



**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BORLU FENOL FORMALDEHİT REÇİNESİ İLE BOYAR
MADDELERİN ADSORPSİYON KAPASİTESİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Feyza KANAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAHRAMANMARAŞ
HAZİRAN-2008**



**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BORLU FENOL FORMALDEHİT REÇİNESİ İLE BOYAR
MADDELERİN ADSORPSİYON KAPASİTESİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Feyza KANAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAHRAMANMARAŞ
HAZİRAN-2008**

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BORLU FENOL FORMALDEHİT REÇİNESİ İLE BOYAR
MADDELERİN ADSORPSİYON KAPASİTESİNİN
ARAŞTIRILMASI**

FEYZA KANAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kod No :

Bu Tez 27/06/2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

Doç.Dr.
Bilal ACEMİOĞLU
1. DANIŞMAN

Prof. Dr.
M. Hakkı ALMA
2. DANIŞMAN

Prof. Dr.
Mehmet TÜMER
ÜYE

Doç.Dr.
Özer ÇINAR
ÜYE

Yrd. Doç.
Hüseyin KÖKSAL
ÜYE

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Süleyman TOLUN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma.....tarafından desteklenmiştir

Proje No:.....

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
İÇİNDEKİLER.....	I
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
ÖNSÖZ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimer.....	1
1.1.1.Genel Bilgiler.....	1
1.1.2. Polimer Kavramları.....	1
1.1.3. Fenolik Reçineler.....	2
1.1.3.1. Fenolik Reçinelerde Kullanılan Monomerler.....	4
1.1.3.2. Fenolik Reçinelerin Sentezi.....	4
1.1.3.3. Fenolik Reçinelerin Üretimi/Modifikasyonu.....	5
1.1.3.4. Fenolik Reçinelerin Yapısı ve Özellikleri.....	5
1.1.3.5. Modifiye Edilmiş ve Isıya Dayanıklı Reçineler.....	6
1.1.3.5.1. Eterifikasyon Reaksiyonları.....	6
1.1.3.5.2. Esterifikasyon Reaksiyonları.....	7
1.1.3.6. Borla Modifiye Edilmiş Fenolik Reçineler.....	7
1.2. Adsorpsiyon.....	8
1.2.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	9
1.2.2. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri.....	10
1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	14
3. MATERYAL VE METOT.....	18
3.1. Materyal.....	18
3.1.1. Borlu Fenol Formaldehit Polimerinin Sentezi İçin Kullanılan Kimyasallar	18
3.1.2. Kullanılan Boyar Maddeler.....	18
3.1.3. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	19
3.2. Metot.....	19
3.2.1. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin Sentezi.....	19
3.2.2. Borlu Reçinenin Termal Analiz Sonuçlarının (TGA) Belirlenmesi.....	20
3.2.3. Borlu Reçinenin Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) Sonuçlarının Belirlenmesi ...	20
3.2.4. Borlu Polimerlerin Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Sonuçlarının Belirlenmesi...	20
3.2.5. Borlu Reçine İçin Fenol Tayini Sonuçlarının Belirlenmesi.....	20
3.2.6. Borlu Reçinenin FTIR Sonuçlarının Belirlenmesi.....	21
3.2.7. Adsorpsiyon Deneyleri.....	21
3.2.8. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması.....	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	23
4.1. Sentezlenen Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin Analizi.....	23
4.2. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin HPLC Sonuçları.....	24
4.3. Borlu Fenol Formaldehit Polimerinin GPC ile Molekül Ağırlığı Tayini.....	24
4.4. Borlu Fenol Formaldehit Polimerinin TGA Sonuçları	24
4.5. Borlu Fenol Formaldehit Polimerinin DSC Sonuçları	25
4.6. Borlu Fenol Formaldehit Polimerinin FTIR Sonuçları	27
4.7. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi.....	28
4.8. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	28
4.9. pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	32
4.10. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	37
4.11. İzoterm İncelemeleri.....	42
4.12. Kinetik İncelemeler.....	51
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	60

ÖZGEÇMİŞ.....	62
----------------------	-----------

UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MSc THESIS

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ADSORPTION CAPACITY OF DYES BY BORON-CONTAINING PHENOL FORMALDEHYDE RESIN

Feyza KANAT

1st SUPERVISOR: Assoc. Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

2nd SUPERVISOR: Prof. Dr. M. Hakkı ALMA

Year: 2008 Page: 62

Jury: Prof. Dr. M. Hakkı ALMA

Jury: Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Jury: Assoc. Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Jury: Assoc. Prof. Dr. Özer ÇINAR

Jury: Asist. Prof. Dr. Hüseyin KÖKSAL

In this study, boron-containing resin was synthesized, and the adsorption of methyl violet and malachite green onto this resin was investigated. The effect of solution concentration, pH and temperature on adsorption was studied. The maximum amount of dye adsorbed was reached at 200 min. Therefore, this time was accepted as adsorption equilibrium. It has been seen that the adsorbed amounts of both methyl violet and malachite green increase with increasing concentration and pH. While the adsorbed amount of methyl violet decreased with increasing temperature, the adsorbed amount of malachite green increased with increasing temperature.

According to isotherm studies, while the adsorption of methyl violet is consistent with Langmuir and Freundlich isotherms, it was determined that the adsorption of malachite green was consistent with only Freundlich isotherm.

As a the results of kinetic studies, it was determined that the adsorption of methyl violet obeyed pseudo second-order and intra-particle diffusion models and the adsorption of malachite green consistent with pseudo first-order, pseudo second order and intra-particle diffusion models.

Keywords: Boron-containing phenol-formaldehyde resin, methyl violet, malachite green, adsorption, isotherm, kinetic.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİMDALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZET

BORLU FENOL FORMALDEHİT REÇİNESİ İLE BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYON KAPASİTESİNİN ARAŞTIRILMASI

Feyza KANAT

1. DANIŞMAN: Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU
2. DANIŞMAN: Prof. Dr. M. Hakkı ALMA

Yıl: 2008

Sayfa: 62

Jüri: Prof. Dr. M. Hakkı ALMA
Jüri: Prof. Dr. Mehmet TÜMER
Jüri: Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU
Jüri: Doç. Dr. Özer ÇINAR
Jüri: Yrd. Doç. Hüseyin KÖKSAL

Bu çalışmada, borlu reçine sentezlenmiş ve sentezlenen bu reçinenin üzerine metil viyoleet ve malaşit yeşilinin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon üzerine çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Adsorplanan maksimum boyar madde miktarlarına 200.dakikada ulaşılmıştır. Bu nedenle bu süre adsorption dengesi olarak kabul edilmiştir. Hem metil viyoleetin hem de malaşit yeşilinin adsorplanan miktarının konsantrasyon ve pH'nın artışıyla arttığı görülmüştür. Metil viyoleetin adsorplanan miktarı sıcaklık artışıyla azalırken, malaşit yeşilin adsorplanan miktarı sıcaklığın artışıyla artmıştır.

İzoterm incelemelerine göre, metil viyoleetin adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modeliyle uyumlu olduğu gözlenirken, malaşit yeşilin adsorpsiyonunun ise sadece Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Kinetik incelemeler sonucunda metil viyoleetin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modeline uyduğu; malaşit yeşilin adsorpsiyonunun ise yalancı birinci mertebeden, yalancı ikinci mertebeden ve partikül içi difüzyon modeliyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Borlu fenol formaldehit reçinesi, metil viyoleet, malaşit yeşil, adsorpsiyon, izoterm, kinetik.

ÖNSÖZ

"Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Kapasitesinin Araştırılması" başlığıyla Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulan bu çalışmada; Boyar madde kirliliklerinin borlu fenol formaldehit polimeri kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle sulu ortamdan uzaklaştırılmasına çalışılmıştır.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, fizikokimya dalında farklı gözlem ve bilgiye sahip olmamı sağlayan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Bilal ACEMİOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında zaman zaman bilgilerine başvurduğum ve çalışmamın diğer alanlarla bağlantısını anlamamı sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. M. Hakkı ALMA'ya içten teşekkürlerimi sunarım.

Bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan bölüm başkanımız değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Tümer'e ve mikrobiyoloji laboratuvar olanaklarından faydalanmamı sağlayan sayın hocam Doç. Dr. Metin DİĞRAK'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımıza katkı sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarda bana yardımcı olan Neslihan ŞAKALAR'a, tez yazımım esnasında yaptığı yardımlardan ötürü Ertuğrul ALTUNTAŞ'a ve Metin KERTMEN'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, sırtımı yasladığım, sevgilerini kalbimde hissettiğim canım aileme teşekkür ederim.

Haziran, 2008

Feyza KANAT

ÇİZELGELER DİZİNİ

	SAYFA
Çizelge 3.1. Metil Viyole't'in Fiziksel Özellikleri.....	18
Çizelge 3.2. Malaşit Yeşili'nin Fiziksel Özellikleri.....	19
Çizelge 4.1. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinelerinin FTIR Sonuçları....	28
Çizelge 4.2. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Metil Viyole't'in Borlu Fenol Formaldehit Polimeri Üzerine Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler.....	29
Çizelge 4.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Malaşit Yeşil'in Borlu Fenol Formaldehit Polimeri Üzerine Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler.....	31
Çizelge 4.4. Değişik pH'larda Metil Viyole'tin Polimer Tarafından Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler.....	33
Çizelge 4.5. Değişik pH'larda Malaşit Yeşilin Polimer Tarafından Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler	35
Çizelge 4.6. Farklı Sıcaklıklarda Borlu Fenol Formaldehit Polimeri Üzerine Metil Viyole'tin Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler...	38
Çizelge 4.7. Farklı Sıcaklıklarda Borlu Fenol Formaldehit Polimeri Üzerine Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler...	40
Çizelge 4.8. Metil Viyole't ve Malaşit Yeşili İçin 28 °C'de, Normal pH Şartları Altında Elde Edilen Freundlich ve Langmuir İzoterm Sabitleri.....	50
Çizelge 4.9. Yalancı Birinci Dereceden ve İkinci Dereceden Modellerinden Elde Edilen q_e ile Deneysel q_e Değerlerinin Çizelgesi	53
Çizelge 4.10. Metil Viyole'tin Borlu Polimer Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetiğinin Parametreler Çizelgesi.....	57
Çizelge 4.11. Borlu Polimer Üzerine Malaşit Yeşili Adsorpsiyonunun Kinetik Parametrelerinin Çizelgesi.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ		SAYFA
Şekil 1.1. Polimer Adının Türetilmesi.....		2
Şekil 1.2. Alümina Silikatın Yapısı.....		2
Şekil 1.3. Bakelit.....		3
Şekil 1.4. o- ve p- Hidroksibenzil Oluşumu.....		3
Şekil 1.5. Fenol ile Formaldehitin Asit Katalizörü Varlığındaki Polikondensasyonu.....		4
Şekil 1.6. Fenol ile Formaldehitin Baz Katalizörü Varlığındaki Polikondensasyonu.....		4
Şekil 1.7. Novalak Oluşumu.....		5
Şekil 1.8. Fenoldeki Hidroksi Metil Grubunun Eterleşmesi.....		7
Şekil 1.9. Benzil Alkolün Borik Asit ile Reaksiyonu.....		7
Şekil 1.10. Fenol Borat Oluşumu.....		8
Şekil 1.11. Çözeltilerden Katı Adsorpsiyonu için İzotermlerin Sınıflandırılması ...		9
Şekil 1.12. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....		11
Şekil 1.13. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....		12
Şekil 3.1. Metil Viyole't'in Molekül Formülü.....		18
Şekil 3.2. Malaşit Yeşili'nin Molekül Yapısı.....		19
Şekil 4.1. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi.....		23
Şekil 4.2. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin Oluşum Reaksiyonu.....		23
Şekil 4.3. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi için TGA Eğrisi.....		24
Şekil 4.4. Ticari Fenol Formaldehit için TGA Eğrisi.....		25
Şekil 4.5. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi için DSC Eğrisi.....		26
Şekil 4.6. Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi için DSC Eğrisi.....		26
Şekil 4.7. Borlu Reçine için FTIR Spektrumu.....		27
Şekil 4.8. Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi için FTIR Spektrumu.....		27
Şekil 4.9. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Metil Viyole'tin Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi.....		30
Şekil 4.10. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi.....		32
Şekil 4.11. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Metil Viyole'tin Adsorpsiyonu Üzerine pH'nın Etkisi.....		34
Şekil 4.12. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonu Üzerine pH'nın Etkisi.....		36
Şekil 4.13. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Metil Viyole'tin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....		39
Şekil 4.14. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....		41
Şekil 4.15. Metil Viyole'tin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.....		42
Şekil 4.16. Metil Viyole'tin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.....		43
Şekil 4.17. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.....		44
Şekil 4.18. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.....		44

Şekil 4.19. Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Metil Viyoletin Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.....	45
Şekil 4.20. Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Metil Viyoletin Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.....	46
Şekil 4.21. Malaşit Yeşilin Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.....	47
Şekil 4.22. Malaşit Yeşilin Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.....	47
Şekil 4.23. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Metil Viyoletin Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermleri.....	48
Şekil 4.24. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Metil Viyoletin Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermleri.....	49
Şekil 4.25. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermleri.....	49
Şekil 4.26. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermleri.....	50
Şekil 4.27. Metil Viyoletin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Grafiği.....	51
Şekil 4.28. Metil Viyoletin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Grafiği.....	52
Şekil 4.29. Metil Viyoletin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyon Kinetik Grafiği.....	53
Şekil 4.30. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Grafiği.....	54
Şekil 4.31. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Grafiği.....	55
Şekil 4.32. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyon Kinetik Grafiği.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
FTIR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
C₆H₅OH : Fenol
CH₂O : Formaldehit
H.I. : Heterojenlik İndisi
T_g : Camlı Geçiş Sıcaklığı
T_e : Kristal Erime Noktası
TGA : Termal Gravimetrik Analiz
q_e : Denge Anında Adsorbentin Birim Ağırlığı Başına Tuttuğu Madde Miktarı (mg/g)
q_t : Herhangi Bir Anda Adsorbentin Birim Ağırlığı Başına Adsorplanan Madde Miktarı
k₁ : Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modelinde Hız Sabiti(dak⁻¹)
k₂ : Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modelinde Hız Sabiti (g/mg .min)
h : Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modelinde Kullanılan Başlangıç Adsorpsiyon Hızı
k_i : Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modelinde Hız Sabiti (mg/g. min²)
c : Partikül İçi Diffüzyon Modelinde Adsorbent ile Adsorbat Arasında Oluşan Tabakanın Kalınlığı Hakkında Bilgi Veren Sabit
W : Kullanılan Adsorbentin Miktarı (g)
X : Adsorplanan Maddenin Kütlesi (mg)
dak : Dakika
rpm : 1 Dakikadaki Karıştırma Hızını Gösteren Birim
H₃BO₃ : Borik Asit
MgO : Magnezyum Oksit
N : Normalite
M : Molarite
μ : Mikro
mol : Mol Sayısı
g : Gram
ml : Mililitre
L : Litre
mg : Miligram
λ_{max} : Boyar Maddenin Gösterdiği Maksimum Dalga Boyu
nm : Nanometre
R² : Korelasyon Katsayısı
ln : e Tabanına Göre Logaritma
sn : Saniye
C_e = C₂ : Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Maddenin Konsantrasyonu (mg/L)
C₀ : Boyar Maddenin Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)
m : Adsorbentin Kütlesi (g/L)
V : Kullanılan Çözelti Hacmi (L)
t (min) : Zaman (dakika)

- K_f** : Freundlich İzotermine Adsorpsiyon Kapasitesini Gösteren Sabit
n : Freundlich İzotermine Adsorpsiyon Şiddetini Gösteren Sabit
b : Langmuir Adsorpsiyon İzotermine Ait Deneysel Sabit
Q : Adsorplayıcının Herhangi Bir t Anında Birim Ağırlığı Başına Adsorpladığı Madde Miktarı (mg/g)

1. GİRİŞ

1.1. Polimer

1.1.1. Genel Bilgiler

Polimerler, büyük moleküllerden oluşmuş maddelerdir. Polimerik maddeler doğal olarak bulunabildikleri gibi endüstrinin hızla gelişmesiyle birlikte sentetik ve yarı sentetik olarak da bulunabilmektedirler. Doğal polimerik maddeler yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel ögesidir. Bu tür maddelere yün, pamuk, kauçuk, deri, ağaç gibi maddeler örnek verilebilir. Doğal organik polimerler, selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler vb. gibi bileşiklerden ibaret olup yapıları son derece karmaşık moleküllerden oluşur. Ayrıca cam, çelik, beton, çimento gibi anorganik polimerler de bulunmaktadır.

Doğal polimerik maddeler hammadde azlığı, hammaddelerin işlenmesindeki zorluklar, ürünlerin mekanik ve fiziksel özelliklerindeki yetersizlikler ve diğer dezavantajlarından dolayı yerlerini tarihsel gelişim içinde modifiye edilmiş doğal polimerlere yani yarı sentetik ve sentetik polimerlere bırakmışlardır.

Tamamen ilk sentetik polimer olan fenol-formaldehit reçineleri ise 1907'de Baekeland tarafından sentezlenmiştir. Bakelit adıyla anılan bu polimerler ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok plastik parçanın üretiminde kullanılmıştır.

Son yıllarda özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip poliamid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütillereftalat, polifenilen gibi önemli plastikler geliştirilmiştir. Polimerik maddeler düşük yoğunluğu, yüksek ısı ve elektrik yalıtkanlığı, kimyasal direnci, yeterli mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanında düşük maliyetlerinden dolayı günlük hayatımızın, endüstrinin temel maddelerine dönüştürülmektedir (Demir, 2000; Pişkin, 1987).

1.1.2. Polimer Kavramları

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Pişkin, 1987). Monomer ise birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir yani polimerlerin yapıtaşlarıdır. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimere dönüşürler (Saçak, 2004).

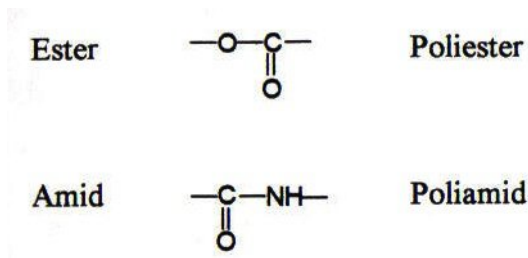
En basit polimer türü, bir tek monomer türünden oluşan homopolimerdir. $X(A)_nY$ formülü ile verilen bu polimerlerde A tekrarlanan birimi, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, n polimerizasyon derecenini göstermektedir. Polimerizasyon derecesi, bir polimer zincirindeki tekrarlanan birim sayısını ifade etmektedir (Demir, 2000).

Molekül ağırlığı 500-600 civarında olan polimerlere oligomer denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4 'ün üzerinde olması

gereklidir, 10^6 ve daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler için bazen ‘yüksek polimer’ sözcüğü kullanılmaktadır.

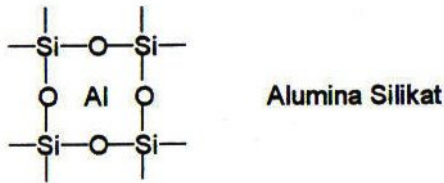
Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen ve halojen atomu içerirler. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler ‘homozincir’, farklı türden ise ‘heterozincir’ polimerler olarak adlandırılırlar.

Organik polimerler, yapılandıkları organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplarda alifatik ve aromatik gibi sınıflandırılabilirler. Genellikle, aşağıdaki Şekil 1.1’de olduğu gibi tekrarlanan grubun kimyasal adının önüne ‘poli’ ön eki getirilerek ilgili polimerlerin adı türetilir.



Şekil 1.1. Polimer Adının Türetilmesi (Demir, 2000).

Eğer polimer ana zincirinde karbon atomu yerine periyodik tablodaki IV-VI. grup elementleri mevcut ise bu tür polimerler anorganik polimerler olarak adlandırılır. Anorganik polimerlere aşağıda gösterildiği gibi alümina silikat örnek olarak verilebilir.

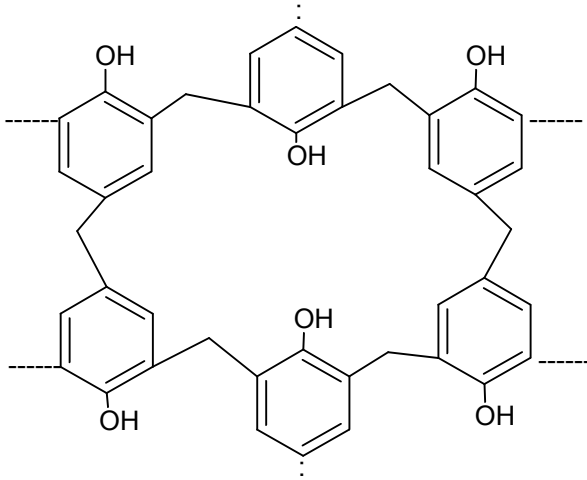


Şekil 1.2. Alümina Silikatın Yapısı (Demir, 2000).

Anorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjileri genellikle organik polimerlerden yüksektir. Dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik özelliklere sahip olabilmektedir (Demir, 2000).

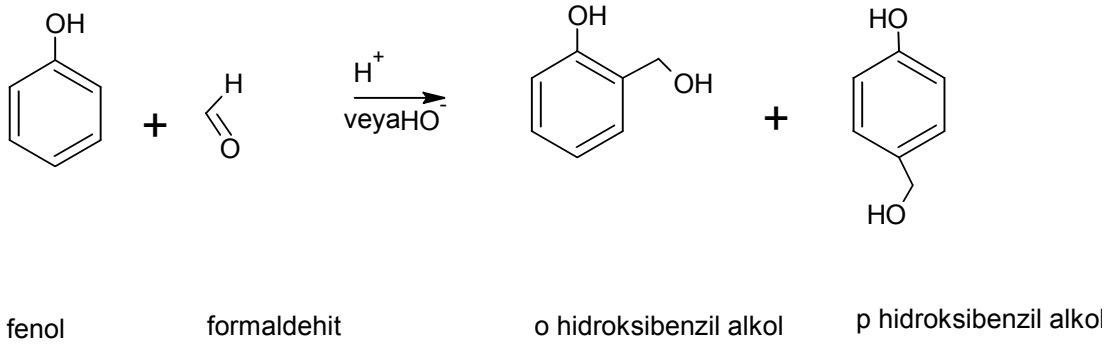
1.1.3. Fenolik Reçineler

Fenoller formaldehit ile bir ‘kondensasyon polimerizasyonu’na uğrayarak ‘fenol-formaldehit’ reçineleri adı verilen yüksek polimerleri oluştururlar. Örneğin; fenol, bir alkali hidroksit veya bir asidin katalitik etkisiyle ve basınç altında formaldehit ile ısıtılırsa Bakelit denilen katı ve sert bir polimerik madde elde edilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Bakelit (İkizler, 1988).

Fenol moleküllerinin aktifleştirilmiş o- ve p- yerlerinde gerçekleşen bir polimerizasyon reaksiyonunda ilk basamak o- ve p- hidroksibenzil alkol oluşumudur (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. o- ve p- Hidroksibenzil Oluşumu (İkizler, 1988).

Oluşan o- ve p- hidroksibenzil alkollerin $-\text{CH}_2\text{OH}$ grupları ile diğer fenol moleküllerinin o- veya p- hidrojenleri arasından H_2O molekülleri ayrılmasıyla (kondensasyon) ilerleyen bu reaksiyon bir yüksek polimer oluşumu ile sonuçlanır (İkizler, 1988).

Fenolik reçineler fenol yerine metil ve dimetil fenol, kresoller, para-alkil fenoller ya da diğer fenol bileşikleri, formaldehit yerine de paraformaldehit ve diğer yüksek aldehitler veya bunların karışımlarını kullanarak da sentezlenebilir. Fenolik reçineler bu şekilde sentezlenerek onlara farklı özellikler kazandırılır.

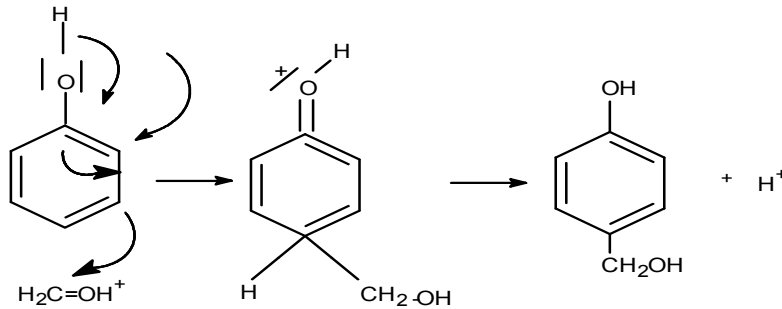
1.1.3.1. Fenolik Reçinelerde Kullanılan Monomerler

Fenolik reçinelerin üretiminde sübstitüye grup ihtiva etmeyen fenol en yaygın olarak kullanılan monomerdir. Formaldehit ise fenolik reçinelerin üretiminde kullanılan en önemli aldehit türüdür. Üretimde %30-60 aralığında değişen konsantrasyonlarda formaldehit içeren sulu çözeltiler kullanılır. Bu çözeltiler aynı zamanda formik asit ve metanol de içermektedir. Metanol, fenolik reçinenin üretimi sırasında yüksek molekül ağırlıklı polioksimetilenlerin oluşup çökmesini engeller. Ancak, yan reaksiyonların oluşmasını önlemek için metanol konsantrasyonunu oldukça düşük tutmak gereklidir.

