

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

CİVA İYONLARININ ÇİNKO VE NİKEL İYONLARI İÇEREN SULU  
ORTAMDA 4-VİNİL PİRİDİN AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT)  
LİFLER İLE SEÇİMLİ ADSORPSİYONU

OGÜN BOZKAYA

HAZİRAN 2010

**Kimya Anabilim Dalında** Oğün BOZKAYA tarafından hazırlanan CİVA İYONLARI NİN ÇİNKO VE NİKEL İYONLARI İÇEREN SULU ORTAMDA 4-VİNİL PİRİDİN AŞILANMIŞ POLİ (LEN TEREFTALAT) LİFLER İLE SEÇİMLİ ADSORPSİYONU adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM  
Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU  
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan (Danışman) : Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU \_\_\_\_\_

Üye : Doç. Dr. Nuran IŞIKLAN \_\_\_\_\_

Üye : Yrd. Doç. Dr. Metin ARSLAN \_\_\_\_\_

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

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

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### CİVA İYONLARININ ÇİNKO VE NİKEL İYONLARI İÇEREN SULU ORTAMDA 4-VİNİL PİRİDİN AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLER İLE SEÇİMLİ ADSORPSİYONU

BOZKAYA, Ogün

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Haziran 2010, 61 Sayfa

Bu çalışmada, benzoil peroksit ( $Bz_2O_2$ ) başlatıcısı kullanılarak poli(etilen tereftalat) (PET) lifler üzerine 4-vinil piridin monomeri sulu ortamda aşılantmıştır. PET lifler polimerizasyon ortamına alınmadan önce dikloretan (DCE) içerisinde 90 °C'de 2 saat süre ile şişirilmiştir.

4-vp-g-PET lifler kullanılarak sulu çözeltiden Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılması kesikli (batch) yöntem kullanılarak yapılmıştır. 4-Vinil piridin aşılantmış PET liflerin ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine pH, aşılant yüzdesi, adsorpsiyon süresi, başlangıç iyon derişimi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Ayrıca adsorbanın iyon seçiciliği de incelenmiştir. Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için optimum pH değerleri sırasıyla, 3, 4,5 ve 5 olarak bulunmuştur. Adsorplanan iyon miktarlarının Hg(II)>Ni(II)>Zn(II) şeklinde olduğu saptanmıştır. Aşılantmış PET liflerin pH 3'de Hg(II)-Ni(II), Hg(II)-Zn(II) ve Hg(II)-Ni(II)-Zn(II) sulu çözelti karışımlarında Hg(II) iyonlarına karşı seçiciliğinin daha fazla olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Poli(etilen tereftalat) lif, 4-vinil piridin, Metal adsorpsiyonu

## ABSTRACT

### SELECTIVE REMOVAL OF MERCURY IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS INCLUDING NICKEL AND ZINC IONS BY 4-VINYL PYRIDINE MONOMER GRAFTED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBER

BOZKAYA, Oğün

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

June 2010, 61 pages

In the study, Poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers were grafted with 4-vinyl pyridine monomer using benzoyl peroxide ( $Bz_2O_2$ ) as initiator in aqueous media. PET fibers were swelled in dichloroethane (DCE) for 2 h at 90 °C.

The removal of Hg(II), Ni(II) and Zn(II) ions from aqueous solution by the reactive fiber was examined by batch equilibration technique. Effects of various parameters such as pH, graft yield, adsorption time, initial ion concentration and adsorption temperature on the adsorption amount of metal ions onto reactive fibers were investigated. The selectivity of the reactive fiber was also investigated. The optimum pH amounts was found for Hg(II), Ni(II) and Zn(II), 3, 4.5, 5, respectively. The results show that the adsorbed amounts of metal ions followed the order Hg(II)>Ni(II)>Zn(II). The grafted fiber is more selective for Hg(II) ions in the mixed solution of Hg(II)-Ni(II), Hg(II)-Zn(II) and Hg(II)-Ni(II)-Zn(II) at pH 3.

**Key Words:** Poly(ethylene terephthalate) fiber, 4-vinyl pyridine, Metal adsorption

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında her türlü yardımını, yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen, laboratuvar imkânlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine sunan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU'na sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım boyunca, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, maddi manevi bütün alakasını sürekli üzerimde hissettiğim değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Metin ARSLAN'a teşekkür ederim.

Tez çalıőmamın her aőamasında hoőęörü ve sabırla bana destek olan aileme ve arkadaşlarım Ömer SONKAYA, Akın İNCE ve Pınar KAPLAN'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	iv
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Lifler.....	2
1.1.1. Liflerin Tanımı ve Gruplandırılması.....	2
1.1.2. Yapay Lifler.....	3
1.1.2.1. Poliamit Lifler.....	3
1.1.2.2. Akrilik ve Modakrilik Lifler.....	4
1.1.2.3. Olefin Lifler.....	4
1.1.2.4. Elastomerik Lifler.....	4
1.1.2.5. Poliester-Eter Lifler.....	5
1.1.2.6. İnorganik Lifler.....	5
1.1.2.7. Poliester Lifler.....	5
1.1.2.7.1. Tanımı ve Yapısı.....	5
1.1.2.7.2. Üretim Yöntemi.....	6
1.1.2.7.3. PET'in Özellikleri.....	9
1.2. Adsorpsiyon.....	10
1.2.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	12
1.2.2. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	14
1.2.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu.....	14
1.2.3.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten Kaynaklanan Adsorpsiyon .....	15
1.2.3.2. Elektrostatik Kuvvetlerden Kaynaklanan Adsorpsiyon.....	16
1.2.4. Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi.....	16

1.3. Çalışmanın Amacı.....	17
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>18</b>
2.1. Deneyde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler.....	18
2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
2.3. PET Liflerin Şişirilmesi İşlemi.....	19
2.4. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi.....	20
2.5. Adsorpsiyon Çalışması.....	20
2.6. Adsorpsiyon Üzerine pH ın Etkisi.....	21
2.7. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi.....	22
2.8. İyon Değişiminin Etkisi.....	22
2.10. Seçicilik Çalışması.....	22
2.11. Desorpsiyon Çalışması.....	23
<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>24</b>
3.1. Aşılama Mekanizması.....	24
3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	25
3.3. FTIR Analizi.....	26
3.4. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi.....	27
3.5. Adsorpsiyon Üzerine Aşılama Yüzdesinin Etkisi.....	30
3.6. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklık Ve Zamanın Etkisi.....	32
3.6.1. Kinetik Çalışma.....	34
3.6.2. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	37
3.7. Adsorpsiyona İyon Başlangıç Değişiminin Etkisi.....	39
3.7.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	41
3.8. Seçimli Adsorpsiyon.....	42
3.10. 4-VP Aşılammış PET liflerin Tekrar Kullanımı.....	47
<b>4. SONUÇLAR .....</b>	<b>48</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>49</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. 4-VP monomeri aşılannmış PET lif.....	25
3.2.a. Aşılannmamış PET lifin SEM fotoğrafı.....	25
3.2.b. 4-VP aşılannmış PET lifin SEM fotoğrafı .....	25
3.3.a. Aşılannmamış PET lifin FTIR spektrumu.....	26
3.3.b. 4-VP Aşılannmış PET lifin FTIR spektrumu .....	26
3.4.a. 4-VP -g-PET liflerin üzerine Hg(II) iyonunun adsorpsiyonu.....	28
3.4.b. 4-VP -g-PET liflerin üzerine metal iyonunun adsorpsiyonu.....	28
3.5. 4-VP-g-PET lifler üzerine Hg(II) iyonların adsorpsiyonun pH ile değişimi.....	29
3.6. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonların adsorpsiyonun pH ile değişimi.....	29
3.7. 4-VP-g-PET lifler üzerine Zn(II) iyonların adsorpsiyonun pH ile değişimi.....	30
3.8. 4-VP-g-PET lifler üzerine Hg(II) iyonların adsorpsiyonun aşı yüzdesi ile değişimi.....	31
3.9. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonların aşı yüzdesi ile değişimi.....	31
3.10. 4-VP-g-PET lifler üzerine Zn(II) iyonların aşı yüzdesi ile değişimi.....	32
3.11. 4-VP-g-PET lifler üzerine Hg(II) iyonların adsorpsiyonunun sıcaklık ve zaman ile değişimi.....	33
3.12. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonların adsorpsiyonunun sıcaklık ve zaman ile değişimi .....	33
3.13. 4-VP-g-PET lifler üzerine Zn(II) iyonların adsorpsiyonunun sıcaklık ve zaman ile değişimi .....	34
3.14. Hg(II) iyonunun Log q, 1/T grafiği .....	37
3.15. Ni(II) iyonunun Log q, 1/T grafiği .....	38
3.16. Zn(II) iyonunun Log q, 1/T grafiği .....	38
3.17. Adsorpsiyona Hg(II) iyonlarının başlangıç derişimin etkisi .....	39
3.18. Adsorpsiyona Ni(II) iyonlarının başlangıç derişimin etkisi .....	40



3.19. Adsorpsiyona Zn(II) iyonlarının başlangıç derişimin etkisi .....	40
3.20.a.4-VP aşılannmış PET lif üzerine Hg(II)-Ni(II) iyonların seçimli adsorpsiyonu.....	43
3.20.b. 4-VP aşılannmış PET lif üzerine Hg(II)-Zn(II) iyonların seçimli adsorpsiyonu.....	43
3.20.c. 4-VP aşılannmış PET lif üzerine Hg(II)-Ni(II)-Zn(II) iyonların seçimli adsorpsiyonu.....	44
3.21. 4-VP aşılannmış PET lif üzerine adsorbe olmuş Hg(II) iyonların desorpsiyonu.....	45
3.22. 4-VP aşılannmış PET lif üzerine adsorbe olmuş Zn(II) iyonların desorpsiyonu .....	45
3.23. 4-VP aşılannmış PET lif üzerine adsorbe olmuş Ni(II) iyonların desorpsiyonu.....	46
3.24. 4-VP aşılannmış PET liflerin tekrar kullanımını.....	47

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	1
3.1. Birinci derece ve ikinci derece hız sabitleri .....	35
3.2. Langmuir and Freundlich izoterm sabitleri .....	42

## SİMGELER DİZİNİ

$Q_e$	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$C_e$	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimiu (mg/L)
$K_F$	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
$n$	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
$Q_0$	Langmuir adsorban kapasitesi (mg/g)
$b$	Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

## KISALTMALAR

$Bz_2O_2$	Benzoil peroksit
PET	Poli(etilen teraftalat)
4-VP	4-Vinil piridin
DCE	Diklorethan
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	Fourier transform infrared Spektroskopisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda kontrolsüz sanayileşmenin artması sonucunda, proseslerinde ağır metal kullanan metal kaplamacılığı, demir-çelik, cam sanayi, çimento, tekstil, boya, kâğıt, kauçuk ve deri gibi birçok sanayinin boşalttığı atık sulardan dolayı çevre kirliliğinde çok büyük artış gözlenmiştir. Ağır metal iyonları çok düşük konsantrasyonlarda bile sağlık problemlerine neden olabilmektedir. Örneğin en zehirli ağır metal iyonu olan civa, böbrek toksisitesi, nörolojik hasar, kromozomal bozulma ve kükürtlü enzimlerin yapısını bozmak gibi insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir(1-3). Bunlardan dolayı ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması çok büyük önem arz etmektedir. Çizelge 1.1’de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir(4).

**Çizelge 1.1.** Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi birçok proses endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (5). Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon prosesi, diğer yöntemlerin pahalı ve özel yapılara ihtiyaç duyması sebebiyle daha ekonomik ve etkili bir yöntemdir. Araştırmacılar, aktif karbon(6), ağaç talaşı(7), sporopollenin(8,9), kitosan(10), reaktif polimer(11), selüloz(12),

pancar küspesi(13), şelatlaştırılmış reçine ve modifiye lifler(14,15) gibi adsorbanları atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır.

Atık sular birden fazla ağır metal iyonu içerirler. Birçok ağır metalin bulunduğu sularda adsorbanın bağlama kabiliyetinin belirlenmesi gereklidir. Bu yüzden bazı araştırmacılar adsorbanın, birden fazla iyon içeren sulardan seçimli adsorpsiyonunu çalışmışlardır(6,15).

Şelatlaştırılmış lifler, geniş yüzey alanına, değişik fonksiyonel gruplara sahip olmalarının yanında iyi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bundan dolayı şelatlaştırılmış liflerle ilgili çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Ayrıca bakteri ve böceklerle karşı dayanıklılığı yanında ışık etkisiyle bozunmaya uğramazlar. Kaynama sıcaklığında bile asitlere, beyazlatıcı maddelere ve deterjanlara dayanıklıdır. PET lifler toksik metal iyonların ve tekstil boyaların ayrılmasında, eser elementlerin zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır(16-21).

Ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında adsorbanın yapısındaki piridin, COOH, NH<sub>2</sub> ve OH gibi fonksiyonel gruplar oldukça etkili olduğu için bu gruplar life aşı kopolimerizasyonu gibi yöntemlerle bağlandıktan sonra, adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmışlardır(22).

## **1.1. Lifler**

### **1.1.1. Liflerin Tanımı ve Gruplandırılması**

Lifler polimerik ve homojen yapıda, uzunluk çap oranı çok büyük olan küçük kesitli materyaller olarak tanımlanır. Bir maddenin lif olarak kabul edilebilmesi için uzunluk/çap oranının en az 100 olması gerektiği kabul edilir.

Lifler en basit olarak elde edildikleri kaynağa göre doğal lifler ve sentetik lifler olmak üzere iki temel gruba ayrılabilir. Doğal lifler, doğadan sağlanırlar ve bu maddelerin lif haline getirilmesinde insan emeği yoktur. Basit ön işlemlerden

geçirilerek sanayide direkt olarak kullanılırlar. Sağlandıkları kaynağa göre doğal lifler; hayvansal lifler, bitkisel lifler ve inorganik lifler olarak üç gruba ayrılırlar(23).

Günümüzde sentetik lifler pek çok alanda doğal liflerin yerini almıştır. Sentetik lifler ekonomik olmaları, amaca yönelik üretim yapılabilmesi, ürün çeşitliliği, bazı iyi özelliklere sahip olmaları, lif özelliklerinin iyi kontrol edilebilmesi gibi yönlerden doğal liflere üstünlük sağlar.

Sentetik lifler kendi arasında iki gruba ayrılır. Lif üretiminde kullanılan polimer tamamen yapay olarak elde edilir ve daha sonra lif haline getirilirse, bu tür bir lif yapay lif olarak tanımlanır. Eğer doğal kaynaklardan elde edilen bir polimer, uygun işlemlerden geçirilerek insan emeği ile lif haline getirilirse yarı yapay lif grubuna girer. Yarı yapay lif üretiminde kullanılan doğal polimer ağırlıklı olarak selüloz olduğu için bu grup lifler selülozik lifler olarak da bilinirler(23).

### **1.1.2. Yapay Lifler**

Polimerin sentezi ve lif haline getirilmesi tamamen insan emeği ile gerçekleşen ilk yapay lif nylon 6-6'dır ve W.H. Carothers tarafından sentezlenmiştir. Yapay lifler asıl gelişimlerini 1950'li yıllarda yapmışlardır.

