

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fe(III) İYONLARININ
POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN)
ÜZERİNE ADSORPSİYONU

LOKMAN SALGIN

NİSAN - 2009

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

09/04/2009

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN
Enstitü Müdürü

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

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Gülsu Akın ÖKTEM
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Gülsu Akın ÖKTEM

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Prof.Dr. Zeki ÖKTEM

Doç. Dr. Hasan N. TESTERECİ

Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

ÖZET

Fe(III) İYONLARININ POLİ(2,5-DİHİDRO-2,5-DİMETOKSİFURAN) ÜZERİNE ADSORPSİYONU

SALGIN, Lokman

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Gülsu Akın ÖKTEM

Nisan 2009, 61 Sayfa

Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, diokzan içerisinde SnCl₄ ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Fe(III) iyonlarının pDHMF üzerine maksimum adsorpsiyonu pH=6.5'ta gerçekleşmiştir. Ancak Fe(III) çökmesini önlemek amacıyla çalışmalar pH'sı 6.0'a tamponlanmış çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir.

Fe(III) derişimi 100 ppm olan çözeltilerle farklı sürelerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan maksimum denge adsorpsiyonuna 120 dakikada ulaşıldığı ve 120 dakika sonunda adsorplanan Fe(III) miktarının 7.2 mg Fe(III)/g pDHMF olduğu bulunmuştur. Modifiye reçineler ile yapılan çalışmalarda denge adsorpsiyonuna daha yüksek adsorpsiyon değerleriyle daha kısa sürelerde ulaşmıştır. Elde edilen maksimum denge adsorpsiyon değerleri; pDHMF/NaOH için 60 dakikada 11 mg Fe(III)/g polimer, pDHMF/H₂O₂ için 60

dakikada 8.5 mg Fe(III)/g polimer ve pDHMF/KMnO₄ için 80 dakikada 21.4 mg Fe(III)/g polimer'dir.

Farklı derişimli Fe(III) çözeltileriyle yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon hem pDHMF hem de modifiye polimerler için artan Fe(III) derişimiyle 600-650 ppm'e kadar lineer ve hızlı bir artış gösterdikten sonra yavaşlamış ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri pDHMF için 1000 ppm Fe(III) derişiminde 57.0 mg Fe(III)/g polimer, pDHMF/NaOH için 770 ppm Fe(III) derişiminde 98.0 mg Fe(III)/g polimer, pDHMF/H₂O₂ için 800 ppm Fe(III) derişiminde 87.0 mg Fe(III)/g polimer ve pDHMF/KMnO₄ için 900 ppm Fe(III) derişiminde 119.0 mg Fe(III)/g polimer olarak elde edilmiştir. pDHMF'nin yüksek Fe(III) kapasitesinin NaOH, H₂O₂ ve KMNO₄ modifikasyonu ile daha da arttığı görülmüştür.

Kinetik çalışmalar adsorpsiyonun ikinci dereceden bir adsorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca, deneysel verilerin Freundlich izotermine uyduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler : Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), Adsorpsiyon,

Katyonik polimerleşme, Fe(III) iyonu adsorpsiyonu

ABSTRACT

ADSORPTION OF Fe(III) IONS ON TO POLY(2,5-DIHYDRO-2,5-DIMETHOXYFURAN

SALGIN, Lokman

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Gülsu Akın ÖKTEM

April 2009, 61 pages

Poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran), pDHMF, was obtained from the polymerization of cis,trans-2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran, DHMF with SnCl₄ in dioxane. The maximum adsorption of Fe(III) ions on to pDHMF was found to take place at pH=6.5. However, in order to prevent the precipitation of Fe(III) ions experiments were carried out with the solutions buffered to pH=6.0.

Adsorption studies carried out with 100 ppm Fe(III) solutions indicated a maximum equilibrium adsorption in 120 min with an adsorption of 7.2 mg Fe(III)/g pDHMF. Higher adsorption values in shorter time were obtained with modified resins. The obtained maximum equilibrium adsorption values are as; 11 mg Fe(III)/g polymer in 60 min for pDHMF/NaOH, 8.5 mg Fe(III)/g polymer in 60 min for pDHMF/H₂O₂ and 21.4 mg Fe(III)/g polymer in 80 min

for pDHMF/KMnO₄

Adsorption studies in solutions with different Fe(III) concentration indicated fast and linear increase up to 600-650 ppm followed by slowing down both for pDHMF and modified polymers. Obtained maximum desorption capacities are as; for pDHMF 57 mg Fe(III)/g polymer in 1000 ppm, for pDHMF/NaOH 98.0 mg Fe(III)/g polymer in 770 ppm, for pDHMF/H₂O₂ 87 mg Fe(III)/g polymer in 800 ppm and for pDHMF/KMnO₄ 119.0 mg Fe(III)/g polymer in 900 ppm Fe(III) concentration. It was observed that the high capacity of pDHMF increased higher values upon NaOH, H₂O₂ and KMnO₄ modification.

Kinetic studies indicated a second order adsorption mechanism. Obtained results showed an experimental data following Freundlich isotherm with high correlation.

Key Words: Poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran), Cationic polymerization, Fe(III) adsorption

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince destek ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülsu Akın ÖKTEM'e teşekkür ederim.

Araştırmalarımda yardımlarda bulunan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen anneme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Demir Kirliliği.....	3
1.1.1. Demir İyonlarının Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri.....	3
1.2. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri.....	4
1.2.1. Adsorpsiyon.....	5
1.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu.....	7
1.3.1 Yüzey Gerilimi Değişimlerinin Neden Olduğu Adsorpsiyon.....	7
1.3.2 Elektrostatik Kuvvetlerin Neden Olduğu Adsorpsiyon.....	8
1.4. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	9
1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	10
1.5.1. Yüzey alanının etkisi.....	10
1.5.2. pH Etkisi.....	11
1.5.3. Sıcaklık Etkisi.....	11
1.5.4. Çözünen Etkisi.....	11
1.5.5. Safsızlık Etkisi.....	12
1.6. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri.....	12

1.6.1 Langmuir İzotermi.....	13
1.6.2 BET Modeli.....	14
1.6.3 Gibbs Modeli.....	15
1.6.4. Freundlich Modeli.....	15
1.7. Adsorpsiyon Hızları.....	19
1.8. Adsorbanlar.....	20
1.8.1. İnorganik Adsorbanlar	21
1.8.2. Biyolojik Adsorbanlar (Biyosorbanlar).....	22
1.8.3. Organik Adsorbanlar	23
1.8.3.1. Polimerik Adsorbanlar.....	23
1.9. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu.....	26
1.10. Çalışmanın Amacı.....	30
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
2.1. Kimyasallar.....	31
2.2. Cihazlar.....	31
2.2.1. Çalkalayıcı.....	31
2.2.2. pH Metre.....	32
2.3. pDHMF'ın Sentezi.....	32
2.4. pDHMF'ın Modifikasyonu.....	33
2.5. Fe(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması.....	33
2.6. Adsorpsiyon.....	33
2.7. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	34
2.8. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması.....	35
2.9. UV-VIS Spektrofotometrik Analizler.....	36
2.10. FT-IR Analizleri.....	36

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	37
3.1. pH'ın Adsorpsiyona Etkisi.....	37
3.2. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi.....	38
3.3. Maksimum Denge Adsorpsiyonları.....	39
3.4. pDHMF'ın Modifikasyonu.....	40
3.5. FT-IR Analiz Sonuçları.....	44
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	47
3.7. Adsorpsiyon Isısı.....	50
3.8. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	52
4. SONUÇ.....	55
5. KAYNAKLAR.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Denge sorpsiyon ayırma türleri.....	7
1.2. İzoterm modellerinin q_e-C_e eğrileri.....	17
1.3. İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi.....	18
1.4. Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşınım basamakları	19
3.1. Çözelti pH'sının Fe(III) adsorpsiyona etkisi.....	38
3.2. Fe(III) adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	39
3.3. Adsorpsiyon kapasitesinin Fe(III) derişimi ile değişimi.....	40
3.4. Modifikasyonunun pDHMF'in Fe(III) adsorpsiyonuna etkisi.....	42
3.5. Modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	44
3.6. pDHMF'in FT-IR spektrumu.....	45
3.7. pDHMF-H ₂ O ₂ 'in FT-IR spektrumu.....	46
3.8. pDHMF-KMnO ₄ 'in FT-IR spektrumu.....	47
3.9. Fe(III) adsorpsiyonunun t/q_t-t eğrileri.....	49
3.10. Fe(III) adsorpsiyonunun $\ln Q-T^{-1}$ eğrileri.....	51
3.11. Freundlich izotermi.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

2.1. Tampon çözeltiler.....	35
3.1. Fe(III) adsorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik parametreleri.....	50
3.2. Fe(III) adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	51
3.3. Adsorpsiyon ısıları.....	52
3.4. Freundlich sabitleri.....	54

1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki nüfusun hızla artması ve kullanılan kaynakların gün geçtikçe azalması insanlığa ve doğal hayata önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Küresel ısınma, çevre kirliliği, doğal kaynakların kirlenmesi ve hızla tüketilmesi günümüz dünyasının en büyük sorunlarından biridir. Çevre kirliliğinin en önemli boyutu da su kirliliğidir.

Endüstriyel çalışmalar sonucu ortaya çıkan atıklar, madencilik atıkları vb. ağır metal kirliliğinin artmasına neden olmaktadır. Ağır metal iyonlarının (demir, çinko, bakır, nikel, mangan, kadmiyum, kobalt, kurşun, arsenik, cıva vb.) biyolojik işlemlerle zararsız ürünlere dönüştürülmesi imkansızdır. Bu metal iyonları doğadan uzaklaştırılmadıkça su ve yiyeceklerle canlı organizmalarda birikip ağır hasarlara yol açabilmektedir. Ağır metal iyonları canlı organizmalarda deri hastalıkları, sindirim bozuklukları, böbrek hastalıkları ve kansere (akciğer, lenf vb.) kadar birçok hastalığa neden olabilmektedir. Toksik metallerin canlılara ve doğaya verdiği zararlar göz önüne alındığında çevre sağlığının ciddi yasalarla korunması gerektiği görülmektedir. Endüstriyel atık sularından metal toksiklerin geri kazanımı ve uzaklaştırılması zorunlu hale gelmiş ve bu konudaki çalışmalar da artmıştır⁽¹⁻³⁾.

Doğada en çok bulunan elementlerden biri olan demir, çevre bilimcilerin üzerinde durduğu ve birçok çalışmaların yürütüldüğü ağır metallerden biridir. Uzayda en çok bulunan elementlerden biri olan demir yer kabuğunda %5 oranında bulunur. Demirin büyük bir çoğunluğu hematit, manyetit, ve takonit mineralleri içinde oksit olarak bulunur. Demir doğada metalik olarak bulunmaz. Daha çok oksijenli ve kükürlü bileşikler halinde bulunur. Demir içeren minerallerin sayısı yüzlere vardığı gibi birçok toprak da az ya da çok demir içerir. Demir içeren

mineraller; oksitler, karbonatlar, silikatlar ve sülfürler halinde bulunur. Bunların sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olduğu için sulu ortamdan uzaklatırılmaları da çok zordur.

İnsan vücudu demirin emilimini çok sıkı kontrol eden bir mekanizmaya sahipse de vücuttan atılmasına ilişkin fizyolojik bir becerisi yoktur. Dolayısıyla, aşırı miktarda alınan demir iyonu, sindirim sisteminin tüm bölgelerindeki hücrelere zarar verebilir ve kan dolaşım sistemine girebilir. Kan dolaşımına giren demir, kalp, karaciğer ve diğer organların hücrelerine de zarar vermeye balar ve bu da uzun süreli organ hasarları ya da aşırı dozdan ölümlere kadar gidebilir. Bu nedenle sulu ortamdan uzaklaştırılması kadar teknolojik önemi ve hammadde olarak kullanılması, geri kazanımını zorunlu hale getirmektedir. Demir iyonu gibi ağır metal iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında çöktürme, süzme, yükseltgenme-indirgenme gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler son derece pahalı olmalarının yanı sıra, düşük deriimli seyreltik çözeltilerinden metal iyonlarını uzaklatırmada yetersiz kalmaktadırlar. Ağır metalleri uzaklaştırma yöntemleri içinde en yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yöntemidir. Birçok metalin geri kazanımı ve uzaklaştırılmasında kullanılan biyolojik, organik ve inorganik kökenli adsorbanlar geliştirilmiştir. Hidrojel ve doğal polimerler, metal oksitler, polimerik lifler, iyon değiştiriciler, aktif karbon, killer, zeolitler, aktif alümina ve çeşitli biyolojik maddeler sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla adsorban olarak kullanılmıtır^(4,5).

1.1. Demir Kirliliği

Kimyasal olarak oldukça aktif bir element olan demir, Fe^{+2} ve Fe^{+3} formunda bileşikler oluşturur⁽⁶⁾. Saf demir gümüş parlaklığında, gri renkte, dövülebilir, işlenebilir, kolayca tel ve levha haline getirilebilir bir metaldir. $Fe_2(CO_3)_3$ ya da $Fe(OH)_3$ gibi Fe^{+3} bileşiklerinin suda çözünürlükleri yok denecek kadar düşüktür. Demir iyonunun suda hangi yapıda (+2 ya da +3) bulunacağı ise suyun pH'sına ve redoks potansiyeline bağlıdır. Akarsu ve göllerde yapılan ölçümlere göre oksijen düzeyi 1 mg/L'nin altında olduğunda demir suda çözünebilir Fe^{+2} yapısında bulunur ve derişimi birkaç mg/L'yi bulabilir. Kaynak suları havayla temas edip oksijen bakımından zenginleştikçe Fe^{+2} iyonları yükseltgenerek suda çözünmeyen Fe^{+3} fosfat, hidroksit ya da karbonat bileşikleri oluşturarak çöker.

Demir insanlar, hayvanlar ve özellikle bitkilerde biriktiği için bulunduğu ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Demirin fazlasının çevreye verdiği zararın yanı sıra sanayi, teknoloji ve insan vücudundaki önemi nedeniyle de geri kazanılmalıdır.

1.1.1. Demir İyonlarının Canlı Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri

Demir iyonlarının az miktarı canlılara zarar vermez. Fazlalığı ise sularda kırmızımsı renge ve pas tadına neden olur. Demir, omurgalı canlılar için olduğu kadar bitkiler için de yaşamsal önem taşır. Balıklar ve diğer omurgalı canlılar demir gereksinimlerini yedikleri besinlerden sağlarken bitkiler, yaprakları ve kökleri aracılığıyla sudan aldıkları çözünmüş halde bulunan demirli bileşiklere bağımlıdırlar. Bitkiler, fotosentez için gerekli olan yeşil klorofil pigmentini üretebilmek için demire gereksinim duyarlar. Doğrudan klorofilin yapısında yer almayan demir, klorofilin sentezlenmesi sırasında bir katalizör işlevi görür. Demir içeren enzimler, hemoglobin ve bazı pigmentlerin yapımı için gereklidir.