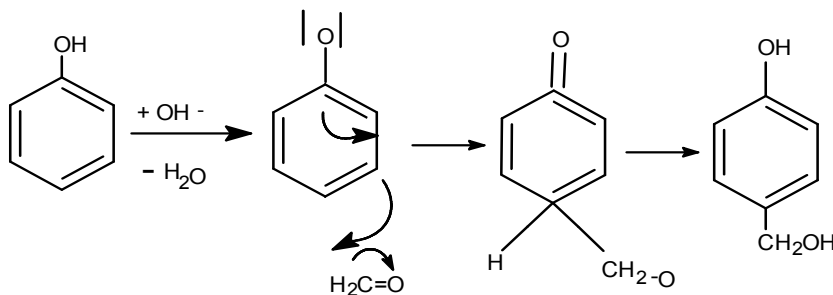
Fenolik reçinlerin üretiminde miktarı az da olsa yüksek aldehitlerin (asetaldehit, bütiraldehit, benzaldehit, salisilaldehit gibi) kullanıldığı uygulamalar da vardır. Bu aldehitler, bazik katalizörler varlığında yan reaksiyonlar vermekte ve bu nedenle fenol ile yalnızca asidik ortamda reaksiyona girmektedir.

1.1.3.2. Fenolik Reçinelerin Sentezi

Sentezde çeşitli zayıf asit, baz ve baz tuzları kullanılır. Polikondensasyonda ilk basamak karbonil bileşiğinin (formaldehit) fenol molekülünün (asit katalizli durumda Şekil 1.5) ya da fenolik anyonun sırasıyla para ve/veya orto konumuna yaptığı elektrofilik atakla başlar. Bu reaksiyonla fenol ile formaldehitin sübstitüsüyonu gerçekleşir.

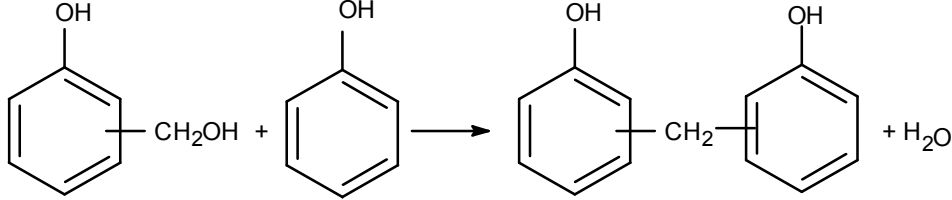


Şekil 1.5. Fenol ile Formaldehitin Asit Katalizörü Varlığındaki Polikondensasyonu (Pişkin, 1999).



Şekil 1.6. Fenol ile Formaldehitin Baz Katalizörü Varlığındaki Polikondensasyonu (Pişkin, 1999).

Hidroksimetil bağı fenoller fenole göre daha reaktif olduğundan hidroksimetilasyon kendiliğinden ilerler. Oluşan hidroksimetil bileşenleri asidik ortamda kararsızdır ve metilen köprüleri kurarak hızla fenolik polimeri oluştururlar (Şekil 1.7). Şekil 1.7’de oluşan üründе olduğu gibi fenolik hidroksil grupları dışında fonksiyonel grup içermeyen fenolik reçineler ‘novalaklar’ olarak adlandırılır.



Şekil 1.7. Novalak Oluşumu (Pişkin, 1999).

1.1.3.3. Fenolik Reçinelerin Üretimi/Modifikasyonu

Fenolik reçinelerin üretiminde yukarıda da söz edildiği gibi süstitüsyon ve polikondensasyon reaksiyonları söz konusu olup reçine türüne göre bu reaksiyonlar aynı ya da farklı reaktörlerde yürütülür. Reaksiyonlar sulu çözeltiler, organik çözücüler ve eriyiklerde gerçekleştirilebilmektedir. Reaksiyonlar oldukça ekzotermik olduğundan dolayı iyi bir sıcaklık kontrolü gereklidir. Reçinenin türüne göre sıcaklık aralığı geniş bir aralıkta değişir, örneğin hidroksimetil fenoller için 20°C iken doğal reçineler ile modifiye edilmiş reçineler 280°C’e kadar olabilir.

Novalakların üretiminde süstitüsyon ve kondensasyon reaksiyonları aynı anda gerçekleşmektedir. Polikondensasyon derecesi ve polimerin yapısı uygulanan reaksiyon şartları ve seçilen başlangıç materyallerinin bağıl miktarı ile belirlenir. Uygun bir sıcaklık-zaman programı ile istenen ürün elde edilebilir.

1.1.3.4. Fenolik Reçinelerin Yapısı ve Özellikleri

Fenolik reçinelerin rengi sarı ile kahverengi arasında değişir ve renk yoğunluğu oldukça fazladır. Soluk renkli fenolik reçineler, üretimden sonra depolama ve işleme sırasında renklendirilebilmektedir. Para-alkil bileşimli fenollerden elde edilen reçinelerin renk yoğunluğu daha azdır. Fenolik reçinelerin maksimum UV absorbans değerleri 254-280 nm aralığındadır. Fenolik reçineleri, literatürde mevcut karakteristik IR spektrumları ile tanımlamak mümkündür.

Çapraz bağlanmamış fenolik reçineler katı ya da çözelti şeklinde kullanılır. Fenolik reçineler yapılarına bağılı olarak sudan naftaya kadar değişen farklı çözücülerde çözünebilirler. Çözünebilir fenolik reçineler, kullanılan fenol monomerinin türü ve polimerizasyon koşullarına bağılı olarak genellikle 50.000’den daha yüksek değişik molekül ağırlıklarında üretilebilirler. Fenolik reçineler plastikleştirilebilirler. Bu reçinelerin plastikleştiricilerle olan uyumları hidrofilik ve hidrofobik grupların yapıya sokulmasıyla ayarlanabilir.

Çapraz bağlı termoset fenolik reçineler oldukça sağlam malzemelerdir. Çözünemez ve eritilemezler fakat sadece organik çözücülerde şişebilirler. Bozunma reaksiyonları moleküler yapıya bağlı olarak 120-250°C aralığında başlar. Ayrıca, 300°C'e kadar kararlı olan fenolik reçine türleri de vardır.

Çapraz bağlı fenolik reçineler toksik olmayan materyaller sınıfında değerlendirilir. Fenolik reçinelerin toksisiteleri, içerdikleri reaksiyona girmemiş fenol miktarı ile belirlenir. Sıcaklığın etkisiyle fenolik reçinelerin çapraz bağlanması sürecinde açığa çıkan maddeler özellikle formaldehit toksiktir. Çalışılan ortamlarda aşılması gereken üst sınır formaldehit için 1 ppm, fenol için ise 5 ppm'dir (Knop ve Pilato, 1985).

1.1.3.5. Modifiye Edilmiş ve Isıya Dayanıklı Reçineler

Modifiye edilmiş fenolik reçineler genelde sıcaklığa dayanıklı olarak düşünülebilir. Polimerlerin termo-oksidatif dayanıklılığının kimyasal modifikasyonla daha da artacağı düşünülür. Fenolik reçinelerin zayıf noktası, fenolik çekirdeğin ve metilen bağlı grubun çevresinden kolayca oksidasyona uğrayabilmesidir.

Aşağıdaki işlemler fenolik reçinelerin termo-oksidasyona dayanıklılığını geliştirmek için uygulanır.

1. Fenolik grupların esterleşmesi ve eterleşmesi
2. Polivalent yapıli kompleks yapılar (Ca, Mg, Zn, Cd)
3. Metilen bağlı grupların hetero atomlarla yenilenebilmesi (O, S, N, Si)

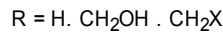
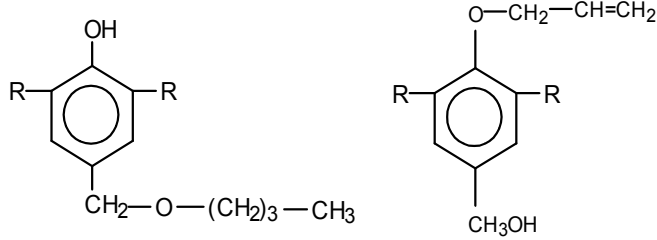
Fenolik polimer kimyasında en önemli genel modifikasyon reaksiyonları eterifikasyon ve C-alkilasyon (Friedel-Crafts) reaksiyonlarıdır (Olah, 1973). Her iki reaksiyon da yaygın olarak esnekliği, çözücü ve polimerle uyumluluğu artırmak amacıyla performans ve reaktiviteyi ayarlamak için kullanılır. Fenolün güçlü nükleofilik aktivitesinden dolayı orta katalizörler ve işleme şartları genellikle olefinler ile onları alkilemek için kullanılır (Knop ve Pilato, 1985).

1.1.3.5.1. Eterifikasyon Reaksiyonları

Fenol ve fenol prepolimerlerdeki hidroksimetil grubu hidroksibenzilkarbonyum iyonlarını oluşturma eğilimlerinden dolayı alkollerle kolayca eterlenebilirler (Şekil 1.8). Yüksek hidroksimetillenmiş fenoller ve alkolün aşırısı kendi kondenzasyon reaksiyonlarından kaçınmak için kullanılır.

Reaksiyon genellikle pH 5-7 aralığında ve metanol, bütanol ve izobütanol gibi monoalkoller ile 100-120°C aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bütanol daha sık kullanılır; oluşan su bütanolün aşırısında azeotropik şartlarda ayrılır (Lemmer ve Greth, 1962).

Diğer taraftan, fenolik hidroksil gruplarının eterifikasyonu (O-alkilasyon) gelişmiş bazık dirence yol açar (Şekil 1.8). Formaldehite karşı fenol eterlerinin reaktivitesi fenollere nazaran güçlü bir şekilde azalır (Knop ve Pilato, 1985).



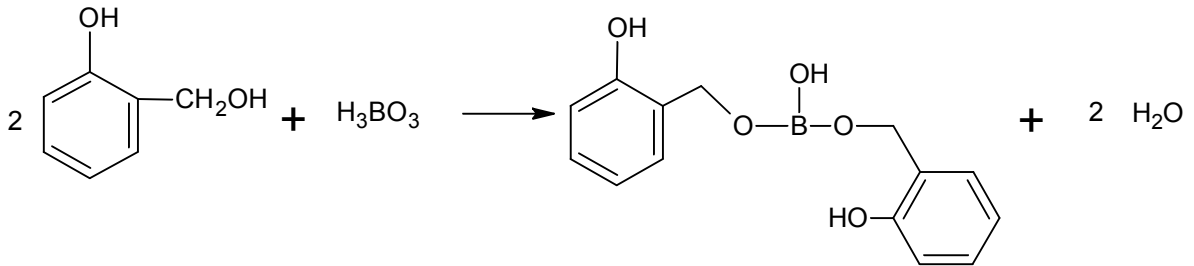
Şekil 1.8. Fenoldeki Hidroksimetil Grubunun Eterleşmesi (General Electric, 1951).

1.1.3.5.2. Esterifikasyon Reaksiyonu

Fenol-formaldehit novalak reçinelerinin anorganik polibazık asitlerle (fosforik asit ve borik asit) esterifikasyonu ya da fosforlu oksialidlerle reaksiyonu ısı ve aleve karşı mukavemeti artırır. Novalakların yüksek fonksiyonelliğinden dolayı polifonksiyonel bileşikler ile reaksiyon sıkça jelleşmeye neden olur. Bisfenoller, fosgen ya da fosforik asidin bifonksiyonel türevleri kullanılarak lineer polimerler elde edilir (Wright ve Zentmann, 1952). Yüksek orto-novalaklar düşük bir esterifikasyon seviyesinde rastgele izomer dağılım jelli bir yapıya sahip iken bifonksiyonel bileşikler ile oldukça geniş bir şekilde esterleşmiş yapıdadır (Dannels ve Shepard, 1968). Benzer davranış borik asit ya da difenil silil diklorit ile reaksiyonda da gözlenir (Knop ve Pilato, 1985).

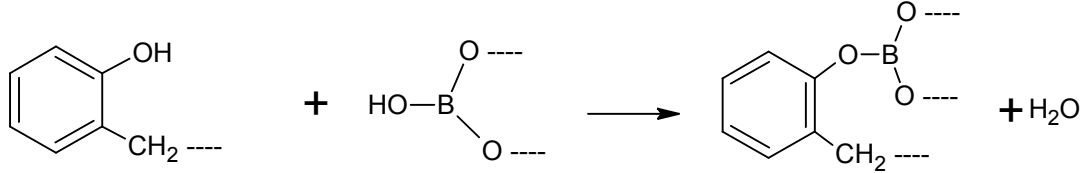
1.1.3.6. Borla Modifiye Edilmiş Fenolik Reçineler

Şekil 1.2'de de gösterildiği gibi fenol ile formaldehit reaksiyonunda oluşan hidroksibenzil alkol H_3BO_3 (borik asit) ile reaksiyona girdiğinde borik asit, $-CH_2OH$ ve $-OH$ grubu üzerinden reaksiyona girebilir. Bu reaksiyon $90-120^\circ C$ de aşağıda Şekil 1.9'da gösterilmektedir. Benzil alkol molekülünün borik asit ile reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Benzil Alkolün Borik Asit ile Reaksiyonu (Gao ve Ark., 1999).

Şekil 1.9'daki reaksiyonun meydana gelmesi IR spektrumunda benzil alkolde bulunan benzil hidroksil grubunun (-CH₂OH grubu) 1020cm⁻¹'de geniş ama çok küçük pik vermesiyle belirlenmiştir. Bu reaksiyon 90-1120°C'de 50 dakikada 2 ml benzil alkol ve 1 ml borik asit ile %50'nin üzerindeki bir oranla meydana gelir. Diğer taraftan aynı şartlarda fenolik grup (-OH grubu) üzerinden de borik asit üzerinden de reaksiyona girebilir, ancak 150 dakikalık bir sürede reaksiyon %4'lük oluşumla sonuçlanır. Eğer bu reaksiyon 140 veya 160°C'de 2 saat süreyle yapılırsa reaksiyon -OH kısmı üzerinden yürür ve fenol borat oluşur. Bu reaksiyon aşağıda Şekil 1.10'da gösterilmektedir (Gao ve Ark., 1999).



Şekil 1.10. Fenol Borat Oluşumu (Gao ve Ark., 1999).

1.2. Adsorpsiyon

Atom, iyon yada moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması olayına 'adsorpsiyon', katıya (tutucu maddeye) 'adsorbent', katı yüzeyinde tutunan maddeye ise 'adsorbat' denilir (Sarıkaya, 2000).

Adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşime göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül yada iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkilidir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile katı yüzeyi arasında güçlü spesifik etkileşimler yada kovalent bağ oluşumu gibi kimyasal bağ oluşumu söz konusudur.

Fiziksel adsorpsiyonda dengeye ulaşma genellikle hızlıdır. Çünkü herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez. Fiziksel adsorpsiyonlar genellikle dönüşümlü proseslerdir. Kimyasal adsorpsiyon bir aktivasyon enerjisi gerektirebilen spesifik bir prosesdir. Bu nedenle yavaş ve geri dönüşümsüzdür. Adsorpsiyon ısı ise genellikle yüksektir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı (multimoleküler) olabilir (Sarıkaya, 2000).

Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani 'adsorpsiyon serbest entalpisi' (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani 'adsorpsiyon entropisi' (ΔS)'de daima eksi işaretlidir. Çözelti ortamında adsorpsiyon durumlarında entropi değişimi bazen pozitif olabilmektedir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması (1.1) eşitliğinde gösterilmektedir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.1)$$

Burada;

ΔH : Adsorpsiyon entalpisi

ΔG : Adsorpsiyon serbest entalpisi

ΔS : Adsorpsiyon entropisidir.

Yukarıdaki eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani 'adsorpsiyon entalpisi' (ΔH)'nın daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. 'Adsorpsiyon ısı' da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani 'ekzotermik' olduğunu göstermektedir (Sarıkaya, 2000).

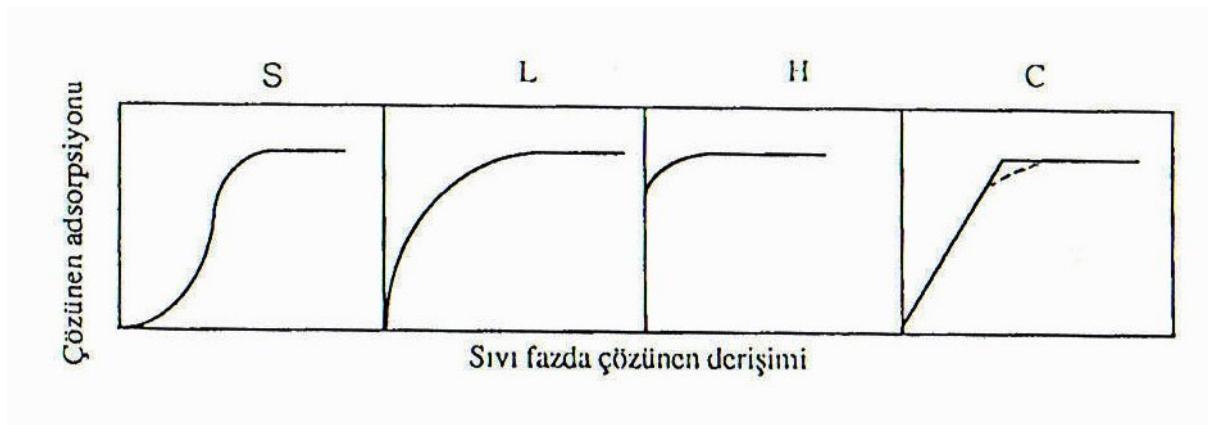
1.2.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit bir sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge derişimi arasında çizilen grafiğe 'Adsorpsiyon izotermi' denir (Albayrak, 1990). Bir başka deyişle belli bir sıcaklıkta basınçla ya da konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi olarak adlandırılabilir (Demirbaş, 2001).

Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006).

Adsorpsiyon izotermi gaz fazından ve sıvı fazdan adsorpsiyon olmak üzere değişik şekillerde gerçekleşebilir. Gaz fazı adsorpsiyon Branuer, Deming ve Teller tarafından beş ayrı şekilde sınıflandırılmış ve bu izotermi BDDT sınıflandırılması olarak ifade edilmiştir (Albayrak, 1990). Bu izotermi genellikle gaz fazı adsorpsiyonu için geçerli olup, bazen de çözelti fazından adsorpsiyon için uyumlu olabilmektedir.

Çözeltiden adsorpsiyon durumunda ise; genellikle aşağıdaki izotermi şekilleri görülür (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Çözeltilerden Katı Adsorpsiyonu için İzotermi Sınıflandırılması (Şahin, 1998).

Bu izoterm şekilleri Giles ve çalışma arkadaşları tarafından çözümlenen adsorpsiyon durumunda dört ana sınıfa ayrılmıştır (Şekil 1.11).

Çözümlenen adsorpsiyonun çalışma yöntemi gaz adsorpsiyonuna nazaran daha kolay, fakat sonuçlar daha az duyarlıdır. Çünkü çözümlenen çözünenin yanında adsorbe olmakta ve çözümlenen moleküllerin büyük ve karmaşık şekillerinden dolayı yüzey alan değerleri belirsiz olmaktadır (Tetik, 2001).

S tipi izoterm, çözümlenenin kuvvetle adsorplandığı, adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu ve adsorplanan moleküllerin tek tabakalı olduğu hallerde rastlanır.

L tipi izoterm (Langmuir tipi izoterm), yüzeydeki merkezlere çözümlenenin kuvvetli bir rekabet olmadığı hallerde rastlanır.

H tipi izoterm, adsorbat ile adsorbent arasında kuvvetli bir eğilimin olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterm çözümlenin çok seyrek olduğu hallerde de elde edilir ve kimyasal adsorpsiyon söz konusudur.

C tipi izoterm ise, çözümleni ile adsorbent arasında adsorbatın sabit paylaşımını gösterir ve özellikle tekstil elyafında kullanılır (Şahin, 1998).

1.2.2. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Bilim adamları tarafından çok sayıda izoterm eşitlikleri ileri sürülmüştür. İleri sürülen eşitliklerden çözümleni ortamında adsorpsiyon için en sık kullanılanı Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e (x/m) = Q_0 \cdot b \cdot C_e / 1 + b \cdot C_e \quad (1.2)$$

Burada,

q_e = Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)

x = Adsorplanan madde miktarı (mg)

m = Adsorbentin kütlesi (g)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözümleni kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

b = Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti

Q_0 = Adsorpsiyon kapasitesi(mg/g) dir.

Langmuir izoterminin lineerize edilmiş hali aşağıdaki gibi gösterilebilir.

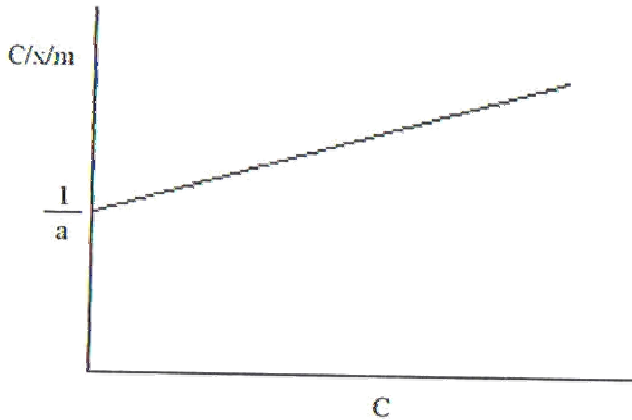
$$C_e/q_e (x/m) = 1 / Q_0 \cdot b + C_e / Q_0 \quad (1.3)$$

Burada; C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla Q_0 ve b sabitleri bulunur (Gündoğan ve Ark., 2004).

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki karakteristik kabullere dayanır.

- 1) Adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. Sadece tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelir.
- 2) Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
- 3) Adsorpsiyon ısısı yüzey örtünmesinden bağımsızdır.
- 4) Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
- 5) Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.
- 6) Gaz faz molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur (Shaw, 1980; Albayrak, 1990; Şahin, 1998).

Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 1.12’de temsili olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.12. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi (Acemioğlu ve Ark., 2001).

Langmuir eşitliği, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı olursa doğru sonuçlar verir. Langmuir eşitliği çoğunlukla çözültiden adsorpsiyon olayında kullanılır (Tetik, 2001). Langmuir adsorpsiyon eşitliğinin en kayda değer eleştirisi adsorpsiyon ısısının yüzey örtünmesinden bağımsız olduğu kabulüyle ilgili olmaktadır. Çoğu deneysel adsorpsiyon izotermi Langmuir eşitliğine uyar (Shaw, 1980).

Freundlich izotermi ise aşağıdaki eşitlikle gösterilmiştir:

$$q_e (x/m) = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

Bu denklemin lineerize hali

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n (\log C_e) \text{ şeklinde ifade edilir.} \quad (1.5)$$

Burada,

q_e = Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)

x = Adsorplanan maddenin kütlesi (mg)

m = Adsorbentin kütlesi (g)

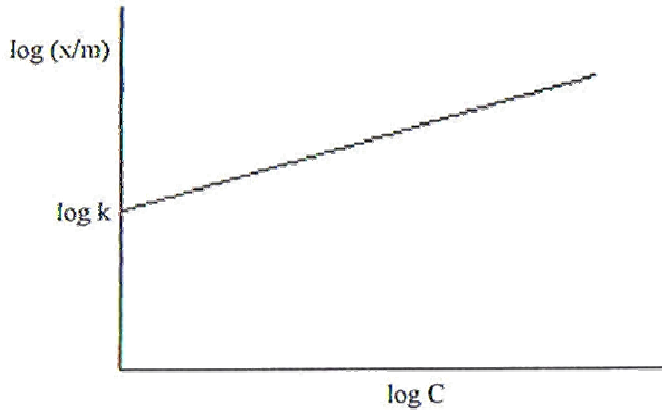
K_f = Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit

n = Adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

Burada; $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla k ve n sabitleri bulunur (Anjos ve Ark., 2002; Gündoğan ve Ark., 2004).

Freundlich izotermi Şekil 1.13'de temsili olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi (Acemioğlu ve Ark., 2001).

Freundlich eşitliğine uyum, adsorbent yüzeyinde lokal tutunmalara işaret eder ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığını (monolayer) teyit eder.

1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir adsorbent üzerine sulu çözültiden adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için çeşitli kinetik modeller önerilmiştir. Bunlar;

- Katı kapasitesine dayanan Lagergren'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli
- Katı faz adsorpsiyonuna dayanan Ho'nun yalancı ikinci dereceden kinetik modeli
- Weber ve Morris'in partikül içi difüzyon modelidir (Acemioğlu, 2005).

a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli

Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1/2,303 \cdot t \quad (1.6)$$

Burada;

q_e ; Denge anında adsorbentın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 q_t ; Herhangi bir anda adsorbentın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 k_1 ; Hız sabiti (dak^{-1})
 t ; Temas süresidir (sn).

