

T.C.  
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(2,5-DİMETOKSİ-2,5-DİHİDROFURAN)'IN  
MODİFİKASYONU VE METİLEN MAVİSİ  
ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yağmur KIRAĞ

MAYIS 2015

**Kimya Anabilim Dalında** Yağmur KIRAĞ tarafından hazırlanan POLİ(2,5-DİMETOKSİ-2,5-DİHİDROFURAN)'IN MODİFİKASYONU VE METİLEN MAVİSİ ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM  
Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM  
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet M. ÖNAL

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Prof. Dr. Hasan Nur TESTERECİ

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

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

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

Prof.Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### POLİ(2,5-DİMETOKSİ-2,5-DİHİDROFURAN)'IN MODİFİKASYONU VE METİLEN MAVİSİ ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KIRAĞ, Yağmur

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Mayıs 2015, 80 Sayfa

Bu çalışmada bir tekstil boyası olan metilen mavisinin, MM, poli(2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran), pDMHF, ve modifiye pDMHF'ler kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması araştırılmış ve adsorpsiyonların kinetik parametreleri ile adsorpsiyon izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir.

pDMHF, cis,trans-2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran'ın, DMHF, dioksan içerisinde SnCl<sub>4</sub> ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. pDMHF NaOH ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Polimerlerin yapısal analizleri FT-IR spektroskopisi ile yüzey özellikleri ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir.

pDMHF ve modifiye pDMHF'ler üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna pH, metilen mavisi derişimi, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın etkilerini belirlemek üzere Kesikli (Batch) yöntem ile adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonların 2. dereceden tepkime kinetiğine ve Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyduklarını göstermiştir. Adsorpsiyonlarda hız belirleme basamağının sıvı film difüzyon basamağı olduğu ve adsorpsiyonların istemli ve fiziksel bağlanma ile gerçekleştiği bulunmuştur.

pDMHF ve NaOH/pDMHF üzerine maksimum metilen mavisi adsorpsiyonu pH 10.0'da gerçekleşirken AT/pDMHF için bu değer 12.0

olarak belirlenmiştir. Maksimum denge adsorpsiyon kapasitesi pDMHF ve NaOH/pDMHF için sırasıyla 285.0 ve 631.0 mg MM·(g polimer)<sup>-1</sup>, AT/pDMHF için ise 462.0 mg MM·(g AT/pDMHF)<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Desorpsiyon çalışmaları metilen mavisini adsorplamış polimerler ile gerçekleştirilmiştir. pDMHF'nin etanol, aseton ve HCl çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen desorpsiyonlarından tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir. NaOH/pDMHF'nin 0.1 M HCl:Aseton ve 0.1 M HCl:Etanol çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen desorpsiyonlarında ise polimerin nötralizasyonu sonucunda metilen mavisini adsorplama kapasitesinin her adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonrasında azaldığı görülmüştür. AT/pDMHF'nin 0.1 M HCl:Aseton ve 0.1 M HCl:Etanol çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen desorpsiyonlarında ise AT/pDMHF'nin metilen mavisini adsorplama kapasitesinde herhangi bir değişiklik olmadan en az 7 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işleminde kullanılabileceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, cis,trans-2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran,  
Metilen mavisini, Poli(2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran)

## ABSTRACT

### MODIFICATION OF POLY(2,5-DIMETHOXY-2,5-DIHYDROFURAN) AND CHARACTERIZATION OF METHYLENE BLUE ADSORPTION

KIRAĞ, Yağmur

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M.Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

May 2015, 80 pages

In this study, removal of methylene blue, MB, which is a textile dye by the adsorption onto poly(2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran), pDMHF, and modified pDMHF's from its aqueous solutions and compliance of adsorptions to kinetic parameters and isotherm models were studied.

pDMHF was obtained from the polymerization of cis,trans-2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran, DMHF, with  $\text{SnCl}_4$  in dioxane. pDMHF was modified with NaOH and 2-aminothiazole. Structural analyses of the polymers were carried out with FT-IR spectroscopy and the surface properties were determined with Scanning Electron Microscopy (SEM).

Batch process adsorptions were carried out to clarify the effect of pH, methylene blue concentration, adsorption time and temperature on the adsorption of methylene blue onto pDMHF and modified pDMHF's. Obtained results showed that the adsorptions follow a second-order reaction kinetics and fitted well to Langmuir and Dubinin-Radushkevich isotherms. Adsorptions were found to be physical and spontaneous and the liquid film diffusion step as the rate determining step.

Maximum methylene blue adsorption on pDMHF and NaOH/pDMHF took place at pH 10.0 while this value was found to be 12.0 for AT/pDMHF. Maximum equilibrium methylene blue adsorption capacities of pDMHF and NaOH/pDMHF were found to be 285.0 and 631  $\text{mg MB} \cdot (\text{g polymer})^{-1}$  respectively, and 462.0  $\text{mg MB} \cdot (\text{g AT/pDMHF})^{-1}$  for AT/pDMHF.

Desorption studies were carried out with methylene blue adsorbed polymers. Reproducible results could not be obtained from the desorption studies of pDMHF in ethanol, acetone and HCl solutions. Desorption studies of NaOH/pDMHF in 0.1 M HCl:Acetone and 0.1 M HCl:Ethanol showed a decrease in the methylene blue adsorption capacity of the polymer after each adsorption-desorption process due to the neutralization of NaOH/pDMHF. Desorption studies of AT/pDMHF in 0.1 M HCl:Acetone and 0.1 M HCl:Ethanol showed that AT/pDMHF can be used in the adsorption-desorption process of methylene blue at least 7 times without any change in its adsorption capacity.

**Key Words:** Adsorption, cis,trans-2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran,  
Methylene blue, Poly(2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran)

## TEŞEKKÜR

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

Her zaman bana destek olan, ilgilerini esirgemeyen, çalıőmalarım esnasında ve bilimsel konularda daima yardımlarını gördüğüm hocam Dr. Nuran ERDURAN'a,

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

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	x
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Tekstil Boyaları ve Etkileri .....	3
1.1.1. Metilen Mavisini Kullanım Alanları, Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri .....	4
1.2. Adsorpsiyon .....	5
1.2.1. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu .....	7
1.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	7
1.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....	8
1.2.1.3. İyonik Adsorpsiyon .....	8
1.2.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması .....	8
1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	9
1.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	10
1.4.1. Langmuir İzoterm Modeli .....	10
1.4.2. Freundlich İzoterm Modeli .....	11
1.4.3. BET ( Brunauer-Emmett-Teller) İzoterm Modeli .....	12
1.4.4. Temkin İzoterm Modeli .....	13
1.4.5. Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli .....	14
1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	15
1.6. Adsorpsiyon Hızları .....	15
1.7. Adsorbanlar .....	16
1.7.1. Polimerik Adsorbanlar .....	17
1.8. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu .....	19
1.9. Çalışmanın Amacı .....	21



<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	23
2.1. Kimyasallar	23
2.2. Poli(2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran)'ın Sentezi	23
2.3. pDMHF'nin Modifikasyonu	25
2.3.1. NaOH Modifikasyonu	25
2.3.2. Aminotiazol Modifikasyonu	25
2.4. Yüzey ve Yapı Analizleri	26
2.5. Metilen Mavisi Stok Çözeltisinin Hazırlanması	27
2.6. Adsorpsiyon	27
2.7. Desorpsiyon Çalışmaları	29
<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA</b>	31
3.1. pDMHF'nin Sentezi	31
3.2. pDMHF'nin Modifikasyonu	32
3.2.1. NaOH Modifikasyonu	32
3.2.2. 2-Aminotiazol Modifikasyonu	32
3.3. pDMHF'nin Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi	33
3.4. pDMHF'nin Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi	35
3.5. pDMHF'nin Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasitesi	36
3.6. Modifiye/pDMHF'lerin MM Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi	37
3.7. Modifiye/pDMHF'lerin MM Adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi	38
3.8. Modifiye/pDMHF'lerin Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasiteleri	40
3.9. pDMHF ve Modifiye pDMHF'lerin Karakterizasyonu	42
3.10. Adsorpsiyon Kinetiği	50
3.11. Adsorpsiyon Isıları	54
3.12. Adsorpsiyon İzotermleri	56
3.13. Desorpsiyon Çalışmaları	61
<b>4. SONUÇLAR</b>	69
<b>KAYNAKLAR</b>	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Metilen Mavisinin Molekül Yapısı .....	5
1.2. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik gösterimi .....	6
1.3. Çok tabakalı adsorpsiyon .....	12
1.4. Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşınım basamakları	16
1.5. Polifuran yapısı .....	20
3.1. Metilen mavisinin UV-Vis spektrumu .....	34
3.2. Çözelti pH'sının pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi	35
3.3. pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun zamanla değişimi ....	36
3.4. pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun derişimle değişimi ...	37
3.5. Çözelti pH'sının AT/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi .....	38
3.6. NaOH/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun zamanla değişimi .....	39
3.7. AT/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun zamanla değişimi	40
3.8. NaOH/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun derişim ile değişimi .....	41
3.9. AT/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun derişim ile değişimi .....	42
3.10. DMHF'nin FT-IR Spektrumu .....	43
3.11. pDMHF'nin FT-IR Spektrumu .....	44
3.12. pDMHF'nin SEM fotoğrafları .....	45
3.13. Metilen mavisi adsorplamış pDMHF'nin SEM Fotoğrafları .....	45
3.14. NaOH/pDMHF'nin FT-IR Spektrumu .....	46
3.15. NaOH/pDMHF'nin SEM fotoğrafları .....	47
3.16. Metilen mavisi adsorplamış NaOH/pDMHF'nin SEM fotoğrafları ...	47
3.17. AT/pDMHF'nin FT-IR Spektrumu .....	48
3.18. AT/pDMHF'nin SEM fotoğrafları .....	49
3.19. Metilen mavisi adsorplamış AT/pDMHF'nin SEM fotoğrafları .....	49
3.20. Metilen mavisi adsorpsiyonlarının t/q <sub>t</sub> -t eğrileri .....	52

3.21. Adsorpsiyonların $\ln q_e - 1/T$ eğrileri .....	55
3.22. Metilen mavisi adsorpsiyonu için ayırma faktörünün değişimi .....	58

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Tampon Çözeltiler .....	28
3.1. Birinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri .....	51
3.2. İkinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri .....	52
3.3. Partikül içi difüzyon parametreleri .....	53
3.4. Sıvı film difüzyon parametreleri .....	54
3.5. Adsorpsiyon Isıları .....	55
3.6. Freundlich ve Langmuir parametreleri .....	57
3.7. $R_L$ değerlerine göre izoterm türleri .....	58
3.8. Temkin parametreleri .....	59
3.9. Dubinin-Radushkevich parametreleri .....	61
3.10. MM-NaOH/pDMHF'nin HCl içerisindeki desorpsiyon sonuçları ....	63
3.11. MM-NaOH/pDMHF'nin farklı desorpsiyon ortamlarındaki özellikleri	63
3.12. MM-NaOH/pDMHF'nin desorpsiyon sonuçları (HCl:Aseton) .....	65
3.13. MM-NaOH/pDMHF'nin desorpsiyon sonuçları (HCl:Etanol) .....	66
3.14. MM-AT/pDMHF'nin desorpsiyon sonuçları (HCl:Aseton) .....	67
3.15. MM-AT/pDMHF'nin desorpsiyon sonuçları (HCl:Etanol) .....	68
4.1. Çeşitli adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri .....	71

## 1. GİRİŞ

Modern dünyanın en önemli ve en acil çözülmesi gereken sorunlarından biri çevre kirliliğidir. Çevre kirliliğinin en önemli nedenlerinin başında endüstrilerin neden olduğu atıklar gelmektedir. Artan dünya nüfusu, hızla gelişen teknoloji ve endüstrileşme çevre kirliliğine çözüm bulunmasını zorlaştırmaktadır. Günümüzde çevre kirliliği doğanın dengesini bozarken insan yaşamını da tehdit eder boyutlara ulaşmıştır.

Su kirliliği çözüm bulunması gereken en önemli çevresel sorunlardan biridir. Su, hava ve topraktaki kirliliğe biyolojik ve kimyasal etkenler neden olmaktadır. Konut, tarım ve hayvancılık sektörü, endüstri kuruluşları ve enerji santralleri tarafından atılan sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal madde içeren sular atık su olarak tanımlanır. Atık sular akarsu, göl, yeraltı suları ve denizlerde oluşan kirliliğinin en önemli etkenlerinden biridir. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan maddeler; proteinler, karbonhidratlar, yağlar, gresler, sürfaktanlar, fenoller, pestisidler ve klorlu bileşikler gibi organik maddeler, siyanür, poliklorobifenil, polibromobifenil, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, asbest, rafinerizasyon ve distilasyon işlemleri sırasında oluşan maddeler ve parçalanmaya dirençli deterjanlar olarak özetlenebilir [1].

Tekstil endüstrisi, büyük miktarlarda su kullanımı nedeniyle çevreye fazla miktarda kirli su veren endüstrilerden biridir. Dokuma ve boyama işlemlerinde oluşan atık sular çeşitli asidik, bazik ve toksik bileşiklerle farklı yapılardaki boya içerir. Az miktardaki boyanın bile suyun renklenmesine neden olacağından atık sulardaki boyalar en önemli sorunların başında gelmektedir. Tekstil endüstrisinin yanı sıra kağıt, boya, ilaç, yiyecek, içecek, kozmetik, plastik ve deri endüstrisi gibi endüstriler ile fotoğrafçılık, baskı ve yazım işleri gibi uygulamalar da renkli atık suların oluşmasına neden olmaktadır [1].

Boya atık sulardaki en tehlikeli kirletici gruptan olup toksik ve çevrede birikme özellikleriyle son derece önemli çevresel sorunlara neden olurlar. Birçok boya insanlar, mikroorganizmalar ve suda yaşayan canlılar için

karsinojenik, mutajenik, teratojenik ve toksik etkiye sahiptir. Dünya genelinde yılda 700,000 tonun üstünde üretilen 100,000'den fazla ticari boyanın olduğu tahmin edilmektedir. Bu değerler boya kirliliğinin ulaştığı boyutları ve atık sulardan uzaklaştırılmalarının önemini göstermektedir [2-4].

Boyalar büyük miktarlardaki atık suların çok küçük bir kısmını oluşturmalarına rağmen atık sulardan uzaklaştırılmaları şu nedenlerden dolayı önemlidir [5-10];

- Boyalar yüksek tinktoryal (renklendirme) değerleriyle çok az miktarlarda bile (bazı boyalar için 1 ppm'den daha az) suları renklendire bildiklerinden ırmak ve diğer su kaynaklarının berrak görünümünü bozarlar.
- Birçok boya kompleks aromatik yapıda olup oksidan (ozon, çamaşır suyu vb.) ve ışık etkisi ile solmayacak, yüksek yıkama sıcaklıklarında ve deterjanlarda kullanılan enzimlerle bozunmayacak şekilde dizayn edilmiştir. Bu nedenle boyaların biyodegradasyonu son derece yavaş gerçekleşir ve tamamen parçalanmaları son derece zordur. Ayrıca boyaların bozunma ürünleri toksik ve karsinojenik etkiye sahiptir. En yüksek toksisite ise bazik ve diazo boyarında görülmektedir.
- Suyun ışık geçirgenliğini azaltarak sudaki canlılarının fotosentez aktivitelerini etkilerler.
- Şehir atık sularının dezenfekte edilmesinde kullanılan UV uygulamasını olumsuz yönde etkilerler.

Atık suların renginin giderilmesinde uygulanan yöntemler dört ana gruba ayrılabilir [6]. Bunlar;

1. Fiziksel ya da fizikokimyasal yöntemler: Çökeltme, koagülasyon/flokülasyon, iyon değişimi, membran ayırması ve adsorpsiyon.
2. Kimyasal yöntemler: Ozonoliz, kimyasal yükseltgenme/indirgenme.
3. Biyolojik yöntemler: Aerobik ve anaerobik bozundurma.
4. Elektrokimyasal yöntemler: Elektrodializ/iyon oksidasyonu.

Adsorpsiyon iyi bilinen bir denge ayırma işlemi olup su kirliliğini gidermede uygulanan etkin bir yöntemdir. Kolay uygulanabilir olması, düşük maliyeti, sudaki toksik kirleticilerin yonteme etki etmemesi ve zararlı

maddeler oluşturmaması gibi özellikleriyle diğer yöntemlere göre daha üstün olan bir yöntemdir [11].

### 1.1. Tekstil Boyaları ve Etkileri

Tekstil boyama 4000 yılı aşkın bir süre bilinen ve uygulanmakta olan bir endüstridir. Eski uygarlıklarda boyalar doğal kaynaklardan elde edilmekte ve sadece asil kişiler renkli kıyafetler giyebilmekteydi. Doğal boyalar kil, mineral ve metal tuzları gibi inorganik orijinli ya da bitki ve hayvanlardan elde edilen boyalar gibi organik orijinli olabilmektedir [1,12].

1856 yılında William Henry Perkin tesadüfen ticari önem taşıyan dünyanın ilk sentetik boyasını bulmuştur. 19. yüzyılın sonunda ise 10,000 yeni sentetik boya geliştirilmiş ve üretilmiştir. Günümüzde Hindistan, Rusya, doğu Avrupa, Çin, Güney Kore ve Tayvan'ın yıllık boya tüketimi 600,000 ton civarındadır. Ayrıca 1995'ten itibaren yıllık 200,000 ton'dan fazla boya üretimiyle Çin en fazla boya üreten ülke konumundadır [13].

Doğal ve sentetik olmak üzere boya çeşitleri çok geniş bir yelpazeye dağılmaktadır. Günümüzde sentetik boyaların tekstil endüstrisinde, doğal boyaların ise gıda endüstrisinde kullanılması tercih edilmektedir. Genel olarak boyalar uygulanan sübstrata karşı tutunma ilgisi gösteren renkli maddeler olarak tanımlanabilir. Renkleri, ışığı görünür spektrumun belirli dalga boylarında absorplamalarından kaynaklanır. Işığı absorplamalarına neden olan yapılarındaki basit konjuge ya da çift bağlar içeren, bir delokalize elektron sistemi olan kromofor gruplarıdır. Kromoforlar genellikle N, O ve S gibi heteroatomlar içerirler. Yaygın kromoforlar -N=N- (azo), C=O (karbonil), -C=C-, C=NH, -CH=N-, NO ya da N-OH (nitroso), -NO<sub>2</sub> ya da -NO-OH (nitro) ve C=S (sülfür) gibi gruplar içerir. Elektron alıcılara yardımcı olmak üzere molekülün diğer ucunda elektron verici olan okzokrom (auxochrome) grupları yer alır. Bu grupların temel fonksiyonu boya molekülünün rengini artırmak ve güçlendirmektir. Okzokrom kelimesinin esas anlamı renk artırıcı demektir. Okzokromlara örnek olarak, -NH<sub>3</sub>, -COOH, HSO<sub>3</sub> ve -OH grupları verilebilir. Boyalar asit, bazik, direkt, dispers, metalik, mordant, pigment, reaktif, solvent,

sülfür ve vat boyaları olmak üzere farklı sınıflara gruplandırılabilirler. Kullanılacak boya tekstil sübstrata uyumuna göre belirlenir. Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Boya iyonu anyonunun  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  ve  $\text{NH}_4^+$  katyonlarıyla oluşturduğu tuzlar asit boyalar ve boya iyonu katyonunun  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $-\text{COOC}-\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}_4^-$  ve  $\text{SO}_2^-$  gibi anyonlarla oluşturduğu tuzlar ise bazik boyalar olarak adlandırılmaktadır. Asit, direkt ve reaktif boyalar suda çözünebilen anyonik boyalardır. Katyonik ve dispers boyalar bazik boyalar, pigment ve solvent boyalar iyonik olmayan (non-iyonik) boyalar, reaktif boyalar ise yapılarında  $-\text{N}=\text{N}-$  (azo),  $-\text{C}=\text{O}$  (karbonil),  $-\text{NO}_2$  (nitro) gibi kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar bulunan boyalardır. Bazik boyalar poliakrilik, asit boyalar poliamid ve dispers boyalar poliester liflerin boyanmasında kullanılır. Benzer liflerin boyanmasında katyonik boyalar da kullanılmaktadır [1,14,15].

Günümüzde boya endüstrisi modern kimyanın önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Boyalar, tekstil, inşaat, otomotiv, plastik endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi çeşitli boyaların kullanıldığı önemli sektörlerden biridir. Tekstil endüstrisinde 19. yüzyıla kadar doğal boyalar kullanılmıştır. Daha sonraları bu boyaların yerlerini özellikle organik bileşiklerden oluşan sentetik tekstil boyaları almıştır.

### **1.1.1. Metilen Mavisi Kullanım Alanları, Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri**

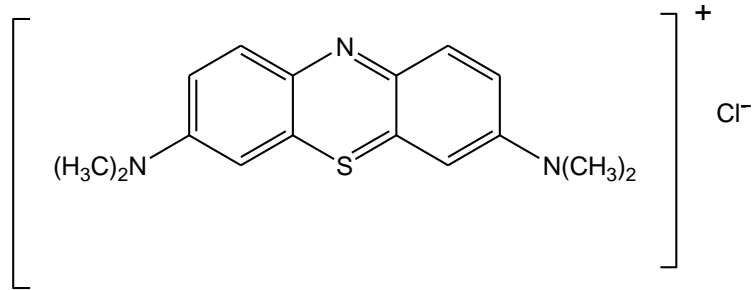
Bazik boyalar sentetik boyalar olarak bilinir. Bazik boyalar 1856'da İngiliz kimyager William Henry Perkin'in suni kinin sentezlemeye çalışırken tesadüfen bulmuş olduğu Mauvein (eflatun) boyasının da bu gruba ait olması nedeniyle tarihsel bir önem taşır [16].

Bazik boyalar katyonik boyalar olup katyonik özellikleri yapılarında bulunan pozitif yüklü azot ya da sülfür atomlarından kaynaklanır. Negatif yüklü bazik tekstil materyallerine karşı olan ilgilerinden dolayı bazik boyalar olarak isimlendirilirler [17]. Bazik boyaların birçoğu parlak güzel kristallerden oluşur. Tinktoryal değerleri çok yüksek olup 1 ppm'den daha az miktarlarda



bile gözlenebilen renklenmelere neden olurlar. Ayrıca, bazik boyalar toksik renklendiriciler olarak sınıflandırılırlar [18,19].