Vücutumuzdaki demir miktarı 4-6 gram kadardır. Bunun %75'i hemoglobin ve miyoglobinin yapısında bulunur. Demir elementi vücutta birçok fonksiyona sahiptir. Bu element vücutta tendonların ve bağ dokuların yapımında kullanılır. Beynimizdeki bazı kimyasal maddeler demirle ya da demirin eksikliğiyle kontrol edilir. Bu olay vücudun bağışıklık sisteminin devamı için önemlidir ve ayrıca yediğimiz besinlerin sindirilmesine de yardımcı olur. Ayrıca demir, kasların miyoglobin, sitokrom, peroksidaz ve katalaz enzim sistemlerinde yer almasından dolayı da hayati bir mineraldir. Bütün insan vücudundaki toplam demir miktarı 4-5 gram arasında olup bunun 700 mg kadarı karaciğerde bulunmaktadır. Hayvansal organizma büyük kısmıyla alyuvarlarda yer alan demiri tekrar tekrar kullanma kapasitesine sahiptir. Bu nedenle günlük demir ihtiyacı oldukça azdır. Günlük demir ihtiyacı çocuklar için 10-15 mg arasında değişirken büyüklerin demir ihtiyacı ise cinsiyete ve yaşa göre farklılık gösterir⁽⁷⁾.

1.2. Ağır Metal Uzaklaştırma ve Kazanım Yöntemleri

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve şehirlerin cadde, otopark ve benzeri alanlarında yağışların oluşturduğu sular atık sular olarak tanımlanabilir. Atık suların içersinde birçok ağır metal iyonu vardır. Ağır metal terimi, atom kütleleri büyük olan (çoğunlukla atom numarası 20'den büyük) ve periyodik sistemin geçiş elementleri grubundaki metalleri ifade etmektedir. Fiziksel özellikleri açısından yoğunluğu 5 g/cm³'ten daha fazla olan elementlerdir⁽⁸⁾. Bunlar hem doğaya zararlı, hem de geri kazanımları açısından değerli elementlerdir. Bu ağır metal iyonu içeren suların arıtılmasında çöktürme, koagülasyon, elektrokimyasal arıtım, iyon değişimi, buharlaştırarak geri kazanma

gibi fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Ancak kimyasal yöntemler hem pahalı olup hem de metalin geri kazanılmasından çok atık sulardaki aşırı metal kirliliğini kontrol etmeyi ve istenilen derişime düşürmeyi amaçlamaktadır^(9,10).

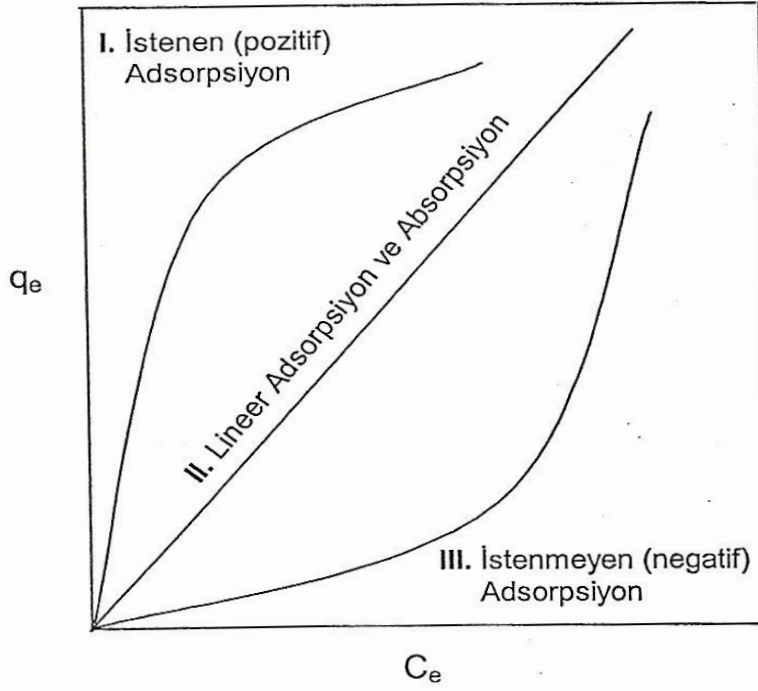
Çöktürme ve koagülasyon sistemlerinde, ağır metal iyonu içeren çamurun ikinci bir kirliliğe neden olması çevresel açıdan önemli bir olumsuzluktur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminde ise, atık su içine kimyasal maddeler eklenerek metalin kompleks oluşturması sağlanır. Sulu faza oranla az miktarda kimyasal kullanılması iki fazın etkin bir biçimde ayrılmasını zorlaştırır, ayrıca ekstraksiyonun yüksek derişimlere ulaşmaması bu yöntemin dezavantajıdır. Elektroliz, iyon değişimi, nötralleştirme gibi yöntemler, maliyetlerinin yüksek olması ve düşük derişimlerde sonuç verememeleri nedeniyle yerlerini başka arayışlara bırakmıştır.

Sudaki birçok mikroorganizma çözülmüş ağır metal iyonlarını adsorplayarak bünyelerine alabilirler⁽¹¹⁾. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanarak endüstriyel atık sulardaki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı mümkün olabilmektedir⁽¹¹⁻¹³⁾. Adsorpsiyon, ayırma yöntemleri içinde en önemlilerinden biridir. Katı yüzey uygulamalarında ilk olarak cam, silika, alüminyum oksit gibi inorganik taşıyıcılar kullanılmıştır. Teknoloji geliştikçe polimetilmetakrilat ve polistren gibi sentetik polimerler inorganik kökenli taşıyıcıların yerini tamamen almıştır⁽¹⁴⁾. Diğer yöntemlerin maliyet yüksekliği ve düşük derişimlerde sonuç verememeleri gibi dezavantajları adsorpsiyon yöntemini daha kullanılabilir hale getirmiştir.

1.2.1. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, maddenin adsorplandığı

katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir. Bir başka deyişle taneciklerin bir yüzeye tutunmasına adsorpsiyon adı verilmektedir. Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı-sıvı ve sıvı-gaz adsorpsiyonu da önemlidir⁽¹⁵⁾. Absorpsiyonda madde adsorbanın içine doğru yayılırken adsorpsiyonda ise ara yüzeyde tutunma olur. Her iki işlemi ise sorpsiyon terimi ifade eder. Sorpsiyon işlemleri arasındaki fark Şekil 1.1'de gösterilmektedir. C_e ve q_e , bir maddenin iki bitişik fazdaki denge derişimlerini göstermektedir. q_e , katı adsorbanın birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı ve C_e ise, adsorplanan maddenin çözeltide kalan miktarıdır. Şekil 1.1'de I ve III, istenilen ve istenmeyen adsorpsiyonun karakteristik lineer olmayan davranışını göstermektedir. II ise adsorpsiyonun karakteristik lineer ayırma özelliğini göstermektedir.



Şekil 1.1. Denge sorpsiyon ayırma türleri

(q_e : Adsorplanan madde miktarı, C_e : Çözültide kalan madde miktarı)

1.3. Çözünmüş Maddelerin Katılar Üzerine Adsorpsiyonu

Çözücü ya da çözünmüş bir madde çözeltide bulunan bir katı tarafından yüzey gerilimindeki değişiklikler ya da elektrostatik kuvvetler nedeniyle adsorplanabilir. Bu tür adsorpsiyonlar, yüzey gerilimi değişimlerinin neden olduğu adsorpsiyon ve elektrostatik kuvvetlerin neden olduğu adsorpsiyon olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir.

1.3.1. Yüzey Gerilimi Değişimlerinin Neden Olduğu Adsorpsiyon

Çözeltide bulunan bir katı madde, çözünmüş bir madde ya da çözücüyü yüzey gerilimindeki değişiklikler ya da elektrostatik kuvvetler nedeniyle

adsorplayabilir. W. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki değişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ara yüzeydeki değişimleri sıvı içindekinden daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir (Şekil 1.1). Bu davranış hem iki sıvının hem de bir sıvı ile katının temas yüzeyinde gözlenir. Dolayısıyla çözünmüş madde, örneğin su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürdüğünde, çözünmüş madde su-kömür sınırında toplanır. Bu şekilde oluşan adsorpsiyonun genel özellikleri:

- a) Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı çözünmüş maddenin derişimine bağlıdır. Adsorban doyduğunda adsorpsiyon durur.
- b) Adsorpsiyon iki yönlüdür. Ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir. Örneğin, kömürün adsorpladığı yumurta albümini pıhtılaştır. Bu nedenle sadece çözeltinin seyreltilmesi ile geri alınamaz.
- c) Bir madde, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetle adsorplanır. Örneğin pikrik asit, kömür tarafından sulu çözeltide alkol çözeltisine oranla daha fazla adsorplanır.
- d) Adsorplanan bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir başka madde tarafından adsorban yüzeyinden uzaklaştırılabilir.

1.3.2. Elektrostatik Kuvvetlerin Neden Olduğu Adsorpsiyon

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde ise bu fazlar arasında bir elektriksel potansiyel fark oluşur. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının negatif, diğer tarafının pozitif yüklü hale gelip yük aktarımına neden olur. Fazlardan birisi sıvı diğeri katı ise, birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Katıların

çoğu su ile temas ettiğinde bir elektriksel yük kazanır. Örneğin: su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Bu yüzeyde bulunan elektrik yükü nedeniyle yüzey suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar. Kırmızı renkli bir demir(III) klörür çözeltisine bir miktar silis tozu eklenip karıştırılıp süzülendiğinde çözeltinin renksizleştiği gözlenir. Bu demir(III) iyonlarının silis tarafından adsorplandığını gösterir.

Bir yüzeyde ya da ara yüzeyde oluşan adsorpsiyon büyük oranda atomlar, iyonlar ya da bir adsorban molekülü ile yüzey molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden gerçekleşir. Bu çekim kuvvetlerinin temelini ise elektromanyetik etkileşimler oluşturmaktadır⁽¹⁶⁾. Adsorpsiyonu, yer değiştirme, kimyasal, fiziksel ve spesifik olmak üzere dört ana gruba ayırmak mümkündür⁽¹⁷⁾.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasında kimyasal bir tepkimenin olduğu ve tepkime sonucunda bağlanan maddenin yapısında kimyasal bir değişikliğin gerçekleştiği adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon ise adsorplanan maddenin yapısında kimyasal bir değişiklik olmadan bağlanması esasına dayanır. Adsorplanan maddenin moleküllerinde fiziksel ya da kimyasal değişim olmadan adsorban yüzeyindeki gruplara bağlanması spesifik etkileşimler sonucu oluşur. Bu tür etkileşimlerde “Spesifik Adsorpsiyon” olarak adlandırılır.

1.4. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

- a) 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.

- b) Fiziksel adsorpsiyon hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise hızı aktifleşme enerjisi belirler.
- c) Sıcaklık artışı ile fiziksel adsorpsiyon azalırken kimyasal adsorpsiyon artar.
- d) Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbe olan molekül yüzey üzerinde hareketli bir konumda iken kimyasal adsorpsiyonda moleküller hareket edemezler.
- e) Düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorban-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikilinin türüne bağlı olduğu gibi aralarında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir. Bundan dolayı da kimyasal adsorpsiyon seçicidir
- f) Kimyasal adsorpsiyon sadece tek moleküllu tabaka biçiminde gerçekleşirken, fiziksel adsorpsiyon tek moleküllu ya da çok moleküllu tabaka biçiminde gerçekleşebilmektedir.

1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işlemi birçok faktörden etkilenir. Bu faktörler yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri, ortam pH'sı ve sıcaklığı, adsorbanın cinsi ve ortamda bulunan safsızlıklar olarak verilebilir.

1.5.1. Yüzey alanının etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır⁽¹⁸⁾. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorplayan yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasındaki karşılıklı çekim kuvvetleri adsorpsiyonda önemli rol oynar.

Polar yüzeyler polar adsorplananları, apolar yüzeyler de apolar adsorplananları tercih ederler⁽¹⁹⁾.

1.5.2. pH Etkisi

pH, adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ortamdaki hidronyum ve hidroksit iyonlarının bir fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak, adsorban yüzeyine hidronyum ya da hidroksit iyonları adsorplanarak çözültideki diğer iyonların adsorplanmasını engeller. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme olasılığı arttığından yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonuna daha elverişli hale gelir. Bazik pH'larda ise bunun tam tersi göz önüne alındığında pozitif yüklü iyonların adsorplanması olasıdır. Organik asitler düşük pH'larda daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar bazik pH'larda daha iyi adsorbe olurlar^(20,21).

1.5.3. Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma ya da kristalizasyon ısıları derecesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları derecesinde olduğu bilinmektedir.

1.5.4. Çözünen Etkisi

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki

çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenirken adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube kuralı). Hidrokarbon özellik arttıkça çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanırlar. Adsorbanın sulu çözeltilerde adsorpsiyonunda hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif ya da pozitif olarak etkiler⁽²¹⁾.

1.5.5. Safsızlık Etkisi

Adsorban içersindeki safsızlıklarda adsorpsiyonu etkiler. Bunlar, adsorbanın özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir.

1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Birçok etkene bağlı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Genellikle, birim miktardaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı derişimle orantılı olarak artar.

Adsorpsiyon izotermelerini tanımlayan çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir. Ancak Voice ve Weber'in belirttiği gibi, bu modeller bir deneysel veriye tam olarak uyabilirken bir diğerinde başarısız olabilmektedir⁽²²⁾. Genel olarak uygulanabilecek bir model henüz geliştirilememiştir.

1.6.1. Langmuir Modeli

Langmuir modeli bir katı adsorbana gazın adsorpsiyonu temeline dayanır. Özellikle kimyasal adsorpsiyonda gözlenen bu durumu Freundlich modeli açıklayamaz. Bu durumu Langmuir teorik düşüncelerden yola çıkarak Langmuir izotermi ile açıklamaya çalışmıştır⁽²³⁾. Langmuir modelinde adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve yüzeyin kaplanmasından etkilenmediği, adsorplanmış gaz moleküllerinin mono-moleküler bir tabaka oluşturduğu, adsorpsiyon dengesinin bir dinamik denge olduğu, maksimum adsorpsiyonun adsorplananın adsorban yüzeyini tek tabaka halinde kapladığında gerçekleştiği varsayımları yapılmıştır.

Adsorbanın toplam yüzeyi S, kaplanan yüzey kesri θ ise, kaplanan yüzey θS , serbest yüzey de $(1-\theta)S$ 'dir. Eğer gazın basıncını P, adsorpsiyon ve desorpsiyon katsayılarını da k_1 ve k_2 ile gösterecek olursak dengeye varıldığında adsorpsiyon ve desorpsiyon eşitliğinden eşitlik 1.1 yazılabilir.

$$k_1 P(1-\theta)S = k_2 \theta S \quad 1.1$$

Adsorpsiyon hızı kaplanmamış yüzey kesri ile, desorpsiyon hızı ise kaplanmış yüzey kesri ile orantılıdır.

Buradan,

$$Q = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad 1.2$$

b entropiye bağlı bir sabittir olup eşitlik 1.3'te gösterildiği şekilde Langmuir denge izotermi türetilebilir⁽²⁴⁾. a Langmuir sabiti, x/m değeri ise adsorbatın adsorban fazındaki denge değişimidir.

$$\left(\frac{x}{m}\right)^{-1} = a + bP^{-1} \quad 1.3$$

Çözeltiler için Langmuir denge izotermi eşitlik 1.4'teki şekilde yazılır (c, adsorbatın denge derişimi).

$$\left(\frac{x}{m}\right)^{-1} = a + bc^{-1} \quad 1.4$$

Buna göre adsorbatın adsorban fazındaki denge derişiminin tersi adsorbatın çözelti fazındaki derişiminin tersi ile doğru orantılıdır.