Bu modele uyum olabilmesi için; yüksek bir korelasyon katsayısı ve deneysel q_e değeri ile teorik q_e değeri birbirine eşit yada çok yakın olmalıdır (Acemioğlu, 2005).

b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

Y.S.Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + 1/q_e \cdot t \quad (1.7)$$

Burada;

k_2 ; Hız sabiti (g/mg .min)
 q_e ; Denge anında adsorbentın gramı başına adsorplanan madde miktarıdır (mg/g).
Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir.

Bu modele uyum olabilmesi için yüksek bir korelasyon katsayısı ve deneysel q_e değeri ile teorik q_e değeri birbirine eşit yada çok yakın olmalıdır. Bu model uyum, adsorbent ile adsorbat arasında kimyasal bir etkileşim olabileceğini gösterir (Acemioğlu, 2005; Gündoğan ve Ark., 2004).

c) Partikül İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen bu model aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + c \quad (1.8)$$

Burada k_i ; Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.min^2) ve c ; Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

Bu model adsorbentın porları arasına difüzyonu göstermektedir (Acemioğlu, 2005).

Adsorpsiyon ile ilgili birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Bunlardan birkaçı bir sonraki bölümde özetlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde kil, uçucu kül, organik toprak, perlit, lignoselülozik materyaller, çeşitli biyosorbentler ve polimerik maddeler gibi birçok adsorbentler ile çeşitli boyar maddelerin adsorpsiyonu üzerine çok sayıda çalışmalar mevcuttur. Burada ise, beta-ksilodekstrin, melamin-formaldehit polimerleri ve çeşitli polimerik maddeler ve boyar maddelerle yapılan bazı adsorpsiyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

(Yu ve Ark., 2001), işlevselleştirilmiş NKY (disiyandiamid ile modifiye edilmiş reçine) üzerine suda çözünür reaktif brilliant mavisi KN-R'nin adsorpsiyonunu dinamik ve termodinamik olarak incelemiştir. Adsorpsiyon hız sabitini pseudo first-order ifadesinden hesaplamışlar ve ayrıca, pH'nin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemiştir. Adsorpsiyonun pseudo first-order kinetiğine uyduğunu bulmuşlardır. NKY üzerine KN-R'nin adsorpsiyon oranının farklı pH şartlarında $k_{pH=6,86} > k_{pH=9,10} > k_{pH=9,10}$ sırasında olduğunu bulmuşlardır. Bundan dolayı reçinenin adsorpsiyon oranının asit şartları altında bazik yada nötral şartlardakinden daha düşük olduğunu görmüşlerdir. KN-R'nin adsorpsiyonunun sıcaklığın artmasıyla arttığını belirtmişlerdir. Sıcaklıkla first-order hızının arttığını ve hızdaki bu artışın ise, sıcaklığın artmasıyla difüzyon katsayısının artmış olabilmesinden kaynaklanabileceğini vurgulamışlardır.

(Yu ve Ark., 2001), termodinamik incelemelerden serbest Gibbs enerjisi ΔG° değerinin negatif, ΔH° ve ΔS° değerlerinin ise pozitif olduğunu belirlemişlerdir. Negatif ΔG° ve pozitif ΔS° değerlerinden adsorpsiyonun istemli olarak meydana geldiğini, pozitif ΔH° değerinden ise adsorpsiyonun endotermik olarak meydana geldiğini belirlemişlerdir. NKY üzerine KN-R'nin birinci tabaka adsorpsiyonunun hem fiziksel hem kimyasal adsorpsiyonu gerektirdiğini bulmuşlardır. Ayrıca adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu bulmuşlardır.

(Goworck ve Ark., 2002), poroz fenolik ve melaminformaldehit polimerlerini poroz bir bağlama ajanı olarak koloidal silika kullanarak sentezlemişlerdir. Elde edilen materyallerin porozitesini -195°C 'de azotun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerini temel alarak karakterize etmişlerdir. Her bir örnek için spesifik yüzey alanını, por boyutu dağılımını ve toplam por hacmini değerlendirmişlerdir. Deneylerde kullanılan poroz polimerlerin çeşitli por dağılım boyutları ve nispeten yüksek spesifik yüzey alanları sergilediğini ifade etmişlerdir. Poroz polimerlerin termal kararlılığını bir lineer ısıtma programı kullanarak termogravimetri vasıtasıyla test etmişlerdir. $20-300^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ağırlık kaybının küçük olduğunu ve polimerin yıkımının yaklaşık 300°C 'de başladığını görmüşlerdir. Daha düşük sıcaklıklardaki kütle azalışının muhtemelen polimer iskeletinde mevcut az miktardaki suyun desorpsiyonuyla bağlantılı olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada poroziteyi üreten bir değiştirici olarak silikanın varlığında hazırlanan poroz melamin- ve fenolik formaldehit reçinelerinin termal olarak karalı sorbentler olduğu ve yüksek bir sorpsiyon kapasitesi gösterdiği ispatlanmıştır. Aynı polimerin poroz ve poroz olmayan örneği için hidrokarbonlar ve polar bileşenlerin bir serisiyle gaz kromatografisinde çalışmalar yapılmış ve neticede absorpsiyon ve adsorpsiyon mekanizmasının gerçekleştirildiğini vurgulamışlardır.

(Crini, 2003), β -ksilodekstrin (β -CD) oranları farklı olan üç adet çözünmeyen polimeri boyanın uzaklaştırılmasında kullanmıştır. Deneyler 200 mg polimer, 0,1 M NaCl

ve boya çözeltisi karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Crini (2003), β -CD içermeyen nişasta polimerinin daha düşük adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini gözlemlemiştir. β -CD molekülleri içeren üçüncü polimerin adsorpsiyon kapasitesinde artış görmüştür. Bunun β -CD moleküllerinin katılma kompleksinin oluşması boyunca adsorpsiyon mekanizmasına katkıda bulunduğunun göstergesi olduğunu belirtmiştir. Üçüncü polimer ile yapılan çalışmalarda yüzde giderilmenin sırasıyla asit mavi 25 boyası için %100, reaktif mavi 19 için %89, dispers mavi 3 için %80, direct red 81 için %62 olduğunu belirlemiştir. Polimer ağı ile boyanın etkileşiminden (fiziksel adsorpsiyon, hidrojen bağı) başka β -CD molekülünün de adsorpsiyonda önemli rol oynadığını ifade etmiştir. Bazik mavi 3'ün (BB3) üçüncü polimer ile etkileşmediğini belirlemiştir (%8'lik bir giderilme görülmüştür). Kapasitenin düşük olmasının nedenlerini; zayıf fiziksel adsorpsiyon, zayıf hidrojen bağı ve muhtemelen β -CD ile katılma kompleksinin olmayışına bağlamıştır. Ayrıca BB3'ün boyapolimer etkileşmesi için etkili olmayan katyonik fonksiyonlar içeren bazik bir boya olduğunu da belirtmiştir. Kapasitenin, artan temas süresiyle arttığını gözlemiştir. Adsorpsiyon kinetiği incelemelerinin sonucunda ise, 60.dakikadan sonra maksimum kapasiteye ulaşıldığı gözlenmiştir. Sonuçta çalışmada nişastadan türetilmiş β -CD polimerlerinin boyalara karşı adsorpsiyon özelliklerinin iyi olduğu vurgulanmış ve polimerlerin de etkili adsorbentler olarak bulunduğu ifade edilmiştir.

(Guo ve Arkadaşları, 2003), pirinç kabuğu temelli poroz karbonlar (RHCs) tarafından sulu çevreden malaşit yeşilinin (malachite green, MG) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine pH'nın, temas süresinin, sıcaklığın, adsorbat konsantrasyonunun, iyon şiddetinin ve farklı por yapısının etkilerini incelemişlerdir. Ayrıca, oksitlenmiş karbonlar ve onların sıcaklıkla işlenmiş türevleri üzerine de malaşit yeşilin adsorpsiyonunu çalışarak RHCs ile mukayese etmişlerdir. Çeşitli deneysel şartlar altında elde edilen sonuçlardan Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Çalışmada dengenin 1,2 mmol/L adsorbat konsantrasyonu ve 0,8 g/L adsorbent miktarıyla 25°C'de yaklaşık 90 dakikada sağlandığı, ondan sonra dengenin zamanla hemen hemen değişmeden kaldığı belirtilmiştir. 25°C'den 80°C'e kadar olan sıcaklıkta adsorplanan boya miktarında artış gözlemişlerdir. Sıcaklıkla adsorpsiyonda meydana gelen bu artışın nedenini ise, porlar içerisine boyar madde iyonlarının partikül içi diffüzyon oranındaki artıştan kaynaklanabileceğini vurgulamışlardır. Adsorpsiyonun artan pH ile arttığını ve bunun nedeninin ise, pH'nın artmasıyla karbon yüzeyi üzerinde eksi yükün artacağını ve böylece karbon yüzey ile artı yüklü malaşit yeşil iyonları arasındaki elektrostatik çekim gücünün artmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Ayrıca RHCs'nin, NaOH ve KOH aktivasyonu yapılarak ta adsorpsiyon incelenmiş ve neticede NaOH aktivi karbonun kapasitesinin KOH aktivi karbonunkinden daha geniş olduğunu belirtmişlerdir.

(Garg ve Ark., 2003), formaldehit ve sülfürik asit muameleli talaşları kullanarak malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, boya konsantrasyonu, pH ve adsorbent dozunun etkisini incelemişlerdir Benzer deneyleri, sonuçları karşılaştırmak için aktif karbonla yürütmüşlerdir. Sülfürik asit muameleli talaşın (SDC) adsorpsiyon verimliliğini formaldehit muameleli talaştan (SD) daha yüksek bulmuşlardır. Adsorpsiyonun first-order hız denkleminde uyduğunu belirtmişlerdir. Her iki adsorpsiyon için pH 6-9 arası bulunmuştur. Adsorplanan boyanın miktarının boyanın konsantrasyonundaki artış ile arttığını gözlemlemişlerdir. Prosesin başlangıçta çok hızlı olduğunu ve boyanın toplam miktarının büyük bir kısmının birkaç dakika içinde giderildiğini bulmuşlardır. 2 ila 9 aralığındaki pH'nın aktif karbon ile boya adsorpsiyonu

için etkili olmadığını belirtmişlerdir. SDC'nin 6 ile 9 aralığındaki pH'ya doğru maksimum boya giderilmesine sahip olduğunu (%99,5) ve pH 2'de %85'e azaldığını gözlemişlerdir. SD tarafından boya adsorpsiyonunun pH 9'da %99,5'e arttığını ve pH 2'de %37,8'e azaldığını gözlemişlerdir. SDC ve SD adsorbentlerinin dozunun artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinin arttığını gözlemişlerdir. Yüksek boya konsantrasyonlarında ise SDC ve SD nin adsorpsiyon verimliliğinin, aktif karbonunkine göre daha düşük olduğunu belirlemişlerdir.

(Chao ve Ark., 2005), ticari olarak elde edilebilen NDA-99 (polar olmayan polimerik adsorbent) ve yeni sentezlenen amino gruplu polimerik adsorbent NPA ve AMR'yi sulu çözeltiden reaktif boyanın (reaktif brilliant mavisi XBR) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Adsorpsiyon izoterm verilerinin Freundlich eşitliğine çok iyi uyduğunu bulmuşlardır. Çalışmada, adsorbatın aynı denge konsantrasyonları belirlendiğinde adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla AMR>NPA>NDA-99 olduğu belirlenmiştir. XBR suda çok çözünürken ve yapısında polar amino grupları ve sülfonik gruplar bulunurken, divinilbenzen ağ bağlama ajanına sahip olan NPA polimerinin polar olmayan bir ağa sahip olduğunu ve çok hidrofobik olduğunu ifade etmişlerdir. Bu nedenle NPA'nın XBR için daha düşük adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini gözlemişlerdir. Bunu adsorpsiyonun sadece XBR ve polimer ağı arasındaki zayıf fiziksel etkileşiminin varlığına dayandırmışlardır. Çalışmada AMR'nin yapısındaki mevcut olan amino grupları ve uygun por dağılımdan dolayı en yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilediği bulunmuştur. Polimerik adsorbentler üzerine XBR reaktif boyası adsorpsiyonun serbest enerji değişimleri ΔG 'nin, AMR>NPA>NDA-99 şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Üç polimerik adsorbent için de serbest enerji değişimleri negatif bulunmuş ve bu durum adsorpsiyon proseslerinin kendiliğinden yani istemli olarak meydana geldiğini göstermiştir.

(Dhodapkar ve Ark., 2007), sulu çözeltiden süper bir adsorbent polimeri Jashakti (JS) üzerine metilen mavisi (MB), safranin T (ST), rodamin B (RB), malaşit yeşil (MG), brilliant yeşili (BG), basic fuschine (BF) ve kristal viyole (CV) isimli yedi katyonik boyanın batch adsorpsiyon kinetikleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Boyaların adsorpsiyonunun 40 rpm çalkalama hızında ve 60-90 dakikalık sürede dengeye ulaştığını belirtmişlerdir. İlk 15 dakikada hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş ve adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin ise partikül içi difüzyonuna modeline uyduğunu tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon yüzdesini ise MB için %98, MG için %78, CV için %93, BG için %78, BF için %74, RB için %80 ve ST için %96 olarak bulmuşlardır. Ayrıca, adsorpsiyon üzerine boyaların moleküler yapılarının etkisi de araştırılmış yassı ve düzlemsel boya moleküllerinin (ST, MB, RB), pervane şekilli trifenilmetan (TPM) boyalara (CV, BG, MG, BF) göre kolayca adsorplandığını gözlemişlerdir. Çalışmada ayrıca UV/TiO₂ kullanılarak fotokatalitik boya giderimi de incelenmiş ve fotokatalitik boya gideriminin daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Ayrıca, literatürde fenol formaldehit reçinesi (Rohm ve Haas), fenollendirilmiş odun reçinesi (Kara ve Ark., 2006), polietilen glikol dimetil metakrilat-n-vinil imidazol (PoliEGDMA-VIM) polimeri (Kara ve Ark., 2004) gibi bazı polimerlerin de adsorpsiyon özelliği gösterdikleri bilim adamları tarafından belirtilmiştir.

Bu çalışmada ise borlu fenol formaldehit polimerinin üretimi ve bu polimerin bazı boyar maddeleri (metil viyole ve malaşit yeşil) çözelti ortamından adsorplayabilme

özelliğleri araştırılması amaçlanmıştır. Adsorpsiyon üzerine pH, temas süresi, konsantrasyon ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin etkisi incelendi. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği ve izoterm çalışmaları da gerçekleştirildi.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

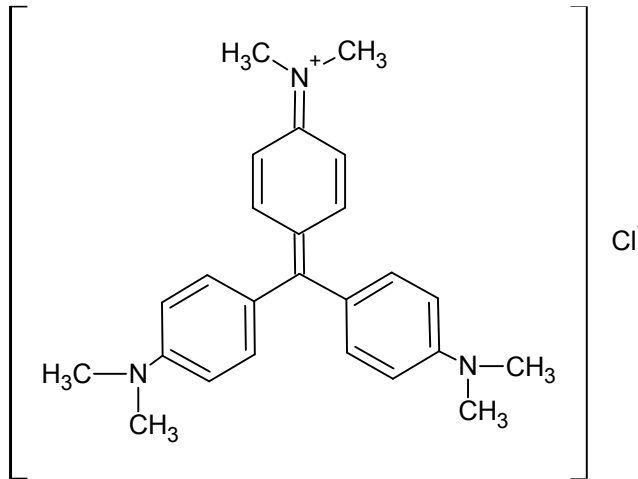
3.1.1. Borlu Fenol Formaldehit Polimerinin Sentezi İçin Kullanılan Kimyasallar

Merck marka fenol (C₆H₅OH), formaldehit (CH₂O), heksametilen tetraamin (HMTA), aseton, borik asit (H₃BO₃), magnezyum oksit (MgO) ve çinko stearat kullanıldı.. Ticari fenol formaldehit olarak da İstanbul-Kartal semtinde faaliyet gösteren ARBAK Kimya Ltd. fabrikasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Boyar Maddeler

Kullanılan boyar maddeler MERCK firmasından sağlandı.

a) Metil viyole'tin molekül yapısı Şekil 3.1'de ve bazı özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

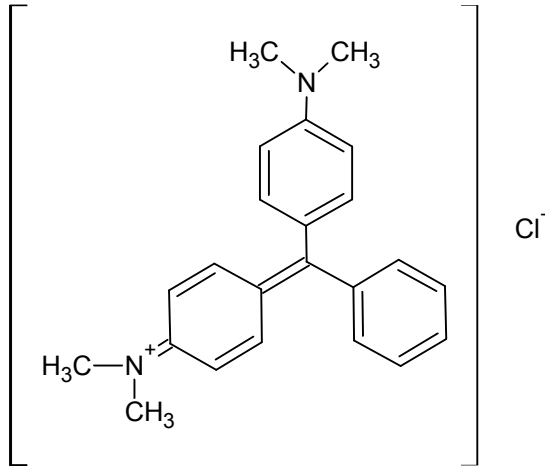


Şekil 3.1. Metil Viyole'tin Molekül Formülü (Doğan ve Ark., 2003).

Çizelge 3.1. Metil Viyole'tin Fiziksel Özellikleri (ANONİM, 2007a).

Yaygın adı	Metil viyole't
Diğer adı	Gentian viyole't
C. I. numarası	42535
Sınıfı	Triarilmetan
Suda çözünürlük	%2,93
Etanolde çözünürlük	%15,21
λ_{max}	583-587 (Conn)
Renk	Viyole't-mavi
Molekül ağırlığı	394 g /mol
İyonizasyon	Bazik
Molekül formülü	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl

b) Malaşit yeşili'nin molekül yapısı Şekil 3.2'de ve bazı özellikleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Malaşit Yeşili'nin Molekül Yapısı (Dhodapkar ve Ark., 2007).

Çizelge 3.2. Malaşit Yeşili'nin Fiziksel Özellikleri (ANONİM, 2007b).

Yaygın adı	Malachite green
Diğer adları	Viktorya yeşili B, Elmas yeşili B
C. I. numarası	42000
C. I. adı	Basic green
Sınıfı	Triarilmetan
Suda çözünürlük	İyi
Etanolde çözünürlük	İyi
λ_{max}	617-619 (Conn)
Renk	Yeşil
Molekül formülü	$C_{23}H_{25}N_2Cl$
İyonizasyon	Bazik
Molekül ağırlığı	365 g/mol

3.1.3. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

İstenen konsantrasyondaki (20, 40, 60 ve 80 mg/L) boya çözeltilerini hazırlamak için belirli miktarda alınan (10 mg, 20 mg, 30 mg, 40 mg) boyar maddeler 5-10 ml etanolde çözüldü ve üzerleri saf suyla 500 ml'ye tamamlandı. Boya çözeltilerinin pH ayarları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri ile yapıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin Sentezi

Fenol formaldehit reçinesinin sentezi için, 23,5 g fenol, 24,5 g formaldehit ve 0,1 g NaOH tartılarak bir reaksiyon balonuna alındı. Geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda yağ banyosunda 120°C ve 60 dakika süreyle reçine sentezi gerçekleşti. Sarımtırak renkli polimer oluştu. Sonra 105°C'de 45 dakika süreyle vakum yapıldı. Daha

sonra üzerine 4,125 gram borik asit (H_3BO_3) ilave edildi ve $110^\circ C$ 'lik bir yağ banyosunda geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile 50 dakika işleme devam edildi. Bu işlem sonunda reçinenin rengi açık sarı oldu. 50.dakikanın sonunda reaksiyon sonunda oluşan suyu buharlaştırmak amacıyla yağ banyosunda $140^\circ C$ 'de 45 dakika vakum işlemi tekrar yapıldı. Böylece bor içeren fenol formaldehit esaslı katı reçine sentezlendi (Gao ve Ark., 1999).

3.2.2. Borlu Reçinenin Termal Analiz Sonuçlarının (TGA) Belirlenmesi

Borlu fenol formaldehit reçinesi ve materyalde belirtilen firmadan getirtilen ticari fenol formaldehit reçinesinin tam kuru ağırlıklara sahip örneklerinin Termal Analiz Metotları TGA (Termal Gravimetrik Analiz) analizleri; TGA-50 SHIMADZU THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER Cihazı kullanılarak yapıldı. Analizler 20 ml/dak. akış hızında azot gazı ortamında ve ısıtma hızı $10,0^\circ C/dak$ olacak şekilde $250-800^\circ C$ arasında gerçekleştirildi. Burada örneklerin bozunma sıcaklığı $^\circ C$ olarak, bozunma sıcaklığındaki kütle kaybı yüzde (%) olarak ve $800^\circ C$ 'deki kütle kayıpları yüzde (%) olarak verilmiştir. Her bir test için alüminyum panlar kullanılmıştır.

3.2.3. Borlu Reçinenin Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) Sonuçlarının Belirlenmesi

Borlu fenol formaldehit reçinesi ve ticari fenol formaldehit reçinesinin tam kuru ağırlıklara sahip örneklerin Diferansiyel Tarama Kalorimetre (DSC) analizleri DSC60 (Differential Scanning Calorimeter Shimadzu) marka cihaz kullanılarak yapıldı. Burada örneklerin camı geçiş (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m) değerleri belirlendi. Analizler 30 ml/dak akış hızına sahip azot gazı ortamında 10 mg numune ve alimünyum hücre kullanılarak $20-400^\circ C$ sıcaklık aralığında ve ısıtma hızı $10,0^\circ C/dak$ olacak şekilde gerçekleştirildi.

3.2.4. Borlu Polimerlerin Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Sonuçlarının Belirlenmesi

Borlu fenol formaldehit reçinesi ve ticari fenol formaldehit reçinesinin molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizleri HPLC (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi) SHIMADZU SPD-20A prominence marka cihazda Refractive Index Detector (SHIMADZU RID-10A) yardımıyla gerçekleştirildi. Analizler kolon (VA 300/7.7 NUCLEOGEL GPC 103-5) sıcaklığı $40^\circ C$ 'ye ayarlanarak tetrahidro furan (THF) hareketli faz ortamında $1,0 ml/dak.$ akış hızında yapıldı. Molekül ağırlıkları monodispers polistiren standartlarına göre kalibre edilmiştir. Her bir ölçüm için $10 \mu L$ THF-reçine çözeltisi enjekte edildi.

3.2.5. Borlu Reçine İçin Fenol Tayini Sonuçlarının Belirlenmesi

Borlu fenol formaldehit reçinesi ve ticari fenol formaldehit reçinesinin serbest ve bağlı fenol miktarları HPLC (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi) SHIMADZU LC-20AD prominence marka HPLC Cihazı ve UV/VIS (ultraviolet-visible spectrophotometry) detektörü yardımıyla $280 nm$ dalga boyunda ölçüldü. HPLC analizleri ve Analizler NUCLEOSIL 100 C18 kolonu ($25 i.d.x0.46 cm$) kullanılarak, metanol: su (1:2)

karışımından ibaret hareketli faz ortamında, 1,0 ml/dak akış hızında gerçekleştirildi. Polimerlerin 10 µm'lik metanol çözeltisi enjekte edildi. Standart olarak fenol kullanıldı. Değişik konsantrasyonlara sahip fenol çözeltileri kullanılarak kalibrasyon sağlandı. % Serbest fenol oranlar elde edilen toplam polimerin ağırlığına bağlı olarak hesaplandı.

3.2.6. Borlu Reçinenin FTIR Sonuçlarının Belirlenmesi

Borlu fenol formaldehit reçinesi ve materyaldeki firmadan temin edilen ticari fenol formaldehit reçinesi için FTIR analizleri gerçekleştirildi. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) analizleri için; 5 mg reçine numunesi 150 mg KBr (potasyum bromür) ile pelet yapılarak 400–4000 cm⁻¹ aralığında SHIMADZU FTIR 8800 marka cihaz ile gerçekleştirildi. Bu test Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde yapılmıştır.

3.2.7. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, 200 mg polimer ve 100 ml boya çözeltisi kullanılarak belirli karıştırılma hızında, sıcaklık kontrollü bir manyetik karıştırıcıda gerçekleştirildi (Garg ve Ark., 2003). Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 1'er mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 4000 rpm'de 4 dakika santrifüjlendi (Yang ve Pyle, 1999). Bu numunelerin maksimum absorbanları, UV-Visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda (λ_{max}) malaşit yeşil için 617 nm'de, metil viyoleet için 585 nm'de ölçüldü. Polimer üzerine adsorplanan boyar madde miktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonundan son konsantrasyonu çıkarılarak hesaplandı.

Adsorpsiyonun üzerine temas süresinin etkisi çeşitli konsantrasyon, pH ve sıcaklık şartları altında incelendi.

Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler, değişik konsantrasyonlarda 20, 40, 60 ve 80 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak 28°C'de ve normal pH'da (metil viyoleet'in sulu çözeltisi için pH = 6,85- 6,90, malaşit yeşilin sulu çözeltisi için pH = 4,50-5,00) gerçekleştirildi.

