

ÖZET

Doktora

**Poliakrilonitril-Bentonit/Zeolit ve Poliakrilamit-Lignin Kompozitlerinin
Hazırlanması, Modifikasyonu, Karakterizasyonu ve Bunlara UO_2^{2+} ve Pb^{2+}
Adsorpsiyonu**

Selçuk ŞİMŞEK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı SİVAS

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ulvi ULUSOY

Adsorpsiyon (katı faza özütleme) yöntemi sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılmasında/geri kazanımında pratik ve ekonomik oluşu nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. İdeal bir adsorban, metallere kimyasal ilgisi, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı yüksek, ekonomik ve tekrar kullanılabilir olmalıdır. Yüksek doğal bolluktaki maddeler ekonomik açıdan potansiyel adsorbanlardır. Bunlardan, metallere kimyasal ilgisi olan bentonit ve zeolit gibi minerallerle selüloz ve lignin gibi biyo-polimerler önemli olanlardandır. Bunlar ekonomiktirler ancak sulu çözeltilerde agregasyon ve/veya koagülasyona uğrama, çözünme ve düşük adsorpsiyon kapasitesi gibi sınırlayıcı özelliklere sahiptirler. Bu çalışmanın amacı doğal kökenli bentonit (B), zeolit (Z) ve ligninin (L) sentetik polimer olarak seçilen poliakrilonitril (PAN) ve poliakrilamit (PAA) ile melez kompozitlerini (B-PAN, Z-PAN ve PAA-L) yapmak, bunların amidoksim ve hidroksumik asit modifikasyonları olan poliakriloamidoksim (PAO) ve polihidroksamik asit (PHA) yapılarına dönüştürmek ve tüm bu yapıların adsorban özelliklerini Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları için araştırmaktır.

Amaca ulaşma başarısının denetiminde, melez kompozitler ve bileşenlerinin yapısal karakterizasyonunda FT-IR, XRD ve SEM, adsorpsiyon araştırmalarında ise Pb^{2+} ve UO_2^{2+} ölçümleri için UV-Vis spektrofotometrik yöntemler kullanılmıştır.

Adsorban özellikler; adsorpsiyonun derişim, sıcaklık ve zamanla değişimi izlenerek, izoterm şekilleri, termodinamik ve kinetik açıdan incelenmiştir. İzoterm şekilleri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri, termodinamik van't Hoff denklemi, kinetiği ise yalancı ikinci derece hız denklemi ve Weber-Morris parçacık içine difüzyon (intra-particle diffusion) modelleri kapsamında değerlendirilerek ilgili parametreler saptanmıştır. Adsorban özelliğin sürekliliği tekrar kullanılabilirlik araştırmaları ile denetlenmiştir.

Yapısal analizler; PAN'ın B ve Z içerisine, L'nin ise PAA içerisine katıldığını ve amidoksim ve hidroksamik asit modifikasyonlarının başarılı olduğunu kanıtlamıştır. Adsorban özellik araştırması ile ilgili sonuçlar ise araştırılan bu melez adsorbanların Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonu için kimyasal, yüksek tercihli, kendiliğinden ve hızlı adsorpsiyon özelliklerine sahip olduklarını göstermiştir. Adsorbanların tekrar kullanılabilirlikleri kanıtlanmıştır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında sentezlenen ve araştırılan melez kompozit yapıların adsorpsiyon araştırmaları ve kromotografik uygulamalara yeni tür adsorbanlar olarak önerilebileceği kanısına varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: bentonit, zeolit, lignin, kompozit, uranyum, kurşun, polimer, poliakrilonitril, poliakrilamid

SUMMARY

PhD Thesis

**Preparation, Modification and Characterization of Polyacrylonitrile-
Bentonite/Zeolite and Polyacrylamide-Lignin Composites and Their Adsorptive
Features for UO_2^{2+} ve Pb^{2+}**

by

Selçuk ŞİMŞEK

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Dr. Ulvi ULUSOY

Adsorption (solid phase extraction;SPE) is a preferable method, which has been widely used in removal/recovery procedures from aquatic environment because of its useful economical and practicality features. An ideal adsorbent should be economic besides it has chemical affinity to metal ions, high sorption capacity, high sorption rate and capable of regeneration (re-usable). Naturally high abundant materials are potential adsorbents; bentonite and zeolite like minerals and cellulose and lignin like bio-polymers are amongst the favorites. These are favorable in terms of economical reason, but they have practical limitations such as aggregation and/or coagulation, dissolution in aquatic media and low sorption capacity. The concerns of this investigation is to synthesize of the hybrid composites (B-PAN, Z-PAN, PAA-L) of naturally occurring bentonite (B) zeolit (Z) and lignin (L) with polyacrylonitrile (PAN) and polyacrylamide (PAA) attained as synthetic polymers, to obtain their polyacrylamidoxime (PAO) and polyhydroxamic acid (PHA) modifications, and to investigate the adsorptive features of these materials for Pb^{2+} and UO_2^{2+} ions.

To test the achievements of these objectives, FT-IR, XRD and SEM analysis were used for the structural characterizations of the composites and UV-Vis

spectrophotometric analysis was used in the adsorption experiments for the determination of Pb^{2+} and UO_2^{2+} . The adsorptive features in view of the dependency of adsorption to ion concentrations, temperature and time, by which the profiles of adsorption isotherms, thermodynamic and kinetics nature of the process were evaluated. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models were of the experimental isotherms, van't Hoff equation was of thermodynamic, and pseudo second order and Weber-Morris intra-particle diffusion models were of kinetics evaluations, from these the related parameters were obtained. The continuity of adsorptive features was tested by reusability experiments.

Evaluations for structural characteristics proved that PAN was included in B and Z as in the inclusion of L in to PAA, and that the amidoxime and hydroxamic acid modifications were succeeded. The results related to the adsorptive features showed that the investigated hybrid composites had chemical affinity, high preference, spontaneous and high rate for Pb^{2+} and UO_2^{2+} adsorption. The reusability of the adsorbents was proved.

In conclusion, the hybrid composites synthesized and investigated within this thesis context should be considered as the new types of adsorbents for adsorption investigations and chromatographic applications.

Keywords: bentonite, zeolite, lignin, composite, uranium, lead, adsorption, polymer, polyacrylonitrile, polyacrylamide

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
EKLER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Adsorpsiyon	3
1.1.1 Adsorpsiyon İzotermi	4
1.1.2 Giles Adsorpsiyon İzotermi	5
1.2 Kompozit/Melez Adsorbanlar	7
1.3 Kil Mineralleri ve Bentonitin Yapısı ve Özellikleri	9
1.4 Zeolitler	11
1.5 Poliakrilonitril	13
1.6 Poliakrilamid	15
1.7 Lignin	16
2. DENEYSEL TEKNİK	19
2.1 Deneilerin Yapıldığı Yer ve Tarih	19
2.2 Kullanılan Maddeler	19
2.3 PAN Hazırlanması	19
2.4 B-PAN Hazırlanması	20
2.5 Z-PAN Hazırlanması	20
2.6 PAN, B-PAN ve Z-PAN Yapılarının Amidoksimleştirme Modifikasyonu	20
2.7 PAA Hazırlanması	21
2.8 PAA-L Hazırlanması	21
2.9 PAA ve PAA-L Yapılarının Hidroksamik Asit Modifikasyonu	21
2.10 FT-IR Analizleri	21
2.11 XRD Analizleri	22
2.12 SEM Analizleri	22

2.13 Su Tutma (Şişme) Özellikleri Araştırması	22
2.14 Adsorpsiyon-pH İlişkisinin Araştırılması	22
2.15 Sulu Çözüldüden UO_2^{2+} ve Pb^{2+} Adsorpsiyonu	22
2.16 Adsorpsiyon Termodinamiğinin Araştırılması	23
2.17 Adsorpsiyonun Kinetiğinin Araştırılması	23
2.18 Tekrar Kullanılabilirlik Araştırması	23
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	24
3.1 Verilerin Değerlendirilmesi	24
3.1.1 Adsorpsiyon İzotermleri Değerlendirilmesi	24
3.1.2 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin Değerlendirilmesi	25
3.1.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin Değerlendirilmesi	26
3.2 B, Z, PAN, B-PAN, Z-PAN, PAO, B-PAO ve Z-PAO'nun Yapısal Karakterizasyonu , Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Derişim, Sıcaklık ve Zamanla Değişimi, Tekrar Kullanılabilirlik	28
3.2.1 B, Z, PAN, B-PAN, Z-PAN, PAO, B-PAO ve Z-PAO'nun Yapısal Karakterizasyonu	28
3.2.1.1 B, PAN, B-PAN, PAO ve B-PAO'nun Yapısal Karakterizasyonu	28
3.2.1.2 Z, PAN, Z-PAN, PAO ve Z-PAO'nun Yapısal Karakterizasyonu	34
3.2.2 PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi	40
3.2.3 PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi	42
3.2.4 PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi	48
3.2.5 PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Kinetik İncelenmesi	52
3.2.6 PAO, B-PAO ve Z-PAO'nu Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	55
3.3 PAA, PHA, L, PAA-L ve PHA-L'nin Yapısal Karakterizasyonu, Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Derişim, Sıcaklık ve Zamanla Değişimi, Tekrar Kullanılabilirlik	57
3.3.1 PAA, PHA, L, PAA-L ve PHA-L'nin Yapısal Karakterizasyonu	57
3.3.2. PAA-L ve PHA-L'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi	64
3.3.3 KL, PHA, PAA-L ve PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+}	

Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi	66
3.3.4 PAA-L, PHA ve PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi (Termodinamik)	72
3.3.5 PAA-L, PHA ve PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Kinetik İncelenmesi	77
3.3.6 PAA-L, PHA ve PHA-L'nin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	80
4. SONUÇLAR	83
5. KAYNAKLAR	87
6. ÖZGEÇMİŞ	92
7. EKLER	

ÖZET

Doktora

Poliakrilonitril-Bentonit/Zeolit ve Poliakrilamid-Lignin Kompozitlerinin Hazırlanması, Modifikasyonu, Karakterizasyonu ve Bunlara UO_2^{2+} ve Pb^{2+} Adsorpsiyonu

Selçuk ŞİMŞEK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı SİVAS

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ulvi ULUSOY

Adsorpsiyon (katı faza özütlenme) yöntemi sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılmasında/geri kazanımında pratik ve ekonomik oluşu nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. İdeal bir adsorban, metallere kimyasal ilgisi, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı yüksek, ekonomik ve tekrar kullanılabilir olmalıdır. Yüksek doğal bolluktaki maddeler ekonomik açıdan potansiyel adsorbanlardır. Bunlardan, metallere kimyasal ilgisi olan bentonit ve zeolit gibi minerallerle selüloz ve lignin gibi biyopolimerler önemli olanlardır. Bunlar ekonomiktirler ancak sulu çözeltilerde agregasyon ve/veya koagülasyona uğrama, çözünme ve düşük adsorpsiyon kapasitesi gibi sınırlayıcı özelliklere sahiptirler. Bu çalışmanın amacı doğal kökenli bentonit (B), zeolit (Z) ve ligninin (L) sentetik polimer olarak seçilen poliakrilonitril (PAN) ve poliakrilamid (PAA) ile melez kompozitlerini (B-PAN, Z-PAN ve PAA-L) yapmak, bunların amidoksim ve hidroksamik asit modifikasyonları olan poliakriloamidoksim (PAO) ve polihidroksamik asit (PHA) yapılarına dönüştürmek ve tüm bu yapıların adsorban özelliklerini Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları için araştırmaktır.