Bazik boyaların en önemlisi 1878'de Alman kimyacı Heinrich Caro tarafından bulunan metilen mavidir. Kristal yapıda koyu yeşil bir toz olan metilen mavisi kokusuz,  $C_{16}H_{18}N_3S$  moleküler formüle sahip heterosiklik aromatik bir kimyasal bileşiktir. Molar kütlesi  $319.85 \text{ g mol}^{-1}$ 'dür. Erime sıcaklığı  $100-110^\circ\text{C}$ 'dur. Suda elektrolitlere benzer şekilde metilen mavisi katyonuna ve klorür iyonuna ayrışarak çözünür. Metilen mavisinin kimya, biyoloji ve tıp gibi farklı alanlarda birçok kullanım alanları bulunmaktadır. Güçlü bir zehir olmamasına rağmen bazı zararlı etkileri bulunmaktadır. Uzun süre metilen mavisine maruz kalındığında kalp çarpıntısı, kusma, şok, Heinz cisimciği hemolitik anemisine (Hemoglobinin oksidatif zedelenmesi sonucu oluşan hemoglobin tortusu), siyanoza (deri ve mukozaların morarması), sarılığa, kodriplejiye (kol ve bacakların toptan felci) ve doku nekrosisine (doku ölümleri) neden olabilmektedir [6,7,9,20,21]. Metilen mavisinin molekül yapısı Şekil 1.1'de verilmiştir [22].



**Şekil 1.1.** Metilen Mavisinin Molekül Yapısı

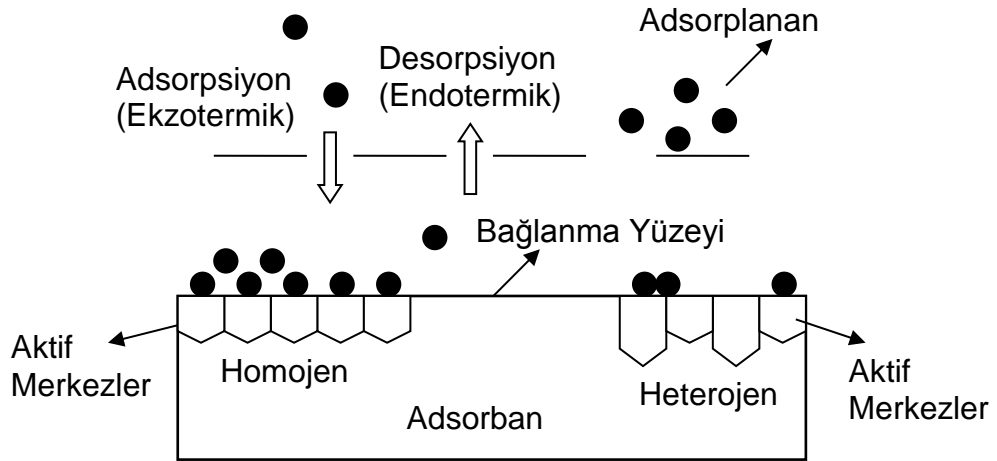
## 1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, birçok fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemde uygulanabilen, aktif karbon ve çeşitli sentetik reçinelerin kullanıldığı, endüstride ve su ve atık suların temizlenmesinde yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. İlk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Fontana tarafından

keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırma Saussure tarafından yapılmıştır. Adsorpsiyon terimi ise ilk defa 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür [23].

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katının yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, adsorplayan katıya adsorban ya da adsorbent ve adsorban yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan ya da adsorbat adı verilir. Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbent yüzeyinin özelliklerine bağlıdır. Bir maddenin çözültiden adsorpsiyonu sıcaklığa, adsorplanacak maddenin özelliklerine ve çözültideki derişimine bağlıdır. Adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olarak da tarif edilebilir. Adsorpsiyon, yüzey derişiminin artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon, Şekil 1.2'de gösterildiği gibi maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı gerçekleşir [24].



**Şekil 1.2.** Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik gösterimi

## 1.2.1. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu

Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tür adsorpsiyon tanımlanabilir.

### 1.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucunda çok tabakalı ve tersinir olarak oluşan adsorpsiyon türüdür. Bu tip adsorpsiyonlar genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenir ve düşük enerjili adsorpsiyon olarak karakterize edilir (yaklaşık  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Fiziksel adsorpsiyon işleminde açığa çıkan ısı miktarı bir gaz yoğunlaşmasında açığa çıkan ısı miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu katı-gaz sistemlerde gaz basıncını, katı-sıvı sistemlerde ise çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür. Fiziksel adsorpsiyon hızlı ve tersinir bir işlem olup adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler dikkate alınarak elektrostatik ve yüzey gerilimindeki değişiklikten kaynaklanan adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır [25].

Elektrostatik kuvvetlerden dolayı oluşan adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın yapısını belirler. Buna göre birçok katı su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Yüzey gerilimindeki değişiklikten kaynaklanan adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

### 1.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Bu durumda adsorpsiyon tek tabakalı olup tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonlarda çözünen adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturduğundan kimyasal adsorpsiyonlar yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyonların adsorpsiyon ısıları 20-100 kJ·mol<sup>-1</sup> değerleriyle tepkime ısısına eşdeğer olup hızları sıcaklık artışıyla artar [26].

### 1.2.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunduğu adsorpsiyon türüdür. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutunur. Sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyonlarda yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon ile düşük sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyonların özellikleri farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu olup bütün hallerde gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon ise karşılıklı kimyasal etkileşimlerle meydana gelir [27,28].

### 1.2.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

- Adsorplayan ve 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.

- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.
- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azalırken kimyasal adsorpsiyon artar.
- Kimyasal adsorpsiyon sadece tek moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilirken fiziksel adsorpsiyon hem tek moleküllü hem de çok moleküllü tabakalar olarak gerçekleşebilmektedir [26,29].

### **1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle adsorbanın özgül yüzey alanıyla orantılıdır. Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı olarak tanımlanır. Adsorbanın tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması genel olarak adsorplanan madde miktarını artırır. Adsorplama işlemi sıcaklığa bağlı olarak endotermik ya da ekzotermik olarak değişir. Genellikle sıcaklık arttıkça tepkime hızının arttığı bilinmektedir. Bir adsorpsiyonda da adsorplanan madde miktarı ve adsorplanma hızı sıcaklıktan etkilenmektedir.

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde ve gözeneklerinde gerçekleşen bir olay olduğu için maksimum adsorplama miktarı yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı toplam yüzey alanının adsorplamada kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle adsorplanan miktar katı adsorbanın birim yüzey alanı ve gözenek miktarıyla artış gösterir. Bir adsorban parçacığının büyüklüğü de adsorplama hızını etkiler. Adsorplama işleminde kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından adsorplama miktarı da artar. Adsorplama çalışmalarında kullanılan toz adsorbanın adsorplama hızı büyük parçalar halindeki adsorbanın adsorplama hızından daha büyüktür.

Adsorplama hızı, çözelti içinde hareket eden moleküllerin hızı ile adsorbanın gözeneklerine ulaşabilen moleküllerin hızına bağlıdır. Yüksek hızda ve devamlı olarak karıştırılan çözeltinin içerisindeki moleküllerin

adsorbanın yüzeyine temas etme oranı daha fazla ve gözeneklerine girme olasılığı daha yüksektir.

Adsorban içinde bulunan safsızlıklar adsorpsiyonu etkiler. Bunlar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özelliklerinin yanı sıra, adsorplananın elektriksel yükü, polaritesi, iyon ya da molekül çapı ile adsorplanan maddenin çözüldüğü çözücünün özellikleri ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkileyen faktörlerdir [26,30].

#### **1.4. Adsorpsiyon İzotermi**

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon dengeye ulaştığında sıvı faz ve katı faz arasındaki dağılımın nasıl oluştuğunu gösterir. Oluşan adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak açıklamak için adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmaktadır.

##### **1.4.1. Langmuir İzoterm Modeli**

Langmuir izoterm 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. Langmuir izoterm eşitlikleri Eşitlik 1.1-1.3'de verildiği şekilde gösterilebilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{bq} \right) + \left( \frac{C_e}{q_m} \right) \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{q_m} \right) + \left( \frac{1}{bC_e q_m} \right) \quad (1.2)$$

$$q_e = q_m - \left( \frac{q_m}{bC_e} \right) \quad (1.3)$$

$q_e$ : Dengede adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$C_e$ : Denge derişimi ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$q_m$  ve  $b$ : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Langmuir sabitleri

Verilen lineer eşitliklerin üçü de birbirine eşdeğer olup elde edilen verilerin aralığına ve dağılımına göre en iyi sonucu veren eşitliğin kullanımı tercih edilir [31].

#### 1.4.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojen olup farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmuştur. Deneysel sonuçlara dayanarak Freundlich kendi adıyla bilinen eşitliği önermiştir (Eşitlik 1.4).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

Eşitlik 1.4'ün doğal logaritması alınarak lineer Freundlich eşitliği elde edilir (Eşitlik 1.5).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

$q_e$ : Adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

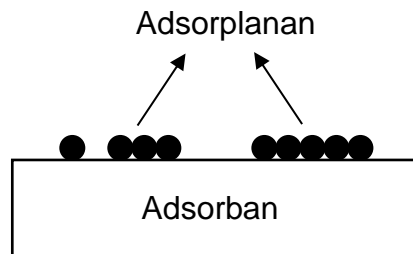
$K_F$  ve  $n$ : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabitleri

$C_e$ : Denge derişimi ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

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 ve  $\frac{1}{n}$ 'nin tepkime şiddeti ile ilgili bilgi verdiği kabul edilmektedir [32].

#### 1.4.3. BET ( Brunauer-Emmett-Teller) İzoterm Modeli

BET izoterm modeli Brunauer, Emmett ve Teller'in birden fazla tabaka oluşumu ile gerçekleşen adsorpsiyonları da kapsayacak şekilde geliştirdikleri Langmuir izoterm modelidir. 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 (Şekil 1.3) [33].



**Şekil 1.3.** Çok tabakalı adsorpsiyon



BET eşitliği Eşitlik 1.6'da gösterildiği şekilde verilebilir:

$$\frac{\left(\frac{C_e}{C_o}\right)}{q_e \left(1 - \left(\frac{C_e}{C_o}\right)\right)} = \left(\frac{1}{q_e C}\right) + \left[\left(\frac{C-1}{q_m C}\right) \cdot \left(\frac{C_e}{C_o}\right)\right] \quad (1.6)$$

$q_m$ : Adsorban merkezlerinin tamamına karşılık gelen katı faz derişimi ya da sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesi

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$C_e$ : Dengede sıvı ortamdaki madde derişimi ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

#### 1.4.4. Temkin İzoterm Modeli

Temkin izotermi, adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşimleri ve çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermi, asidik çözeltiler içinde hidrojenin platin elektrotlar üzerine adsorpsiyonunu açıklayan ilk izotermdir [31].

Temkin izotermi Eşitlik 1.7'de gösterildiği şekilde verilebilir [34]:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (1.7)$$

$b_T$ : Adsorpsiyon ısısını ifade eden Temkin izoterm sabiti,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$K_T$ : Maksimum bağlama enerjisine karşılık gelen denge sabiti,  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$

R: Gaz sabiti ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

T: Mutlak sıcaklık, K

#### 1.4.5. Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich, D-R, izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorplama işlemlerini açıklamada kullanılır. Dubinin-Radushkevich modeli Eşitlik 1.8 ile gösterilir.

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

$K_{DR}$ , porozite faktörü,  $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$ ,  $q_m$ , polimer yüzeyinin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , ve  $\varepsilon$ , Eşitlik 1.9'da gösterildiği şekilde denge derişimi ile ilişkilendirilebilecek bir değişken olup Polanyi potansiyeli olarak adlandırılır. Polanyi potansiyeli,  $\varepsilon$ ,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

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

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

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

Bulunacak ortalama sorpsiyon enerji değerinin  $8\text{-}16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  değerleri arasında yer alması adsorpsiyonun genel olarak iyon değişimi ile olduğu anlamına gelir. Enerjinin  $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 'den küçük olması durumunda adsorpsiyon fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir.  $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 'den daha büyük ortalama sorpsiyon enerjisine sahip adsorpsiyonların adsorpsiyon mekanizmaları ise kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir [35].

## 1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon esnasında entalpi, entropi ve serbest enerjide oluşan değişim ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyonlar termodinamik olarak incelenebilmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle, adsorpsiyonun serbest enerjisi,  $\Delta G$ , negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı halde daha düzensiz olan tanecikler, katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiklerinden adsorpsiyon gerçekleşirken entropide oluşan değişim, yani adsorpsiyon entropisi,  $\Delta S$ , de eksi işaretlidir. Adsorpsiyonun serbest enerji ve entropi değişiminin negatif olması Eşitlik 1.11'e göre adsorpsiyon entalpisinin,  $\Delta H$ , de negatif olmasını gerektirmektedir:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.11)$$

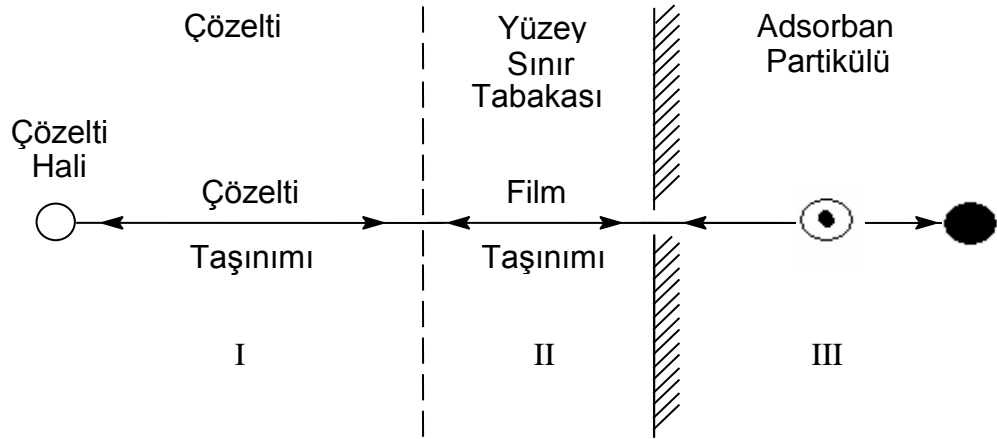
Adsorpsiyon ısısı olarak da adlandırılan adsorpsiyon entalpisinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik bir olay olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan iyon ya da moleküller arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır. Bağ kuvveti arttıkça açığa çıkan ısı da artmaktadır [24,36,37].

## 1.6. Adsorpsiyon Hızları

Çözünenlerin çözeltiden gözenekli bir adsorban tarafından adsorplanması kütlenin birbirini takip eden üç basamakta taşındığı bir işlemle gerçekleşir. Bu basamaklar şematik olarak Şekil 1.4'de gösterilmiştir.

İlk basamak çözünenin çözelti içerisindeki taşınımıdır. Bu hareket genellikle çözeltinin karıştırılmasından dolayı hızlıdır. İkinci basamak film taşınımı olup çözünenin hipotetik bir filmin ya da hidrodinamik bir sınır tabakanın içerisine difüzyonunu içerir. Adsorbanın dış yüzeyine az miktarda çözünen tutunurken diğerleri adsorban gözeneklerinden içeri girip gözenek duvarları boyunca içerideki aktif adsorpsiyon merkezine ya da

merkezlerine doğru difüzlendirirler (partikül taşınımı). Çözünenin partikül içi yüzeylere adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı gerçekleştiği ve toplam adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu kabul edilir. Bu nedenle, gözenekli bir adsorbanın çözümlerden 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 [24].



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

### 1.7. Adsorbanlar

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar. Bir katı, herhangi bir madde için çok iyi bir adsorban olabildiği halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliklerinin olabileceğini gösterir. Bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın bütün katılar, metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, az ya da çok bir adsorplama gücüne sahiptir. Adsorpsiyonda en önemli noktalardan biri adsorbanın gözenek yapısıdır. Çünkü gözenek difüzyonu adsorpsiyon oranını, gözeneklerin yüzey alanı ise adsorpsiyon kapasitesini belirler. Adsorbanların gözenekliliğinin artırılmasıyla daha yüksek adsorpsiyon miktarları elde edilir. Atık sulardan metilen mavisinin

uzaklaştırılmasında aktif karbonun adsorban olarak kullanılması araştırmacıların ilgisini çeken konuların başında gelmiştir [3,4,6,17,35].

Doğal adsorbanlar; killer, zeolitler ve diğeri silisli malzemeler, bazı metal oksitler ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) ve geotit ( $\alpha$ -FeOOH) gibi inorganik adsorbanlardır. Killer genel olarak toprak, tortu, kayalar, ince taneli kil minerallerinin karışımları, karbonat ve metal oksitlerden elde edilebilen sulu alüminosilikatlar olup büyük yüzey alanı ve yüksek katyon değışimi kapasitesine sahiptirler [38]. Silisli malzemeler, cam elyafı ve atık su için perlit gibi doğal silisli adsorbanlar kolay kullanılabilirliğı ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Biyolojik adsorbanlara ise Çin fasulyesi, Hint gül ağacı talaşı [39,40], buğday kabuğı [41], pirinç kabuğı [20] ve bunların yanı sıra kil/sodyum humat hibrit hidrojenler, sarı kabuklu meyveler gibi materyaller örnek olarak verilebilir [42,43].

### 1.7.1. Polimerik Adsorbanlar

Polimerik adsorbanlar geleneksel iyon değıştirici reçineler ve yeni şelat yapıcı adsorbanlar olarak incelenebilirler. Geleneksel iyon değıştirici reçineler bugüne kadar yaygın bir şekilde temiz su elde etmek amacıyla su arıtma işlemlerinde kullanılmıştır. İyon değıştirici reçinelerin adsorpsiyon mekanizması iyon değışimi ve şelat ya da kompleks oluşumu şeklindedir. Bir iyon değıştirici reçine, içerdığı fonksiyonel gruplara ve özgün özelliklerine göre bu iki mekanizmadan birini ya da farklı oranlarda her ikisini de gerçekleştirebilir. Geleneksel iyon değıştirici gruplar sülfonik asit, karboksilik asit ve amin gruplarıdır [27,44]. İyon değıştirici-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 eklenebilmektedir.

Ayad ve arkadaşları [45] metilen mavisinin silika-polianilin ve silika-polianilin nanotüp kompozitleri üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlar ve

adsorpsiyonların Langmuir izotermine ve pseudo-ikinci dereceden kinetik modele uyduklarını ve silika-polianilin nanotüp kompozitlerinin adsorpsiyon hızlarının normal silika-polianilin kompozitlerinden daha fazla olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, metilen mavisini derişiminin 0.95 ppm olduğu çözeltilerde 0.05 g silika-polianilin nanotüp kompozitinin çözeltideki boyayı 10 dakika içerisinde tamamen adsorpladığını ancak daha yüksek derişimlerde adsorpsiyon merkezlerinin doyması ile boyanın tamamen adsorlanmadığını bildirmişlerdir.

Yu ve arkadaşları [46] ekmek mayasını metilen mavisini adsorplama kapasitesini artırmak amacıyla poli(metakrilik asit) ile aşılıyarak modifiye etmişlerdir. Elde ettikleri modifiye biyokütlenin maksimum metilen mavisini adsorplama kapasitesinin,  $q_m$ , Langmuir eşitliğine göre 17 kez artarak  $869.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  değerine çıktığını ve adsorpsiyonun aktif karbon ve diğer reçinelerin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyonlardan çok daha hızlı olduğunu ve 70 dakika gibi kısa bir sürede tamamlandığını bildirmişlerdir.

Li ve arkadaşları [47] hazırladıkları N-süksinil-kitosan-g-poliakrilamid/attapulgit (attapulgit: lifli ve kristal yapıda hidratize magnezyum silikat) kompozit malzemeyi sulu çözeltiden metilen mavisinin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanmışlar ve adsorpsiyon kinetiğinin pseudo-ikinci dereceden eşitliğe ve adsorpsiyon izotermine Langmuir eşitliğine uyduğunu bulmuşlardır. Hazırladıkları kompozitin adsorpsiyon kapasitesinin  $134.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  değerle kitosan ve attapulgitin adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, pH=2'de metilen mavisinin %60'ının desorbe edilebildiği ve kompozitin yeniden adsorpsiyonda kullanılabilirdiğini de belirtmişlerdir.

Yavuz ve arkadaşları [48] etil akrilat aşılardıkları çapraz bağlı poli(vinilbenzil klorür)'ü %10 NaOH ile hidroliz ettikten sonra elde ettikleri reçineyi metilen mavisinin  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  derişimli sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve reçinenin adsorpsiyon kapasitesinin  $300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  olarak belirlediklerini bildirmişlerdir.

Kerkez ve arkadaşları [49] iki farklı amberlit reçinesi ile (XAD-16, XAD-7) sulu çözeltiden metilen mavisini adsorpsiyonunu incelemişler ve  $1-15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  derişimli metilen mavisini çözeltileri ile gerçekleştirdikleri adsorpsiyonlar

sonucunda XAD-7'nin daha etkili bir adsorban olduğunu ve XAD-7 ile atık sulardan metilen mavisinin %59.76'sının uzaklaştırıla bildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, adsorpsiyonların Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Chowdhury ve arkadaşları [50] sulu çözeltilerden metilen mavisini uzaklaştırılmasında polianilin, PANI, adsorban özelliklerini incelemişlerdir. Polianilin asit ve baz ile işleme sokulduktan sonra metilen mavisine karşı ilgisinin arttığını, baz ile işleme sokulmuş PANI'nin metilen mavisine karşı ilgisinin asit ile işleme sokulmuş polimerden daha yüksek olduğunu, adsorpsiyonların Langmuir izotermine uyduğunu ve polimerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık  $40 \text{ mg MM} \cdot \text{g}^{-1}$  PANI olduğunu bildirmişlerdir.

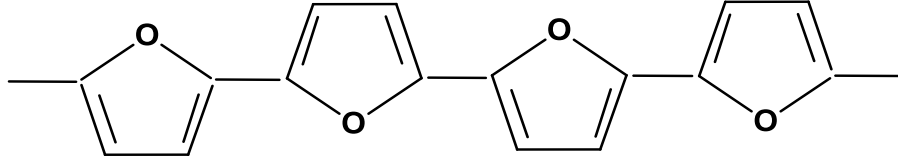
Zhou ve arkadaşları [51] kısmen hidrolize edilmiş poliakrilamid/selüloz nanokristal nanokompozit hidrojelleri ile metilen mavisini adsorpsiyonunu incelemişler ve adsorpsiyon kinetiğinin pseudo-ikinci dereceden bir adsorpsiyon mekanizmasına ve Elovich modeline uyduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, adsorpsiyonların Langmuir modeline uyduğunu ve hidrojelin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin  $326.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  olduğunu bildirmişlerdir.

## 1.8. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu

Furan polimerizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar furanın katyonik olarak, kompleks konjuge oligomerler oluşturmak üzere polimerleştiğini ve ürünlerin siyah çözünmeyen ürünlere dönüşebildiğini göstermiştir. Furan ve türevleri yenilenebilir doğal kaynaklardan olan şekerlerden elde edilmektedir. Bu amaçla mısır koçanı, şeker kamışı, pirinç ve yulaf kabukları kullanılmaktadır. Furanların doğal kaynaklardan elde edilebilir olmaları, araştırmacıların bu maddelere olan ilgisini artırmıştır. Furan ve türevleriyle birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmaların çoğu patentlidir [52-55].