1950'de Orlon, 1952'de Acrilan, 1953'de Dacron, 1954'de polipropilen, 1960'da Kodol, 1965'de Vinyon lifler üretilmiş ve daha pek çok yapay lif üretimi bu yıllardan sonra gerçekleşmiştir.

#### **1.1.2.1. Poliamit Lifler**

Poliamit liflere genel olarak naylon denir ve polimer ana zincir üzerinde –CO-NH- şeklinde tekrarlanan amit bağları bulundurulur. Poliamitler dayanıklı olmaları, iyi boyanabilmeleri, aşınmaya karşı dirençli olmaları büzülme oranlarının küçüklüğü,

ipeğimsi görüntüleri ve mikroorganizmalara karşı dayanıklı oluşları nedeni ile lif yapımı için uygun polimerlerdir. Bu liflere aşağıdakiler örnek verilebilir.

- |    |            |                                |
|----|------------|--------------------------------|
| a) | Nylon 6-1  | poli(hekzametilen karbonamit)  |
| b) | Nylon 6-5  | poli(hekzametilen glutaramit)  |
| c) | Nylon 6-6  | poli(hekzametilen adipamit)    |
| d) | Nylon 10-T | poli(dekametilen teraftalamit) |

### **1.1.2.2. Akrilik ve Modakrilik Lifler**

Akrilonitril yüksek molekül kütleli polimer verebilen bir monomerdir. Yüksek molekül kütlesi ise lif eldesi için istenilen bir özelliktir. Poliakrilonitrilden yapılan liflere genel olarak akrilikler denir. Akrilik lifler içerisinde poliakrilonitril en az ağırlıkça %85 oranında bulunur. Önemli bir akrilik olan Orlonun 1950’de ticari boyutlarda üretimine geçilmiştir.

Modakrilik lifler ağırlıkça %35-85 poliakrilonitril içeren kopolimerlerden yapılan liflere verilen genel tanımdır. İlk modakrilik lif 1954’de üretimine başlanan Dynel’dir. Bu lif akrilonitril ve vinil klorürün kopolimeridir.

### **1.1.2.3. Olefin Lifler**

Olefin liflere poliolefin liflerde denir. Ağırlıkça en az %85 etilen, propilen gibi olefinlerin polimerlerini içerirler. Olefin lifleri içerisinde en önemlileri polipropilen ve polietilen liflerdir. Her iki polimer aynı zamanda çok iyi birer plastiktir.

### **1.1.2.4. Elastomerik Lifler**

Elastomerik lifler, kopmadan önce %200’lerin üzerinde uzama gösterebilen ve uygulanan gerilimin kalkması ile hızla ilk boyutlarına dönebilen liflerdir. Bu özellikleri nedeni ile kauçuğa benzerler. Poliüretanlar elastomerik lif üretimi için

gerekli yapısal özellikleri taşırlar. Spandex lifler olarak da bilinen elastomerik lifler bu nedenle ağırlığının en az %85'i poliüretan birimleri içeren lifler olarak tanımlanırlar.

#### **1.1.2.5. Poliester-Eter Lifler**

Poliester-eter lifler polimer ana zinciri boyunca hem ester hem de eter kimyasal birimlerini içırırler ve poliester liflerin bir alt grubu olarak düşünülebilirler. Grilene ve A-tell iki önemli poliester-eter liftir.

#### **1.1.2.6. İnorganik Lifler**

İnorganik lifler kendi içerisinde cam lifler, metal lifler, karbon lifler ve seramik lifler dört alt grupta incelenebilir. Bu liflerin en önemli özellikleri yanmaz oluşları ve yüksek sıcaklıklara dayanabilmeleridir.

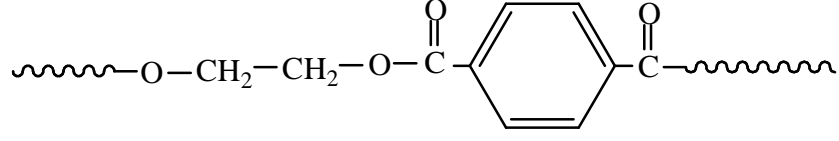
#### **1.1.2.7. Poliester Lifler**

##### **1.1.2.7.1. Tanımı ve Yapısı**

Poliester lifler, sonsuz uzunlukta üretilebilen, yapısında ağırlıkça en az %85 oranında bir dihidroksi alkol ile tereftalik asidin esterini bulunduran polimerlerden elde edilen lifler olarak tanımlanırlar ve ana zincir üzerinde tekrarlanan –CO-O- ester bağlarını bulundururlar. Poliester lif yapımında kullanılan en önemli polimer, poli(etilen tereftalat) (PET) dır. PET, tereftalik asit ya da dimetil tereftalatın etilen glikol ile polimerizasyonundan elde edilir.



PET zincirlerinde yinelenen birim (mer),



şeklindedir.

Lifler çok sayıda filament bir araya getirilerek üretilir. Liflerin çok sayıda filamentten oluşması esneklik açısından önemlidir. Kalıplama bileşimleri, yüzey kaplama reçinesi, kauçuk, plastikleştiriciler vb. pek çok şekli ve uygulaması olan poliesterlerin temel özelliği ana zincirde tekrarlanan birimlerin ester bağları ile bağlanmış olmasıdır. Poliesterler, plastik ve lif üretiminde oldukça çok kullanılan ucuz, elektriksel ve mekaniksel özelliği çok iyi, yanmaya ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı sentetik polimerlerdir. Poliesterler daha çok pamukla karıştırılarak kullanılırlar. Poliesterin pamuğa oranı, hafif kumaşlar için 65/35, daha ağır kumaşlar için bu oran 50/50'dir. Poliesterin yün ile karışımları ise genellikle yumuşak kumaşlar için 50/50'dir.

Poliesterler, otomobil lastikleri, emniyet kemerleri, yangın hortumları, kayışlar, halı ve dikiş iplikleri üretiminde yaygın olarak kullanılır.

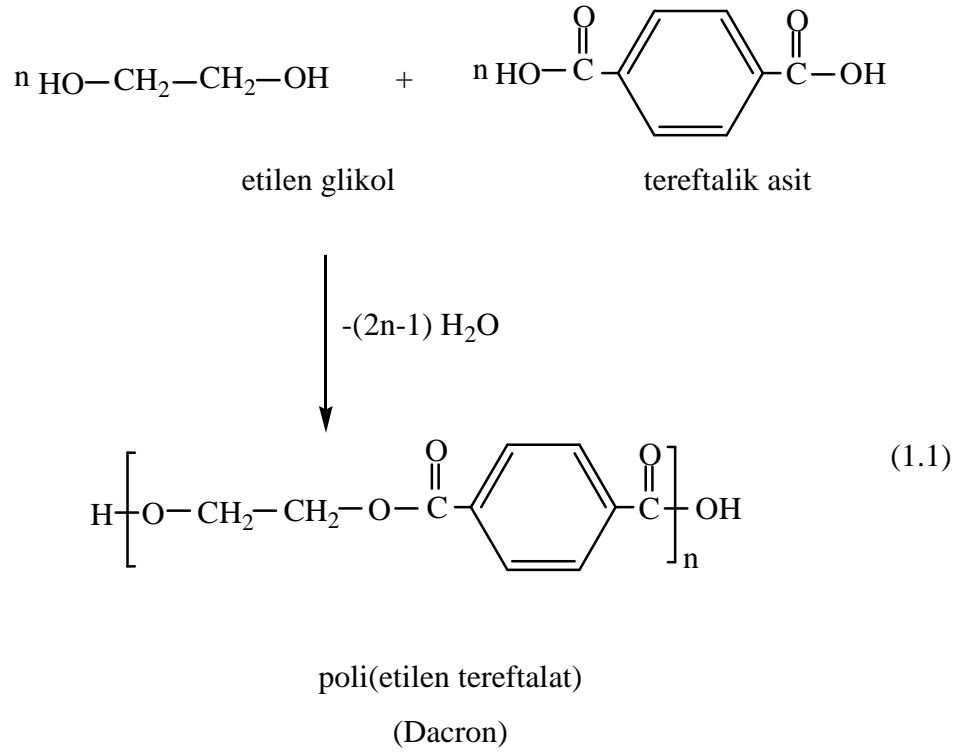
#### 1.1.2.7.2. Üretim Yöntemi

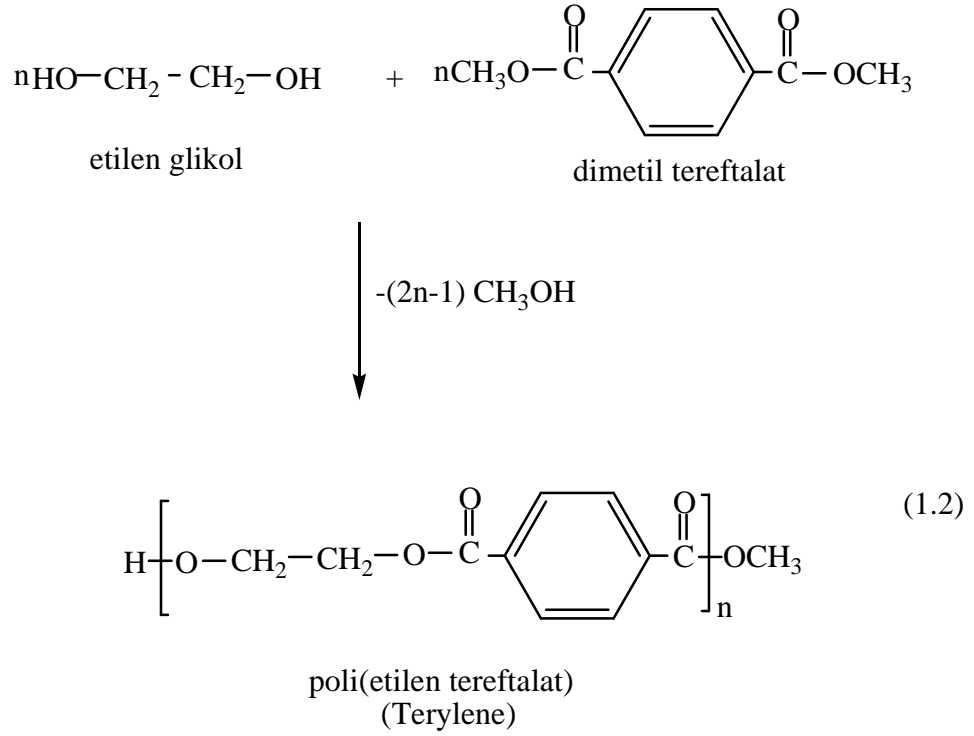
Poliesterlerden lif üretimine ilişkin ilk çalışmalar Carothers ve Hill (1932) tarafından yapılmıştır. Alifatik poliesterler üzerine yapılan bu çalışmalardan elde edilen polimerlerin erime noktalarının düşük olması ve ticari üretim için uygun özellikler göstermemesi nedeniyle bir sonuç alınamamıştır.

1940'ların teknolojisinin sentetik lif üretimi için yetersiz oluşu, doğal liflerin bolluğu ve ayrıca sentetik liflere ilginin az oluşu PET'ten lif üretimini on yıl kadar

geciktirmiştir. Günümüzde PET'ten sürekli ve kesikli polimerizasyon yöntemleri kullanılarak İngiltere'de "Terylen" ve Amerika'da "Dacron" ticari adıyla lif üretimi yapılmaktadır.

"Dacron" üretiminde çıkış maddeleri tereftalik asit ve etilen glikol, "Terylen" de ise dimetil tereftalat ve etilen glikoldür. Net tepkimeler:





eşitlik 1.1 ve eşitlik 1.2’de gösterilmiştir.

Bu proseslerde aynı monomer oluşmasına rağmen tereftalik asit (TPA) yerine dimetilteraftalat’ın (DMT) kullanılması daha uygun bulunmuştur, bunun en önemli nedeni TPA’nın toz halinde bir asit olması ve saflaştırılmasındaki güçlüktür. Oysa DMT’nin erime noktası düşük olup saflaştırılması bir problem oluşturmaz. Bununla beraber DMT ile yapılan tepkimenin sonucu su yerine yanıcı bir alkol olan metanolün açığa çıkması bir kullanım dezavantajı oluşturur.

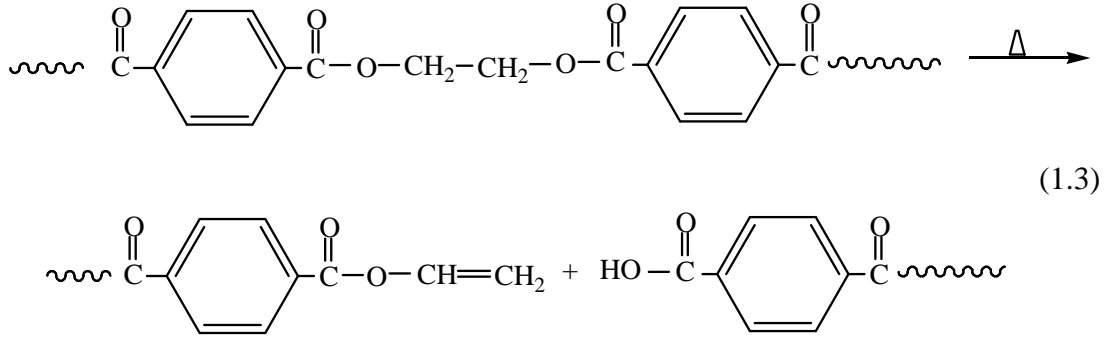
Son yıllarda TPA’yı saflaştırma yöntemleri daha da geliştirilmiştir ve bu yöntem daha ekonomik olup üretimde daha homojen poliester elde edilmektedir. Gerek DMT’den gerekse TPA’dan çıkışla PET elde edilmesinde kullanılan sistemler kesiksiz ve kesikli olabilir.

### 1.1.2.7.3. PET'in Özellikleri

PET lifler üzerine asitlerin etkisi zayıftır. Kuvvetli asit olan  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 'e karşı soğukta direnç gösterir. Zayıf bazlara karşı dirençli, kuvvetli bazlara karşı ise direnci azdır. Bakteri ve böceklere karşı dirençli olması yanında ışık etkisi ile degradasyona girmez. Ayrıca buruşmaya karşı da dayanıklıdır.

PET liflerin nem tutuculuğu oldukça düşüktür. %65 bağıl nemli ortamda  $21,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yalnızca %0,4 oranında nem tutar. %100 bağıl nemli ortamda ise nem tutuculuğu %0,6-0,8 arasındadır.

PET erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda bozunur. Isıl bozunmanın ester bağlarından rastgele zincir kopması şeklinde meydana geldiği ve ısıl bozunmanın temel tepkimelerin,



Eşitlik 1.3 deki gibi olduğu bildirilmiştir(24). PET'in fiziksel özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

**Çizelge 1.2.** PET'in bazı fiziksel özellikleri

Uzama (%)	12-60
Esneklik (%)	90-96 (%2 uzamada)
PET yoğunluğu (amorfl $\text{g/cm}^3$ )	1,335
PET lif yoğunluğu (Tamamen kristal, $\text{g/cm}^3$ )	1,38-1,40
Camsı geçiş sıcaklığı (amorfl, $^{\circ}\text{C}$ )	67
Camsı geçiş sıcaklığı (Kristaliteye bağlı, $^{\circ}\text{C}$ )	80-115
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	258-260

## 1.2. Adsorpsiyon

Adsorplanacak maddenin çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu, genellikle katı yüzeye olan yüksek ilgisinden ileri gelir. Bu ilgi fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş partiküller ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır(25).

