

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

MUTLUHAN BİYİKOĞLU

HAZİRAN 2005

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı

DURUM İYONLARININ POLİMERİZASYONUNDA

ADSORPSİYONU

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

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yrd. Doç. Dr. Zeki ÖKTEM

Danışman: Doç. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

Onay: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

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

Doç. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Doç. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

Yrd. Doç. Dr. Hasan N. TESTERECİ

Yrd. Doç. Dr. Emine ÖZGÜL KARAASLAI

ÖZET

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

BIYIKOĞLU, Mutluhan

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi

Danışman : Doç. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

Ortak Danışman : Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Haziran 2005, 90 sayfa

Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDMHF, diokzan içerisinde cis-trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DMHF, SnCl₄ ile polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir. FT-IR spektroskopisi analizleri, polimerleşme esnasında halka açılımı gerçekleşirken pDMHF'in yapısında C=O, O-H ve -C(O)-OH gruplarının oluştuğunu göstermiştir. Adsorpsiyonlar esnasında gözlenen pH düşüşleri de reçinenin asit grupları içerdiği bulgusunu desteklemiştir. Reçinelerin, taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analizlerinden pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları görülmüştür.

pDMHF'in Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyonun pH=5.0'de gerçekleştiği bulunmuştur. Maksimum denge adsorpsiyonunda,

adsorplanan her Cu^{2+} iyonuna karşılık çözeltiliye yaklaşık 3 H_3O^+ iyonunun ($3\text{H}_3\text{O}^+/\text{Cu}^{2+}$) verildiği hesaplanmıştır.

pDMHF'in adsorpsiyon kapasitesi farklı derişimlerdeki H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 ve NaOH çözeltileri ile fonksiyonlandırılarak arttırılmaya çalışılmıştır. NaOH ile modifiye edilmiş reçinelerde iyileşme görülürken maksimum adsorpsiyon kapasitesinin de 2.5-3.0 kez arttığı bulunmuştur. FT-IR analizleri NaOH modifikasyonunun, yapıdaki $-\text{OH}$ gruplarını arttırdığını ve karboksilik asit gruplarını nötürleştirdiğini göstermiştir. NaOH/pDMHF 'in Cu^{2+} adsorpsiyonunda çözeltili pH'larının değişmemesi de karboksilat tuzlarının oluştuğu bulgusunu desteklemiştir.

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

pDMHF'in çeşitli ortamlardaki desorpsiyonu ve Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına karşı seçicilik özellikleri de çalışılmıştır. En yüksek desorpsiyon (%20) 0.1 M EDTA çözeltilisinde elde edilirken pDMHF'in Cu^{2+} iyonlarını, Cd^{2+} iyonlarından %70 daha fazla adsorpladığı bulunmuştur.

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

ABSTRACT

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

BIYIKOĞLU, Mutluhan

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

Co-Supervisor : Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

June 2005, 90 pages

Poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran), pDMHF, was obtained from the polymerization of cis,trans-2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran, DMHF, with SnCl₄ in dioxane. The FT-IR spectroscopic characterizations showed the ring opening and formation of C=O, O-H and -C(O)-OH groups in the structure of polymer. The observed decrease in the pH of the adsorption solution supported the presence of acidic groups in the structure of the resin also. The SEM analyses of the resins indicated a rough surface for the resins.

The maximum adsorption of Cu²⁺ ions on pDMHF was found to take place at pH=5.0. It was calculated that for each adsorbed Cu²⁺ ion approximately 3 H₃O⁺ ion (ca. 3H₃O⁺/Cu²⁺) was released to the solution.

The adsorption capacity of pDMHF was intended to increase by functionalization with H₂SO₄, HNO₃, NH₃ and NaOH solutions with different concentrations. An increase in adsorption capacity, ca. 2.5-3.0 times, was observed for NaOH treatment. FT-IR analyses showed the increase in –OH content and neutralization of carboxylic acid groups by NaOH treatment. During adsorption, NaOH/pDMHF did not change the pH of the adsorption solution. This supported the formation and neutralization of carboxylic acid groups, also.

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

The desorption properties of pDMHF was studied also. Maximum desorption (ca. 20%) was obtained in 0.1 M EDTA solution. Studies with Cu²⁺ and Cd²⁺ mixture (1:1) indicated 70% selectivity toward Cu²⁺ ions.

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

Anneme ve Babama

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım sũresince destek ve ilgilerini esirgemeyen, bilgi ve tecrũbelerinden her konuda faydalandığım danışman hocam Doç. Dr. Gũlsu AKIN ÖKTEM ve hocam Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e teŐekkũrũ bir borç bilirim.

Desteklerinden dolayı Yrd. Doç. Dr. Hasan Nur TESTERECİ, ArŐ. Gũr. Hakan ÇİFTÇİ ve ArŐ. Gũr. Metin ARSLAN'a ve her birinin ismini burada tek tek yazamayacağım diğer arkadaŐlarım teŐekkũr ederim.

Sentezlediğim polimer Őrneklelerinin SEM fotoğraflarının çekilmesinde yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Selçuk AKTũRK'e ve SEM'den sorumlu olan diğer arkadaŐlara teŐekkũr ederim.

Son olarak bana her zaman destek olan aileme teŐekkũr ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bakır Kirliliği.....	2
1.1.1. Bakır İyonlarının Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri.....	3
1.2. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri.....	3
1.2.1. Adsorpsiyon.....	4
1.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu.....	6
1.3.1. Yüzey Gerilimi Değişimlerinin Neden Olduğu Adsorpsiyon.....	6
1.3.2. Elektrostatik Kuvvetlerin Neden Olduğu Adsorpsiyon.....	7
1.3.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	9
1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	10
1.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	11
1.5.1. Langmuir Modeli.....	12
1.5.2. BET Modeli.....	14
1.5.3. Gibbs Modeli.....	15
1.5.4. Freundlich Modeli.....	16

1.5.5. Lineer Model.....	17
1.5.6. Adsorpsiyon İzotermelerinin Uygulanması.....	18
1.6. Adsorpsiyon Hızları.....	21
1.7. Adsorbanlar.....	22
1.7.1. İnorganik Adsorbanlar.....	23
1.7.2. Biyolojik Adsorbanlar (Biyosorbanlar).....	24
1.7.3. Organik Adsorbanlar.....	25
1.7.3.1. Polimerik Adsorbanlar.....	25
1.8. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu.....	28
1.9. Çalışmanın Amacı.....	33
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
2.1. Kimyasallar.....	34
2.2. Cihazlar.....	34
2.2.1. Çalkalayıcı.....	34
2.2.2. pH Metre.....	35
2.3. pDMHF'ın Sentezi.....	35
2.4. pDMHF'IN Modifikasyonu.....	36
2.5. Karakterizasyon.....	36
2.5.1. FT-IR Analizleri.....	36
2.5.2. Elektron Mikroskobu Analizleri.....	36
2.6. Cu ²⁺ Stok Çözeltisinin Hazırlanması.....	37
2.7. Adsorpsiyon.....	37
2.8. Desorpsiyon ve Seçicilik.....	38
2.9. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması.....	39

2.10. Atomik Absorpsiyon Analizleri.....	40
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	42
3.1. pDMHF'in Karakterizasyonu.....	42
3.2. pH'nın Adsorpsiyona Etkisi.....	48
3.3. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi.....	50
3.4. Maksimum Denge Adsorpsiyonları.....	57
3.5. pDMHF'in Modifikasyonu.....	58
3.5.1. pDMHF'in H ₂ SO ₄ ile Modifikasyonu.....	58
3.5.2. pDMHF'in HNO ₃ ile Modifikasyonu.....	58
3.5.3. pDMHF'in NH ₃ ile Modifikasyonu.....	61
3.5.4. pDMHF'in NaOH ile Modifikasyonu.....	61
3.6. Modifiye Polimerlerin FT-IR Karakterizasyonu.....	65
3.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	72
3.8. Adsorpsiyon Isısı.....	76
3.9. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	78
3.10. pDMHF'in Desorpsiyon ve Seçicilik Özellikleri.....	80
4. SONUÇ.....	82
KAYNAKLAR.....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Denge sorpsiyon ayırma türleri.....	5
1.2. İzoterm modellerinin q_e - C_e eğrileri.....	19
1.3. İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi.....	20
1.4. Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşınımı basamakları...21	
3.1. Cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furanın FT-IR spektrumu.....	44
3.2. pDMHF'ın FT-IR spektrumu.....	44
3.3. Aseton ile yıkanmış pDMHF'ın FT-IR spektrumu.....	45
3.4. pDMHF'ın taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları.....	46
3.5. Aseton ile yıkanmış pDMHF'ın taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları.....	46
3.6. EDS analizi sonuçları.....	47
3.7. Çözelti pH'sının Cu^{2+} adsorpsiyona etkisi.....	49
3.8. Cu^{2+} adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	51
3.9. Adsorpsiyon sırasında çözelti pH'sının zamanla değişimi.....	52
3.10. Çözeltiye verilen H_3O^+ /adsorplanan Cu^{2+} oranının zamanla değişimi.....	53
3.11. Adsorpsiyon kapasitesinin Cu^{2+} derişimi ile değişimi.....	56
3.12. H_2SO_4 modifikasyonunun pDMHF'ın Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	58
3.13. HNO_3 modifikasyonunun pDMHF'ın Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	59
3.14. NH_3 modifikasyonunun pDMHF'ın Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	60
3.15. $NaOH$ modifikasyonunun pDMHF'ın Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.....	63

3.16. NaOH modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesinin etkisi.....	64
3.17. 1 M H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu.....	65
3.18. 12 M H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu.....	66
3.19. 1 M HNO ₃ ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu.....	67
3.20. 12 M HNO ₃ ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu.....	67
3.21. 5 M HCl ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu.....	68
3.22. NaOH/pDMHF'in Cu ²⁺ adsorpsiyonunda pH değişimi.....	69
3.23. 1 M NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu.....	70
3.24. 12 M NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu.....	71
3.25. 12 M NH ₃ ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu.....	72
3.26. pDMHF üzerine Cu ²⁺ adsorpsiyonunun ikinci dereceden eşitliği.....	74
3.27. NaOH/pDMHF üzerine Cu ²⁺ 'nın adsorpsiyonu.....	75
3.28. Cu ²⁺ adsorpsiyonunun Ln Q – 1/T eğrileri.....	77
3.29. Langmuir izotermine göre oluşturulan C _e /q _e -C _e grafiği.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

3.1. Farklı yöntemlerle saflaştırılmış pDMHF'ın adsorpsiyon değerlerinin karşılaştırılması.....	55
3.2. Cu ²⁺ adsorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik parametreleri.....	75
3.3. Cu ²⁺ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	77
3.4. Adsorpsiyon ısıları.....	78
3.5. Adsorpsiyon parametreleri.....	80
3.6. Cu ²⁺ adsorplamış pDMHF'ın desorpsiyon verileri.....	81

1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki hızlı nüfus artışı çeşitli çevre sorunlarının oluşmasına neden olmuştur. Hızla artan nüfusun ihtiyaçlarının karşılanması için oluşan yoğun talep, doğal kaynakların hızla tükenmesine neden olmaktadır. Doğal kaynakların insanlar tarafından işletilmesi ve düzenlenmesi, doğal dengenin bozulmasına neden olmakta ve bunun sonucunda da çevre sorunları giderek artmaktadır. Çevre kirliliği günümüzün en önemli çevre sorunlarından biri olup bunların başında da su kirlilikleri gelmektedir.

Madencilik çalışmaları, endüstriyel ve evsel atıklar çevredeki metal kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Genellikle, doğada bozularak yok olabilen toksik organik maddelere karşın, metaller uzun yıllar hiçbir değişime uğramadan doğada kalabilmekte ve yiyecek zinciri ile canlı dokularında birikebilmektedir. Ağır metallerin kompleks bileşikleri sularda, hidroliz ürünleri ya da iyon olarak bulunabilmektedir. Toksik metallerin çevreye verdiği zararlar anlaşıldıktan ve ciddi yasalarla çevre ve çevre sağlığı koruma altına alındıktan sonra, atık sulardan metalleri uzaklaştırma ya da geri kazanma çalışmaları artmıştır⁽¹⁻⁴⁾.

Çöktürme, yükseltgenme-indirgenme, iyon değişimi, süzme, membran ve buharlaştırma gibi genel yöntemler son derece pahalı yöntemler olmalarının yanı sıra, 1-100 ppm çözünmüş metal içeren seyreltik çözeltilerden metalleri uzaklaştırmada da yetersiz kalan yöntemlerdir. Bu

amaçla, ağır metallerin sulardan uzaklaştırılmasında fizikokimyasal ya da biyolojik çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon, atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmada yaygın olarak kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Çeşitli maddelerin adsorpsiyonunda kullanılan bir çok biyolojik, organik ve inorganik kökenli adsorban geliştirilmiştir. Aktif karbon, zeolitler, killer, metal oksitler, iyon değiştirici reçineler, hidrojel polimerler, polimerik lifler, doğal polimerler ve çeşitli biyolojik maddeler sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla adsorban olarak kullanılmıştır⁽⁵⁾.

1.1. Bakır Kirliliği

Cu^{2+} kirliliği içeren atık suları, bakır madenleri, bakır ve pirinç kaplama sanayi, kömürlerin yanması sonucu oluşan atmosferik partiküller ve madencilik, kağıt, petrol ve boya endüstrileri oluşturmaktadır. En önemli bakır kaynağı kalkopirit (CuFeS_2) mineralidir. Toprakta ortalama bakır seviyesi 20 mg/L kadardır. Cu, +1 ve +2 yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Kararlı yükseltgenmiş hali +2'dir. Bakırın temizlenmesi, levha haline getirilmesi gibi metal-proses endüstrilerinde atık sulardaki bakır iyonu derişimi 100-120 mg/L'ye yaklaşır. Bu değer su-nitelik standartlarına göre çok yüksektir⁽⁶⁾. Bakır işletme endüstrilerinin atık sularındaki bakır(II) kirliliği ise 400 mg/L'ye kadar çıkabilmektedir. Standartlara göre içme sularındaki maksimum bakır derişimi 1.0–1.5 mg/L'yi, sulama sularında ise 0.2-5.0 mg/L'yi aşmamalıdır⁽⁷⁾.

1.1.1. Bakır İyonlarının Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri

Bakır iyonlarının düşük miktarları sağlığa zararlı değildir, ancak içme suyunda istenmeyen tat oluşumuna neden olur. Vücutta biriken aşırı bakır ise karaciğerde tahribe neden olur⁽⁷⁾. Yüzey sularında bakır 1 mg/L'nin altındaki derişimlerde dahi sulu ortamda yaşayan bitkiler için toksik özellik taşımaktadır. Ayrıca bakır ve nikel, çinkonun zehir etkisini artırmaktadır. Bakır, özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüyen organik madde içeren sularda ise sülfür bileşigi şeklinde çöker. Bakır, balıklar için de kuvvetli bir zehirdir. Örneğin, alabalıklar için toksisite sınırı 0.14 mg Cu²⁺/L'dir. Bakırın sert sulardaki zehir etkisi daha azdır. Bunun nedeni sudaki diğer tuzların bakırın zehir etkisini azaltmasıdır. İçme sularında en fazla 0.05 mg Cu²⁺/L bulunmalıdır. Bakır iyonları görme bozukluklarına neden olabilecekleri gibi karaciğer sirozu ile kan hastalıkları da kronik bakır zehirlenmeleri içinde yer alabilmektedir.

1.2. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri

Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan yöntemler; çöktürme, nötralleştirme, ekstraksiyon, filtreleme, ters osmoz, elektroliz, iyon değişimi ve adsorpsiyon'dur.

Adsorpsiyon ve iyon değişimi dışındaki diğer yöntemler, çok düşük derişimdeki kirleticilerin uzaklaştırılmasında bir çok açıdan yetersizdir. Bu yöntemlerden çöktürme, düşük maliyeti ve kolay uygulanması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, ağır metal içeren çamurun ikinci bir

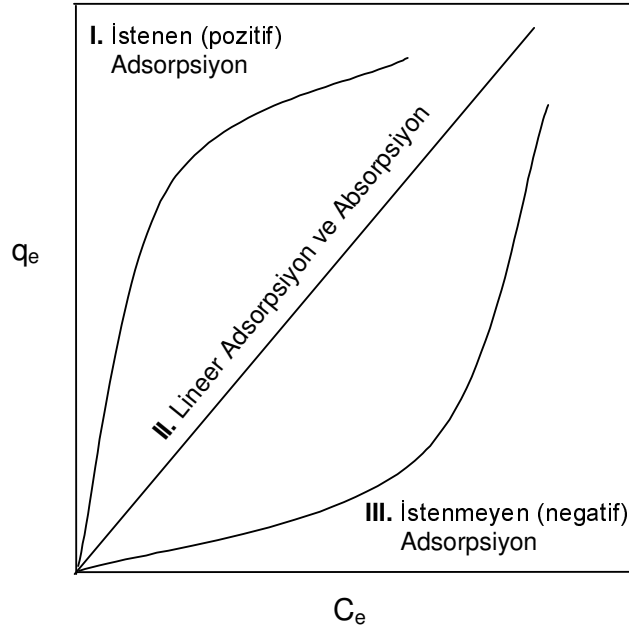
kiriliğe neden olması çevresel açıdan bir eksiklikdir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ise zor olması, yavaş gerçekleşmesi, yüksek derişimlere ulaşmaması gibi nedenlerden dolayı kuvvetli bir ayırma yöntemi değildir. Nötralleştirme, ekstraksiyon, filtreleme, ters osmoz ve elektroliz yöntemleri işlenen sulu ortam miktarının düşük olması, işletme maliyetinin yüksek olması, düşük derişimlerde istenilen sonucun alınamaması ve çoklu metal iyonu içeren ortamlarda seçiciliğın kontrol edilememesi gibi nedenlerle yerlerini adsorpsiyon yöntemine bırakmıştır.

1.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, birçok fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemde uygulanabilen, aktif karbon ve çeşitli sentetik reçineler gibi katıların kullanıldığı, endüstride ve su ve atık suların temizlenmesinde yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. İlk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fountana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırma ise Saussure tarafından yapılmıştır. Adsorpsiyon terimi ise ilk defa 1881 yılında Kayser tarafından ileriye sürülmüştür⁽⁸⁾. Günümüzde birçok doğal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlemlerde adsorpsiyonun önemi bilinmektedir.

Adsorpsiyon, bir fazdaki bir maddeyi diğer bir fazın yüzeyinde deriştirerek ya da toplayarak gerçekleştirilen ayırma işlemidir. Adsorplayan faz, adsorban ya da adsorplayıcı, yüzeyde toplanan ya da adsorplanan madde ise adsorbat ya da adsorplanan olarak adlandırılır. Dolayısıyla adsorpsiyon, bir maddenin bir fazdan diğer fazın içine girip çözelti oluşturan

adsorpsiyon işleminden farklıdır. Sorpsiyon terimi ise her iki işlemi ifade eden genel terimdir. Sorpsiyon işlemleri arasındaki fark Şekil 1.1'de gösterilmektedir. C_e ve q_e , bir maddenin iki bitişik fazdaki denge derişimlerini göstermektedir. q_e , katı adsorbanın birim kütlesinin adsorpladığı madde (adsorplanan) miktarı ve C_e ise, adsorplanan maddenin kısmen uzaklaştırıldığı çözeltideki kalan miktarıdır. I. ve III. eğri istenen ve istenmeyen adsorpsiyonun karakteristik lineer olmayan davranışını göstermektedir. II. eğri ise adsorpsiyonun karakteristik lineer ayırma özelliğini göstermektedir.



Şekil 1.1. Denge sorpsiyon ayırma türleri

q_e : Adsorplanan madde miktarı, C_e : Çözeltideki madde miktarı

1.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu

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

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

1.3.1. Yüzey Gerilimi Değişimlerinin Neden Olduğu Adsorpsiyon

Çözünmüş bir maddenin, çözeltilinin yüzeyindeki ve içindeki dağılımı farklılık gösterir. W. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeylerdeki derişimleri sıvı içerisindekinden daha fazla, yüzey gerilimini arttıran maddelerin ara yüzeylerdeki derişimleri ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise adsorpsiyon negatiftir (Şekil 1.1). Bu davranış hem iki sıvının hem de bir katıyla bir sıvının temas yüzeyinde gözlenebilir. Dolayısıyla çözünmüş madde, örneğin su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürdüğünde, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanır. Bu durumda adsorpsiyon pozitifdir. Bu şekilde oluşan adsorpsiyonların genel özellikleri;

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

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

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

1.3.2. Elektrostatik Kuvvetlerin Neden Olduğu Adsorpsiyon

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

Bir yüzeyde ya da ara yüzeyde oluşan adsorpsiyon büyük oranda atomlar, iyonlar ya da bir adsorban molekülü ile yüzey molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden dolayı gerçekleşir. Bu çekim kuvvetlerinin temelini ise elektromanyetik etkileşimler oluşturmaktadır⁽⁹⁾. Adsorpsiyon, genel olarak yer

değiştirme (exchange), fiziksel, kimyasal ve spesifik olmak üzere dört ana gruba ayrılabilir⁽¹⁰⁾.

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

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

Kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorban arasında kimyasal bir tepkimenin gerçekleştiği ve tepkime sonucu bağlanan maddenin kimyasal özelliklerinde değişikliklerin meydana geldiği adsorpsiyon şeklidir. Bu şekilde elde edilen bağlanmalar genellikle fiziksel van der Waals kuvvetleri ile elde edilen bağlanmalardan çok daha kuvvetlidir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonun enerjisi yüksektir ($-20 - +100$ kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Bu şekilde adsorplanmış tabaka mono-moleküler bir tabaka olup adsorpsiyon aktif merkezler üzerinde gerçekleşir. Diğer bir deyişle, adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmez.

Adsorplanan moleküllerinin, kimyasal ve fiziksel özelliklerinde herhangi bir değişime uğramadan adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplara bağlanması spesifik etkileşimler sonucu gerçekleşir. Bu tür etkileşimler

“Spesifik Adsorpsiyon” olarak adlandırılmaktadır. Bağlanma enerjisi, fiziksel adsorpsiyon enerjisinden başlayıp kemisorpsiyon da gözlenen yüksek enerjilere kadar çıkabilmektedir. Dağılım, elektrostatik, kemisorpsiyon ve fonksiyonel grup etkileşimlerinin tümü adsorbanın spesifik bir adsorplanana karşı olan ilgisini belirler.

1.3.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki kuvvetlere, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzerdir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak da adlandırılabilir.
2. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorban-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir. Bundan dolayı kemisorpsiyon seçicidir.
3. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiveşme enerjisi belirler.
4. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

5. Kimyasal adsorpsiyon sadece tek moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilirken fiziksel adsorpsiyon tek moleküllü ya da çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilmektedir.

1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler yüzey alanı, ortamda bulunan safsızlıklar, pH, sıcaklık ve adsorbanın cinsidir.

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla özgül yüzey alanıyla orantılıdır. Özgül yüzey alanı, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır. Adsorplayanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanın geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorplayan yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasındaki karşılıklı çekim kuvvetleri adsorpsiyonda önemli rol oynar. Polar yüzeyler polar adsorplananları, apolar yüzeyler ise apolar adsorplananları tercihli olarak adsorplar⁽¹¹⁾. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dağılım kuvvetleri etkili olur.

Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyonu etkiler. Bu safsızlıklar adsorbanın fiziksel ve kimyasal yapısında değişikliklere sebep olurlar. Bu nedenle de adsorplanan madde miktarında değişimler olur.

Su fazında gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda hidrojen ve hidroksit iyonları genellikle adsorbanla tepkimeye girer. Bu nedenle diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sı ile etkilenir. Ayrıca pH, adsorbanın etkin olan asidik ya da bazik konjuge yapısını, protoliz ya da iyonlaşma derecelerini

değiştirerek etkilemekte ve adsorpsiyonun düşmesine neden olabilmektedir. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yükleme ihtimali arttığından yüzey, negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir⁽¹²⁾.

Entalpi değişimleri, yoğunlaşma ya da kristallenme entalpileri büyüklüklerinde olan adsorpsiyon tepkimeleri, normal olarak ekzotermik tepkimelerdir. Dolayısıyla, bir sistemin ulaşabileceği denge noktası ya da kapasitesi genellikle sıcaklık düştükçe artmaktadır. Ancak bu davranışa zıt olarak, adsorpsiyon kinetiğini genellikle difüzlener madde transferi belirlediğinden, dengeye ulaşma hızı sıcaklık artıkça artmaktadır⁽¹¹⁾.

1.5. Adsorpsiyon İzotermi

Bir maddenin bir fazdan diğer fazın yüzeyine adsorplandığı bir sistemde, sistem dengeye ulaştığında maddenin dağılımı termodinamik olarak tanımlanabilir. Bu dağılım yaygın bir şekilde, adsorbanın birim miktarının adsorpladığı madde miktarını, q_e , çözültide kalan adsorplanmamış madde miktarına, C_e , bağlı olacak şekilde verilerek ifade edilir. Bu şekilde ifade edilen dağılım, "Adsorpsiyon İzotermi" olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta çözültideki adsorplananın derişimine karşı, adsorpsiyonun denge dağılımını tanımlar. Genellikle, birim miktarda adsorbanın adsorpladığı madde miktarı derişim artıkça artar.

Bir adsorpsiyon prosesinde kullanılması gereken adsorplanan ve adsorplanan miktarı ile prosesin kapasite ve fizibilitesinin önceden belirlenmesinde deneysel izotermeler son derece önemlidir. Ayrıca, bu tür izotermeler kuramsal modellemenin yapılabilmesi ve adsorpsiyon ısı gibi termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için de önem taşımaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyon izotermelerini tanımlayan çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir. Ancak Voice ve Weber'in belirttiği gibi, bu modeller bir deneysel veriye tam olarak uyabilirken bir diğerinde başarısız olabilmektedir⁽¹³⁾. Genel olarak uygulanabilecek bir model henüz geliştirilememiştir.

1.5.1. Langmuir Modeli

Langmuir modeli gazların katılara adsorpsiyonu için geliştirilmiş olan bir modeldir. 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⁽¹⁴⁾. Gaz moleküllerinin birim katı yüzeyindeki yoğunlaşma ve buharlaşma kinetiği dikkate alınarak ilişki geliştirilebilir. Tek tabaka adsorplananla kaplanmış adsorban yüzeyinin oranı θ olsun. Bu durumda gaz moleküllerinin yüzeyden buharlaşması θ 'ya, ya da $k_d\theta$ 'ya orantılı olur. Benzer şekilde boş kalan ya da adsorplananla kaplanmayan yüzeye bir gaz molekülünün yoğunlaşma hızı da

(1- θ)'ya ve molekülün yüzeye temas etme hızını belirleyen basınca, $k_a P(1-\theta)$ şeklinde bağlı olur. Dengede, yoğunlaşma ve buharlaşma hızları eşitleneceğinden,

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

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

Eşitlik 1.1'i gaz molekülleri ile kaplanmış yüzeyin oranına göre düzenlendiğinde,

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

eşitlik 1.2 elde edilir. Adsorpsiyon katsayısı, b , $b = \frac{k_a}{k_d}$ oranına eşit olup

adsorpsiyon entalpisine aşağıdaki eşitlikle bağlıdır.

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad 1.3$$

b_0 , entropiye bağlı bir sabittir⁽¹⁵⁾.

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

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad 1.4$$

q_e , birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarı, Q^0 , adsorban merkezlerinin tamamına karşılık gelen katı faz derişimi ya da sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesi ve C_e , kalan çözeltinin denge derişimidir. Eşitlik 1.4,

parametrelerin belirlenmesi amacıyla deneysel verilerin uygulanabileceği çeşitli lineer eşitlikler halinde yazılabilir. Bu eşitlikler,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0} \quad 1.5$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0 C_e} \quad 1.6$$

ve

$$q_e = Q^0 - \frac{q_e}{bC_e} \quad 1.7$$

Verilen lineer eşitliklerin üçü de birbirine eşdeğerdir. Ancak, elde edilen verilerin aralığına ve dağılımına göre en iyi sonucu veren eşitliğin kullanımı tercih edilir.

1.5.2. BET Modeli

Brunauer, Emmett ve Teller'in birden fazla tabaka oluşumu ile gerçekleşen adsorpsiyonu da kapsayacak şekilde geliştirdikleri Langmuir modelidir⁽¹⁶⁾. Modelde bir tabakanın, alt tabakalar oluşmadan tamamlanmayacağı varsayımı yapılmış ve buna göre ilk tabakayı oluşturan moleküllerin, tek tabakalı adsorpsiyon enerjisine eşdeğerde bir enerji ile yüzeye tutunacağı ve alt tabakaların yoğunlaşma tepkimeleri sonucunda oluşacağı kabulü yapılmıştır. İlk tabakadan sonra oluşan tabakaların adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu kabul edildiğinde BET eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir,

$$q_e = \frac{BC_e Q^0}{(C_e - C_s)[1 + (B-1)(\frac{C_e}{C_s})]} \quad 1.8$$

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

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

E_1 , ilk tabakanın ortalama adsorpsiyon enerjisi, E_2 , yoğunlaşma ısısı ve

$\frac{d_2 C_1}{d_1 C_2}$, genellikle bire eşit olan buharlaşma-yoğunlaşma katsayısının oranıdır.

Lineer Bet eşitliği ise aşağıdaki şekildedir,

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{BQ^0} + \left(\frac{B-1}{BQ^0} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad 1.10$$

1.5.3. Gibbs Modeli

Gibbs adsorpsiyon eşitliği^(17,18), iki homojen faz arasındaki termodinamik dengeye ulaşabilmek için yüzey derişimindeki değişimleri dikkate alır. Birçok apolar madde, faz sınırında toplanarak suyun yüzey gerilimini düşürme eğilimindedir.

Gibbs eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir,

$$\Gamma = - \frac{C_e}{RT} \frac{d\gamma}{dC_e} \quad 1.11$$

Γ , yüzeyde adsorplanan madde fazlası ve γ , ise yüzey gerilimidir. Gibbs eşitliği genellikle, uygulanabilmesi için gereken ölçümlerin gerçekleştirilmesindeki zorluklar ve ölçümlerdeki belirsizlikler nedeniyle kullanılamaz.

1.5.4. Freundlich Modeli

Langmuir, BET ve Gibbs modelleri teorik önemlerine rağmen deneysel verileri açıklamada sıkça yetersiz kalmışlardır. 1926 yılında Freundlich, denge adsorpsiyon verilerinin aşağıdaki eşitlikle daha sık ve daha iyi açıklanabileceğini bulmuştur.

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

K_F ve $\frac{1}{n}$ eşitliğin karakteristik sabitlerini oluşturmaktadır. Eşitlik 1.12'nin doğal logaritması alındığında ise Freundlich eşitliğinin lineer hali elde edilir. Buna göre,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 1.13$$

Freundlich K_F ve $\frac{1}{n}$ parametrelerine önemli fiziksel anlamlar kazandırmaya çalışmıştır. Çoğu kez başarısız olmasına rağmen, K_F 'nin göreceli olarak adsorpsiyon kapasitesi ile ve $\frac{1}{n}$ 'nin de tepkime şiddeti ile ilgili bilgi verdiği kabul edilebilmektedir⁽¹⁹⁾.

1.5.5. Lineer Model

Eşitlik 1.14 ile tanımlanabilen en basit izoterm modelidir.

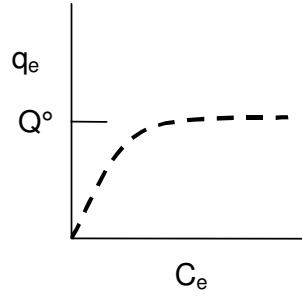
$$q_e = K_p C_e \quad 1.14$$

K_p , dağılım katsayısıdır. Bu modelin, adsorpsiyon verisini tek parametre, K_p , ile açıklanabileceğinden ve ayrıca, bütün terimleri kolayca çözümlenebileceğinden, modelleme kolaylığı gibi avantajları bulunmaktadır. Ancak, lineer model kuramsal temellere dayanmayan sadece matematiksel kolaylık sağlayan bir model değildir. Daha önce verilen modeller incelenecek olursa, tümünün de özel şartlarda lineer bir eşitlik haline sadeleştiği görülebilir. Örneğin, Langmuir izotermi (eşitlik 1.4) yeterince seyreltik çözeltilerde, düşük yüzey derişimlerinden, $q_e \ll Q^\circ$, ve daha fazla adsorpsiyonun kullanılabilir yüzey alanına yaptığı değişimin önemsiz olduğu ve tepkimenin sadece çözelti fazına bağlı olduğu koşullardan dolayı, lineer bir eşitlik haline sadeleşir. Benzer şekilde Freundlich izotermi de (eşitlik 1.12), $\frac{1}{n} = 1.0$ olduğunda lineer eşitlik haline dönüşür. $\frac{1}{n} = 1.0$, özellikle düşük derişimlerde, örneğin organik kirleticilerin toprak yüzeye adsorplanmasında, sıkça rastlanan bir koşuldur. Bu gözlemlerin yanı sıra, Freundlich ve Gibbs modelleri arasındaki ilişki ya da BET izoterminin düşük derişimlerde Langmuir modeline dönüşmesi, bütün bu modellerin, düşük derişimlerde lineer bir adsorpsiyonun söz konusu olacağını vurguladıklarını göstermektedir.

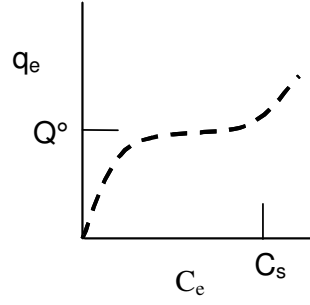
1.5.6. Adsorpsiyon İzotermlerinin Uygulanması

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

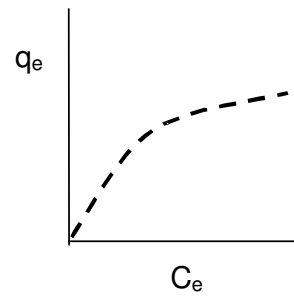
Önceki bölümlerde açıklanan çeşitli denge modellerinin adsorpsiyon izotermelerinin genel şekilleri, şekil 1.2'de verilmiştir. Çalışılan adsorplanan/adsorplayıcı/çözücü sisteminin denge adsorpsiyon verilerinin q_e-C_e eğrileri, sistemi tanımlayan en uygun modelin hangisi olduğunu gösterecektir. Şekil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



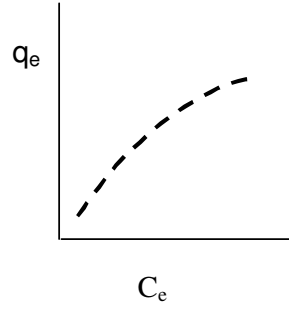
Langmuir



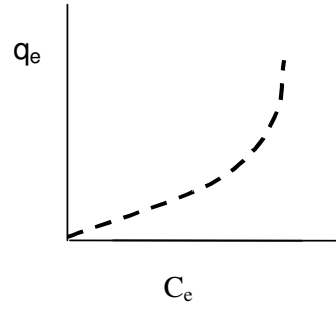
BET



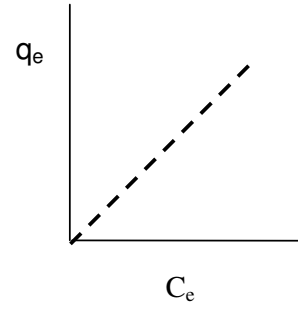
Gibbs



Freundlich $1/n < 1$

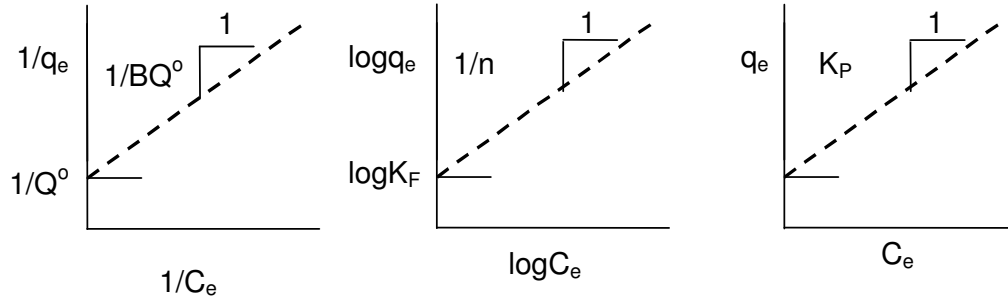


Freundlich $1/n > 1$



Lineer

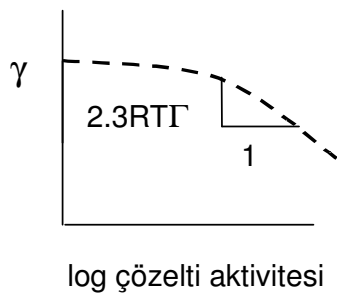
Şekil 1.2. İzoterm modellerinin q_e - C_e eğrileri



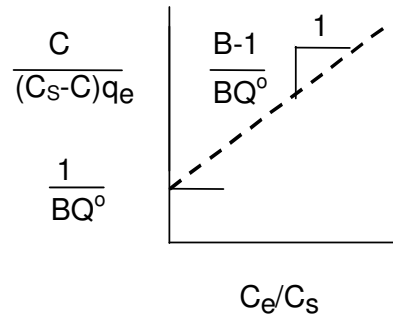
Langmuir

Freundlich

Lineer



Gibbs

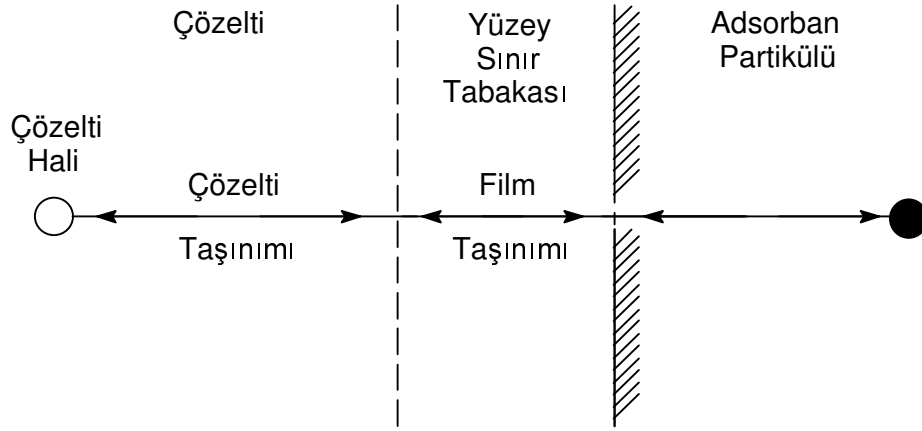


BET

Şekil 1.3. İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi

1.6. Adsorpsiyon Hızları

Çözünenlerin çözeltilen gözenekli bir adsorban tarafından adsorplanması, kütlelerin birbirini takip eden üç basamakta taşındığı bir işlemle gerçekleşir. Bu basamaklar şematik olarak şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşıma basamakları

İlk basamak çözünenin çözeltili içerisindeki taşımasıdır. Bu hareket genellikle, çözeltilenin karıştırılmasından dolayı hızlıdır. İkinci basamak, "film taşıması" ise, çözünenin hipotetik bir filmin ya da hidrodinamik bir sınır tabakanın içerisine difüzyonunu içerir. Adsorbanın dış yüzeyine az miktarda çözünmüş tutunurken, diğerleri adsorban gözeneginden içeri girip gözenek duvarları boyunca içerideki aktif adsorpsiyon merkezine ya da merkezlerine doğru difüzyonlanır (partikül taşıması). Çözünenin, partikül içi yüzeylere adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı gerçekleştiği ve toplam adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu kabul edilir^(20,21).

Dolayısıyla, gözenekli bir adsorbanın çözeltilerden 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.

1.7. Adsorbanlar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın bütün katılar az ya da çok bir adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılara örnek olarak kömürler, killer, zeolitler, çeşitli metal filizleri, sentetik olarak hazırlanmış katılara örnek olarak da aktif kömürler, moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler verilebilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptir. Gözenek, genel olarak katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk ve çatlaklara verilen adıdır. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlar mikro gözenek, 2-50 nm arasında olanlar mezo-gözenek, 50 nm'den büyük olanlar ise makro gözenek olarak adlandırılır. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyutu dağılımı

denir. Bir katının adsorplama gücü, bu katının doğasının yanı sıra özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımına bağlı olarak değişmektedir⁽²²⁾. Diğer yöntemlere göre daha fazla tercih edilen adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbanlarda şu özellikler aranır;

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

Kullanılan adsorbanlar inorganik, biyolojik ve organik adsorbanlar olmak üzere üç grupta incelenebilir.

1.7.1. İnorganik Adsorbanlar

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında bentonit, zeolit, perlit, aktif karbon, uçucu kül, çeşitli oksitler (MnO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2), bazik karbonatlar ($ZnCO_3$ vb.), geotit, wollastonit, mantmosillonit gibi inorganik adsorbanlar kullanılmaktadır⁽²³⁻²⁵⁾.

Bentonit gibi killere adsorpsiyon işlemi kolaylık, verimlilik ve düşük maliyet açısından metal uzaklaştırmada güvenilir bir yöntemdir. Bentonit, hem kirleticileri tutma hem de geçirimsizliği ve çok fazla şişebilmesi nedeniyle atık suyun başka bölgelere taşınmasını engelleme özelliğine sahiptir. İnorganik reçinelerden biri olan uçucu kül, kolayca bulunabildiğinden oldukça

ucuz bir adsorbandır. Bu nedenle uçucu kül, askıdaki partiküllerin ve çözünmeyen organik karbonun uzaklaştırılması için su arıtımında kullanılan uygun bir adsorbandır. Ancak, birçok inorganik adsorbanın yüksek maliyeti nedeniyle, araştırmacılar düşük derişimli metal iyonlarını yüksek verimle uzaklaştırma kapasitesine sahip, maliyeti ucuz adsorbaların geliştirilmesine yönelmişlerdir.

1.7.2. Biyolojik Adsorbantlar (Biyosorbantlar)

Algler, funguslar ve bakterilerden oluşabilen biyolojik adsorbantların kullanıldığı adsorpsiyon yöntemleri, atık sulardan toksik metalleri uzaklaştırmada gelecek vadede yöntemlerden biridir⁽²⁶⁻³⁰⁾.

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

1.7.3. Organik Adsorbanlar

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

Geleneksel iyon değiştirici reçineler bu güne kadar yaygın olarak ağır metal kazanımında ve iyi kalitede su elde etmek için su arıtma işlemlerinde kullanılmıştır. İyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon mekanizması, iyon değişimi ve şelat ya da kompleks oluşumu şeklindedir. Bir iyon değiştirici reçine içerdęi fonksiyonel gruplara ve özgün özelliklerine göre bu iki mekanizmadan birini ya da değişik oranlarda her ikisini de gerçekleştirebilir. Geleneksel iyon değiştirici gruplar, sülfonik, karboksilik ve amin gruplarıdır.

1.7.3.1. Polimerik Adsorbanlar

İnorganik adsorbanların ve geleneksel iyon değiştirici reçinelerin metal adsorpsiyonunda yetersiz kalmaları nedeniyle şelat yapıcı reçineler olarak da bilinen organik polimerik adsorbanlar geliştirilmiştir. Çeşitli reaktif polimerler su yumuşatmada, endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, değerli metallerin kazanılmasında, ayrılmasında ve saflaştırılmasında yaygın bir şekilde adsorban olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, bu tür adsorbanlar amino asitlerin zenginleştirilmesinde, enzimlerin immobilizasyonunda ve çeşitli organik tepkimelerde katalizör olarak da kullanılmaktadır. Polimerlerin çeşitli fonksiyonlandırma yöntemleri ile modifiye edilerek fonksiyonel gruplarının arttırılabilmesi bu malzemelerin adsorban olarak kullanım alanlarını genişletmektedir⁽³¹⁾.

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

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

Bu mekanizmaların her biri ayrı ayrı oluşabildiği gibi her ikisi birden de değişik oranlarda gerçekleşebilmektedir⁽³²⁻³⁴⁾.

Son yıllarda en çok kullanılan iyon değiştirici-şelat yapıcı polimerlerin kullanımında, uygulama tekniklerinde ve reçine özelliklerinde büyük gelişmeler sağlanmıştır. Fonksiyonel grup atomları, halka şelat oluşturabilen O, N ve S gibi hetero atomlardan oluşmaktadır. Bu gruplar polimere sentez sırasında ya da daha sonra çeşitli modifikasyon yöntemleri ile eklenirler. Bu şekilde fonksiyonlandırılmış polimerik matriks belirli koşullarda metal iyonları ile şelat halka oluşturabilmekte ve polimerik adsorban metal iyonlarınca zenginleşebilmektedir.

Godjevargova ve arkadaşları^(35,36), akrilonitril-metilmetakrilat-2-akrilamidometilpropen sülfonik asit ve akrilonitril-vinilimidazol kopolimerlerinden gözenekli adsorbanlar hazırlamışlar ve bu adsorbanları hidroksilamin, sodyum hidroksit ve hidrazinhidroklorür ile modifiye ederek polimerler üzerinde amidooksim, karboksilik ve hidrazid grupları oluşturmuşlardır. Hazırladıkları bu adsorbanların, Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını adsorplama özelliklerini incelemişler ve elde ettikleri maksimum denge

adsorpsiyonlarının her iki iyon için de yaklaşık 60 mg metal iyonu/g polimer olduğunu bildirilmişlerdir. Erol ve arkadaşları⁽³⁷⁾ poli(etilen imin) immobilize edilmiş poli(metil metakrilat), PMMA, mikro kürelerini çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlar ve immobilizasyonun adsorpsiyonu arttırdığını bulmuşlardır. Buna göre, modifiye edilmemiş PMMA kürelerinin maksimum denge adsorpsiyonu Cu(II) iyonu için 0.2, Cd(II) iyonu için 0.5 ve Pb(II) iyonu için 0.9 mg metal iyonu/g polimer olarak elde edildiğini ve modifikasyon sonunda ise maksimum denge adsorpsiyonunun Cu(II) iyonu için 14.2, Cd(II) iyonu için 31.0 ve Pb(II) iyonu için ise 26.1 mg/g polimer değerlerine çıktığını bildirilmişlerdir. Ngah ve arkadaşları⁽³⁸⁾, Cu(II) adsorpsiyonunu çitosan ve çitosan/polivinilalkol, PVA, ile incelemiş ve maksimum denge adsorpsiyonunun çitosan/PVA için yaklaşık 45 ve çitosan için 30 mg Cu(II)/g polimer olarak bildirmişlerdir.