Furan, reaktivitesi, fizikokimyasal özellikleri ve teknolojik uygulanabilirliği açısından kapsamlı bir şekilde çalışılmakta olan beş üyeli hetero aromatik halkalı bileşiklerden biridir. Polifuran (Şekil 1.5) sulu ve organik ortamda hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak

sentezlenebilmektedir. Furanın elektrokimyasal olarak polimerleştirildiği bir çalışmada polifuranın özellikle yükseltgenmiş halde kararsız olduğu ve nükleofillerle halka açılımı tepkimesi verebildiği bildirilmiştir [56].



**Şekil 1.5.** Polifuran yapısı

F. Cataldo, farklı THF/I<sub>2</sub> molar oranlarında tetrahidrofuran'ı katyonik olarak polimerleştirmiştir. Halka açılımı ile ilerleyen katyonik bir polimerleşme mekanizması sonucunda viskozite ortalama molekül kütleleri 100,000 ile 800,000 arasında değişen yüksek molekül kütleli ürünler elde edildiğini bildirmiştir [57].

Sanda ve Matsumoto, 2,3-dihidrofuranı borontriflorür ve etilalüminyum diklorür ile katyonik olarak polimerleştirmişler ve farklı sıcaklıklarda elde ettikleri ürünlerin camsı geçiş sıcaklığı, T<sub>g</sub>, değerlerindeki farklılıkların poli(2,3-dihidrofuran)'ın taktisitesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Buna göre -78°C'da elde ettikleri ürünlerde eritro izomerinin daha fazla olduğu ve bu ürünlerin T<sub>g</sub> değerlerinin yüksek olduğu, 25°C'da elde edilen ürünlerde ise treo izomerinin fazla ancak T<sub>g</sub> değerlerinin düşük olduğunu bildirmişlerdir [58].

Literatürde cis,trans-2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuranın, DMHF, polimerizasyonu ile ilgili laboratuvarlarımızda yürütülen çalışmalardan başka bir çalışma bulunmamaktadır. Çiftçi ve Testereci, DMHF'yi sabit akım elektrolizi ile asetonitril-NaClO<sub>4</sub> çözücü-elektrolit çifti içerisinde polimerleştirmişler ve anodik olarak başlayan polimerleşmenin halka açılımı ile ilerlediğini ve polimerleşmenin aktivasyon enerjisinin 37.2 kJ·mol<sup>-1</sup> olduğunu bildirmişlerdir [59]. Başka bir çalışmada ise Çiftçi ve arkadaşları, DMHF'yi asetonitril içerisinde HClO<sub>4</sub> ile katyonik olarak polimerleştirmişler ve



polimerleşme veriminin sıcaklıkla arttığını, polimerleşmenin elektrokimyasal polimerleşmeye benzer şekilde halka açılımı ile ilerlediğini ve kriyoskopi yöntemiyle molekül kütleini  $2700 \text{ g mol}^{-1}$  olarak buldukları pDMHF'nin Tg değerinin  $209^\circ\text{C}$  olduğunu bildirmişlerdir [60].

DMHF'nin dioksan içerisinde  $\text{SnCl}_4$  ile polimerleştirilmesi çalışmalarından ise hiçbir organik çözücüde çözünmeyen siyah partiküller halinde polimerik bir ürün, pDMHF, elde edilmiştir. FT-IR spektroskopisi çalışmaları pDMHF'nin yapısında, polimerleşme esnasında halka açılımının gerçekleştiğini gösteren C=O, O-H ve -C(O)-OH gruplarının bulunduğunu göstermiştir. pDMHF çeşitli ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılmış ve polimerin çok yüksek olmayan adsorpsiyon kapasitesi çeşitli modifikasyonlarla yüksek sayılabilecek seviyelere çıkartılabilmektedir. Ayrıca pDMHF'nin çeşitli desorpsiyon ortamlarında adsorplanan metal iyonlarının tamamının polimer üzerinden uzaklaştırabildiği ve pDMHF'yi en az 5-6 kez adsorpsiyon kapasitesinde herhangi bir değişikliğe uğramadan adsorpsiyonlarda kullanılabileceği de bildirilmiştir [61-64].

### 1.9. Çalışmanın Amacı

Furan ve türevleri ile ilgili literatürde birçok yayın bulunurken cis,trans-2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuranın, DMHF, polimerleşmesi, elde edilen poli(cis,trans-2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran)'ın, pDMHF, modifikasyonu ve çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyonlarında kullanılması ile ilgili daha önce laboratuvarlarımızda yürütülmüş olan çalışmalardan başka bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada DMHF'nin  $\text{SnCl}_4$  ile dioksan içerisinde katyonik polimerleşmesinden elde edilen pDMHF'nin metilen mavisini adsorplama özelliklerinin incelenmesi ve pDMHF üzerine yapılacak çeşitli modifikasyonlarla adsorpsiyon kapasitesinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

pDMHF'nin yüzey analizlerinin SEM ve yapısal analizlerinin FTIR spektroskopisi ile belirlenmesi ve adsorpsiyon özelliklerinin adsorpsiyon ısısı

ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenerek belirlenmesi planlanmıřtır. Ayrıca, elde edilen adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyonların çeřitli izoterm modellerine uygunluklarının incelenmesi ve adsorpsiyon mekanizmalarının belirlenmesi de dűřünűlműřtür.

Yapılması planlanan diğeri bir çalışma ise pDMHF ve modifiye pDMHF'lerin farklı ortamlardaki desorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi ve reçinelerin tekrar kullanılabilirliklerinin incelenmesidir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kimyasallar

%99 saflıktaki cis,trans-2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran, DMHF, Aldrich Chemical Co. firmasından alınmış ve alındığı saflıkta kullanılmıştır. DMHF'nin katyonik polimerleşmesinde başlatıcı olarak kullanılan analitik saflıktaki  $\text{SnCl}_4$ , çözücü olarak kullanılan HPLC saflıktaki dioksan Merck A.G. ve sentezlenen polimerlerin yıkanmasında kullanılan aseton Aldrich Chemical Co. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Adsorpsiyonlarda kullanılan metilen mavisi,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ , Merck A.G. firmasından alınmış ve alındığı saflıkta kullanılmıştır.

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan analitik saflıktaki potasyum hidrojen ftalat,  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ , potasyum dihidrojen fosfat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , disodyum hidrojen fosfat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , sodyum hidrojen karbonat,  $\text{NaHCO}_3$ , ve sodyum hidroksit,  $\text{NaOH}$ , Merck A.G. firmasından, hidroklorik asit ise Riedel-de Haën firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Elde edilen polimerlerin modifikasyonunda kullanılan fosfor oksiklorür,  $\text{POCl}_3$ , Merck A.G., 2-aminotiazol,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ , Aldrich Chemical Co. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır. Modifikasyonlarda çözücü olarak kullanılan analitik saflıktaki N,N-dimetilformamid, DMF, Merck A.G. firmasından alınmış ve kalsiyum hidrür,  $\text{CaH}_2$ , üzerinde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Desorpsiyonlarda kullanılan analitik saflıktaki etil alkol ve aseton Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

### 2.2. Poli(2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran)'ın Sentezi

Adsorpsiyonlarda kullanılan polimerik ürün cis,trans-2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuranın, DMHF, dioksan içerisinde  $\text{SnCl}_4$  ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Bu amaçla 250 mL'lik rodajlı bir erlene 50 mL dioksan

koyulduktan sonra erlen bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Dioksan orta şiddette karıştırılırken üzerine yavaş yavaş 10 mL DMHF ilave edilmiştir. Daha sonra karıştırılmaya devam edilen çözelti üzerine damla damla 3 mL SnCl<sub>4</sub> ilave edilmiş ve erlen sıkıca kapatılmıştır. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildikten sonra polimerleşme kabı 80°C'daki bir etüve alınmış ve polimerleşme 24 saat bu sıcaklıkta devam ettirilmiştir. Belirlenen süre sonunda 1-2 mm çapında partiküller halinde siyah polimerik bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu ürün 2000 mL'lik bir behere alınarak safsızlıkların daha kolay uzaklaştırılabilmesi amacıyla ezilerek partikül boyutları küçültülmüş ve polimerleşmemiş monomer ve düşük molekül kütleli ve çapraz bağlanmamış ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla önce bol miktarda asetonla (1-2 L) yıkanmıştır. Aseton içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla belirli bir süre karıştırılan polimer daha sonra çökmeye bırakılmış ve aseton dekante edilerek uzaklaştırılmıştır. Yıkama işlemi asetonun renklenmesi gidene kadar tekrarlanmıştır. Daha sonra suda çözünebilir organik ve polimerik kısımların ve başlatıcı fazlasının uzaklaştırılması amacıyla elde edilen siyah renkli ve hiçbir yaygın organik çözücüde çözünmeyen polimerik ürünün üzerine 1-2 L iki kez distillenmiş su ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla belirli bir süre karıştırılan su-polimer karışımı polimerin çökmesi için bekletilmiş ve yıkama suyu çöken polimerden dekante edilerek uzaklaştırılmıştır. Yıkama işlemi, yıkama suyunun tamamen renksiz ve başlarda asidik olan pH'sının suyun normal pH değeri olan 6.0-6.5 değerleri arasına gelinceye kadar tekrarlanarak devam ettirilmiştir. Son olarak suyun ve kalabilecek çözünebilir ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez daha asetonla yıkanan polimerik ürün, pDMHF, oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve bir havan içerisinde dövülerek partikülleri küçültüldükten sonra kullanılmak üzere vakum desikatöründe saklanmıştır.

### **2.3. pDMHF'nin Modifikasyonu**

pDMHF adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla NaOH ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Modifikasyonlar sonunda elde edilen modifiye/pDMHF'ler metilen mavisi adsorpsiyonlarında adsorban olarak kullanılmıştır.

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

NaOH modifikasyonu bir tepkime kabına alınan yaklaşık 5 g pDMHF'nin üzerine 100 mL 5.0 M NaOH ilave edildikten sonra karışımın 5 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonunda NaOH çözeltisi dekante edilerek uzaklaştırılmış ve elde edilen modifiye polimer Bölüm 2.2'de anlatıldığı şekilde bol su ile (1-2 L) suyun tamamen renksiz ve pH'sı yıkama suyunun pH'sına eşitleninceye kadar tekrarlanarak yıkanmıştır. Son olarak yıkama suyunun ve oluşabilecek çözünebilir ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez de asetonla yıkanan modifiye polimer, NaOH/pDMHF, oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulmuş ve havan içerisinde dövülüp toz haline getirildikten sonra kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

#### **2.3.2. Aminotiazol Modifikasyonu**

Polimer zincirleri üzerinde -N, -S ve -NH<sub>2</sub> grupları oluşturarak polimerin metilen mavisi adsorplama kapasitesinin artırılması amacıyla pDMHF önce POCl<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş ve elde edilen POCl<sub>3</sub>/pDMHF daha sonra 2-aminotiazol ile tepkimeye sokulmuştur. Tepkime, bir geri soğutucu altında N<sub>2</sub>(g) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Bunun için, 250 mL'lik rodajlı bir erlene NaOH ile modifiye edilmiş pDMHF'den 5 g alınmış ve üzerine 30 mL DMF eklendikten sonra şiddetli bir tepkime oluşumunu önlemek amacıyla karışım buz-su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra, bir manyetik

kariştirici yardımıyla kariştirılan karişımın üzerine yavaş yavaş 10 mL POCl<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Çözelti oda sıcaklığında 1-2 saat kariştirıldıktan sonra sıcaklığı bir gliserin banyosunda 160°C'a çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 48 saat bekletilmiştir. Oluşan modifiye ürün, POCl<sub>3</sub>/pDMHF, karişımdan süzülerek alınmış ve bölüm 2.3.1'de anlatıldığı şekilde bol su ve aseton ile yıkanıp kurutulmuştur.

2-Aminotiazol modifikasyonu için 2 gram 2-aminotiazol 20 mL DMF'de çözümlenerek oda sıcaklığında yaklaşık 3 g POCl<sub>3</sub>/pDMHF üzerine eklenmiştir. Bir geri soğutucu ve N<sub>2</sub>(g) atmosferi altında başlatılan tepkime önce 1 saat süreyle oda sıcaklığında devam ettirilmiştir. Daha sonra karişım bir gliserin banyosunda kaynama sıcaklığına kadar ısıtılmış (~140°C) ve bu sıcaklıkta 48 saat bekletilmiştir. Tepkime sonunda 2-aminotiazol ile modifiye edilen polimer, AT/pDMHF, süzülerek çözümlendikten sonra alınmış ve Bölüm 2.2'de anlatıldığı şekilde yıkama suyunun pH'sı normal su pH'sına gelinceye kadar bol su ile yıkandıktan sonra birkaç kez de asetonla yıkanmış ve oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulduktan sonra kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

#### **2.4. Yüzey ve Yapı Analizleri**

pDMHF ve modifiye polimerlerin yüzey özellikleri SEM analizleri ile belirlenmiştir. Altın kaplanmış polimer örneklerinin yüzey analizleri JSM 5600 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin yapısal analizleri FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. pDMHF ve modifiye/pDMHF örneklerinin FT-IR spektrumları KBr diskler kullanılarak Jasco, FT-IR 480 Plus model FT-IR spektrofotometresi ile alınmıştır.

## 2.5. Metilen Mavisi Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Adsorpsiyonlarda kullanılan farklı metilen mavisi derişimli çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmak üzere  $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  derişimli metilen mavisi stok çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı derişimlerde metilen mavisi çözeltileri stok çözeltilerden, gerektiğinde birkaç kez seyrelterek hazırlanmıştır.

## 2.6. Adsorpsiyon

Kesikli (Batch) yöntemle gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda adsorban olarak 0.05 g pDMHF ve modifiye/pDMHF'ler kullanılmıştır. Adsorpsiyonlar, pDMHF ve NaOH/pDMHF için maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği  $\text{pH}=10.0$ 'a ve AT/pDMHF için maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği  $\text{pH}=12.0$ 'a tamponlanmış metilen mavisi çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonlarda kullanılan metilen mavisi çözeltisi, istenilen metilen mavisi derişimini sağlayacak şekilde hesaplanan hacimde stok çözeltisi alındıktan sonra bir miktar su ile seyreltilip üzerine 4 mL tampon çözeltisi ilave edilmiş ve çözelti hacmi 30 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Adsorpsiyonlar oda sıcaklığında 100 mL'lik erlen içerisine alınmış 0.05 g adsorban üzerine hazırlanan 30 mL tamponlanmış metilen mavisi çözeltisinin ilave edilmesiyle başlatılmış ve adsorpsiyon süresince çözeltiler 130 devir/dakika hızla çalkalanarak karıştırılmıştır.

Belirlenen adsorpsiyon süresi sonunda reçine çözeltilerden süratle süzülerek uzaklaştırılmış ve çözeltilerde kalan adsorplanmamış metilen mavisi miktarı SHIMADZU marka UV-1800 model UV-Vis Spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Ölçümler metilen mavisinin maksimum absorbansının belirlendiği dalga boyu,  $\lambda_{\text{max}}$ , olan 664 nm'de gerçekleştirilmiştir. UV-Vis ölçümleri için kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında 2, 4, 6, 8 ve  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  derişimli metilen mavisi çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyonlar sonunda absorbans değerleri kalibrasyon eğrisi aralığında olmayan çözeltiler seyreltikten sonra yeniden ölçülmüş ve adsorplanmamış metilen mavisi miktarları yapılan seyreltmeler dikkate alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar en

az iki ölçümün ortalaması olarak alınmış ve şüpheli görülen sonuçlar deney tekrarı yapılarak yeniden ölçülmüştür. Adsorplanan metilen mavisi miktarı Eşitlik 2.1'e göre hesaplanmıştır.

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

$q_e$ : Adsorplanan metilen mavisi miktarı,  $mg \cdot g^{-1}$  adsorban

$C_o$ : Alınan metilen mavisi çözeltisinin derişimi,  $mg \cdot L^{-1}$

$C_e$ : Adsorplanmamış metilen mavisinin denge derişimi,  $mg \cdot L^{-1}$

V: Alınan metilen mavisi çözeltisinin hacmi, L

m: Kullanılan adsorban miktarı, g

Adsorpsiyonlarda kullanılan metilen mavisi çözeltilerinin pH'larını belirlemede kullanılan tampon çözeltiler ve hazırlanışları Çizelge 2.1'de verilmiştir [22].

**Çizelge 2.1.** Tampon çözeltiler

pH	Tampon	Hazırlanışı ( $V_{toplam}=100$ mL)
1.0	KCl/HCl	25.0 mL 0.2 M KCl + 67.0 mL 0.2 M HCl
2.0	KCl/HCl	25.0 mL 0.2 M KCl + 6.5 mL 0.2 M HCl
3.0	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50.0 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 22.3 mL 0.1 M HCl
4.0	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50.0 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 0.1 mL 0.1 M HCl
5.0	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50.0 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 22.6 mL 0.1M NaOH
6.0	$KH_2PO_4$ /NaOH	50.0 mL 0.1 M $KH_2PO_4$ + 5.6 mL 0.1 M NaOH
7.0	$KH_2PO_4$ /NaOH	50.0 mL 0.1M $KH_2PO_4$ + 29.1 mL 0.1M NaOH
8.0	$KH_2PO_4$ /NaOH	50.0 mL 0.1 M $KH_2PO_4$ + 46.7 mL 0.1 M NaOH
10.0	$NaHCO_3$ /NaOH	50.0 mL 0.05 M $NaHCO_3$ + 10.7 mL 0.1 M NaOH
11.0	$Na_2HPO_4$ /NaOH	50.0 mL 0.05 M $Na_2HPO_4$ + 4.1 mL 0.1 M NaOH
12.0	$Na_2HPO_4$ /NaOH	50.0 mL 0.05 M $Na_2HPO_4$ + 26.9 mL 0.1 M NaOH
13.0	KCl/NaOH	25.0 mL 0.2 M KCl + 66.0 mL 0.2 M NaOH

$C_8H_5KO_4$ : Potasyum hidrojenftalat

$Na_2HPO_4$ : Disodyum hidrojenfosfat

$KH_2PO_4$ : Potasyum dihidrojenfosfat

$NaHCO_3$ : Sodyum hidrojenkarbonat



## 2.7. Desorpsiyon Çalışmaları

Polimerler üzerine adsorplanan metilen mavisini uzaklaştırmak ve polimerlerin yeniden kullanılabilirliklerini belirlemek üzere etanol, metanol, aseton, kloform, eter, su, aseton/kloform (1:1, V/V,  $V_{top}=20$  mL), 0.05, 0.1, 1.0, 5.0 M NaOH, 0.05, 0.1, 1.0 M HCl, 0.1 M HCl:Aseton, 0.1 M HCl:Etanol ve pH=3, 5, 7 tampon çözeltileri içerisinde desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilerek uygun desorpsiyon ortamı ve yöntemi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla pH=10'a tamponlanmış 30 mL  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  derişimli metilen mavisi çözeltilerinde 0.05 g pDMHF ve NaOH/pDMHF ile 2 saat süreyle adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve polimerler üzerine adsorplanan metilen mavisi miktarları belirlenmiştir. Süzülerek alınan metilen mavisi adsorplamış polimer örneklerinin desorpsiyon özellikleri, polimer yüzeyinde kalabilecek metilen mavisini uzaklaştırmak amacıyla polimerler su ile yıkandıktan sonra, 30 mL hacimli desorpsiyon ortamında 2 saat süreyle çalışılmıştır. Çalkalanarak karıştırılan desorpsiyon ortamından polimerler süzülerek alınmış ve kurutulup tartıldıktan sonra ilk adsorpsiyonda uygulanan MM/polimer oranı ile yeniden adsorpsiyonlarda kullanılmıştır.

Etanol ve aseton ile yapılan çalışmalarda desorpsiyona süreklilik kazandırmak amacıyla belirli miktarda metilen mavisi adsorplamış NaOH/pDMHF filtre kağıdından yapılmış bir keseye konulmuş ve kese kapatıldıktan sonra 50 mL'lik bir soxhlet cihazına yerleştirilmiştir. Çözücü en az 20 kez devirdaim yaptırıldıktan sonra çözücünün daha fazla renklenmediğine karar verilmiş ve desorpsiyon sonlandırılmıştır. Ancak, Soxhlet cihazı ile yapılan çalışmalarda desorpsiyonun yavaş gerçekleşmesi nedeniyle çok uzun sürdüğü ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilemediği görülmüş ve bu yöntem ile çalışmaya devam edilmemiştir.

Metilen mavisi adsorplamış NaOH/pDMHF'nin desorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla 1000 mL hacimli 0.1 M HCl:Aseton ve 0.1 M HCl:Etanol çözeltileri ile de çalışılmıştır. Tekrarlanabilir sonuç eldesinde görünen zorluklar, desorpsiyon tamamlandıktan sonra desorpsiyon ortamı üzerine 1000 mL çözelti ilavesi ile toplam hacmin 2000 mL'ye çıkartılmasına ya da polimerin süzülüp yeniden 1000 mL çözeltiye alınmasına rağmen desorpsiyon miktarında artış

gözenememiş olması nedeniyle çalışmalara doğrudan 2000 mL hacimli çözeltiler ile devam edilmiştir. Bu amaçla metilen mavisi adsorplamış polimer örnekleri 2000 mL desorpsiyon çözeltisi içerisinde 60 dk süreyle karıştırılmış ve 60 dk sonunda süzülerek alınmış, kurutulmuş ve tartıldıktan sonra ilk adsorpsiyonda kullanılan metilen mavisi:polimer oranıyla yeniden adsorpsiyonda kullanılmıştır. Süzme işleminden kaynaklanan polimer kayıpları nedeniyle adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine kalan polimer miktarı yeterli olduğu sürece devam edilmiştir.

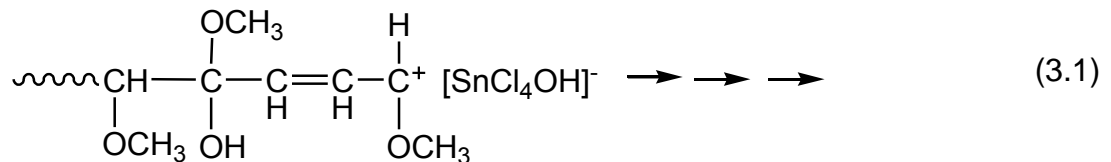
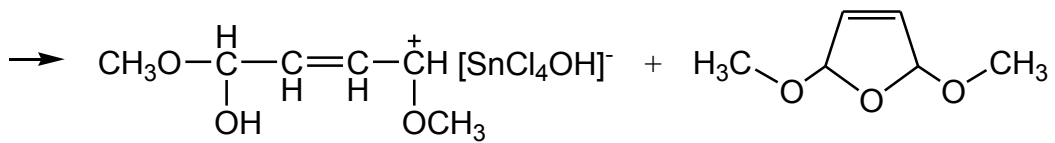
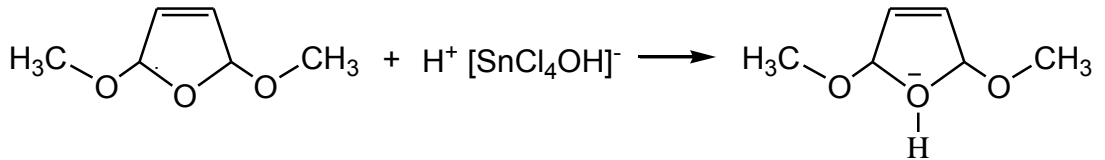
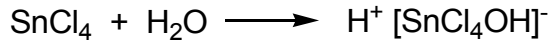
Desorpsiyon ortamı olarak 2000 mL hacimli 0.1 M HCl:Aseton ve 0.1 M HCl:Etanol çözeltileri benzer şekilde AT/pDMHF'nin desorpsiyon özelliklerini belirlemede de kullanılmıştır.