1.6.2. BET Modeli

BET modeli, birden fazla tabaka oluşumu ile gerçekleşen Langmuir'in geliştirilmiş modelidir⁽²⁵⁾.

a) Adsorplayıcının yüzeyinde multi-moleküler tabakalar oluşabilir. (yani monomoleküler bir tabaka üzerinde yeni bir adsorpsiyon olasıdır.)

b) Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için yeni bir denge hali meydana gelir.

c) İlk tabaka dışında bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaştımasındaki kuvvetlerin aynısıdır.

BET eşitliğı eşitlik 1.5'te gösterildiğı şekilde verilebilir,

$$q_e = \frac{BC_e Q^0}{(C_e - C_s) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad 1.5$$

C_s , doymuş çözünen derişimi (çözünürlük sınırı), Q^0 , adsorban merkezlerin tamamına karşılık gelen katı faz derişimi ya da sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesi ve B , adsorpsiyon enerjisini ifade eden bir sabittir. Lineer BET eşitliği ise eşitlik 1.6'daki şekilde ifade edilebilir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{BQ^0} + \left(\frac{B-1}{BQ^0} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad 1.6$$

1.6.3. Gibbs Modeli

Bu model genel olarak iki homojen faz arasındaki termodinamik dengeye ulaşabilmek için yüzey derişimindeki değişimleri dikkate alır^(26,27). Birçok apolar madde faz sınırında toplanarak suyun yüzey gerilimini düşürme eğilimindedir.

Gibbs eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir,

$$\Gamma = -\frac{C_e}{RT} \frac{d\gamma}{dC_e} \quad 1.7$$

Γ , yüzeyde adsorplanan madde fazlası, R , ideal gaz sabiti, T , sıcaklık (K) ve γ ise yüzey gerilimidir.

1.6.4. Freundlich Modeli

Freundlich adsorpsiyon modeli, özellikle çözelti ve gaz adsorpsiyonlarında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır⁽²⁸⁾.

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad 1.8$$

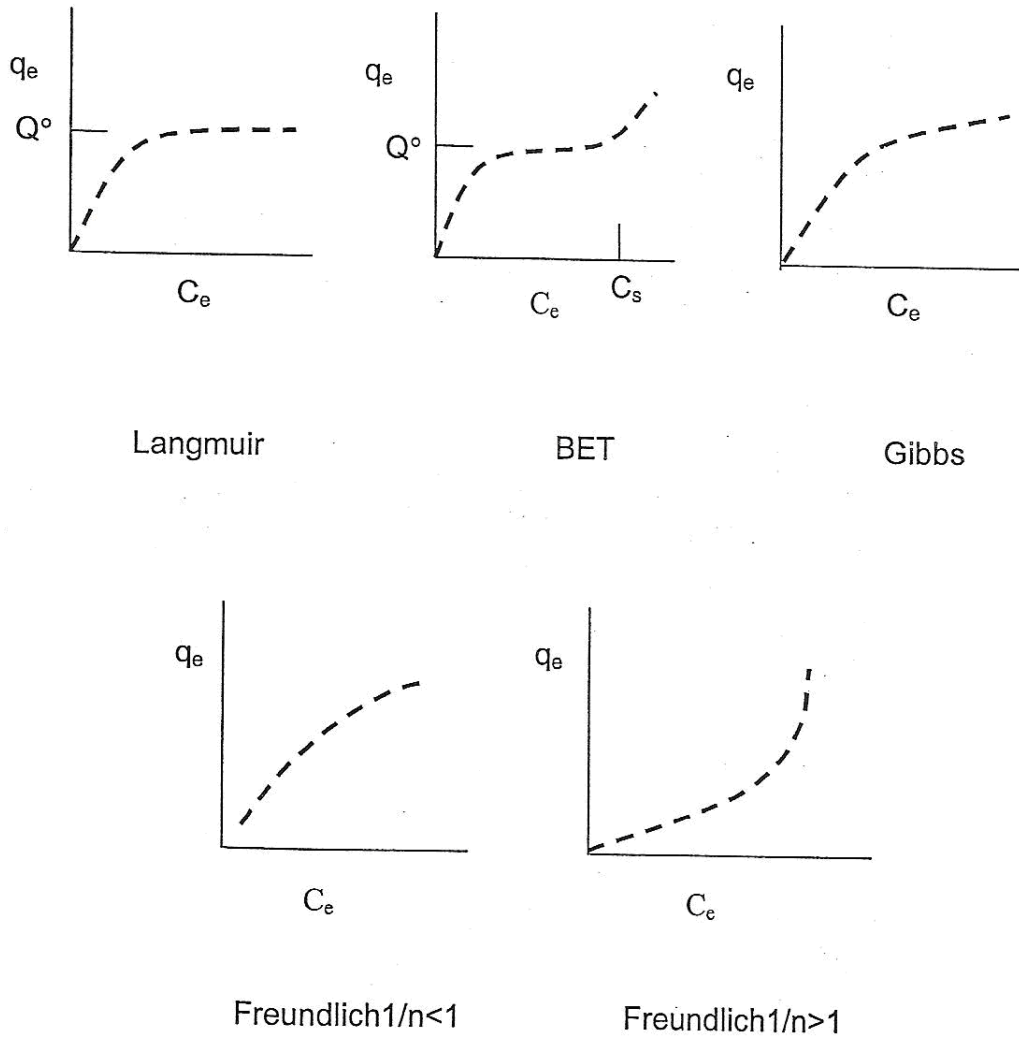
X/m oranı, birim miktarda adsorbanın adsorpladığı metal iyonu miktarıdır^(31,32).

C_e , mg/L, çözültide kalan metal iyonunun denge derişimi, K_F , mg/g, ve $1/n$ Freundlich sabitleridir. n sabiti sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan madde miktarına göre değişmektedir⁽²⁹⁾. Şekil 1.2'de q_e - C_e eğrileri $1/n$ değerlerine göre çizilmiştir.

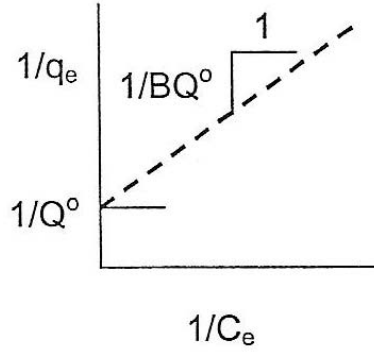
Eşitliğin doğal logaritması alındığında lineer Freundlich eşitliği elde edilir (eşitlik 1.9).

$$\ln q_e = \ln \frac{x}{m} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 1.9$$

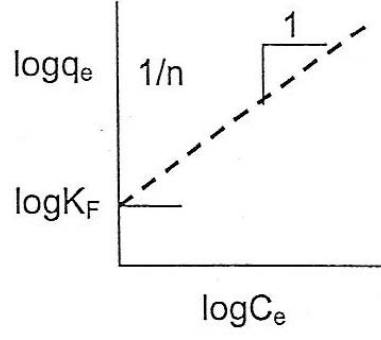
Freundlich, K_F ve $1/n$ parametrelerine önemli fiziksel anlamlar kazandırmaya çalışmıştır. Şekil 1.3'te $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği çizilmiş ve grafiğin kesim noktası $\log K_F$ değerini vermiştir. Çoğu kez başarısız olmasına rağmen, K_F 'nin göreceli olarak adsorpsiyon kapasitesi ile ve $1/n$ 'nin de tepkime şiddeti ile ilgili bilgi verdiği kabul edilebilmektedir⁽³⁰⁾.



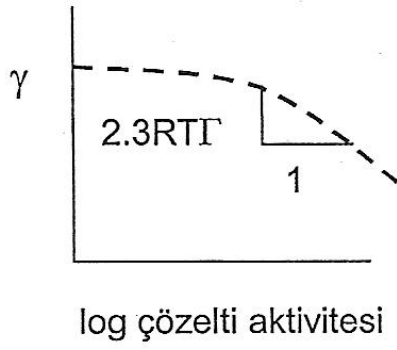
Şekil 1.2. İzoterm modellerinin q_e - C_e eğrileri



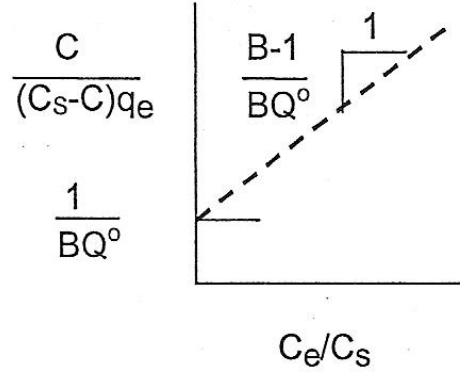
Langmuir



Freundlich



Gibbs

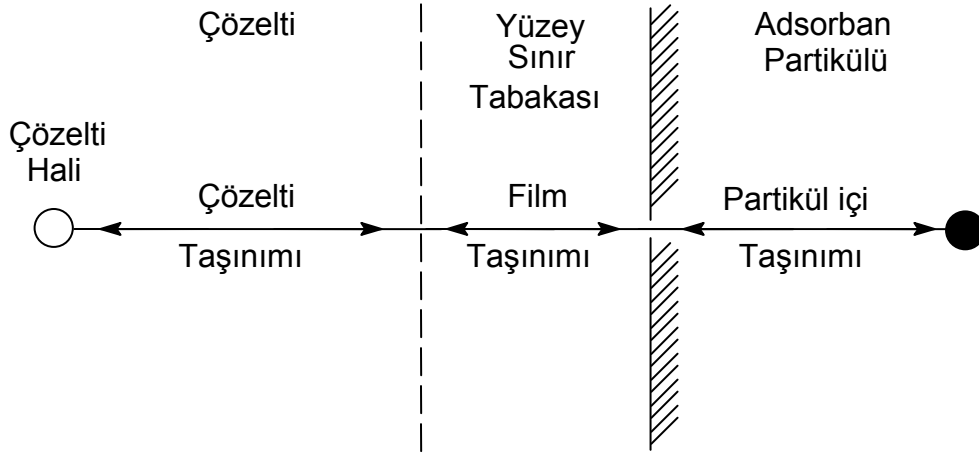


BET

Şekil 1.3. İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi

1.7. Adsorpsiyon Hızları

Bir çözelti içerisindeki adsorbat partikülünün adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması işlemi üç basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar şematik olarak Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Gözenekli adsorbanın adsorpsiyonunda kütle taşınım basamakları

İlk basamak çözünenin çözelti içerisindeki taşınımıdır. Bu hareket genellikle, çözeltinin karıştırılmasından dolayı hızlıdır (çözelti taşınımı). İkinci basamakta ise çözünenin hipotetik bir filmde ya da hidrodinamik bir sınır tabakasından difüzyonla geçerek yüzeyin gözenekleri içindeki bağlanma noktalarına taşınır (film taşınımı). Çözünenin, partikül içi yüzeylere adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı gerçekleştiği ve toplam adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu kabul edilir⁽³¹⁾. Üçüncü ve son basamakta ise bağlanma gerçekleşir. Adsorpsiyonun yavaş basamağı hız belirleyici basamaktır. Adsorpsiyonu hızlandırmak için yavaş ilerleyen difüzyonla taşınımı hızlandırmak gerekir. Bu amaçla çözelti karıştırılarak sınır tabaka kalınlığı azaltılır. Ancak karıştırma işlemi gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmaz.

1.8. Adsorbanlar

Bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın bütün katılar, az ya da çok bir adsorplama gücüne sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara örnek olarak killer, kömürler, çeşitli metal filizleri, zeolitler ve sentetik olarak hazırlanmış katılara örnek olarak da silika jeller, metal oksitler, aktif kömürler, sentetik zeolitler, katalizörler ve bazı özel seramikler verilebilir. Yüksek adsorplama gücüne sahip olan katılar, süngerimsi ve gözenekli yapıya sahiptirler. Bu gözeneklerin boyutu da bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişir. Genişlikleri 2 nm'den küçük olanlar mikro, 2-50 nm arasında olanlar mezo, 50 nm'den büyük olanlar ise makro gözenek olarak adlandırılırlar. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, gözeneklerin bulunduğu toplam yüzeye ise özgül yüzey alanı denir. Özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözenekli adsorbanların yüzey alanı 100-250 m²/g adsorban ya da daha fazla olabilmektedir⁽³²⁾.

Bir katının adsorplama gücü özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımına bağlı olarak değişmektedir⁽³³⁾. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbanlarda aranan özellikler şunlardır ;

1. Çevre için kirlenici olmamalı ve güvenli olmalıdır.
2. Kolay elde edilebilmelidir.
3. Yüksek seçici olmalıdır.
4. Geri kazanımı kolay olmalıdır.
5. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalıdır.
6. Ekonomik olmalıdır.

Adsorbanlar, organik, inorganik ve biyolojik olmak üzere üç ana başlıkta incelenebilir.

1.8.1. İnorganik Adsorbanlar

Atık sularadan ağır metallerin uzaklaştırılmasında aktif karbon, perlit, sentetik zeolit, aktif alümina, bentonit, uçucu kül, Al_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , SiO_2 ve Fe_2O_3 gibi bazı metal oksitler, $ZnCO_3$ gibi bazik karbonatlar, geotit (α - $FeOOH$), wollastonit (α -kalsiyum metasilikat), montmorillonit gibi inorganik adsorbanlar kullanılmaktadır^(34,35).

En yaygın olarak kullanılan adsorbanlar aktif karbon ve metal oksitlerdir. Bentoit gibi killer ise, verimlilik ve düşük maliyet açısından metal uzaklaştırmada kullanılan adsorbanların başında gelir. Uçucu kül de kolay bulunabilirliği açısından ucuz bir adsorbandır. İnorganik ve organik kirliliklerin atılmasında aktif kömür geniş yüzey alanı ve gözenekleri nedeniyle en çok kullanılan adsorbandır⁽³⁶⁻³⁸⁾. Birçok inorganik adsorbanın maliyetinin yüksek olması araştırmacıları düşük maliyetli adsorbanların araştırılmasına yönlendirmiştir.

Üçer ve arkadaşları⁽³⁹⁾, kullanılan birçok adsorban içerisinde önemli bir yeri olan aktif karbonun $Fe(III)$ kapasitesini artırmak amacıyla aktif karbon yüzeyine tanik asit immobilize etmişler ve Langmuir izoterimine uyan aktif karbonun $Fe(III)$ adsorpsiyonunun $pH=5-6$ 'da %20 artmış olduğunu bildirmişlerdir.

Kaolinit ve montmorillonit ile yapılan $Fe(III)$, $Co(III)$ ve $Ni(III)$ iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırma çalışmalarında Bhattacharyya ve arkadaşları⁽⁴⁰⁾, adsorpsiyonun metal hidroksitler çökünceye kadar artan pH ile arttığını, denge adsorpsiyonuna 180-300 dakikada ulaşıldığını ve montmorillonitin adsorpsiyon

kapasitesinin kaolinitten 4-5 kez fazla olduğunu bildirmişlerdir. Fe(III) için maksimum adsorpsiyonun 300 dakikada yaklaşık 18 mg Fe(III)/g olduğunu bildirmişlerdir.

1.8.2. Biyolojik Adsorbanlar (Biyosorbanlar)

Mantarlar, bakteriler, mayalar ve algler biyosorpsiyon için kullanılan mikroorganizmaları oluşturmaktadır⁽⁴¹⁾. Metal iyonlarının sulu ortamlardan biyokütle tarafından alınarak uzaklaştırılmasına biyosorpsiyon denir. Metal iyonlarının biyosorpsiyonu genel olarak adsorpsiyon, iyon değiştirme ve mikro çökme işlemlerini içeren hızlı ve tersine döndürülebilir bir işlemdir⁽⁴²⁾.

