

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

4-VİNİL PİRİDİN AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERİNİN
SULU ÇÖZELTİLERİNDEN KURŞUN(II), NİKEL(II) VE KOBALT(II)
İYONLARI İLE BRİLLANT MAVİSİ BOYASINI ADSORBLAMA
KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

YASEMİN AŞKIN

EYLÜL 2007

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü' nün onayı

Tarih

25.09.2007

Doç. Dr. Gülay Bayramoğlu

Müdür V.

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. Mustafa Yiğitoğlu

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

.....

Yrd. Doç. Dr. Haydar ALTINOK

.....

Yrd. Doç. Dr. Mustafa TOMBUL

.....

ÖZET

4-VİNİL PİRİDİN AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERİNİN
SULU ÇÖZELTİLERİNDEN KURŞUN(II), NİKEL(II) VE KOBALT(II)
İYONLARI İLE BRİLLANT MAVİSİ BOYASINI ADSORBLAMA
KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

AŞKIN, Yasemin

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa Yiğitoğlu

Eylül 2007, 43 sayfa

Bu çalışmada 4- Vinil Piridin monomeri aşıl原因mış PET liflerin Pb(II), Ni(II), Co(II) iyonları ile Brillant Mavisi boyasını adsorplama kapasitesinin incelenmesi amaçlandı.

Poli (Etilen Tereftalat) (PET) lifler Benzoil Peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanılarak 4- Vinil piridin monomeri ile aşılandı. Çalışmalar kesikli yöntemle yürütüldü.

Adsorbsiyona zamanın, çözeltilerin pH'larının, boya konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının ve aşırı yüzdesinin etkileri araştırıldı. Brillant Mavisi adsorbsiyonunun dengeye ulaşması için 30 dakikanın yeterli olduğu bulundu. Brillant Mavisi adsorbsiyon izoterminin Freundlich izoterm tipine uyduğu görüldü. Adsorbsiyon ısı 10,34 kJ/mol olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, 4-Vinil Piridin, Poli(Etilen Tereftalat) (PET), Kurşun(II), Nikel(II), Kobalt(II), Brillant Mavisi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ADSORPTION CAPACITY OF 4-VINYL PYRIDINE
GRAFTED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBERS TOWARD
LEAD(II), NICKEL(II) AND COBALT(II) IONS AND BRILLANT BLUE FROM
AQUEOUS SOLUTIONS

AŞKIN, Yasemin

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa Yiğitoğlu

September 2007, 43 pages

In this study, investigation of adsorption capacity of 4-vinyl pyridine grafted poly(ethylene terephthalate) fiber toward lead (II), Nickel (II), Cobalt (II) ions and Brilliant Blue from aqueous solutions has been aimed.

Poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers were grafted with 4- vinyl pyridine using Benzoyl Peroxide (Bz_2O_2) as initiator. A batch equilibration technique was used in the research.

The Influence of treatment time, pH of solution, dye concentration, reaction temperature and percent graft yield on adsorbed amount were

investigated. 30 min. of adsorption time was found sufficient to reach adsorption equilibrium for Brilliant Blue. It was found that the adsorption isotherm of Brilliant Blue fitted to Freundlich type isotherm. The heat of adsorption was calculated as 10,34 kJ/mol.

Keywords: Adsorption, 4- Vinyl Pyridine, Poly(Ethylene Terephthalate) (PET), Lead(II), Nickel(II), Cobalt(II), Brilliant Blue.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımnda ilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mustafa Yiğitoğlu' na,

Laboratuar çalıőmalarımnda sabırla bilgi ve tecrübelerini benimle paylaőan Hocam Metin Arslan' a,

Kırıkkale Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bana yardımcı olmak için aylarca evlerinden uzak kalan canlarım anne ve babama, en büyük desteğim, moral kaynağım sevgili eőime de teşekkürü borç bilirim.

Hayatıma Güneş Gibi Doğan

Canım Oğlum Onur' uma...

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İTHAF.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1.Polimerler.....	2
1.1.1 Polimerleşme Reaksiyonları.....	3
1.1.1.1 Katılma Polimerizasyonu.....	3
1.1.1.1.1 Başlama Basamağı.....	4
1.1.1.1.2 Büyüme Basamağı.....	5
1.1.1.1.3 Sonlanma Basamağı.....	6
1.1.1.2 Aşı Kopolimerizasyon.....	7
1.1.1.2.1 Aşı Kopolimerizasyon Yöntemleri.....	8
1.2 Poliester Lifler.....	8
1.2.1. PET' in Özellikleri.....	10
1.3 Adsorpsiyon.....	10
1.3.1 Adsorpsiyon Denklemleri.....	13
1.3.1.1 Langmuir izotermi.....	14
1.3.1.2 Freundlich İzotermi.....	15

1.4 Brillant Mavisi.....	15
Çalışmanın Amacı.....	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
2.1. Deneylerde Kullanılan Cihaz Ve Düzenekler.....	18
2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
2.3. Deneysel Yöntem.....	20
2.3.1. PET Liflerin Şişirilmesi.....	20
2.3.2. PET Liflere 4- Vinil Piridin Aşılması.....	20
2.3.3. Toksik Metal İyonlarının Adsorpsiyonu.....	22
2.3.4. Brillant Mavisi Adsorpsiyonu.....	21
2.3.5. Brillant Mavisi Desorpsiyonu.....	22
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	22
3.1 PET Lif Üzerine 4-VP Aşılması.....	23
3.2 Toksik Metal İyonlarının Adsorpsiyonu.....	23
3.3 Brillant Mavisi Adsorpsiyonu.....	24
3.3.1 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna pH' ın Etkisi.....	25
3.3.2 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi.....	27
3.3.3 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Aşılama Yüzdesinin Etkisi.....	31
3.3.4 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	32
3.3.5 Brillant Mavisi Adsorpsiyon İzotermi.....	33
3.3.6 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	35
3.3.7 Brillant Mavisi Desorpsiyonu.....	37

4. SONUÇLAR	38
KAYNAKLAR	39
EK 1	42
EK 2	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1 Brillant Mavisinin Kimyasal Yapısı.....	16
3.1.a Orijinal PET Lifin SEM Fotoğrafı.....	23
3.1.b 4- VP Aşılansmış PET Lifin SEM Fotoğrafı.....	23
3.2 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna pH' ın Etkisi.....	26
3.3.a Brillant Mavisi Adsorpsiyonunun Olası Mekanizması.....	26
3.3.b Brillant Mavisi Adsorpsiyonunun Olası Mekanizması.....	27
3.4 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi.....	28
3.5 Brillant Mavisi Adsorpsiyonunun 1. Dereceden Hız Grafiği.....	29
3.6 Brillant Mavisi Adsorpsiyonunun 2. Dereceden Hız Grafiği.....	30
3.7 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Aşılama Yüzdesinin Etkisi.....	31
3.8 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	32
3.9 Brillant Mavisi Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.....	34
3.10 Brillant Mavisi Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.....	35
3.11 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	36
3.12 Brillant Mavisi Adsorpsiyonunun Adsorpsiyon Isısının Hesaplanması.....	36
3.13 Brillant Mavisi Desorpsiyonu.....	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

3.1 Çeşitli Adsorbanların Sulu Çözeltideki Pb(II), Ni(II) ve Co(II) İyonlarını Tutma Kapasiteleri.....	24
3.2 Brilliant Mavisi Adsorbsiyonunun Kinetik Değerleri.....	30
3.3 Langmuir ve Freundlich İzotermi Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.....	34

SİMGELER DİZİNİ

KISALTMALAR

BM	Brillant Mavisi
PET	Poli(etilentereftalat)
UV-GB	Ultra Viyole- Görünür Bölge
4-VP	4- Vinil Piridin

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun ve sanayileşmenin büyümesi ile çevresel kirlilik çok önemli bir problem haline gelmiştir. Su kirliliği, gelişmiş ve gelişmekte olan şehirlerin önemli problemlerinden biridir. Tekstil sanayinin atık suları, pestisitler, ağır metaller, pigmentler ve boyalar gibi kirleticiler maddelerin kompleks bir karışımıdır⁽¹⁾.

Yaklaşık olarak 10.000 farklı ticari boyar madde ve pigment mevcut olup, dünya çapında 7×10^5 ton/yıl üzerinde boyar madde ve pigment üretilmektedir. Bu boyar maddelerin yaklaşık %10-15'nin atık sulara bırakıldığı tahmin edilmektedir⁽²⁾.

Bu renkli atıklar, akarsu, göl ve denizlere özellikle de yüzey sularında yeraltı su sistemlerine karışarak içme sularını kirlitebilir. Temas edilmesi halinde ise deride tahriş, kanser, mutasyon ve bazı alerjik durumların meydana gelmesine neden olur⁽³⁾. Bu nedenle endüstriyel atıklardan bu tür boyar madde kirliliklerinin uzaklaştırılması oldukça önemlidir. Ağır metal iyonlarının atık sularda bulunması, hem uzun süre bozunmadan kalabilmeleri hem de bu sulardan besin zinciri yoluyla insana ve diğer canlılara geçerek birikmeleri nedeniyle oldukça sakıncalıdır. Konunun öneminden dolayı, son yıllarda yapılan araştırmalarda da önemli bir artış görülmektedir. Zehirli metallerin ve boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılmaları için günümüze dek çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması, karmaşık yapılarından ve ısı, ışık gibi etkenlere mukavemetlerinden dolayı zor bir süreçtir⁽⁴⁻⁶⁾. Son yıllarda nanofiltrasyon⁽⁷⁾,

membran ayrıştırması⁽⁸⁾, elektrokimyasal ayrıştırma⁽⁹⁾, ozon oksidasyonu⁽¹⁰⁾, biyolojik muamele^(11,12) gibi çeşitli fizikokimyasal renk giderme yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemler, gerek pahalı oluşları, gerekse spesifik kimyasallara ihtiyaç duyulması nedeni ile fazla tercih edilmezler. Adsorpsiyon, sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerden biridir. Sulu çözeltilerden boyar maddelerin adsorpsiyonu için aktif karbon^(13,14), testere talaşı⁽¹⁵⁾, biyomateryaller⁽¹⁶⁾, pamuk artığı⁽¹⁷⁾, polimerik materyal^(18,19), pirinç kabuğu^(20,21), yün⁽²²⁾, cam elyaf⁽²³⁾ gibi adsorban tipleri kullanılmıştır. Araştırmaların büyük bir bölümü, yeni ve daha etkin polimerik adsorbanlar sentezlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

1.1 Polimerler

Birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere monomer denir. Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllere ise polimer denir⁽²⁴⁾.

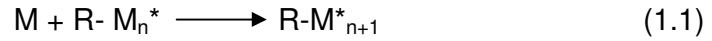
Polimeri meydana getiren ve içerdiği monomer sayısı farklı olan büyük birimlere makromolekül adı verilir. Makromoleküllerdeki zincir uzunlukları aynı değildir. Yani farklı sayılarda monomer ihtiva ederler. Bu nedenle, polimerin molekül ağırlığı, ortalama molekül ağırlığı olarak verilir. Ancak, polimerlerin çoğunun molekül ağırlığı, 5000 - 250.000 aralığındadır.

1.1.1 Polimerleşme Reaksiyonları

Carothers⁽²⁵⁾, polimerizasyon reaksiyonlarını iki gruba ayırmıştır: Katılma polimerizasyonu ve basamaklı (kondensasyon) polimerizasyon.

1.1.1.1 Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda zincir büyümesi, 1.1 reaksiyonunda görüldüğü gibi, monomerlerin aktif merkezlere hızla katılmasıyla gerçekleşir.



