakalardaki aktif merkezlerde adsorplanır.

1.7.2. Biyolojik Adsorbanlar (Biyosorbanlar)

Algler, mantarlar, bakteriler ve mayalar biyosorpsiyon için kullanılan mikroorganizma gruplarını oluşturmaktadır⁽³¹⁾. Biyosorpsiyon, biyolojik maddelerle sulu çözeltilerden kirleticilerin toplanması ya da deriştirilmesi işlemidir. Biyolojik organizmaların yüzeyleri negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonlarını adsorblama yeteneğine sahiptirler⁽³²⁾. Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir. Birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) ya da iyon değişimidir. İkinci basamak ise metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Biyosorpsiyon ile metallerin ayrılması, hücre duvarı bileşenleri ve metal iyonları arasındaki etkileşim sonucu gerçekleşir. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü tepkime alanları ile kompleks yaparak adsorplanabilecekleri gibi bazı mikroorganizmalar hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyerek çözeltiden metal iyonlarını bağlayabilirler⁽³³⁾. Ayrıca hücre duvarındaki proteinler iyonları bağlamak için fonksiyonel gruplarını ve peptit bağlarını da tercih edebilirler⁽³⁴⁾.

1.7.3. Organik Adsorbanlar

Organik adsorbanlar, geleneksel iyon değiştirici reçineler (katyon ve anyon değiştiriciler, su yumuşatma reğineleri) ve yeni şelat yapıcı polimerik adsorbanlar olmak üzere iki başlık altında incelenebilir.

Geleneksel iyon değiştirici reçineler bu güne 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 şeklindedir. Bir iyon değiştirici reçine iğerdiği fonksiyonel gruplara ve özgün özelliklerine göre bu iki mekanizmadan birini ya da değişik oranlarda her ikisini de geręekleřtirebilir. Geleneksel iyon değiştirici gruplar, sülfonik, karboksilik ve amin gruplarıdır.

1.7.3.1. Polimerik Adsorbanlar

İnorganik adsorbanların ve geleneksel iyon değiştirici reçinelerin metal adsorpsiyonunda yetersiz kalmaları nedeniyle geliştirilen şelat yapıcı reçineler olarak da bilinen organik polimerik adsorbanlar sulu ortamdan ağır metal kazanımında sıkça kullanılmaktadır. Çeşitli reaktif polimerler su yumuşatmada, endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, değerli metallerin kazanılmasında, ayrıştırılmasında ve saflaştırılmasında yaygın bir şekilde adsorban olarak kullanılmaktadır.

Çeşitli şekillerde elde edilen organik polimerik adsorbanların üstünlükleri şunlardır⁽³⁵⁾;

- Kimyasal olarak kararlı polimerlerin ana zincir olarak kullanılabilirliği,

- Fonksiyonel grupların miktarını denetleme kolaylığı,
- Metal adsorplanmasını artırıcı etkisi olan adsorplanacak metale özgü birçok fonksiyonel grubun birlikte kullanılabilmesi,
- Metali hızlı ve seçici bir şekilde adsorplayabilmeleri,
- Yeterli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları,
- Adsorpsiyon ortamına karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık göstermeleri,
- Desorplama işlemlerinde kullanılan asitler ve bazlar gibi kimyasal maddelere karşı olan yüksek kararlılıkları ve
- Yenilenebilir olmaları.

Polimerik adsorbanlar ile ağır metal iyonlarının giderilmesinde oluşabilecek iki olası tutunma mekanizması vardır. Bunlar,

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

Bu işlemlerin her biri ayrı ayrı oluşabildiği gibi her ikisi birden de farklı oranlarda gerçekleşebilmektedir⁽³⁶⁻³⁸⁾.

Son yıllarda en çok kullanılan iyon değiştirici-şelat yapıcı polimerlerin kullanımında, uygulama tekniklerinde ve reçine özelliklerinde büyük gelişmeler sağlanmıştır. Fonksiyonel grup atomları, halka şelat oluşturabilen O, N ve S gibi hetero atomlardan oluşmaktadır. Bu gruplar polimere sentez sırasında ya da daha sonra çeşitli modifikasyon yöntemleri ile eklenebilirler.

Bu şekilde fonksiyonlandırılmış polimerik matriks belirli koşullarda metal iyonları ile şelat halka oluşturabilmekte ve polimerik adsorban, metal iyonlarınca zenginleşebilmektedir.

Akgöl ve arkadaşları⁽⁸⁾, Reactive Red 120 moleküllerinin poli(2-hidroksietil metakrilat etilen dimetakrilat) boncukları üzerine kovalent bağlanması ile yeni bir adsorban sistem hazırlamışlardır. Hazırlanan adsorban sisteminin, farklı pH'larda (2-7) ve farklı Ni(II) iyonları içeren sulu çözeltilerde (5-35 mg/L) adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Hazırlanan adsorban üzerine maksimum Ni(II) iyonu adsorpsiyonunu pH=6'da 2.83 mg/g olarak 60 dakika içinde elde ettiklerini bildirmişlerdir. Elde edilen yüksek adsorpsiyon kapasitesiyle, Poli(HEMA-EDMA) üzerine fonksiyonel şelat yapıcı gruplarının tutturulması, şelat yapıcı grupların adsorpsiyona olan katkısını göstermiştir.

Polimerik fiber adsorbanların geniş yüzey alanları sebebiyle reçinelere göre daha üstün özelliklerinin olduğu ileri sürülmektedir⁽³⁹⁻⁴¹⁾. Bu tür adsorbanların organik tepkimelerde etkin bir katalizör olarak kullanıldığı⁽³⁹⁻⁴²⁾ atık gazlardan CO₂, SO₂, SO₃, H₂S, NO_x, Cl₂, NH₃ gibi gazların uzaklaştırılmasında⁽⁴³⁾ ve UO₂, Au³⁺, Pt⁴⁺, Pd³⁺ gibi değerli elementlerin atık sularından ve deniz sularından elde edilmesinde kullanıldığı bildirilmiştir⁽³⁹⁻⁴⁴⁾.

Lin ve arkadaşları⁽⁴⁵⁾, amino, siyano ve amid grupları gibi şelat oluşturabilen gruplar içeren poli(N-vinil formamit/akrilonitril) fiberleri ile metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemiş ve Cu(II), Cr(III), Co(II), Ni(II) ve Mn(II) metal iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesini

sırasıyla 112.23, 88.11, 141.04, 108.06 ve 73.51 mg/g olarak bulduklarını bildirmişlerdir.

Pekel ve arkadaşları⁽⁴⁶⁾, N-vinil imidazol ve akrilonitrilin kopolimerleşmesi sonucu amidoksim içeren bir şelat yapıcı reçine elde etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda amidoksim gruplarının adsorpsiyon kapasitesini ve seçiciliği artırdığını belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara dayanarak, amidoksim reçinelerinin uranil ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini ileriye sürmüşlerdir.

Salih ve arkadaşları⁽⁴⁷⁾, suda şişebilen poli[etilen(1,2-hidroksit) dimetakrilat-hidroksietil metakrilat] mikroküreleri sentezlemişler ve bu polimerin ağır metal adsorpsiyonunu artırmak için polimeri Kongo-kırmızısı ile modifiye etmişlerdir. Kesikli sistemde Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini pH 6.8'de modifiye edilmemiş polimer için 0.93 mg Cd(II)/g polimer ve modifiye edilmiş polimer için 18.3 mg Cd(II)/g polimer olarak bulmuşlardır.

Rivas ve arkadaşları⁽⁴⁸⁾, radikal polimerizasyonuyla çapraz bağlı poli(2-akrilamid glikolik asit) reçinesi sentezlemişler ve bu reçinenin içerdiği 3 ligand grubu dolayısıyla iyi birer adsorban olarak kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Reçine üzerine Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlar ve Ni(II) iyonlarının diğer metallere oranla daha fazla adsorpsiyon göstermesini Ni(II) iyonlarının karboksilat gruplarıyla daha fazla etkileşebilmesine bağlamışlardır.

Godjevargova ve arkadaşları⁽⁴⁹⁾, 5 ayrı tipte akrilonitril kopolimeri hazırlamışlar ve adsorbanlar üzerine Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Elde ettikleri PAN kürelerinin bir kısmını NaOH ile modifiye etmişlerdir. NaOH ile modifikasyonunun yapıdaki karboksil ve amid gruplarını artırdığı gözlemiştir. PAN kürelerinin NaOH ve hidroksilamin çözeltileri karışımı ile modifikasyonunun da yapıdaki amidoksim ve karboksil gruplarını artırdığını gözlemiştir. Reçinelerin sulu çözeltiden metal iyonu uzaklaştırma kapasitelerinin sırasıyla Cu(II)>Ni(II) >Zn(II)>Pb(II) olarak elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Şolpan ve arkadaşları⁽⁵⁰⁾, çapraz bağlı sodyum aljinat/akrilamit hidrojellerinin sulu çözeltiden Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlar ve adsorpsiyonun hidrojeldeki sodyum aljinat bileşiminin artmasıyla arttığını gözlemiştir. Sodyum aljinat bileşiminin artması hidrojeldeki karboksil grubunu artırmış, böylece fonksiyonel grupları artan hidrojellerdeki aljinik asitin anyonik grupları ile Ni(II), Cd(II), Pb(II) katyonik iyonları arasındaki etkileşim de elektrostatik olarak artmıştır.