1. Fiziksel adsorpsiyon: Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşüktür. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf tersinirdir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyondan sonra adsorbentin rejenerasyonu kolaydır.

2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Adsorplanan madde ile katı arasındaki kimyasal etkileşimin sonucudur. Kimyasal adsorpsiyondaki kuvvetler fiziksel adsorpsiyondakinden daha büyüktür. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal tepkimenin düzeyinde olup 20-100 kcal/mol civarındadır. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Ayrıca, birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir(26,27).
3. İyonik adsorpsiyon: Seçmeli olarak bir iyonun katı yüzeyinde tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. Adsorpsiyon ile iyon değişimi stokiometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri ile yer değiştirmeksizin tutulur(28).

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalır. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kemisorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etkileşme olduğunda gerçekleşir.

Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonun da durum böyledir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve gaz ile katı arasında bir tepkime eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlar da maskelenmiş olsa bile bütün hallerde kendini gösterebilir.

### 1.2.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. En genel kullanım gören izotermiler Freundlich ve Langmuir denklemleridir(29,30).

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

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

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

$Q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_F$ : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi

$n$ : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (1.5)$$

Log  $Q_e$ 'nin Log  $C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe çizilmesiyle  $K_F$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası Log $K_F$ 'yi ve eğimi de  $1/n$ 'i vermektedir.

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Langmuir' in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

- Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka (mono moleküler) üzerinde gerçekleşir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, sıvının derişimi ve katının örtülmemiş yüzeyiyle orantılıdır.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.
- Desorpsiyon hızı ise örtülmüş yüzey ile orantılıdır.

Bu kabullerden sonra Langmuir adsorpsiyon izotermi gaz moleküllerinin yüzeyde adsorplanma ve desorplanma hızları dikkate alınarak aşağıdaki bağıntı türetilir.

$$Q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.6)$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)

$Q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$Q_o$ : Tek tabakalı adsorban kapasitesi (mg/g).

$b$ : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

Yukarıdaki denklem ters çevrilip her iki taraf  $C_e$  ile çarpılıp düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (1.7)$$

$C_e/Q_e$  değerinin,  $C_e$  değerine göre derişimi grafiğe çizildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $1/Q_o b$  ve  $1/Q_o$  sabitlerinin değerini verir. Burada  $Q_o$  değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesidir.



### 1.2.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden meydana geldiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi  $\Delta G$ , daima negatiftir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha dzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli bir hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi  $\Delta S$  de daima negatiftir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.8)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisinin daima negatif işaretili olmasını gerektirmektedir. Bu da adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmeden doğmaktadır. Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi ve serbest enerji değişimi, serbest enerjiye

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K \quad (1.9)$$

şeklinde bağlı olan denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir.

### 1.2.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Bir çözeltilde çözünmüş madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Burada yalnız çözünmüş maddenin adsorpsiyonunu ele alacağız. Çözünmüş bir maddenin adsorpsiyonu ikiye ayrılabilir

- 1) Yüzey gerilimindeki değişiklikten kaynaklanan adsorpsiyon
- 2) Elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanan adsorpsiyon

### 1.2.3.1. Yüzey Gerilimindeki Değişiklikten Kaynaklanan Adsorpsiyon

Bir çözeltilde çözünmüş bir madde, yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W. Gibbs şu sonucu bulmuştur; yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerinki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. O halde eğer çözünmüş madde, örneğin su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürürse, çözünmüş madde kömür-su sınırında toplanmış bulunur ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir. Bu tipe giren 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 desorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay tek yönlüdür. Örneğin kömürün adsorpladığı yumurta albümini pıhtılaştır ve sadece çözeltilinin seyreltilmesiyle geri alınamaz.
- c) Bir madde, yüzey gerilimi yüksek bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha fazla adsorlanır. Örneğin, pikrik asit kömür tarafından sulu çözeltilde alkol çözeltilisine oranla daha fazla adsorlanır. 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 yüzeyinde yer değiştirilir. Bu, elüsyon için bir başka yoldur.

### **1.2.3.2. Elektrostatik Kuvvetlerden Kaynaklanan Adsorpsiyon**

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise, birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın 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 sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar.

### **1.2.4. Yapısal Özelliklerin Adsorpsiyona Etkisi**

Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir.

Adsorban maddeler, polar (alümina, silika jel, cam, zeolitler) ve apolar (kömürler, parafin, plastikler ve grafit) olabilir. Polar adsorbanlar da elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olur.

Adsorban maddelerin, adsorpsiyon kapasiteleri uğradıkları ön işlemlere (aktivasyon işlemi gibi) bağlıdır. Toz halindeki katılarda adsorplanan madde miktarı, yüzey büyüklüğü nedeniyle artar. Bu nedenle tanecik büyüklüğü önemlidir. Bunun yanında, adsorbanın gözenekli yapıda olması da adsorpsiyon olayını etkileyen önemli bir faktördür.

Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyon olayını etkiler. Bunlar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir.

Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler

arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin çözüldüğü çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörlerdir.

### **1.3. Çalışmanın Amacı**

Bu çalışmada; 4-VP monomeri PET lifler üzerine benzoil peroksit başlatıcısıyla aşılantmıştır. Aşılantmış liflerin, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile karakterizasyonu yapıldıktan sonra, bazı toksik metallerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılması amaçlanmıştır.

Çalışılması düşünölen adsorbanın Cu, Cd ve Cr iyonları için iyi bir adsorban olduğu literatürden tespit edilmiştir(15). Ancak Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Adı geöen iyonların çalışılması literatürdeki boşluğu dolduracağı için 4-vp aşılantmış PET lifler batch (kesikli) yöntemi kullanılarak sulu çözeltiden Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılması amaçlanmıştır. Reaktif liflerin metal iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine pH, aş yüzdesi, adsorpsiyon süresi, iyon derişimi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi değışik parametrelerin etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Ayrıca reaktif liflerin ikili ve üçlü metal karışımlarda seçiciliğı ve desorpsiyonu da araştırılmaya değer görölmüştür.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Deneyde Kullanılan Cihaz Ve Düzenekler

- A. Vakum Etüvü (Vac U brond RD IS)
- B. Termostat (Sirkulasyonlu yağ ve su banyosu Polyscience 800I)
- C. Etüv (Elektromag M 5040B)
- D. Analitik Terazı (Shimadzu)
- E. Monomer Distilasyon Sistemi
- F. Polimerizasyon Sistemi (100 mL'lik gaz girişli pyreks tüp, geri soğutucu)
- G. Desikatör
- H. Sokslet Sistemi
- İ. Azot Gazı Tüpü
- J. FTIR Spektrofotometresi (Mattson marka 1000 model)
- K. pH metre (HANNA marka 221 model dijital)
- L. Çalkalayıcı (Medline BS 21)
- M. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst 400 model)

## 2.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

**PET:** Aşı kopolimerleşmesi işleminde kullanılan PET lifler SASA (Sun'ı ve Sentetik Elyaf A.Ş)'dan sağlanmıştır. Lif numuneleri, lifin üretimi sırasında veya daha sonradan lifin bulunduğu ortamdan kaynaklanan kirlenmeyi ortadan kaldırmak için asetonla sokslet cihazında 6 saat süre ile yıkanıp sabit tartıma getirildikten sonra kullanılmıştır.

**Monomer:** Merk firmasına ait 4- vinilpiridin (4-VP) aşı kopolimerleşmede monomer olarak kullanılmıştır. Monomer, vakumda destillenerek saflaştırılmıştır.

**Başlatıcı:** Merck firmasına ait Benzoil peroksit ( $Bz_2O_2$ ), metanol ve kloroform karışımından kristallendirilip etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

**Stok metal çözeltiler:** 1000 mg/L'lik Civa(II) Nitrat, Çinko(II) Nitrat ve Ni(II) Nitrat stok çözeltileri Merck firmasından temin edildiği şekilde kullanılmıştır.

**Kalibrasyon çözeltileri:** Kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbands arasındaki lineer ilişkinin sağlandığı bölgede Hg için 5-100 mg/L, Zn için 0,1-0,8 mg/L, Ni için 5-20 mg/L olacak şekilde standart çözeltinin seyreltilmesiyle, deneyin yapıldığı gün hazırlanmıştır.

**Diğer kimyasal maddeler:** Analitik saflıkta Aseton, Metanol, Kloroform, 1,2-Dikloreten (DCE), Glisin,  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ , NaOH, HCl,  $HNO_3$  Merk firmasına ait olup temin edildikleri şekilde kullanılmıştır.

## 2.3. PET Liflerin Şişirilmesi İşlemi

0,3±0,01 g kütlesinde tartılan lifler 6 saat süreyle sokslet'de asetonla yıkanıp, kurularak sabit tartıma getirilmiş ve 100 mL pyreks tüplere konulmuştur. Lifler 1,2-diklor etan (DCE) çözücüsünde 90°C'de 2 saat şişirilmiştir. Şişirme işleminin sonunda lifler üzerindeki fazla çözücü filtre kâğıdı yardımıyla alınmış ve hemen aşı kopolimerizasyon ortamına konulmuştur.

## 2.4. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi

PET lifler 100 mL'lik polimerizasyon tüpüne konduktan sonra, üzerine uygun miktarda 4-VP konulmuştur. Daha sonra üzerine 2 mL asetonda çözünmüş Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiş ve karışım su ile 20 mL'ye tamamlanarak hemen sıcaklığı ±1°C ile kontrol edilebilen 50°C sıcaklığındaki su banyosuna daldırılmıştır. 2 saat süre sonunda, polimerizasyon karışımından alınan lif örnekleri metanol ile çalkalanmıştır. 48 saat Soxhlet'de metanol ile ekstrakte edilerek homopolimerlerden temizlenmiş ve 50°C'de kurutulmuştur. Daha sonra tartılmış ve aşılama verimi (%Aşı), orjinal ve aşılansmış lif kütlelerinden aşağıdaki eşitlik yardımıyla gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

$$\%A = \frac{m_g - m_o}{m_o} \times 100 \quad (2.1)$$

$m_g$ : aşılansmış lifin kuru kütlesi

$m_o$ : orijinal lifin kuru kütlesi

## 2.5. Adsorpsiyon Çalışması

Bu çalışmada Hg(II), Zn(II) ve Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmasının tamamında kesikli (batch) proses ile 50 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. İstenen derişimdeki çözeltiler 100 mL'lik balon jofede farklı tamponda farklı çözeltiler kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorban olarak kullanılacak 4-VP aşılansmış PET lifler 0,1± 0,01g tartılarak içerisinde 25 mL çözeltili bulunan erlenin içine atılarak ağzı kapatılmış ve erlenler çalkalayıcı su banyosuna yerleştirilerek 125 rpm hızda belirli sıcaklık, pH ve zamanda karıştırılmıştır. Belirli sürelerde numuneler alınarak içerisindeki metal iyonu konsantrasyonu, Perkin Elmer AAnalyst 400 model AAS ile tayin edilmiştir. AAS'de çalışılan elementler için aletsel parametreler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Atomlaşma ortamı olarak

hava/asetilen alevi, zemin absorpsiyonlarını düzeltmek için de döteryum lambası kullanılmıştır.

**Çizelge 2.1.** Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi parametreleri

Element	Çalışılan dalga boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı L/dakika	Zemin Düzeltme (DL)
Hg	253,65	1,8/0,6	25	3,3	var
Ni	232	2,7/0,8	15	2,5	var
Zn	213,86	2,7/1,35	4	2,5	var

Adsorplanan iyon miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

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

q: Bir gram adsorban tarafından adsorplanan iyon miktarı ( mg/g )

C<sub>o</sub>: Metal çözeltisinin başlangıç derişimi (mg/L)

C: Metal çözeltisinin denge derişimi (mg/L)

V: Metal çözeltisinin hacmi (L)

m: Adsorban miktarı (g)

## 2.6. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi

Farklı pH aralıklarında uygun tampon çözeltilerle (glisin/HCl, sodyum dihidrojen fosfat/sodyum monohidrojen fosfat, asetik asit/NaAc) istenilen pH değerine ayarlanmış ağır metal çözeltileri 4-vp aşılansmış 0,1 g lifle 125 rpm hızında ve 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı pH grafiğı çizilerek optimum pH değeri saptanmıştır.



## 2.7. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi

Diğer değişkenler sabit tutularak 0,1 g aşılınmış lif ile 25 mL farklı derişimlerdeki ağır metal çözeltileri belirli zamanlarda çalkalanmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı sürenin grafiğı çizilerek dengeye ulaştığı süre belirlenmiştir.

## 2.8. İyon Derişiminin Etkisi

4-VP aşılınmış 0,1 g lif ile metal iyonlarının farklı derişimlerdeki çözeltileri (125 rpm, 25 mL) karıştırılmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı iyon derişiminin grafiğı çizilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

## 2.9. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Belirlenen sıcaklıklarda diğer değişkenler sabit tutularak, 4-VP aşılınmış 0,1 g lif ile belirli derişimdeki iyon çözeltisi (125 rpm, 25 mL) karıştırılmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı sıcaklığın grafiğı çizilerek optimum sıcaklık bulunmuştur.

## 2.10. Seçicilik Çalışması

Her iyon eş derişimde (50 ppm) olacak şekilde Hg(II)-Ni(II), Hg(II)-Zn(II) ve Hg(II)-Ni(II)-Zn(II) ikili ve üçlü karışımlarında, 4-vp aşılınmış PET liflerin Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarına karşı seçiciliğı incelenmiştir. % seçicilik eşitlik 2.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Seçicilik} = \frac{\text{Adsorplanan metal iyon miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan toplam metal iyon miktarı (mg)}} \times 100 \quad (2.3)$$

## 2.11. Desorpsiyon Çalışması

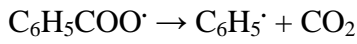
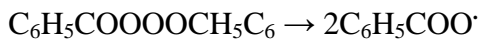
Desorpsiyon çalışmalarında yine kesikli proses uygulanmıştır. Desorpsiyon işlemi çalkalamalı karıştırıcıda karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon çözeltilerinden alınan numuneler süzülerek desorbe olmuş metal iyonu derişimi AAS ile tayin edilmiştir.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan metal iyonu miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad (2.4)$$

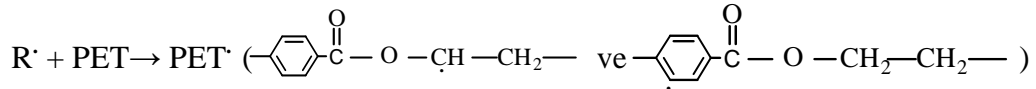
### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

#### 3.1. Aşılama Mekanizması

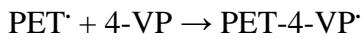
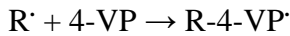
PET'in polimer zincirleri üzerinde radikal başlatıcı ile aktif merkezler oluşturulduktan sonra bu aktif merkezlere polimer zincirlerinin yan dallar şeklinde bağlanması ile gerçekleşen aşılamanın mekanizması aşağıdaki gibi modellenmiştir. Benzoil peroksitin termal olarak parçalanması ile aşağıdaki radikaller oluşabilir.