Burada;

M : Monomer

R : Polimer

M_n^* : Polimerin aktif merkezi

$R-M_{n+1}^*$: Monomer katılmış polimer

Monomer derişimi, reaksiyon esnasında yavaş yavaş azalır ve düşük reaksiyon verimlerinde yüksek molekül ağırlıklı polimerler mevcuttur. Ancak verim düşüktür. Polimer zinciri genellikle karbon atomlarının birbirine bağlanması ile oluşur.

Serbest Radikal Katılma Polimerleşmesi'nde reaksiyon, ortama katılan başlatıcılar yardımıyla yürütülür. Başlatıcı olarak potasyum persülfat, benzoil peroksit, azo-bis-izobütironitril gibi kimyasalların yanı sıra, ışık ve fotohassaslaştırıcılar da kullanılabilir.

Serbest radikal katılma polimerizasyonunun başlama, büyüme ve sonlanma olarak üç basamaktan oluştuğu ilk defa Flory⁽²⁶⁾ tarafından bulunmuştur.

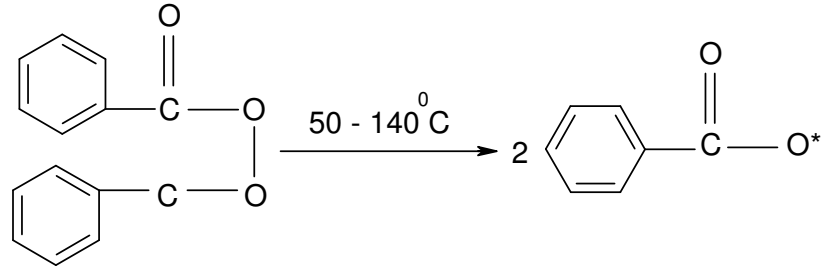
1.1.1.1.1 Başlama Basamağı

Monomer molekülleri, kimyasal başlatıcılarla veya ısı ışık gibi uyarılarla ya da fotohassaslaştırıcılarla aktive edilir ve 1.2 reaksiyonlarında gösterildiği gibi, aktif radikal merkezler oluşturulur.

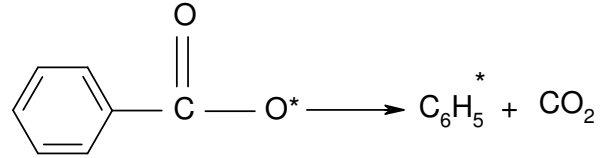


Burada I, başlatıcıyı, R* ise, radikali temsil etmektedir.

Benzoil peroksit, sıklıkla kullanılan başlatıcılardan biridir. 50-140 °C aralığında etkilidir. Benzoil peroksit ısı ile parçalanarak benzoil radikalini oluşturur (1.3). Bu radikal de kararsız olduğundan, fenil radikaline dönüşür(1.4)⁽²⁴⁾.



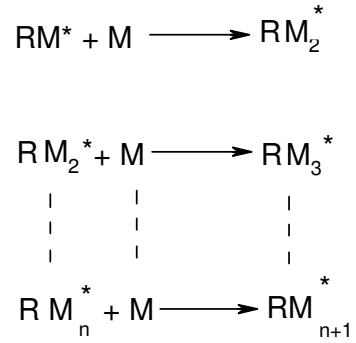
1.3



1.4

1.1.1.1.2 Büyüme Basamağı

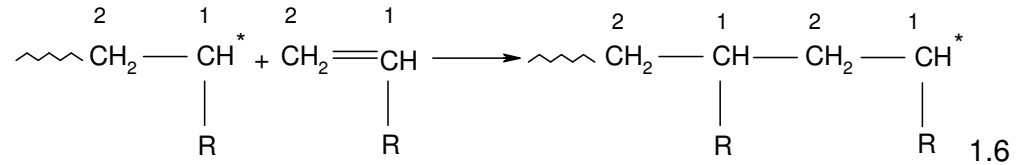
Başlama basamağındaki radikallere çok sayıda monomer molekülünün hızla katılmasıyla polimer zincirinin büyüdüğü basamaktır (1.5).



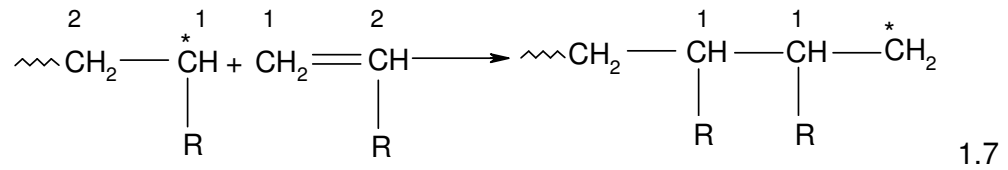
1.5

Vinil monomerleri, birbirlerine üç şekilde eklenebilir:

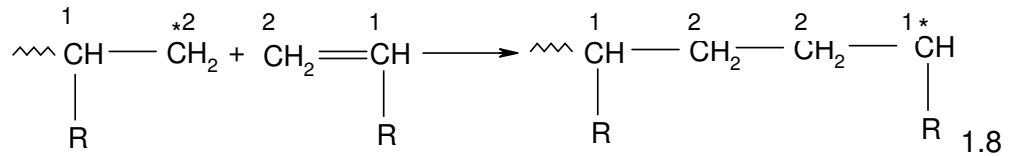
1- 1,2 Katılması (baş-kuyruk)



2- 1,1 Katılması (baş-baş)



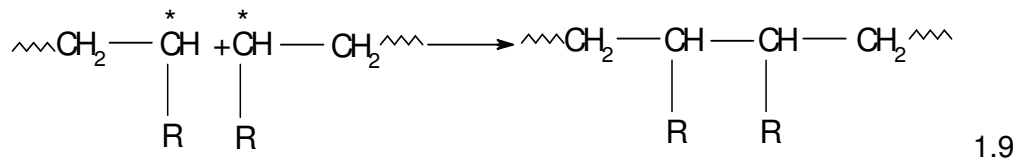
3- 2,2 Katılması (kuyruk-kuyruk)



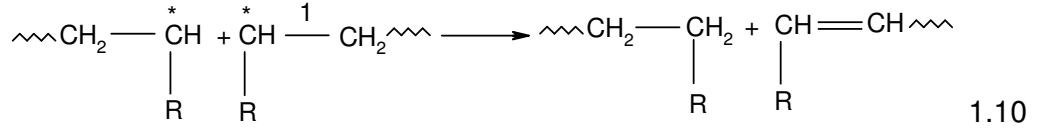
1.1.1.1.3 Sonlanma Basamağı

Polimerizasyon ortamında bulunan radikaller, 2 şekilde sonlanırlar:

1- Karşılıklı birleşme: İki makroradikal birleşir (1.9).



2- Ayrı Ayrı Sonlanma (disproportionation): Makroradikaller kendi başlarına sonlanırlar (1.10). Karşılıklı birleşmeye nazaran daha düşük molekül ağırlıklı polimerler oluşur.



Bu tarz reaksiyonlara zincir transfer reaksiyonu denir. Sıcaklık arttıkça 1 no' lu bağ zayıflayacağından, ayrı ayrı sonlanma verimi artar.

1.1.1.2 Aşı Kopolimerizasyon

Polimer zincirinin herhangi bir noktasında elde edilen bir aktif merkeze farklı bir monomer molekülünün katılması ile aşırı kopolimer elde edilir.

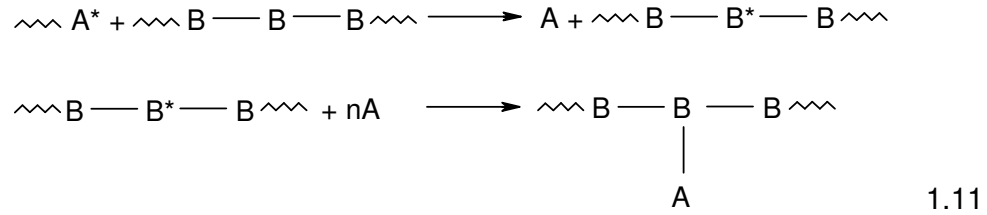
Ana zincirin homopolimer olması durumunda iki tip aşırı kopolimer elde edilebilir. Bunlardan birincisi, yan zincirin homopolimer olması durumunda elde edilen ana zinciri homopolimer, yan zinciri de homopolimer olan aşırı kopolimer, diğeri ise, yan zincirlerin kopolimer olması durumunda elde edilen ana zinciri homopolimer, yan zinciri kopolimer olan aşırı kopolimerdir. Hem ana zinciri hem de yan zincirleri kopolimer olan aşırı kopolimerler ise, daha karmaşık yapıdadırlar.

İki farklı monomerin kopolimerizasyonu ile elde edilen rast gele kopolimer, homopolimerlerinin özellikleri arasında özelliklere sahipken aşırı kopolimer, kendini oluşturan polimerlerin üstün özelliklerini birleştirir.

1.1.1.2.1 Aşı Kopolimerizasyon Yöntemleri

Aşı kopolimerizasyonun temeli, bir makromolekül üzerinde aşılama başlatacak aktif merkez oluşturmaktır. Bu merkezler radikalik olabileceği gibi, iyonik karakterde de olabilir. Ayrıca kimyasal bir grup olması durumunda kondensasyon polimerizasyonu da başlayabilir.

Ana polimere radikal etkisi, redoks tepkimeleri, uyarıcı ışınlar, fotokimyasal işlemler, aktif merkez oluşturmada kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Bu yöntemlerden radikal etkisi ile aşı kopolimerleşme, zincir transfer tepkimeleri ile gerçekleşir. Bu şekilde aşı kopolimer oluşumu, şu şekilde gösterilebilir:



1.2 Poliester Lifler

J.R.Whinfield ve J.T.Dickson 1939 -1941 yılları arasında tereftalik asit ve etilenglikolün kondenzasyonu sonucu polietilen tereftalatı bulmuşlar ve bundan da poliester lifini üretmişlerdir.

Poliester lifleri diğer liflerle yapılan karışımlara çok iyi uyum sağlamakta ve özellikle de pamuk, yün, viskos, rayon ile çok iyi sonuçlar vermektedir. Bu karışımlardan elde edilen ürünler, mükemmel özellikler veren popüler ürünler olmuşlardır.

Bütün bu iyi özelliklerin yanı sıra; poliester lifinin sahip olduğu tutum ve kabarıklığın yün kadar iyi olmaması, yüksek derecede boncuklaşma

eğiliminde olması, boyama ve baskı uygulamalarında parlak-derin koyuluktaki renklerin ve iyi derecede haslıkların elde edilebilmesi için yüksek derecede sıcaklık gerektirmesi poliester içeren mamüllerin üretimi sırasında karşılaşılan zorluklardır.

Poliester lifleri kimyasal yapıları yönünden incelenecek olursa üç grup altında toplanabilir:

1. Polyethylene terephthalate (PET) lifleri
2. Poly- 1.4-cyclohexylene-dimethylene terephthalate (PCDT) lifleri
3. Yeni poliester lifleri

Poliester, ısı ile şekil almaya çok müsait, deformasyondan sonra eski durumunu alabilen bir liftir. Ayrıca poliester liflerinin yüzeyi pürüzsüz olup mukavemetleri üretim şekillerine göre değişir.