Biyosorpsiyon metal iyonunun mikrobiyal hücrenin yüzeyine difüzyonu ile başlar. Difüzyon metal iyonu yüzeydeki merkezlere bağlanır. Bu bağlanma şekli pasif bir toplanma işlemidir (fiziksel adsorpsiyon). Biyosorpsiyon basamağını kovalent bağlanma, yüzeye çökme, indirgenme-yükseltgenme ve hücre yüzeyinde kristallenme gibi genellikle daha yavaş bir metal bağlanma basamağı izler (kimyasal adsorpsiyon).

Quintelas ve arkadaşları⁽⁴³⁾, Cd(II), Cr(IV), Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında E. Coli biyofilm kaplı kaolin kullandıklarını ve 7-110 ppm derişimler arasında çalıştıkları adsorpsiyonlarda 53 ppm Fe(III)'ten daha yüksek derişimli çözeltilerden Fe(III) iyonlarının tamamının sulu çözeltilerden uzaklaştırıldığını ve biyofilmin metal iyonlarına karşı ilgisinin Fe>Cd>Ni>Cr şeklinde değiştiğini bildirmişlerdir.

1.8.3. Organik Adsorbanlar

Organik adsorbanları şelat yapıcı polimerik adsorbanlar ve iyon değiştirici reçineler olmak üzere iki başlık altında incelemek mümkündür.

İyon değiştirici reçineler bu güne kadar genellikle ağır metallerin kazanımında ve kaliteli su elde etmek için arıtma işlemlerinde kullanılmıştır. İyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi ve şelat ya da kompleks oluşumu şeklindedir. Bir iyon değiştirici reçine içerdii özgül özelliklerine ve fonksiyonel gruplarına göre bu iki mekanizmadan birini ya da değişik oranlarda her ikisini de gerçekleştirebilir. Geleneksel iyon değiştirici gruplar sülfonik, karboksilik ve amin gruplarıdır.

1.8.3.1. Polimerik Adsorbanlar

İnorganik adsorbanların ve geleneksel iyon değiştirici reçinelerin metal adsorpsiyonunda yetersiz kalmaları nedeniyle şelat yapıcı reçineler olarak da bilinen organik polimerik adsorbanlar ağır metallerin uzaklaştırılmasında, kazanımında, saflaştırılmasında ve ayrılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Çeşitli şekillerde elde edilen organik polimerik adsorbanların üstünlükleri şunlardır⁽⁴⁴⁾;

- Kimyasal olarak kararlı polimerlerin ana zincir olarak 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 olmalarıdır.

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

1. Katyon ya da anyon iyonları ile doyurulmuş adsorbanda, katyon ya da anyonun metal iyonları ile yer değiştirmesi ya da kompleks oluşturması,
2. 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⁽⁴⁵⁾.

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 şelat halka oluşturabilmekte ve polimerik adsorban metal iyonlarınca zenginleşebilmektedir.

Yiğitoğlu ve arkadaşları⁽⁴⁶⁾ PET liflerinin denge adsorpsiyonlarının 1 saat sonunda Cu(II), Co(II) ve Fe(II) iyonları için yaklaşık olarak sırasıyla 4.4, 2.0, ve 1.4 mg metal iyonu/g polimer olarak elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Almeida ve arkadaşları⁽⁴⁷⁾, sulu çözeltilerden Fe(III) uzaklaştırmasını, Fe(III)-tiyosiyanat kompleksi oluşturarak bu kompleksin polieter tipi poliüretan köpük üzerine adsorplanması ile çalışmışlardır. Adsorpsiyonun tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu ve 0.5 M SCN⁻ ve 0.005 M HCl içeren çözeltilerde maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 11.5 mg Fe(III)/g'a kadar çıkabildiğini bildirmişlerdir.

Wang ve arkadaşları⁽⁴⁸⁾, γ -ışını ile sentezledikleri karboksimetil kitosan hidrojel kürelerini Fe(III) adsorpsiyonunda kullanmışlar ve adsorpsiyonun, Fe(III) iyonlarının amin, hidroksil ve karboksil gruplarına koordine olmasından dolayı çok hızlı oluşarak denge adsorpsiyonuna 20 dakikada ulaşıldığını, maksimum adsorpsiyonun pH=4.7'de elde edildiğini ve Langmuir adsorpsiyon izoterimine uygun davranan adsorpsiyonun maksimum kapasitesinin de 18.5 mg/g jel olduğunu bildirmişlerdir.

Polimerik fiber adsorbanların geniş yüzey alanları nedeniyle reçinelere göre daha üstün özelliklerinin olduğu ileriye sürülmektedir^(49,50). Bu tür adsorbanların organik tepkimelerde etkin bir katalizör olarak^(50,51), atık gazlardan CO₂, H₂O, NH₃ ve SO₃ gibi gazların uzaklaştırılmasında⁽⁵²⁾ ve UO₂²⁻, Au³⁺, Pt⁴⁺, Pd³⁺ gibi değerli elementlerin atık sulardan ve deniz sularından elde edilmesinde kullanıldığı bildirilmiştir^(50,53).

Shukla ve arkadaşları⁽⁵⁴⁾, bir lignoselüloz lif olan koir ile Ni(II), Zn(II) ve Fe(II) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonlarını çalışmışlar ve lifin H₂O₂ ile modifiye

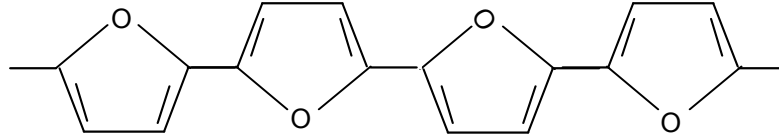
edildikten sonra 2.84 mg/g olan Fe(II) adsorpsiyon kapasitesinin 7.49 mg/g'a çıkmış olduğunu bildirmişlerdir.

Pekel ve arkadaşları⁽⁵⁵⁾, N-vinil imidazol ve akrilonitrilin kopolimerleşmesi sonucu amidoksim içeren bir şelat yapıcı reçine elde etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda amidoksim gruplarının adsorpsiyon kapasitesini ve seçiciliği artırdığını belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara dayanarak, amidoksim reçinelerinin uranil ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini ileriye sürmüşlerdir.

1.9. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerizasyonu

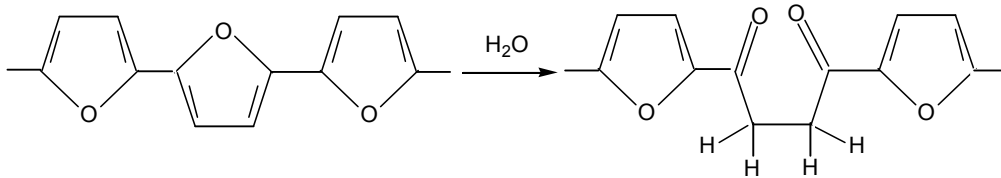
Furan ve türevleri yenilenebilir doğal kaynaklardan olan şekerlerden elde edilmektedir. Bu amaçla mısır koçanı, pirinç kabukları, yulaf kabukları ve şeker kamışı kullanılmaktadır⁽⁵⁶⁾. Ayrıca, odunun yüksek sıcaklıkta buhara tutulmasından da furan ve türevlerinin elde edildiği bildirilmiştir^(57,58). Furan polimerizasyonu ile ilgili ilk çalışmalar furanın katyonik olarak kompleks konjuge oligomerler oluşturmak üzere polimerleştiğini ve ürünlerin siyah çözünmeyen ürünlere dönüşebildiğini göstermiştir⁽⁵⁹⁾.

İletken polimerlerin sentezi gerek bilimsel gerekse teknolojik açıdan araştırmacıların ilgisini çeken alanların bir diğeridir. Özellikle polipirol⁽⁶⁰⁾, politiofen^(61,62) ve poliselenofen⁽⁶³⁾ ve bunların türevlerinden oluşan poliheterosiklik polimerler π -konjugasyonu oluşturan polimerlerin önemli bir grubunu oluşturmaktadırlar.



1.10

Eşitlik 1.10'da gösterilen yapısıyla polifuranın π -konjugasyonu oluşturan polimerler arasında önemli bir yerinin olması beklenir. Ancak, furan polimerizasyonunda önemli miktarda halka açılımı gerçekleştiğinden eşitlik 1.10'da gösterilen konjuge yapı tam anlamıyla oluşmaz^(64,65). Glenis ve arkadaşları⁽⁶⁶⁾, furan polimerizasyonunu elektrokimyasal olarak çalışmışlar ve polifuranın özellikle yükseltgenmiş halde kararsız olduğunu ve nükleofillerle halka açılımı tepkimesi verebildiğini belirtmişlerdir. Spektroskopik bulgulara dayanarak, su molekülü ile pozitif α -karbon atomu arasındaki nükleofilik tepkime sonucu eşitlik 1.11'da verilen yapının oluştuğunu ileriye sürmüşlerdir.

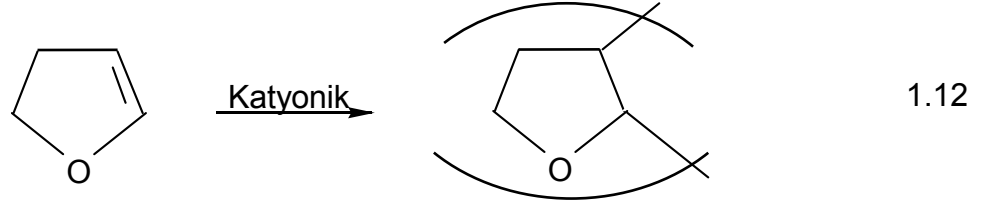


1.11

Wan ve arkadaşları⁽⁶⁷⁾, eter içerisinde gerçekleştirdikleri furanın elektrokimyasal polimerizasyonunda, furanın yükseltgenme potansiyelini ortama az miktarda ekledikleri bortriflorür, BF_3 , ile düşürmüşler ve kararlı anodik filmler oluşturduklarını bildirmişlerdir. Ayrıca, furanın katyonik polimerleşmesinde seyreltik BF_3 'ün etkin olmadığı da belirtilmiştir.

Vinil eter ve izobüten gibi elektron bakımından zengin monomerlerin katyonik polimerizasyonu, bu tür monomerlerin sadece katyonik olarak yüksek

molekül kütleli polimerik ürünlere dönüşebildikleri için son derece önemlidir. 2,3-Dihidrofuran, bir siklik vinil eter monomeridir. Bu monomer ve türevlerinin borontriflorür⁽⁶⁸⁾, dietilalüminyum klorür, iyot ve asetil perklorat⁽⁶⁹⁾ gibi katyonik başlatıcılarla poli(2,3-tetrahidrofuran), PDHF, oluşturmak üzere polimerleştiği bildirilmiştir (eşitlik 1.12)



Cataldo⁽⁷⁰⁾, farklı THF/I₂ molar oranlarında THF'ı katyonik olarak polimerleştirmiştir. Halka açılımı ile ilerleyen katyonik polimerleşme sonucunda viskozite ortalama molekül kütleleri 1x10⁵ ile 8x10⁵ arasında değişen yüksek molekül kütleli ürünler elde ettiğini ve IBr, ICl₃ ve iyotpiridin komplekslerinin THF'ın polimerleşmesinde etkin katalizörler olmadıklarını bildirmiştir.

Sanda ve Matsumoto⁽⁷¹⁾, 2,3-dihidrofuranı borontriflorür ve etilalüminyum diklorür ile katyonik olarak polimerleştirmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda farklı T_g değerli ürünler elde etmiş olmalarını poli(2,3-dihidrofuran)'ların taktisitesinden kaynaklandığını ileriye sürmüşlerdir. Buna göre düşük sıcaklıklarda (-70°C) elde ettikleri ürünlerde eritro izomerinin daha fazla olduğu ve T_g değerlerinin yüksek olduğu, yüksek sıcaklıklarda elde edilen ürünlerde ise treo izomerinin fazla ancak T_g değerlerin düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Daha önce laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen çalışmalarda poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, diokzan içerisinde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın, DHMF, SnCl₄ ile polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir. FT-IR

spektroskopisi analizleri, polimerleşme esnasında halka açılımı gerçekleşirken pDHMF'ın yapısında C=O, O-H ve -C(O)-OH gruplarının oluştuğunu göstermiştir. Adsorpsiyon sırasında çözelti pH'sında gözlenen düşüş de reçinenin asit grupları içerdiği bulgusunu desteklemiştir. Reçinelerin, taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analizlerinden pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları da görülmüştür^(72,73).

1.10. Çalışmanın Amacı

Literatürde furan polimerleri ile ilgili birçok yayın bulunurken cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furanın, DHMF, polimerleşmesi ile ilgili, daha önce laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerleşmesinden ve Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının p(DHMF) üzerine adsorpsiyonu çalışmasından 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 çeken bir yapıya sahiptir.

Bu çalışmada, bir furan türevi olan cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın SnCl₄ ile gerçekleştirilen katyonik polimerleşmesinden elde edilen polimerin, p(DHMF) üzerine Fe(III) iyonlarının adsorplanma özelliklerinin çalışılması, adsorpsiyon ısısının ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulup adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinin çeşitli modifikasyonlar ile geliştirilmesi ve Fe(III) iyonlarının elde edilen modifiye reçineler üzerine adsorpsiyon özelliklerinin çalışılması da hedeflenmiştir. Çalışmalar sonunda Fe(III) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırabilecek biyolojik olarak yenilebilir kaynaklı bir furan monomerinden sentezlenmiş polimerik bir adsorbanın geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

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

Merck A.G. firmasından temin edilen Fe metali analitik saflıkta olup alındığı saflıkta kullanılmıştır.

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

Analitik saflıktaki SnCl_4 , NaOH, KOH, KCl, potasyum hidrojenftalat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, ve potasyum dihidrojenfosfat, KH_2PO_4 , Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

Analitik saflıkta HNO_3 ve HCl Merck A.G. firmasından sağlanmış ve alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

2.2. Cihazlar

2.2.1. Çalkalayıcı

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen adsorpsiyon çözeltilerinin sabit hızda çalkalanması Heidolph marka, Unimax 1010 model çalkalayıcı cihazı ile sağlanırken, sıcaklığa karşı gerçekleştirilen adsorpsiyon çözeltilerinin sabit hızda çalkalanmasında Nüve ST 402 model çalkalayıcı cihazı kullanılmıştır.

2.2.2. pH Metre

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

2.3. pDHMF'ın Sentezi

Demir(III) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılan adsorban reçine, cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın dioksan içerisinde SnCl_4 ile polimerleştirilmesinden elde edilmiştir. Polimerleşmeler, 1.3 M monomer ve 0.55 M SnCl_4 derişimi ile oda sıcaklığında başlatılmış (50-60 dakika) ve daha sonra alınan monomerin tamamının polimerleşmesi amacıyla 24 saat 80°C 'da polimerleşme devam ettirilmiştir. Polimerleşmeler sonunda 1-2 mm çapında, siyah partikül halinde polimerik bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen üründen polimerleşmemiş monomer, düşük molekül kütleli ve çapraz bağlanmamış ürünler, polimerin bol miktarda asetonla yıkanmasıyla uzaklaştırılmıştır. Adsorpsiyon ortamında bulanıklığa neden olan düşük molekül kütleli ürünlerin çok az miktarlarda oluştuğu açık sarı renkli aseton çözeltilerinden anlaşılmıştır. Elde edilen siyah renkli ve hiçbir yaygın organik çözücüde çözünmeyen polimerik ürün, başlatıcı ve başlatıcı kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla bol su ile, suyun pH'sı 6.3-6.5 değerleri arasına çıkıncaya ve sabit kalıncaya kadar tekrarlanarak yıkanmıştır. Suyun uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez de asetonla yıkanan ürün, pDHMF, vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutulmuş ve bir havan içerisinde dövülerek partikülleri küçültüldükten sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir.