Polimerik fiber adsorbanların geniş yüzey alanları nedeniyle reçinelere göre daha üstün özelliklerinin olduğu ileriye sürülmektedir⁽³⁹⁻⁴¹⁾. Bu tür adsorbanların organik tepkimelerde etkin bir katalizör olarak kullanıldığı^(39,42), atık gazlardan CO₂, SO₂, SO₃, H₂S, NO_x, Cl₂, NH₃ gibi gazların uzaklaştırılmasında⁽⁴³⁾ ve UO₂²⁻, Au³⁺, Pt⁴⁺, Pd³⁺ gibi değerli elementlerin atık sularından ve deniz sularından elde edilmesinde kullanıldığı bildirilmiştir⁽³⁹⁻⁴⁴⁾.

Reaktif polimerik fiberlerin hazırlanmasında fiber üzerinde bulunan fonksiyonel grupların kimyasal yöntemlerle modifikasyonu ya da fonksiyonel grupların fiber üzerine aşılması yöntemleri kullanılmaktadır. Lin ve Hsieh⁽³¹⁾

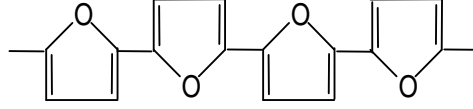
akrilik asidi polipropilen fiberleri üzerine plazma yüzey aşılama yöntemi ile aşıladıktan sonra asit gruplarını asil klorüre dönüştürüp çeşitli aminlerle modifiye etmişlerdir. Modifikasyonlar sonunda ulaşabildikleri maksimum Cu(II) denge adsorpsiyonunun yaklaşık 35 mg Cu(II)/g polimer olduğunu bildirmişlerdir.

Yiğitoğlu ve arkadaşları⁽⁴⁵⁾ PET liflerinin denge adsorpsiyonlarının 1 saat sonunda Cu(II), Co(II) ve Fe(II) iyonları için yaklaşık olarak sırasıyla 4.4, 2.0 ve 1.4 mg metal iyonu/g polimer olarak elde ettiklerini bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada ise⁽⁴⁶⁾, PET fiberleri 4-vinil piridin ile aşılamışlar ve pH=4'te Cu(II) maksimum denge adsorpsiyonunun 2 saat sonunda yaklaşık 65 mg Cu(II)/g polimer değerine yükseldiğini bildirmişlerdir. Coşkun ve arkadaşları⁽⁴⁷⁾ PET liflerini metakrilik asit ile aşılamışlar ve %47'lik aşılama veriminde pH=5'te 2 saat sonunda Cu(II) iyonu maksimum denge adsorpsiyonunun yaklaşık 380 mg Cu(II)/g polimer olduğunu bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada ise M. Karakışla⁽⁴⁸⁾, %13.2'lik bir aşılama verimi ile 3 saat sonunda Cu(II) iyonu maksimum denge adsorpsiyonunun yaklaşık 110 mg Cu(II) /g polimer olduğunu bildirmiştir.

1.8. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu

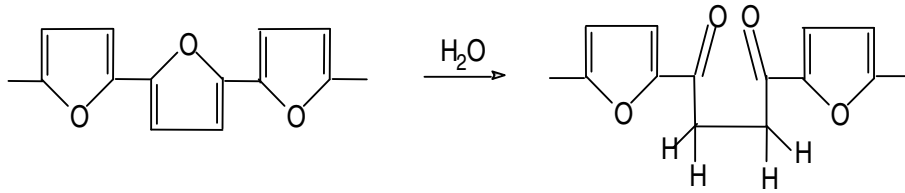
Furan polimerizasyonu ile ilgili yapılan ilk çalışmalar furanın katyonik olarak, kompleks konjuge oligomerler oluşturmak üzere polimerleştiğini ve ürünlerin siyah çözünmeyen ürünlere dönüşebildiğini göstermiştir⁽⁴⁹⁾. İletken polimerlerin sentezi gerek bilimsel gerekse teknolojik açıdan araştırmacıların

ilgisini çeken alanlardan biridir. Özellikle polipirol⁽⁵⁰⁾, politiofen^(51,52) ve poliselenofen⁽⁵³⁾ ve bunların türevlerinden oluşan poliheterosiklik polimerler π -konjugasyonu oluşturan polimerlerin önemli bir grubunu oluşturmaktadırlar.



1.15

Eşitlik 1.15'de gösterilen yapıyla polifuranın π -konjugasyonu oluşturan polimerler arasında önemli bir yerinin olması beklenir. Ancak, furan polimerizasyonunda önemli miktarda halka açılımı gerçekleştiğinden eşitlik 1.15'de gösterilen konjuge yapı tam anlamıyla oluşmaz^(54,55). S. Glenis ve arkadaşları⁽⁵⁶⁾, furan polimerizasyonunu elektrokimyasal olarak çalışmışlar ve polifuranın, özellikle yükseltgenmiş halde kararsız olduğunu ve nükleofillerle halka açılımı tepkimesi verebildiğini belirtmişlerdir. Spektroskopik bulgulara dayanarak, su molekülü ile pozitif α -karbon atomu arasındaki nükleofilik tepkime sonucu eşitlik 1.16'da verilen yapının oluştuğunu ileriye sürmüşlerdir.



1.16

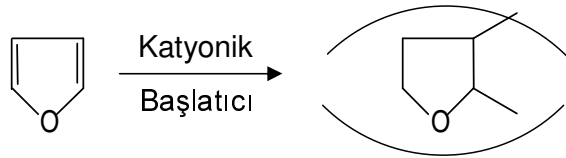
X. Wan ve arkadaşları⁽⁵⁷⁾, eter içerisinde gerçekleştirdikleri furanın elektrokimyasal polimerizasyonunda, furanın yükseltgenme potansiyelini ortama az miktarda ekledikleri borontriflorür, BF_3 , ile düşürmüşler ve kararlı

anodik filmler oluşturdıklarını bildirmişlerdir. Ayrıca, seyreltik miktardaki BF_3 'ün, furanın katyonik polimerleşmesinde etkin olmadığı da bildirilmiştir.

S. Spange ve arkadaşları⁽⁵⁸⁾, 2-vinilfuranı trifenilmetil klorür ile silika nanopartikül süspansiyonu içerisinde polimerleştirmişler ve nanopartiküller üzerinde çözünmeyen çapraz bağlı poli(2-vinilfuran) ile çözünebilen oligomerik ürünler elde ettiklerini bildirmişlerdir.

2-etilen furanın trifloroasetik asit ile metilen diklorür ortamında polimerleşmesi R. Martinez ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır.⁽⁵⁹⁾ Bu çalışmada polimerleşme esnasında asit derişiminin kararlı polimerik iyonlar oluşumu nedeniyle azaldığı ve polimerleşme boyunca alkilenebildiği belirtilmiştir .

Vinil eter ve izobütan gibi elektron bakımından zengin monomerlerin katyonik polimerizasyonu, bu tür monomerlerin sadece katyonik olarak yüksek molekül kütleli polimerik ürünlere dönüşebildikleri için son derece önemlidir. 2,3-Dihidrofuran, DHF, bir siklik vinil eter monomeridir. Bu monomer ve türevlerinin borontriflorür⁽⁶⁰⁾, dietilalüminyum klorür⁽⁶¹⁾, iyot ve asetil perklorat⁽⁶²⁾ gibi katyonik başlatıcılarla poli(2,3-tetrahidrofuran), PDHF, oluşturmak üzere polimerleştiği bildirilmiştir.(eşitlik 1.17)



1.17

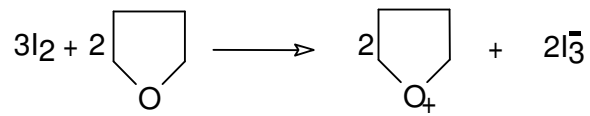
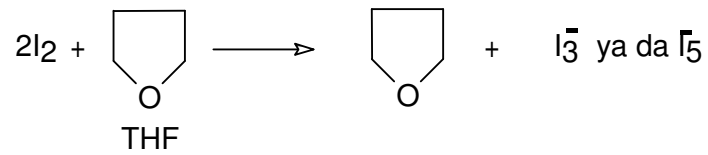
F. Sanda ve M. Matsumoto⁽⁶³⁾, 2,3-dihidrofuranı, borontriflorür ve etilalüminyum diklorür ile katyonik olarak polimerleştirmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda elde ettikleri ürünlerin T_g değerlerindeki farklılıkların poli(2,3-dihidrofuran)'ın taktisitesinden kaynaklandığını ileriye sürmüşlerdir. Buna göre düşük sıcaklıklarda ($\sim -70^\circ\text{C}$) elde ettikleri ürünlerde eritro izomerinin daha fazla olduğu ve T_g değerlerin yüksek olduğu ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin treo izomerinin fazla ancak T_g değerlerin düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Tetrahidrofuran çeşitli başlatıcılarla yüksek molekül kütleli ürünlere de polimerleştirilmiştir^(64, 65). Bu başlatıcılar çeşitli Lewis asitleri, bazı protik asitler, triflorometan sülfonik asit⁽⁶⁶⁾ ve esterleri ya da anhidritleri olabilmektedir. Bunlar arasında en ucuz olanları borontriflorür⁽⁶⁷⁾ ve fosforpentaflorürdür⁽⁶⁵⁾.

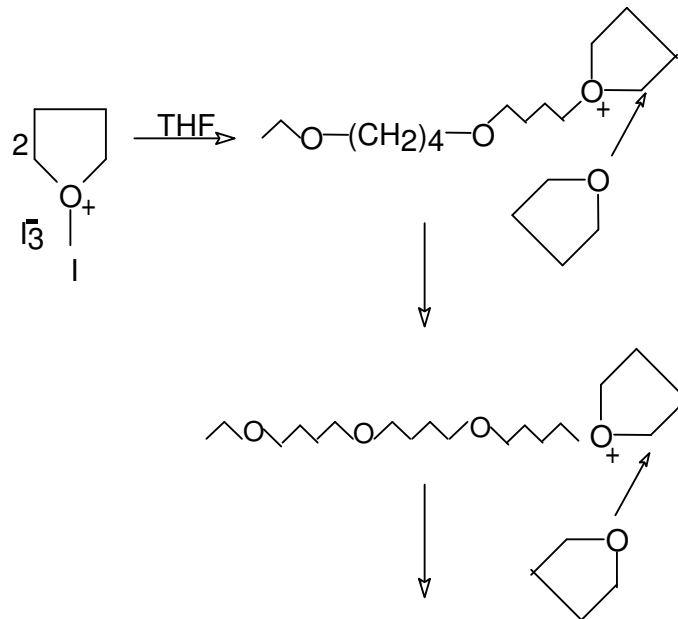
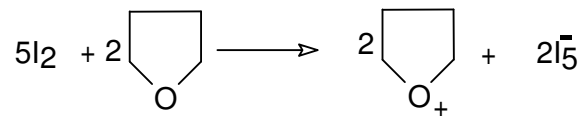
F. Cataldo⁽⁶⁸⁾, farklı THF/ I_2 molar oranlarında THF'ı katyonik olarak polimerleştirmiştir. Halka açılımı ile ilerleyen katyonik polimerleşme sonucunda viskozite ortalama molekül kütleleri 100.000 ile 800.000 arasında değişen yüksek molekül kütleli ürünler elde ettiğini bildirmiştir. Ayrıca, IBr, ICl_3 ve iyot-piridin komplekslerinin THF'ın polimerleşmesinde etkin katalizörler olmadıklarını bulmuştur.

Spektral analizler iyotun THF'da çözünmesiyle okzonyum iyonunun oluştuğunu göstermiştir. Oluşan iyot-THF kompleksinin iki şekilde gösterilebileceği belirtilmiştir. Bunlar, iyot atomu karşıt iyon triiyodür ya da pentaiyodür iyonu olacak şekilde doğrudan siklik eterin oksijenine bağlanmış şekli ya da basitçe karşıt iyonu triiyodür ya da pentaiyodür olan serbest THF

katyonu gösterim şeklidir. Oluşan bu okzonyum tuzlarının THF polimerleşmesinin gerçek başlatıcıları oldukları ve bu tuzlar oluşup polimerleşme başladıktan sonra, ilerleme tepkimelerinin halkasal açılma mekanizması ile ilerlediği ileriye sürülmüştür (eşitlik 1.18).



ya da



1.18

1.9. Çalışmanın Amacı

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

Bu çalışmada DMHF'in SnCl₄ ile polimerleşmesi ve elde edilen polimerin Cu²⁺ adsorplama özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, polimere çeşitli fonksiyonel gruplar kazandırarak adsorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesi de planlanmıştır. Bunların yanı sıra, elde edilen farklı reçinelerin FT-IR ve taramalı elektron mikroskopu analizleri ile karakterizasyonu ve adsorpsiyonların kinetik özelliklerinin belirlenmesi de çalışmanın diğer bölümlerini oluşturmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

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

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

Analitik saflıkta SnCl₄, NaOH, EDTA, NaCl ve sodyum asetat Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

Analitik saflıkta H₂SO₄, HNO₃, HCl, NH₃ ve asetik asit Merck A.G. firmasından sağlanmış ve alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

2.2. Cihazlar

2.2.1. Çalkalayıcı

Adsorpsiyon çözeltilerinin sabit hızda çalkalanması bir Heidolph marka, Unimax 1010 model çalkalayıcı cihazı ile sağlanmıştır.

2.2.2. pH Metre

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

2.3. pDMHF'ın Sentezi

Poli(cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan), pDMHF, DMHF monomerinin diokzan içerisinde SnCl_4 ile polimerleştirilmesiyle sentezlenmiştir. Polimerleşmeler, 1.3 M Monomer ve 0.55 M SnCl_4 derişimi ile oda sıcaklığında başlatılmış (50-60 dakika) ve daha sonra, alınan monomerin tamamının polimerleşmesi amacıyla 24 saat 80°C 'da polimerleşme devam ettirilmiştir. Polimerleşmeler sonunda 1-2 mm çapında, siyah partikül halinde polimerik bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen polimerler farklı sürelerde bol miktarda saf su ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Yıkamanın polimerin adsorpsiyon özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacıyla, yıkama işlemleri 1-2 saat, 2-3 gün ve 40-45 gün sürelerle kadar uzatılmıştır. Suyun sürekli değiştirilmesi ile gerçekleştirilen yıkama işlemleri sonunda polimerler vakum etüvünde 30°C 'da kurutulmuştur.

Adsorpsiyon ortamında, askıda kalarak çözeltide bulanıklığa neden olan düşük molekül kütleli ve çapraz bağlanmamış polimerler, asetonda çözümlenerek uzaklaştırılmıştır. Bu maddelerin çok az miktarlarda oluştuğu aseton çözeltilerinin çok açık sarı renginden anlaşılmıştır.

Yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünmeyen sert siyah polimer, adsorpsiyonda kullanılmadan önce yüzey alanını artırmak amacıyla partiküllerin büyüklükleri bir havan içerisinde dövülerek küçültülmüştür.

2.4. pDMHF'ın Modifikasyonu

Polimerleşmeler sonucu elde edilen pDMHF'ın adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla oda sıcaklığı ve 70°C'da, çeşitli derişimlerdeki H₂SO₄, HNO₃, HCl, NH₃ ve NaOH çözeltileri ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işleminden sonra bol su ile yıkanıp kurutulan modifiye/pDMHF bölüm 2.6'da anlatıldığı şekilde Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonlarında kullanılmıştır.

2.5. Karakterizasyon

Elde edilen pDMHF ve modifiye/pDMHF örnekleri FT-IR ve elektron mikroskobu analizleri ile karakterize edilmişlerdir.

2.5.1. FT-IR Analizleri

KBr diskleri hazırlanmış polimer örneklerin FT-IR analizlerinde JASCO, FT/IR-480 Plus model FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Monomerin spektrumunun alınmasında ise DMHF emdirilmiş KBr disk kullanılmıştır.

2.5.2. Elektron Mikroskobu Analizleri

Poli(cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan)'ın, pDMHF, ve çeşitli asit ve bazla modifiye edilmiş halinin yüzey analizlerinde JSM 5600 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Reçinelerin yapılarında bulunan metallerin, özellikle kalay metalinin analizi IXRF, EDS2000 mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

2.6. Cu²⁺ Stok çözeltisinin Hazırlanması

Bakır bir tel zımparalanarak temizlendikten sonra, önce 1 M NaOH ile daha sonra 1 M HCl ile yıkanarak temizlenmiş ve bol su ile yıkayıp kurutulmuştur. Kuru bakır telin tartılarak belirlenmiş bir miktarı az miktarda alınan derişik HNO₃ içerisinde çözülmüş ve çözelti bilinen hacme seyreltilerek stok çözelti hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan bütün Cu²⁺ çözeltileri bu derişik stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

2.7. Adsorpsiyon

Kesikli (batch) proses olarak gerçekleştirilen adsorpsiyonlar, belirli miktardaki reçine üzerine istenen derişimde ve belirli hacimdeki Cu²⁺ çözeltisinin alınması ile başlatılmıştır. Adsorpsiyonlar sabit sıcaklıkta ve sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarının yaklaşık 0.1 g ve karıştırma hızının 100 devir/dak olması tercih edilmiştir. Adsorpsiyon öncesi çözelti pH'ları genellikle pH=5.0'e tamponlanmıştır. Tampon çözelti olarak sodyum asetat-asetik asit tamponu kullanılmıştır. Farklı pH'larda ise

çözeltilerin ilk pH'ları NaOH ya da HCl ile istenilen pH'ya ayarlanmıştır. Belirlenen adsorpsiyon süresi sonunda reçine çözeltiden, süratle süzülerek uzaklaştırılmış ve Cu²⁺ iyonu adsorplanmış çözeltilerin çözeltide kalan Cu²⁺ miktarları, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Yapılan her adsorpsiyon, tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi amacıyla en az üç kez tekrarlanmış ve sonuçlar en az üç ölçümün ortalaması olarak verilmiştir. Adsorplanan Cu²⁺ miktarı ise eşitlik 2.1'e göre hesaplanmıştır.

$$Q = \frac{(C_0 - C) V}{m} \quad 2.1$$

Q=Adsorplanan Cu²⁺ miktarı, mg Cu²⁺/g pDMHF

C₀=Alınan Cu²⁺ çözeltisinin derişimi, mg Cu²⁺/L

C=Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan Cu²⁺ denge derişimi, mg Cu²⁺/L

V=Alınan Cu²⁺ çözeltisinin hacmi, L

m=Kullanılan polimer (adsorban) miktarı, g.

2.8. Desorpsiyon ve Seçicilik

pDMHF'in adsorplanan Cu²⁺ iyonlarını çeşitli çözeltilere verme (desorpsiyon) özellikleri de incelenmiştir. Bu amaçla Cu²⁺ derişimi belirlenmiş çözeltilerde adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve adsorplanan Cu²⁺ miktarları ölçülmüştür. Maksimum adsorbansın elde edildiği 1 saatlik adsorpsiyonun sonunda, reçineler çözeltiden süratle uzaklaştırılmış ve bol su ile yıkandıktan sonra desorpsiyon ortamına alınmıştır. Desorpsiyon çözeltisi olarak 10 mL 5 M HNO₃, 5 M HCl, 5 M NaOH, 0.1 M EDTA ve 0.1 M NaCl çözeltileri

kullanılmıştır. Desorpsiyonlar sonunda elde edilen çözeltilerin pH'ları HCl ya da NaOH ile 5.0'e ayarlandıktan sonra Cu^{2+} ölçümleri yapılmıştır. Desorpsiyon yüzdesi eşitlik 2.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{m_{M^{n+}}}{m_{\text{Top}}} \times 100 \quad 2.2$$

$m_{M^{n+}}$ = Desorplanan M^{n+} iyonu miktarı, mg

m_{Top} = Adsorplanan toplam iyon miktarı, mg

pDMHF'in Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına karşı seçiciliği her iki iyon derişimi de 80 ppm olan çözeltilerde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve % seçicilik eşitlik 2.3'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Seçicilik} = \frac{m_{M^{n+}}}{m_{\text{Top}}} \times 100 \quad 2.3$$

$m_{M^{n+}}$ = Adsorplanan M^{n+} iyonu miktarı, mg

m_{Top} = Adsorplanan toplam iyon miktarı, mg

2.9. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Atomik Absorpsiyon ölçümlerinde cihazın kalibrasyonunda standart olarak kullanılan çözeltiler 0-10 ppm arası derişimlerde olacak şekilde (2, 3, 5, 7, 8 ve 10 ppm) stok çözeltilerden hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında, lineer korelasyonu 0.998'den daha düşük olan eğrilerin

ölçümleri tekrarlanmış ve gerektiğinde standart çözeltiler yeniden hazırlanmıştır.

2.10. Atomik Absorpsiyon Analizleri

Hazırlanan ve adsorpsiyonlar sonunda elde edilen Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları çözeltilerinin metal iyon miktarlarının belirlenmesinde GBC marka 933AA model alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır. Atomlaşma ortamı olarak hava/asetilen alevi kullanılmış ve gaz karışımın akış hızı 0.5 L/dakika olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar üç ölçümün ortalaması olarak alınmıştır. Ölçüm sonuçları cihazın standart çözeltilerle kalibre edilmesinden sonra cihazın bilgisayar programı tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonlardan elde edilen Cu^{2+} çözeltilerin analizi, cihazın ölçüm dalga boyunu değiştirmeden çözeltilerin yaklaşık 4-7 ppm aralığına seyreltilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Gerçek değerler cihazdan alınan sonuçla, seyreltme etkisi dikkate alınıp gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra bulunmuştur.