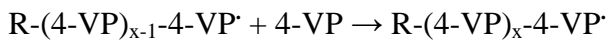
$C_6H_5COO\cdot$  ve  $C_6H_5\cdot$  radikalleri polimerizasyon ortamında PET üzerinde aktif merkezler oluşturur.(31,32)



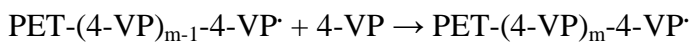
$C_6H_5COO\cdot$  ve  $C_6H_5\cdot$  radikalleri ayrıca 4-VP'nin homopolimerizasyonlarını da başlatır.



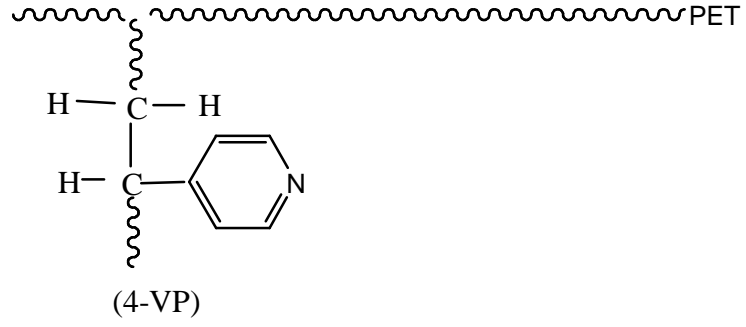
4-VP monomerlerinin homopolimeri oluşur:



PET radikallere monomer ilavesiyle aşılı kopolimer oluşur:



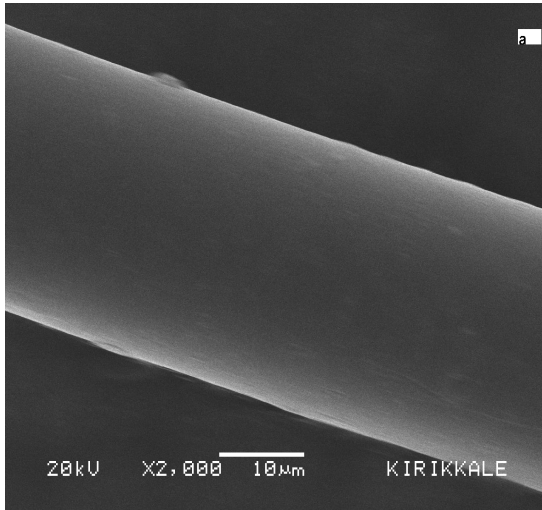
Daha sonra PET-P' radikallerinin sonlanmasıyla PET aşılı kopolimer oluşmuştur. Oluşan aşılı kopolimerlerin formülü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



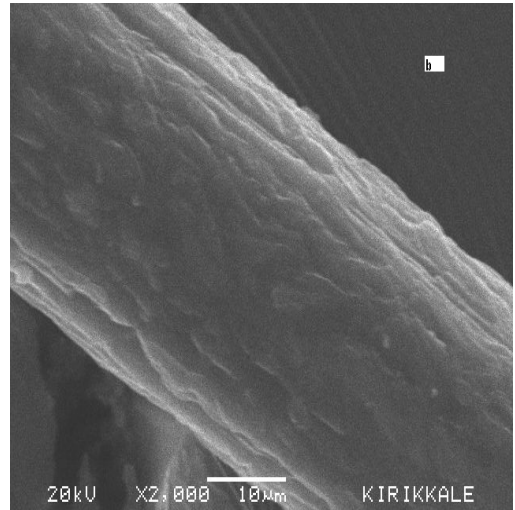
**Şekil 3.1.** 4-VP monomeri aşılansmış PET lif

### 3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

PET lifler ile 4-vp aşılansmış PET liflerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Şekil 3.2’de gösterilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde aşılansmamış PET lifin yüzeyinin (Şekil 3.2.a) düz, pürüzsüz ve homojen olduğu görülmüştür. Aşılansmış zincirlerin PET lifleri kapladığı (Şekil 3.2.b) ve heterojen bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. SEM fotoğrafları aşılamanın gerçekleştiğini göstermektedir.



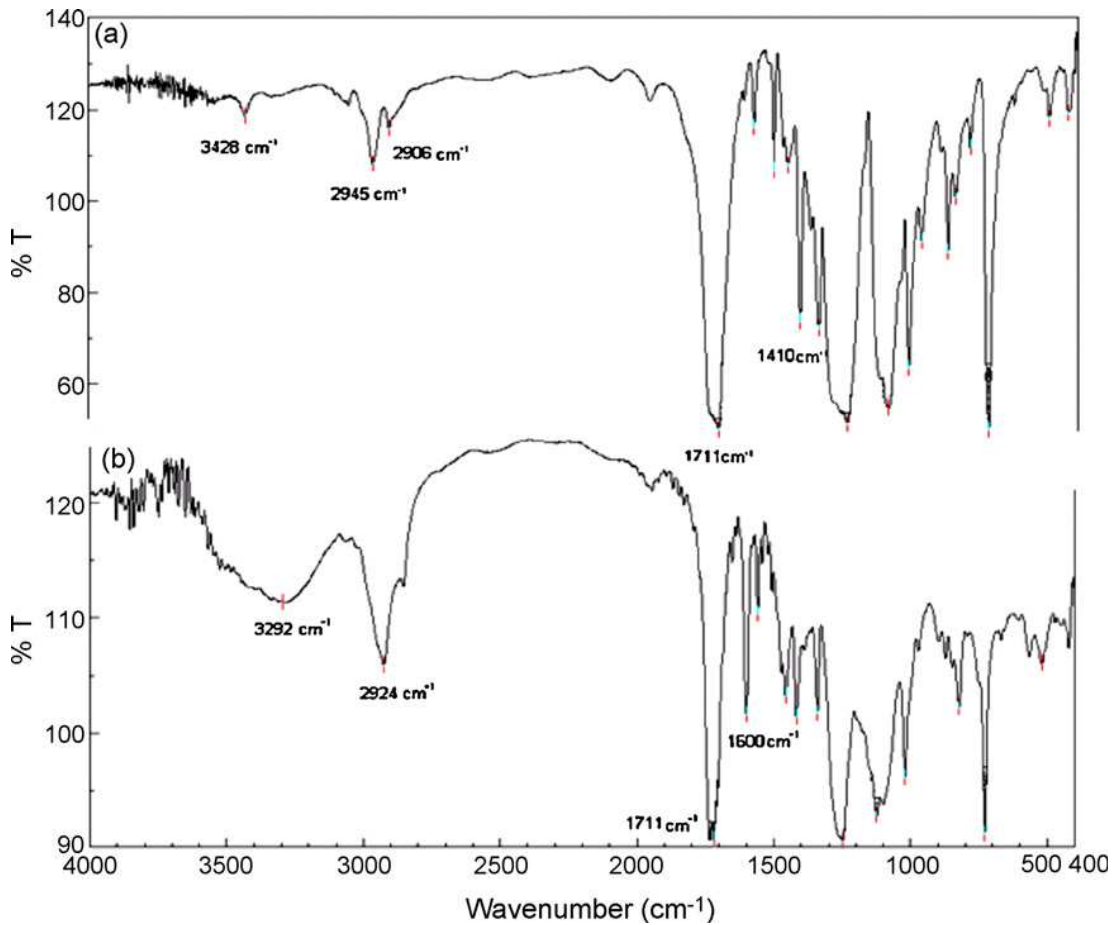
**Şekil 3.2.a.** PET lifin SEM fotoğrafı



**Şekil 3.2.b.** 4-VP aşılansmış PET lifin SEM fotoğrafı

### 3.3. FTIR Analizi

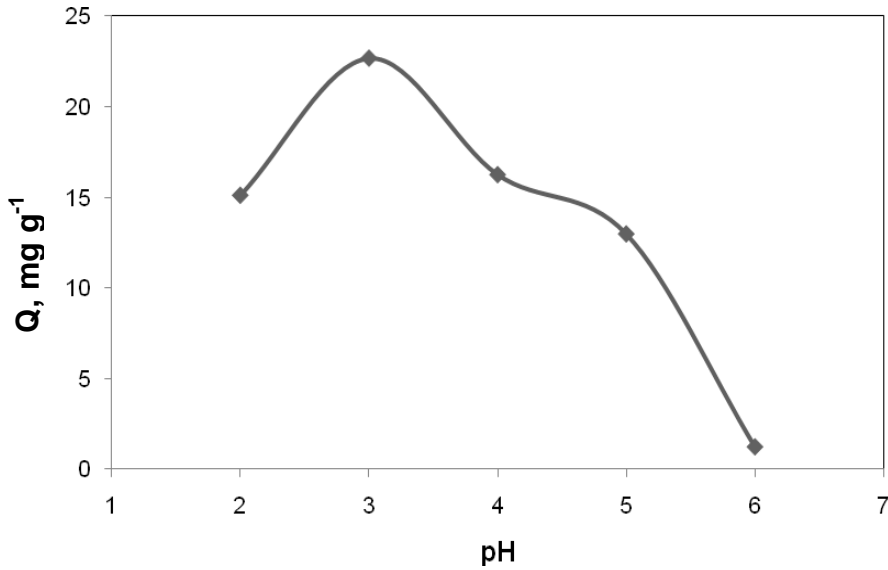
Orijinal ve aşılınmış liflerin FTIR spektrumu alınarak sırasıyla Şekil 3.3.a ve Şekil 3.3.b'de gösterilmiştir. Aşılınmamış PET lifin FTIR spektrumunda  $2945\text{ cm}^{-1}$  ve  $2906\text{ cm}^{-1}$  sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H gerilimlerini,  $1711\text{ cm}^{-1}$  ve  $1410\text{ cm}^{-1}$  sırasıyla C=O ve CH<sub>2</sub> gerilimlerini göstermektedir(15,33). 4-vp aşılınmış PET lifin spektrumunda ise  $3292\text{ cm}^{-1}$  lifin nemli olmasından kaynaklanan OH gerilimini göstermektedir.  $1600\text{ cm}^{-1}$  ise 4-vp'nin karakteristik pikidir. FTIR spektrumları ana polimer iskeletine bağlı yan dalların buldukları noktaları belirlemeye yeterli değildir. Aşılama çalışmalarında FTIR spektrumları destekleyici veri olarak gösterilmektedir(34).



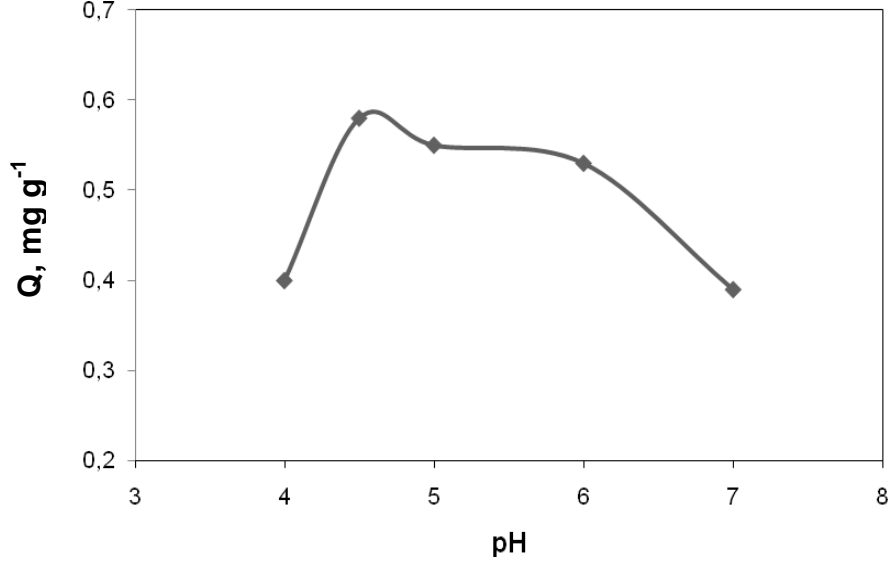
Şekil 3.3. FTIR spektrumu a) PET lif b) 4-VP aşılınmış PET lif

### 3.4. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi

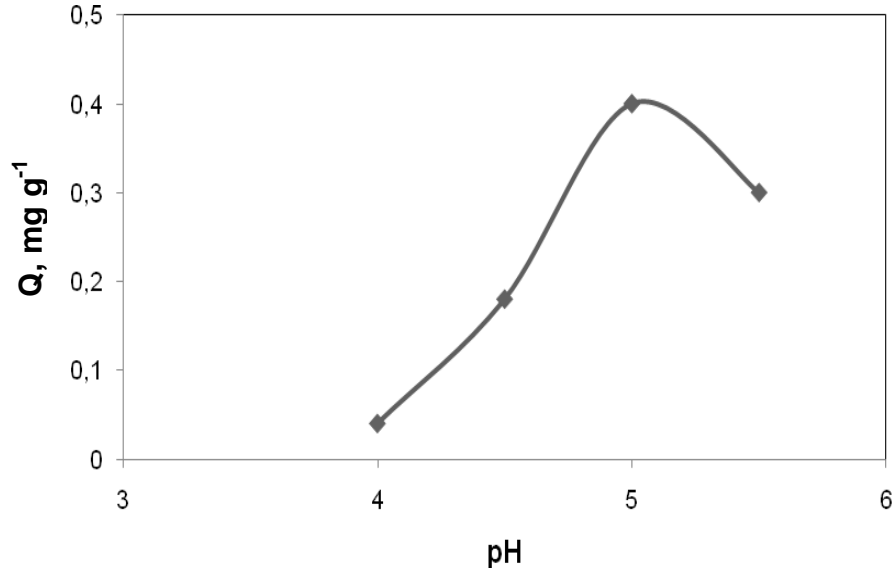
pH'ın 4-VP-g-PET liflerin kesikli yöntemle sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Adsorbent üzerine metal iyonlarının adsorpsiyon davranışını etkileyen en önemli parametrelerden birisi pH dır. Metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisi Hg(II) için 2-6, Ni(II) için 4-7, Zn(II) için 4-6 aralığında incelenmiştir. Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 'daki sonuçlar, pH değerlerinin metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine kuvvetli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Yukarıda sözü geçen şekiller incelendiğinde metal iyonlarının sulu çözeltilerinin pH değerlerinin artmasıyla adsorpsiyon miktarında önemli bir artış olduğu ve maksimum değerine ulaştığı, daha sonraki pH değerlerinde ise azaldığı gözlenmiştir. Aşılınmış PET lifler, Hg(II) ,Ni(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 3, 4,5 ve 5 pH değerlerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.