İlk ve takip eden desorpsiyon işlemleri sonunda gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda metilen mavisi:polimer oranı  $900 \text{ mg MM} \cdot (\text{g polimer})^{-1}$  olacak şekilde alınmıştır.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. pDMHF'nin Sentezi

Poli(2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran), pDMHF, cis-trans-2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuranın, DMHF, dioksan içerisinde  $\text{SnCl}_4$  ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir (Eşitlik 3.1). Elde edilen siyah partiküller halindeki polimer bol su ve aseton ile yıkanmış, oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve havan içerisinde öğütüldükten sonra kullanılmıştır (Bölüm 2.2). Polimer içinde kalabilecek polimerleşmemiş monomer, düşük molekül kütleli ürünler ve başlatıcıdan gelebilecek kalıntılar ürünün bol su ve aseton ile yıkanmasıyla uzaklaştırılmış ve hiçbir organik çözücüde çözünmeyen koyu kahve-siyah renkli bir ürün elde edilmiştir. pDMHF'nin organik çözücülerde çözünür olmaması polimerin çapraz bağlı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

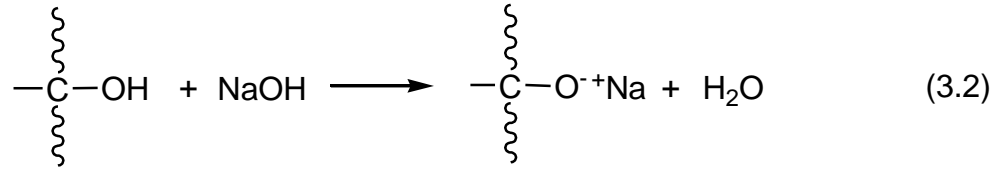


### 3.2. pDMHF'nin Modifikasyonu

pDMHF adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla NaOH ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Çeşitli tepkimeler sonunda elde edilen modifiye polimerler adsorpsiyonlarda kullanılmış ve modifikasyonların pDMHF'nin adsorpsiyon kapasitesine etkileri belirlenmiştir.

#### 3.2.1. NaOH Modifikasyonu

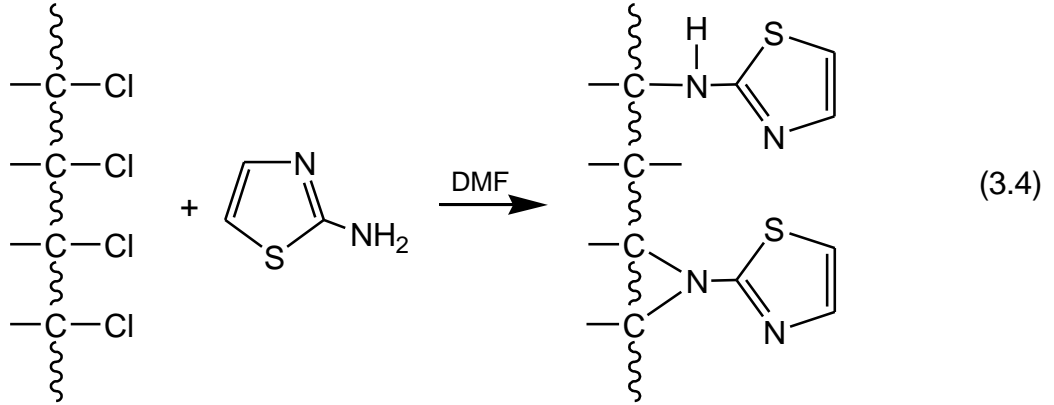
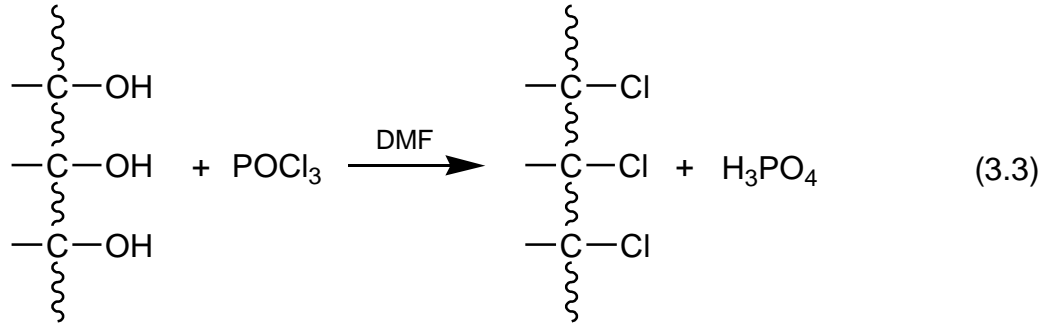
Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla pDMHF oda sıcaklığında 5 M NaOH çözeltisi içerisinde 5 saat süreyle karıştırılarak modifiye edilmiştir (Bölüm 2.3.1). NaOH modifikasyonu ile polimerin yapısında bulunan -OH ve  $-O^-$  içeren grupların miktarı artırılmakta ve bu gruplar  $-O^-Na^+$  yapısına dönüştürülmektedir (Eşitlik 3.2). Sulu ortamda  $Na^+$  iyonlarının ayrışmasıyla serbest kalan  $-O^-$  grupları polimerin metilen mavisi ile etkileşimini artırmaktadır.



#### 3.2.2. 2-Aminotiazol Modifikasyonu

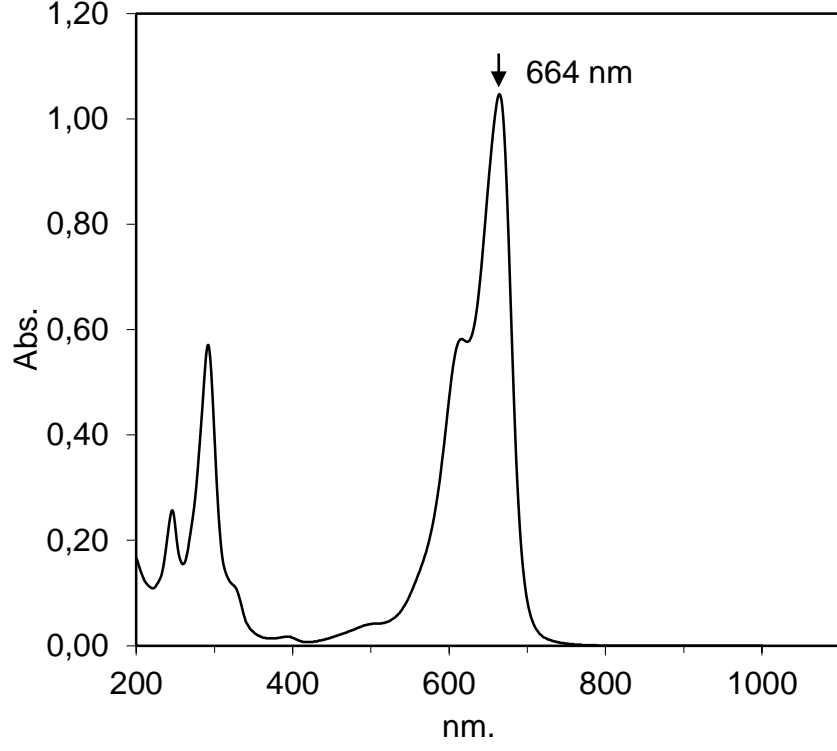
Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla pDMHF 2-aminotiazol, AT, ile de modifiye edilmiştir. pDMHF üzerine daha fazla AT bağlanabilmesi için önce pDMHF üzerindeki -OH gruplarının artırılması düşünülmüş ve bu amaçla pDMHF NaOH ile modifiye edilmiştir. Daha sonra elde edilen NaOH/pDMHF,  $POCl_3$  ile DMF içerisinde tepkimeye sokularak reçine üzerindeki -OH grupları -Cl grupları ile değiştirilmiştir (Eşitlik 3.3). Edilen yeni ürün,  $POCl_3$ /pDMHF, (~3 g) 10 mL DMF ile karıştırıldıktan sonra bir geri soğutucu ve  $N_2(g)$  atmosferi altına alınmış ve sıcaklığı buz-su banyosunda düşürülmüştür. Daha

sonra üzerine yavaş yavaş 2 g 2-aminotiazolün DMF çözeltisi (20 mL) ilave edilmiş ve tepkime sıcaklığı yavaşça önce oda sıcaklığına daha sonra ise karışımın kaynama sıcaklığına (~140°C) çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 48 saat bekletilmiştir. Modifikasyon sonunda elde edilen ince siyah toz halindeki 2-aminotiazol ile modifiye edilmiş polimer, AT/pDMHF, bol su ve aseton ile yıkanmış ve oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulduktan sonra adsorpsiyonlarda kullanılmıştır (Eşitlik 3.4) [61].



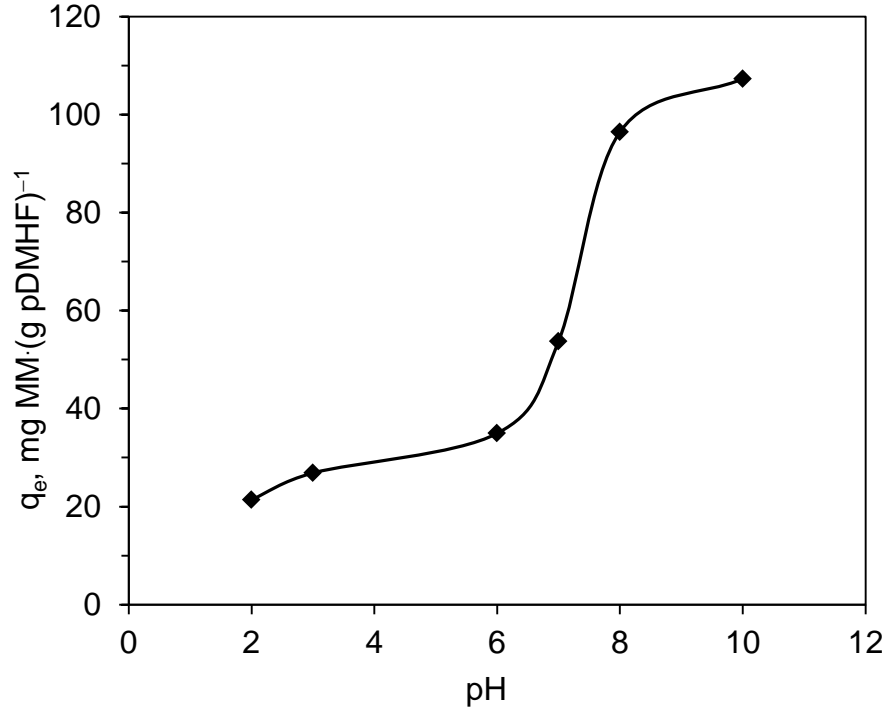
### 3.3. pDMHF'nin Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Kesikli (Batch) yöntem ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, önce adsorban olarak kullanılan pDMHF ve modifiye pDMHF'ler için sulu çözeltilerden maksimum metilen mavisi, MM, adsorpsiyonunun gerçekleştiği pH değerleri belirlenmiştir. Metilen mavisi çözeltilerinin derişimleri, metilen mavisi için maksimum absorbansın belirlendiği dalga boyu ( $\lambda_{\text{max}}$ ) olan 664 nm'de gerçekleştirilen ölçümler ile belirlenmiştir (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** Metilen mavisinin UV-Vis spektrumu

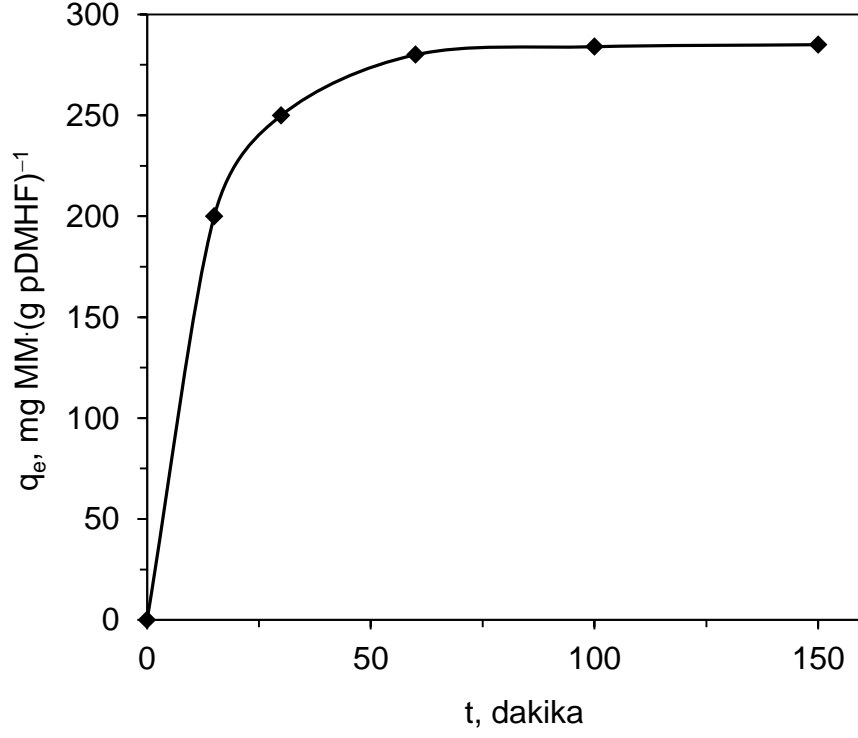
Farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerle oda sıcaklığında 120 dakika süreyle yapılan çalışmalarda pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun artan pH ile arttığı ve pH=10'da maksimum adsorpsiyon değerine ulaştığı görülmüştür (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2.** Çözelti pH'sının pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi  
 $C_0=1500 \text{ mg MM} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $t=120 \text{ dk}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

#### 3.4. pDMHF'nin Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi

pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun zamanla değişimi pH'sı 10.0'a tamponlanmış  $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  MM derişimli çözeltilerle çalışılmıştır. Sonuçlar adsorpsiyonunun ilk hızının oldukça yüksek olduğunu, 30-40 dakika sonunda yavaşlamaya başladığını ve yaklaşık 70 dakika içinde dengeye ulaştığını göstermiştir (Şekil 3.3). Çalışmalarda, denge adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığından emin olmak için adsorpsiyonlar en az 120 dakika süreyle devam ettirilmiştir. pDMHF'nin maksimum denge adsorpsiyonu 120 dk sonunda  $285.0 \text{ mg MM} \cdot (\text{g pDMHF})^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

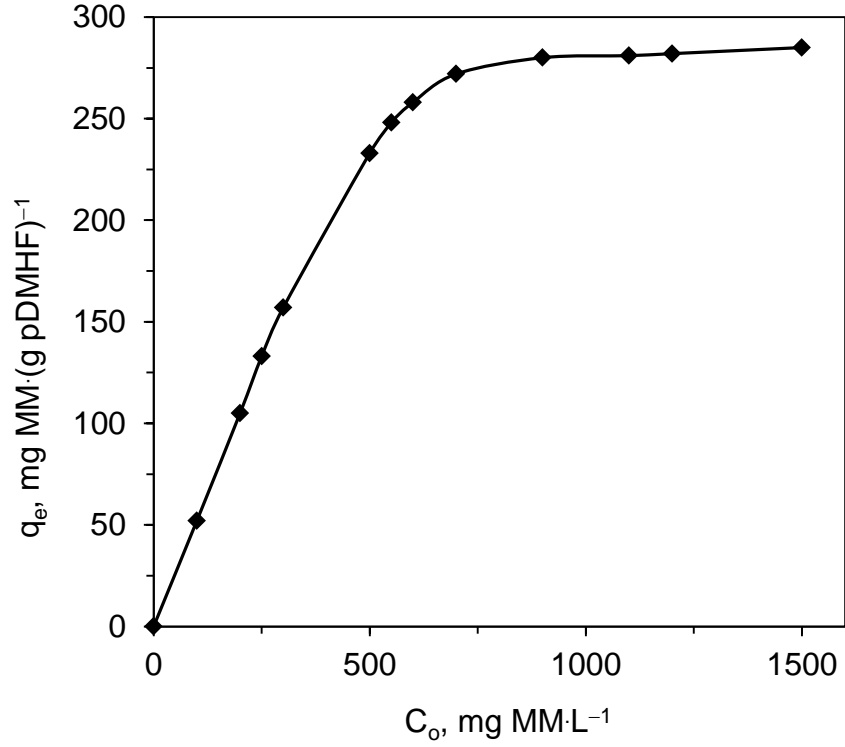


**Şekil 3.3.** pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun zamanla değişimi  
 $C_0=1500 \text{ mg MM}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=10.0$

### 3.5. pDMHF'nin Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasitesi

pDMHF'nin maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli metilen mavisi çözeltileriyle çalışılmıştır. Sonuçlar pDMHF'nin adsorpsiyon kapasitesinin metilen mavisi derişimi ile arttığını ve maksimum adsorpsiyonun yaklaşık  $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 'de, 120 dk sonunda  $285.0 \text{ mg MM}\cdot(\text{g pDMHF})^{-1}$  olarak gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.4).





**Şekil 3.4.** pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun derişimle değişimi  
T=25°C, t=120 dakika, pH=10.0

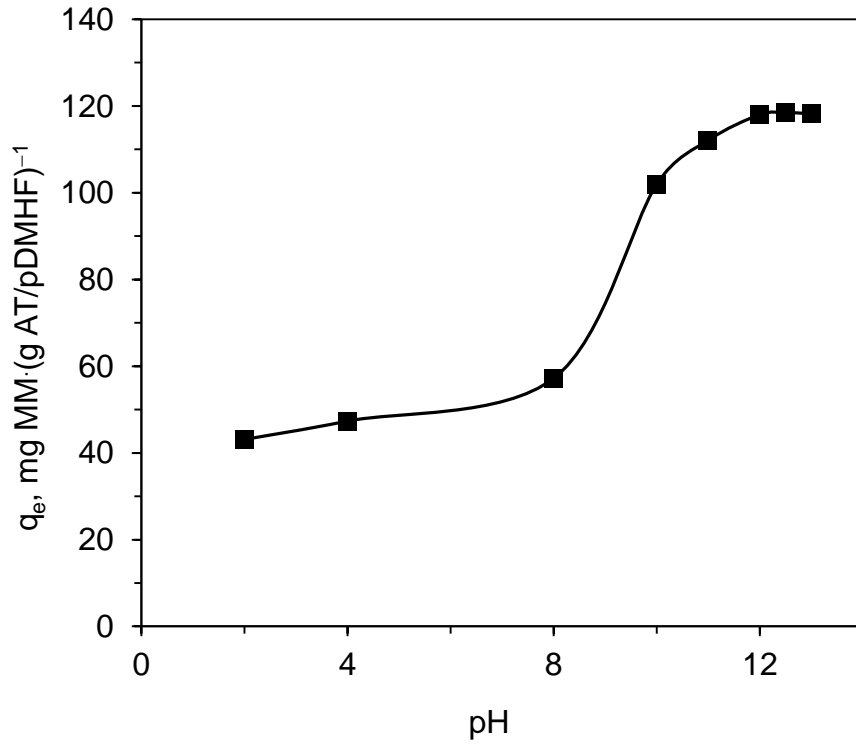
### 3.6. Modifiye/pDMHF'lerin MM Adsorpsiyonlarının pH ile Değişimi

pDMHF'nin metal iyonlarını adsorplama özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yürütülmüş olan çalışmalardan pDMHF'nin NaOH ve AT ile modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı bilinmektedir [61-64]. Bu nedenle, bu çalışmada da pDMHF'nin metilen mavisi adsorplama özelliklerini geliştirmek ve adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla pDMHF Bölüm 2.3'te anlatıldığı şekilde NaOH ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir.

pDMHF'nin NaOH modifikasyonu ile maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH'da bir değişiklik olmadığı, NaOH/pDMHF'nin maksimum adsorpsiyonunun da pDMHF'nin maksimum adsorpsiyonu ile aynı pH'da gerçekleştiği önceki çalışmalardan bilinmektedir [61,62]. Bu nedenle

NaOH/pDMHF'nin metilen mavisi adsorplama özellikleri de pH=10.0'a tamponlanmış çözeltiler ile çalışılmıştır

2-Aminotiazol modifikasyonun pDMHF'nin adsorpsiyon özelliklerine etkisini belirlemek üzere önce maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH belirlenmiştir. Bu amaçla farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerde 120 dk süreyle gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan AT/pDMHF'nin maksimum adsorpsiyonunun pH=12.0'da gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 3.5).