Cihazın ölçüm parametreleri aşağıda verildiği gibidir:

Bakır analizlerinde kullanılan cihaz parametreleri,

Element = Cu

Çalışılan dalga boyu, nm = 327.4

Optimize edilen dalga boyu, nm = 324.7

Lamba akımı, mA = 3.0

Yarık genişliği, nm = 0.5

Kadmiyum analizlerinde kullanılan cihaz parametreleri ,

Element = Cd

Çalışılan dalga boyu, nm = 228.8

Lamba akımı, mA = 3.0

Yarık genişliği, nm = 0.5

3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

3.1. pDMHF'ın Karakterizasyonu

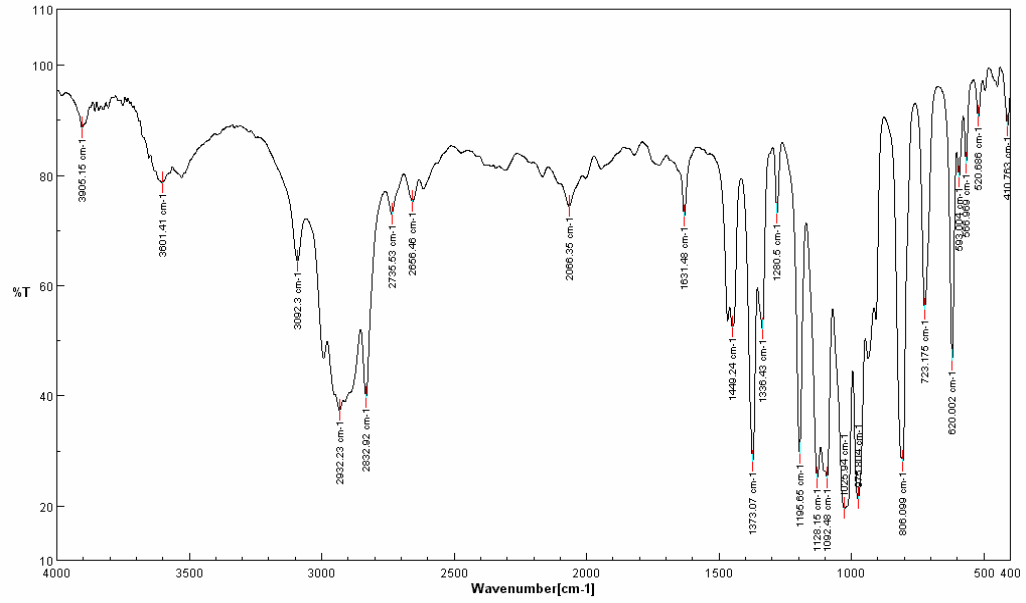
Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan), pDMHF, diokzan içerisinde cis-trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furanın, DMHF, SnCl₄ ile polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen siyah renkli sert polimer bol su ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Suda hiçbir şekilde çözünmeyen pDMHF'ın, organik çözücülerde çözünebilen ve düşük molekül kütleli olduğu düşünülen çok az miktardaki çapraz bağlanmamış kısmı, polimerin aseton içerisinde yıkanması ile uzaklaştırılmıştır. Bu kısmın son derece az miktarlarda oluştuğu, asetonun sadece hafif sarı bir renk almasından anlaşılmıştır. Elde edilen, su ile yıkanmış ve su ve asetonla yıkanmış pDMHF örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları, her iki şekilde elde edilen örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinde herhangi bir değişikliğin olmadığını göstermiştir.

pDMHF ve çeşitli derişimlerde ve farklı sıcaklıklarda H₂SO₄, HNO₃, NH₃ ve NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF örnekleri FT-IR, taramalı elektron mikroskobu ve bu cihaza bağlı EDS sistemi ile karakterize edilmiştir.

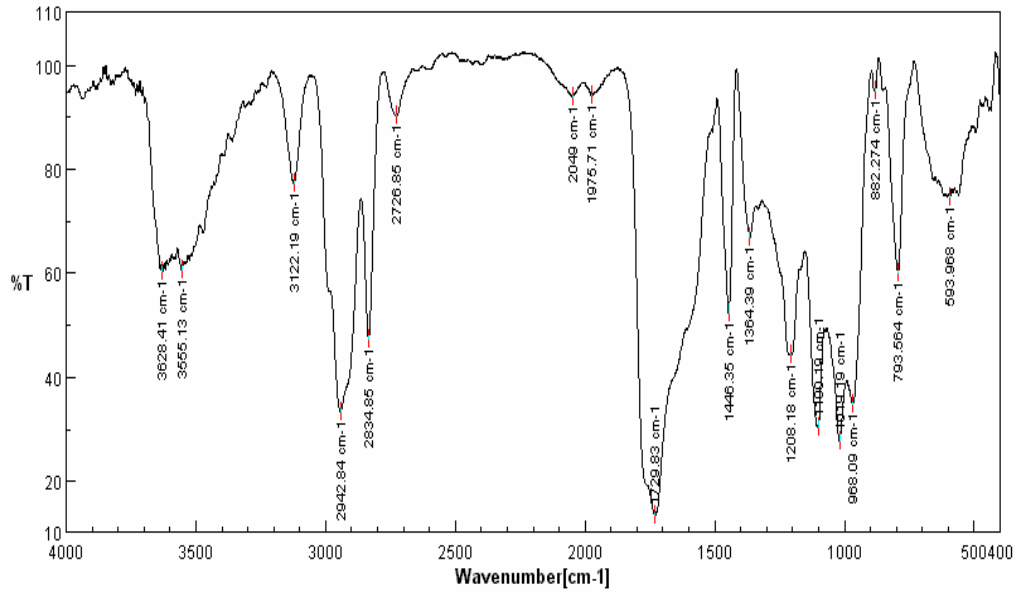
DMHF'ın FT-IR spektrumu Şekil 3.1'de verilmiştir. Spektrumda gözlenen karakteristik bandlar; 3092 cm⁻¹'de =C-H gerilimi, 2992-2830 cm⁻¹'de alifatik C-H'lar, 1631 cm⁻¹'de olefinik C=C bandı, 1449 ve 1373 cm⁻¹'de simetrik C-H ve -CH₃ bükülmesi, 1280 cm⁻¹'de furan halkasının düzlem içi gerilim-gerinim bandı, 1100 cm⁻¹ civarında O-CH₃ eterik bağı ve

806 cm^{-1} 'de ise halkanın 12 mikron bandı olarak tanımlanan absorpsiyon bandıdır⁽⁶⁹⁾.

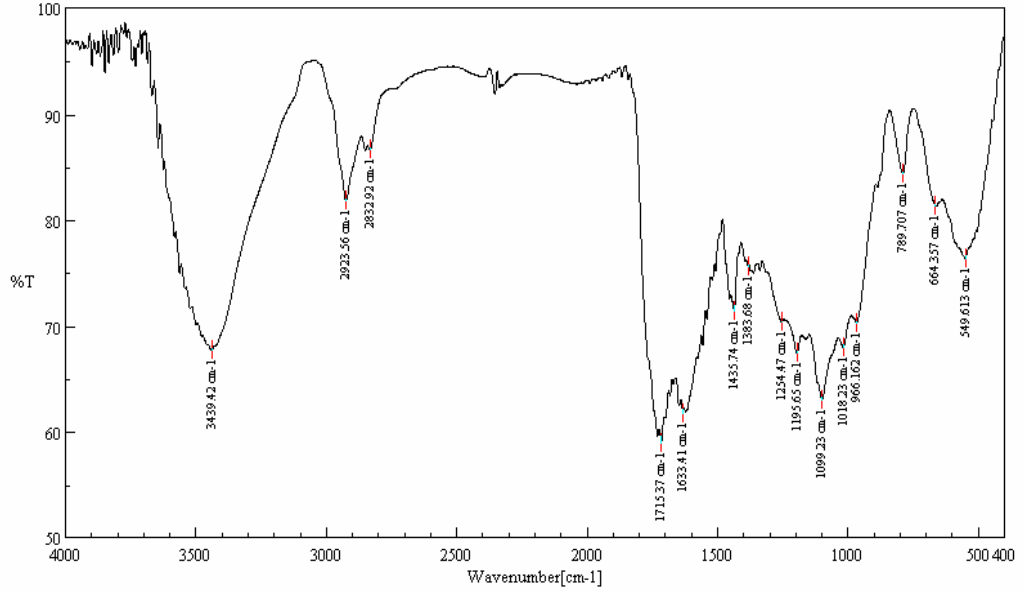
pDMHF'in FT-IR spektrumunda 1631 cm^{-1} 'de C=C gerilimine ait band görülmemektedir (Şekil 3.2). Bunun yerine 1729 cm^{-1} 'de C=O gerilimine ait kuvvetli bir absorpsiyon görülmektedir. Polimerleşmeye girmeyen C=C bağlarına ait bant bu bandın altında kalmış olması gerektiğinden C=C bağlarının tamamının polimerleşmede kullanılıp kullanılmadığını söylemek mümkün değildir. Ancak, halka gerilimine ait 1280 ve 806 cm^{-1} 'deki bandların tamamen kaybolmuş olması, polimerleşmede halka açılımının gerçekleştiğini göstermektedir. Daha önce bölümümüzde gerçekleştirilen bir çalışmada da benzer mekanizma ileriye sürülmüştür⁽⁷⁰⁾. Ayrıca, 3423 cm^{-1} 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı pDMHF üzerinde C=O bağlarının yanı sıra O-H bağlarının da oluştuğunu göstermektedir. C=O ve O-H gruplarının oluşumu pDMHF üzerinde bu gruplarla birlikte -C(O)-OH gruplarının da oluştuğunu düşündürmektedir. pDMHF'in yapısında karboksilik asit gruplarının oluşumu, adsorpsiyon esnasında gözlenen pH düşmesine de açıklık getirmektedir. Bu nedenle 1445 ve 1364 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar bir karboksil ve bir alkol grubuna ait C-O-H bağının düzlem içi bükülmesi olarak yorumlanmıştır. Ayrıca, 1208 cm^{-1} 'de gözlenen bandın da karboksil grubuna bağlı C-O grubunun gerilme bandı olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 3.1. Cis-trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furanın FT-IR spektrumu



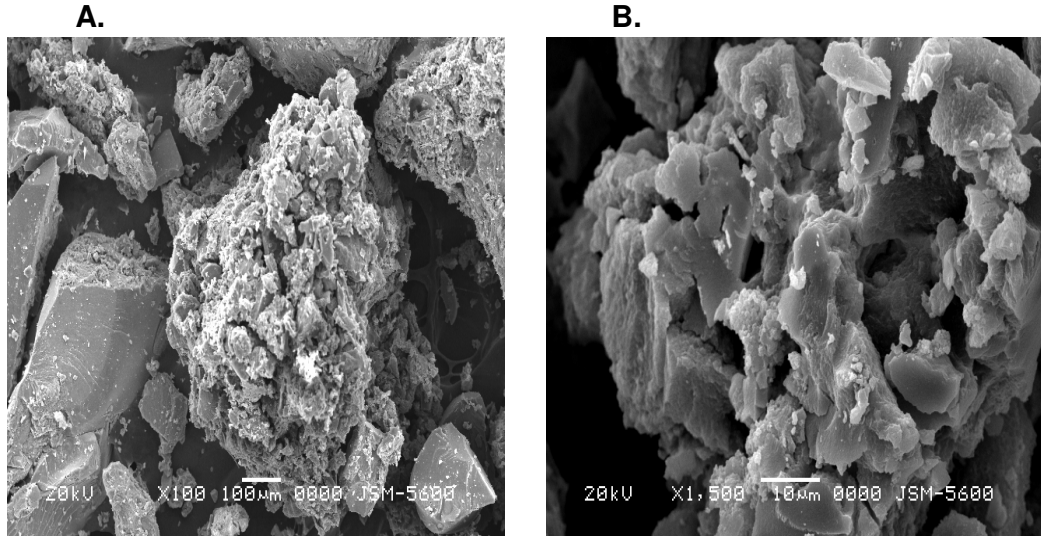
Şekil 3.2. pDMHF'in FT-IR spektrumu



Şekil 3.3. Aseton ile yıkanmış pDMHF'in FT-IR spektrumu

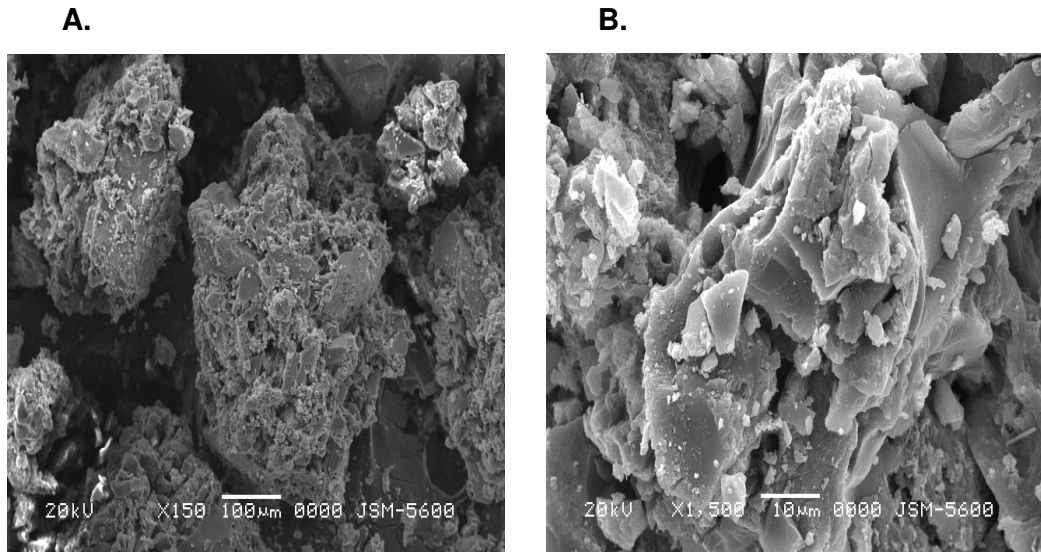
Polimeri aseton ile yıkamanın pDMHF'in spektrumunda belirgin bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür (Şekil 3.3). Dolayısıyla asetonla yıkama, düşünüldüğü gibi sadece polimerde az miktarda bulunan çözünen kısmın uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analizler pDMHF'in pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 3.4). Ayrıca, polimerden organik çözücülerde çözünebilen küçük molekül kütleli ürünlerin aseton ile yıkayarak uzaklaştırmanın partikül yüzeylerinde gözlenebilecek herhangi bir değişikliğe neden olmadığı da taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarından görülmüştür (Şekil 3.5).



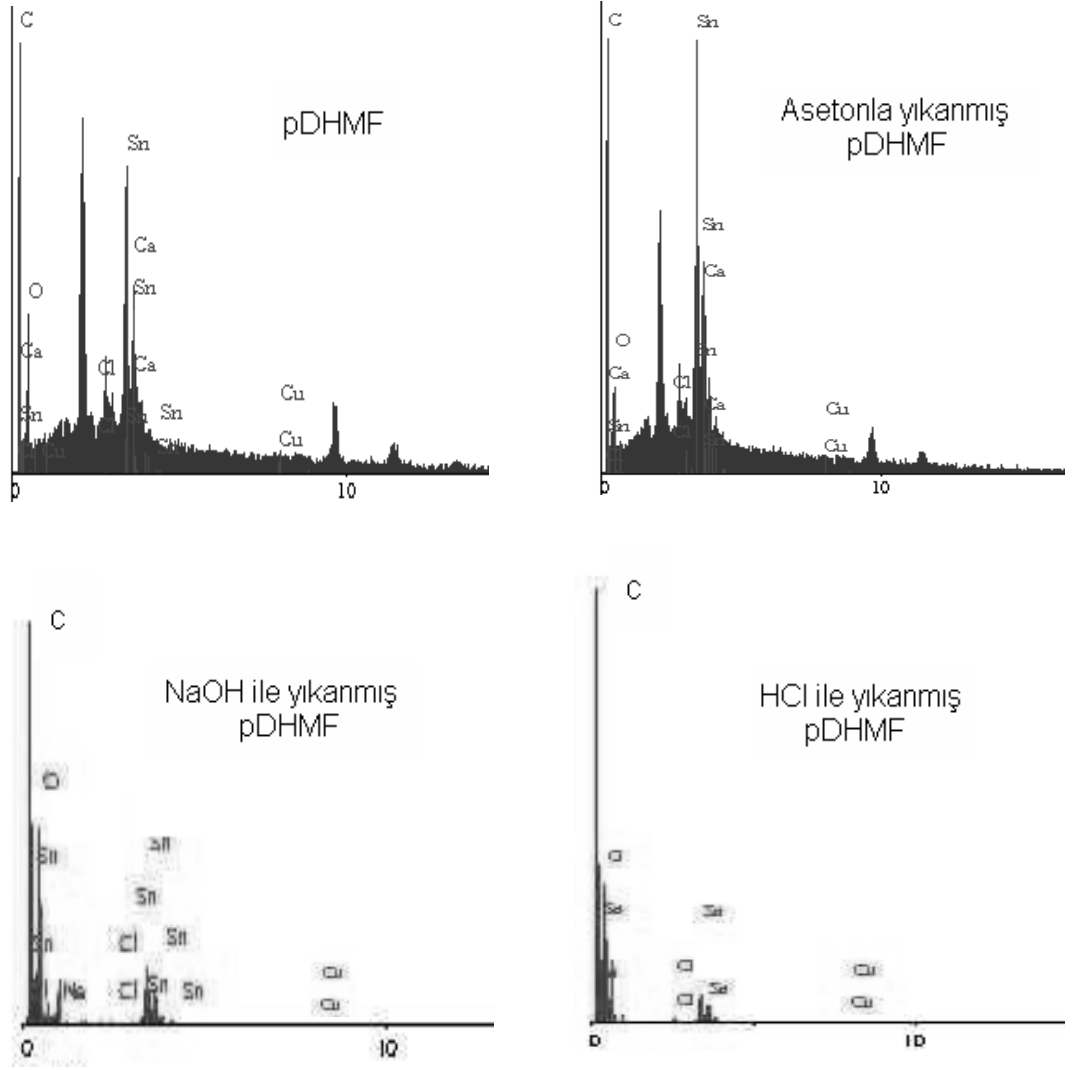
Şekil 3.4. pDMHF'in taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları

A. X100, **B.** X1500



Şekil 3.5. Aseton ile yıkanmış pDMHF'in taramalı elektron mikroskobu

fotoğrafları. **A.** X150, **B.** X1500



Şekil 3.6. EDS analizi sonuçları

Elektron Dağılımı Sistemi, EDS, (Electron Dispersion system) ile yapılan analizler farklı yıkama koşullarında dahi, polimerleşmede kullanılan kalayın polimerden tamamen uzaklaştırılmadığını göstermiştir (Şekil 3.6). Çalışılan örneklerden pDMHF, 40-45 gün süreyle saf su içinde karıştırılarak ve günde 4-5 kez suyu değiştirilerek yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonunda örneğin bir kısmı asetonla yıkanıp kurutulmuştur. pDMHF'in belirli miktarları

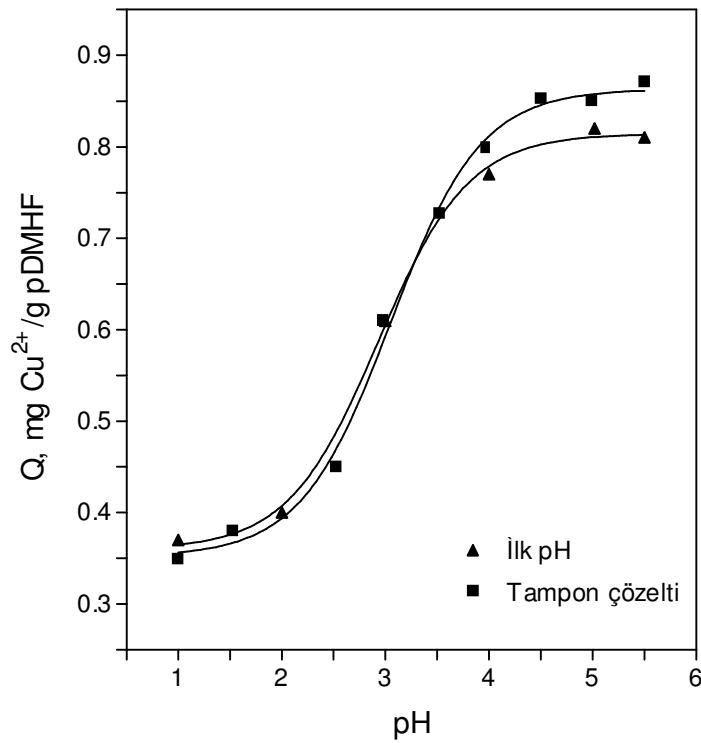
5 M NaOH ve 5 M HCl çözeltileri içerisinde yaklaşık 5 saat karıştırılmış ve bol su ile yıkandıktan sonra kurutulup Cu^{2+} adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon sonunda yıkanıp kurutulan polimerler EDS analizinde kullanılmıştır. NaOH ve HCl ile yapılan yıkamalar sonucunda pDMHF'ın içerdiği kalay miktarında az da olsa bir azalma gözlenmesine rağmen örneklerin hiçbirinde kalay tamamen uzaklaştırılmamıştır.

3.2. pH'nın Adsorpsiyona Etkisi

pDMHF'ın Cu^{2+} iyonu adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi farklı pH'larda hazırlanan Cu^{2+} çözeltilerinde yapılan adsorpsiyonlar ile belirlenmiştir. Çözeltilerin ilk pH'ları HCl ya da NaOH çözeltileri ile ayarlandıktan sonra gerçekleştirilen ölçümlerde, adsorpsiyon sonrası çözelti pH'larında belirli miktarlarda düşüşlerin olduğu görülmüştür. Bu nedenle, maksimum adsorbansın pH=5.0'de gerçekleşmesi, düşük pH'larda adsorpsiyon merkezlerinin proton alıp pDMHF'ın adsorpsiyon kapasitesini düşürebileceğini düşündürmüştür. Bu nedenle ölçümler tampon çözeltilerde tekrarlanmıştır. $\text{pH} \leq 3$ olan çözeltilerde KCl/HCl tamponu kullanılırken daha yüksek pH'lar için sodyum asetat/asetik asit tamponu kullanılmıştır. Şekil 3.7'de tampon çözelti ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda pH=5.0'da elde edilen maksimum adsorbansa göre belirli bir miktarda artış olduğu görülmektedir. Reçinenin bu özelliği zamana karşı gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde de sınınmış ve pH=5.0'e tamponlanmış 40 ppm Cu^{2+} çözeltileri kullanarak yapılan çalışmalarda denge adsorpsiyonunun yaklaşık 1 mg Cu^{2+} /g pDMHF daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 3.8). Bu

nedenle adsorpsiyon çalışmalarının tamamı, aksi belirtilmediği takdirde, pH=5.0 olan tampon çözeltilerde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.7'de sonuçları verilen adsorpsiyonlar 5 saat gibi uzun bir süre sürdürülmüş olmalarına rağmen, denge adsorpsiyonuna ulaşıldığından emin olmak için bazı değerler için 8 saatlik, zaman-adsorpsiyon eğrisinden (Şekil 3.8) 1 saat olarak belirlenen maksimum adsorbansa ulaşım süresini sınamak için de bazı değerler için 1 saatlik adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların Şekil 3.7'de verilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