2.4. pDHMF'in Modifikasyonu

NaOH modifikasyonunun pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesini artırdığı önceki çalışmalardan bilinmektedir^(76,77). Bu çalışmada ise, pDHMF'in Fe(III) iyonlarına karşı olan ilgisini artırmak amacıyla PDHMF, NaOH'in yanı sıra KMnO_4 ve H_2O_2 ile de modifiye edilmiştir. Modifikasyonlar oda sıcaklığında, belirli miktarda (5 g) pDHMF'in 150 mL 5.0 M NaOH, 5.0 M H_2O_2 , 2.0 M KMnO_4 içerisinde 5 saat süreyle karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye polimerler, NaOH/pDHMF, H_2O_2 /pDHMF ve KMnO_4 /pDHMF, bol su içerisinde suyun pH'sı 6.3-6.5 aralığında sabit kalıncaya kadar tekrarlanarak yıkanmıştır. Sudan sonra birkaç kez de aseton ile yıkanan reçineler vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutulduktan sonra dövülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

2.5. Fe(III) Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Fe(III) iyonu stok çözeltisi derişimi yaklaşık 1000 ppm olacak şekilde, belirli miktardaki saf demir metalinin az miktarda derişik HNO_3 içerisinde çözülmesiyle hazırlanmış ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Fe(III) çözeltileri stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır.

2.6. Adsorpsiyon

Kesikli (batch) proses olarak gerçekleştirilen adsorpsiyonlar, belirli miktardaki reçine üzerine istenilen derişimde ve belirli hacimdeki Fe(III) iyonu çözeltilisinin alınması ile başlatılmıştır. Adsorpsiyonlar sabit sıcaklıkta ve sabit karıştırma hızında (100 devir/dak) gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarı orijinal reçine için yaklaşık 0.100 g, modifiye reçineler için, yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı, yaklaşık 0.05 g olarak alınmıştır. Adsorpsiyonlar, maksimum

adsorpsiyonun gerçekleştiği pH=6.0'a tamponlanmış çözeltilerde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyonlarda 10 mL Fe(III) iyonu çözeltisi kullanılmıştır. İstenilen Fe(III) derişimini sağlayacak miktarda Fe(III) stok çözeltisinden alındıktan sonra 3 mL tampon çözeltisi ilave edilmiş ve çözelti hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Adsorpsiyonlar, belirli miktarda pDHMF üzerine hazırlanan Fe(III) çözeltisinin ilave edilmesiyle başlatılmış ve çözeltiler adsorpsiyon boyunca 100 devir/dakika'da çalkalanmıştır. Belirlenen adsorpsiyon süresi sonunda reçine çözeltiden süratle süzülerek uzaklaştırılmış ve adsorplanmayıp çözeltide kalmış Fe(III) miktarları UV-VIS Spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

Adsorplanan Fe(III) miktarı eşitlik 2.1'e göre hesaplanmıştır.

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

Q=Adsorplanan Fe(III) miktarı, mg Fe(III)/g pDHMF

C_o=Alınan Fe(III) çözeltisinin derişimi, mg Fe(III)/L

C=Çözeltide kalan Fe(III) denge derişimi, mg Fe(III)/g pDHMF

V=Alınan Fe(III) çözeltisinin hacmi, L

m=Kullanılan reçine (adsorban) miktarı, g.

2.7. Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyonlar, maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH'sı 6.0'a tamponlanmış Fe(III) çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin tamponlanmasında KH₂PO₄/NaOH tamponu kullanılmıştır (100 mL'de 50 mL 0.1 M KH₂PO₄ + 5.6 mL 0.1 M NaOH)

Farklı pH'lı çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan tampon çözeltiler ve çözeltilerin hazırlanması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tampon Çözeltileri

pH	Tampon	Hazırlanışı ($V_{\text{toplam}}=100$ mL)
2.0	KCl/HCl	25 ml 0.2 M KCl + 6.5 mL 0.2 M HCl
3.0	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 22.3 mL 0.1 M HCl
4.5	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 8.7 mL 0.1 M NaOH
5.0	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 22,6 mL 0.1 M NaOH
6.0	KH_2PO_4 /NaOH	50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 5.6 mL 0.1 M NaOH
6.5	KH_2PO_4 /NaOH	50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 13.9 mL 0.1 M NaOH
7.0	KH_2PO_4 /NaOH	50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 29.1 mL 0.1 M NaOH
7.5	KH_2PO_4 /NaOH	50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 41.1 mL 0.1 M NaOH

$C_8H_5KO_4$: Potasyum hidrojenftalat

KH_2PO_4 : Potasyum dihidrojenfosfat

2.8. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

Adsorbans ölçümlerinde cihazın kalibrasyonu için standart olarak kullanılan çözeltiler (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm) olacak şekilde stok çözeltiden hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında, lineer

korelasyonu 0.998'den daha düşük olan eğrilerin ölçümleri tekrarlanmış ve gerektiğinde standart çözeltiler yeniden hazırlanmıştır.

2.9. UV-VIS Spektrofotometrik Analizler

Adsorpsiyonlardan elde edilen çözeltilerinin Fe(III) iyonu derişimlerinin belirlenmesinde Pharmacia Biotech, Ultraspech 2000 UV-VIS spektrofotometresi kullanmıştır. Ölçümler Fe(III) için belirlenen maksimum dalga boyunda ($\lambda_{\max}=468$ nm) gerçekleştirilmiştir. Çözelti derişimleri ölçülen absorbans değerlerinden kalibrasyon eğrisi kullanılarak belirlenmiştir.

2.10. FT-IR Analizleri

Değişik şartlar da modifiye edilmiş polimer örneklerinin FT-IR spektrumları Jasco, FT/IR- 480 Plus model FT- IR spektrometresi ile çalışılmıştır. Ölçümlerde KBr disk kullanılmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

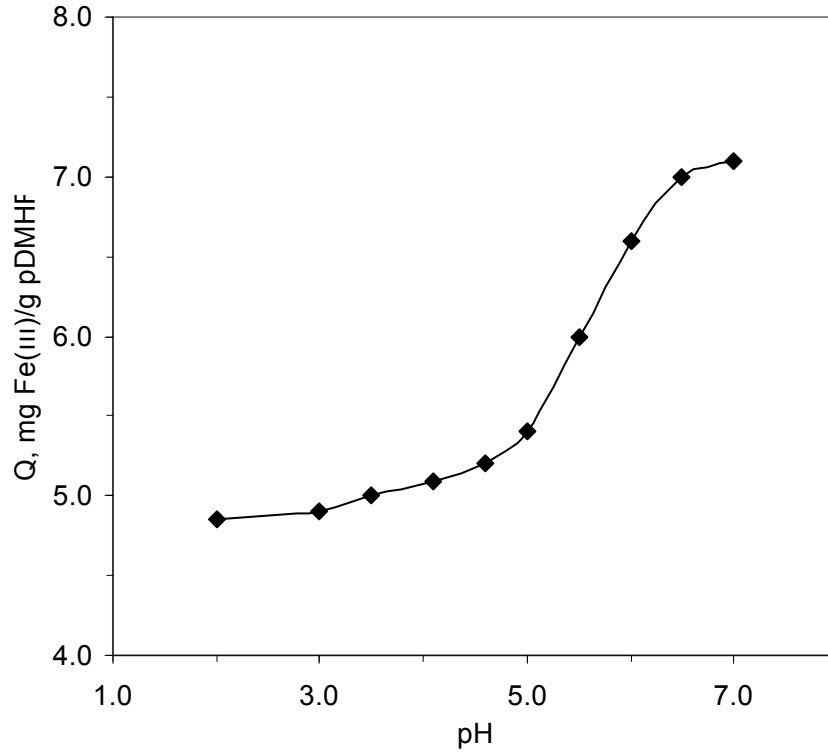
3.1. pH'nin Adsorpsiyona Etkisi

pDHMF'in Fe(III) iyonu adsorpsiyonuna çözelti pH'sının etkisi farklı pH'lara tamponlanmış Fe(III) çözeltileriyle gerçekleştirilen adsorpsiyonlar ile belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, DHMF'nin SnCl₄ ile katyonik polimerleşmesinden elde edilen polimerin –OH ve –COOH grupları içerdiği bilinmektedir^(72,73). Cu(II) iyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pDHMF'nin çözelti pH'sını yaklaşık 30 dakika içerisinde 5.5'ten 3.2'ye düşürdüğü deneysel olarak bulunmuş ve aşağıdaki mekanizmayı ileriye sürmüştür⁽⁷⁶⁾.



Bu mekanizma düşük pH'larda pDHMF'nin adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşe de açıklık getirmektedir. Adsorpsiyon esnasında pDHMF'nin çözeltiliye verdiği hidronyum iyonlarından dolayı gözlenen çözelti pH'sındaki düşüşü önlemek amacıyla adsorpsiyon çalışmaları sabit pH'lara tamponlanmış Fe(III) çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

Oda sıcaklığında farklı çözelti pH'larında gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan elde edilen sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir. 120 dakika devam ettirilen adsorpsiyonlardan en yüksek adsorpsiyon değerlerine yaklaşık pH=6.5'ta ulaşılmış ancak, Fe(III) iyonlarının hidroksitler oluşturarak çökmesinin engellenmesi amacıyla çalışmaların pH'sı 6.0'a tamponlanmış çözeltiler ile gerçekleştirilmesi tercih edilmiştir.

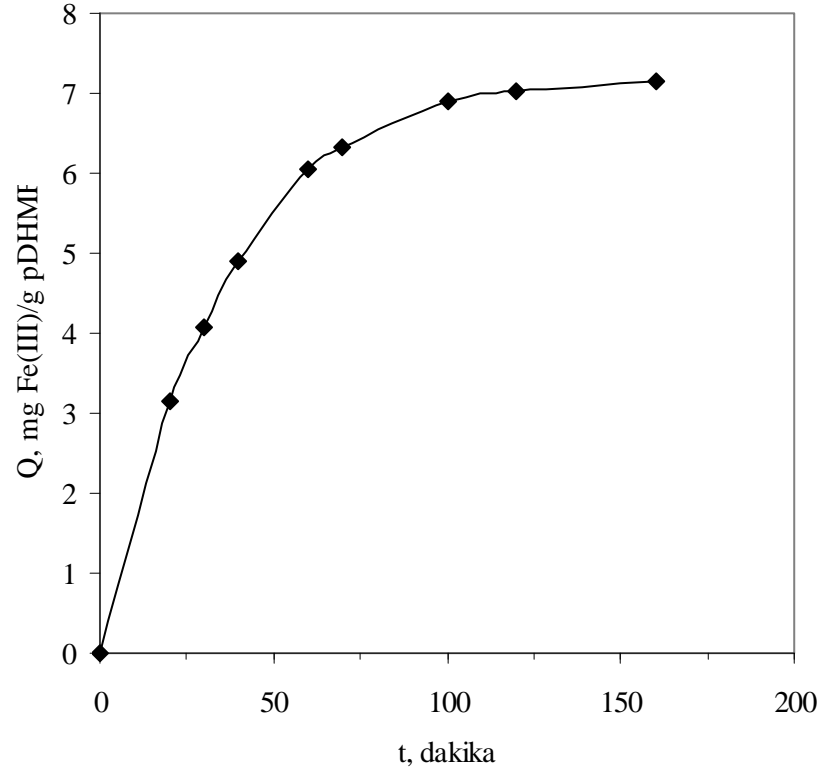


Şekil 3.1. Çözelti pH'sının Fe(III) adsorpsiyonuna etkisi

$C_0=100$ ppm Fe(III), $t=120$ dak, $T=25^\circ\text{C}$

3.2. Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi

Fe(III) derişimi 100 ppm olan ve pH'ları 6.0'a tamponlanmış çözeltilerle farklı sürelerde adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve maksimum denge adsorpsiyonuna 100-110 dakika sonunda yaklaşık 7.00 mg Fe(III)/g pDHMF olacak şekilde ulaşıldığı bulunmuştur. Sonuçlar Şekil 3.2'de verilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında dengeye ulaşıldığından emin olmak amacıyla adsorpsiyonlar süreleri 120 dakika olarak alınmıştır.

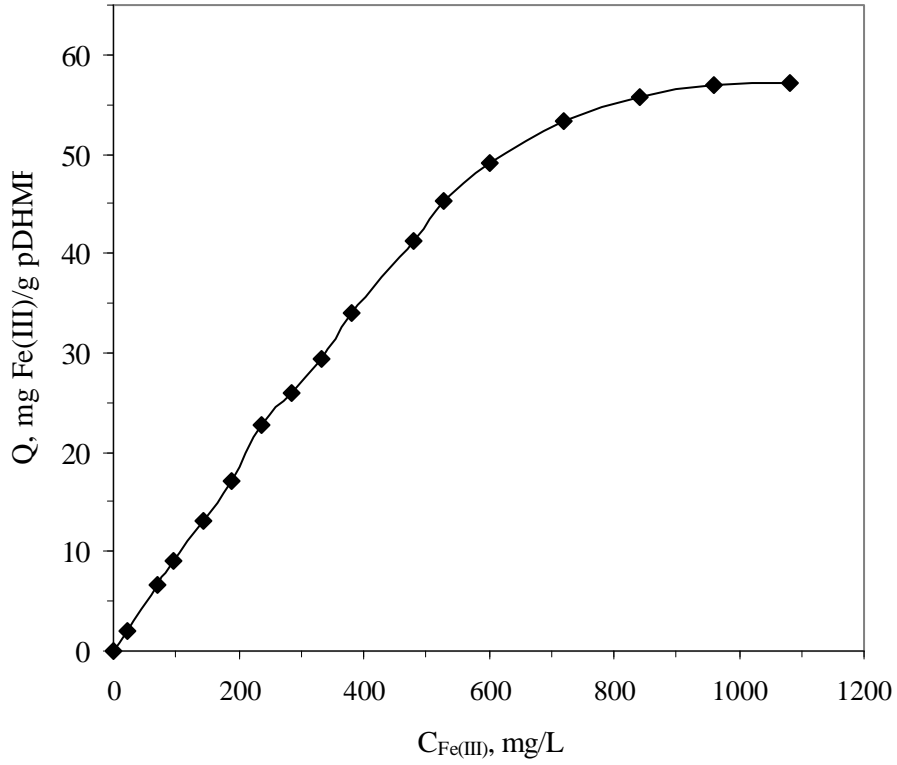


Şekil 3.2. Fe(III) adsorpsiyonun zamanla değişimi

$C_0=100$ ppm Fe(III), pH=6.0, T=25°C

3.3. Maksimum Denge Adsorpsiyonu

pDHMF'in maksimum denge adsorpsiyonu farklı derişimli Fe(III) çözeltileriyle çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin Fe(III) derişimi ile arttığını göstermiştir. Cu(II) ile yapılan çalışmalarda maksimum denge adsorpsiyonuna 170 ppm ve üstü çözeltilerde 6.0 mg Cu(II)/g pDHMF ve Ni(II) ile yapılan çalışmalarda ise 250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 8.0 mg Ni(II)/g pDHMF olarak 60 dakikada ulaşılmıştır^(73,74). Fe(III) ile gerçekleştirilen çalışmalarda Fe(III) adsorpsiyonun daha yavaş bir şekilde gerçekleştiği (120 dakika) ve 600 mg Fe(III) derişimine kadar maksimum denge adsorpsiyonun lineer bir şekilde artarak yaklaşık 50.0 mg Fe(III)/g pDHMF değerine ulaştığı görülmüştür.