Shin ve arkadaşları⁽⁵¹⁾, PAN fiberi ve etilendiaminin ısıtılmasıyla poli(akrilo-amidin-etilen amin) gibi şelat oluşturabilen fiber elde etmişler ve bu fiberin üzerine Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla Cu(II)>Ag(I)> Zn(II)>Ni(II)>Pb(II) olarak elde etmişlerdir. Buna göre sonuçlar, adsorban yapıları ile metal iyonları arasındaki ilginin metal yarıçapı, elektronegatiflik ve koordinasyon sayılarına bağlı olduğu bulgusunu desteklemiştir.

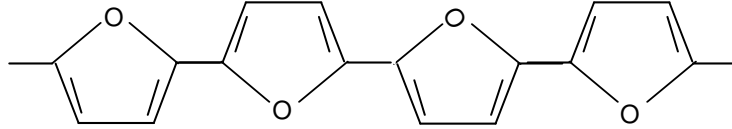
Cu(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, üzerine adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyonun pH=5.0'de gerçekleştiği bulunmuştur. pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesi farklı derişimlerdeki asit ve baz çözeltileri ile fonksiyonlandırılarak artırmaya çalışılmıştır. NaOH ile modifiye edilmiş reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerinde iyileşme görülürken maksimum adsorpsiyon kapasitesinin de 2.5-3.0 kez arttığı bulunmuştur. FT-IR analizleri NaOH modifikasyonunun yapıdaki –OH gruplarını artırdığını ve karboksilik asit gruplarını nötrleştirdiğini göstermiştir. Kinetik çalışmalar adsorpsiyonların ikinci dereceden bir adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleştiğini göstermiş ve deneysel verilerin Langmuir izotermine uyduğu bildirilmiştir^(16,17).

1.8. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu

Furanlarla ilgili kapsamlı polimerleşme çalışmaları yaklaşık otuz yıl öncesine dayanmaktadır⁽⁵²⁾. Furan ve türevleri yenilenebilir doğal kaynaklardan olan şekerlerden elde edilmektedir. Bu amaçla mısır koçanı, pirinç ve yulaf kabukları ve şeker kamışı kullanılmaktadır⁽⁵³⁾. Ayrıca, odunun yüksek sıcaklıkta buhara tutulmasından da furan ve türevlerinin elde edildiği bildirilmiştir^(54,55). Furanların doğal kaynaklardan elde edilebilir olmaları, araştırmacıların bu maddelere olan ilgisini artırmıştır. İlk zamanlar fosil kaynaklı monomerlerin rezerv kaynaklarının çok fazla olmasından dolayı bitmeyecekmiş gibi sağlanabileceği düşünülmüş ancak günümüzde, birkaç nesil sonrasında kaynakların tükenebileceği hesaplanmıştır. Bu nedenle biyolojik olarak yenilenebilir kaynaklı monomerlerin önemi artmıştır. Furan ve

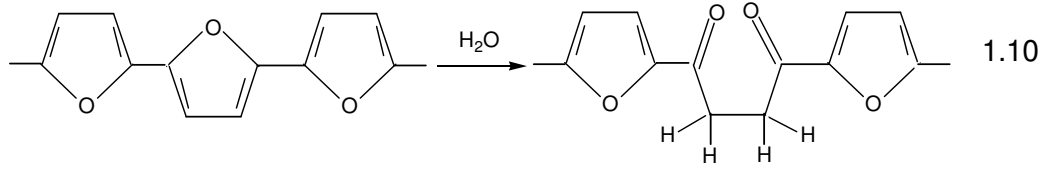
türevleriyle çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların birçoğu patentlidir^(56,57).

Furan polimerizasyonu ile ilgili yapılan ilk çalışmalar furanın katyonik olarak, kompleks konjuge oligomerler oluşturmak üzere polimerleştiğini ve ürünlerin siyah çözünmeyen ürünlere dönüşebildiğini göstermiştir⁽⁵⁸⁾. İletken polimerlerin sentezi gerek bilimsel gerekse teknolojik açıdan araştırmacıların ilgisini çeken alanların bir değeridir. Özellikle polipirol⁽⁵⁹⁾, politiofen^(60,61) ve poliselenofen⁽⁶²⁾ ve bunların türevlerinden oluşan poliheterosiklik polimerler π -konjugasyonu oluşturan polimerlerin önemli bir grubunu oluşturmaktadırlar.

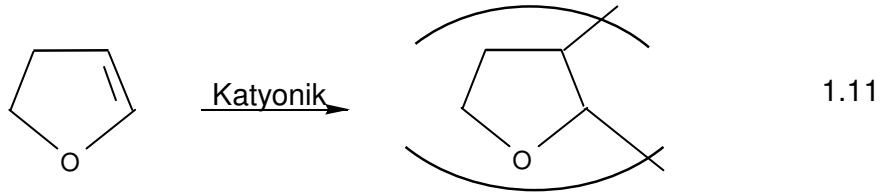


1.9

Eşitlik 1.9'da gösterilen yapıyla polifuranın, π -konjugasyonu oluşturan polimerler arasında önemli bir yerinin olması beklenir. Ancak, furan polimerizasyonunda önemli miktarda halka açılımı gerçekleştiğinden eşitlik 1.9'da gösterilen konjuge yapı tam anlamıyla oluşmaz^(52,63). S. Glenis ve arkadaşları⁽⁶⁴⁾, furan polimerizasyonunu elektrokimyasal olarak çalışmışlar ve polifuranın, özellikle yükseltgenmiş halde kararsız olduğunu ve nükleofillerle halka açılımı tepkimesi verebildiğini belirtmişlerdir. Spektroskopik bulgulara dayanarak, su molekülü ile pozitif α -karbon atomu arasındaki nükleofilik tepkime sonucu eşitlik 1.10'da verilen yapının oluştuğunu ileriye sürmüşlerdir.



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, bir siklik vinil eter monomeridir. Bu monomer ve türevlerinin borontriflorür⁽⁶⁵⁾, dietilalüminyum klorür, iyot ve asetil perklorat⁽⁶⁶⁾ gibi katyonik başlatıcılarla poli(2,3-tetrahidrofuran), PDHF, oluşturmak üzere polimerleştiği bildirilmiştir (eşitlik 1.11)



F. Sanda ve M. Matsumoto⁽⁶⁷⁾, 2,3-dihidrofuranı, borontriflorür ve etilalüminyum diklorür ile katyonik olarak polimerleştirmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda elde ettikleri ürünlerin T_g değerlerindeki farklılıkların poli(2,3-dihidrofuran)'ın taktisitesinden kaynaklandığını ileriye sürmüşlerdir. Buna göre düşük sıcaklıklarda ($\sim -70^\circ\text{C}$) elde ettikleri ürünlerde eritro izomerinin daha fazla olduğu ve T_g değerlerinin yüksek olduğu ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin treo izomerinin fazla ancak T_g değerlerinin düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Tetrahidrofuran çeşitli başlatıcılarla yüksek molekül kütleli ürünlere de polimerleştirilmiştir^(68,69). Bu başlatıcılar çeşitli Lewis asitleri, bazı protik asitler, triflorometan sülfonik asit⁽⁷⁰⁾ ve esterleri ya da anhidritleri olabilmektedir. Bunlar arasında en ucuz olanları borontriflorür⁽⁷¹⁾ ve fosforpentaflorürdür⁽⁶⁹⁾.

Daha önce laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen çalışmalarda poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, diokzan içerisinde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, SnCl₄ ile polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir. FT-IR spektroskopisi analizleri, polimerleşme esnasında halka açılımı gerçekleşirken pDHMF'in yapısında C=O, O-H ve -C(O)-OH gruplarının oluştuğunu göstermiştir. Adsorpsiyon esnasında çözelti pH'sında gözlenen düşüş de reçinenin asit grupları içerdiği bulgusunu desteklemiştir. Reçinelerin, taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analizlerinden pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları da görülmüştür^(16,17,72).

1.9. Çalışmanın Amacı

Literatürde furan polimerleri ile ilgili birçok yayın bulunurken cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furanın, DHMF, polimerleşmesi ile ilgili, daha önce laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşmesinden ve Cu(II) iyonlarının p(DHMF) üzerine adsorpsiyonu çalışmasından başka bir çalışma bulunmamaktadır. DHMF, 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, bir furan türevi olan cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın SnCl₄ ile gerçekleştirilen katyonik polimerleşmesinden elde edilecek polimerin, p(DHMF) üzerine Ni(II) iyonlarının adsorplanma özelliklerinin çalışılması, adsorpsiyon ısısının ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulup adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. pDHMF'ın adsorpsiyon kapasitesinin çeşitli modifikasyonlar ile geliştirilmesi ve Ni(II) iyonlarının elde edilen modifiye reçineler üzerine adsorpsiyon özelliklerinin çalışılması da hedeflenmiştir. Çalışmalar sonunda Ni(II) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırabilecek, biyolojik olarak yenilebilir kaynaklı bir furan monomerinden sentezlenmiş polimerik bir adsorbanın geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

Monomer, cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran, DHMF, %99 saflıkta Aldrich Chemical Co. firmasından temin edilmiş ve alındığı saflıkta kullanılmıştır.

Ni metali %99,5 saflıkta Merck A.G. firmasından temin edilmiş ve alındığı saflıkta kullanılmıştır.