Bu lifler az miktarda su absorbe ederler ve rutubet, liflerin mukavemetine ve uzamalarına etki etmez. Kaynayan suda veya sıcak buharda tutulursa, polimer hidrolize olmaya başlayacağından fiziksel özelliklerinde yavaş yavaş bozulma gösterir. Ancak sıcaklığın etkisi uzun süre devam ettiğinde diğer birçok kimyasal ve bazı doğal liflere nazaran daha az etkilendiği görülür.

Poliesterin yumuşama noktası 260 °C olup, 180 °C de normal şartlarda ki mukavemetinin yarısına sahiptir. Genellikle güç tutuşur. Life tatbik edilen alev, erimesine sebep olur ve yumuşak bir alevle yanar, sert bir madde haline dönüşür. Poliester gün ışığına karşı da dayanıklıdır. Yoğun asitlere (oksitleyici olmadıkça), seyreltik alkalilere (soğuk), hidrokarbonlara ve adi organik çözücülere karşı nispeten duyarsızdır.

1.2.1 PET' in Özellikleri

PET ve tereftalik asit taş kömürü katranından veya petrol ürünlerinden üretilir. Son zamanlarda petrol ürünlerinden daha çok yararlanılmaktadır. Bu bakımdan polietilen tereftalat petro kimyanın önemli bir ürünü olmuştur.

Polietilen glikol tereftalat molekülü simetrik olduğu için kristalleşme yeteneği çok fazladır. Bu sıkışık yapı, moleküller arasındaki Van der Walls ve Dipol kuvvetlerinin etkisinin artmasına, bu da elyafın çok sağlam, erime noktasının çok yüksek (249 °C) olmasına neden olur. Kaynama sıcaklığında dahi, asitlere dayanıklıdır. Zayıf bazlara karşı dirençli olmasına karşın, kuvvetli bazlara karşı direnci azdır. Beyazlatıcı maddeler ve deterjanlardan etkilenmez. Bakterilere ve güvelere dirençlidir ve ışıktan etkilenmez. Ergime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda ester bağlarından rasgele zincir kopması şeklinde bozunur⁽²⁷⁾.

Film ve iplik yapımında, elektriksel yalıtkan üretiminde, pamuk ve yün ile karıştırılarak dokuma endüstrilerinde elyaf olarak sıklıkla kullanılmaktadır. PET, endüstride, özellikle tekstil endüstrisinde en sık kullanılan polimerdir.

İyi özelliklerinin yanı sıra, su tutma kapasitesinin düşük oluşu, boyanabilirliğinin az olması, yüksek statik yüklenme ve zayıf yapışkanlık özellikleri, dezavantajlarıdır.

1.3 Adsorpsiyon

Bir atom, iyon veya molekülün katı bir yüzey üzerine tutunmasına adsorpsiyon denir. Bu olayda katı yüzeyine adsorban, tutunan taneciklere adsorplanan denir. Adsorplanan madde, yığın halindeki özelliklerinden farklı

özelliklere sahip olur. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon adı verilir.

Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasının bir sonucudur. Katı veya sıvının ara yüzeyinde konsantrasyon değişimi meydana gelir. Eğer konsantrasyonda artış oluyorsa bu olaya pozitif adsorpsiyon, azalma oluyorsa negatif adsorpsiyon denir.

Atom, iyon ya da molekül olan adsorplanan tanecikler, adsorbana Van der Waals bağları ile tutunuyorsa bu olaya fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon, tek tabakalı olabildiği gibi, çok tabakalı (multimoleküler) olabilir. Ekzotermik (ısıveren) bir olaydır. Adsorpsiyon çift yönlüdür. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10000 kalori gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir.

Adsorplanan taneciklerin yüzeye kovalent bağlarla bağlanıyorsa bu olaya da, kimyasal adsorpsiyon denir. Sadece tek tabakalı (monomoleküler) olabilir. Fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve taneciklerle katı yüzeyi

arasında reaksiyon eğilimi varsa ortaya çıkar. Kimyasal adsorbsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılr. Adsorbsiyon enerjisi adsorbe edilenin molü başına 20000 -100000 kalori arasındadır. Bu değer de olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Kimyasal adsorbsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır.

Adsorbsiyon bir yüzey işlemleri olduğu için adsorbsiyon kapasitesi, yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey özellikleri arasında adsorbsiyon işlemleri etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorbsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorbsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Spesifik yüzey alanı 10 ile 1500 m²/g arasında değişen değişik gözenekli malzemeler adsorban olarak kullanılabilir.

Adsorpsiyon işlemleri, su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- 1) İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- 2) İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemleri,
- 3) Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- 4) Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,

5) Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,

6) Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,

7) Klor ihtiyacının azaltılması,

8) Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır.

Adsorbanın bir gramında adsorplanan madde miktarı, x/m oranı ile verilir. m , adsorplayıcının kütlesini, x ise, adsorplanan maddenin kütlesini temsil etmektedir. Adsorbanın kütlesindeki artış ya da azalmadan adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltilen adsorpsiyon söz konusu olduğunda çözeltinin derişimindeki değişim adsorplanan madde miktarını verir. Bir katı tarafından adsorblanan akışkan madde miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzey özelliklerine, adsorbe edilenin yığın derişimine, işlem sıcaklığı ve basıncına bağlıdır. Adsorbsiyon verileri genellikle “adsorbsiyon izotermi” şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorban miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “adsorbsiyon izotermi” olarak bilinir.

1.3.1 Adsorpsiyon Denklemleri

DeneySEL yolla belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorpsiyon, adsorban ve adsorplanan maddenin özelliklerine bağlıdır.

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim C ile adsorplayıcının birim ağırlığı

başına tuttuğu madde miktarı q arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilir. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Bilim adamları tarafından çeşitli adsorpsiyon izotermi önerilmiştir. Bunların en sık kullanılanları, Langmuir ve Freundlich izotermidir⁽²⁸⁾.

1.3.1.1 Langmuir İzotermi

Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözüldüden adsorpsiyon için de geçerli olan bir denklem önerilmiştir.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{CK_b K_s} + \frac{1}{K_s} \quad 1.12$$

Bu bağıntıya Langmuir izotermi denir. Burada K_b , adsorpsiyon bağlanma sabiti (L/mmol), K_s ise, doygunluk kapasitesidir (mmol madde/g adsorban). C ve q ise, sırasıyla, denge durumunda çözüldüde kalan ve adsorblanan miktarlardır⁽¹⁾.

Langmuir' e göre adsorpsiyon dengesi, tek yönlüdür ve adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı ise örtülmemiş yüzey ile orantılıdır.

1.3.1.2 Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünölen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Herbert Max Finlay Freundlich tarafından

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad 1.13$$

q : Bir gram adsorbanın adsorpladığı iyon miktarı (mg/g)

k, n : Freundlich Sabitleri

eşitliği önerilmiştir. Log C_e' ye karşı log q grafiğe geçirilerek bir doğru elde edilir. Bu doğrunun kayma ve eğiminden k ve n sabitleri bulunur. Çözeltilerden adsorbsiyon için kullanılan bu denklemde derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için kullanılabilir.

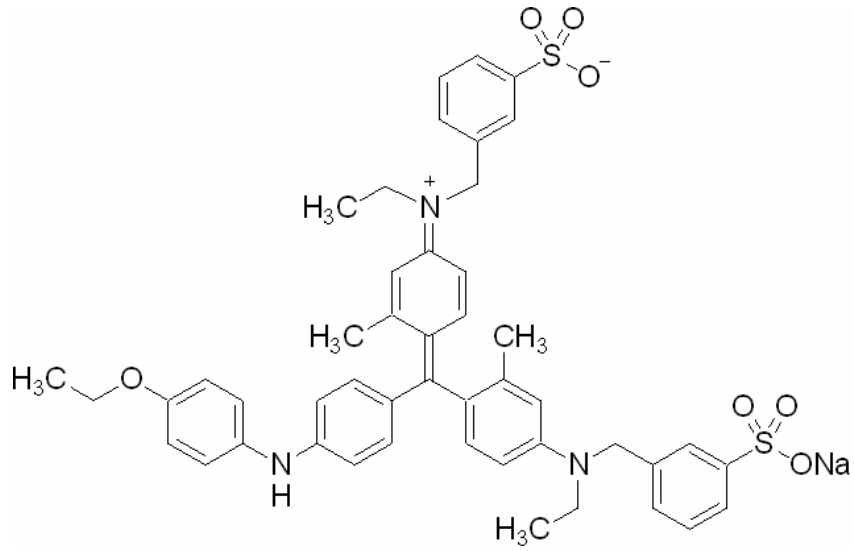
1.4 Brillant Mavisi

Son yıllarda su kirliliği kontrolü büyük önem kazanmıştır. Alıcı su kaynaklarına verilen boyar maddeler organik yük olarak bu kirliliğin küçük bir kısmını oluşturmaktadır; ancak ortamda çok düşük konsantrasyonlarda boyar madde bulunması bile çevre sağlığı açısından istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri çevresel açıdan önem kazanmaktadır. Günümüzde boyar maddelerin giderimi büyük oranda fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

Tekstil, kağıt, boya sektörlerinde kullanım alanı bulunan brillant mavisi, heteroatom içeren organik bir yapıya sahiptir. Yüksek boyama kapasitesine sahiptir.

Mavi renkte toz veya granüller halinde bulunur. Suda çözünür nitelikte olup, etanolde az çözünmektedir.

Brillant mavisinin kimyasal yapısı, Şekil 1.1' de gösterildiği gibidir⁽²⁹⁾.



Şekil 1.1

Çalışmanın Amacı

Sanayinin gelişmesi sonucu günden güne artan çevre kirliliği ile mücadele etmede en önemli basamaklardan biri, endüstriyel atık suların temizlenmesidir. Özellikle sanayi atık sularında sıklıkla bulunan ağır metal iyonları, önemli bir tehdit unsurudur. Atık sularda bulunan organik yapıdaki kirleticiler, biyolojik bozunma sonucu zaman içerisinde yok olabilmekte, ancak ağır metal iyonları bozunmadan uzun zaman kalabilmektedir. Bu

nedenle atık sulardan uzaklaştırılmaları gerekmektedir⁽³⁰⁻³²⁾. Canlı bünyesinde zamanla birikerek sağlığa ciddi zararlar veren bu zehirli maddelerin atık sulardan uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerden biri adsorpsiyon yöntemidir.

Adsorbsiyon kapasitesi yüksek adsorban sentezleme çalışmaları çeşitli araştırmacılar tarafından sürdürülmektedir. Laboratuarlarımızda Metin Arslan tarafından 4-VP aşılınmış PET lifler sentezlenmiş ve bu yeni materyalin Cu(II) iyonlarını tutma özelliği incelenmiştir⁽³³⁾.