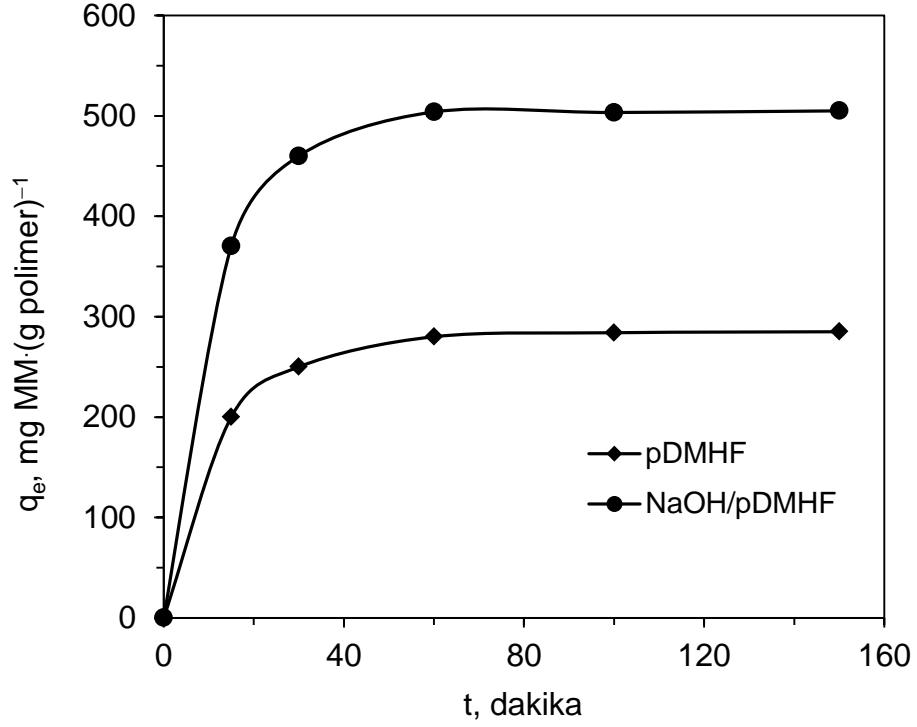


**Şekil 3.5.** Çözelti pH'sının AT/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi. C<sub>0</sub>=600 mg MM·L<sup>-1</sup>, t=120 dk, T=25°C

### 3.7. Modifiye/pDMHF'lerin MM Adsorpsiyonlarının Zamanla Değişimi

NaOH modifikasyonunun pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisini belirlemek üzere 1500 mg MM·L<sup>-1</sup> derişimli çözeltilerle farklı sürelerde adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Denge adsorpsiyonlarından elde edilen sonuçlar başlangıçtaki adsorpsiyon hızının yüksek olduğunu, 20-30 dk

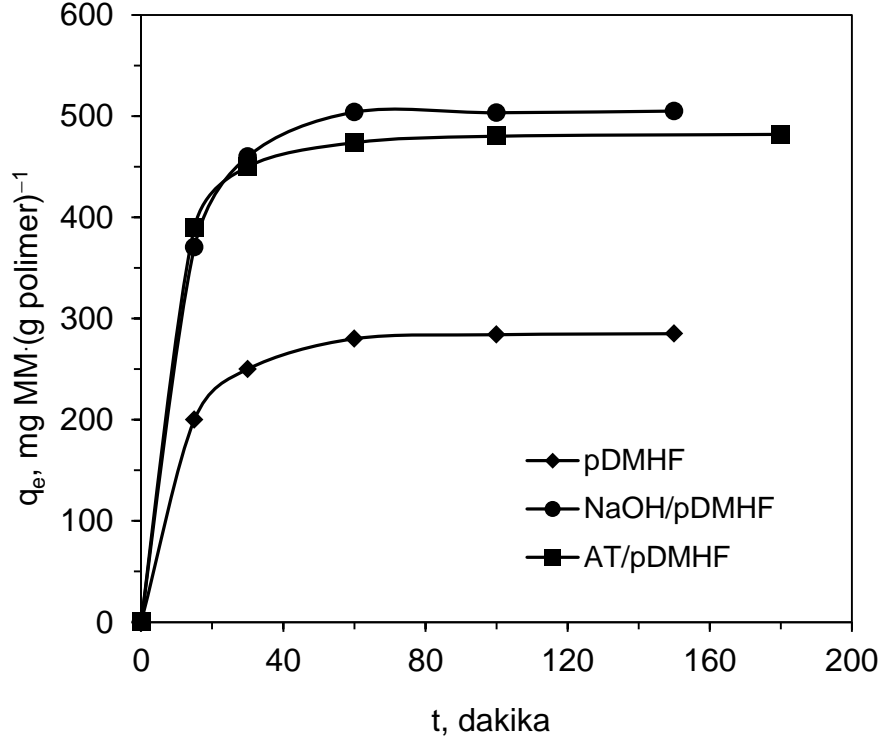
sonunda yavaşlamanın başladığını ve 60 dk'dan sonra hemen hemen dengeye ulaşıldığını göstermiştir. Ayrıca, NaOH modifikasyonunun pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunu yaklaşık 1.8 kez artırarak  $285 \text{ mg MM} \cdot (\text{g pDMHF})^{-1}$  olan adsorpsiyon değerinin  $505 \text{ mg MM} \cdot (\text{g NaOH/pDMHF})^{-1}$  değerine çıkmasını sağladığı da görülmüştür (Şekil 3.6).



**Şekil 3.6.** NaOH/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun zamanla değişimi.  $C_0=1500 \text{ mg MM} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=10.0$

2-Aminotiazol modifikasyonunun pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi de NaOH/pDMHF çalışmalarına benzer şekilde pH'sı 12.0'a tamponlanmış  $1500 \text{ mg MM} \cdot \text{L}^{-1}$  derişimli çözeltilerle çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar AT/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun da NaOH/pDMHF'nin adsorpsiyonuna benzer şekilde yüksek adsorpsiyon hızı ile başladığını, 30-40 dk sonunda adsorpsiyonun yavaşlamaya başladığını ve yaklaşık 60-70 dk sonunda dengeye ulaştığını göstermiştir. Ayrıca, 2-

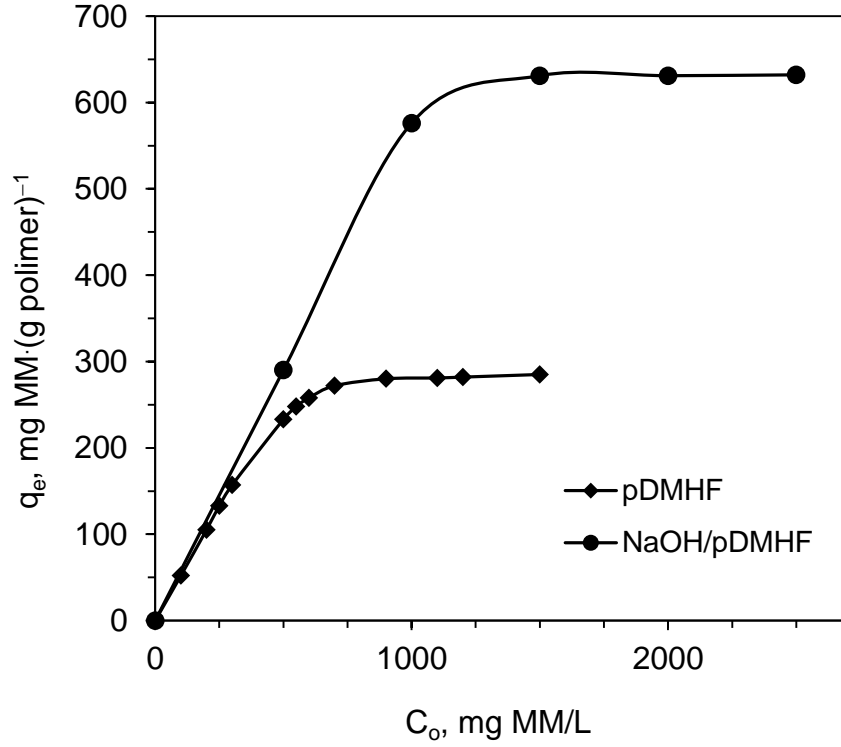
aminotiazol modifikasyonun da pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunu NaOH/pDMHF'nin adsorpsiyon değerlerinin çok az altında olacak şekilde arttırdığı da gözlenmiştir (Şekil 3.7).



**Şekil 3.7.** AT/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun zamanla değişimi.  
 $C_0=1500 \text{ mg MM}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

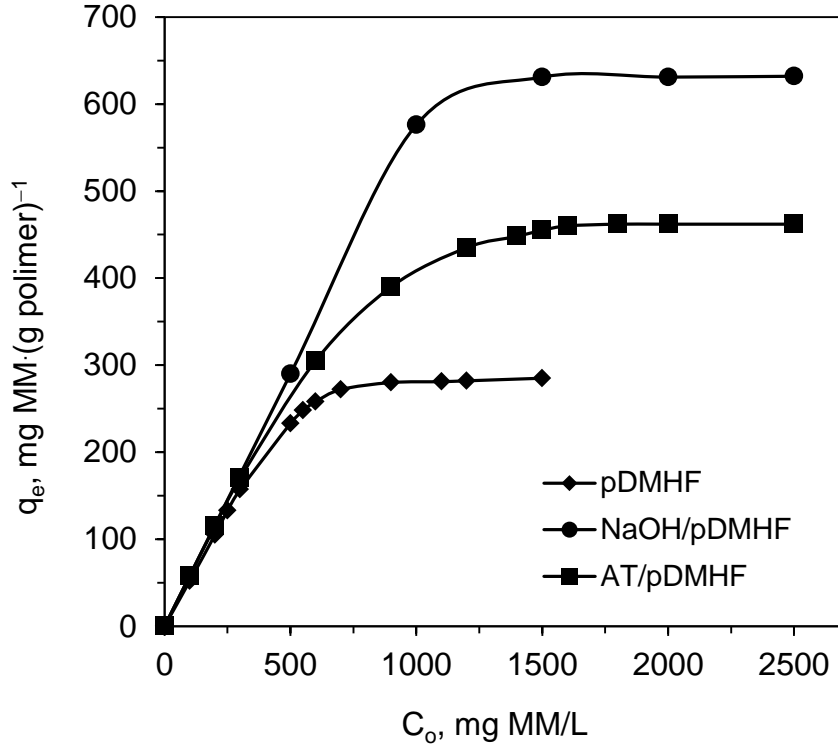
### 3.8. Modifiye/pDMHF'lerin Metilen Mavisi Adsorpsiyon Kapasiteleri

pDMHF'nin modifikasyonu ile elde edilen reçinelerin maksimum metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri farklı derişimli metilen mavisi çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan metilen mavisi derişimi ile arttığını göstermiştir. pDMHF ile  $1500 \text{ mg MM}\cdot\text{L}^{-1}$  ve üstü derişimlerde  $285.0 \text{ mg MM}\cdot(\text{g pDMHF})^{-1}$  olarak elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi NaOH modifikasyonu ile yaklaşık 2.2 kat artarak  $1500 \text{ mg MM}\cdot\text{L}^{-1}$  ve üstü derişimli çözeltilerde  $631.0 \text{ mg MM}\cdot(\text{g NaOH/pDMHF})^{-1}$  değerine çıkmıştır (Şekil 3.8.).



**Şekil 3.8.** NaOH/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonununun derişim ile değişimi. pH=10.0, T=25°C

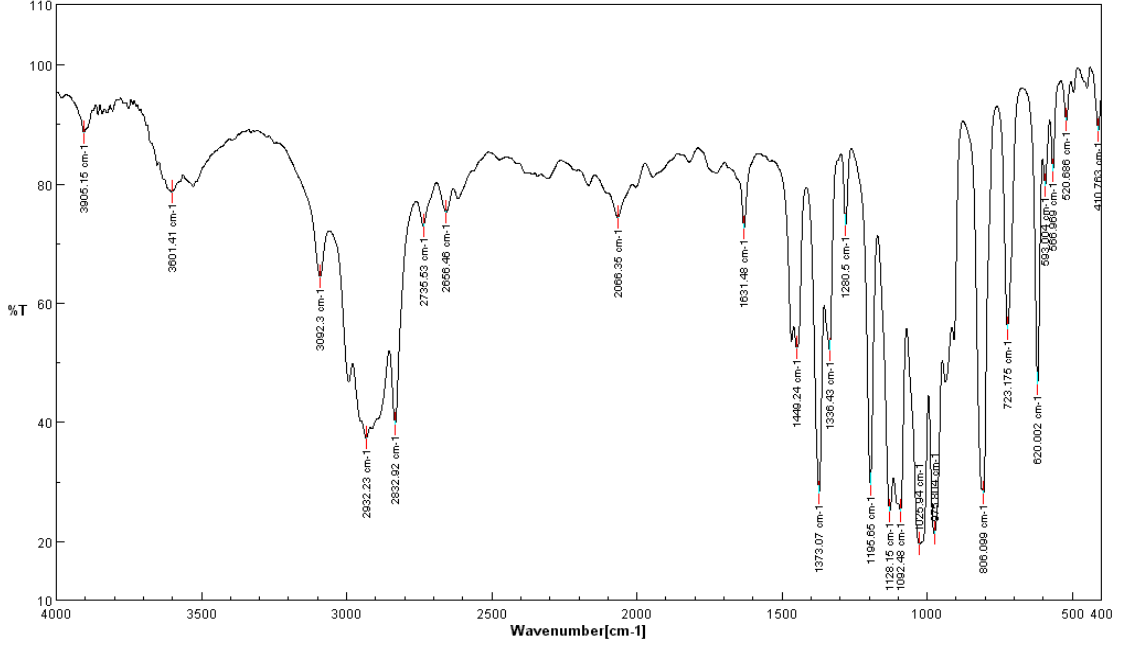
2-Aminotiazol ile yapılan modifikasyon ile pDMHF'nin yapısına kazandırılması amaçlanan kükürt ve azot gruplarının da polimerin metilen mavisi ilgisini artırdığı görülmüştür. AT/pDMHF ile maksimum adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen artışın, 1800 mg MM·L<sup>-1</sup> ve üstü derişimlerde 462.0 MM·(g AT/pDMHF)<sup>-1</sup> değeriyle, NaOH/pDMHF'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinden biraz daha düşük değerlerde olduğu görülmüştür (Şekil 3.9).



**Şekil 3.9.** AT/pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun derişim ile değişimi pH=12.0, T=25°C

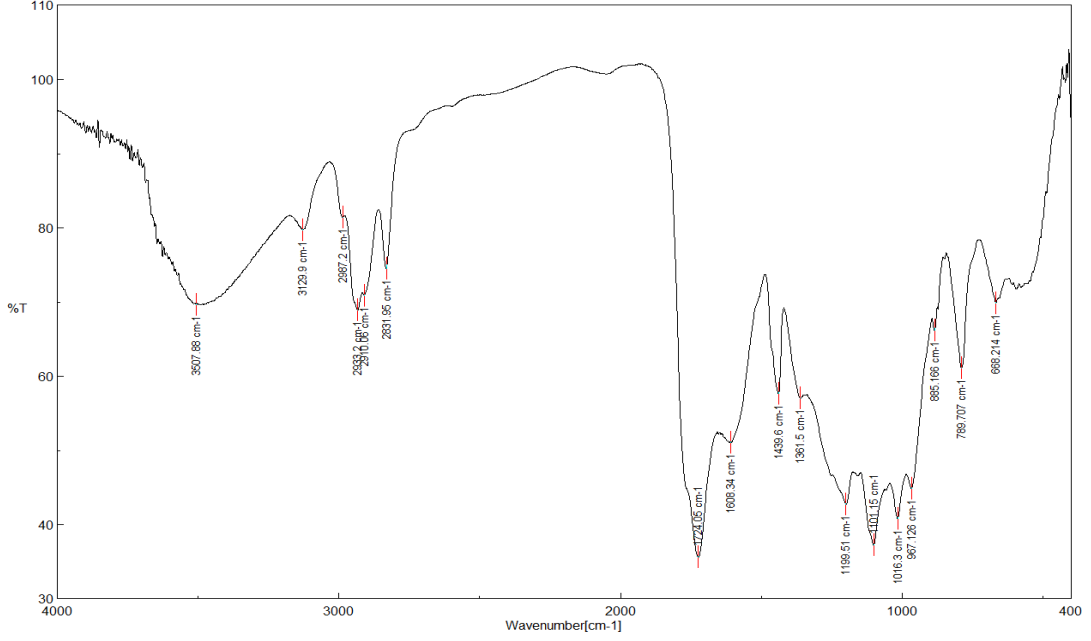
### 3.9. pDMHF ve Modifiye pDMHF'lerin Karakterizasyonu

pDMHF ve modifiye edilmiş reçineler FT-IR spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. DMHF'nin FT-IR spektrumu Şekil 3.10'da verilmiştir. Spektrumda gözlenen karakteristik bandlar; 3092  $\text{cm}^{-1}$ 'de =C-H gerilimi, 2992-2830  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H'lar, 1631  $\text{cm}^{-1}$ 'de olefinik C=C bandı, 1449 ve 1373  $\text{cm}^{-1}$ 'de simetrik C-H ve -CH<sub>3</sub> bükülmesi, 1280  $\text{cm}^{-1}$ 'de furan halkasının düzlem içi gerilim-gerinim bandı, 1100  $\text{cm}^{-1}$  civarında O-CH<sub>3</sub> eterik bağı ve 806  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise halkanın 12 mikron bandı olarak tanımlanan absorpsiyon bandıdır [65].



**Şekil 3.10.** DMHF'nin FT-IR Spektrumu

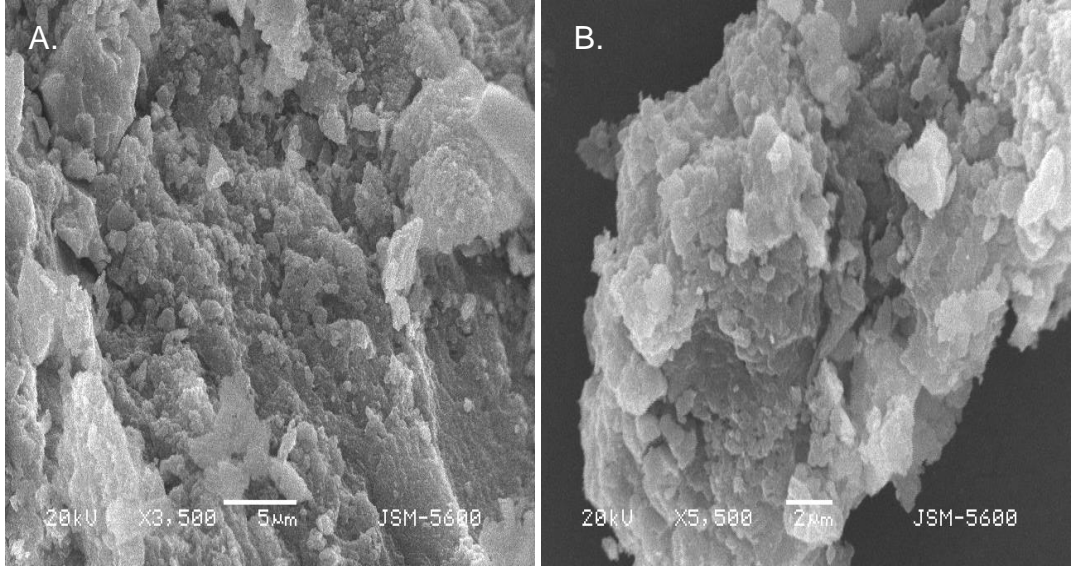
DMHF'nin FT-IR spektrumunda  $1631\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C=C gerilimine ait band pDMHF'nin spektrumunda  $1608\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Monomerin spektrumundan farklı olarak  $1724\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C bandı ile çakışan ve C=O gerilimine ait olduğu düşünülen yeni bir band görülmektedir. Halka gerilimine ait olan ve monomerin spektrumunda  $1280$  ve  $806\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar pDMHF'nin spektrumunda görülmemektedir. Bu da polimerleşmenin çoğunlukla halka açılımı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Daha önce bölümümüzde gerçekleştirilen çalışmalarda da benzer mekanizma ileri sürülmüştür [61-64]. C=O bağlarının yanı sıra  $3507\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı pDMHF üzerinde O-H gruplarının oluştuğunu da göstermektedir (Şekil 3.11).



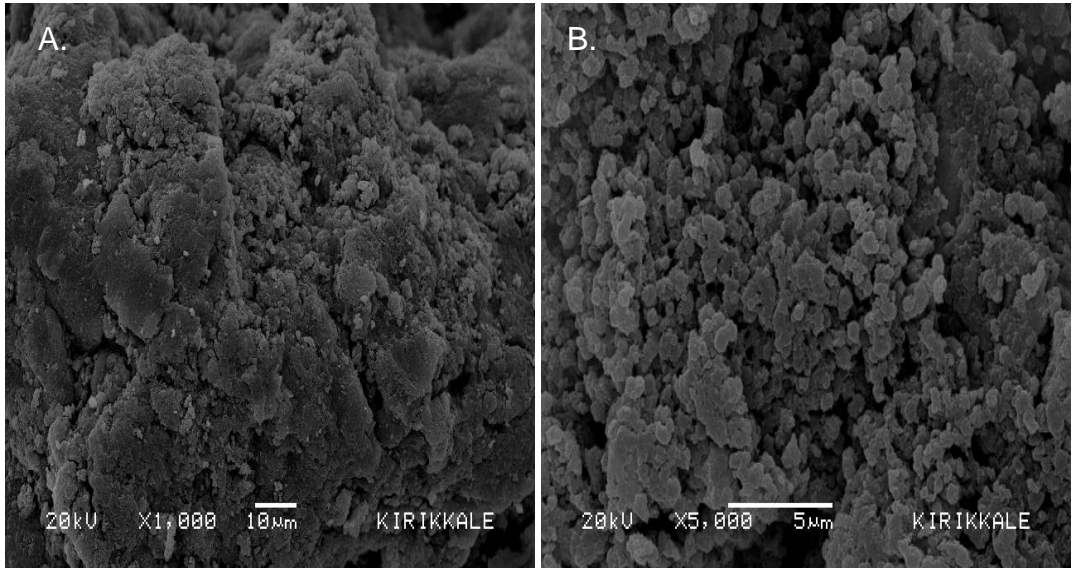
**Şekil 3.11.** pDMHF'nin FT-IR Spektrumu

pDMHF'nin taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.12'de verilmiştir. Fotoğraflar pDMHF'nin tabakalar halinde üst üste yığıldığını ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. Metilen mavisi adsorplamış pDMHF'nin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı ise Şekil 3.13'de verilmiştir. Fotoğraf adsorpsiyon sonrası pDMHF üzerinde, metilen mavisi olduğu düşünülen kümelenmiş küçük kristal yapıları bulunduğunu göstermektedir.





