

T.C.  
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)'IN  
MODİFİKASYONU VE Ag<sup>+</sup> İYONUNU  
ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Canan AYAR

MART 2014

**Kimya Anabilim Dalında** Canan AYAR tarafından hazırlanan POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)'IN MODİFİKASYONU VE Ag<sup>+</sup> İYONUNU ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM  
Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM  
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Hakan ÇİFTÇİ

\_\_\_\_\_

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

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

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)'IN  
MODİFİKASYONU VE Ag<sup>+</sup> İYONUNU  
ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

AYAR, Canan

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Mart 2014, 82 Sayfa

Bu çalışmada atık sularda bulunabilen ve kıymetli bir metal iyonu olmasının yanı sıra doğada tehdit oluşturan Ag<sup>+</sup> ağır metal iyonunun poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, ve pDHMF'in modifikasyonu ile elde edilen reçineleri kullanarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması ve geri kazanımı araştırılmış ve adsorpsiyonların kinetik parametreleri ile adsorpsiyon izotermeleri incelenmiştir.

pDHMF cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, dioksan içerisinde SnCl<sub>4</sub> ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. pDHMF NaOH, CS<sub>2</sub> ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir.

pDHMF ve modifiye pDHMF reçineleri üzerine Ag<sup>+</sup> iyonunun adsorpsiyonuna pH, Ag<sup>+</sup> iyonu derişimi, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın

etkilerini belirlemek üzere Kesikli (Batch) yöntem ile adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine ve 1. ve 2. derece kinetik eşitliklerine uygulanmıştır. Elde edilen izoterm ve kinetik parametreler adsorpsiyonların Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich izotermi ve 2. dereceden kinetik modele uyduğunu göstermiştir. Elde edilen ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri ve adsorpsiyon ısıları pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine  $Ag^+$  iyonunun adsorpsiyonunda fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir.

pDHMF üzerine maksimum  $Ag^+$  iyonu adsorpsiyonunun pH 5.5'de gerçekleştiği bulunmuştur. pDHMF'in maksimum denge  $Ag^+$  adsorpsiyonu yaklaşık 400 mg/L ve üstü derişimli çözeltilerde 120 dakika sonunda 27.5 mg  $Ag^+$ /g pDHMF olarak elde edilmiştir. Modifikasyonların optimum pH ve maksimum adsorpsiyon süresi üzerinde herhangi bir etkisi gözlenmezken adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

NaOH/pDHMF'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1500 mg  $Ag^+$ /L ve üstü derişimli çözeltilerde 110.0 mg  $Ag^+$ /g NaOH/pDHMF,  $CS_2$ /pDHMF'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1700 mg  $Ag^+$ /L ve üstü derişimli çözeltilerde 186.2 mg  $Ag^+$ /g  $CS_2$ /pDHMF ve AT/pDHMF'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2000 mg  $Ag^+$ /L ve üstü derişimli çözeltilerde 207.1 mg  $Ag^+$ /g AT/pDHMF olarak bulunmuştur. Modifiye reçineler ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan elde edilen sonuçlar modifikasyonların pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesini 7-8 kat artırdığını göstermiştir.

Tiyoüre içeren çözeltilerle yapılan desorpsiyon çalışmalarından adsorplanmış  $Ag^+$  iyonlarının tamamının çözeltiliye alınabildiği ve reçinelerin

adsorpsiyon kapasitesinde hiçbir değişikliğe uğramadan en az beş kez kullanılabilirler bulunmuştur.

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

## ABSTRACT

### MODIFICATION OF POLY(2,5-DIHYDRO-2,5-DIMETHOXYFURAN) AND CHARACTERIZATION OF Ag<sup>+</sup> ION ADSORPTION

AYAR, Canan

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M.Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

March 2014, 82 pages

In this study, removal and recovery of a valuable metal ion, Ag<sup>+</sup>, which may be found in wastewaters and can be threat to nature were studied by the adsorption onto poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran), pDHMF, and modified pDHMF resins from aqueous solutions. Adsorption isotherms and adsorption kinetic parameters were also studied.

Poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran) was obtained from the polymerization of cis,trans-2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran, DHMF, with SnCl<sub>4</sub> in dioxane. pDHMF was modified with NaOH, CS<sub>2</sub> and 2-aminothiazole.

In order to clarify the effect of pH, Ag<sup>+</sup> ion concentration, adsorption time and temperature on the adsorption of Ag<sup>+</sup> onto pDHMF and modified pDHMF resins, Batch process adsorptions were carried out. Adsorption results were applied to Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms and first- and second-order kinetic models. The

obtained isotherm and kinetic parameters showed that the adsorptions followed a second-order kinetics and fitted well to Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models.

Maximum adsorption of  $\text{Ag}^+$  ions on pDHMF was found at pH 5.5. Maximum  $\text{Ag}^+$  equilibrium adsorption of pDHMF was found to be 27.5 mg  $\text{Ag}^+$ /g pDHMF after 120 min in solutions with 400 mg  $\text{Ag}^+$ /L concentration or higher. Optimum pH and maximum equilibrium adsorption time were not affected by the modifications while increases in the adsorption capacities were observed. Maximum adsorption capacity of NaOH/pDHMF was obtained as 110.0 mg  $\text{Ag}^+$ /g NaOH/pDHMF in solutions with concentrations 1500 mg  $\text{Ag}^+$ /L or higher, for  $\text{CS}_2$ /pDHMF 186.2 mg  $\text{Ag}^+$ /g  $\text{CS}_2$ /pDHMF in solutions with concentrations 1700 mg  $\text{Ag}^+$ /L or higher and for AT/pDHMF 207.1 mg  $\text{Ag}^+$ /g AT/pDHMF in solutions with concentrations 2000 mg  $\text{Ag}^+$ /L or higher. The results obtained from the adsorptions carried out with modified resins showed that the modifications increased the adsorption capacity of pDHMF by 7-8 times.

Desorption studies in thiourea containing solutions showed that all of the adsorbed  $\text{Ag}^+$  ions can be stripped into the solutions and the resins can be used at least five times without any change in their adsorption capacities.

**Key Words:** Poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran), Adsorption,

Cationic polymerization, Heavy metal adsorption

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım ve tezimin hazırlanması esnasında benden hiçbir yardımını esirgemeyen, her zaman bana destek olan, fikir, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e,

Çalıőmalarım esnasında ve bilimsel konularda daima yardımlarını gördüğüm hocam Araő. Gör. Dr. Mutluhan BIYIKOĞLU'na ve Araő. Gör. Dr. Nuran ERDURAN'a,

Hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan beni bugünlere getiren, desteklerini her zaman yanımda bulduğum anneme ve babama, sabır ve desteklerinden dolayı ablam ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	vi
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	x
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Ağır Metal Kirliliği .....	1
1.2. Ağır Metallerin Çevrede Bulunuşu ve Zararları.....	2
1.3. Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri .....	2
1.4. Gümüş .....	3
1.4.1. Gümüşün İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri .....	5
1.5. Gümüşün Geri Kazanımı .....	6
1.6. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri .....	11
1.7. Adsorpsiyon .....	11
1.7.1. Adsorpsiyon Türleri .....	13
1.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	14
1.9. Adsorpsiyon İzotermi .....	15
1.9.1. Langmuir İzotermi .....	17
1.9.2. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi .....	19
1.9.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi .....	20

1.9.4. Freundlich İzotermi .....	21
1.9.5. Temkin İzotermi .....	22
1.10. Adsorpsiyon Hızları .....	23
1.11. Adsorbanlar .....	24
1.12. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu .....	25
1.13. Çalışmanın Amacı .....	28
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>29</b>
2.1. Kimyasallar .....	29
2.2. Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Sentezi .....	30
2.3. pDHMF'in Modifikasyonu .....	31
2.3.1. NaOH Modifikasyonu .....	31
2.3.2. CS <sub>2</sub> Modifikasyonu .....	32
2.3.3. pDHMF Üzerine Cl Gruplarının Takılması .....	33
2.3.4. 2-aminotiazol Modifikasyonu .....	33
2.4. Ag <sup>+</sup> Stok Çözeltilisinin Hazırlanması .....	34
2.5. Adsorpsiyon .....	34
2.6. Desorpsiyon Çalışmaları .....	36
2.7. Atomik Absorpsiyon Analizleri .....	36
2.8. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması .....	37
<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>38</b>
3.1. pDHMF'in Sentezi.....	38
3.2. pDHMF'in Modifikasyonu .....	38
3.2.1. NaOH Modifikasyonu .....	38
3.2.2. CS <sub>2</sub> Modifikasyonu .....	39

3.2.3. 2-Aminotiazol Modifikasyonu .....	40
3.3. pDHMF'ın Ag <sup>+</sup> Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi .....	41
3.4. pDHMF'ın Ag <sup>+</sup> Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi .....	43
3.5. pDHMF'ın Ag <sup>+</sup> İyonu Adsorpsiyon Kapasitesi .....	44
3.6. Modifiye/pDHMF Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi .....	45
3.7. Modifiye pDHMF'lerin Ag <sup>+</sup> Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi.	47
3.8. Modifiye/pDHMF'lerin Ag <sup>+</sup> İyonu Adsorpsiyon Kapasiteleri .....	49
3.9. Adsorpsiyon Kinetiği .....	51
3.10. Adsorpsiyon Isıları .....	56
3.11. Adsorpsiyon İzotermi .....	57
3.12. Desorpsiyon Çalışmaları .....	62
<b>4. SONUÇLAR .....</b>	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>70</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik gösterimi .....	12
1.2. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi .....	16
1.3. Tek tabakalı adsorpsiyon .....	17
1.4. Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşınım basamakları .	24
3.1. Çözelti pH'sının pDHMF'in Ag <sup>+</sup> adsorpsiyonuna etkisi .....	42
3.2. pDHMF'in Ag <sup>+</sup> adsorpsiyonunun zamanla değişimi .....	43
3.3. pDHMF'in Ag <sup>+</sup> adsorpsiyonunun derişimle değişimi .....	44
3.4. Çözelti pH'sının NaOH/pDHMF'in Ag <sup>+</sup> adsorpsiyonuna etkisi .....	45
3.5. Çözelti pH'sının CS <sub>2</sub> /pDHMF'in Ag <sup>+</sup> adsorpsiyonuna etkisi .....	46
3.6. 200 ppm Ag <sup>+</sup> ile gerçekleştirilen adsorpsiyonların zamanla değişimi	48
3.7. Ag <sup>+</sup> adsorpsiyonlarının zamanla değişimi .....	49
3.8. Ag <sup>+</sup> adsorpsiyonlarının çözelti derişimiyle değişimi .....	50
3.9. Adsorpsiyonların t/q <sub>t</sub> - t eğrileri .....	53
3.10. Adsorpsiyonların lnq <sub>e</sub> - 1/T eğrileri .....	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Çeşitli endüstrilerin ekosisteme yaydığı toksik ağır metaller .....	2
1.2. Bazı ağır metallerin insan sağlığı üzerine etkileri .....	3
2.1. Tampon Çözeltiler .....	35
3.1. 1. ve 2. Dereceden tepkime kinetiği parametreleri .....	53
3.2. Partikül içi difüzyon parametreleri .....	54
3.3. Sıvı film difüzyon parametreleri .....	55
3.4. Adsorpsiyon Isıları .....	57
3.5. Freundlich ve Langmuir parametreleri .....	59
3.6. Temkin parametreleri .....	60
3.7. Dubinin-Radushkevich parametreleri .....	61
3.8. Reçineler üzerinden Ag <sup>+</sup> iyonlarının desorpsiyonu .....	66
3.9. Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması .....	69

# 1. GİRİŞ

Endüstriyel atık sularda ağır metallerin toksik derişimlerde bulunması önemli çevre problemlerini beraberinde getirmekte ve her türlü canlı organizmaya etki ederek kısa ve uzun dönemde çeşitli ekolojik, fizyolojik ve ekonomik sorunların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Su içerisinde bulunan her türlü madde belirli bir derişimin üstünde sağlık için zararlıdır. Cr, Cu, Cd, Co, Ni, Pb, As, Zn, Mn, Se ve Ag eser miktarlarda bile toksik olabilen ağır metallerdir. Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla geliştirilen bazı yöntemler kimyasal çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, filtrasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, elektrokimyasal ve biyolojik yöntemlerdir [1].

## 1.1. Ağır Metal Kirliliği

Ağır metaller, atom kütlesi 63.5-200.6 arasında ve özgül ağırlığı  $\geq 5.0$  olan elementlerdir [2]. Ağır metaller kayaların bileşiminde ve mineral filizlerinde doğal olarak buldukları için toprakta, suda, canlılarda ve tortul kayalarda normal derişimlerde bulunurlar. Kirlenme, bu elementlerin derişimlerinin normal bulunması gereken miktarlardan artmasına neden olur [3]. Ağır metaller biyolojik olarak bozunmazlar. Buldukları ortamda farklı metal bileşiklerine dönüşebildikleri gibi canlı organizmalarda da birikebilirler. Ağır metallerin yerüstü ve yeraltı sularına karışmaları ve canlılar üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle atık sulardan uzaklaştırılmaları önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir.

## 1.2. Ağır Metallerin Çevrede Bulunuşu ve Zararları

Ağır metaller doğal kaynaklardan ya da insan eliyle çevreye katılırlar. Maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atık suları ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir. Bazı endüstriler tarafından ekosisteme verilen toksik ağır metaller Çizelge 1.1'de verilmiştir [4].

**Çizelge1.1.** Çeşitli endüstrilerin ekosisteme yaydığı toksik ağır metaller

Endüstri	Cd <sup>2+</sup>	Cr <sup>4+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Termik Santraller	+	+	+	+	+	+	+	+

## 1.3. Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Ağır metaller düşük derişimlerinde bile çeşitli hastalıklara ve ölümlere yol açabilmektedir. Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olmak üzere ikiye ayrılabilirler. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı alınan organizmaya göre değişir. Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi ağır metalin derişimi, alınan organizma, metal iyonun çözünürlüğü, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturabilmesi, vücuda alınış şekli ve çevrede bulunma sıklığı gibi özelliklere

bağlı olarak değişir [4,5]. Genel olarak ağır metaller zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir. Bunların yanı sıra alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı ve faydalı bakterilerin ölümüne ve doku hasarına neden olurlar [6].

Bazı ağır metallerin insan sağlığı üzerine etkileri Çizelge 1.2.'de verilmiştir [7].

**Çizelge 1.2.** Bazı ağır metallerin insan sağlığı üzerine etkileri

<b>Ağır Metal</b>	<b>Etkileri</b>
Nikel	Yüksek dozlarda alındığında kansere neden olabilmektedir.
Arsenik	Kanser, mide tümörü, deri ve mide bozuklukları.
Krom	Cilt bozulması, alerji, ülser, kanser, solunum yolları tahrişi.
Çinko	Buharının solunması ile akut metal duman humması, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü, adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi, peptik ülserler ve çeşitli karaciğer etkileri.
Cıva	Cilt, göz ve kas rahatsızlıkları, iştahsızlık, böbrek hasarı.
Gümüş	Yüksek düzeyde maruz kalındığında akciğer hastalığı, boğaz tahrişi, mide ağrısı, deri teması ile bazı kişilerde hafif alerjik şişme, döküntü, böbrek rahatsızlıkları.

#### **1.4. Gümüş**

Yer kabuğunda çok az bulunan gümüşün, Ag, adı Latince "Argentum" sözcüğünden alınmıştır [8]. En önemli mineralleri argenit,  $Ag_2S$ , arsenikli gümüş galeni (galen; gümüşü çözünmüş yüksek sıcaklık sülfidi),  $Ag_3AsS_3$ , antimonlu gümüş galeni,  $Ag_2SbS_3$  ve keragirittir, AgCl.



Gümüş, ışığı çok iyi yansıtan, kolay paslanmayan, elektrik ve ısıyı çok iyi ileten ve dövülebilir parlak renkli bir metaldir. Ancak yumuşak olması nedeniyle mekanik direnci azdır. Atmosferde parlaklığını kaybederek donuklaşır. Bu nedenle daha sert metallerle alaşımlar halinde kullanılır [9]. Nadir bulunması ve değerli bir element olmasından dolayı günümüzde daha çok kuyumculukta, elektrik ve elektronik sanayinde, fotoğrafçılıkta, diş dolgularında, pillerde ve süper iletken teller gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, bazı gelişmiş füzelerin yapımında da gümüş alaşım kullanılmaktadır. Gümüş sülfadiazin ise enfeksiyonu önlemek amacıyla yanık kremlerinde kullanılmaktadır. Gümüş, 50-200 µg/mL derişimlerinde antimikrobiyal aktiviteye sahip olup insan sağlığı için risk oluşumunu engellemektedir. Bu nedenle gümüş emdirilmiş filtreler içme suyu hazırlanmasında kullanılmaktadır [8,10-13].

Gümüş birincil kaynaklardan elde edildiği gibi, hurda gümüşün yeniden kazanılmasıyla ikincil kaynaklardan da elde edilebilmektedir. Birincil gümüş kaynakları primer gümüş yatakları ve sekonder gümüş yatakları olmak üzere iki kategoride değerlendirilir. Günümüzde dünya gümüş üretiminin çoğu sekonder tip yataklardan (Au, Pb, Zn, Cu ve diğer madenlerden) yan ürün olarak elde edilmektedir [8].

Şelat yapıcı reçineler gümüş iyonlarının seçimli olarak ayrılmasında önemli bir avantaja sahiptir. Bu nedenle gümüş ve çeşitli metal iyonların kazanılmasında kükürt atomu içeren tiyoüre, tiyofen, 2-merkaptotiazol, tiyosemikarbazid ve tiyohidrazin ile azot atomu içeren aminler, amidler ve azinlerle sentezlenmiş reçineler kullanılmıştır. Gümüş iyonları kükürt ve azot

içerikli reçinelerle şelat oluşumuna dayalı etkileşiminden dolayı çözeltilerden seçimli olarak kazanılabilmektedir [14].

Çözeltilerden gümüş iyonlarının kazanılması, zenginleştirilmesi ya da geri kazanımında gümüşün çözeltideki derişimine ve bulunma şekline bağlı olarak farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin bazıları kimyasal çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, karbon adsorpsiyonu, indirgeme, distilasyon, süblimleştirme, evaporasyon, membran ve iyon değiştirici reçinelerin kullanımınıdır. İyon değiştirici reçineler anyon değiştiriciler, katyon değiştiriciler ve şelat oluşturucu reçineler olarak gruplandırılmaktadır. Son yıllarda özellikle çevreye duyarlılığı gibi birçok avantajından dolayı şelat yapıcı reçinelerin kullanıldığı adsorpsiyon yöntemleri oldukça artmıştır [15,16].

#### **1.4.1. Gümüşün İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri**

Gümüş, insan vücuduna solunum ve sindirim yoluyla girer. Dokularda birikerek renk değişikliğine neden olur. Derinin gri-mavi renk aldığı arjiri (argyria) hastalığına neden olur. İnsanlarda küçük miktarlarda bile uzun süre gümüş alınması gümüş zehirlenmesine neden olabilir. Uzun süreli gümüşe maruz kalma durumunda kandaki gümüş derişimi artar ve bunun sonucu olarak anemi ve kalbin genişlemesi gibi etkiler görülebilir. 0.4-1.0 mg/L aralığındaki derişimlerde böbrekler, karaciğer ve dalakta patolojik değişmelere neden olur. Az miktardaki gümüşün ise bakterileri öldürücü etkisi vardır [11].

## 1.5. Gümüşün Geri Kazanımı

Gümüş iyonlarının kazanılması ya da zenginleştirilmesi adsorpsiyon ile yapılabilmektedir. Endüstride kullanılan gümüşün %25'i gümüş içeren atıklardan geri kazanım yoluyla elde edilmektedir [17]. Gümüş iyonlarının geri kazanımında katı faz ekstraksiyonuna dayanan birçok çalışma bulunmaktadır. Bunların çoğunda gümüşün reçineye ya da polimerik desteğe bağlanabilmesi için şelat yapıcı gruplar kullanılmaktadır [17-19].

Q. Pu ve arkadaşları [20], adsorban olarak 2-merkaptobenzotiazol ile modifiye edilmiş silika jel ve desorpsiyon çözeltisi olarak 0.5 M tıyoüre çözeltisi kullandıkları çalışmalarında kurşun ve bakır içeren jeolojik numuneden gümüşün geri kazanımının %93.5 olduğunu bildirmişlerdir.