Bu çalışmada 4- vinil piridin aşılınmış PET liflerin Pb(II), Co(II), Ni(II) iyonlarını ve Brillant Mavisini adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. DeneYlerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

- A) Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (GBC 933AA alevli AAS), atomlaşma ortamı olarak hava/asetilen alevi, zemin adsorpsiyonlarını düzeltmek için ise, döteryum lambası kullanılmıştır.
- B) UV-GB Spektrofotometresi (Pharmacia Biotec- Ultraspec 2000)
- C) Etüv (Elektromag M 5040B)
- D) pH metre (HANNA HI 221)
- E) Analitik terazi (Shimadzu)
- F) Isıtıcı karıştırıcı (Heidolph MR 3001 K)
- G) Isıtıcı alkalayıcı (Lab. Companion BS21)
- H) Su Banyosu (Nüve ST402)
- İ) Mikropipet (Acord 100-1000 )
- J) Monomer vakum distilasyonu sistemi (100 mL' lik balon, Düz soğutucu, 100 mL' lik toplama kabı, vakum pompası)
- K) şişirme sistemi (100 mL' lik t p, geri soğutucu)
- L) Polimerizasyon sistemi (100 mL' lik gaz ve madde girişli pyrex t p, geri soğutucu)
- M) Azot gazı tüpü
- N) Yıkama sistemi (500 mL' lik soxhalet, 500 mL' lik balon, geri soğutucu)

2.2. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

- A) PET (Poli etilen tereftalat): SASA (suni ve Sentetik Elyaf A.Ş.)' dan temin edildi. Üretim esnasında ve daha sonra meydana gelmiş olabilecek kirlilikleri temizlemek için lif numuneleri 6 saat süre ile aseton ile yıkama sisteminde yıkandı.
- B) Monomer: 4- vinil piridin, Merck firmasından temin edildi. İçerdiği polimerleşmeyi engelleyici inhibitörün uzaklaştırılması için monomer damıtma düzeneğinde saflaştırıldı.
- C) Başlatıcı: Benzoil peroksit, Merck firmasından sağlandı. Metanol-kloroform karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı ve kurutuldu.
- D) Coomasie Brilliant Blue G 250 (Fluka).
- E) Diğer kimyasallar: Aseton (DOP), metanol (Riedel), kloroform (Sigma Aldrich), 1,2-dikloroetan (Merck), Nikel Nitrat Hekzahidrat (Acros Organics), Kobalt Nitrat Hekzahidrat (Carlo- Erba), Kurşun Nitrat (Fluka), Asetik asit (Merck), sodyum hidroksit (Carlo- Erba), Glisin (Merck), Potasyum Dihidrojen Fosfat (Carlo- Erba), Hidroklorik Asit(Merck). Bu kimyasallar, temin edildiği şekilde kullanıldı.

2.3. Deneysel Yöntem

2.3.1. PET Liflerin Şişirilmesi

0,3000 ± 0.0010 g. olarak tartılan lifler, aseton ile yıkama sisteminde 6 saat yıkandı ve kurutuldu. 100 mL' lik pyrex tüp içerisine alındı ve dikloroetan eklendi. Geri soğutucu altında su banyosu içerisinde 90 °C' ta 2 saat süre ile şişirildi. Şişirme sisteminden alınan liflerin içerdiği fazla çözücü, süzgeç kağıdı yardımı ile uzaklaştırıldı ve hemen polimerizasyon ortamına alındı.

2.3.2. PET Liflere 4- Vinil Piridin Aşılması

Şişirilmiş ve çözücüsü uzaklaştırılmış PET lifler, 100 mL' lik azot ve madde girişli polimerizasyon tüpüne alındı. 50 °C' daki su banyosu içerisine geri soğutucu altında yerleştirilen tüplerden azot gazı geçirilmeye başlandı. Ortamdaki oksijenin uzaklaşması ve termal dengeye gelmesi için 20 dakika beklendikten sonra ortama 4- vinil piridin monomeri ilave edildi ve 5 dakika daha beklendi. Toplam hacmi 20 mL' ye tamamlayacak miktarda (2mL) aseton içerisinde çözünen benzoil peroksit, ortama ilave edildikten sonra aşılama işlemine 2 saat süre ile devam edildi. Süre sonunda ortamdan alınan lifler, üzerinde kalmış olabilecek aşılammamış monomer ve homopolimer kalıntılarından arındırmak için metanol ile yıkama sisteminde 96 saat yıkandı ve etüve alınarak 55 °C' ta kurutularak tartıldı.

$$\% \text{ Aşılma} = \frac{g_A - g_0}{g_0} \times 100 \quad 2.1$$

bağıntısında,

g_A : Aşılınmış lifin kütlesi

g_0 : Orijinal lifin kütlesi

Değerleri yerine konularak aşılama yüzdesi hesaplandı.

2.3.3. Toksik Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmaları, kesikli yöntemle gerçekleştirildi. İstenen derişim ve pH değerindeki çözeltiler pH değerine uygun tampon çözeltiler kullanılarak balon jodelerde hazırlandıktan sonra adsorpsiyon işlemi için gerekli olan miktar, 50 mL' lik erlenlere alındı. $0,1000 \pm 0,0010$ g olarak tartılan aşılınmış PET lifler, 25 mL çözeltilinin içine konuldu ve oda sıcaklığında 150 rpm hızda çalkalandı. İşlem sonunda lifler erlenlerden alındı ve çözelti süzöldükten sonra çözeltide kalan iyon derişimini saptamak amacı ile AAS' de analiz edildi. Adsorblanan iyon miktarı,

$$q = (C_0 - C)V/m \quad 2.2$$

bağıntısı kullanılarak q değeri hesaplandı.

q : Bir gram adsorbanın adsorpladığı iyon miktarı (mg/g)

C_0 : Başlangıç iyon derişimi (mg/L)

C : Denge iyon konsantrasyonu (mg/L)

V : İyon çözeltilisinin hacmi (L)

m : Adsorbanın kütlesi (g)

2.3.4. Brillant Mavisi Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmaları, kesikli yöntemle gerçekleştirildi. Belirli derişimlerde hazırlanan çözeltilerin 25 mL' si içine atılan $0,1000 \pm 0,0010$ g ağırlığındaki aşılınmış PET liflerin Brillant Mavisi adsorpsiyonu incelendi. Adsorpsiyon miktarına süre, sıcaklık, pH, aşu yüzdesi, Brillant Mavisi başlangıç derişiminin etkileri incelendi. Adsorpsiyon işleminde neticesinde çözeltide kalan Brillant Mavisi derişimi (C), UV-GB spektrofotometresi ile 600 nm dalga boyunda yapılan ölçümlerden elde edildi. Bu değer, 2.2 bağıntısında kullanılarak q değeri hesaplandı.

2.3.5. Brillant Mavisi Desorpsiyonu

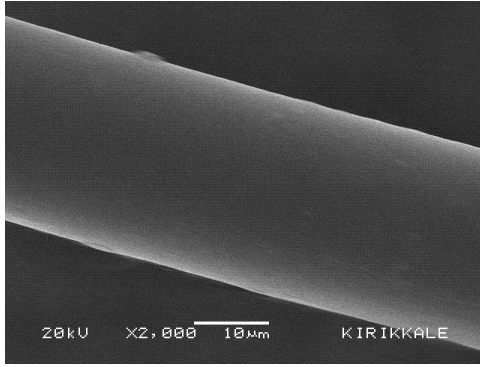
Kesikli yöntemle gerçekleştirilen desorpsiyon çalışması için Sodyum Hidroksit ile pH 8 -12 aralığında hazırlanan desorpsiyon çözeltilerine atılan Brillant Mavisi adsorblanmış 4-VP aşılınmış PET lifler 24 saat süre ile 25°C ' ta 150 rpm hızla çalkalandı. İşlemin sonunda çözeltiye geçen Brillant Mavisi konsantrasyonu UV-GB spektrofotometresi yardımı ile tayin edilerek % desorpsiyon miktarı belirlendi.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Çözeltiye geçen B.M. miktarı (mmol)}}{\text{Adsorplanan B.M. miktarı (mmol)}} \times 100 \quad 2.3$$

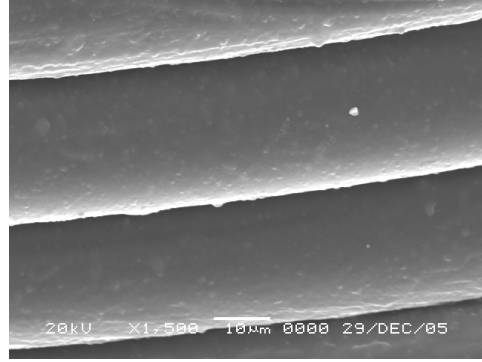
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1 PET Lif Üzerine 4-VP Aşılması

4-VP monomerlerinin PET lif üzerine aşılması, Metin Arslan tarafından optimize edilerek aşılama mekanizması açıklanmıştır⁽³³⁾. Belirtilen aşılama yöntemi uygulanarak 4-VP monomerleri PET lif üzerine benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak aşılandı. Orijinal PET lif ile 4-VP aşılanmış PET lifin SEM fotoğrafları, sırasıyla Şekil 3.1.a ve Şekil 3.1.b' de gösterilmiştir. Orijinal lifin pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu, 4-VP aşılmasıyla yüzeyinin tabaka halinde kaplandığı görüldü. Bu sonuç, literatür ile uyum içerisindedir⁽³⁴⁾.



Şekil 3.1.a Orijinal PET lifin
SEM fotoğrafı



Şekil 3.1.b 4-VP Aşılanmış PET lifin
SEM fotoğrafı

3.2 Toksik Metal İyonlarının Adsorbsiyonu

4-VP-g-PET lifler üzerine Pb(II), Ni(II) iyonlarının adsorbsiyon miktarları, sırası ile 0,43 ve 0,81 mg iyon/g adsorban olarak bulunmuştur. Co(II) iyonunun adsorbsiyon miktarı ise, ihmal edilebilir düzeydedir. Bu değerler, Çizelge 3.1' de verilen literatür değerleri ile karşılaştırıldığında, 4-VP aşılınmış PET lifin bu toksik metallerin adsorbsiyonu için etkin bir adsorban olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.1 Çeşitli Adsorbanların Sulu Çözeltideki Pb, Ni ve Co İyonlarını Tutma Kapasiteleri

İyon	Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynaklar
Pb	Sporopollenin	8,52	35
Pb	Olive Stone Waste	9,26	36
Pb	Natural Sorbents	66,3	37
Pb	Anaerobik Granül	255	38
Pb	Magnetik Olarak Modifiye Edilmiş Alginic Asit	300,44	39
Ni	Olive Stone Waste	2,13	36
Ni	Anaerobik Granül	26	38
Co	Natural Sorbents	0,0045	37
Co	PET-g-İtakonik asit/Akrilamit Fiber	14,81	40

3.3 Brillant Mavisi Adsorpsiyonu

3.3.1 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna pH' in Etkisi

PET lifler, boya moleküllerini tutabilecek fonksiyonel gruplar içermez ve adsorbladığı boya miktarları, ihmal edilebilir düzeydedir⁽¹⁾. PET liflerin boyanabilirliği, 4-VP aşılması ile artan fonksiyonel grup sayısına bağlı olarak artmaktadır.

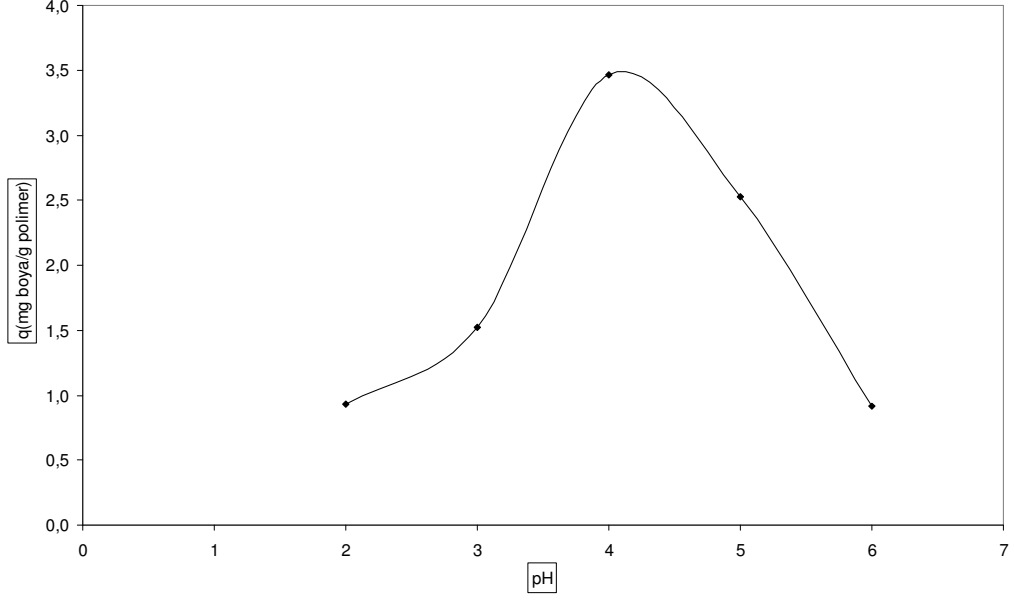
4-VP-g-PET liflerin değişik pH değerlerine sahip çözeltilerden Brillant Mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Şekil 3.2' de de görüldüğü gibi; pH, 2 ile 4 arasında Brillant Mavisi' nin adsorpsiyon miktarı artmış, pH 4' te maksimum değere ulaşmış, sonrasında pH 5 -6 arasında azalmıştır.