HPLC saflıkta diokzan ve aseton, Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

Analitik saflıkta SnCl₄, NaOH, KOH, KCl, potasyum hidrojenftalat, C₈H₅KO₄, ve potasyum dihidrojenfosfat, KH₂PO₄, Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

Analitik saflıkta HNO₃ ve HCl Merck A.G. firmasından sağlanmış ve alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

2.2. Cihazlar

2.2.1. Çalkalayıcı

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen adsorpsiyon çözeltilerinin sabit hızda çalkalanması Heidolph marka, Unimax 1010 model çalkalayıcı cihazı ile sağlanırken, sıcaklığa karşı gerçekleştirilen adsorpsiyon çözeltilerinin sabit hızda çalkalanmasında Nüve ST 402 model çalkalayıcı cihazı kullanılmıştır.

2.2.2. pH Metre

pH ölçümleri WTW serisi, Inolab marka pH=720 model dijital bir pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık problu olan cihaz, kullanmadan önce standart tampon çözeltilerle kalibre edilmiştir.

2.3. pDHMF'ın Sentezi

Nikel(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılan adsorban reçine, cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın diokzan içerisinde SnCl_4 ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Polimerleşmeler, 1.3 M monomer ve 0.55 M SnCl_4 derişimi ile oda sıcaklığında başlatılmış (50-60 dakika) ve daha sonra, alınan monomerin tamamının polimerleşmesi amacıyla 24 saat 80°C 'da polimerleşme devam ettirilmiştir. Polimerleşmeler sonunda 1-2 mm çapında, siyah partikül halinde polimerik bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen üründen polimerleşmemiş monomer, düşük molekül kütleli ve çapraz bağlanmamış ürünler, polimerin bol miktarda asetonla yıkanmasıyla uzaklaştırılmıştır. Adsorpsiyon ortamında bulanıklığa neden olan düşük molekül kütleli ürünlerin çok az miktarlarda oluştuğu, açık sarı renkli aseton çözeltilerinden anlaşılmıştır. Elde edilen siyah renkli ve hiçbir yaygın organik çözücüde çözünmeyen polimerik ürün, başlatıcı ve başlatıcı kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla bol su ile, suyun pH'ı 6.3-6.5 değerleri arasına çıkıncaya ve sabit kalıncaya kadar tekrarlanarak yıkanmıştır. Suyun uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez daha asetonla yıkanan ürün, pDHMF, vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutulmuş ve bir havan içerisinde dövülerek partikülleri küçültüldükten sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir.

2.4. pDHMF'in Modifikasyonu

Cu(II) ile yapılan çalışmalar NaOH modifikasyonunun pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesini iki katına çıkardığını göstermiştir^(16,17). Bu çalışmada da, pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesini Ni(II) iyonlarına karşı artırmak ve asit ve alkoksit gruplarına $-COO^{-}M$ ve $-CO^{-}M$ şeklinde bağlanan katyonun pDHMF'nin adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla hem NaOH hem de KOH ile modifiye edilmiştir. Modifikasyonlar oda sıcaklığında, belirli miktarda (5 g) pDHMF'in 150 mL 5.0 M NaOH ve 5.0 M KOH içerisinde 5 saat süreyle karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye polimerler, NaOH/pDHMF ve KOH/pDHMF, bol su içerisinde suyun pH'ı 6.3-6.5 aralığında sabit kalıncaya kadar tekrarlanarak yıkanmış ve vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutulduktan sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir.

2.5. Ni(II) Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Ni(II) çözeltisi, yüksek derişimli stok çözelti (~1000 ppm) olacak şekilde, belirli miktardaki saf nikel metalinin az miktarda derişik HNO_3 içerisinde çözülmesiyle hazırlanmış ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Ni(II) çözeltileri stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır.

2.6. Adsorpsiyon

Kesikli (batch) proses olarak gerçekleştirilen adsorpsiyonlar, belirli miktardaki reçine üzerine istenilen derişimde ve belirli hacimdeki Ni(II)

çözeltisinin alınması ile başlatılmıştır. Adsorpsiyonlar sabit sıcaklıkta ve sabit karıştırma hızında (100 devir/dak) gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarı orijinal reçine için yaklaşık 0.1 g, modifiye reçineler için, yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı, yaklaşık 0.05 g olarak alınmıştır. Adsorpsiyonlar, maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH=6.5'e tamponlanmış çözeltilerde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyonlar 10 mL Ni(II) çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. İstenilen Ni(II) derişimini sağlayacak miktarda Ni(II) stok çözeltisinden alındıktan sonra 3 mL tampon çözeltisi ilave edilmiş ve çözelti hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Adsorpsiyonlar, belirli miktarda pDHMF üzerine hazırlanan Ni(II) çözeltisinin ilave edilmesiyle başlatılmış ve çözeltiler adsorpsiyon boyunca 100 devir/dakika'da çalkalanmıştır. Belirlenen adsorpsiyon süreleri sonunda reçine çözeltilerden, süratle süzülerek uzaklaştırılmış ve adsorplanmayıp çözeltide kalmış Ni(II) miktarları atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Sonuçların tekrarlanabilirliği tekrarlanan ölçümlerle sınıanmış ve sonuçlar en az üç ölçümün ortalaması olarak verilmiştir. Adsorblanan Ni(II) miktarı eşitlik 2.1'e göre hesaplanmıştır.

$$Q = \frac{(C_o - C)V}{m} \quad 2.1$$

Q=Adsorplanan Ni(II) miktarı, mg Ni(II) /g pDHMF

C_o=Alınan Ni(II) çözeltisinin derişimi, mg Ni(II)/L

C=Çözeltide kalan Ni(II) denge derişimi, mg Ni(II)/g pDHMF

V=Alınan Ni(II) çözeltisinin hacmi, L

m=Kullanılan reçine (adsorban) miktarı, g.

2.7. Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyonlar, maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH'sı 6.5'e tamponlanmış Ni(II) çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin tamponlanmasında ise $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ tamponu kullanılmıştır (100 mL'de 50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 13.9 mL 0.1 M NaOH)

Farklı pH'lı çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan tampon çözeltiler ve çözeltilerin hazırlanması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tampon Çözeltiler

pH	Tampon	Hazırlanışı ($V_{\text{toplam}}=100$ mL)
2.0	KCl/HCl	25 ml 0.2M KCl + 6.5 mL 0.2 M HCl
3.0	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4/\text{HCl}$	50 mL 0.1M $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ +22.3 mL 0.1M HCl
4.5	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4/\text{NaOH}$	50 mL 0.1M $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ +8.7 mL 0.1 M NaOH
5.0	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4/\text{NaOH}$	50 mL 0.1M $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ +22,6 mL 0.1M NaOH
6.0	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$	50 mL 0.1M KH_2PO_4 +5.6 mL 0.1M NaOH
6.5	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$	50 mL 0.1M KH_2PO_4 +13.9 mL 0.1M NaOH
7.0	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$	50 mL 0.1M KH_2PO_4 +29.1 mL 0.1M NaOH
7.5	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$	50 mL 0.1M KH_2PO_4 + 41.1 mL 0.1M NaOH

$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$: Potasyum hidrojenftalat

KH_2PO_4 : Potasyum dihidrojenfosfat

2.8. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Atomik absorpsiyon ölçümlerinde cihazın kalibrasyonunda standart olarak kullanılan çözeltiler 0.6-25 ppm arası derişimlerde (8, 12, 16, 20, 25 ppm) ve 2-80 ppm arası derişimlerde (35, 50, 60, 70, 80 ppm) olacak şekilde stok çözeltiden hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında, lineer korelasyonu 0.998'den daha düşük olan eğrilerin ölçümleri tekrarlanmış ve gerektiğinde standart çözeltiler yeniden hazırlanmıştır.

2.9. Atomik Absorpsiyon Analizleri

Adsorpsiyonlardan elde edilen çözeltilerinin Ni(II) iyonu derişimlerinin belirlenmesinde GBC marka 933AA model alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır. Atomlaşma ortamı olarak hava/asetilen alevi kullanılmış ve gaz karışımın akış hızı 0.5 L/dakika olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar üç ölçümün ortalaması olarak alınmıştır. Ölçüm sonuçları cihazın standart çözeltilerle kalibre edilmesinden sonra cihazın bilgisayar programı tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonlardan elde edilen çözeltilerden Ni(II) derişimi 8-25 ppm arasında olanlar ya da bu derişime seyreltilen ölçüm setlerinin Ni(II) derişimleri 341.5 nm'de, Ni(II) derişimleri 2-80 ppm arasında olanlar ya da bu derişime seyreltilen ölçüm setlerinin Ni(II) derişimleri ise 351.5 nm'de ölçülmüştür. Çözeltilerin gerçek derişimleri, cihazdan alınan sonuçla seyreltme etkisi dikkate alınıp gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra bulunmuştur.

