

T.C.  
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ

POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)'IN  
MODİFİKASYONU VE Cd(II) VE Cr(VI) İYONLARINI  
ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nuran ERDURAN

ARALIK 2010

**Kimya Anabilim Dalında** Nuran ERDURAN tarafından hazırlanan POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)'IN MODİFİKASYONU VE Cd(II) VE Cr(VI) İYONLARINI ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı Doktora Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM  
Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM  
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Günay KİBARER (Başkan)

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM (Danışman)

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Adnan BULUT

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Kezban ADA

\_\_\_\_\_

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

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

Prof. Dr. İhsan ULUER  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)'IN  
MODİFİKASYONU VE Cd(II) VE Cr(VI) İYONLARINI  
ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ERDURAN, Nuran

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Aralık 2010, 151 Sayfa

Bu çalışmada atık sularda bulunabilen ve doğada tehdit oluşturan Cd(II) ve Cr(VI) ağır metal iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF ve pDHMF'in modifikasyonu ile elde edilen reçineler kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyonla giderimi araştırılmış ve adsorpsiyonların kinetik parametreleri ile adsorpsiyon izotermi incelenmiştir.

pDHMF cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, dioksan içerisinde SnCl<sub>4</sub> ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. pDHMF NaOH, CS<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub> ve POCl<sub>3</sub> ile modifiye edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapısal analizleri elementel analiz, FT-IR ve Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (EDS) ile, yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümleri ile ve termal özellikleri TG/DTA analizleri ile karakterize edilmiştir.

pDHMF ve modifiye pDHMF reçineleri üzerine Cd(II) ve Cr(VI)

iyonlarının adsorpsiyonuna pH, metal iyonu derişimi, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın etkilerini belirlemek üzere Kesikli (Batch) yöntem ile adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine ve 1. ve 2. derece kinetik eşitliklerine uygulanmıştır. Elde edilen izoterm ve kinetik parametreler adsorpsiyonların Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi ile 2. derece kinetik eşitliğe uyduğunu göstermiştir. Hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerleri ve adsorpsiyon ısıları, pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonlarında fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir.

pDHMF üzerine Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda optimum pH sırasıyla 5.5 ve 1.5 olarak bulunmuştur. pDHMF üzerine Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının maksimum denge adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 51.50 mg Cd(II)/g pDHMF ve 23.93 mg Cr(VI)/g pDHMF olarak belirlenmiştir. Modifikasyonların maksimum adsorpsiyon süresi üzerinde herhangi bir etkisi gözlenmezken adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Cd(II) ve Cr(VI)'ın maksimum denge adsorpsiyonları sırasıyla en yüksek CS<sub>2</sub>/pDHMF ve POCl<sub>3</sub>/g pDHMF reçineleri ile 87.60 mg Cd(II)/g pDHMF ve 51.5 mg Cr(VI)/g pDHMF olarak elde edilmiştir. Modifiye reçineler ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda maksimum denge adsorpsiyon kapasitelerinin 1.5-2.5 kat arttığı bulunmuştur.

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

## ABSTRACT

### MODIFICATION OF POLY(2,5,-DIHYDRO-2,5-DIMETHOXYFURAN) AND CHARACTERIZATION OF Cd(II) AND Cr(VI) IONS ADSORPTION

ERDURAN, Nuran

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Ph. D. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

December 2010, 151 pages

Cd(II) and Cr(VI) ions which may be found in wastewaters, can be threat to nature. In this study removal of these ions by the adsorption on to poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran), pDHMF, and modified pDHMF were investigated. Adsorption isotherms and adsorption kinetic parameters were also studied.

Poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran) was obtained from the polymerization of cis,trans-2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran, DHMF, with SnCl<sub>4</sub> in dioxane. pDHMF was modified with NaOH, CS<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub> and POCl<sub>3</sub>. Structural analyses of the obtained resins were conducted with elemental analysis and FT-IR and Energy Dispersive Spectroscopies (EDS), surface analysis were carried out with Scanning Electron Microscopy (SEM) and surface area and porosity measurements and thermal properties were measured by TG/DTA analyses.

In order to clarify the effects of pH, metal ion concentration, adsorption time and temperature on the adsorption of Cd(II) and Cr(VI) on to pDHMF and modified pDHMF Batch process adsorptions were carried out. Adsorption results were applied to Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms and first- and second-order kinetic models. The obtained isotherm and kinetic parameters showed that the adsorptions follow a second-order kinetics and fitted well to Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The free energy and heat of adsorption values indicated a physical adsorption of Cd(II) and Cr(VI) ions on pDHMF and modified/pDHMF resins.

Maximum adsorption of Cd(II) and Cr(VI) ions on pDHMF were found at pH's 5.5 and 1.5 respectively. The maximum Cd(II) and Cr(VI) equilibrium adsorption capacities of pDHMF were found to be 51.50 mg Cd(II)/g pDHMF and 23.93 mg Cr(VI)/g pDHMF, respectively. Modifications did not effect the period of maximum adsorption while an increase in the adsorption capacities were observed. Maximum equilibrium adsorptions of Cd(II) and Cr(VI) were obtained with CS<sub>2</sub>/pDHMF and POCl<sub>3</sub>/pDHMF resins as 87.60 mg Cd(II)/g pDHMF and 51.5 mg Cr(VI)/g pDHMF, respectively. It was found that adsorption capacity of pDHMF increased by 1.5-2.5 times by modification.

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

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması süresince benden desteklerini esirgemeyen fikir, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her zaman bana destek olan, laboratuvar imkanlarını sonuna kadar sunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e,

Her zaman bana destek olan, her konuda yardımını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM'e,

Yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Tez İzleme Komitesi üyesi hocam Prof. Dr. Günay KİBARER'e,

Çalışmalarım sırasında ilgilerini esirgemeyen her zaman yardımlarını gördüğüm çalışma arkadaşlarıma,

Özellikle tez yazımı sırasında çok yardımını gördüğüm sevgili arkadaşım Araş. Gör. Murat İNAL'a,

Hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan beni bugünlere getiren, desteklerini hep yanımda bulduğum anne ve babama, sabır ve desteklerinden dolayı eşime, kızıma ve oğluma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	vi
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	x
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Ağır Metaller ve Etkileri.....	4
1.1.1. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması.....	4
1.1.2. Kadmiyumun Kullanım Alanları ve Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri .....	4
1.1.3. Kromun Kullanım Alanları ve Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri .....	6
1.1.4. Ağır Metalleri Uzaklaştırma Yöntemleri.....	8
1.2. Adsorpsiyon .....	9
1.2.1. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu.....	12
1.2.1.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten Kaynaklanan Adsorpsiyon .....	12
1.2.1.2. Elektrostatik Kuvvetlerden Kaynaklanan Adsorpsiyon .....	13
1.2.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	15
1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	15



1.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	17
1.4.1. Langmuir Modeli.....	18
1.4.2. Freundlich Modeli.....	20
1.4.3. BET ( Brunauer-Emmett-Teller) Modeli.....	21
1.4.4. Temkin Modeli.....	22
1.4.5. Dubinin-Radushkevich Modeli.....	23
1.5. Adsorpsiyon İzotermi Uygulanması.....	24
1.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	26
1.7. Adsorpsiyon Hızları .....	27
1.8. Adsorbanlar.....	28
1.8.1. Polimerik Adsorbanlar.....	30
1.9. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu.....	35
1.10. Çalışmanın Amacı.....	40
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>41</b>
2.1. Kimyasallar.....	41
2.2. Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Sentezi .....	42
2.3. pDHMF'ın Modifikasyonu .....	43
2.3.1. NaOH Modifikasyonu .....	43
2.3.2. CS <sub>2</sub> Modifikasyonu .....	43
2.3.3. POCl <sub>3</sub> Modifikasyonu .....	44
2.3.4. PCl <sub>5</sub> Modifikasyonu .....	45
2.4. Reçinelerin Yapısal ve Termal Analizleri .....	45
2.5. Yüzey Alanı Ölçümleri .....	46
2.6. Cd(II) ve Cr(VI) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması .....	46

2.7. Adsorpsiyon .....	47
2.8. Desorpsiyon Çalışmaları .....	49
2.9. Atomik Adsorpsiyon Analizleri.....	50
2.10. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması .....	51
<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>52</b>
3.1. pDHMF'ın Karakterizasyonu .....	52
3.2. pDHMF'ın Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi .....	56
3.3. pDHMF'ın Modifikasyonu .....	59
3.3.1. NaOH Modifikasyonu .....	59
3.3.2. CS <sub>2</sub> Modifikasyonu .....	64
3.3.3. POCl <sub>3</sub> ve PCl <sub>5</sub> Modifikasyonu .....	68
3.4. Elementel Analiz .....	74
3.5. pDHMF'ın Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonununun pH ile Değişimi .....	76
3.6. pDHMF'ın Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonununun zamanla Değişimi ....	78
3.7. pDHMF'ın Maksimum Denge Adsorpsiyonu .....	79
3.8. Modifiye/pDHMF'ın Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi .....	80
3.9. Modifiye/pDHMF'ın Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun zamanla Değişimi .....	85
3.10. Modifiye/pDHMF'ın Maksimum Denge Adsorpsiyonu .....	91
3.11. Adsorpsiyon Kinetiği .....	99
3.12. Adsorpsiyon Isıları .....	106
3.13. Adsorpsiyon İzotermleri .....	110
3.14. Desorpsiyon Çalışmaları .....	116

<b>4. SONUÇLAR</b> .....	120
<b>KAYNAKLAR</b> .....	125
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	136

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Adsorpsiyon Tanımında Kullanılan Terimlerin Şematik Gösterimi...	10
1.2. Denge Sorpsiyon Ayırma Türleri.....	11
1.3. Tek Tabakalı Adsorpsiyon.....	18
1.4. Çok Tabakalı Adsorpsiyon.....	21
1.5. İzoterm Modellerinin $q_e$ - $C_e$ Eğrileri.....	25
1.6. İzoterm Sabitlerinin Grafikselsel Belirlenmesi.....	26
1.7. Gözenekli Adsorbanın Adsorpsiyonunda Kütle Taşınımı Basamakları .....	28
3.1. DHMF'ın FT-IR Spektrumu .....	53
3.2. pDHMF'ın FT-IR Spektrumu.....	54
3.3. pDHMF'ın Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları .....	55
3.4. pDHMF'ın EDS Spektrumu .....	55
3.5. pDHMF'ın TG/DTA Termogramı .....	56
3.6. NaOH/pDHMF'ın FT-IR Spektrumu .....	61
3.7. NaOH/pDHMF'ın Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları .....	62
3.8. NaOH/pDHMF'ın EDS Spektrumu .....	62
3.9. NaOH/pDHMF'ın TG/DTA Termogramı .....	63
3.10. CS <sub>2</sub> /pDHMF'ın FT-IR Spektrumu .....	65
3.11. CS <sub>2</sub> /pDHMF'ın Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları .....	66
3.12. CS <sub>2</sub> /pDHMF'ın EDS Spektrumu .....	67
3.13. CS <sub>2</sub> /pDHMF'ın TG/DTA Termogramı .....	67

3.14. POCl <sub>3</sub> /pDHMF'in FT-IR Spektrumu .....	69
3.15. PCl <sub>5</sub> /pDHMF'in FT-IR Spektrumu .....	70
3.16. POCl <sub>3</sub> /pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları .....	70
3.17. PCl <sub>5</sub> /pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları .....	72
3.18. POCl <sub>3</sub> /pDHMF'in ve PCl <sub>5</sub> /pDHMF'in EDS Spektrumu .....	72
3.19. POCl <sub>3</sub> /pDHMF'in TG/DTA Termogramı .....	73
3.20. PCl <sub>5</sub> /pDHMF'in TG/DTA Termogramı .....	74
3.21. Çözelti pH'sının pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi .....	78
3.22. pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi ...	79
3.23. Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	80
3.24. Çözelti pH'sının NaOH/pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi .....	81
3.25. Çözelti pH'sının CS <sub>2</sub> /pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi .....	82
3.26. Çözelti pH'sının POCl <sub>3</sub> /pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi.....	84
3.27. Çözelti pH'sının PCl <sub>5</sub> /pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonuna Etkisi .....	84
3.28. NaOH/pDHMF'in Cd(II) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi .....	85
3.29. CS <sub>2</sub> /pDHMF'in Cd(II) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi .....	86
3.30. CS <sub>2</sub> /pDHMF'in Cr(VI) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi .....	87
3.31. POCl <sub>3</sub> /pDHMF'in ve PCl <sub>5</sub> /pDHMF'in Cd(II) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi .....	88

3.32. POCl <sub>3</sub> /pDHMF'ın ve PCl <sub>5</sub> /pDHMF'ın Cr(VI) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi .....	89
3.33. Cd(II) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi .....	90
3.34. Cr(VI) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi .....	91
3.35. NaOH/pDHMF'ın Cd(II) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	92
3.36. CS <sub>2</sub> /pDHMF'ın Cd(II) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	93
3.37. POCl <sub>3</sub> /pDHMF'ın Cd(II) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	94
3.38. Cd(II) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	95
3.39. CS <sub>2</sub> /pDHMF'ın Cr(VI) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	95
3.40. POCl <sub>3</sub> /pDHMF'ın Cr(VI) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	96
3.41. PCl <sub>5</sub> /pDHMF'ın Cr(VI) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	97
3.42. Cr(VI) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	98
3.43. Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi .....	98
3.44. Cd(II) Adsorpsiyonları için t/q <sub>t</sub> -t Grafiği .....	101
3.45. Cr(VI) Adsorpsiyonları için t/q <sub>t</sub> -t Grafiği .....	101
3.46. Cd(II) Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi .....	107
3.47. Cd(II) Adsorpsiyonlarının "lnq <sub>e</sub> -1/T" Grafiği .....	107
3.48. Cr(VI) Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi .....	109
3.49. Cr(VI) Adsorpsiyonlarının "lnq <sub>e</sub> -1/T" Grafiği .....	109

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Ağır Metal İyonlarının İnsan Sağlığına Etkileri.....	3
2.1. Tampon Çözeltiler .....	48
3.1. N <sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermlerinden Hesaplanmış pDHMF'ın Gözenek Yapısı parametreleri .....	58
3.2. Elementel Analiz Sonuçları .....	75
3.3. 1. ve 2. Dereceden Tepkime Kinetiği Parametreleri .....	102
3.4. Partikül İçi Difüzyon Parametreleri .....	104
3.5. Sıvı Film Difüzyon Parametreleri .....	105
3.6. Cd(II) Adsorpsiyonu Isıları .....	108
3.7. Cr(VI) Adsorpsiyonu Isıları .....	110
3.8. Cd(II) Adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir Parametreleri .....	112
3.9. Cr(VI) Adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir Parametreleri .....	112
3.10. Cd(II) Adsorpsiyonu için Temkin ve Dubinin-Radushkevich Parametreleri .....	114
3.11. Cr(VI) Adsorpsiyonu için Temkin ve Dubinin-Radushkevich Parametreleri .....	114
3.12. Bazı Reçineler Üzerinden Cd(II) İyonlarının Desorpsiyonu .....	118
3.13. Bazı Reçineler Üzerinden Cr(VI) İyonlarının Desorpsiyonu .....	119
4.1. Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması .....	124

## 1.GİRİŞ

Dünyada giderek artan nüfusla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı endüstrileşme çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir problem olan çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Günümüzde bu kirlilik doğanın dengesini bozarken insan yaşamını da tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliği çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu oluşturmaktadır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulur. Konutlar, endüstri kuruluşları, enerji santralleri ve tarım ve hayvancılık uygulamaları sonucu açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeler bulunan sular atık su olarak tanımlanır. Atık sular yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler (proteinler, karbonhidratlar, yağ ve gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), siyanür, poliklorobifenil, polibromobifenil, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, asbest, rafinerizasyon ve distilasyon işlemleri sırasında oluşan maddeler, parçalanmaya dirençli deterjanlar ve ağır metal iyonları (antimon, arsenik, bor, bakır, çinko, demir, kurşun, nikel, krom, kalay, kobalt, gümüş, civa, kadmiyum vb.) olarak özetlenebilir (1).

Ağır metal iyonları sulara çeşitli kaynaklardan gelebilir. Bunlar doğal kaynaklar ve insanların neden olduğu kaynaklardır. Doğal kaynaklar kimyasal kayaların kimyasal yaşlanması ve erozyonudur. Diğerleri ise antropojenik faaliyetlerden gelen kirlilik ve endüstriyel kirliliği oluşturan ağır metal iyonlarının neden olduğu kirliliktir (2).



Kirlenme yalnızca su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olmaktadır. Çevreyi tehdit eden endüstriyel kirletici kaynaklarının kontrol altına alınması, bu kirleticileri içeren atık suların su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirletici içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdikleri kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını ya da tamamını geri kazandırabilmek ya da boşaltıldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin uygulanması gerekir (1,3). Çeşitli metal iyonlarının insan sağlığına olan etkileri Çizelge 1.1'de verilmiştir (4,5).

Endüstriyel atık sularda bulunan ağır metal iyonların ve organik maddelerin uzaklaştırılmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler; kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, çözünmüş hava flotasyonu, ters ozmos, iyon değiştirme, buharlaştırma, doğrudan çöktürme ve adsorpsiyon şeklinde sınıflandırılabilir. Adsorpsiyon, arıtma yöntemleri içinde yaygın olarak kullanılan ve farklı adsorbanların araştırılması ile sürekli geliştirilen bir yöntemdir. Adsorpsiyon çeşitli alanlarda uygulanmaktadır. En önemli uygulamalarından biri etkin ayırma yöntemlerinin başında gelen kromatografik analizdir. Son yıllarda adsorpsiyon yöntemine dayanarak geliştirilen kağıt ve gaz adsorpsiyon kromatografisi türleri de kullanılmaya başlanmıştır. Katı/gaz adsorpsiyon sistemleri; gaz maskeleri yapımında, kötü kokuların giderilmesinde ve gaz tepkimelerinin katalizinde kullanılmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon yöntemi çöktürme işlemleri, oksijenden azotu ayırma

işlemi, havanın saflaştırılması, egzoz gazlarından radyoaktif taneciklerin ve organik bileşiklerin giderilmesi, metan gazının saflaştırılması, izomerlerin ayrıştırılması, hidrojenin saflaştırılması, suyun saflaştırılması, çeşitli çözeltilerin renklerinin giderilmesi, atık ve içme sularında bulunan bakteri ve organik maddelerin uzaklaştırılması ve gaz karışımların ayrılmasında da kullanılmaktadır (6).

### Çizelge 1.1. Ağır Metal İyonlarının İnsan Sağlığına Etkileri

Metal İyonu	Sağlığa Etkileri
Kurşun	Baş ağrısı, yüksek tansiyon, yorgunluk, mide yanması, kansızlık, peklilik, kas kilitlenmesi, inme, beyin hasarı, sinir sisteminin tahribi, çocukların öğrenme yeteneğinde azalma ve davranış bozuklukları.
Bakır	Baş ve mide ağrıları, kusma ve halsizlik, kansızlık, sarılık, depresyon, kronik yorgunluk, yüksek tansiyon, öğrenme ve davranış bozuklukları.
Kadmiyum	Böbrek ve karaciğerde hasar, kansızlık, üreme ve kısırlık, merkezi sinir sistemi bozukluğu, bağışıklık sisteminde zayıflama, kanser, saç dökülmesi, cilt kurumaması, iştah kaybı ve ömür kısalması.
Çinko	Buharının solunması ile akut metal duman humması, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü, adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi, peptik ülserler ve çeşitli karaciğer etkileri.
Krom	Cilt bozulması, alerji, ülser, kanser, sindirim yaraları, solunum yolları tahrişi.
Nikel	Yüksek dozlarda alındığında kansere neden olabilmektedir.

## **1.1. Ağır Metaller ve Etkileri**

### **1.1.1. Ağır Metallerin Çevreye Yayılması**

Ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$  değerinden daha yüksek olan metalleri ifade etmektedir (7). Bu grup içerisinde kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır. Bu elementler doğada genellikle karbonat, oksit, silikat ya da sülfürleri halinde bulunurlar (8).

Ağır metaller çevreye çeşitli kaynaklardan yayılabilmektedirler. Bu kaynaklar içerisinde ilk sırayı insanların yaptığı gündelik faaliyetler almaktadır. Metal kaplamacılık, madencilik faaliyetleri, endüstrileşme ile birlikte ağır metal içeren katı yakıtların çok miktarda tüketilmesi, egzoz emisyonları, endüstriyel ve evsel atıklar ağır metal kirliliğinin ciddi boyutlara ulaşmasının temel nedenleri olarak sıralanabilirler (9). Endüstriyel ve evsel atıkların su kaynaklarına karışması ve asit yağmurlarının toprağa ulaşarak toprak bünyesinde bulunan ağır metalleri çözmesi su kirliliğine neden olmaktadır (4). Su kaynaklarına taşınmış olan ağır metaller aşırı derecede seyrelmiş olurlar ve kısmen karbonat, sülfat ve sülfürleri halinde katı bileşikler oluşturarak su tabanına çökerler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olması bu bölgede ağır metal derişiminin sürekli olarak artışına neden olmaktadır (5).

### **1.1.2. Kadmiyumun Kullanım Alanları ve Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri**

Kadmiyum nikel/kadmiyum pillerde, deniz koşullarına ve korozyona karşı dayanımı nedeniyle gemi sanayinde, çeliklerin kaplanmasında, boya

sanayinde, gümüş kaynaklarda, spreyci boyalarda, fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda, rafine petrol türevlerinde, elektronik sanayinde ve PVC stabilizatörü olarak kullanılmakta ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkmaktadır (4,10). Kadmiyumun yıllık doğaya salınımı 25.000-30.000 ton'dur. Bu miktarın 4.000-3.000 tonu ise insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, kahve, çay, su boruları, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler, kömür yakılması ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesine, kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller sebep olmaktadır (4).

Kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada ve benzer yapılarda bulunurlar. Bu iki metal insan vücudunda da benzer yapısal ve fonksiyonel özellikler göstermektedirler. Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmekte ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Vücut içindeki Çinko/kadmiyum oranı, kadmiyum zehirlenmesi çinko yetersizliğiyle arttığından dolayı çok önemlidir. Tahılların rafinasyonu bu oranı düşürmektedir. Bu nedenle çinko eksikliği ve kadmiyum zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir (4). Kadmiyumun diğer ağır metallere göre suda çözünme özelliği çok daha yüksektir. Bu nedenle doğadaki yayılım hızı da yüksektir.

Kadmiyum insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda

çözünebilir özelliğinden dolayı Cd(II) halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve birikme özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki kadmiyum seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50'li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz. Kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmekte ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilmektedir. Bu seviyeler, insanın kadmiyumun çoğunu yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir (4). Kadmiyum vücutta %20'lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu değer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeren 0.01 mg/m<sup>3</sup> havanın, 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları, kansızlık, kemik erimesi, yüksek tansiyon, böbrek yetmezliği, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun kaybolması, kısa süreli solunması durumunda ise mide rahatsızlıkları ortaya çıkmaktadır (11).

### **1.1.3. Kromun Kullanım Alanları ve Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri**

Krom ağır metali, ilk kez 1789'da Fransız L. N. Vauquelin tarafından üretilmiştir. Çok renkliliğinden dolayı da yunanca renkler anlamına gelen chroma olarak adlandırılmıştır (7). Havada 0.1 µg/m<sup>3</sup>'den fazla ve kirlenmemiş suda ortalama 1 µg/L olarak bulunur. Pek çok toprakta az miktarda (2-60 mg/kg) krom bulunurken bazı topraklarda bu değer 4 g/kg'a kadar çıkabildiği bildirilmiştir (12,13). Günümüzde krom, metal alaşımlarda, boya, çimento, kağıt, kauçuk ve çeşitli malzemelerde pigment olarak

kullanılmaktadır. Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve ağaç ve kağıt ürünlerin yanması sonucunda doğada altı değerlikli krom oluşmaktadır. Altı değerlikli krom bileşiklerinden en yaygın olanı kromik asittir. Okside krom havada ve saf suda daha kararlıyken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri indirgenir. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çöker.

Krom, vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkiler. Günde ortalama krom alımı 30-200 µg'dır. Bu oranda alınan kromun toksikolojik bir etkisi yoktur ve yetişkin bir insanda günlük krom ihtiyacını karşılar. Yaklaşık olarak alınan Cr(III)'ün %0.5-3'ü vücut tarafından absorbe edilirken Cr(VI)'nın sindirim sistemindeki absorpsiyonu Cr(III)'ün absorplanmasından 3-5 kat daha fazladır. Absorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak atılır (14,15). Günlük alınan krom miktarı tüketilen besin maddelerine bağlıdır. Et, hububat, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır. Süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve ise az miktarda krom içerirler. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker hastalığı olarak kendini gösterir. Krom eksikliği, kurşunun toksik etkisini artırırken, biyolojik sistemlerdeki aşırı Cr(VI) farklı türlerde kanser oluşumuna neden olmaktadır.

Kromat iyonu bilinen en genel alerjen maddelerdendir. Ancak krom kaynaklı cilt kanserine rastlanmamıştır. Cr(VI)'nın hava yoluyla vücuda alınması ile burun akmaları, burun kanamaları, kaşınma ve üst solunum yollarında delinmelerin yanı sıra kroma karşı alerji gösteren insanlarda da

astım krizleri görülebilmektedir. Cr(III)'ün hava ile alınması solunum yollarına Cr(VI) kadar olumsuz etki yapmamaktadır. Yetişkin bir insan için ağızdan alınan öldürücü doz ise 50-70 mg Cr<sup>n+</sup>/kg olarak bildirilmektedir (13). Cr(VI), Cr(III)'e göre daha toksiktir. Cr(III) bileşikleri kullanan işletmelerde çalışan insanlarda kanser vakalarına rastlanmamıştır. Kimyasal ve biyolojik olarak kararlı özellik gösteren Cr(III) kanserojen bir madde olarak düşünülmemektedir (12,13). Cr(VI)'nın kanserojen olduğu laboratuvar çalışmaları ile belirlenmiştir. Kanserijen etki özellikle bronş sisteminde etkindir. Kromatlama yapan ve krom üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, bronşit kanserinin arttığı belirlenmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr(VI)'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asit (DNA) ile bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr(VI) gen kopyalanmasını, onarımını ve duplikasyonunu değiştirebilmektedir (13).

#### **1.1.4. Ağır Metalleri Uzaklaştırma Yöntemleri**

Endüstride çeşitli alanlarda kullanılan ağır metaller atık sular ve kirletici emisyonlarla çevreye yayılmakta ve çevrede birikmektedir. Havada, suda ve toprakta sürekli bir çevrim halinde bulunan ve toksik etkileri olan ağır metaller canlılar için hayati tehlike oluşturmaktadırlar. Bu nedenle ağır metallerin endüstriyel atık sulardan, topraktan ve içme sularından mutlaka uzaklaştırılmaları gerekmektedir (2,14). Ülkemizde içme, kullanma, sulama ve su ürünleri yetiştiriciliği gibi faydalı su kullanımları için farklı toksik metal kısıtlamaları getirilmiştir. Bu kriterler "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği"nde (SKKY) belirlenmiştir (15).

Ağır metallerin sulardan uzaklaştırılmalarında günümüzde birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlere örnek olarak kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, çözünmüş hava flotasyonu, ters ozmos, iyon değiştirme, biyolojik yöntemler ve adsorpsiyon verilebilir (16,17). Kullanılan her yöntem sağladığı avantajların yanı sıra dezavantajlarını da birlikte getirmektedir. Kimyasal ktrme ve koagülasyon-flokülasyon işleminde çöktürme sonrası oluşan ağır metal içeren çamurun uzaklaştırılmasının zor olması, çözünmüş hava flotasyonunda ağır metal uzaklaştırılmasından sonra çeşitli işlemlere ihtiyaç duyulması, iyon değişimi ve biyolojik yöntemlerin pahalı olmaları ve iyi yetişmiş elemanlara ihtiyaç duyulması ve ayrıca düşük metal içeriğine sahip atık sular için yetersiz olmaları nedeniyle uygulamaları sınırlı kalmaktadır (16). Bu nedenle daha yaygın olarak adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır.

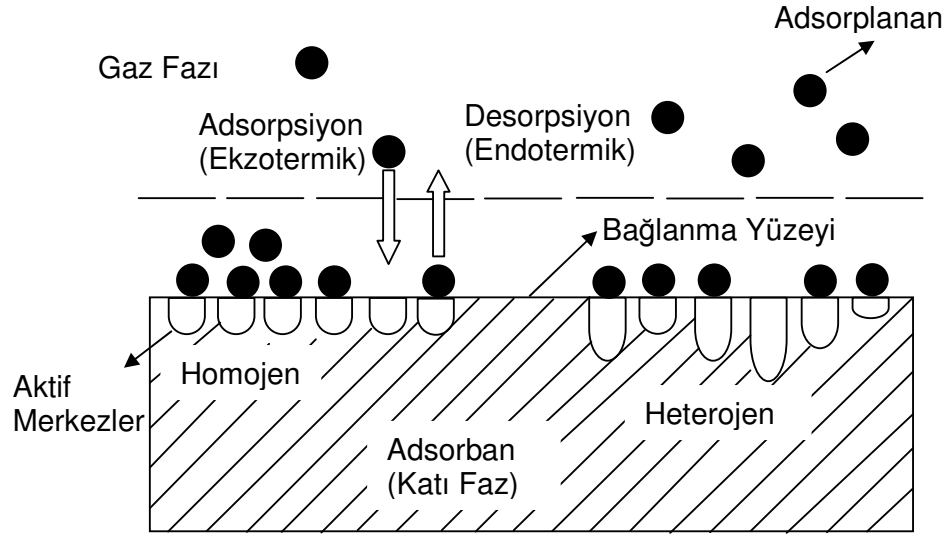
## **1.2. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, çeşitli fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde uygulanabilen, aktif karbon ve çeşitli sentetik reçineler gibi katıların kullanıldığı, su ve atık suların temizlenmesinde yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. İlk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon zerine ilk sistematik araştırma ise Saussure tarafından yapılmıştır. Adsorpsiyon terimi ise ilk defa 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (18). Günümüzde birçok doğal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlemlerde adsorpsiyonun önemi bilinmektedir. Adsorpsiyon evsel ve endüstriyel atık suların iyileştirilmesi, suların içilebilir bir hale getirilmesi, içme sularından tat, renk ve koku verici maddelerin



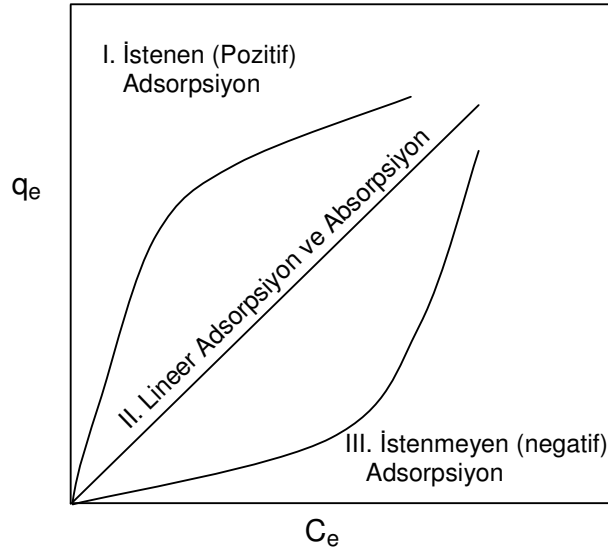
uzaklaştırılması ve istenmeyen organik safsızlıkların uzaklaştırılması gibi işlemlerin yanı sıra endüstriyel atık sulardan bazı ağır metal iyonların uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (6).

Adsorpsiyon, gaz ya da sıvı fazda ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom ya da iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına denir. Katının yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması ise desorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorplayan katıya adsorban ya da adsorplayıcı, yüzeye tutunan maddeye ise adsorplanan ya da adsorbent denir (17). Ayrıca, adsorpsiyon bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olarak da tarif edilebilir. Derişimin artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir (19). Genel olarak tanımlanan adsorpsiyon terimleri Şekil 1.1'de şematik olarak gösterilmiştir (20).



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

Adsorpsiyon, bir maddenin bir fazdan diğere fazın içine girip çözelti oluşturan absorpsiyon işleminden farklıdır. Sorpsiyon terimi ise her iki işlemi ifade eden genel terimdir. Sorpsiyon işlemleri arasındaki fark Şekil 1.2'de gösterilmektedir.  $C_e$  ve  $q_e$ , bir maddenin iki bitişik fazdaki denge derişimlerini göstermektedir.  $q_e$ , katı adsorbanın birim kütlesinin adsorpladığı madde (adsorplanan) miktarı ve  $C_e$  ise, adsorplanan maddenin kısmen uzaklaştırıldığı çözültideki kalan miktarıdır. I. ve III. eğri istenen ve istenmeyen adsorpsiyonun karakteristik lineer olmayan davranışını göstermektedir. II. eğri ise absorpsiyonun karakteristik lineer ayırma özelliğini göstermektedir.



**Şekil 1.2.** Denge sorpsiyon ayırma türleri

$q_e$ : Adsorplanan madde miktarı,  $C_e$ : Çözültideki madde miktarı

### **1.2.1. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu**

Çözünmüş maddelerin çözeltilerdeki bir katı tarafından adsorpsiyonu iki türlü gerçekleşebilir;

1. Yüzey gerilimindeki değişiklikten kaynaklanan adsorpsiyon,
2. Elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanan adsorpsiyon.

#### **1.2.1.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten Kaynaklanan Adsorpsiyon**

Bir çözeltilerde çözünmüş bir madde, yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W. Gibbs yüzey gerilimini azaltan maddelerin yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin derişimlerinin ise daha az olduğunu bulmuştur. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir (Şekil 1.2). Bu olay hem iki sıvının hem de bir katıyla bir sıvının temas yüzeylerinde gerçekleşebilir. Bu durumda çözünmüş madde, eğer su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürürse, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanır ve pozitif adsorpsiyon gerçekleşir. Bu şekilde gerçekleşen adsorpsiyon şu genel özellikleri gösterir:

a) Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin derişimine bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.

b) Adsorpsiyon iki yönlüdür; ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay tek yönlü gerçekleşmiş olur. Örneğin kömürün adsorpladığı yumurta albümini pıhtılaştır ve çözeltilinin seyreltilmesiyle geri alınamaz.

c) Bir madde, yüzey gerilimi yüksek bir çözücünde, yüzey gerilimi düşük bir çözücüye oranla daha fazla adsorplanır. Örneğin, pikrik asit kömür tarafından sulu çözeltide alkol çözeltisine oranla daha fazla adsorplanır. Buna göre, adsorplanmış pikrik asidi adsorbandan almak için bunu alkolle yıkamak gerekir. Bu şekilde adsorplanmış bir maddenin alınmasına elüsyon denir.

d) Adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha fazla adsorplanan bir madde tarafından adsorban yüzeyinden yer değiştirilerek uzaklaştırılır. Bu, elüsyon için bir başka yoldur.

### **1.2.1.2. Elektrostatik Kuvvetlerden Kaynaklanan Adsorpsiyon**

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas ettiklerinde aralarında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenmesine neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını belirler. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü nedeniyle de yüzey suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar. Bir yüzeyde ya da ara yüzeyde oluşan adsorpsiyon büyük oranda atomlar, iyonlar ya da bir adsorban molekülü ile yüzey molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden dolayı gerçekleşir. Bu çekim kuvvetlerinin temelini ise elektromanyetik etkileşimler oluşturmaktadır (6,19).