**Şekil 3.4.** 4-VP-g-PET lifler üzerine Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonununun pH ile değişimi (iyon derişimi = 100 ppm; sıcaklık = 25°C; süre = 120 dak.; aşılama verimi = %110; Tampon pH 1-3 için Glisin/HCl pH 4-6 için Sitrikasit/NaOH)



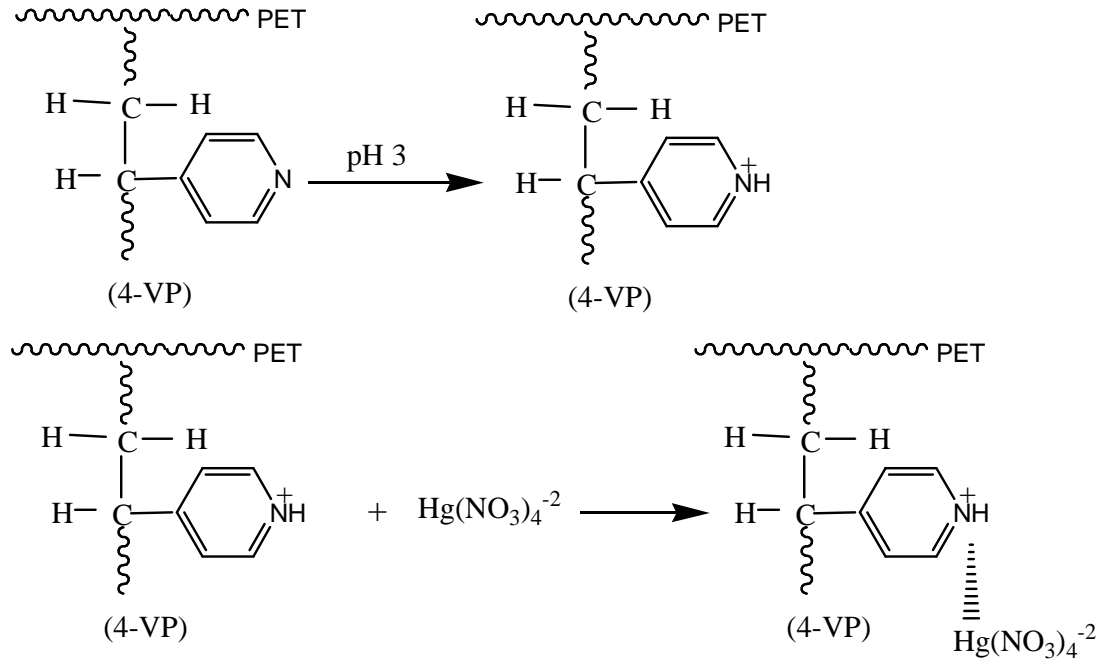
**Şekil 3.5.** 4-VP-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi (iyon derişimi = 10 ppm; sıcaklık = 25°C; süre= 120 dak.; aşılama verimi = %90; Tampon çözüleler pH 4-5, 5 için Asetikasit/NaAc pH 6-7 için Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)



**Şekil 3.6.** 4-VP-g-PET lifler üzerine Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi (iyon derişimi = 10 ppm; sıcaklık = 25°C; süre = 120 dak.; aşılama verimi = %90; Tampon çözüle pH 4-4,5 için Asetikasit/NaAc)

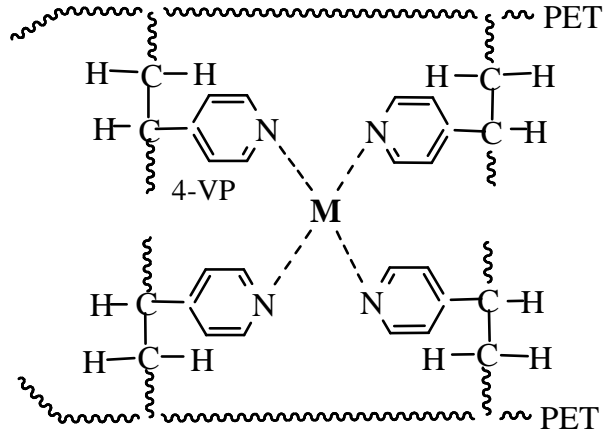
4-VP-g-PET lif üzerine çeşitli pH değerlerinde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu elektrostatik çekim, iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar gibi basamakları içeren bir mekanizma ile açıklanabilir. pH'ı düşük çözeltilerde, PET lif üzerindeki 4-vp gruplarının tamamına yakını protonlanarak pridinyum iyonu oluşur. Böylece adsorbent pH 2-3 aralığında baskın olan  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_4^{-2}$  kompleksi ile elektrostatik etkileşime girerek Hg(II) iyonunun adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir. (Şekil 3.7.a)(35).

Adsorbent Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu için aktif değildir. Arayüzeydeki yüksek  $\text{H}^+$  derişimi elektostatik olarak pozitif yüklü metal iyonlarını iterek, aşılınmış lif üzerine yaklaşmalarını önler. Bu nedenle düşük adsorpsiyon değeri gözlenmiştir. Optimum pH'da metal iyonları pridinyum ile koordine kovalent bağ oluşturarak  $[\text{M}(4\text{-VP})_2]^{+2}$  kompleksini meydana getireceği literatürde belirtilmiştir(36,37). Optimum pH'ın üstündeki pH'larda hidroksil iyonlarının artması sebebiyle ortamdaki metal iyonları hidroksil grupları ile etkileşmesi sonucu ortamdaki metal iyonlarının adsorpsiyonu azalmıştır. Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu için öngörülen şelat yapısı Şekil 3.7.b'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.7.a.** 4-VP -g-PET liflerin üzerine Hg(II) iyonunun adsorpsiyonu



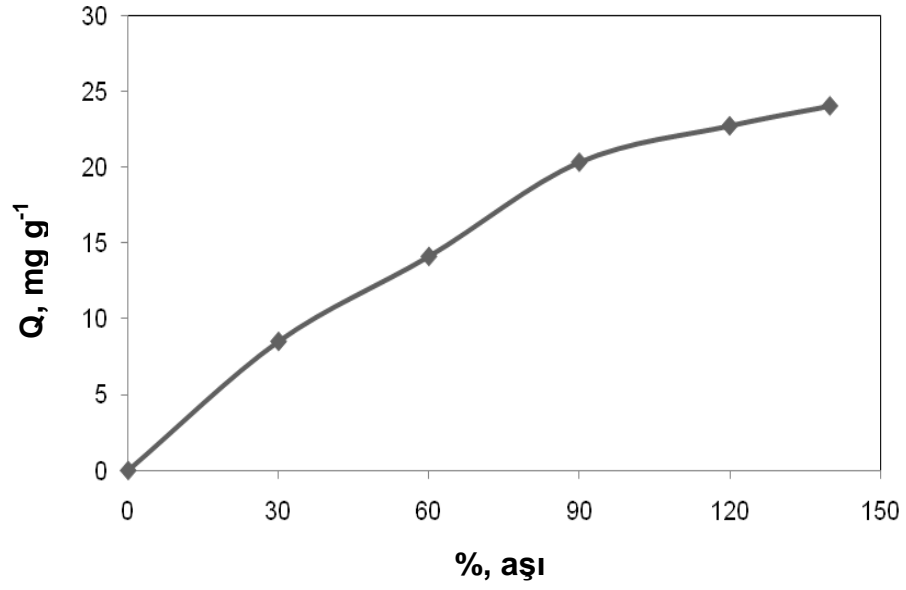


**Şekil 3.7.b.** 4-VP-g-PET liflerin üzerine metal iyonunun adsorpsiyonu

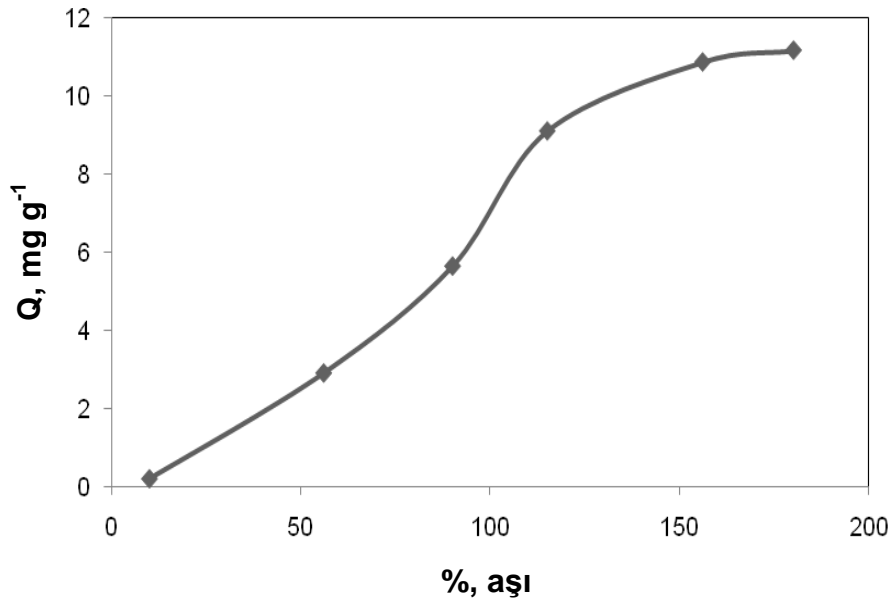
(M: Ni(II), Zn(II) )

### 3.5. Adsorpsiyon Üzerine Aşılama Yüzdesinin Etkisi

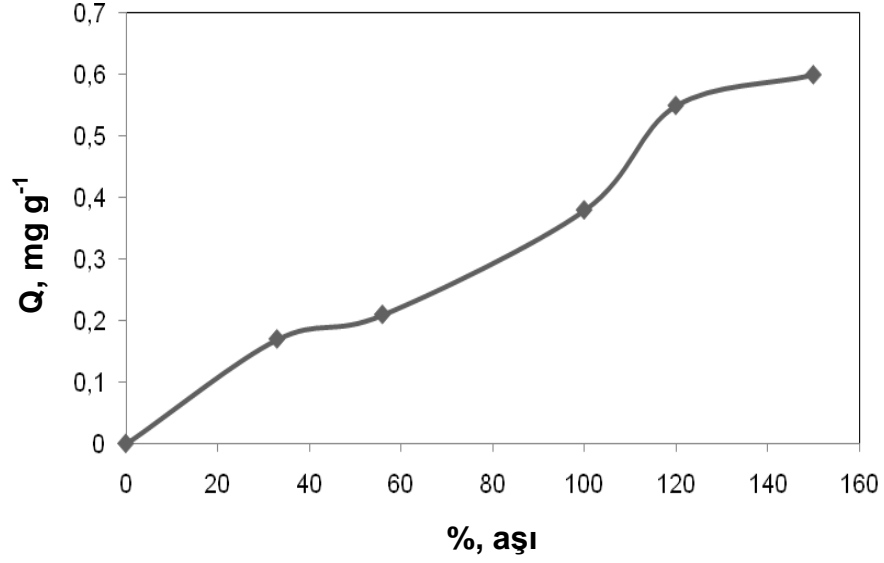
Diğer değişkenler sabit tutularak adsorplanan metal iyonu miktarı üzerine aşılama veriminin etkisi araştırılmıştır. Her bir metal iyonu için sonuçlar Şekil 3.8, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Aşılama yüzdesinin artmasıyla adsorplanan iyon miktarının da arttığı gözlenmiştir. Aşılammamış PET lifler uygun fonksiyonel gruplar içermediğinden ağır metallerin adsorpsiyonu hemen hemen sifira yakındır. Aşılama yüzdesinin artmasıyla PET lif yapısına yan polimerik zincirler halinde giren 4-vp fonksiyonel grup sayısını arttırdığından metal iyonlarının adsorplanan miktarlarında artmıştır. Böylece orijinal liflere göre aşılama miktarı arttıkça lifin adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.



**Şekil 3.8.** 4-VP-g-PET lifler üzerine Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonunun aşı yüzdesi ile değişimi. (iyon derişimi = 100 ppm; sıcaklık = 25°C; süre = 120 dak. ; pH = 3 )



**Şekil 3.9.** 4-VP-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun aşı yüzdesi ile değişimi (iyon derişimi = 50 ppm; sıcaklık = 25°C; süre = 180 dak.; pH = 4,5 )

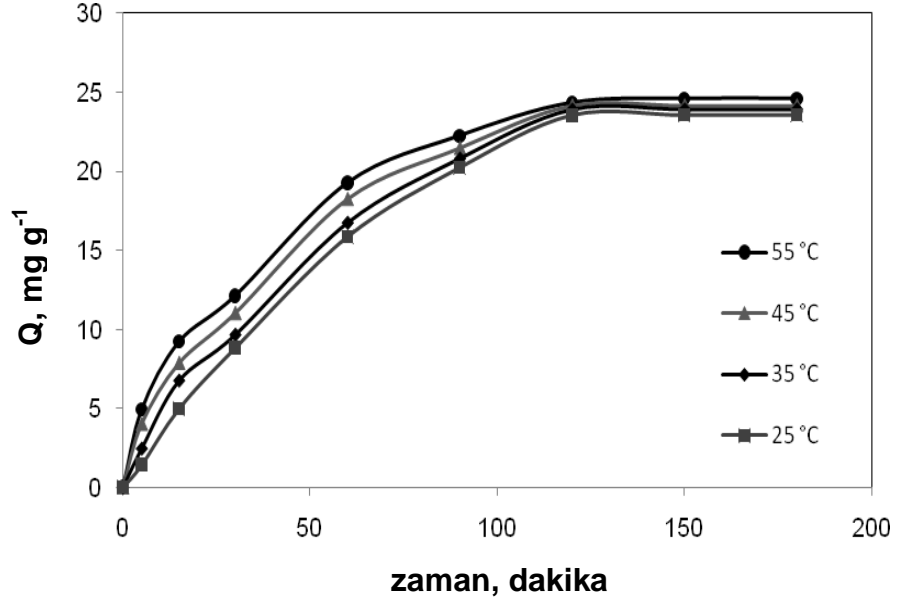


**Şekil 3.10.** 4-VP-g-PET lifler üzerine Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunun aşı yüzdesi ile değişimi. (iyon derişimi = 10 ppm; sıcaklık = 25°C; süre = 120 dak.; pH = 5 )

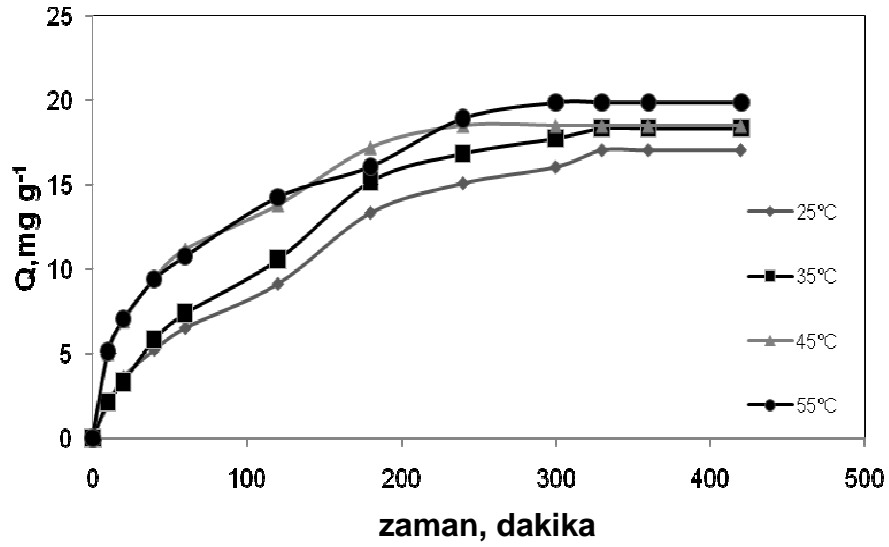
### 3.6. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklık Ve Zamanın Etkisi

Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13’de 4-VP aşılanmış PET lifler üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın ve zamanın etkisi gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde metal iyonlarının adsorpsiyon hızı başlangıçta çok hızlıdır, daha sonra yavaşlamakta ve dengeye ulaşmaktadır. Metal iyonlarının adsorpsiyonu süresince; ilk önce metal iyonları sınır yüzeyine ulaşmışlar, sonra aşılanmış PET lifin yüzeyine diffüze olmuşlar ve sonunda adsorbent lifi yapısının içine diffüze olmuşlardır. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon miktarında artış olmuştur. Sıcaklığın artması ile lifin şişme yüzdesi artmış ve böylece metal iyonlarının aşılanmış liflere difüzyonunu kolaylaştığından dolayı adsorplanan metal iyon miktarı artmıştır(26).