Amaca ulaşma başarısının denetiminde, melez kompozitler ve bileşenlerinin yapısal karakterizasyonunda FT-IR, XRD ve SEM, adsorpsiyon araştırmalarında ise Pb^{2+} ve UO_2^{2+} ölçümleri için UV-Vis spektrofotometrik yöntemler kullanılmıştır. Adsorban özellikler; adsorpsiyonun derişim, sıcaklık ve zamanla değişimi izlenerek, izoterm

şekilleri, termodinamik ve kinetik açıdan incelenmiştir. İzoterm şekilleri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri, termodinamik van't Hoff denklemi, kinetiği ise yalancı ikinci derece hız denklemi ve Weber-Morris parçacık içine difüzyon (intra-particle diffusion) modelleri kapsamında değerlendirilerek ilgili parametreler saptanmıştır. Adsorban özelliğın sürekliliğı tekrar kullanılabilirlik araştırmaları ile denetlenmiştir.

Yapısal analizler; PAN'ın B ve Z içerisine, L'nin ise PAA içerisine katıldığını ve amidoksim ve hidroksumik asit modifikasyonlarının başarılı olduğunu kanıtlamıştır. Adsorban özellik araştırması ile ilgili sonuçlar ise araştırılan bu melez adsorbanların Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonu için kimyasal, yüksek tercihli, kendiliğinden ve hızlı adsorpsiyon özelliklerine sahip olduklarını göstermiştir. Adsorbanların tekrar kullanılabilirlikleri kanıtlanmıştır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında sentezlenen ve araştırılan melez kompozit yapıların adsorpsiyon araştırmaları ve kromotografik uygulamalara yeni tür adsorbanlar olarak önerilebileceğı kanısına varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: bentonit, zeolit, lignin, kompozit, uranyum, kurşun, polimer, poliakrilonitril, poliakrilamit

SUMMARY

PhD Thesis

**Preparation, Modification and Characterization of Polyacrylonitrile-
Bentonite/Zeolite and Polyacrylamide-Lignin Composites and Their Adsorptive
Features for UO_2^{2+} ve Pb^{2+}**

by

Selçuk ŞİMŞEK

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Dr. Ulvi ULUSOY

Adsorption (solid phase extraction;SPE) is a preferable method, which has been widely used in removal/recovery procedures from aquatic environment because of its useful economical and practicality features. An ideal adsorbent should be economic besides it has chemical affinity to metal ions, high sorption capacity, high sorption rate and capable of regeneration (re-usable). Naturally high abundant materials are potential adsorbents; bentonite and zeolite like minerals and cellulose and lignin like bio-polymers are amongst the favorites. These are favorable in terms of economical reason, but they have practical limitations such as aggregation and/or coagulation, dissolution in aquatic media and low sorption capacity. The concerns of this investigation is to synthesize of the hybrid composites (B-PAN, Z-PAN, PAA-L) of naturally occurring bentonite (B) zeolit (Z) and lignin (L) with polyacrylonitrile (PAN) and polyacrylamide (PAA) attained as synthetic polymers, to obtain their polyacrylamidoxime (PAO) and polyhydroxamic acid (PHA) modifications, and to investigate the adsorptive features of these materials for Pb^{2+} and UO_2^{2+} ions.

To test the achievements of these objectives, FT-IR, XRD and SEM analysis were used for the structural characterizations of the composites and UV-Vis spectrophotometric analysis was used in the adsorption experiments for the determination

of Pb^{2+} and UO_2^{2+} . The adsorptive features in view of the dependency of adsorption to ion concentrations, temperature and time, by which the profiles of adsorption isotherms, thermodynamic and kinetics nature of the process were evaluated. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models were of the experimental isotherms, van't Hoff equation was of thermodynamic, and pseudo second order and Weber-Morris intra-particle diffusion models were of kinetics evaluations, from these the related parameters were obtained. The continuity of adsorptive features was tested by reusability experiments.

Evaluations for structural characteristics proved that PAN was included in B and Z as in the inclusion of L in to PAA, and that the amidoxime and hydroxamic acid modifications were succeeded. The results related to the adsorptive features showed that the investigated hybrid composites had chemical affinity, high preference, spontaneous and high rate for Pb^{2+} and UO_2^{2+} adsorption. The reusability of the adsorbents was proved.

In conclusion, the hybrid composites synthesized and investigated within this thesis context should be considered as the new types of adsorbents for adsorption investigations and chromatographic applications.

Keywords: bentonite, zeolite, lignin, composite, uranium, lead, adsorption, polymer, polyacrylonitrile, polyacrylamide

TEŞEKKÜR

Kimya bilim dalında bilgilerimin geliştirilmesinde eşsiz katkıları olan; tez çalışmalarımı yönlendiren, yüksek lisans ve doktora danışmanım, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Ulvi ULUSOY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince değerli bilgileriyle katkıda bulunan tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr Raif Güler ve Sayın Prof. Dr. Bekir SALİH'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında ulaşamadığım yayınları sağlayan Dr. Nergiz ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Tez süresince gösterdikleri anlayış ve yardımlarından dolayı çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Demet BAYBAŞ, Arş. Gör. Recep AKKAYA ve Yüksek Lisans Öğrencisi Zeynep Mine ŞENOL'a teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında manevi desteğini esirgemeyen eşim Eylem ŞİMŞEK'e ve tez yazım aşamasında bilgisayarını benimle paylaşma anlayışını gösteren oğlum H. Çağan ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: BET adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi	5
Şekil 1.2: Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi	6
Şekil 1.3: Farklı tip kompozitlerin oluşum	8
Şekil 1.4: Polimer karışımlar	9
Şekil 1.5: Bentonit yapısı	10
Şekil 1.6: Zeolit yapısı	13
Şekil 1.7: PAN'ın radikal başlatıcı kullanılarak sentezlenmesi	14
Şekil 1.8: PAN'dan amidoksimeleştirme ile PAO'nun oluşum tepkimesi	14
Şekil 1.9: PAO ile metal iyonunun şelat oluşturma mekanizması	14
Şekil 1.10: PAA'nın radikal başlatıcı kullanılarak sentez tepkimesi	15
Şekil 1.11: PAA'dan hidroksilamin tepkimesi ile PHA oluşumu	16
Şekil 1.12: HA gruplarının bir metal iyonu olarak UO_2^{2+} ile kompleks oluşturması	16
Şekil 1.13: Lignin molekülünün yapısı	17
Şekil 1.14: Sülfolanmış Lignin'in molekül yapısı	18
Şekil 3.1: B, PAN ve B-PAN yapılarının FT-IR spektrumları	29
Şekil 3.2: PAN, PAO ve B-PAO yapılarının FT-IR spektrumları	30
Şekil 3.3: B, PAN ve B-PAN ile ilgili SEM görüntüleri	31
Şekil 3.4: B ve B-PAN'ın XRD spektrumları	32
Şekil 3.5: B, PAN, B-PAN, PAO ve B-PAO yapılarının fotoğrafları	33
Şekil 3.6: PAO ve UO_2^{2+} adsorplamış PAO, B-PAO ve UO_2^{2+} adsorplamış B-PAO fotoğrafları	33
Şekil 3.7: Z, PAN ve Z-PAN yapılarının FT-IR spektrumları	35
Şekil 3.8: PAN, PAO ve Z-PAO yapılarının FT-IR spektrumları	36
Şekil 3.9: Z, PAN ve Z-PAN ile ilgili 15000 kat büyültmeye ait SEM görüntüleri	37
Şekil 3.10: Z ve Z-PAN'a ait XRD spektrumu	38
Şekil 3.11: Z, PAN, Z-PAN, PAO ve Z-PAO yapılarının fotoğrafları	39
Şekil 3.12: PAO ve UO_2^{2+} adsorplamış PAO, Z-PAO ve UO_2^{2+} adsorplamış Z-PAO fotoğrafları	39
Şekil 3.13: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği	40
Şekil 3.14: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği	41
Şekil 3.15: PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi	

ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	42
Şekil 3.16: PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	43
Şekil 3.17: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	43
Şekil 3.18: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	44
Şekil 3.19: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	44
Şekil 3.20: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	45
Şekil 3.21: PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	48
Şekil 3.22: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	49
Şekil 3.23: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	49
Şekil 3.24: PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine ve parçacık içine difüzyon modeline	52
Şekil 3.25: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine ve parçacık içine difüzyon modeline uyumu	53
Şekil 3.26: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine ve parçacık içine difüzyon modeline uyumu	53
Şekil 3.27: L , PAA ve PAA-L yapılarının FT-IR spektrumları	58
Şekil 3.28: KL, L, PAA, PHA, PAA-L ve PHA-L yapılarının fotoğrafları	60
Şekil 3.29: PHA ve UO_2^{2+} adsorplamış PHA, PAA-L ve UO_2^{2+} adsorplamış PAA-L, PHA-L ve UO_2^{2+} adsorplamış PHA-L fotoğrafları	60
Şekil 3.30: PAA ve PHA yapılarının FT-IR spektrumları	61
Şekil 3.31 : PAA-L ve PHA-L yapılarının FT-IR spektrumları	62
Şekil 3.32: PAA , L ve PAA-L'nin SEM gorüntüleri	63
Şekil 3.33: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği	64
Şekil 3.34: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği	65
Şekil 3.35: KL'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermi ve	

bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	67
Şekil 3.36: KL'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	67
Şekil 3.37: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	68
Şekil 3.38: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	68
Şekil 3.39: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	69
Şekil 3.40: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	69
Şekil 3.41: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu	70
Şekil 3.42: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonu ve Dubinin-Radushkevich denkleminde uyumu	70
Şekil 3.43: PAA-L'e Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi	73
Şekil 3.44: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi	73
Şekil 3.45: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi	74
Şekil 3.46: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine ve parçacık içine difüzyon modeline uyumu	77
Şekil 3.47: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine ve parçacık içine difüzyon modeline uyumu	78
Şekil 3.48: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine ve parçacık içine difüzyon modeline uyumu	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri	3
Çizelge 3.1: B-PAN ve B-PAO kompozitleri ve bileşenlerine ait su tutma kapasiteleri	32
Çizelge 3.2: Z-PAN ve Z-PAO kompozitleri ve bileşenlerine ait su tutma kapasiteleri	38
Çizelge 3.3: B-PAO'ya Pb ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi	40
Çizelge 3.4: Z-PAO'ya Pb ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi	41
Çizelge 3.5: PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinden türetilen Langmuir , Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri	47
Çizelge 3.6: PAO, B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb^{2+} and UO_2^{2+} adsorpsiyonunu ile ilgili termodinamik parametreler	50
Çizelge 3.7: PAO, B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb^{2+} and UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ve parçacık içerisine difüzyon hız parametreleri	54
Çizelge 3.8: B-PAO ve Z-PAO'nun tekrar kullanılabilirliği	56
Çizelge 3.9: : PAA-L ve PHA-L kompozitleri ve bileşenlerine ait su tutma kapasiteleri	59
Çizelge 3.10: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi	64
Çizelge 3.11: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi	65
Çizelge 3.12: KL, PAA-L, PHA ve PHA-L adsorbanlarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izoterminden türetilen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri	71
Çizelge 3.13: PAA-L, PHA ve PHA-L yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler	75
Çizelge 3.14: PHA, PAA-L ve PHA-L yapılarına Pb^{2+} and UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ve parçacık içerisine difüzyon hız parametreleri	79
Çizelge 3.15: PAA-L, PHA ve PHA-L'nin tekrar kullanılabilirliği	81
Çizelge 4.1: B-PAO, Z-PAO, PAA-L ve PHA-L'nin adsorpsiyon kapasite değerleri ile literatürden seçilen bazı adsorbanlara ait değerlerin kıyaslanması	86