Sakamoto ve arkadaşları [21], politiyoazaalkan türevleri içeren polistiren ve poli(vinil alkol) reçineleri ile gümüş iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlar ve her iki reçinenin de gümüş iyonlarını adsorplama kapasitelerinin yüksek olduğunu ve poli(vinil alkol) bazlı reçinelerin eser miktardaki gümüş iyonlarını adsorplayabilecek kadar yüksek gümüş ilgisine sahip olduklarını belirtmişlerdir.

Trochimczuk ve Kolarz [22], vinilbenzil klorür-divinilbenzen kopolimerini metiltıyoüre, ditiyokarbamat ve guaniltıyoüre ile aşlamışlar ve elde ettikleri reçinelerin  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ag}^+$  iyonlarını seçimli adsorpsiyonlarını çalışmışlardır. Metiltıyoüre ve guaniltıyoüre ile aşlanmış kopolimerlerde metal adsorpsiyonu ile birlikte seçicilik düşerken ditiyokarbamat ile aşlanmış kopolimerin metal iyonu adsorpsiyonunun arttığını ve reçinenin en yüksek ilgisinin  $\text{Ag}^+$  iyonlarına karşı olduğunu bildirmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları [23], amidinotiyoüre bağladıkları silika jel ile yaptıkları mikro-kolon sürekli akış enjeksiyon katı faz ekstraksiyonu çalışmasında altın, gümüş ve paladyumun eser analizini çalışmışlar ve %5.0 tiyoüre çözeltisi ile sıyrılan metal iyonlarını AAS ile analiz etmişlerdir. Reçine için iyon belirleme alt sınırının 0.1-6.0 M HNO<sub>3</sub> ya da HCl'de Ag<sup>+</sup> için 1.1 ng/mL, Au<sup>+3</sup> için 13 ng/mL ve Pd<sup>2+</sup> için 1.1 ng/mL olarak belirlediklerini bildirmişlerdir.

Katarina ve arkadaşları [24], sentezledikleri etilendiamin tipi çitosan reçine ile doldurdıkları mikro-kolon ile çeşitli su örneklerinde bulunan eser miktardaki gümüş iyonlarının 1-8 pH aralığında toplanması ve deriştirilmesini çalışmışlar ve 1 M HNO<sub>3</sub> ile sıyırdıkları gümüşün miktarını ICP-MS ile belirlemişlerdir. pH=5'te reçinenin adsorpsiyon kapasitesinin 40 mg/mL olarak belirlendiğini,  $1.0 \times 10^{-4}$ - $7.5 \times 10^{-1}$  M derişimli klorür iyonlarının reçinenin Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonuna girişim yapmadığını, bu nedenle reçinenin ve yöntemin deniz suyu dahil farklı sulardaki eser miktardaki Ag<sup>+</sup> iyonlarını uzaklaştırmada kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca, yöntemin Ag<sup>+</sup> iyonu için alt sınırının 0.7 pg/mL olduğunu bildirmişlerdir.

Zuo ve Muhammed [25], tiyoüre fonksiyonel grup bağladıkları Bonopore 1, Amberlite 2 XAD-2, Amberlite XAD-4 ve Amberlite IR-45 gibi makro-gözenekli ticari polistiren örneklerini Ag<sup>+</sup> ve çeşitli metallerin adsorpsiyonunda kullanmışlar ve en yüksek Ag<sup>+</sup> adsorpsiyon kapasitesini 47 mg Ag<sup>+</sup>/g ile tiyoüre bağlanmış Amberlite IR-45 reçinesi ile elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Kaledkowski, A. ve Trochimczuk, A. [26], çapraz bağlı vinilbenzil klorür/divinilbenzen kopolimerine calix[4]pirol[2]tiyofen bağlamışlar ve elde ettikleri reçinenin  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Pt^{4+}$  ve  $Pd^{2+}$  ilgisinin  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  gibi şelat oluşturabilen metallere daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Reçinenin çalışılan metal iyonları arasında 40 mg/g maksimum adsorpsiyonla en düşük ilgiyi  $Ag^+$  iyonuna karşı gösterdiği ve adsorplanan  $Ag^+$  iyonlarının tamamının %5 KCN çözeltisi ile geri kazanılabildiğini belirtmişlerdir.

Roy ve Basu [27], tiyosemikarbazid ile modifiye ettikleri ticari Amberlit IRC-50 iyon değişim reçinesini sulu çözeltilerden  $Au^{3+}$  ve  $Ag^+$  iyonlarının kazanılmasında kullanmışlardır. Reçinenin  $Au^{3+}$  ve  $Ag^+$  iyonlarına karşı ilgisinin yüksek olduğunu ve her iki iyonun da  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve  $Pd^{2+}$  iyonlarının bulunduğu ortamdaki %90-97.5 oranlarında seçici olarak adsorplana bildiğini ve maksimum adsorpsiyonun pH=4.0'da  $Ag^+$  için 52 mg  $Ag^+$ /g reçine ve  $Au^{3+}$  için 98.5 mg  $Au^{3+}$ /g reçine olduğunu bildirmişlerdir.

Atia ve arkadaşları [28], farklı oranlarda formaldehit ve bistiyoüre ile hazırladıkları reçinelerin  $Au^{3+}$  ve  $Ag^+$  adsorpsiyon özelliklerini çalışmışlar ve adsorpsiyonun reçinedeki bistiyoüre miktarı ile arttığını bildirmişlerdir. Maksimum adsorpsiyona, 1625 mg  $Au^{3+}$ /g reçine ve 392 mg  $Ag^+$ /g reçine adsorpsiyon değerleriyle 2:1 bistiyoüre:formaldehit oranıyla sentezledikleri reçine ile ulaşmışlardır. Ayrıca, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu, adsorpsiyonun intra-partiküler difüzyon kontrollü olduğunu ve reçinenin  $5 \times 10^{-1}$  M  $H_2SO_4$ - $5 \times 10^{-3}$  M tiyoüre çözeltisi ile adsorpsiyon kapasitesinin %95'ini geri kazanabilecek şekilde rejenere edilebildiğini belirtmişlerdir.

Atia ve arkadaşları [29], farklı bir çalışmalarında glisidil metakrilatı divinilbenzen varlığında polimerleştirmişler ve elde ettikleri reçineyi amino, amino/tiyokarbamat, triazol ve amino/tiyol grupları içerecek şekilde modifiye etmişler ve reçinelerin  $Ag^+$  adsorplama özelliklerini çalışmışlardır. Kükürt grubu içeren reçinelerin  $Ag^+$  ilgilerinin azot grubu içeren reçineler göre daha yüksek olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin amino grubu içeren reçine için 129.6 mg  $Ag^+/g$ , amino/tiyokarbamat grubu içeren için 143.6 mg  $Ag^+/g$ , triazol grubu içeren için 150 mg  $Ag^+/g$  ve amino/tiyol grubu içeren için ise 276.5  $Ag^+/g$  reçine olarak bildirmişlerdir. Ayrıca, reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerini 0.5 M tiyoüre çözeltisi ile azot grubu içerenlerin %94-96 ve kükürt grubu içerenlerin %90-93 geri kazanabilecek şekilde rejenere edilebildiğini belirtmişlerdir.

Ni ve arkadaşları [30], farklı oranlarda kullandıkları tiyoüre ve formaldehitten sentezledikleri reçinelerin 11 farklı metal iyonunu adsorplama özelliklerini çalışmışlar ve 2:1 tiyoüre:formaldehit molar oranı ile hazırladıkları reçinenin adsorpsiyonundan elde ettikleri 1415 mg  $Ag^+/g$  reçine ve 1369 mg  $Au^{3+}/g$  reçine değerleriyle en yüksek adsorpsiyon kapasitesini elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Abd El-Ghaffar ve arkadaşları [31], farklı oranlarda 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiyol, glutaraldehit ve tiyoüre ile hazırladıkları reçinelerin  $Ag^+$  adsorpsiyon özelliklerini çalışmışlar ve elde ettikleri maksimum adsorpsiyon kapasitesini 389 mg  $Ag^+/g$  reçine olarak bulduklarını ve adsorpsiyonun pseudo-birinci dereceden gerçekleşen endotermik bir tepkime olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, 50 mL 0.01 M  $H_2SO_4$ -0.5 M tiyoüre çözeltisi içerisinde gerçekleştirdikleri desorpsiyonlarla yaptıkları adsorpsiyon ve desorpsiyon

çalışmalarından reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin dört adsorpsiyon-desorpsiyon sonunda değişmediğini bulmuşlardır.

Yirikoğlu ve Gülfen [32], 1:5:1 molar oranla sentezledikleri melamin:formaldehit:tiyoüre reçinesi ile  $Ag^+$  adsorpsiyonu çalışmışlar ve reçinenin adsorpsiyon kapasitesini 60 mg  $Ag^+$ /g reçine olarak bildirmişlerdir.

Laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen önceki çalışmalarda cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran'ın, DHMF,  $SnCl_4$  ile polimerleştirilmesinden elde edilen poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, çeşitli ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır.  $Cu^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  iyonları ile yapılan çalışmalarda maksimum denge adsorpsiyonuna 60 dakikada ulaşıldığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin  $Ni^{2+}$  için 250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 8.0 mg  $Ni^{2+}$ /g pDHMF,  $Cu^{2+}$  için ise 170 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 6.0 mg  $Cu^{2+}$ /g pDHMF olduğu bulunmuştur [33,34].  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonları ile yapılan çalışmalarda maksimum denge adsorpsiyonu 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 30.0 mg  $Fe^{3+}$ , 40.0 mg  $Pb^{2+}$  ve 44.0 mg  $Zn^{2+}$ /g pDHMF olarak bulunmuştur [35].  $Cd^{2+}$  ve  $Cr^{6+}$  iyonları ile yapılan çalışmalarda ise maksimum denge adsorpsiyonu  $Cd^{2+}$  için 700 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 51.5 mg  $Cd^{2+}$ /g pDHMF ve  $Cr^{6+}$  için 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 23.9 mg  $Cr^{6+}$ /g pDHMF olarak bulunmuştur [36].

pDHMF, farklı özellikler kazandırarak adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla NaOH,  $CS_2$ ,  $POCl_3$  ve 2-aminotiazol, AT, ile modifiye edilmiştir. Modifikasyonlar sonucunda elde edilen reçinelerle, NaOH/pDHMF,  $CS_2$ /pDHMF,  $POCl_3$ /pDHMF ve AT/pDHMF, yapılan adsorpsiyonlar sonucunda pDHMF'in maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 7-8 kat arttığı bulunmuştur [33-36].

## **1.6. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri**

Havada, suda ve toprakta sürekli bir çevrim halinde bulunan ve toksik etkileri olan ağır metaller canlılar için hayati tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle ağır metallerin endüstriyel atık sulardan, topraktan ve içme sularından mutlaka uzaklaştırılmaları gerekmektedir [37,38]. Ülkemizde içme, kullanma, sulama ve su ürünleri yetiştiriciliği gibi faydalı su kullanımları için farklı toksik metal kısıtlamaları getirilmiştir. Bu kriterler “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği”nde (SKKY) belirlenmiştir [39].

Ağır metalleri uzaklaştırmada kullanılan çeşitli yöntemlerin her birinin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Kimyasal çöktürme ve koagülasyon-flokülasyon işleminde çöktürme sonrası oluşan ağır metal içeren çamurun uzaklaştırılmasının zor olması, çözülmüş hava flotasyonunda ağır metal uzaklaştırılmasından sonra çeşitli işlemlere ihtiyaç duyulması, iyon değişimi ve biyolojik yöntemlerin pahalı olmaları ve iyi yetişmiş elemanlara ihtiyaç duyulması ve ayrıca düşük metal içeriğine sahip atık sular için yetersiz olmaları nedeniyle uygulamaları sınırlı kalmaktadır [40]. Bu nedenle ağır metallerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır.

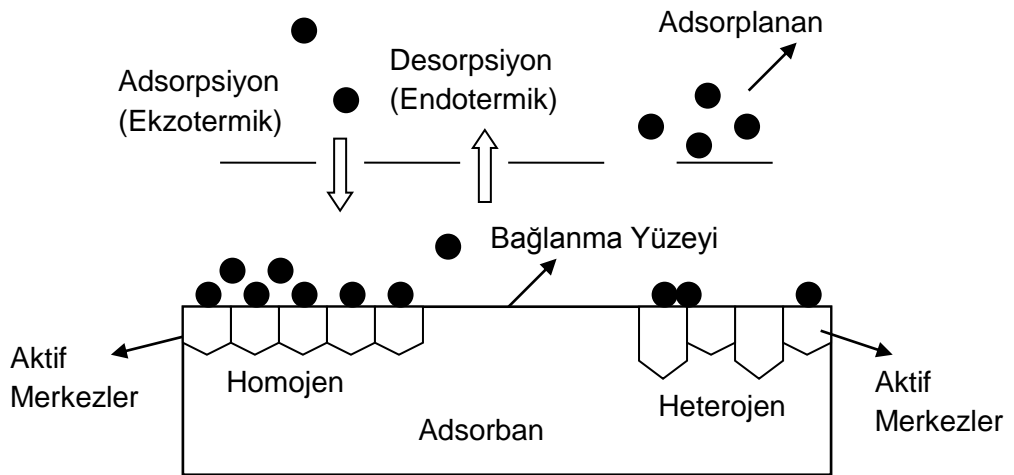
## **1.7. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, çeşitli fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde uygulanabilen, aktif karbon ve çeşitli sentetik reçineler gibi katıların kullanıldığı, su ve atık suların temizlenmesinde yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. İlk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana



tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırma ise Saussure tarafından yapılmıştır. Adsorpsiyon terimi ise ilk defa 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür [41]. Gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelerin molekül, atom ya da iyonlarının bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir. Katının yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Adsorplayan katıya adsorban ya da adsorplayıcı, yüzeye tutunan maddeye ise adsorplanan ya da adsorbat denir [42].

Adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorplayan yüzey arasında kimyasal bağlanma, elektrostatik ya da fiziksel etkileşimler gibi adsorplayanı harekete geçiren itici güç ya da yüzey gerilimi ile ilişkili çözücünün itici gücünün bir sonucu olarak meydana gelir. Genelde adsorpsiyon her iki gücün ortaklaşa etkisi ile gerçekleşir. Genel olarak tanımlanan adsorpsiyon terimleri Şekil 1.1'de şematik olarak gösterilmiştir [43,44].



**Şekil 1.1.** Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik gösterimi

Adsorpsiyon, bir maddenin bir fazdan diğ er fazın içine girip çözeltili oluşturan absorpsiyon işleminden farklıdır. Sorpsiyon terimi ise her iki işlemi ifade eden genel terimdir. Adsorpsiyonun büyüklüğü sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine, gaz ise basıncına, adsorbanın yapısına ve yüzey alanına bağlıdır. Adsorpsiyonda özellikle adsorbanın yüzey genişliği çok önemlidir. Bunun için katı haldeki adsorbanın yüzeyini genişletmek amacıyla katı taneciklerin boyutu mümkün olduğu kadar küçültülür [45].

### **1.7.1. Adsorpsiyon Türleri**

Fiziksel adsorplama adsorplanan madde ile adsorplayan madde arasındaki Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanır. Van der Waals kuvvetleri birbiri ile kimyasal tepkime vermeyen atomlar için çekici kuvvettir. Adsorplanan molekül, katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamış olup yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmalarına rağmen zayıftırlar [46].

Kimyasal adsorpsiyon moleküllerin katı yüzeye tutunmasında elektron değişimi ve paylaşımı, radikal oluşumu ya da kompleks oluşumu gibi kuvvetler etkili olduğunda gerçekleşir. Kimyasal sorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisi gerektirir ve bu sebeple yavaş gerçekleşen bir prosestir [47,48].

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı (monomoleküler) olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı (multimoleküler) olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonlar genellikle tersinir olarak gerçekleştiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinir değildir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı 20

kJ/mol ya da daha düşük olabilirken kimyasal adsorpsiyon ısısı 300-500 kJ/mol kadardır [49,50].

Değişim adsorpsiyonu iyon değiştirmeye dayanan adsorplama türü olup, bir maddenin iyonlarının diğer bir maddenin yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik olarak çekilmeleri sonucu birikmesi olayıdır. Çözünmüş maddelerin katılar üzerine adsorpsiyonu ise yüzey gerilimindeki değişikliklerin ve elektrostatik kuvvetlerin neden olduğu adsorpsiyonlardır [46,51].

### **1.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Adsorplamayı etkileyen en önemli faktör pH'dır. Adsorplama işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorplanabilir. Adsorban yüzeyinin negatif ya da pozitif yüklenmesine göre katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde, anyonik iyonların ise düşük pH değerlerinde adsorplanmaları beklenir [52].

Adsorplama işlemi sıcaklığa bağlı olarak endotermik ya da ekzotermik olarak değişir. Genellikle sıcaklık arttıkça tepkime hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorplama işleminde de adsorplanma hızı ve adsorplanan miktar sıcaklıktan etkilenmektedir.

Adsorpsiyon, yüzeyde ve adsorbanın kanalları arasında gerçekleşen bir olay olup maksimum adsorplama miktarı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı toplam yüzey alanının adsorplamada kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle adsorplama miktarı katı adsorbanın birim yüzey alanı ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Bir adsorban parçacığının büyüklüğü de adsorplama hızını etkiler. Adsorplama işleminde

kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe yüzey alanı da artacağından adsorplama miktarı artar. Adsorplama çalışmalarında kullanılan toz adsorbanın adsorplama hızı büyük parçalar halindeki adsorbanın adsorplama hızından daha büyüktür [53].

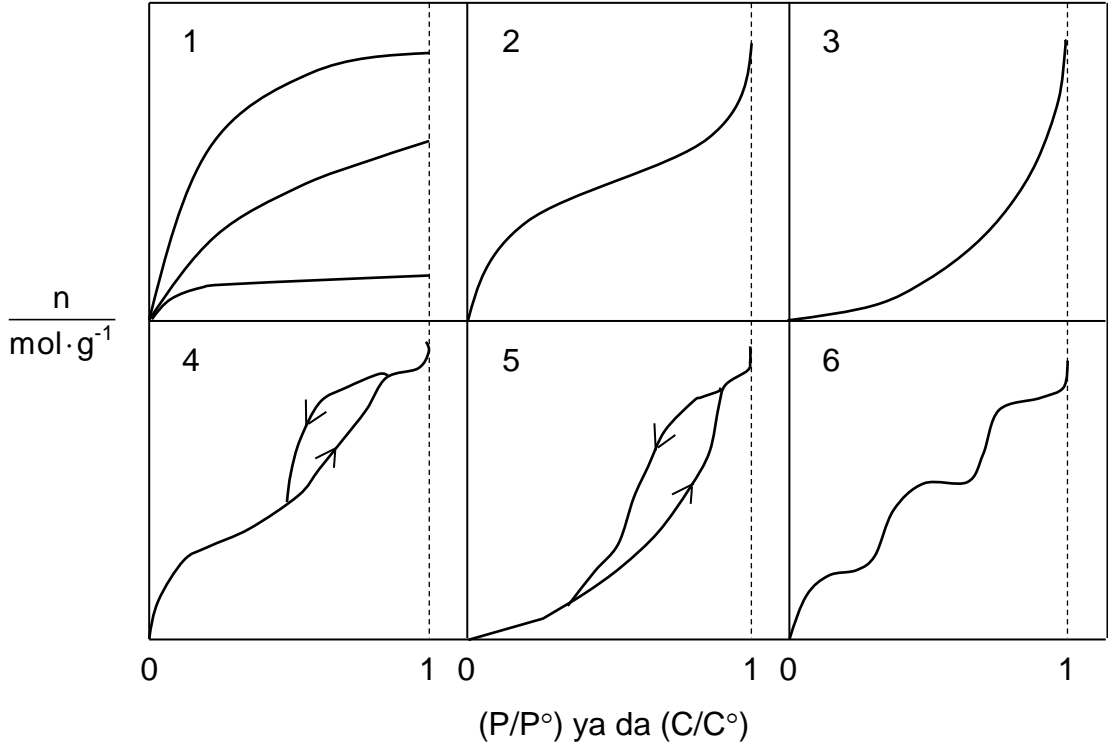
Adsorplama hızı, çözelti içinde hareket eden moleküllerin hızı ile adsorbanın gözeneklerine ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır. Yüksek hızda ve devamlı olarak karıştırılan çözeltinin içerisindeki moleküllerin adsorbanın yüzeyine temas etme oranı daha fazla ve gözeneklerine girme olasılığı daha yüksektir [54].