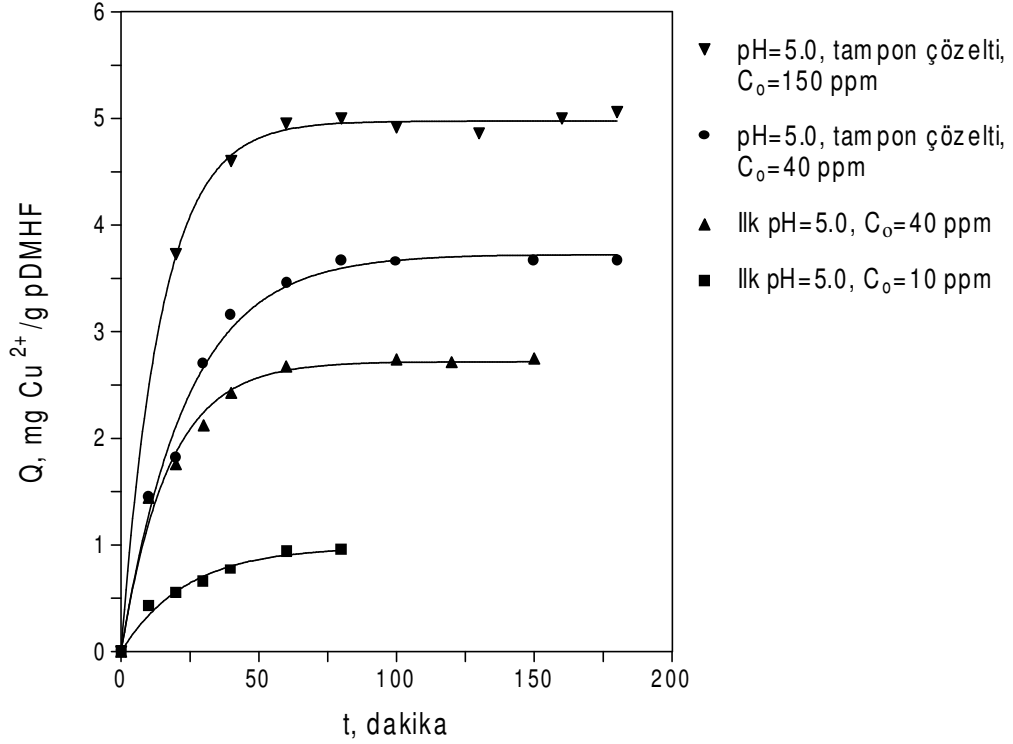


Şekil 3.7. Çözelti pH'sının Cu²⁺ adsorpsiyona etkisi

V=10 mL, C₀=10 ppm Cu²⁺, T=Oda sıcaklığı, t =5 saat

3.3. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

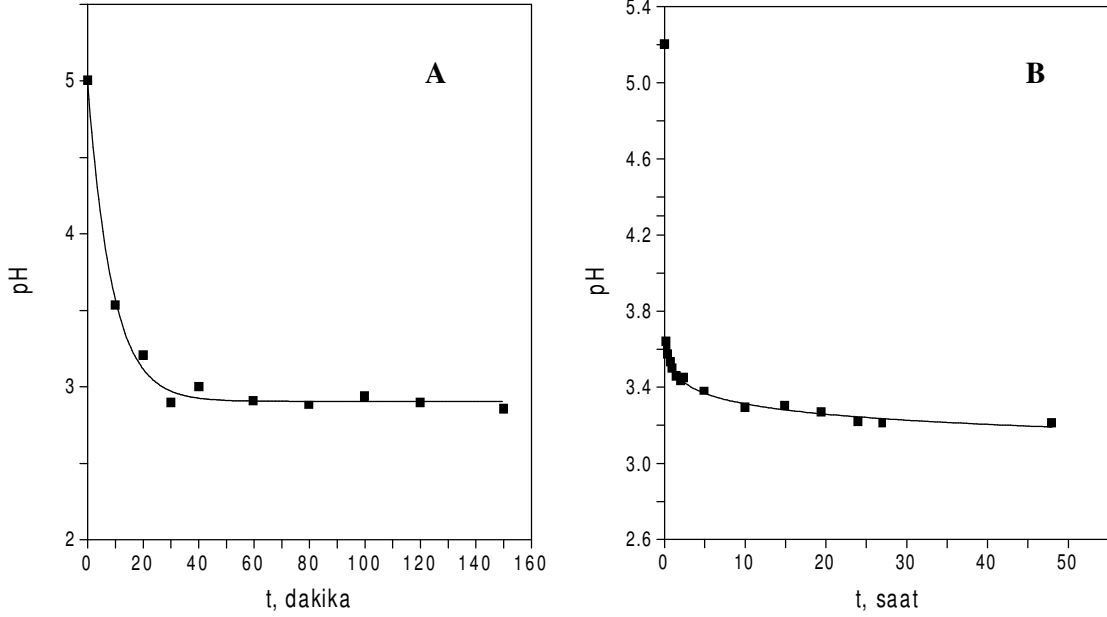
Maksimum adsorbansın pH=5.0'da gerçekleştiği belirlendikten sonra, temizlenmiş Cu metalinin az miktarda HNO₃ içerisinde çözülmesi ile hazırlanan stok çözeltinin asidik olması nedeniyle çözelti pH'ları adsorpsiyon öncesi seyreltik NaOH çözeltisiyle pH=5.0'a ayarlanmıştır. Derişimi 10 ppm olarak belirlenen ve 10 mL olarak kullanılan ilk çözeltide Cu²⁺ iyonlarının tamamı adsorplandığı için (Şekil 3.8) 40 ppm'lik ikinci bir çözelti hazırlanmış ve bu çözelti ile gerçekleştirilen ölçümlerde, adsorpsiyonun zamanla artmasının yanı sıra Cu²⁺ derişimiyle de arttığı görülmüştür. Ancak, adsorpsiyon sonunda çözelti pH'larının ölçülmesi ile adsorpsiyon esnasında çözelti pH'sında bir düşüş olduğu bulunmuştur. Düşük pH'nın pDMHF'in maksimum adsorbansında neden olacağı düşüşü engellemek için Cu²⁺ çözeltisinin pH'sı 5.0'a tamponlandığında, maksimum denge adsorpsiyonunun 40 ppm çözelti derişimi için 1 saat sonunda 2.7 mg Cu²⁺/g pDMHF'dan 3.7 mg Cu²⁺/g pDMHF değerine çıktığı görülmüştür. Maksimum denge adsorpsiyonunun Cu²⁺ derişimiyle arttığı da, 150 ppm'lik çözeltide gerçekleştirilen adsorpsiyonda açık bir şekilde görülmektedir. Zamana karşı çalışılan Cu²⁺ adsorpsiyonu, denge adsorpsiyonuna 60 dakikada ulaşıldığını göstermiştir. Bu nedenle denge çalışmalarında adsorpsiyon süresi 60 dakika olarak alınmıştır.



Şekil 3.8. Cu²⁺ adsorpsiyonunun zamanla değişimi

V=10 mL, T=Oda sıcaklığı, Karıştırma hızı=100 devir/dk

Çözelti pH'sında adsorpsiyon esnasında oluşan düşüş, farklı Cu²⁺ derişimleri için zamana karşı ölçülerek izlenmiştir (Şekil 3.9). 40 ve 100 ppm'lik çözeltilerle gerçekleştirilen ölçümlerde, çözelti pH'sının derişime bağlı olmaksızın 1 saat içerisinde yaklaşık 2 birim düştüğü ve 1 saatten sonra da değişmediği görülmüştür. Adsorpsiyonlarda, maksimum denge adsorpsiyonuna da 1 saatte ulaşılması, çözeltinin pH değişimi ile adsorpsiyonun ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu gözlemler polimerin asidik karakterde olduğunu işaret etmektedir. Ancak düşük pH'larda adsorpsiyon kapasitesi azaldığı için, adsorpsiyon devam ettikçe düşen çözelti pH'sının

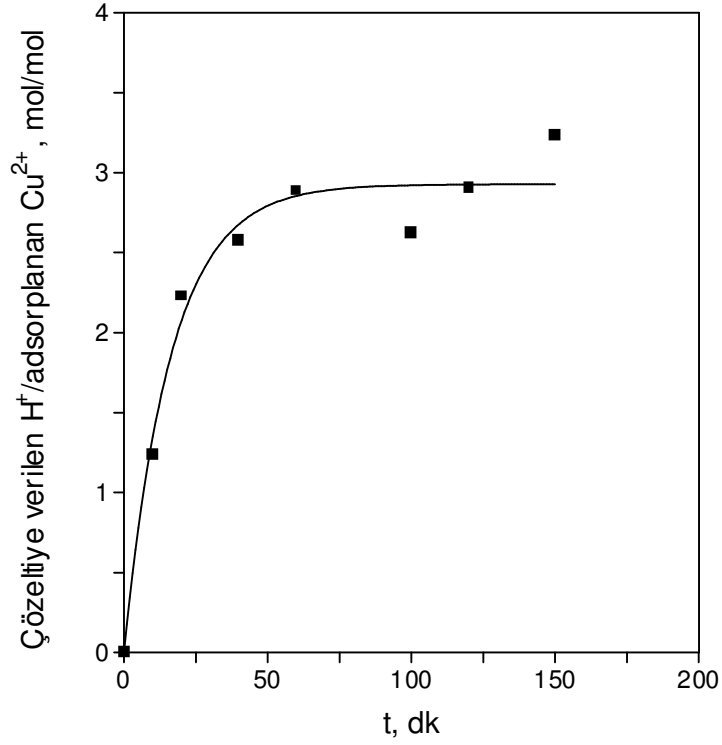


Şekil 3.9. Adsorpsiyon sırasında çözelti pH'sının zamanla değişimi

A. C₀=40 ppm, ilk pH=5.0, **B.** C₀=100 ppm, ilk pH=5.2

V=10 mL, T=Oda sıcaklığı

adsorpsiyon kapasitesini etkilememesi için adsorpsiyonlar pH'ları 5.0'e tamponlanmış çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. pH=5.0 olan tampon çözeltilerle daha yüksek adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon esnasında çözelti pH'sının nasıl değiştiğini gözlemek ve adsorplanan bakır iyonu miktarı ile çözelti pH'sı arasında bir ilişki kurmak için yapılan deneylerde, hidronyum iyonu salınımı ile Cu²⁺ adsorpsiyonu arasında lineer bir ilişki bulunamamıştır. Ancak, pDMHF'in suya verdiği H₃O⁺ miktarını da dikkate alarak yapılan hesaplamalarda, maksimum denge adsorpsiyonunda, adsorplanan her Cu²⁺ iyonuna karşılık çözeltiliye yaklaşık 3 H₃O⁺ iyonunun (3H₃O⁺/Cu²⁺) verildiği görülmüştür (Şekil 3.10).



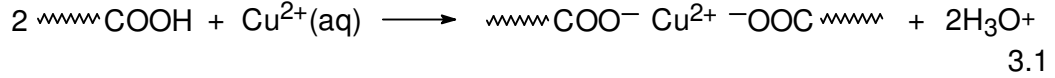
Şekil 3.10. Çözeltiye verilen H₃O⁺/adsorplanan Cu²⁺ oranının zamanla değişimi

C₀=40 ppm, ilk pH=5.0, V=10 mL, T=Oda sıcaklığı

Adsorpsiyon esnasında çözelti pH'sında gözlenen düşüş, yeni sentezlenen polimerin yıkanmasında kullanılan yıkama suyunda da gözlenmiştir. Sentezden gelebilecek safsızlıkların neden olabileceği bir pH düşüşünü incelemek için sentezlenen pDMHF örneklerinden belirli bir miktarı 40-45 gün süreyle, suyu günde 3-4 kez değiştirilmek üzere su içerisinde tutulmuş ve sabit pH'ya ulaşıldıktan sonra da en az 1 hafta daha su ile yıkamaya devam edilmiştir. Daha sonra örneğin belirli bir kısmı alınıp asetonla yıkanmış ve elde edilen her iki örnekte kurutulmuştur. Bu örnekler

(0.7 g) daha sonra pH'sı önceden belirlenmiş 10 mL su içerisine konulmuş ve suyun pH'sı zaman zaman ölçülmüştür. 3 kez tekrarlanan kurutma ve ölçüm işlemi sonunda her iki örneğin de suyun pH'sını yaklaşık 0.7 ± 0.1 birim düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca, denge pH değerine 10 dakika içinde ulaşıldığı ve bu değer zamanla değişmediği de gözlenmiştir. Adsorpsiyonun çözelti pH'sındaki düşüşü arttırdığı ise Şekil 3.9'da görülmektedir.

Çözeltideki pH artışları pDMHF'in asidik protona sahip olduğunu göstermektedir. FT-IR analizlerinde de görüldüğü gibi polimerin yapısında karboksilik asit grupları bulunmaktadır. Bu nedenle adsorplanan Cu^{2+} iyonlarının bir kısmı bu karboksilik grupları tarafından tutulmakta ve tutulma işlemi gerçekleşirken asidik proton hidronyum iyonu olarak çözeltiliye verilmektedir (eşitlik 3.1).



pDMHF'in su ile yıkandıktan sonra, pDMHF'in su içerisinde askıda kalan küçük partiküller içerdiği ve bununda adsorpsiyon çözeltilerinde bulanıklığa neden olduğu gözlenmiştir. Bu bulanıklığa asetonda çözünebilir düşük moleküllü kütleli polimer partiküllerinin neden olduğu, polimerin asetonla yıkandıktan sonra elde edilen berrak adsorpsiyon çözeltileri ile anlaşılmıştır. Polimeri yıkama süresi ile küçük moleküllerin aseton ile uzaklaştırılmasının Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi, 2-3 gün süreyle yıkanan örnek ile çok uzun süre (40-45 gün) yıkanan ve yıkama sonunda aseton ile ekstre edilen örnek ile gerçekleştirilen adsorpsiyon ölçümleri ile belirlenmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Farklı yöntemlerle saflaştırılmış pDMHF'in adsorpsiyon değerlerinin karşılaştırılması

t, dk	Q ^(a) İlk pH=5.0	pH	Q ^(b) İlk pH=3.5	pH	Q ^(a) pH=5.0 tampon	Q ^(b) pH=5.0 tampon
0	0	5.0	0	3.5	0	0
10	1.44	3.5	1.30	3.2	1.44	1.58
30	2.12	2.8	2.05	3.0	2.70	2.62
60	2.68	2.9	2.52	2.3	3.45	3.50
120	2.72	2.9	2.58	2.2	3.66	3.56

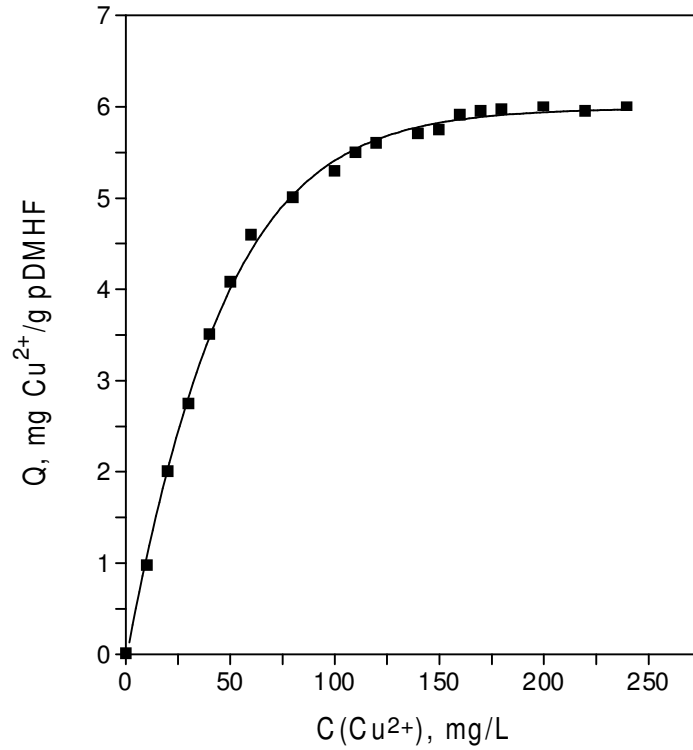
(a) Su ile 2-3 gün yıkanmış pDMHF,

(b) Su ile 40-45 gün yıkandıktan sonra aseton ile ekstre edilmiş pDMHF,

$C_0(\text{Cu}^{2+})=40$ ppm, $Q=\text{mg Cu}^{2+}/\text{g}$

Elde edilen sonuçlar, pDMHF'in yıkama süresinin ve asetonla çözünebilen küçük molekül, çapraz bağlanmamış polimerlerin uzaklaştırılmasının Cu^{2+} adsorpsiyonunda görülür bir etkiye neden olmadığını göstermiştir. Tamponlanmamış çözeltide asetonla yıkanmış pDMHF ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda çözeltilerin ilk pH'ları 3.5 olarak ayarlandığı için pH'sı 5.0'a ayarlanmış çözeltide, sadece su ile yıkanmış pDMHF ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarına göre, daha düşük değerler elde edilmiştir. Ayrıca, hem uzun süre hem de kısa süre yıkanmış polimerlerle gerçekleştirilen adsorpsiyonlar, çözelti pH'larında gözlenen düşüşün polimerin yıkanması, saflaştırılması ya da çözünebilen kısmın uzaklaştırılması ile ilgili olmadığını göstermiştir. Bu sonuç, sentezden gelebilecek herhangi bir safsızlığın neden

olabileceği pH düşüşü düşüncesini de uzaklaştırmıştır. Dolayısıyla bu sonuçlar, polimerin kısa süreli yıkanması maksimum adsorpsiyon için yeterli olduğunu, asetonla yıkamanın ise sadece çözeltide askıda kalıp bulanıklığa neden olan, çözünebilen küçük molekül kütleli ürünleri uzaklaştırdığını ve adsorpsiyona bir etkisi olmadığını göstermiştir.



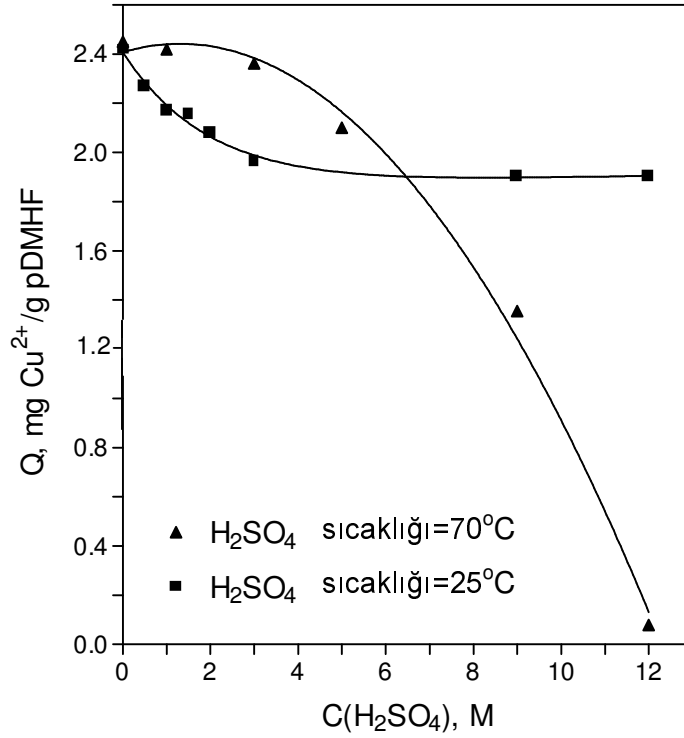
Şekil 3.11. Adsorpsiyon kapasitesinin Cu²⁺ derişimi ile değişimi

pH=5.0 tampon çözelti, V=10 mL, Adsorpsiyon süresi=60 dk

T=25°C, Karıştırma hızı=100 devir/dakika

3.4. Maksimum Denge Adsorpsiyonları

pDMHF'in maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Cu^{2+} çözeltilerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar (Şekil 3.11) adsorpsiyon kapasitesinin Cu^{2+} derişimi ile arttığını göstermiş ve maksimum adsorpsiyon, yaklaşık 170 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 6.0 mg Cu^{2+} /g pDMHF olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.12. H_2SO_4 modifikasyonunun pDMHF'in Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)=25$ mL, Yıkama süresi=5 saat,

Yıkama sıcaklığı=25 ve 70°C, $C_0=30$ ppm Cu^{2+} , $V=10$ mL,

Karıştırma hızı=100 devir/dk, Adsorpsiyon süresi=1 saat

3.5. pDMHF'ın Modifikasyonu

pDMHF'ın adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla pDMHF, çeşitli derişimlerde H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 ve $NaOH$ ile oda sıcaklığı ve $70^\circ C$ 'da 5 saat süreyle karıştırılmıştır. İşlemler sonunda bol su ile yıkanan modifiye edilmiş polimer örnekleri kurutulduktan sonra Cu^{2+} adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

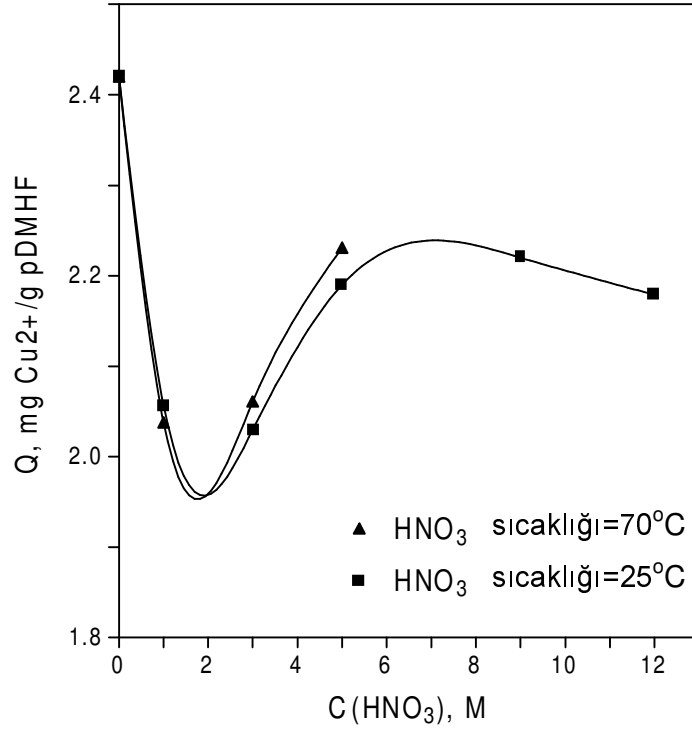
3.5.1. pDMHF'ın H_2SO_4 İle Modifikasyonu

Şekil 3.12'de pDMHF'ı H_2SO_4 ile modifikasyonun adsorpsiyon özelliklerine nasıl etki ettiği görülmektedir. H_2SO_4 ile oda sıcaklığında karıştırılan polimerlerin adsorpsiyonu $pH=5.0$ 'a tamponlanmış çözeltilerde gerçekleştirilirken $70^\circ C$ 'da karıştırılan polimerlerin adsorpsiyonu ise ilk pH 'sı 2.6 olan tamponsuz çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi benzer şartlarda maksimum denge adsorpsiyonu $2.43 \text{ mg } Cu^{2+}/g$ pDMHF olan pDMHF'ın H_2SO_4 ile modifikasyonu adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir. Adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş H_2SO_4 derişimi arttıkça artmaktadır. Modifikasyon sıcaklığı artırıldığında, 2-3 M H_2SO_4 derişimine kadar adsorpsiyon kapasitesinde fazla bir etki gözlenmezken bu derişimin üzerinde pDMHF'ın Cu^{2+} iyonlarını adsorplama özelliği süratle düşmektedir.

3.5.2. pDMHF'ın HNO_3 İle Modifikasyonu

HNO_3 ile gerçekleştirilen modifikasyonlar da H_2SO_4 modifikasyonlarına benzer şekilde farklı asit derişimleriyle oda sıcaklığında ve $70^\circ C$ 'da gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde de oda sıcaklığında modifiye edilen

polimerlerin adsorpsiyonu pH=5.0'a tamponlanmış çözeltilerde, 70°C'da modifiye edilen polimerlerin adsorpsiyonu ise ilk pH'sı 2.6 olan tamponsuz çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Her iki sıcaklıkta da modifiye edilmiş polimerlerin adsorpsiyon özellikleri benzer davranış göstermektedir (Şekil 3.13). Düşük HNO₃ derişimlerinde düşük adsorpsiyon 3 M'dan daha derişik çözeltilerde artmaktadır. Ancak bu artış pDMHF'in adsorpsiyon değerine (2.43 mg Cu²⁺/g pDMHF) ulaşacak bir artış değildir.