Boyar maddelerin polimer tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi, pH 3, 5, 7 ve 9'da çalışıldı. Deneyler 28°C'de ve 60 mg/L çözelti konsantrasyonunda gerçekleştirildi.

Boyar maddelerin polimer tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 8, 18 ve 28°C'de çalışıldı. Çalışılan çözelti konsantrasyonu 60 mg/L'dir.

3.2.8. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_e(x / m) = (C_0 - C_e) \cdot V / W \quad (3.1)$$

Burada;

q_e = Adsorbentin birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g)

x = Adsorplanan maddenin kütlesi (mg)

m = Adsorbentin kütlesi (g)

C_0 = Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

V = Kullanılan çözülti hacmi (L)

W = Kullanılan adsorbentin miktarı (g) dır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, öncelikle borlu fenol formaldehit reçinesi sentezlendi daha sonra ise bu reçine üzerine çözüldüden metil viyole ve malaşit yeşili boyar maddelerinin adsorpsiyonu incelendi. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, konsantrasyon, sıcaklık ve pH'nın etkisi araştırıldı. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği ve izoterm çalışmaları gerçekleştirildi.

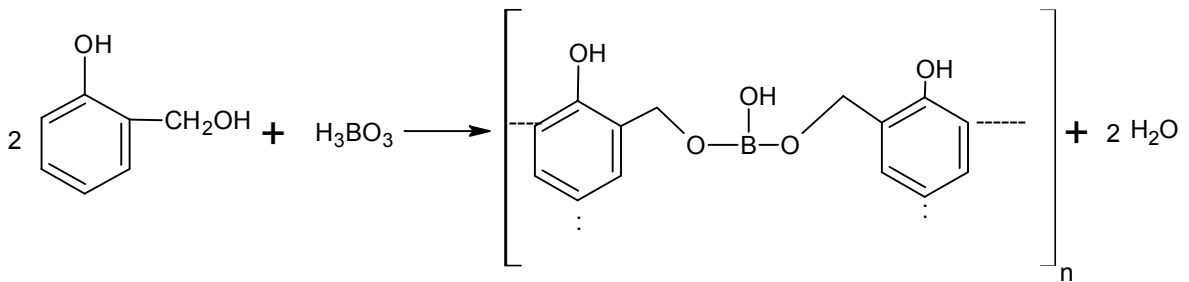
4.1. Sentezlenen Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin Analizi

Sentezlenen bor içeren fenol formaldehit esaslı katı reçinesi Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi (Altuntaş, 2008).

Reaksiyon sonucu oluşan borlu fenol formaldehit reçinesinin yapısı aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin Oluşum Reaksiyonu (Gao ve Ark., 1999).

Sentezlenen borlu fenol formaldehit reçinesinin HPLC, GPC, TGA, DSC ve FTIR analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. Ayrıca ticari fenol formaldehit reçinelerinin sonuçları ile de mukayese edilmiştir. Bu analizler, ticari fenol formaldehit reçinesi ve borlu fenol formaldehit reçinesini karakterize etmek için yapılmıştır.

4.2. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin HPLC Sonuçları

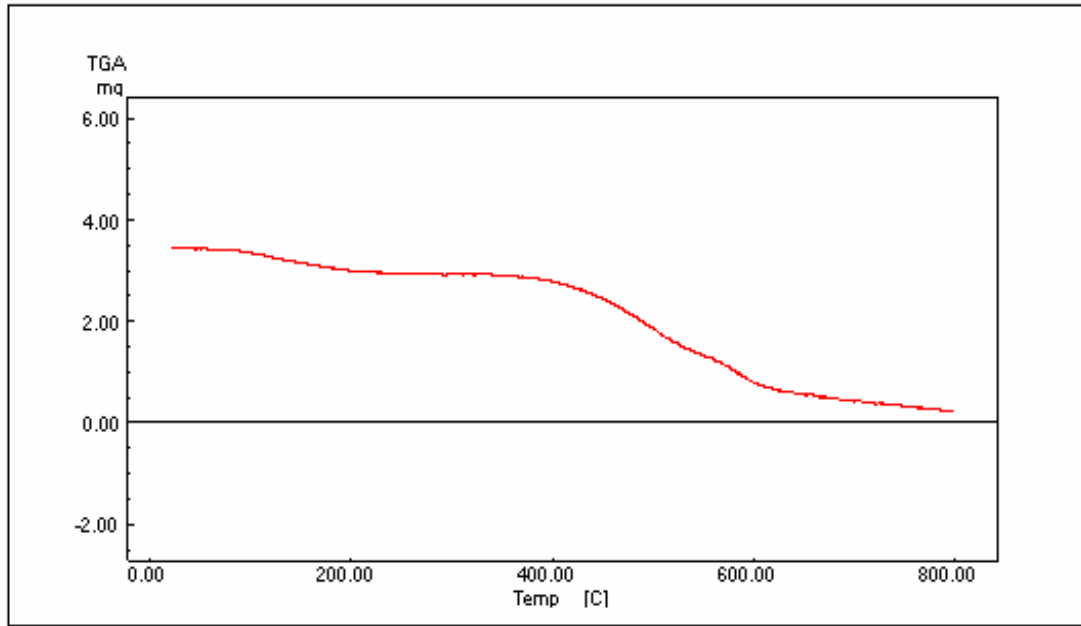
Üretilen fenol formaldehit polimerinde reaksiyona giren bağlı fenol ile reaksiyona girmeyen yani bağlı olmayan fenol miktarları HPLC cihazı ile tayin edildi. Borlu polimerde bağlı olan fenol %92,13, bağlı olmayan fenol ise %7,87 olarak belirlendi. Ticari fenol formaldehit için ise bağlı ve bağlı olmayan fenol sırasıyla %91,49 ve %8,51 olarak tespit edildi.

4.3. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin GPC ile Molekül Ağırlığı Tayini

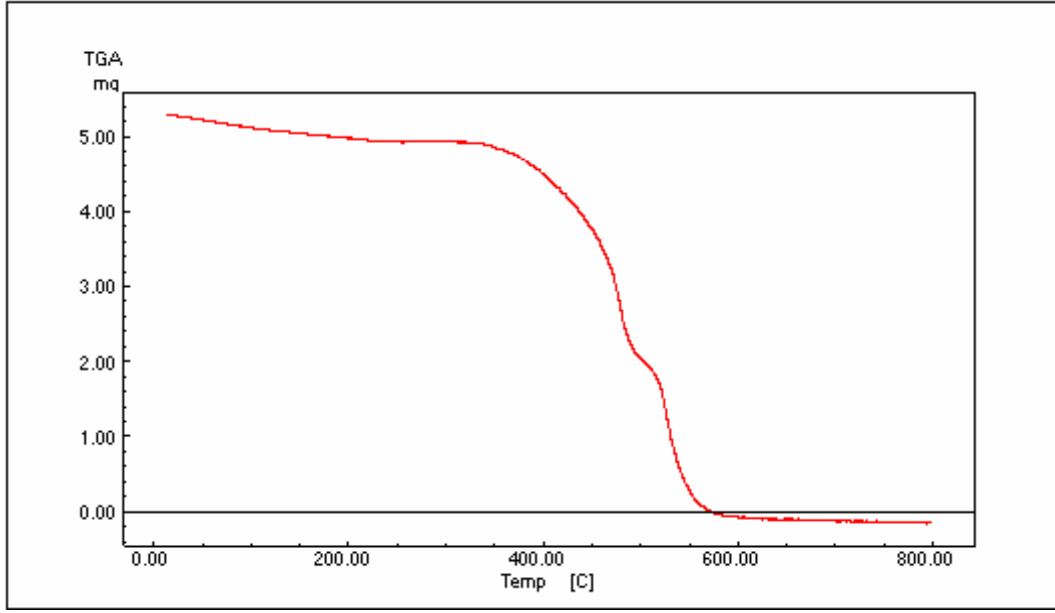
Borlu fenol formaldehit reçinesinin ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlığı sırasıyla 701 ve 397 olarak bulundu. Reçinenin heterojenlik indisi ise molekül ağırlıklarının oranından 1,76 olarak belirlendi. Ticari reçine için ise, ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlığı sırasıyla 852 ve 385, heterojenlik indisi 2,21 olarak bulundu.

4.4. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin TGA Sonuçları

Borlu ile ticari fenol formaldehit reçinesinin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterildi.



Şekil 4.3. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi için TGA Eğrisi.

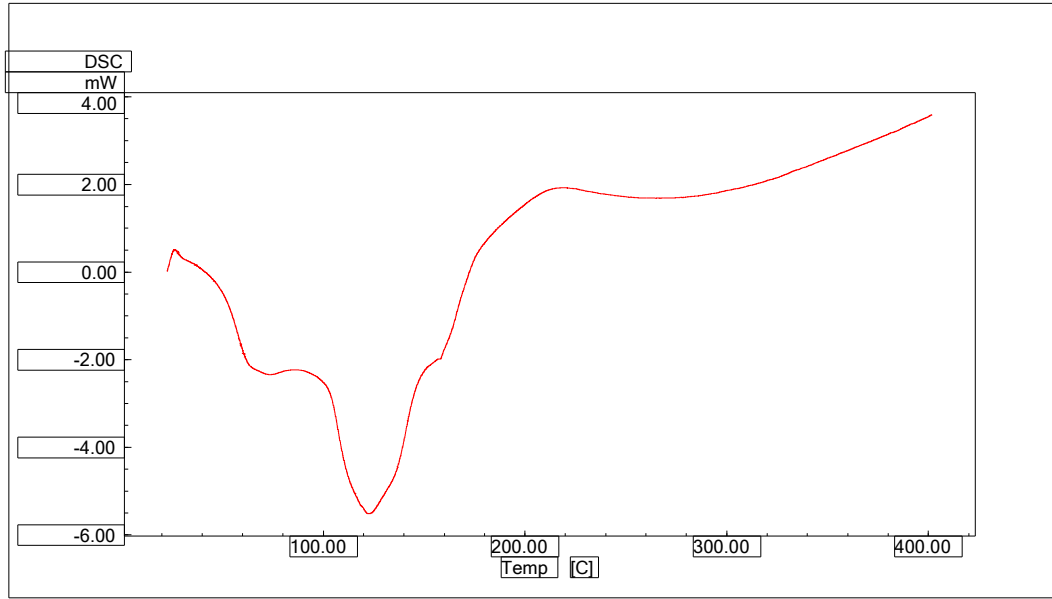


Şekil 4.4. Ticari Fenol Formaldehit için TGA Eğrisi.

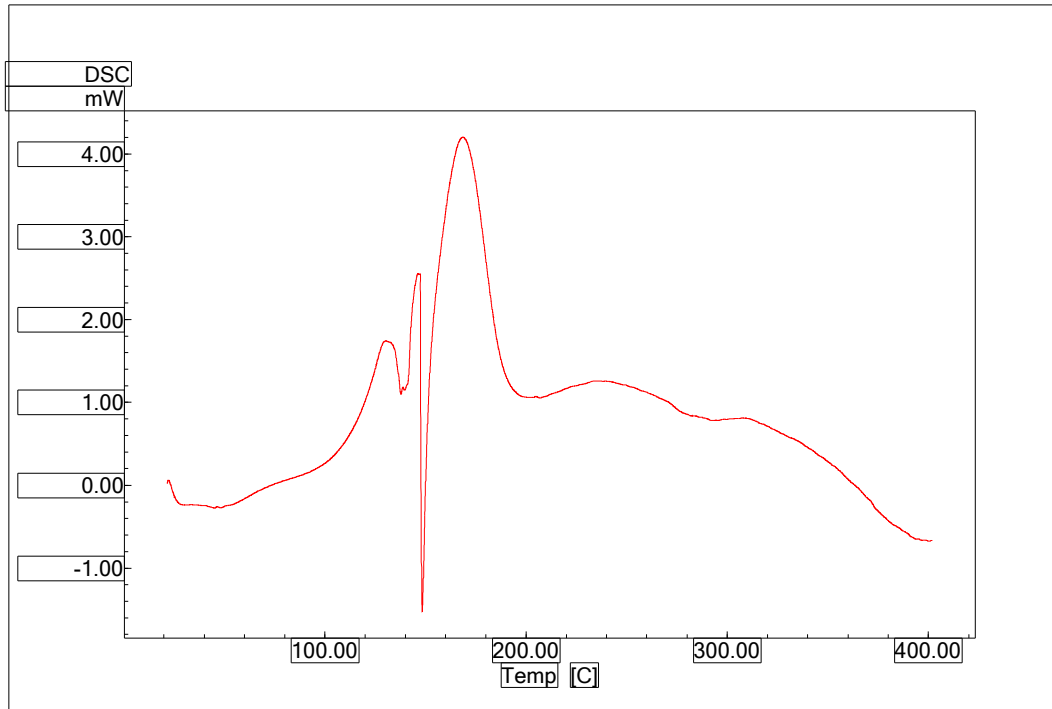
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilen eğrilerden borlu fenol formaldehit reçinesinin bozunmaya başlama sıcaklığının 443,41°C olduğu belirlendi ve bu sıcaklıktaki kütle kaybının %22,08, 800°C'deki kütle kaybının ise %81,55 olarak tespit edildi. Ticari reçine için ise bozunma sıcaklığı 458,45°C, bu sıcaklıktaki kütle kaybı %31,85 ve 800°C'deki kütle kaybı ise % 100 olarak bulundu. Bu sonuçlardan borlu polimerin ticariye göre sıcaklığa karşı daha dayanıklı olduğu anlaşıldı. Borlu polimerin daha dayanıklı olması, olağandışı hava şartlarında dahi uzun ömürlü olma ve yüksek ateş dayanımı gibi avantajları beraberinde getirmektedir (Anonim, 2008).

4.5. Borlu Fenol Formaldehit reçinesinin DSC Sonuçları

Borlu ile ticari reçinenin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları DSC cihazı ile belirlendi. Her iki polimerin DSC eğrileri sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterildi.



Şekil 4.5. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi için DSC Eğrisi.

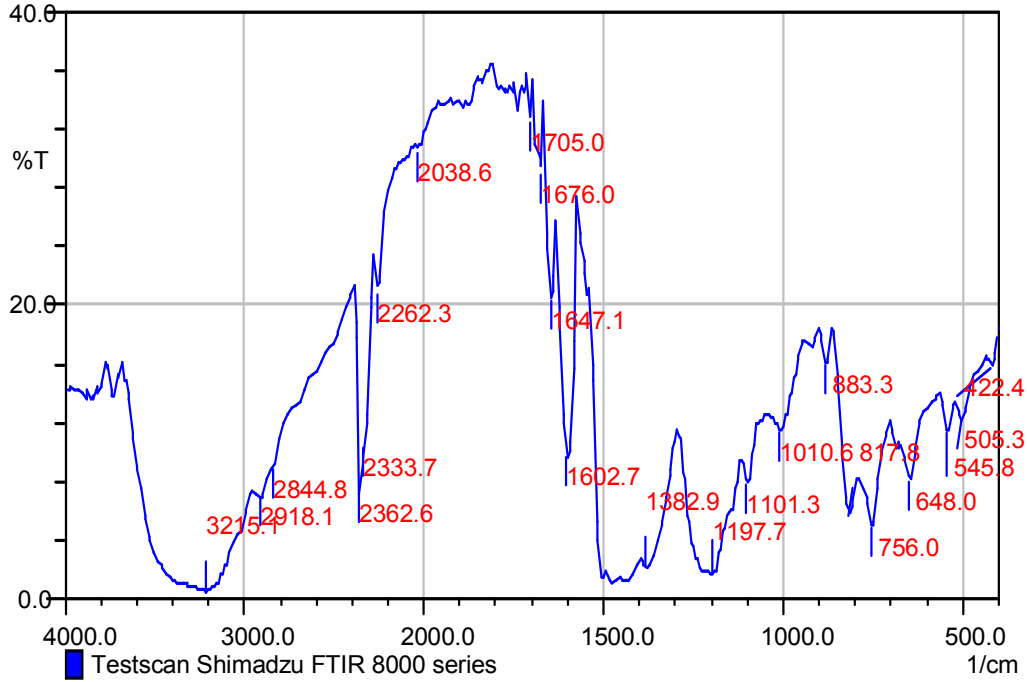


Şekil 4.6. Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi için DSC Eğrisi.

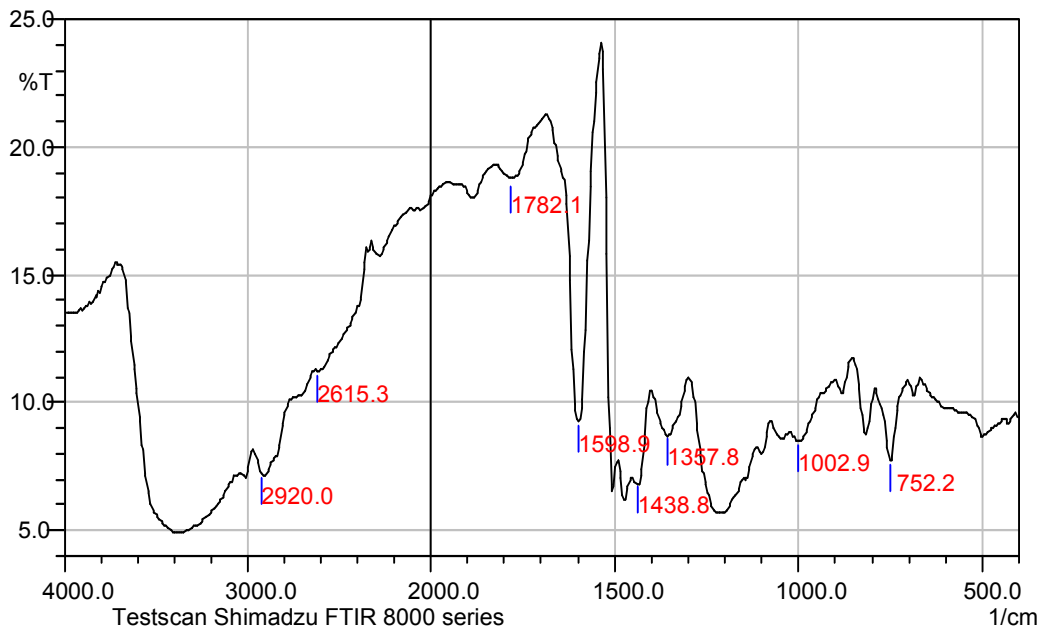
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilen eğrilerden borlu reçine için camlı geçiş sıcaklığının $151,67^{\circ}\text{C}$, erime sıcaklığının ise $159,23^{\circ}\text{C}$ olduğu tespit edildi. Ticari reçine için ise camlı geçiş ve erime sıcaklıkları sırasıyla $147,28^{\circ}\text{C}$ ve $151,36^{\circ}\text{C}$ olarak bulundu. Bu sonuçlardan da borlu reçinenin camlı geçiş ve erime sıcaklıklarının ticari reçineninkinden daha yüksek olduğu görüldü.

4.6. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesinin FTIR Sonuçları

Borlu reçine ile ticari reçine için elde edilen FTIR spektrumları aşağıda sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterildi. FTIR spektrumlarından yararlanarak borlu ve borsuz (ticari) fenol formaldehit reçinesinin yapısındaki değişimler ise Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Borlu Reçine için FTIR Spektrumu.



Şekil 4.8. Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi için FTIR Spektrumu.

Çizelge 4.1. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinelerinin FTIR Sonuçları

Fonksiyonel Gruplar	Fenol Formaldehit Reçinesi için Gözlenen Pikler (cm ⁻¹)	Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi için Gözlenen Pikler (cm ⁻¹)
Benzen Halkası	1600	1600
C=O	1600	1650
B-O	-	1382
C-O(benzil hidroksil)	1003	1012
C-O(Fenol hidroksil)	1200	1200

Çizelgeye dikkat edilirse borlu fenol formaldehit reçinesinin yapısında 1382 cm⁻¹'de bora ait pik gözlenmiştir. Bu pik borsuz fenol formaldehit reçinesinde gözlenmemiştir. Şekil 4.2'de de gösterildiği gibi bu pik benzilalkol grubu ile bor arasında meydana gelen bağa işaret etmektedir. Ayrıca, borlu ve borsuz fenol formaldehit reçinesinde gözlenen 1600, 1012 veya 1003 ve 1200 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla benzen, benzil ve fenil hidroksil gruplarına işaret etmektedir.

4.7. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Borlu fenol formaldehit reçinesi tarafından metil viyoleet ve malaşit yeşili boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi çeşitli konsantrasyon, pH ve sıcaklık şartları altında ve değişik zaman aralıklarında (5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 200, 220 dak.) incelenmiştir. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenen bütün parametrelerde çizilen şekillerde görülmektedir. İncelenen tüm şartlar altında maksimum adsorpsiyon 200.dakikada gözlenmiştir. Bu dakikadan sonra önemli bir adsorpsiyon gözlenmemiş ve hatta çok az miktarda adsorplanan miktarlarda azalmalar gözlenmiştir. Bu nedenle, maksimum adsorpsiyonun gözlendiği 200.dak. dengelenme süresi olarak kabul edilmiştir.

4.8. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

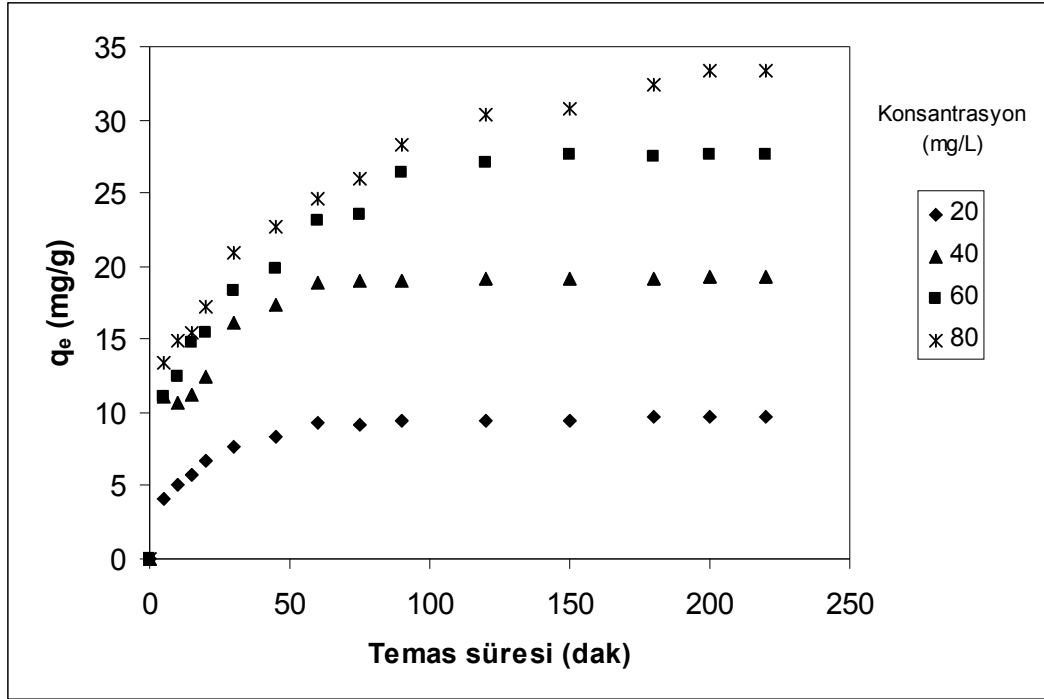
Adsorpsiyon deneyleri değişik konsantrasyonlarda 20, 40, 60 ve 80 mg/L'lik metil viyoleet ve malaşit yeşili çözeltileri kullanılarak 28°C'de ve normal pH'da (metil viyoleet'in sulu çözeltisi için normal pH = 6,85- 6,90; malaşit yeşil'in sulu çözeltisi için normal pH = 4,50-5,00 civarı) gerçekleştirilmiştir. Metil viyoleet ve malaşit yeşil'in borlu reçine tarafından adsorpsiyonunda zamanın bir fonksiyonu olarak başlangıç konsantrasyonunun etkisi için elde edilen C_e, C_{ads}, q_e ve % adsorpsiyon değerleri sırasıyla Çizelge 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Metil Viyolet'in Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler.

t(dak)	20 mg/L				40 mg/L			
	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)
5	11,71	8,282	4,141	41,41	17,81	22,19	11,09	55,48
10	9,877	10,12	5,061	50,61	18,56	21,43	10,72	53,59
15	8,650	11,34	5,674	56,75	17,46	22,53	11,26	56,33
20	6,503	13,49	6,748	67,48	15,20	24,79	12,39	61,98
30	4,601	15,39	7,699	76,99	7,808	32,19	16,09	80,48
45	3,312	16,68	8,343	83,43	5,273	34,72	17,36	86,81
60	1,472	18,52	9,263	92,64	2,397	37,60	18,80	94,01
75	1,717	18,28	9,141	91,41	1,986	38,01	19,01	95,03
90	1,104	18,89	9,447	94,47	1,917	38,08	19,04	95,21
120	1,043	18,95	9,478	94,78	1,656	38,34	19,17	95,85
150	1,227	18,77	9,386	93,86	1,595	38,40	19,20	96,01
180	0,552	19,44	9,723	97,24	1,656	38,34	19,17	95,85
200	0,490	19,51	9,754	97,54	1,533	38,46	19,23	96,16
220	0,552	19,44	9,723	97,24	1,533	38,46	19,23	96,16

	60mg/L				80mg/L			
	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)
5	31,81	28,19	14,09	46,99	53,24	26,76	13,38	33,44
10	35,07	24,93	12,46	41,55	50,13	29,86	14,93	37,32
15	34,51	25,48	12,74	42,47	49,03	30,96	15,48	38,70
20	29,17	30,83	15,42	51,38	45,51	34,48	17,24	43,10
30	23,26	36,73	18,36	61,22	38,07	41,93	20,96	52,41
45	20,42	39,58	19,79	65,97	34,62	45,38	22,69	56,72
60	13,82	46,18	23,09	76,96	30,76	49,24	24,62	61,55
75	12,92	47,08	23,54	78,47	28,13	51,86	25,93	64,82
90	7,291	52,70	26,35	87,85	23,51	56,48	28,24	70,60
120	3,819	56,18	28,09	93,63	19,17	60,83	30,41	76,03
150	4,722	55,27	27,64	92,13	18,34	61,65	30,83	77,06
180	3,75	56,25	28,12	93,75	15,17	64,83	32,41	81,03
200	4,652	55,34	27,67	92,24	13,38	66,62	33,31	83,27
220	7,777	52,22	26,11	87,04	13,38	66,62	33,31	83,27

Çizelge 4.2'deki değerler dikkate alınarak, reçinenin gramı başına adsorplanan metil viyolelet miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Metil Viyolelet Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi.