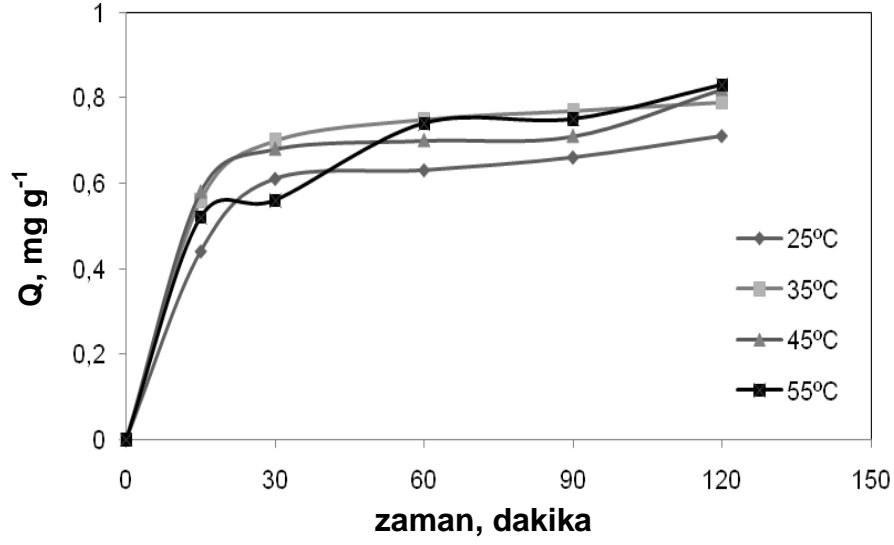
Adsorban ile adsorplanan arasında birçok etkileşim olabilir. Bunlardan en önemlileri elektrostatik etkileşim, yüzeyde kompleks oluşumu ve iyon değişim mekanizmalarıdır. Özellikle azot ve kükürt gruplarına sahip adsorbentlerin Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonunda etkili olduğu literatürde rapor edilmiştir(34).



**Şekil 3.11.** 4-VP-g-PET lifler üzerine Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ve zaman ile değişimi. (iyon derişimi = 100 ppm; pH = 3; aşılama verimi = % 100 )



**Şekil 3.12.** 4-VP-g-PET lifler üzerine Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ve zaman ile değişimi. (iyon derişimi = 100 ppm; pH = 4,5; aşılama verimi = % 140 )



**Şekil 3.13.** 4-VP-g-PET lifler üzerine Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ve zaman ile değişimi. (iyon derişimi = 10 ppm; pH = 5 ; aşılama verimi = % 128 )

### 3.6.1. Kinetik Çalışması

Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için birinci derece adsorpsiyon ve ikinci derece adsorpsiyon modelleri dinamik deneysel verileri test etmek için kullanılmıştır. Adsorpsiyona sürenin etkisi çalışmalarındaki veriler kullanılarak çeşitli hız denklemlerine göre hız grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin doğrularının lineerliklerinden ( $R^2$ ) ve adsorplanan madde miktarının deneysel ve bu eşitliklerden bulunacak teorik değerlerinin uyumluluğundan, adsorpsiyonun kaçınıcı dereceden yürüdüğüne karar verilmiştir. Adsorpsiyonun uyduğu hız eşitliğinden de adsorpsiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Birinci dereceden hız eşitliği (39);

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t$$

$q_t$  herhangi bir zamandaki adsorplanan iyon miktarı (mg adsorplanan iyon miktarı /g adsorban ),  $q_e$  dengede adsorplanan madde miktarı ve  $k_1$  hız sabitidir ( $\text{dak}^{-1}$ ). Eşitliğe göre,  $\text{Log}(q_e - q_t)$  karşı  $t$  grafiği çizilerek,  $k_1$  değeri doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Teorik adsorplanan madde miktarı  $q_{e,\text{teorik}}$  doğrunun kesim noktasından hesaplanmış ve Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

İkinci dereceden hız eşitliği(40);

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

$k_2$  ( $\text{g dak}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ) hız sabiti.  $t/q_t$  karşı  $t$  karşı çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden  $q_{e,\text{teorik}}$  ve kesim noktasından  $k_2$  hesaplanmış ve Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Birinci derece ve ikinci derece hız sabitleri

Metal	$q_e$ (deney) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Birinci derece			İkinci derece		
		hız sabitleri			hız sabitleri		
		$k_1$ ( $\text{dak}^{-1}$ )	$q_e$ (teorik) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1}$ $\text{dak}^{-1}$ )	$q_e$ (teorik) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
Hg(II)	23,56	0,0230	28,327	0,989	0,0002	54,94	0,986
Ni(II)	17,01	0,0092	17,159	0,996	0,0004	22,22	0,984
Zn(II)	1,69	0,0182	0,309	0,907	0,1453	0,752	0,997

Çizelge 3.1 incelendiğinde Hg(II) ve Ni(II) iyonları için birinci derece hız eşitliğinden çizilen doğruların regresyon sayıları, ikinci derece hız eşitliğinden çizilen doğruların regresyon sayısından daha büyüktür. Ayrıca birinci derece hız eşitliğinden hesaplanan teorik  $q$  değerleri deneysel  $q$  değerleri ile daha iyi uyum

göstermiştir. Elde edilen verilerin Hg(II) ve Ni(II) iyonları için birinci dereceden Zn(II) iyonu için ise ikinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyduğunu göstermiştir.

Bir çözeltide bulunan adsorbantın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır(41).

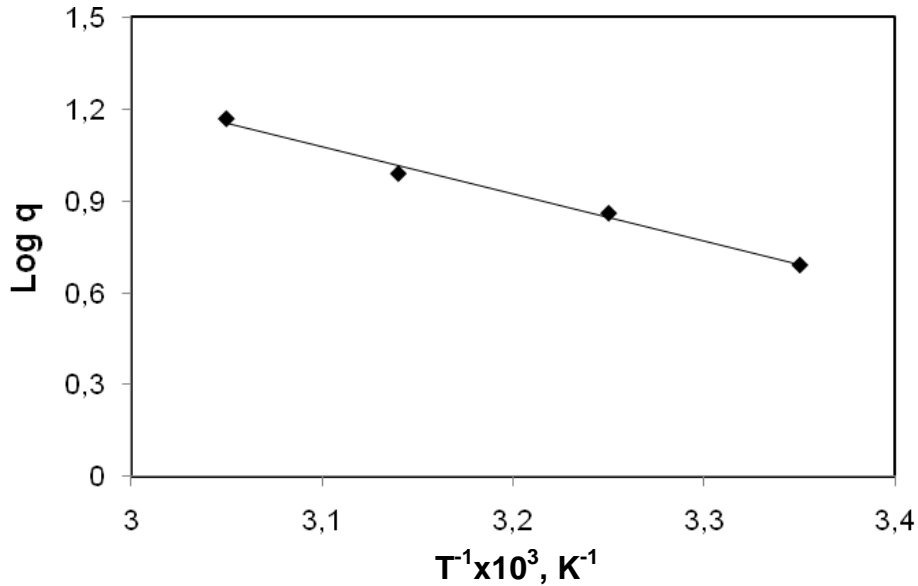
1. Sıvı fazda bulunan metal iyonları, PET lifi kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olmuştur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hızda karıştırıldığı için çoğunlukla ihmal edilmiştir.
2. Film tabakasına gelen metal iyonları buradaki durgun kısımdan geçerek lifin yüzeyine doğru ilerlemiştir.
3. Sonra adsorbanın lifsi yapısında hareket etmiş adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemiştir.
4. En son olarak da iyonların aşılınmış lifin iç yüzeyine tutunması meydana gelmiştir (sorpsiyon).

Adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Ancak çalışmada çalkalayıcı kullanıldığından, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artmıştır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

### 3.6.2. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

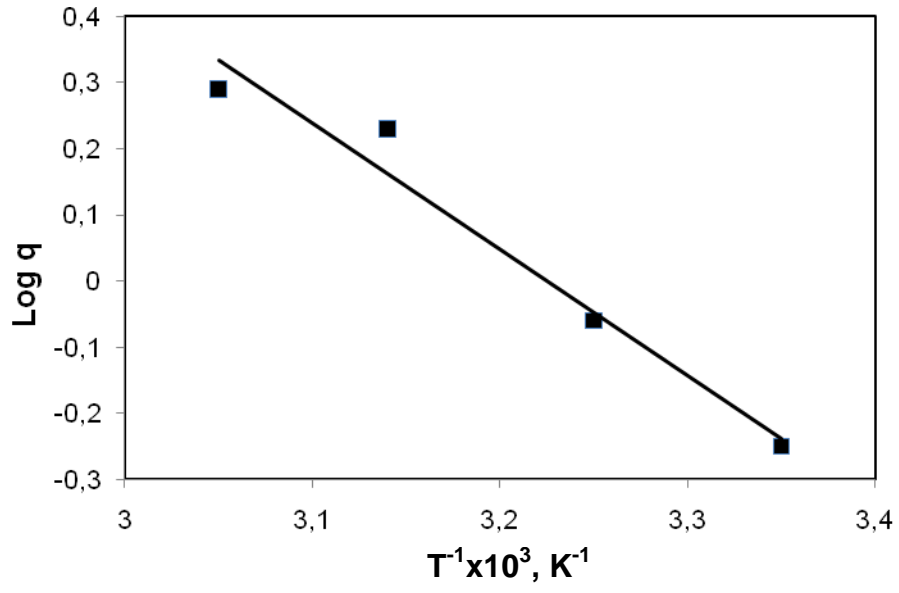
Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13’de 4-VP aşılammış PET lifler tarafından sulu çözeltiden metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi gösterilmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon miktarında hafif bir artış olmuştur. Sıcaklığın artması ile lifin şişme yüzdesi artmış ve böylece metal iyonlarının aşılammış liflere difüzyon kolaylaştığından dolayı adsorplanan metal iyon miktarı artmıştır.

Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13’den yararlanarak sırasıyla Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için Log q’ya karşı 1/T grafiğı çizilmiştir ve sırasıyla Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’da gösterilmiştir. Doğruların eğimlerinden Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon aktivasyon enerjileri sırasıyla 0,123, 0,365 ve 0,058 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon aktivasyon enerjileri tipik bir kimyasal tepkime için gereken  $E_a$  (65-250 kJ/mol) ile karşılaştırıldığında oldukça küçük bir değerdedir. Bu sonuç ise metal iyonlarının 4-VP aşılammış PET lifler tarafından adsorpsiyonunun kolayca gerçekleştiğini göstermiştir(21).

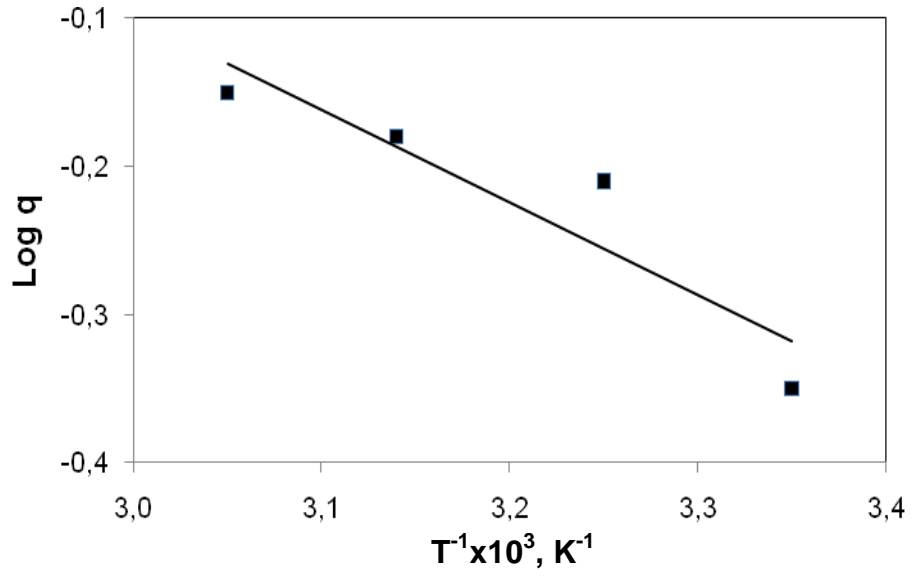


Şekil 3.14. Hg(II) iyonunun Log q, 1/T grafiğı





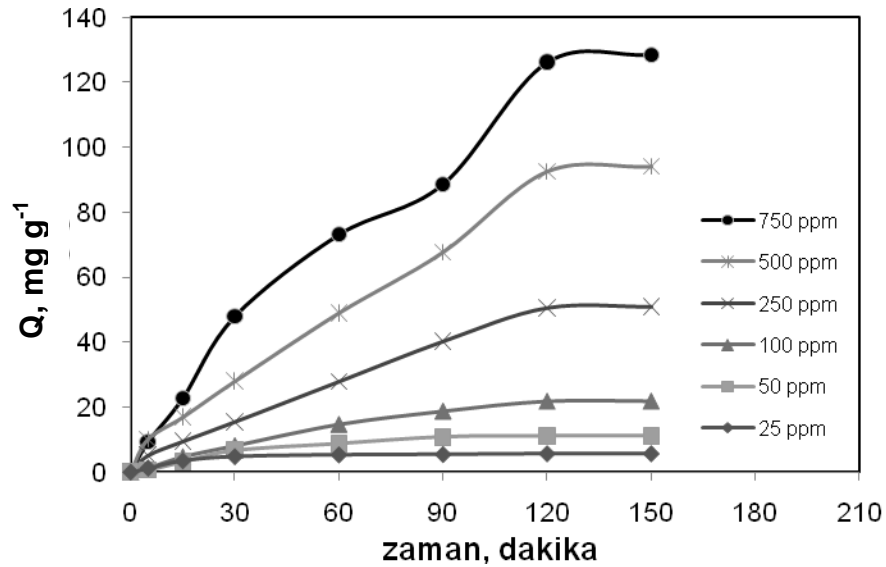
Şekil 3.15. Ni(II) iyonunun Log q, 1/T grafiği