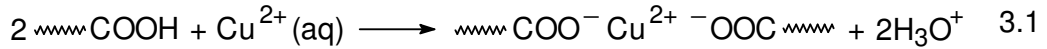
AAS analizlerinde kullanılan ölçüm parametreleri aşağıdaki gibidir,

- Element = Ni
- Çalışılan dalga boyu, nm = 341,5 ve 351.5
- Optimize edilen dalga boyu, nm = 341,5 ve 351.5
- Lamba akımı, mA = 5
- Yarık genişliği, nm = 0.5

3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

3.1. pH'nın Adsorpsiyona Etkisi

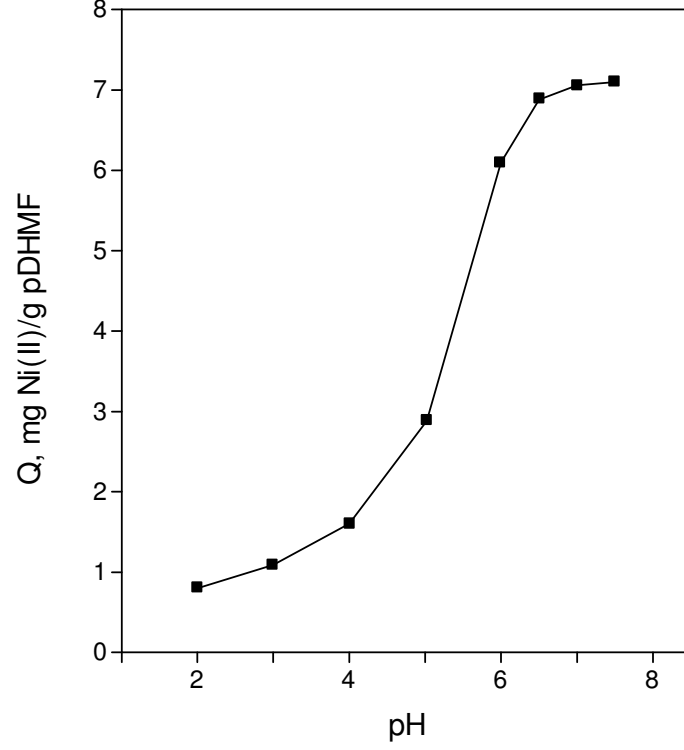
pDHMF'ın Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna çözelti pH'sının etkisi farklı pH'lara tamponlanmış Ni(II) çözeltileriyle gerçekleştirilen adsorpsiyonlar ile belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, DHMF'nın SnCl₄ ile katyonik polimerleşmesinden elde edilen polimerin yapısında –OH ve –COOH gruplarının olduğu gösterilmiştir^(16,17,72). Cu(II) iyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise M. Bıyıkoğlu⁽¹⁹⁾, adsorpsiyon esnasında pDHMF'nin çözelti pH'sını yaklaşık 30 dakika içerisinde 5.5'ten 3.2'ye düşürdüğünü deneysel olarak gözlemlemiş ve aşağıdaki mekanizmayı ileriye sürmüştür.



Bu mekanizmaya göre, asidik ortamlarda metal iyonunun karboksil grubunun hidrojen atomu ile yer değiştirmesi zorlaşacaktır. Diğer bir deyişle, düşük pH'larda pDHMF'nin adsorpsiyon kapasitesi düşecektir. Adsorpsiyon esnasında çözelti asitliğinin pDHMF'nin çözeltiliye verdiği hidronyum iyonlarından dolayı artmasını ve artan asitlik ile adsorpsiyon kapasitesinin düşmesini önlemek amacıyla adsorpsiyon çalışmaları sabit pH'lara tamponlanmış Ni(II) çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

Oda sıcaklığında, farklı pH'larda gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda elde edilen sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir. 120 dakika devam ettirilen adsorpsiyonlardan en yüksek değerler pH=6.5-7.0 aralığında elde edilmiştir.

Çalışma pH'sının hafif asidik olması tercih edilmiş ve adsorpsiyon çalışmalarında çözelti pH'larının 6.5 olmasına karar verilmiştir.

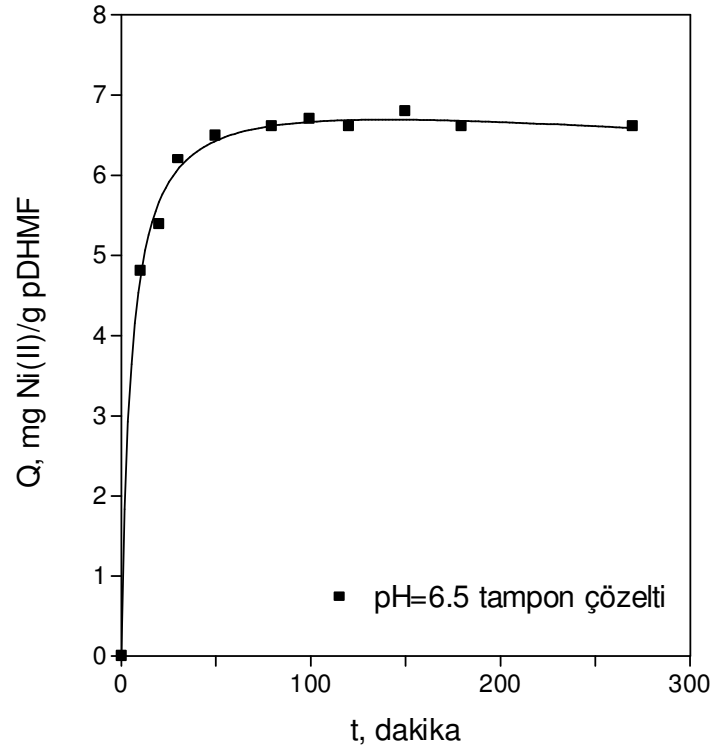


Şekil 3.1. Çözelti pH'sının Ni(II) adsorpsiyonuna etkisi

$C_0=100$ ppm Ni(II), $t=120$ dk, $T=25^\circ\text{C}$

3.2. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

Ni(II) derişimi 100 ppm olan ve pH'ları 6.5'a tamponlanmış çözeltilerle farklı sürelerde adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve maksimum denge adsorpsiyonuna 60 dakika sonunda yaklaşık 6.5 mg Ni(II)/g polimer olacak şekilde ulaşılmıştır. Sonuçlar şekil 3.2'de verilmiştir.

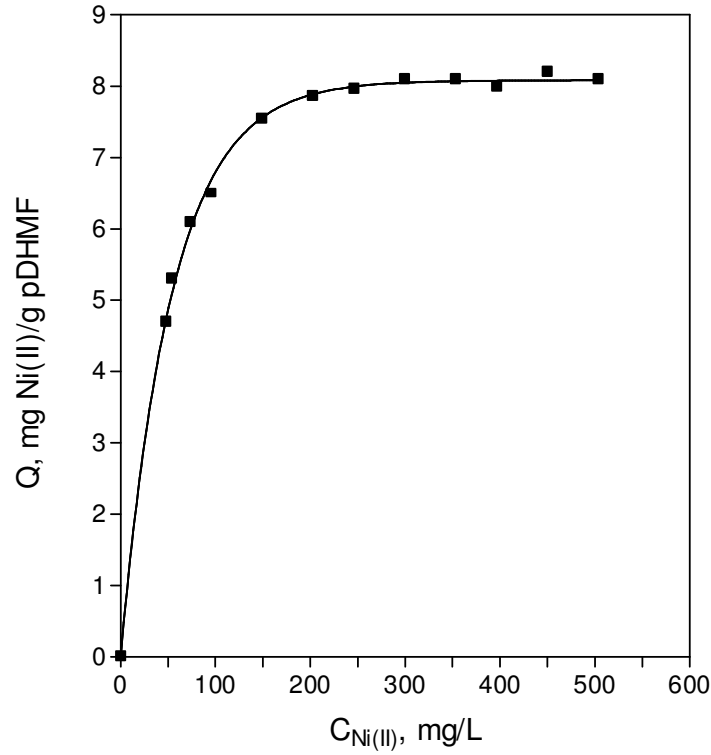


Şekil 3.2. Ni(II) adsorpsiyonun zamanla değişimi

$C_0=100$ ppm Ni(II), $T=25^\circ\text{C}$

3.3. Maksimum Denge Adsorpsiyonları

pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Ni(II) çözeltileriyle çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar (Şekil 3.3) adsorpsiyon kapasitesinin Ni(II) derişimi ile arttığını göstermiş ve maksimum adsorpsiyon, 250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde, 60 dakika sonunda 8.0 mg Ni(II)/g pDHMF olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuç, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 170 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 6.0 mg Cu(II)/g pDHMF olarak gerçekleşen Cu(II) adsorpsiyonu ile karşılaştırıldığında, pDHMF'nin Ni(II) iyonu adsorpsiyonunun çok az daha fazla olduğu görülmüştür^(16,17).

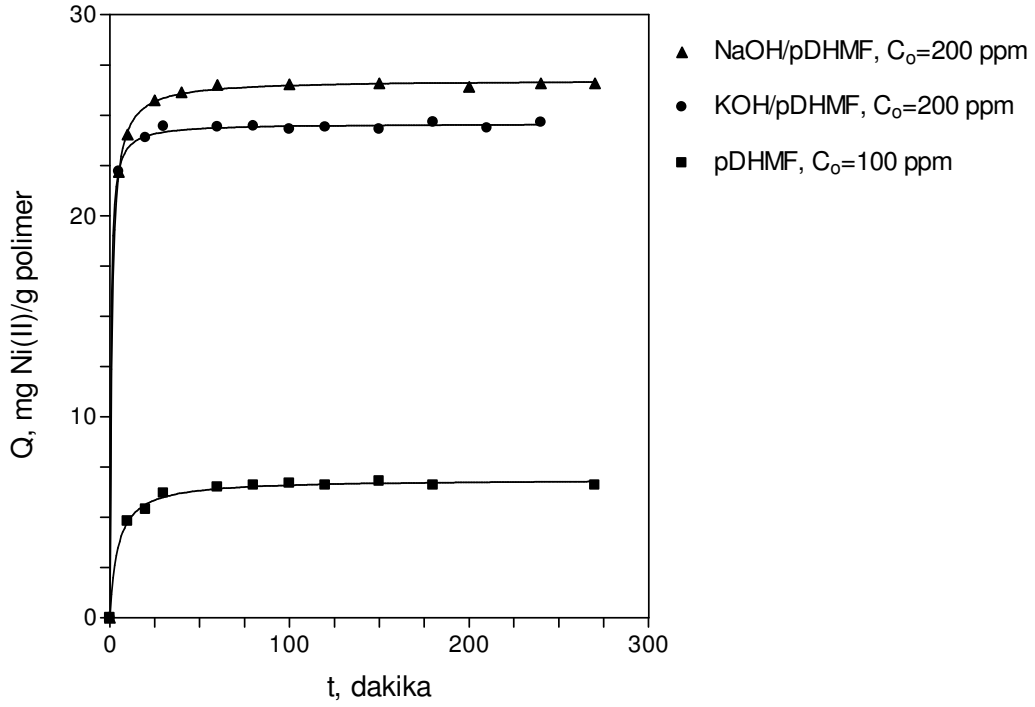


Şekil 3.3. Adsorpsiyon kapasitesinin Ni(II) derişimi ile değişimi

Adsorpsiyon süresi=60 dk, T=25°C, pH=6.5 (tampon çözelti)