Düşük pH' larda ortamda bulunan fazlaca klorür (Cl⁻) iyonu ile Brillant Mavisi, piridinyum iyonuna bağlanmak için yarışmakta ve sonuçta tutulan Brillant Mavisi miktarı düşük olmaktadır. pH 4' ün üstündeki pH' larda ise hidronyum iyonunun konsantrasyonu düşük olduğundan, oluşan piridinyum iyonu miktarı az olmakta ve yine tutulan Brillant Mavisi miktarı düşük olmaktadır.

Adsorbsiyonun gerçekleşmesinden elektrostatik etkileşimler veya kimyasal reaksiyon sorumludur. Brillant Mavisi üzerindeki anyonik SO₃⁻ grupları ile Piridinyum üzerindeki katyonik –NR₃⁺ grubu arasında elektrostatik bir etkileşimden söz edilebilir.

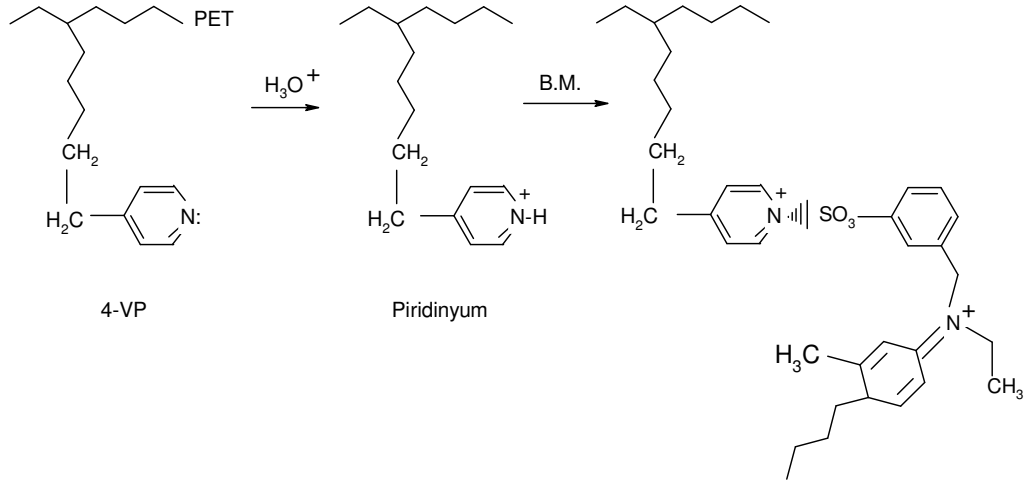
Ayrıca asidik ortamda gerçekleşen Brillant Mavisi adsorpsiyonunda öncelikle ortamda 4-VP grubundaki azot, piridinyum iyonu haline geldiği,

daha sonra ise, ortama eklenen Brillant Mavisinin Şekil 3.3.a veya 3.3.b' de gösterilen mekanizmalardan biri ile bağlandığı düşünülmektedir.

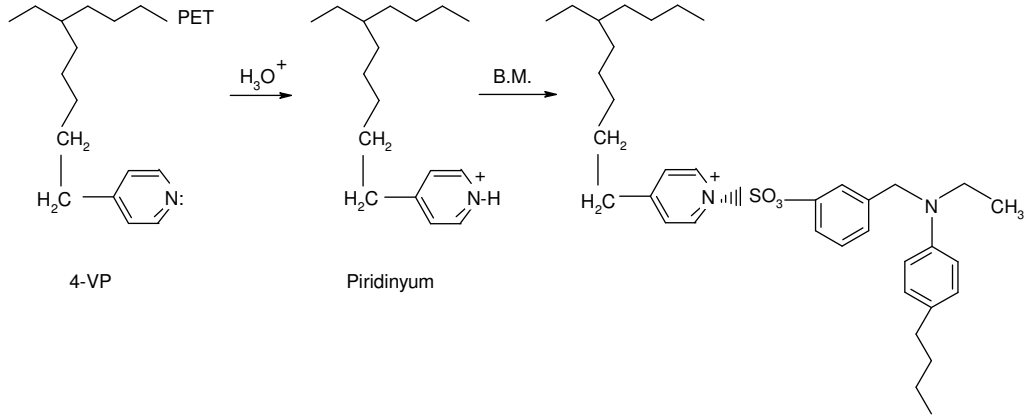


Şekil 3.2 Brillant Mavisini Adsorpsiyonuna pH' ın Etkisi

T: 25°C, t: 2 saat, [BM]: 10 ppm, 150 rpm, Aşı yüzdesi:%98



Şekil 3.3.a Brillant Mavisini Adsorpsiyonunun Olası Mekanizması



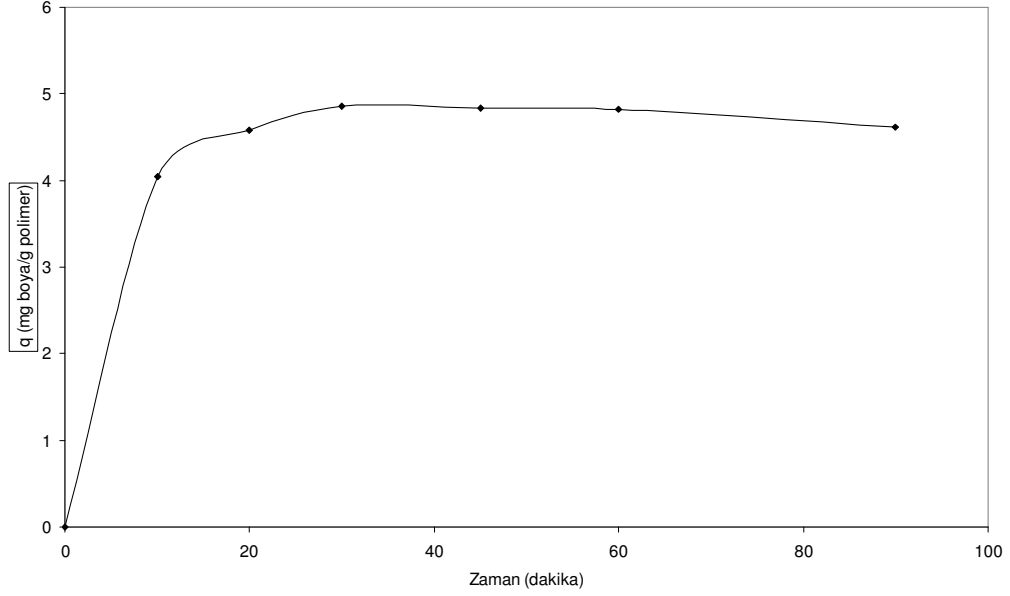
Şekil 3.3.b Brillant Mavisi Adsorpsiyonunun Olası Mekanizması

Benzer mekanizma, Yiğitoğlu ve Arslan tarafından PET-g-4VP/2HEMA üzerine Metilen Mavisi adsorpsiyonu için önerilmiştir⁽¹⁾.

3.3.2 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi

4-VP-g-PET liflere Brillant Mavisi' nin adsorpsiyonunun zamanla değişimi, diğer parametreler sabit tutularak incelenmiştir. Şekil 3.4' de de görüldüğü gibi, adsorpsiyon miktarı 30. dakikaya kadar hızla artmış, 30 dakikadan sonra dengeye ulaşmıştır.

30. dakikaya kadar ortamdaki piridinyum iyonları, Brillant Mavisi' ni tutmuş ve adsorpsiyon miktarı artmış, 30. dakikada doygunluğa ulaşmış ve 30. dakikadan sonra ortamda daha fazla piridinyum iyonu bulunmadığından adsorpsiyon miktarı sabit kalmıştır.



Şekil 3.4 Brilliant Mavisi Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi

T: 25⁰C, pH: 4, [BM]: 20 ppm, 150rpm, Aşı Yüzdesi: %105

Şekil 3.4' ten yararlanılarak kinetik çalışmaları yapılmış ve adsorbsiyonun derecesi araştırılmıştır (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6).

1. derece hız grafiği, $\log(q_e - q_t)$ değerleri t' ye karşı grafiğe geçirilerek (3.1 bağıntısından yararlanılarak) elde edilmiştir (Şekil 3.5).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad 3.1$$

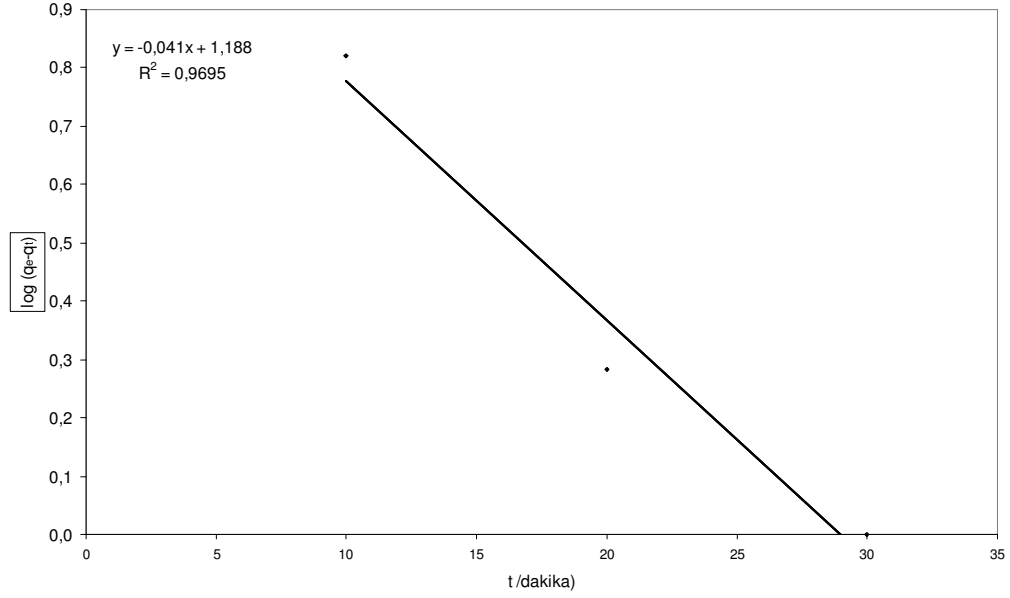
Burada q_e ve q_t sırasıyla denge durumundaki ve t anındaki adsorbsiyon miktarlarını (mg boya/g adsorban), k_1 ise hız sabitini (1/dakika) göstermektedir.