Şekil 3.3. Adsorpsiyon kapasitesinin Fe(III) derişimi ile değişimi
Adsorpsiyon süresi=120 dak, pH=6.0, T=25°C

Daha sonra yavaşlayan adsorpsiyon kapasitesindeki artış 1100 mg Fe(III) derişimine kadar 57.0 Fe(III)/g pDHMF değerine çıkmış ve bu değerde sabit kalmıştır (Şekil 3.3). Sonuçlar pDHMF'nin Fe(III) adsorplama kapasitesinin Cu(II) ve Ni(II) adsorplama kapasitesinden 8-9 kez daha fazla olduğunu göstermiştir.

3.4. pDHMF'in Modifikasyonu

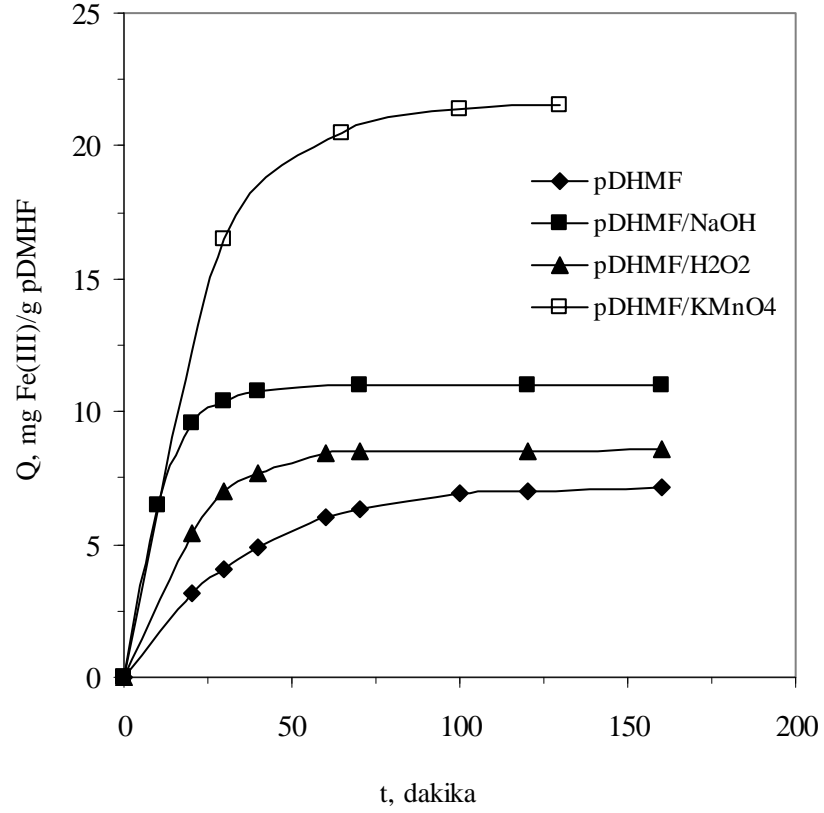
Polimerik reçinelerin çeşitli yöntemlerle yapılarına fonksiyonel grupların kazandırılarak yapılan modifikasyonu çeşitli metal iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitelerini artırmak amacıyla uygulanan yöntemlerden biridir. Bu amaçla daha önceki çalışmalarda NaOH ve KOH ile modifiye edilen pDHMF'nin Cu(II) ve Ni(II)

iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitelerinde bir artış görülürken HCl, H₂SO₄, HNO₃ ve NH₃ ile yapılan modifikasyonların adsorpsiyon kapasitesine olumlu katkı sağlamadığı bulunmuştur^(74,76).

Bu çalışmada da pDHMF, NaOH ile modifiye edilmesinin yanı sıra KMnO₄ ve H₂O₂ ile de modifiye edilmiş ve Fe(III) iyonlarının modifiye polimerlerle adsorpsiyonun zamanla değişimi ve modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesine etkisi çalışılmıştır. Bu amaçla belirli miktardaki pDHMF 150 mL 5.0 M'lık NaOH, 5,0 M H₂O₂ ve 2.0 M KMnO₄ çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 5 saat karıştırılarak modifiye edilmiştir.

NaOH ve H₂O₂ ile yapılan modifikasyonlardan elde edilen polimerlerin, NaOH/pDHMF ve H₂O₂/pDHMF, adsorpladıkları Fe(III) miktarlarında bir artış gözlenirken denge adsorpsiyonuna 60-70 dakika gibi bir sürede ulaşıldığı görülmüştür. Ayrıca çok fazla olmamakla birlikte, NaOH/pDHMF'nin H₂O₂/pDHMF'den daha fazla Fe(III) adsorpladığı bulunmuştur. Benzer koşullarda NaOH modifikasyonu pDHMF'nin Cu(II) adsorpsiyonunu 6.0 mg Cu(II)/g pDHMF'den 12.7 mg Cu(II)/g pDHMF'ye ve Ni(II) adsorpsiyonunu 6.5 mg Ni(II)/g pDHMF'den 26.5 mg Ni(II)/g pDHMF'ye çıkarttığı bilinmektedir⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾. Fe(III) ile yapılan çalışmalarda ise Cu(II) ile yapılan çalışmaların sonuçlarına benzer şekilde adsorplanan Fe(III) iyonu miktarı yaklaşık 7.0 mg'dan 11-12 mg Fe(III)'e çıkmıştır.

Beklenen artış KMnO₄ ile yapılan modifikasyonlardan elde edilmiştir. Polimer zincirlerini yükseltgeyerek yapısında daha fazla karboksil ve hidroksil grupları bulunmasını sağlayan KMnO₄ modifikasyonu sonunda adsorplanan Fe(III) miktarı yaklaşık 7.0 mg'dan 21.0 mg Fe(III)/g pDHMF'ye çıkmıştır (Şekil 3.4).

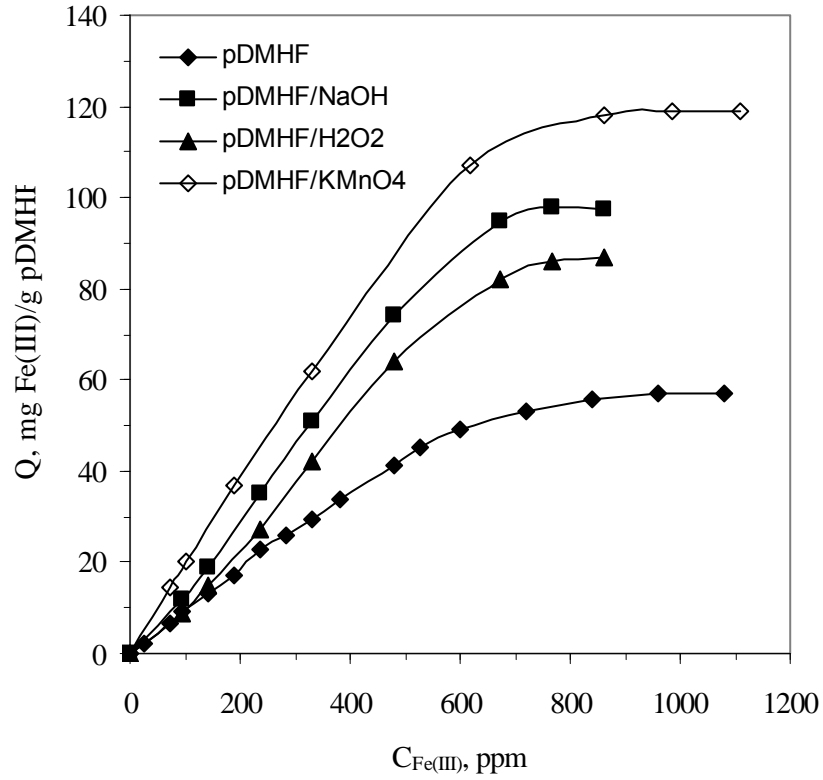


Şekil 3.4. Modifikasyonun pDHMF'in Fe(III) adsorpsiyonuna etkisi
V=150 mL, t=5 saat, pH=6.0, T=25°C

NaOH, H₂O₂ ve KMnO₄ modifikasyonunun pDHMF'nin Fe(III) iyonu adsorpsiyon kapasitesine etkisi farklı derişimli Fe(III) çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar pDHMF'nin Fe(III) iyonlarına karşı yüksek olan adsorplama kapasitesinin modifikasyonla çok daha yüksek değerlere çıktığını göstermiştir (Şekil 3.5). Buna göre pDHMF'nin yaklaşık 1080 ppm'de 57 mg Fe(III)/g pDHMF olarak bulunan maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, denge adsorpsiyonlarına uygun bir şekilde H₂O₂ modifikasyonu ile 750 mg Fe(III) ve üstü çözeltilerde 86.6 mg Fe(III)/g pDHMF'a, NaOH modifikasyonu ile 750 mg Fe(III) ve üstü çözeltilerde 97.0 mg Fe(III)/g pDHMF'a ve KMnO₄ modifikasyonu ile 850 mg

Fe(III) ve üstü çözeltilerde 118 mg Fe(III)/g pDHMF'a çıktığı bulunmuştur. NaOH ve H₂O₂ modifikasyonu pDHMF'nin denge adsorpsiyonu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine yaptığı katkı benzer miktarlardadır. Bu değerler KMnO₄ modifikasyonu ile daha yüksek değerlere çıkarılabilmektedir.

Benzer çalışmalarda NaOH ve KOH ile yapılan modifikasyonlar sonunda pDHMF'nin Ni(II) adsorplama kapasitesi 8 mg'dan 250 ppm ve üstü çözeltiler için yaklaşık 31.0 mg Ni(II)/g pDHMF'ye ve sadece NaOH modifikasyonundan sonra Cu(II) adsorplama kapasitesinin 6 mg'dan 170 ppm ve üstü çözeltiler için yaklaşık 13.0 mg Cu(II)/g pDHMF'ye çıkmıştır. pDHMF ve modifiye pDHMF'lerle elde edilen yüksek Fe(III) adsorplama kapasiteleri hazırlanan reçinelerin Fe(III) iyonlarına karşı, Ni(II) ve Cu(II) iyonlarından daha yüksek bir ilgiye sahip olduğunu göstermiştir.



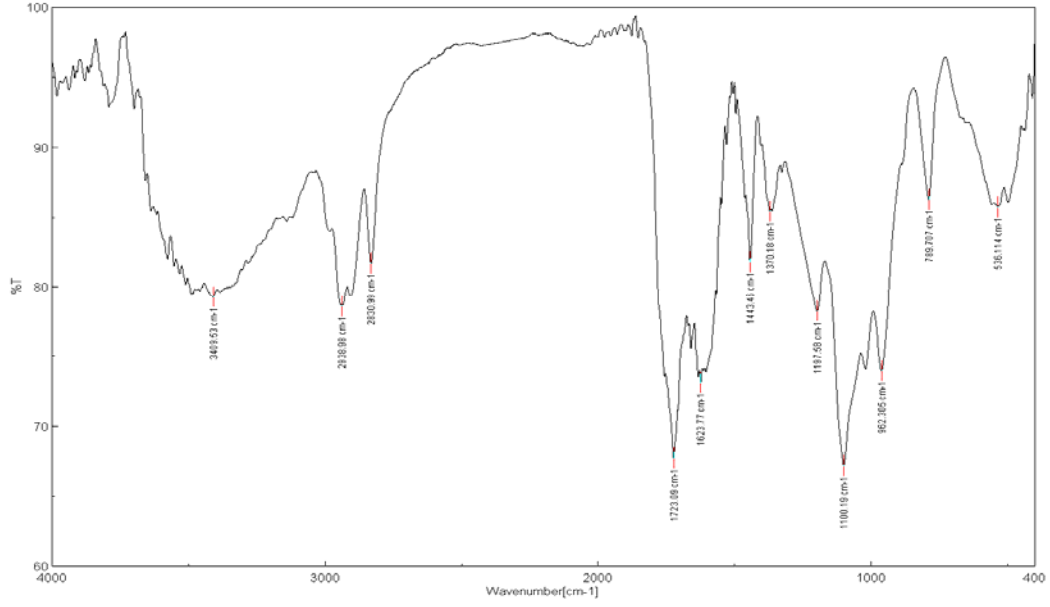
Şekil 3.5. Modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

V=150 mL, t=5 saat, pH=6.0, T=25°C

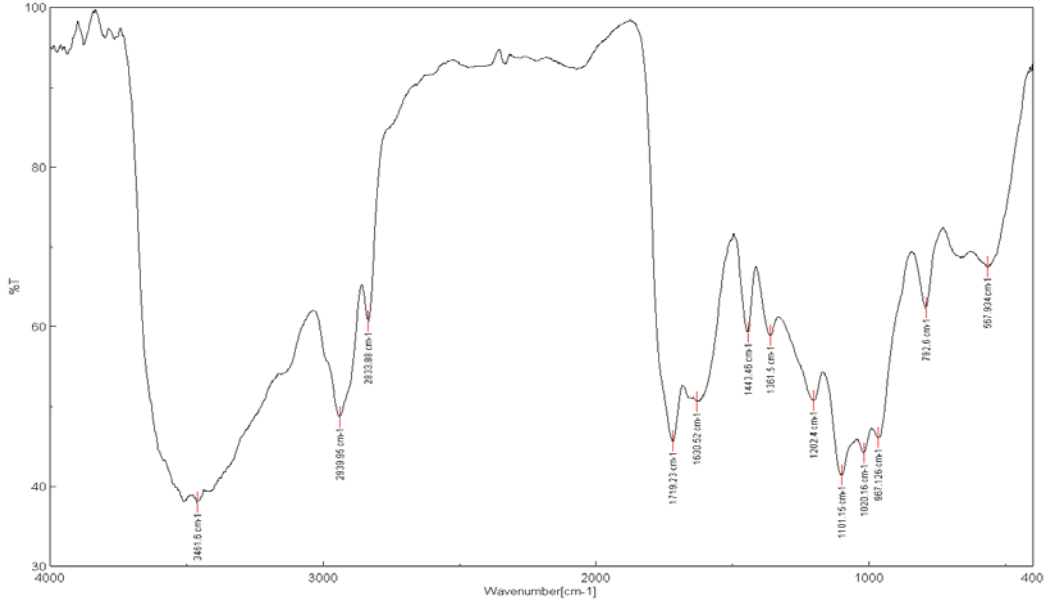
3.5. FT-IR Analiz Sonuçları

pDHMF ve modifiye edilmiş pDHMF/NaOH, pDHMF/H₂O₂ ve DHMF/KMnO₄ örneklerinin yapısal analizleri FT-IR analizleri ile çalışılmıştır. pDHMF'in FT-IR spektrumu Şekil 3. 6'da verilmiştir. 1723 cm⁻¹'de C=O gerilimine, 1640 cm⁻¹'de ise tepkimeye girmemiş C=C gerilimine ait bandlar görülmektedir. 3409 cm⁻¹'de gözlenen geniş adsorpsiyon bandı pDHMF üzerinde C=O bağlarının yanı sıra O-H bağlarının da oluştuğunu göstermektedir. 2830 ve 2938 cm⁻¹'de alifatik C-H bağlarına ait gerilim bandları, 1443 ve 1370 cm⁻¹'de gözlenen bandlar bir karboksil ve bir alkol grubuna ait C-O-H bağının düzlem içi bükülmesi, 1197 cm⁻¹'de

gözlenen bandın karboksil grubuna bağlı C–O grubunun gerilme bandı ve 1100 cm^{-1} 'deki band ise C–O–C grubunun gerilme bandı olarak yorumlanmıştır.