**Şekil 3.12.** pDMHF'nin SEM fotoğrafları  
**A.** X3500, **B.** X5500

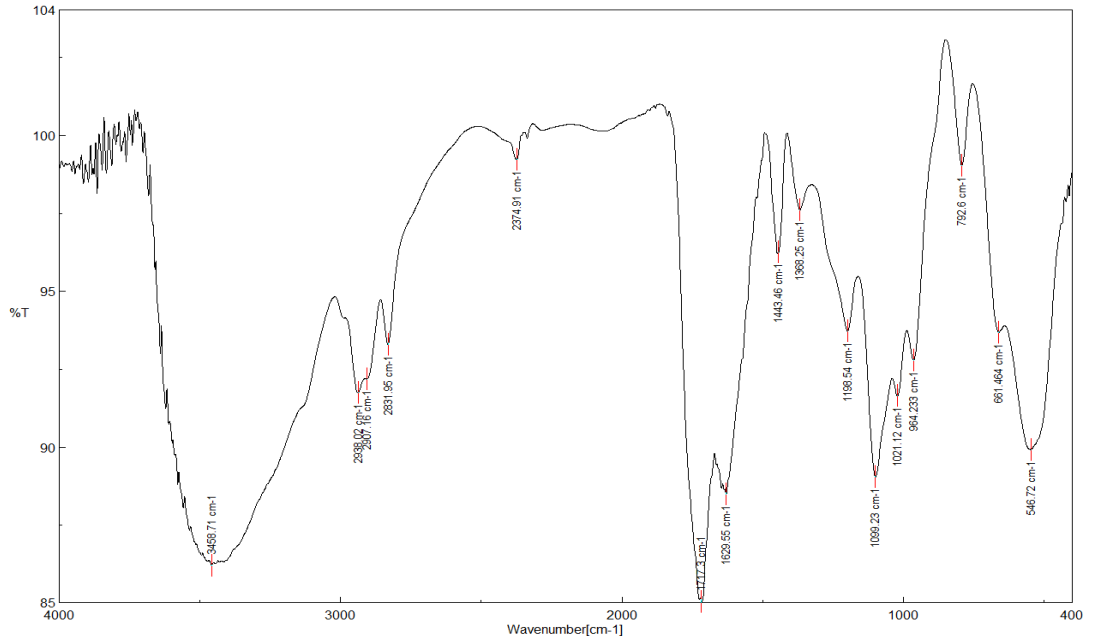


**Şekil 3.13.** Metilen mavisi adsorplamış pDMHF'nin SEM Fotoğrafları  
**A.** X1000, **B.** X5000

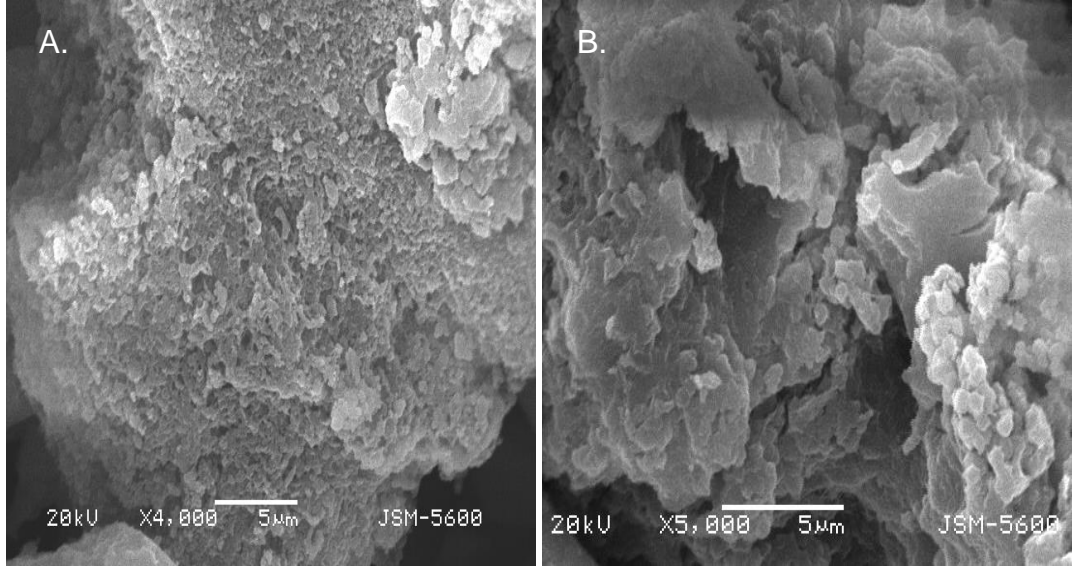
Şekil 3.14 NaOH/pDMHF'nin FT-IR spektrumunu göstermektedir. pDMHF'nin FT-IR spektrumunda  $1608\text{ cm}^{-1}$  'de görülen C=C gerilimine ait band NaOH/pDMHF'nin spektrumunda  $1629\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 1724

$\text{cm}^{-1}$ 'de görülen C=O bandı ise NaOH/pDMHF'nin spektrumunda  $1717 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür.  $3507 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen OH bandı ise çok daha geniş bir şekilde  $3458 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir [65].

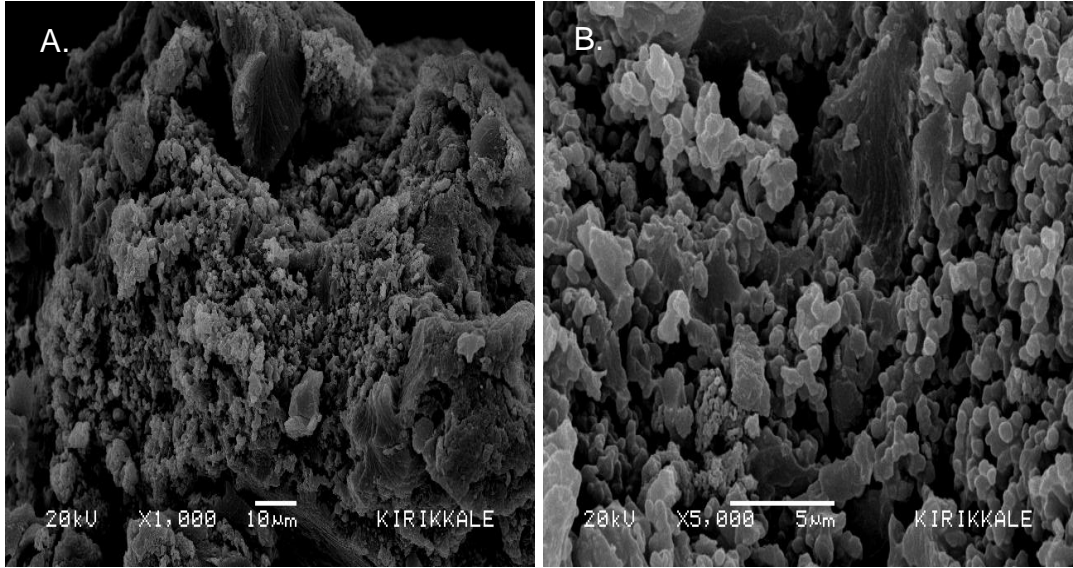
NaOH/pDMHF'nin taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.15'de verilmiştir. Fotoğraflar pDMHF'nin yüzey yapısına benzer şekilde polimerin tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. Metilen mavisi adsorplamış NaOH/pDMHF'nin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı ise Şekil 3.16'da verilmiştir. Fotoğrafta NaOH/pDMHF yüzeyinin gözenekli yapısı ve yüzeyin açık renkte gözlenen ve metilen mavisi olarak yorumlanan kristal görünümlü partiküllerle kaplanmış olduğu görülmektedir.



**Şekil 3.14.** NaOH/pDMHF'nin FT-IR Spektrumu



**Şekil 3.15.** NaOH/pDMHF'nin SEM fotoğrafları  
**A.** X4000, **B.** X5000

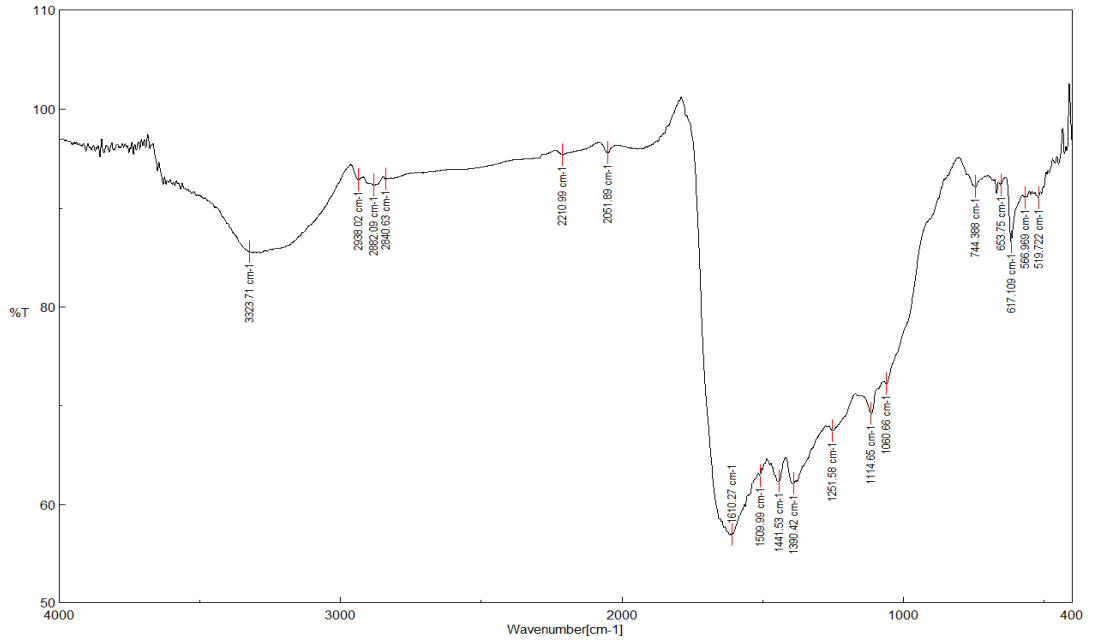


**Şekil 3.16.** Metilen mavisi adsorplamış NaOH/pDMHF'nin SEM fotoğrafları  
**A.** X1000, **B.** X5000

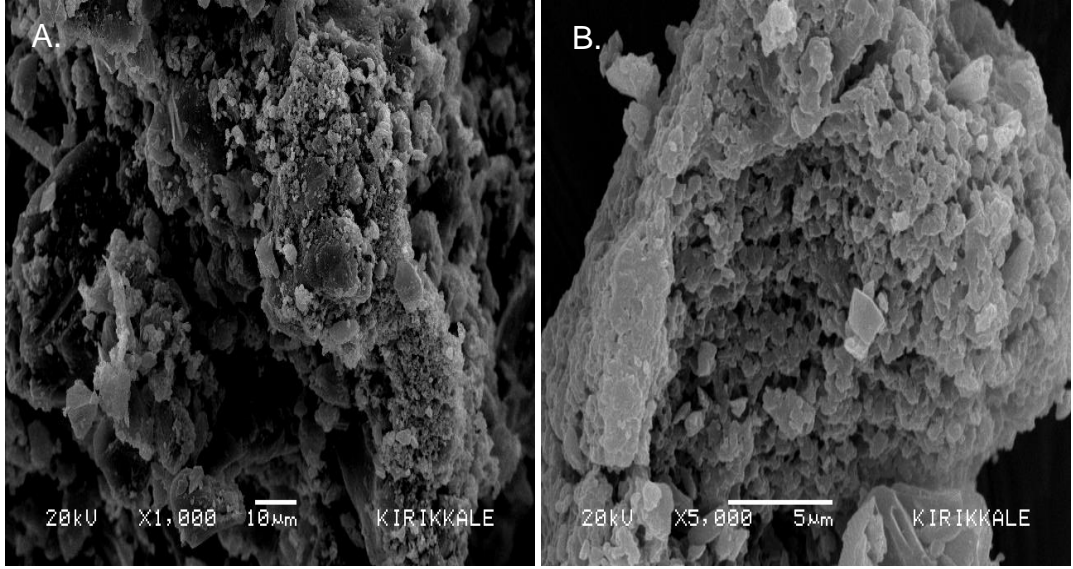
2-Aminotiazol/pDMHF'nin FT-IR spektrumu Şekil 3.17'de verilmiştir.  $3323\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş band N-H,  $1610\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band C=N ve

1390  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen band ise C-N titreşimine ait bandlar olarak yorumlanmıştır [65].

AT/pDMHF'nin taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları AT modifikasyonunun pDMHF'nin yüzey gözeneklerini artırdığını ve yüzeyin çok daha pürüzlü bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 3.18). Metilen mavisi adsorplamış AT/pDMHF'nin farklı kesitlerinden verilen SEM fotoğraflarında ise polimerin, plakaların üst üste yığılması ile oluşan gözenekli yapısı ve metilen mavisi olarak değerlendirilen polimer yüzeyi üzerinde toplanmış kristal görünümlü partiküller açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.19).

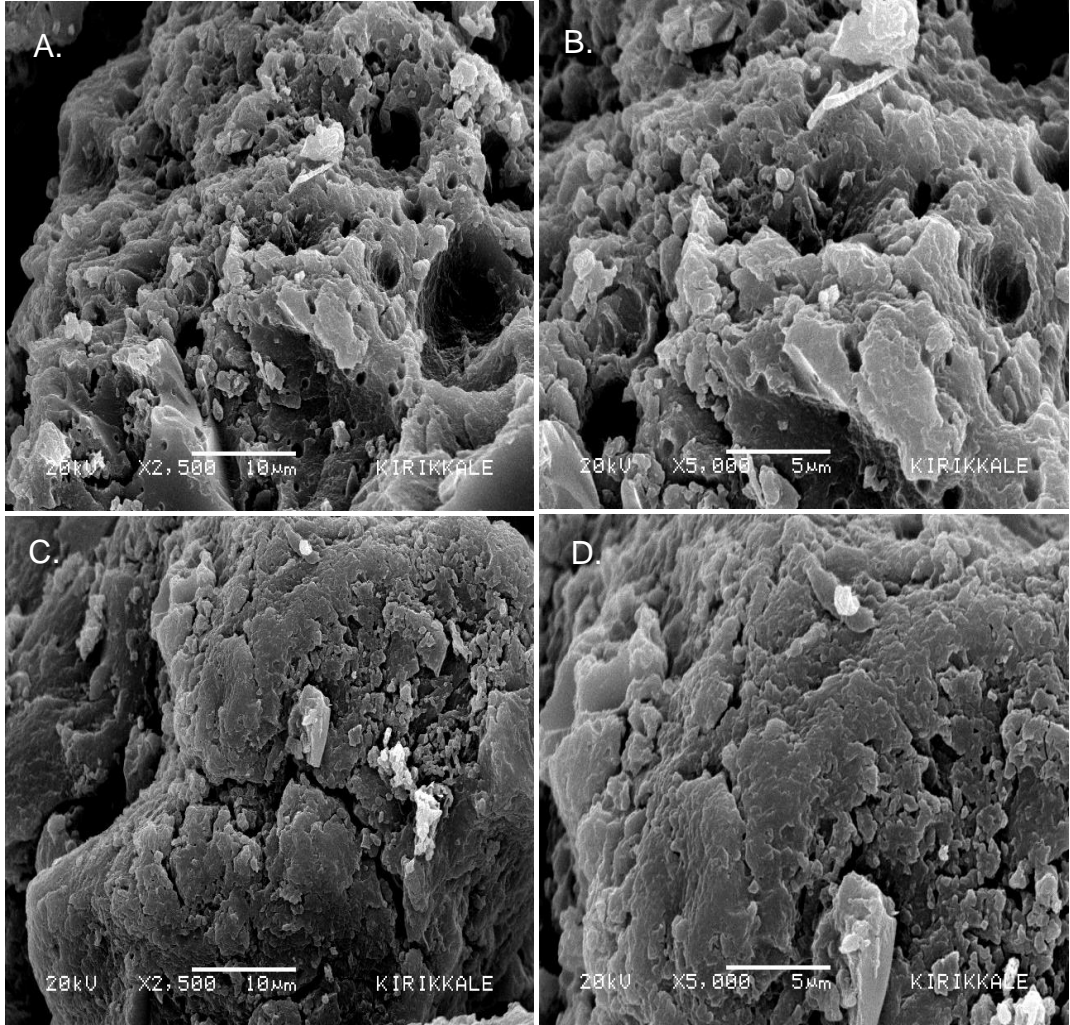


**Şekil 3.17.** AT/pDMHF'nin FT-IR Spektrumu



**Şekil 3.18.** AT/pDMHF'nin SEM fotoğrafları

**A. X1000, B. X5000**



**Şekil 3.19.** Metilen mavisi adsorplamış AT/pDMHF'nin SEM fotoğrafları

**A. X2500, B. X5000, C. X2500, D. X5000**

### 3.10. Adsorpsiyon Kinetiği

Metilen mavisinin pDMHF, NaOH/Pdmhf ve AT/pDMHF üzerine adsorpsiyonunun zamanla değişimi Şekil 3.7’de verilmiştir. pDMHF, NaOH ve 2-aminotiazol ile modifiye edilerek yapısında bulunan fonksiyonel grupların değiştirilmesine ya da miktarlarının arttırılmasına çalışılarak metilen mavisi adsorplama kapasitesi geliştirilmeye çalışılmıştır. NaOH modifikasyonu ile pDMHF’nin yapısında bulunan -OH, C=O, -C(O)-OH, C-O-C ve -O-C(O)- gibi oksijen içeren grupların miktarı artarken yapıda  $-O^+Na$  ve  $-C(O)-O^+Na$  gibi gruplar oluşturulmaktadır [61-64]. AT ile yapılan modifikasyonda ise polimere 2-aminotiazol grupları bağlanarak yapıya hem kükürt hem de azot grupları kazandırılmaktadır. Elde edilen sonuçlar pDMHF’nin metilen mavisi adsorplama kapasitesinin NaOH modifikasyonu ile %193 ve AT modifikasyonu ile %178 artırılabilirdiğini göstermiştir (Bölüm 3.8).

Bir adsorpsiyon prosesinde kontrol mekanizması kütle transferi ya da kimyasal tepkime olabilmektedir. Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir. Bu nedenle pDMHF’nin metilen mavisi adsorpsiyonunda etkin olan kontrol mekanizmasını belirlemek amacıyla adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci dereceden tepkime eşitliklerine uygulanmıştır. Birinci dereceden kinetik model eşitlik 3.5 ile verilir [66,67].

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

$q_e$ : Metilen mavisi denge adsorpsiyonu, mg MM’(g polimer)<sup>-1</sup>

$q_t$ : t anında adsorplanmış metilen mavisi miktarı, mg MM’(g polimer)<sup>-1</sup>

$k_1$ : Birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti, dk<sup>-1</sup>

Eşitlik 3.4’e göre, metilen mavisi adsorpsiyonları için  $\ln(q_e - q_t)$  zamana karşı çizilerek elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesişim noktalarından belirlenen hız sabitleri,  $k_1$ , ve teorik denge adsorpsiyon değerleri,  $q_e$ , Çizelge 3.1’de verilmiştir. Hesaplanan ve deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerleri arasında gözlenen uyumsuzluk ve bazı eğriler için gözlenen düşük

korelasyon katsayıları adsorpsiyon verilerinin birinci dereceden bir tepkime kinetiğine uymadığını göstermiştir.

**Çizelge 3.1.** Birinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri

Polimer	q <sub>e</sub> deneysel g·mg <sup>-1</sup>	Birinci derece tepkime değerleri		
		q <sub>e</sub> g·mg <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> dk <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
pDMHF	285.0	241.3	0.056	0.985
NaOH/pDMHF	505.0	397.3	0.055	0.982
AT/pDMHF	482.0	288.9	0.053	0.952

C<sub>0</sub>=1500 ppm

İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği eşitlik 3.6'da verildiği şekilde ifade edilebilir [66,67].

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

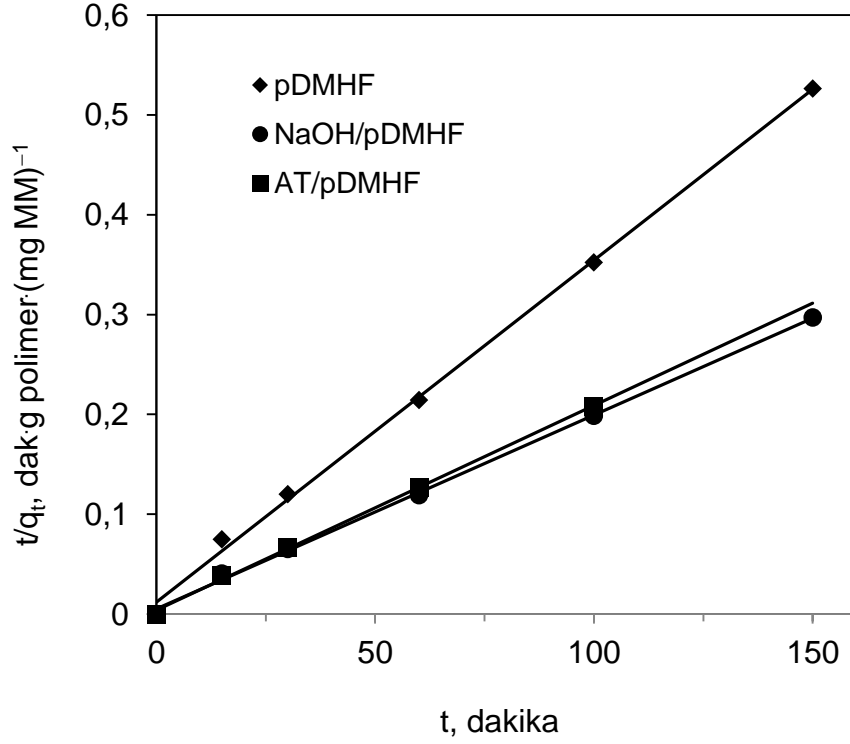
k<sub>2</sub>: İkinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti, g·mg<sup>-1</sup>·dk<sup>-1</sup>

Metilen mavisi adsorpsiyonu için zamana karşı oluşturulan t/q<sub>t</sub> eğrileri Şekil 3.20'de verilmiştir. Elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesişim noktalarından ikinci dereceden tepkime hız sabitleri, k<sub>2</sub>, ve teorik denge adsorpsiyon değerleri, q<sub>e</sub>, hesaplanmış ve hesaplanan q<sub>e</sub> değerlerinin yüksek korelasyonlarla deneysel q<sub>e</sub> değerlerine uyduğu görülmüştür (Çizelge 3.2).

Adsorpsiyonların ilk hızları belirlenen hız sabitleri, k<sub>2</sub>, değerleri kullanılarak eşitlik 3.7'ye göre hesaplanabilir [20,68].

$$h = k_2 q_e^2, \quad t \rightarrow 0 \quad (3.7)$$

Adsorpsiyonların t sıfıra giderken hesaplanan ilk hız değerlerinden NaOH ve AT modifikasyonun pDMHF'nin metilen mavisi adsorpsiyonunun başlangıç hızını 4-5 kez artırdığı görülmüştür (Çizelge 3.2).



**Şekil 3.20.** Metilen mavisi adsorpsiyonlarının t/qt - t eğrileri

**Çizelge 3.2.** İkinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri

Polimer	q <sub>e</sub> deneysel g·mg <sup>-1</sup>	İkinci derece tepkime değerleri			
		q <sub>e</sub> , g·mg <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> g·mg <sup>-1</sup> ·dk <sup>-1</sup>	h mg·g <sup>-1</sup> ·dk <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
pDMHF	285.0	294.11	0.0006	51.55	0.999
NaOH/pDMHF	505.0	526.3	0.0007	192.31	0.999
AT/pDMHF	482.0	476.1	0.0011	256.41	0.999

C<sub>0</sub>=1500 ppm



Adsorbatın adsorban gözenekleri içerisinde difüzlenebildiği proseslerde partikül içi difüzyon hız sabiti eşitlik 3.8'e göre belirlenebilir [69].

$$q_t = K_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3.8)$$

$K_{dif}$ , partikül içi difüzyon hız sabiti,  $mg \cdot g^{-1} \cdot dk^{-1/2}$ , C ise kesişim noktasıdır. Partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiğini etkileyen özelliklerden biridir. Eşitlik 3.7'ye göre,  $t^{1/2}$ 'ye karşı  $q_t$  değerleri çizilerek elde edilen ve orijinden geçen lineer eğrilerin eğimleri partikül içi difüzyonun hız sabitini verir. pDMHF ve modifiye/pDMHF'ler ile çalışılan metilen mavisi adsorpsiyonlarından elde edilen veriler partikül içi difüzyon hız eşitliğine uygulanmış ve elde edilen parametreler Çizelge 3.3'de verilmiştir. Orijinden geçmeyen lineeritesi düşük  $t^{1/2}$ - $q_t$  eğrileri tamamen ihmal edilemese de adsorpsiyonlarda partikül içi difüzyonun hız belirleme basamağı olmadığını göstermiştir.