Adsorpsiyon, genel olarak yer değiştirme, fiziksel, kimyasal ve spesifik olmak üzere dört ana gruba ayrılabilir (21). Yer değiştirme ya da iyon değişim adsorpsiyonu, iyonik taneciğin zıt yüklü adsorban yüzeyine elektrostatik

olarak bağlanmasını içerir. Bu bağlanma esnasında adsorban yüzeyinde bağlı bulunan iyonik taneciklerle yer değişimi gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon London dağılım kuvvetleri ile elektrostatik çekim kuvvetlerini içeren van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşen adsorpsiyondur. Genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon düşük adsorpsiyon ısı (yaklaşık  $-20$  kJ/mol) ve tersinir olan tutunmalardır. Kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorban arasında kimyasal bir tepkimenin gerçekleştiği ve tepkime sonucu bağlanan maddenin kimyasal özelliklerinde değişikliklerin meydana geldiği adsorpsiyon şeklidir. Bu şekilde elde edilen bağlanmalar genellikle fiziksel van der Waals kuvvetleri ile elde edilen bağlanmalardan çok daha kuvvetlidir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonun enerjisi yüksektir ( $20-100$  kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Bu şekilde adsorplanan tabaka mono-moleküler bir tabaka olup adsorpsiyon aktif merkezler üzerinde gerçekleşir. Diğer bir deyişle, adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmez. Adsorplanan moleküllerin, kimyasal ve fiziksel özelliklerinde herhangi bir değişime uğramadan adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplara bağlanması spesifik etkileşimler sonucu gerçekleşir. Bu tür etkileşimler “Spesifik Adsorpsiyon” olarak adlandırılmaktadır. Bağlanma enerjisi, fiziksel adsorpsiyon enerjisinden başlayıp kemisorpsiyon da gözlenen yüksek enerjilere kadar çıkabilmektedir. Dağılım, elektrostatik, kemisorpsiyon ve fonksiyonel grup etkileşimlerinin tümü adsorbanın spesifik bir adsorplanana karşı olan ilgisini belirler.

### **1.2.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması**

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki kuvvetlere, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzerdir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak da adlandırılabilir.

1. Düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorban-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir. Bundan dolayı kemisorpsiyon seçicidir.
2. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiveleme enerjisi belirler.
3. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
4. Kimyasal adsorpsiyon sadece tek moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilirken fiziksel adsorpsiyon tek moleküllü ya da çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilmektedir (22).

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

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Adsorban maddeler, polar (alümina, silika jel, cam, zeolit vb.) ve apolar (kömür, parafin, plastik vb.) olabilir. Polar yüzeyler polar adsorplananları, apolar yüzeyler ise apolar adsorplananları

tercihli olarak adsorplar. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dağılım kuvvetleri etkili olur.

Adsorpsiyon yeteneği yüksek olan katılar, deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluklar, oyuklar, kanallar ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilmektedir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişim göstermektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm boyutundan büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmektedir (23). Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorbanın gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorpsiyon yeteneği yapısının yanı sıra özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak partikül çapı küçüldükçe yüzey alanı büyüdüğu için adsorpsiyon verimi artarken, partikül çapı büyüdükkçe verim azalmaktadır.

Adsorban içinde bulunan safsızlıklar adsorpsiyon olayını etkiler. Bunlar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı değişir. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özelliklerinin yanı sıra, adsorplananın elektriksel yükü, polar karakteri ve iyon ya da molekül çapı da önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin çözüdüğu çözücünün özellikleri ve çözücü-

adsorplanan madde etkileşimleri adsorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörlerdendir.

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır.

Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorbanın yüzeyinin adsorbant molekülleriyle doymasından sonra kderişim artması adsorpsiyonu yavaş artırır.

Su fazında gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda hidrojen ve hidroksit iyonları genellikle adsorbanla tepkimeye girer. Bu nedenle diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sı ile etkilenir. Ayrıca pH, adsorbanın etkin olan asidik ya da bazik konjuge yapısını protoliz ya da iyonlaşma derecelerini değiştirerek etkilemekte ve adsorpsiyonun düşmesine neden olabilmektedir. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yükleme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir (23).

#### **1.4. Adsorpsiyon İzotermi**

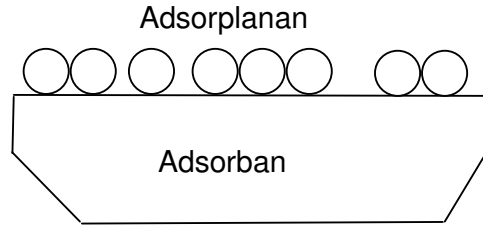
Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi



denmektedir. Adsorpsiyon, adsorplanan madde ile çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge durumu oluşuncaya kadar devam etmektedir. Kurulan adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak açıklamak için adsorpsiyon izotermleri kullanılmaktadır.

#### 1.4.1. Langmuir Modeli

Langmuir modeli gazların katılara adsorpsiyonu için geliştirilmiş olan ve daha sonraları çözültide gerçekleştirilen adsorpsiyonlara da uygulanan 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 (Şekil 1.3) (24).



**Şekil 1.3.** Tek tabakalı adsorpsiyon

Gaz moleküllerinin birim katı yüzeyindeki yoğunlaşma ve buharlaşma kinetiği dikkate alınarak ilişki geliştirilebilir. Tek tabaka adsorplananla kaplanmış adsorban yüzeyinin oranı  $\theta$  olsun. Bu durumda gaz moleküllerinin yüzeyden buharlaşması  $\theta$ 'ya, ya da  $k_d\theta$ 'ya orantılı olur. Benzer şekilde boş

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

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

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

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

Adsorpsiyon katsayısı,  $b$ ,  $b = \frac{k_a}{k_d}$  oranına eşit olup adsorpsiyon entalpisine eşitlik 1.3'te verildiği şekilde bağlıdır.

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

$R$ , gaz sabiti,  $T$ , mutlak sıcaklık ve  $b_0$  ise entropiye bağlı bir sabittir.

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

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

$q_e$ , birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarı,  $q_m$ , adsorban merkezlerinin tamamına karşılık gelen katı faz derişimi ya da sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesi ve  $C_e$ , kalan çözeltinin derişimidir (denge derişimi).

Eşitlik 1.4 parametrelerin belirlenmesi amacıyla deneysel verilerin uygulanabileceği çeşitli lineer eşitlikler halinde şu şekilde yazılabilir.

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

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

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

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

#### 1.4.2. Freundlich Modeli

Langmuir, BET ve Gibbs modelleri teorik önemlerine rağmen deneysel verileri açıklamada zaman zaman yetersiz kalmışlardır. 1926 yılında H.M.F. Freundlich denge adsorpsiyon verilerinin eşitlik 1.8'le daha iyi açıklanabileceğini bulmuştur (23).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.8)$$

Eşitlik 1.8 doğrusallaştırılarak eşitlik 1.9 elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.9)$$

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg adsorbent/g adsorban)

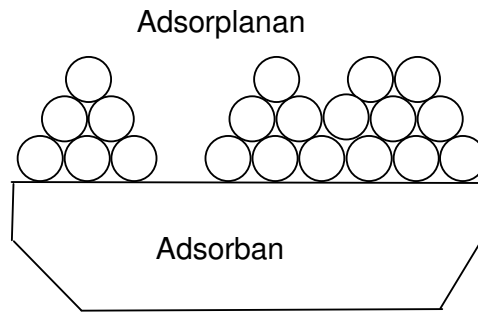
$C_e$ : Dengede sıvı ortamdaki metal iyonlarının derişimi (mg/L)

$K_F$ : Freundlich adsorpsiyon sabiti (adsorpsiyon kapasitesini gösterir)

$n$ : Freundlich adsorpsiyon şiddeti ( $1/n$  heterojenlik faktörünü ifade eder, 0-1 arasında yer almaktadır ve sıfıra yaklaşması yüzeyin heterojenlik seviyesinin arttığını göstermektedir).

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

Brunauer, Emmett ve Teller'in birden fazla tabaka oluşumu ile gerçekleşen adsorpsiyonu da kapsayacak şekilde geliştirdikleri Langmuir 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. İlk tabakadan sonra oluşan tabakaların (Şekil 1.4) adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu kabul edildiğinde BET eşitliği eşitlik 1.10'da gösterildiği şekilde verilebilir.



**Şekil 1.4.** Çok tabakalı adsorpsiyon

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_e - C_o) [1 + (B-1) \left(\frac{C_e}{C_o}\right)]} \quad (1.10)$$

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

$$B = \frac{d_2 C_1}{d_1 C_2} e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} \quad (1.11)$$

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

Lineer BET eşitliği ise eşitlik 1.12'de verildiği şekilde gösterilir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{Bq_m} + \left(\frac{B-1}{Bq_m}\right) \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (1.12)$$

#### 1.4.4. Temkin Modeli

Temkin izotermi, adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşimleri ve çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izoterminin denklemi eşitlik 1.13'te verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (1.13)$$

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

#### 1.4.5. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich, D-R, izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorplama işlemlerini açıklamada kullanılır. D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sağlar.

Linner Dubinin-Radushkevich modeli eşitlik 1.14 ile gösterilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \mathcal{E}^2 \quad (1.14)$$

$K_{DR}$ , porozite faktörü,  $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$ ,  $q_m$ , polimer yüzeyinin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ve  $\mathcal{E}$ , eşitlik 1.15'te gösterildiği şekilde denge derişimi ile ilişkilendirilebilen bir değişken olup Polonyi potansiyeli olarak adlandırılır,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\mathcal{E} = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (1.15)$$

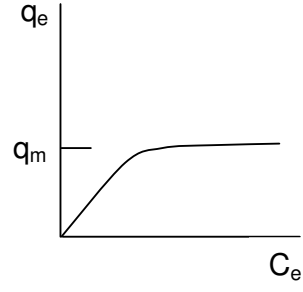
Adsorpsiyon ortalama serbest enerjisinde,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , oluşacak değişim eşitlik 1.16'a göre hesaplanabilir.

$$E = (-2K_{DR})^{-1/2} \quad (1.16)$$

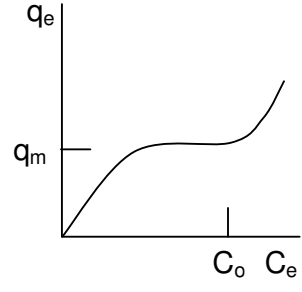
Enerji değerinin 8-16  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  değerleri arasında olması, adsorpsiyonun genel olarak iyon değişimi ile gerçekleştiği anlamına gelir. Enerjinin 8  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 'den küçük olması durumunda adsorpsiyon fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. Enerji değeri 8  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 'den daha büyük olduğunda ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir.

## 1.5. Adsorpsiyon İzotermlerinin Uygulanması

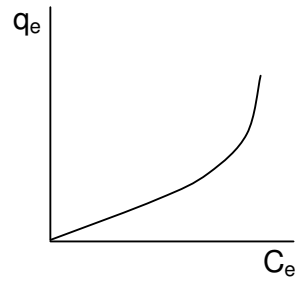
Adsorpsiyon denge verilerinin değerlendirilmesine genellikle uygun izoterm modelinin seçimiyle ve bu modele ait parametrelerin ya da sabitlerin belirlenmesi ile başlanır. Örneğin, büyük bir adsorpsiyon sisteminin pilot çalışması için model seçiminde, modelin matematiksel olarak basit olması son derece önemlidir. Böyle durumlarda, modelin sadece çalışılan derişim aralıklarında adsorpsiyon verilerine uygun olması yeterlidir. Ancak, basit bir sistem için dahi denge adsorpsiyon kapasitelerinin matematiksel olarak doğru bir şekilde tanımlanabilmesi, adsorpsiyon sistemlerinin güvenilir bir şekilde modellenebilmesi farklı adsorban sistemlerinin farklı koşullarda ve kantitatif olarak karşılaştırabilmeleri için gereklidir (17). Çeşitli adsorpsiyon izotermelerinin genel şekilleri, Şekil 1.5'de verilmiştir. Şekil 1.6'da ise farklı izotermelerin parametrelerini elde etmek için uygulanan grafik yöntemlerini göstermektedir.



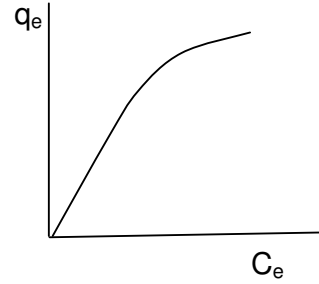
a) Langmuir



b) BET



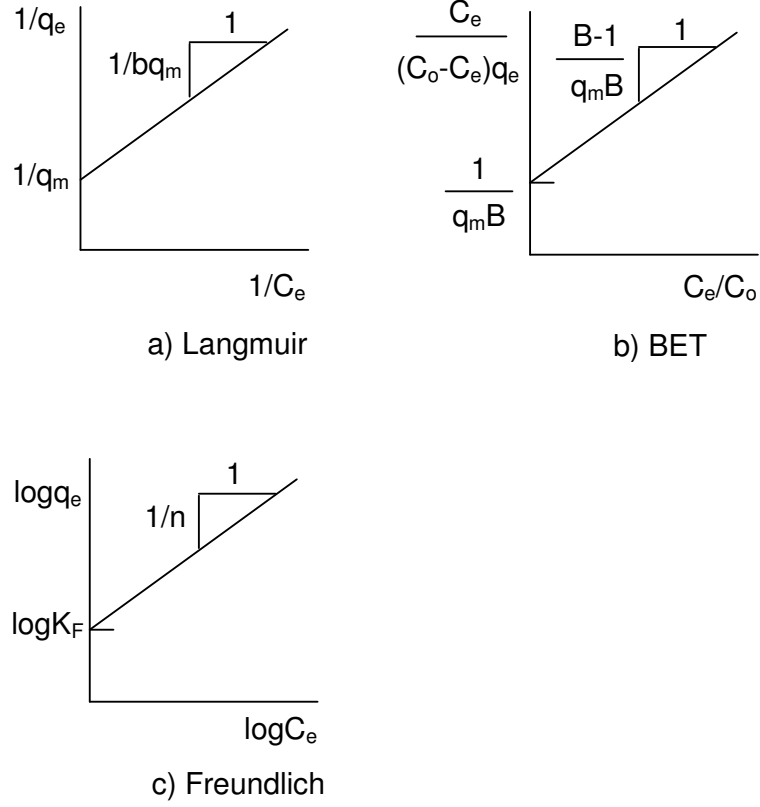
c) Freundlich  $1/n > 1$



d) Freundlich  $1/n < 1$

**Şekil 1.5.** İzoterm modellerinin  $q_e$ - $C_e$  eğrileri.





**Şekil 1.6.** İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi.

### 1.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle, adsorpsiyonun serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ) eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı halde daha düzensiz olan tanecikler, katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S^\circ$ ) de eksi işaretlidir. Adsorpsiyonun serbest enerji ve entropi değişiminin eksi işaretli olması eşitlik 1.17'e göre adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H^\circ$ ) de eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

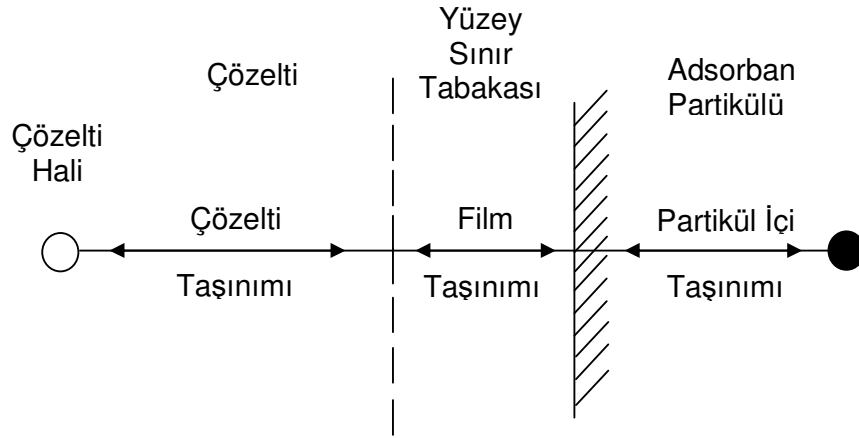
$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \quad (1.17)$$

Adsorpsiyon ısısı olarak da adlandırılan adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli 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 (6,17,19).

### 1.7. Adsorpsiyon Hızları

Çözünenlerin çözeltilen gözenekli bir adsorban tarafından adsorplanması, kütlenin birbirini takip eden üç basamakta taşındığı bir işlemle gerçekleşir. Bu basamaklar şematik olarak Şekil 1.7'de gösterilmiştir.

İlk basamak çözünenin çözelti içerisindeki taşınımıdır. Bu hareket genellikle, çözeltinin karıştırılmasından dolayı hızlıdır. İkinci basamak, "film taşınımı" ise, çözünenin hipotetik bir filmin ya da hidrodinamik bir sınır tabakanın içerisine difüzyonunu içerir. Adsorbanın dış yüzeyine az miktarda çözünmüş tutunurken diğerleri adsorban gözeneginden içeri girip gözenek duvarları boyunca içerideki aktif adsorpsiyon merkezine ya da merkezlerine doğru difüzyonlanır (partikül taşınımı). Çözünenin, partikül içi yüzeylere adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı gerçekleştiği ve toplam adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu kabul edilir (25). Bu nedenle, gözenekli bir adsorbanın çözeltilen 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.



**Şekil 1.7.** Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşınım basamakları

### 1.8. 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 özelliğinin bulunabileceğini gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örneğin kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan kromatografi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve anorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır (7).

Adsorpsiyonda en önemli noktalardan biri adsorbanın gözenek yapısıdır. Çünkü gözenek difüzyonu adsorpsiyon oranını, gözeneklerin yüzey alanı ise adsorpsiyon kapasitesini belirler. Adsorbanların gözenek yapılarının daha fazla açılmasıyla daha yüksek adsorpsiyon oranları elde edilir. Büyük moleküller yapıdaki küçük gözenekler içerisinden geçemezler. Bu nedenle, bu gözenekler büyük moleküller için aktif yüzey alanı olarak kullanılamaz.

Küçük gözenekli adsorbanların büyük molekülleri adsorplama zorluğu nedeniyle adsorpsiyon kapasiteleri düşüktür. Bu nedenle taşıyıcı matrisin gözenek yapısının iyileştirilmesi hem adsorpsiyon oranının hem de adsorpsiyon kapasitesinin artırılması açısından önem taşımaktadır. Gözenekli adsorbanların yüzey alanı 100-250 m<sup>2</sup>/g ya da daha fazla olabilmektedir. Adsorbanların geniş kullanım alanına sahip olmalarının nedenleri olarak, yüksek seçiciliklerinin olması, kolay elde edilebilmeleri, geri kazanılabilmeleri, çevre için güvenli olmaları, yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları, daha az çamur hacmi üretilmesi ve diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve pratik olmaları verilebilir. Adsorbanlar inorganik, biyolojik ve polimerik adsorbanlar olmak üzere üç grupta incelenebilir (6,9).

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın bütün katılar az ya da çok bir adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar ağır metallerin atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bunlar aktif karbon, bentonit, doğal zeolit, kil, montmorillonit, kaolin, alüminosilikat, wallostonit ( $\alpha$ -kalsiyum meta silikat), kömür, perlit, uçucu kül, aktif alümina, silika jel, bazı metal oksitler ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) (26-33), geotit ( $\alpha$ -FeOOH) (34,35) gibi inorganik adsorbanlardır (36).

Alg, mantar, maya ve yosunlar biyosorpsiyon için kullanılan mikroorganizma gruplarını oluşturmaktadır (37-39). Bunların dışında adsorban olarak kullanıldığı bildirilen biyolojik materyallere çürümüş bitki turbası, kitin, kitosan, selüloz (28,40,41), mazi ağacı (42), çay endüstrisi atığı (43), kurutulmuş aktif çamur (44), pirinç kabuğu (45), kimyasal olarak

modifiye edilmiş bitki atıkları (46), buğday bazlı biyosorbanlar (47) ve bunların yanı sıra farklı birçok biyolojik materyal (36) örnek olarak verilebilir.

### **1.8.1. Polimerik Adsorbanlar**

Polimerik adsorbanlar, geleneksel iyon değiştirici reçineler (katyon ve anyon değiştiriciler, su yumuşatma reçineleri) ve yeni şelat yapıcı adsorbanlar şeklinde incelenebilirler. Geleneksel iyon değiştirici reçineler bugüne kadar yaygın olarak ağır metal kazanımında ve iyi kalitede su elde etmek için su arıtma işlemlerinde kullanılmıştır. İyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi ve şelat ya da kompleks oluşumu şeklinindedir. Bir iyon değiştirici reçine iğerdiği fonksiyonel gruplara ve özgün özelliklerine göre bu iki mekanizmadan birini ya da değişik oranlarda her ikisini de geręekleřtirebilir. Geleneksel iyon değiştirici gruplar, sülfonik, karboksilik ve amin gruplarıdır (48-50). İnorganik adsorbanların ve geleneksel iyon değiştirici reçinelerin metal adsorpsiyonunda yetersiz kalmaları nedeniyle geliştirilen şelat yapıcı reçineler olarak da bilinen polimerik adsorbanlar sulu ortamdan ağır metal kazanımında sıkça kullanılmaktadır. Çeşitli reaktif polimerler su yumuşatmada, endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, değerli metallerin kazanılmasında, ayrılştırılmasında ve saflaştırılmasında yaygın bir şekilde adsorban olarak kullanılmaktadır (19).

Çeşitli yöntemlerle elde edilebilen polimerik adsorbanların üstünlükleri şunlardır;

- Kimyasal olarak kararlı polimerlerin kullanılabilirliği,
- Fonksiyonel grupların miktarını denetleme kolaylığı,

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

Polimerik adsorbanlar ile ağır metal iyonlarının giderilmesinde oluşabilecek iki olası tutunma mekanizması vardır. Bunlar, katyon ya da anyon iyonları ile doyurulmuş adsorbanda katyon ya da anyonun metal iyonları ile yer değiştirmesi ya da kompleks oluşturması ve adsorbandaki fonksiyonel grupların metal iyonları ile şelat ya da kompleks yapı oluşturmasıdır. Bu işlemlerin her biri ayrı ayrı oluşabildiği gibi her ikisi birden de farklı oranlarda gerçekleşebilmektedir. Son yıllarda en çok kullanılan iyon değiştirici-şelat yapıcı polimerlerin kullanımında, uygulama tekniklerinde ve reçine özelliklerinde büyük gelişmeler sağlanmıştır. Fonksiyonel grup atomları halka şelat oluşturabilen O, N ve S gibi hetero atomlardan oluşmaktadır. Bu gruplar polimere sentez sırasında ya da daha sonra çeşitli modifikasyon yöntemleri ile eklenebilirler. Bu şekilde fonksiyonlandırılmış polimerik matriks belirli koşullarda metal iyonları ile halka şelat oluşturabilmekte ve polimerik adsorban metal iyonlarınca zenginleşebilmektedir.

Bağ ve arkadaşları (51) PET liflerine metakrilik asit aşılıp bu

kopolimeri Zn, Co, Ni ve Cd iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Adsorpsiyona pH, adsorban miktarı, derişim, adsorpsiyon süresi gibi parametreleri kesikli sistemde inceleyerek optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini Zn, Cd, Co ve Ni için sırasıyla 298, 412, 325 ve 456 mg/g olarak bulmuşlardır.

Duru ve arkadaşları (52) poli(metil metakrilat) mikrokürelere poli(etilen imin) immobilize edildiğinde Cd adsorpsiyonunun 0.52 mg/g'dan 31.03 mg/g'a yükseldiğini belirlemişlerdir.

Chen ve arkadaşları (53), sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II) uzaklaştırılmasında kullanılmak amacıyla çapraz bağı poli(glisidil metakrilat-aspartik asit) polimerini sentezlemişlerdir. Yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında denge adsorpsiyonuna 60 dakikada ulaşıldığı ve adsorpsiyon kapasitelerinin Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla 88.96 ve 143.88 mg/g polimer olarak bildirmişlerdir. Ayrıca, adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich izotermine uygun olduğunu da belirtmişlerdir.

Kesenci ve arkadaşları (54), poli(etilengikol dimetakrilat-ko-akrilamid) kopolimeri küreciklerini sentezleyerek Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesinin artan çözelti pH'ı ile arttığını ve pH=6.0'dan sonra sabit kaldığını bildirmişlerdir. pH=6.0'da yaptıkları adsorpsiyon deneylerinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin Pb(II) iyonlarına karşı olduğunu (331.52 mg/g) ve Cd(II) iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 56 mg/g olduğunu bildirmişlerdir.

Rivas ve arkadaşları (55), radikal polimerizasyonuyla çapraz bağı poli(2-akrilamid glikolik asit) reçinesi sentezlemişler ve bu reçinenin içerdiği 3

ligand grubu nedeniyle iyi bir adsorban olarak kullanılabilceğini öne sürmüşlerdir. Eser miktardaki Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının tuzlu su ve deniz suyundan uzaklaştırılması üzerine yaptıkları çalışmalarda reçinenin en yüksek ilgiyi Ni(II) iyonlarına karşı gösterdiğini bulmuşlar ve bu bulguyu da Ni(II) iyonlarının karboksilat gruplarıyla daha fazla etkileşebilmesine bağlamışlardır.

Poliakrilonitril liflerini dietilentriamin ile tepkimeye sokarak elde edilen aminlenmiş poliakrilonitril lifleri ile yapılan başka bir çalışmada, liflerin Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarını adsorplama özellikleri incelenmiş ve çözelti pH'ı arttıkça Cr(VI) iyonu adsorpsiyonun azaldığı ve Cr(III) iyonu adsorpsiyonunun ise arttığı bildirilmiştir. Çalışılan liflerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise Cr(VI) için yaklaşık 35 mg/g ve Cr(III) için yaklaşık 6 mg/g olarak bildirilmiştir (56).

Şolpan ve arkadaşları (57), çapraz bağlı sodyum aljinat/akrilamit hidrojellerinin sulu çözülden Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlar ve adsorpsiyonun hidrojeldeki sodyum aljinat bileşiminin artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Sodyum aljinat bileşiminin artmasının hidrojeldeki karboksil grubunu artırdığını, böylece fonksiyonel grupları artan hidrojellerdeki aljinik asitin anyonik grupları ile Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları arasındaki etkileşimi de elektrostatik olarak artırdığını belirlemişlerdir.

Yiğitoğlu ve Arslan (58), 4-vinil piridin aşıllı poli(etilentereftalat) fiberler kullanarak sulu çözülden Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesine adsorpsiyon süresi, çözelti pH'sı ve Cr(VI) iyonu çözeltisinin başlangıç derişimi etkilerini incelemişlerdir. Maksimum



adsorpsiyonun çözelti pH'ı 3.0'de gerçekleştiğini ve denge adsorpsiyonuna 30 dakikada ulaşıldığını belirlemişler ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 263.16 mg/g olarak bildirmişlerdir. Farklı bir çalışmada, poli(4-vinil piridin) küreleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda Cr(VI) iyonunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında denge adsorpsiyonuna 60 dakikada ulaşıldığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 86.7 mg/g olduğu bildirmişlerdir (59).

Kumar ve arkadaşları (60) tarafından polipropilene akrilonitril aşılınmış, aşı poli(akrilonitril) zincirleri bir nitril grubu amidoksim grubuna dönüştürülerek modifiye edilmiştir. Amidoksim grubu ile aşılınmış polipropilen sulu çözeltiden Co(II), Ni(II), Mn(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorbanın en yüksek ilgiyi yaklaşık 31 mg/g adsorplama kapasitesiyle Cd(II)'ye karşı gösterdiği ve adsorpsiyon kapasitesinin Cd(II)>Co(II)>Ni(II)>Mn(II) şeklinde değiştiğini bildirmişlerdir.

Toluendiizosiyanat ve trietilentetraamin kullanarak sentezlenen poliamin-poliüre reçinesi ile sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının giderilmesi üzerine yapılan farklı bir çalışmada denge adsorpsiyonuna 60 dakikada ulaşıldığı, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 7.3 mg/g olduğu bildirilmiştir (61).

Laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen önceki çalışmalarda cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran'ın, DHMF, SnCl<sub>4</sub> ile 1,4-dioksan içerisinde polimerleştirilmesinden elde edilen poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın, pDHMF, çeşitli ağır metal iyonlarını adsorpladığı ve adsorplama kapasitesinin çeşitli modifikasyonlarla artırılabilirdiği bulunmuştur (62-64). Farklı pH'lı çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda maksimum adsorpsiyonun

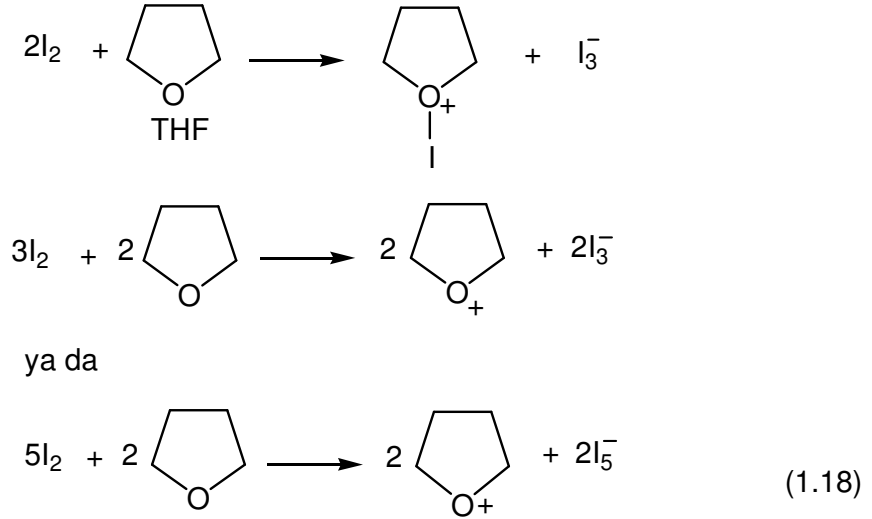
Cu(II) iyonları için pH=5.0'da ve Ni(II) iyonları için pH=6.5'de gerçekleştiği ve maksimum denge adsorpsiyonuna her iki iyon için de 60 dakikada ulaşıldığı bulunmuştur. NaOH ile yapılan modifikasyonunun reçinenin Cu(II) adsorplama kapasitesini 2 kat ve Ni(II) adsorplama kapasitesini yaklaşık 4 kat arttırdığı görülmüştür. Ayrıca, her iki adsorpsiyonun da ikinci dereceden bir adsorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiği ve deneysel verilerin Langmuir izotermine uyduğu da bildirilmiştir.

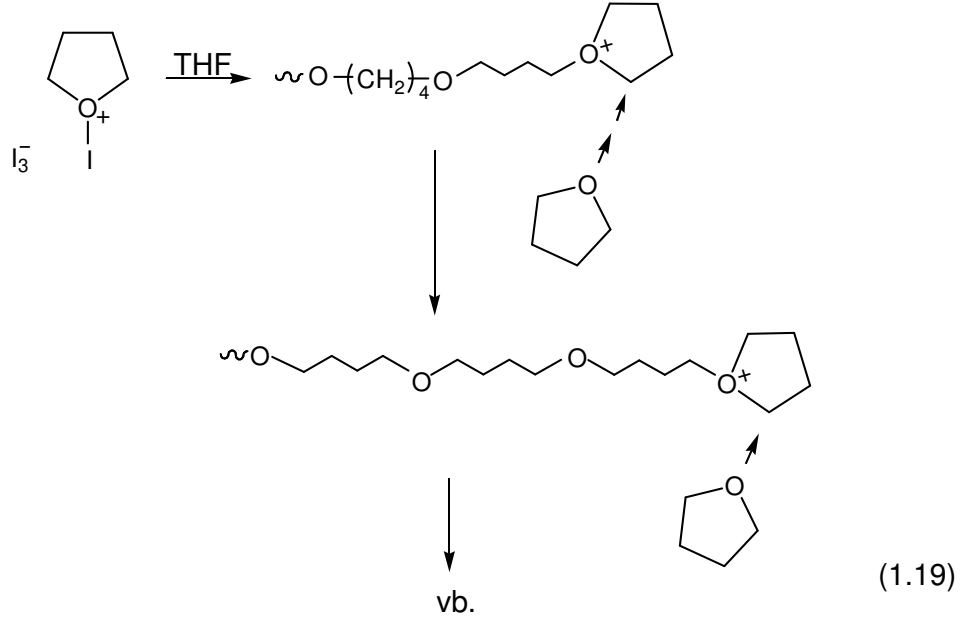
### **1.9. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu**

Furan ve türevlerinin polimerleşme çalışmaları yaklaşık otuz yıl öncesine dayanmaktadır. Furan ve türevleri yenilenebilir doğal kaynaklardan olan şekerlerden elde edilmektedir. Bu amaçla mısır koçanı, pirinç ve yulaf kabukları ve şeker kamışı kullanılmaktadır. Furanların doğal kaynaklardan elde edilebilir olmaları, araştırmacıların bu maddelere olan ilgisini artırmıştır. İlk zamanlar fosil kaynaklı monomerlerin rezerv kaynaklarının çok fazla olmasından dolayı bitmeyecekmiş gibi sağlanabileceği dşnlmş ancak günümüzde, birkaç nesil sonrasında kaynakların tükenebileceği hesaplanmıştır. Bu nedenle biyolojik olarak yenilenebilir kaynaklı monomerlerin önemi artmıştır. Furan ve türevleriyle çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların birçoğu patentlidir (65-67). Furan polimerizasyonu ile ilgili yapılan ilk çalışmalar furanın katyonik olarak kompleks konjuge oligomerlerden oluşan siyah çözünmeyen ürünlere dönüşebildiğini göstermiştir (68).

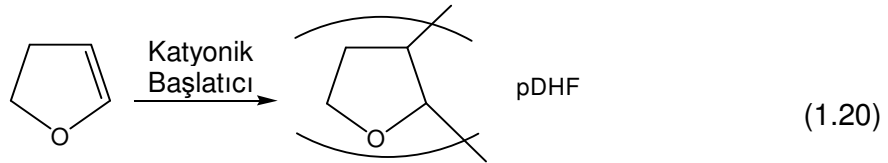
F. Cataldo (69), farklı THF/I<sub>2</sub> molar oranlarında Tetrahidrofuran'ı (THF) katyonik olarak polimerleştirmiştir. Halka açılımı ile ilerleyen katyonik bir

polimerleşme mekanizması sonucunda viskozite ortalama molekül kütleleri 100.000 ile 800.000 arasında değişen yüksek molekül kütleli ürünler elde ettiğini bildirmiştir. Spektral analizler iyotun THF'da çözünmesiyle okzonyum iyonunun oluştuğunu göstermiştir. Oluşan iyot-THF kompleksinin iki şekilde gösterilebileceği belirtilmiştir. Bunlar, iyot atomu karşıt iyon triiyodür ya da pentaiyodür iyonu olacak şekilde doğrudan siklik eterin oksijenine bağlanmış şekli ya da basitçe karşıt iyonu triiyodür ya da pentaiyodür olan serbest THF katyonu gösterim şeklidir. Oluşan bu okzonyum tuzlarının THF polimerleşmesinin gerçek başlatıcıları oldukları ve bu tuzlar oluşup polimerleşme başladıktan sonra, ilerleme tepkimelerinin halka açılımı mekanizması ile ilerlediği ileri sürülmüştür (eşitlik 1.18-1.19).