2. derece hız grafiği ise, 3.2 bağıntısından yararlanılarak t/q_t değerleri t' ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiştir (Şekil 3.6).

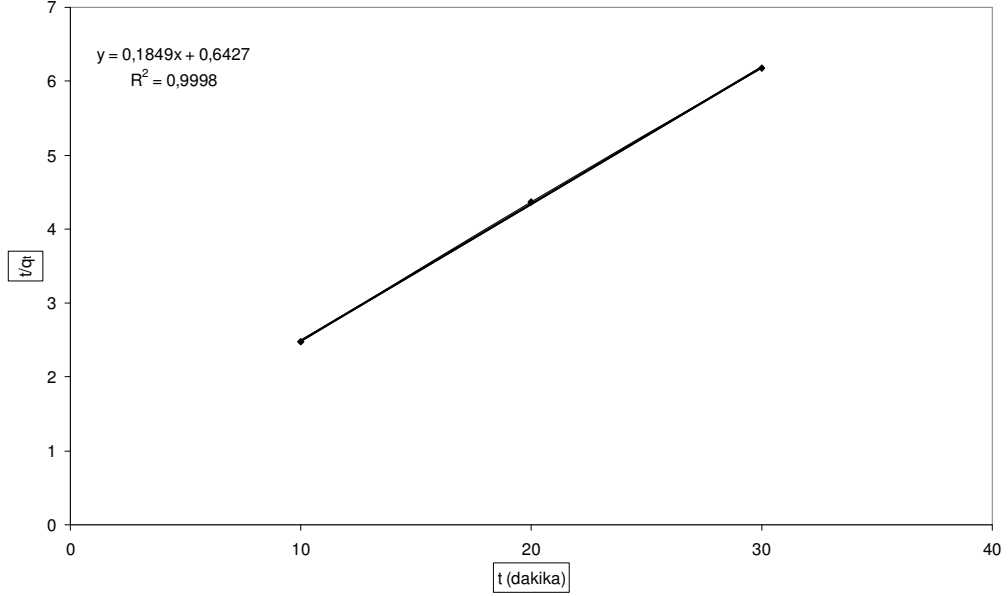
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

3.2

Burada k_2 (g/dak.mg), ikinci derece adsorbsiyonun hız sabitini göstermektedir.



Şekil 3.5 Brilliant Mavisi Adsorbsiyonunun 1. Dereceden Hız Grafiği



Şekil 3.6 Brillant Mavisi Adsorbsiyonunun 2. Dereceden Hız Grafiği

Şekil 3.6' da görülen doğrunun R^2 değeri, 0,9998' dir. Bu yüksek değer, adsorbsiyon işleminin kinetiğinin 2. dereceden olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Çizelge 3.2' de gösterildiği gibi, 2. dereceden kinetik çalışmasının teorik q_e değeri ile deneysel q_e değeri birbirine oldukça yakın olması da adsorbsiyon kinetiğinin 2. dereceden olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.2' de kinetik çalışmasından elde edilen sonuçlar, toplu halde verilmiştir.

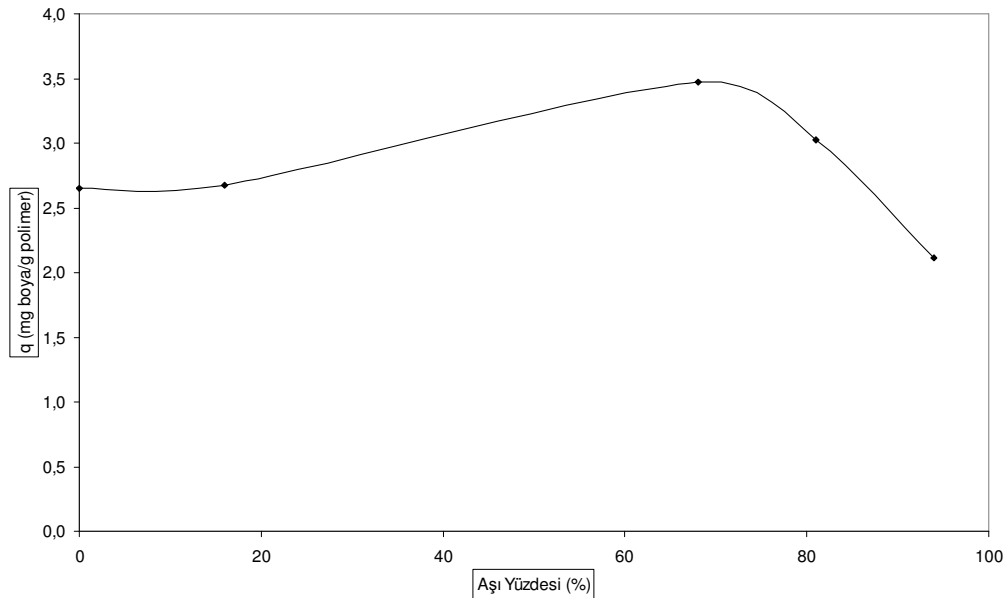
Çizelge 3.2 Brillant Mavisi Adsorbsiyonunun Kinetik Değerleri

	q_e (mg/g) Teorik	q_e (mg/g) Deneysel	k_1 (1/dak) veya k_2 (g/mg.dak)	R^2
1. Dereceden Hız Kinetiği	4,8590	0,1540	0,0944	0,9695
2. Dereceden Hız Kinetiği	4,8590	5,4080	0,0532	0,9998

3.3.3 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Aşılama Yüzdesinin Etkisi

Farklı aşılama yüzdelere sahip PET liflerin Brillant Mavisi adsorpsiyonu, diğer parametreler sabit tutularak incelenmiştir. Şekil 3.7' de gösterildiği gibi, %68 aşılama yüzdesine sahip PET liflerin adsorpsiyon kapasitesi, diğer liflerden yüksektir.

%68' den daha düşük aşılama yüzdesine sahip liflerin adsorpsiyonunda liflerin üzerindeki 4-VP ve buna bağlı olarak da fonksiyonel grup sayısı az olduğundan, adsorpsiyon miktarı düşük olmaktadır. %68 aşılama yüzdesi değerinde adsorpsiyon kapasitesi maksimuma ulaşmakta, daha yüksek aşılama yüzdelerinde ise, 4-VP aşılama PET lifin yapısındaki katyonik merkezlere Brillant Mavisi moleküllerinin difüzyonu zorlaşmakta, dolayısıyla adsorpsiyon miktarının azaldığı düşünülmektedir.



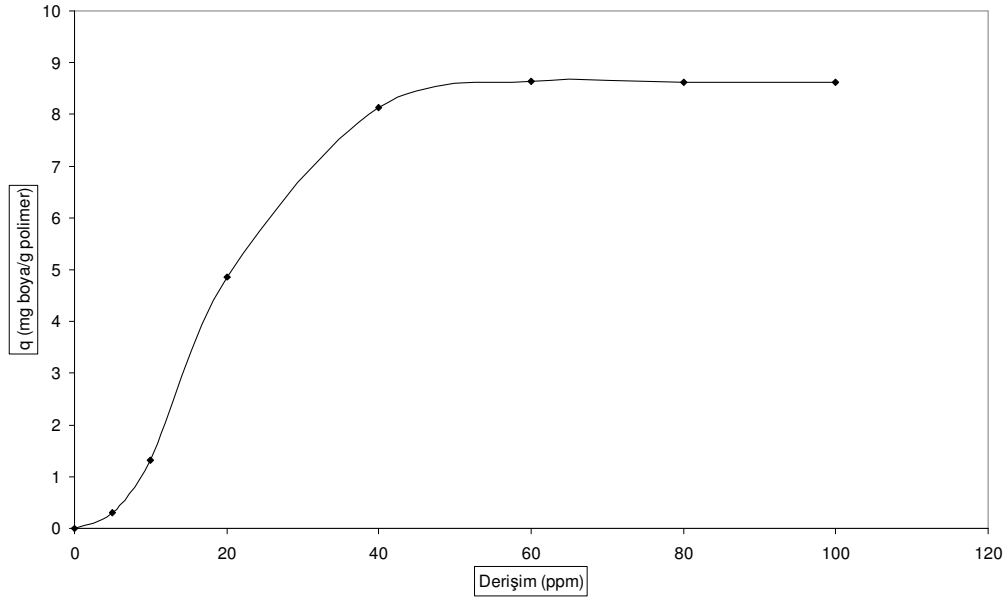
Şekil 3.7 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Aşılama Yüzdesinin Etkisi

T: 25°C, pH: 4, [BM]: 20 ppm, t: 30 dakika, 150 rpm

3.3.4 Brilliant Mavisi Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Brillant Mavisi' nin başlangıç derişiminin adsorpsiyon miktarına etkileri, 5 ve 100 ppm derişim aralığında incelenmiştir. Başlangıç derişimine karşı adsorbsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 3.8' de gösterilmektedir. 40 ppm boya derişimine kadar adsorpsiyon miktarı hızla artmakta, 60 ppm başlangıç derişiminde maksimuma ulaşmaktadır. Bu noktada adsorblanan boya miktarı 8,633mg/g olup bundan sonra 4-VP aşılannmış PET liflerdeki aktif katyonik merkezler doygunluğa ulaştığından derişimin artırılması ile adsorbsiyon miktarı değişmemektedir.

Benzer durum literatürde 4- VP ve 2-hidroksietilmetakrilat aşılannmış PET lifler üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunda da görülmüş olup, 300 ppm başlangıç konsantrasyonunda adsorbsiyon miktarı 55,33mg/g olarak belirlenmiştir⁽¹⁾.



Şekil 3.8 Brilliant Mavisi Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi
T: 25°C, pH: 4, t: 30 dakika, 150 rpm, Aşılama Yüzdesi: %68

3.3.5 Brillant Mavisi Adsorpsiyon İzotermi

Adsorblanan ve çözültide kalan Brillant mavisi derişimleri arasındaki ilişki, çeşitli izotermle tanımlanabilir⁽⁴¹⁾. Ancak, literatürde çok yaygın olarak Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır⁽²⁸⁾.

Araştırmacılar çalışmalarının hangi izoterme göre modellenebileceğine bu iki izotermi ayrı ayrı inceleyerek karar vermektedirler.

Bir adsorbanın adsorblama eğilimi, iki parametre ile tanımlanabilir. Bunlar, doyunluk sabiti veya tek tabaka kapasitesi denilen K_s (mg/g) ve denge bağlanma sabiti K_b (L/mg)' dir⁽⁴²⁾. Bu sabitler, Langmuir denklemi denilen 1.1 eşitliğinden hesaplanabilir. Burada C ve q, sırasıyla denge anında çözültide kalan boya derişimi ve liflere adsorblanan boya miktarıdır.

$1/q$ ' ya karşı $1/C$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru, Şekil 3.9' da gösterilmiştir. Bu doğrunun eğiminden $1/K_b.K_s$, kesim noktasından ise $1/K_s$ hesaplanarak Çizelge 3.3' te verilmiştir.