Şekil 3.16. Zn(II) iyonunun Log q, 1/T grafiği

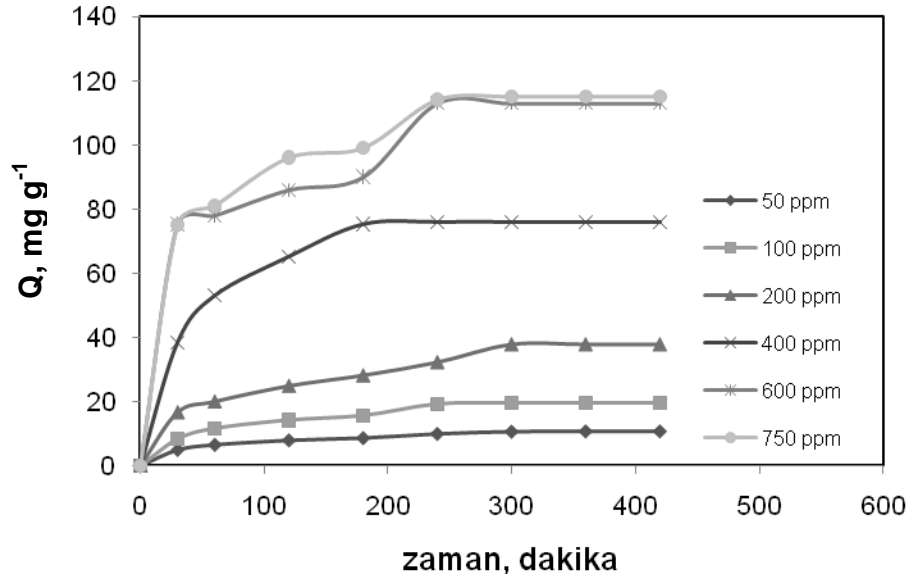
### 3.7. Adsorpsiyona İyon Başlangıç Derişiminin Etkisi

4-VP-g-PET liflere metal iyonlarının adsorpsiyonunu üzerine iyon başlangıç derişiminin etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Şekil 3.17, Şekil 3.18 ve Şekil 3.19' da sırasıyla Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının optimum pH'larda iyon başlangıç derişiminin adsorplanan madde miktarının fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Şekillerden açıkça görüldüğü gibi metal iyonlarının başlangıç derişimi artırıldığında adsorplanan madde miktarı da doğrusal olarak artmıştır. Hg(II) ve Ni(II) iyonlarının 750 ppm derişimindeki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 128,30 ve 115,01 mg/g, Zn(II) iyonun 500 ppm derişimindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi 13,46 mg/g olarak bulunmuştur. Hg(II) iyonun Ni(II) ve Zn(II) iyonlarına göre azot ve kükürt gruplarına çok daha duyarlı olduğu literatürde belirtilmiştir(36). 4-vp üzerinde bulunan azot grupları ile Hg(II) iyonları arasındaki etkileşimi sağladığından dolayı 4-vp aşılannmış PET liflerin adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir. Bu nedenle 4-VP-g-PET lifler alternatif ve ekonomik endüstriyel adsorbent olarak kullanılabilceğı düşünölmektedir.

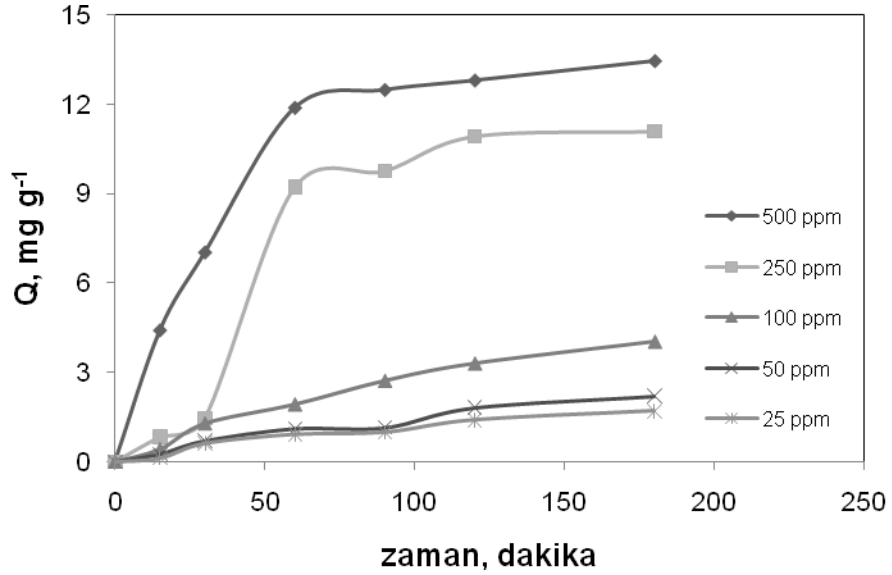


Şekil 3.17. Adsorpsiyona Hg(II) iyonlarının başlangıç derişiminin etkisi

( Hg(II) pH = 3; sıcaklık = 25°C; aşı verimi = 112)



**Şekil 3.18.** Adsorpsiyona Ni(II) iyonlarının başlangıç derişimin etkisi  
( Ni(II) pH = 4,5; sıcaklık = 25°C; aşı verimi = % 180)



**Şekil 3.19.** Adsorpsiyona Zn(II) iyonlarının başlangıç derişimin etkisi  
( Zn(II) pH 5; sıcaklık= 25°C; aşı verimi = % 110 )

### 3.7.1. Adsorpsiyon İzotermi

İki önemli adsorpsiyon izoterm modeli vardır. Bunlardan birincisi Freundlich izotermidir. Adsorplanan madde miktarı ile derişimi arasındaki ilişkiyi(29);

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

yukarıdaki bağıntı ile açıklamıştır. Bu eşitlikten,

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{Log } C_e \text{ göre,}$$

Log $Q_e$  karşı Log $C_e$ 'e çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden bağlanma sabiti n ve doyunluk kapasitesi  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) kesim noktasından hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

İkinci adsorpsiyon izotermi Langmuir tarafından tanımlanmıştır(30);

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_e K_b K_s} + \frac{1}{K_s}$$

$1/Q_e$  değerinin,  $1/C_e$  değerine göre değişimi grafiğe çizilmiş, ortaya çıkan doğruların eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $1/K_s$  ve  $1/K_b K_s$  sabitlerinin değerini vermiştir. Burada  $K_b$ , adsorpsiyon bağlanma sabiti,  $K_s$  ise doyunluk kapasitesidir.  $C_e$  ve  $Q_e$  ise, sırasıyla denge durumunda çözültide kalan ve adsorblanan miktarlardır. Sonuçlar Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

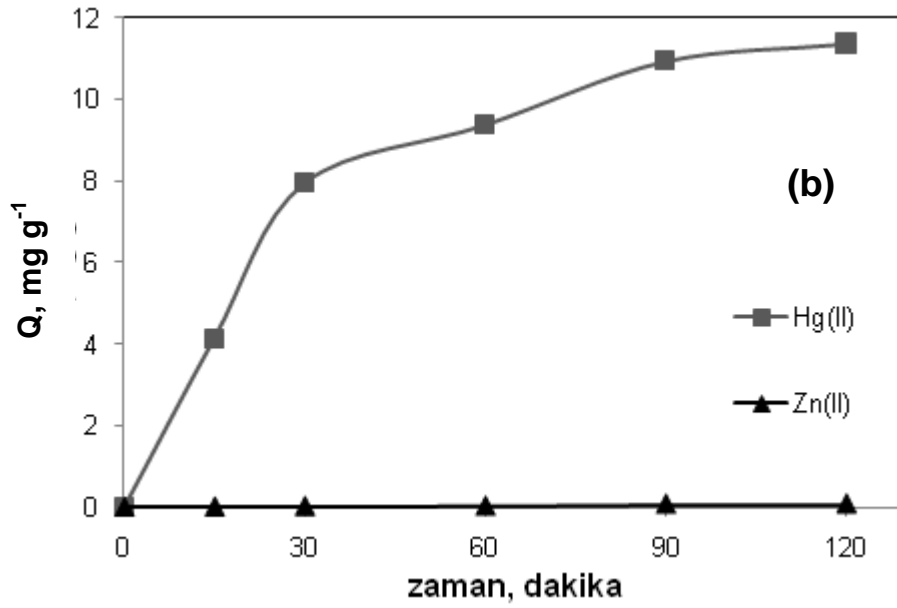
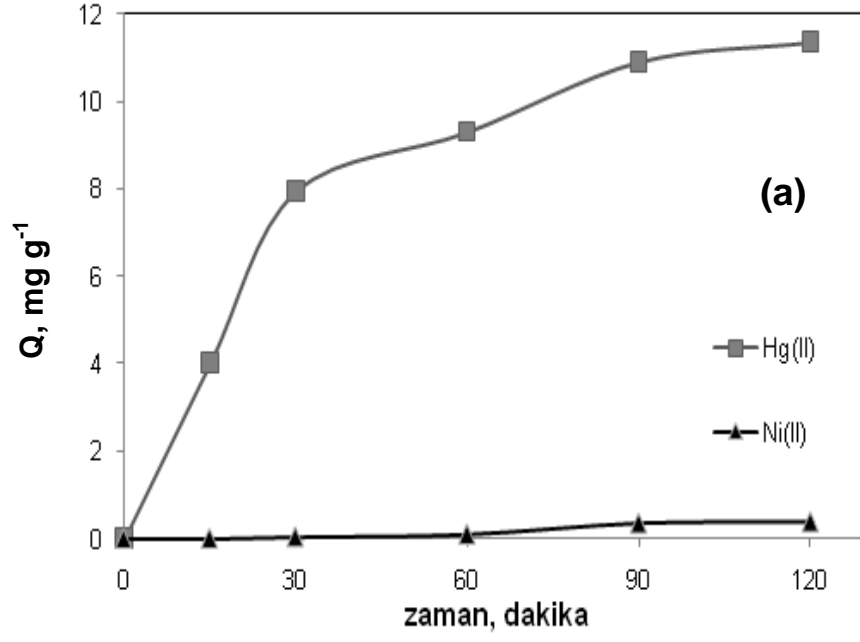
**Çizelge 3.2** Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

Metal	Langmuir izoterm parametreleri			Freundlich izoterm parametreleri	
	$K_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_b$ (L m <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Hg(II)	5,52	0,067	0,5914	309,03	0,874
Ni(II)	500	0.043	0,998	0,29	0,995
Zn(II)	0,137	0,176	0,984	169,43	0,978

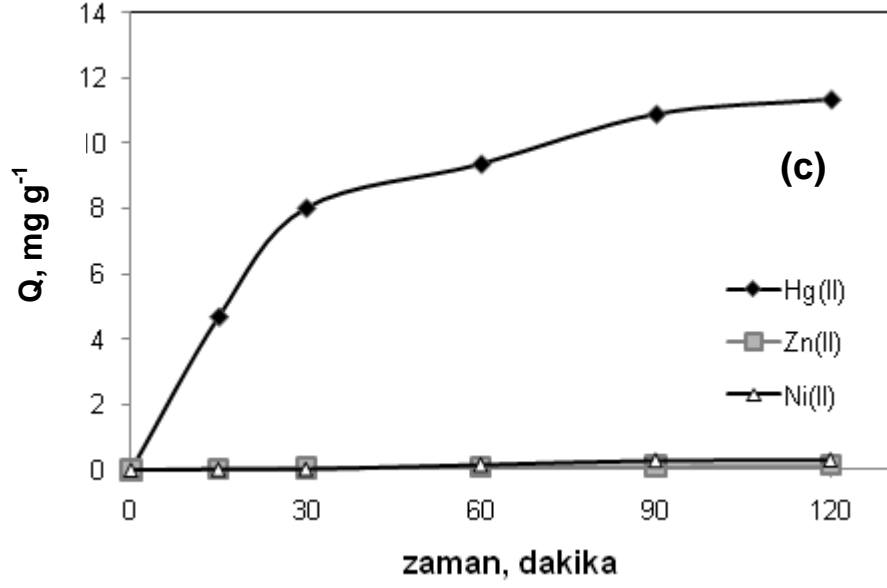
İzoterm doğrularının regresyon katsayılarından ( $R^2$ ) adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu belirlenmiştir. İki izotermin regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Hg(II) iyonu için Freundlich regresyon katsayısı Langmuir regresyon katsayısına göre 1'e daha yakın olmasından dolayı Freundlich izotermi, Ni(II) ve Zn(II) iyonları içinse Langmuir izotermi en uygun model olarak görülmüştür.

### 3.8. Seçimli Adsorpsiyon

4-vp aşılınmış PET lifler, metal iyonlarının ikili ve üçlü sulu çözeltilerinden Hg(II) iyonlarını seçimli adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır. pH 3'de Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının eşmolar çözeltilerinden aşılınmış lif tarafından metal iyonlarının uzaklaştırılma sonuçları Şekil 3.20' de gösterilmiştir. Hg(II) iyonlarının 4-vp aşılınmış PET liflere yüksek oranda affinite göstermiştir. Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonunu Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının aynı ortamda bulunması önemli derecede etkilenmemiştir. Hg(II)-Ni(II) (Şekil 3.20.a), Hg(II)-Zn(II) (Şekil 3.20.b) ve Hg(II)-Ni(II)-Zn(II) (Şekil 3.20.c) gibi ikili ve üçlü karışımlarda Hg(II) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu yüksek oran da bulunmuştur.



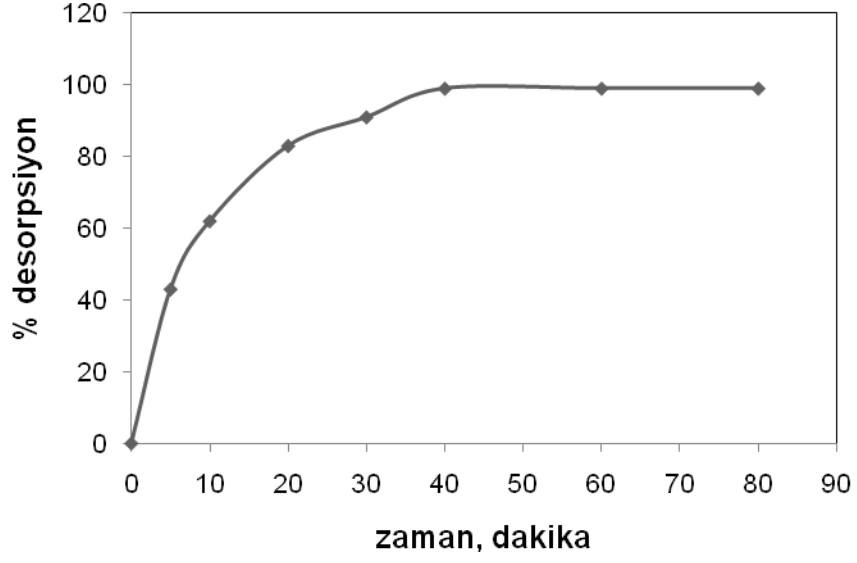
**Şekil 3.20.** 4-VP aşılannmış PET lif üzerine iyonların seçimli adsorpsiyonu  
**a)** Hg(II)-Ni(II) **b)** Hg(II)-Zn(II) **c)** Hg(II)-Ni(II)-Zn(II)  
 ( pH = 3; iyon derişimi = 50 ppm; t = 150 dak.; T = 25°C; aşı verimi = %190)



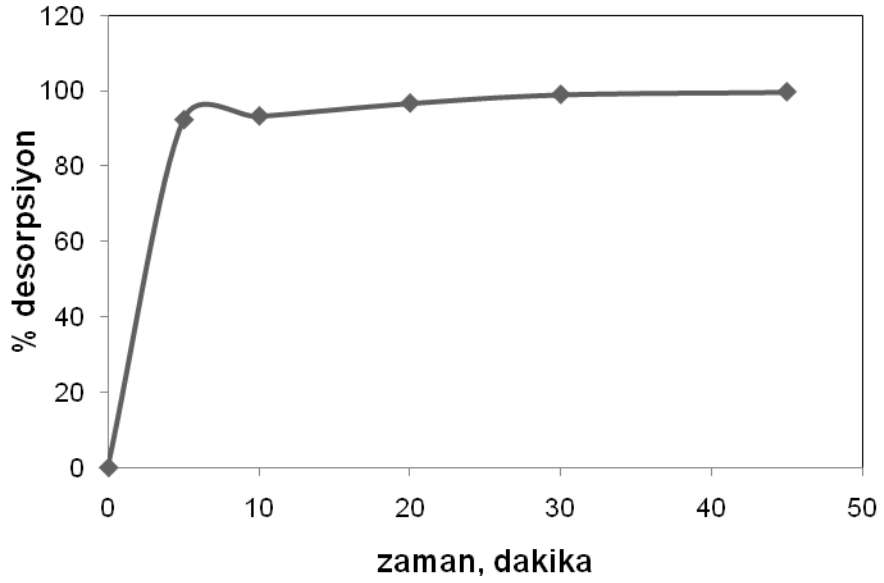
Şekil 3.20. (devam)

### 3.9. Metal İyonlarının Desorpsiyonu

Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının zamana karşı desorpsiyon çalışması yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23' de gösterilmiştir. Adsorbe edilmiş metal iyonları 60 dakikada oda sıcaklığında 25 ml 1M HNO<sub>3</sub> karışımı ile kolayca desorbe edilmiştir(42). Şekillerden de anlaşılacağı üzere metal iyonlarının desorpsiyonu hızlı bir şekilde olup kısa sürelerde tamamlanmıştır. Desorpsiyon oranının yüksek ve hızlı olması önerilen adsorpsiyon mekanizmasını desteklemiştir. Bu desorpsiyon sonucu, 4-vp aşılansmış PET liflerin ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir(26).