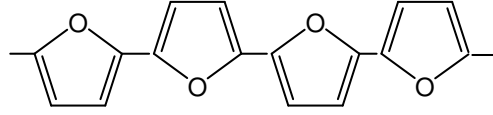




Vinil eter ve izobütan gibi elektron bakımından zengin monomerlerin katyonik polimerizasyonu, bu tür monomerlerin sadece katyonik olarak yüksek molekül kütleli polimerik ürünlere dönüşebilmeleri nedeniyle son derece önemlidir. 2,3-Dihidrofuran bir siklik vinil eter monomeridir. Bu monomer ve türevlerinin borontriflorür (70), dietilalüminyum klorür, iyot ve asetil perklorat (71) gibi katyonik başlatıcılarla poli(2,3-dihidrofuran), pDHF, oluşturmak üzere polimerleştiği bildirilmiştir (eşitlik 1.20).



Eşitlik 1.21'de gösterilen yapısıyla polifuranın,  $\pi$ -konjugasyonu oluşturan polimerler arasında önemli bir yerinin olması beklenir. Ancak, furan polimerizasyonunda önemli miktarda halka açılımı gerçekleştiğinden gösterildiği şekilde bir konjuge yapı tam anlamıyla oluşmaz (66,72).

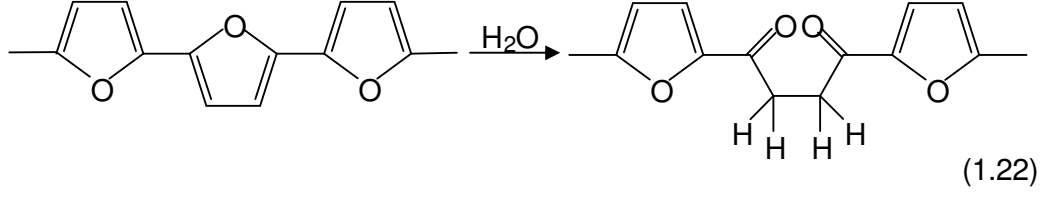


(1.21)

Sanda ve Matsumoto (73), 2,3-dihidrofuranı, borontriflorür ve etilalüminyum diklorür ile katyonik olarak polimerleştirmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda elde ettikleri ürünlerin camsı geçiş sıcaklığı,  $T_g$ , değerlerindeki farklılıkların poli(2,3-dihidrofuran)'ın taktisitesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Buna göre düşük sıcaklıklarda ( $-78^\circ\text{C}$ ) elde ettikleri ürünlerde eritro izomerinin daha fazla olduğu ve  $T_g$  değerlerinin yüksek olduğu ve yüksek sıcaklıklarda ( $25^\circ\text{C}$ ) elde edilen ürünlerin treo izomerinin fazla ancak  $T_g$  değerlerinin düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Wan ve arkadaşları (74), eter içerisinde gerçekleştirdikleri furanın elektrokimyasal polimerizasyonunda, furanın yükseltgenme potansiyelini ortama az miktarda ekledikleri borontriflorür,  $\text{BF}_3$ , ile düşürmüşler ve kararlı anodik filmler oluşturduklarını bildirmişlerdir. Ayrıca, seyreltik miktardaki  $\text{BF}_3$ 'ün, furanın katyonik polimerleşmesinde etkin olmadığı da bildirilmiştir.

Furanın elektrokimyasal olarak polimerleştirildiği farklı bir çalışmada polifuranın özellikle yükseltgenmiş halde kararsız olduğunu ve nükleofillerle halka açılımı tepkimesi verebildiği belirtilmiştir. Spektroskopik bulgulara dayanarak su molekülü ile pozitif  $\alpha$ -karbon atomu arasındaki nükleofilik tepkime sonucu eşitlik 1.22'de verilen yapının oluştuğu ileri sürülmüştür (75). 2-vinilfuranın trifenilmetil klorür ile silika nanopartikül süspansiyonu içerisinde polimerleştirilmesini içeren farklı bir çalışmada ise nanopartiküller üzerinde çözünmeyen çapraz bağlı poli(2-vinilfuran) ve çözünebilir oligomerik ürünlerin oluştuğu bildirilmiştir (76).



Daha önce laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen çalışmalarda pDHMF dioksan içerisinde DHMF'ın  $\text{SnCl}_4$  ile polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir. Hiçbir organik çözücüde çözünmeyen bir ürün olan pDHMF'ın FT-IR spektroskopisi analizleri polimerleşme esnasında halka açılımının gerçekleştiğini ve pDHMF'ın yapısında  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  ve  $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$  gruplarının oluştuğunu göstermiştir. Adsorpsiyon esnasında çözelti pH'sında gözlenen düşüş de reçinenin asit grupları içerdiği bulgusunu desteklemiştir (62). Reçinelerin, taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analizlerinden pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları da görülmüştür (63).

## 1.10. Çalışmanın Amacı

Furan polimerleri ile ilgili literatürde birçok yayın bulunurken DHMF'in polimerleşmesi ile ilgili daha önce laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen elektrokimyasal ve katyonik polimerleşmesinden başka bir çalışma bulunmamaktadır. DHMF, hem epoksi hem de vinil benzeri çift bağ yapısıyla hem halka açılımı hem de çift bağ üzerinden polimerleşebilme özelliği olduğu düşünülen ilgi çekici bir yapıya sahiptir.

Bu çalışmada DHMF'in,  $\text{SnCl}_4$  ile katyonik polimerleşmesinden elde edilen polimerin Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarını adsorplama özelliklerinin belirlenmesi, adsorpsiyon ısısının ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması ve adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, polimere çeşitli fonksiyonel gruplar kazandırarak adsorpsiyon özelliklerinin geliştirilmesi de planlanmıştır. Bunların yanı sıra elde edilen farklı reçinelerin yapısal analizlerinin elementel analiz, FT-IR ve Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (EDS) ile, yüzey özelliklerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümleri ile ve termal özelliklerinin TG/DTA analizleri ile yapılması da çalışmanın diğer bölümlerini oluşturmaktadır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kimyasallar

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

Stok çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Acros Organics ve Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan analitik saflıktaki potasyum hidrojen ftalat, KC<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, potasyum dihidrojen fosfat, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Carlo Erba, NaOH Riedel-de Haën, borax, NaHCO<sub>3</sub>, KCl ve HCl Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Elde edilen polimerlerin modifikasyonunda kullanılan GC saflığındaki CS<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub> Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır. Modifikasyonlarda çözücü olarak kullanılan analitik saflıktaki dimetil formamit, DMF, Merck A.G. firmasından alınmış ve CaH<sub>2</sub> üzerinde kurutulup distillendikten sonra kullanılmıştır. Desorpsiyonlarda kullanılan analitik saflıktaki N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin, Tartarik asit, Tiyüre, 2-aminotiazol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, EDTA, HNO<sub>3</sub> ve KOH Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.



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

Adsorpsiyonlarda kullanılan polimerik reçine cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, dioksan içerisinde SnCl<sub>4</sub> ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Bu amaçla 250 mL'lik şilifli bir erlene 50 mL dioksan koyulduktan sonra erlen bir magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir ve oda sıcaklığında karıştırılan dioksan üzerine yavaş yavaş 10 mL DHMF ilave edilmiştir. Elde edilen monomer-dioksan çözeltisi üzerine damla damla 3 mL SnCl<sub>4</sub> ilave edilmiş ve erlenin kapağı sıkıca kapatılmıştır. Karıştırma işlemine oda sıcaklığında 1 saat devam edildikten sonra polimerleşme sıcaklığı bir etüv yardımıyla 80°C'a çıkartılmış ve polimerleşme bu sıcaklıkta 24 saat devam ettirilmiştir. Polimerleşme sonunda 1-2 mm çapında siyah, partiküller halinde polimerik bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu ürün 2000 mL'lik bir behere alınarak polimerleşmemiş monomer ve düşük molekül kütleli çapraz bağlanmamış ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla bol miktarda distile asetonla defalarca yıkanmıştır (asetonun renklenmesi bitinceye kadar). Elde edilen siyah renkli ve hiçbir yaygın organik çözücüde çözünmeyen polimerik ürün daha sonra suda çözünebilen başlatıcı ve varsa organik kısımların uzaklaştırılması amacıyla bol su ile de yıkanmıştır. Reçinenin yıkanmasında iki kez distillenmiş su kullanılmıştır. Yıkama işlemi, yıkama suyunun pH'ı, suyun pH'ı olan 6.3-6.5 değerleri arasına çıkıp sabit kalıncaya kadar tekrarlanarak devam ettirilmiştir. Suyun ve kalan çözünebilir ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez daha asetonla yıkanan polimerik ürün, pDHMF, oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde birkaç gün bekletilerek kurutulmuş ve bir havan içerisinde dövülerek partikülleri küçültüldükten sonra kullanılmak üzere vakum desikatöründe saklanmıştır.

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

pDHMF, polimer zincirleri üzerindeki fonksiyonel grupların miktarını artırarak ve zincir üzerine farklı fonksiyonel gruplar kazandırılarak adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla çeşitli maddelerle modifiye edilmiştir.

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

NaOH modifikasyonu, bir balona alınan yaklaşık 5 g pDHMF'in üzerine 100 mL 5.0 M NaOH ilave edildikten sonra karışımın oda sıcaklığında 5 saat süreyle karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda modifiye edilen polimer dekante edilerek çözülden ayrılmıştır. NaOH fazlasını uzaklaştırmak amacıyla yıkama suyu pH'ı saf su pH'ına eşitleninceye kadar iki kez distillenmiş su ile defalarca yıkanmıştır. Bir kaç kez de asetonla yıkanan modifiye polimer, NaOH/pDHMF, oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutularak vakum desikatöründe saklanmış ve kullanmadan önce havan içerisinde dövülmüştür.

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

CS<sub>2</sub> modifikasyonu için belirli miktarda pDHMF bölüm 2.3.1'de anlatıldığı şekilde NaOH ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonunda çözültinin karıştırılması durdurulmuş ve oluşan NaOH/pDHMF'in çökmesi beklenmiştir. NaOH çözeltisinin yaklaşık 2/3'ü dekantasyonla uzaklaştırılmış ve CS<sub>2</sub> ile NaOH'in verebileceği şiddetli tepkimeyi önlemek amacıyla karışım

buz-su banyosunda soğutulmuştur (77). Daha sonra geri soğutucu altında soğuk karışıma yavaş yavaş CS<sub>2</sub> fazlası (20 mL) ilave edilmiştir. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılan karışım, 2-3 saat buz-su banyosunda bekletildikten sonra dışarıya alınmış ve sıcaklığı kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına çıkartılmıştır. CS<sub>2</sub> ile NaOH arasında gözle görülebilen tepkime oluşumu yavaşladığında tepkimenin tamamlanması amacıyla 6 saat 40°C'a ısıtılmıştır. Karışım bir gece de oda sıcaklığında bekletildikten sonra elde edilen ürün, CS<sub>2</sub>/pDHMF, dekante edilerek çözeltiden ayrılmış, bol su ile yıkandıktan sonra birkaç kez de asetonla yıkanmış ve vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutulduktan sonra vakum desikatöründe saklanmıştır.

### **2.3.3. POCl<sub>3</sub> Modifikasyonu**

Polimer zincirleri üzerinde Cl grupları oluşturarak adsorplama kapasitesinin artırılması amacıyla pDHMF POCl<sub>3</sub> ile tepkimeye sokularak polimer zincirlerine Cl atomları bağlanmıştır (78). Tepkime, geri soğutucu bağlanmış bir tepkime kabında ve N<sub>2</sub>(g) atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. pDHMF üzerine alınan 30 mL DMF'nin karıştırılmasıyla polimer partiküllerinin DMF içerisinde dağılması sağlanmıştır. Daha sonra karışımın üzerine yavaş yavaş 6 mL POCl<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 1-2 saat karıştırıldıktan sonra çözelti sıcaklığı bir gliserin banyosu yardımıyla 160°C'ye çıkartılmıştır. Karışım 160°C'da 48 saat bekletildikten sonra modifiye polimer süzülerek alınmış, bol su ve daha sonra asetonla yıkanarak vakum etüvünde kurutulmuş ve vakum desikatöründe saklanmıştır. Elde edilen polimerin, POCl<sub>3</sub>/PDHMF, pDHMF'ye göre daha koyu renkte ve daha ince partiküllü olduğu görülmüştür.

#### 2.3.4. $PCl_5$ Modifikasyonu

pDHMF'nin klorlanarak modifiye edilmesinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi reçinenin  $PCl_5$  ile klorlanması ile de incelenmiştir. pDHMF'ın  $POCl_3$  modifikasyonuna benzer şekilde (bölüm 2.2.3) polimer üzerine 20 mL DMF ve yaklaşık 2.4 g  $PCl_5$  eklenip  $N_2(g)$  atmosferi altında karıştırılarak ısıtılmaya başlanmıştır. Karışım kaynamaya başladıkça önce yeşil renkli bir gaz çıkışı gözlenmiş ve tepkime ilerledikçe karışımın rengi yeşile dönmüştür. Yaklaşık 2 saat kaynayan çözeltinin kaynaması durduktan sonra sıcaklığı  $160^\circ C$ 'a çıkartılmış ve bu sıcaklıkta çözeltinin yeniden siyahlaştığı görülmüştür. Sıcaklık  $160^\circ C$ 'de 48 saat bekletildikten sonra ürün,  $PCl_5/pDHMF$ , süzülerek alınmış, saf su ve asetonla yıkanıp vakum etüvünde kurutulduktan sonra vakum desikatöründe saklanmıştır.

#### 2.4. Reçinelerin Yapısal ve Termal Analizleri

Sentezlenen ve modifiye edilen polimerlerin elementel analizleri Elementar Analysensysteme GmbH varioMICRO CHNS cihazı ile yapılmıştır.

Reçinelerin yüzey özellikleri SEM analizleri ile belirlenmiştir. Altın kaplanmış polimer örneklerinin yüzey analizleri JSM 5600 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ve polimerin yapısında bulunan elementlerin analizleri ise IXRF, EDS2000 mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Reçinelerin FT-IR spektrumları KBr diskler kullanılarak Jasco, FT-IR 480 Plus model FT-IR spektrofotometresi ile alınmıştır.

Polimerlerin termal özellikleri TG/DTA analizleri ile belirlenmiştir. TG/DTA analizleri azot ortamında,  $25^\circ C$ - $1000^\circ C$  sıcaklık aralığında Setaram

marka Simultaneous TG/DTA cihazı ile 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek belirlenmiştir.

## **2.5. Yüzey Alanı Ölçümleri**

pDHMF'ın gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı cıva porozimetresi ile belirlenmiştir (ODTÜ Merkezi laboratuvarı, Quantachrome Corporation, Poremaster 60). Ayrıca, pDHMF'ın özgül yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı ve gözenek hacmi gibi gözenek özellikleri de Sorptomat ASAP 2405 V1.01 (Micromeritics Co., USA) cihazı ile ölçülen düşük sıcaklık azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden hesaplanmıştır (Kırıkkale Üniversitesi, Merkez laboratuvarı). pDHMF'ın gerçek yoğunluğu ya da helyum yoğunluğunun belirlenmesinde ise Quantachrome Corporation, Ultrapycnometer 1000 marka piknometre kullanılmıştır (ODTÜ Merkez laboratuvarı).

## **2.6. Cd(II) ve Cr(VI) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması**

Adsorpsiyonlarda kullanılan standart çözeltiler 1000 mg/L derişimli Cd(II) ve 1000 mg/L derişimli Cr(VI) stok çözeltilerinden hazırlanmıştır. Cd(II) stok çözeltisinin hazırlanmasında  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve Cr(VI) stok çözeltisinin hazırlanmasında ise  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  kullanılmıştır. Bütün çözeltiler iki kez distillenmiş su kullanılarak hazırlanmıştır.

## 2.7. Adsorpsiyon

Kesikli (batch) yöntemle gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda pDHMF miktarı yaklaşık 0.1 g, modifiye pDHMF'ler ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda ise reçinelerin yüksek adsorplama kapasiteleri nedeniyle yaklaşık 0.04 g olacak şekilde kullanılmıştır. Adsorpsiyonlar, çalışılan her iki iyon için de maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyonlar istenen metal iyonu derişimini sağlayacak şekilde stok çözeltilerden belirli miktarda alındıktan sonra çözelti belirli miktarda su ile seyreltilmiş ve üzerine 2 mL tampon eklendikten sonra hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Adsorpsiyonlar oda sıcaklığında, belirli miktarda 100 mL'lik erlene alınmış olan reçinenin üzerine, hazırlanan 10 mL metal iyonu çözeltilsinin ilave edilmesiyle başlatılmış ve adsorpsiyon süresince çözeltiler çalkalanarak karıştırılmıştır (100 devir/dakika).

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

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

$q_e$ , adsorplanan iyon miktarı, mg/g adsorban,  $C_o$ , alınan metal iyonu çözeltisinin derişimi, mg/L,  $C_e$ , adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonu denge derişimi, mg/L,  $V$ , alınan metal iyonu çözeltisinin hacmi, L ve  $m$ , kullanılan adsorban miktarıdır, g.

Adsorpsiyon işlemlerinde çözelti pH'sını ayarlama için kullanılan tampon çözeltiler çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Tampon Çözeltiler

pH	Tampon	Hazırlanışı ( $V_{\text{toplam}}=100$ mL)
1.0	KCl/HCl	25 mL 0.2M KCl + 67 mL 0.2 M HCl
1.5	KCl/HCl	25 mL 0.2M KCl + 20.7 mL 0.2 M HCl
1.8	KCl/HCl	25 mL 0.2M KCl + 10.2 mL 0.2 M HCl
2.0	KCl/HCl	25 mL 0.2M KCl + 6.5 mL 0.2 M HCl
2.2	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 49.5 mL 0.1M HCl
2.4	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 42.2 mL 0.1M HCl
2.5	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 38.8 mL 0.1M HCl
2.6	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 22.3 mL 0.1M HCl
2.8	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 28.9 mL 0.1M HCl
3.0	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 22.3 mL 0.1M HCl
3.5	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 8.2 mL 0.1M HCl
4.0	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 0.1 mL 0.1M HCl
4.5	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 8.7 mL 0.1 M NaOH
5.0	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 22.6 mL 0.1M NaOH
5.5	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50 mL 0.1M $C_8H_5KO_4$ + 36.6 mL 0.1M NaOH
6.0	$KH_2PO_4$ /NaOH	50 mL 0.1M $KH_2PO_4$ + 5.6 mL 0.1M NaOH
6.5	$KH_2PO_4$ /NaOH	50 mL 0.1M $KH_2PO_4$ + 13.9 mL 0.1M NaOH
7.0	$KH_2PO_4$ /NaOH	50 mL 0.1M $KH_2PO_4$ + 29.1 mL 0.1M NaOH
7.5	$KH_2PO_4$ /NaOH	50 mL 0.1M $KH_2PO_4$ + 41.1 mL 0.1M NaOH

$C_8H_5KO_4$ : Potasyum hidrojenftalat

$KH_2PO_4$ : Potasyum dihidrojenfosfat

## 2.8. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışmalarında da kesikli proses uygulanmıştır. Desorpsiyon işlemleri çalkalamalı karıştırıcıda değişik sürelerde karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla belirlenen optimum şartlarda adsorpsiyonlar yapılmış, süzülerek alınan çözeltilerden adsorplanan iyon miktarları ölçülmüştür. Adsorpsiyon sonrası polimerler su ve asetonla yıkanarak kurutulmuş ve tartılmıştır. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının desorpsiyon işlemlerinde belirli derişimlerde hazırlanan HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, EDTA, HNO<sub>3</sub>, NaOH, KOH, Tartarik asit, Tiyoüre, 2-aminotiazol, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin çözeltileri kullanılmıştır. Cr(VI) iyonunun desorpsiyon işlemlerinde ise yine aynı çözeltileri denenmiştir. Bu çözeltilerden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, Tartarik asit, Tiyoüre, 2-aminotiazol, N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin ile desorpsiyon sonuçları hem Cd(II) hem de Cr(VI) desorpsiyonu için çok düşük çıktığından tekrar kullanılmamışlardır. HCl, EDTA, NaOH, KOH çözeltileri ile yüksek değerlerde desorpsiyon elde edilmiştir. Bu çözeltilerin farklı derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak desorpsiyonda kullanılmışlardır. Optimum desorpsiyon şartlarının belirlenmesi için farklı sürelerde desorpsiyondaki etkilerine bakılmış ve çözeltiye desorplanan metal iyonu yüzdesi eşitlik 2.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorplanan metal iyonu miktarı, mg}}{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı, mg}} \times 100 \quad (2.2)$$

Ancak, metal iyonunun çözeltiye desorplanmış miktarının ölçülmesi ile gerçekleştirilen analizlerde tekrarlanabilir sonuç eldesi çok düşük kalmıştır.



Bu nedenle tekrarlanabilir sonuç eldesi yüksek olan farklı bir yöntem geliştirilip uygulanmıştır. Bu yöntemde, adsorpsiyon sonrası polimeri çözültiden ayırırken yapılan süzme ve yıkama işleminde kaybedilen polimer miktarı dikkate alınmıştır. Bu amaçla, yapılan her adsorpsiyon sonrası polimer bol su ve asetonla yıkanıp kurutulduktan sonra tartılmış ve bulunan polimer miktarına göre takip eden adsorpsiyonlarda metal iyonu/g polimer oranı, ilk yapılan adsorpsiyonda kullanılan metal iyonu/g polimer oranına eşit olacak şekilde alınmıştır. Bu yöntemle desorpsiyon sonrası elde edilen çözeltinin metal iyonu içeriğinin analizi yerine polimerin takip eden adsorpsiyondaki adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesi tercih edilmiştir. Tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinden elde edilen çözeltilerin derişimleri AAS ölçümleri ile belirlenmiştir.

## **2.9. Atomik Adsorpsiyon Analizleri**

Adsorpsiyonlardan elde edilen çözeltilerin Cd(II) ve Cr(VI) iyonları derişimlerinin belirlenmesinde GBC marka 933AA model alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. Atomlaşma ortamı olarak hava/asetilen alevi kullanılmış ve gaz karışımın akış hızı 0.5 L/dakika olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar en az üç ölçümün ortalaması olarak alınmıştır.

Ölçümler, cihaz standart çözeltiler ile kalibre edildikten sonra cihazın bilgisayarı tarafından otomatik olarak alınmıştır. Adsorpsiyon sonucu elde edilen çözeltiler, cihazın çalışılan kalibrasyon aralığına girecek şekilde seyreltilerek okunmuştur. Adsorplanan metal iyonu miktarları yapılan seyreltmeler dikkate alınarak hesaplanmıştır. pDHMF ve modifiye edilmiş reçinelerin adsorplama özelliklerinin çalışıldığı elementler için kullanılan

ölçüm koşulları;

Kadmiyum elementi, Cd,

Çalışılan dalga boyu, nm = 228.8

Optimize edilen dalga boyu, nm = 228.8

Lamba akımı, mA = 3.0

Yarık genişliği, nm = 0.5

Krom elementi, Cr,

Çalışılan dalga boyu, nm = 359.3

Optimize edilen dalga boyu, nm = 359.3

Lamba akımı, mA = 6.0

Yarık genişliği, nm = 0.2

## 2.10. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

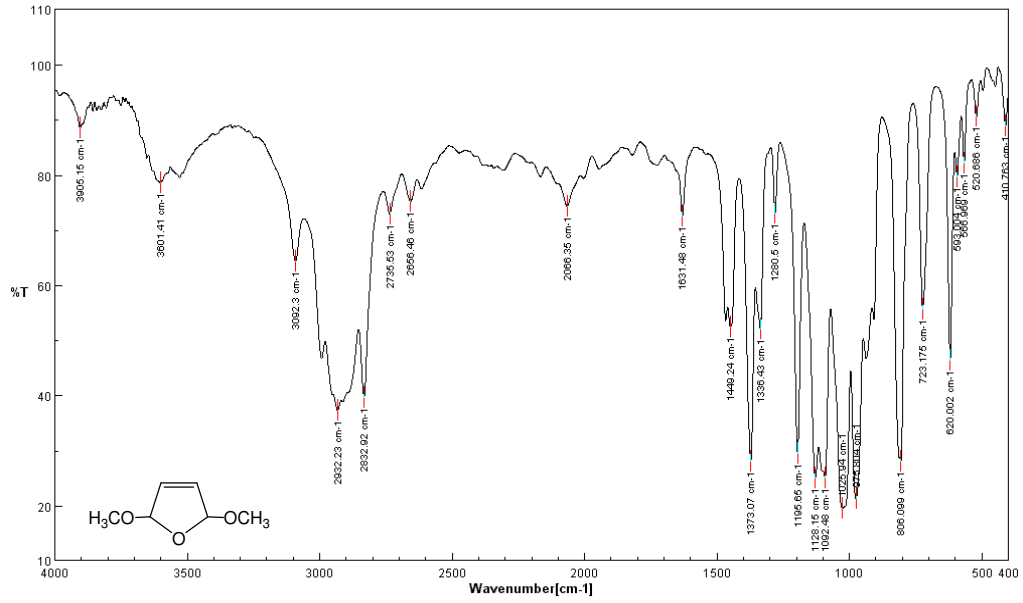
AAS analizlerinde elementler analizleri için seçilen dalga boyu değerleri ile birlikte verilirler. Beer-Lambert yasasına göre ölçülen absorbans, absorpsiyon hücresindeki atom derişimiyle doğru orantılıdır. Analizi yapılacak element için bilinen derişimlerde standart çözeltiler kullanılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulur ve örnek çözeltilerdeki derişim belirlenir. Standart kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbans arasındaki lineer ilişkinin sağlandığı bölgede Cd(II) için 228.8 nm dalga boyunda, 0.0-1.8 mg/L arası derişimlerde (0.2, 0.4, 0.7, 1.0, 1.4, 1.8 mg/L), Cr(VI) için 359.3 nm dalga boyunda, 4.0–20.0 mg/L arası derişimlerde olacak şekilde (4.0, 8.0, 12.0, 16.0, 20.0 mg/L) stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. pDHMF'in Karakterizasyonu

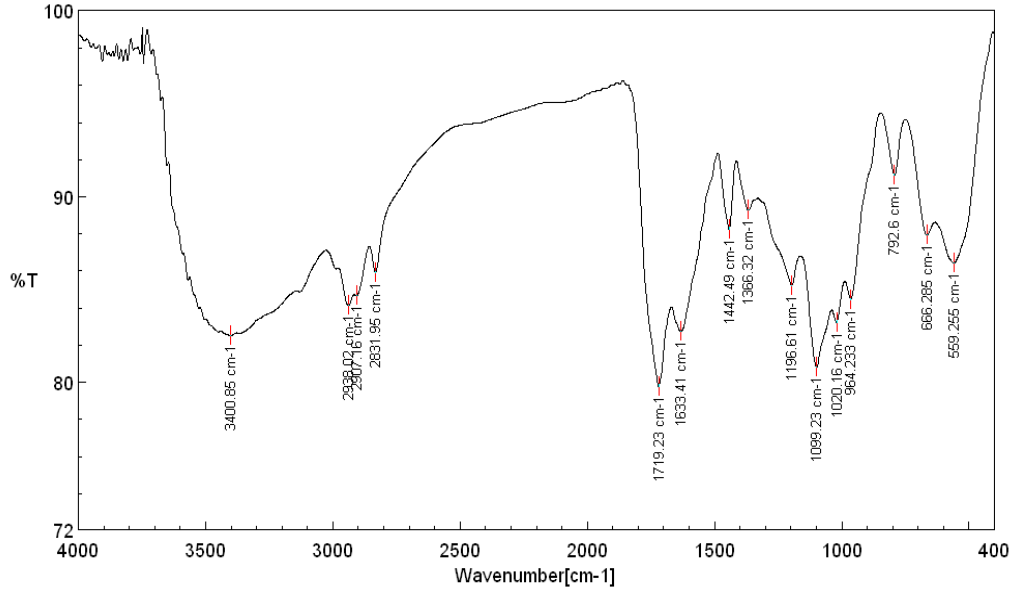
Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, dioksan içerisinde cis-trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, SnCl<sub>4</sub> ile polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen siyah parçacıklar halindeki polimer bol su ve aseton ile yıkanıp vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutulup bir havan içerisinde öğütüldükten sonra kullanılmıştır. Su ve aseton ile yapılan yıkama işlemi ile elde edilen ürün içinde bulunabilen polimerleşmemiş monomer ya da düşük molekül kütleli ürünler pDHMF'den uzaklaştırılmış ve hiçbir organik çözücünde çözünmeyen ürün elde edilmiştir. pDHMF'in organik çözücülerde çözünür olmaması polimerin çapraz bağlı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

pDHMF ve modifiye edilmiş reçineler FT-IR, TG/DTA, Elementel analiz, taramalı elektron mikroskobu ve bu cihaza bağlı IXRF, EDS2000 mikroanaliz sistemi ile karakterize edilmiştir. DHMF'in FT-IR spektrumu Şekil 3.1'de verilmiştir. Spektrumda gözlenen karakteristik bandlar; 3092 cm<sup>-1</sup>'de =C-H gerilimi, 2992-2830 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H'lar, 1631 cm<sup>-1</sup>'de olefinik C=C bandı, 1449 ve 1373 cm<sup>-1</sup>'de simetrik C-H ve -CH<sub>3</sub> bükülmesi, 1280 cm<sup>-1</sup>'de furan halkasının düzlem içi gerilim-gerinim bandı, 1100 cm<sup>-1</sup> civarında O-CH<sub>3</sub> eterik bağı ve 806 cm<sup>-1</sup>'de ise halkanın 12 mikron bandı olarak tanımlanan absorpsiyon bandıdır (79).



**Şekil 3.1.** DHMF'in FT-IR Spektrumu

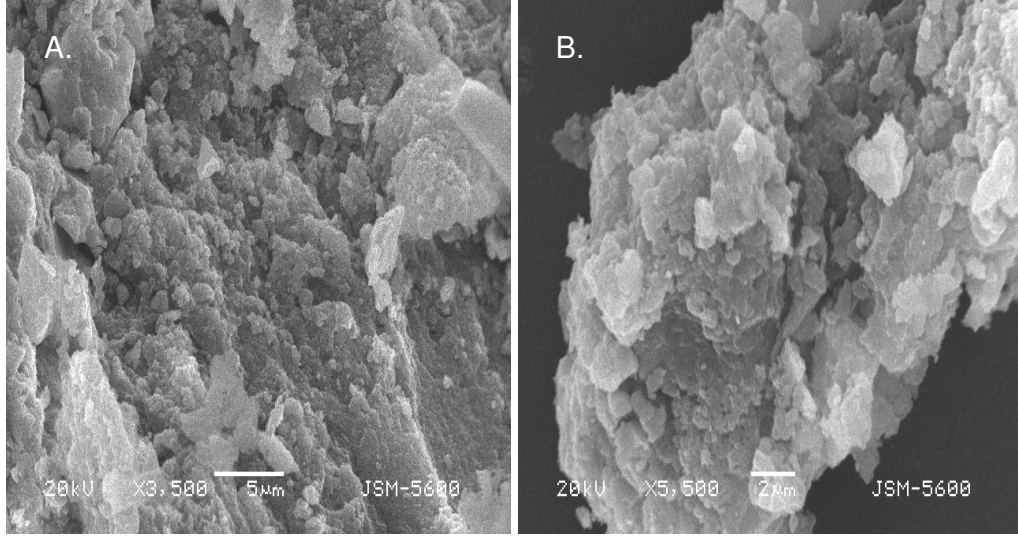
DHMF'in FT-IR spektrumunda  $1631\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C=C gerilimine ait band pDHMF'in spektrumunda  $1633\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.2). Monomerin spektrumundan farklı olarak  $1719\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C bandı ile çakışan ve C=O gerilimine ait olduğu düşünülen yeni bir band görülmektedir. Halka gerilimine ait olan ve monomerin spektrumunda  $1280$  ve  $806\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar pDHMF'in spektrumunda görülmemektedir. Bu da polimerleşmenin çoğunlukla halka açılımı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Daha önce bölümümüzde gerçekleştirilen bir çalışmada da benzer mekanizma ileri sürülmüştür (62). C=O bağlarının yanı sıra  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş absorpsiyon bandı pDHMF üzerinde O-H bağlarının da oluştuğunu göstermektedir. M. Bıyıkoglu (62), pDHMF üzerine Cu(II) adsorpsiyonunu incelediği çalışmasında, adsorpsiyon süresince ortam pH'sının düştüğünü bulmuş ve pDHMF'nin yapısında -OH ve C=O



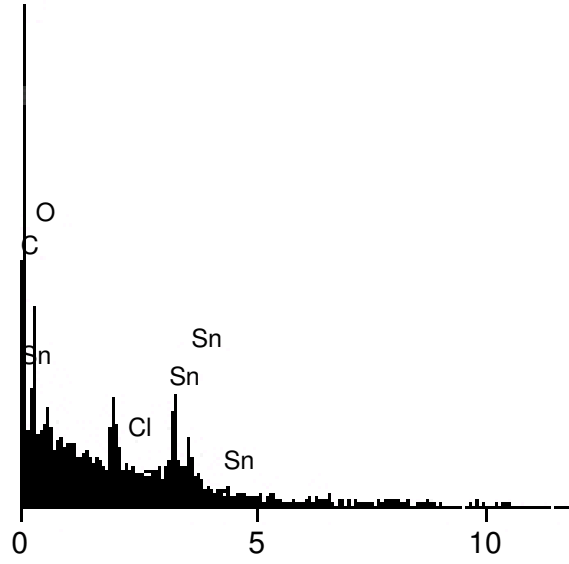
**Şekil 3.2.** pDHMF'in FT-IR Spektrumu

gruplarının yanı sıra  $-C(O)-OH$  gruplarının da oluştuğunu ileri sürmüştür. Buna göre pDHMF'in spektrumunda  $1445$  ve  $1364\text{ cm}^{-1}$ 'de gözleğiği bandları karboksil ve alkol grubuna ait  $C-O-H$  bağının düzlem içi bükülmesi olarak yorumlamıştır. Benzer bandlar  $1442$  ve  $1366\text{ cm}^{-1}$ 'de olmak üzere bu çalışmada sentezlenen pDHMF'in spektrumunda da gözlenmiştir. Benzer şekilde  $1196\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen band da karboksil grubuna bağlı  $C-O$  grubunun gerilme bandı olarak yorumlanmıştır.