Adsorban ile çözeltinin temas süresi de önem taşımaktadır. Adsorban etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon proseslerinde uygun sürenin bulunması özellikle endüstriyel atık suların arıtılmasında önemlidir [51,55,56].

### **1.9. Adsorpsiyon İzotermi**

İzoterm, sabit bir sıcaklık ve basınçta adsorplanan maddenin denge derişimine karşı adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarının karakteristik bir eğrisidir. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta ve dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilir. Denel yollardan belirlenen

adsorpsiyon izotermi Şekil 1.2' de şematik olarak verilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir.

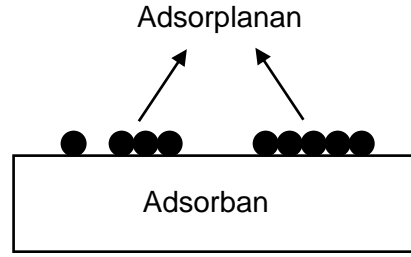


**Şekil 1.2.** Adsorpsiyon izotermi tip 1-6

Daha çok buhar fazında gerçekleştirilen adsorpsiyonlar için çizilen bu izotermi bazıları çözüldüden adsorpsiyonlar için de geçerlidir. Şekildeki  $P/P^\circ$  bağıl denge basıncını,  $C/C^\circ$  ise bağıl denge derişimini göstermektedir.  $P^\circ$ , doymun çözüldüden buhar basıncını,  $C^\circ$  ise doymun çözüldüden derişimini ya da çözünlürlüğünü göstermektedir. Şekilde,  $P/P^\circ=1$  ya da  $C/C^\circ=1$  değeriinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğri dikey olarak yükselmeye başlanmaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir [47].

### 1.9.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için bir izoterm eşitliği türetmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültüden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe Langmuir eşitliği denir. Modelde, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve yüzeyin kaplanmasından etkilenmediği, adsorpsiyonun lokalize olmuş belirli bölgelerde, adsorplanan ile herhangi bir etkileşim olmadan gerçekleştiği ve maksimum adsorpsiyonun, adsorplananın adsorban yüzeyini tek tabaka halinde kapladığında gerçekleştiği varsayımları yapılmıştır (Şekil 1.3). Ayrıca Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası (katı, sıvı ya da gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanmaktadır [47,57-59].



**Şekil 1.3.** Tek tabakalı adsorpsiyon

Tek tabaka adsorplananla kaplanmış adsorban yüzeyinin oranı  $\theta$  olsun. Bu durumda gaz moleküllerinin yüzeyden buharlaşması  $\theta$ 'ya, ya da  $k_d\theta$ 'ya orantılı olur. Benzer şekilde boş kalan ya da adsorplananla

kaplanmayan yüzeye bir gaz molekülünün yoğunlaşma hızı da  $(1-\theta)$ 'ya ve molekülün yüzeye temas etme hızını belirleyen basınca,  $k_a P(1-\theta)$  şeklinde bağlı olur. Denge, yoğunlaşma ve buharlaşma hızları eşitleneceğinden eşitlik 1.1 yazılabilir.

$$k_d \theta = k_a P(1-\theta) \quad (1.1)$$

$k_d$  ve  $k_a$  sırasıyla buharlaşma ve yoğunlaşma hız sabitleridir. Eşitlik 1.1 gaz molekülleri ile kaplanmış yüzeyin oranına göre düzenlendiğinde eşitlik 1.2 elde edilir.

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{bP}{1+bP} \quad (1.2)$$

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

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

$b_0$ , entropiye bağlı bir sabit.

Katı-sıvı sistemler için eşitlik 1.2 genellikle aşağıdaki şekilde yazılır.

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

$q_e$ , birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarı,  $q_m$ , adsorban merkezlerinin tamamına karşılık gelen katı faz derişimi ya da sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesi ve  $C_e$ , çözeltinin denge derişimidir. Eşitlik 1.4 elde edilen parametrelerin belirlenmesi amacıyla deneysel verilerin uygulanabileceği çeşitli lineer eşitlikler halinde şu şekilde yazılabilir.

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

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

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

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

### 1.9.2. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterminin

Langmuir izoterminden elde edilen sabitler sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi vermezken D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisinden, E, sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi elde edilir. D-R izoterminin homojen bir yüzey ve sabit bir sorpsiyon potansiyeli temelinden hareket etmediğinden Langmuir izoterminden daha kapsamlı bir yaklaşımdır [60].

D-R izoterminin, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklaması bakımından Langmuir izotermine benzer. D-R izoterminin eşitlik 1.8 ile tanımlanır.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \epsilon^2 \quad (1.8)$$

$\epsilon$  : Polonyi potansiyeli, J·mol<sup>-1</sup> (Eşitlik 1.9'da gösterildiği şekilde denge derişimi ile ilişkilendirilebilen bir değişken)

$q_e$  : Adsorbanın birim ağırlığınca tutulan metal iyonu miktarı, mol iyon·g<sup>-1</sup> adsorban



$q_m$  : Adsorban yüzeyinin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

$K_{DR}$ : Porozite faktörü,  $\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2}$

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (1.9)$$

Adsorpsiyon ortalama serbest enerjisinde,  $E$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , oluşacak değişim Eşitlik 1.10'a göre hesaplanabilir.

$$E = (-2K_{DR})^{-1/2} \quad (1.10)$$

Enerji değerinin  $8\text{-}16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  değerleri arasında yer alması sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması ile gerçekleştiği anlamına gelir.  $E$  değerinin  $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'den daha düşük olması durumunda adsorpsiyon mekanizması fiziksel etkileşmeler ile,  $E$  değerinin  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'den daha büyük olması durumunda ise kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilmektedir [61].

### 1.9.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

BET izotermi, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğu varsayılarak Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Çok tabakalı adsorplamanın açıklanabilmesi için Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. BET modelinde her bir tabakada eşit adsorplamanın olduğunu ve diğer bir tabakanın adsorplanmaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediği kabul edilir. BET izotermi eşitlik 1.11'deki şekilde ifade edilebilir [62].

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_e - C_s)[1 + (B - 1)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)]} \quad (1.11)$$

$C_s$ , doymuş çözünen derişimi (çözünürlük sınırı) ve  $B$ , adsorpsiyon enerjisini eşitlik 1.12'de gösterildiği şekilde ifade eden bir sabittir.

$$B = \frac{d_2 C_1}{d_1 C_2} e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (1.12)$$

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

Linear BET eşitliği ise eşitlik 1.13'te gösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{Bq_m} + \left( \frac{B-1}{Bq_m} \right) \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \quad (1.13)$$

#### 1.9.4. Freundlich İzotermi

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojen olup farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmuştur. Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen aşağıdaki eşitliği önermiştir (eşitlik 1.14).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.14)$$

$K_F$  ve  $\frac{1}{n}$  eşitliğin karakteristik sabitlerini oluşturmaktadır. Eşitlik 1.14'ün doğal

logaritması alınarak Freundlich eşitliğinin lineer hali elde edilir (eşitlik 1.15).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.15)$$

Freundlich  $K_F$  ve  $\frac{1}{n}$  parametrelerine önemli fiziksel anlamlar kazandırmaya çalışmıştır. Çoğu kez başarısız olmasına rağmen,  $K_F$ 'nin göreceli olarak adsorpsiyon kapasitesi ile,  $\frac{1}{n}$ 'nin ise tepkime şiddeti ile ilgili bilgi verdiği kabul edilmektedir [63].

### 1.9.5. Temkin İzotermi

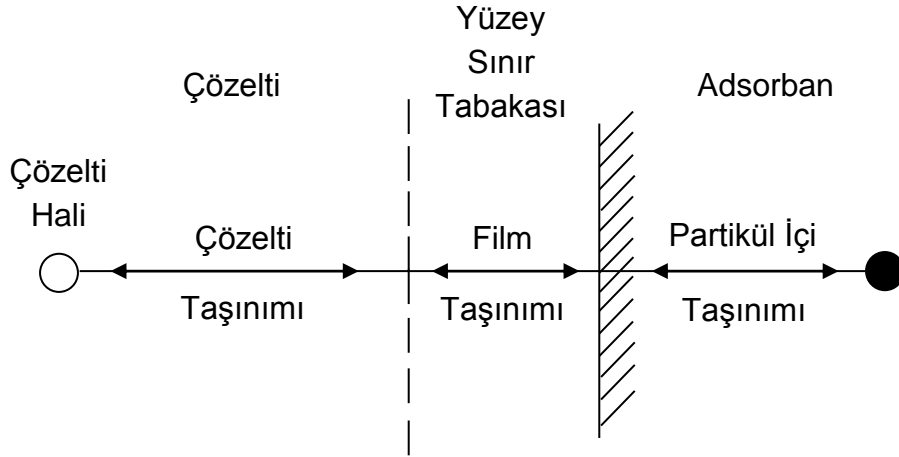
Temkin izotermi, asidik çözeltiler içinde hidrojenin platin elektrotlar üzerine adsorpsiyonunu açıklayan ilk izotermdir. Temkin izotermi, adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşimleri ve çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin adsorpsiyon izoterm modeli adsorbatlar için adsorbentin adsorpsiyon potansiyelini değerlendirmek için kullanılmaktadır [63-65]. Temkin izotermi eşitlik 1.16 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (1.16)$$

$b_T$ , adsorpsiyon ısısını ifade eden Temkin izoterm sabiti ( $J \cdot mol^{-1}$ ),  $K_T$ , maksimum bağlama enerjisine karşılık gelen denge sabiti, ( $L \cdot g^{-1}$ ),  $R$ , gaz sabiti ( $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ve  $T$ , mutlak sıcaklıktır (K).

### 1.10. Adsorpsiyon Hızları

Çözünenlerin çözültiden gözenekli bir adsorban tarafından adsorplanması kütlenin birbirini takip eden üç basamakta taşındığı bir işleme gerçekleşir. Bu basamaklar şematik olarak Şekil 1.4'te gösterilmiştir. İlk basamak çözünenin çözülti içerisindeki taşınımıdır. Bu hareket genellikle çözültinin karıştırılmasından dolayı hızlıdır. İkinci basamak film taşınımı olup çözünenin hipotetik bir filmin ya da hidrodinamik bir sınır tabakanın içerisine difüzyonunu içerir. Adsorbanın dış yüzeyine az miktarda çözünen tutunurken diğerleri adsorban gözeneklerinden içeri girip gözenek duvarları boyunca içerideki aktif adsorpsiyon merkezine ya da merkezlerine doğru difüzyonlanır (partikül taşınımı). Çözünenin partikül içi yüzeylere adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı gerçekleştiği ve toplam adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu kabul edilir. Bu nedenle, gözenekli bir adsorbanın çözültiden yaptığı adsorpsiyonun hızına önemli derecede etki eden faktörler çözünenin film ve partikül içi taşınımıdır. Her iki hareket de sırayla gerçekleştiğinden yavaş olan basamak adsorpsiyonun hız belirleyici basamağıdır [66].



**Şekil 1.4.** Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşınım basamakları

### 1.11. Adsorbanlar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara örnek olarak kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise aktif kömür, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitler verilebilir.

Yüzey alanı ve gözenek boyutuna bağlı olarak alan dağılımı bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini belirleyen temel faktörlerdir. Partikül yüzey alanının yapısı ise adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli faktördür. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm'den küçük olanlara mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo gözenek ve 50 nm'den büyük olanlara ise makro gözenek denir [47].

Polimerik adsorbanlar geleneksel iyon değiştirici reçineler (katyon ve anyon değiştiriciler, su yumuşatma reçineleri) ve yeni şelat yapıcı adsorbanlar olarak incelenebilirler. Geleneksel iyon değiştirici reçineler bugüne kadar yaygın bir şekilde ağır metal kazanımında ve temiz su elde etmek amacıyla su arıtma işlemlerinde kullanılmıştır. İyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi ve şelat ya da kompleks oluşumu şeklinedir. Bir iyon değiştirici reçine, iğerdiği fonksiyonel gruplara ve özgün özelliklerine göre bu iki mekanizmadan birini ya da farklı oranlarda her ikisini de geręekleřtirebilir. Geleneksel iyon değiştirici gruplar sülfonik asit, karboksilik asit ve amin gruplarıdır [67,68].

#### **1.12. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu**

Furan polimerizasyonu ile ilgili yapılan ęalıřmalar furanın katyonik olarak, kompleks konjuge oligomerler oluşturmak üzere polimerleştiğini ve ürünlerin siyah ęözünmeyen ürünlere dönüşebildiğini göstermiştir [69]. Furan ve türevleri yenilenebilir doğal kaynaklardan olan şekerlerden elde edilmektedir. Bu amaçla mısır koğanı, pirinę ve yulaf kabukları ve şeker kamışı kullanılmaktadır. Furanların doğal kaynaklardan elde edilebilir olmaları, araştırmacıların bu maddelere olan ilgisini artırmıştır. İlk zamanlar fosil kaynaklı monomerlerin rezerv kaynaklarının ęok fazla olmasından dolayı bitmeyecekmiş gibi sağlanabileceği düşünölmüş ancak günümüzde birkaç nesil sonrasında kaynakların tükenebileceği hesaplanmıştır. Bu nedenle biyolojik olarak yenilenebilir kaynaklı monomerlerin önemi artmıştır. Furan ve türevleriyle ęeřitli ęalıřmalar yapılmıştır. Bu ęalıřmaların birçoğu patentlidir

[70-72]. Furan, reaktivitesi, fizikokimyasal özellikleri ve teknolojik uygulanabilirliği açısından kapsamlı bir şekilde çalışılmakta olan beş üyeli hetero aromatik halkalı bileşiklerden biridir. Polifuran sulu ve organik ortamda hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Furanın elektrokimyasal olarak polimerleştirildiği farklı bir çalışmada polifuranın özellikle yükseltgenmiş halde kararsız olduğunu ve nükleofillerle halka açılımı tepkimesi verebildiği belirtilmiştir [73].

2-etilen furanın trifloroasetik asit ile metilen diklorür içerisinde polimerleştirilmesi R. Martinez ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Polimerleşme esnasında kararlı polimerik iyonların oluşmasına bağlı olarak asit derişiminin azaldığı ve polimerleşme boyunca furan halkasının alkilendiği belirtmişler ve deneysel sonuçlara uyumlu olacak şekilde bir psedo-kopolimerizasyon mekanizması ileriye sürmüşlerdir [74].

Sanda ve Matsumoto [75], 2,3-dihidrofuranı borontriflorür ve etilalüminyum diklorür ile katyonik olarak polimerleştirmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda elde ettikleri ürünlerin camsı geçiş sıcaklığı,  $T_g$ , değerlerindeki farklılıkların poli(2,3-dihidrofuran)'ın taktisitesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Buna göre düşük sıcaklıklarda ( $-78^\circ\text{C}$ ) elde ettikleri ürünlerde eritro izomerinin daha fazla olduğu ve  $T_g$  değerlerinin yüksek olduğu, yüksek sıcaklıklarda ( $25^\circ\text{C}$ ) elde edilen ürünlerde ise treo izomerinin fazla ancak  $T_g$  değerlerinin düşük olduğunu bildirmişlerdir.

F. Cataldo [76], farklı THF/ $I_2$  molar oranlarında tetrahidrofuran'ı (THF) katyonik olarak polimerleştirmiştir. Halka açılımı ile ilerleyen katyonik bir polimerleşme mekanizması sonucunda viskozite ortalama molekül kütleleri  $100 \times 10^3$  ile  $800 \times 10^3$  arasında değişen yüksek molekül kütleli ürünler

elde ettiğini bildirmiştir. Spektral analizler iyodun THF'da çözünmesiyle okzonyum iyonunun oluştuğunu ve oluşan okzonyum tuzlarının THF polimerleşmesinin gerçek başlatıcıları oldukları ve polimerleşmenin halka açılımı ile gerçekleştiğini ileri sürmüştür.

Literatürde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, polimerizasyonu ile ilgili laboratuvarlarımızda yürütülen çalışmalardan başka bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmaların birinde DHMF asetonitril içerisinde HClO<sub>4</sub> ile katyonik olarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen çözünür polimerlerin molekül kütlesi 2700 g/mol olarak bulunmuştur. Spektroskopik analizler polimerleşmenin halka açılımı ile ilerlediğini göstermiştir [77]. Diğer bir çalışmada ise DHMF NaClO<sub>4</sub>-AN elektrolit-solvent çifti varlığında elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir [78].

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. SnCl<sub>4</sub> ile polimerleştirilmesinden hiçbir organik çözücüde çözünmeyen bir ürün olarak elde edilen pDHMF'in FT-IR spektroskopisi analizleri polimerin yapısında, polimerleşme esnasında halka açılımının gerçekleştiğini gösteren C=O, O-H ve -C(O)-OH gruplarının bulunduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon esnasında çözelti pH'sında gözlenen düşüş de reçinenin asit grupları içerdiği bulgusunu desteklemiştir. pDHMF'in TGA/DTA analizleri kütle kaybının 500-550°C'da %35 ve 820-830°C'da %45 olduğunu göstermiştir. Modifiye polimerlerin TGA/DTA çalışmalarından da benzer sonuçlar elde edilmiştir [35,36].



### 1.13. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, bir furan türevi olan cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın SnCl<sub>4</sub> ile polimerleştirilmesi ve elde edilen polimerin Ag<sup>+</sup> iyonunu adsorplama özelliklerinin belirlenmesi, adsorpsiyon ısısının ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulup adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinin çeşitli modifikasyonlar ile geliştirilmesi ve Ag<sup>+</sup> iyonlarının elde edilen modifiye reçineler üzerine adsorpsiyon özelliklerinin çalışılması da hedeflenmiştir.

Araştırmada gerçekleştirilmesi planlanan diğer bir çalışma ise adsorpsiyonlarda kullanılan reçinelerin farklı ortamlardaki desorpsiyon özelliklerinin belirlenerek reçinelerin tekrar kullanılabilirlikleri ve değerli bir metal olan gümüş iyonlarının geri kazanımının incelenmesidir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kimyasallar

%99 saflıktaki cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran, DHMF, Aldrich Chemical Co. firmasından alınmış ve alındığı saflıkta kullanılmıştır. DHMF'nin katyonik polimerleşmesinde başlatıcı olarak kullanılan analitik saflıktaki SnCl<sub>4</sub>, çözücü olarak kullanılan HPLC saflığındaki dioksan ve sentezlenen polimerlerin yıkanmasında kullanılan aseton Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Stok çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan %99.8 saflıkta AgNO<sub>3</sub> Panreac firmasından alınmış ve alındığı saflıkta kullanılmıştır.