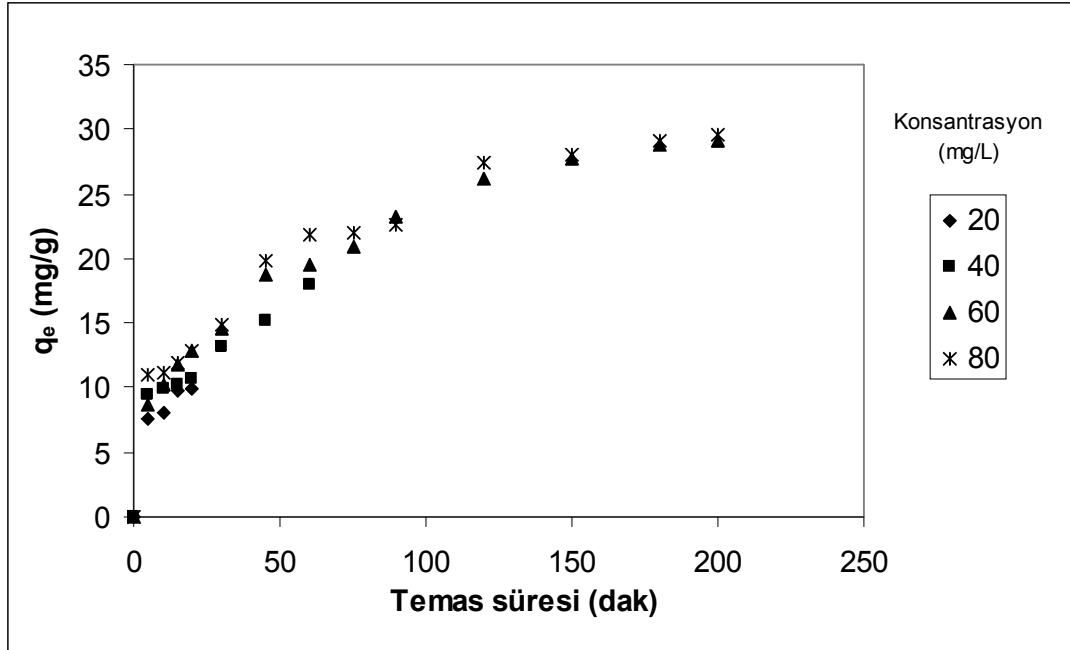
Şekil 4.9'da görüldüğü gibi artan konsantrasyon ile metil viyolelet adsorplanan miktarlarında artma gözlenmiştir. Şekil 4.9'a dikkat edilirse incelenen tüm konsantrasyonlar için adsorpsiyonun ilk dakikalardan itibaren yüksek oranda gerçekleştiği görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 20, 40, 60 ve 80 mg/L olan metil viyolelet çözeltilerinden borlu reçinenin gramı başına adsorplanan miktarların 5.dakikadaki değerleri sırasıyla 4,141 mg/g (%41,41), 11,09 mg/g (%55,48), 14,09 mg/g (%46,99) ve 13,38 mg/g (%33,44) olarak belirlenmiştir. Şekil 4.3'ten görüldüğü üzere, 45.dakikaya kadar adsorpsiyonda tedrici bir artış olmuş ve daha sonraki sürelerde ise adsorpsiyon yavaş ilerlemiştir ve 200.dakikada dengeleme anına ulaşılmıştır. Denge anı olan 200.dakikada ise borlu reçinenin gramı başına adsorplanan metil viyolelet miktarları 20, 40, 60 ve 80 mg/L lik başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla 9,754 mg/g (%97,54), 19,23 mg/g (%96,16), 27,67 mg/g (%92,24) ve 33,31 mg/g (%83,27) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.3. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Malaşit Yeşil'in Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler.

t (dak)	20 mg/L				40 mg/L			
	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)
5	4,878	15,12	7,561	75,60	21,12	18,88	9,44	47,2
10	3,780	16,22	8,109	81,09	20,16	19,84	9,92	49,6
15	0,609	19,39	9,695	96,95	19,52	20,48	10,24	51,2
20	0,122	19,88	9,939	99,39	18,56	21,44	10,72	53,6
30					13,68	26,32	13,16	65,8
45					9,52	30,48	15,24	76,2
60					4,16	35,84	17,92	89,6

	60mg/L				80mg/L			
	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)
5	42,76	17,24	8,622	28,74	58,09	21,90	10,95	27,37
10	39,47	20,52	10,26	34,21	57,60	22,39	11,19	27,99
15	36,31	23,68	11,84	39,48	56,28	23,71	11,85	29,64
20	34,43	25,57	12,78	42,62	54,21	25,78	12,89	32,23
30	30,89	29,11	14,55	48,51	50,33	29,66	14,83	37,08
45	22,41	37,59	18,79	62,65	40,49	39,50	19,75	49,38
60	20,84	39,16	19,58	65,27	36,36	43,63	21,81	54,54
75	18,08	41,91	20,95	69,85	36,03	43,96	21,98	54,95
90	13,66	46,33	23,16	77,23	34,71	45,28	22,64	56,61
120	7,731	52,27	26,13	87,11	25,12	54,87	27,43	68,59
150	4,643	55,36	27,67	92,26	23,80	56,19	28,09	70,24
180	2,242	57,76	28,88	96,26	21,90	58,09	29,04	72,62
200	1,650	58,35	29,17	97,25	20,99	58,92	29,50	73,76

Çizelge 4.3'deki değerler dikkate alınarak, reçinenin gramı başına adsorplanan malaşit yeşilin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonu Üzerine Konsantrasyonun Etkisi.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi artan konsantrasyon ile malaşit yeşilin adsorplanan miktarlarında artma gözlenmiştir. İlk dakikalardan itibaren yüksek oranda adsorpsiyon gözlenmiş ve daha sonraki sürelerde de bu artış devam etmiştir. 20 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu için çok hızlı bir adsorpsiyon meydana gelmiş ve adsorplanan miktarların 5.dakikada 7,561 mg/g (%75,60) ve 20.dakikada ise 9,939 mg/g (%99,39) olduğu belirlenmiştir. 40 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu için adsorplanan miktarların 5.dakikada 9,44 mg/g (%47,2), 20.dakikada 10,72 mg/g (%53,6) olduğu bulunmuş ve 60.dakikada 17,92 mg/g (%89,6) değerine ulaştığı görülmüştür. 60.dakikadan sonra adsorpsiyon gözlenmemiştir. Başlangıç konsantrasyonu 60 ve 80 mg/L'lik çözeltiler için ise adsorpsiyon tedrici olarak 200.dakikaya kadar devam etmiştir. 60 ve 80 mg/L'lik çözeltiler için 5.dakikadaki adsorpsiyon değerleri sırasıyla 8,622 mg/g (%28,74) ve 10,95 mg/g (%27,37) olarak belirlenmiş ve 200.dakikadaki adsorpsiyon değerlerinin ise sırasıyla 29,17 mg/g (%97,25) ve 29,50 mg/g (%73,76) olduğu bulunmuştur.

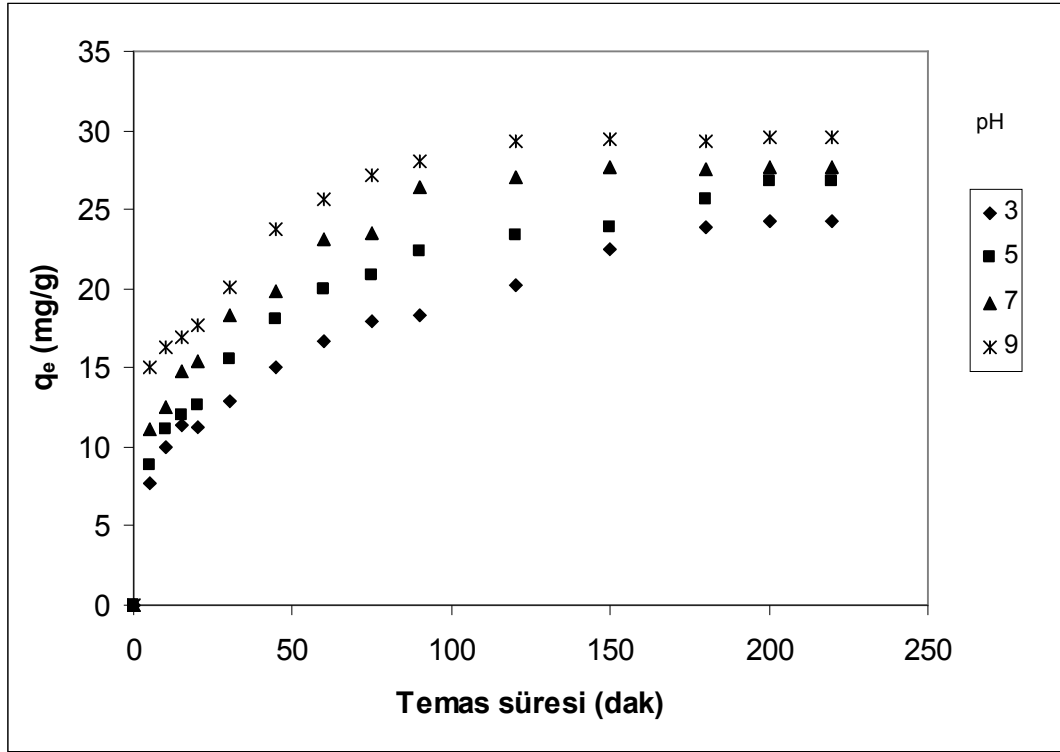
4.9. pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Metil viyole ve malaşit yeşil'in borlu reçine tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisi pH 3, 5, 7 ve 9'da çalışılmıştır. pH ile ilgili çalışmalar 28°C'de ve 60 mg/L çözelti konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Metil viyole ve malaşit yeşil adsorpsiyonu için elde edilen bulgular sırasıyla Çizelge 4.4 ve 4.5'te verilmiştir. Zamanın bir fonksiyonu olarak reçinenin gramı başına adsorplanan boyar madde konsantrasyonları ise Şekil 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Değişik pH'larda Metil Viyoletin Borlu Reçine Tarafından Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler.

t (dak)	pH = 3				pH = 5			
	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)
5	44,50	15,49	7,746	25,82	42,22	17,77	8,888	29,63
10	39,93	20,06	10,03	33,43	37,65	22,34	11,17	37,24
15	37,16	22,83	11,42	38,06	36,04	23,95	11,97	39,92
20	37,40	22,59	11,29	37,65	34,81	25,18	12,59	41,97
30	34,25	25,74	12,87	42,90	28,95	31,04	15,52	51,75
45	30	30	15	50	23,82	36,17	18,087	60,29
60	26,60	33,39	16,69	55,66	20,06	39,93	19,97	66,56
75	24,01	35,98	17,99	59,98	18,27	41,72	20,86	69,55
90	23,33	36,66	18,33	61,11	15,37	44,62	22,31	74,38
120	19,50	40,49	20,24	67,49	13,27	46,72	23,36	77,88
150	15,06	44,93	22,47	74,89	12,22	47,77	23,88	79,63
180	12,28	47,71	23,86	79,52	8,64	51,35	25,68	85,59
200	11,54	48,45	24,23	80,76	6,48	53,51	25,76	89,19
220	11,54	48,45	24,23	80,76	6,48	53,51	25,76	89,19
t (dak)	pH = 7				pH = 9			
	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)
5					29,93	30,06	15,03	50,10
10	35,07	24,93	12,46	41,55	27,5	32,5	16,25	54,16
15	34,51	25,48	12,74	42,47	26,22	33,78	16,89	56,30
20	29,16	30,83	15,41	51,39	24,55	35,44	17,72	59,08
30	23,26	36,73	18,36	61,22	19,93	40,06	20,03	66,77
45	20,41	39,58	19,79	65,97	12,56	47,43	23,71	79,06
60	13,82	46,18	23,09	76,96	8,782	51,21	25,61	85,36
75	12,92	47,08	23,54	78,47	5,705	54,29	27,14	90,49
90	7,291	52,71	26,35	87,84	3,910	56,09	28,04	93,48
120	3,819	56,18	28,09	93,63	1,346	58,65	29,32	97,75
150	4,722	55,27	27,64	92,13	1,089	58,91	29,45	98,18
180	3,75	56,25	28,12	93,75	1,474	58,52	29,26	97,54
200	4,652	55,35	27,67	92,24	0,769	59,23	29,61	98,71
220	7,777	52,22	26,11	87,04	0,833	59,16	29,58	98,61

Çizelge 4.4'teki değerler dikkate alınarak, reçinenin gramı başına adsorplanan metil viyolelet miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak pH ile değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir.



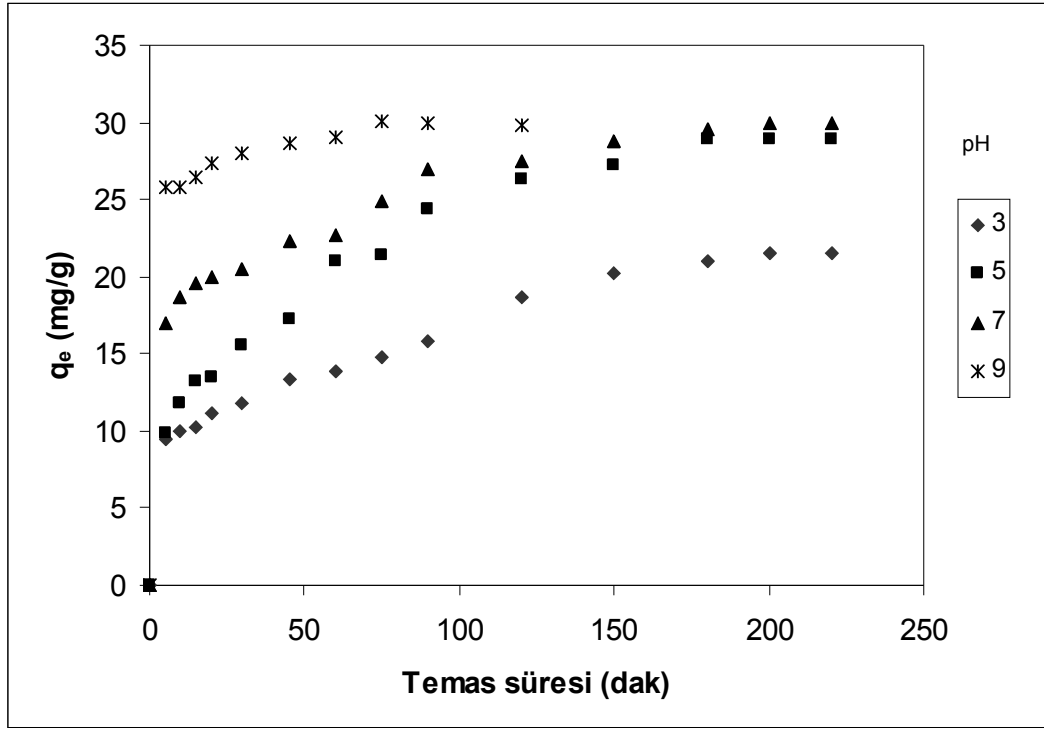
Şekil 4.11. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Metil Viyoletin Adsorpsiyonu Üzerine pH'nın Etkisi.

Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi pH'nın artırılmasıyla adsorpsiyonda bir artış gözlenmiş ve 200.dakikada maksimum adsorpsiyon değerine ulaşılmıştır. Adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar maddenin mg miktarları pH 3 ve 9 aralığında ilk 5.dakikada 7,74-15,03 aralığında değişirken 200.dakikada ise 24,22-29,61 mg/g arasında değişmektedir. Yüzde adsorpsiyon ise ilk 5.dakikada % 25,82-50,10 arasında değiştiği gözlenirken 200.dakikada % 80,76-98,71 arasında değiştiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.5. Değişik pH'larda Malaşit Yeşilin Borlu Reçine Tarafından Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler.

t (dak)	pH = 3				pH 5			
	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)
5	41,14	18,85	9,426	31,42	40,27	19,72	9,862	32,87
10	40	20	10	33,33	36,33	23,67	11,83	39,45
15	39,42	20,57	10,28	34,29	33,57	36,42	13,21	44,03
20	37,78	22,21	11,10	37,02	33,02	26,97	13,48	44,95
30	36,39	23,61	11,80	39,34	28,80	31,19	15,59	51,98
45	33,36	26,64	13,32	44,39	25,41	34,58	17,29	57,64
60	32,13	27,86	13,93	46,44	17,98	42,01	21,01	70,03
75	30,41	29,59	14,79	49,31	17,24	42,75	21,37	71,25
90	28,27	31,72	15,86	52,86	11,37	48,62	24,31	81,04
120	22,78	37,21	18,61	62,02	7,247	52,75	26,37	87,92
150	19,59	40,41	20,20	67,35	5,596	54,40	27,20	90,67
180	18,03	41,96	20,98	69,94	2,110	57,88	28,94	96,48
200	16,96	43,03	21,51	71,72	2,201	57,79	28,89	96,33
220	16,96	43,03	21,51	71,72	2,201	57,79	28,89	96,33
t (dak)	pH = 7				pH = 9			
	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)	Ce (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	Ads (%)
5	26,01	33,98	16,99	56,64	8,503	51,49	25,74	85,82
10	22,73	37,26	18,63	62,11	8,425	51,57	25,78	85,95
15	20,93	39,06	19,53	65,10	7,086	52,91	26,45	88,18
20	20	40	20	66,66	5,196	54,80	27,40	91,33
30	19,06	40,93	20,46	68,23	4,015	55,98	27,99	93,30
45	15,46	44,53	22,26	74,21	2,755	57,24	28,62	95,40
60	14,61	45,39	22,69	75,65	1,889	58,11	29,05	96,85
75	10,31	49,68	24,84	82,81				
90	6,093	53,91	26,95	89,84				
120	5	55	27,5	91,66				
150	2,5	57,5	28,75	95,83				
180	0,781	59,21	29,61	98,69				
200	0,156	59,84	29,92	99,74				
220	0,156	59,84	29,92	99,74				

Çizelge 4.5'deki değerler dikkate alınarak, reçinenin gramı başına adsorplanan malaşit yeşil'in miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak pH ile değişimi Şekil 4.12'de gösterildi.



Şekil 4.12. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonu Üzerine pH'nın Etkisi.

Şekil 4.12'den de görüldüğü gibi pH arttıkça adsorpsiyonda bir artış gözlenmiştir. pH 9'da çok hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş ve 60.dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. İlk 5.dakikadaki adsorpsiyon 25,74 mg/g (%85,82) iken 60.dakikada 29,05 mg/g (%96,85) olarak gözlenmiştir. pH 3, 5 ve 7'de ise 200.dakikada maksimum adsorpsiyon sırasıyla; 21,51 mg/g (%71,72), 28,89 mg/g (%96,33) ve 29,92 mg/g (%99,74) olarak gerçekleşmiştir.

Malaşit yeşilinin sulu çözeltiden giderilmesinde formaldehit ve sülfürik asit muameleli talaşları kullandıkları çalışmalarında 6-9 aralığındaki pH'nın her iki adsorbent ile boya giderilmesi için uygun olduğunu bulmuşlardır. Sülfürik asit muameleli talaşın maksimum boya giderilmesine (%99,5) pH 6-9 aralığında ulaştığını ve pH 2'de bu değer %85'e düştüğünü bulmuşlardır. Formaldehit muameleli talaş tarafından boya tutulmasının pH 2'de minimum (%37,8) olduğunu ve pH 9'da bu değer %99,5'e çıktığını belirtmişlerdir (Gark ve Ark., 2003).

Pirinç kabuğu temelli poroz karbonlar vasıtasıyla sulu çözeltiden malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu çalıştıkları deneylerde pH 2 civarında adsorplanan malaşit yeşilimiktarının 1,44 mmol/g iken pH 10 civarında bu değer 1,49 mmol/g olduğunu yani pH arttıkça adsorplanan boya miktarının da arttığını bulmuşlardır (Guo ve Ark., 2003).

Biz de yaptığımız deneyler sonucunda (Guo ve Ark., 2003)'nın buldukları gibi pH arttıkça adsorplanan boya miktarının arttığını tespit ettik.

Hem metil viyolelet hem de malaşit yeşil için adsorpsiyonun artan pH ile artması ve yüksek pH'da etkili bir adsorpsiyonun gözlenmesi, borlu polimer ile boyar madde arasındaki etkileşim derecesine bağlıdır. Yüksek pH ortamında adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelmekte artı yüklü metil viyolelet ile malaşit yeşilini elektrostatik etkileşmeler nedeniyle daha fazla adsorplayabilmektedir.

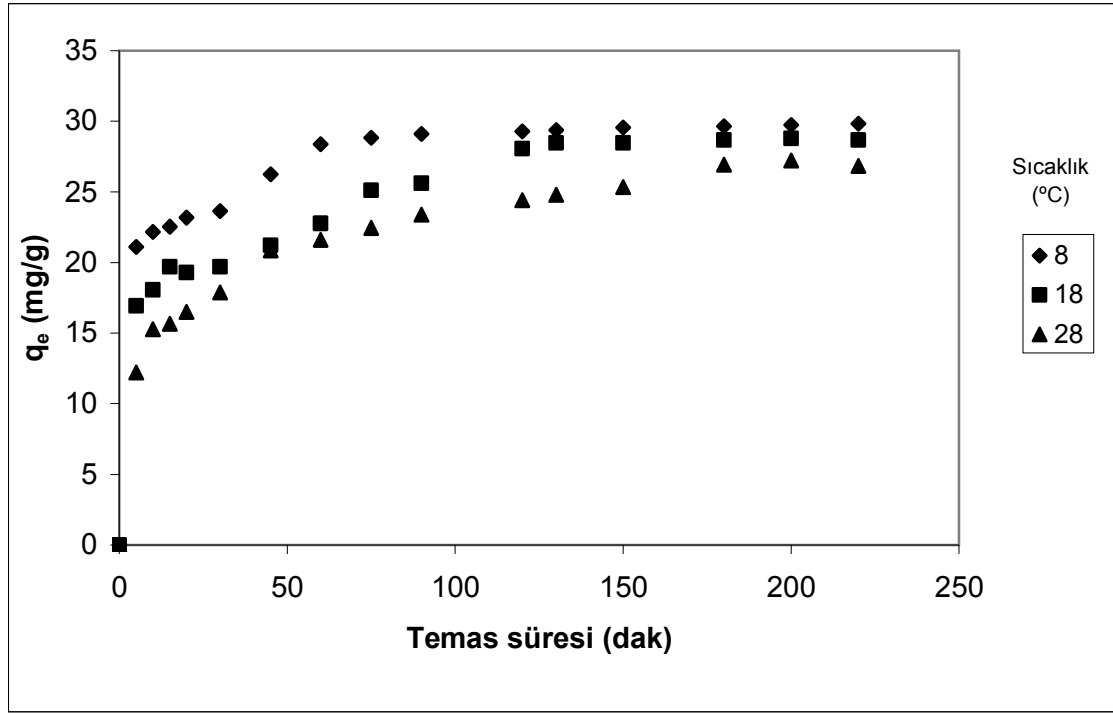
4.10. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Metil viyolelet ve malaşit yeşilin borlu reçine tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 8, 18 ve 28°C'de çalışılmıştır. Çalışılan çözelti konsantrasyonu 60 mg/L'dir. Metil viyolelet ve malaşit yeşil için adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi ile ilgili elde edilen deneysel veriler sırasıyla Çizelge 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı Sıcaklıklarda Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Metil Viyoletin Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler.