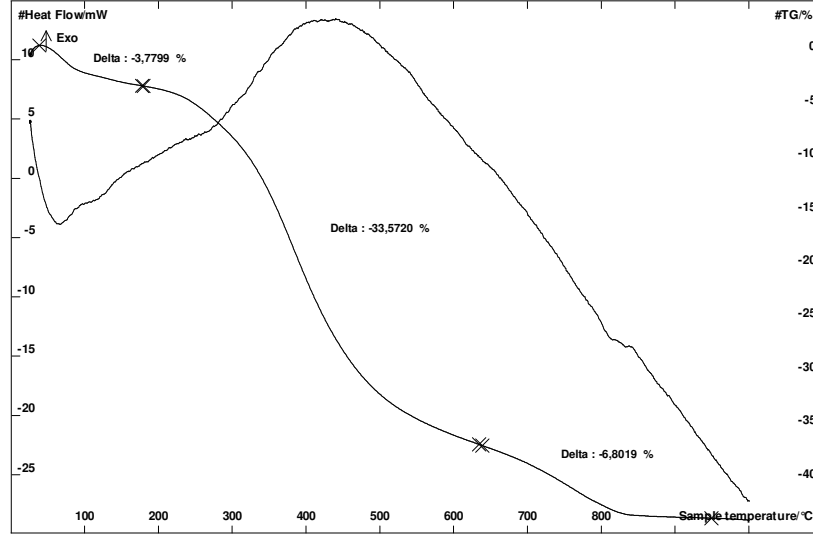
pDHMF'in taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.3'de verilmiştir. Fotoğraflar pDHMF'in tabakalar halinde üst üste yığıldığını ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. EDS2000 mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilen analizler ise (Şekil 3.4), önceki çalışmalarda elde edilen bulgulara benzer şekilde kalayın polimer matriksinden tamamen uzaklaştırılmadığını göstermiştir (62).



**Şekil 3.3.** pDMHF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları  
A. X3500, B. X5500



**Şekil 3.4.** pDMHF'in EDS spektrumu



**Şekil 3.5.** pDHMF'in TG/DTA termogramı

TG/DTA analizleri pDHMF'in sıcaklığa karşı kütle kaybının üç basamakta gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.5). 250°C'ye kadar devam eden birinci basamakta yaklaşık %5 kütle kaybı olmuştur. Bu kütle kaybı polimer molekülleri arasında hapsolmuş küçük molekül kütleli uçucuların uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 500-550°C'a kadar devam eden ikinci basamak ise polimer matriksin bozunumuna karşılık gelmekte ve bu basamaktaki kütle kaybı yaklaşık %35'e çıkmaktadır. Polimerin bozunumunun devam ettiği üçüncü basamakta, 900°C'a kadar ısıtılan polimerin kütle kaybının 820-830°C da %45'e ulaştığı ve bu sıcaklıktan sonra değişmediği görülmüştür.

### 3.2. pDHMF'in Gözenek Özelliklerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyonlarda kullanılan reçineler arasından, gözenek analizlerinde fazla miktarda örnek kullanılması gerektiği için, sadece pDHMF'in gözenek parametreleri belirlenebilmiştir. Gözenek yapısını belirlemenin yollarından bir

tanesi adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin şekline göre belirlenmesidir. Gregg ve Sing'in belirttiği adsorpsiyon histerezisi eğrilerine göre pDHMF'in N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon histerezis eğrisi Tip III şeklinde olup bu tip adsorpsiyonlar gözeneklerin yarıklar şeklinde olduğunu işaret etmektedir (80).

pDHMF'in gerçek yoğunluğu (helyum yoğunluğu) He piknometresi ile belirlenmiştir. Gerçek yoğunluk kütlenin, kütlenin hacmine olan oranı ile verilir. Bu nedenle gözenek ya da kütle içerisindeki boşlukların hacimlerinin kütlenin ölçülen hacminden çıkartılması gerekir. Helyum, 0.17 nm atom çapı ile yapıdaki bütün gözeneklere girebileceği kabul edilen en küçük maddedir. Bu nedenle pDHMF'in gerçek yoğunluğunun belirlenmesinde helyum piknometresi ölçümleri yapılmıştır. Cıva porozimetresi ve helyum piknometresi ölçümlerinden pDHMF için elde edilen değerler;

$$\text{Gerçek yoğunluk}=1.8536 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Görünür Yoğunluk}=1.6163 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Gözeneklilik}=\%12.80$$

$$\text{Gözenek hacmi}=0.0792 \text{ cm}^3\text{'tür.}$$

pDHMF'in yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü değerleri Sorptomat ASAP "Accelerated Surface Area and Porosimetry System" adsorpsiyon cihazı ile -195.468°C'da elde edilen N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla -195.468°C'da N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilmiş ve pDHMF'in yüzey alanı BET eşitliği ile hesaplanmıştır. Gözeneklerin alanları, hacimleri ve dağılımları N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermilerinden Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi ile elde edilmiştir (81). Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.



**Çizelge 3.1.** N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden hesaplanmış pDHMF'in gözenek yapısı parametreleri

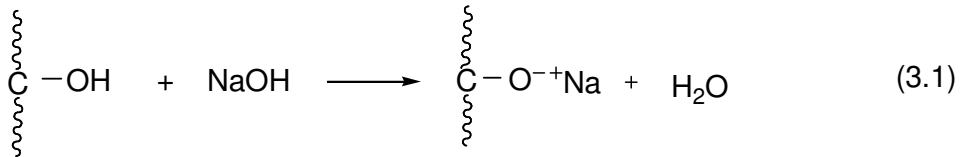
	Yöntem	pDHMF
Yüzey Alanı	Tek nokta yüzey alanı, P/P <sub>0</sub> =0.301122533, m <sup>2</sup> /g	7.9843
	BET yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g	8.1706
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g	1.569
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g	1.7851
Gözenek Hacmi	125.6349 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P <sub>0</sub> =0.984347865, cm <sup>3</sup> /g	0.005899
	69.3777 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P <sub>0</sub> =0.971298230, cm <sup>3</sup> /g	0.005830
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, cm <sup>3</sup> /g	0.003381
	1.7–300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon gözenek hacmi, cm <sup>3</sup> /g	0.002932
Gözenek Büyüklüğü	Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	2.88816
	Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	2.85400
	BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	8.6201
	BJH Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	6.5693

### 3.3. pDHMF'in Modifikasyonu

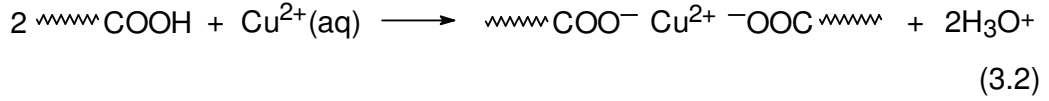
pDHMF, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla NaOH, CS<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub> ile modifiye edilmiştir. Çeşitli tepkimeler sonunda elde edilen modifiye-pDHMF'ler adsorpsiyonlarda kullanılmış ve modifikasyonların pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesine etkileri belirlenmiştir.

#### 3.3.1. NaOH Modifikasyonu

Daha önce laboratuvarlarımızda yapılan çalışmalarda pDHMF'in NaOH ile modifikasyonu sonucunda elde edilen modifiye polimerin, NaOH/pDHMF, Cu(II) adsorplama kapasitesinin pDHMF'a göre yaklaşık 2-2.5 kat daha yüksek olduğu bulunmuştu. Oda sıcaklığı ve 70°C'da yapılan modifikasyonlar arasında belirgin bir fark görülmezken yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerde yapılan modifikasyonlarda 5 M NaOH(aq)'da çözünebilir ürünler oluşumunun arttığı gözlenmişti (62). Bu çalışmada da pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olan, polimerin yapısında bulunan -OH ve -O- içeren grupların miktarını arttırmak ve -OH gruplarını -O<sup>-</sup>Na tuzuna dönüştürerek metal iyonları ile daha kolay yer değiştirmelerini sağlamak amacıyla pDHMF oda sıcaklığında 5 M NaOH(aq) içerisinde 5 saat süreyle modifiye edilmiştir (Eşitlik 3.1).

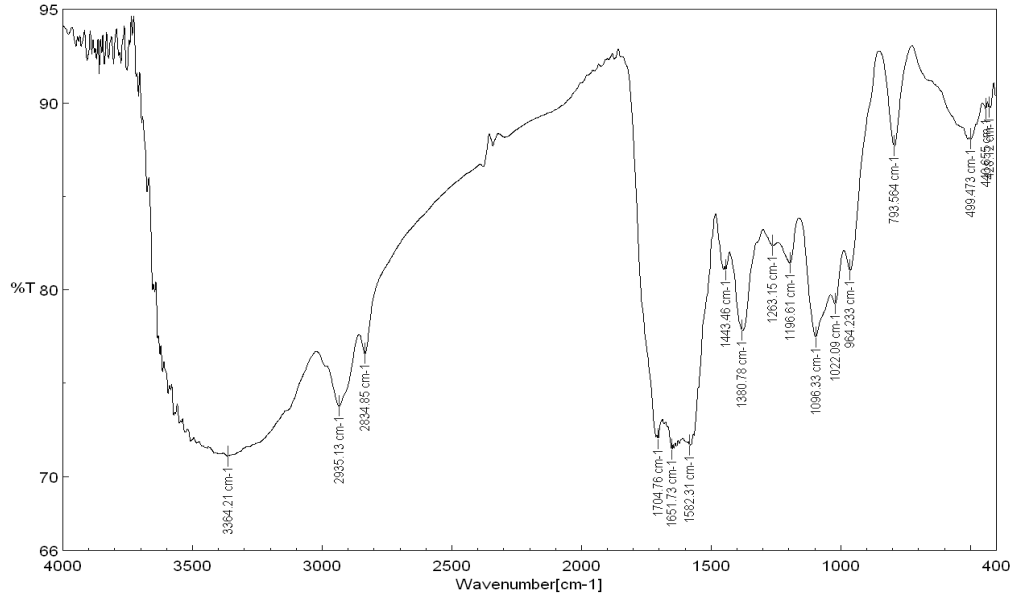


Cu(II) adsorpsiyonu çalışmalarında, pDHMF'ın asidik yapısı nedeniyle adsorpsiyon çözeltisinin pH'sının eşitlik 3.2'ye göre 60 dakika içinde pH=5.0'den pH=3.0'e düştüğü, NaOH/pDHMF'ın kullanıldığı adsorpsiyonlarda ise çözelti pH'sının değişmediği bulunmuştur (62).



Bu bulgu NaOH ile yapılan modifikasyon işleminin pDHMF üzerindeki asit gruplarını nötralleştirmede etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir. Elde edilen NaOH/pDHMF bol su ve aseton ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuş ve yapısal analizleri yapılarak adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

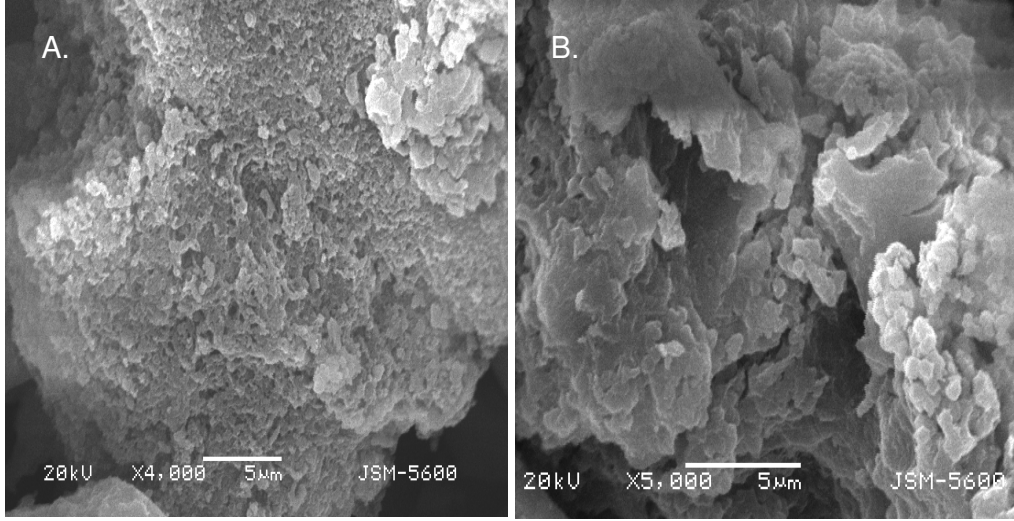
Şekil 3.6 NaOH/pDHMF'ın FT-IR spektrumunu göstermektedir. pDHMF'ın FT-IR spektrumunda 1633 cm<sup>-1</sup>'de görülen C=C gerilimine ait band NaOH/pDHMF'ın spektrumunda 1651 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. 1719 cm<sup>-1</sup>'de görülen C=O bandı ise NaOH/pDHMF'ın spektrumunda da 1704 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür. 3416 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen -OH titreşimine ait absorpsiyon bandı ise 3364 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. Bunun yanı sıra 1443 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen C-OH grubuna ait adsorpsiyonun şiddetinin zayıflaması, bu grubun büyük oranda NaOH ile nötralleşerek karboksilat tuzu haline dönüştüğünü düşündürmektedir.



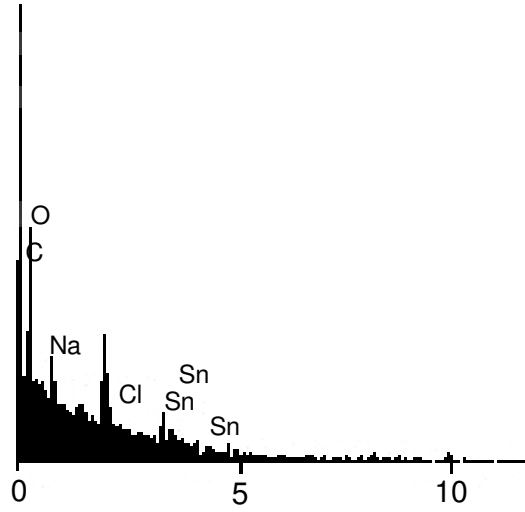
**Şekil 3.6.** NaOH/pDHMF'in FT-IR Spektrumu

Bu nedenle, 1582 ve 1380  $\text{cm}^{-1}$ 'de oluşan yeni bandlar asimetric ve simetric karboksilat,  $\text{C}=\text{O}_2^-$ , gerilimine ait adsorpsiyon bandları olarak yorumlanmıştır. Oluşan yeni gruplar NaOH ile modifiye edilmiş polimerin artan adsorpsiyon kapasitesine de açıklık getirmektedir.

NaOH/pDHMF'in taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.7'de verilmiştir. Fotoğraflar pDHMF'in yüzey yapısına benzer şekilde polimerin tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu ve pürüzlü sayılabilecek bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. EDS2000 mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilen analizler ise (Şekil 3.8), önceki çalışmalarda elde edilen bulgulara benzer şekilde kalayın polimer matrisinden tamamen uzaklaştırılmadığını göstermiştir (62).



**Şekil 3.7.** NaOH/pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları  
A. X4000, B. X5000

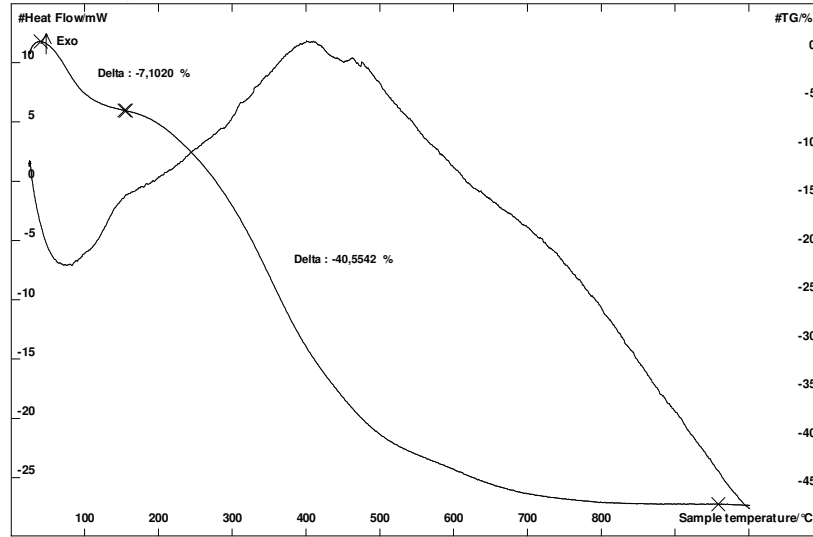


**Şekil 3.8.** NaOH/pDHMF'in EDS Spektrumu

EDS analizleri modifikasyon sonucu polimerin yapısına  $\text{Na}^+$  iyonlarının girmiş olduğunu ve pDHMF'in spektrumu ile karşılaştırıldığında polimerdeki

oksijen miktarının artmış olduğunu göstermektedir. Ancak, polimer matriksinde bulunan başlatıcı kalıntılarının, Sn ve Cl, polimerin 5 saat süreyle 5 M NaOH içerisinde tutulması ile de gitmediğini göstermiştir. Bu da modifikasyon işleminin daha çok polimerin yüzeyinde oluştuğunu işaret etmektedir.

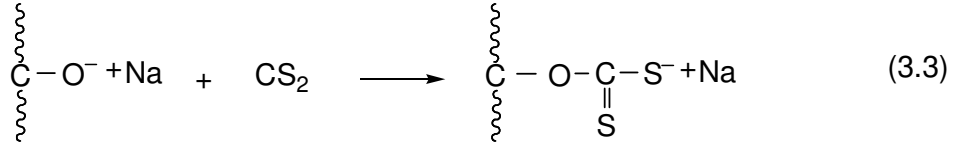
TG/DTA analizleri NaOH/pDHMF'ın pDHMF'a benzer şekilde sıcaklığa karşı kütle kaybının üç basamakta gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.9). Yaklaşık 250°C'ye kadar devam eden birinci basamakta kütle kaybı %7, polimerin termal bozunumunu gösteren ve 500-550°C'a kadar devam eden ikinci basamakta kütle kaybı yaklaşık %40 ve bozunumunun devam ettiği üçüncü basamakta, 900°C'a kadar ısıtılan polimerin kütle kaybı 800°C'da %47'e ulaşmakta ve bu sıcaklıktan sonra değişmemektedir.



**Şekil 3.9.** NaOH/pDHMF'ın TG/DTA Termogramı

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

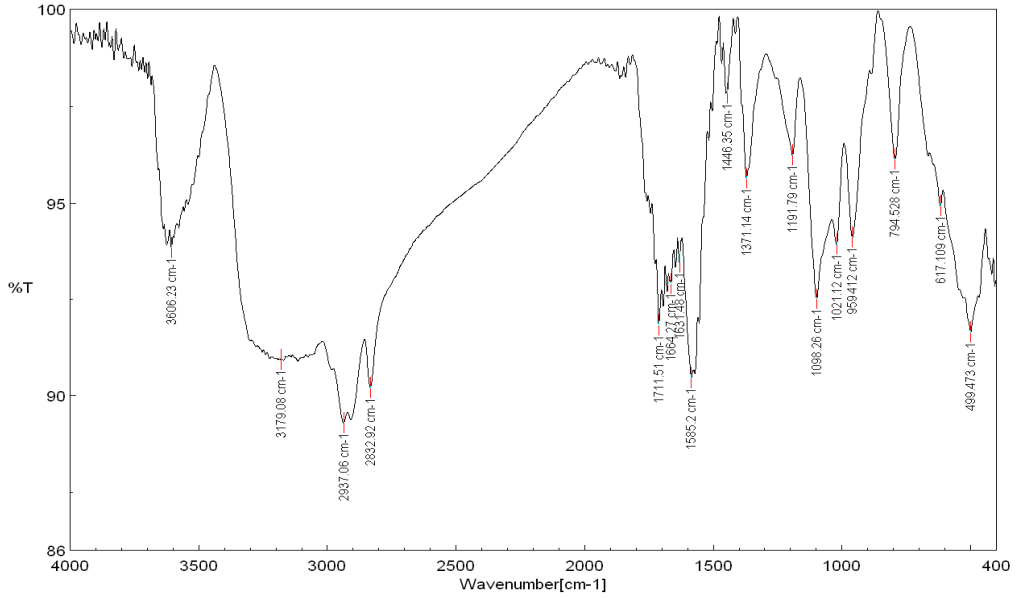
pDHMF adsorpsiyon kapasitesini arttırmak ve metal ilgisini farklı metallere yaymak ve geliştirmek amacıyla CS<sub>2</sub> ile modifiye edilmiştir (Eşitlik 3.3). pDHMF, eşitlik 3.2'de gösterilen tepkimeye göre –OH gruplarının daha kolay CS<sub>2</sub> ile tepkimeye girebilmelerini sağlamak amacıyla önce 5 saat 5 M NaOH içinde NaOH ile modifiye edilmiş ve yapısındaki –OH grupları sodyum tuzu haline dönüştürülmüştür.



Daha sonra NaOH(aq) çözeltisinin bir kısmı (~2/3'ü) dekantasyonla alınmış ve bir geri soğutucu altında CS<sub>2</sub> ile NaOH'in verebileceği şiddetli tepkimeyi önlemek amacıyla NaOH/pDHMF-NaOH(aq) karışımı buz-su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra soğuk karışıma yavaş yavaş CS<sub>2</sub> fazlası (~20 mL) eklenmiştir. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılan karışım 2-3 saat buz-su banyosunda bekletildikten sonra dışarıya alınmış ve sıcaklığının kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına çıkması sağlanmıştır. Tepkimenin tamamlanması amacıyla 6 saat 40°C'da ısıtılan ve 1 gece oda sıcaklığında bekletilen karışım süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen CS<sub>2</sub>/pDHMF bol su ve asetonla yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

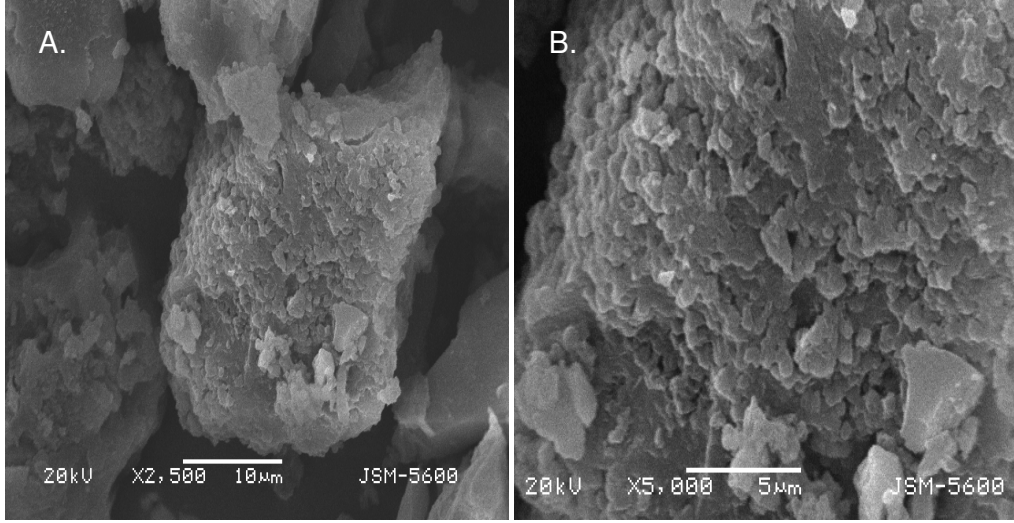
CS<sub>2</sub>/pDHMF'in FT-IR spektrumu Şekil 3.10'da verilmiştir. Spektrum

NaOH/pDHMF'in spektrumuna benzemektedir. 1250-1020  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenmesi gereken zayıf C=S absorpsiyonunun ve 700-600  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında gözlenmesi gereken zayıf C-S absorpsiyonunun polimerin güçlü parmak izi absorpsiyonları tarafından bastırıldığı düşünülmektedir. Diğer taraftan 3600 $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen -OH absorpsiyonunun yüksek frekanslara kaymış olması ve ayrı bir band olarak görülmesi modifikasyon işleminin H-bağı oluşumunu azalttığını ve görülen -OH bandının serbest -OH gruplarına ait olduğunu düşündürmektedir.



**Şekil 3.10.** CS<sub>2</sub>/pDHMF'in FT-IR Spektrumu





**Şekil 3.11.** CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları

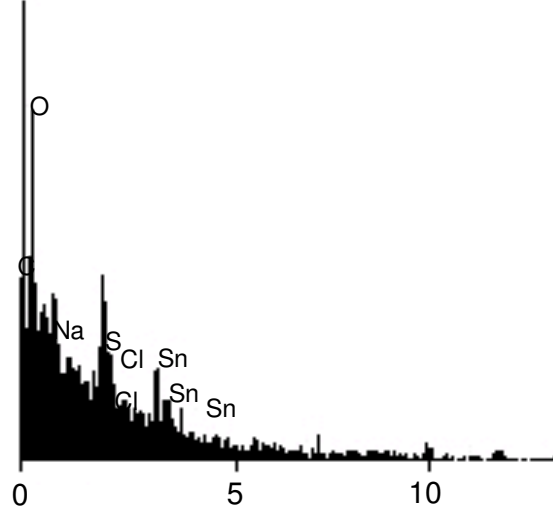
**A.** X2500, **B.** X5000

CS<sub>2</sub>/pDHMF'in taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.11'de verilmiştir. Fotoğraflar pDHMF ve NaOH/pDHMF'in yüzey yapısına benzer şekilde CS<sub>2</sub>/pDHMF'in de tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu göstermiştir.

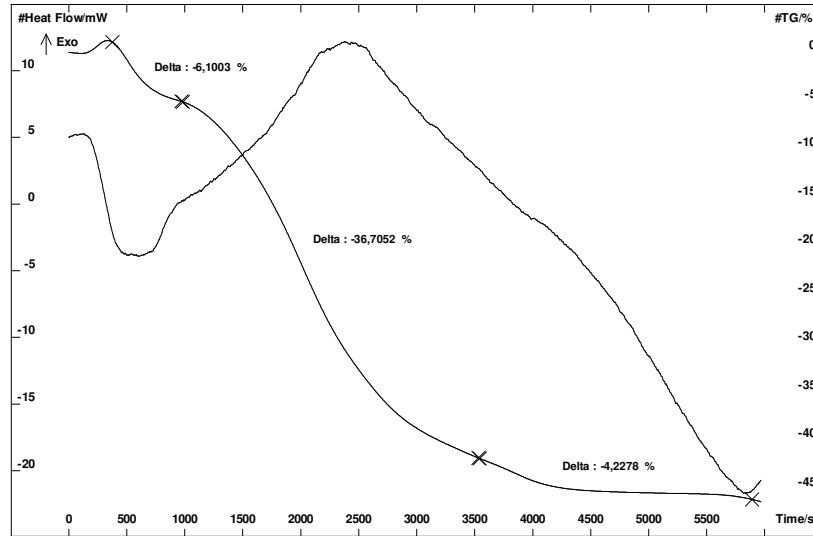
EDS2000 mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilen analizlerde ise (Şekil 3.12), pDHMF ve NaOH/pDHMF'in spektrumlarına benzer şekilde başlatıcı kalıntılarının (Sn ve Cl) polimer içinde yer aldığı görülmüştür. Analizler NaOH işlemini takip eden CS<sub>2</sub> modifikasyonu sonunda polimerin yapısında Na<sup>+</sup> iyonlarının yanı sıra S atomlarının da girmiş olduğunu göstermiştir.

TG/DTA analizleri CS<sub>2</sub>/pDHMF'in da diğer örneklere benzer şekilde sıcaklığa karşı kütle kaybının üç basamakta gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.13). Yaklaşık 200 °C'a kadar devam eden birinci basamakta kütle kaybının %5 olduğu, polimerin termal bozunumunu gösteren ve 500 °C'a kadar devam eden ikinci basamakta kütle kaybının yaklaşık %40'a çıktığı ve bozunumunun

devam ettiği, üçüncü basamakta ise 900°C'a kadar ısıtılan polimerin kütle kaybının 700-750°C'da %45'e ulaştığı ve bu sıcaklıktan sonra değişmediği görülmüştür.



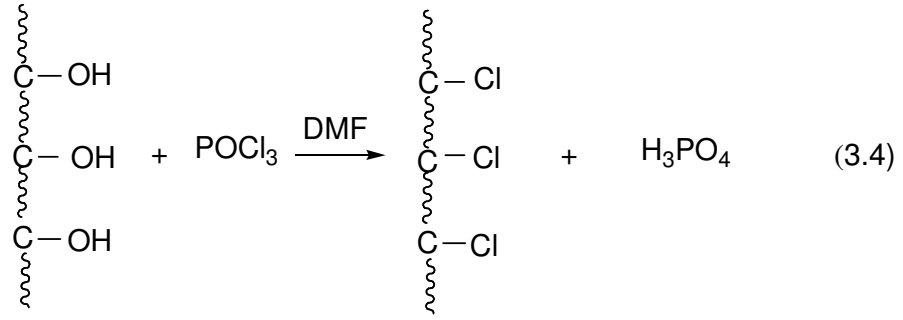
Şekil 3.12. CS<sub>2</sub>/pDHMF'in EDS Spektrumu



Şekil 3.13. CS<sub>2</sub>/pDHMF'in TG/DTA Termogramı

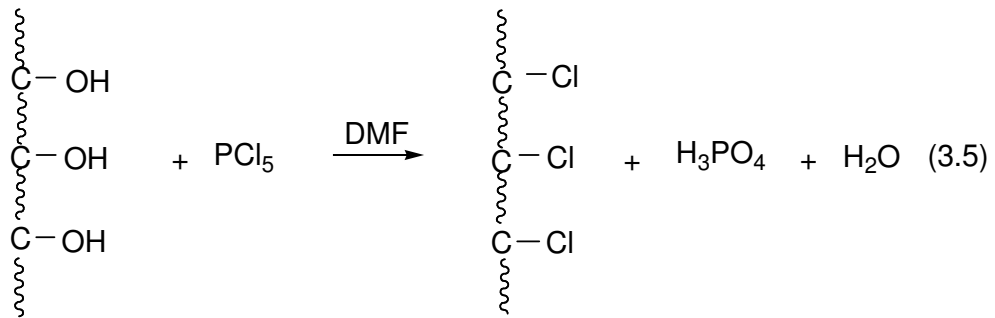
### 3.3.3. pDHMF'in POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub> Modifikasyonu

pDHMF'a farklı özellikler kazandırarak adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla –OH grupları yerine –Cl atomları takılmıştır. Tepkimeleri eşitlik 3.4'te gösterilen modifikasyonlarda, hazırlanan pDHMF-DMF karışımına N<sub>2</sub>(g) atmosferi altında yavaş yavaş POCl<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Olabilecek şiddetli bir tepkimenin önüne geçebilmek için tepkime önce düşük sıcaklıkta başlatılmış ve daha sonra 160°C'a kadar çıkartılmıştır.



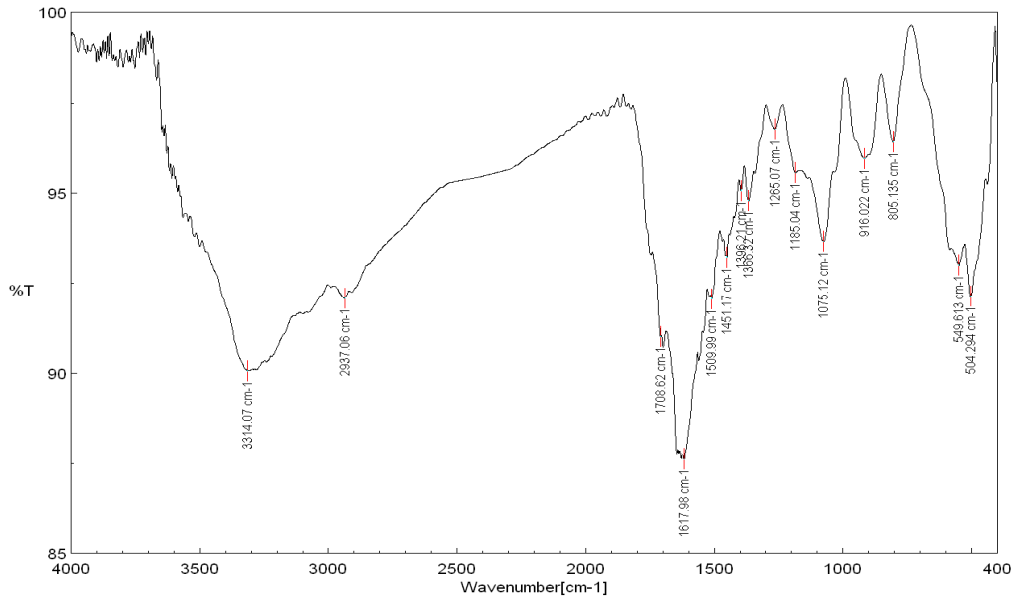
Klorlama işlemi, farklı bir klorlama derecesi elde edilip edilemeyeceğini belirlemek amacıyla PCl<sub>5</sub> ile de gerçekleştirilmiştir (Eşitlik 3.5). POCl<sub>3</sub> ile gerçekleştirilen klorlama işlemine benzer şekilde N<sub>2</sub>(g) atmosferi altında ve düşük sıcaklıkta pDHMF'ın DMF karışımına PCl<sub>5</sub> ilave edilmiş ve belirli bir süre sonra sıcaklık 160°C'a çıkartılmıştır.

Modifikasyonlar sonunda elde edilen ince toz halindeki ve pDHMF'a

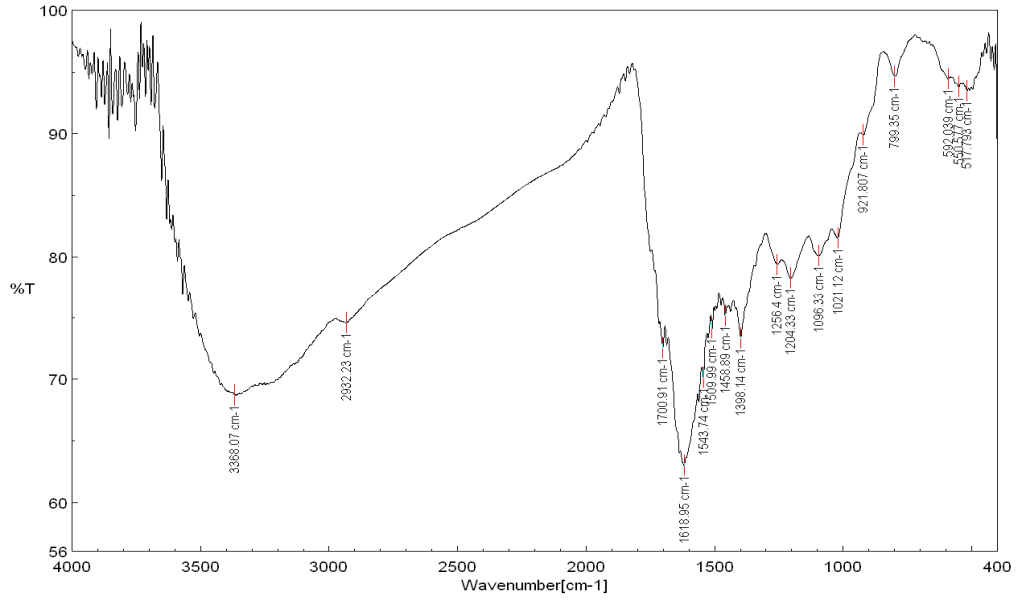


göre daha koyu siyah görünümde olan  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$  ve  $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$  bol su ve aseton ile yıkanıp oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulduktan sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

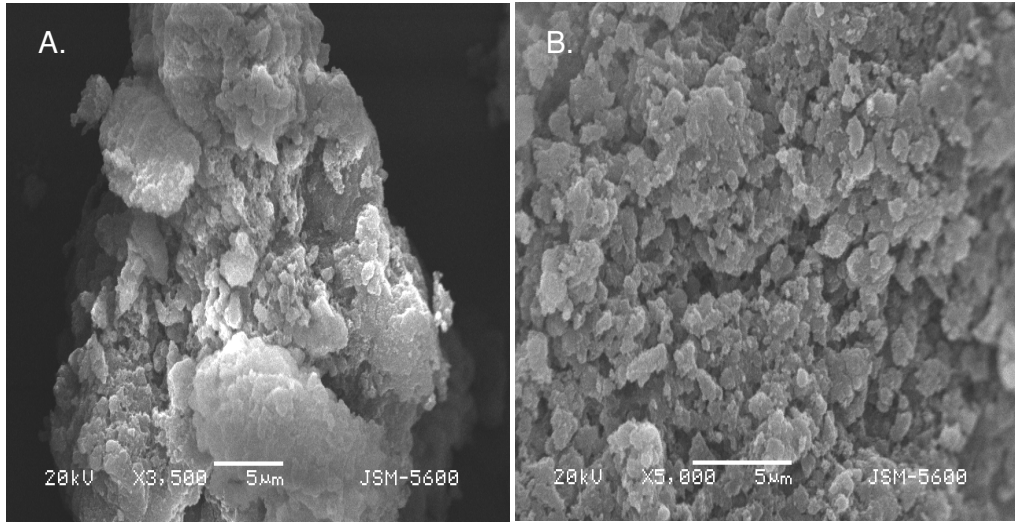
$\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$  ve  $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$ 'in FT-IR spektrumları Şekil 3.14 ve 3.15'de verilmiştir. Spektrumlarda diğer modifiye reçinelerin spektrumlarında gözlenen absorpsiyon bandlarından farklı bir absorpsiyon bandının eksikliği ya da yeni bir band oluşumu gözlenmemiştir. Bu da modifikasyonun tamamen reçinenin yüzeyinde gerçekleştiğini ve FT-IR spektrumunda gözlenebilecek kadar çok miktarda gerçekleşmediğini göstermektedir. FT-IR spektrumlarında belirgin bir değişiklik göstermeyen fonksiyonel grup modifikasyonlarının gerçekleşmiş olduğu, küçük değişiklikler gözlenen TGA termogramlarından, bağlanan grup elementlerinin belirgin bir şekilde gözlenebildiği EDS spektrumlarından ve adsorpsiyon özelliklerindeki değişikliklerden takip edilebilmiştir.