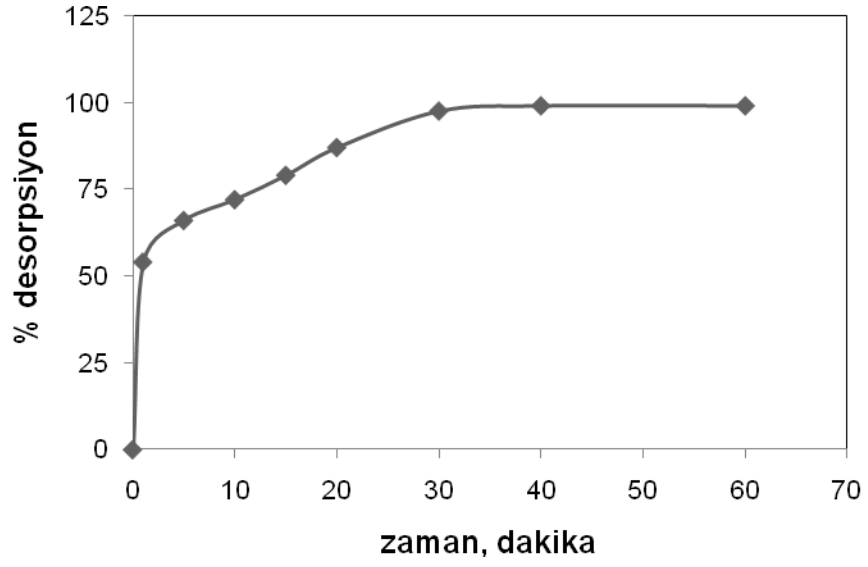


**Şekil 3.21.** 4-VP aşılannmış PET lif üzerine adsorbe olmuş Hg(II) iyonların desorpsiyonu (sıcaklık = 25°C; aşı verimi = %137; iyon derişimi = 50ppm)



**Şekil 3.22.** 4-VP aşılannmış PET lif üzerine adsorbe olmuş Zn(II) iyonların desorpsiyonu (sıcaklık = 25°C; aşı verimi = % 100 iyon derişimi = 3 ppm)

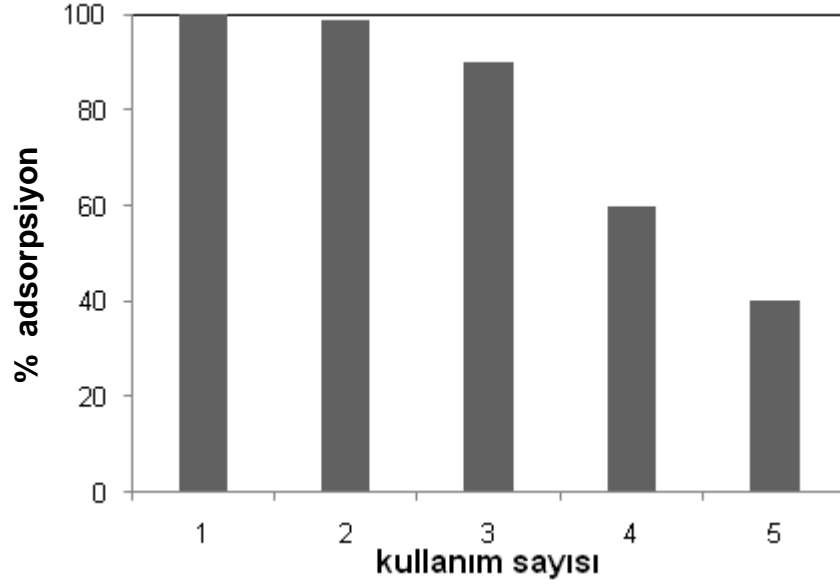




**Şekil 3.23.** 4-VP aşılannmış PET lif üzerine adsorbe olmuş Ni(II) iyonların desorpsiyonu (sıcaklık = 25°C; aşı verimi = %110 iyon derişimi = 70 ppm)

### 3.10. 4-VP Aşılanmış PET liflerin Tekrar Kullanımı

4-VP aşılanmış PET liflerin tekrar kullanımı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.24 'de gösterilmiştir. 4-VP-g-PET lifleri 5 kez kullanılmış ve 3. kullanımda adsorpsiyon kapasitesinde %10 bir azalma gözlenmiştir.



**Şekil 3.24.** 4-VP aşılanmış PET liflerin tekrar kullanımı

(sıcaklık = 25°C; aşı verimi = %137; [Hg(II)] = 50ppm)

#### 4. SONUÇ

1. Aşılanmış lifler üzerine Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine aşılama yüzdesi, pH, adsorpsiyon süresi, başlangıç iyon derişimi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerin etkili olduğu saptanmıştır.
2. Adsorpsiyon kinetik verilerinin Hg(II) ve Ni(II) için birinciden Zn(II) için ise ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu gözlenmiştir.
3. Heterojen yüzeye sahip aşılanmış lifler üzerine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu Hg(II) için Freundlich, Ni(II) ve Zn(II) için Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır.
4. Hg(II) iyonları, ikili (Hg(II)-Ni(II), Hg(II)-Zn(II)) ve üçlü (Hg(II)-Ni(II)-Zn(II)) karışımlardan seçimli (%96) olarak uzaklaştırılmıştır.
5. 4-VP aşılanmış lifler üzerine adsorbe edilen metal iyonları 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile % 99 civarında desorbe edilmiştir.
6. 4-VP aşılanmış lifler sulu çözeltiden Hg(II) iyonlarını kantitatif ve seçimli uzaklaştırılmasında iyi bir adsorban özelliğine sahip iken Ni(II) ve Zn(II) iyonlarını literatürde verilen adsorbanlar düzeyinde tuttuğu bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

- (1) Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri-I. İTÜMetalurji dergisi, [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136\\_4753.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf) (Erişim tarihi: 15.05.2010 )
- (2) Liu, X., Qi, C., Bing, T., Cheng, X., Shangguan, D., Specific mercury(II) adsorption by thymine-based sorbent. *Talanta*, 78, 253-258, 2009.
- (3) Duffus, J.H., Howard G.J. Worth, *Fundamental toxicology for chemists*, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry Information Services, c1996.
- (4) G. Akkaya, Supranol Red 3BW (Acid Red 2749 Boyasının *Dicranella variya*'ya karşı Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 2005.
- (5) Coşkun, R., Soykan, C., Sacak, M., Adsorption of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber. *Sep. Sci. Technol.*, 49, 107-114, 2006.
- (6) Ramos, R.L., Jacome, L.A.B., Coronado, R.M.G., Rubio, L.F., Competitive adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solution onto activated carbon. *Sep. Sci. Technol.* 36 (16), 3673–3687, 2001.
- (7) Sciban, M., Klasnja, M., Skrbic, B., Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *J. Hazard. Mater. B*, 136, 266-271, 2006.
- (8) Ünlü, N., Ersöz, M., Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater. B*, 136, 272-280, 2006.
- (9) Arslan, M., Temoçin, Z., Yiğitoğlu, M., Removal of cadmium(II) from aqueous solutions using sporopollenin. *Fresenius Environ. Bull.*, 13(7), 1-4, 2004.
- (10) Schmuhl, R., Krieg, H. M., Keizer, K. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA.*, 27, 1-7, 2001.
- (11) Liu, C., Bai, R., Ly, Q.S., Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms. *Water Res.*, 42(6), 1511-1522, 2008.
- (12) Shukla, S.R., Sakhardande, V.D., Column studies on metal ion removal by dyed cellulosic materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 903-910, 1992.

- (13) Pehlivan, E., Yanık, B.H., Ahmetli, G., Pehlivan, M., Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technol.*, 99, 3520-3527, 2008.
- (14) Lezzi, A., Cobianco, S., Chelating Resins Supporting Dithiocarbamate and Methylthiourea Groups in Adsorption of Heavy Metals Ions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 889-897, 1994.
- (15) Yiğitoğlu, M., Arslan M., Selective removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions including Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions by 4-vinly pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber. *J. Hazard. Mater.*, 166, 435-444, 2009.
- (16) Jeon, B.H., Dempsey, B.A., Burgos W.D., Royer, R.A., Sorption Kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) and Fe(II)/Me(II) onto Hematite. *Water Res.*, 37, 4135-4142, 2003.
- (17) Arslan, M., Yiğitoğlu, M., Adsorption Behavior of Congo Red from an Aqueous Solution on 4-Vinyl Pyridine Grafted Poly(ethylene terephthalate) Fibers. *Appl. polym.Sci.*, 107, 2846-2853, 2008.
- (18) Yiğitoğlu, M., Ersöz, M., Coşkun, R., Şanlı, O., Ünal, H.İ., Adsorption of Cu(II), Co(II) and Fe(III) ions from aqueous solutions on poly(ethylene terephthalate fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 68(12), 1935-1942, 1998.
- (19) Coşkun, R., Yiğitoğlu, M., Saçak, M., Adsorption behaviour of copper(II) ion from aqueous solution on methacrylic acid grafted poly(ethylene terephthalate) fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 75 (6), 766-772, 2000.
- (20) Yiğitoğlu, M., Arslan, M., Sanlı, O., Unal, H.I. ,Adsorption behaviour of copper(II) ionfromaqueous solution on 4-vinyl pyridine grafted poly(ethylene terephthalate) fibers. *Hacettepe J. Biol. Chem.*, 31, 133-143, 2002.
- (21) Coşkun, R., Soykan, C., Saçak, M., Removal of some metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber. *React. Funct. Polym.*, 66, 599-608, 2006.
- (22) Bağ, H., Türker, A.R., Coşkun, R., Saçak, M., Yiğitoğlu, M., Determination of Zinc, Cadmium, Cobalt and Nickel by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration by Poly (Ethylene Terephthalate) Fibers Grafted with Methacrylic Acid. *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 1101-1108, 2000.
- (23) Saçak, M., *Lif Kimyası*, Ankara Üniversitesi yayınları, 18, Ankara, 1994.
- (24) Fettes, E.M., *Chemical Reactions of Polymers*. Interscience, John Wiley and Sons., Inc. New York, 19, 609, 1964.

- (25) Chapiro, A., Radiation chemistry of polymeric systems, high polymer sers., Interscience, John Wiley and Sons., Inc., New York, 15, 1962.
- (26) M. Arslan, Bazı Ağır Metal İyonlarının 4-Vinil Piridin Ve 2-Hidroksietilmetakrilat İle Modifiye Edilmiş Poli(Etilen Tereftalat) Lifleri İle Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2008.
- (27) A. Ozer, Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kült'e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 1994.
- (28) H. Ataçağ Erkurt, Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinden Levafix Brilliant Blue ve Cibacron Blue Cr' nin Aktif Ve İnaktif *Aspergillus oryzae*'ye Adsorpsiyonunun Araştırılması, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 2006.
- (29) Freundlich, H.M.F., Über die adsorption in losungen, Z. Phys. Chem. A, 57, 385, 1906.
- (30) Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc., 38(11), 2221, 1916.
- (31) Pradhan, A.K., Pati, N.C., Nayak P.L., Grafting vinyl monomers onto polyester fibers. VI. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto PET fibers using tetravalent cerium as initiator. J. Appl. Polym. Sci., 27, 1873-1881, 1982.
- (32) Camphell, D., Turner, T., ESR study of radicals trapped in amorphous and crystalline samples of poly(ethylene terephthalate). J. Appl. Polym. Sci. A-1, 5, 2199-2201, 1967.
- (33) Lu, Y., Wu, C., Tang, L. and Zeng H., Preparation and Adsorption Properties of The Chelating Fibers Containing Amino Groups. J. Appl. Polym. Sci., 32,1461-1468, 1994.
- (34) Faterpeker S.A., Potivis, S.P., Angew., Radiation Grafting On Poly (Ethylene Terephthalate) Fibers. Makromol. Chem., 90, 69-81, 1980.
- (35) Bakhtiarzadeh, F., A. G., Sulaiman, An ion selective electrode for mercury(II) based on mercury(II) complex of poly(4-vinyl pyridine). Journal of Electroanalytical Chemistry 624, 139–143, 2008.
- (36) Sönmez, H.B., Bıçak., N., Seçimli civa ekstraksiyonu için amid fonksiyonlu poli vinil sentezi.Fen Bilimleri İTÜ dergisi/c, Aralık 2002, Cilt: 1, Sayı: 1, 37-46, İstanbul, 2002.
- (37) Liu, Y., ,Chang, X., Yang, D., Guo, Y., Meng, S., Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers. Analyt. Chimica Acta, 538, 85-91, 2005.

- (38) Rocha, C.G., Zaia, D.A.M., Alfaya, R. V. S., Alfaya, A.A.S., Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *J. Hazard. Mater.*, 166(1), 383-388, 2009.
- (39) Ciardelli, G., Corsi, L., Marucci, M., Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resour. Conserv. Recycl.*, 31, 189-197, 2000.
- (40) Namasivayam, C., Arasi, D. J. S. E., Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, 34, 401-417, 1997.
- (41) Rai, D., Eary, L. E., Zachara, J. M., Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Environ.*, 86, 15-23, 1989.
- (42) Temoçin, Z., Yiğitoğlu M., Studies on Selective Uptake Behavior of Hg(II) and Pb(II) by Functionalized Poly(Ethylene Terephthalate) Fiber with 4-Vinyl Pyridine/2-Hydroxyethylmethacrylate. *Water Air Soil Pollut*, 210, 463-472, 2009.