28 °C					18 °C					8 °C					t (dak)
Ads (%)	q _e (mg/g)	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/L)		Ads (%)	q _e (mg/g)	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/L)		Ads (%)	q _e (mg/g)	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/L)		
40,68	12,20	8,136	11,86		56,46	16,93	11,29	8,707		70,35	21,10	14,07	5,928	5	
50,93	15,27	10,18	9,813		60,20	18,06	12,04	7,959		73,95	22,18	14,79	5,209	10	
52,17	15,65	10,43	9,565		65,64	19,69	13,12	6,870		75,14	22,54	15,02	4,970	15	
54,96	16,49	10,99	9,006		64,28	19,28	12,85	7,142		77,24	23,17	15,44	4,550	20	
59,62	17,88	11,92	8,074		65,64	19,69	13,12	6,870		78,74	23,62	15,74	4,251	30	
69,56	20,86	13,91	6,086		70,74	21,22	14,14	5,850		87,42	26,22	17,48	2,514	45	
69,56	20,86	13,91	6,086		75,85	22,75	15,17	4,829		94,61	28,38	118,92	1,077	60	
74,84	22,45	14,96	5,031		83,67	25,10	16,73	3,265		96,10	28,83	19,22	0,778	75	
77,95	23,38	15,59	4,409		85,37	25,61	17,07	2,925		97,01	29,10	19,40	0,598	90	
81,36	24,40	16,27	3,726		93,53	28,06	18,70	1,292		97,60	29,28	19,52	0,479	120	
82,60	24,78	16,52	3,478		94,89	28,46	18,97	1,020		98,50	29,55	19,70	0,299	150	
84,47	25,34	16,89	3,105		94,89	28,46	18,97	1,020		98,80	29,64	19,76	0,239	180	
89,75	26,92	17,95	2,049		95,57	28,67	19,11	0,884		99,10	29,73	19,82	0,179	200	
89,75	26,92	17,95	2,049		95,57	28,67	19,11	0,884		99,10	29,73	19,82	0,179	220	

Çizelge 4.6'daki değerler dikkate alınarak, reçinenin gramı başına metil viyoletil miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık ile değişimi Şekil 4.13'de gösterildi.



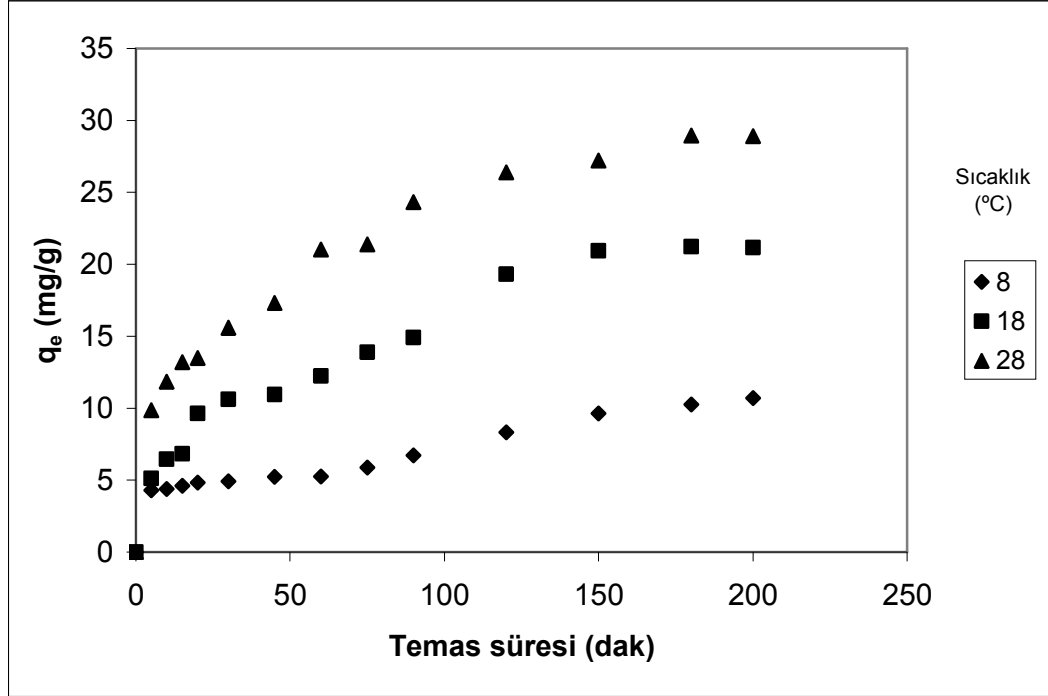
Şekil 4.13. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Metil Viyoletilin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi.

Şekil 4.13'den de görüldüğü üzere borlu reçine üzerine metil viyoletilin adsorpsiyonu sıcaklığın artmasıyla azalma göstermiştir. Yani, düşük sıcaklıkta daha fazla bir adsorpsiyon gözlenmiştir. Her bir sıcaklık için maksimum adsorpsiyon dengesine yaklaşık 200.dakikada ulaşılmıştır. Her bir sıcaklıkta, ilk 5.dakikada hızlı bir adsorpsiyon meydana gelmiş daha sonra ise tedrici olarak adsorpsiyonda artış görülmüştür. Örneğin 8°C'de 5.dakikadaki adsorpsiyon 21,10 mg/g (%70,35) iken, 18°C'de 5.dakikadaki adsorpsiyon 16,93 mg/g (%56,46) ve 28°C'de 5. dakikadaki adsorpsiyon 12,20 mg/g (%40,68) olarak gerçekleşmiştir. 200.dakikada gözlenen maksimum adsorpsiyonun 8, 18 ve 28°C'lerdeki değerleri ise sırasıyla 29,73 mg/g (%99,10), 28,67 mg/g (%95,57) ve 26,92 mg/g (%89,75) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı Sıcaklıklarda Borlu Fenol-Formaldehit Reçinesi Üzerine Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonunda Zamana Göre Elde Edilen Bazı Değerler.

	28 °C				18 °C				8 °C				t (dak)
	Ads (%)	q _e (mg/g)	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/L)	Ads (%)	q _e (mg/g)	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/L)	Ads (%)	q _e (mg/g)	C _{ads} (mg/L)	C _e (mg/L)	
35,69	10,707	21,41	38,58	17,10	5,131	10,26	49,43	14,31	4,292	8,584	51,41	5	
39,45	11,83	23,67	36,33	21,49	6,447	12,89	47,10	14,60	4,381	8,761	51,23	10	
44,03	13,21	26,42	33,57	22,80	6,842	13,68	46,31	15,34	4,601	9,203	50,79	15	
44,95	13,48	26,97	33,02	32,16	9,649	19,29	40,70	16,07	4,823	9,646	50,35	20	
51,98	15,59	31,19	28,80	35,38	10,61	21,22	38,77	16,37	4,911	9,823	50,17	30	
57,64	17,29	34,58	25,41	36,55	10,96	21,93	38,07	17,40	5,221	10,44	49,55	45	
70,03	21,01	42,01	17,98	40,78	12,23	24,47	35,52	17,55	5,265	10,53	49,47	60	
71,25	21,37	42,75	17,24	46,38	13,90	27,81	32,19	19,61	5,884	11,77	48,23	75	
81,04	24,31	48,62	11,37	49,70	14,91	29,82	30,17	22,41	6,725	13,45	46,54	90	
87,92	26,37	52,75	7,247	64,32	19,29	38,59	21,40	27,72	8,318	16,63	43,36	120	
90,67	27,20	54,40	5,596	69,73	20,92	41,84	18,15	32,15	9,646	19,29	40,71	150	
96,48	28,94	57,88	2,110	70,76	21,22	42,45	17,54	34,21	10,265	20,53	39,47	180	
96,33	28,89	57,79	2,201	70,46	21,14	42,28	17,72	35,69	10,707	21,41	38,58	200	

Çizelge 4.7'deki değerler dikkate alınarak, reçinenin gramı başına adsorplanan malaşit yeşil miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık ile değişimi Şekil 4.14'de gösterildi.

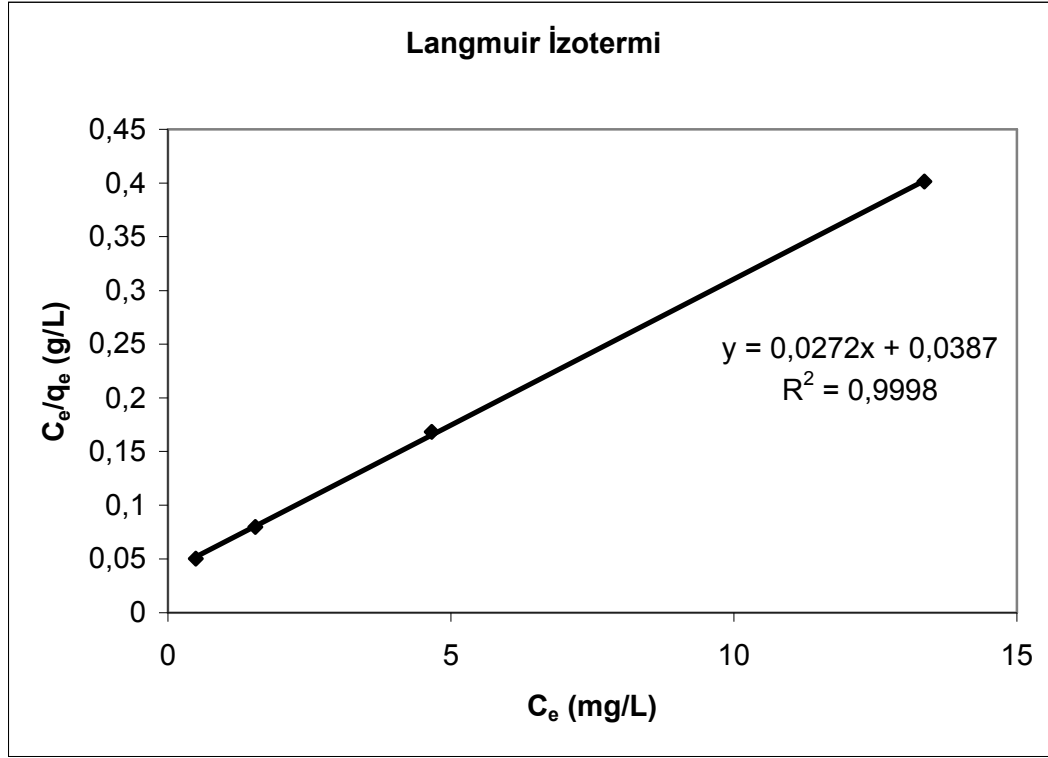


Şekil 4.14. Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Tarafından Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi.

Şekil 4.14'den de görüldüğü üzere borlu reçine üzerine malaşit yeşilin adsorpsiyonu sıcaklığın artmasıyla artış göstermiştir. Her bir sıcaklık için maksimum adsorpsiyon dengesine yaklaşık 200.dakikada ulaşılmıştır. 8 °C'de maksimum adsorpsiyon 10,707 mg/g (%35,69) olarak düşük oranda gerçekleşirken, 18 ve 28°C sıcaklıklarda önemli oranda artış gözlenmiş ve bu sıcaklıklardaki maksimum adsorpsiyon miktarları sırasıyla 21,14 mg/g (%70,46) ve 28,89 mg/g (%96,33) olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun artması, geniş boyar madde moleküllerinin adsorbent (borlu reçine) içerisine daha fazla nüfuz etmesine atfedilebilir.

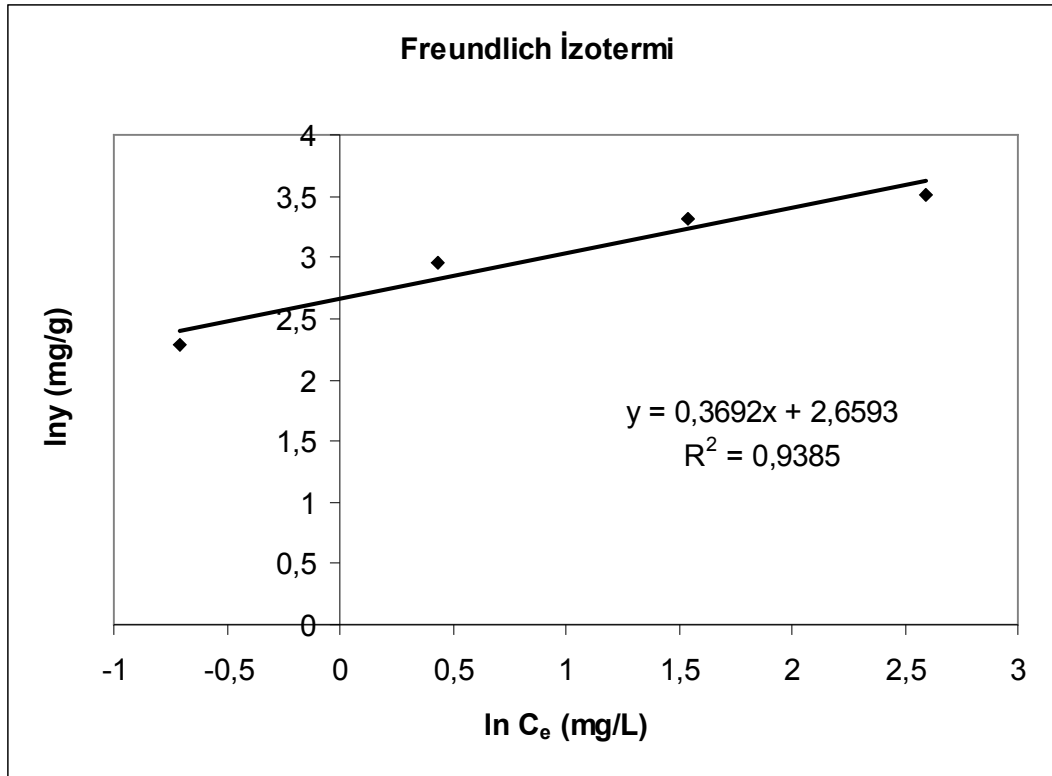
4.11. İzoterm İncelemeleri

Borlu fenol-formaldehit reçinesi üzerine metil viyolelet ve malaşit yeşilin adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelendi. 28 °C'de ve normal çözelti pH'sında eşitlik 1.2.2 ve 1.2.4 dikkate alınarak metil viyolelet için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Metil Viyoleletin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.

Langmuir izotermine 0,99'lük bir korelasyon değeri ile uyum gözlenmiştir. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesi $Q_0 = 37,03$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden $b = 949$ L/mg olarak bulunmuştur.

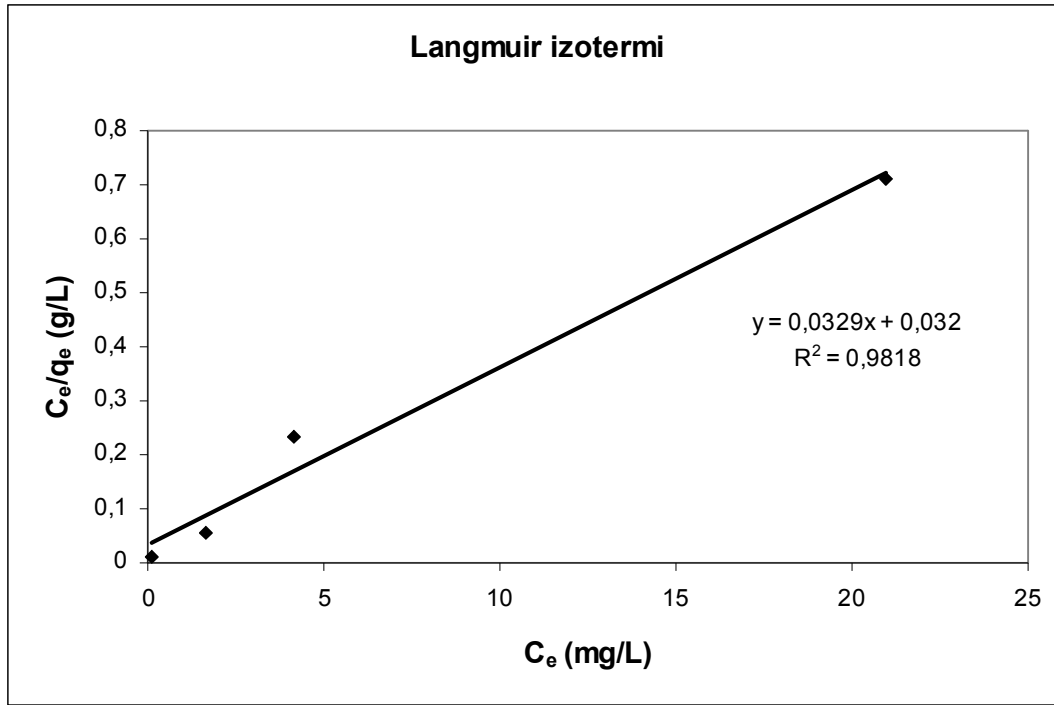


Şekil 4.16. Metil Viyoletin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.

Freundlich izoterminde ise 0,94'lük bir korelasyon değeri elde edilmiştir. Freundlich sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden $k = 14,15$ mg/g ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri ise, $n = 2,70$ g/L olarak bulunmuştur.

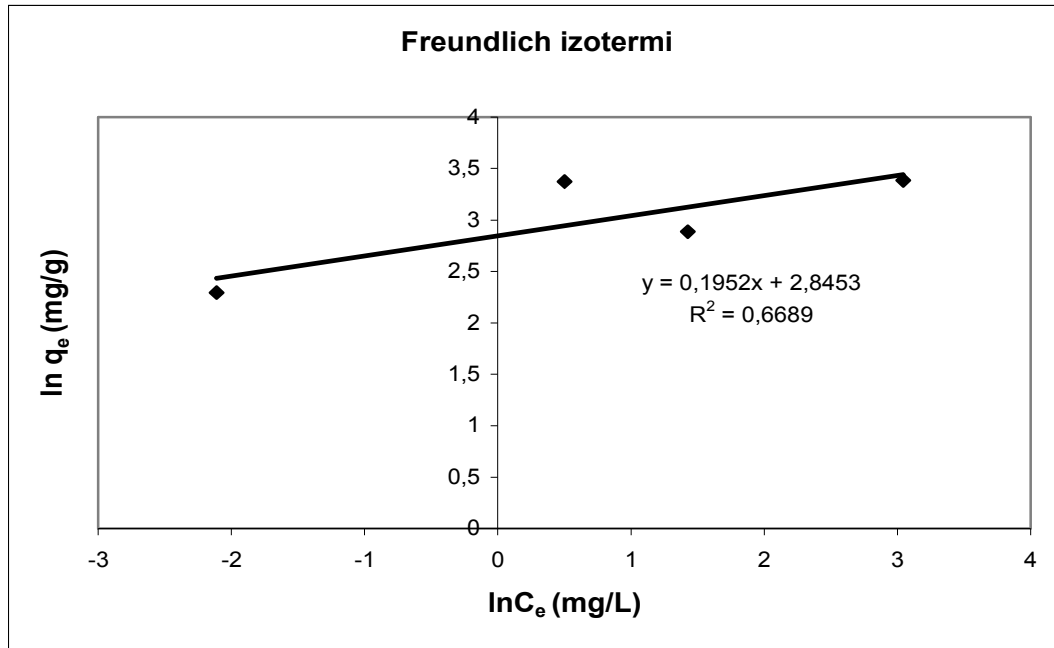
Adsorpsiyonun yüksek korelasyonla Langmuir ve Freundlich izotermine uyması, metil viyoletin borlu reçine yüzeyine monolayer olarak (tek tabaka halinde) adsorplandığına işaret etmektedir.

28°C'de ve normal çözelti pH'sında malaşit yeşilin Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.

Langmuir izotermine 0,98'lik bir korelasyon değeri ile uyum gözlenmiştir. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesi $Q_0 = 30,40$ mg/g ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden $b = 950$ L/mg olarak bulunmuştur.

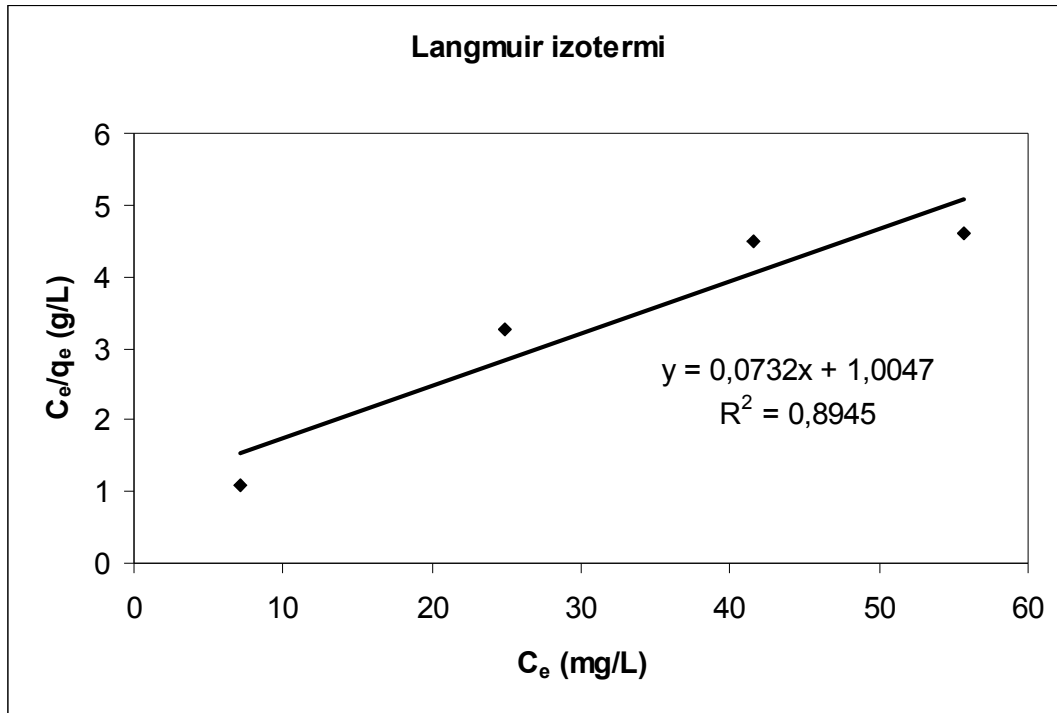


Şekil 4.18. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.

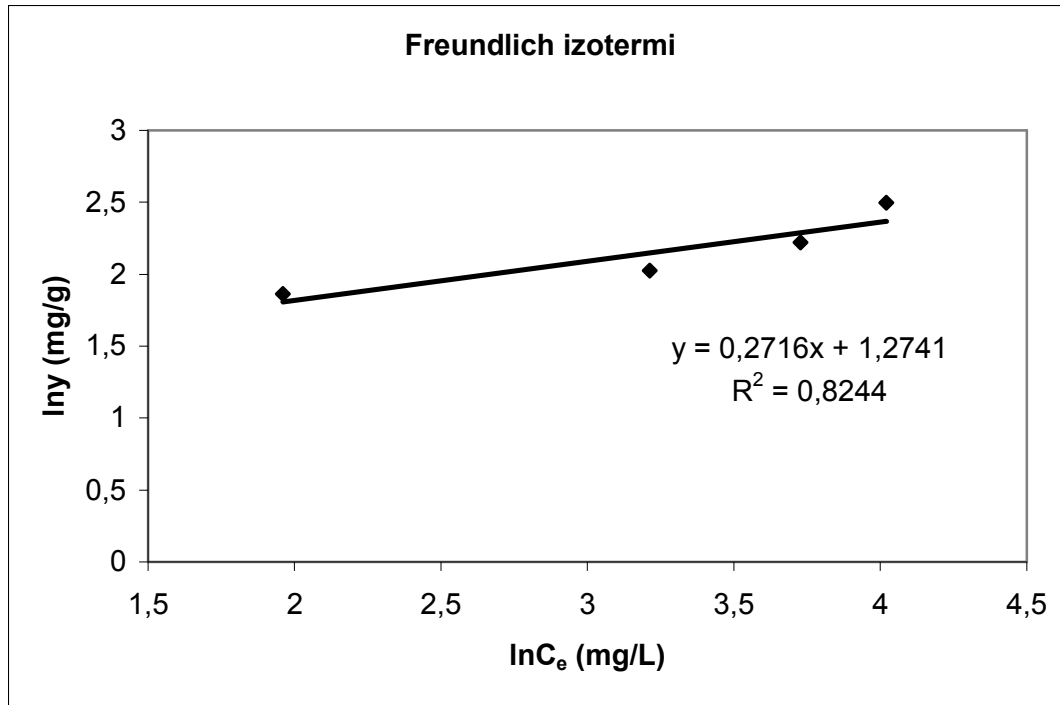
Freundlich sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden $k = 14,15$ mg/g olarak ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri ise, $n = 2,70$ g/L olarak bulunmuştur. Ancak, Freundlich izotermi için 0,66'lık düşük bir korelasyon değeri elde edilmiştir. Bu değer adsorpsiyonun Freundlich izotermiyle pek uyumlu olmadığını göstermektedir.

Adsorpsiyonun yüksek korelasyonla Langmuir izotermine uyması, malaşit yeşilin de borlu reçine yüzeyine monolayer olarak (tek tabaka halinde) adsorplandığına işaret etmektedir.