**Şekil 3.14.**  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ 'in FT-IR Spektrumu



**Şekil 3.15.** POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in FT-IR Spektrumu



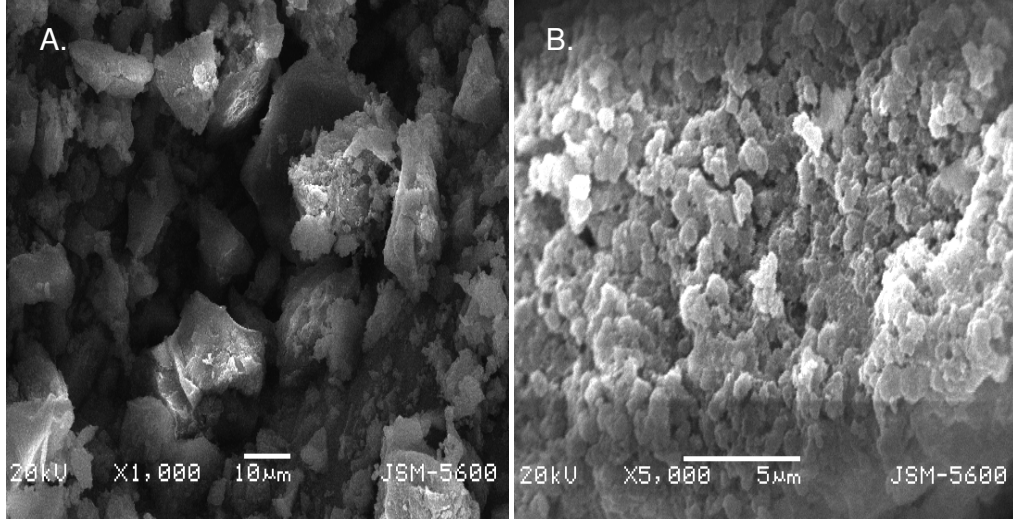
**Şekil 3.16.** POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları

**A.** X3500, **B.** X5000

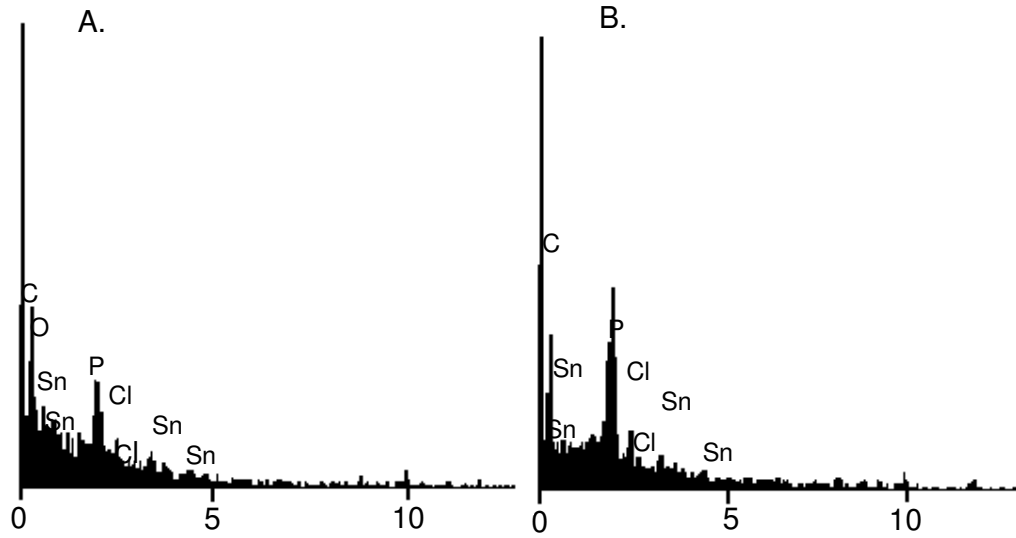
POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.16'de verilmiştir. Fotoğraflar diğer reçinelerin yüzey yapısına benzer şekilde POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in da tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca 5000 kez büyütülerek elde edilen fotoğrafta, diğer reçinelerin fotoğraflarıyla karşılaştırıldığında, deneysel gözlemlere uygun olacak şekilde POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in küçük parçacıklardan oluştuğu da görülmektedir.

POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in yüzey özelliklerine benzer özellikler PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in taramalı elektron mikroskobu fotoğrafında da gözlenmektedir (Şekil 3.17). Tabakalar halinde üst üste yığılan küçük reçine parçacıkları gözenekli ve pürüzlü bir yapı oluşturmaktadır.

POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in EDS spektrumlarında diğer reçinelerin spektrumlarına benzer şekilde başlatıcı kalıntılarının (Sn ve Cl) bu reçinelerin içinde de bulunduğu görülmektedir. Ancak, Cl piklerinin diğer reçinelerin spektrumlarından daha şiddetli görünüyor olması da dikkat çekmektedir (Şekil 3.18). Fosfor pikinin varlığı ise POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub>'in modifikasyon ortamında bozunması ile P içeren bir kısmının reçine içinde kalmış olduğu ya da reçine tarafından adsorplanmış olabileceğini düşündürmüştür.

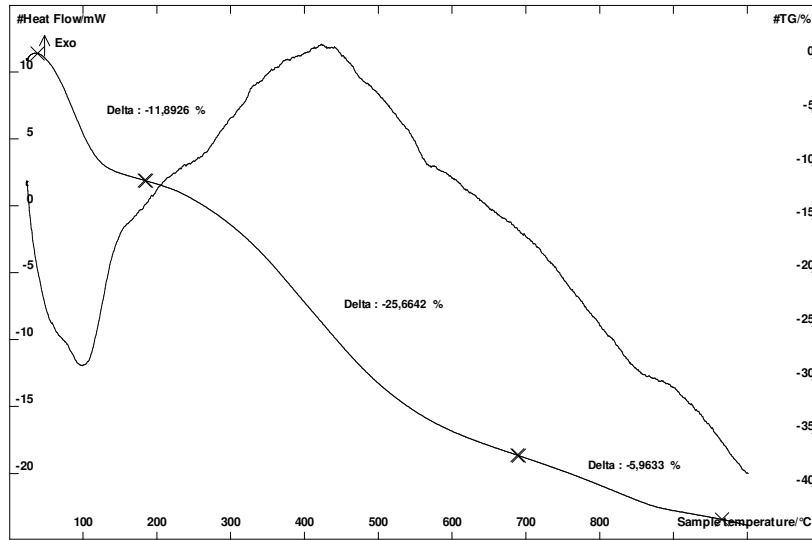


**Şekil 3.17.**  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ 'in Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları  
**A.** X1000, **B.** X5000



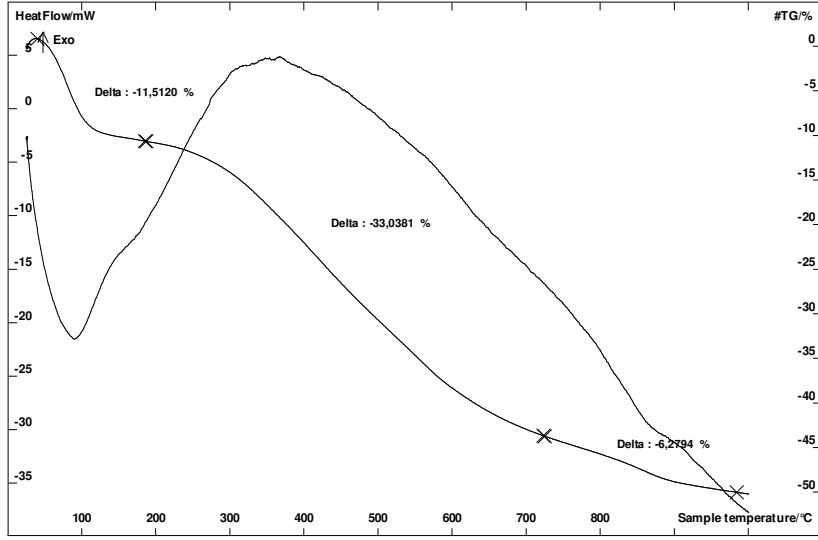
**Şekil 3.18.** **A)**  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ 'in ve **B)**  $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$ 'in EDS Spektrumu

POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in TG/DTA analizleri diğer reçinelere benzer şekilde sıcaklık artışıyla üç basamaklı bir kütle kaybının gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 3.19 ve Şekil 3.20). Yaklaşık 250°C'a kadar devam ettiği gözlenen birinci basamakta kütle kaybının her iki reçine için de yaklaşık %12 civarında olduğu görülmüştür. POCl<sub>3</sub>/pDHMF için yaklaşık 500-550°C'a kadar devam eden ikinci basamakta kütle kaybı yaklaşık %35 ve yaklaşık 600°C'a kadar devam eden PCl<sub>5</sub>/pDHMF için %45 civarında olduğu görülmüştür. Belirlenen sıcaklıklardan sonra devam eden üçüncü basamakta 900°C'a kadar ısıtılan reçinelerdeki kütle kaybının POCl<sub>3</sub>/pDHMF'da %45 ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF'de ise %50 olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.19. POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in TG/DTA Termogramı





**Şekil 3.20.** PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in TG/DTA Termogramı

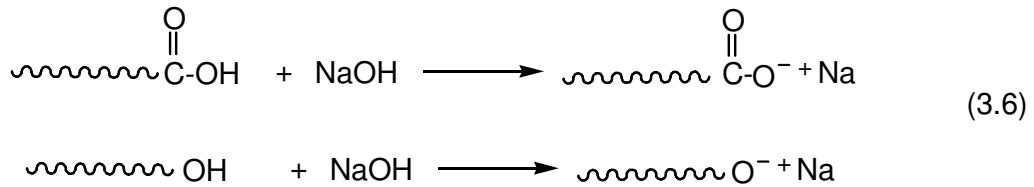
### 3.4. Elementel Analiz

pDHMF ve modifikasyonlar sonucu elde edilen farklı reçinelerin elementel analiz sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir. DHMF'ın, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, karbon yüzdesi yaklaşık %55'tir. DHMF'ın SnCl<sub>4</sub> ile polimerleşmesinde hiçbir kısmının kopmadığı kabul edilip, EDS analizleri ile polimer matriksi içerisinde kaldığı gösterilen başlatıcı parçacıkları (Sn ve Cl) dikkate alındığında, pDHMF'ın C%'sinin %55'ten daha düşük olması beklenir. Elementel analiz sonuçları polimerin C%'sinin %49 olduğunu göstermiştir. C%'sinde gözlenen yaklaşık %6'lık düşüş, polimerleşme esnasında polimerin yapısına giren %12'lik bir kütle fazlalığını işaret etmektedir. Öte yandan, H/C oranının 1.7'den DHMF'ın polimerleşmesiyle yaklaşık 1.0'e düştüğü görülmüştür. Polimerleşme esnasında hidrojen açığa çıkması beklenmemektedir. Ayrıca, bu kadar yüksek miktarda hidrojen azalması da hidrojen açığa çıkmasından daha çok bir grup kopmasını işaret etmektedir.

**Çizelge 3.2.** Elementel analiz sonuçları

Adsorban	%C	%H	%S	H/C	S/C
pDHMF	49.32	3.985	-	0.97	-
NaOH/pDHMF	52.90	4.503	-	1.02	-
CS <sub>2</sub> /pDHMF	48.95	4.193	1.617	1.03	0.01
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	53.90	4.429	-	0.99	-
PCl <sub>5</sub> /pDHMF	58.45	4.233	-	0.87	-

Bu nedenle polimerleşme esnasında metoksi gruplarının bir şekilde bozunduğu ve belirli miktarlarda yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir. Gerçekleştirilen modifikasyonlar çoğunlukla pDHMF'in yüzeyinde gerçekleşen modifikasyonlar olduğu için modifikasyonlar sonucu C ve H yüzdelerinde büyük oranlarda değişiklikler gözlenmemiştir. NaOH modifikasyonlarında eşitlik 3.6'a göre kütlede küçük de olsa H ile Na yer değişimi nedeniyle hem C hem de H yüzdesinde küçük düşüşlerin gözlenmesi beklenir. Bunun aksine gözlenen küçük artışların nedeninin, pDHMF'in içindeki özellikle yüzeye yakın olan başlatıcı kalıntılarının NaOH içerisinde çözülerek uzaklaştırılması olduğu düşünülmüştür. NaOH/pDHMF'in EDS spektrumunda Cl ve Sn sinyallerinin şiddetinde gözlenen düşüş de bu düşüncüyü desteklemektedir.



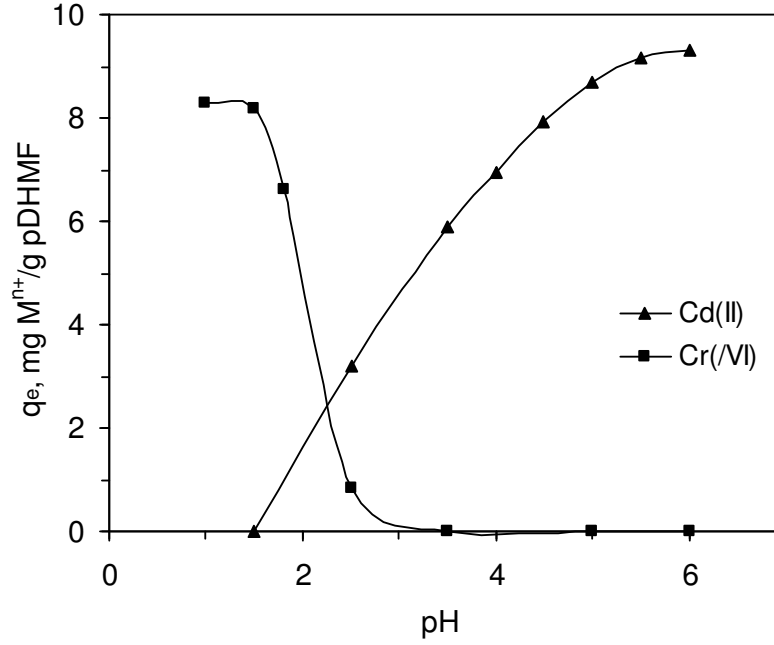
CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Elementel analiz sonuçları, polimerin EDS spektrumuna (Şekil 3.12) uygun olacak şekilde CS<sub>2</sub> modifikasyonu ile pDHMF zincirlerine kükürt içeren grupların bağlandığını göstermiştir. NaOH ile modifiye edilmiş polimerlerle gerçekleştirilmiş olan CS<sub>2</sub> modifikasyonu sonucunda (eşitlik 3.3) elde edilen polimerde, CS<sub>2</sub>/pDHMF, kütle artışı nedeniyle NaOH/pDHMF'da elde edilen element yüzdelerinden beklenildiği gibi daha düşük karbon ve hidrojen yüzdeleri elde edilmiştir.

POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub> ile yapılan modifikasyonlarda eşitlik 3.4 ve 3.5'te gösterildiği gibi -OH grubu bir -Cl atomu ile yer değiştirmektedir. pDHMF'in kütesinin artmasına neden olması beklenen bu modifikasyon sonunda C ve H yüzdelerinde az da olsa bir düşüş gözlenmesi beklenirdi. Ancak elementel analiz sonuçları, beklenenin aksine bu reçinelerdeki C ve H yüzdelerinin pDHMF'daki yüzdelerden daha fazla olduğunu ve özellikle PCl<sub>5</sub>/pDHMF'daki C yüzdesindeki artışın açık bir şekilde görülebildiğini göstermiştir. Elde edilen bu yüksek değerler modifikasyon işlemi esnasında C ve H'in yüzdelerini artıracak şekilde, polimer matrisinde bulunan ve C ve H içerikli olmayan kısımların polimerden uzaklaştırıldığını göstermiştir. POCl<sub>3</sub>/pDHMF ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in EDS spektrumlarında (Şekil 3.18) Sn sinyallerinin şiddetinde gözlenen düşüş özellikle PCl<sub>5</sub> modifikasyonu esnasında başlatıcı kalıntılarının polimerden büyük oranlarda uzaklaştırıldığını düşündürmüştür.

### **3.5. pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonununun pH ile Değişimi**

Daha önce laboratuvarlarımızda yapılan çalışmalar (62,64), pDHMF'in asidik yapıda olduğunu ve adsorpsiyon süresince, metal iyonlarının asidik gruplardaki hidrojen atomları ile yer değiştirmesi sonucunda, adsorpsiyon

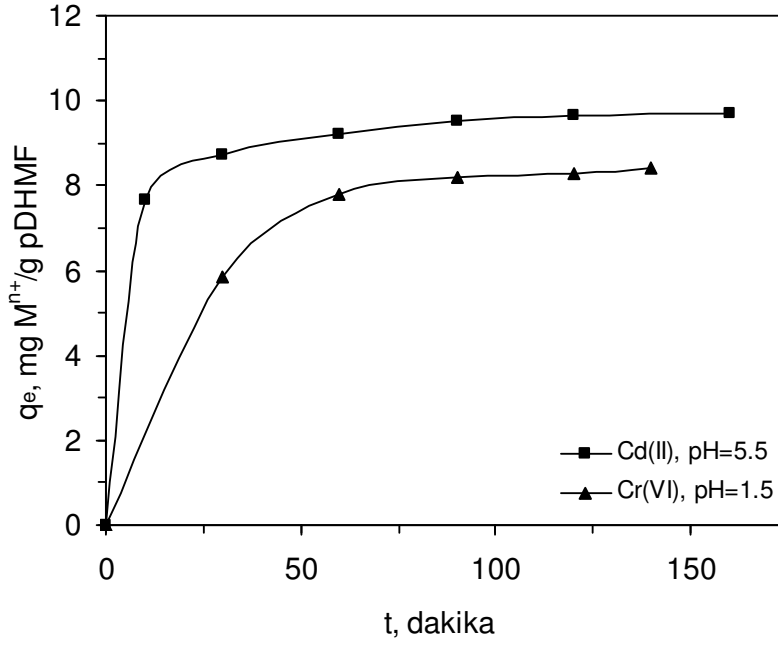
çözeltisinin pH'sının adsorpsiyon süresince düştüğünü göstermiştir. Düşen pH ile birlikte hidrojen atomunun metal iyonu ile yer değiştirmesinin zorlaşması nedeniyle de adsorplanan metal iyonu miktarının ciddi bir şekilde azaldığı bulunmuştur. Bu nedenle Kesikli (batch) yöntem ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, öncelikle adsorban olarak kullanılan pDHMF ve modifiye pDHMF reçineleri için sulu çözeltilerden Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının maksimum adsorpsiyonlarının gerçekleştiği pH değerleri belirlenmiştir. Farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerle oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonunun artan pH ile arttığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH=5.5'de ulaştığı görülmüştür (Şekil 3.21). Cr(VI) ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise adsorpsiyonun Cd(II) adsorpsiyonunun aksine pH arttıkça azaldığı görülmüştür (Şekil 3.21). pDHMF'in maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu pH 1.0-1.5'da görülürken adsorpsiyonların pH=1.5'de yapılmasına karar verilmiştir. Sulu çözeltilerdeki krom bileşiğinin yapısı çözelti pH'sı ve derişimine göre değişebilmektedir (82). Yaklaşık  $1 \times 10^{-9}$ - $1 \times 10^5$  ppm arası derişimli ve pH (-)2-0.6 arası değerli çözeltilerde çoğunlukla  $H_2CrO_4$  halinde bulunan krom, pH'sı 0.7'den daha büyük olan çözeltilerde daha çok tek değerlikli iyon halinde,  $HCrO_4^-$ , bulunmaktadır. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu pH=1.0'de elde edilirken çözelti pH'sının artmasıyla adsorpsiyon miktarı azalmıştır (Şekil 3.21). Bu sonuç pDHMF'in daha çok  $H_2CrO_4$  yapısındaki kromu adsorplamada etkin olduğunu ve çözelti pH'sının artmasıyla düşen adsorpsiyonun, pDHMF'in çözeltide pH ile artan tek değerlikli  $HCrO_4^-$  yapısını adsorplamada yeterince etkin olmadığını göstermiştir.



**Şekil 3.21.** Çözelti pH'sının pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi  
 $C_o=100 \text{ M}^{n+} \text{ mg/L}$ ,  $t=120 \text{ dk}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

### 3.6. pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi

pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunun zamanla değişimi Cd(II) adsorpsiyonu için pH'sı 5.5'e ve Cr(VI) adsorpsiyonu için pH'sı 1.5'e tamponlanmış 100 mg/L derişimli metal iyonu çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, pDHMF'in 25 dakika sonunda adsorplanan toplam Cd(II) iyonunun %90'ını ve adsorplanan Cr(VI) iyonunun %75'ini adsorpladığını göstermiştir (Şekil 3.22). Cd(II) iyonlarının pDHMF tarafından daha hızlı adsorplanması ve adsorpsiyon sonunda maksimum Cd(II) adsorpsiyonu yaklaşık 10 mg Cd(II)/g pDHMF değerine çıkarken Cr(VI) adsorpsiyonunun az da olsa daha düşük değerlerde kalması, yaklaşık 8 mg Cr(IV)/g pDHMF, pDHMF'in Cd(II) iyonlarına karşı daha yüksek bir ilgiye sahip olduğunu göstermiştir.

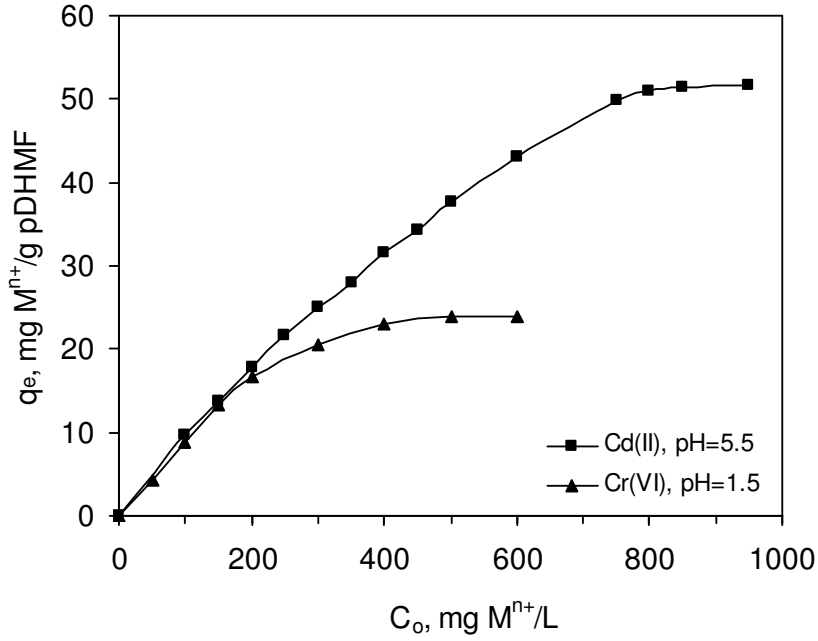


**Şekil 3.22.** pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun zamanla değişimi  
 $C_0=100 \text{ M}^{n+} \text{ mg/L}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

Cr(VI) adsorpsiyonu daha yavaş rağmen sonuçlar her iki iyon adsorpsiyonunun da 90 dakika sonunda dengeye ulaştığını göstermiştir (Şekil 3.22). Denge adsorpsiyonunda çalışıldığından emin olmak amacıyla gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda, adsorpsiyon süreleri en az 100 dakika olarak uygulanmıştır.

### 3.7. pDHMF'in Maksimum Denge Adsorpsiyonları

pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Cd(II) ve Cr(VI) çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan metal iyonu derişimi ile arttığını göstermiştir (Şekil 3.23). pDHMF'in maksimum adsorpsiyonu Cd(II) için yaklaşık 700 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 51 mg Cd(II)/g pDHMF ve Cr(VI) için yaklaşık 400 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 23.9 mg Cr(VI)/g pDHMF olarak elde edilmiştir.

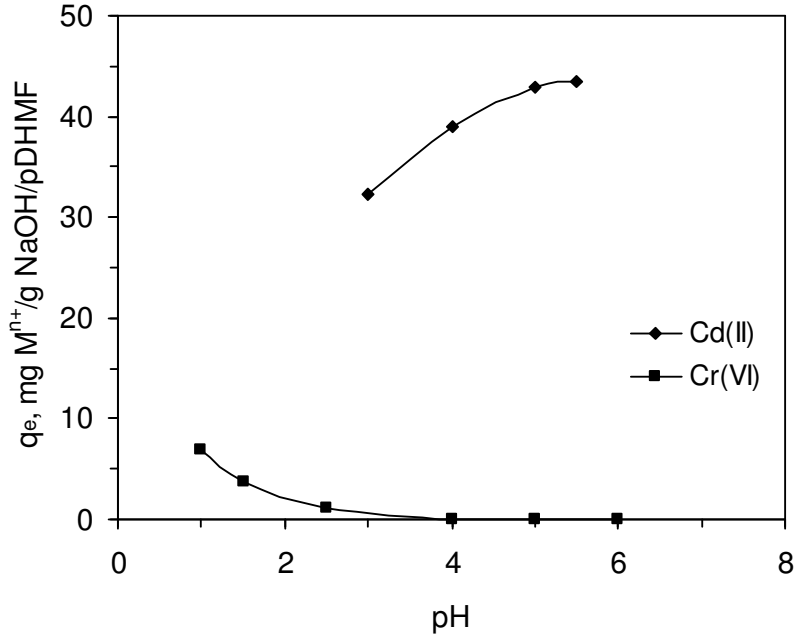


**Şekil. 3.23.** Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi  
T=25°C, t=100 dakika

### 3.8. Modifiye/pDHMF'ın Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

pDHMF, metal iyonu seğiciliğine farklı özellikler kazandırmak ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla bölüm 2.3'te anlatıldığı şekilde NaOH, CS<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub> ile modifiye edilmiştir. pDHMF'ın NaOH ile modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonu çalışmalarından bilinmektedir (62,64). NaOH modifikasyonunda polimer zincirlerinin oksidasyonu ile oksijen içeren grup sayısı artmakta ve asit grupları sodyum tuzu haline dönüşmektedir (eşitlik 3.2). NaOH/pDHMF'ın Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun çözelti pH'sı ile değişimi Şekil 3.24'te gösterilmektedir. Sonuçlar NaOH modifikasyonunun reçinenin Cd(II) iyonunu adsorplama kapasitesini artırırken, Cr(VI) iyonunu adsorplama kapasitesinde herhangi bir değişikliğe neden olmadığını

göstermiştir. NaOH/pDHMF ile Cr(VI) adsorpsiyonu için elde edilen sonuçların doğruluğu tekrarlanan ölçümlerle belirlendikten sonra NaOH modifikasyonunun pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonuna katkı sağlamadığına ve bu adsorpsiyonun detaylı bir şekilde incelenmesine gerek olmadığına karar verilmiştir. Ancak, adsorpsiyon kapasitesi düşük olmasına rağmen maksimum adsorpsiyonun pH=1.0'da elde edilmesi pDHMF'a benzer şekilde NaOH/pDHMF'ın da kromu  $H_2CrO_4$  yapısıyla daha etkin bir şekilde adsorpladığını göstermiştir. Şekil 3.24 ayrıca, maksimum Cd(II) adsorpsiyonunun pDHMF adsorpsiyonuna benzer şekilde pH=5.5'de gerçekleştiğini göstermiştir.

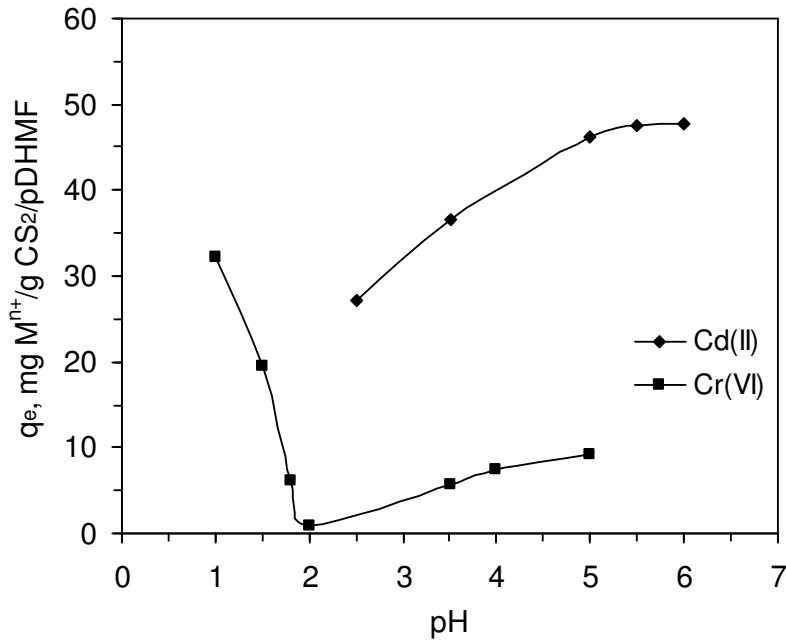


**Şekil 3.24.** Çözelti pH'sının NaOH/pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi,  $C_o=200 M^{n+}$  mg/L,  $t=120$  dk,  $T=25^\circ C$



CS<sub>2</sub> modifikasyonu ile polimer matriksine kükürt gruplarının kazandırılmasının Cd(II) ve Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Modifikasyon, yüksek verimlilikle elde edilebilmek için bazik ortamda ve NaOH/pDHMF ile gerçekleştirilmiştir (Eşitlik 3.3).

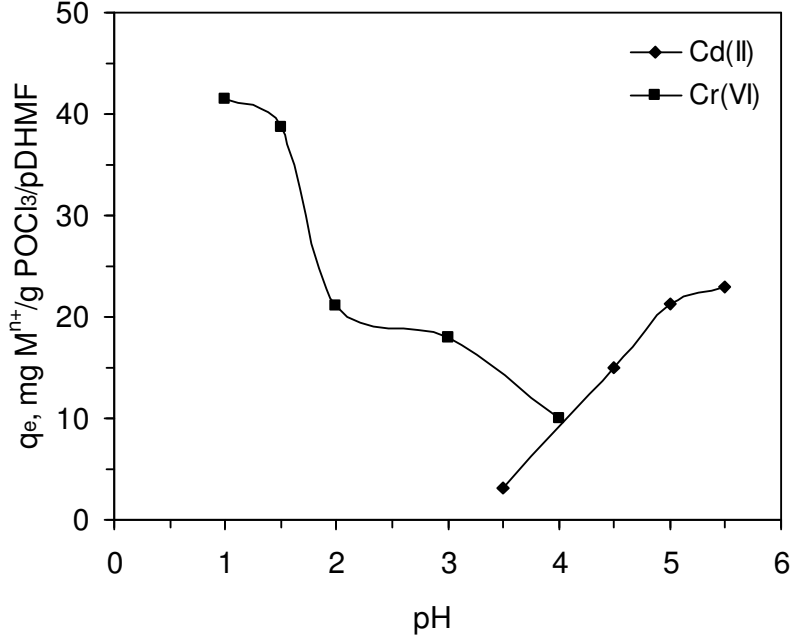
Şekil 3.25, CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun çözelti pH'sı ile değişimini göstermektedir. CS<sub>2</sub>/pDHMF'in maksimum Cd(II) iyonu adsorpsiyonu, pDHMF ve NaOH/pDHMF'a benzer şekilde pH=5.5'de gerçekleşmiştir. Bu pH'daki adsorpsiyon miktarı NaOH/pDHMF'in ile elde edilen adsorpsiyon miktarı ile aynı büyüklüktedir. NaOH/pDHMF'in aksine, CS<sub>2</sub> modifikasyonunun pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonunu arttırdığı görülmüştür. Maksimum adsorpsiyonun pH=1.0'da elde edilmiş olması CS<sub>2</sub> modifikasyonun da pDHMF'in H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> yapısına olan yüksek ilgisini değiştirmedini göstermiştir.



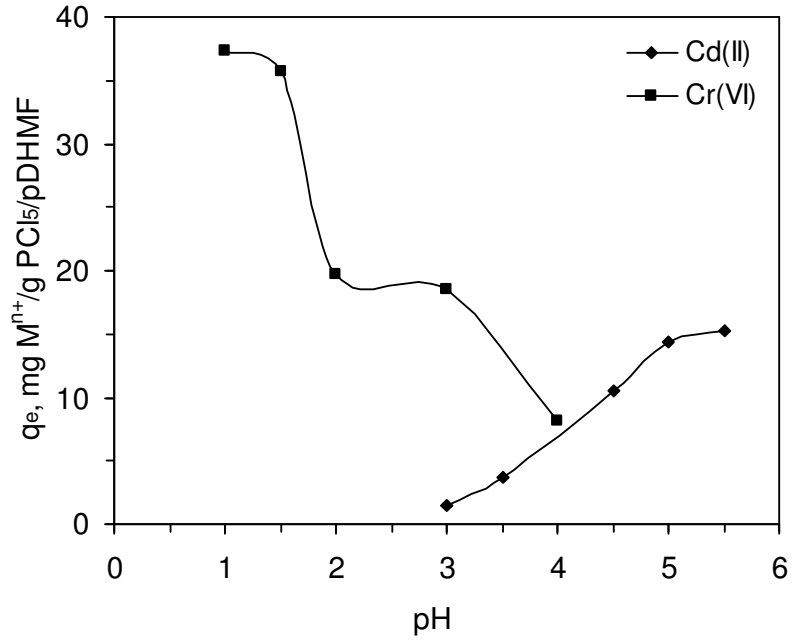
**Şekil 3.25.** Çözelti pH'sının CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi, C<sub>0</sub>=200 M<sup>n+</sup> mg/L, t=120 dk, T=25°C

pDHMF, farklı metal iyonlarına karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi kazandırılması amacıyla  $\text{POCl}_3$  ile eşitlik 3.4'te gösterildiği şekilde modifiye edilmiş ve polimerik yapıya Cl grupları kazandırılmıştır. pDHMF ayrıca, farklı klorlama dereceleri elde edilebilir düşüncesiyle pDHMF'in Cl modifikasyonunda  $\text{PCl}_5$  de denenmiştir (eşitlik 3.5). Her iki yöntemle elde edilen reçinelerin,  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$  ve  $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$ , maksimum Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun gerçekleştiği pH, farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlarla belirlenmiştir.  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$  ile yapılan adsorpsiyonlarda Cd(II) adsorpsiyonunun önceki reçinelere benzer şekilde artan pH ile arttığı ve maksimum adsorpsiyonun pH 5.0-5.5'de gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 3.26).  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ 'in Cr(VI) adsorpsiyonunda ise, çalışılan diğer reçinelere benzer şekilde düşük pH'larda (pH=1.0-1.5) yüksek Cr(VI) adsorpsiyonu elde edilirken, diğerlerinden farklı olarak artan pH ile adsorpsiyonun tamamen sıfırlanmadığı dikkat çekmiştir (Şekil 3.26). pDHMF'dan ve diğer modifiye reçinelerden farklı olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri polimerin belirli oranda klorlandığını ve adsorpsiyon özelliklerini değiştirdiğini göstermiştir.