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan analitik saflıktaki potasyum hidrojen ftalat, KC<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, sodyum asetat, asetik asit ve sodyum hidroksit, Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Elde edilen polimerlerin modifikasyonunda kullanılan GC saflığındaki karbon disülfür, CS<sub>2</sub>, ve fosfor oksiklorür, POCl<sub>3</sub>, ve analitik saflıktaki 2-aminotiazol Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Modifikasyonlarda çözücü olarak kullanılan analitik saflıktaki dimetilformamit, DMF, Merck A.G. firmasından alınmış ve CaH<sub>2</sub> üzerinde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Desorpsiyonlarda kullanılan analitik saflıktaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, EDTA, HNO<sub>3</sub>, NaOH ve tiyoüre, H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>, Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

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

Adsorpsiyonlarda kullanılan polimerik reçine cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, dioksan içerisinde SnCl<sub>4</sub> ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Bu amaçla 250 mL'lik bir erlene 50 mL dioksan koyulduktan sonra erlen bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Orta şiddette karıştırılan dioksan üzerine 10 mL DHMF ilave edildikten sonra, elde edilen çözücü-monomer çözeltisi üzerine damla damla 3 mL SnCl<sub>4</sub> ilave edilmiş ve erlen sıkıca kapatılmıştır. Polimerleşme çözeltisi oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra sıcaklığı 80°C'a ayarlanmış bir etüve yerleştirilmiştir. Polimerleşme 80°C'da 24 saat devam ettirilmiş ve polimerleşme sonunda 1-2 mm büyüklüğünde siyah, partiküller halinde polimerik bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu ürün 2000 mL'lik bir behere alınmış ve polimerleşmemiş monomer ve düşük molekül kütleli, çapraz bağlanmamış ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla üzerine bir miktar aseton konulmuş ve belirli bir süre teflon balık yardımıyla manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra polimer çökmeye bırakılmış ve daha sonra aseton dekante edilerek uzaklaştırılmıştır. Asetonla yapılan yıkama işlemi aseton tamamen renksiz oluncaya kadar birkaç kez tekrarlanmıştır. Elde edilen siyah renkli ve hiçbir yaygın organik çözücüde çözünmeyen polimerik ürünlerdeki safsızlıkların daha kolay uzaklaştırılabilmesi amacıyla reçine parçacıkları ezilerek partikül

boyutları küçültülmüş ve daha sonra suda çözünebilen organik ve polimerik kısımların ve başlatıcı fazlasının uzaklaştırılması amacıyla üzerine 1-2 L iki kez distillenmiş su ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla belirli bir süre karıştırılan karışım daha sonra reçinenin çökmesi için bekletilmiş ve yıkama suyu dekante edilerek uzaklaştırılmıştır. Yıkama işlemi, yıkama suyunun tamamen renksiz ve başlarda asidik olan pH'sının suyun normal pH değeri olan 6.0-6.5 değerleri arasına gelinceye kadar tekrarlanarak devam ettirilmiştir. Reçinede kalan suyun ve kalabilecek çözünebilir ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez daha asetonla yıkanan siyah renkli polimerik ürün, pDHMF, oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve bir havan içerisinde dövülerek partikülleri küçültüldükten sonra kullanılmak üzere vakum desikatöründe saklanmıştır.

### **2.3. pDHMF'in Modifikasyonu**

pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla polimer zincirleri üzerindeki fonksiyonel grupların miktarının artırılması ve zincir üzerine farklı fonksiyonel grupların kazandırılması amaçlanmış ve reçine bu amaçla çeşitli maddelerle modifiye edilmiştir.

#### **2.3.1. NaOH Modifikasyonu**

Reçinenin NaOH ile modifikasyonu bir tepkime kabına alınan yaklaşık 5 g pDHMF'in üzerine 100 mL 5.0 M NaOH ilave edildikten sonra karışımın 5 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda modifiye edilen polimer dekante edilerek çözeltiden ayrılmıştır.

NaOH fazlasını uzaklaştırmak amacıyla yıkama suyu pH'sı saf su pH'sına eşitleninceye kadar iki kez distillenmiş su ile defalarca yıkanmıştır. Su ile yıkama işlemi sonunda birkaç kez de asetonla yıkanan modifiye polimer, NaOH/pDHMF, oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulmuş ve vakum desikatöründe saklanmıştır

### **2.3.2. CS<sub>2</sub> Modifikasyonu**

Reçinenin CS<sub>2</sub> ile modifiye edilmesi amacıyla pDHMF önce Bölüm 2.3.1'de anlatıldığı şekilde bir tepkime kabı içerisinde NaOH ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonunda çözeltilinin karıştırılması durdurulmuş ve oluşan NaOH/pDHMF'in çökmesi beklenmiştir. NaOH çözeltilisinin yaklaşık 2/3'ü dekante edildikten sonra, CS<sub>2</sub> ile NaOH'in şiddetli tepkimesini önlemek amacıyla karışım buz-su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra tekime kabına bir geri soğutucu bağlanmış ve geri soğutucu altındaki soğuk karışıma yavaş yavaş CS<sub>2</sub> fazlası (~20 mL) ilave edilmiştir. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılan karışım, 2-3 saat buz-su banyosunda bekletildikten sonra dışarıya alınmış ve sıcaklığı kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına çıkartılmıştır. CS<sub>2</sub> ve NaOH arasında gözle görülebilen tepkime oluşumu yavaşladığından emin olduktan sonra tepkimenin tamamlanması amacıyla karışım 6 saat 40°C'da ısıtılmıştır. Karışım bir gece de oda sıcaklığında bekletildikten sonra elde edilen ürün, CS<sub>2</sub>/pDHMF, dekantasyonla çözeltiliden ayrılmış, Bölüm 2.2'de anlatıldığı şekilde bol su ile yıkandıktan sonra birkaç kez de asetonla yıkanmış ve oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutularak vakum desikatöründe saklanmıştır.

### 2.3.3. pDHMF üzerine Cl Gruplarının Takılması

Polimer zincirleri üzerine -Cl grupları takılarak 2-aminotiazolün, AT, pDHMF üzerine bağlanması düşünülmüş ve bu amaçla NaOH/pDHMF POCl<sub>3</sub> ile tepkimeye sokulmuştur [79]. Tepkime, geri soğutucu bağlanmış bir tepkime kabında N<sub>2</sub>(g) atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Tepkimede pDHMF üzerine daha fazla AT bağlanabilmesi için -OH grupları daha fazla olan NaOH/pDHMF kullanılmıştır. NaOH/pDHMF Bölüm 2.3.1'de verildiği şekilde hazırlandıktan sonra yaklaşık 3 g NaOH/pDHMF 30 mL DMF ile karıştırılmış ve karışım buz-su banyosunda soğutulduktan sonra N<sub>2</sub>(g) atmosferi altında üzerine yavaş yavaş 6 mL POCl<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Belirli bir tepkime süresi sonunda (30 dakika) karışım önce oda sıcaklığına (1-2 saat) ve daha sonra bir gliserin banyosu yardımıyla 160°C'a kadar çıkartılmıştır. Karışım 160°C'da 48 saat bekletildikten sonra tepkime ürünü süzülerek alınmış, bol su ve asetonla yıkanarak vakum etüvünde kurutulmuştur. Elde edilen polimerin, POCl<sub>3</sub>/pDHMF, pDHMF'ye göre daha koyu renkte ve daha ince partiküllü olduğu görülmüştür. POCl<sub>3</sub>/pDHMF 2-aminotiazol modifikasyonunda kullanılmıştır.

### 2.3.4. 2-aminotiazol Modifikasyonu

Polimer zincirleri üzerinde -N, -S ve -NH<sub>2</sub> grupları oluşturarak polimerin adsorplama kapasitesinin artırılması düşüncesiyle POCl<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş pDHMF, POCl<sub>3</sub>/pDHMF, 2-aminotiazol ile tepkimeye sokulmuştur. Tepkime, bir geri soğutucu altında N<sub>2</sub>(g) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 2 g 2-aminotiazol 20 mL DMF'de çözülerek oda

sıcaklığında ~3 g  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$  üzerine eklenmiştir. Oda sıcaklığında başlatılan tepkimenin sıcaklığı gliserin banyosunda  $140^\circ\text{C}$ 'a kadar çıkartılmış ve karışım 48 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Belirlenen süre sonunda modifiye polimer,  $\text{AT}/\text{pDHMF}$ , süzülerek çözeltilerden alınmış ve önce DMF ile daha sonra Bölüm 2.2'de bahsedildiği şekilde bol su ile ve son olarak da asetonla yıkanarak oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve kullanılmak üzere bir desikatörde saklanmıştır.

#### **2.4. $\text{Ag}^+$ Stok Çözeltisinin Hazırlanması**

Adsorpsiyonlarda kullanılan standart çözeltiler 1000 mg/L derişimli  $\text{Ag}^+$  stok çözeltisinden hazırlanmıştır.  $\text{Ag}^+$  stok çözeltisi  $\text{AgNO}_3$  ve iki kez distillenmiş saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

#### **2.5. Adsorpsiyon**

Kesikli (Batch) yöntemle gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda kullanılan  $\text{Ag}^+$  çözeltileri, istenilen  $\text{Ag}^+$  iyonu derişimini sağlayacak miktarda  $\text{Ag}^+$  stok çözeltisi 10 mL hacimli balon jöjeye alınıp bir miktar su ile seyreltildikten sonra üzerine 2 mL tampon çözeltisi ilave edilmiş ve hacmi su ile 10 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Adsorpsiyonlar oda sıcaklığında, 100 mL'lik erlene alınmış belirli miktardaki reçinenin (0.05 g) üzerine belirli bir pH'ya tamponlanmış 10 mL  $\text{Ag}^+$  iyonu çözeltisinin eklenmesiyle başlatılmış ve adsorpsiyon süresince çözeltiler yaklaşık 135 devir/dakika hızla çalkalanarak karıştırılmıştır. Belirlenen adsorpsiyon süresi sonunda reçine çözeltilerden süratle süzülerek uzaklaştırılmış ve çözeltide kalan adsorplanmamış  $\text{Ag}^+$

miktarı GBC marka 933AA model alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile belirlenmiştir. Sonuçlar üç ölçümün ortalaması olarak alınmıştır. Şüpheli görülen sonuçlar ile yapılan rastgele seçilen bazı ölçümler, deney tekrarı yapılarak adsorpsiyon değerleri yeniden ölçülmüş ve elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği kontrol edilmiştir. Adsorplanan iyon miktarı eşitlik 2.1'e göre hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

$q_e$ : Adsorplanan  $Ag^+$  miktarı, mg/g adsorban

$C_o$ : Alınan çözeltinin  $Ag^+$  derişimi, mg/L

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan  $Ag^+$  iyonu derişimi, mg/L

$V$ : Alınan metal iyonu çözeltisinin hacmi, L

$m$ : Kullanılan adsorban miktarı, g

Adsorpsiyon işlemlerinde çözelti pH'sını ayarlama da kullanılan tampon çözeltiler ve hazırlanışları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Tampon Çözeltiler

pH	Tampon	Hazırlanışı ( $V_{toplam}=100$ mL)
3.0	HOAc/NaOAc	98.23 mL 0.1 M HOAc + 1.77 mL 0.1 M NaOAc
4.0	HOAc/NaOAc	84.70 mL 0.1 M HOAc + 15.30 mL 0.1 M NaOAc
5.0	HOAc/NaOAc	35.70 mL 0.1 M HOAc + 64.30 mL 0.1 M NaOAc
5.5	$C_8H_5KO_4/NaOH$	50 mL 0.2 M $C_8H_5KO_4$ + 36.6 mL 0.1 M NaOH
6.0	HOAc/NaOAc	5.22 mL 0.1 M HOAc + 94.78 mL 0.1 M NaOAc

HOAc: Asetik asit

NaOAc: Sodyum asetat

NaOH: Sodyum hidroksit

$C_8H_5KO_4$ : Potasyum hidrojen ftalat



## 2.6. Desorpsiyon Çalışmaları

Ag<sup>+</sup> iyonunun çözeltiye desorplanan miktarının ölçülmesi ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarında tekrarlanabilir sonuç eldesi polimer kayıpları nedeniyle düşük kalmıştır. Bu nedenle adsorplanmış Ag<sup>+</sup> iyonlarının desorbe edilebilirliği daha önce geliştirilmiş ve tekrarlanabilir sonuç eldesi yüksek olan tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri ile gerçekleştirilmiştir [33,36]. Bu yöntemde desorpsiyon sonrası yapılan süzme ve yıkama işleminde kaybedilen polimer miktarı dikkate alınmıştır. Bu amaçla, gerçekleştirilen her desorpsiyon sonrası polimer bol su ve asetonla yıkanıp kurutulduktan sonra tartılmış ve bulunan polimer miktarına göre takip eden adsorpsiyonda kullanılacak Ag<sup>+</sup>/polimer oranı başlangıçta kullanılan orana eşit olacak şekilde alınan Ag<sup>+</sup> miktarında düzeltme yapılmıştır. Bu şekilde desorpsiyon sonrası gerçekleştirilen bütün adsorpsiyonlarda alınan Ag<sup>+</sup>/polimer oranının sabit kalması sağlanmıştır. Bu uygulamayla desorpsiyon çözeltisinde adsorplanmış Ag<sup>+</sup> iyonunun desorplanma özelliği adsorpsiyon sonrası elde edilen çözeltideki desorplanmış Ag<sup>+</sup> miktarının belirlenmesi yerine polimerin takip eden adsorpsiyondaki adsorpsiyon kapasitesi incelenerek belirlenmiştir.

## 2.7. Atomik Absorpsiyon Analizleri

Adsorpsiyonlardan elde edilen çözeltilerin Ag<sup>+</sup> iyonu derişiminin belirlenmesinde GBC marka 933AA model alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. Atomlaşma ortamı olarak

hava/asetilen alevi kullanılmış ve gaz karışımının akış hızı 0.5 L/dakika olarak belirlenmiştir. Sonuçlar en az üç ölçümün ortalaması olarak alınmıştır.

Ölçümler, cihaz standart  $Ag^+$  çözeltileri ile kalibre edildikten sonra cihazın bilgisayarı tarafından otomatik olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonucu elde edilen çözeltilerin  $Ag^+$  derişimleri cihazın çalışılan kalibrasyon aralığına girecek şekilde seyreltildikten sonra ölçülmüş ve adsorplanan  $Ag^+$  miktarı yapılan seyreltmeler dikkate alınarak hesaplanmıştır. pDHMF ve modifiye edilmiş reçinelerin  $Ag^+$  iyonunu adsorplama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan AAS ölçüm koşulları;

Gümüş elementi, Ag,

Çalışılan dalga boyu= 328.1 nm

Optimize edilen dalga boyu =328.1 nm

Lamba akımı= 3.6 mA

Yarık genişliği= 0.5 nm

## **2.8. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması**

AAS ölçümlerinde cihazın kalibrasyonunda 1, 3, 5, 7, 9 ve 11 ppm'lik standart çözeltiler kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında lineer korelasyonu 0.998'den daha düşük olan eğrilerin ölçümleri tekrarlanmış ve gerektiğinde standart çözeltiler yeniden hazırlanmıştır.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. pDHMF'in Sentezi

Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, cis-trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, dioksan içerisinde  $\text{SnCl}_4$  ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Elde edilen siyah parçacıklar halindeki polimer, pDHMF, bol su ve aseton ile yıkanmış, vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutulmuş ve bir havan içerisinde öğütüldükten sonra kullanılmıştır (Bölüm 2.2). Polimer içinde kalabilecek polimerleşmemiş monomer, düşük molekül kütleli ürünler ve başlatıcıdan gelebilecek kalıntılar ürünün bol su ve aseton ile yıkanmasıyla uzaklaştırılmış ve hiçbir organik çözücüde çözünmeyen koyu kahve-siyah renkli bir ürün elde edilmiştir. pDHMF'in organik çözücülerde çözünür olmaması polimerin çapraz bağlı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

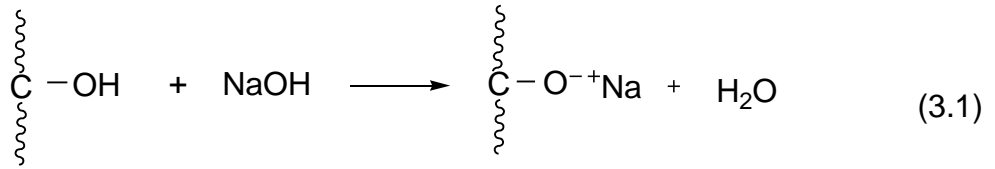
#### 3.2. pDHMF'in Modifikasyonu

pDHMF adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla NaOH,  $\text{CS}_2$  ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Çeşitli tepkimeler sonunda elde edilen modifiye reçineler adsorpsiyonlarda kullanılmış ve modifikasyonların pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesine etkileri belirlenmiştir.

##### 3.2.1. NaOH Modifikasyonu

NaOH modifikasyonu ile elde edilen reçinenin, NaOH/pDHMF, pDHMF'in çeşitli metal iyonlarını adsorplama kapasitesini

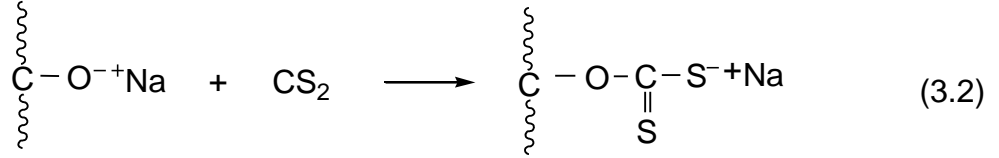
artırdığı laboratuvarlarımızda yapılan önceki çalışmalardan bilinmektedir [33-36]. Bu çalışmada da pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonunu adsorplama kapasitesini artırmak amacıyla pDHMF oda sıcaklığında 5 M NaOH çözeltisi içerisinde 5 saat süreyle bekletilerek modifiye edilmiştir (Bölüm 2.3.1). NaOH modifikasyonu ile polimerin yapısında bulunan –OH ve –O– içeren grupların miktarı artırılmakta ve –OH grupları –O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> tuzuna dönüştürülerek oksijene bağlı hidrojen atomları Ag<sup>+</sup> iyonları ile daha kolay yer değiştirebilen sodyum iyonları ile değiştirilmektedir (Eşitlik 3.1) [33-36].



### 3.2.2. CS<sub>2</sub> Modifikasyonu

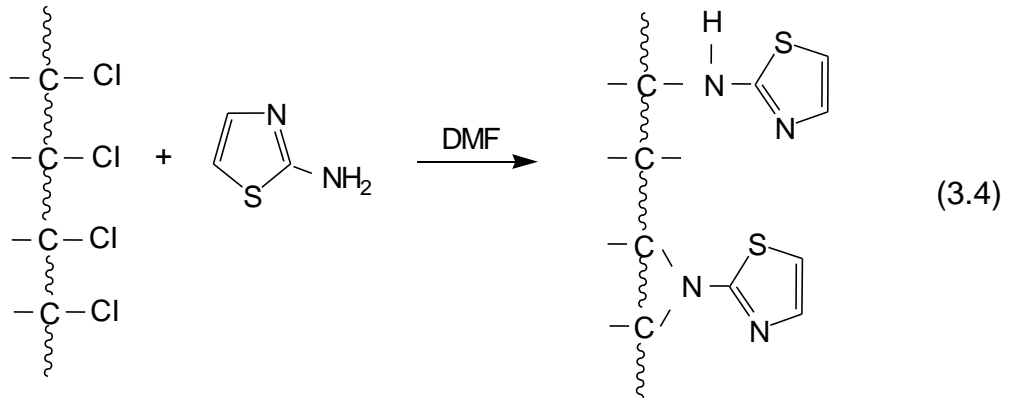
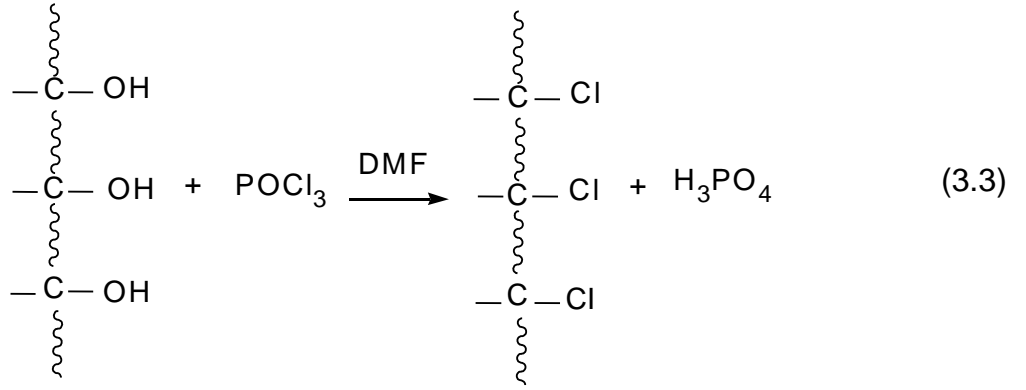
pDHMF adsorpsiyon kapasitesini ve metal ilgisini artırmak amacıyla NaOH'ın yanı sıra CS<sub>2</sub> ile de modifiye edilmiştir. pDHMF'in CS<sub>2</sub> ile tepkimeye girebilmesi için önce Bölüm 2.3.1'de verildiği şekilde NaOH ile tepkimeye sokularak yapısındaki –OH grupları sodyum tuzu haline dönüştürülmüştür. Daha sonra çözeltinin yaklaşık 2/3'ü dekante edilerek uzaklaştırılmış ve bazik karışım bir buz-su banyosunda soğutulduktan sonra üzerine yavaş yavaş 20 mL CS<sub>2</sub> ilave edilmiştir. 1.5 saat buz-su banyosunda bekletilen karışımın sıcaklığı yavaşça oda sıcaklığına çıkartılmıştır. Daha sonra tepkimenin tamamlanması amacıyla 5 saat süreyle 40°C'da ısıtılan ve 1 gece oda sıcaklığında bekletilen karışım süzülerek ayrılmış ve eşitlik 3.2'de verilen

tepkime mekanizmasına göre elde edilen ürün bol su ve asetonla yıkandıktan sonra kurutulup kullanılmıştır [33,35,36].