**Çizelge 3.3.** Partikül içi difüzyon parametreleri

Polimer	$K_{dif}$ $mg \cdot g^{-1} \cdot dk^{-1/2}$	C	$R^2$
pDMHF	9.288	186.7	0.739
NaOH/pDMHF	5.968	440.2	0.621
AT/pDMHF	8.328	387.7	0.660

Sıvı film difüzyon modeli Eşitlik 3.9 ile verilir [69].

$$\ln(1-F) = -k_{fd} t \quad (3.9)$$

$F=q_t/q_e$ , kısmi denge ve  $k_{fd}$ ,  $dk^{-1}$ , ise adsorpsiyon hız sabitidir. Adsorpsiyonlardan elde edilen değerler adsorpsiyonların sıvı film difüzyon modeline uygunluklarını belirlemek amacıyla Eşitlik 3.8'e uygulanmıştır. Elde edilen kesişim noktaları sıfıra yakın yüksek korelasyonlu lineer  $\ln(1-F)-t$  eğrileri sıvı film difüzyon basamağının hız basamağını belirlemede önemli bir etkisinin olduğunu göstermiştir.

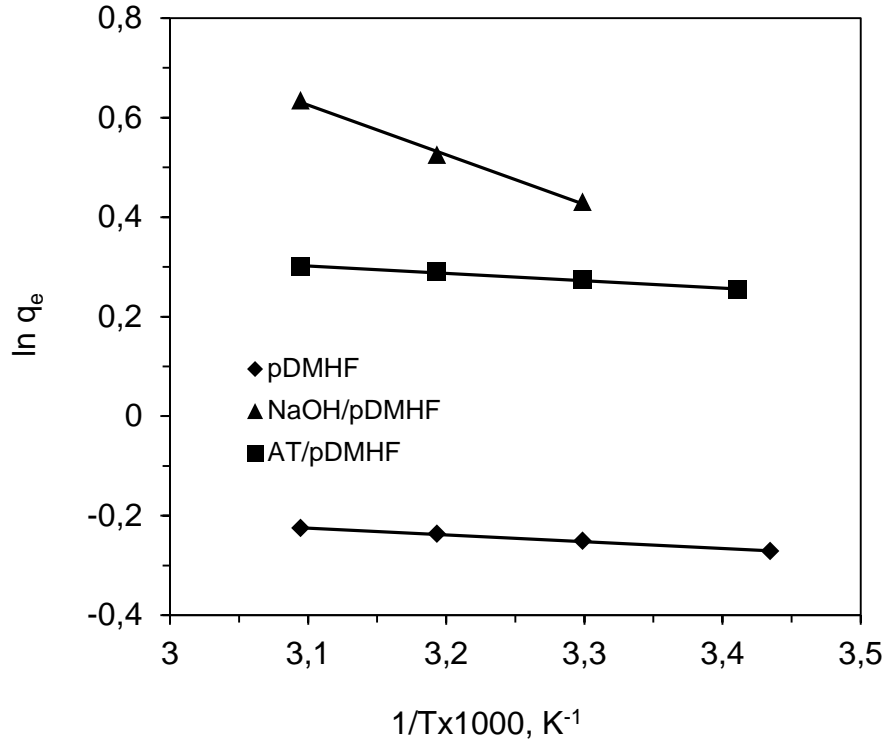
**Çizelge 3.4.** Sıvı film difüzyon parametreleri

Polimer	$k_{fd}$ , $dk^{-1}$	Kesişim Noktası	$R^2$
pDMHF	0.0664	-0.0948	0.9972
NaOH/pDMHF	0.1035	0.0989	0.9986
AT/pDMHF	0.0904	-0.1000	0.9839

### 3.11. Adsorpsiyon Isıları

Adsorpsiyon ısılarını belirlemek amacıyla pDMHF ve modifiye/pDMHF'ler ile farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonların sıcaklık değişiminden az da olsa etkilendiğini göstermiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon değerleriyle Clasius-Clapeyron eşitliğine (eşitlik 3.10) göre  $\ln q_e - 1/T$  grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 3.21). Elde edilen lineer  $\ln q_e - 1/T$  eğrilerinin eğimlerinden adsorpsiyon ısıları hesaplanmıştır (Çizelge 3.5).

$$\ln q_e = - \frac{\Delta H_{ads}^0}{R} \frac{1}{T} \quad (3.10)$$



**Şekil 3.21.** Adsorpsiyonların  $\ln q_e-1/T$  eğrileri

**Çizelge 3.5.** Adsorpsiyon Isıları

Polimer	$\Delta H_{ads}$ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$
pDMHF	-1,14	0,9970
NaOH/pDMHF	-8,29	0,9978
AT/pDMHF	-1,24	0,9876

Elde edilen adsorpsiyon ısıları metilen mavisinin pDMHF ve modifiye/pDMHF üzerine adsorplanmasının beklenildiği gibi ekzotermik olduğunu ve adsorpsiyon ısılarının kimyasal tepkimelerin adsorpsiyon ısılarından çok daha küçük değerlerde olduğunu göstermiştir. Bu nedenle adsorpsiyonlarda fiziksel bağlanmaların kimyasal bağlanmalardan çok daha fazla etkin olduğu görülmüştür.

### 3.12. Adsorpsiyon İzotermi

pDMHF ve modifiye/pDMHF'ler üzerine metilen mavisi adsorplanmasından elde edilen denge adsorpsiyon verilerine Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır.

Freundlich eşitliği eşitlik 3.11'de verilmiştir [32].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.11)$$

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen değerler ile lineer Freundlich eşitliğine göre  $\ln q_e - \ln C_e$  grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen eğrilerin eğim ve kesişimlerinden metilen mavisi adsorpsiyonu için Freundlich parametreleri belirlenmiştir (Çizelge 3.6).

Langmuir modeli adsorpsiyon verilerine eşitlik 3.12'de verilen lineer Langmuir eşitliğine göre uygulanmıştır [70,71].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} K_L + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.12)$$

$K_L$ , adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşime bağlı Langmuir izoterm sabiti,  $L \cdot g^{-1}$ ,  $q_m$  ise Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesidir,  $mg \cdot (g \text{ polimer})^{-1}$ . Elde edilen adsorpsiyon değerleri ile oluşturulan  $C_e/q_e - C_e$  eğrilerinin eğimlerinden Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi ve kesişim noktalarından ise Langmuir izoterm sabiti değerleri belirlenmiştir. Elde edilen Langmuir parametreleri Çizelge 3.6'da verilmiştir. Langmuir modeli ile elde edilen maksimum adsorpsiyon değerlerinin deneysel değerlerle son derece uyumlu olduğu görülmüştür.

**Çizelge 3.6.** Freundlich ve Langmuir parametreleri

Polimer	Freundlich Parametreleri			Langmuir Parametreleri			
	$K_f$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ Deneysel	$q_m$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L$ $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	$R^2$
pDMHF	0.718	0.324	0.7826	285.0	294.1	0.0329	0.9996
NaOH/pDMHF	1.647	0.027	0.9161	632.0	635.7	0.0996	0.9999
AT/pDMHF	0.974	0.310	0.9278	462.0	473.7	0.029	0.9997

Langmuir izoterminin özellikleri ayırma faktörü ya da denge parametresi  $R_L$  ile de ifade edilebilir (eşitlik 3.13).

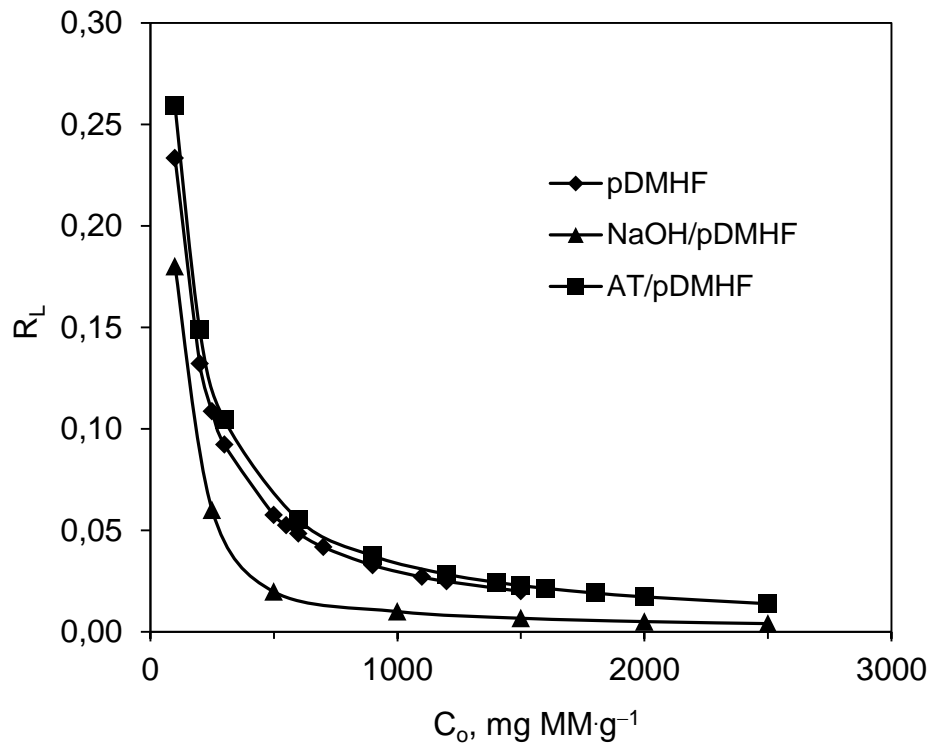
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3.13)$$

$K_L$ ,  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ , Langmuir izoterm sabiti ve  $C_o$ ,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , başlangıçtaki boya derişimidir.  $R_L$  parametresi Çizelge 3.7'de belirtildiği şekilde izotermin türünü gösteren, McKay ve arkadaşları tarafından tanımlanmış birimsiz sabit bir değerdir.  $R_L > 1$  olduğunda adsorpsiyonun istemsiz olduğu,  $R_L \approx 0$  olduğunda adsorpsiyonun tersinirliği çok düşük olan kimyasal bir bağlanma ile gerçekleştiği ve  $R_L \ll 1$  olduğunda adsorpsiyonun fiziksel bağlanma ile istemli olarak gerçekleştiği kabul edilir [20,21,72-75].

Farklı başlangıç derişimli metilen mavisinin pDMHF ve modifiye/pDMHF'ler üzerine adsorpsiyonlarından elde edilen sonuçlar  $R_L$  değerlerinin birden küçük olduğunu ( $R_L \ll 1$ ) ve adsorpsiyonların fiziksel bağlanmayla istemli bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.22).

**Çizelge 3.7.**  $R_L$  değerlerine göre izoterm türleri

$R_L$ Değeri	İzoterm Türü
$R_L > 1$	İstemsiz
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	İstemli
$R_L = 0$	Tersinmez



**Şekil 3.22.** Metilen mavisi adsorpsiyonu için ayırma faktörünün değişimi

Adsorpsiyon verilerine Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri de uygulanmıştır [66,67]. Temkin modeli eşitlik 3.14’de verilmiştir.

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

$K_T$  ve  $\Delta G^\circ$  arasındaki ilişki eşitlik 3.15 ile verilir.

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

Temkin modeline göre oluşturulan  $q_e - \ln C_e$  eğrilerinden elde edilen  $K_T$  değerleri ve bu değerlerden hesaplanan  $\Delta G^\circ$  değerleri Çizelge 3.8'de verilmiştir.

**Çizelge 3.8.** Temkin parametreleri

Polimer	Temkin Parametreleri		
	$K_T$ $L \cdot mol^{-1}$	$\Delta G^\circ$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$R^2$
pDMHF	290.65	-14.053	0.8779
NaOH/pDMHF	15815.10	-23.955	0.6596
AT/pDMHF	271.17	-13.881	0.9853

Adsorpsiyon verilerinin Temkin izoterm modeline uygulanmasıyla elde edilen  $q_e - \ln C_e$  eğrilerinin metilen mavisinin pDMHF ve NaOH/pDMHF üzerine adsorpsiyonu için çok düşük korelasyonlarda olduğu bu nedenle bu adsorpsiyonların Temkin izotermi ile açıklanamayacağı görülmüştür. Metilen mavisinin AT/pDMHF üzerine adsorpsiyonundan oluşturulabilen yüksek korelasyonlu lineer  $q_e - \ln C_e$  eğrisi ise diğerlerinin aksine AT/pDMHF ile yapılan adsorpsiyonların Temkin izotermine uyduğunu göstermiştir. Düşük korelasyonlu eğrilere rağmen elde edilen negatif serbest enerji değerleri ise  $R_L$  değerleriyle uyumlu olarak, gerçekleştirilen adsorpsiyonların kendiliğinden gerçekleşen istemli işlemler olduklarını göstermiştir.

Lineer Dubinin-Radushkevich modeli eşitlik 3.16 ile gösterilir.

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

$K_{DR}$ , porozite faktörü,  $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$ ,  $q_m$ , polimer yüzeyinin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , ve  $\epsilon$ , eşitlik 3.17'de gösterildiği şekilde denge derişimi ile ilişkilendirilebilecek bir değişken olup Polanyi potansiyeli olarak adlandırılır,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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

Lineer Dubinin-Radushkevich modeline göre oluşturulan  $\ln q_e - \epsilon^2$  grafiklerinden elde edilen eğrilerin lineeritesi modelin adsorpsiyonlara ne kadar uyduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon çözeltisinin katı polimer yüzeyi ile karıştırılmasıyla her adsorbat molekülü için ortalama sorpsiyon enerjisi ise eşitlik 3.18'e göre hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (3.18)$$

Eşitlik 3.15'e göre oluşturulan lineer  $\ln q_e - \epsilon^2$  eğrilerinden elde edilen Dubinin-Radushkevich izoterm modeli parametreleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Lineer Dubinin-Radushkevich modeline göre elde edilen yüksek korelasyonlu lineer eğriler ve hesaplanan maksimum adsorpsiyon değerleri ile deneysel değerler arasındaki uyum pDMHF ve modifiye/pDMHF reçineleri üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeliyle yüksek uyumluluk içerisinde olduğunu göstermiştir. Bu modele göre bulunan ortalama sorpsiyon enerjisi değerleri adsorpsiyon mekanizmasını işaret eden önemli parametrelerden biridir. Buna göre  $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  değerlerinden daha düşük ortalama sorpsiyon serbest enerjisine sahip adsorpsiyonlarda bağlanma fiziksel olarak gerçekleşirken daha yüksek enerjili adsorpsiyonlarda baskın mekanizma kimyasal bağlanmadır. Elde edilen



ortalama adsorpsiyon enerjileri pDMHF ve modifiye/pDMHF'lerin üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun,  $R_L$  değerleri ile uyumlu olacak şekilde, fiziksel bağlanma ile gerçekleştiğini göstermiştir.

**Çizelge 3.9.** Dubinin-Radushkevich parametreleri

Polimer	Dubinin-Radushkevich Parametreleri				
	$q_m$ Deneysel	$q_m$ $mg \cdot g^{-1}$	$K_{DR}$ $mol^2 \cdot J^{-2}$	E $J \cdot mol^{-1}$	$R^2$
pDMHF	285.0	293.2	0.0180	5.271	0.9958
NaOH/pDMHF	632.0	640.2	0.0129	6.226	0.9993
AT/pDMHF	462.0	464.3	0.0266	4.336	0.9866

### 3.13. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyonlar belirli miktarda metilen mavisi adsorplamış polimerlerle belirlenen desorpsiyon ortamlarında gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Ancak, desorbe olmuş metilen mavisi miktarının belirlenmesinde tekrarlanabilir sonuçların elde edilememesi nedeniyle desorbe olmuş metilen mavisi miktarının belirlenmesi yerine, desorpsiyon sonrasında kalan polimerler süzülüp desorpsiyon çözeltisinden ayrıldıktan sonra su ile yıkanmış ve kurutulup tartıldıktan sonra başlangıçta kullanılan MM:polimer oranıyla aynı olacak şekilde yeniden adsorpsiyonlarda kullanılmıştır. Bu şekilde adsorpsiyon değerlerindeki değişim incelenerek desorpsiyon miktarları belirlenmeye çalışılmıştır.

pH=10'a tamponlanmış  $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  30 mL metilen mavisi çözeltilerinde 0.05 g pDMHF ile 2 saat süreli 4 ayrı adsorpsiyon gerçekleştirilmiş ve adsorplanan metilen mavisi miktarları belirlenmiştir. Metilen mavisi adsorplamış pDMHF örnekleri çözeltiden süzülerek alındıktan sonra farklı ortamlardaki desorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla birinci örneğin üzerine 10 mL saf

su, ikincisine 10 mL 0.05 M HCl, üçüncüsüne 10 mL 0.1 M HCl ve dördüncü örneğe ise 10 mL 0.1 M NaOH çözeltisi ilave edilmiş ve 2 saat süreyle çalkalanarak karıştırılmıştır. Belirlenen süre sonunda asit çözeltilerinin renklendiği görülürken su ve NaOH çözeltilerinde hiç bir değişikliğin olmadığı ve karışımların tamamen reksiz ve berrak kaldıkları görülmüştür. Desorbe edilmiş pDMHF örnekleri çözeltilerden süzülerek alınmış kurutulup tartıldıktan sonra ilk adsorpsiyonda uygulanan MM:pDMHF oranı ile yeniden adsorpsiyonda kullanılmıştır. Ancak süzme işlemi esnasında oluşan yüksek polimer kayıpları nedeniyle tutarlı sonuçlar elde edilememiştir.

pDMHF'nin metilen mavisini adsorplama miktarı düşük olması nedeniyle tekrarlanabilen sonuçlar elde edilemediği ve metilen mavisini daha yüksek değerlerde adsorplayan NaOH/pDMHF ile daha kararlı sonuçlar elde edilebileceği düşünülmüş ve desorpsiyon özelliklerinin çalışılmasına NaOH/pDMHF ile devam edilmiştir. pH=10'a tamponlanmış 30 mL 1500 mg·g<sup>-1</sup> derişimli metilen mavisini çözeltilerinde 0.1 g NaOH/pDMHF ile 2 saat süreyle gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan elde edilen metilen mavisini adsorplamış NaOH/pDMHF örneklerinin, MM-NaOH/pDMHF, desorpsiyon özellikleri 2 saat süreyle 10 mL 0.05, 0.1 ve 1.0 M HCl çözeltilerinde çalışılmıştır. Desorpsiyonlar sonunda süzülerek alınan polimerler kurutulup tartıldıktan sonra ilk adsorpsiyonda kullanılan MM:NaOH/pDMHF oranıyla yeniden adsorpsiyonda kullanılmıştır. Sonuçlar metilen mavisinin %30-45 oranlarında desorbe olduğunu ve desorbe olmuş metilen mavisini miktarının asit derişimi azaldıkça arttığını göstermiştir (Çizelge 3.10). NaOH/pDMHF'nin asidik ortamda protone olarak adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü önceki çalışmalardan bilinmektedir [61,62]. Artan asit derişimi ile adsorplanan metilen mavisini miktarında gözlenen düşüşün, metilen mavisininin desorbe olamamasından daha çok NaOH/pDMHF'nin protonasyonuna bağlı olarak azalan adsorpsiyon kapasitesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

**Çizelge 3.10.** MM-NaOH/pDMHF'nin HCl içerisindeki desorpsiyon sonuçları

$C_{HCl}$ , M	$q_e$ - I	$q_e$ - II	%Desorpsiyon
0.05	513.5	232.6	45.3
0.10	503.3	211.3	42.0
1.00	520.0	168.8	32.5

Asit çözeltisinde oluşan protonasyon sorununu ortadan kaldırmak için farklı desorpsiyon ortamlarının belirlenmesi düşünülmüş ve bu amaçla metilen mavisi adsorplamış NaOH/pDMHF örnekleri farklı desorpsiyon ortamlarına alınarak çözeltilerin renklenmesi gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.11'de verilmiştir.

**Çizelge 3.11.** MM-NaOH/pDMHF'nin farklı desorpsiyon ortamlarındaki özellikleri

Desorpsiyon Ortamı	Renklenme
EtOH	+
MeOH	-
Aseton (teknik)	+
Aseton (%99.9)	-
Kloroform	+
NaOH (0.05, 0.1, 1.0, 5.0 M)	-
HCl (0.05, 0.1, 1.0 M)	+
Su	-
Eter	-
Aseton:Kloroform (1:1, V/V, $V_{top}=20$ mL)	+
pH=3, 5, 7 tamponları (10 mL)	-

NaOH/pDMHF=0.1 g,  $q_e=513.5$  mg MM(NaOH/pDMHF)<sup>-1</sup>,  $V_{toplam}=10$  mL

Desorpsiyon ortamının almış olduğu mavi rengin koyuluğundan en fazla desorpsiyonun teknik aseton ve etanolda gerçekleştiği görülmüştür. Saf asetonunda desorpsiyon gözlenmemiş olmasının deneysel hata olup olmadığı saf aseton ve aseton-su karışımında yapılan desorpsiyonlarla kontrol edilmiş ve

hem saf aseton hem de saf suda desorpsiyon gözlenmezken aseton-su karışımlarında desorpsiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Gözlenen desorpsiyonun fazla olması nedeniyle desorpsiyon ortamı olarak etanol ve asetonun da çalışılmasına karar verilmiştir.

Desorpsiyona süreklilik kazandırmak amacıyla belirli miktarda metilen mavisi adsorplamış NaOH/pDMHF filtre kağıdından yapılmış bir keseye konulmuş ve kese kapatıldıktan sonra 50 mL'lik bir soxhlet cihazına yerleştirilmiştir. Etanol en az 20 kez devirdaim yaptırıldıktan sonra etanolün daha fazla renklenmediğine karar verilmiş ve desorpsiyon sonlandırılmıştır. Soxhlet cihazı ile yapılan çalışmalarda etanol ile %87, aseton ile %60 desorpsiyon değerlerine ulaşılırken desorpsiyonun çok yavaş gerçekleşmesi ve işlemin çok uzun sürmesi ve buna bağlı olarak oluşan hatalar nedeniyle tekrarlanabilir sonuçların elde edilemediği görülmüştür. Bu nedenle soxhlet cihazındaki çalışma devam ettirilmeyip farklı bir desorpsiyon ortamı ve yöntemi geliştirilmeye çalışılmıştır.

Çalışılan diğer bir yöntemde desorpsiyon ortamı olarak farklı hacimlerde 0.1 M HCl farklı hacimlerde saf asetonla karıştırılarak hazırlanan 2000 mL'lik çözeltiler kullanılmıştır. Metilen mavisi adsorplamış NaOH/pDMHF örnekleri 2000 mL 0.1 M HCl:Aseton karışımları içerisinde 60 dk süreyle karıştırılmış ve 60 dk sonunda polimerler süzülerek alınmış, HCl:Aseton karışımıyla yıkandıktan sonra kurutulmuş ve yeniden başlangıçta kullanılan MM:polimer oranıyla adsorpsiyonlarda kullanılmıştır. Süzme işlemleri esnasında oluşan polimer kayıpları nedeniyle adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine kalan polimer miktarı yeterli olduğu sürece tekrarlanarak devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12'de verilmiştir.