EKLER DİZİNİ

Ek 1: Pb ²⁺ için çalışma grafiği ve doğrusallığa uyumu	93
Ek 2: UO ₂ ²⁺ için çalışma grafiği ve doğrusallığa uyumu	93
Ek 3: PAN'ın FT-IR spektrumu	94
Ek 4: PAO'nun FT-IR spektrumu	94
Ek 5: B'nin FT-IR spektrumu	95
Ek 6: B-PAN'ın FT-IR spektrumu	95
Ek 7: B-PAO'nun FT-IR spektrumu	96
Ek 8: Z'nin FT-IR spektrumu	96
Ek 9: Z-PAN'nın FT-IR spektrumu	97
Ek 10: Z-PAO'nun FT-IR spektrumu	97
Ek 11: PAN'ın SEM görüntüleri	98
Ek 12: B'nin SEM görüntüleri	99
Ek 13: B-PAN'ın SEM görüntüleri	100
Ek 14: Z'nin SEM görüntüleri	101
Ek 15: Z-PAN'ın SEM görüntüleri	102
Ek 16: PAO'ya Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	103
Ek 17: PAO'ya Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	103
Ek 18: B-PAO'ya Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	103
Ek 19: B-PAO'ya Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	104
Ek 20: Z-PAO'ya Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	104
Ek 21: Z-PAO'ya Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları	104
Ek 22: PAO, B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçlar	105
Ek 23: PAO'ya Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar	105
Ek 24: B-PAO'ya Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar	105
Ek 25: Z-PAO'ya Pb ²⁺ ve UO ₂ ²⁺ adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar	106

Ek 26: L'nin FT-IR spektrumu	106
Ek 27: PAA'nın FT-IR spektrumu	107
Ek 28: PAA-L'nin FT-IR spektrumu	107
Ek 29: PHA'nın FT-IR spektrumu	108
Ek 30: PHA-L'nin FT-IR spektrumu	108
Ek 31: PAA'nı SEM görüntüsü	109
Ek 32: PAA-L'nin SEM görüntüsü	110
Ek 33: KL'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	111
Ek 34: KL'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili	
Dubinini-Radushkevich sonuçları	111
Ek 35: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	111
Ek 36: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili	111
Dubinini-Radushkevich sonuçları	
Ek 37: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	112
Ek 38: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili	
Dubinini-Radushkevich sonuçları	112
Ek 39: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	112
Ek 40: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili	
Dubinini-Radushkevich sonuçları	113
Ek 41: B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçlar	113
Ek 42: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar	113
Ek 43: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar	114
Ek 44: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar	115

KISALTMALAR DİZİNİ

B	Bentonit
B-PAN	Bentonit-Poliakrilonitril
B-PAO	Bentonit- Poliakriloamidoksim
HA	Hidroksamik asit
KL	Kraft Lignin
L	Sülfolanmış Lignin
PAA	Poliakrilamit
PAA-L	Poliakrilamit-Lignin
PHA-L	Polihidroksamik asit- Lignin
PAN	Poliakrilonitril
PAO	Poliakriloamidoksim
PHA	Polihidroksamik asit
Z	Zeolit
Z-PAN	Zeolit- Poliakrilonitril
Z-PAO	Zeolit-Poliakriloamidoksim

1. GİRİŞ

Endüstri devrimiyle başlayan ve günümüzde de devam eden üretim sürecinde çevre kirliliği ciddi sorun yaratmaktadır. Bu nedenle, atık içindeki metal kirleticiler arasında endüstriyel üretimde yaygın olarak kullanılan ve canlı üzerinde toksik etkili Pb, Co, Fe gibi ağır metaller yanı sıra U ve Th gibi nükleer enerjinin hammaddesi olarak kullanılan nadir metallerin geri kazanımları ayrı bir önem taşımaktadır. Bu metallerin atıklardan geri kazanımı yoluyla ayıklanması hem çevre açısından (toksikite ve radyasyon) hem de tekrar kullanılabilirlik (ekonomiklik) açısından önemlidir.

Metallerin geri kazanımları veya uzaklaştırılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemler kimyasal çöktürme, zardan süzme (membran filtrasyonu), çözücü özütlemesi (solvent extraction), iyon değişimi ve adsorpsiyondur (katı faza ekstraksiyon). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, kullanım kolaylığı ve maliyet avantajı nedeniyle en tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur (Wang ve Ark., 2003, Guo ve Ark. 2007). Uygun bir adsorban yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek adsorpsiyon hızı, ekonomiklik ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip olmalıdır. Aktif karbon, kil, zeolit ve bazı polimerler yaygın olarak kullanılan adsorbanlar arasında anılmaktadır.

Bunlardan, smektit grubu killerden olan montmorilonit/bentonit yüksek su tutma kapasitesi ve ekonomik adsorban özellikleriyle metal adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılırlar ancak adsorpsiyon ve kolon uygulamalarında sulu ortamlardaki agregasyon ve/veya koagülasyonları sonucu istenmeyen türde hidrodinamik özellikler oluşturmaları, bunların kullanımını sınırlayan özelliklerdir. Zeolitler de doğal bollukları nedeniyle ekonomik adsorbanlardır. Ancak adsorpsiyon kapasiteleri düşüktür. Metaller ile kompleks ya da şelat oluşturan fonksiyonel grup içeren polimer adsorbanlar mineral adsorbanlara alternatif oluştururlarsa da ekonomik değildirlir. Doğal polimerler (biyo-polimerler; örneğin selüloz ve lignin) ise ya suda çözünürler ya da elektrolitik ortam değişimlerinde istenmeyen özellik gösterirler.

Bir adsorban adayının yüzey modifikasyonu veya birden fazla adayın bileşimi ile oluşturulan melez (hibrit) adsorbanların kullanılması, istenmeyen adsorban özelliklerin giderilmesi için bir seçenektir.

Bu çalışmanın amaçları;

1. Bentonit (B) ve klinoptilolite zengin olan doğal zeolit (Z)'in bir sentetik polimer olan poliakrilonitril (PAN) ile bentonit-poliakrilonitril (B-PAN) ve zeolit-poliakrilonitril (Z-PAN) kompozitlerinin hazırlanması, bunlar ve PAN'ın yüzeylerinin amidoksim modifikasyonu ile poliakriloamidoksim (PAO), bentonit-

poliakriloamidoksim (B-PAO) ve zeolit-poliakriloamidoksim (Z-PAO) yapılarına dönüştürülmesi,

2. Bir doğal polimer (biyo-polimer) olan ve metal ilgisi bilinen fakat koloidal özelliği ve alkali koşullarda çözünme özelliği nedeniyle adsorban olarak kullanılmayan sülfö-lignin (L) ile bir hidrojel polimer olan poliakrilamiti (PAA) kullanımıyla poliakrilamit-lignin (PAA-L) melezinin hazırlanması,
3. Bu yapıların hidroksamik asit modifikasyonu ile polihidroksamik asit (PHA) ve polihidroksamik asit-lignin'e (PHA-L) dönüştürülmesi,
4. Tüm bu yapıların adsorban özelliklerinin Pb^{2+} ve UO_2^{2+} için araştırılmasıdır.

Materyallerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları için FT-IR, XRD ve SEM analizleri kullanılmıştır. Adsorban özelliklerin araştırılmasında ise biri toksik diğeri toksik ve radyoaktif olan Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları tercih edilmiştir. Pb^{2+} ve UO_2^{2+} derişimleri UV-Vis spektrofotometrik yöntemle saptanmıştır. Adsorban özellikler pH, iyon derişimi, sıcaklık ve zamana bağılı değışimler ile incelenmiş, adsorban özelliğın tekrarlanabilirliğı ise ardışık kullanımlar araştırması ile denetlenmiştir.

Tez kapsamında adsorban olarak sunulan yapılardan PAN, PAO, PAA ve PHA dışındaki tümü bu çalışma ile ilk kez sunulmuş olup, araştırma sonucu elde edilen verilerin tamamı orijinaldir. Orijinal olmayıp tez kapsamında kullanılmış bilgi ve şekiller bilimsel etik kuralları içinde kalınarak kaynakçasıyla verilmiştir.

1.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve derişmesi işlemleri olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit yüzey arasında oluşur. Bir başka deyişle, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalması olarak tanımlanmaktadır.

Adsorpsiyon işlemlerinin birçok alanda büyük önemi vardır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Çizelge 1.1’de görülmektedir. (Gregg, 1965)

Çizelge 1.1: Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-Gaz	Gaz adsorpsiyonu, sürtünme, süblimleşme, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, katıların katı ve gaz vermek üzere parçalanması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi ve kataliz
Katı-Sıvı	Çözünenlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı korunma, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz ve katı sollar
Katı-Katı	Adezyon, kohezyon, sürtünme, alaşımların direnci ve katılar arasındaki tepkimeler
Sıvı-Gaz	Buharlaşma, damıtma, yüzey gerilimi değişimi, köpük ve sis oluşumu
Sıvı-Sıvı	Emülsiyonlar

Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutulan maddeye *adsorplanan*, bu yüzeye ise *adsorplayıcı* denir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals’ kuvvetlerinden dolayı ortaya çıkar. Adsorbe olan tür (molekül, iyon, grup v.b.) katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir.

Kimyasal adsorpsiyon ise, daha kuvvetli etkileşimlerin sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu, şelat oluşumu v.b.). Genellikle adsorplanan tür yüzey üzerinde, bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon stokiyoimetrikdir. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez).

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar.