### 3.2.3. 2-Aminotiazol Modifikasyonu

pDHMF'in metal ilgisini ve adsorpsiyon kapasitesi artırmak amacıyla 2-aminotiazol, AT, ile de modifiye edilmiştir. pDHMF üzerine daha fazla AT bağlanabilmesi için önce pDHMF üzerindeki –OH gruplarının artırılması düşünülmüş ve bu amaçla pDHMF NaOH ile modifiye edilmiştir (Bölüm 2.3.1). Daha sonra elde edilen NaOH/pDHMF, POCl<sub>3</sub> ile DMF içerisinde tepkimeye sokularak reçine üzerindeki –OH grupları –Cl grupları ile değiştirilmiştir (Eşitlik 3.3). Elde edilen yeni ürün, POCl<sub>3</sub>/pDHMF, (~3g), 10 mL DMF ile karıştırılmış ve karışımın üzerine düşük sıcaklıkta, bir geri soğutucu ve N<sub>2</sub>(g) atmosferi altında yavaş yavaş 2 g 2-aminotiazolün DMF çözeltisi (20 mL) eklenmiştir. Daha sonra tepkime sıcaklığı yavaşça önce oda sıcaklığına daha sonra ise 140°C'a kadar çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 48 saat bekletilmiştir. Modifikasyon sonunda elde edilen ince siyah toz halindeki AT/pDHMF bol su ve aseton ile yıkanmış ve oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulduktan sonra adsorpsiyonlarda kullanılmıştır (Eşitlik 3.4) [35].

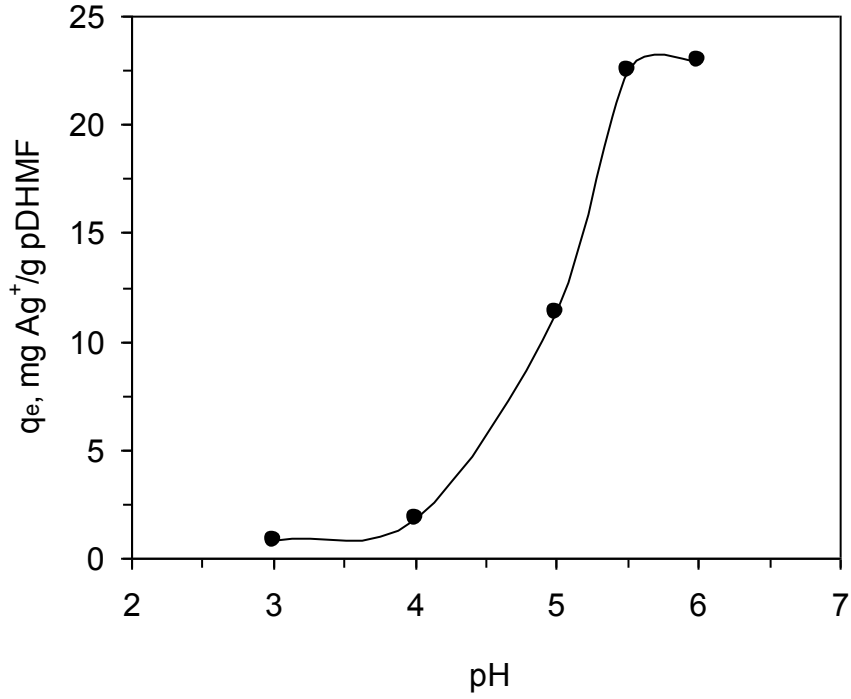


### 3.3. pDHMF'in Ag<sup>+</sup> Adsorpsiyonununun pH ile değişimi

Daha önce laboratuvarlarımızda yapılan çalışmalar pDHMF'in asidik yapıda olduğunu ve adsorpsiyon süresince metal iyonlarının asidik gruptaki hidrojen atomları ile yer değiştirmesi sonucunda adsorpsiyon çözeltisinin pH'sının adsorpsiyon süresince düştüğünü göstermiştir [33]. Düşen pH ile birlikte hidrojen atomunun metal iyonu ile yer değiştirmesinin zorlaşması nedeniyle de adsorplanan metal iyonu miktarının ciddi bir şekilde azaldığı bulunmuştu. Bu nedenle Kesikli (Batch) yöntem ile geręekleřtirilen adsorpsiyon çalışmalarında, öncelikle adsorban olarak kullanılan pDHMF ve

modifiye pDHMF reçineleri için sulu özeltilerden  $Ag^+$  iyonunun maksimum adsorpsiyonunun gerçekleştiği pH değerleri belirlenmiştir.

Farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerle oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda pDHMF'in  $Ag^+$  adsorpsiyonunun 120 dakika devam ettirilen adsorpsiyonlarda artan pH ile arttığı ve pH=5.5'te maksimuma ulaştığı görölmüştür (şekil 3.1).



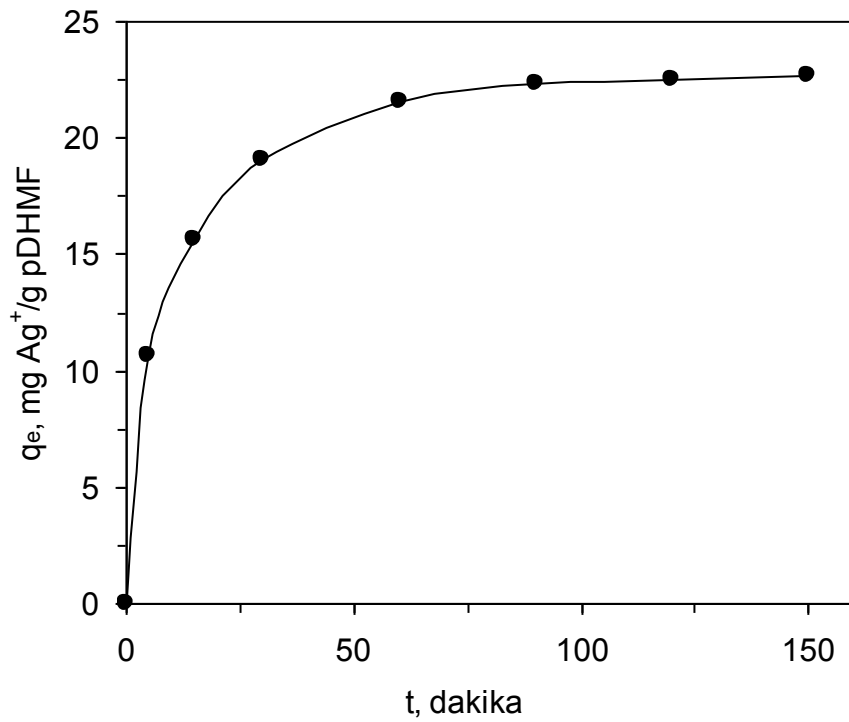
**şekil 3.1.** özelti pH'sının pDHMF'in  $Ag^+$  adsorpsiyonuna etkisi

$C_0=200$  mg  $Ag^+$ /L,  $t=120$  dk,  $T=25^\circ C$

### 3.4. pDHMF'in Ag<sup>+</sup> Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi

pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonunun adsorpsiyonunun zamanla değişimi pH'sı 5.5'e tamponlanmış 200 mg/L Ag<sup>+</sup> iyonu derişimli çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2 adsorpsiyonunun ilk hızının yüksek olduğunu, 30-40 dakika sonunda yavaşladığını ve yaklaşık 70 dakika içinde dengeye ulaştığını göstermiştir.

Çalışmalarda, denge adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığından emin olmak için adsorpsiyonlar 120 dakika süreyle devam ettirilmiştir. pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonu 22.5 mg Ag<sup>+</sup>/g pDHMF olarak elde edilmiştir.



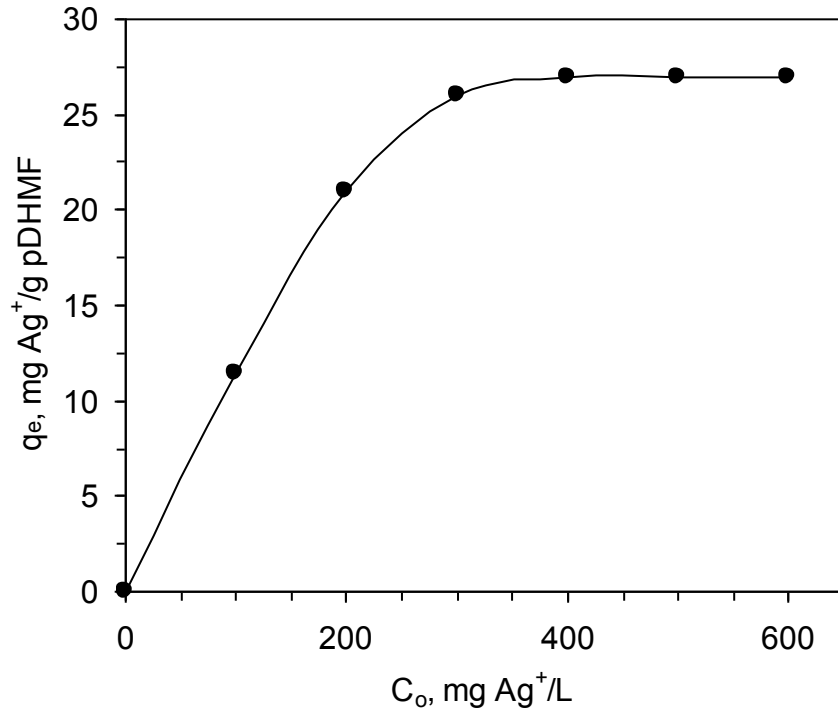
**Şekil 3.2.** pDHMF'in Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonunun zamanla değişimi

C<sub>0</sub>=200 mg Ag<sup>+</sup>/L, T=25°C, pH=5.5



### 3.5. pDHMF'in Ag<sup>+</sup> İyonu Adsorpsiyon Kapasitesi

pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Ag<sup>+</sup> çözeltileriyle çalışılmıştır. Sonuçlar pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinin Ag<sup>+</sup> derişimi ile arttığını ve maksimum adsorpsiyonun yaklaşık 400 mg/L'de, 120 dakika sonunda 27 mg Ag<sup>+</sup>/g pDHMF olarak gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.3). Farklı metal iyonları ile yapılan önceki çalışmalardan pDHMF'in maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 6.0 mg Cu<sup>2+</sup>, 8.0 mg Ni<sup>2+</sup>, 30 mg Fe<sup>3+</sup>, 23.9 mg Cr<sup>6+</sup>, 51 mg Cd<sup>2+</sup>, 40 mg Pb<sup>2+</sup> ve 44 mg Zn<sup>2+</sup>/g pDHMF olduğu bilinmektedir [33-36]. Sonuçlar pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonuna karşı gösterdiği ilginin Cr<sup>6+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> iyonlarına karşı gösterdiği ilgi ile aynı seviyelerde olduğunu, pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonu ilgisinin Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> iyonları ilgisinden daha fazla ve Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> iyonları ilgisinden ise daha düşük olduğunu göstermiştir.



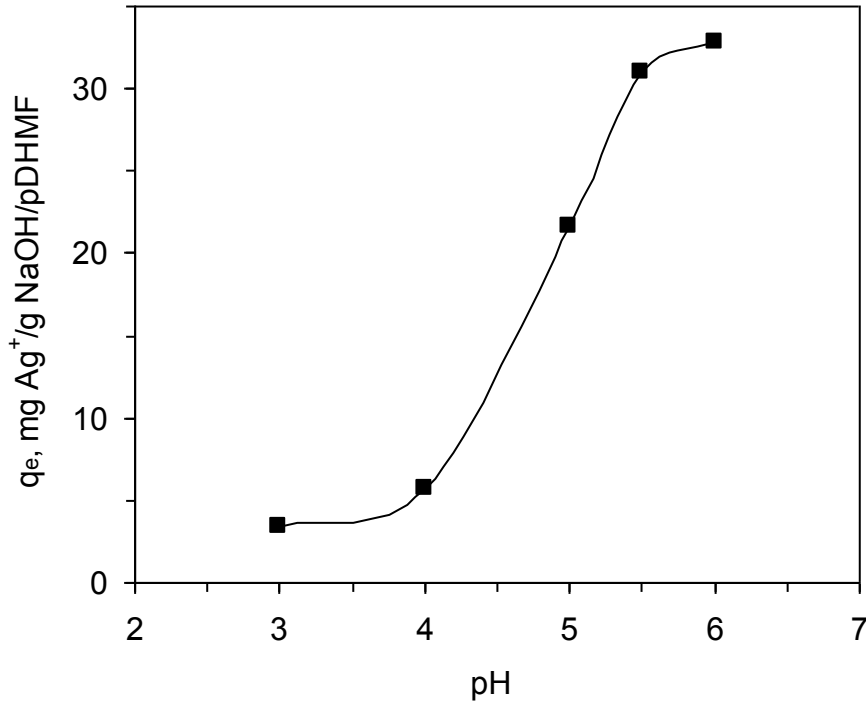
**Şekil 3.3.** pDHMF'in Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonunun derişimle değişimi

T=25°C, t=120 dakika, pH=5.5

### 3.6. Modifiye/pDHMF Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi

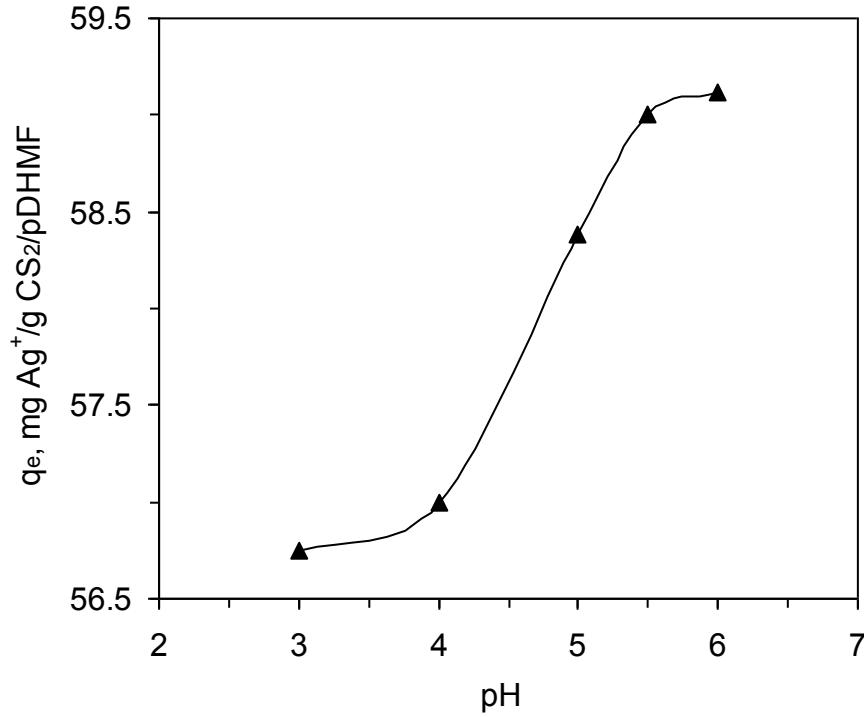
Daha önce pDHMF'in farklı metal iyonlarını adsorplama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüş olan çalışmalarından, reçinenin NaOH, CS<sub>2</sub> ve AT ile modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı bilinmektedir [33-36]. Bu nedenle, bu çalışmada da pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonunu adsorplama özelliklerini geliştirmek ve adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla pDHMF Bölüm 2.3'te anlatıldığı şekilde NaOH, CS<sub>2</sub>, ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir.

NaOH/pDHMF'in Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonunun çözelti pH'sı ile değişimi Şekil 3.4'te verilmiştir. NaOH modifikasyonu maksimum adsorpsiyonun elde edildiği pH'ı (5.5) değiştirmeden adsorplanan Ag<sup>+</sup> iyonu miktarının artmış olduğu görülmüştür.



**Şekil 3.4.** Çözelti pH'sının NaOH/pDHMF'in Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonuna etkisi  
C<sub>0</sub>=200 mg Ag<sup>+</sup>/L, t=120 dk, T=25°C

CS<sub>2</sub> modifikasyonu ile polimer matrisine kazandırılan kükürt gruplarının reçinenin Ag<sup>+</sup> iyonu adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen modifiye reçineyle, CS<sub>2</sub>/pDHMF, farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan CS<sub>2</sub> modifikasyonunun da reçinenin maksimum adsorpsiyon pH'sını değiştirmedeği ancak, adsorplanan Ag<sup>+</sup> iyonu miktarının NaOH/pDHMF'den daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 3.5). Bu nedenle CS<sub>2</sub>/pDHMF ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlar da diğer adsorpsiyon çalışmalarına benzer şekilde pH'ları 5.5'e tamponlanmış Ag<sup>+</sup> iyonu çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

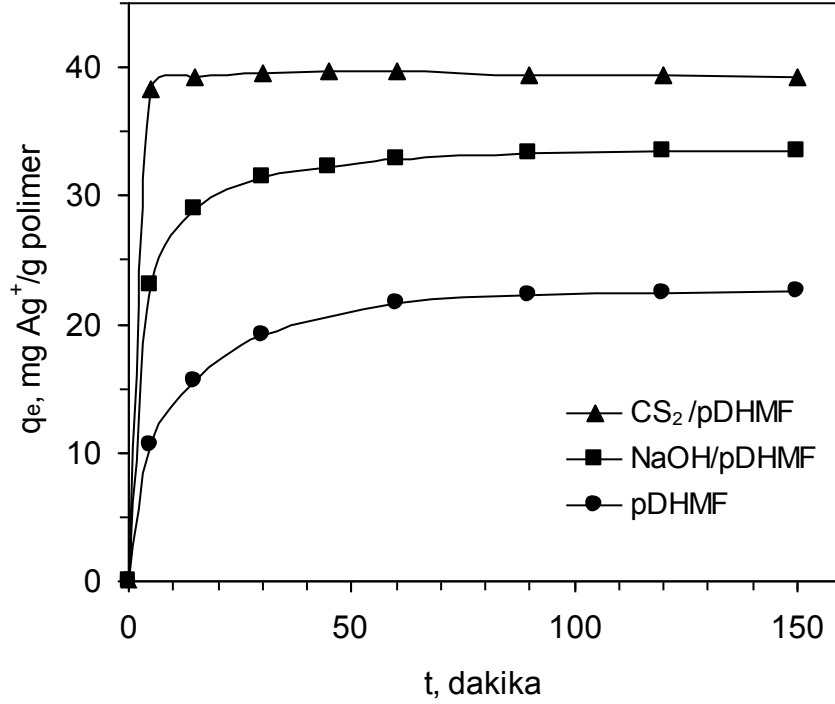


**Şekil 3.5.** Çözelti pH'sının CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonuna etkisi  
C<sub>0</sub>=200 mg Ag<sup>+</sup>/L, t=120 dk, T=25°C

AT/pDHMF ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sentezlenen modifiye polimerin az olması, pH=5.5'de yapılan deneme adsorpsiyonlarından adsorplanan Ag<sup>+</sup> iyonu miktarının yeterince yüksek elde edilmiş olması ve maksimum adsorpsiyon pH'sının diğer modifikasyonlarla değişmemiş olması dikkate alınarak AT/pDHMF ile yapılan çalışmalar da pH=5.5'e tamponlanmış Ag<sup>+</sup> iyonu çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