$\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$  ile yapılan çalışmalarda  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$  ile yapılan çalışmalara benzer davranış ve sonuçlar elde edilmiştir. Adsorpsiyon değerlerinin çok az daha düşük olması ise çalışılan koşullarda  $\text{PCl}_5$ 'in pDHMF'ı klorlama veriminin  $\text{POCl}_3$ 'e göre daha düşük olmasından kaynaklandığını düşündürmüştür (Şekil 3.27).



**Şekil 3.26.** Çözelti pH'sının POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi, C<sub>0</sub>=200 M<sup>n+</sup> mg/L, t=120 dk, T=25°C

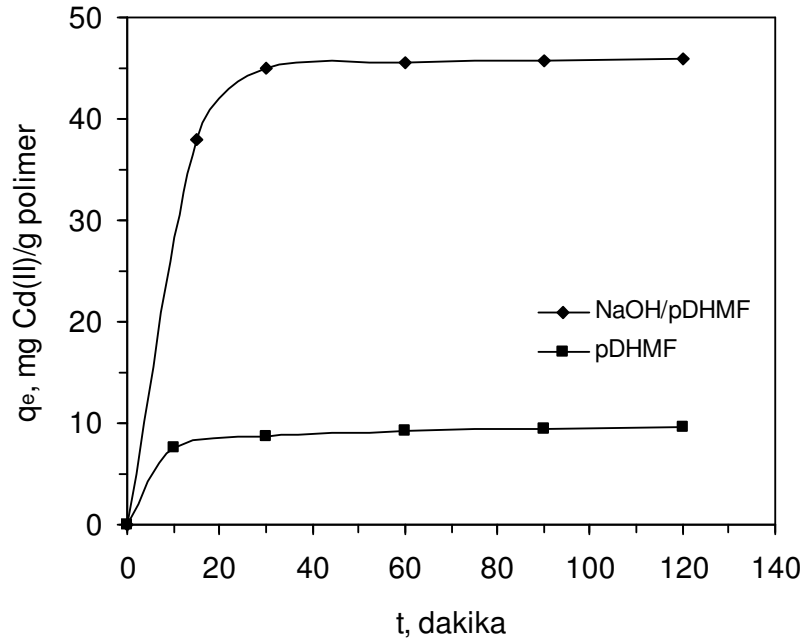


**Şekil 3.27.** Çözelti pH'sının PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi, C<sub>0</sub>=200 M<sup>n+</sup> mg/L, t=120 dk, T=25°C

### 3.9. Modifiye/pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun Zamanla Değişimi

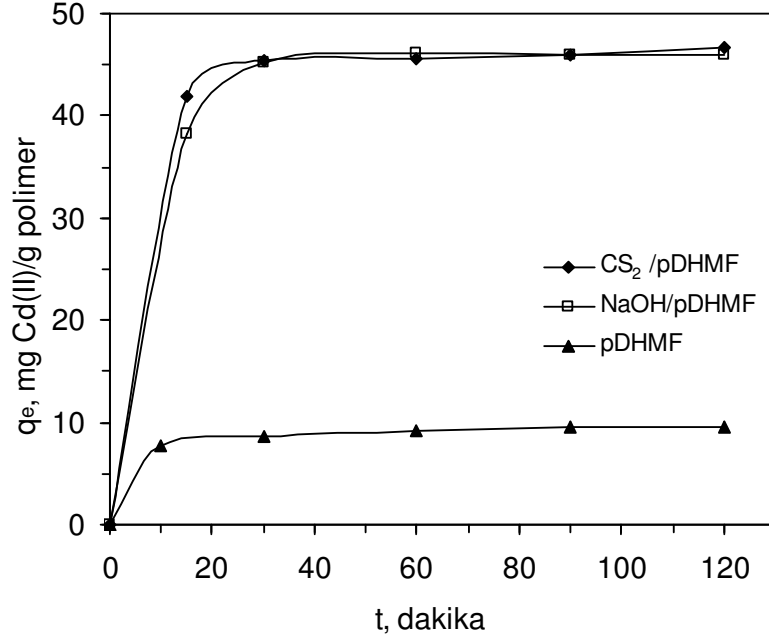
Farklı adsorpsiyon sürelerinde çalışarak elde edilen pDHMF'in ve NaOH/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi Şekil 3.28'de verilmiştir. Sonuçlar pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonunun NaOH modifikasyonu ile yaklaşık 5 kat arttığını göstermiştir. NaOH/pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonunun zamanla değişimi pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyon değerlerini değiştirmedığı için çalışılmaya gerek görülmemiştir.

Zincir yapısına kükürt grubu kazandırılmış reçinelerle, CS<sub>2</sub>/pDHMF, yapılan Cd(II) adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlar Şekil 3.29'da verilmiştir. Sonuçlar CS<sub>2</sub> modifikasyonunun da NaOH/pDHMF gibi pDHMF'in Cd(II) adsorplama miktarını 20-30 dakika gibi kısa bir süre içinde yaklaşık 5 kat arttırdığını göstermiştir.



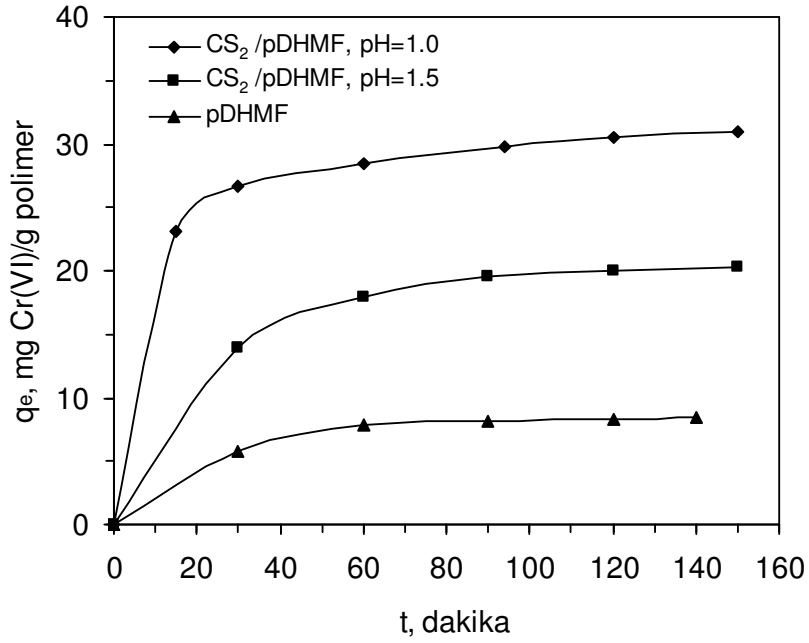
Şekil 3.28. NaOH/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi

$C_o(\text{NaOH/pDHMF})=200$  ppm,  $C_o(\text{pDHMF})=100$  ppm, pH=5.5, T=25 °C



**Şekil 3.29.** CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi  
 $C_0(\text{CS}_2/\text{pDHMF})=200 \text{ ppm}$ ,  $C_0(\text{pDHMF})=100 \text{ ppm}$ ,  $\text{pH}=5.5$ ,  $T=25^\circ\text{C}$

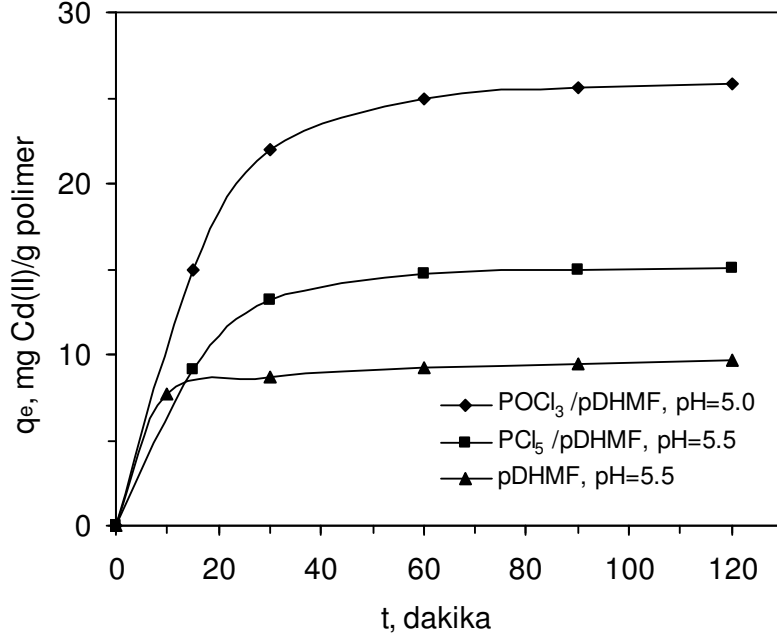
CS<sub>2</sub> modifikasyonu pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonunu da artırmıştır (Şekil 3.30). pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonuna göre CS<sub>2</sub>/pDHMF'in yaklaşık 4 kat daha fazla Cr(VI) adsorplayabildiği ve hızlı başlayan adsorpsiyonun 40-50 dakikadan sonra yavaşladığı ve yaklaşık 2 saat sonunda dengeye ulaştığı görülmüştür. Şekil 3.30'da ayrıca, pH çalışmalarına uygun olarak (Şekil 3.21) pH=1.5'te adsorpsiyon değerlerinin pH=1.0'e göre daha düşük olduğu da görülmektedir.



**Şekil 3.30.** CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonunun zamanla değişimi  
 $C_0(\text{CS}_2/\text{pDHMF})=200$  ppm,  $C_0(\text{pDHMF})=100$  ppm, pH=5.5, T=25 °C

NaOH/pDHMF ve CS<sub>2</sub>/pDHMF için benzer adsorpsiyon sonuçlarının elde edilmiş olması (Şekil 3.29) CS<sub>2</sub> gruplarının pDHMF üzerine bağlanmamış olabileceğini ve CS<sub>2</sub> modifikasyonunda NaOH/pDHMF reçinesi kullanılmış olması nedeniyle adsorpsiyonun NaOH/pDHMF ile gerçekleştirilmiş olabileceğini düşündürmüştür. Ancak, pDHMF ve NaOH/pDHMF'in düşük Cr(VI) iyonu adsorpsiyonlarına karşı CS<sub>2</sub>/pDHMF ile elde edilen yüksek Cr(VI) adsorpsiyonu, pDHMF üzerine CS<sub>2</sub> gruplarının bağlanmış olduğunu göstermiştir. Bu nedenle NaOH/pDHMF ve CS<sub>2</sub>/pDHMF için benzer adsorpsiyon davranışları –OH ve =S ve –SM gruplarının Cd(II) iyonlarına karşı benzer ilgiye sahip olduklarını düşündürmüştür.

POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub> ile modifiye edilmiş reçinelerle yapılmış Cd(II) adsorpsiyonu çalışmalarının sonuçları Şekil 3. 31'de verilmiştir. pDHMF'in

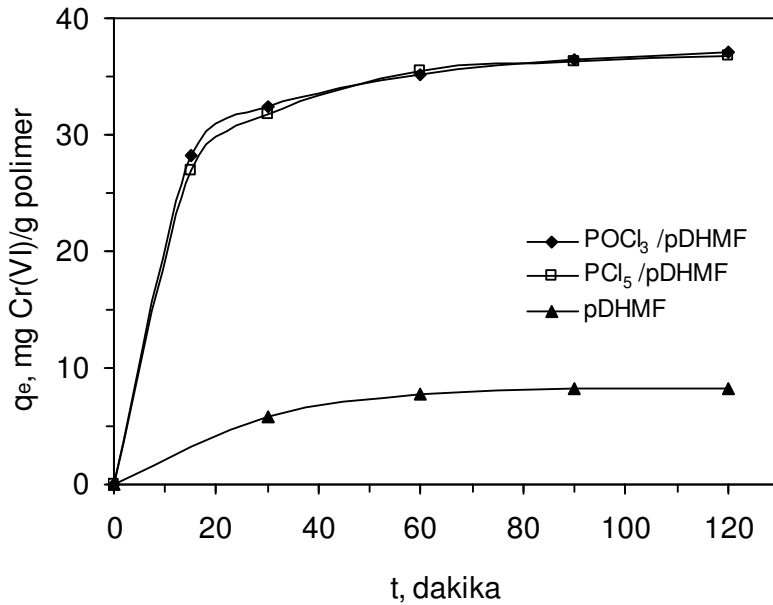


**Şekil 3.31.** POCl<sub>3</sub>/pDHMF ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi. C<sub>0</sub>=200 ppm, C<sub>0</sub>(pDHMF)=100 ppm, T=25 °C

Cd(II) adsorpsiyonuna göre POCl<sub>3</sub>/pDHMF ile adsorplanan Cd(II) miktarında yaklaşık 3 kat artış gözlenirken PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in adsorpladığı Cd(II) miktarında gözlenen artış 1.5 kat olmuştur. Elde edilen sonuçlar, pDHMF zincirlerine klor bağlanması amacıyla yapılan modifikasyonlarda, pDHMF'a PCl<sub>5</sub> ile yeterince klor bağlanmamış olabileceğini düşündürmüştür. Ancak, bu reçineler ile gerçekleştirilen Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmalarından elde edilen sonuçlar adsorplanan Cd(II) miktarında gözlenen farkın bağlanan klor miktarındaki farklılıklardan kaynaklanmadığını göstermiştir.

POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub> ile modifiye edilmiş reçinelerle yapılmış Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmalarında, POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in adsorpladıkları Cr(VI) miktarları ve bu miktarların zamanla değişimlerinin aynı oldukları görülmüştür (Şekil 3.32). Ayrıca sonuçlar, POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub>

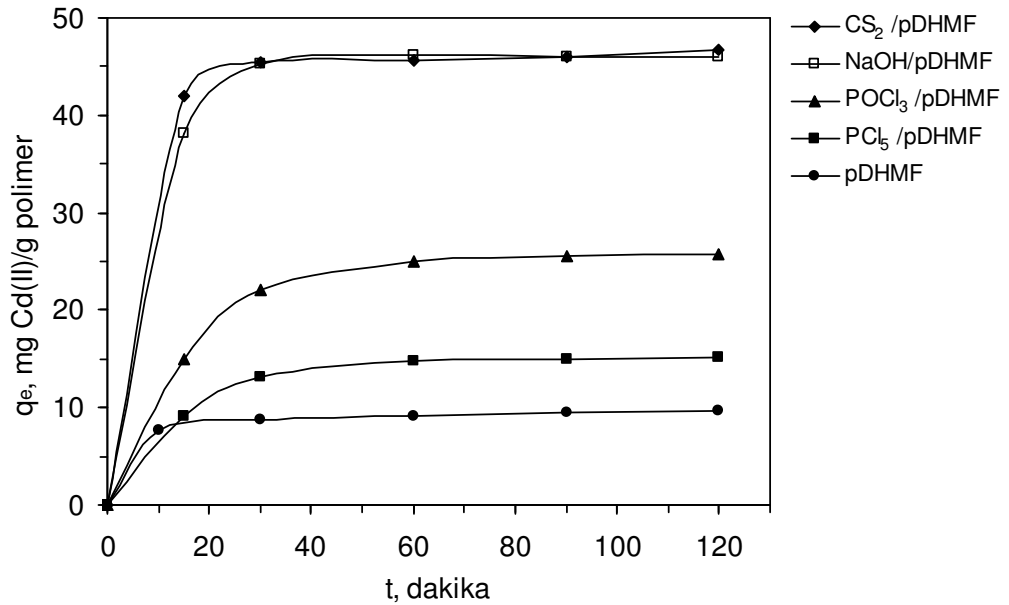
modifikasyonunun pDHMF'ın Cr(VI) adsorpsiyonunu yaklaşık 4.5 kat arttırdığını da göstermiştir.  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ 'ın ve  $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$ 'ın benzer Cr(VI) adsorpsiyonları, Cd(II) adsorpsiyonunda gözlenen farkın reçinelere farklı oranlarda klor bağlanmasından olmadığını, bunun yerine modifikasyonlarda klorlanmanın yanı sıra reçinelerin Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarına karşı olan ilgilerini değiştiren grupların da reçineler üzerinde oluştuğunu ya da bağlandığını göstermiştir.  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$ 'ın ve  $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$ 'ın EDS spektrumlarında (Şekil 3.18) farklı şiddetlerde görülen fosfor sinyalleri, reçinelerin yapısına klor atomları bağlanmasının yanı sıra farklı grupların da bağlandığını desteklemektedir. pDHMF ve pDHMF'ın modifikasyonu ile hazırlanan reçineler ile gerçekleştirilen Cd(II) adsorpsiyonlarından elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 3.33'te verilmiştir. Sonuçlar, gerçekleştirilen



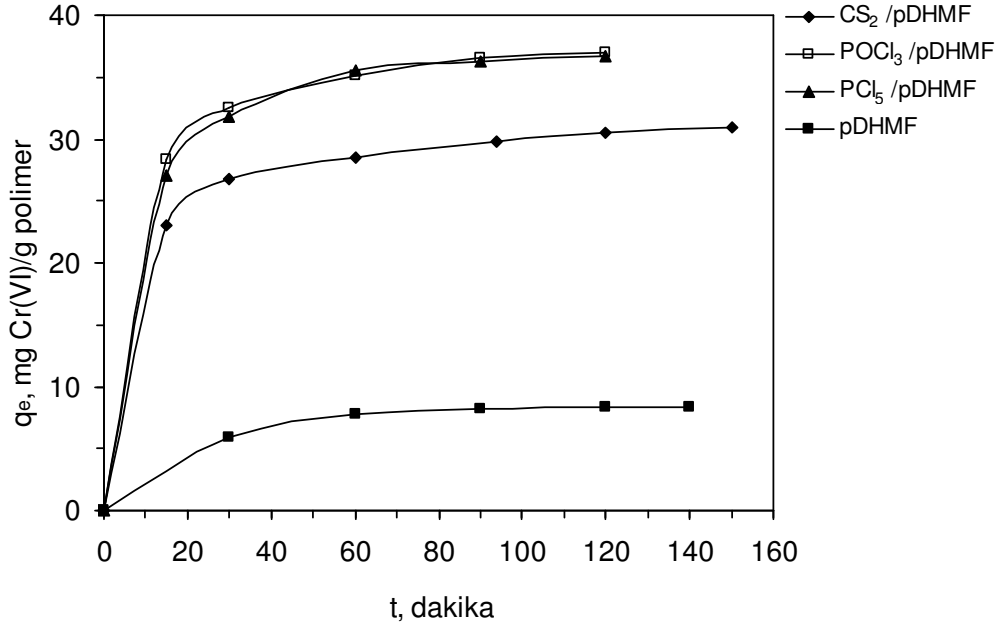
**Şekil 3.32.**  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$  ve  $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$ 'ın Cr(VI) adsorpsiyonunun zamanla değişimi.  $C_0=200$  ppm,  $C_0(\text{pDHMF})=100$  ppm,  $\text{pH}=1.5$ ,  $T=25^\circ\text{C}$



modifikasyonlar sonucunda pDHMF'in oda sıcaklığında, belirlenen pH'a tamponlanmış 200 mg/L Cd(II) derişimli çözeltilerde adsorplayabildiği Cd(II) miktarının yaklaşık 1.5-5.0 kat arttığını göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon miktarları CS<sub>2</sub>/pDHMF ve NaOH/pDHMF için gözlenirken her iki reçinenin de Cd(II) ilgilerinin aynı olduğu görülmüştür. POCl<sub>3</sub>/pDHMF ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF ile gerçekleştirilen çalışmalar ise modifikasyonların aynı mekanizma ile yürümediğini ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in POCl<sub>3</sub>/pDHMF'dan daha düşük Cd(II) ilgisine sahip olduğunu göstermiştir. pDHMF ve modifikasyonu ile hazırlanan reçineler ile gerçekleştirilen Cr(VI) adsorpsiyonlarından elde edilen sonuçlar da toplu olarak Şekil 3.34'de verilmiştir. Sonuçlar, gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucunda pDHMF'in oda sıcaklığında, belirlenen pH'a tamponlanmış 200 mg/L Cr(VI) derişimli çözeltilerde adsorplayabildiği Cr(VI) miktarının yaklaşık 3.5-4.5 kat arttığını göstermiştir. Cd(II) adsorpsiyonunda POCl<sub>3</sub>/pDHMF'dan daha düşük miktarlarda Cd(II) adsorplayan PCl<sub>5</sub>/pDHMF,



Şekil 3.33. Cd(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimi

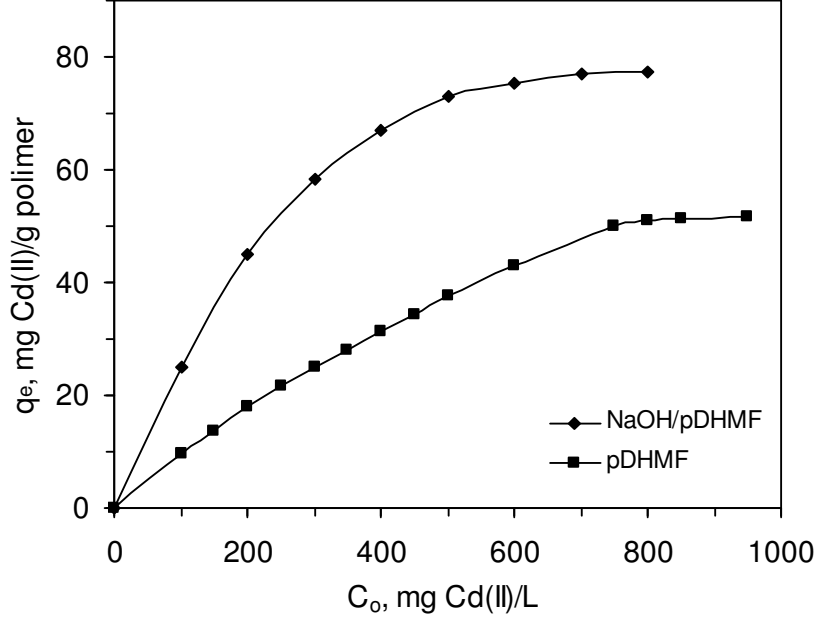


**Şekil 3.34.** Cr(VI) adsorpsiyonunun zamanla değişimi

Cr(VI) adsorpsiyonunda Cr(VI) iyonuna karşı POCl<sub>3</sub>/pDHMF ile benzer ilgi göstermiş ve her iki reçine de aynı miktarlarda Cr(VI) adsorplamıştır. Cr(VI) iyonuna karşı en düşük ilgiyi ise, pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonunda sağladığı 3.5 katlık artış ile CS<sub>2</sub>/pDHMF göstermiştir.

### 3.10. Modifiye/pDHMF'in Maksimum Denge Adsorpsiyonları

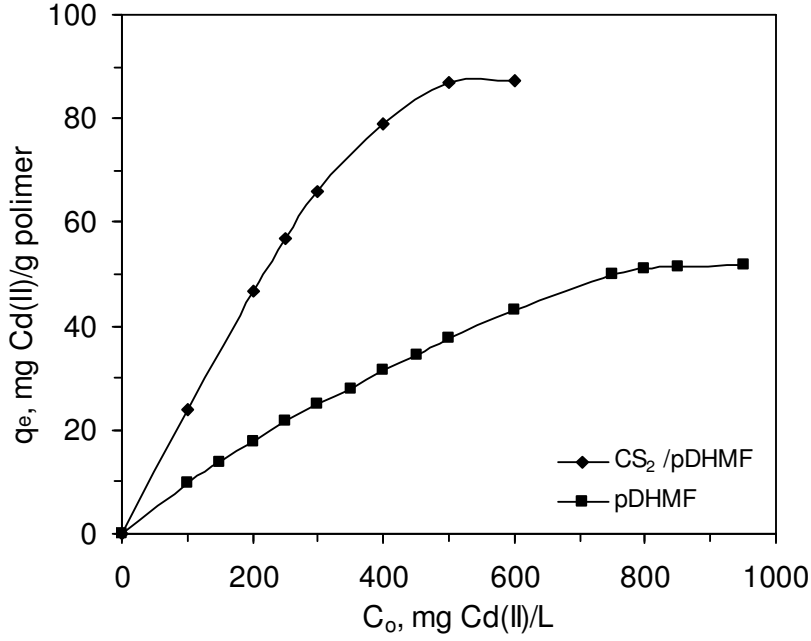
pDHMF'in modifikasyonu ile elde edilen reçinelerin maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Cd(II) ve Cr(VI) çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan metal iyonu derişimi ile arttığını göstermiştir. NaOH/pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonu, düşük bir adsorpsiyon hızı gösteren ve 700 mg Cd(II)/L derişimde yaklaşık 51 mg Cd(II) adsorplayan pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek olarak elde edilmiştir. NaOH/pDHMF'in adsorpladığı Cd(II) miktarı yaklaşık



**Şekil. 3.35.** NaOH/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonununun derişimle değişimi  
pH=5.5, T=25°C, t=100 dakika

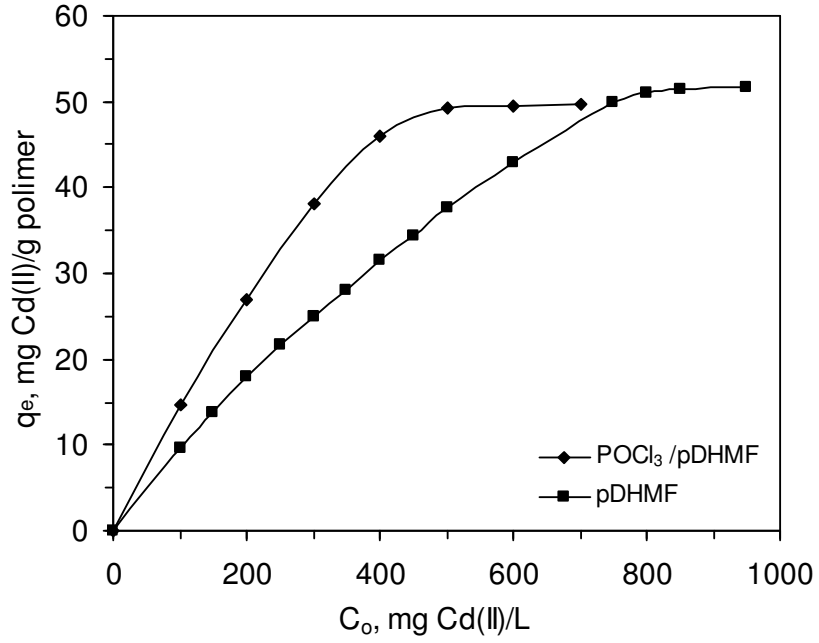
500 mg/L Cd(II) derişimine kadar süratle artmış ve daha sonra yavaşlayarak 700 mg/L ve üstü derişimli çözeltilerde 78 mg Cd(II)/g NaOH/pDHMF değerine ulaşıp sabit kalmıştır (Şekil 3.35).

CS<sub>2</sub>/pDHMF ile yapılan çalışmalarda, NaOH/pDHMF ile elde edilen sonuçlara benzer şekilde Cd(II) adsorpsiyonu artan Cd(II) derişimi ile süratle artmış ve yaklaşık 500 mg Cd(II)/L ve üstü derişimli çözeltilerde 88 mg Cd(II)/g polimer değerine ulaşıp sabit kalmıştır (Şekil 3.36). CS<sub>2</sub>/pDHMF ile elde edilen maksimum adsorpsiyon değerlerine, NaOH/pDHMF ile elde edilen değerlerden daha düşük Cd(II) derişimlerinde daha yüksek adsorpsiyon değerleri ile ulaşılmış olması, pDHMF'in yapısına kazandırılan kükürt gruplarının –OH gruplarına göre, reçinenin Cd(II) iyonuna karşı olan ilgisini az da olsa arttırdığını göstermiştir.



**Şekil. 3.36.** CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonunun derişimle değişimi  
pH=5.5, T=25°C, t=100 dakika

POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in Cd(II) iyonu adsorpsiyonu yeterli görülmemediğinden çalışılmasına değer bulunmamıştır. POCl<sub>3</sub>/pDHMF ile zamana karşı Cd(II) adsorpsiyonu çalışmalarında pDHMF'in adsorpsiyonundan daha yüksek değerler elde edilmişti (Şekil 3.31). Farklı Cd(II) derişimli çözeltiler ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları ise, POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinin pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinden düşük derişimli çözeltilerde daha fazla olduğunu, adsorpsiyon hızının ~400 mg Cd(II)/L derişimden sonra yavaşladığını ve 500 mg/L'den sonra ~50 mg Cd(II)/g POCl<sub>3</sub>/pDHMF değerine ulaşıp sabit kaldığını göstermiştir (Şekil 3.37). Bu değer çok daha yavaş Cd(II) adsorplama hızına sahip pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyon değerine eşittir. Ancak, pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyon değerleri ~750-800 mg Cd(II)/L derişimlerinden sonra 50 mg Cd(II)/g pDHMF değerine ulaşabilmektedir.

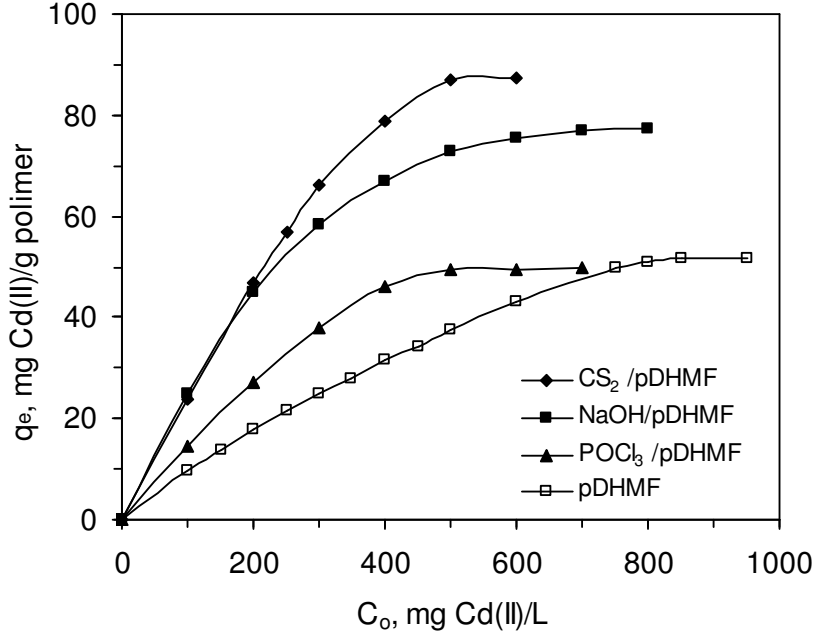


**Şekil. 3.37.** POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonunun derişimle değişimi  
pH=5.5, T=25 °C, t=100 dakika

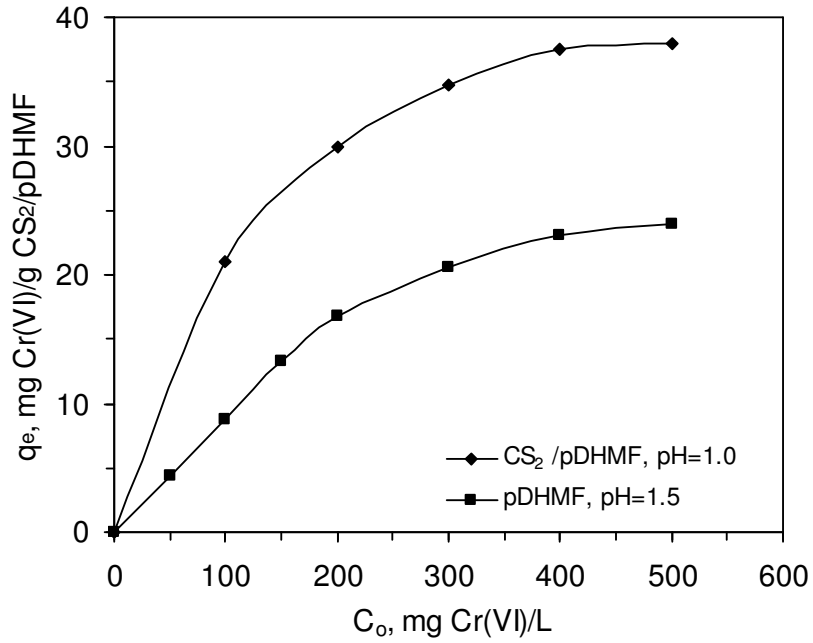
Cd(II) adsorpsiyonunun derişimle değişimi toplu olarak Şekil 3.38'de verilmiştir. Şekil, düşük derişimlerde benzer davranış gösteren CS<sub>2</sub>/pDHMF ile NaOH/pDHMF reçinelerinin maksimum denge adsorpsiyonlarının farklı olduğunu ve düşük derişimlerde farklı davranış gösteren POCl<sub>3</sub>/pDHMF ile pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonlarının aynı olduğunu göstermiştir.

Modifiye reçinelerin maksimum denge adsorpsiyonları Cr(VI) iyonları ile de çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Cd(II) adsorpsiyonuna benzer şekilde adsorpsiyon kapasitesinin artan Cr(VI) iyonu derişimi ile arttığını göstermiştir. CS<sub>2</sub>/pDHMF ile yapılan çalışmalarda maksimum denge adsorpsiyonu yaklaşık 500 mg Cr(VI)/L derişimli çözeltide 38 mg Cr(VI)/ g CS<sub>2</sub>/pDHMF olarak elde edilmiştir (Şekil 3.39). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 500 mg Cr(VI)/L derişimli çözeltide yaklaşık 24 mg Cr(VI)/ g pDHMF olarak elde

edilen pDHMF'a göre, CS<sub>2</sub> modifikasyonu pDHMF'ın Cr(VI) adsorplama kapasitesini yaklaşık 1.5 kat arttırdığı görülmüştür.