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, çoğu adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Bu mekanizmaların yanı sıra adsorban ve adsorplananın karakteristik özellikleri de adsorpsiyon mekanizmasının niteliğini belirleyen etkenlerdir. Ortam pH'ı iyonik şiddet, gibi diğer faktörler de adsorban-adsorplanan arasındaki etkileşimin mekanizmasını belirleyen faktörler arasındadır. Genel olarak bu etkileşimler sonucu adsorpsiyon;

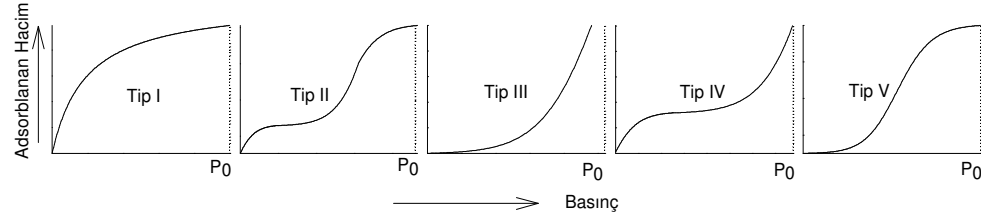
- iyon değişimi
- kompleks oluşumu
- koordinasyon/şelat oluşumu
- elektrostatik etkileşim
- asit-baz etkileşimi
- hidrojen bağı oluşumu
- hidrofobik etkileşim
- fiziksel adsorpsiyon
- çökme

şeklinde oluşur. Bir adsorpsiyon işleminde bu mekanizmalardan en az bir tanesi gerçekleşir ve oluşabilecek mekanizmaların sayısı adsorbanın kimyasal yapısına, adsorplanan türün doğasına ve çözelti koşullarına göre değişir (Crini, 2004).

Sabit sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında adsorplanmadan kalan adsorplananın denge derişimine ya da denge basıncına karşı adsorplanan madde miktarının grafiğe geçirilmesi ile adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi iki tip olarak sınıflandırılır.

1. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu ile ilgili yapılan tüm çalışmalarda genel olarak beş tip adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir. Brauner, Emmet ve Teller (BET) tarafından geliştirilen bu beş tip adsorpsiyon izotermi kısaca şu olayları açıklamaktadır.



Şekil 1.1: BET adsorpsiyon izotermi

Tip 1. Tek tabakalı kaplanmayı açıklayan izoterm tipidir. Kimyasal adsorpsiyonda tek tabakalı kaplanmadan öteye gidilmediğinden bu izoterm Langmuir olarak da bilinir. Giles adsorpsiyon izotermelerinde L ve H tip olarak sınıflandırılır.

Tip 2. Fiziksel adsorpsiyonda çok sık karşılaşılan bir izoterm tipidir. Çok tabakalı kaplanmayı açıklamaktadır.

Tip 3. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Ender rastlanan bir izoterm tipidir. Adsorbanın daha çok çözücüye ilgisini gösterir.

Tip 4. Sık gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon bu tipe uymaktadır.

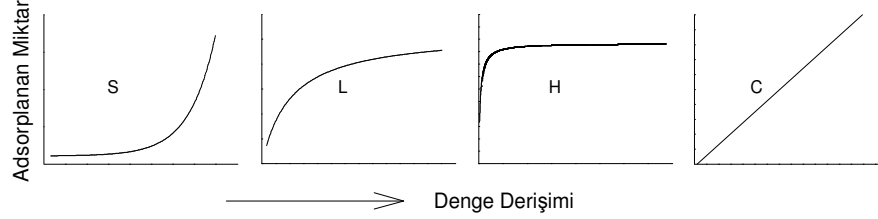
Tip 5. Adsorplama gücü düşük ve sık gözenek içeren katılardaki adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir. Ender rastlanılmaktadır.

Yukarıda anılan izotermelerde, çözücü ve çözünenlerin kendi aralarındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonunda elde edilen izotermelerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Çözelti adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında daha çok Giles sınıflandırılması kullanılmaktadır.

2. Giles Adsorpsiyon İzotermi

Giles ve arkadaşları tarafından organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi incelenerek geliştirilmiş bir sınıflandırmadır. Organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi, izoterm başlangıcında görülen bükülmenin doğasına göre dört temel sınıfa

ayrılır ancak bunlar da kendi içinde alt gruplar içerirler. Bu dört temel Giles adsorpsiyon izotermi Şekil 1.2'de verilmiştir. (Giles ve ark., 1973)



Şekil 1.2: Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi

Ana gruplar; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir.

S eğrileri: Adsorplanan moleküllerin yüzeyde düşey olarak yerleştiğini göstermektedir. Bu tip eğri veren çözünen molekülleri,

- Monofonksiyoneldir, yani molekülde adsorpsiyon için uygun olan tek bir işlevsel grup bulunmaktadır,
- Adsorplanan tabakada düzenli düşey istiflenmeye neden olacak kadar az moleküller arası etkileşim vardır,
- Adsorplayıcıdaki merkezler için çözücü molekülleri ya da diğer adsorplanan türler ile kuvvetli bir yarışmaya girebilmektedir.

Bu izoterm tipi, adsorplanan moleküllerin izole birimler olarak kalmaktansa birleşme eğiliminde olduklarına işaret etmektedir.

L eğrileri ya da Langmuir izotermeleri: Adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini ya da kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda adsorplanan moleküllerin düşey olarak da yönlenebileceğini göstermektedir. Eğride görülen ilk bükülme, adsorplayıcıda bulunan merkezlerin dolu olduğunu ve sonradan gelen çözünenlerin boş merkezler bulmasının güç olduğunu göstermektedir. Bu da adsorplanan çözünen moleküllerinin düşey olarak yönlendiğine ve çözücü ile bir yarışmanın söz konusu olamayacağına işaret etmektedir.

Bu tip eğriyi veren sistemlerde adsorplanan moleküller daha çok düzlemsel olarak adsorplanmışlardır ve eğer adsorplanan moleküller baş-baş ya da uç-uca adsorplanmış ise çözücü ile yarışma çok az olmaktadır.

H eğrileri (yüksek ilgi): Bu eğri daha çok çözünen türler iyonik miseller olarak adsorplandığında ve düşük çekiciliğe sahip iyonlar ile yüksek çekiciliğe sahip iyonlar yer değiştirdiğinde görülmektedir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde, çözünen yüksek çekiciliğe sahiptir ve seyreltik çözeltilerde ya tamamen adsoplanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır.

C eğrileri (sabit dağılım): Doğrusal eğrilerdir. Bu tip adsorpsiyon “çözücüsüz adsorpsiyon” terimi ile ifade edilmektedir. Farklı derecelerde kristallığe sahip bölgeler içeren ve moleküller için uygun gözenekli yapıya sahip bir adsorplayıcı varlığında adsorplayıcı için çözücüye göre daha yüksek çekiciliğe sahip bir çözünen bulunduğu ve çözünen çok girici olduğunda bu tip görülmektedir.

1.2 Kompozit/Melez Adsorbanlar

Çeşitli alanlarda kullanılan bir malzemenin istenilen özelliklerini geliştirmek ve artırmak ya da istenmeyen özelliklerinin azaltılması ve giderilmesi için bir başka özellikteki malzeme(ler) ile karıştırılarak kullanılması ilk çağlardan beri bilinen kompozit oluşturma yöntemidir. Bilinen ilk örneklerden biri çamur içine saman karıştırmak ve bu yolla çamurun dayanıklılığını artırmaktır. Örneğin, çimento betonundan daha sert ve dayanıklı olan Horasan harcı da kil, kireç, kum, yumurta akı gibi malzemeleri içeren çok bileşenli kompozit yapı malzemelerindendir (Böke ve Ark., 2004).

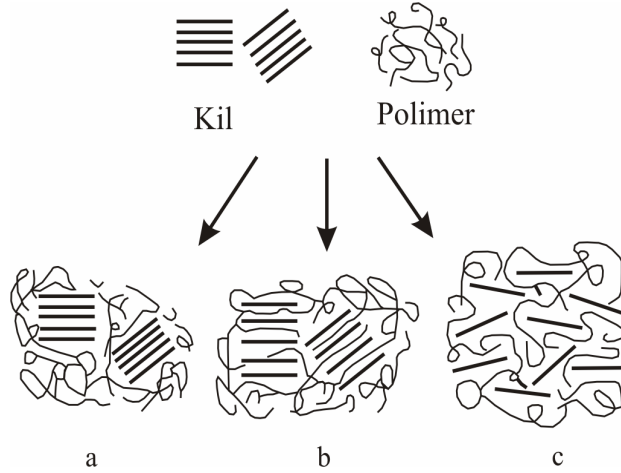
Melez (hibrit) materyaller inorganik-inorganik, organik-inorganik ve organik-organik olmak üzere iki farklı türün bileşiminden oluşur. Melez materyallerin etkileşim/oluşum boyutları makro, mikro ve nano boyutlarda özellik gösterebilir. Bunlardan, nano boyutlu melez materyaller son yılların ilgi konusudur ve yapı, elektronik ve uzay malzemeleri üretiminde kullanılmaktadır (Ke ve Stroeve, 2005; Huczko, 2000).

Kompozit/melez yapıların bileşimi örneğin bir kil veya zeolit ile bir polimerin bileşiminden oluşabilir (Starodoubtsev ve Ark., 2000). Bir kil ile polimerin oluşturduğu kompozit malzemede polimer ya kil tabakaları arasındaki boşluklara girer ya da yapının yüzeyini kaplar, kil için önerilen bu mekanizma zeolitte kanallara yayılma olarak gözlemlenebilir. Bu melez yapının özellikleri bileşenlerinden hem mekanik hem de fizikokimyasal olarak farklılık gösterir (Choi ve Chung, 2004).

Bu çalışmanın ilgisi açısından incelenecek herhangi bir melez adsorban ideal adsorban özelliklerine sahip olmalıdır (yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve hızı, adsorplanana ilgi vb.). Kullanılan kompozitler organik, inorganik ve polimer yapıların karıştırılması ile elde edilebilir. Doğal adsorbanlar olan aktif kömür, uçucu kül, kil, zeolit

gibi inorganik türlerin polimerler ile olan kompozit yapıları ilginç çalışmalarla ortaya konulmuş ve çarpıcı sonuçlar alınmıştır (Ulusoy ve Şimşek, 2005; Mai ve Yu, 2006).

Özellikle kil ve zeolit gibi adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla tercih edilen ancak pratik kullanımda karşılaşılan; agregasyon ve koagülasyon gibi hidrodinamik özellikleri etkileyen olumsuzluklar, bu adsorbanların polimerler ile oluşturabilecekleri kompozitlerin kullanımı ile giderilebilir. Bu oluşumların kil için olası yapıları Şekil 1.3'te verilmiştir (Friedrich, 2005). Şekil, polimerlerin kil ve benzeri örgüye sahip malzemelerle oluşturdukları polimerle tabakalandırılmış kompozit tiplerini göstermektedir.