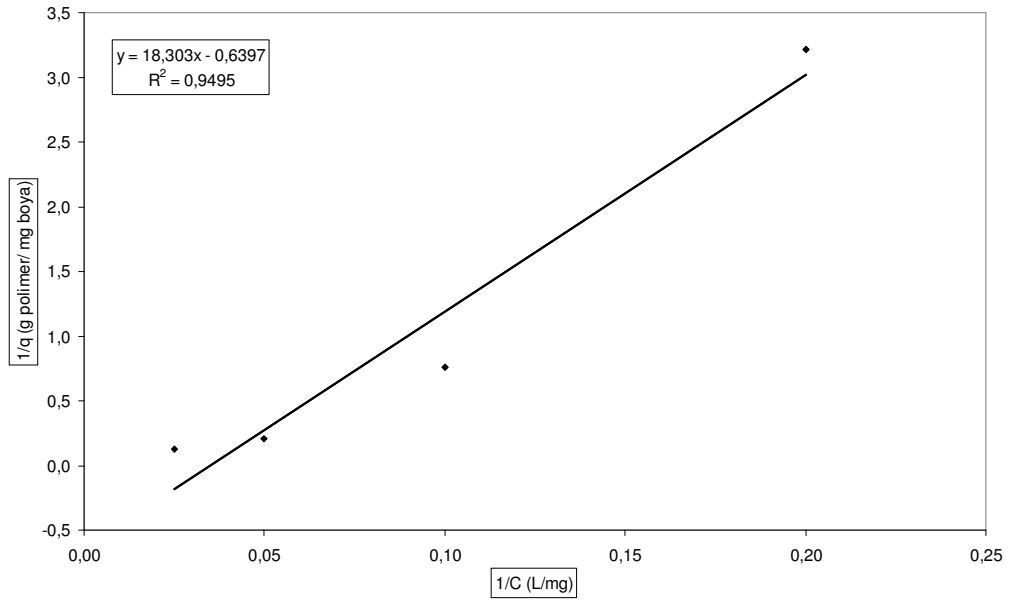
Adsorbanın bağlanma kapasitesi ayrıca Freundlich izotermine göre de incelenmiştir. Freundlich izotermine yeralan iki parametre olan doyunluk sabiti k (mg/g) ve denge bağlanma sabiti n, 1.2 eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada C_e (mg/L), denge durumunda çözültide kalan boya derişimidir.

$\log q$ ' ya karşı $\log C_e$ grafiğe geçirilmiş ve Şekil 3.10 elde edilmiştir. Bu doğrunun eğiminden $1/n$ ve kesim noktasından $\log k$ hesaplandıktan sonra bulunan n ve k değerleri Çizelge 3.3' te verilmiştir.

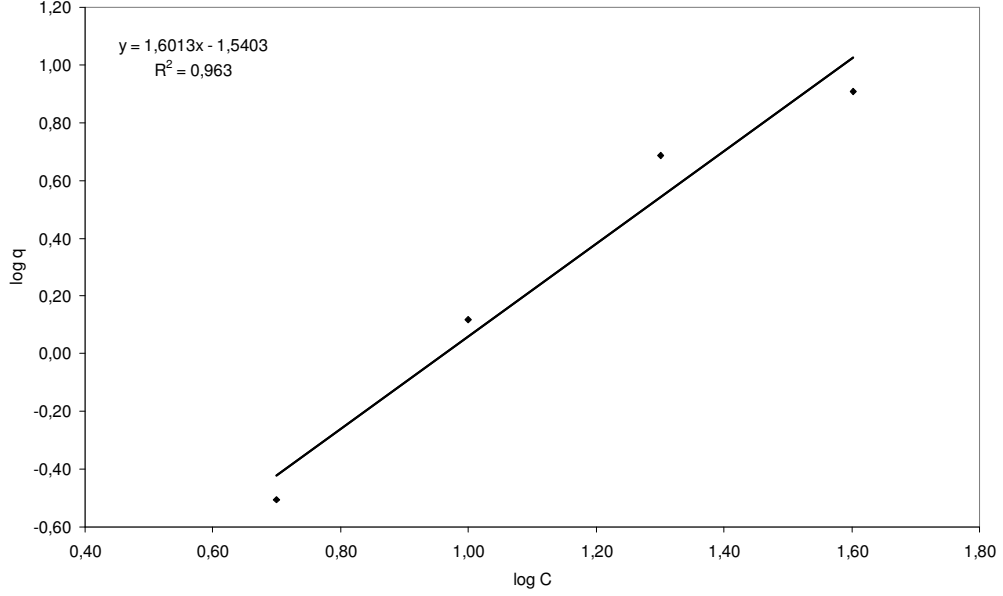
Çizelge 3.3' te ayrıca her iki izotermin korelasyon katsayıları da yer almaktadır.

Çizelge 3.3 Langmuir ve Freundlich İzotermi Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları

	K_s	K_b	R^2
Langmuir İzotermi	-1,5630	0,0350	0,9495
	k	n	R^2
Freundlich İzotermi	0,0288	0,6250	0,9630



Şekil 3.9 Brilliant Mavisi Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi



Şekil 3.10 Brillant Mavisı Adsorpsiyonu' nun Freundlich İzotermi

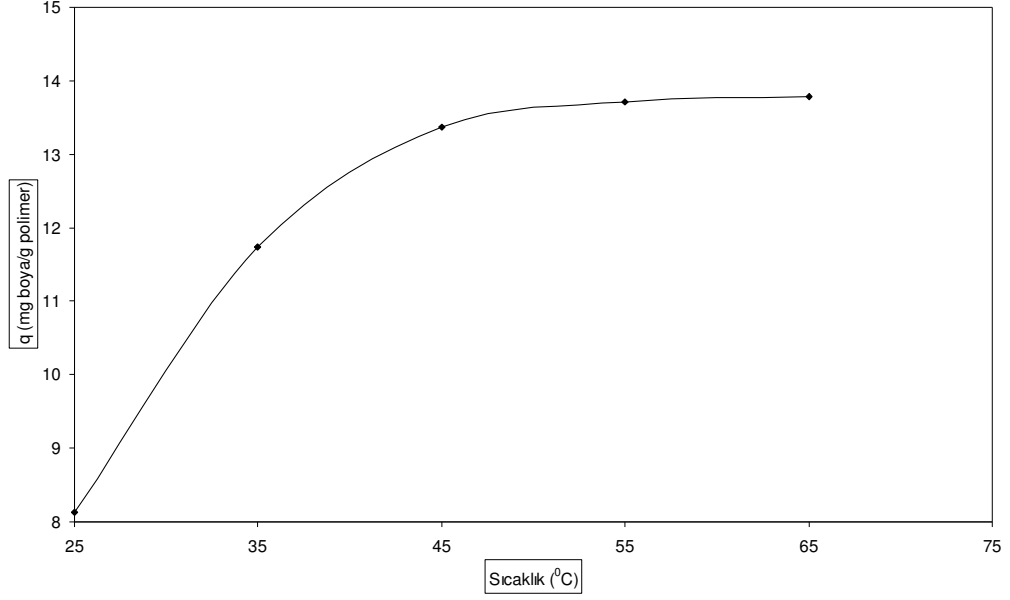
R^2 değerinin daha yüksek olması nedeniyle adsorpsiyonun Freundlich izotermine göre modellenebileceği düşünülmektedir.

3.3.6 Brillant Mavisı Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

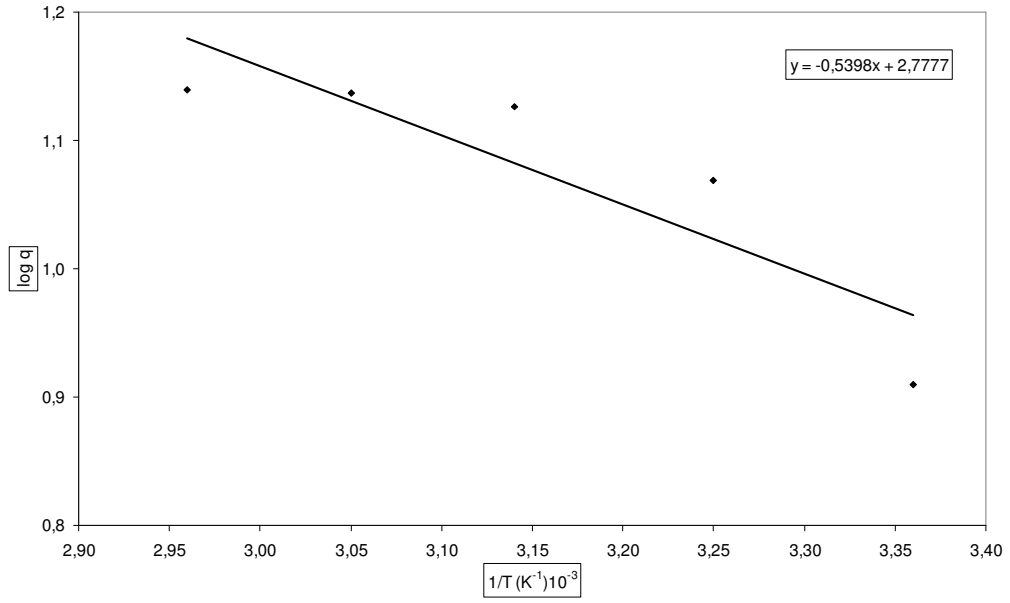
4-VP aşılınmış PET liflerin Brillant Mavisı adsorpsiyonuna sıcaklığın etkileri incelenmiş ve sonuçlar, Şekil 3.11'da gösterilmiştir. Buradan da görülebileceği üzere, 45 °C' a kadar adsorpsiyon miktarı hızla artmış, 45 °C' tan yüksek sıcaklıklarda sabit kalmıştır.

Adsorpsiyonun sıcaklıkla değiştiği aralıkta log q' ya karşı 1/T grafiğe geçirilerek Şekil 3.12 elde edilmiştir ve buradan adsorpsiyon ısı 10,34 kJ/mol olarak hesaplanmıştır

Adsorpsiyon ısısının pozitif oluşu, adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.11 Brillant Mavisi Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi
pH: 4, t: 30 dakika, 150 rpm, Aşılama Yüzdesi: %68, [BM]: 60 ppm

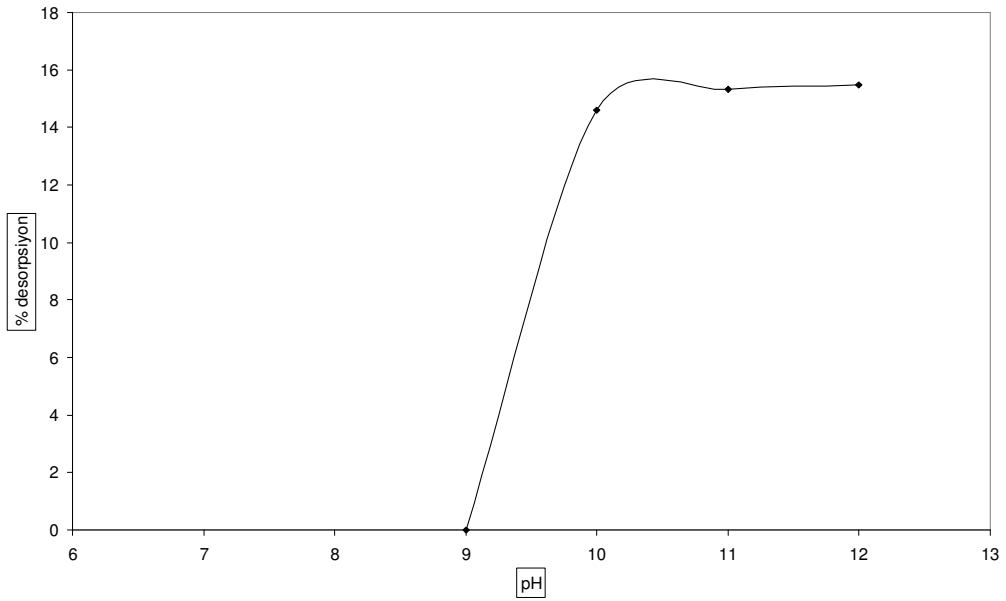


Şekil 3.12 Brillant Mavisi Adsorpsiyonunun Adsorpsiyon Isısının Hesaplanması

3.3.7 Brillant Mavisi Desorpsiyonu

pH 9-12 aralığında gerçekleştirilen Brillant Mavisi desorpsiyon çalışmasının sonuçları, Şekil 3.13' te verilmiştir. Bu sonuçlara göre, maksimum desorpsiyon yüzdesinin %15 olduğu görülmektedir.