3.4. pDHMF'in Modifikasyonu

Daha önce yapılan çalışmalar, NaOH modifikasyonunun pDHMF üzerine Cu(II) adsorpsiyon kapasitesini 6.0 mg Cu(II)/g pDHMF değerinden 12.7 mg Cu(II)/g pDHMF değerine çıkarttığını göstermiştir^(16,17). Bu nedenle, NaOH modifikasyonunun Ni(II) adsorpsiyonuna yapacağı etkiyi belirlemek üzere pDHMF NaOH ile oda sıcaklığında modifiye edilmiştir.



Sekil 3.4. Modifikasyonun pDHMF'in Ni(II) adsorpsiyonuna etkisi

$V_{(5.0 \text{ M NaOH}, 5.0 \text{ M KOH})} = 150 \text{ ml}$, Modifikasyon süresi=5 saat,

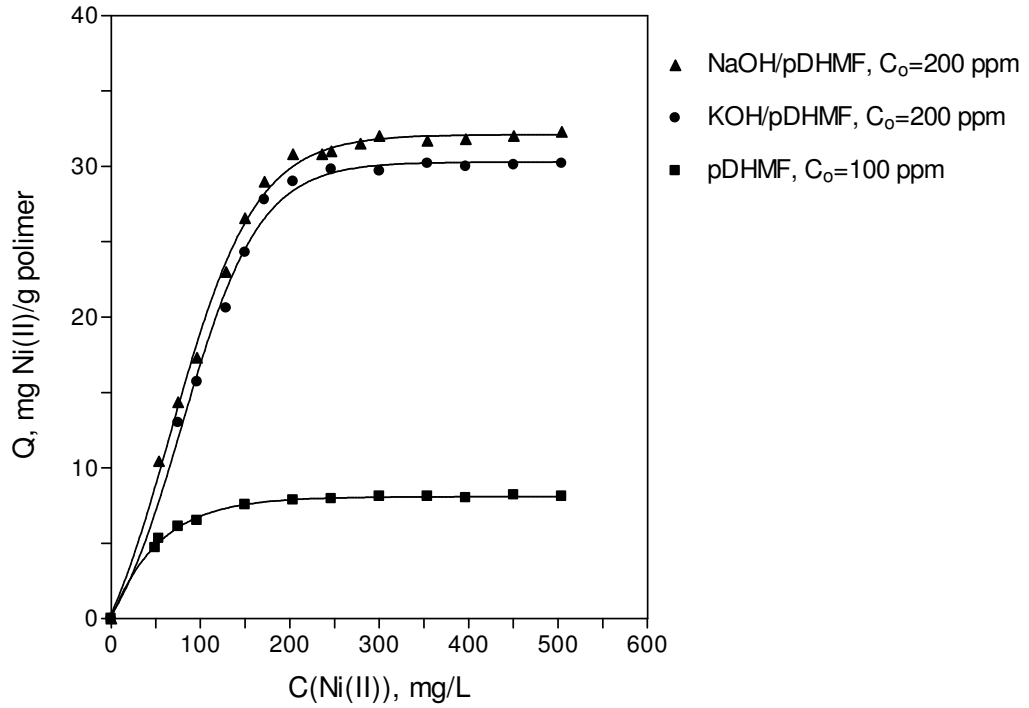
Modifikasyon sıcaklığı=25 °C, pH=6.5 (tampon çözelti), T=25 °C

M. Bıyıköğlü⁽¹⁶⁾ yaptığı çalışmalarda pDHMF'nin asit grupları içerdiğini ve polimerin su ya da çözelti içerisinde pH'yı düşürdüğünü göstermiştir. NaOH ile modifiye edilmiş polimerin ise çözelti pH'sını değiştirmedeğini bulmuş ve bunun nedeni olarak da, yapıdaki karboksilik asit ve hidroksil gruplarının NaOH ile sırasıyla sodyum karboksilat ($\text{RCOO}^- + \text{Na}$) ve sodyum alkoksit ($\text{RO}^- + \text{Na}$) dönüşmesini göstermiştir. Bu bulgulara dayanarak, maksimum denge adsorpsiyonuna karboksilat ve alkoksit iyonlarına bağlı metal iyonunun etkisini belirlemek amacıyla pDHMF, NaOH'in yanı sıra KOH ile de oda sıcaklığında modifiye edilmiştir. Zamana karşı gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan elde edilen sonuçlar Şekil 3.4'te verilmiştir.

pDHMF'in NaOH ve KOH ile modifikasyonu maksimum denge adsorpsiyonunu artırırken dengeye ulaşma süresinde herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır. Modifiye reçinelerin 100 ppm Ni(II) derişimli çözeltideki Ni(II) iyonlarının tamamını adsorplamaları, pDHMF'in modifikasyonlarla adsorpsiyon kapasitesinin artmış olduğunu işaret etmiştir. Bu nedenle, normal koşullarda 100 ppm Ni(II) çözeltisi ile çalışılan adsorpsiyonlar modifiye reçinelerle Ni(II) derişimi 200 ppm olan çözellilerle gerçekleştirilmiştir. NaOH ile modifiye edilmiş reçinelerle, KOH ile modifiye edilmişlere göre biraz daha yüksek değerler elde edilmiş olmasına rağmen denge adsorpsiyonuna belirgin farklı bir etkileri görülmemiştir. pDHMF için 60 dakika sonunda yaklaşık 6.5 mg Ni(II)/g polimer olan denge adsorpsiyonu KOH/pDHMF için 24.5 mg Ni(II)/g polimer değerine ve NaOH/pDHMF için 26.5 mg Ni(II)/g polimer değerine çıkmıştır. KOH ve NaOH

modifikasyonlarıyla Ni(II) adsorpsiyonunda yaklaşık 4 kat bir artış sağlanırken NaOH modifikasyonu Cu(II) adsorpsiyonunu 2.5 kez artırmıştı⁽¹⁶⁾.

NaOH ve KOH modifikasyonunun pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesini etkisi farklı derişimli Ni(II) çözeltileriyle gerçekleştirilen adsorpsiyonlarla çalışılmıştır. pDHMF için maksimum adsorpsiyon, 60 dakika sonunda 250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 8.0 mg Ni(II)/g polimer olarak elde edilmiştir. Süreye karşı çalışılan maksimum denge adsorpsiyon çalışmalarına uygun olacak şekilde modifiye polimerlerin adsorpsiyon kapasitelerinde beklenen artış gözlenmiştir.



Şekil 3.5 Modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

$V_{(5.0 \text{ M NaOH}, 5.0 \text{ M KOH})} = 150 \text{ ml}$, Modifikasyon süresi=5 saat,

Modifikasyon sıcaklığı=25°C, pH=6.5 (tampon çözelti), T=25°C

Modifiye polimerlerin adsorpsiyon kapasitelerinde de bağlanan katyon farklılığından olabileceği söylenebilecek farklı bir davranış gözlenmezken NaOH/pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesi KOH/pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinden çok az daha yüksek olarak elde edilmiştir (Şekil 3.5). Maksimum denge adsorpsiyonları NaOH/pDHMF için 250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde yaklaşık 31.0 mg Ni(II)/g polimer ve KOH/pDHMF için yaklaşık 30.0 mg Ni(II)/g polimer olarak elde edilmiştir. NaOH modifikasyonu Cu(II) iyonlarının pDHMF üzerine adsorpsiyonunu yaklaşık 2 kez artırırken Ni(II) iyonu adsorpsiyonunu 4 kez artırmıştır.

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Ni(II) iyonunun pDHMF, NaOH/pDHMF ve KOH/pDHMF üzerine adsorpsiyonunun zamanla değişimi Şekil 3.2 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. pDHMF'in yapısında bulunan ve paylaşılmamış elektron içeren –O–H ve C=O gibi gruplar Ni(II) iyonları ile bağ oluşturarak Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunu sağlamaktadır. NaOH/pDHMF'in ve KOH/pDHMF'in adsorpsiyon kapasiteleri pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinden daha fazladır. pDHMF'in NaOH ve KOH ile modifikasyonu, bazıları polimerin yapısında da bulunan ve paylaşılmamış elektron içeren –OH, –O⁺Na, –O⁺K, C=O, –C(O)–OH, –C(O)–O⁺Na, –C(O)–O⁺K, C–O–C ve –O–C(O)– gibi oksijen içeren grupların miktarlarının artmasını ya da oluşmasını sağlamaktadır. Bu nedenle NaOH ve KOH modifikasyonu pDHMF'in Ni(II) iyonu adsorplayabilme kapasitesini artırmaktadır.