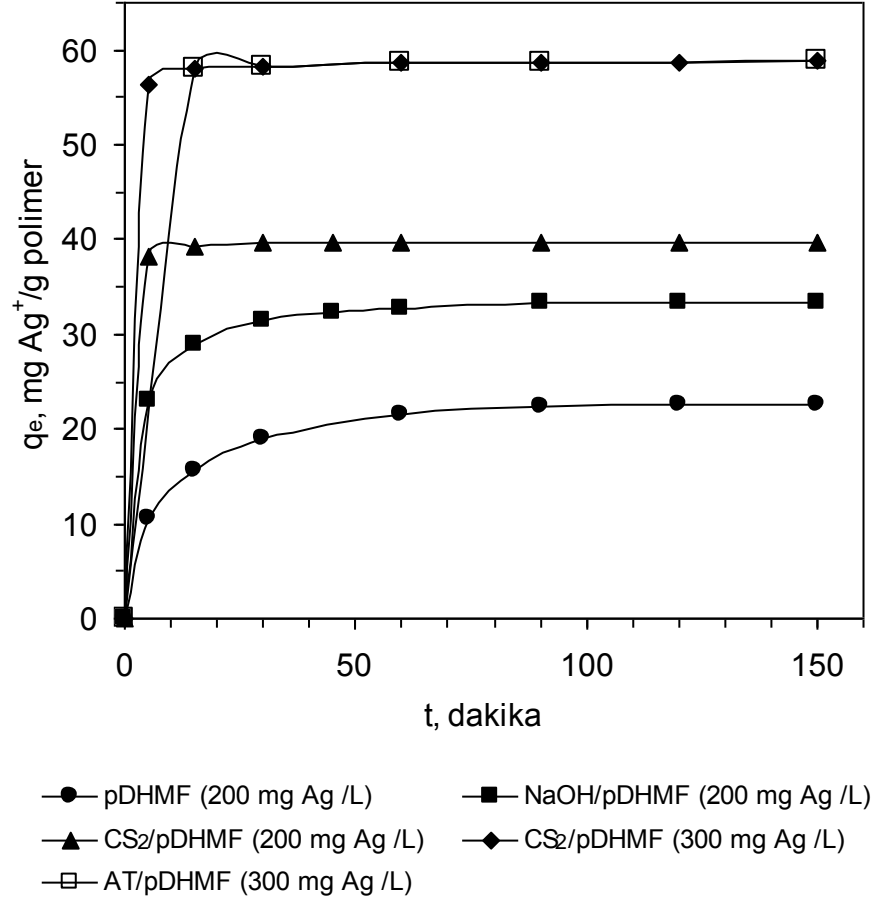
### **3.7. Modifiye pDHMF'lerin Ag<sup>+</sup> Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi**

Modifikasyonların pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonu adsorpsiyonuna etkisini belirlemek üzere 200 mg Ag<sup>+</sup>/L derişimli çözeltilerde farklı sürelerde adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Denge adsorpsiyonlarından elde edilen sonuçlar NaOH ve CS<sub>2</sub> modifikasyonlarının pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonu adsorpsiyonunu arttırdığını göstermiştir (Şekil 3.6). Modifikasyonlarla reçinenin Ag<sup>+</sup> adsorpsiyon hızının da artmış olduğu gözlenmiştir. pDHMF'in denge adsorpsiyon değerine ulaşması 90-100 dakikada gerçekleşirken bu süre NaOH/pDHMF da 60-70 dakikaya ve CS<sub>2</sub>/pDHMF da 30-40 dakikaya düşmüştür. Adsorpsiyon hızındaki artış reçinenin modifikasyonlarla Ag<sup>+</sup> iyonu ilgisinin de artmış olduğunu göstermiştir. Buna bağlı olarak pDHMF'in adsorpladığı Ag<sup>+</sup> iyonu miktarı NaOH/pDHMF ile yaklaşık 1.5 kat ve CS<sub>2</sub>/pDHMF ile de yaklaşık 2 kat artmıştır.



**Şekil 3.6.** 200 ppm Ag<sup>+</sup> ile gerçekleştirilen adsorpsiyonların zamanla değişimi  
C<sub>0</sub>=200 mg Ag<sup>+</sup>/L, pH=5.5, T=25°C

2-Aminotiazol'un pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonu adsorpsiyonuna etkisi 300 mg Ag<sup>+</sup>/L derişimli çözeltilerle çalışılmıştır. Yapılan deneme adsorpsiyonlarında AT/pDHMF'in 200 mg Ag<sup>+</sup>/L derişimli çözeltilerde Ag<sup>+</sup> iyonlarının tamamını kısa bir süre içerisinde adsorpladığı görülmüştür. CS<sub>2</sub>/pDHMF ile yapılan adsorpsiyonlarda da çözelti derişiminin 200 mg Ag<sup>+</sup>/L'den 0.5 mg Ag<sup>+</sup>/L'ye düştüğü görülmüştür. Bu nedenle daha doğru bir denge adsorpsiyonu çalışabilmek amacıyla AT/pDHMF ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları 300 mg Ag<sup>+</sup>/L derişimli çözeltilerde gerçekleştirilmiş ve CS<sub>2</sub>/pDHMF ile yapılan adsorpsiyonlar da aynı derişimde tekrar edilmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun derişime bağlı olarak arttığını ve AT/pDHMF ve CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonu ilgilerinin benzer olduğunu göstermiştir (Şekil 3.7).

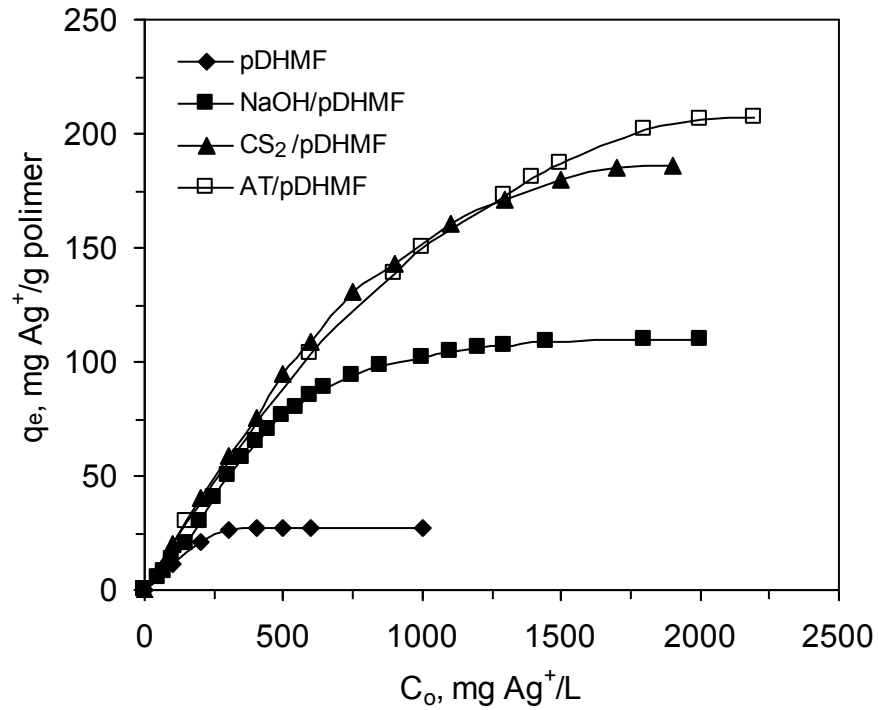


**Şekil 3.7.** Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonlarının zamanla değişimi  
pH=5.5, T=25°C

### 3.8. Modifiye/pDHMF'lerin Ag<sup>+</sup> İyonu Adsorpsiyon Kapasiteleri

pDHMF'in modifikasyonu ile elde edilen reçinelerin maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Ag<sup>+</sup> çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan metal iyonu derişim ile arttığını göstermiştir (Şekil 3.8). pDHMF ile 400 mg/L Ag<sup>+</sup> ve üstü derişimlerde 27.5 mg Ag<sup>+</sup>/g pDHMF olarak elde edilen maksimum denge adsorpsiyonu pDHMF'in NaOH ile modifikasyonu ile 4 kat artarak 1500 mg/L Ag<sup>+</sup> ve üstü derişimli çözeltilerde 110.0 mg Ag<sup>+</sup>/g NaOH/pDHMF olarak elde edilmiştir. CS<sub>2</sub> ile yapılan modifikasyonlar yapıya giren kükürt grupları ile reçinenin Ag<sup>+</sup>

iyonu ilgisini daha da artırmış ve pDHMF'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi 7 kat artarak 1700 mg/L  $Ag^+$  ve üstü derişimlerde 186.2 mg  $Ag^+$ /g  $CS_2$ /pDHMF olarak gerçekleşmiştir. 2-Aminotiazol ile yapılan modifikasyonlar yapıya giren kükürt ve azot grupları etkisi ile  $CS_2$ /pDHMF'in adsorpsiyonuna benzer şekilde reçinenin  $Ag^+$  iyonu adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır. AT/pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesi  $CS_2$ /pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinden biraz daha yüksek olarak elde edilmiştir. 2000 mg/L  $Ag^+$  ve üstü derişimlerde 207.1 mg  $Ag^+$ /g AT/pDHMF olarak elde edilen AT/pDHMF'in  $Ag^+$  iyonu adsorpsiyon kapasitesi, reçinenin yapısındaki kükürt grupları nedeniyle kazanmış olduğu yüksek  $Ag^+$  iyonu ilgisinin yanı sıra azot grupları ile biraz daha artırılmış olduğunu düşündürmüştür.



**Şekil 3.8.**  $Ag^+$  adsorpsiyonlarının çözelti derişimiyle değişimi  
pH=5.5, T=25°C, t=120 dakika

### 3.9. Adsorpsiyon Kinetiği

$Ag^+$  iyonunun pDHMF, NaOH/pDHMF,  $CS_2$ /pDHMF, AT/pDHMF üzerine adsorpsiyonunun zamanla değişimi Şekil 3.7’de verilmiştir. pDHMF’in yapısında bulunan ve paylaşılmamış elektron içeren  $-OH$  ve  $C=O$  gibi grupların  $Ag^+$  iyonunun adsorpsiyonunu etkilediği önceki çalışmalardan bilinmektedir [33-36]. Bu nedenle pDHMF çeşitli maddelerle modifiye edilerek yapısında bulunan fonksiyonel grupların miktarının artırılmasına ya da değiştirilmesine çalışılarak reçinenin  $Ag^+$  iyonu adsorplama kapasitesinin geliştirilmesine çalışılmıştır. NaOH modifikasyonu ile pDHMF’in yapısında bulunan  $-OH$ ,  $C=O$ ,  $-C(O)-OH$ ,  $C-O-C$  ve  $-O-C(O)-$  gibi oksijen içeren grupların miktarı artırılırken yapıda  $-O^-Na^+$  ve  $-C(O)-O^-Na^+$  gibi gruplar oluşturulmaktadır.  $CS_2$  ile yapılan modifikasyonda NaOH/pDHMF’in yapısındaki bazı  $-OH$  ve  $-O^-Na^+$  grupları  $C=S$  ve  $-C-S^-Na^+$  gruplarına dönüştürülmektedir. AT ile yapılan modifikasyonda ise reçineye 2-aminotiazol grupları bağlanarak yapıya hem kükürt hem de azot grupları kazandırılmaktadır. Elde edilen sonuçlar (Bölüm 3.8) pDHMF’in  $Ag^+$  iyonu adsorplama kapasitesinin NaOH modifikasyonu ile %307,  $CS_2$  modifikasyonu ile %589 ve AT modifikasyonu ile %667 artırılabilirdiğini göstermiştir.

Bir adsorpsiyon prosesinde kontrol mekanizması kütle transferi ya da kimyasal tepkime olabilmektedir. Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir. Bu nedenle pDHMF’in  $Ag^+$  iyonu adsorpsiyonunda etkin olan kontrol mekanizmasını belirlemek amacıyla adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci dereceden tepkime eşitliklerine uygulanmıştır. Birinci dereceden kinetik model eşitlik 3.5 ile verilir [80,81].



$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.5)$$

$q_e$ : Denge  $Ag^+$  iyonu adsorpsiyonu, (mg  $Ag^+$ /g polimer)

$q_t$ : t anında adsorplanmış  $Ag^+$  iyonu miktarı, (mg  $Ag^+$ /g polimer)

$k_1$ : Birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti, ( $dk^{-1}$ )

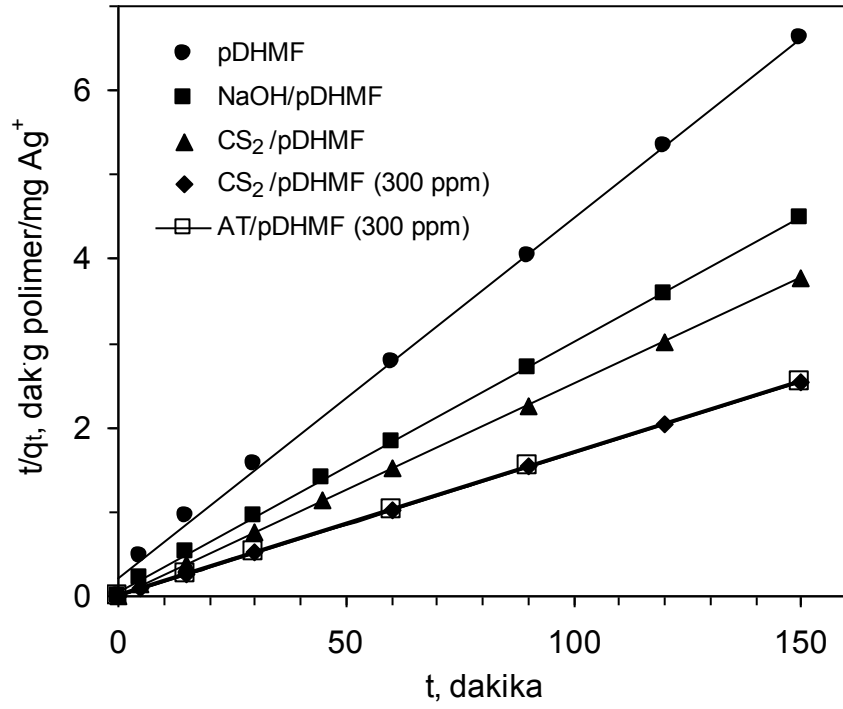
Eşitlik 3.5'e göre,  $Ag^+$  adsorpsiyonları için  $\ln(q_e - q_t)$  zamana karşı çizilerek elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesişim noktalarından belirlenen hız sabitleri,  $k_1$ , ve teorik denge adsorpsiyon değerleri,  $q_e$ , Çizelge 3.1'de verilmiştir. Hesaplanan ve deneysel  $q_e$  değerleri arasında gözlenen uyumsuzluk ve bazı eğriler için gözlenen düşük korelasyon katsayıları, önceki çalışmalardan elde edilen sonuçlara benzer şekilde adsorpsiyon verilerinin birinci dereceden bir tepkime kinetiğine uymadığını göstermiştir [33-36].

İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği eşitlik 3.6'da verildiği şekilde ifade edilebilir [81-83].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.6)$$

$k_2$ : İkinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti,  $g \cdot mg^{-1} \cdot dk^{-1}$

$Ag^+$  adsorpsiyonu için zamana karşı oluşturulan  $t/q_t$  eğrileri Şekil 3.9'da verilmiştir. Elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesişim noktalarından ikinci dereceden tepkime hız sabitleri,  $k_2$ , ve teorik denge adsorpsiyon değerleri,  $q_e$ , hesaplanmış ve hesaplanan  $q_e$  değerlerinin yüksek korelasyonlarla deneysel  $q_e$  değerlerine uyduğu görülmüştür (Çizelge 3.1).



**Şekil 3.9.** Adsorpsiyonların  $t/q_t$  -  $t$  eğrileri

Elde edilen verilerin ikinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyması hız belirleme basamağında kimyasal adsorpsiyonun kütle transferinden daha etkin olabileceğini düşündürmüştür [80-82].

**Çizelge 3.1.** 1. ve 2. dereceden tepkime kinetiği parametreleri

Polimer	$q_e$ deneysel $g \cdot mg^{-1}$	Birinci derece tepkime değerleri			İkinci derece tepkime değerleri		
		$q_e$ $g \cdot mg^{-1}$	$k_1$ $dk^{-1}$	$R^2$	$q_e$ $g \cdot mg^{-1}$	$k_2$ $g \cdot mg^{-1} \cdot dk^{-1}$	$R^2$
pDHMF	22.64	13.19	0.0387	0.9942	23.36	0.0089	0.9984
NaOH/pDHMF	33.44	10.51	0.0465	0.9926	33.90	0.0165	0.9998
CS <sub>2</sub> /pDHMF	39.77	2.22	0.1059	0.9912	39.84	0.1750	1.0000
*CS <sub>2</sub> /pDHMF	58.93	1.04	0.0156	0.9553	58.82	0.0826	1.0000
*AT/pDHMF	58.85	1.29	0.0275	0.9863	58.82	0.0876	1.0000

$C_o=200$  ppm, \* $C_o=300$  ppm

Adsorbatın adsorban gözenekleri içerisinde difüzlenebildiği proseslerde partikül içi difüzyon hız sabiti eşitlik 3.7'e göre belirlenebilir [84].

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + C \quad (3.7)$$

$K_{dif}$ , partikül içi difüzyon hız sabiti,  $mg \cdot g^{-1} \cdot dk^{-1/2}$ , C ise kesişim noktasıdır. Partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiğini etkileyen özelliklerden biridir. Eşitlik 3.7'ye göre,  $t^{1/2}$ 'ye karşı  $q_t$  değerleri çizilerek elde edilen ve orijinden geçen lineer eğrilerin eğimleri partikül içi difüzyonun hız sabitini verir. pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri ile çalışılan  $Ag^+$  iyonu adsorpsiyonlarından elde edilen veriler partikül içi difüzyon hız eşitliğine uygulanmış ve elde edilen parametreler Çizelge 3.2'de verilmiştir. Elde edilen lineer eğriler sıfır noktasından geçmemektedir. Bu nedenle tamamen ihmal edilememekle birlikte adsorpsiyonlarda partikül içi difüzyonun hız belirleme basamağı olmadığı düşünülmektedir.

**Çizelge 3.2.** Partikül içi difüzyon parametreleri

Polimer	$K_{dif}$ $mg \cdot g^{-1} \cdot dk^{-1/2}$	C	$R^2$
pDHMF	0.5046	16.986	0.8336
NaOH/pDHMF	0.2864	30.277	0.8264
CS <sub>2</sub> /pDHMF	0.3053	37.813	0.8552
*CS <sub>2</sub> /pDHMF	0.0966	57.778	0.8888
*AT/pDHMF	0.1020	57.701	0.9040

$C_o=200$  ppm,  $*C_o=300$  ppm

Sıvı film difüzyon modeli Eşitlik 3.8 ile verilir [85]. Eşitlik 3.8 genellikle çözeltideki metal iyonların adsorban yüzeyine difüzenmeleri hız belirleyici olduğunda uygulanır.

$$\ln(1-F)=-k_{fd}t \quad (3.8)$$

$F=q_t/q_e$ , kısmi denge ve  $k_{fd}$ ,  $dk^{-1}$ , ise adsorpsiyon hız sabitidir. Sıfır noktasından geçen lineer  $\ln(1-F)$ - $t$  eğrileri, adsorpsiyon kinetiğinin metal iyonlarının katı adsorban etrafındaki sıvı film içerisinde difüzenmelerinin adsorpsiyon kinetiğini kontrol ettiğini gösterir. Adsorpsiyonlardan elde edilen değerler adsorpsiyonların sıvı film difüzyon modeline uygunluklarını belirlemek amacıyla Eşitlik 3.8'e uygulanmıştır. Elde edilen kesişim noktası sıfıra yakın yüksek korelasyonlu lineer  $\ln(1-F)$ - $t$  eğrileri sıvı film difüzyon basamağının hız belirleme basamağı olmasa da hız basamağını belirlemede önemli bir etkisinin olduğunu göstermiştir (Çizelge 3.3) .