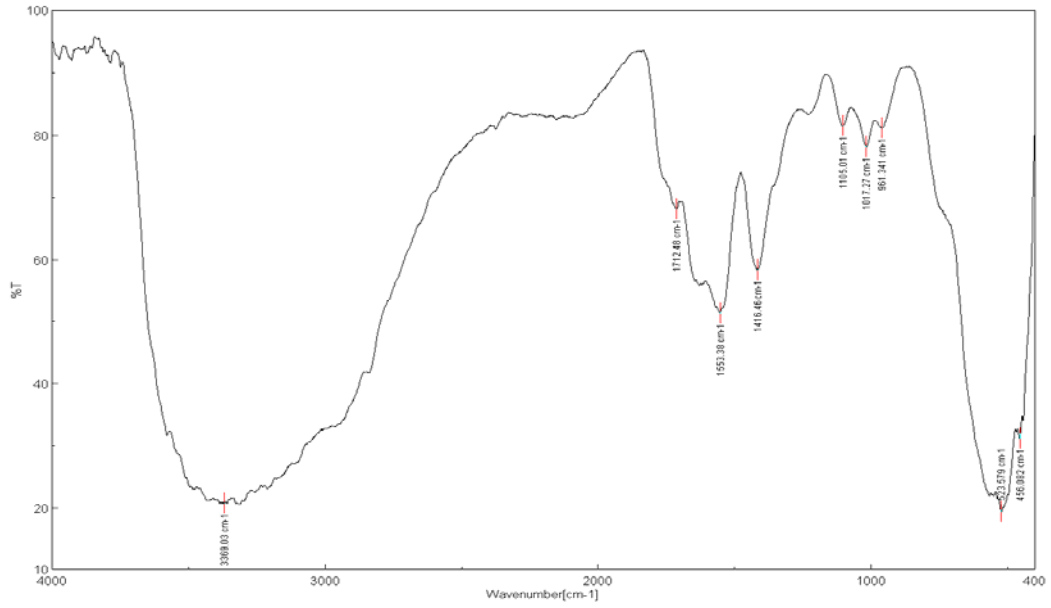
Şekil 3.6. pDHMF'in FT-IR spektrumu



Şekil 3.7. pDHF/H₂O₂'nin FT-IR spektrumu

H₂O₂ ile modifiye edilmiş pDHF'nin FT-IR spektrumu Şekil 3.7'de verilmiştir. pDHF/H₂O₂'nin ve pDHF'nin FT-IR spektrumları arasında gözle görülür bir fark bulunmamaktadır. Sadece 2833 ve 2939 cm⁻¹'de görülen C–H bandları ile 3461 cm⁻¹'de görülen –OH bandını karşılaştırarak H₂O₂ modifikasyonunun beklenildiği şekilde polimerin yapısında hidroksil gruplarının artmış olmasına neden olduğu söylenebilir.

KMnO₄ ile Modifiye edilmiş pDHF'nin FT-IR spektrumu da Şekil 3.8'de verilmiştir. Spektrumda –OH gerilimine ait band 3369 cm⁻¹'de son derece şiddetli olarak gözlenmekte ve C–H bandlarını örtmektedir. 1712 cm⁻¹'de görülen C=O grubuna ait bandın ve 1100 cm⁻¹ civarında görülen C–O–C bandının şiddetinin azalmış olması karbonil gruplarının büyük çoğunlukla hidroksil grubuna dönüştüğünü düşündürmüştür.



Şekil 3.8. PDHMF/KMnO₄'ün FT-IR spektrumu

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Fe(III) iyonunun pDHMF, pDHMF/NaOH, pDHMF/H₂O₂ ve pDHMF/KMnO₄ üzerine adsorpsiyonunun zamanla değişimi Şekil 3.2 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. pDHMF'in yapısında bulunan ve paylaşılmamış elektron içeren –O–H ve C=O gibi gruplar Fe(III) iyonları ile bağ oluşturarak Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunu sağlamaktadır. pDHMF/NaOH'ın, pDHMF/H₂O₂'ın ve pDHMF/KMnO₄'ün adsorpsiyon kapasiteleri pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesinden daha fazladır. pDHMF'in modifikasyonu ile polimerin yapısında –OH, –O⁺Na, C=O, –C(O)–OH, –C(O)–O⁺Na, C–O–C ve –O–C(O)– gibi oksijen içeren gruplar oluşturulmakta ya da miktarları artırılmaktadır. Bu gruplar sayesinde de polimerin adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Bir adsorpsiyon prosesinde kontrol mekanizması kütle transferi ya da kimyasal tepkime olabilmektedir. Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon kinetiği

ile belirlenir. Dolayısıyla, adsorpsiyonun kontrol mekanizmasını belirlemek amacıyla adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci dereceden tepkime eşitliklerine uygulanmıştır. Birinci dereceden kinetik model eşitlik 3.2 ile verilir^(69,71).

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

q_e ve q_t : Dengede ve t anında reçine üzerine adsorplanmış Fe(III) miktarı, mg Fe(III)/g polimer, ve

k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir, dk^{-1} .

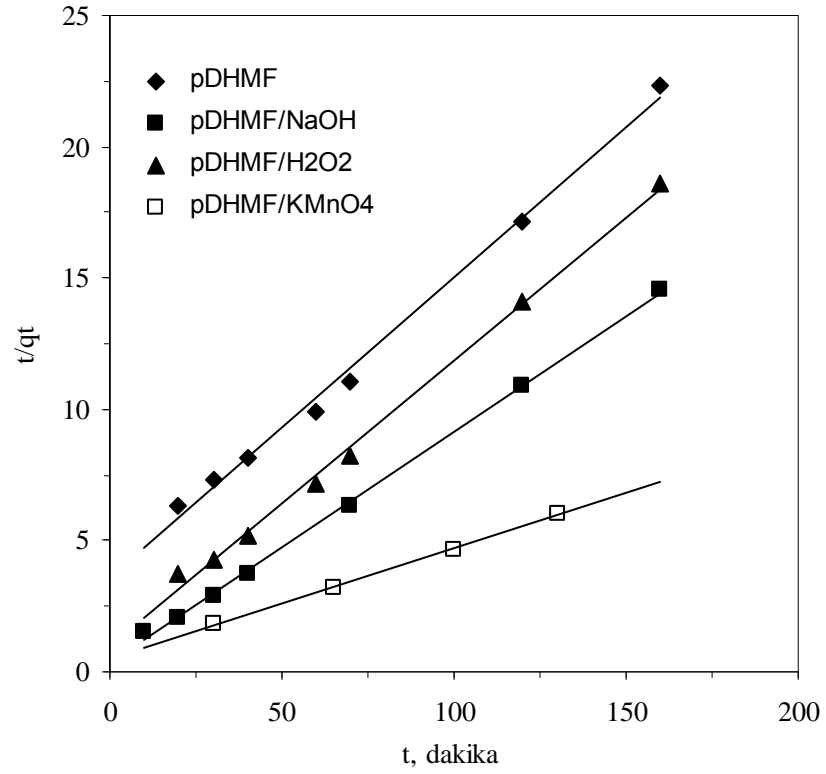
Eşitlik 3.2'ye göre $\log(q_e - q_t)$ zamana karşı çizilmiş ve elde edilen eğrilerin lineer eşitliklerinden hız sabiti k_1 ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon verilerinin birinci dereceden bir kinetiğe kesinlikle uymadığını göstermiştir.

İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği eşitlik 3.3'te verildiği şekilde ifade edilebilir^(75,76).

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

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

Zamana karşı oluşturulan t/q_t eğrilerinden hız parametreleri elde edilmiş ve ikinci dereceden kinetik modelin deneysel veriye uyduğu görülmüştür (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Fe(III) adsorpsiyonunun $t/q_t - t$ eğrileri

Elde edilen lineer eğrilerden hesaplanan pDHMF, PDHMF/NaOH, PDHMF/H₂O₂ ve pDHMF/KMnO₄ üzerine Fe(III) iyonlarının ikinci dereceden adsorpsiyonunun kinetik parametreleri ise Çizelge 3.1'de verilmiştir. Verilerin İkinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyması, adsorpsiyonda hız belirleme basamağının kütle transferi yerine kimyasal adsorpsiyonun olabileceğini göstermiştir^(67,69). Bu durumda, metal katyonu ve adsorban arasındaki elektron paylaşımında değerlik yapılarına bağlı kuvvetlerin kullanılabileceği söylenebilir.

Çizelge 3.1. Fe(III) adsorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik parametreleri

Polimer	$k_2, \text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$	R^2
pDHMF	0.00364	0.9943
PDHMF/NaOH	0.01222	0.9965
pDHMF/H ₂ O ₂	0.02286	0.9989
pDHMF/KMnO ₄	0.00359	0.9988

3.7. Adsorpsiyon Isısı

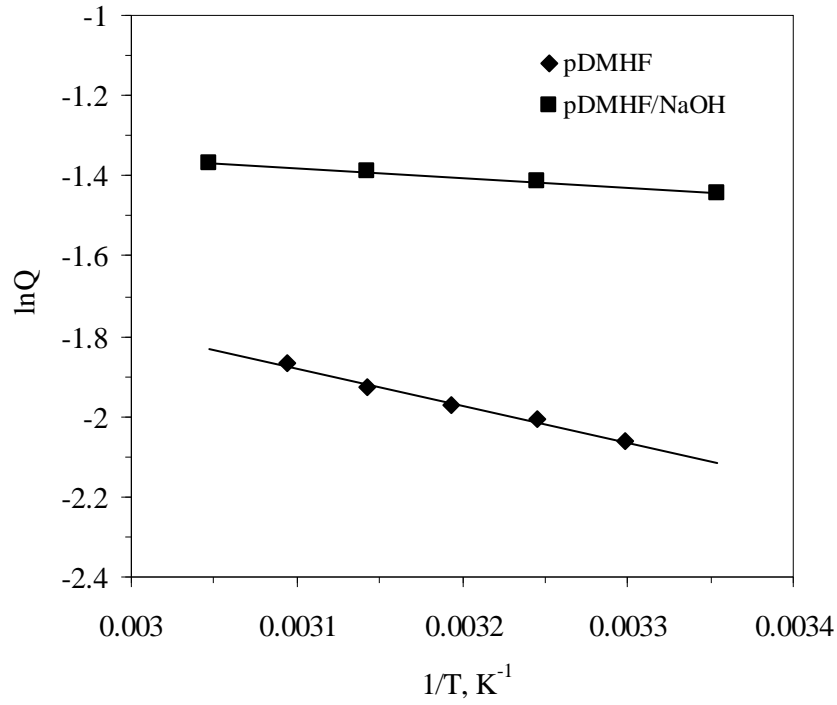
Adsorpsiyon ısılarını belirlemek amacıyla pDHMF ve pDHMF/NaOH ile farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlardan adsorpsiyonun sıcaklık değişiminden etkilendiği ve adsorpsiyonun sıcaklık artışıyla az da olsa arttığı gözlenmiştir (Çizelge 3.2).

Clasius-Clapeyron (eşitlik 3.4) eşitliğine göre oluşturulan lineer $\ln Q - T^{-1}$ eğrilerinin (Şekil 3.10) eğimlerinden hesaplanan adsorpsiyon ısıları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Sıcaklıkla artan adsorpsiyon miktarlarına uygun olacak şekilde pozitif adsorpsiyon ısıları elde edilmiştir.

$$\frac{d \ln Q}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{R} \quad 3.4$$

Çizelge 3.2. Fe(III) adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

	pDHMF	PDHMF/NaOH
T, °C	Q, mmol Fe(III)/g polimer	Q, mmol Fe(III)/g polimer
25	-	0.23597
30	0.12706	0,23074
35	0.13437	0.24334
40	0.13890	0.24913
45	0.14598	0.24884
50	0.15445	0.24829
55	-	0.25494



Şekil 3.10. Fe(III) adsorpsiyonunun $\ln Q - T^{-1}$ eğrileri

Çizelge 3.3. Adsorpsiyon ısıları

Polimer	Adsorpsiyon Isısı, kJ·mol ⁻¹	R ²
PDHMF	7.73	0.9932
PDHMF/NaOH	2.07	0.9676

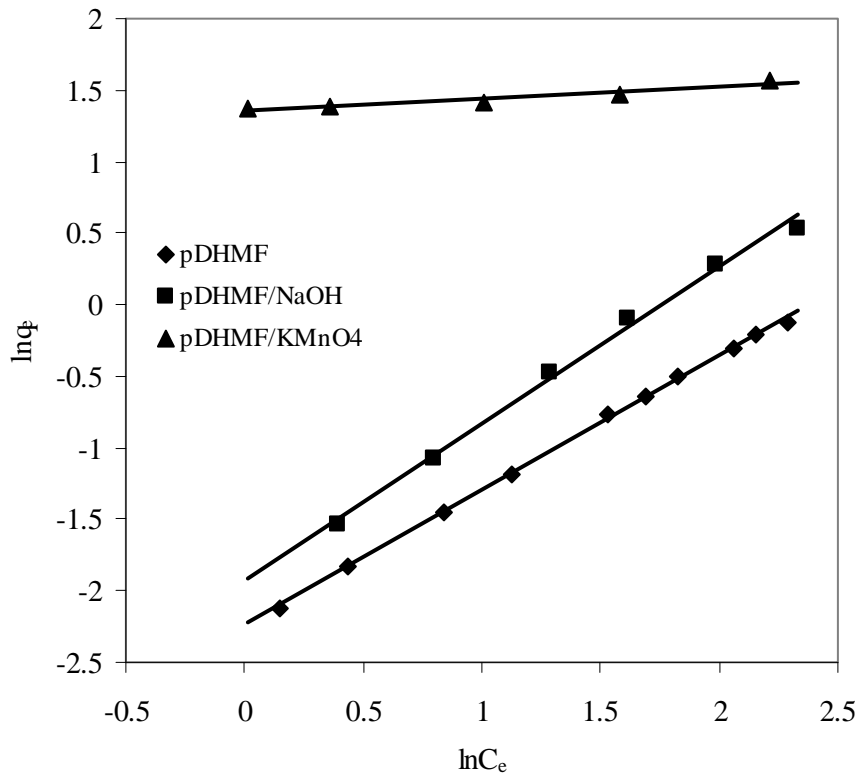
Fe(III) iyonlarının pDHMF üzerine adsorpsiyonunun pozitif adsorpsiyon ısıları, Ni(II) iyonlarının pDHMF ve PDHMF/NaOH üzerine adsorplanmasına benzer şekilde, Fe(III) iyonlarının da pDHMF üzerine kimyasal adsorpsiyon ile bağlandığını göstermiştir. Ancak, Fe(III) adsorpsiyonu ısılarının hem PDHMF, hem de pDHMF/NaOH için, Ni(II) adsorpsiyonuna göre az da olsa daha yüksek olduğu görülmüştür. Fe(III) iyonları da, Ni(II) iyonlarına benzer şekilde, fiziksel bağlanma gösteren Cu(II) iyonlarından farklı davranış gösterdiği ve reçinelere kimyasal olarak bağlandığı bulunmuştur.