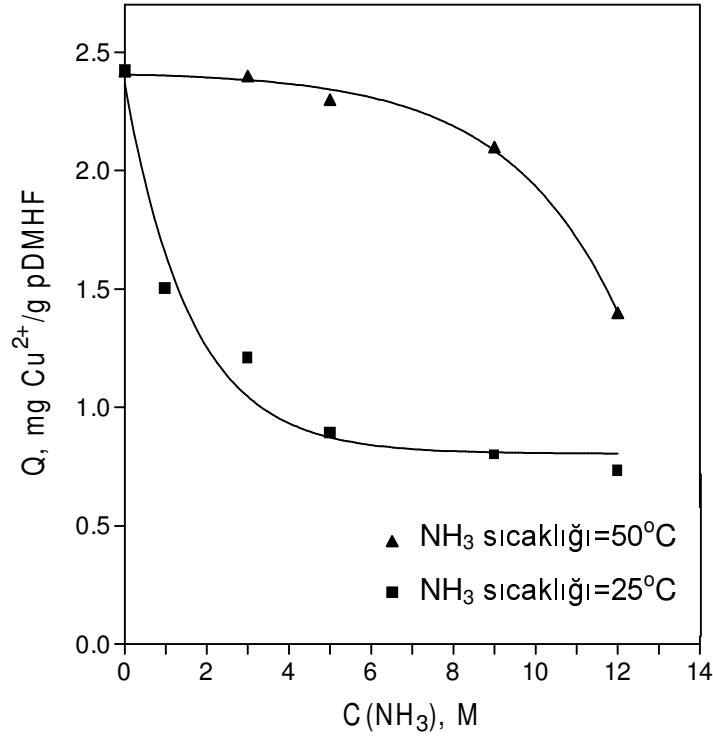
Şekil 3.13. HNO₃ modifikasyonunun pDMHF'in Cu²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

V(HNO₃)=25 mL, Yıkama süresi=5 saat,

Yıkama sıcaklığı=25 ve 70°C, C₀=30 ppm Cu²⁺, V=10 mL,

Karıştırma hızı=100 devir/dk, Adsorpsiyon süresi=1 saat

H₂SO₄ ile modifiye edilmiş polimerden farklı bir davranış olarak HNO₃-pDMHF çözeltilerinin renklendikleri (sarı-turuncu) ve derişik HNO₃ çözeltilerinde rengin koyulaştığı gözlenmiştir. 70°C'da yapılan modifikasyonlarda ise 9 ve 12 M HNO₃ çözeltilerinde polimerler tamamen çözünmüştür. Çözeltilerin renklenmesi ve derişik HNO₃ çözeltilerinde çözünmesi pDMHF'in nitrolandığının göstergesi olarak kabul edilmiştir. Ancak, bu işlem pDMHF'in Cu²⁺ iyonu adsorpsiyon kapasitesini artırmamaktadır (Şekil 3.13).



Şekil 3.14. NH₃ modifikasyonunun pDMHF'in Cu²⁺ adsorpsiyonuna etkisi

V(NH₃)=25 mL, Yıkama süresi=5 saat,

Yıkama sıcaklığı=25 ve 50°C, Adsorpsiyon süresi=1 saat

C₀=30 ppm Cu²⁺, V=10 mL, Karıştırma hızı=100 devir/dk

3.5.3. pDMHF'in NH₃ İle Modifikasyonu

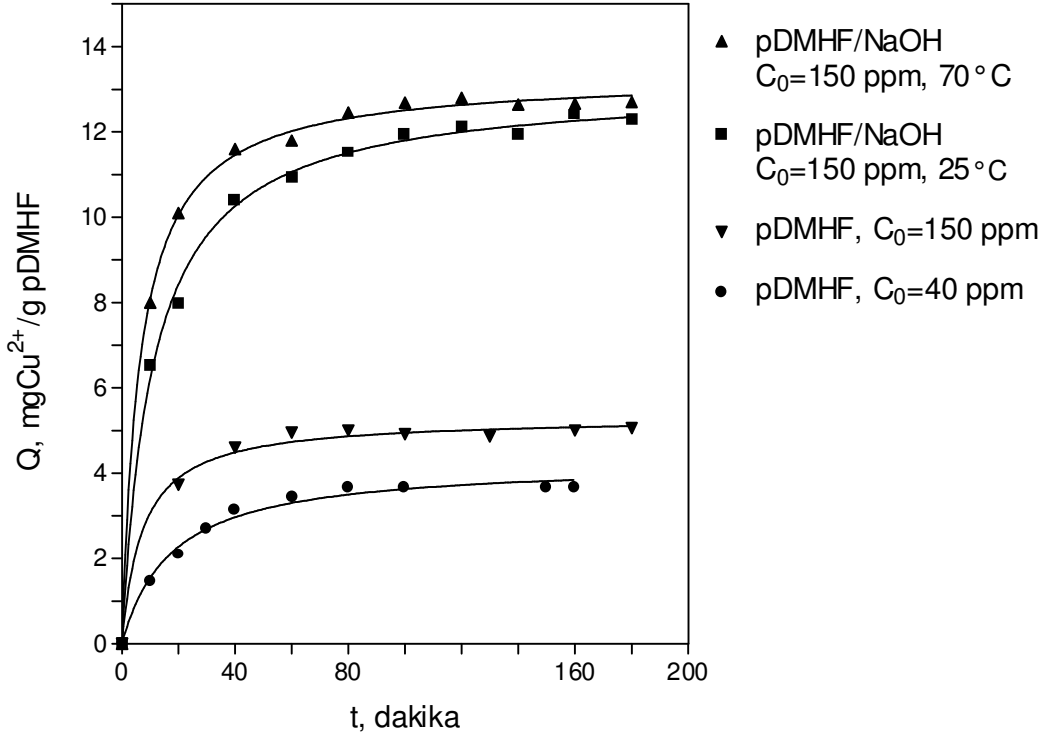
Amonyakla yapılan modifikasyon çalışmaları da oda sıcaklığı ve 50°C'da olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş polimerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları daha öncekilere benzer şekilde 25°C'da modifiye edilenler için pH=5.0'a tamponlanmış çözeltilerde, 70°C'da modifiye edilenler için ise ilk pH'sı 2.6 olan tamponsuz çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Amonyakla modifikasyonun da pDMHF'in maksimum Cu²⁺ iyonu adsorpsiyonu kapasitesini düşürdüğü Şekil 3.14'te görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşün, oda sıcaklığında modifiye edilmiş polimer için oldukça fazla olduğu görülürken, 50°C'da işlem görmüş için, bu düşüş düşük NH₃ derişimlerinde oldukça az olarak gerçekleşmiştir.

3.5.4. pDMHF'in NaOH İle Modifikasyonu

NaOH ile modifikasyon çalışmaları da daha önceki modifikasyonlara benzer şekilde hem oda sıcaklığında hem de 70°C'da gerçekleştirilmiştir. NaOH modifikasyonu pDMHF'in Cu²⁺ iyonlarını adsorplama kapasitesini artırmaktadır. Düşük derişimli çözeltilerden bakır iyonlarının tamamı adsorplandığı için, NaOH derişiminin adsorplama kapasitesine yaptığı etkinin belirlenmesinde 10 mL 80 ppm derişimli çözeltilerin kullanılması gerekmiştir. 1-12 M arası NaOH derişimlerinde modifiye edilen reçine ile yapılan adsorpsiyonlarda çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Oda sıcaklığında modifiye edilen polimerin adsorpsiyonunda 6.7-7.1 mg Cu²⁺/g pDMHF ve 70°C'da modifiye edilen polimerin adsorpsiyonunda 7.6-7.7 mg Cu²⁺/g pDMHF arsında değerler elde edilmiştir. Adsorpsiyonda NaOH derişimi ile

çok fazla bir değişim görülmemesine rağmen, diğer derişimlere göre biraz daha fazla adsorbans gösterdiği için örneklerin 5 M NaOH ile modifiye edilmesi tercih edilmiştir. Örnekler istenilen sıcaklıkta 5 M NaOH çözeltisi içinde 5 saat süreyle karıştırılarak modifiye edildikten sonra bol su ile yıkanmış ve kurutulduktan sonra adsorpsiyonda kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, daha önceki modifiye edilmiş reçinelerle yapılan çalışmalara benzer şekilde 25°C'da modifiye edilen örneklerin kullanıldığı adsorpsiyonlar pH=5.0'a tamponlanmış çözeltilerde, 70°C'da modifiye edilen örneklerin kullanıldığı adsorpsiyonlar ise ilk pH'sı 2.6 olan tamponsuz çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Ancak, daha sonra daha yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşılabilir düşüncesiyle, tamponlu çözeltide gerçekleştirilen adsorpsiyonla tamponsuz çözeltide gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarının aynı olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni olarak da, bölüm 3.6'da açıklanan NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF'in adsorpsiyon esnasında çözelti pH'sını değiştirmemesi olduğu ileriye sürülmüştür.

NaOH ile modifiye edilmiş reçinelerin kullanıldığı adsorpsiyonlarda, NaOH/pDMHF'in adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması nedeniyle, daha güvenilir sonuçlar elde etmek için çözeltilerin Cu²⁺ iyonu derişimleri 150 ppm'e çıkarılmıştır. Bu derişimlerde yapılan çalışmalar NaOH modifikasyonunun pDMHF'in Cu²⁺ iyonu maksimum adsorbans kapasitesini yaklaşık 2.5 kez artırdığını göstermiştir (Şekil 3.15). 70°C'da modifiye edilen reçinenin adsorpladığı Cu²⁺ miktarının 25°C'da elde edilenin adsorpladığı Cu²⁺ miktarına göre biraz daha fazla olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.15. NaOH modifikasyonunun pDMHF'in Cu^{2+} adsorpsiyonuna etkisi

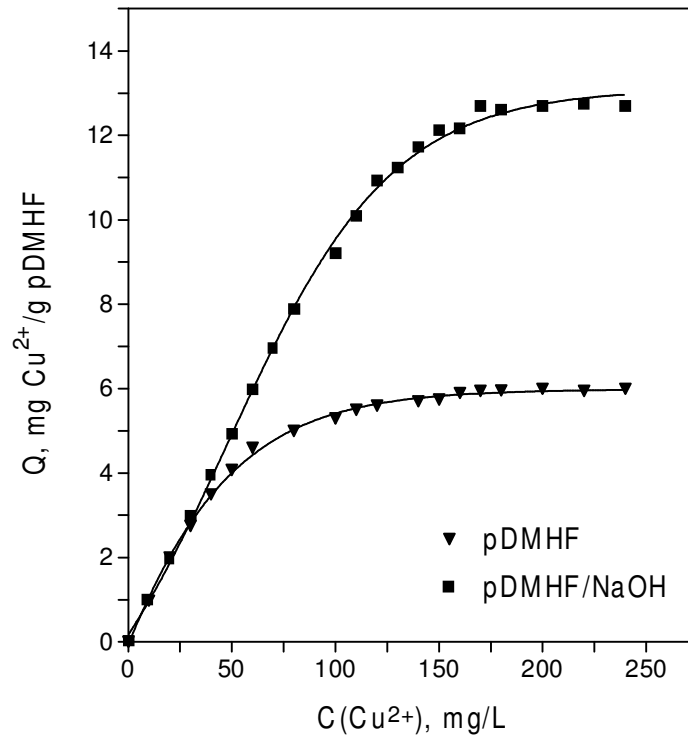
$V(\text{NaOH})=25$ mL, Yıkama süresi=5 saat,

Yıkama sıcaklığı=25 ve 70°C, $C_{\text{NaOH}}=5$ M, $C_0=150$ ppm Cu^{2+} ,

$V=10$ mL, Karıştırma hızı=100 devir/dk

Şekil 3.15'te pDMHF'in 40 ve 150 ppm Cu^{2+} çözeltilerindeki adsorpsiyon eğrileri, NaOH/pDMHF'in adsorpsiyon eğrileri ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Eğrilerden NaOH ile modifikasyonun pDMHF'in adsorpsiyon kapasitesinin arttırdığı belirgin bir şekilde görülürken, adsorpsiyon kapasitesinin Cu^{2+} derişimiyle de arttığı işaret edilmektedir.

NaOH ile modifiye edilmiş polimerin, NaOH/pDMHF, farklı Cu^{2+} derişimlerdeki adsorpsiyon özellikleri de çalışılmıştır (Şekil 3.16). Sonuçlar, 170 ppm ve üzeri derişimli çözeltilerde 6.0 mg Cu^{2+} /g pDMHF olarak oluşan maksimum denge adsorpsiyonunun modifiye polimerlerde yaklaşık 170 ppm ve üzeri derişimli çözeltilerde 12.7 mg Cu^{2+} /g pDMHF değerine çıktığını göstermiştir.



Şekil 3.16. NaOH modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

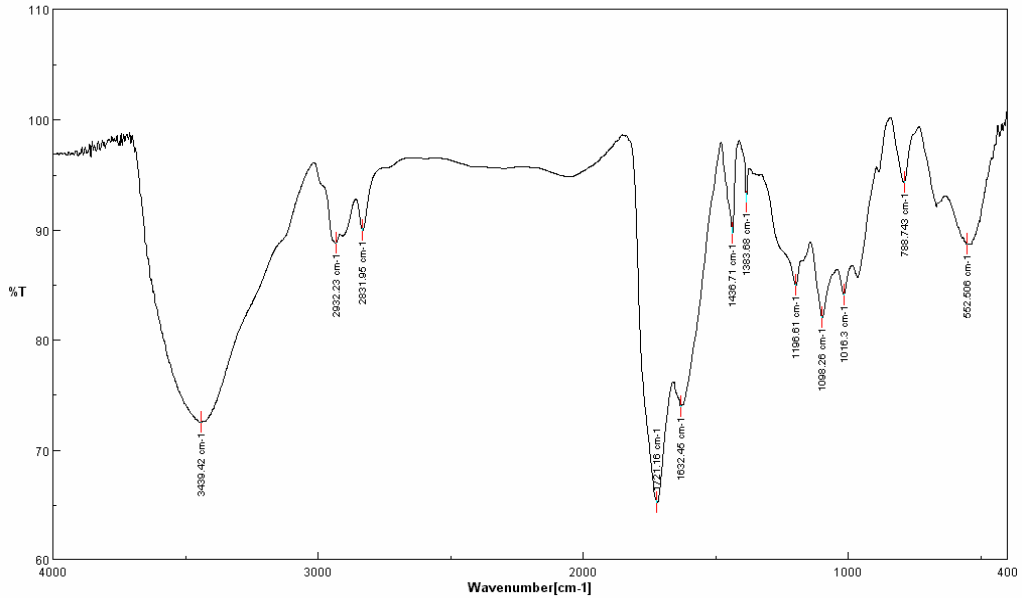
$V(\text{NaOH})=25$ mL, $C_{\text{NaOH}}=5$ M, Yıkama süresi=5 saat, $T=25^\circ\text{C}$,

Adsorpsiyon süresi=60 dk, $V=10$ mL, $T=25^\circ\text{C}$,

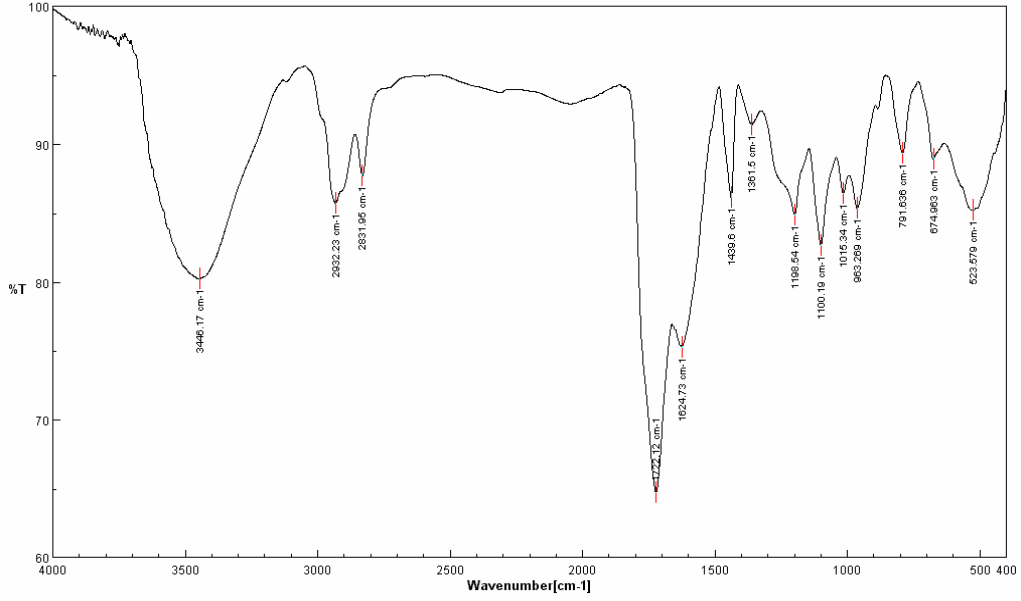
pH=5.0 tampon çözelti, Karıştırma hızı=100 devir/dk

3.6. Modifiye Polimerlerin FT-IR Karakterizasyonu

1 M ve 12 M H₂SO₄ ile modifiye edilmiş pDMHF örneklerinin FT-IR spektrumlarında belirgin bir değişiklik görülmemiştir. Spektrumlar (Şekil 3.17 ve 3.18) 1630 cm⁻¹'de görülen band hariç işlem görmemiş pDMHF'in spektrumu ile benzerdir. 1630 cm⁻¹'de görülen band C=C gerilim bandına uymaktadır. Ancak, bir çoğu polimerleşmede çapraz bağlanmada kullanılmış olması beklenen C=C çift bağının miktar olarak azalmış olması ve spektrumlarda görüldüğü kadar kuvvetli olmaması beklenir. Ancak, H₂SO₄'ün polimerin yüzeyindeki -OH, -C=O ve -OMe gibi grupların hidroliz olması sonucu C=C bağlarının oluşmasına neden olduğu da düşünülebilir. Bu gözlem H₂SO₄ modifikasyonu sonucu düşen adsorpsiyon miktarı ile ve yüksek derişimli H₂SO₄ ile yapılan modifikasyon sonucu adsorpsiyonda gözlenen daha büyük düşüşler ile uyumludur (Şekil 3.12).



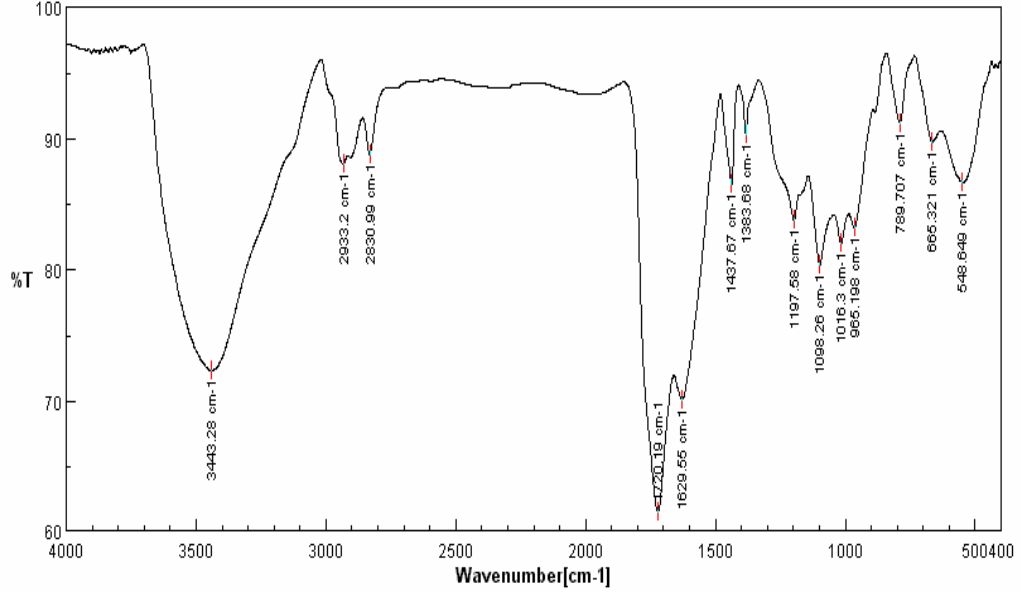
Şekil 3.17. 1 M H₂SO₄ ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu



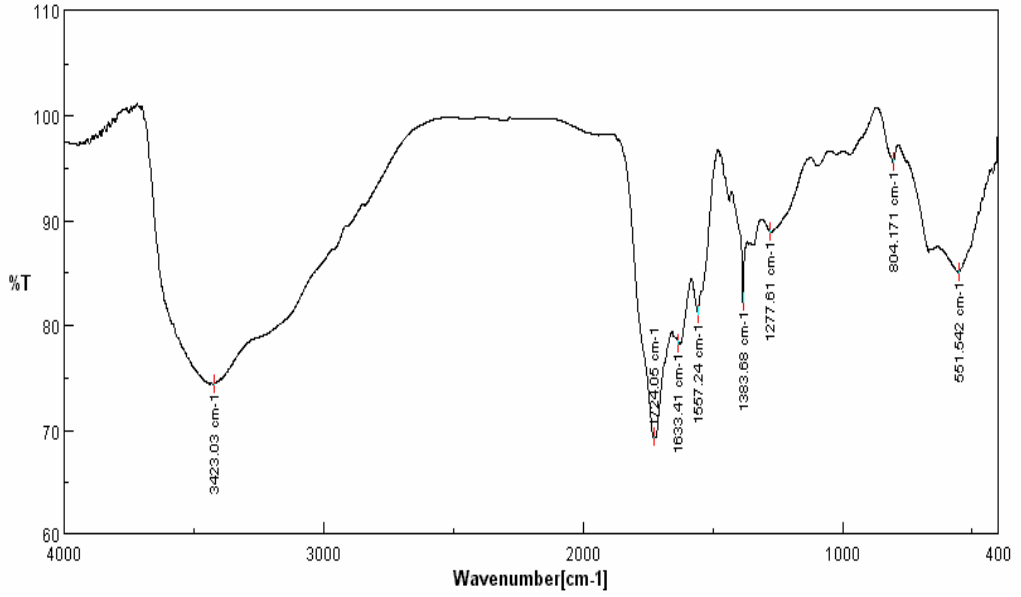
Şekil 3.18. 12 M H₂SO₄ ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu

1 M HNO₃ ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumunda da, H₂SO₄ ile modifiye edilen örneğin spektrumuna benzer şekilde 1629 cm⁻¹'de gözlenen ve C=C bağı olabileceği şeklinde yorumlanan bandın dışında herhangi bir farklılık gözlenmemiştir (Şekil 3.18). Ancak, 12 M HNO₃ ile modifiye edilen pDMHF'in spektrumunda yaklaşık 1400 cm⁻¹'de gözlenen ve C–O–H titreşimine ait olduğu düşünülen absorpsiyon bandı kaybolurken 1557 cm⁻¹'de yeni bir band oluşmuştur (Şekil 3.19). pDMHF sıcak, derişik HNO₃ çözeltilerinde çözünmüştür. Dolayısıyla, pDMHF'in çözünmesi polimerin nitrolandığını düşündürdüğünden 1557 cm⁻¹'de gözlenen band N=O gerilim titreşimine ait band olarak yorumlanmıştır. Ancak adsorpsiyon sonuçları, 1400 cm⁻¹ civarındaki asit ya da alkol grubuna ait olabilecek C–O–H grubuna ait titreşim bandınının kaybolması, bu grupların yok olmasının

adsorpsiyonu olumsuz etkilediğini ve pDMHF'in nitrolanmasının Cu^{2+} adsorpsiyonuna katkı sağlamadığını göstermiştir.