Bir adsorpsiyon prosesinde 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 3.2 ile verilir^(73,74).

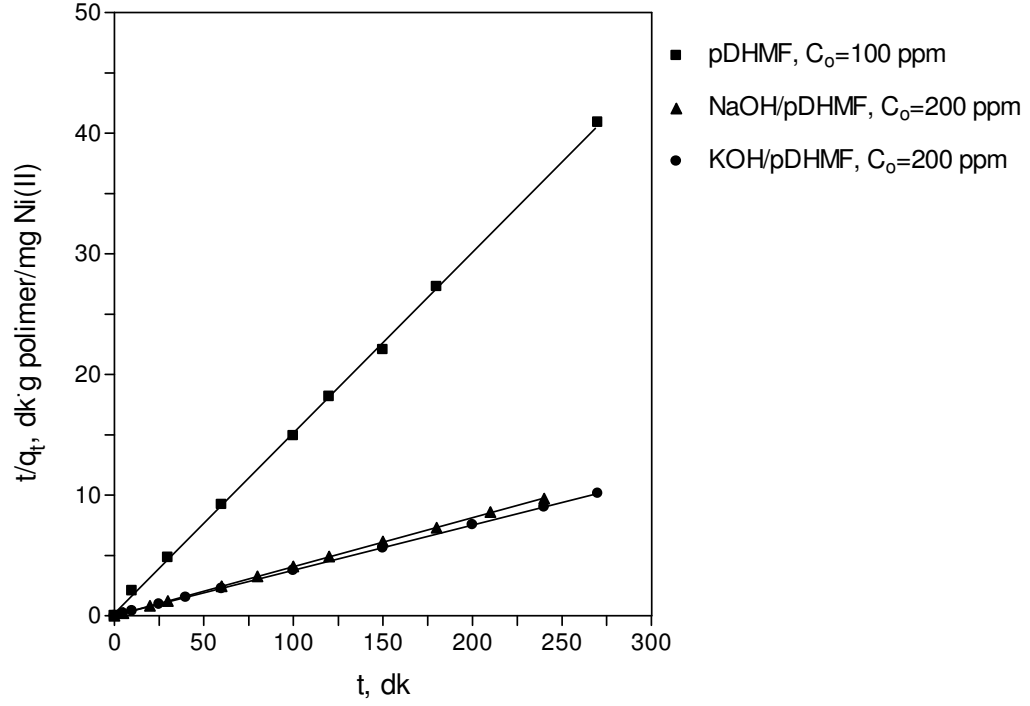
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad 3.2$$

q_e ve q_t , dengede ve t anında reçine üzerine adsorplanmış Ni(II) miktarı, mg Ni(II)/g polimer, ve k_1 , birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti, dk^{-1} . Eşitlik 3.2'ye göre $\log(q_e - q_t)$ zamana karşı çizilmiş ve elde edilen eğrilerin lineer eşitliklerinden hız sabiti k_1 ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon verilerinin birinci dereceden bir kinetiğe kesinlikle uymadığını göstermiştir.

İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği eşitlik 3.3'te verildiği şekilde ifade edilebilir^(68,70-72).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad 3.3$$

k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir, $g \cdot mg^{-1} \cdot dk^{-1}$. Zamana karşı oluşturulan t/q_t eğrilerinden hız parametreleri elde edilmiş ve ikinci dereceden kinetik modelin deneysel veriye uyduğu görülmüştür (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Ni(II) adsorpsiyonunun $t/q_t - t$ eğrileri

Elde edilen lineer eğrilerden hesaplanan, pDHMF, NaOH/pDHMF ve KOH/pDHMF üzerine Ni(II) iyonlarının ikinci dereceden adsorpsiyonunun kinetik parametreleri ise Çizelge 3.1'de verilmiştir. Elde edilen verilerin İkinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyması, adsorpsiyonda hız belirleme basamağının kütle transferi yerine kimyasal adsorpsiyonun olabileceğini göstermiştir^(73,74). Bu durumda, metal katyonu ve adsorban arasındaki elektron paylaşımında değerlik yapılarına bağlı kuvvetlerin kullanılabileceği söylenebilir.

Çizelge 3.1. Ni(II) adsorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik parametreleri

Polimer	$k_2, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$	R^2
pDHMF	0.11647	0.9995
NaOH/pDHMF	0.05842	0.9999
KOH/pDHMF	0.08638	0.9999

3.6. Adsorpsiyon Isısı

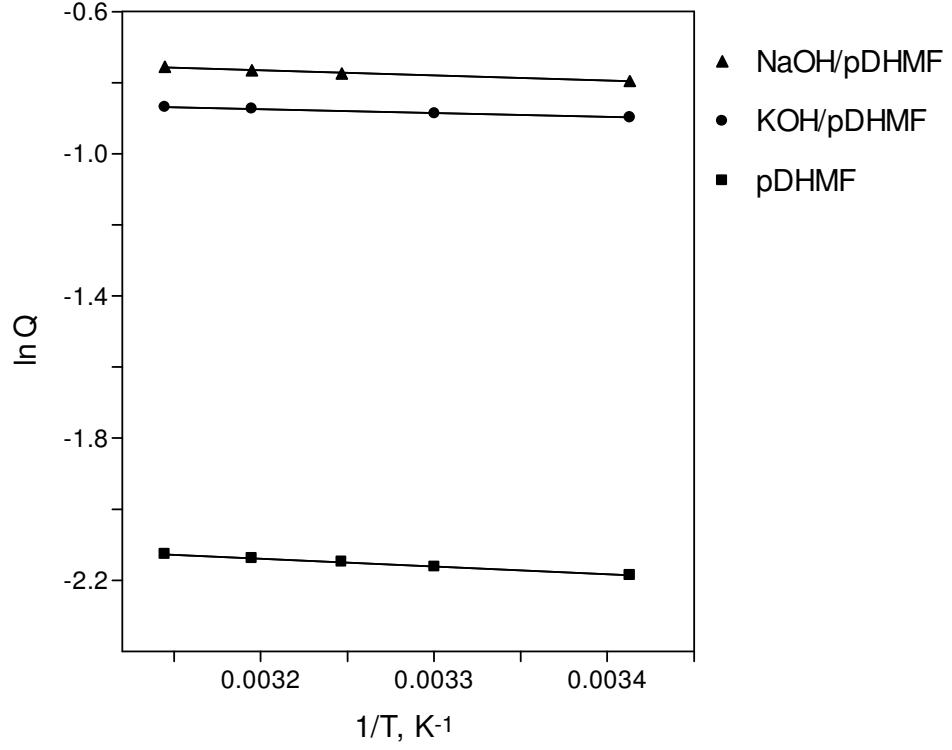
Adsorpsiyon ısılarını belirlemek amacıyla pDHMF, NaOH/pDHMF ve KOH/pDHMF ile farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlardan, adsorpsiyonun sıcaklık değişiminden etkilendiği ve adsorpsiyonun hazırlanan bütün reçineler için, sıcaklık artışıyla az da olsa arttığını göstermiştir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Ni(II) adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

	pDHMF	NaOH/ pDHMF	KOH/pDHMF
T, °C	Q, mmol/g polimer	Q, mmol/g polimer	Q, mmol/g polimer
20	0.11586	0.45153	0.40758
30	0.13461	-	0.41200
35	0.14483	0.46116	-
40	0.15432	0.46561	0.41745
45	0.16357	0.46973	0.41947

Clasius-Clapeyron (eşitlik 3.4) eşitliğine göre oluşturulan lineer $\ln Q-T^{-1}$ eğrilerinin (Şekil 3.7) eğimlerinden hesaplanan adsorpsiyon ısıları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Sıcaklıkla artan adsorpsiyon miktarlarına uygun olacak şekilde pozitif adsorpsiyon ısıları elde edilmiştir.

$$\frac{d \ln Q}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{R} \quad 3.4$$



Şekil 3.7. Ni(II) adsorpsiyonunun $\ln Q - T^{-1}$ eğrileri

Çizelge 3.3. Adsorpsiyon ısıları

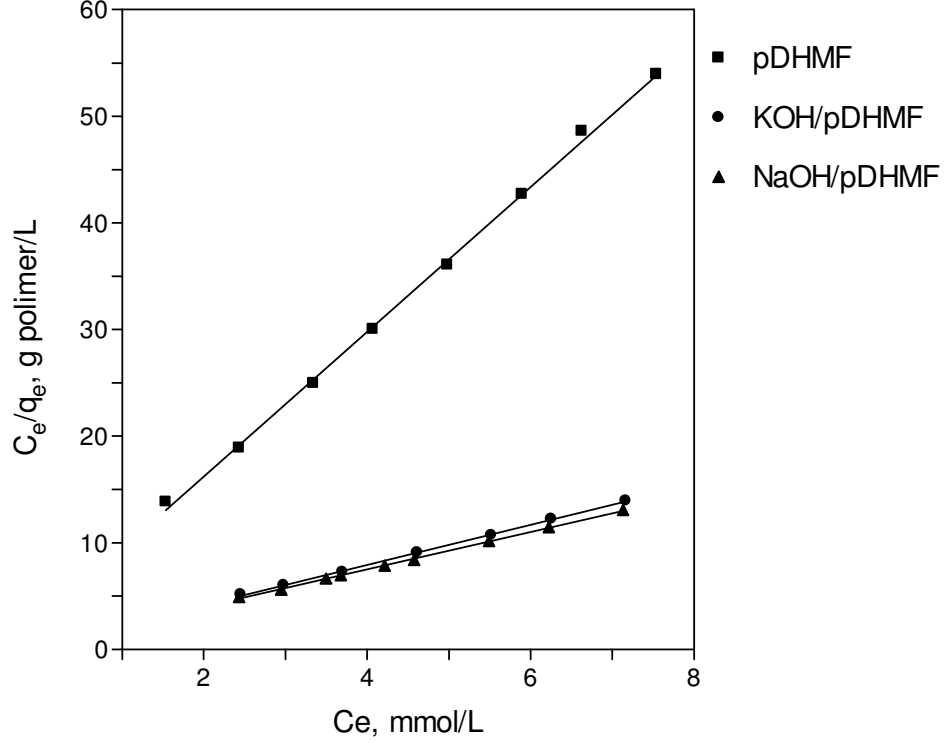
Polimer	Adsorpsiyon Isısı, kJ mol^{-1}	R^2
pDHMF	1.84	0.9977
NaOH/pDHMF	1.21	0.9912
KOH/pDHMF	0.91	0.9967