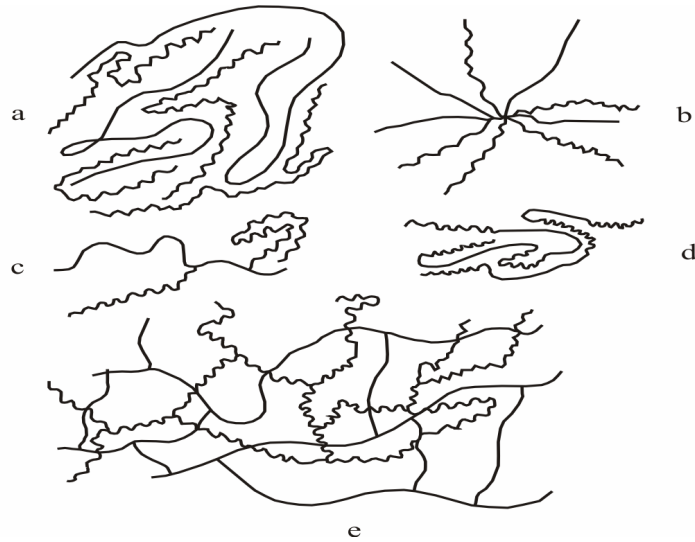
Şekil 1.3: Farklı tip kompozitlerin oluşumu (a) Mikrokompziti (b) ve (c) Nanokompziti

Kompozit hazırlamada izlenen üç yöntem şunlardır (Alexandra ve Dubois, 2000);

1. Polimer adsorpsiyonu: Uygun bir çözücü içindeki polimer önce kil yapısına adsorplanır sonra da çözücü uzaklaştırılarak polimerin tabakalar arasında kalması sağlanır.
2. Yapı içerisinde polimerleştirme: Sıvı monomer içerisinde kilin şişmesi (monomer adsorpsiyonu) sağlanır ve adsorplanmış monomer polimerleştirilir.
3. Erimiş polimerin kil içinde katılaştırılması: Kil örnek önce eritilmiş haldeki polimerle karıştırılır, sonra da tabakalar arasına girmiş olan polimer katılaştırılır. Çözücü kullanılmaz.

Bu yöntemlerle oluşturulan kompozit/melez adsorbanların adsorpsiyon özellikleri yüzey modifikasyonu gibi ek işlemlerle daha da iyileştirilebilir.

Polimerler inorganik yapılarla karıştırılabildikleri gibi diğer polimerler ile de karıştırılarak yeni kompozitler oluşturabilirler. Polimer-polimer etkileşimi içeren kompozit/melez yapılar Şekil 1.4'te sunulan beş tipte sınıflandırılır. Bunlardan özellikle harman (blend) ve aşı (graft) polimerler, adsorpsiyon için aktif grupların artırılması ve ilgilenilen adsorplanan türler için adsorban merkezlere aktarım/taşınım ortamını jelleşme yoluyla sağlayan yapılardandır.



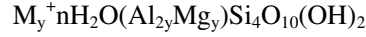
Şekil 1.4: Polimer karışımlar (a) polimer harman (blend) (b) yıldız polimer (c) aşı (graft) kopolimer (d) blok kopolimer (e) IPN

Bu araştırmanın konusunu oluşturan kompozit/melez yapıların ana bileşenleri ile ilgili özet bilgi izleyen bölümlerde verilmiştir.

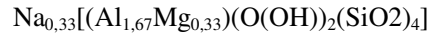
1.3 Kil Mineralleri ve Bentonitin Yapısı ve Özellikleri

Killer, feldispatlı volkanik kayaların kimyasal ve mekanik değişimleri ile oluşmuş hidratlanmış alüminyum silikatlardır. Kil mineralleri tetraeder ve oktaeder levhaların belirli bir kristal sistemine göre üst üste dizilmeleriyle oluşmuş ve tabakalar arasında değişebilir katyonlar ya da su molekülleri içeren, tanecik boyutları 2 mikrondan küçük minerallerdir. Oktaeder yapıyı oluşturan birimlerin şekli düzgün sekiz yüzlü olup merkezde alüminyum, demir ya da magnezyum iyonlarından biri, köşelerde ise merkez atomlarından eşit uzaklıkta oksijen atomları ya da hidroksil grupları bulunmaktadır. Tetraeder yapıyı oluşturan birimlerin geometrik şekli düzgün dört yüzlü olup merkezde silisyum atomu köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen atomları

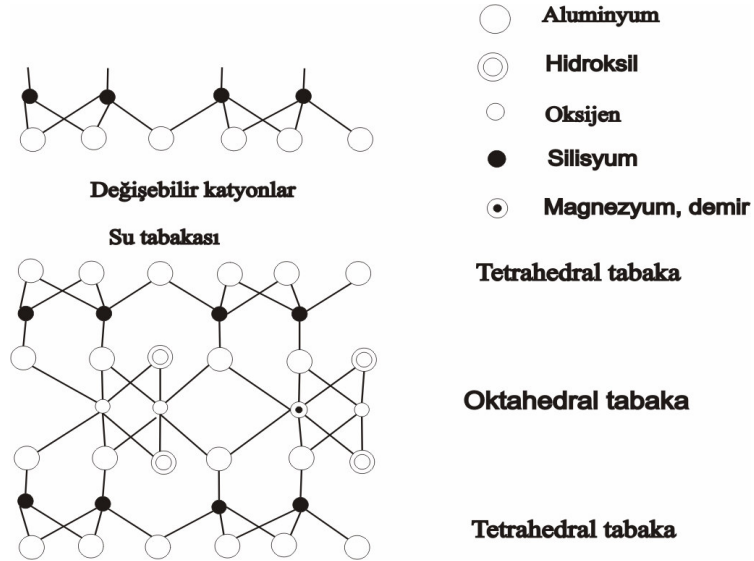
bulunmaktadır. Genel yapısı bu şekilde olan kil mineralleri tabaka ve zincir yapılarına, boyutlarına ve genişleme özelliklerine göre sınıflandırılmıştır (Grim, 1968 ve Meunier, 2005). En çok bilinen killer, illite, kaolinit, klorit ve smektit grubu killerdir. Bu çalışmanın kapsamında olan smektit grubu killerin bir alt türü olan montmorilonitlerin ideal formülleri



şeklindedir. Burada M değişebilir katyondur ve Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi toprak alkali metaller ya da Na^+ gibi alkali metaller olabilir. Montmorilonitin Na^+ formu Bentonit olarak bilinir ve formülü



şeklindedir. Bu killer 2:1 tipi tabaka yapısına sahiptir. İki silisyum tetraeder levha (T) arasında bir alüminyum oktaeder levhanın (O) oksijen bağları ile oluşan tabakalarının (TOT) belirli aralıklarla yinelenmesi ile oluşur (Şekil 1.5) (Luckham ve Rossi, 1999)



Şekil 1.5: Bentonit'in TOT yapısı

Montmorilonit grubu killer aynı yapıda ancak değişebilir katyonları farklı olan tiplere ayrılırlar. Katyonlardan başka tabakalar arasında üç tip su da içerebilirler. Su yapıda üç ayrı şekilde bulunur: 1) Kil yapısına difüzenmiş serbest su molekülleri, 2) Değişebilir katyonların etrafında bir hidrasyon küresi oluşturan su molekülleri, 3) Silikat yüzeyine hidrojen bağı ile bağlanan su molekülleri.

Montmorilonitin değişim merkezlerinde yer alan katyonlar başka inorganik ve organik katyonlar ile yer değiştirebilirler. Bu değişim sonucunda organik katyonun boyutuna ve şekline bağlı olarak iki farklı yapı ortaya çıkar. On karbon atomundan daha uzun zincir yapısına sahip organik katyonlar yapıya girdiğinde bunlar ayrı bir tabaka şeklinde mineral yüzeyinde yer alırlar.

On karbon atomundan daha kısa zincir yapısına sahip olan organik katyonlar yapıya girdiğinde bazı boş alanlar kalır. Bu şekilde olan bir yerleşim sonucunda yüzeyin bu katyonlar tarafından kaplanmayan kısımları hidrofilik, kaplanan kısımları ise hidrofobik karakter gösteren bir özellik taşır.

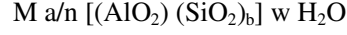
Killer birçok inorganik ve organik bileşik ile etkileşerek değişik özelliklere sahip kompleksler oluşturabilirler. Kil-organik etkileşimleri, silikat tabakaları, inorganik katyonlar ve su ile organik moleküller arasında gerçekleşen çeşitli tepkimeleri kapsar. Organik iyonlar ve silikat yüzeyi arasındaki etkileşim genelde elektrostatiktir (Coulomb etkileşimleri) ancak fiziksel ve elektrostatik olmayan kuvvetler de bu etkileşime katkıda bulunabilir. Adsorplanacak tür ve kil minerali arasındaki kimyasal çekim inorganik katyonun doğasına (mol kütlesi, bağ yapısı, boyut, şekil vb.), organik molekülün yapısına (mol kütlesi, bağ yapısı, zincir uzunluğu vb.), organik molekülde yer alan hidrofobik gruplara, pozitif yüklü gruplara ($-NH_3^+$), negatif yüklü gruplara ($-COO^-$, fenolat, $-SO_3^-$), elektronegatif gruplara ($-C=O$, $-C-O-C-$, $-OH$) ve π bağları ($-C=C-$, aromatik halkalar) gibi fonksiyonel gruplara bağlıdır.

Kil minerallerinin organik ve inorganik bileşikleri adsorpsiyonu; iyon değişimi (katyon ve anyon değişimi), kil yüzeyinde organik moleküllerin protonlanması, yarı tuz oluşumu, iyon-dipol oluşumu ve koordinasyonu, hidrojen bağı (su köprüsü, organik-organik hidrojen bağı, organik-kil hidrojen bağı), π elektronlarının verilmesi ile olan adsorpsiyon, dispersiyon kuvvetleri ile olan adsorpsiyon ve hidrofobik bağlanma gibi mekanizmalar ile açıklanabilmektedir (Kowalska ve ark., 1994).