Desorpsiyon yüzdesinin küçük olması, adsorpsiyondan kimyasal adsorpsiyonun sorumlu olabileceğini gösterir⁽⁴³⁾.



Şekil 3.13 Brillant Mavisi Desorpsiyonu

t: 24 saat, Aşılama Yüzdesi: %68, 150 rpm

4. SONUÇLAR

1. 4- VP aşılannmış PET liflerin Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının adsorbsiyonunda etkin bir adsorban olmadığı görülmüştür.
2. Brillant Mavisi' nin adsorpsiyonu için optimum şartlar pH 4, t= 30 dakika, T= 45 °C, başlangıç boya derişimi 60 ppm olarak belirlenmiştir.
3. Maksimum Brillant Mavisi adsorpsiyonun, %68 aşı yüzdesine sahip PET liflerle gerçekleştiğı bulunmuştur.
4. Adsorpsiyon hızının ikinci dereceden hız sabitinin 0,066 g/dak.mg' dir ve adsorbsiyonun Freundlich izotermine uyduğı saptanmıştır.
5. Hesaplanan adsorpsiyon ısısı 10,34 kJ/mol olduğundan, adsorbsiyonun, endotermik olduğuna karar verimştir.

KAYNAKLAR

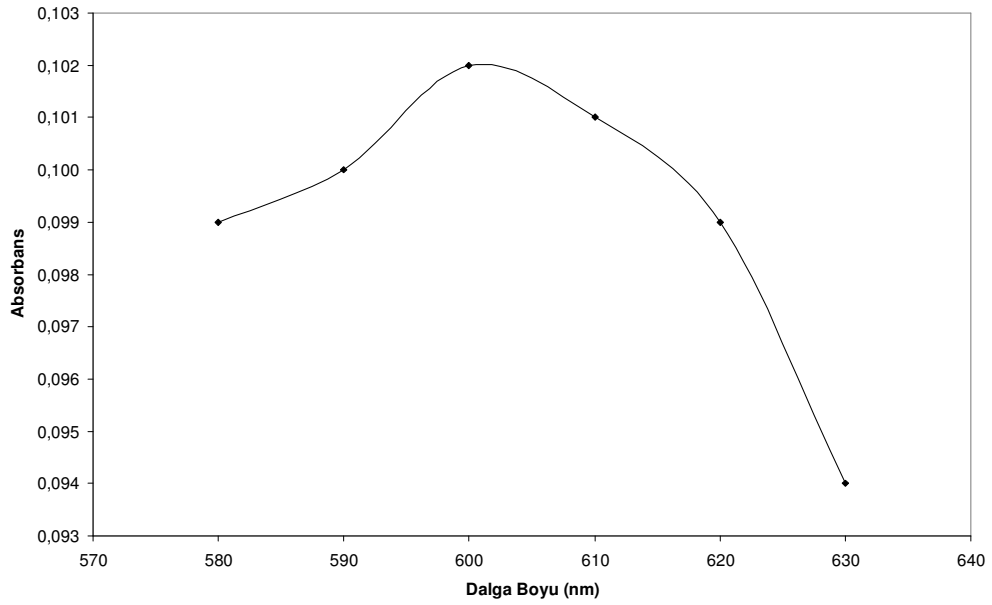
1. M. Yiğitoğlu, M. Arslan, e-Polymers, **55**, 1, (2007).
2. S. Papic, N. Koprivanac, A.L. Bozic, A. Metes, Dyes and Pigments, **62**, 291, (2004).
3. B. Acemioğlu, Journal of Colloid and Interface Science, **274**, 371, (2004).
4. E. A. Clarke, R. Anliker, The Handbook of Environmental Chemistry, **3(A)**,181, (1980).
5. R. Sanghi, Bhattacharya, B. Color Tecnology, **118**, 256, (2002).
6. G. Baugman, T. A. Perenich, Environ. Toxicol. Chem., **7**, 183, (1988).
7. S. Chakraborty, M. K. Purkait, S. Dasgupta, S. De, J. K. Basu, Sep. Purif. Technol. **31**, 141, (2003).
8. G. Ciardelli, L. Corsi, M. Marucci, Resour. Conserv. Recycl., **31**, 189, (2000).
9. S. H. Lin, F. C. Peng, Water Res., **28**, 277, (1997).
10. M. Muthukumar, N. Selvakumar, Dyes Pigments, **62**, 221, (2004).
11. B. Smith, T. Koonce, S. Hudson, Am. Dyestuff. Rep., **82**, 18, (1993).
12. Y. Fu, T. Virarraghavan, Water SA, **29(4)**, 465.
13. S. Senthilkumaar, P. R. Varadarajan, K. Porkodi, C. V. Subbhuraam, Journal of Colloid and Interface Science, **284**, 78, (2005).
14. K. V. Kumar, Journal of Hazardous Materials, **137(B)**, 1538, (2006).
15. O. Hamdoui, Journal of Hazardous Materials, **135(B)**, 264, (2006).
16. M. C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, Journal of Hazardous Materials, **139**, 280, (2007).
17. I. G. Laing, Rev. Prog. Color, **21**, 56, (1991).
18. S. Y. Mak, D. H. Chen, Dyes and Pigments, **61**, 93, (2004).
19. O. Tunay, I. Rabdasli, G. Eremektar, D. Orhon, Water Science Technology, **34(11)**, 9, (1996).

20. V Vadivelan, K. V. Kumar, Journal of Hazardous Materials, **286**, 90, (2005).
21. R. Han, W. Zou, W. Yu, S. Cheng, Y. Wang, J. Shi, Journal of Hazardous Materials, **141**, 156, (2007).
22. I. Y. Vashurina, Y. A. Kalinnikov, Text. Chem. **2(11)**, 49, (1997).
23. S. Chakrabarti, B. K. Dutta, Journal of Colloid and Interface Science **260(2)**, 265, (2003).
24. M. Saçak, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
25. H.W. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2548, (1929).
26. D.J. Flory, Principle of Polymer Chemistry, Cornel University Press, Ithaca, New York, 1953.
27. W. Han, H. Lecvhtenbohmer, Macromol. Chem. **16**, 50,(1955).
28. Y. Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1997.
29. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIAL/B0770>
30. C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow and H.D. Gesser, Talanta, **37**,491,(1990).
31. Y. Konishi, S. Asai, Y. Mıdoh, M. Oku, Separation Sci. And Technology, **28**,1691, (1993).
32. L. Weiping, L. Yun and Z. Hanmın, J. Appl. Polym. Sci., **49**,1635, (1993).
33. M. Arslan, Cu (II) İyonlarının 4-Vinil Piridin Aşılanmış Poli(etilentereftalat) Lifler Üzerine Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2000.
34. M. Arslan, M. Yiğitoğlu, O. Şanlı, H. İ. Ünal, Polymer Bulletin, **51**, 237, (2003).
35. N. Ünlü, M. Ersöz, Journal of Hazardous Materials, **B136**, 272, (2006).
36. N. Fiol, I. Villaaescusa, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Separation and Purification Technology, **50**, 132, (2006).

37. Y. S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A. A. Issa, M. A. Khraisheh, G. M. Walker, *Water Research*, **40**, 2645, (2006).
38. A. H. Hawari, C. N. Mulligan, *Bioresource Technology*, **97**, 692, (2006).
39. C. Jeon, I. W. Nah, K-Y. Hwang, *Hydrometallurgy*, **86**, 140, (2007).
40. R. Coşkun, C. Soykan, M. Saçak, *Reactive and Functional Polymers*, **66**, 599, (2006).
41. W. J. Weber, J. C. Morris, *San, J. Eng. Div. ASCE*, **31**, 89, (1963).
42. G. M. Barow, *Physical Chemistry*, McGraw Book Company Inc., New York, 1961.
43. C. Namasivayam, D. Kavitha, *Dyes and Pigments*, **54**, 47, (2002).

EK 1. Dalga Boyu Taraması

250 mL 500 ppm olarak hazırlanan Brillant Mavisi stok çözeltisinden 10 ppm' lik Brillant Mavisi çözeltisi hazırlandı. Her ölçümden önce saf su ile sıfırlama işlemi yapılarak UV-GB Spektrofotometresinde dalga boyu taraması yapıldı. Okunan absorbans değerleri dalga boyuna karşı grafiğe geçirildi. Maksimum absorbansın olduğu dalga boyunun 600 nm olduğu görüldü.



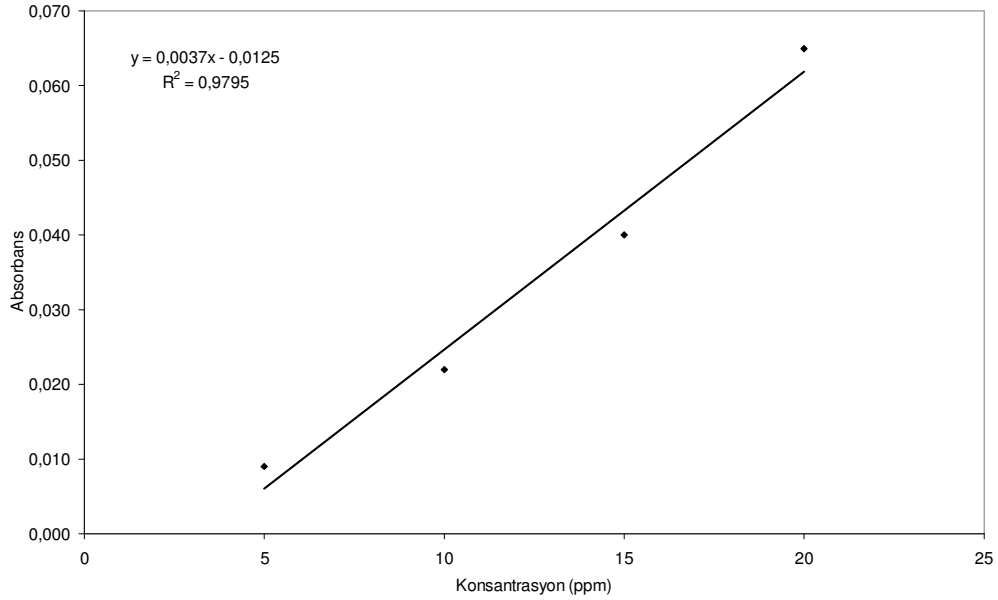
Şekil 3.3 Dalga Boyu Taraması

[B.M.]: 10 ppm, T: 25 °C

EK 2. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi

500 ppm' lik Brilliant Mavisi stok çözeltilisinden hazırlanan 25' er mL, 5, 10, 15, 20 ppm' lik çözeltilerin 600 nm dalga boyunda absorbands değerleri ölçüldü. Ölçüm işleminden önce saf su ile sıfırlama işlemi yapıldı.

Elde edilen absorbands değerleri, konsantrasyona karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen doğrunun denklemi çıkarıldı. Sonuçlar, Şekil 3.4' de görülmektedir.



Şekil 3.4 Kalibrasyon Grafiği

T: 25 °C, Dalga Boyu: 600 nm