**Çizelge 3.12.** MM-NaOH/pDMHF'nin desorpsiyon sonuçları (HCl:Aseton)

$q_e$ mg MM'(g NaOH/pDMHF) <sup>-1</sup>	Desorpsiyon Ortamı 0.1 M HCl:Aseton, V:V, V <sub>top</sub> =2000 mL		
	3:2	2:3	1:4
1	567.2	577.8	548.1
2	470.1	476.4	533.2
3	-	423.2	444.1
4	462.4	416.2	442.8
5	360.6	-	363.6
6	-	376.2	-

Sonuçlar NaOH/pDMHF'nin adsorpladığı metilen mavisi miktarının her adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonunda azaldığını göstermiştir. Hesaplanan desorpsiyon miktarları her adsorpsiyon sonunda adsorplanan metilen mavisinin %80-90 oranlarında desorbe edilebildiğini göstermiştir. NaOH/pDMHF'nin adsorpladığı metilen mavisi miktarında gözlenen düşüşe polimer üzerinden desorbe edilemeyen metilen mavisinin polimerin adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olabileceği gibi, HCl çözeltilerinde gerçekleştirilen desorpsiyonlara benzer şekilde HCl'in NaOH/pDMHF'yi nötrleştirmesiyle aktivitesinin yavaşça kaybetmesine neden olmasının da etkili olabileceği düşünülmüştür [61-63]. Ayrıca, farklı oranlarda alınan HCl ve Aseton miktarlarının NaOH/pDMHF'nin metilen mavisi desorpsiyonunu çok fazla değiştirmedeği ve 5 ve 6. adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonunda farklı desorpsiyon ortamlarından elde edilen polimerlerinin adsorpladığı metilen mavisi miktarlarının hemen hemen eşit olduğu görülmüştür.

Benzer desorpsiyon çalışması 2000 mL hacimli 0.1 M HCl ve Etanol karışımları ile de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.13'de verilmiştir.

**Çizelge 3.13.** MM-NaOH/pDMHF'nin desorpsiyon sonuçları (HCl:Etanol)

$q_e$ mg MM:(g NaOH/pDMHF) <sup>-1</sup>	Desorpsiyon Ortamı 0.1 M HCl:Etanol, V:V, V <sub>top</sub> =2000 mL		
	3:2	2:3	1:4
1	603.0	601.8	584.8
2	502.3	558.4	491.8
3	432.3	486.9	449.2
4	413.4	429.5	436.5
5	-	403.3	362.2
6	379.7	362.2	383.2

0.1 M HCl:Etanol çözeltilerinde gerçekleştirilen desorpsiyonlardan da 0.1 M HCl:Aseton desorpsiyonlarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. NaOH/pDMHF'nin adsorpladığı metilen mavisi miktarı yapılan her adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonunda azalmış ve farklı oranlarda alınan HCl ve etanolün NaOH/pDMHF'nin metilen mavisi desorpsiyonuna çok fazla etki etmediği ve 5. ve 6. adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonunda farklı desorpsiyon ortamlarında desorbe edilen polimerlerin adsorpladıkları metilen mavisi miktarlarının hemen hemen eşit oldukları görülmüştür.

0.1 M HCl:Aseton ve 0.1 M HCl:Etanol çözeltileri desorpsiyon ortamı olarak metilen mavisi adsorplamış AT/pDMHF örnekleri ile de çalışılmıştır. Farklı oranlarda 0.1 M HCl ve aseton içeren desorpsiyon çözeltilerinde yapılan çalışmalarda adsorpsiyon değerlerinde yüksek sayılabilecek sapmalar gözlenmiştir. Bu sapmaların polimer kayıpları, polimerlerin yeterince kurutulmuş olmaması ve bunlara bağlı olarak adsorpsiyonların başlangıç MM:AT/pDMHF oranları ile gerçekleştirilememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak ortalama adsorpsiyon değerleri incelendiğinde değerlerin başlangıçtaki değerlere göre aynı adsorpsiyon aralığında olduğu görülmüştür (Çizelge 3.14).

**Çizelge 3.14.** MM-AT/pDMHF'nin desorpsiyon sonuçları (HCl:Aseton)

$q_e$ mg MM·(g AT/pDMHF) <sup>-1</sup>	Desorpsiyon Ortamı 0.1 M HCl:Aseton, V:V, V <sub>top</sub> =2000 mL		
	3:2	2:3	1:4
1	502.3	424.5	431.0
2	470.1	599.0	547.9
3	451.2	512.8	496.0
4	572.4	600.4	568.9
5	537.4	596.2	572.4
Ortalama	506.7	546.6	523.2

AT/pDMHF'nin adsorpsiyon değerlerinde belirgin bir düşüş gözlenmemiş olması ise, NaOH/pDMHF'nin adsorpladığı metilen mavisi miktarında gözlenen düşüşün büyük oranda asidik ortamın etkisiyle polimerin nötralizasyonundan kaynaklandığını desteklemiştir. Elde edilen sonuçlar, NaOH/pDMHF'ye benzer şekilde farklı 0.1 M HCl ve aseton oranlarının desorpsiyon miktarını etkilemediğini göstermiştir. Ayrıca, AT/pDMHF'yi adsorpladığı metilen mavisi miktarında belirgin bir düşüş olmadan, 0.1 M HCl:Aseton ortamında desorbe edilerek en az 5 kez metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabileceği görülmüştür.

Benzer sonuçlar 0.1 M HCl:Etanol ortamında yapılan desorpsiyonlardan da elde edilmiştir (Çizelge 3.15).

**Çizelge 3.15.** MM-AT/pDMHF'nin desorpsiyon sonuçları (HCl:Etanol)

Q mg MM:(g AT/pDMHF) <sup>-1</sup>	Desorpsiyon Ortamı 0.1 M HCl:Etanol, V:V, V <sub>top</sub> =2000 mL		
	3:2	2:3	1:4
1	428.8	500.8	427.9
2	475.0	617.2	467.3
3	502.3	572.4	502.3
4	484.8	445.6	446.3
5	453.3	482.7	502.3
6	428.8	502.3	456.8
7	439.3	495.3	460.3
Ortalama	458.9	516.6	466.2

Adsorpsiyon değerlerinde belirgin bir düşüş gözlenmemiş olması NaOH/pDMHF'nin adsorpladığı metilen mavisi miktarında gözlenen düşüşün asidik ortamın etkisiyle polimerin nötralizasyonundan kaynaklandığı düşüncesini desteklemiştir. Ancak, başlangıç mg MM:(g polimer)<sup>-1</sup> oranlarını tutturmada yaşanan deneysel zorluklar nedeniyle q<sub>e</sub> değerlerinde sapmalar gözlenmiştir. Gözlenen sapmalara rağmen ortalama değerler beklenen q<sub>e</sub> değerlerinde olup sonuçlar AT/pDMHF'nin farklı oranlardaki 0.1 M HCl:Etanol çözeltilerinde desorpsiyonu sonunda adsorpladığı metilen mavisi miktarında belirgin bir azalma gözlenmeden en az 7 kez metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabilceğini göstermiştir.



#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, poli(2,5-dimetoksi-2,5-dihidroifuran) dioksan içerisinde cis,trans-2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran'ın SnCl<sub>4</sub> ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Elde edilen koyu kahve-siyah renkli hiçbir yaygın çözücüde çözünmeyen polimerik ürün, pDMHF, metilen mavisi adsorpsiyonlarında adsorban olarak kullanılmıştır. pDMHF, metilen mavisi adsorplama özelliklerini geliştirmek amacıyla NaOH ve 2-aminotiazol ile modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye reçineler, NaOH/pDMHF ve AT/pDMHF metilen mavisi adsorpsiyonlarında adsorban olarak kullanılmış ve modifikasyonların pDMHF'nin metilen mavisi adsorplama özelliklerine etkileri incelenmiş ve şu sonuçlara varılmıştır;

- Metilen mavisinin polimerler üzerine maksimum adsorpsiyonu pDMHF ve NaOH/pDMHF için pH=10.0'da, AT/pDMHF için ise pH=12.0'da gerçekleşmektedir.
- pDMHF ve modifiye pDMHF'ler ile 1500 mg MM·L<sup>-1</sup> derişimli metilen mavisi çözeltileri ile yapılan denge çalışmaları adsorpsiyonların ilk hızlarının oldukça yüksek olduğunu ve toplam adsorpsiyonun yaklaşık %90'ının 30 dk içerisinde tamamlandığını, adsorpsiyonların 30-40 dk'dan sonra yavaşlamaya başladığını ve yaklaşık 60 dk sonunda toplam adsorpsiyonun %98-99'unun tamamlanmış olduğunu göstermiştir.
- 120 dk sonunda 285.0 mg MM·(g pDMHF)<sup>-1</sup> olarak belirlenen pDMHF'nin maksimum denge adsorpsiyonu NaOH modifikasyonu ile 505 mg MM·(g NaOH/pDMHF)<sup>-1</sup>'e ve 2-aminotiazol modifikasyonu ile 482 mg MM·(g AT/pDMHF)<sup>-1</sup> değerine çıkmıştır.
- pDMHF'nin metilen mavisi maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1500 mg MM·L<sup>-1</sup> ve üstü derişimli çözeltilerde 285.0 mg MM·(g pDMHF)<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. NaOH modifikasyon ile pDMHF'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 1500 mg MM·L<sup>-1</sup> ve üstü derişimli çözeltilerde 631.0 mg MM·(g NaOH/pDMHF)<sup>-1</sup>'e ve 2-aminotiazol modifikasyonu ile 1800 mg MM·L<sup>-1</sup> ve

üstü derişimli çözeltilerde  $462.0 \text{ mg MM}^{-1}(\text{g AT/pDMHF})^{-1}$  değerine çıkmıştır.

- FT-IR spektroskopik analizleri DMHF'nin  $\text{SnCl}_4$  ile halka açılımı vererek polimerleştiğini göstermiştir.
- SEM analizleri pDMHF ve modifiye pDMHF'lerin tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir.
- Kinetik çalışmalar pDMHF ve modifiye pDMHF'ler üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun ikinci dereceden bir adsorpsiyon kinetiğine uyduğunu ve modifikasyonların ilk adsorpsiyon hızını 4-5 kez artırdığını göstermiştir.
- Adsorpsiyon verilerinin sıvı film difüzyon modeline uygunluğu adsorpsiyonlarda sıvı film difüzyonunun hız belirleme basamağı olduğunu göstermiştir.
- Adsorpsiyon verileri Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uymazken Langmuir ve Dubinin-Radushkevich modellerine yüksek uyumluluk göstermiştir.
- Elde edilen düşük adsorpsiyon ısıları, ayırma faktörü (denge parametresi,  $R_L$ ) ve ortalama sorpsiyon enerjisi değerleri adsorpsiyonların istemli ve fiziksel bağlanmayla gerçekleştiğini göstermiştir.
- pDMHF ve modifiye pDMHF'ler üzerine adsorplanmış metilen mavisi 0.1 M HCl:Aseton ve 0.1 M HCl:Etanol çözeltileri içerisinde desorbe edilebilmektedir. Ancak, asidik ortam NaOH/pDMHF'nin adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır. Asidik ortamdan etkilenmeyen AT/pDMHF, adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir değişim gözlenmeden adsorplanan metilen mavisi desorbe edilerek en az 7 kez adsorpsiyonlarda kullanılabileceği görülmüştür.

Literatürde farklı yapılardaki polimerlerle metilen mavisi adsorpsiyonlarının çalışıldığı bildirilmesine rağmen pDMHF ile daha önce yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Çizelge 4.1'de farklı adsorbanlar için belirtilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri pDMHF ve modifiye pDMHF'lerin metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.1.** Çeşitli adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi mg MM:(g polimer) <sup>-1</sup>
Poli(metakrilik asit) modifiye ekmek mayası	869.6 <sup>(46)</sup>
NaOH/pDMHF	631.0 *
Aktif kömür	580.0 <sup>(4)</sup>
AT/pDMHF	462.0 *
Poliakrilamid/selüloz nano kompozit hidrojel	326.1 <sup>(51)</sup>
Etilakrilat aşılınmış poli(vinilbenzilklorür) reçinesi	300.0 <sup>(48)</sup>
pDMHF	285.0 *
N-süksünil-kitosan-g-poliakrilamid/attapulgit reçinesi	134.6 <sup>(47)</sup>
Pirinç kabuğu	40.6 <sup>(20)</sup>
Poli(anilinin)	40.0 <sup>(50)</sup>
Polipirol kaplanmış ağaç talaşı	34.4 <sup>(76)</sup>
Hint gül ağacı talaşı	31.1 <sup>(40)</sup>
Buğday kabuğu	21.5 <sup>(41)</sup>

\* Bu çalışma

## KAYNAKLAR

- [1] Malik, A., Graham, E., Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability. Springer Sci. Business Media B.V., 2012.
- [2] Konicki, W., Sibera, D., Mikowska, E., Lendzion-Bielun, Z.N.U., Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles. J. Colloid Interf. Sci. 398, 152-160, 2013.
- [3] Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M.S.V., A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. Environ. Monit. Assess. 183, 151-195, 2011.
- [4] Qada, N.E., Allen, S.J., Walker, G.M., Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium and adsorption isotherm. Chem. Eng. 124, 103-110, 2006.
- [5] Rafatullah, M., Sulaimana, O., Hashima R., Ahmad , A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. J. Hazard. Mater. 177, 70-80, 2010.
- [6] Joshi, M., Bansal, R., Purwar, R., Colour removal from textile effluents: A Review. Indian J. Fibre Text. 29, 239-259, 2004.
- [7] Gulnaz, O., Kaya, A., Matyar, F., Arikan, B., Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. J. Hazard. Mater. B108, 183-188, 2004.
- [8] Padhi, B.S., Pollution due to synthetic dyes toxicity and carcinogenicity studies and remediation. Int. J. Environ. Sci. Tech. 3, 940-955, 2012.

- [9] Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Biores. Technol.* 58, 217-227, 1996.
- [10] Lourenco, N.D., Novais, J.M., Pinheiro, H.M., Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *J. Biotechnol.* 89, 163-174, 2001.
- [11] Rafatullah, M., Sulaimana O., Hashima R., Ahmed, A., A Review. Adsorption of copper(II), chromium(III), nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *J. Hazard. Mater.* 170, 969-977, 2009.
- [12] Ackacha, M.A., Polec-Pawlak, K., Jarosz, M., Identification of anthraquinone coloring matters in natural red dyestuffs by high performance liquid chromatography with ultraviolet and electrospray mass spectrometric detection. *J. Sep. Sci.* 26, 1028-1034, 2003.
- [13] Wesenberg, D., Kyriakides, I., Agathos, S.N., White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnol. Adv.* 22,161-187, 2003.
- [14] Hao, O.J., Kim, H., Chiang P.C., Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 30, 449-505, 2000.
- [15] Özcan, Y., Ulusoy, E., *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 39, 371-376, 1978.
- [16] Venkataraman, K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. IV, Academic Press Inc., New York, 1971.
- [17] Juang, R., Swei, S., Effect of dye nature on its adsorption from aqueous solution onto activated carbon. *Sep. Sci. Technol.* 31, 2143-2158, 1996.

- [18] Griffiths, J., Development in the Chemistry and Technology of Organic Dyes, 1<sup>st</sup> ed., Blackwell Scientific Publication, Oxford 1994.
- [19] Anliker, R., Dürig, G., Steinle, D., Moriconi, E.J., List of colorants to be classified as toxic. J. Soc. Dyers Colour. 104, 223-225, 1988.
- [20] Kumar, K., Vadivelan, V., Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. J. Colloid. Interf. Sci. 286, 90-100, 2005.
- [21] Hamdaoui, Q., Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. J. Hazard. Mater. 135, 264-273, 2006.
- [22] CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC press Inc., 60<sup>th</sup> Edition, 1979-1980.
- [23] Gregg, S.J., Sing, K.S.W., Adsorption Surface Area and Porosity. 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press, London, 1982.
- [24] Neretnieks, I., Analysis of some adsorption experiments with activated carbon. Chem. Eng. Sci. 31, 1029-1035, 1976.
- [25] Weber, W.J. Jr., DiGiano, F.A. Process Dynamics In Environmental Systems, John Willey and Sons Inc., New York, 1996.
- [26] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 2004.
- [27] Slejko, F.L., Adsorption Technology, A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application. Marcel Dekker. Inc., NY, 1985.
- [28] Mortimer, R.G., Fizikokimya Cilt II, Palme Yayıncılık, Ankara, 2004.

- [29] Ruthven, D.M., Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, January 2006.
- [30] Yang, R.T., Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- [31] Weber Jr., W.J., Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley-Interscience, 1972.
- [32] Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem. 57, 385-470, 1906.
- [33] Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Chemistry for Environmental Engineering, 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519, 1978.
- [34] Temkin, M.J., Pyzhev, V., Acta physiochim. 12, 217-222, 1940.
- [35] Dubinin, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V., Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. J. Phys. Chem. 21, 1351-1362, 1947.
- [36] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, London, Academic Pres., 1999.
- [37] Masel, R.I., Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley and Sons, Inc., USA, 1996.
- [38] Bailey, S.E., Olin, M., Adrian, D., A review of potentially low-cost adsorbents for heavy metals. Water Res. 33, 2469-2479, 1999.

- [39] Jirekar, D.B., Pathan, A.A., Farooqui, M., Adsorption studies of methylene blue dye from aqueous solution onto phaseolus aureus biomaterials. *Orient. J. Chem.* 30, 1263-1269, 2014.
- [40] Garg, V.K., Amita, M., Kumar, R., Gupta, R., Basic dye methylene blue removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: A timber industry waste. *Dyes Pigments* 63, 243-250, 2004.
- [41] Bulut, Y., Aydın ,H., A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194, 259-267, 2006.
- [42] Yi, J.Z., Zhang, L.M., Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. *Bioresource Technol.* 99, 2182-2186, 2008.
- [43] Pavan, F.A., Mazzocato, A.C., Gushikem, Y., Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technol.* 99, 3162-3165, 2008.
- [44] Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
- [45] Ayad, M., El-Nasr, A., Stejskal, J., Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 1964-1969, 2012.
- [46] Yu, J.X., Li, B.H., Yuan, J., Chi, R. A., Sun ,X. M., Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue rhodamine B and basic magenta. *J. Hazard. Mater.* 168, 1147-1154, 2009.



- [47] Li, Q., Zhao, Y, Wang, L., Aiqin, W., Adsorption characteristics of methylene blue onto the N-succinyl-chitosan-g-polyacrylamide/attapulgitite composite. *Korean J. Chem. Eng.* 28, 1658-1664, 2011.
- [48] Yavuz, E., Bayramoğlu, G., Arica, M. Y., Senkal, B. F., Preparation of poly(acrylic acid) containing core-shell type for removal of basic dyes. *J. Chem. Technol.* 86, 699-705, 2011.
- [49] Kerkez, Ö, Bayazit, Ş.S., Uslu, H., A comparative study for adsorption of methylene blue from aqueous solutions by two kinds of amberlite resin materials. *Desalin. Water Treat.* 45, 206-214, 2012.
- [50] Chowdhury, A.N., Jesmeen, S.R., Hossain, M.M., Removal of dyes from water by conducting polymeric adsorbent. *Polym. Adv. Technol.* 15, 633-638, 2004.
- [51] Zhou, C., Wu, Q., Lei, T., Negulescu, I.I., Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chem. Eng. J.* 251, 17-24, 2014.
- [52] Armour, M., Davies, A.G., Upadhyay, U., Wassermann, A., *Polymer Chemistry*, *J. Polym. Sci.* 1, 1527-1538, 1967.
- [53] Seymour, R.B., *Plastics, mortars, sealants and caulking compounds*. ACS Symposium, Series 113, American Chemical Society, Washington, D. C., 1979.
- [54] Gandini, A., *New Oligomers and Polymers Bearing Furan Moieties*, Chapter 8, American Chemical Society, 2001.

- [55] Belgacem, M.N., Gandini, A., Monomers, Polymers and Composites From Renewable Resources, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2008.
- [56] Glenis, S., Benz, M., Leboft, E., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R., Kanatzidis, M.G., Polyfuran: A new synthetic approach and electronic properties. J. Am. Chem. Soc. 115, 12519-12525, 1993.
- [57] Cataldo, F., Iodine: A ring opening polymerization catalyst for tetrahydrofuran, Eur. Polym. J. 32, 1297-1302, 1996.
- [58] Sanda, F., Matsumoto, M., Cationic polymerization of 2,3-dihydrofuran. Study on the relationship between glass transition temperature and tacticity of the polymer. Macromolecules 28, 6911-6914, 1995.
- [59] Çiftçi H., Testereci H.N., Ring opening polymerization of 2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran by electrochemical initiation. Polym. Bull. 52, 33-40, 2004.
- [60] Çiftçi H., Öktem Z., Testereci H.N., Polymers from renewable resources: Synthesis and characterization of poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran). Turk. J. Chem. 36, 315-322, 2012.
- [61] Bıyıkoğlu, M., Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Fonksiyonlandırılması ve Fonksiyonlandırmaların Metal İyonu Adsorpsiyonu Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2011.
- [62] Erduran, N., Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Modifikasyonu ve Cd(II) ve Cr(VI) İyonlarını Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2010.

- [63] Bıyıkoğlu, M., Cu(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2005.
- [64] Atalay, N., Ni(II) İyonlarının Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2007.
- [65] Silverstein, M.R., Bassler, C.G., Morrill, C.T., Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
- [66] Sankararamkrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., Sanghi, R., Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. *Bioresource Technol.* 97, 2377-2382, 2006.
- [67] Abdelwahab O., Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye. *Desalination* 222, 357-367, 2008.
- [68] Al-Qodah, Z., Lafi, W.K, Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., Harahsheh, A., Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination* 217, 212-224, 2007.
- [69] Kavitha, D., Namasivayam, C., Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technol.* 98, 14-21, 2007.
- [70] Langmuir, I., The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403, 1918.
- [71] Seader, J. D., Henley, E. J., Separation Process Principles, John Willey and Sons, Inc., NewYork, USA, 1998.

- [72] Mckay, G., Blair, H.S., Gardner, J., Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 3043-3057, 1982.
- [73] Ferrero, F., Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *J. Hazard. Mater.* 142, 144-152, 2007.
- [74] Klimiuk E., Filipkowska U., Wojtasz-Pajak A., The effect of pH and Chitin preparation on adsorption of reactive dyes. *Pol. J. Environ. Stud.* 12, 575-588, 2003.
- [75] Al-degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.* 34, 927-935, 2000.
- [76] Ansari, R., Mosayebzadeh, Z., Removal of basic dye methylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole. *J. Iran. Chem. Soc.* 7, 339-350, 2010.