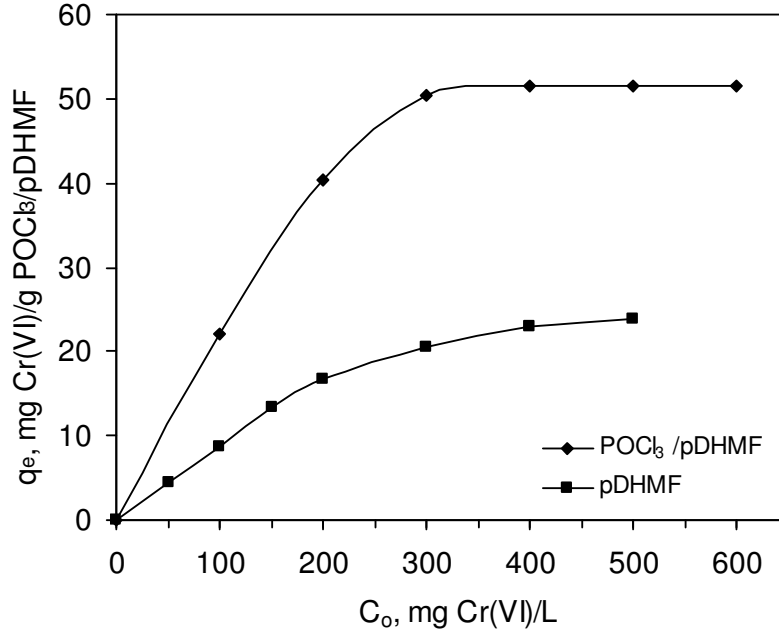
Şekil. 3.38. Cd(II) adsorpsiyonunun derişimle değişimi



Şekil. 3.39. CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi

T=25 °C, t=120 dakika

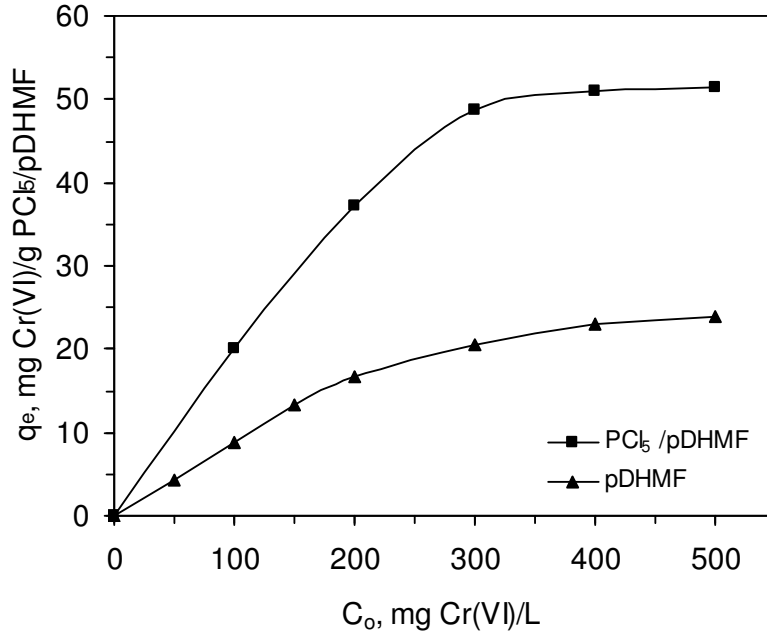
POCl<sub>3</sub>/pDHMF ile yapılan çalışmalarda reçinenin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu artan Cr(VI) derişimi ile artmış ve 300 mg Cr(VI)/L derişimli çözeltide 50.4 mg Cr(VI)/g POCl<sub>3</sub>/pDHMF değerine ulaşmıştır (Şekil 3.40). Arttırılan Cr(VI) derişimiyle maksimum adsorpsiyon yaklaşık 400 mg Cr(VI)/L ve üstü derişimli çözeltelerde 51.5 mg Cr(VI)/g POCl<sub>3</sub>/pDHMF değerine ulaşmış ve sabit kalmıştır. Sonuçlar POCl<sub>3</sub> modifikasyonunun pDHMF'in Cr(VI) adsorplama kapasitesini 2.1 kat arttırdığını göstermiştir. Bu değer ayrıca pDHMF zincirleri üzerinde oluşturulan klor gruplarının, Cr(VI) adsorpsiyonunda yaklaşık 1.5 kat artış sağlayan kükürt gruplarına göre, pDHMF'in Cr(VI) iyonlarına karşı ilgisini daha fazla arttırdığını da göstermiştir.



**Şekil. 3.40.** POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi  
pH=1.5, T=25°C, t(POCl<sub>3</sub>/pDHMF)=90 dakika, t(pDHMF)=120 dakika

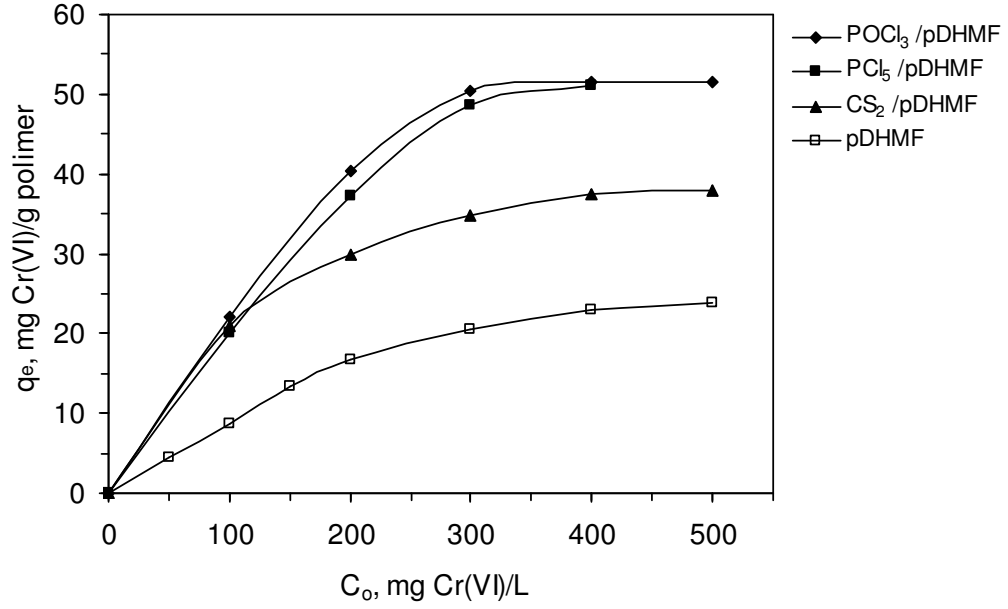
$\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$  ile yapılan  $\text{Cr(VI)}$  iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında,  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$  ile elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Reçinenin  $\text{Cr(VI)}$  iyonu adsorpsiyonu artan  $\text{Cr(VI)}$  derişimi ile artmış ve 300 mg  $\text{Cr(VI)/L}$  derişimli çözeltilerde 48.7 mg  $\text{Cr(VI)/g}$   $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$  değeri elde edilmiştir (Şekil 3.41).  $\text{Cr(VI)}$  derişimi arttırıldığında adsorpsiyon, yaklaşık 400 mg  $\text{Cr(VI)/L}$  ve üstü derişimli çözeltilerde 51.0 mg  $\text{Cr(VI)/g}$   $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$  değerine ulaşmış ve sabit kalmıştır.

Sonuçlar toplu olarak incelendiğinde  $\text{Cd(II)}$  adsorpsiyonunun aksine klor takılmış reçinelerin  $\text{Cr(VI)}$  ilgilerinin yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 3.42).  $\text{Cr(VI)}$  ilgisi çok düşük olduğu için çalışılmaya değer bulunmayan  $\text{NaOH/pDHMF}$ 'ın yanı sıra  $\text{Cd(II)}$  ilgisi yüksek olan  $\text{CS}_2/\text{pDHMF}$ 'ın da  $\text{Cr(VI)}$  ilgisinin  $\text{POCl}_3/\text{pDHMF}$  ve  $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$ 'dan daha düşük olduğu görülmüştür.

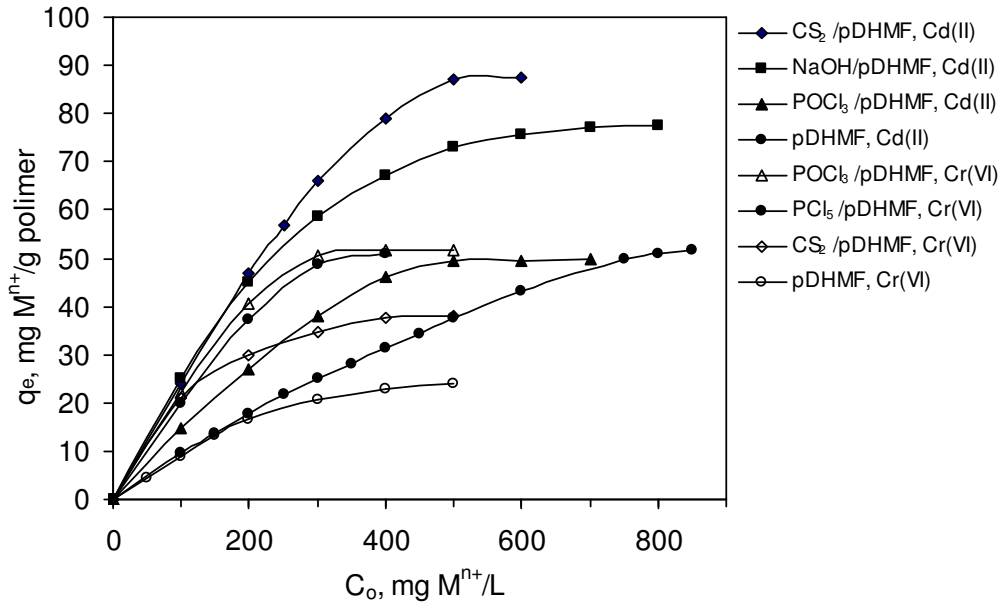


**Şekil. 3.41.**  $\text{PCl}_5/\text{pDHMF}$ 'ın  $\text{Cr(VI)}$  adsorpsiyonunun derişimle değışimi  
 $\text{pH}=1.5$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t(\text{POCl}_3/\text{pDHMF})=90$  dakika,  
 $t(\text{pDHMF})=120$  dakika





Şekil. 3.42. Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi



Şekil. 3.43. Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi

Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi sonuçlarına toplu olarak bakıldığında pDHMF ve modifiye/pDHMF reçinelerinin Cr(VI) adsorplama kapasitelerinin Cd(II) adsorplama kapasitelerine göre daha

düşük olduğu, en yüksek Cd(II) adsorplama kapasitesine sırasıyla CS<sub>2</sub>/pDHMF ve NaOH/pDHMF ile ulaşıldığı ve klorlu reçinelerin Cd(II) adsorplama kapasitelerinin düşük ancak Cr(VI) adsorplama kapasitelerinin diğer reçinelere göre daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 3.43).

### 3.11. Adsorpsiyon Kinetiği

Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının pDHMF, NaOH/pDHMF, CS<sub>2</sub>/pDHMF, POCl<sub>3</sub>/pDHMF ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF üzerine adsorpsiyonlarının zamanla değişimi Şekil 3.33 ve 3.34'de verilmiştir. pDHMF'in yapısında bulunan ve paylaşılmamış elektron içeren –O–H ve C=O gibi grupların metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkilediği önceki çalışmalardan bilinmektedir (62,64). Bu nedenle pDHMF çeşitli maddelerle modifiye edilerek yapısında bulunan fonksiyonel gruplar arttırılmaya ya da değiştirilmeye çalışarak Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi geliştirilmeye çalışılmıştır. NaOH modifikasyonunda pDHMF'in yapısında bulunan –OH, C=O, –C(O)–OH, C–O–C ve –O–C(O)– gibi oksijen içeren grupların miktarı arttırılırken yapıda –O<sup>+</sup>Na ve –C(O)–O<sup>+</sup>Na gibi gruplar da oluşturulmaktadır (Bölüm 3.2.1). CS<sub>2</sub> ile yapılan modifikasyonda NaOH/pDHMF'in yapısındaki bazı –OH ve –O<sup>+</sup>Na grupları C=S ve –C–S<sup>+</sup>Na gruplarına dönüştürülmektedir (Bölüm 3.2.2). POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub> ile yapılan modifikasyonlarda ise yapıdaki bazı –OH grupları yerine –Cl atomları bağlanmaktadır. Ancak, POCl<sub>3</sub>/pDHMF ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonları arasında gözlenen farklar klor bağlanmasının yanı sıra yapıda farklı grupların da oluştuğunu göstermiştir.

Bir adsorpsiyon prosesinde kontrol mekanizması kütle transferi ya da

kimyasal tepkime olabilmektedir. Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir. Dolayısıyla, adsorpsiyonun kontrol mekanizmasını belirlemek amacıyla adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci dereceden tepkime eşitliklerine uygulanmıştır. Birinci dereceden kinetik model eşitlik 3.7 ile verilir (40,83).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.7)$$

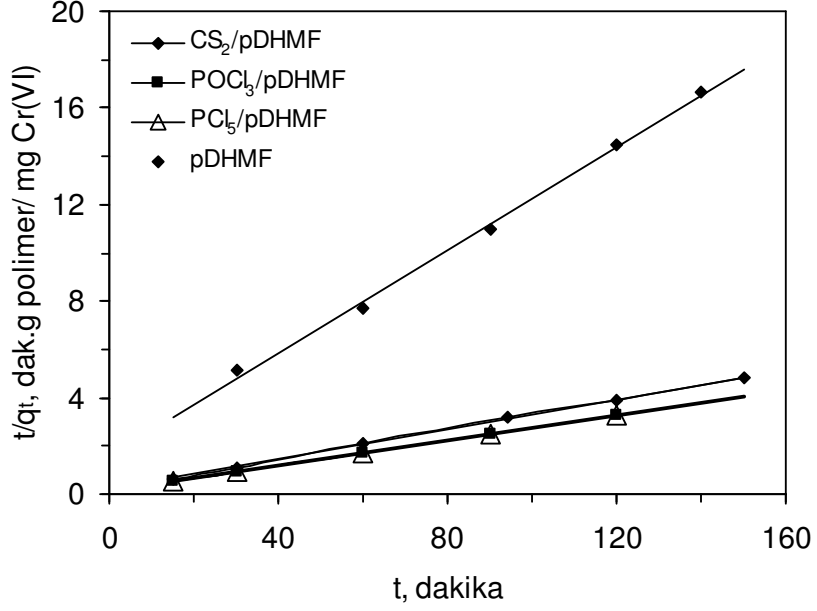
$q_e$  ve  $q_t$ , dengede ve  $t$  anında polimer üzerine adsorplanmış  $\text{mg M}^{n+}/\text{g}$  polimer cinsinden metal iyonu miktarı ve  $k_1$ , birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabiti,  $\text{dk}^{-1}$ . Eşitlik 3.7'ye göre Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonları için  $\ln(q_e - q_t)$  zamana karşı çizilerek elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesişim noktalarından belirlenen hız sabiti,  $k_1$  ve teorik denge adsorpsiyon değerleri,  $q_e$ , Çizelge 3.3'te verilmiştir. Hesaplanan ve deneysel  $q_e$  değerleri arasında gözlenen uyumsuzluk ve bazı eğriler için gözlenen düşük korelasyon katsayıları adsorpsiyon verilerinin birinci dereceden bir tepkime kinetiğine uymadığını göstermiştir.

İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği eşitlik 3.8'de verildiği şekilde ifade edilebilir (83-85).

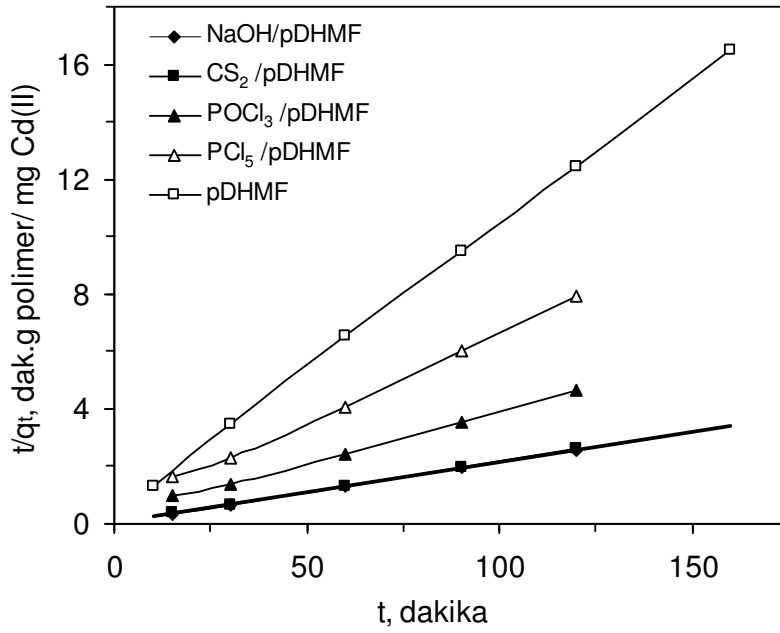
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

$k_2$ , ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$ . Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonları için zamana karşı oluşturulan  $t/q_t$  eğrileri Şekil 3.44 ve 3.45'te verilmiştir. Elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesişim noktalarından ikinci dereceden tepkime hız sabiti,  $k_2$  ve teorik denge adsorpsiyon değerleri,

$q_e$ , hesaplanmış ve hesaplanan  $q_e$  değerlerinin yüksek korelasyonlarla deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerlerine uyduğu görülmüştür (Çizelge 3.3).



Şekil 3.44. Cd(II) adsorpsiyonları için  $t/q_t - t$  grafiği



Şekil 3.45. Cr(VI) adsorpsiyonları için  $t/q_t - t$  grafiği

**Çizelge 3.3.** 1. ve 2. dereceden tepkime kinetiği parametreleri

Polimer	İyon	q <sub>e</sub> , deneysel mg/g	Birinci derece tepkime değerleri			İkinci derece tepkime değerleri		
			q <sub>e</sub> , mg/g	k <sub>1</sub> , dak <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> , mg/g	k <sub>2</sub> , g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
pDHMF	Cd(II)	9.70	2.73	0.0303	0.9928	9.92	0.0277	0.9999
	Cr(VI)	8.40	6.27	0.0361	0.9761	9.41	0.0087	0.9969
NaOH/pDHMF	Cd(II)	46.0	78.6	0.1538	1.0000	46.9	0.0105	0.9994
	Cr(VI)	-	-	-	-	-	-	-
CS <sub>2</sub> /pDHMF	Cd(II)	46.8	4.24	0.0211	0.7616	47.2	0.0122	0.9999
	Cr(VI)	31.0	10.99	0.0257	0.9807	32.3	0.0050	0.9997
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	Cd(II)	25.8	20.70	0.0525	0.9944	28.4	0.0041	0.9973
	Cr(VI)	37.0	14.72	0.0363	0.9940	38.8	0.0049	0.9999
PCl <sub>5</sub> /pDHMF	Cd(II)	15.1	11.13	0.0535	0.9915	16.4	0.0079	0.9976
	Cr(VI)	36.7	17.55	0.0425	0.9958	38.8	0.0046	0.9969

Elde edilen verilerin İkinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyması, adsorpsiyonlarda hız belirleme basamağının kütle transferi yerine, kimyasal adsorpsiyonun hız belirleme basamağı olabileceğini göstermektedir (40,83,84). Bu durumda, metal katyonu ve adsorban arasındaki elektron paylaşımında değerlik yapılarına bağlı kuvvetlerin kullanılabileceği söylenebilir.

Adsorbentin adsorban gözenekleri içerisine difüzlenebildiği proseslerde, partikül içi difüzyon hız sabiti eşitlik 3.9'a göre belirlenebilir (86).

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + C \quad (3.9)$$

$K_{dif}$ , partikül içi difüzyon hız sabiti,  $mg \cdot g^{-1} \cdot dak^{-1/2}$ , C kesişim noktası. Partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiğini etkileyen özelliklerden biridir. Eşitlik 3.9'a göre,  $t^{1/2}$ 'ye karşı  $q_t$  değerleri çizilerek elde edilen orijinden geçen lineer eğrilerin eğimleri partikül içi difüzyonun hız sabitini verir. pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineler ile çalışılan Cd(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonlarından elde edilen veriler partikül içi difüzyon hız eşitliğine uygulanmış ve elde edilen parametreler Çizelge 3.4'te verilmiştir.

0.1388 ile 0.8935  $mg \cdot g^{-1} \cdot dak^{-1/2}$  değerleri arasında değişen  $K_{dif}$  değerleri elde edilmiştir. Ancak elde edilen lineer eğriler sıfır noktasından geçmemekte, Cd(II) adsorpsiyonu için 8.066 ile 44.031 değerleri arasında ve Cr(VI) adsorpsiyonu için 6.755 ile 28.226 değerleri arasında değişmektedir. Bu nedenle tamamen ihmal edilememekle birlikte adsorpsiyonlarda partikül içi difüzyonun hız belirleme basamağı olmadığı düşünülmektedir.

**Çizelge 3.4.** Partikül içi difüzyon parametreleri

Polimer	İyon	$K_{dif}$ , $mg \cdot g^{-1} \cdot dak^{-1/2}$	C	$R^2$
pDHMF	Cd(II)	0.1388	8.066	0.9297
	Cr(VI)	0.1419	6.755	0.9328
NaOH/pDHMF	Cd(II)	0.1835	44.031	0.9893
	Cr(VI)	-	-	-
CS <sub>2</sub> /pDHMF	Cd(II)	0.6739	39.703	0.9448
	Cr(VI)	0.6471	23.345	0.9852
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	Cd(II)	0.6890	18.801	0.8458
	Cr(VI)	0.8399	28.226	0.9568
PCl <sub>5</sub> /pDHMF	Cd(II)	0.3445	11.601	0.8458
	Cr(VI)	0.8935	27.54	0.8688

Sıvı film difüzyon modeli eşitlik 3.10 ile verilir (87).

$$\ln(1-F) = -k_{fd}t \quad (3.10)$$

Eşitlik 3.10, genellikle çözeltideki metal iyonlarının adsorban yüzeyine difüzyon hızı belirleyici olduğunda uygulanır.  $F=q_t/q_e$ , kısmi denge ve  $k_{fd}$ ,  $dak^{-1}$ , ise adsorpsiyon hızı sabitidir. Sıfır noktasından geçen lineer  $\ln(1-F) - t$  eğrileri, adsorpsiyon kinetiğinin metal iyonlarının katı adsorban etrafındaki sıvı film içerisinden difüzyonlarının kontrol ettiğini gösterir.

Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonlarından elde edilen değerler adsorpsiyonların sıvı film difüzyon modeline uygunluklarını belirlemek üzere eşitlik 3.10'da verilen eşitliğe uygulanmıştır. Oluşturulan  $\ln(1-F) - t$  eğrilerinin

lineeritelerinin yüksek olduğu ve 0.9604 ile 0.9958 değerleri arasında değiştiği görülmüştür (Çizelge 3.5). Difüzyon hız sabitleri değerlerinin de 0.0255 ile 0.0535  $\text{dak}^{-1}$  değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Ayrıca, eğrilerin kesişim noktalarının da sıfıra oldukça yakın olduğu ve  $-1.9936$  ile  $0.0269$  değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Bu nedenle sıvı film difüzyon basamağının hız belirleme basamağı olmasa da hız basamağını belirlemede önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür (88).

**Çizelge 3.5.** Sıvı film difüzyon parametreleri

Polimer	İyon	$K_{fd}, \text{dak}^{-1}$	Kesişim	$R^2$
pDHMF	Cd(II)	0.0303	$-1.2612$	0.9928
	Cr(VI)	0.0425	0.0269	0.9937
NaOH/pDHMF	Cd(II)	0.0502	$-1.1439$	0.9721
	Cr(VI)	-	-	-
CS <sub>2</sub> /pDHMF	Cd(II)	0.0255	$-1.9936$	0.9604
	Cr(VI)	0.0268	$-0.9129$	0.9876
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	Cd(II)	0.0525	$-0.2204$	0.9944
	Cr(VI)	0.0363	$-0.9225$	0.9876
PCl <sub>5</sub> /pDHMF	Cd(II)	0.0535	$-0.3051$	0.9915
	Cr(VI)	0.0425	$-0.7380$	0.9958

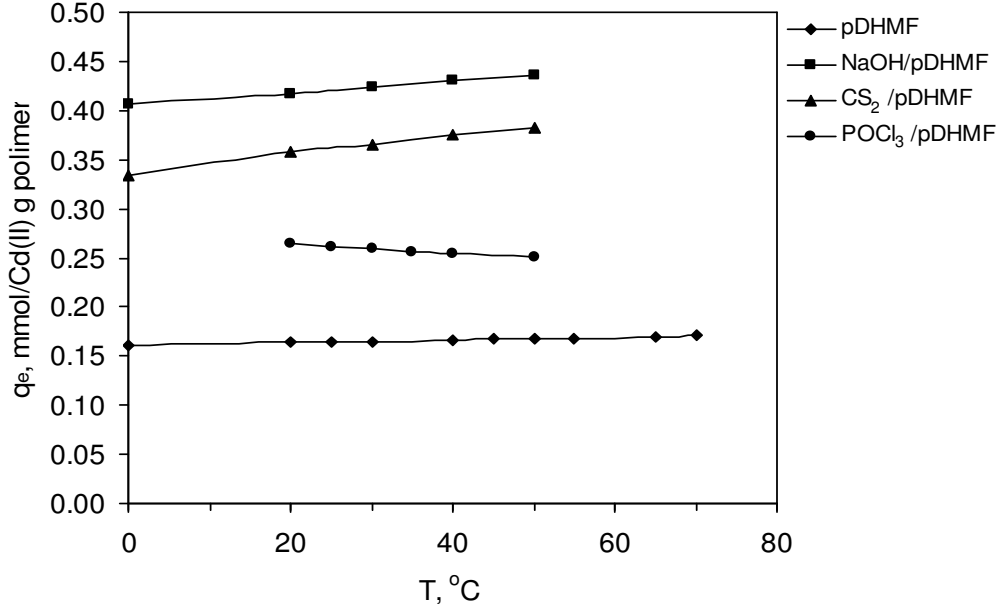


### 3.12. Adsorpsiyon Isıları

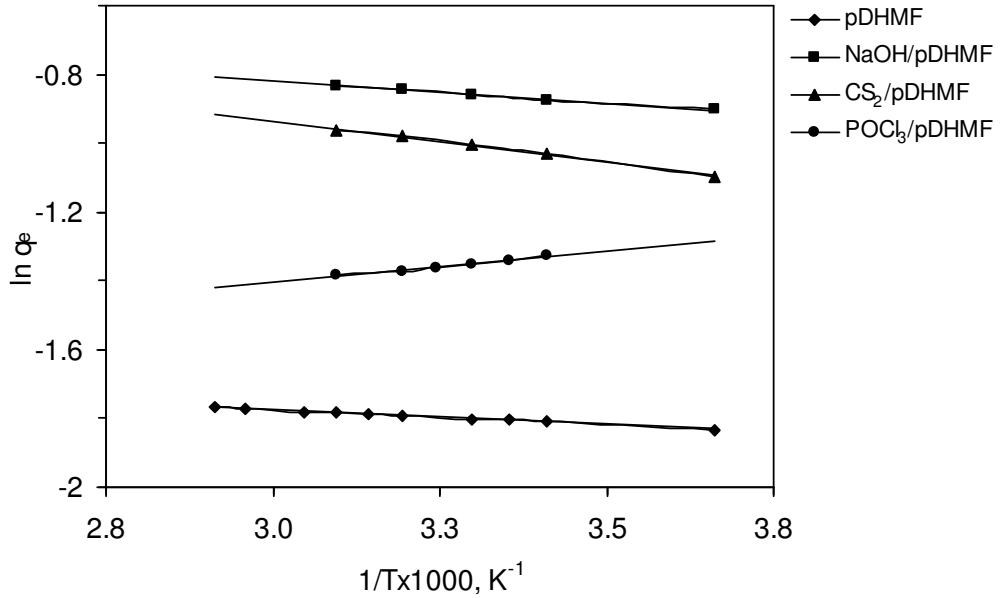
Adsorpsiyon ısılarını belirlemek amacıyla pDHMF ve modifiye edilmiş reçinelerle farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun sıcaklık değişiminden az da olsa etkilendiğini göstermiştir. Cd(II) adsorpsiyonlarının sıcaklıkla değişimleri Şekil 3.46'da verilmiştir. pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonu sıcaklıkla hemen hemen değişmezken NaOH/pDHMF ve CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonları belirgin bir şekilde sıcaklıkla artmaktadır. POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonu ise diğerlerinin aksine sıcaklık artışıyla azalmaktadır.

$$\ln q_e = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R} \frac{1}{T} \quad (3.11)$$

Şekil 3.46'da verilen değerler adsorpsiyonların Clausius-Clapeyron eşitliğine göre (eşitlik 3.11), lineer " $\ln q_e - 1/T$ " eğrilerini oluşturmada kullanılmıştır (Şekil 3.47). Elde edilen lineer eğrilerin eğimlerinden adsorpsiyon ısıları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ısıları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Hesaplanan adsorpsiyon ısıları, tipik bir kimyasal tepkimenin tepkime ısısından (65-250 kJ/mol) oldukça uzak bir değerdedir. Bu değerler adsorpsiyonun kimyasal bağlanmalar yerine daha çok fiziksel bağlanmalarla gerçekleştiğini göstermektedir.



**Şekil 3.46.** Cd(II) adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi,  
C<sub>0</sub>=200 ppm, pH=5.5, t=100 dak

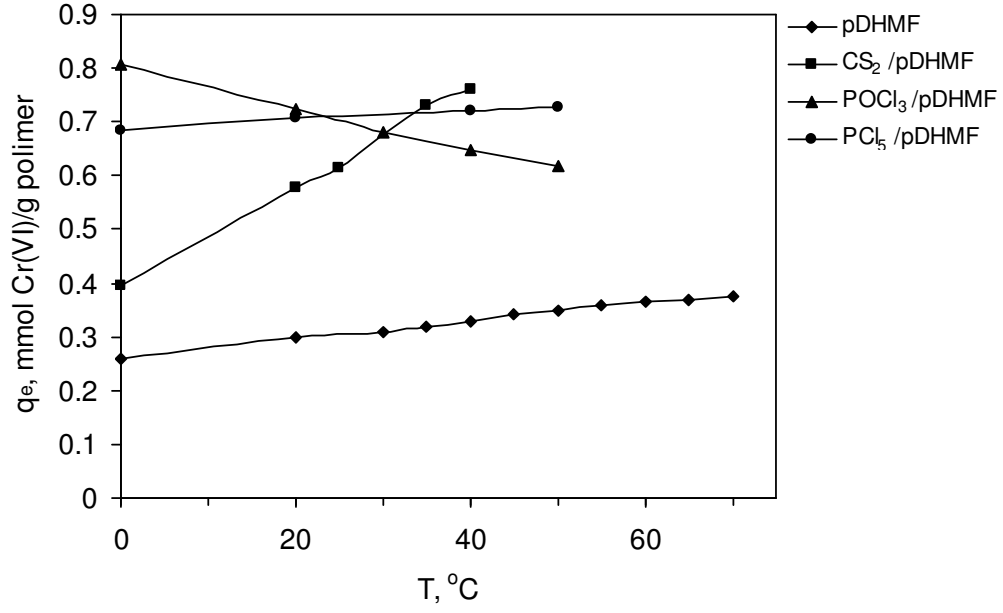


**Şekil 3.47.** Cd(II) adsorpsiyonlarının "ln q\_e - 1/T" eğrileri

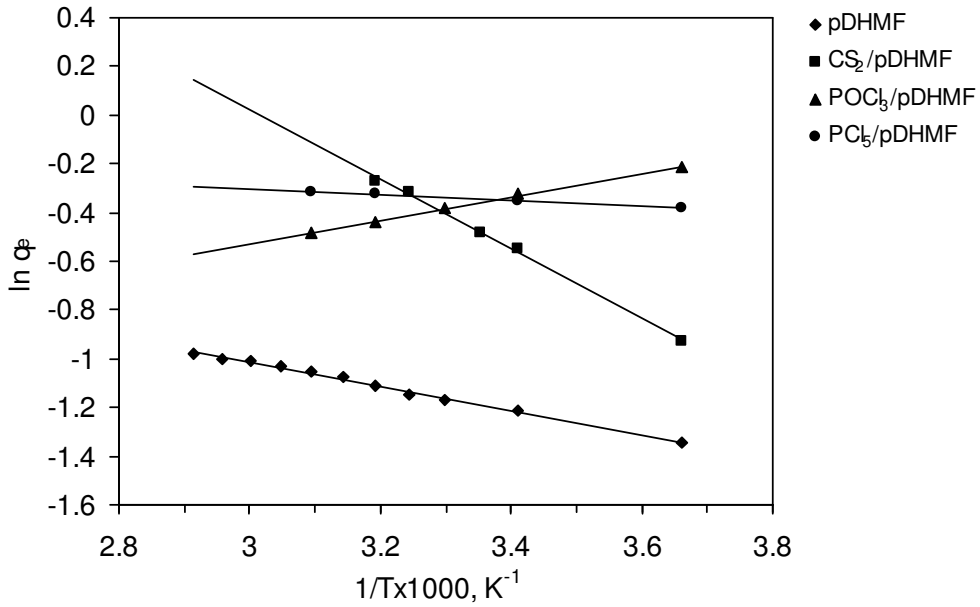
**Çizelge 3.6.** Cd(II) Adsorpsiyonu ısıları

Polimer	Adsorpsiyon Isısı, kJ·mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
pDHMF	0.6933	0.9898
NaOH/pDHMF	1.0525	0.9949
CS <sub>2</sub> /pDHMF	2.0109	0.9948
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	-1.4947	0.9944

Cr(VI) adsorpsiyonlarının sıcaklıkla değişimleri Şekil 3.48'de verilmiştir. pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonu da Cd(II) adsorpsiyonuna benzer şekilde sıcaklıkla çok az bir artış göstermiştir. PCl<sub>5</sub>/pDHMF'in Cd(II) adsorpsiyonu da sıcaklıkla çok az artarken POCl<sub>3</sub>/pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonu sıcaklıkla düşmektedir. POCl<sub>3</sub>/pDHMF ve PCl<sub>5</sub>/pDHMF reçineleri arasında gözlenen bu davranış farkı her iki reçinenin yapısal farklılıklarını ya da modifikasyon işlemi esnasında klorlanma tepkimelerinin yanı sıra farklı tepkimelerin de gerçekleştiğini göstermektedir. CS<sub>2</sub>/pDHMF'in Cr(VI) adsorpsiyonu da Cd(II) adsorpsiyonuna benzer şekilde sıcaklıkla artmaktadır. Ancak gözlenen artış Cd(II) adsorpsiyonuna göre çok daha fazladır.



**Şekil 3.48.** Cr(VI) adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi,  
 $C_o=200$  ppm, pH=1.5 ( $CS_2$ /pDHMF pH=1.0), t=100 dak



**Şekil 3.49.** Cr(VI) adsorpsiyonlarının " $\ln q_e - 1/T$ " eğrileri

**Çizelge 3.7.** Cr(VI) Adsorpsiyonu ısıları

Polimer	Adsorpsiyon Isısı, kJ·mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
pDHMF	4.1566	0.9936
CS <sub>2</sub> /pDHMF	11.8333	0.9966
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	-3.9802	0.9987
PCl <sub>5</sub> /pDHMF	0.9206	0.9976

Şekil 3.48'de verilen ve farklı sıcaklıklarda elde edilen Cr(VI) adsorpsiyonu değerleri, adsorpsiyonların "lnq<sub>e</sub> - 1/T" eğrilerini oluşturmada kullanılmıştır (Şekil 3.49). Elde edilen lineer eğrilerin eğimlerinden adsorpsiyon ısıları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ısıları Çizelge 3.7'de verilmiştir. Hesaplanan adsorpsiyon ısıları, Cd(II) adsorpsiyon ısılarına benzer şekilde, bir kimyasal tepkimenin tepkime ısısından oldukça küçük değerlerdedir. Bu değerler ise Cr(VI) adsorpsiyonun da, Cd(II) adsorpsiyonu gibi, kimyasal bağlanmalar yerine daha çok fiziksel bağlanmalarla gerçekleştiğini göstermiştir.