**Çizelge 3.3.** Sıvı film difüzyon parametreleri

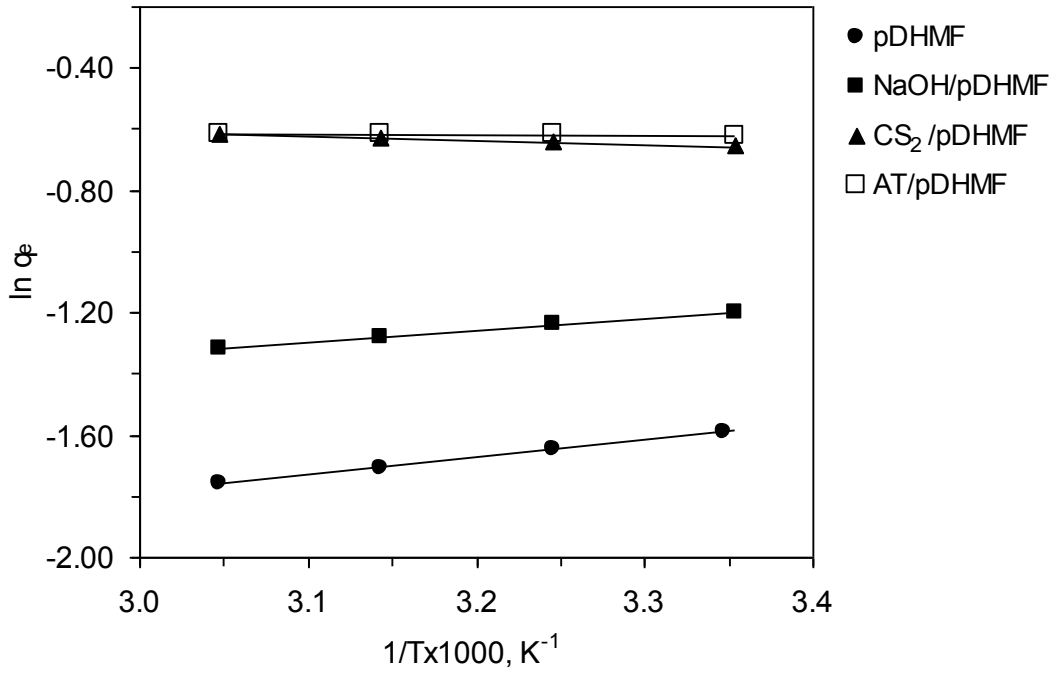
Polimer	$K_{fd}$ , $dk^{-1}$	Kesişim Noktası	$R^2$
pDHMF	0.0387	-0.599	0.9942
NaOH/pDHMF	0.0506	-1.156	0.8264
CS <sub>2</sub> /pDHMF	0.0657	-3.183	0.9614
*CS <sub>2</sub> /pDHMF	0.0426	-3.207	0.9211
*AT/pDHMF	0.0272	-3.827	0.9865

$C_o=200$  ppm, \* $C_o=300$  ppm

### 3.10. Adsorpsiyon Isıları

Adsorpsiyon ısılarını belirlemek amacıyla pDHMF ve modifiye edilmiş reçinelerle farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun sıcaklık değişiminden az da olsa etkilendiğini göstermiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon değerleriyle Clasius-Clapeyron eşitliğine (Eşitlik 3.9) göre  $\ln q_e - 1/T$  grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 3.10). Lineer  $\ln q_e - 1/T$  eğrilerinin eğimlerinden adsorpsiyon ısıları hesaplanmıştır (Çizelge 3.4).

$$\ln q_e = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{R} \frac{1}{T} \quad (3.9)$$



Şekil 3.10. Adsorpsiyonların  $\ln q_e - 1/T$  eğrileri

**Çizelge 3.4.** Adsorpsiyon Isıları

Polimer	Adsorpsiyon Isısı, kJ·mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
pDHMF	-4.73	0.9978
NaOH/pDHMF	-3.23	0.9989
CS <sub>2</sub> /pDHMF	1.07	0.9942
AT/pDHMF	0.04	0.9971

Elde edilen adsorpsiyon ısıları 65-250 kJ/mol değerleri arasında olan kimyasal tepkimelerin adsorpsiyon ısılarından çok daha küçük değerlerdedir. Bu nedenle elde edilen adsorpsiyon ısıları adsorpsiyonlarda fiziksel bağlanmaların kimyasal bağlanmalardan daha etkin olduğunu göstermiştir.

### 3.11. Adsorpsiyon İzotermi

pDHMF ve modifiye/pDHMF'lerin üzerine Ag<sup>+</sup> iyonunun adsorplanmasından elde edilen denge adsorpsiyon verilerine Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır.

Freundlich eşitliği eşitlik 3.10'da verilmiştir [86].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.10)$$

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen değerler ile Freundlich eşitliğine göre  $\ln q_e - \ln C_e$  grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesişimlerinden Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonu için Freundlich parametreleri belirlenmiştir (Çizelge 3.5).

Langmuir modeli adsorpsiyon verilerine eşitlik 3.11'de verilen lineer Langmuir eşitliğine göre uygulanmıştır [87,88].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} K_L + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.11)$$

$K_L$ , adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşime bağlı Langmuir izotermi sabiti, L/g,  $q_m$  ise Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesidir, mg/g polimer. Elde edilen adsorpsiyon değerlerinin oluşturulan lineer  $C_e/q_e - C_e$  eğrilerinin eğimlerinden Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi ve kesişim noktalarından ise Langmuir izoterm sabiti değerleri belirlenmiş ve değerler Çizelge 3.5'de verilmiştir. Freundlich ve Langmuir modelleri için elde edilen yüksek korelasyonlu lineer eğriler pDHMF ve modifiye pDHMF'lerin  $Ag^+$  iyonu adsorpsiyonlarının her iki modele de uyduğunu göstermiştir. Langmuir modeli ile elde edilen maksimum adsorpsiyon değerlerinin deneysel değerlerle son derece uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen maksimum adsorpsiyon değerlerinin deneysel değerlerden çok az daha fazla olması maksimum adsorpsiyona ulaşmak için çok daha yüksek  $Ag^+$  iyonu derişimli çözeltilerde çalışılması gerektiğinin göstergesi olarak kabul edilmiştir. Örneğın, pDHMF ile yapılan maksimum adsorpsiyon çalışmalarında 300 mg  $Ag^+$ /L derişimli çözeltide 26.0 mg  $Ag^+$ /g pDHMF olarak bulunan adsorpsiyon değeri derişimle yavaşça artmış ve 400 mg  $Ag^+$ /L derişimli çözeltide 27.0 mg  $Ag^+$ /g pDHMF çıkarak 500 ve 600 mg  $Ag^+$ /L derişimli çözeltilerde de sabit kalmıştır. Daha sonra diğeri ölçümlerle uyumlu olması amacıyla 1000 mg  $Ag^+$ /L derişimli çözeltide yapılan adsorpsiyon çalışmasından elde edilen 27.5 mg  $Ag^+$ /g pDHMF değeri adsorpsiyonun maksimum adsorpsiyona yakın değerlerde derişimle çok

yavaş artarak devam ettiğini göstermiştir. Çok yüksek metal iyonu derişimli çözeltiler ile yürütülmesi gereken bu çalışmalar ise uygulamada pratik bulunmamıştır.

**Çizelge 3.5.** Freundlich ve Langmuir parametreleri

Polimer	Freundlich parametreleri			Langmuir parametreleri			
	$K_f$ $mg \cdot g^{-1}$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ Deneysel	$q_m$ $mg \cdot g^{-1}$	$K_L$ $L \cdot g^{-1}$	$R^2$
pDHMF	0.78	0.615	0.9411	27.5	28.0	18.47	0.9999
NaOH/pDHMF	0.05	1.249	0.9919	110.0	125.0	222.03	0.9973
CS <sub>2</sub> /pDHMF	0.37	0.921	0.9977	186.2	222.2	529.80	0.9649
AT/PDHMF	0.72	0.787	0.9922	207.1	232.6	219.72	0.9987

Adsorpsiyon verilerine Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri de uygulanmıştır [65,81,83,89]. Temkin modeli eşitlik 3.12'de verilmiştir.

$$q_e = \left( \frac{RT}{b_T} \right) \ln K_T + \left( \frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad (3.12)$$

$K_T$  ve  $\Delta G^\circ$  arasındaki ilişki eşitlik 3.13 ile verilir.

$$K_T = \exp \left( \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (3.13)$$

Temkin modeline göre oluşturulan lineer  $q_e - \ln C_e$  eğrilerinden elde edilen  $K_T$  değerleri ve bu değerlerden hesaplanan  $\Delta G^\circ$  değerleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.



**Çizelge 3.6.** Temkin parametreleri

Polimer	Temkin Parametreleri		
	$K_T$ $L \cdot mol^{-1}$	$\Delta G^\circ$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$R^2$
pDHMF	3.445	-3.06	0.9784
NaOH/pDHMF	1.258	-0.57	0.9962
CS <sub>2</sub> /pDHMF	1.074	-0.18	0.9936
AT/pDHMF	1.243	-0.54	0.9828

Elde edilen lineer  $q_e - \ln C_e$  eğrileri adsorpsiyonların Temkin modeli ile de uyumlu olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonların Temkin modeline uyumluluğu adsorbatın adsorban yüzeyi üzerine homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Bu da, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların homojen bir dağılıma sahip olduklarını ya da adsorban yüzeyinin homojen bir bağlama enerjisine sahip olduğunu göstermektedir.

Lineer Dubinin-Radushkevich modeli ise eşitlik 3.14 ile gösterilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \epsilon^2 \quad (3.14)$$

$K_{DR}$ , porozite faktörü,  $mol^2 \cdot J^{-2}$ ,  $q_m$ , polimer yüzeyinin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi,  $mg \cdot g^{-1}$ , ve  $\epsilon$ , eşitlik 3.15'de gösterildiği şekilde denge derişimi ile ilişkilendirilebilecek bir değişken olup Polonyi potansiyeli olarak adlandırılır,  $J \cdot mol^{-1}$ .

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (3.15)$$

Lineer Dubinin-Radushkevich modeline göre oluşturulan  $\ln q_e - \varepsilon^2$  grafiklerinden elde edilen eğrilerin lineeritesi modelin adsorpsiyonlara ne kadar uyduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon çözeltisinin katı polimer yüzeyi ile karıştırılmasıyla her adsorbat molekülü için adsorpsiyon ortalama serbest enerjisinde oluşacak değişim eşitlik 3.16'ya göre hesaplanabilir.

$$E = \left( -2K_{DR} \right)^{-1/2} \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.14'e göre oluşturulan  $\ln q_e - \varepsilon^2$  lineer eğrilerinden elde edilen Dubinin-Radushkevich modeli parametreleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

**Çizelge 3.7.** Dubinin-Radushkevich parametreleri

Polimer	Dubinin-Radushkevich parametreleri				
	$q_m$ Deneysel	$q_m$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_{DR}$ $\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2}$	E $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$
pDHMF	27.5	28.9	0.2345	-1.46	0.9914
NaOH/pDHMF	110.0	109.3	0.3778	-1.15	0.9877
CS <sub>2</sub> /pDHMF	186.2	186.3	0.5024	-1.00	0.9747
AT/pDHMF	207.1	211.0	0.7240	-0.83	0.9582

Lineer Dubinin-Radushkevich modeline göre oluşturulan  $\ln q_e - \varepsilon^2$

grafiklerinden elde edilen lineer eğriler ve hesaplanan maksimum adsorpsiyon değerleri ile deneysel değerler arasındaki uyum pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine  $Ag^+$  iyonu adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeliyle yüksek uyumluluk içerisinde olduğunu göstermiştir. Bu modele göre bulunan ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri adsorpsiyon mekanizmasını işaret eden önemli parametrelerden biridir. Buna göre 8 kJ/mol değerlerinden daha düşük ortalama adsorpsiyon serbest enerjisine sahip adsorpsiyonlarda bağlanma fiziksel olarak gerçekleşirken daha yüksek enerjili adsorpsiyonlarda baskın mekanizma kimyasal bağlanmadır. Elde edilen ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri, daha önce belirlenen adsorpsiyon ısılarına uyumlu olacak şekilde, pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine  $Ag^+$  iyonlarının adsorpsiyonlarında fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir.

### **3.12. Desorpsiyon Çalışmaları**

Farklı metal iyonları ile daha önce yapılan çalışmalardan tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinde oluşan polimer kayıpları nedeniyle desorbe olmuş metal iyonu miktarının doğru olarak belirlenemediği bilinmektedir [35,36]. Bu nedenle bu çalışmada da polimer kayıplarından gelecek hataları en aza indirmek amacıyla desorpsiyon çözeltisine desorbe olmuş  $Ag^+$  iyonunun miktarının belirlenmesi yerine, desorpsiyon sonrası aynı mg  $Ag^+$ /g polimer oranlarıyla gerçekleştirilen adsorpsiyonlarla reçinelerin denge adsorpsiyon değerlerinin belirlenmesi tercih edilmiştir. Bu amaçla desorpsiyon çözeltisinin özelliklerine bağlı olarak reçine üzerinden sınırlanabilen

Ag<sup>+</sup> iyonları çözeltiye alındıktan sonra reçine su ile yıkanmış, kurutulmuş ve tartılarak kaybedilen reçine miktarı belirlendikten sonra ilk adsorpsiyonda kullanılan mg Ag<sup>+</sup>/g polimer oranıyla yeniden adsorpsiyonda kullanılmıştır. Desorpsiyon çözeltisi olarak 0.01 M HCl, 0.1 M HCl, 0.01 M EDTA, 0.1 M EDTA, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1 M HNO<sub>3</sub>, 0.5 M tiyoüre+0.5 M HCl, 0.1 M tiyoüre ve 0.5 M tiyoüre çözeltileri kullanılmıştır.

Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Çizelge 3.8'de verilmiştir. Desorpsiyon özelliklerini incelemek üzere reçinelerin ilk Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonlarından elde edilen sonuçlar yapılan adsorpsiyonların tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar verdiğini göstermiştir. Ancak, pDHMF ile yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarından güvenilir sonuçlar elde edilememiştir. Genellikle çok düşük olarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları pDHMF'in 0.1 M EDTA, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.01 M HCl ile yapılan desorpsiyonlardan etkilendiğini göstermiştir. Tutarlı ve güvenilir olmaması nedeniyle pDHMF'in adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Çizelge 3.8'de verilmemiştir.

Asit çözeltilerinde gerçekleştirilen desorpsiyonlardan elde edilen reçinelerin adsorpladıkları Ag<sup>+</sup> iyonu miktarında sürekli bir düşüş gözlenmiştir. Seyreltik çözeltilerde daha yavaş olarak gözlenen bu düşüş adsorpsiyon-desorpsiyon sayısı arttıkça artmaktadır (Çizelge 3.8). Metal iyonlarının pDHMF'in yapısında bulunan –COOH gruplarının hidrojen atomu ile yer değiştirmesinin zor olması nedeniyle pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu önceki çalışmalardan bilinmektedir [33]. Bu nedenle H atomları metal iyonları ile kolay yer değiştirebilen Na<sup>+</sup> iyonları ile değiştirildiğinde reçinenin kapasitesi birkaç kat artmaktadır [35,36]. Bu

nedenle asit çözeltilerinde gerçekleştirilen desorpsiyonlarda asit çözeltilisinin derişimine bağlı olarak reçine üzerinde yeniden –COOH gruplarının oluştuğu ve buna bağlı olarak da desorpsiyonlar sonrası reçinelerin daha az Ag<sup>+</sup> iyonu adsorplamasına neden olduğu düşünölmektedir. Adsorpsiyonlarda gözlenen bu düşüş en çok protone olabilecek grupların fazla olduğu NaOH/pDHMF’de gözlenmiş, yaklaşık 30-33 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer değerlerinde olan adsorplanan Ag<sup>+</sup> iyonu miktarı 4. desorpsiyon sonunda 13-16 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer değerlerine kadar düşmüştür. CS<sub>2</sub>/pDHMF’in adsorpladığı Ag<sup>+</sup> iyonu miktarında da yarı değerine kadar bir düşüş gözlenmiştir. CS<sub>2</sub>/pDHMF’in adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması ve Ag<sup>+</sup> iyonlarıyla daha fazla koordinasyon oluşturabilecek gruplara sahip olması nedeniyle adsorplanan Ag<sup>+</sup> iyonu miktarı yaklaşık 55-57 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer değerlerinden 27-30 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer değerlerine kadar düşmüştür. AT/pDHMF üzerinde protone olabilecek grupların çok az olması nedeniyle bu reçinenin adsorpladığı Ag<sup>+</sup> iyonu miktarına asit etkisi de çok az olmuş ve yaklaşık 57-58 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer değerlerinde olan adsorplanan Ag<sup>+</sup> iyonu miktarı beşinci desorpsiyon sonunda sadece 50-52 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer değerlerine düşmüştür.

EDTA ile yapılan desorpsiyon çalışmalarında ise adsorpsiyonlarda asit çözeltileri ile yapılan desorpsiyonlardan daha fazla bir etki görölmüştür. EDTA’nın yüksek koordinasyon özelliği ile reçinelerin üzerine koordine olup aktif merkezleri kapattığı ve su ile yıkayarak reçinelerden uzaklaştırılmadığı bu nedenle de reçinelerin Ag<sup>+</sup> iyonu adsorpsiyon kapasitelerinde büyük düşüşler oluştuğu düşünölmektedir. Bu etki NaOH/pDHMF ve CS<sub>2</sub>/pDHMF’in adsorpsiyonlarında yüksekken AT/pDHMF’in adsorpsiyonlarında çok daha düşük olarak gözlenmiştir.

En başarılı desorpsiyonlar tiyoüre kullanılarak yapılan desorpsiyonlardan elde edilmiştir. Tiyoüre çözeltilerinde gerçekleştirilen birinci desorpsiyon sonunda reçinelerin adsorpladığı  $Ag^+$  miktarlarında bir artış gözlenmiştir. Bu artış NaOH/pDHMF'nin adsorpsiyonunda 8-9 mg  $Ag^+/g$  polimer,  $CS_2$ /pDHMF'nin adsorpsiyonunda ise 2-4 mg  $Ag^+/g$  polimer seviyelerindedir. Birinci desorpsiyonlardan sonra değişmeden tekrarlanan adsorpsiyon değerleri tiyoürenin reçinelerin modifikasyonu üzerinde olumlu yönde etkisinin olduğunu ve adsorplanmış  $Ag^+$  iyonlarının reçineler üzerinden uzaklaştırılmasında son derece yüksek bir etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir. Tiyoüre ile yapılan desorpsiyon çalışmaları yeterli miktarda AT/pDHMF reçinesi olmaması nedeniyle bu reçinenin adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarına uygulanamamıştır.