Ayrıca, ticari fenol formaldehit üzerine metil viyolelet ve malaşit yeşilin adsorpsiyonu için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi incelendi. Her iki boya için, ticari fenol formaldehitin (novalak) adsorpsiyon kapasitesi borlu fenol formaldehit reçinesinin adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldı. Ticari fenol formaldehit üzerine metil viyolelet adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de gösterildi.



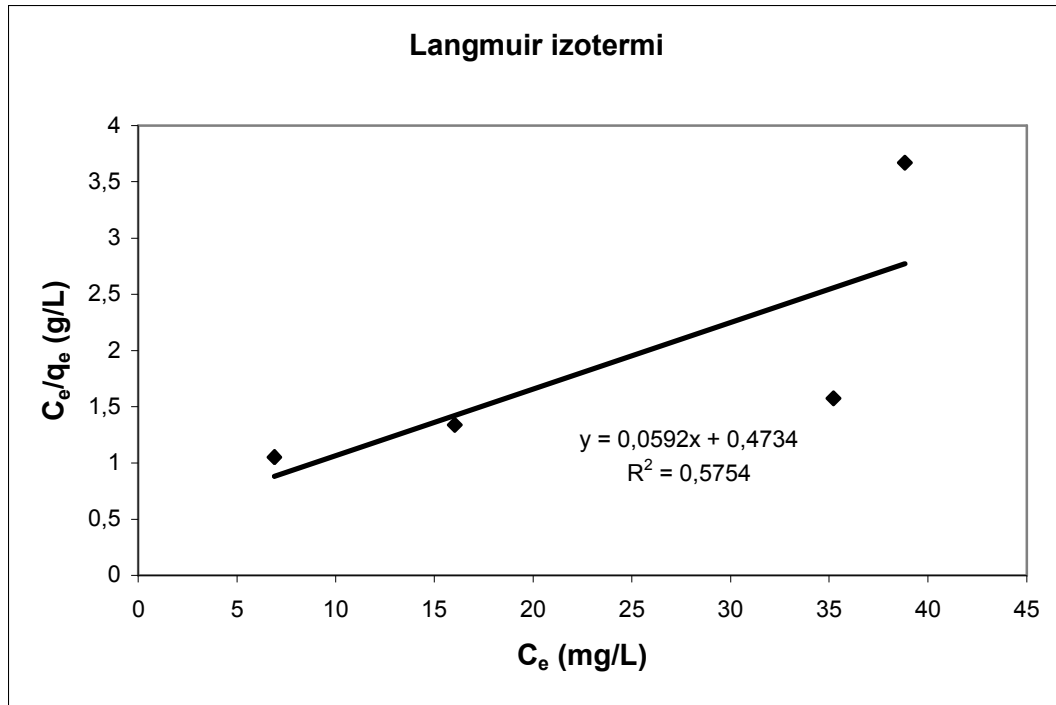
Şekil 4.19. Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Metil Viyolelet Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.



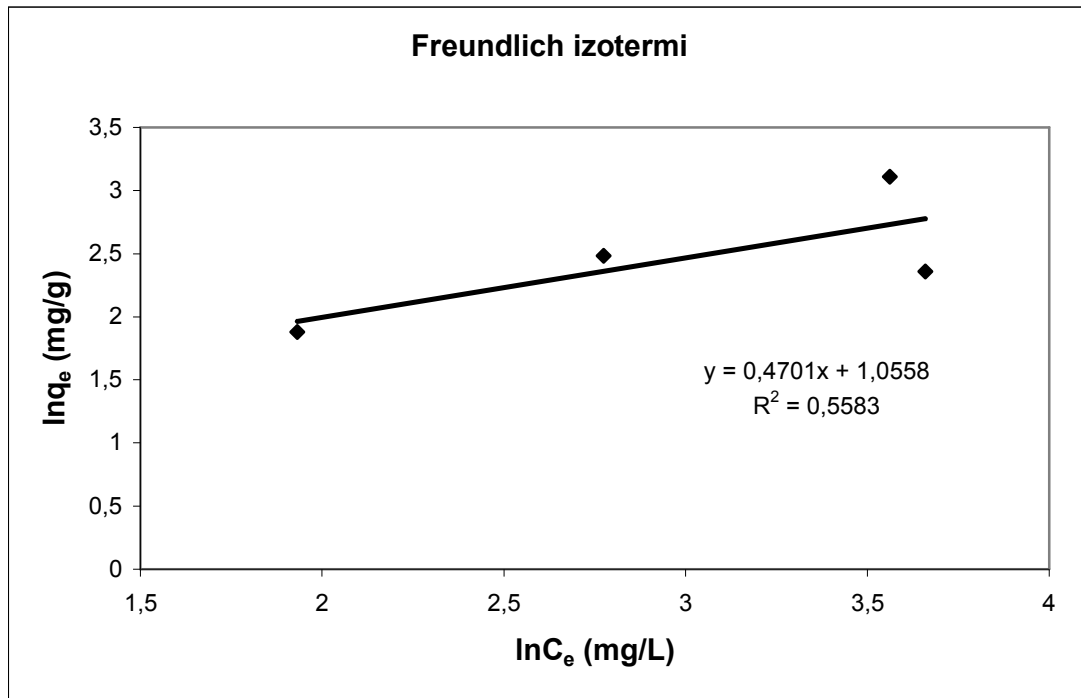
Şekil 4.20. Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Metil Viyoletin Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de görüldüğü gibi metil viyoletin ticari fenol formaldehit reçinesi üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterminden $Q_0 = 13,66$ mg/g ve $b = 13,59$ L/mg, Freundlich izoterminden $k = 3,57$ mg/g ve $n = 3,68$ g/L olarak bulunmuştur. Ancak, metil viyoletin ticari fenol formaldehit reçinesi üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon değerleri sırasıyla 0,89 ve 0,82 olarak bulunmuştur. Bu korelasyon değerleri, borlu reçine için elde edilen korelasyon değerlerine göre kıyaslandığında, düşük olduğu göze çarpmaktadır. Dolayısıyla, metil viyolet için borlu reçine üzerine elde edilen adsorpsiyon izotermi ticari reçine üzerine elde edilen adsorpsiyondan daha iyi bir uyum göstermiştir.

Ticari fenol formaldehitin malaşit yeşili adsorpsiyonu için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermeleri ise Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de gösterildi.



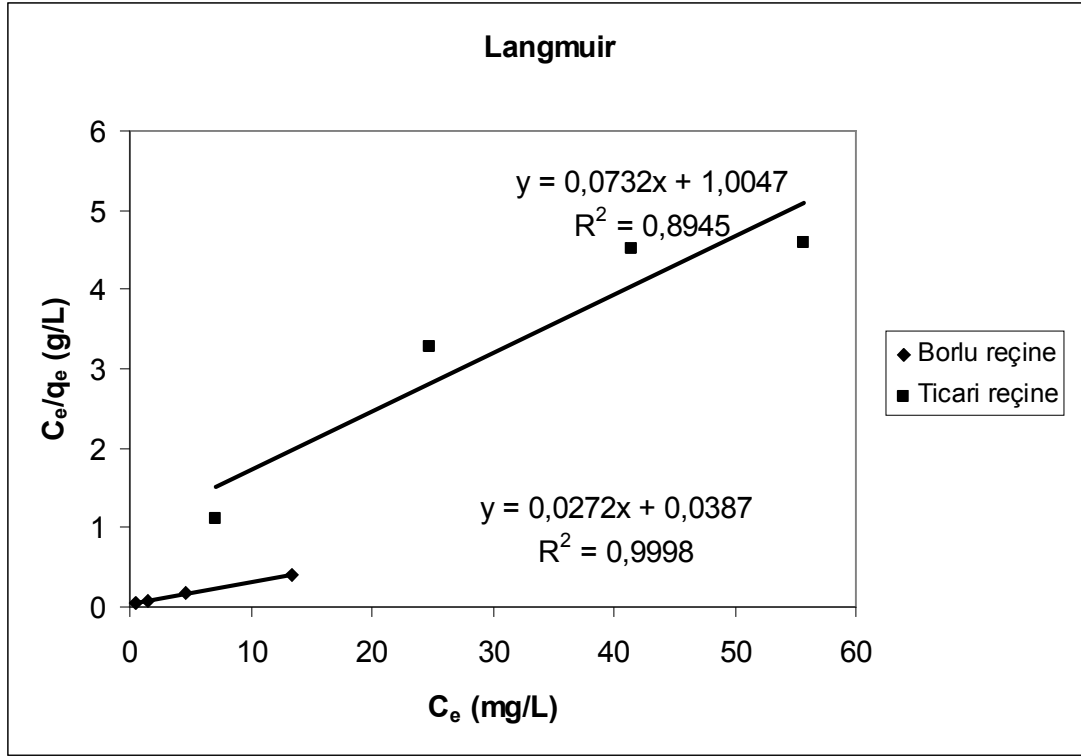
Şekil 4.21. Malaşit Yeşilinin Ticari Fenol-Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.



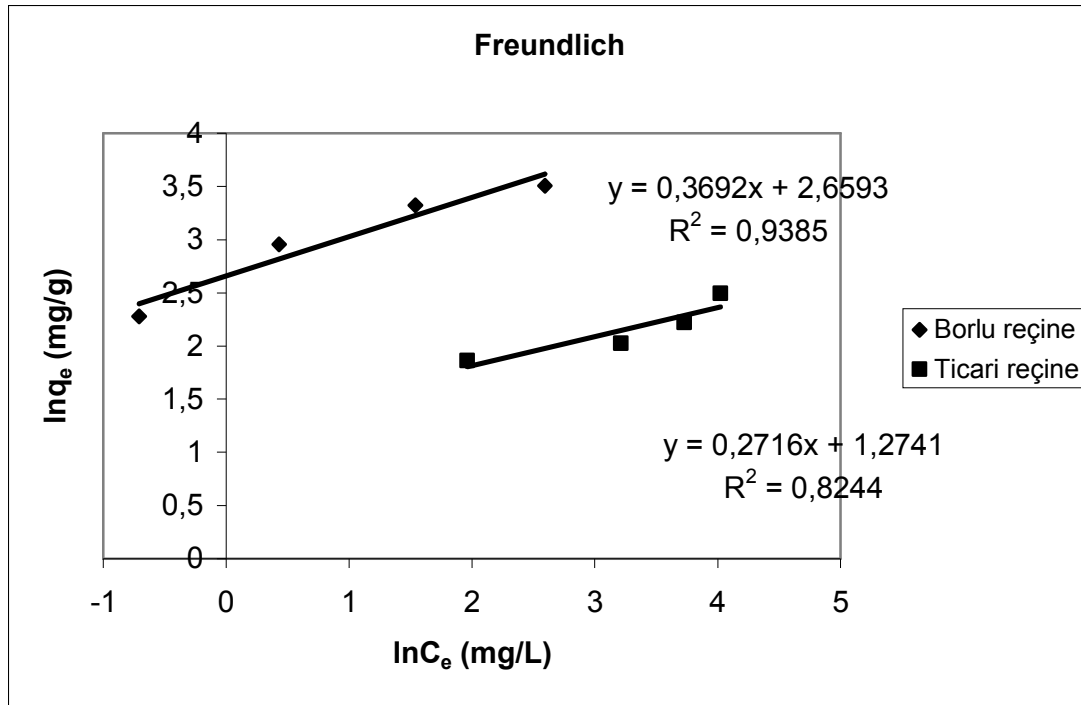
Şekil 4.22. Malaşit Yeşilinin Ticari Fenol-Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'ye dikkat edilirse malaşit yeşilinin ticari fenol formaldehit reçinesi üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermlerinden elde edilen korelasyon katsayıları sırasıyla 0,57 ve 0,55'tir. Düşük korelasyondan dolayı bu iki izoterm için herhangi bir uyumdan söz edilemez.

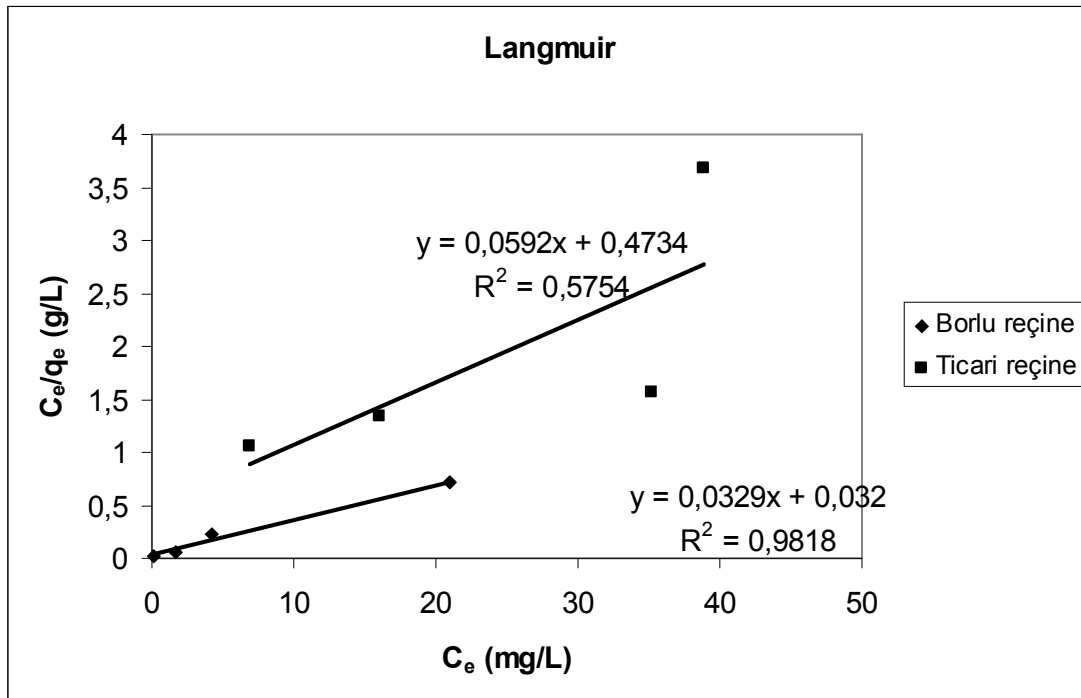
Malaşit yeşili ve metil viyoletin her iki reçine (borlu ve ticari fenol formaldehit reçinesi) üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26'da gösterildi.



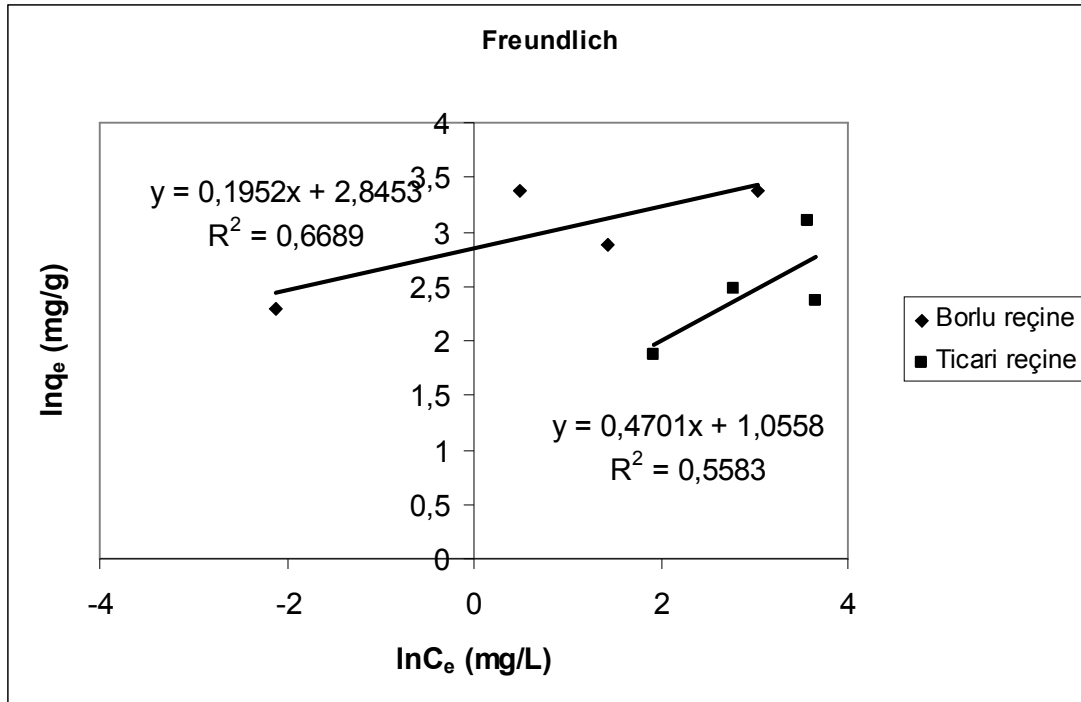
Şekil 4.23. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Metil Viyoletin Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.



Şekil 4.24. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Metil Viyoletin Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.



Şekil 4.25. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.



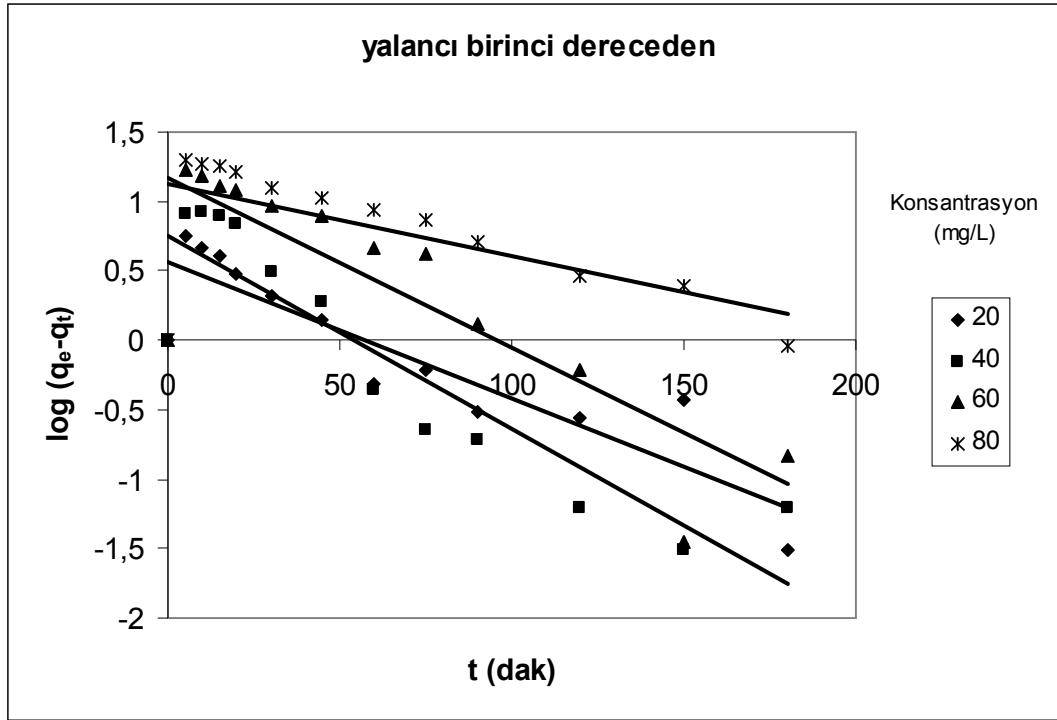
Şekil 4.26. Borlu ve Ticari Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Malaşit Yeşilin Adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi.

Çizelge 4.8. Metil Viyolet ve Malaşit Yeşili İçin 28 °C’de, Normal pH Şartları Altında Elde Edilen Freundlich ve Langmuir İzoterm Sabitleri.

Konsantrasyon deneylerinin izoterminden elde edilen k-n-Q_o ve b değerleri				
Boyalar	Freunlich İzotermi		Langmuir İzotermi	
	k (adsorpsiyon kapasitesi)	n (adsorpsiyon şiddeti)	Q _o (adsorpsiyon kapasitesi)	b (adsorpsiyon enerjisi)
Metil viyolet (borlu reçine için)	14,15	2,70	37,03	949
Metil viyolet (ticari reçine için)	3,57	3,68	13,66	13,59
Malaşit yeşili (borlu reçine için)	14,15	2,70	30,40	950
Malaşit yeşili (ticari reçine için)	2,87	2,13	16,89	0,12

4.12. Kinetik İncelemeler

Borlu fenol formaldehit reçinesi üzerine metil viyolet ve malaşit yeşilin adsorpsiyonunun kinetiği Yalancı birinci dereceden (Pseudo first-order), Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve Parikül içi diffüzlenme (İntra-particle difussion) modellerine göre incelendi. Metil viyolet için, 28 °C’de ve normal çözelti pH’sında eşitlik 1.2.7, 1.2.8 ve 1.2.9 dikkate alınarak çizilen yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon grafikleri sırasıyla Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Metil Viyoletin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Grafiği.

Şekil 4.27’deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

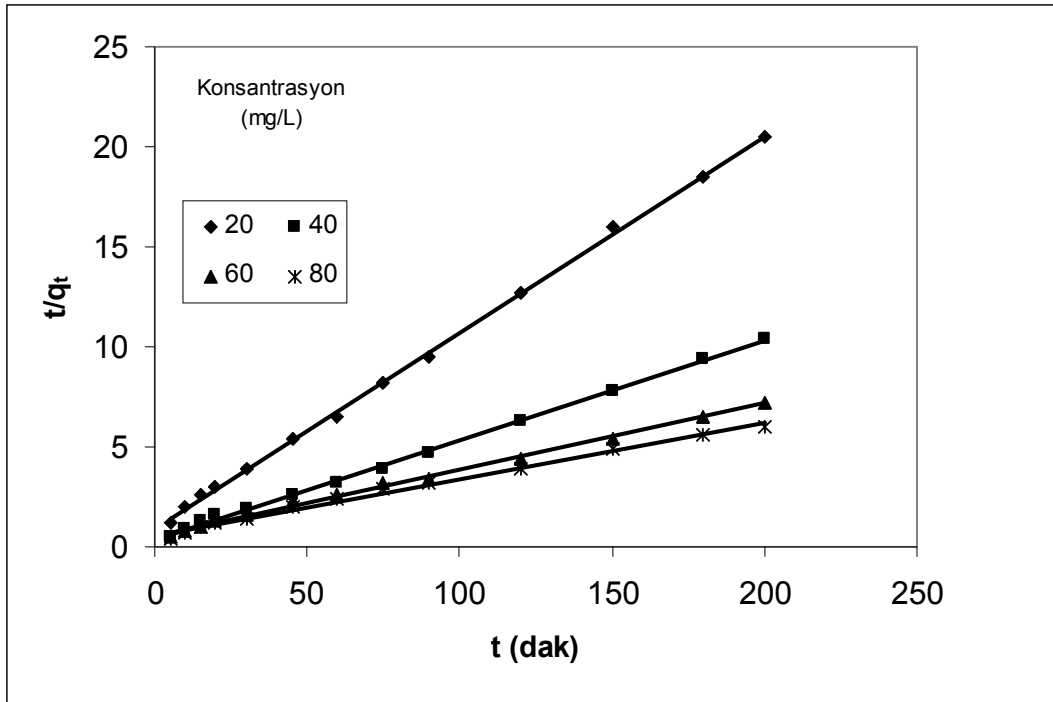
$$20 \text{ mg/L için; } y = -0,0099x + 0,5629 \quad R^2 = 0,8141$$

$$40 \text{ mg/L için; } y = -0,014x + 0,7572 \quad R^2 = 0,8259$$

$$60 \text{ mg/L için; } y = -0,0122x + 1,1636 \quad R^2 = 0,7176$$

$$80 \text{ mg/L için; } y = -0,0052x + 1,1219 \quad R^2 = 0,4136$$

Grafikteki noktaların dağılımından ve korelasyon değerlerinin düşük olmasından dolayı, adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden modele uymadığı gözlenmiştir. Ayrıca yalancı birinci dereceden modele ait grafiklerin korelasyon değerleri yüksek dahi olsa, bu modele uygunluktan bahsedebilmemiz için denklemden elde edilen q_e değerinin deneysel q_e (adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar maddenin mg/g cinsinden maksimum değeri) ile aynı veya birbirine çok yakın olması gerekir.



Şekil 4.28. Metil Viyoletin Borlu-Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Grafiği.