1.4 Zeolitler

Sulu alümino-silikat minerali olan zeolitler, $(SiO_4)^{4-}$ tetraederlerin üç boyutlu diziliminden oluşan tektosilikat ailesinin üyelerindendir. Tetraederlerin köşelerinde yer alan her oksijen komşu tetraederlerle paylaşılır. Böylece her silikat tetraederindeki Si:O oranı 1:2 ye iner ve nötr bir yapı ortaya çıkar. Buna karşı, zeolit yapılarında bazı tetraederlerdeki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al girer ve bir pozitif yük eksikliği doğar. Bu yük eksikliği de zeolit yapısındaki kanallara giren Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} ,

Sr^{++} , Ba^{++} gibi alkali ve toprak alkali katyonlarca dengelenir. Buna göre zeolit birim hücrenin ampirik formülü



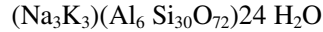
M katyonları, n=1 veya 2 katyonların değerliklerini, w su molekülü sayısını, a ve b birim hücrede bulunan $(\text{AlO}_4)^{-5}$ ve $(\text{SiO}_4)^{-4}$ tetraederlerin miktarını göstermektedir.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Yani Si ve Al tetraederlerin oluşturduğu birincil yapı birimleri (üniteleri) zeolitlerin kristal yapısının temel bileşenleridir. Bunların birleşmesiyle tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrikli poliederler oluşur. Bu poliederler ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikrogözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. (Şekil 1.6)

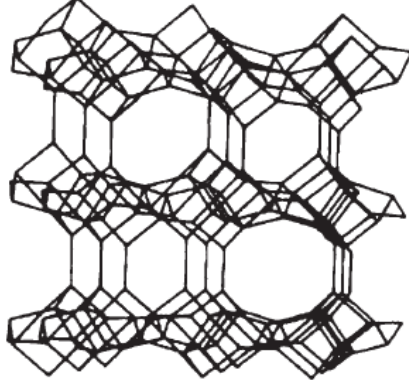
Zeolitlerin, iskelet yapısındaki kanal ve boşlukları ile katyonik içeriğinden dolayı iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Yapısında bulunan zayıf bağlanmış katyonlar çözültideki katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilmektedir. İyon değiştirme kapasitesi, yapısındaki Si yerine geçen Al oranına bağlıdır. Al oranı arttıkça yapıdaki yük eksikliğine bağlı olarak yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerin miktarı artar (Scott ve Ark., 2003)

Yapısındaki gözeneklerin varlığı bu gözeneklere uygun moleküllerin doldurulmasını sağlar. Ancak bu kanalların homojen ve ancak belirli büyüklükteki moleküllerin geçişine izin vermesi nedeniyle zeolitler “moleküler elek” olarak tanımlanmaktadır. Zeolitlere adsorpsiyon bir yüzeye tutunmadan çok mikrogözeneklerin doldurulması şeklindedir.

Zeolitlerin geniş endüstriyel uygulama alanlarının olmasıyla birlikte doğal bolluklarının yetersiz kalması, onların yapay olarak üretilmelerine yol açmıştır. Molekül yapılarının farklı olan 133 zeolit türü tanımlanmıştır. Bu tanımlamada temel alınan özellik zeolitlerin iskelet yapılarının bileşimidir (kombinasyonu). Doğal zeolitlerin içerisinde en çok bulunan zeolit türü olan klinoptilolit



genel formülü ile bilinir. Ülkemizde bulunan doğal zeolit kaynakları klinoptilolit’ce zengin yataklardır.

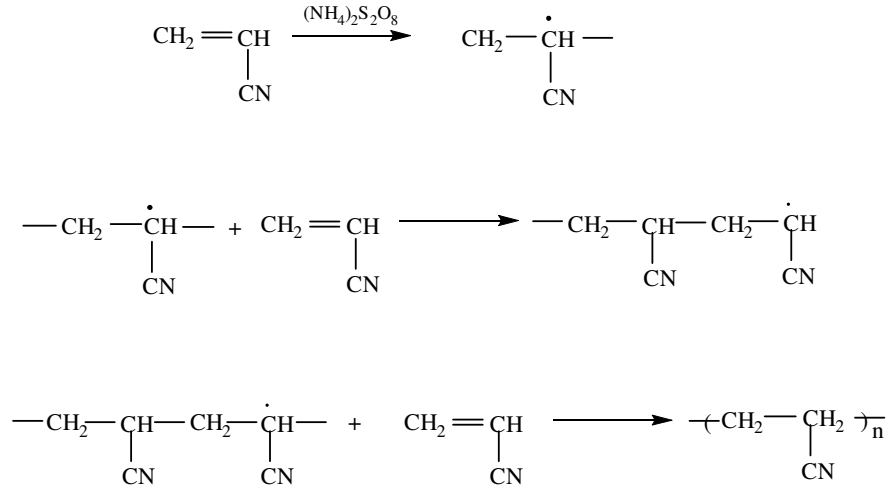


Şekil 1.6: Zeolit yapısı

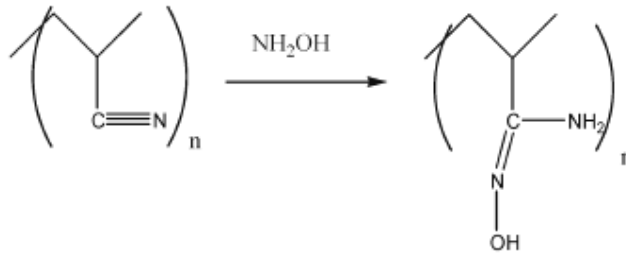
Zeolitlerin metal adsorpsiyonunda kullanılmaları ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Zeolitin adsorpsiyon kapasitesinin az olması ve adsorban olarak tekrar kullanılabilmede bir takım sorunların oluşması zeolitlerin kullanım öncesi çeşitli modifikasyon işlemleri ile daha uygun bir adsorbana dönüştürülmesini zorunlu kılmıştır. Bu amaçla en çok yapılan işlemlerden biri zeolitin uygun polimerler kullanılarak hibrit yapılar oluşturulmasıdır. (Ulusoy ve Simşek, 2005, Karge, H.G.ve Weitkamp, J., 2004)

1.5 Poliakrilonitril

Akrilik polimerler sınıfından olan poliakrilonitril (PAN), akrilonitril monomerinin radikal başlatıcı kullanılarak radikal katılma polimerleşmesi ile oluşturulur (Şekil 1.7). PAN'ın kendisi bir adsorban olarak kullanılamaz iken yapısında bulundurduğu $-C\equiv N$ gruplarının uygun modifikasyonu ile şelatlayıcı özelliğe sahip olur. Bu modifikasyonun Godjevargova ve Ark., (2002)'dan alınan şematik gösterimi Şekil 1.8'de sunulmuştur.

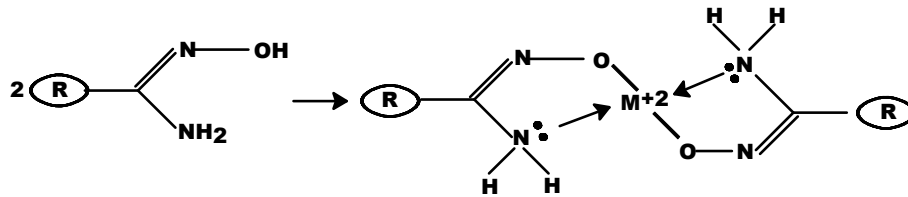


Şekil 1.7: PAN'ın radikal başlatıcı kullanılarak sentezlenmesi



Şekil 1.8: PAN'dan amidoksimleştirme ile PAO'nun oluşum tepkimesi

PAN'ın amidoksimleştirme modifikasyonu ile oluşturulan PAO yapısı metallere karşı metallere karşı yüksek ilgisi olan bir adsorbandır (Choi ve Nho, 2000). Şekil 1.9'da PAO'nun bir metal iyonu ile kompleks oluşturmasını göstermektedir. PAO yapısı bu metal ilgisine rağmen içerdiği amidoksim gruplarının hidrolizi nedeniyle tekrar kullanılamaz (Eldridge, R.J., 2000). PAO'nun bir adsorban olarak kullanılmasındaki bu sınırlama, bu yapının inorganik bir yüzey üzerine tutturulması ile oluşturacağı kompoziti ile ya da başka bir polimer ile oluşturacağı harman (blend) ya da aşı (graft) teknikleri ile aşılabilir (Bryant ve Ark., 2003).



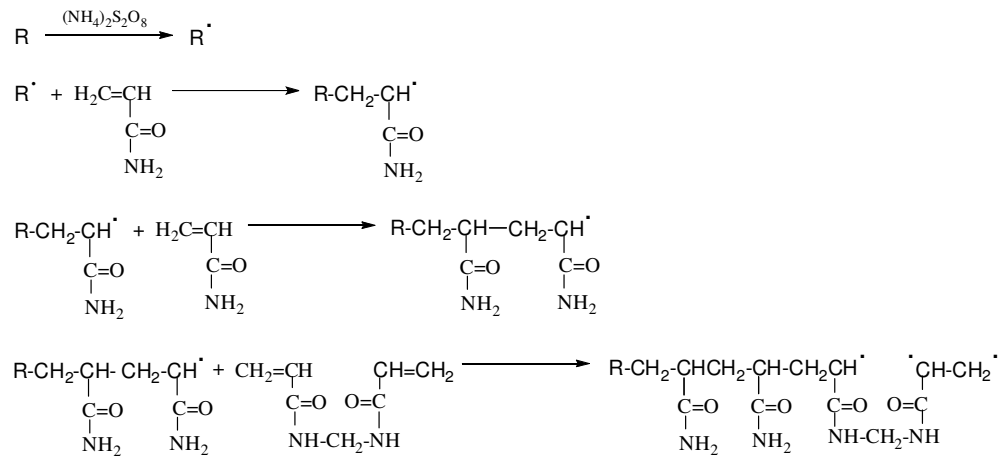
Şekil 1.9: PAO ile metal iyonunun şelat oluşturma mekanizması

1.6 Poliakrilamit

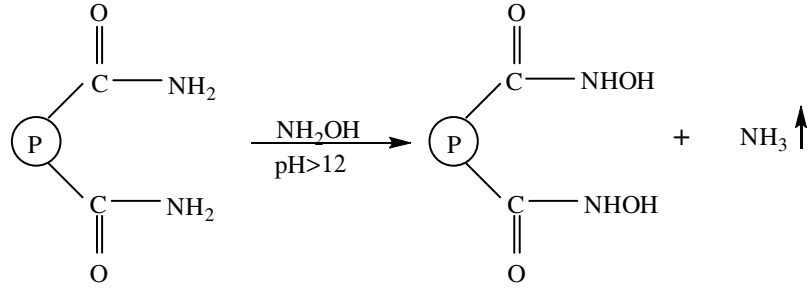
Polimerler içerisinde çapraz bağlı polimerler sınıfından olan poliakrilamit yüksek su tutma kapasitesi ile hidrojel olarak tanımlanır. Hidrojellerin su tutma kapasiteleri yapılarında bulunan ve su sever gruplar olan hidroksil, karboksil, amin ve amit gibi grupların sayısına bağlı olarak artar. Poliakrilamit yapısında bulundurduğu amit grupları ile şişme özelliği gösteren ve su tutuma kapasite oldukça yüksek olan bir hidrojeldir.

Poliakrilamit'in bir çapraz bağlayıcı ve radikal başlatıcının kullanıldığı radikal katılma tepkimesi ile eldesi Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Poliakrilamit yüksek su tutma kapasitesi ile iyi bir adsorban adaydır. Ancak düşük pH'lı ortamlarda imidleşme ve yüksek pH'lı ortamlarda hidrolizlenmesi sınırlayıcı özelliklerdir. PAA yapısındaki karbonil ve amin gruplarının metallere ilgisi yüksek gruplara dönüştürülmesi PAA'nın adsorban özelliklerini güçlendirmektedir (Kaşgöz ve Ark., 2003).