Ni(II) iyonlarının pDHMF üzerine adsorpsiyonunun pozitif adsorpsiyon ısıları, fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği Cu(II) adsorpsiyonundan farklı olarak, Ni(II) iyonlarının pDHMF üzerine kimyasal adsorpsiyon ile bağlandığını işaret etmektedir. Ancak, düşük adsorpsiyon ısıları pDHMF üzerine Cu(II) ve Ni(II) iyonları bağlanmasında hem kimyasal hem de fiziksel bağlanmaların aynı anda gerçekleştiğini düşündürmektedir.

3.7. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi, Ni(II) iyonlarının pDHMF, NaOH/pDHMF ve KOH/pDHMF'in üzerine adsorplanmasından elde edilen verilere uygulanmıştır. Deneysel verilerin yüksek korelasyonlarla Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Bir adsorbanın adsorplama yeteneği K_b ve K_s olarak tanımlanan iki parametre ile tanımlanır. Bunlardan K_b , metal iyonu ile fonksiyonel grup arasında oluşan etkileşimin kuvvetiyle ilgili olup, denge bağlanma sabiti olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3.8. Langmuir izotermi

K_s ise, fonksiyonel grubun iyonu yaklaşabilme ve bağlanabilme yeteneğinin bir ölçüsü olan doygunluk sabitidir. K_b ve K_s sabitleri eşitlik 3.5'te verilen lineer Langmuir eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_b K_s} + \frac{C_e}{K_s} \quad 3.5$$

C_e ve q_e sırasıyla, çözültide kalan Ni(II) iyonu miktarı ve dengede adsorban tarafından adsorplanan Ni(II) miktarıdır. Şekil 3.5'de verilen deneysel veriler C_e 'ye karşı C_e/q_e eğrilerinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Elde edilen lineer

eğriler pDHMF, NaOH/pDHMF ve KOH/pDHMF'in adsorpsiyon özelliklerinin Langmuir izotermine uyduğunu göstermiştir (Şekil 3.8). Elde edilen eğrilerin eğim ve kesişim noktalarından hesaplanan K_b ve K_s değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Sonuçlar, pDHMF'in NaOH ve KOH ile modifiye edilmesiyle doygunluk ve denge bağlanma sabitinin arttığını göstermiştir.

Çizelge 3.4. Adsorpsiyon parametreleri

Polimer	K_s , mmol/g	K_b , mmol/L	R^2
pDHMF	0.14658	2.6367	0.9987
NaOH/pDHMF	0.56904	3.5037	0,9991
KOH/pDHMF	0.53225	4.1950	0,9994

4. SONUÇ

Bu çalışmada, poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan) diokzan içerisinde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furanın SnCl₄ ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan reçinenin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için pDHMF, NaOH ve KOH ile modifiye edilmiştir. Elde edilen araştırma bulguları sonucunda şu sonuçlara varılmıştır;

- Ni(II) iyonlarının pDHMF üzerine adsorpsiyonu ortam pH'ına bağlıdır. Maksimum adsorpsiyonu pH=6.5-7.0 aralığında gerçekleşmiştir. Ancak çözeltilerin hafif asidik olması tercih edilmiş ve çalışma pH'ı olarak 6.5 seçilmiştir.
- Ni(II) derişimi 100 ppm olan ve pH'ları 6.5'a tamponlanmış çözeltilerle farklı sürelerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlar, maksimum denge adsorpsiyonuna 60 dakika ulaşıldığını ve 60 dakika sonunda adsorplanan Ni(II) miktarının 6.5 mg Ni(II)/g polimer olduğunu göstermiştir.
- Farklı derişimli Ni(II) çözeltileriyle belirlenen pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonları, adsorpsiyon kapasitesinin Ni(II) derişimi ile arttığını göstermiş ve maksimum adsorpsiyon, 250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde, 60 dakika sonunda 8.0 mg Ni(II)/g pDHMF olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuç, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 170 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 6.0 mg Cu(II)/g pDHMF olarak gerçekleşen Cu(II) adsorpsiyonu ile büyük farklılık göstermemektedir.

- pDHMF'in NaOH ve KOH ile modifikasyonu maksimum denge adsorpsiyonunu artırırken dengeye ulaşma süresinde herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır.
- pDHMF için 60 dakika sonunda yaklaşık 6.5 mg Ni(II)/g polimer olan denge adsorpsiyonu KOH/pDHMF için 24.5 mg Ni(II)/g polimer ve NaOH/pDHMF için 26.5 mg Ni(II)/g polimer değerine çıkmıştır.
- Maksimum denge adsorpsiyonları 250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde NaOH/pDHMF için yaklaşık 31.0 mg Ni(II)/g polimer ve KOH/pDHMF için yaklaşık 30.0 mg Ni(II)/g polimer olarak elde edilmiştir.
- Baz ile yapılan modifikasyonlar Cu(II) adsorpsiyonunu 2.5 kez artırırken Ni(II) adsorpsiyonunda yaklaşık 4 kat bir artış gözlenmiştir.
- NaOH ve KOH modifikasyonlarının sağladığı artışlar, daha önce ileriye sürülen yapıdaki karboksilik asit ve hidroksil gruplarının baz ile karboksilat ($\text{RCOO}^- + \text{M}$) ve sodyum alkoksit ($\text{RO}^- + \text{M}$) tuzuna dönüştüğünü desteklemektedir.
- NaOH/pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesi KOH/pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinden çok az daha yüksek elde edilmiş olmasına rağmen, modifiye polimerlerin adsorpsiyon kapasitelerinde bağlanan katyon farklılığından olabileceği söylenebilecek bir davranış gözlenmemiştir.
- Adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden bir adsorpsiyon kinetiğine uymaktadır.

- Adsorpsiyonlar için Freundlich ve Langmuir izotermi sınımları ve adsorpsiyonun yüksek doğrulukla Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur.
- pDHMF, NaOH/pDHMF ve KOH/pDHMF üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun aksine pozitif adsorpsiyon ısıları elde edilmiştir. Değerler düşük olmasına rağmen, adsorpsiyonun endotermik bir işlem olduğunu ve Ni(II) adsorpsiyonunda kimyasal bağlanmanın öne çıktığını göstermiştir.

Literatürde farklı yapıdaki polimerlerle Ni(II) adsorpsiyonunun çalışıldığı bildirilmiştir. pDHMF, NaOH/pDHMF ve KOH/pDHMF ile gerçekleştirilen çalışmalarda pDHMF'in 8 mg Ni(II)/g polimer olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitesi bazı modifikasyonları ile 30 mg Ni(II)/g polimer değerine kadar çıkmıştır. Bu değer, aljinat ya da çok fazla şelat oluşturabilecek gruplara sahip fiber adsorbanların adsorpsiyon değerlerine göre yeterince yüksek olmasa da, Çizelge 4.1'de verilen çeşitli polimerik adsorbanlarla karşılaştırıldığında, reçinenin metal iyonu adsorpsiyon özelliklerinin araştırılıp geliştirilmeye değer niteliklerde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Reçine	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg Ni(II)/g reçine	Kaynak
Cibracon Blue F3GA ile modifiye edilmiş içi boş poliamid fiber	332	75
Sodyumaljinat/akrilamid	200-250	50
Ditiokarboksillenmiş makro gözenekli klorometillenmiş polistiren tanecikleri	120	76
Poli(N-vinilformamid/akrilonitril) hidrolizati, Fiber	108.1	45
Poli(akriloamidino etilenamin)	99	51
Amonyum persülfat ile oksitlenmiş ditiokarboksillenmiş makro gözenekli klorometillenmiş polistiren tanecikleri	88	76
Calix [4] aren bazlı polisilokzan	40.6	77
pDHMF/NaOH	31.0	*
pDHMF/KOH	30.0	*
Silka-poliamid kompozit	29.9	78
Poli(N-vinilformamid/akrilonitril) hidrolizati, Reçine	21.5	8
Akrilonitril grupları Amidokzimleştirilmiş, akrilonitril aşılınmış polipropilen	13.0	79
Reaktif 120 bağlanmış poly(2-hidroksietil metakrilat-etilen dimetakrilat), [poly(HEMA-EDMA)]	9.9	8
Anaerobik granüler çamur	9.4	80
pDHMF	8.0	*