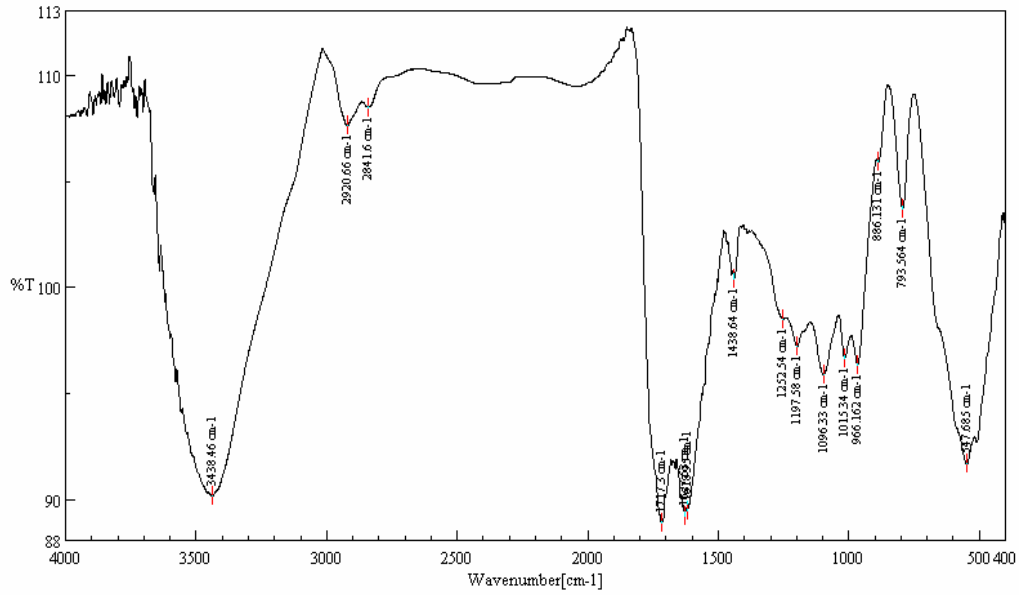


Şekil 3.19. 1 M HNO_3 ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu



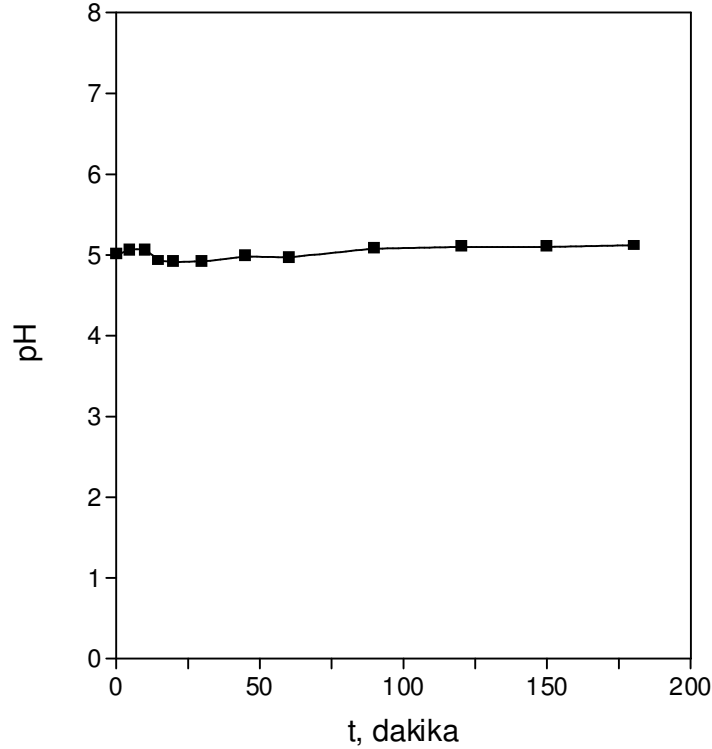
Şekil 3.20. 12 M HNO_3 ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu

70°C'da HCl ile yapılan modifikasyon sonucunda da pDMHF'in FT-IR spektrumunda 1627 cm^{-1} 'de geniş bir band görülmektedir (Şekil 3.20). HCl'in hidrolizi sonucu, bazı C=O gruplarını indirgenmesi ve bazı -OH ve -OMe gruplarının çift bağ oluşturarak kopması mümkündür. Bu gözlem HCl modifikasyonu ile azalan adsorpsiyon kapasitesi ile de uyumludur. Ancak, bu kadar geniş ve kuvvetli bir bandı tek başına bir çift bağ gerilimine bağlamak çok doğru görülmemektedir. Bu nedenle, 1627 cm^{-1} 'de gözlenen band farklı bir C=O izomeri ya da C=O konjuge bandı ile birlikte gözlenen bir C=C bağının olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.21. 5 M HCl ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu

1 ve 12 M NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucu elde edilen NaOH/pDMHF örneklerinin FT-IR spektrumlarında 3450 cm^{-1} 'de gözlenen ve -OH titreşimini gösteren bandın absorpsiyon şiddetindeki artış polimerdeki -OH gruplarının miktarlarında bir artış olduğunu göstermiştir (Şekil 3.20 ve 3.21). Bunun yanı sıra 1445 cm^{-1} civarında gözlenen C-OH grubuna ait adsorpsiyonun kaybolması, bu grubun NaOH ile nötrleşerek karboksilat tuzu haline dönüştüğünü düşündürmektedir. Bu nedenle, 1577 ve 1383 cm^{-1} 'de oluşan yeni bandlar asimetrik ve simetrik karboksilat, C=O gerilimine ait adsorpsiyon bandları olarak yorumlanmıştır. Oluşan yeni gruplar NaOH ile modifiye edilmiş polimerin artan adsorpsiyon kapasitesini de açıklamaktadır

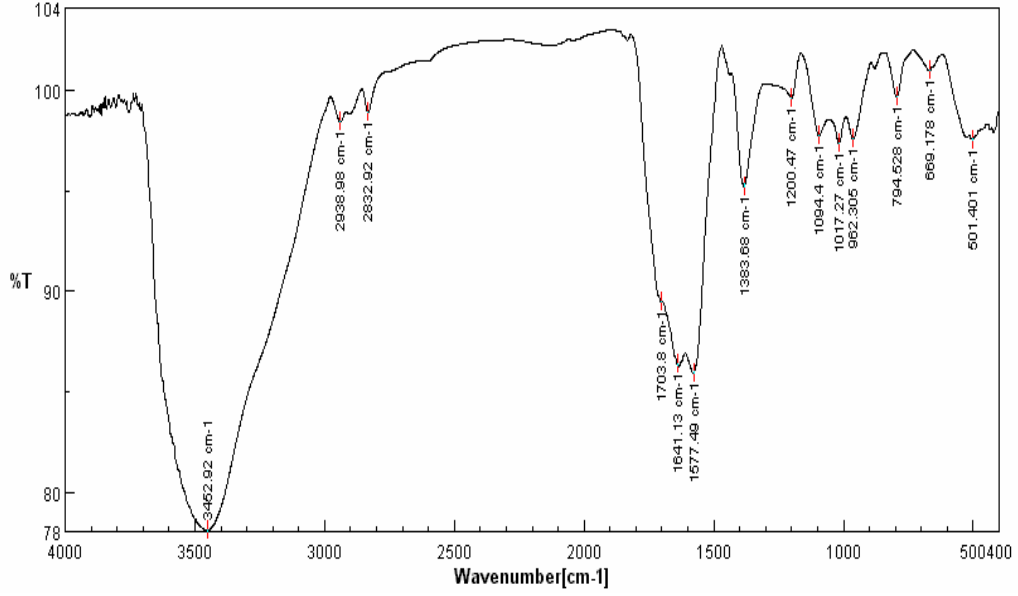


Şekil 3.22. NaOH/pDMHF'in Cu^{2+} adsorpsiyonunda pH değişimi

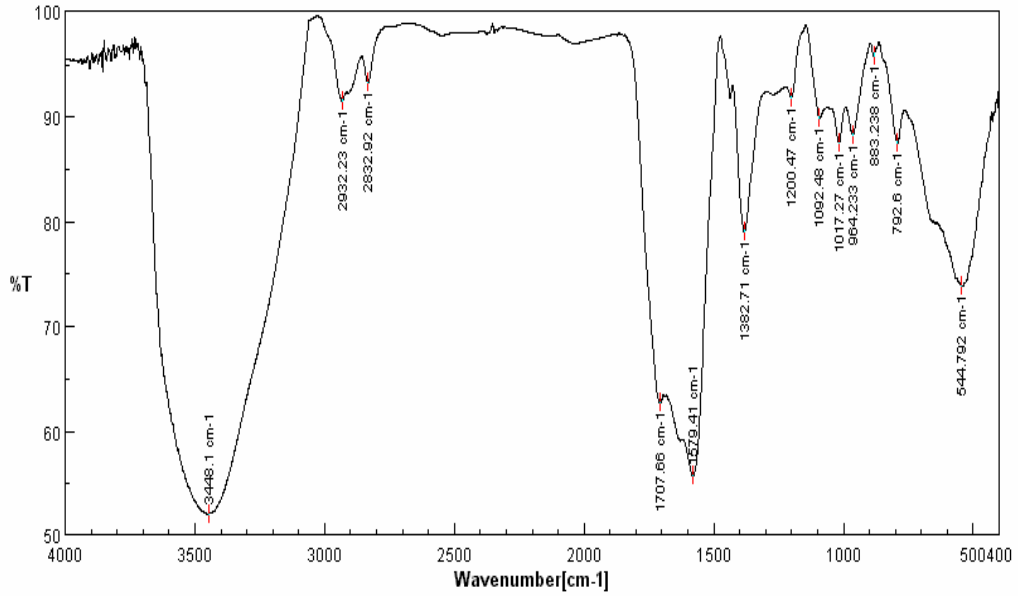
Karboksilik asit gruplarının varlığı ve NaOH ile n t rleştirildiği ayrıca yapılan pH ölçümleri ile de denenmiştir. pDMHF'in içinde bulunduğu suyun ya da  zeltinin pH'sını düşürdüğü gözlemi, FT-IR sonuçları ile birlikte pDMHF'in yapısında karboksilik asit gruplarının olduğunu düşündürmüştür. Bu durumda NaOH ile modifiye edilmiş ve karboksilik asit grupları nötrleştirilmiş reçinenin  zelti pH'sını değiştirmemesi gerekir. Bu amaçla 5 M NaOH ile modifiye edilmiş reçinenin, ilk pH'sı 5.0'a ayarlanmış 150 ppm Cu²⁺  zeltisinde zamana karşı adsorpsiyonu çalışılmış ve belirli sürelerde  zelti pH'sı ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.20'de verilmiştir. NaOH/pDMHF'in  zelti pH'sında herhangi bir değişikliğe neden olmaması pDMHF'in yapısında karboksilik asit gruplarının bulunduğunu ve NaOH ile karboksilat tuzu oluşturduğu gözlemlerini desteklemektedir.

Daha önce de bahsedildiği gibi, 1640 cm⁻¹'de gözlenen geniş ve şiddetli band NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF'in spektrumunda da görülmektedir. NaOH ile yapılan modifikasyonlarda C=C bağı oluşumunun beklenmemesi, hatta C=C bağının, -OH ya da C=O bağlarına oksitlenebileceği için miktar olarak azalmasının beklenmesi, asitlerle gerçekleştirilen modifikasyonlarda yapılan yorumlar NaOH modifikasyonu için ileriye sürülemez. Ayrıca, daha önce de yorumlandığı gibi, bu kadar geniş ve kuvvetli bir bandı tek başına bir çift bağ gerilimine bağlamak doğru değildir. Bu nedenle, NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF'in spektrumlarındaki gözlemlere de dayanarak 1630-1640 cm⁻¹ civarlarında gözlenen bandı, farklı bir C=O izomerine ya da konjuge C=O bandına bağlamak ve eğer varsa,

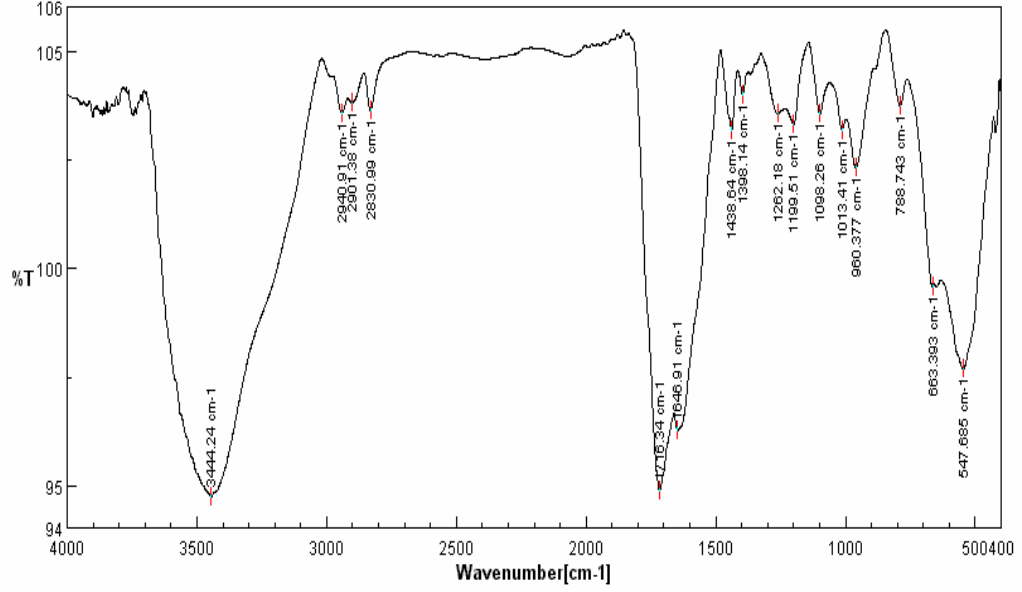
C=C bağı absorpsiyonunun bu bandların altında kaldığını ya da bu bandlarla birlikte görüldüğünü kabul etmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır.



Şekil 3.23. 1 M NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu



Şekil 3.24. 12 M NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu



Şekil 3.25. 12 M NH₃ ile modifiye edilmiş pDMHF'in FT-IR spektrumu

NH₃ ile yapılan modifikasyonlarda da NaOH'in yaptığı olumlu etkilerin gözlenmesi beklenirken NH₃'in pDMHF'in spektrumunda belirgin bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür (Şekil 3.22). Bu gözlem NH₃ modifikasyonu ile azalan adsorpsiyonla uyumludur.

3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Cu²⁺ iyonunun pDMHF ve NaOH/pDMHF üzerine adsorpsiyonunun zamanla değişimi Şekil 3.8 ve 3.15'te verilmiştir. pDMHF'in yapısında bulunan ve paylaşılmamış elektron içeren –O–H ve C=O gibi gruplar Cu²⁺ iyonları ile bağ oluşturarak Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunu sağlamaktadır. NaOH/pDMHF'in adsorpsiyon kapasitesi pDMHF'in adsorpsiyon kapasitesinden daha fazladır. pDMHF'in NaOH ile modifikasyonu, bazıları

polimerin yapısında da bulunan ve paylaşılmamış elektron içeren –OH, –O⁻Na, C=O, –C(O)–OH, –C(O)–O⁻Na, C–O–C ve –O–C(O)– gibi oksijen içeren grupların miktarlarının artmasını ya da oluşmasını sağlamaktadır. Bu nedenle NaOH modifikasyonu pDMHF'ın Cu²⁺ iyonu adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır.

Bir adsorpsiyon prosesinde kontrol mekanizması kütle transferi ya da kimyasal tepkime olabilmektedir. Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir. Dolayısıyla, adsorpsiyonun kontrol mekanizmasını belirlemek amacıyla adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci dereceden tepkime eşitliklerine uygulanmıştır. Birinci dereceden kinetik model eşitlik 3.2 ile verilir⁽⁷¹⁻⁷³⁾.

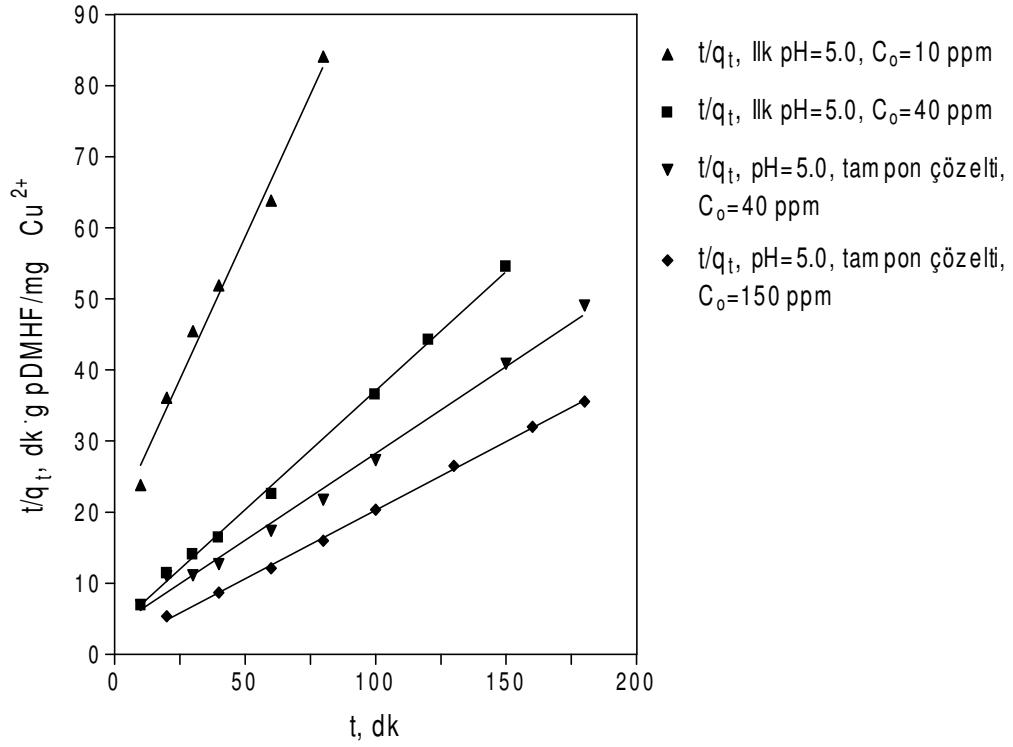
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad 3.2$$

q_e ve q_t , dengede ve t anında pDMHF üzerine adsorplanmış Cu²⁺ miktarı, mg Cu²⁺/g pDMHF, ve k_1 , birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti, dk⁻¹. Eşitlik 3.2'ye göre $\log(q_e - q_t)$ zamana karşı çizilmiş ve elde edilen eğrilerin lineer eşitliklerinden hız sabiti k_1 ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon verilerinin birinci dereceden bir kinetiğe kesinlikle uymadığını göstermiştir.

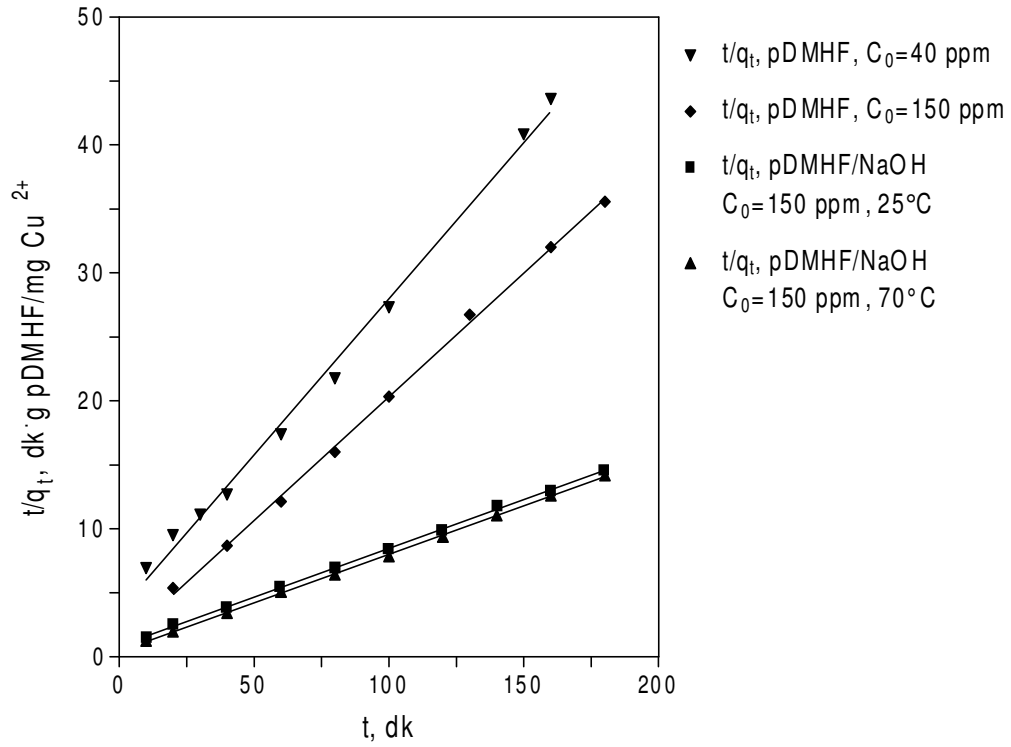
İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği eşitlik 3.3'te verildiği şekilde ifade edilebilir^(71,74-76).

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

k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir, $\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$. Zamana karşı oluşturulan t/q_t eğrilerinden hız parametreleri elde edilmiş ve ikinci dereceden kinetik modelin deneysel veriye uyduğu görülmüştür (Şekil 3.26 ve 3.27).



Şekil 3.26. pDMHF üzerine Cu^{2+} adsorpsiyonunun ikinci dereceden eşitliği



Şekil 3.27. NaOH/pDMHF üzerine Cu^{2+} 'nın adsorpsiyonu

Çizelge 3.2. Cu^{2+} adsorpsiyonunun İkinci dereceden kinetik parametreleri

Örnek	Çözelti	k_2 , $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{dk}^{-1}$	R^2
PDMHF	İlk pH=5.0, $C_0=10$ ppm	3.52×10^{-4}	0.9870
PDMHF	İlk pH=5.0, $C_0=40$ ppm	3.15×10^{-4}	0.9979
PDMHF	pH=5.0 tampon, $C_0=40$ ppm	1.68×10^{-4}	0.9954
PDMHF	pH=5.0 tampon, $C_0=150$ ppm	3.67×10^{-4}	0.9987
NaOH/pDMHF	NaOH sıcaklığı= 25°C	6.88×10^{-4}	0.9993
NaOH/pDMHF	NaOH sıcaklığı= 70°C	1.33×10^{-4}	0.9996

Elde edilen lineer eğrilerden hesaplanan, pDMHF ve NaOH/pDMHF üzerine Cu^{2+} iyonlarının ikinci dereceden adsorpsiyonunun kinetik parametreleri ise Çizelge 3.2'de verilmiştir. Elde edilen verilerin İkinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyması, adsorpsiyonda hız belirleme basamağının kütle transferi olması yerine, kimyasal adsorpsiyonun hız belirleme basamağı olabileceğini göstermektedir^(74,76). Bu durumda, metal katyonu ve adsorban arasındaki elektron paylaşımında değerlik yapılarına bağlı kuvvetlerin kullanılabileceği söylenebilir.