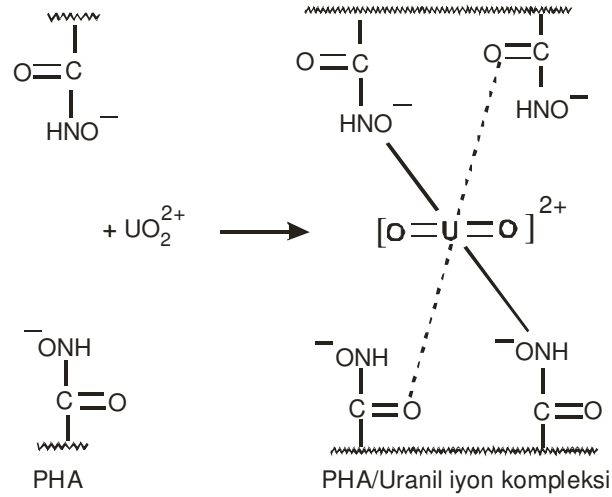
Hidroksamik asitlerin (HA) metal iyonlarına olan yüksek ilgisinden dolayı hidroksamik asit grubu içeren polimerler doğrudan iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. PHA doğrudan HA grupları taşıyan monomerlerden elde edilebileceği gibi, PHA formuna dönüştürülecek fonksiyonel grupları taşıyan polimerlerden de elde edilebilir (Domb ve Cravalho, 1988). Örneğin, PAA polimerinin yapısındaki amit grupları $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ile Şekil 1.11'deki tepkimesiyle polihidroksamik aside (PHA) dönüştürülebilir. Şekil 1.12 HA uçlarının bir metal iyonu olarak UO_2^{2+} ile kompleks oluşturmasını göstermektedir.



Şekil 1.10: PAA'nın radikal başlatıcı kullanılarak sentez tepkimesi



Şekil 1.11: PAA'dan hidroksilamin tepkimesi ile PHA oluşumu



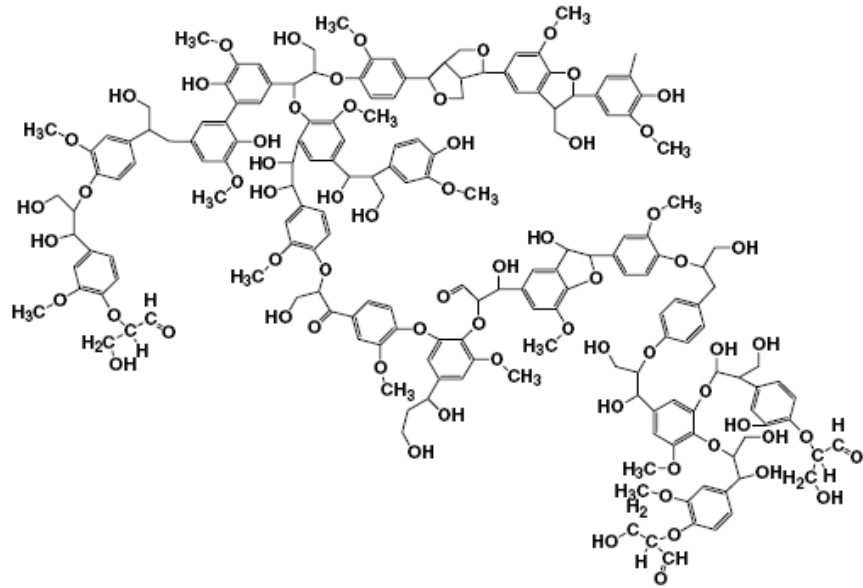
Şekil 1.12: HA gruplarının bir metal iyonu olarak UO_2^{2+} ile kompleks oluşturması

1.7 Lignin

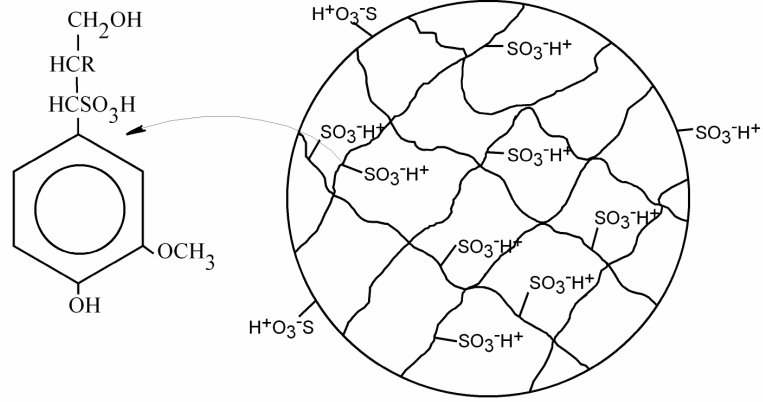
Amorf yapısı ile doğal polimer olarak tanımlanan Lignin (L) bitki hücre duvarında bulunan polifenolik yapılardır. Bitkilerde selulozdan sonra en çok bulunan yapıdır ve seluloz ile diğer bitki bileşenlerinin bağlama maddesi olarak bulunur. Vejetasyon sırasında polisakkarit hücre zarı ve hücreler arası dolgusu olarak depolanır (Lin ve Carlton, 1998). Bir karbonhidrat olmamasına karşın doğada daha çok selüloz ve hemiselüloz ile bir arada bulunduğundan karbonhidratlar içinde incelenir. Lignin yapısı elde edildiği bitki türü ve yetiştirme koşullarına bağlı olmakla beraber genellikle Şekil 1.13'de gösterildiği gibi yapısında polihidroksi fenolik yapılar, karboksilik asitler ve sülfid grupları içerirler (Kadla ve Kubo, 2004; Crist ve Ark. 2003). Temel yapı taşı fenil propan

bileşği olan sinapin ve koniferil alkollerdir. Doğal polimer olması ve uygun yapısı ile bazı bio-bozunur kompozitlerin yapımında kullanılmıştır (Pucciariello, 2004).

Lignin çözülmemiş ve koloidal olarak kağıt sanayisinde pulp üretim sürecinde büyük miktarlarda atık olarak ortaya çıkar ve çevre kirliliği açısından büyük önem taşır (Maximova ve Ark., 2004). Endüstriyel kullanım amaçlı lignin oluşumu kimyasal sürece göre kraft lignin ve liginosulfonat olmak üzere iki türe ayrılır. Kraft lignin, ağaç materyalin NaOH ve Na₂S ile 155-175 °C'da tepkimesi ile oluşur; suda çözülmemen bu formdaki lignin, ya sulfometil formunda çözünebilir hale getirilir ya da alkali koşullarda (pH=9 üzeri) Ca, Mg, Na gibi tuzları ile çöktürülür (Sundin, 2000). Şekil 1.14'te sunulan liginosulfonat (sulfolanmış lignin) ise ağaç materyalin 3 farklı koşulda tepkenlerle etkileştirilmesi ile elde edilir. Bunlar, materyalin ya pH 1-2 de 125-145 °C'da kükürt dioksit ve metal bisülfid ile ya da 150-175 °C de pH 3-5 de metal bisülfid ile tepkimesi, alkali koşullarda (pH 9-13 de) 160-180 °C de sodyum sülfid ile tepkimesi ve antrakınon katalizörlüğünde eldesidir. Genellikle Ca ve Na tuzu şeklinde elde edilen liginosulfonatın doğaya atılan miktarı yıllık yaklaşık bir milyon tondur.



Şekil 1.13: Lignin molekülünün yapısı



Şekil 1.14: Sülfolanmış Lignin'in molekül yapısı

Lignin yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplar fenolik hidroksil, aromatik orto-hidroksil, karbonil grupları ve sülfolanmış lignin yapısındaki sulfonil gruplarından dolayı 1 ve 2 değerlikli metallerle koşullara bağlı olarak çökme ve aggregasyon yoluyla kararlı kompleksler oluştururlar. Lignin, bu özelliği ile adsorpsiyon kapasitesi yüksek ve metal uzaklaştırmada kullanılan bioadsorbanlardan biri olmuştur (Crist ve Ark. 2002; Orlando ve Ark. 2003; Garcia-Walls ve Hatton, 2003).

2. DENEYSEL TEKNİK

2.1 Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu araştırma çalışmaları Cumhuriyet Üniversitesi (Sivas) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma laboratuvarlarında Ekim 2004-Temmuz 2007 tarihleri arasında yapılmıştır. Materyallerin fiziksel özelliklerinin saptanması amaçlı XRD analizleri için Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği (Beytepe/Ankara), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri için ise TÜBİTAK-MAM (Gebze/Kocaeli) olanaklarından yararlanılmıştır.

2.2 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada Na-Bentonit (Sigma, Germany), Zeolit (SiO_2 : %71.89, Al_2O_3 : %15.16, CaO : %6.51, Fe_2O_3 : %1.80, MgO : %1.80, Na_2O : %1.06 bileşiminde olup TR-ETK007 GmbH tarafından sertifikalandırılmıştır, Rota Madencilik/Türkiye) ve Lignin (Westvaco, USA) kompozit/hibrit bileşeni olarak doğrudan kullanılmıştır. PAN, B-PAN, Z-PAN ve hibrit PAA-L kompozitleri hibrit yapılarının hazırlanmasında akrilonitril ve akrilamit monomerleri (Merck, Germany), polimerleşmelerin başlatıcısı olarak amonyum dipersülfat (Merck, Germany), hızlandırıcısı olarak N,N,N',N' tetrametil etilen diamin (Sigma, U.S.A.) ve PAA-L için çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamit (Sigma,U.S.A) kullanılmıştır. Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyon araştırmalarında $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany) ve bu iyonların spektrofotometrik ölçümlerinde kompleksleştirici madde olarak 4-(2-pridilazo) resorkinol, PAR (Merck, Germany) tercih edilmiştir.

Araştırmada kullanılan tüm kimyasalların eser element analizleri için uygun analitik saflıkta olmasına özen gösterilmiştir.

2.3 PAN Hazırlanması

Her 8 g PAN hazırlanması için, 10 mL (8 g) akrilonitril monomeri üzerine 1 mL 100 mg mL^{-1} amonyum persulfat çözeltisi ve 0.5 mL TEMED eklenip karıştırılan ortamda (25°C) polimerleşme sağlanmıştır. Polimerleşme ortamında kalan safsızlıklar ardışık su yıkamaları ile kullanılan saf su iletkenliğine ulaşınca kadar yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan 8 g'lık polimer birimleri birleştirilmiş, kurutulduktan sonra tanecik boyutu $-100 \mu\text{m}$ olacak şekilde öğütülüp kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. Yapısal analizi IR spektrumu ile değerlendirilmiştir.

2.4 B-PAN Hazırlanması

Her 6.25 g B-PAN kompoziti hazırlamak için 5 g kil üzerine 5 mL (4 g) akrilonitril monomeri eklenmiş, karışım magnetik karıştırıcıda 15 dk karıştırıldıktan sonra akrilonitril fazlası dekantasyon ile alınmıştır. Kalan karışıma 1 mL 100 mg mL⁻¹ amonyum dipersülfat ve 0.5 mL N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (TEMED) eklenerek bentonit üzerinde PAN oluşumu sağlanmıştır. Polimerleşme ortamında kalan safsızlıklar ardışık su yıkamaları ile kullanılan saf su iletkenliğine ulaşınca kadar yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan 6.25 g'lık kompozit birimleri birleştirilmiş, kurutulduktan sonra tanecik boyutu -100 µm olacak şekilde öğütülüp kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. Yapısal analizi IR spektrumu ile değerlendirilmiştir.