### 3.13. Adsorpsiyon İzotermi

pDHMF ve modifiye/pDHMF'lerin üzerine Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorplanmasından elde edilen denge adsorpsiyon verilerine Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır.

Freundlich eşitliği eşitlik 3.12'de verilmiştir (89).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.12)$$

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen değerler Freundlich eşitliğine göre  $\ln q_e - \ln C_e$  grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesişimlerinden Freundlich parametreleri belirlenmiş ve Cd(II) adsorpsiyonu için Çizelge 3.8'de ve Cr(VI) adsorpsiyonu için Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Langmuir modeli adsorpsiyon verilerine eşitlik 3.13'de verilen lineer Langmuir eşitliğine göre uygulanmıştır (90,91).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} K_L + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.13)$$

$K_L$ , adsorban ve adsorbent arasındaki etkileşime bağlı Langmuir izotermi sabiti, L/g, ve  $q_m$ , ise Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesidir, mg/g. Elde edilen adsorpsiyon değerlerinin oluşturulan lineer  $C_e/q_e - C_e$  eğrilerinin eğimlerinden Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi ve kesişim noktalarından ise Langmuir izotermi sabiti değerleri belirlenmiş ve değerler Çizelge 3.8 ve 3.9'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar her iki modelinde Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunu açıklamada uygun olduğu ancak elde edilen verilerin Langmuir izotermine daha fazla uyduğu görülmüştür. Elde edilen yüksek Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi,  $q_m$ , değerleri pDHMF ve modifiye/pDHMF reçinelerinin Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarına karşı yüksek adsorplama kapasiteleri olduğunu göstermiştir. Her iki iyonun adsorplanma değerleri incelendiğinde ise pDHMF ve modifiye/pDHMF reçinelerinin Cd(II) adsorplama kapasitelerinin Cr(VI) iyonlarına göre daha fazla olduğu görülmüştür.

**Çizelge 3.8.** Cd(II) adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir parametreleri

Polimer	Freundlich parametreleri			Langmuir parametreleri		
	$K_f$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L$ $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	$R^2$
pDHMF	0.3067	0.7784	0.9947	131.57	1163.3	0.9947
NaOH/pDHMF	3.5110	0.4905	0.9244	101.01	177.4	0.9951
CS <sub>2</sub> /pDHMF	1,3491	0.6942	0.9451	172.41	393.6	0.9803
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	1.0712	0.6179	0.9309	144.92	754.2	0.9915

**Çizelge 3.9.** Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir parametreleri

Polimer	Freundlich parametreleri			Langmuir parametreleri		
	$K_f$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	$R^2$	$q_m$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L$ $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	$R^2$
pDHMF	0.2313	0.7991	0.9676	34.95	206.19	0.9909
CS <sub>2</sub> /pDHMF	4.8453	0.3454	0.9602	46.07	90.70	0.9984
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	2.895	0.4935	0.8717	59.82	62.99	0.9875
PCl <sub>5</sub> /pDHMF	1.1653	0.6624	0.9529	75.55	158.16	0.9691

Adsorpsiyon verilerine Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri de uygulanmıştır (83,85,92,93). Temkin modeli eşitlik 3.14'te 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 lineer  $q_e - \ln C_e$  eğrilerinden elde edilen  $K_T$  ve bu değerlerden hesaplanan  $\Delta G^\circ$  değerleri Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonları için Çizelge 3.10 ve 3.11'de verilmiştir.

Linner Dubinin-Radushkevich modeli ise eşitlik 3.16 ile gösterilir.

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

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

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

Linner Dubinin-Radushkevich modeline göre oluşturulan  $\ln q_e - \varepsilon^2$ , grafiklerinden elde edilecek lineer eğriler modelin adsorpsiyonlara uyduğunu gösterecektir. Ayrıca, adsorpsiyon çözeltisinin katı polimer yüzeyi ile karıştırılmasıyla her adsorbent molekülü için adsorpsiyon ortalama serbest enerjisinde,  $E$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), oluşacak değişim eşitlik 3.18'e göre hesaplanabilir.

$$E = (-2K_{DR})^{-1/2} \quad (3.18)$$

Eşitlik 3.16'a göre oluşturulan lineer  $\ln q_e - \varepsilon^2$  eğrilerinden elde edilen Dubinin-Radushkevich modeli parametreleri Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonları için Çizelge 3.10 ve 3.11'de verilmiştir.



**Çizelge 3.10.** Cd(II) adsorpsiyonu için Temkin ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

Polimer	Temkin parametreleri			Dubinin-Radushkevich parametreleri			
	$K_T$ $L \cdot mol^{-1}$	$\Delta G^\circ$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$R^2$	$K_{DR}$ $mol^2 \cdot J^{-2}$	$q_m$ $mg \cdot g^{-1}$	$E$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$R^2$
pDHMF	1.3064	-0.6622	0.9887	0.7779	44.97	-0.8017	0.9672
NaOH/pDHMF	3.9288	-3.3901	0.9945	0.3272	80.64	-1.2362	0.9930
CS <sub>2</sub> /pDHMF	2.6513	-2.4157	0.9959	0.398	92.32	-1.1208	0.9948
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	2.4858	-2.2561	0.9909	0.4915	57.11	-1.0086	0.9966

**Çizelge 3.11.** Cr(VI) adsorpsiyonu için Temkin ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

Polimer	Temkin parametreleri			Dubinin-Radushkevich parametreleri			
	$K_T$ $L \cdot mol^{-1}$	$\Delta G^\circ$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$R^2$	$K_{DR}$ $mol^2 \cdot J^{-2}$	$q_m$ $mg \cdot g^{-1}$	$E$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$R^2$
pDHMF	3.0428	-2.7570	0.9942	0.8526	24.30	-0.7658	0.9870
CS <sub>2</sub> /pDHMF	9.1047	-5.4724	0.9993	0.6574	39.90	-0.8721	0.9935
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	3.5656	-3.1498	0.9986	0,5812	55,48	-0,9275	0,9954
PCl <sub>5</sub> /pDHMF	3.1043	-3.1043	0.9994	0,6669	55,74	-0.8659	0.9997

Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonların Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri ile de uyumlu olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonların Temkin modeline uyumluluğu adsorbentin adsorban yüzeyi üzerine homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Bu da, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların homojen bir dağılıma sahip olduklarını ya da adsorban yüzeyinin homojen bir bağlama enerjisine sahip olduğunu işaret etmektedir. Temkin modelinden elde edilen adsorpsiyon potansiyeli,  $K_T$ , değerlerinin de pDHMF'in modifikasyonu ile artan adsorpsiyon kapasitesi ile uyumlu olarak arttığı görülmüştür. Ayrıca,  $K_T$  değerleri yüksek adsorpsiyon kapasiteli reçinelerde daha yüksek olarak elde edilmiştir. Eşitlik 3.14'e göre Temkin modelinden elde edilen serbest enerji,  $\Delta G^\circ$ , değerlerinin de reçine üzerine adsorplanan metal iyonu miktarı ile arttığı görülmüştür.

Dubinin-Radushkevich modeli ile elde edilen sonuçlar pDHMF'in modifikasyonu ile monomoleküler adsorpsiyon kapasitesinin artırılabilirdiğini göstermiştir (Çizelge 3.10, 3.11). Dubinin-Radushkevich modelinde eşitlik 3.17'e göre bulunan ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri adsorpsiyon mekanizmasını işaret eden parametrelerden biridir. Buna göre 8 kJ/mol değerlerinden daha düşük ortalama adsorpsiyon serbest enerjisine sahip adsorpsiyonlarda bağlanma fiziksel olarak gerçekleşirken daha yüksek enerjili adsorpsiyonlarda baskın mekanizma kimyasal bağlanmadır. Elde edilen ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri, daha önce belirlenen adsorpsiyon ısılarına uyumlu olacak şekilde, pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonlarında fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir.

### 3.14. Desorpsiyon Çalışmaları

Cu(II) iyonları ile yapılan çalışmalarda, Cu(II) iyonları polimerden çok az miktarda desorbe edilebilmiş ve uygulanan yöntem tekrarlanabilirlik ve güvenilirlik açısından yeterli bulunmamıştı. En yüksek Cu(II) desorpsiyon yüzdesi %21.8 olmak üzere 0.1 M EDTA çözeltisi içerisinde elde edilmişti. Aynı yöntemin yeniden denenmesi ve yeni yöntemler geliştirilebilmesi amacıyla çeşitli reçinelerle tekrarlanan Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonları yapılmış ve yapılan her adsorpsiyon sonrasında metal iyonu adsorplanmış reçinelerin belirli çözeltilerde karıştırılarak bekletilmesi ile desorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve bu çözeltilerin metal iyonu derişimi ölçülerek desorplanan metal iyonu miktarı hesaplanmıştır. Desorpsiyon çözeltisi olarak 0.1 M HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, KOH, KCl, EDTA, 2-aminotiazol, tiyoüre, N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin ve tartarik asit çözeltileri kullanılmıştır. Çalışılan bu çözeltiler içerisinde pDHMF üzerine adsorplanmış Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu için tartarik asit çözeltisi ile yaklaşık %90, tiyoüre ile %30, HNO<sub>3</sub> ile %35, EDTA ile %59, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile %51 ve HCl ile %50 desorpsiyon değerleri elde edilmiştir. pDHMF üzerine adsorplanmış Cr(VI) iyonlarının desorpsiyonu için ise HCl ile %30, EDTA ile %3, KOH ile %31 ve N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamin ile %12 gibi desorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Ancak, elde edilen desorpsiyon değerlerinin tekrarlanabilir olmaması, daha düşük ya da daha yüksek değerlerin elde edilebilmesi ve belirli bir kararlılık gözlenememesi nedeniyle daha güvenilir sonuçlar elde edilen tekrarlanan adsorpsiyonlarda reçinelerin adsorplama kapasitelerindeki değişimin incelenmesine karar verilmiştir. Bu amaçla adsorpsiyonlarda sabit

metal iyonu/reçine miktarı kullanılmış ve yapılan her adsorpsiyon sonrasında reçine önce su daha sonra aseton ile yıkanmış ve kurutulup tartıldıktan sonra yeniden aynı metal iyonu/reçine oranı ile adsorpsiyonda kullanılmıştır.

Adsorplanan metal iyonlarının su içerisinde desorplanıp desorplanmadığı belirli miktarda Cd(II) ve Cr(VI) adsorplanmış pDHMF örneklerinin saf su içerisinde 100 dakika süreyle karıştırılması ve desorpsiyon sonunda polimerin kurutulduktan sonra yeniden adsorpsiyonda kullanılması ile test edilmiştir. Elde edilen desorpsiyon çözeltilerinin analizleri çözeltilerde Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının bulunmadığını gösterirken, aynı reçinenin ikinci adsorpsiyonunda metal iyonu adsorplanmadığı ( $q_e=0$  mg  $M^{n+}/g$  pDHMF) görülmüştür. Bu nedenle tekrarlanan adsorpsiyonlarda elde edilecek adsorpsiyon sonuçlarının, adsorplanmış metal iyonlarının desorpsiyon miktarlarına bağlı olacağı görülmüştür.

Sabit Cd(II) iyonu/polimer oranında gerçekleştirilen tekrarlanan adsorpsiyonlardan elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12'de verilmiştir. Sonuçlar Cd(II) adsorplanmış reçinelerin 0.1 M EDTA ve HCl çözeltileri içerisinde tamamen desorbe olduklarını ve bu reçinelerin en az 6 kez Cd(II) adsorpsiyonunda kullanılabileceklerini göstermiştir. Cd(II) adsorplanmış pDHMF reçinesinin adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen artış polimerin desorpsiyon esnasında NaOH çözeltisi içerisinde modifiye olduğunu düşündürmüştür. Benzer davranış Cr(VI) adsorplanmış pDHMF reçinesi için 0.1 M KOH içerisindeki desorpsiyonunda gözlenmiştir (Çizelge 3.13). Cr(VI) adsorplanmış reçineler ile 0.1 M EDTA, HCl ve KOH içerisinde gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarında da reçinelerin en az 4 kez aynı kapasite ile kullanılabilecekleri görülmüştür.

**Çizelge 3.12.** Bazı reçineler üzerinden Cd(II) iyonlarının desorpsiyonu

Polimer	Desorpsiyon Çözeltisi, 0.1 M	Cd(II)/polimer mg/g	q <sub>e</sub> , mg Cd(II)/g polimer					
			Adsorpsiyon no.					
			1	2	3	4	5	6
pDHMF	H <sub>2</sub> O	20	9.70	0	-	-	-	-
	HCl	20	12.94	14.39	13.25	13.51	13.17	13.97
	EDTA	20	12.69	12.77	13.02	13.45	12.03	12.25
	NaOH	50	9.70	10.79	11.01	19.68	19.25	-
NaOH/pDHMF	NaOH	50	44.83	38.83	29.58	-	29.58	26.08
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	HCl	50	26.30	-	-	28.09	-	22.69
	EDTA	50	25.80	26.08	-	-	-	-
	NaOH	50	25.80	26.59	-	32.10	35.83	32.65

Adsorpsiyon: C<sub>0</sub>=200 mg Cd(II)/L, pH=5.5, t=100 dak.

Desorpsiyon süresi=4 saat, desorpsiyon çözeltisi=10 mL

**Çizelge 3.13.** Bazı reçineler üzerinden Cr(VI) iyonlarının desorpsiyonu

Polimer	Desorpsiyon Çözeltisi, 0.1 M	Cr(VI)/polimer mg/g	q <sub>e</sub> , mg Cr(VI)/g polimer					
			Adsorpsiyon no.					
			1	2	3	4	5	6
pDHMF	HCl	20	13.70	-	11.79	12.20	7.83	8.86
	EDTA	20	13,70	12.45	9.30	6.07	-	-
	KOH	20	13.70	18.90	-	-	-	-
PCl <sub>5</sub> /pDHMF	KOH	50	37.16	40.92	-	-	-	-
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	KOH	50	37.03	-	38.56	-	-	-

Adsorpsiyon: C<sub>0</sub>=200 mg Cd(II)/L, pH=1.5, t=100 dak.

Desorpsiyon süresi=4 saat, desorpsiyon çözeltisi=10 mL

## 4.SONUÇLAR

Bu çalışmada, poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) dioksan içerisinde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın SnCl<sub>4</sub> ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan reçinenin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla NaOH, CS<sub>2</sub>, PCI<sub>5</sub> ve POCl<sub>3</sub> ile modifiye edilmiştir. Örnekler elementel analiz, FT-IR ve enerji dağılımlı spektroskopileri, taramalı elektron mikroskobu, yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri ve TG/DTA ile karakterize edilmiş ve şu sonuçlara varılmıştır;

- Halka gerilimine ait olan ve monomerin spektrumunda gözlenen bandlar pDHMF'in spektrumunda görülmemektedir. Bu da polimerleşmenin çoğunlukla halka açılımı ile gerçekleştiğini düşündürmektedir.
- SEM fotoğrafları pDHMF ve modifiye reçinelerin tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir.
- pDHMF ve modifiye reçinelerin TG/DTA analizleri her polimer için, sıcaklık artışıyla üç basamaklı bir kütle kaybının gerçekleştiğini göstermiştir. Modifikasyon işlemleriyle termal özelliklerin çok fazla değişmediği görülmüştür. Kütle kayıplarının 800°C'tan sonra yaklaşık %45 olduğu görülmüştür.

pDHMF ve pDHMF'in NaOH, CS<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub> ve PCI<sub>5</sub> ile modifikasyonundan elde edilen modifiye reçineler, sırasıyla NaOH/pDHMF, CS<sub>2</sub>/pDHMF, POCl<sub>3</sub>/PDHMF ve PCI<sub>5</sub>/PDHMF Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonlarında kullanılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının pDHMF üzerine adsorpsiyonu ortam pH'sına bağlıdır. Maksimum adsorpsiyonlar Cd(II) için pH 5.5'te ve Cr(VI) için 1.5'te gerçekleşmiştir.
- Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının derişimi 100 ppm olan ve pH'ları 5.5 ve 1.5'e tamponlanmış çözeltilerle farklı sürelerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlar, maksimum denge adsorpsiyonuna 100 dakikada ulaşıldığını ve 100 dakika sonunda adsorplanan Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının miktarlarının sırasıyla 9.70 mg Cd(II)/g polimer ve 8.40 mg Cr(VI)/g polimer olduğunu göstermiştir.
- Farklı derişimli Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının çözeltileriyle belirlenen pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonları, adsorpsiyon kapasitesinin iyon derişimi ile arttığını göstermiş ve maksimum adsorpsiyon sırasıyla, 700 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde, 100 dakika sonunda 51.5 mg Cd(II)/g pDHMF ve 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 23.93 mg Cr(VI)/g pDHMF olarak elde edilmiştir.
- pDHMF'in NaOH, CS<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub> ve PCl<sub>5</sub> ile modifikasyonu maksimum denge adsorpsiyonunu artırırken dengeye ulaşma süresinde herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır.
- pDHMF'in 100 ppm derişimli çözeltilerde 100 dakika sonunda 9.70 mg Cd(II)/g pDHMF olan denge adsorpsiyonu 800 ppm derişimli çözeltilerde NaOH/pDHMF için 78.0 mg Cd(II)/g pDHMF değerine ulaşmıştır.
- Maksimum denge adsorpsiyonları 400 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonlarında kullanılan CS<sub>2</sub>/pDHMF için sırasıyla 88.00 mg Cd(II)/g pDHMF ve 37.50 mg Cr(VI)/g pDHMF olarak elde edilmiştir.



- $\text{POCl}_3$ /pDHMF için maksimum denge adsorpsiyonları 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 50.0 mg Cd(II)/g pDHMF ve 51.5 mg Cr(VI)/g pDHMF ve  $\text{PCl}_5$ /pDHMF için 400 ppm derişimli çözeltide 51.0 mg Cr(VI)/g pDHMF olarak elde edilmiştir.
- Yapılan modifikasyonların Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının maksimum denge adsorpsiyonlarında 1.5-2.5 kat artış sağladığı gözlenmiştir.
- NaOH ve  $\text{CS}_2$  ile yapılan modifikasyonlar sonucu yüksek adsorpsiyon değerlerinin elde edilmesi daha önce ileri sürülen yapıdaki karboksilik asit ve hidroksil gruplarının NaOH ile karboksilat ( $\text{RCOO}^- + \text{Na}^+$ ) ve sodyum alkoksit ( $\text{RO}^- + \text{Na}^+$ ) tuzuna dönüştüğünü ve reçineye -S gruplarının bağlandığı görüşünü desteklemektedir.
- Adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden bir adsorpsiyon kinetiğine uymaktadır.
- Adsorpsiyonlar için Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri sınanmış ve adsorpsiyonun Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine daha iyi uyduğu görülmüştür.
- Elde edilen ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri ve adsorpsiyon ısıları pDHMF ve modifiye/pDHMF reçineleri üzerine Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonlarında fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir.
- Literatürde farklı yapılardaki polimerlerle Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonlarının çalışıldığı bildirilmesine rağmen pDHMF ile daha önce yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

pDHMF ile gerçekleştirilen çalışmalarda 9.7 mg Cd(II)/g pDHMF ve 8.4 mg Cr(VI)/g pDHMF olarak belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri modifikasyonlar ile 88.0 mg Cd(II)/g CS<sub>2</sub>/pDHMF ve 52.0 mg Cr(VI)/g POCl<sub>3</sub>/pDHMF değerine kadar çıkmıştır. Bu değerler izelge 4.1'de verilen çeşitli polimerik adsorbanlarla karşılaştırıldığında, reçinenin metal iyonu adsorplama özelliklerinin yüksek olduğunu göstermiştir.

**Çizelge 4.1.** Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Reçine	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg Cd(II)/g reçine	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg Cr(VI)/g reçine
Poli(glisidil metakrilat-aspartik asit)	144 <sup>(53)</sup>	-
CS <sub>2</sub> /pDHMF	88*	-
NaOH/pDHMF	78*	-
4-vinil piridin aşılı poli(etilentereftalat)fiber	-	72 <sup>(58)</sup>
Poli(4-vinilpiridin)	-	87 <sup>(59)</sup>
Poli(etilenglikol dimetakrilat-ko-akrilamid)	56 <sup>(54)</sup>	38*
POCl <sub>3</sub> /pDHMF	50*	52*
PCl <sub>5</sub> /pDHMF		51*
pDHMF	52*	24*
Aminlenmiş poliakrilonitril lifler	-	35 <sup>(56)</sup>
Amidokzim grubu aşılınmış polipropilen	31 <sup>(60)</sup>	-
Poli(etilen imin) immobilize edilmiş poli(metilmetakrilat)	31 <sup>(52)</sup>	-
Poliamin-poliüre reçinesi	7 <sup>(61)</sup>	-

\* Bu çalışma

## KAYNAKLAR

- (1) Karpuzcu, M., Çevre kirlenmesi ve kontrolü, Özal Matbaası, İstanbul, 2007.
- (2) Salomons, W., Förstner, U., Mader, P., Heavy metals problems and solutions, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995.
- (3) Gündüz, T., Çevre Sorunları, Ankara, 1994.
- (4) ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Toxic Substances Portal, <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.asp> (Erişim tarihi: 08.11.2010)
- (5) Çınar, Ö., Çevre kirliliği ve kontrolü, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, Ekim 2008.
- (6) Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Adsorption by powders and porous solids, Principles, Methodology and Applications, London, Academic Pres, 1999.
- (7) Inglezakıs, V.J., Pouloupoulos, S.G., Adsorption, ion exchange and catalysis design of operations and environmental applications, Elsevier Amsterdam, The Netherland, 2006.
- (8) Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. Metallerin çevresel etkileri-I. TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, sayı 136, 2004.
- (9) Barakat, M.A., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabian J Chem, Baskıda, 2010.
- (10) Kayhan, F.E., Su ürünlerinde kadmiyumun biyobirikimi ve toksisitesi, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi, 23, 215-220, 2006.
- (11) United States Department of Labor, Occupational Safety & Health

Administration, Cadmium, Safety and Health Topics.

<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cadmium.html>

(Erişim tarihi: 08.11.2010)

- (12) Mertz, W., Trace elements in human and animal nutrition fifth edition Volume 1, UK, Academic Pres, Inc, 1987.
- (13) International Programme on Chemical Safety (IPCS) INCHEM, Chromium, IRAC Summary & Evaluation, 49, 1990.  
<http://www.inchem.org/documents/iarc/vol49/chromium.html>  
(Erişim tarihi: 08.11.2010)
- (14) He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J., Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment, J Trace Elem Med Bio,19, 125-140, 2005.
- (15) Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği SKKY. Resmi Gazete 31.12.2004, sayı: 25687.
- (16) Kurniawan, T.A., Chan,G.Y.S., Lo, W.–H., Babel, S., Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, Chem Eng J, 118(1,2), 83-98, 2006.
- (17) Masel, R. I., Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, John Wiley and Sons, Inc., USA, 1996.
- (18) Ruthven, D.M., Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- (19) Crittenden, B., Thomas, W.J., Adsorption technology and design, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Great Britain, 1998.
- (20) Henning, K.D., Degel, J., Purification of air, water and off gas. solvent recovery, European Rotogravure Association Engineers, meeting,

GroupMulhouse/France, 20-21 March 1990.

- (21) Slejko, F.L., Adsorption Technology, A step-by step approach to process evaluation and application, Marcel Dekker, Inc., NY, 1985.
- (22) Ruthven, D.M., Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, January 2006.
- (23) Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, ANKARA, 2004.
- (24) Langmuir, I., The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J Am Chem Soc, 40, 1361, 1918.
- (25) Neretnikes, I., Analysis of some adsorption experiments with activated carbon, Chem Eng Sci, 31, 1029-1035, 1976.
- (26) Alyüz, B., Veli, S., Low-cost adsorption used in heavy metal contaminated wastewater treatment, J Eng Nat Sci, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Kocaeli, 3, 2005.
- (27) Toprak, R., Girgin, İ., Aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayii atık sularından kromun giderilmesi, Turk J Eng Environm Sci, 24, 343-351, 2000.
- (28) Babel, S., Kurniawan, T.A., Low-cost adsorbent for heavy metals uptake from contaminated water: A Review, J Hazard Mater, B97, 219-243, 2003.
- (29) Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A Review, Adv Colloid Interfac, 140, 114-131, 2008.
- (30) Bradl, H.B., Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, J Colloid Interf Sci, 277, 1-18, 2004.
- (31) Üçer, A., Uyanık, A., Aygün, Ş.F., Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II),

- Mn(II) and Fe(III) Ions by tannic acid Immobilised activated carbon, Sep Purif Technol, 47, 113-118, 2006.
- (32) Rao, M.M., Ramesh, A., Rao, G.P.C., Seshaiyah, K., Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from ceiba pentadere hulls, J Hazard Mater, B129, 123-129, 2006.
- (33) Kumar, P.A., Ray, M., Chakraborty, S., Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel, J Hazard Mater, 143, 24-32, 2007.
- (34) Mustafa, G., Singh, B., Kookana, R.S., Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations, Chemosphere 57, 1325-1333, 2004.
- (35) Mustafa, G., Kookana, R.S., Singh, B., Desorption of cadmium from goethite: effects of pH, temperature and aging, Chemosphere 64, 856-865, 2006.
- (36) Yadanaparthi, S.K.R., Graybilli, D., Von Wandruszka, R., Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium and lead from contaminated waters: A Review, J Hazard Mater, 171,1-15, 2009.
- (37) Aksu, Z., Tezer, S., Biosorption of reactive dyes on the green alga chlorella vulgaris, Process Biochem, 40, 1347-1361, 2004.
- (38) Bai, R.S., Abraham, T.E., Studies on chromium (VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass, Bioresource Technol, 87, 17-26, 2003.
- (39) Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M., Soylak, M., Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (Hylocomium Splendens) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic Studies, Chem Eng J,

144, 1-9, 2008.

- (40) Sankararamakrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., Saghi, R., Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan, *Bioresource Technol*, 97, 2377-2382, 2006.
- (41) Baran, A., Bıçak, E., Baysal, Ş.H., Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents, *Bioresource Technol*, 98, 661-665, 2006.
- (42) Oğuz, E., Adsorption characteristics and the kinetic of the Cr(VI) on the thuja orientalis, *Colloids Surfaces A*, 252, 121-128, 2005.
- (43) Çay, S., Uyanık, A., Özaşık, A., Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Sep Purif Technol*, 38, 273-280, 2004.
- (44) Aksu, Z., Açikel, Ü., Kabasakal, E., Tezer, S., Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge, *Water Res*, 36, 3063-3073, 2002.
- (45) Kumar, U., Bandyopadhyay, M., Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresource Technol*, 97, 104-109, 2006.
- (46) Ngah, W.S.W., Hanafiah, M.A.K.M., Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technol*, 99, 3935-3948, 2008.
- (47) Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M., Biosorption of heavy metal ions wheat based biosorbents-A review of the recent literature, *Bioresource Technol*, 101, 5043-5053, 2010.
- (48) Tabakçı, M., Ersöz, M., Yılmaz, M., A Calix(4)arene-containing



- polysiloxane resin for removal of heavy metals and dichromate anion, *J Macromol Sci A*, 43, 57-69, 2006.
- (49) Liu, Y., Chang, X., Guo, Y., Ding, B., Meng, S., Solid phase extraction and preconcentration of trace heavy metal ions in natural water with 2,2-dithiobis(4-ethyl-6-tert-butyl-4-methylphenyl)amine modified amberlite XAD-2, *Solvent Extr Ion Exc*, 23, 725-740, 2005.
- (50) Diniz, C.V., Doyle, F.M., Ciminelli, V.S.T., Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin dowex M-4195, *Separ Sci Technol*, 37, 3169-3185, 2002.
- (51) Bağ, H., Türker, A.R., Coşkun, R., Saçak, M., Yiğitoğlu, M., Determination of Zn, Cd, Co, Ni, by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by poly(ethylene terephthalate) fibers grafted with methacrylic acid, *Spectrochim Acta B*, 55, 1101-1108, 2000.
- (52) Duru, P.E., Pektaş, S., Genç, Ö., Patir, S., Denizli, A., Adsorption of heavy metal ions on poly(ethylene imine)-Immobilized poly(methacrylate) microspheres, *J Appl Polym Sci*, 81, 197-205, 2001.
- (53) Chen, C-Y., LIN, M-S., HSU, K.R., Recovery of Cu(II) and Cd(II) by a chelating resin containing aspartate groups, *J Hazard Mater*, 152(3), 986-993, 2008.
- (54) Kesenci, K., Say, R., Denizli, A., Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethyleneglycol dimethacrylate-o-acrylamide) beads, *Eur Polym J*, 38, 1443-1448, 2002.
- (55) Rivas, B.L., Quilodran, B., Quiroz, E., Removal properties of crosslinked

- poly(2-acrylamido glycolic acid) for trace heavy metal ions : effect of pH, temperature, contact time and salinity on the adsorption behavior, J Appl Polym Sci , 88, 2614-2621, 2003.
- (56) Deng, S., Bai, R., Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms, Water Res, 38, 2424-2432, 2004.
- (57) Şolpan, D., Torun, M., (Sodium Alginate/Acrylamide) semi-interpenetrating polymer networks and their usability on removal of lead, cadmium, nickel ions, J Macromol Sci A, 42, 1435-1449, 2005.
- (58) Yiğitoğlu, M., Arslan, M., Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using 4-vinyl pyridine grafted poly(ethylene terephthalate) fibers, Polym Bull, 55, 259-268, 2005.
- (59) Arslan, M., Yiğitoğlu, M., Soysal, A., Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using poly(4-vinyl pyridine) beads, J Appl Polym Sci, 101, 2865-2870, 2006.
- (60) Kumar, V., Bhardwaj, Y.K., Dubey, K.A., Caudhari, C.V., Goel, N.K., Biswal, J., Sabharwal, S., Electron beam grafted polymer adsorbent for removal of heavy metal ion from aqueous solution, Sep Sci Technol, 41, 3123-3129, 2006.
- (61) Boysan, F., Şengörür, B., Poliamin-poliüre reçinesinin sentezlenmesi ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonla giderilmesinde kullanılması, SAÜ Fen Bilimleri Dergisi, 13. Cilt, 1. Sayı, s. 1-6, 2009.
- (62) M. Bıyıkoğlu, "Cu(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2005.

- (63) Bıyıkoğlu, M., Akın Öktem, G., Testereci, H.N., Öktem, Z., Cu(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, 2006.
- (64) N. Atalay, "Ni(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2007.
- (65) Seymour, R.B., Plastics, mortars, sealants and caulking compounds, ACS Symposium, Series 113, American Chemical Society, Washington, D.C., 1979.
- (66) Gandini, A., Belgacem, M.N., Furans in polymer chemistry, Prog Polym Sci, 22, 1203-1379, 1997.
- (67) Belgacem, M.N., Gandini, A., Monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2008.
- (68) Armour, M., Davies, A.G., Upadhyay J., Wassermann, A., Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole and thiophene, J Polym Sci, A15, 1527-1538, 1967.
- (69) Cataldo, F., Iodine: A Ring Opening polymerization catalyst for tetrahydrofuran, Eur Polym J, 32, 1297-1302, 1996.
- (70) Schmitt, G.J., Schuerch, C., The ionic polymerization of cyclic olefins using optically active gegen ions, J Polym Sci, 49, 287-296, 1961.
- (71) Ogawa, Y., Sawamoto, M., Higashimura, T., Living cationic polymerization of cyclic unsaturated ethers, Polym J, 16, 415-422, 1984.
- (72) Kang, E.T., Neoh, K.G., Halogen induced polymerization of furan, Eur Polym J, 23, 719-722, 1987.

- (73) 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.
- (74) Wan, X., Yan, F., Jin, S., Liu, X., Xue, G., Low potential electrochemical synthesis of polyfuran and characterization of the obtained free-standing film, *Chem Mater*, 11, 2400-2407, 1999.
- (75) 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.
- (76) Spange, S., Höhne, S., Franche, S.V., Günther, H., The Cationic polymerization of 2-vinylfuran on the surface of silica particles-an NMR spectroscopic study, *Macromol Chem Phys*, 200, 1054-1061, 1999.
- (77) Rao, S.R., Surface chemistry of froth flotation: reagents and mechanisms, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004.
- (78) Luiz de Alcantara, I., dos Santo Roldan P., Margionte, M.A.L., Castro, G.R., Padilha, C.C.F., de Oliveira Florentino, A., de Magalhaes Padilha, P., Determination of Cu, Ni and Pb in aqueous medium by FAAS after pre-concentration on 2-aminothiazole modified silica gel, *J Braz Chem Soc*, 15, 366-371, 2004.
- (79) Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi, 1998.
- (80) Gregg, S.J., Sing, K.S.W., Adsorption, surface area and porosity, New York Academic Press, 1967.
- (81) Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations

from nitrogen isotherms, *J Am Chem Soc*, 73, 373-380, 1951.

- (82) Taleb-Ahmed M., Taha S., Maachi R., Dorange G., The influence of physico-chemistry on the retention of chromium ions during nanofiltration, *Desalination*, 145, 103-108, 2002.
- (83) Abdelwahab O., Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye, *Desalination*, 222, 357-367, 2008.
- (84) Sağ, Y., Aytay, Y., Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and rhizopus arrhizus, *Biochem Eng J*, 12, 143-153, 2002.
- (85) 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.
- (86) Weber W.J., Morris J.C., Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J Sanit Engg Div Am Soc Civ Eng*, 89, 31-60, 1963.
- (87) Boyd G.E., Adamson A.W., Myers Jr.L.S., The Exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II. Kinetics, *J Am Chem Soc*, 69, 2836-2848, 1947.
- (88) Bhattacharyya, G. K., Gupta, S. S., Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium, *Appl Clay Sci*, 41, 1-9, 2008.
- (89) Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution, *J Phys Chem*, 57, 385-470, 1906.
- (90) Aksu, Z., Isoglu, I.A., Use of dried sugar beat pulp for binary biosorption of gemazol turquoise blue-G reactive dye and copper (II) ions:

equilibrium modeling, Chem Eng J, 127, 177-188, 2007.

- (91) Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp., Dyes Pigments, 76, 726-732, 2008.
- (92) Stavropoulos, G.G., Zabaniotou, A.A., Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, Micropor Mesopor Mat, 82, 79-85, 2005.
- (93) Horsfall, M.J., Spiff, A.I., Equilibrium sorption study of  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ag^{+}$  in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK) waste biomass, Acta Chem Slov, 52, 174-181, 2005.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nuran ERDURAN

Doğum Tarihi : 12.04.1970

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lisans : Ondokuzmayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi,  
Kimya Öğretmenliği Bölümü, 1991.

Yüksek Lisans: Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,  
Kimya Bölümü, 2004.

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar:

: Büyükyazlı Lisesi, 1993-1994.

Bahşılı Hacı Hidayet Doğruer Endüstri Meslek Lisesi,  
1994-2001.