3.8. Adsorpsiyon Isısı

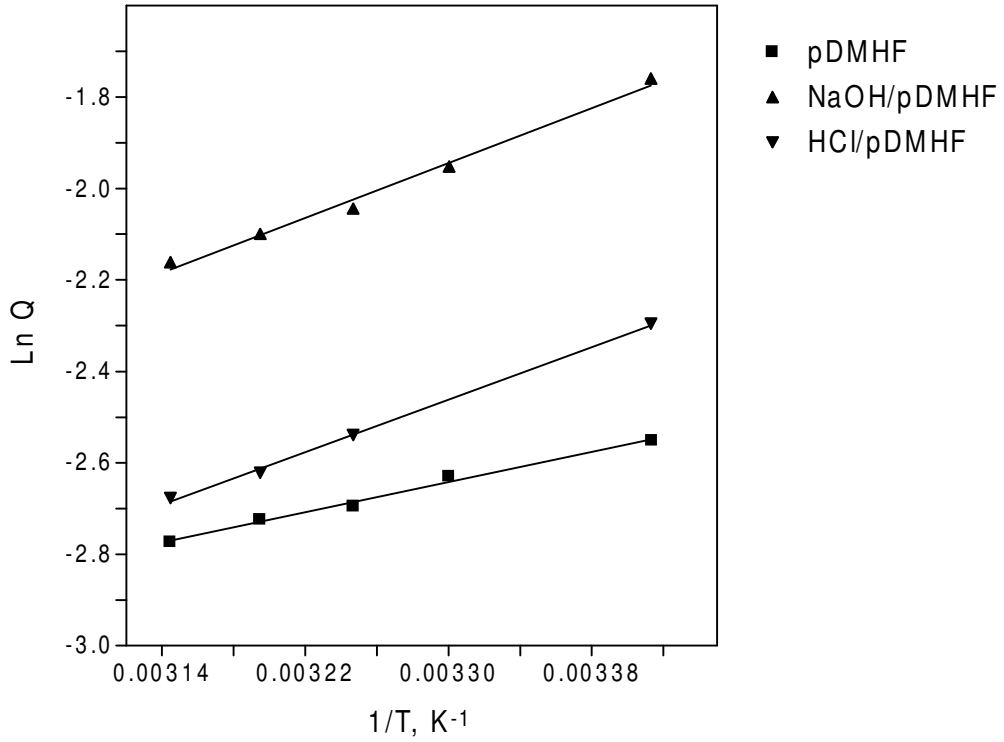
Adsorpsiyon ısılarını belirlemek amacıyla pDMHF ve 5 M NaOH ve 5 M HCl ile modifiye edilmiş reçinelerle farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlardan adsorpsiyonun sıcaklık değişiminden etkilendiği ve sıcaklık artışının adsorpsiyon miktarını düşürdüğü görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon sonuçları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3'te verilen sonuçlar adsorpsiyonun $\ln Q - 1/T$ grafiğini oluşturmada kullanılmış (Şekil 3.28) ve elde edilen lineer eğrilerin eğimlerinden de adsorpsiyon ısıları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ısıları Çizelge 3.4'te verilmiştir. Negatif adsorpsiyon ısıları Cu^{2+} adsorpsiyonunun ekzotermik bir işlem olduğunu göstermekte ve sıcaklık artışıyla gözlenen adsorpsiyon miktarındaki düşüşü açıklamaktadır.

Çizelge 3.3. Cu^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

	PDMHF	NaOH/ pDMHF	HCl/ pDMHF
Sıcaklık, °C	Q, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Q, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	Q, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
20	0.0779	0.1723	0.1007
30	0.0721	0.14208	-
35	0.0675	0.1296	0.0789
40	0.0656	0.1226	0.0727
45	0.0625	0.1152	0.0688

$C_0=150$ ppm, $t_{\text{adsorpsiyon}}=1$ saat



Şekil 3.28. Cu^{2+} adsorpsiyonunun $\text{Ln Q} - 1/T$ eğrileri

Çizelge 3.4. Adsorpsiyon ısıları

	Adsorpsiyon ısı, kJ·mol ⁻¹	R ²
pDMHF	-6.88	0.9910
NaOH/pDMHF	-12.54	0.9904
HCl/pDMHF	-12.00	0.9982

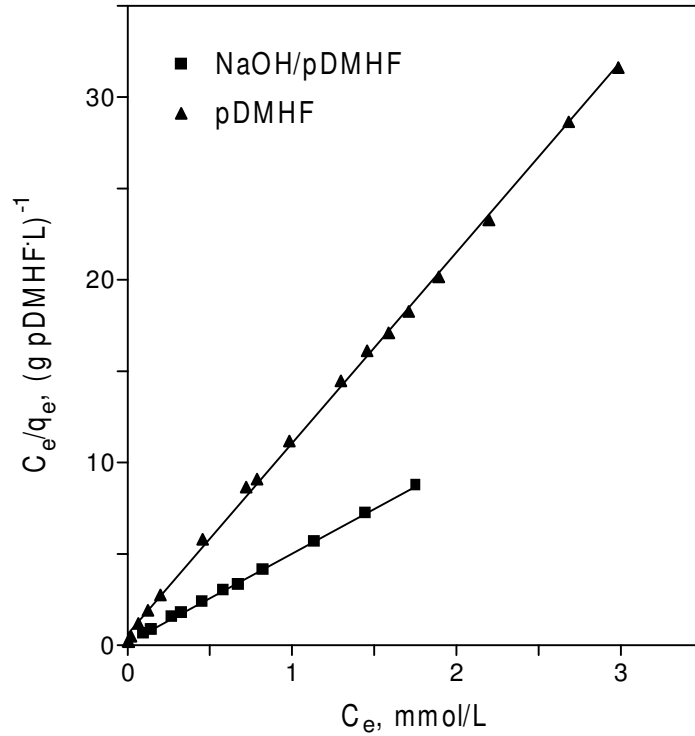
3.9. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi, Cu²⁺ iyonlarının pDMHF ve NaOH/pDMHF'in üzerine adsorplanmasından elde edilen verilere uygulanmıştır. Deneysel verilerin yüksek korelasyonlarla Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Bir adsorbanın adsorplama yeteneği K_b ve K_s olarak tanımlanan iki parametre ile tanımlanır. Bunlardan K_b, metal iyonu ile fonksiyonel grup arasında oluşan etkileşimin kuvvetiyle ilgili olup, denge bağlanma sabiti olarak tanımlanmaktadır. K_s ise, fonksiyonel grubun iyona yaklaşabilme ve bağlanabilme yeteneğini bir ölçüsü olan doygunluk sabitidir^(77,78). K_b ve K_s sabitleri eşitlik 3.4'te verilen lineer Langmuir eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_b K_s} + \frac{C_e}{K_s} \quad 3.4$$

C_e ve q_e sırasıyla, çözültide kalan Cu^{2+} iyonu miktarı ve dengede adsorban tarafından adsorplanan Cu^{2+} miktarıdır. Şekil 3.16'da verilen deneysel veriler C_e 'ye karşı C_e/q_e eğrilerinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Elde edilen lineer eğriler pDMHF ve NaOH/pDMHF'in adsorpsiyon özelliklerinin Langmuir izotermine uyduğunu göstermiştir (Şekil 3.29). K_b ve K_s değerleri ise elde edilen eğrilerin eğim ve kesişim noktalarından hesaplanmıştır. Değerler Çizelge 3.5'te verilmiştir. Sonuçlar pDMHF'in NaOH ile modifiye edilmesiyle hem denge bağlanma sabitinin hem de doygunluk sabitinin arttığını göstermiştir.



Şekil 3.29. Langmuir izotermine göre oluşturulan C_e/q_e - C_e grafiği

Çizelge 3.5. Adsorpsiyon parametreleri

Polimer	K_s , mmol/g	K_b , mmol/L	R^2
pDMHF	0.0958	17.31	0.9991
NaOH/pDMHF	0.2052	28.05	0.9998

3.10. pDMHF'in Desorpsiyon ve Seçicilik Özellikleri

Adsorplanmış Cu^{2+} iyonlarının desorpsiyonu, 150 ppm Cu^{2+} çözeltisinde 1 saat süreyle adsorpsiyonda kullanılan pDMHF örnekleri ile çalışılmıştır. Cu^{2+} iyonları adsorplanmış pDMHF örnekleri desorpsiyon için oda sıcaklığında, 24 saat süreyle çeşitli derişimlerdeki farklı çözeltilerde bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6'da verilmiştir. Desorpsiyon sonuçları bu koşullar altında adsorplanmış Cu^{2+} iyonlarının en çok 1/5'inin 0.1 M EDTA çözeltisi içinde alınabileceğini göstermiştir. Bu nedenle pDMHF'in desorpsiyon özelliklerinin daha detaylı çalışılması ve daha yüksek desorpsiyonun gerçekleşebileceği koşulların belirlenmesi gerekmektedir.

pDMHF'in Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına karşı seçicilik özeliğinin bulunup bulunmadığı da her iki iyon derişiminin 80 ppm olduğu pH=5.0 tamponlu çözeltilerde 1 saat süreyle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları ile denenmiştir. Elde edilen %67.8 Cu^{2+} ve %32.2 Cd^{2+} adsorpsiyonu sonuçlarıyla pDMHF'in Cu^{2+} iyonlarını adsorplamada Cd^{2+} iyonlarına göre yaklaşık iki kat daha fazla istemli olduğunu göstermiştir. pDMHF'in bu özeliği

de, desorpsiyon özellikleri gibi, üzerinde daha fazla araştırma yapıp geliştirilmesi gereken bir konudur.

Çizelge 3.6. Cu²⁺ adsorplamış pDMHF'in desorpsiyon verileri

Desorpsiyon çözeltisi	Derişim, M	% Desorpsiyon
HCl	5.0	10.55
HNO ₃	5.0	4.62
NaOH	5.0	3.88
EDTA	0.1	21.77
NaCl	0.1	7.89

4. SONUÇ

Bu çalışmada, poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan) diokzan içerisinde cis-trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furanın SnCl₄ ile polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan pDMHF'in adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için pDMHF, H₂SO₄, HNO₃, NH₃ ve NaOH ile modifiye edilmiştir. Örneklerin tamamı FT-IR, Taramalı Elektron Mikroskobu ve buna bağlı Elektron Dağılımı Sistemi (electron dispersion system, EDS) ile karakterize edilmiş ve şu sonuçlara varılmıştır,

- pDMHF örnekleri pürüzlü bir yüzeye sahiptir.
- pDMHF'dan çözünebilen düşük molekül kütleli ürünlerin uzaklaştırılması, reçinenin yapısında, yüzeyinde ve adsorpsiyon özelliklerinde bir değişikliğe neden olmamaktadır.
- Farklı yıkama koşullarına rağmen sentezden gelen kalayın tamamını reçinelerden uzaklaştırmak mümkün değildir.
- pDMHF'in FT-IR spektrumunda görülmeyen furan halkasına ait C–O–C bağları polimerleşmede halka açılımının gerçekleştiğini göstermektedir.
- pDMHF'in yapısında –OH ve C=O bağları oluşmaktadır. Çok güçlü görülen C=O bandları, olası C=C bandını bastırmakta ve C=C bağlarının ne ölçüde polimerleşmede kullanıldığını tahmin etmeyi güçleştirmektedir.
- Asitler ve NH₃ ile gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucunda pDMHF'in FT-IR spektrumunda çok belirgin değişiklikler gözlenmezken pDMHF sıcak derişik HNO₃ içerisinde çözülmüştür.

- NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF'ın FT-IR spektrumlarında polimer üzerindeki –OH miktarının arttığı, –COH gruplarının n trleştiği ve polimer üzerinde sodyum karboksilat yapısının olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen ve yapısal analizleri yapılan pDMHF ve modifiye/pDMHF örnekleri  zerine Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu da çalışılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir,

- Cu^{2+} iyonlarının pDMHF üzerine adsorpsiyonu ortam pH'sına bağlıdır. Cu^{2+} adsorpsiyon pH=5.0'de maksimum değerindedir.
- pDMHF'ın asidik yapısı nedeniyle adsorpsiyon esnasında çözelti pH'sı düşmekte ve maksimum adsorpsiyon miktarı etkilenmektedir.
- H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 ve NaOH ile gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucunda NaOH hariç, diğer maddelerin tamamı pDMHF'ın Cu^{2+} adsorpsiyonunu olumsuz etkilemektedir. Adsorpsiyondaki d şuş yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen modifikasyonlarda daha fazladır.
- NaOH pDMHF'ın adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık iki kat artırmaktadır.
- NaOH/pDMHF ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda asit gruplarının NaOH ile n trleştiğinden adsorpsiyon esnasında çözelti pH'sı değişmemektedir.
- Adsorplanan Cu^{2+} miktarı zamanla bir maksimum denge adsorpsiyonuna kadar artmaktadır.
- Adsorplanan Cu^{2+} miktarı, Cu^{2+} derişimine bağlı olarak bir maksimum denge adsorpsiyonuna kadar artmaktadır.
- Adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden bir adsorpsiyon kinetiğine uymaktadır.

- Adsorpsiyonlar için Freundlich ve Langmuir izotermi denemiş ve adsorpsiyonun yüksek doğrulukla Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur.
- En yüksek desorpsiyon 0.1 M EDTA içerisinde maksimum %20 olarak elde edilebilmiştir.
- pDMHF zerine Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu Cd^{2+} iyonlarına göre iki kat daha fazladır.

Elde edilen maksimum adsorpsiyon sonuçları literatürde verilen çeşitli polimerik adsorbanlarla gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan elde edilen sonuçlarla mukayese edebilecek seviyelerdedir. Örneğin poli(etilen imin) immobilize edilmiş poli(metil metakrilat) mikroküreleri ile elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 150 ppm Cu^{2+} derişiminde yaklaşık $14.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (79), PET fiberlerle elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 65 ppm Cu^{2+} derişiminde yaklaşık $4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (45), akrilik asit aşılanmış polipropilen fiberlerle elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 250 ppm Cu^{2+} derişiminde yaklaşık $35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ olarak (31) bildirilmiştir. Bu değerlere karşılık pDMHF ve NaOH/pDMHF için elde edilen adsorpsiyon ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 150 ppm Cu^{2+} derişiminde 6 ve 12 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 65 ppm Cu^{2+} derişiminde 4.6 ve 6.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 250 ppm Cu^{2+} derişiminde 6 ve 13 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ değerlerindedir. Elde edilen sonuçlar reçine üzerinde çalışmaya ve adsorpsiyon özeliklerini geliştirmeye değer değerlerdir.

KAYNAKLAR

1. C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow and H. D. Gesser, *Talanta*, 37, 491(1990).
2. Y. Konishi, S. Asai, Y. Midoh, M. Oku, *Separation Sci. and Technology*, 28, 1691(1993).
3. B. E. Reed and M. R. Matsumoto, *Separation Sci. and Technology*, 2179(1993).
4. L. Weiping, L. Yun and Z. Hanmin, *J. Appl. Polym. Sci.*,49, 1635(1993).
5. Z. Aksu, T. Kutsal, *J. Chem. and Technol. Biotechol.*, 52, 109(1991).
6. Z. Aksu, T. Kutsal, *Environ, Technol*, 13, 579(1992).
7. Z. Aksu, Y. Sağ, T. Kutsal, M. Nourbakhsh, *Doğa-Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, (1994).
8. D. W. Ruthven., "Principles of Adsorption", John Wiley and Sons, New York, (1984).
9. V. Vliet B. M. Weber and W. J. Weber, Jr., *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 53, 1585(1981).
10. L. Frank, Slejko, *Adsorption Technology, A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*, Marcel Dekker, Inc., NY,(1985).
11. Börekçi A., "Mezogözenekli katılarda boyar madde adsorpsiyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, 23-24, (1994).
12. Nourbakhsh M., "Serbest ve aljinat jeline tutuklanmış maya ile atıksulardaki ağır metal iyonlarının adsorpsiyonun incelenmesi",

Hacettepe Üniv., Fen Bil., Enst., Yüksek Lisans Tezi, 3-18, 31, Ankara(1991).

13. T. C. Voice and W. J. Weber, Jr., *Water Research*, 17, 1433(1983).
14. I., *Langmuir*, *Jour. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361(1918).
15. Weber W. J. Jr. and Van Vliet B. M., "Fundamental concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment", Chap. 1, Vol. 1, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI,(1980).
16. S. Brunauer, P. H, Emmett, and E. Teller, *Jour. Am. Chem. Soc.*, 60, 309(1938).
17. J. W. Gibbs, *Trans. Conn. Acad.*, 3, 108(1876).
18. J. W. Gibbs, *Trans. Conn. Acad.*, 3, 343(1878).
19. W. J. Weber, Jr., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, NY,(1972).
20. I. Neretnikes, *Chem. Eng. Sci.*, 31, 1029(1976).
21. J.C. Critten and W. J. Jr. Weber, *Jour. Envir. Engin. Div., Amer. Soc. Civil, Engrs.*, 104, EE3, 443(1978).
22. Sarıkaya Y., *Fizikokimya*, I.baskı, Gazi Büro Kitapevi, 640-647, Ankara, (1993).
23. Z. Ding and R. L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.*, 222, 254, (2000).
24. K. Lackovic, M. J. Angove, J. D. Wells and B. Johnson, *J.Colloid Interface Sci.*, 269, 37(2004).
25. S. B. Kanungo, S. S. Tripathy and Rajeev, *J.Colloid Interface Sci.*, 269, 1(2004).
26. T. A. Davis, B. Voleshy, A. Mucci, *Water Research*, 37, 4311(2003).

27. A. Kapoor, T. Viraraghavan., D. R. Cullimove, *Biosource Technol.*, 70, 95(1999).
28. A. Esposito, F. Pagnanelli, A. Lodi, C. Solisio, F. Veglio, *Hidrometallurgy*, 60, 129(2001).
29. H. L. Ehrlich, *Appl. Microbiol, Biotechnol*, 48, 687(1997).
30. G. Ç. Dönmez, Z. Aksu, A. Öztürk, T. Kutsal, *Process Biochem.* 34, 885(1999).
31. W. Lin and Y. L. Hsieh, *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.*, 35, 631(1997).
32. T. Hirotsu, S. Kotoh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1970(1987).
33. H. Egawa, T. Nanaka, M. Nakayama, *J. Macromolecular Sci. Chem.*, A.25, 10, 1407(1988).
34. S. Morooka, K. Kuskabe, T. Kago, *J. Chem. Eng. Jap.* 23, 18(1990).
35. T. Godjevargova, A. Simeonova, A. Dımov, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 283(2001).
36. T. Godjevargova, A. Simeonova A, A. Dımov, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 3036(2002).
37. P. Erol, S. Bektaş, Ö. Genç, S. Patır, A. Denizli, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 197(2001).
38. W. S. Ngah, A. Kamari, Y. J. Koay, *Int. J. Biol. Macromol.*, 34, 155(2004).
39. R. T. Peltonen, K. B. Ekman and J. H. Namsan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 235(1994).
40. F. Vernon and T. Shah, *Reactive Poly.*, 1, 301(1983).
41. V. S. Soldatov, *Stud. Environ. Sci.*, 23, 353(1984).

42. V. S. Soldatov, A. A. Shunkevich and G. I. Sergeev, *Reactive Polym.*, 7, 159(1988).
43. W. P. Lin, R. W. Fu, Y. Lu and H. M. Zeng, *Reactive Polym.*, 22, 1(1994).
44. Y. Lu, C. Wu, W. P. Lin, L. Y. Tang and H. M. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 1461(1994).
45. M. Yiğitoğlu, M. Ersöz, R. Coşkun, O. Şanlı, H. İ. Ünal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1935(1998).
46. M. Yiğitoğlu, M. Arslan, H. İ. Unal, O. Şanlı, *Hacettepe J. Biol. Chem.*, 31, 133(2002).
47. R. Coşkun, M. Yiğitoğlu, M. Saçak, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, 766(2000).
48. M. Karakışla, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1216(2003).
49. M. Armour, A. G. Davies, J. Upadhyay and A. Wassermann, *J. Polym. Sci.*, A1, 5, 1527(1967).
50. K. K. Konazowa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. H. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak, *Synth. Met.*, 1, 329(1980).
51. G. Tourillan, F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 173(1982).
52. M. Kobayashi, J. Chen, T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev.*, B, 30, 702(1984).
53. S. Glenis, D. S. Ginley, A. J. Frank, *J. Appl. Phys.*, 62(1), 190(1987).
54. A. Gardini, *Adv. Polym. Sci.*, 25, 47(1977).
55. E. T. Kang, K. G. Neoh, *Eur. Polym. J.*, 23, 719(1987).
56. S. Glenis, M. Benz, E. Leboft, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12519(1993).

57. X. Wan., F. Yan, S. Jin, X. Liu and G. Xue, Chem. Mater., 11, 2400(1999).
58. S. Spange, S. Höhne S, V. Franche, H. Günther, Macromol. Chem. Phys., 200, 1054(1999).
59. R. Martinez, R. Alvarez and A. Gandini, Acta Polymerica, 9, 40, 613(1989).
60. G. J. Schmitt, C. Schuerch, J. Poly. Sci., 49, 287(1961).
61. B. Kamo, N. Suzuki, K. Ogawa, F. Furusowa, S. Nippon, Kagaku Kaishi, 3, 610(1973).
62. Y. Ogawa, M. Sawamoto, T. Higashimura, Polym. J., 16, 415(1984).
63. F. Sanda and M. Matsumoto, Macromolecules, 28, 6911(1995).
64. P. Dreyfuss, Am. Chem. Soc. Symp. Series, 212, 115(1983).
65. P. Dreyfuss and M. P. Dreyfuss, Adv. Poly. Sci., 4, 528(1967).
66. G. Pruckmayr and T. K. Wu, Macromolecules, 11, 265(1978).
67. British Patent, 1,006,316, Goodyear Tyre and Rubber Company,1965.
68. F. Cataldo, Eur. Polym. J., 32, 1297(1996).
69. R. M. Silverstein, G. C. Bassler ve T. C. Morrill, Spectrometric identification of Organic compounds, John Wiley & Sons, Inc., NY,(1991).
70. H. Çiftçi, “ 2,5-Dihidro-2,5-DimetoksiFuranın Katyonik Polimerleşmesi”, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, 2003.
71. W.S.Wan Ngah, A. Kamari, Y. J. Koay, Int. J. Biol. Macromol.,34. 155 (2004).
72. M. S. Chiou, H. Y. Li, Chemosphere, 50, 1095 (2003).
73. M. S. Chiou, H. Y. Li, J Hazard Mater , B93, 233 (2002).

74. Y. Sağ, Y. Aytay, *Biochem Eng J*, 12, 143 (2002)
75. F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, *J Hazard Mater* , B73, 63 (2000).
76. F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, *J Hazard Mater* , B81, 167 (2001).
77. W. Liu, Y. L. Hsieh, *J. Polym. Sci.*, 35. 6311(1997).
78. C. Chanda, K. F. O'Driscoll, G. L. Renpel, *React. Polym.*, 4, 213(1986).
79. P. E. Duru, S. Bektaş, Ö. Genç, S. Patır, A. Denizli, *J Appl Polym Sci*, 81, 197 (2001).