**Çizelge 3.8.** Reçineler üzerinden Ag<sup>+</sup> iyonlarının desorpsiyonu

Polimer	Desorpsiyon Çözeltilisi	q <sub>e</sub> , mg Ag <sup>+</sup> /g polimer					
		1	2	3	4	5	6
NaOH/pDHMF C <sub>o</sub> =200 ppm Adsorpsiyon Oranı: 40 mg Ag <sup>+</sup> /g polimer	0.1 M HCl (10 mL)	33.6	19.2	17.6	15.0	16.1	-
	0.01 M HCl (20 mL)	29.8	17.0	16.9	13.0	12.5	-
	0.1 M EDTA (10 mL)	33.1	24.5	21.5	16.9	16.7	-
	0.01 M EDTA (20 mL)	31.3	16.7	16.5	13.5	11.5	-
	0.1 M HNO <sub>3</sub> (10 mL)	33.0	18.9	15.0	-	-	-
	0.5 M Tiyoüre-0.5 M HCl (20 mL)	30.5	37.9	39.6	38.8	38.4	-
	0.5 M Tiyoüre (20 mL)	31.0	39.8	39.8	39.9	39.9	-
	0.1 M Tiyoüre (20 mL)	31.0	39.9	39.8	39.9	39.9	-
CS <sub>2</sub> /pDHMF C <sub>o</sub> =300 ppm Adsorpsiyon Oranı: 60 mg Ag <sup>+</sup> /g polimer	0.1 M HCl (10 mL)	56.0	40.2	47.6	43.2	41.2	30.6
		56.5	49.5	46.6	-	-	-
	0.01 M HCl (20 mL)	57.5	57.6	43.3	39.0	35.5	31.0
	0.1 M EDTA (10 mL)	55.0	45.6	43.1	38.5	31.6	20.8
		57.0	41.3	37.7	40.0	30.6	24.7
	0.01 M EDTA (20 mL)	57.1	57.9	41.3	32.6	28.0	26.0
	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 mL)	54.0	39.3	42.0	40.2	35.3	27.0
		57.1	40.5	42.0	40.7	37.8	28.7
	0.5 M Tiyoüre-0.5 M HCl (20 mL)	56.0	59.9	59.6	59.1	60.0	-
	0.5 M Tiyoüre (20 mL)	56.0	59.9	59.8	59.8	59.9	-
0.1 M Tiyoüre (20 mL)	57.5	59.9	59.9	59.9	59.5	-	
AT/pDHMF C <sub>o</sub> =300 ppm Adsorpsiyon Oranı: 60 mg Ag <sup>+</sup> /g polimer	0.01 M EDTA (20 mL)	58.0	59.3	49.1	45.6	44.2	47.0
	0.01 M HCl (20 mL)	57.7	58.7	55.3	55.2	50.8	52.0

t<sub>adsorpsiyon</sub>=120 dak, t<sub>desorpsiyon</sub>=120 dak, pH=5.5

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan) dioksan içerisinde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın  $\text{SnCl}_4$  ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Elde edilen koyu kahve-siyah renkli hiçbir yaygın çözücüde çözünmeyen polimerik ürün, pDHMF,  $\text{Ag}^+$  iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. Reçinenin  $\text{Ag}^+$  iyonunu adsorplama özelliklerini geliştirmek amacıyla NaOH,  $\text{CS}_2$ , ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye reçineler, NaOH/pDHMF,  $\text{CS}_2$ /pDHMF ve AT/pDHMF  $\text{Ag}^+$  iyonu adsorpsiyonlarında adsorban olarak kullanılmış ve modifikasyonların pDHMF'in  $\text{Ag}^+$  iyonunu adsorplama özelliklerine etkileri incelenmiş ve şu sonuçlara varılmıştır;

- $\text{Ag}^+$  iyonunun pDHMF ve modifiye/pDHMF'ler üzerine adsorpsiyonu çözelti pH'sına bağlı olarak artmış ve maksimum adsorpsiyon pH=5.5'de elde edilmiştir.
- pDHMF  $\text{Ag}^+$  iyonu adsorplama kapasitesinin yaklaşık %96'sına 60 dakika içinde ulaşmaktadır. Maksimum denge adsorpsiyonuna ise, 22.6 mg  $\text{Ag}^+$ /g pDHMF, yaklaşık 90 dakika sonunda ulaşılmıştır. Modifikasyonlar adsorpsiyon hızlarını da artırmıştır. NaOH/pDHMF ile 60 dakika sonunda adsorplanan  $\text{Ag}^+$  miktarı %96'ya çıkarken maksimum denge adsorpsiyonuna, 33.4 mg  $\text{Ag}^+$ /g pDHMF, yaklaşık 90 dakika içinde ulaşılmıştır.  $\text{CS}_2$ /pDHMF ve AT/pDHMF ile yapılan adsorpsiyonlarda ise 30 dakikada denge adsorpsiyonunun %99'una ulaşılırken adsorpsiyon 60 dakika içerisinde tamamlanmıştır. Her iki reçine için elde edilen maksimum denge adsorpsiyon değerleri yaklaşık 59 mg  $\text{Ag}^+$ /g polimer'dir.



- pDHMF'in Ag<sup>+</sup> iyonu maksimum adsorpsiyon kapasitesi 400 mg Ag<sup>+</sup>/L ve üstü derişimli çözeltilerde 27.5 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer olarak bulunmuştur. Bu değer NaOH/pDHMF ile 1500 mg Ag<sup>+</sup>/L ve üstü derişimli çözeltilerde 110.0 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer, CS<sub>2</sub>/pDHMF ile 1700 mg Ag<sup>+</sup>/L ve üstü derişimli çözeltilerde 186.2 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer ve AT/pDHMF ile 2000 mg Ag<sup>+</sup>/L ve üstü derişimli çözeltilerde 207.1 mg Ag<sup>+</sup>/g polimer değerlerine çıkmıştır.
- Ag<sup>+</sup> iyonlarının pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine adsorpsiyonu ikinci dereceden bir adsorpsiyon kinetiğine uymaktadır.
- Adsorpsiyonlar için Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri sınanmış ve adsorpsiyonların Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyduğu görülmüştür.
- Elde edilen ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri ve adsorpsiyon ısıları pDHMF ve modifiye/pDHMF reçinelerinin üzerine Ag<sup>+</sup> iyonlarının adsorpsiyonlarında etkin bağlanmanın fiziksel bağlanma olduğunu göstermiştir.
- Tiyöüre içeren çözeltiler en iyi desorpsiyon ortamı olarak belirlenmiştir. 0.5 M tiyöüre+0.5 M HCl, 0.5 M ve 0.1 M tiyöüre çözeltileri ile adsorplanan Ag<sup>+</sup> iyonlarının tamamı reçineler üzerinden çözeltilere alınabilmektedir. Beş kez gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri sonucunda reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerinde hiçbir değişiklik gözlenmemiştir.
- pDHMF'in modifikasyonu ile yaklaşık 7 kat artırılabilen Ag<sup>+</sup> iyonu adsorpsiyon kapasitesi literatürde belirtilen çeşitli adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile Çizelge 3.9'da karşılaştırılmış ve elde edilen modifiye reçinelerin Ag<sup>+</sup> iyonu adsorpsiyon kapasitelerinin çok yüksek

adsorpsiyon kapasitesi bildirilen çeşitli formaldehit reçinelerinden sonra önemli bir adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmüştür.

**Çizelge 3.9.** Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Reçine	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi mg Ag <sup>+</sup> /g polimer
Tiyöüre-formaldehitten reçinesi	1413 <sup>(30)</sup>
Formaldehit-bistiyöüre reçinesi	889 <sup>(28)</sup>
3-Amino-1,2,4-triazol-5-tiyol-tiyöüre-glutaraldehit reçinesi	378 <sup>(31)</sup>
Glisidil metakrilatı divinilbenzen/ amino/tiyol reçinesi	308 <sup>(29)</sup>
AT/pDHMF	207*
CS <sub>2</sub> /pDHMF	186*
Glisidil metakrilatı divinilbenzen/triazol reçinesi	151 <sup>(29)</sup>
2-Merkaptobenzotiazol immobilize edilmiş klorometillenmiş PS reçinesi	149 <sup>(90)</sup>
Glisidil metakrilat divinilbenzen/ amino/tiyokarbamat reçinesi	143 <sup>(29)</sup>
Amino grubu içeren glisidil metakrilat divinilbenzen reçinesi	129 <sup>(29)</sup>
NaOH/pDHMF	110*
Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi	60 <sup>(32)</sup>
Tiyosemikarbazid bağlanmış Amberlit IRC 50 reçinesi	53 <sup>(27)</sup>
Tiyöüre aşılınmış amberlit IR-45 reçinesi	46 <sup>(25)</sup>
pDHMF	28*
Calix[4]pirol[2]tiyofen immobilize edilmiş vinilbenzil klorür/divinilbenzen reçinesi	28 <sup>(26)</sup>

\* Bu çalışma

## KAYNAKLAR

- [1] Şengül, F., Endüstriyel atık suların özellikleri ve arıtılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Basımevi Ünitesi, İzmir, 1991.
- [2] Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.*, 92, 407-418, 2011.
- [3] Alloway, B. J., Ayres, D. C., *Chemical Principles of Environmental Pollution: Second Edition*. Blackie Academic and Professional, Glasgow, Elsevier, 1997.
- [4] Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., Metallerin Çevresel Etkileri-I, TMMOB, Metalurji Mühendisleri Odası, *Metalurji Dergisi*, Sayı 136, 2004.
- [5] Freedman, B., *The Ecological effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses*, Academic Press, 1995.
- [6] Siegel, F. R., *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*, Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2002.
- [7] Dhiraj, S., Garima, M., Kaur, M. P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *Bioresource Technol.*, 99, 6017-6027, 2008.

- [8] Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demir Dışı Metaller Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2000.
- [9] Eckelman M. J. and Graedel T. E., Silver emissions and their Environmental Impacts: A multilevel assessment. Environ. Sci. Technol., 41, 6283-6289, 2007.
- [10] Chen, S., Wu, G., Zeng, H., Preparation of high antimicrobial activity thiourea chitosan-Ag<sup>+</sup> complex. Carbohyd. Polym., 60, 33-38, 2005.
- [11] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Public Health Statement Silver CAS#:7440-22-4, <http://www.atsdr.cdc.gov/> (Erişim tarihi: 08.12.2013)
- [12] Madrakian T., Afkhami A., Zolfigol M., Solgi M., Separation, preconcentration and determination of silver ion from water samples using silica gel modified with 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin. J. Hazard. Mater., 128, 67-72, 2006.
- [13] Absalan, G., Goudi, A., Optimizing the immobilized dithizone on surfactant-coated alumina as a new sorbent for determination of silver. Sep. Purif. Technol., 38, 209-214, 2004.
- [14] Fırlak, M., Kahraman, M. V., Yetimoğlu, K. E., Zeytuncu, B., Adsorption of Ag<sup>+</sup> ions from aqueous solutions using photocured thiol-ene hydrogel. Separ. Sci. Technol., 48(18), 2860-2870, 2013.

- [15] Akgül, M., Karabakan, A., Acar, O., Yürüm, Y., Removal of silver(I) from aqueous solutions with clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 94, 99-104, 2006.
- [16] Wang, L., Xing, R., Liu, S., Yu, H., Qin, Y., Li, K., Feng, J., Li, R., Li, P., Recovery of silver(I) using a thiourea-modified chitosan resin, *J. Hazard. Mater.*, 180, 577-582, 2010.
- [17] Güvenç A., Karabacakoğlu B., Use of electrodialysis to remove silver ions from model solutions and wastewater. *Desalination*, 172, 7-17, 2005.
- [18] Absalan, G., Mehrdjardi, M., Separation and preconcentration of silver ion using 2-mercaptobenzothiazole immobilized on surfactant-coated alumina. *Sep. Purif. Technol.*, 33, 95-101, 2003.
- [19] Ijiraide, M., Iwasawa, J., Hiramatsu, S., Kawaguchi, H., Use of surfactant aggregates formed on alumina for the preparation of chelating sorbents alumina. *Anal. Sci.*, 11, 611, 1995.
- [20] Pu, Q., Sun. Q., Hu. Z., Su. S., Application of 2-mercaptobenzothiazole modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination. *Analyst.*, 123, 239-243, 1998.
- [21] Sakamoto, H., Ishikawa, J., Koike, M., Doi K., Wada, H., Adsorption and concentration of silver ion with polymer-supported polythiazaalkane resins. *React. Funct. Polym.*, 55(3), 299-310, 2003.

- [22] Trochimczuk, A., Kolarz, B., Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanylthiourea and dithiocarbamate groups. *Eur. Polym. J.*, 36(11), 2359-2363, 2000.
- [23] Zhang, S., Pu, Q., Liu, P., Sun, Q., Su, Z., Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation. *Anal. Chim. Acta.*, 452(2), 223-230, 2002.
- [24] Katarina, R., Takayanagi, T., Oshima, M., Motomizu, S., Synthesis of a chitosan based chelating resin and its application to the selective concentration and ultra trace determination of silver in environmental water samples. *Anal. Chim. Acta.*, 558(1-2), 246-253, 2006.
- [25] Zuo, G., Muhammed, M., Thiourea-based coordinating polymers synthesis and binding to noble metals. *React. Polym.*, 24(3), 165-181, 1995.
- [26] Kaledkowski, A., Trochimczuk, A. W., Chelating resins containing hybrid calixpyrroles: New sorbent for noble metal cations. *React. Funct. Polym.*, 66(9), 957-966, 2006.
- [27] Roy, K., Basu, S., Separation of gold silver using a chelating resin-thiosemicarbazide incorporated Amberlite IRC-50, *Indian J. Chem. A.*, 44(3), 531-534, 2005.

- [28] Atia, A., Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films. *Hydrometallurgy*, 80(1-2), 98-106, 2005.
- [29] Atia, A., Donia, A., Yousif, A., Comparative study of the recovery of silver(I) from aqueous solutions with different chelating resins derived from glycidyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 806-812, 2005.
- [30] Ni, C., Yi C., Feng, Z., Studies of syntheses and adsorption properties of chelating resin from thiourea and formaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82(13), 3127-3132, 2001.
- [31] Abd El-Ghaffar M. A., Mohamed M. H., Elwakeel K. Z., Adsorption of silver(I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde. *Chem. Eng. J.*, 151, 30-38, 2009.
- [32] Yirikoglu H. and Gülfen M., Separation and recovery of Silver(I) ions from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin. *Separ. Sci. Technol.*, 43(2), 376-388, 2008.
- [33] Bıyıkoğlu, M., Cu(II) İyonlarının Poli(2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2005.
- [34] Atalay, N., Ni(II) İyonlarının Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2007.

- [35] Bıyıkoğlu, M., Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Fonksiyonlandırılması ve Fonksiyonlandırmaların Metal İyonu Adsorpsiyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2011.
- [36] Erduran, N., Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Modifikasyonu ve Cd(II) ve Cr(VI) İyonlarını Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2010.
- [37] Salomons, W., Förstner, U., Mader, P., Heavy Metals Problems and Solutions, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995.
- [38] He, Z. L., Yang, X. E., Stoffella, P. J., Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. J. Trace. Elem. Med. Bio., 19, 125-140, 2005.
- [39] Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği SKKY. Resmi Gazete 31.12.2004, Sayı: 25687.
- [40] Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo W. H. and Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chem. Eng. J., 118(12), 83-98, 2006.
- [41] Ruthven, D. M., Principles Of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1984.
- [42] Masel, R. I., Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley and Sons, Inc., USA, 1996.



- [43] Weber, W. J. Jr., Digiano, F. A. Process Dynamics In Environmental Systems, John Willey and Sons Inc, New York, 1996.
- [44] Henning, K. D., Degel, J., Purification of air, water and off gas solvent recovery; Activated carbon for solvent recovery. Meeting of the European Rotogravure Association Engineers Group Mulhouse, France, 20/21 March 1990.
- [45] Yıldız, S., Fizikokimya, 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya, 1995.
- [46] Smith, J., M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill International Book, London, 1981.
- [47] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 2004.
- [48] Atkins, P. W., Physical Chemistry, 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
- [49] Berkem, A. R. ve Baykut, S., Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları, 1986.
- [50] Mortimer, R. G., Fizikokimya cilt II., PalmeYayıncılık, Ankara, 2004.
- [51] McKay, G., Use of Adsorbents for The Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA, 1996.
- [52] Tchobanoglous, G., Burton F., L., Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reuse. 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw-Hill Inc., New York, USA, 1991.
- [53] Humphrey, A., G., Millis, N., F., Adsorbition Biochemical Engineering, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, Tokyo, 434, 1973.

- [54] Neretnikes, I., Analysis of some adsorption experiments with activated carbon. *Chem. Eng. Sci.*, 31, 1029-1035, 1976.
- [55] Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- [56] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S., S., Dorris, K., L., The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust. *Adsorption-removal of copper. J. Hazard. Mater.*, 80, 33-42, 2000.
- [57] Langmuir, I., The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361, 1918.
- [58] Seader, J. D., Henley, E. J., *Separation Process Principles*, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, 1998.
- [59] Balkaya N., Heavy metal and pesticide removal by pumice in aqueous media, 6<sup>th</sup> international congress of Turkish society of toxicology, Chemical Safety and Toxicology, Antalya, 2006.
- [60] Dubinin, M. M., Zaverina, E. D., Radushkevich, L. V., Sorption and structure of active carbons. i. Adsorption of organic vapors. *J. Phys. Chem.*, 21: 1351-1362, 1947.
- [61] Kilislioğlu, A., Bilgin, B., Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on Amberlite IR-118H resin. *APPI. Radiat. Isotopes.*, 50, 155-160, 2003.

- [62] Sawyer, C., N., McCarty, P., L., Chemistry for Environmental Engineering, 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519, 1978.
- [63] Weber, W. J. Jr., Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience, 1972.
- [64] Temkin, M. I., Pyzhev, V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. Acta. Phys. Chim., 12, 327–356, 1940.
- [65] Horsfall M. ve Spiff A. I., Equilibrium sorption study of Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> in aqueous solutions by fluted pumpkin (*telfairia occidentalis hook*) waste biomass. Department of Pure and Industrial Chemistry, University of Port Harcourt, Uniport P.O. Box 402, Choba, Port Harcourt, Nigeria, 2004.
- [66] Neretnikes, I., Analysis of some adsorption experiments with activated carbon. Chem. Eng. Sci., 31, 1029-1035, 1976.
- [67] Liu, Y., Chang, X., Guo, Y., Ding, B., Meng, S., Solid phase extraction and preconcentration of trace heavy metal ions in natural water with 2,2-dithiobisaniline modified Amberlite XAD-2. Solvent Extr. Ion. Exch., 23, 725-740, 2005.
- [68] Diniz, C. V., Doyle, F. M., Ciminelli, V. S. T., Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin dowex M-4195. Separ. Sci. Technol., 37, 3169-3185, 2002.

- [69] M. Armour, A. G. Davies, J. U. and A. Wassermann, *Polymer Chemistry*, 1527-1538, 1967.
- [70] Seymour, R. B., *Plastics, mortars, sealants and caulking compounds*. ACS Symposium, Series 113, American Chemical Society, Washington, D.C., 1979.
- [71] Gandini, A., Belgacem, M. N., *Furans in polymer chemistry*. *Prog. Polym. Sci.*, 22, 1203-1379, 1997.
- [72] Belgacem, M. N., Gandini, A., *Monomers, Polymers and Composites From Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2008.
- [73] Glenis, S., Benz, M., Leboft, E., Schindler, J. L., Kannewurf, C. R., Kanatzidis, M. G., *Polyfuran: A new synthetic approach and electronic properties*. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12519-12525, 1993.
- [74] Martinez R., Alvarez R. and Gandini A., *Acta Polmerica*, 9, 40, 613, 1989.
- [75] Sanda, F., Matsumoto, M., *Cationic polymerization of 2,3-dihydrofuran, study on the relationship between glass transition temperature and tacticity of the polymer*. *Macromolecules*, 28, 6911-6914, 1995.
- [76] Cataldo, F., *Iodine: A ring opening polymerization catalyst for tetrahydrofuran*. *Eur. Polym. J.*, 32, 1297-1302, 1996.

- [77] Çiftçi H., Öktem Z., Testereci H. N., Polymers from renewable resources: Synthesis and characterization of poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran). Turk. J. Chem., 36, 315-322, 2012.
- [78] Çiftçi H., Testereci H. N., Ring opening polymerization of 2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran by electrochemical initiation. Polym. Bull., 52, 33-40, 2004.
- [79] Alcantara, I. L., Roldan, P. S., Margionte, A. L., Castro, M. R., Padilha, G. C. F., Florentino C. O., Magalhaes, P. A., Determination of Cu, Ni and Pb in aqueous medium by FAAS after pre-concentration on 2-aminothiazole modified silica gel. J. Braz. Chem. Soc., 15, 366-371, 2004.
- [80] Sankararamkrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., Sanghi, R., Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. Bioresource Technol., 97, 2377-2382, 2006.
- [81] Abdelwahab O., Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye. Desalination, 222, 357-367, 2008.
- [82] Sağ, Y., Aytay, Y., Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus. Biochem. Eng. J., 12, 143-153, 2002.

- [83] Al-Qodah, Z., Lafi, W.K, Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., Harahsheh, A., Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination*, 217, 212-224, 2007.
- [84] Weber W. J., Morris J. C., Kinetics of adsorption of carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31–60, 1963.
- [85] Boyd G. E., Adamson A. W., Myers Jr., L. S., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2836-2848, 1947.
- [86] Freundlich H. M. F., Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470, 1906.
- [87] Aksu, Z., Isoglu, I. A., Use of dried sugar beat pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium modeling. *Chem. Eng. J.*, 127, 177-188, 2007.
- [88] Vijayaraghavan, K., Yun, Y. S., Biosorption of C. I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp.* *Dyes Pigments*, 76, 726-732, 2008.
- [89] Stavropoulos, G. G., Zabaniotou, A. A., Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 82, 79-85, 2005.

[90] Ji C., Qu R., Sun C., Wang C., Sun Y., Zhao N., Xie N., Preparation and adsorption selectivity for Hg(II) and Ag<sup>+</sup> of chelating resin immobilizing benzothiazolyl group on crosslinked polystyrene via hydrophilic sulfur-containing PEG spacer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 5034-5038, 2006.