* Bu çalışma

KAYNAKLAR

1. C. Kantıpuly, S. Katragadda, A. Chow, H. D. Gesser, *Talanta*, **37**, 491(1990).
2. B. E. Reed, S. K. Nonavinakere, *Sep. Sci. and Tech.*, **27**, 1985(1992).
3. B. E. Reed and M. R. Matsumoto, *Sep. Sci. and Tech.*, **28**, 2179(1993).
4. A. Seco, P. Marzal, C. Gabaldon, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **68**, 23(1997).
5. S. A. Wasay, S. Barrington and S. Tokunaga, *Water Air and Soil Pollut.*, **116**, 449(1999).
6. Z. Aksu, T. Kutsal, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **52**, 109(1991).
7. H. J. Schenk, L. Astheimer, E. G. Witte and K. Schwochau, *Sep. Sci. Tech.*, **17**, 1293(1982).
8. S. Akgöl, E. Kuşvuran, A. Kara, S. Şenel, A. Denizli, *Jour. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 5056(2006).
9. R. Kestioğlu, *Aerobik Aktif Çamur Proseslerinde Krom ve Nikel Toksisitesinin İncelenmesi, Çevre 86 Sempozyumu, İzmir, 1986.*
10. Jr. W. W. Eckenfelder, *Ind. Water Pollut. Controll.*, Mc Graw-Hill, New York, USA, 1989.
11. S. D. Alexandratos, *Sep. Purif. Methods*, **17**, 67(1988).
12. A. Denizli, B. Salih, *Çevre Sularında Ağır Metal Kirliliği, Standart Ekonomik ve Teknik Dergisi, Çevre Özel Sayısı*, 5(1995).
13. V. Viliet, B. M. Weber and W. J. Weber, Jr., *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, **53**, 1585(1981).

14. L. Frank, Slejko, Adsorption Technology, A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application, Marcel Dekker, Inc., NY, 1985.
15. J. E. McKee, W. W. Harold, "Water Quality Criteria" The Resources Agency of California State Resources Centre Board, California, 166, 1978.
16. M. Bıyıkoğlu., "Cu(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan) Üzerine Adsorpsiyonu", Kırıkkale Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale, 2005.
17. M. Bıyıkoğlu, G. Akın Öktem, H. N. Testereci, Z. Öktem, Cu(II) İyonlarının Poli(2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu. XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, 2006.
18. G. Bereket, A. Z. Aroğuz, M. Z. Özel, J. Coll and Interface Sci., **187**, 338(1997).
19. T. C. Voice and W. J. Weber, Jr., Water Research, **17**, 1433(1983).
20. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1361(1918).
21. S. Brunauer, P. H. , Emmet and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309(1938).
22. J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad., **3**, 108(1876).
23. J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad., **3**, 343(1878).
24. W. J. Weber, Jr., Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, NY, 1972.
25. Y. Ito and T. Saegusa, J. Macromol. Sci. Chem., **A13**, 503(1979).
26. J. R. Kaczuinsky, J. S. Fritz, Jr., D. D. Walker and H. Ebra, Radional. Nucl. Chem., **91**, 349(1985).
27. N. Kabay and H. Egawa, Sep. Sci. Technol., **28**, 1985(1993).

28. B. Salih, A. Denizli, B. Engin, A. Tuncel and E. Pişkin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 871(1996).
29. P. Mauros, A. I. Zouboulis, N. K. Lazaridis, *Environ. Technol.*, **1**, 83(1993).
30. O. J. Hao and C. P. Huang, *Environ. Enger.*, **112**(6), 1054(1980).
31. I. Villaescusa, M. Martinez, N. Miralles, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **75**, 812(2000).
32. R. İleri, F. Mavituna, In: *1st. International Symposium on Environ. Pollut.*, İzmir, Türkiye, **1**, 74(1991).
33. S. E. Shumate, G. W. Standberg, J. R. Parrott, *Biotechnol. and Bioengineer.*, **30**(2), 169(1995).
34. N. Kuyucak, B. Volesky, *Biotechnol. and Bioengineer.*, **33**, 823(1989).
35. H. Güler, N. Şahiner, G. A. Ayçık, O. Güven, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 2475(1997).
36. T. Hirotsu, S. Kotoh, K. Sugasaka, *J. Polym. Sci. A, Poly. Chem.*, **24**, 1953(1986).
37. T. Hirotsu, S. Kotoh, K. Sugasaka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1970(1987).
38. S. Morooka, K. Kuskabe, T. Kago, *J. Chem. Eng. Jap.*, **23**, 18(1990).
39. R. T. Peltonen, K. B. Ekman and J. H. Namsan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 235(1994).
40. F. Vernon and T. Shah, *Reactive Polym.*, **1**, 301(1983).
41. V. S. Soldatov, *Stud. Environ. Sci.*, **23**, 353(1984).
42. V. S. Soldatov, A. A. Shunkevich and G. I. Sergeev, *Reactive Polym.*, **7**, 159(1988).

43. W. P. Lin, R. W. Fu, Y. Lu and H. M. Zeng, *Reactive Polym.*, **22**, 1(1994).
44. Y. Lu, C. Wu, W. P. Lin, L. Y. Tang and H. M. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1461(1994).
45. H. Lin, M. Kimura, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Ueno, Y. Mori, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1378(2002).
46. N. Pekel, N. Şahiner, O. Güven, *Radiation Physics and Chemistry*, **59**, 485(2000).
47. B. Salih, A. Denizli, B. Engin, A. Tuncel and E. Pişkin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 871(1996).
48. B. L. Rivas, B. Quilodran, E. Quiroz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2614(2003).
49. T. Godjevargova, A. Simeonova, A. Dimav, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 3036(2002).
50. D. Şolpan, M. Torun, *J. Macromol. Sci., PART A, Pure and Appl. Chem.*, **42**, 1435(2005).
51. D. H. Shin, Y. G. Ko, U. S. Choi and W. N. Kim, *Polym. Adv Technol.*, **15**, 459(2004).
52. A. Gandini, *Adv. Polym. Sci.*, **25**, 47(1977).
53. *Plastics, Mortars, Sealants and Caulking Compounds*. R. B. Seymour, ed., ACS Symposium, Series 113, American Chemical Society, Washington, D.C., 1979.
54. M. Inoue, M. Norimoto, Heat treatment and steam treatment of wood. *Wood Industry* **49**, 588(1991).

55. R. M. Rowell, S. Lange and M. Davis, Steam stabilization of aspen fiberboards. Proceedings of Fifth Pacific Rim Bio-Based Composite Symposium, P. D. Evans, ed., Canberra, Australia, 425, 2000.
56. O. Theander, D. A. Nelson, Carbohydr. Chem. Biochem., **46**, 273(1988).
57. W. J. McKillip, E. Sherman, Encyclopedia of Chemical Technology, 499, 1981.
58. M. Armour, A. G. Davies, J. Upadhyay and A. Wassermann, J. Polym. Sci., A1, **5**, 1527(1967).
59. K. K. Konazowa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. H. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak, Synth. Met., **1**, 329(1980).
60. G. Tourillan, F. Garnier, J. Electrochem. Soc., **135**, 173(1982).
61. M. Kobayashi, J. Chen, T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, F. Wudl, Phys. Rev., **B30**, 702(1984).
62. S. Glenis, D. S. Ginley, A. J. Frank, J. Appl. Phys., **62**(1), 190(1987).
63. E. T. Kang, K. G. Neoh, Eur. Polym. J., **23**, 719(1987).
64. S. Glenis, M. Benz, E. Leboft, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf and M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc., **115**, 12519(1993).
65. G. J. Schmitt, C. Schuerch, J. Polym. Sci., **49**, 287(1961).
66. Y. Ogawa, M. Sawamoto, T. Higashimura, Polym. J., **16**, 415(1984).
67. F. Sanda and M. Matsumoto, Macromolecules, **28**, 6911(1995).
68. P. Dreyfuss, Am. Chem. Soc. Symp. Series, **212**, 115(1983).
69. P. Dreyfuss and M. P. Dreyfuss, Adv. Polym. Sci., **4**, 528(1967).
70. G. Pruckmayr and T. K. Wu, Macromolecules, **11**, 265(1978).
71. British Patent, 1,006,316, Goodyear Tyre and Rubber Company, 1965.

72. H. Çiftçi, H. N Testereci "Ring opening polymerization of 2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran by electrochemical initiation" Polymer Bulletin, **52**, 33(2004).
73. Y. Ogawa, M. Sawamoto, T. Higashimura, J. Polym., **16**, 415(1984).
74. F. Sanda and M. Matsumoto, Macromolecules, **28**, 6911(1995).
75. R. Say, S. Şenel, A. Denizli, J. Appl. Polym. Sci., **83**, 3089(2002).
76. Y. Y. Chen, Z. M. Gu ve X. M. Ren, J. Macromol. Sci., -Chem., **A24**, 319 (1987).
77. M. Tabakcı, M. Ersöz ve M. Yılmaz, J. Macromol. Sci., Part A, Pure Appl. Chem., **43**, 57(2006).
78. S. T. Beatty, R. J. Fischer and E. Rosenberg, Sep. Sci. and Technol., **34**, 2723(1999).
79. V. Kumar, Y. K. Bhardwaj, K. A. Dubet, C. V. Chaudhari, N. K. Goel, J. Biswal and S. Sabharwal, Sep. Sci. and Technol, **41**, 3123(2006).
80. E. D. Hullebusch, M. H. Zandvoort and P. N. Lens, J. Chem. Techol. Biotech., **79**, 1219(2004).