3.8. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi, Fe(III) iyonlarının pDHMF, ve modifiye pDHMF'lerin üzerine adsorplanmasından elde edilen verilere uygulanmıştır. Deneysel verilerin, Langmuir izotermine uyan Cu(II) ve Ni(II) iyonu adsorpsiyonlarından farklı olarak, yüksek korelasyonlarla Freundlich izotermine uyduğu ve görülmüştür. pDHMF/H₂O₂ ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verinin ise ne Freundlich izotermine ne de Langmuir izotermine uymadığı bulunmuştur. Ancak deneysel veri tekrarlanamadığı için Fe(III)

iyonlarının pDHMF/H₂O₂ üzerine adsorplanmasına uygun bir izoterm modeli aramasına gidilmemiştir.

Lineer Freundlich eşitliğine göre (eşitlik 1.9) elde edilen lineer $\ln q_e - \ln C_e$ eğrilerinden (Şekil 3.11) Freundlich sabitleri belirlenmiş ve Çizelge 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.11. Freundlich izotermi

Çizelge 3.4. Freundlich sabitleri

Polimer	K_f	n	R^2
PDHMF	0.1017	1.0626	0.999
pDHMF/NaOH	0.1456	0.9146	0.994
pDHMF/KMnO ₄	3.8806	11.9332	0.944

4. SONUÇ

Bu çalışmada, poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan) diokzan içerisinde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furanın SnCl₄ ile polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan reçinenin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla pDHMF, NaOH, H₂O₂ ve KMnO₄ ile modifiye edilmiştir. Elde edilen araştırma bulguları sonucunda şu sonuçlara varılmıştır;

- Fe(III) iyonlarının pDHMF üzerine adsorpsiyonu ortam pH'sına bağlıdır. Maksimum Fe(III) adsorpsiyonu pH=6.5'ta gerçekleşmiştir. Ancak Fe(III) çökmesini önlemek amacıyla çözeltilerin daha fazla asidik olması tercih edilmiş ve çalışmalar pH'sı 6.0'a tamponlanmış çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir.
- Fe(III) derişimi 100 ppm olan, pH'ları 6.0'a tamponlanmış çözeltilerle farklı sürelerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan maksimum denge adsorpsiyonuna 120 dakikada ulaşıldığı ve 120 dakika sonunda adsorplanan Fe(III) miktarının 7.2 mg Fe(III)/g pDHMF olduğu bulunmuştur. pDHMF/NaOH, pDHMF/H₂O₂ ve pDHMF/KMnO₄ ile yapılan çalışmalarda, adsorpsiyonun çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşerek daha yüksek denge adsorpsiyon değerlerine ulaşmıştır. Modifiye reçineler için elde edilen maksimum adsorpsiyon değerleri; pDHMF/NaOH için 60 dakikada 11 mg Fe(III)/g polimer, pDHMF/H₂O₂ için 60 dakikada 8.5 mg Fe(III)/g polimer ve pDHMF/KMnO₄ için 80 dakikada 21.4 mg Fe(III)/g polimer olarak elde edilmiştir.
- Farklı derişimli Fe(III) çözeltileriyle yapılan maksimum adsorpsiyon belirleme çalışmalarında, adsorpsiyon hem pDHMF hem de modifiye polimerler için Fe(III) derişimiyle 600-650 ppm'e kadar lineer ve hızlı bir artış gösterdikten

sonra yavaşlamış ve maksimum adsorpsiyon değerleri pDHMF için 1000 ppm Fe(III) derişiminde 57.0 mg Fe(III)/g polimer, pDHMF/NaOH için 770 ppm Fe(III) derişiminde 98.0 mg Fe(III)/g polimer, pDHMF/H₂O₂ için 800 ppm Fe(III) derişiminde 87.0 mg Fe(III)/g polimer ve pDHMF/KMnO₄ için 900 ppm Fe(III) derişiminde 119.0 mg Fe(III)/g polimer olarak elde edilmiştir. pDHMF'nin yüksek Fe(III) ilgisinin NaOH, H₂O₂ ve KMnO₄ modifikasyonu ile daha da arttığı görülmüştür.

- H₂O₂ ve KMnO₄ ile yapılan modifikasyonların pDHMF'nin adsorpsiyon kapasitesini artırmış olmaları polimerin yapısındaki –OH ve C=O gruplarının miktarlarının artmış olduğunu göstermiştir.
- Adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden bir adsorpsiyon kinetiğine uymaktadır.
- Adsorpsiyonlar için Freundlich ve Langmuir izotermi sınınanmış ve pDHMF, pDHMF/NaOH ve pDHMF/KMnO₄ üzerine Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonun yüksek doğrulukla Freundlich izotermine uyduğu bulunmuştur.
- Fe(III) iyonlarının pDHMF/H₂O₂ üzerine adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermine uymadığı görülmüştür.
- pDHMF, pDHMF/NaOH, pDHMF/H₂O₂ ve pDHMF/KMnO₄ üzerine Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda, Ni(II) iyonlarının pDHMF ve pDHMF/NaOH üzerine adsorpsiyonuna benzer şekilde elde edilen pozitif adsorpsiyon ısıları, adsorpsiyonun endotermik bir işlem olduğunu ve Fe(III) adsorpsiyonunda kimyasal bağlanmanın öne çıktığını göstermiştir.
- pDHMF'in FT-IR spektrumunda görülmeyen furan halkasına ait C-O-C bağları önceki çalışmalarda belirlenen halka açılma polimerleşmesini desteklemiştir.

- pDHMF/H₂O₂'nin FT-IR spektrumunda pDHMF'nin FT-IR spektrumundan farklı olarak –OH bandı biraz daha şiddetli olarak görülmüştür. pDHMF/KMnO₄'ün FT-IR spektrumunda ise C=O bandı şiddeti oldukça azalırken –OH bandı şiddetinin artmış olduğu görülmüştür. Modifikasyonla elde edilen yapısal değişiklikler adsorpsiyonda gözlenen artışın Fe(III) iyonlarının oluşan –OH gruplarına bağlanmasıyla sağlandığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow, H. D. Gesser, *Talanta*, **37**, 491 (1990).
2. B. E. Reed , S. K. Nonavinakere, *Sep. Sci. and Tech.*, **27**, 1985 (1992).
3. Y. Kanishi, S. Asai, Y. Midoh, M. Oku, *Sep. Sci. and Techn.*, **28**,1691(1993).
4. A. Seco, P. Marzal, C. Gabaldan, *J. Chew. Tech. Biotech.*, **68**, 23(1997).
5. Z. Aksu, T. Kutsal, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **52** ,109(1991).
6. J. L. G. Ariza, R. Beltran and J. C. S. Bermejo, *Environ. Int.*, **29**, 69 (2003).
7. O. Neyzi, T. Ertuğrul, *Pediatri Cilt 1*, 373 (1993).
8. A. Alvarez, *Sepiolite Properties and Uses*, In: A. Singer and E. Galan, eds. *Polygarskite–Sepiolite Occurences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology 37*, Elsiver, Amsterdam, 253-287 (1984).
9. J. W. Patherson, *Waste Water Treatment*, Sci. Publishers Inc. U.S.A. 113, (1977).
10. B. Pekin, *Biyokimya Mühendisliği (Biyoteknoloji)*, Ege Üniv. Yayınları No:3, 254 (1983).
11. M. D. Mullen, D. C. Wolf, F. G. Ferris, T. J. Beveridge, C. A. Fleming and G. W. Balley, *Appl. Environ. Microbiol.* **55**, 3143 (1989).
12. N. Kuyucak, B. Volosky, *Biotech. Lett.*, **10**, 137 (1988).
13. T. J. Beveridge and R. G. E. Murray, *J. Bacteriol.*, **127**, 1502 (1976).
14. S. D. Alexandratos, *Sep. Purif. Methods*, **17**, 67 (1988).
15. V.J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, “Adsorption, Ion Exchange and Catalysis” Elsevier 1st Edition, 2006.
16. V. Vliet, B. M. Weber and W. J. Weber, Jr., *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, **53**, 1585 (1981).
17. L. Frank Slejko, *Adsorotion Technology, A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*, Marcel Dekker, Inc., NY, (1985).
18. K. V. Kumar, K. Subanandam, V. Ramamurthi and S. Sivaneson, *Solid liquid adsorption for wastewater treatment; Principle design and operation*, 2004
19. A. Börekçi, *Mezogözenekli katılarda boyar madde adsorpsiyonu Gazi Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi* (1994).

20. S. Demirel, "Antep Fıstığı Kabuğu ile Kurşun (II)'nin Adsorplanma Özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, Türkiye (2002).
21. F. Dilekoğlu, "Beyaz Urfa Taşının Sulu Ortamda Cd²⁺ ve Zn²⁺ Ağır Metallerini Adsorplama Kinetiğinin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye (2003).
22. T. C. Voice and W. J. Jr. Weber, Water Research, **17**, 1433(1983).
23. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1362 (1918).
24. W. J. Jr. Weber and B. M. Van Vliet, "Fundamental concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment" Chap. 1, Vol. 1, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI (1980).
25. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
26. J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad., **3**, 108 (1876).
27. J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad., **3**, 343 (1878).
28. C. Eddy and Metcalf, Wastewater Engineering treatment and Reuse, forth edition, McGraw Hill, Inc. (2003).
29. S. A. Wasay, S. Barrington and S. Tokunaga, Water Air and Soil Pollut., **116**, 449 (1999).
30. W. J. Jr. Weber, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, NY, (1972).
31. I. Neretnikes, Chem. Eng. Sci., **31**, 1029 (1976).
32. J. R. Kaczuinsky, J. S. Jr. Fritz, D. D. Walker and H. Ebra, Radional. Nucl. Chem., **91**, 349 (1985).
33. Y. Sarıkaya, Fizikokimya, I. Baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara (1993).
34. P. Mauros, A. I. Zouboulis, N. K. Lazaridis, Environ. Technol., **1**, 83 (1993).
35. S. B. Kanungo, S. S. Tripathy and J. Rajeev, Colloid Interface Sci., **269**, 1 (2004).
36. D. Bhattacharyya and C. Y. R Cheng, Activated Carbon Adsorption of Heavy Metals from Single and Multicomponent Systems, .Environment Progress, Vol 6, 110 (1987).
37. W. Wafwoyo, C. Seo and W. Marshall, J. Chem. Technol. Biotechnol., **74**, 1117 (1999).
38. F. Mahmood and Qadeer, R., Sci. Technol. Develop., **12**, No 1, 35 (1993).

39. A. Üçer, A. Uyanık, S. Çay, Y. Özkan, Sep. Pur. Techn., **44**, 11 (2005).
40. K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, Appl. Clay. Sci., **41**,1 (2008).
41. I. Villaescusa, M. Martinez, N. Miralles, J. Chem. Tech. Biotech., **75**, 812 (2000).
42. B. Volesky, TIBTECH, **5**, 96 (1987).
43. C. Quintelas, Z. Rocha, B. Silva, B. Fonseca, H. Figueiredo, T. Tavares, Chem. Eng. J., **3**, 122 (2008).
44. H. Güler, N. Şahiner, G. A. Ayçık, O. Güven, J. Appl. Polym. Sci., **66**, 2475 (1997).
45. T. Hirotsu, S. Kotoh, K. Sugasaka, J. Polym. Sci. A, Poly. Chem., **24**, 1953 (1986).
46. M. Yiğitoğlu, M. Ersöz, R. Coşkun, O. Şanlı, H. İ. Ünal, J. Appl. Polym. Sci. **68**, 1935 (1998).
47. G. N. de Almeida, L. M. De Sousa, A. D. P. Metto, R. J. Cassella, J. Coll. Iner. Sci., **315**, 63 (2007).
48. M. Wang, L. Xu, M. Zhai, J. Peng, J. Li, G. Wei, Carbohydrate Polymers, **74**, 498 (2008).
49. V. S. Soldatov, Stud. Environ. Sci., **23**, 353 (1984).
50. R. T. Peltonen, K. B. Ekman and J. H. Namsan, Ind. Eng. Chem. Res., **33**, 235 (1995).
51. V. S. Soldatov A. A. Shunkevich and G. I. Sergeev, Reactive Polym., **7**, 159 (1988).
52. W. P. Lin, R. W. Fu, Y. Lu and H. M. Zeng, Reactive Polym., **22**, 1 (1994).
53. Y. Lu C. Wu, W. P. Lin., L. Y. Tang and H. M. Zeng, J. Appl. Polym. Sci., **53**, 1461 (1994).
54. S. R. Shukla, S. R. Pai, A. D. Shendarkar, Sep. Pur. Techn., **47**, 141 (2006).
55. N. Pekel, N. Şahiner, O. Güven, Radiation Physics and Chemistry, **59**, 485 (2000).
56. R. B. Seymour, Plastics, Mortars, Sealants and Caulking Compoundsd. ACS Symposium, Series 113, American Chemical Society, Washington, D.C., (1979).
57. M. Inoue, M. Norimoto, Wood Industry **49**, 588 (1991).

58. R. M. Rowell, S. Lange and M. Davis, Steam stabilization of aspen fiberboards. Proceedings of Fifth Pacific Rim Bio-Based Composite Symposium, P. D. Evans, ed., Canberra, Australia, 425 (2000).
59. M. Amour, A. G. Davies, J. Upadhyay and A. Wassermann, J. Polym. Sci. A1, **5**, 1527 (1967)
60. K. K. Konazowa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. H. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak, Synth. Met., **1**, 329 (1980).
61. G. Tourillan, F. Garnier, J. Electrochem. Soc., **135**, 173 (1982).
62. M. Kobayashi, J. Chen, T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, F. Wudl, Phys. Rev., B, **30**, 702(1984).
63. S. Glenis, D. S. Ginley, A. J. Frank, J. Appl. Phys., **62**(1), 190 (1987).
64. A. Gandini, Adv. Polym. Sci., **25**, 47 (1977).
65. E. T. Kang, K. G. Neoh, Eur. Polym. J., **23**, 719 (1987).
66. S. Glenis, M. Benz, E. Leboft, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf and M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc, **115**, 12519 (1993).
67. X. Wan., F. Yan, S. Jin, X. Liu and G. Xue, Chem. Mater., **11**, 2400 (1999).
68. G. J. Schmitt, C. Schuerch, J. Polym. Sci., **49**, 287 (1961).
69. Y. Ogawa, M. Sawamoto, T. Higashimura, Polym. J., **16**, 415 (1984).
70. F. Cataldo, Eur. Polym. J. , **32**, 1297 (1996).
71. F. Sanda and M. Matsumoto, Macromolecules, **28**, 6911 (1995).
72. H. Çiftçi, H. N Testereci, Polymer Bulletin, **52**, 33 (2004).
73. Cu(II) M. Bıykoğlu, G. Akın Öktem, H. N. Testereci, Z. Öktem, Cu(II) İyonlarının Poli(2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu. XX. Ulusal Kimya Kongresi, 2006 Kayseri.
74. N. Atalay, "Ni(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan) Üzerine Adsorpsiyonu", Kırıkkale Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale (2007).
75. P. Dreyfuss, Am. Chem. Soc. Symp. Series, **212**, 115 (1983).
76. G. Pruckmayr and T. K. Wu, Macromolecules, **11**, 265 (1978).