Şekil 4.28'deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler ise sırasıyla;

$$20 \text{ mg/L için; } y = 0,0981x + 0,9093 \quad R^2 = 0,9992$$

$$40 \text{ mg/L için; } y = 0,0496x + 0,3752 \quad R^2 = 0,9983$$

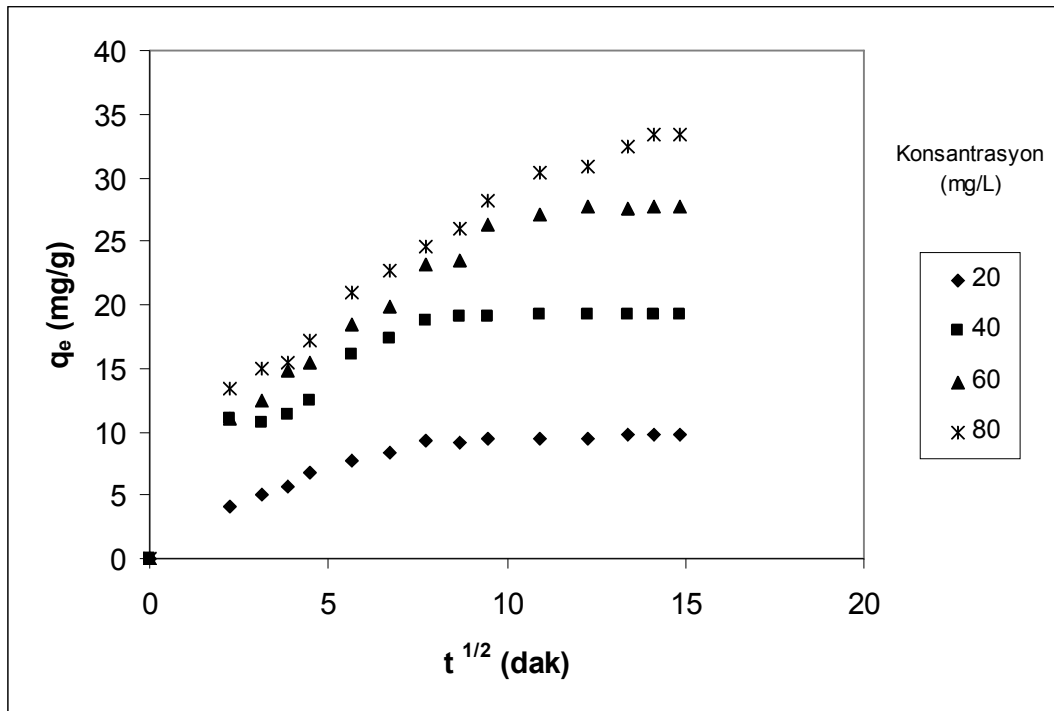
$$60 \text{ mg/L için; } y = 0,0332x + 0,5442 \quad R^2 = 0,9965$$

$$80 \text{ mg/L için; } y = 0,0282x + 0,5617 \quad R^2 = 0,9929 \text{ olarak belirlenmiştir.}$$

Herbir grafik için $R^2 = 0,99$ dan daha büyük bir korelasyon değeri elde edilmiş ve ayrıca denklemden elde edilen q_e değeri ile deneysel q_e (adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar maddenin mg/g cinsinden maksimum değeri) değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Elde edilen değerler aşağıda Çizelge 4.8'de gösterilmektedir. Bu durum adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden model'e uyduğunu ve polimer ile metil viyolet arasında kimyasal bir aktivasyonun olabileceğine işaret etmektedir.

Çizelge 4.9. Yalancı Birinci Dereceden ve İkinci Dereceden Modellerinden Elde Edilen q_e ile Deneysel q_e Değerlerinin Çizelgesi.

Co (Başlangıç boyar madde konsantrasyonu) (mg/L)	Yalancı birinci dereceden' den elde edilen q_e değerleri (mg/g)	Yalancı ikinci dereceden' den elde edilen q_e değerleri (mg/g)	Deneysel q_e değerleri (mg/g)
20	4,76	10,19	9,75
30	3,79	14,72	14,45
40	8,15	20,16	19,23
60	25,11	30,12	27,67
80	22,38	35,46	33,31



Şekil 4.29. Metil Viyoletin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyon Kinetik Grafiği.

Şekil 4.29'daki her bir konsantrasyon grafiği için sırasıyla aşağıdaki denklemler elde edilmiştir.

$$20 \text{ mg/L için; } y = 0,5281x + 3,4325 \quad R^2 = 0,7599$$

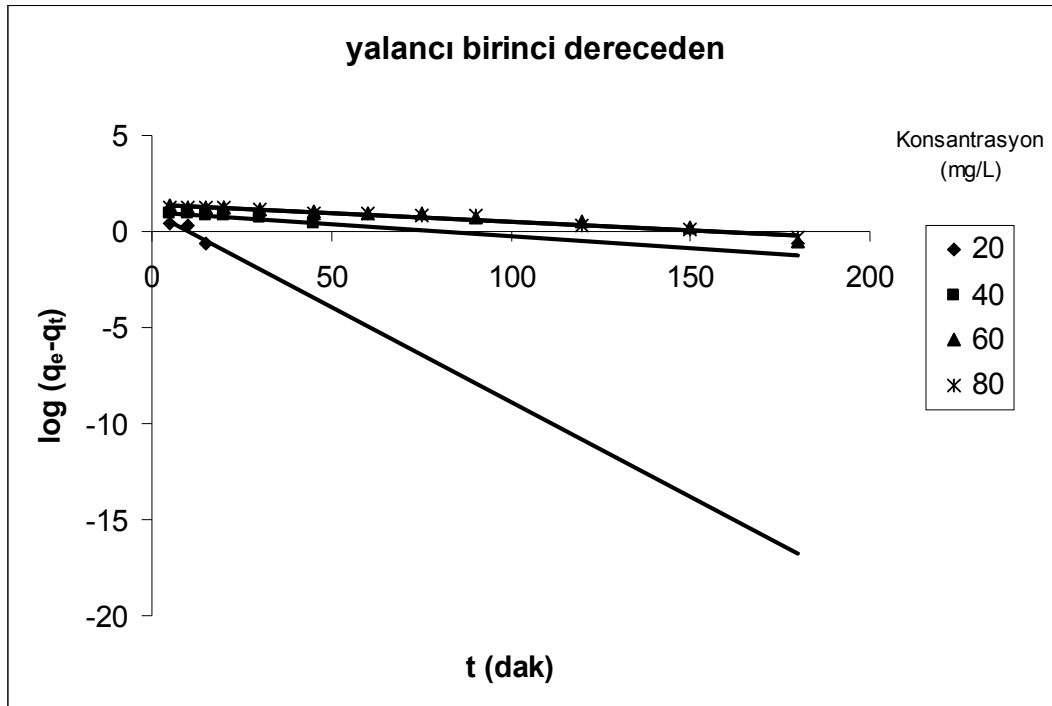
$$40 \text{ mg/L için; } y = 0,9954x + 7,6492 \quad R^2 = 0,7110$$

$$60 \text{ mg/L için; } y = 1,6489x + 7,2358 \quad R^2 = 0,8751$$

$$80 \text{ mg/L için; } y = 1,9465x + 7,657 \quad R^2 = 0,9192$$

Grafiklerden görüleceği üzere 5-200 dakikalık temas süresi aralığında elde edilen bu grafiklerin korelasyonu düşüktür ($R^2 = 0,711-0,9192$). Ancak, bu grafiklere dikkat edilirse iki ayrı bölge göze çarpmaktadır. Bu iki ayrı bölgede korelasyon oldukça yüksektir. Bu nedenle birinci bölge bulk difüzyonuna, ikinci bölge ise partikül içi difüzyona işaretler. Benzer bir sonuç malaşit yeşili boyasının bir ağaç türü olan prosopis cineraria tozu üzerine adsorpsiyonu çalışmasında da elde edilmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesi, polimer partiküllerine difüzyon kontrollü olarak da gerçekleşmektedir.

Borlu fenol-formaldehit reçinesi üzerine malaşit yeşili için, 28°C'de ve normal çözelti pH'sında Yalancı birinciden (Pseudo first-order), Yalancı ikinciden (Pseudo second-order) ve Parikül içi diffüzyon (İntra-particle diffusion) modellerine göre çizilen grafikleri sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de gösterilmiştir.



Şekil 4.30. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Grafiği.

Şekil 4.30'daki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

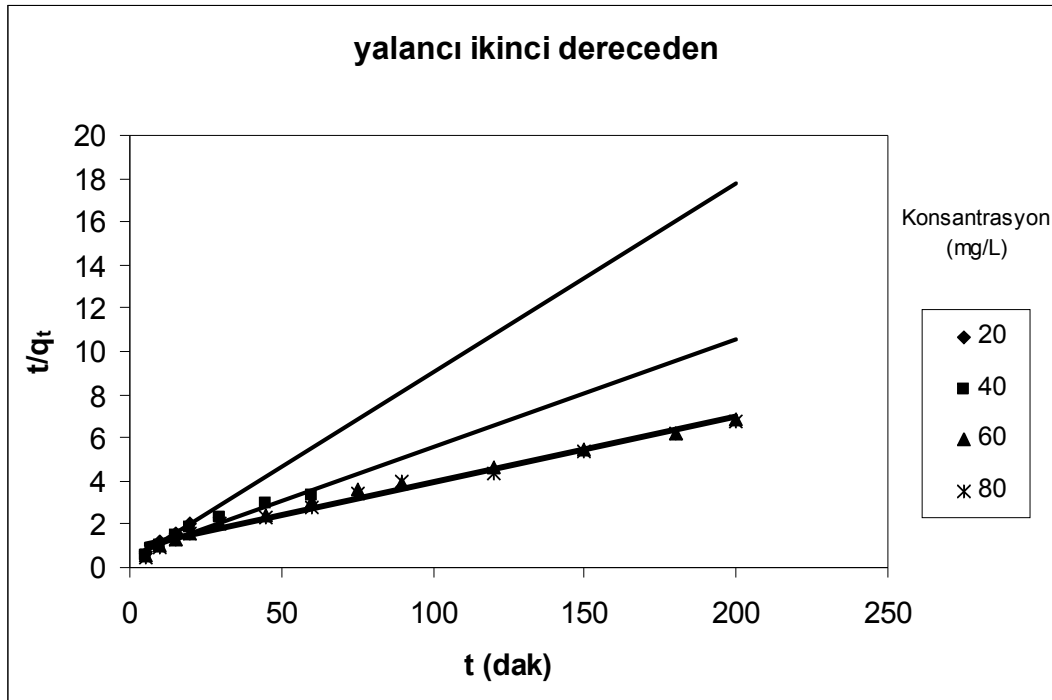
$$20 \text{ mg/L için; } y = -0,0989x + 0,9976 \quad R^2 = 0,8351$$

$$40 \text{ mg/L için; } y = -0,0129x + 1,0485 \quad R^2 = 0,9438$$

$$60 \text{ mg/L için; } y = -0,0092x + 1,4473 \quad R^2 = 0,9359$$

$$80 \text{ mg/L için; } y = -0,0088x + 1,407 \quad R^2 = 0,9621$$

Kinetik denklemlere dikkat edilirse malaşit yeşilin 20 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu için korelasyon değeri 0,8351 olarak bulunmuştur. Bu düşük değere rağmen denklemden elde edilen q_e ile deneysel bulunan q_e değeri birbirinin aynı olup 9,94 mg/g dır ve dolayısıyla yalancı birinci dereceden kinetik modele bir uyum söz konusudur. 40, 60 ve 80 mg/L başlangıç konsantrasyonu için ise korelasyon değerleri 0,93-0,96 arasında değişmekte, teorik ve deneysel q_e değerlerinin ise yaklaşık olarak birbirine yakın olarak bulunduğu görülmektedir. Malaşit yeşilin yalancı birinci dereceden kinetik model'e uyduğu söylenebilir.



Şekil 4.31. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Grafiği.

Şekil 4.31'deki her bir konsantrasyon grafiği için elde edilen denklemler ise sırasıyla;

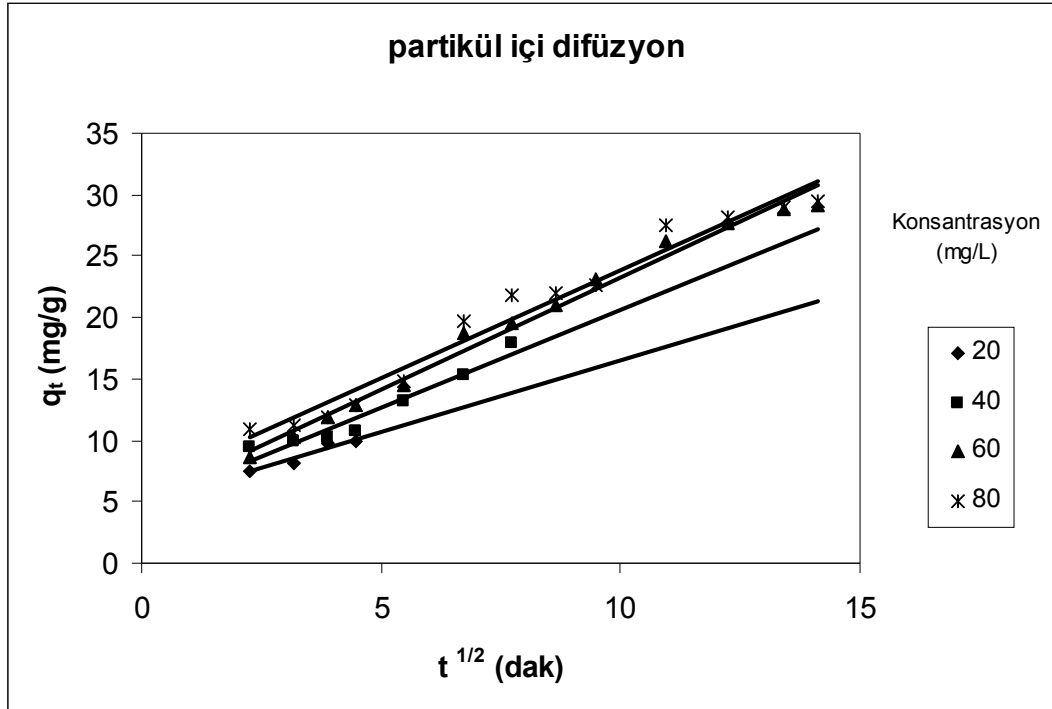
$$20 \text{ mg/L için; } y = 0,0873x + 0,2717 \quad R^2 = 0,9884$$

$$40 \text{ mg/L için; } y = 0,0498x + 0,6059 \quad R^2 = 0,9515$$

$$60 \text{ mg/L için; } y = 0,0304x + 0,9256 \quad R^2 = 0,9855$$

$$80 \text{ mg/L için; } y = 0,0304x + 0,8364 \quad R^2 = 0,9852 \text{ olarak belirlenmiştir.}$$

Malaşit yeşilin her bir konsantrasyonu için elde edilen korelasyon değerleri $R^2 = 0,95-0,988$ arasında değişmektedir. Teorik ve deneysel q_e değerleri ise birbirine yakın olarak bulunmuştur. Dolayısıyla yalancı ikinci dereceden kinetik modelde bir uygunluktan söz edilebilir. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden modele uyması metil viyolete olduğu gibi borlu reçine ile malaşit yeşil arasında kimyasal bir aktivasyonun olabileceğine işaret etmektedir.



Şekil 4.32. Malaşit Yeşilin Borlu Fenol Formaldehit Reçinesi Üzerine Adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyon Kinetik Grafiği.

Şekil 4.32'deki her bir konsantrasyon grafiği için sırasıyla aşağıdaki denklemler elde edilmiştir.

$$20 \text{ mg/L için; } y = 1,1683x + 4,8121 \quad R^2 = 0,9236$$

$$40 \text{ mg/L için; } y = 1,5828x + 4,7633 \quad R^2 = 0,9366$$

$$60 \text{ mg/L için; } y = 1,8209x + 5,050 \quad R^2 = 0,9864$$

$$80 \text{ mg/L için; } y = 1,7612x + 6,2595 \quad R^2 = 0,9687$$

Denklemlerden de görüleceği gibi korelasyon değerlerinin $R^2 = 0,923-0,986$ arasında değiştiği görülmekte ve dolayısıyla reçine üzerine malaşit yeşilin adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelin yanı sıra partikül içi difüzyon modeline uyduğu da anlaşılmaktadır. Yani polimer partikülleri içerisine bir diffüzyonun olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.31. Metil Viyoletin Borlu reçine Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetiğinin Parametrelerinin Çizelgesi.

DeneySEL q _e değerleri (mg/g)	Partikül içi		Yalancı ikinci dereceden için			Yalancı birinci dereceden için			C ₀ (Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, mg/L)
	q _e değerleri (mg/g)	Hız sabit (k ₁)	R ² (Korelasyon değerleri)	q _e değerleri (mg/g)	Hız sabit (k ₂)	R ² (Korelasyon değerleri)	q _e değerleri (mg/g)	Hız sabit (k ₁)	
9,75	0,923	0,528	0,988	10,19	0,010	0,835	4,76	0,022	20
19,23	0,936	0,995	0,951	20,16	0,006	0,943	8,15	0,032	40
27,67	0,986	1,648	0,985	30,12	0,002	0,935	25,11	0,028	60
33,31	0,968	1,946	0,985	35,46	0,001	0,962	22,38	0,011	80

Çizelge 4.32. Borlu Reçine Üzerine Malaşit Yeşili Adsorpsiyonunun Kinetik Parametrelerinin Çizelgesi.

DeneySEL q_e değerleri (mg/g)	Partikül içi difüzyon		Yalancı ikinci dereceden için			Yalancı birinci dereceden için			C_0 (Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, mg/L)
	R^2 (Korelasyon değerleri)	Hız sabitini (k_i)	R^2 (Korelasyon değerleri)	q_e değerleri (mg/g)	Hız sabitini (k_2)	R^2 (Korelasyon değerleri)	q_e değerleri (mg/g)	Hız sabitini (k_1)	
9,94	0,923	1,168	0,988	11,45	0,0280	0,835	9,94	2,277	20
17,92	0,935	1,582	0,951	20,08	0,0040	0,944	11,09	0,030	40
29,17	0,986	1,821	0,985	32,89	0,0009	0,936	28,01	0,021	60
29,50	0,968	1,761	0,985	32,89	0,0011	0,962	25,52	0,020	80

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada öncelikle borlu fenol formaldehit reçinesi üretilmiştir. Daha sonra üretilen bu reçine üzerine malaşit yeşili ve metil viyoleto boyar maddelerinin adsorpsiyonuyla ilgili deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine temas süresinin, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun, çözelti pH'sının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. İncelen tüm şartlar altında maksimum adsorpsiyon 200.dakikada gözlenmiştir. Bu dakikadan sonra önemli bir adsorpsiyon gözlenmemiş ve hatta çok az miktarda adsorplanan miktarlarda azalmalar gözlenmiştir. Bu nedenle, maksimum adsorpsiyonun gözlemlendiği 200.dak. dengelenme süresi olarak kabul edilmiştir.

Deneyler sonucunda adsorpsiyonun başlangıç boyar madde konsantrasyonundan etkilendiği görülmüştür.

Borlu reçine üzerine adsorpsiyonda boya çözeltisinin pH'sı da etkili bir faktördür.

Sıcaklık, adsorpsiyon üzerine her iki boyada farklı şekilde etkili olmuştur. Malaşit yeşilin borlu reçine üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan miktarda azalma gözlenmiştir. Metil viyoleto adsorpsiyonunda ise malaşit yeşilininkinin tam tersi olarak artan sıcaklıkla adsorplanan miktarda artış gözlenmiştir. Bu yüzden borlu reçinenin kullanıldığı adsorpsiyon uygulamalarında çalışılan sıcaklığa dikkat edilmelidir.

Ülkemizde bor madeni rezervleri bulunmaktadır. Borlu reçine üretimiyle bor için başka bir kullanım alanı oluşmuştur. Ayrıca, yapılan bu çalışma sonucunda borlu reçinenin boyar madde kirliliklerinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında bir adsorbent olarak kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.

Araştırmacılar tarafından borlu reçine üzerine başka boyar maddelerin ve metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları da yapılabilir.

KAYNAKLAR

- ACEMİOĞLU, B. 2005. Batch Kinetic Study of Sorption of Methylene Blue by Perlite. *Chemical Engineering Journal*, 106: 73-81.
- ACEMİOĞLU, B., ALMA, M. H. 2001. Equilibrium Studies on Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution onto Cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243: 81-84.
- ALBAYRAK, F. 1990. Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözüldüden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanı Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- ALTUNTAŞ, E. 2008. Borlu Polimer-Odun Kompozitleri. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- ANONİM, 24 Aralık 2007a. <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/42535.htm>, Index of Dyes.
- ANONİM, 24 Aralık 2007b. <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/42000.htm>, Index of Dyes.
- ANONİM, 4 Ağustos 2008. http://www.bosraf.com/termoset_recineler_ve_kaliplar-t1258.0.html;wap2=.
- ANJOS, F.S.C., VIERIA, E.F.S., CESTARI, A.R. 2002. *J. Colloid Interface Sci.*, 253:243.
- CRİNİ, G. 2003. Studies on Adsorption of Dyes on Beta-Cyclodextrin Polymer. *Bioresource Technology*, 90: 193-198.
- CHAO, L., ZHAOYANG, L., AIMIN, L., WEI, L., ZHENMAO, J., JINLONG, C., QUANXING, Z. 2005. Adsorption of Reactive Dyes onto Polymeric Adsorbents: Effect of Pore Structure and Surface Chemistry Group of Adsorbent on Adsorptive Properties. *Separation and Purification Technology*, 44: 91-96.
- DANNELS, B. F., SHEPARD, A. F. 1968. Inorganic Esters of Novalaks. *Journal of Polymer Science*, 6: 2051
- DEMİRBAŞ, Ö. 2001. Viktorya Mavisinin Perlit yüzeyine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- DEMİR, H. Ö. 2000. O-tolilazometinifenolün Oksidatif Kondensasyon Reaksiyonu ve Ürünlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- DHODAPKAR, R., RAO, N. N., PANDE, S. P., NANDY, T., DEVOTTA, S. 2007. Adsorption of Cationic Dyes on Jalshakti, Super Adsorbent Polymer and Photocatalytic Regeneration of The Adsorbent. *Reactive and Functional Polymers*, 67: 540-548.
- DOĞAN, M., ALKAN, M. 2003. Adsorption Kinetics of Methyl Violet onto Perlite. *Chemosphere*, 50: 517-528.
- GAO, J., LIU, Y., YANG, L. 1999. Thermal Stability of Boron-Containing Phenol Formaldehyde Resin. *Polymer Degradation and Stability*, 63: 19-22.
- GARG, V. K., GUPTA, R., YADAV, A. B., KUMAR, R. 2003. Dye Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Treated Sawdust. *Bioresource Technology*, 89: 121-124.
- GENERAL ELECTRIC CO. 1951. Methylon Resins. Technical Bulletin. US. Patent No. 257, 330.
- GOWORCK, J., DERYLO-MARCZEWSKA, A., STEFANIAK, W., ZGRAJKA, W., KUSAK, R. 2002. Absorption/adsorption Properties of Porous Phenolic-

- Formaldehyde and Melamine-Formaldehyde Polymers. *Materials Chemistry and Physics*, 77: 276–280.
- GUO, Y., YANG, S., FU, W., QI, J., LI, R., WANG, Z., XU, H. 2003. Adsorption of Malachite Green on Micro- and Mesoporous Rice Husk-Based Active Carbon. *Dyes and Pigments*, 56: 219–229.
- GÜNDOĞAN, R., ACEMİOĞLU, B., ALMA, M. H. 2004. Copper (II) Adsorption from Aqueous Solution by Herbaceous Peat. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269: 303-309.
- İKİZLER, A. 1988. *Organik Kimyaya Giriş*. Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon, 398 s.
- KARA, A., ACEMİOĞLU, B., ALMA, M. H., CEBE, M. 2006. Adsorption of Cr(III), Ni(II), Zn(II), Co(II) Ions onto Phenolated Wood Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 101: 2838-2846.
- KARA, A., UZUN, L., BEŞİRLİ, N., DENİZLİ, A. 2004. Poly (Ethylene glycol dimethacrylate- n- vinyl imidazole) Beads for Heavy Metal Removal. *Journal of Hazardous Materials*, 106: 93-99.
- KERTMEN, M. 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- KNOP, A. PİLATO, L. A. 1985. *Phenolic Resins*. Springer_verlag. Berlin.
- LEMMER, F., GRETH, A. 1962. Phenolharze. In: *Ullmanns Encyclopädie d. Techn. Chem.* 13: 3
- OLAH, G. A. 1973. *Friedel Crafts Chemistry*. Wiley-Interscience: New York.
- PİŞKİN, E. 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş*. İnkılâp Kitapevi, Ankara, 195 s.
- _____ 1999. *Mühendislik Polimerleri II*. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, s: 53-65.
- ROHM AND HAAS. *İon Exchange Resin*, Philadelphia PA.
- SAÇAK, M. 2004. *Polimer Kimyası*. 2. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 525 s.
- SARIKAYA, Y. 2000. *Fizikokimya*. 3. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 1185 s.
- SHAW, D. J. 1980. *İntroduction to Colloid and Surface Chemistry*. Third Edition Butterworth&Co (Publishers) Ltd. London. 273 s.
- ŞAHİN, L. 1998. Bazı Kil Minerallerinde Ağır Metal Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- TETİK, Ş. 2001. *Killer Üzerine Asit Boyalarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- WRIGHT, H. R., ZENTFMANN, H. 1952. *Chem. Ind. (London)* 244, 1101
- YU, Y., ZHUANG, Y. Y., WANG, Z. H. 2001. Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 242: 288-293.
- YANG, S. A., PYLE, D. L. 1999. The Adsorption Kinetics of Cephalosporin-c on Non-Ionic Polymeric Macropore Amberlite XAD-16 Resin. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 216–220.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kahramanmaraş'ta tamamladı. 2002 yılında Harran Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2003 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi'nin Kimya Bölümü'ne yatay geçiş yaptı ve 2006 yılında mezun oldu. 2006 yılında aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.