2.5 Z-PAN Hazırlanması

Her 5.5 g Z-PAN hazırlamak için 5 g zeolit üzerine 5 mL (4 g) akrilonitril monomeri eklenmiş, karışım magnetik karıştırıcıda 15 dk karıştırıldıktan sonra akrilonitril fazlası dekantasyon ile alınmıştır. Kalan karışıma 1 mL 100 mg mL⁻¹ amonyum dipersülfat ve 0.5 mL TEMED eklenerek zeolit üzerinde PAN oluşumu sağlanmıştır. Polimerleşme ortamında kalan safsızlıklar ardışık su yıkamaları ile kullanılan saf su iletkenliğine ulaşınca kadar yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan 5.5 g'lık kompozit birimleri birleştirilmiş, kurutulduktan sonra tanecik boyutu -100 µm olacak şekilde öğütülüp kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. Yapısal analizi IR spektrumu ile değerlendirilmiştir.

2.6 PAN, B-PAN ve Z-PAN Yapılarının Amidoksimleştirme Modifikasyonu

Oluşturulan PAN, B-PAN ve Z-PAN yapılarından amidoksim modifikasyonu yapılacak miktarların öncelikle PAN içindeki siyano grubu (CN) içerikleri hesaplanmıştır. Bu miktarlar için kullanılmak üzere, [NH₂OH.HCl/CN]=1.5 (mol/mol) oranı sağlayacak miktarda NH₂OH.HCl suda çözündürülüp üzerine nötral ortam sağlayana kadar NaOH çözeltisi eklenerek amidoksimleştirme çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti PAN veya kompozit üzerine eklenip 65 °C'da rotary evaporatörde 3.5 saat karıştırılarak etkileştirildikten sonra katı faz ayrılıp bol su ile yıkanarak kurutulduktan sonra, tanecik boyutu -100 µm olacak şekilde öğütülüp kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. Yapısal analizi IR spektrumu ile değerlendirilmiştir.

2.7 PAA Hazırlanması

Her bir 2 g PAA hazırlanması için 2 g akrilamid monomer yeterli miktarda suda çözüldürülüp, üzerine içerisinde 0.2 g çapraz bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamid) içeren 10 mL su, 1 mL amonyum persülfat (50 mg mL^{-1}) ve 100 μL hızlandırıcı (TEMED) eklenerek polimerleşme sağlanmıştır. Oluşan jel ortamında kalan safsızlıklar ardışık su yıkamaları ile kullanılan saf su iletkenliğine ulaşınca kadar yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan 2 g'lık polimer birimleri birleştirilmiş, kurutulduktan sonra tanecik boyutu -100 μm olacak şekilde öğütülüp kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. Yapısal analizi IR spektrumu ile değerlendirilmiştir.

2.8 PAA-L Hazırlanması

Kütlice PAA/L oranı 2/1 olacak şekilde yeterli miktar L, PAA-L oluşumu için gerekli akrilamid çözeltisinde çözüldürüldükten sonra PAA'nın hazırlanma yöntemi izlenerek polimerleştirme sağlanmıştır. Oluşan polimer bol su ile yıkandıktan sonra kurutulmuş, kurutulan örnekler tanecik boyutu -100 μm olacak şekilde öğütülüp kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. Yapısal analizi IR spektrumu ile değerlendirilmiştir.

2.9 PAA ve PAA-L Yapılarının Hidroksamik Asit Modifikasyonu

Her bir 5 g örnek PAA ve PAA-L'nin PHA ve PHA-L'ye dönüştürülmesi için, 5 g örnek 150 ml su içerisine alınarak üzerine 50 mL 3.3 mol L^{-1} $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ eklenmiş ve karışım 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım üzerine 25 mL 3.9 mol L^{-1} NaOH eklenmiş ve tepkimede oluşan NH_3 çıkışının tamamlanması için 24 saat bekletilmiştir. Katı faz alınarak bol su ile yıkandıktan sonra kurutulmuş, kurutulan örnekler tanecik boyutu -100 μm olacak şekilde öğütülüp kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. Yapısal analizi IR spektrumu ile değerlendirilmiştir.

2.10 FT-IR Analizleri

B, Z, PAN, PAO, B-PAN, Z-PAN, B-PAO, Z-PAO, PAA, KL, SL PAA-L, PHA ve PHA-L örnek diskleri 10 mg örneğin 90 mg KBr ile birlikte öğütülerek homojenleştirilmesi ve mekanik bir presleyici ile 10 ton cm^{-2} basınç altında preslenmesi ile hazırlanmıştır. Örneklerin FT-IR spektrumları, örneklere benzer şekilde hazırlanan saf KBr diskin zemin değer (background) olarak seçildiği 400-4000 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrometrede (Mattson 1000, UK) alınmıştır.

2.11 XRD Analizleri

B, BPAN, Z ve Z-PAN'in toz haldeki örneklerinin XRD spektrumları H.Ü. Müh. Fak. Fizik Müh. Bölümünde bir Cu K_{α} radyasyon kaynağı ve bir orantılı sayıcı içeren XRD (Rigaku Dmax 2200) cihazında 2θ dk^{-1} tarama hızında çalışılarak alınmıştır.

2.12 SEM Analizleri

Örneklerin SEM görüntüleri TÜBİTAK-MAM'da bulunan JEOL/JSM-6335-F model Taramalı Elektron Mikroskopu kullanılarak alınmıştır.

2.13 Su Tutma (Şişme) Özellikleri Araştırması

0.1 g kuru örnekler deney tüplerine alınmış, üzerine su eklendikten sonra 24 saat beklenmiş ve örnekler üzerlerindeki kalan su atıldıktan sonra tekrar tartılmıştır. Örnekleri % su tutma oranları örneklerin şişmiş kütleleri ile kuru kütleleri farkının kuru kütleyle oranlarından hesaplanmıştır.

2.14 Adsorpsiyon-pH İlişkisinin Araştırılması

0.1 g örneklerle HCl ve NaOH kullanılarak başlangıç pH'ı 1, 2, 3, 4, 5'e ayarlanan 10 mL 8×10^{-3} molL⁻¹ (1000 ppm) Pb²⁺ ve 3.7×10^{-3} molL⁻¹ (1000 ppm) UO₂²⁺ çözeltileri 24 saat etkileştirilmiş, denge çözeltilerinin pH'ölçülüp ilgili metal iyonunun derişimi bölüm 2.15'te verilen yöntemle ölçülerek adsorpsiyon-pH ilişkisi araştırılmıştır.

2.15 Sulu Çözeltiden UO₂²⁺ ve Pb²⁺ Adsorpsiyonu

Tüm adsorpsiyon çalışmalarında 0.1 g adsorban 10 mL ilgilenilen iyon derişimini içeren çözelti ile etkileştirilmiş ve 24 saat bekletildikten sonra denge çözeltisindeki iyon derişimi ölçülmüştür. Bu araştırmalarda başlangıç adsorpsiyon pH'ı çalışılan metal iyonunun kendi ortam pH'ı olarak seçilmiştir.

Pb²⁺ ve UO₂²⁺ iyon derişimlerinin saptanması işleminde önce Pb²⁺ için 1.2×10^{-4} - 4.8×10^{-3} mol L⁻¹ (25-1000 ppm) ve UO₂²⁺ için 9.3×10^{-5} - 3.7×10^{-3} mol L⁻¹ (25-1000 ppm) derişim aralığındaki çözeltilerden 50 μ L alınarak 3 mL 6.9×10^{-5} molL⁻¹ PAR (pH=8.5 Tris-HCl tamponu) ile karıştırılmış, oluşan renkli kompleksin soğurum değerleri spektrofotometrik yöntemle (UV-VIS spektrofotometre, SHIMADZU, 160 A model, Japonya) Pb²⁺ için 520 nm'de UO₂²⁺ için ise 528 nm'de okunmuştur. (Thompson ve Byrne, 1988). Ölçülen soğurum değerlerinden ayar eğrileri çizilmiş ve bu ayar

eğrilerinden (Ek 1-2) yararlanarak adsorpsiyon sonrası denge derişimleri saptanmıştır. Yöntemin doğruluğu Pb^{2+} için Arsenazo(III) kompleks oluşumunun UV-Vis spektrofotometrik, UO_2^{2+} için ise γ -spektrometrik [NaI(Tl) dedektör ile kombine maestro yazılım programı içeren] yöntemler ile denetlenmiştir.

2.16 Adsorpsiyon Termodinamiğinin Araştırılması

Adsorbanların 0.1 g miktarları PAO için 4.8×10^{-3} mol L^{-1} (1000 ppm), PAO-B ve PAO-Z için 1.9×10^{-3} mol L^{-1} (400 ppm), PAA-L, PHA, PHA-L için 3.6×10^{-3} mol L^{-1} (750 ppm) Pb^{2+} ve PAO için 1.5×10^{-2} mol L^{-1} (4000 ppm), PAO-B ve PAO-Z için 1.5×10^{-2} mol L^{-1} (400 ppm), PAA-L, PHA, PHA-L için 5.6×10^{-3} mol L^{-1} (1500 ppm) UO_2^{2+} içeren 10 mL çözeltiler ile 10, 25 ve 40 °C sıcaklıklarda 24 saat bekletildikten sonra çözeltideki denge derişimleri saptanmıştır. İyon derişimleri ilgilenilen adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (X_m) aşmamak için farklı seçilmiştir.

2.17 Adsorpsiyonun Kinetiğinin Araştırılması

0.4 g kütleli adsorban örnekleri üzerine 40 mL 4.8×10^{-3} mol L^{-1} (1000 ppm) Pb^{2+} ve 3.7×10^{-3} mol L^{-1} (1000 ppm) UO_2^{2+} çözeltileri eklenmiş ve bu andan itibaren başlangıçta kısa zaman aralıkları (30 s) ve izleyen süreçte genişleyen zaman aralıkları ile (10-60 dk) 50 μ L'lik örnekleme yapılarak denge çözeltilerindeki iyon derişimlerinin zamanla değışimleri 4 saat izlenmiştir. Bu süreyi izleyen süreçteki adsorpsiyon değışiminin anlamlı olmaması nedeni ile 4 saatten uzun ölçümlere gerek duyulmamıştır.

2.18 Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon) Araştırması

0.1g adsorbanlara (PAO, B-PAO, Z-PAO PAA-L, PHA ve PHA-L) 10 mL 4.8×10^{-3} mol L^{-1} (1000 ppm) Pb^{2+} ve 3.7×10^{-3} mol L^{-1} (1000 ppm) UO_2^{2+} adsorpsiyonu sağlanmış, adsorpsiyon sonrası katı fazlar alınarak 20 mL 1 M HCl ile 1 saat etkileştirilerek (maksimum geri kazanım asit hacmi ve etkileşim süresi) ilgili metal iyonları geri kazanılmıştır. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliklerinin araştırılması amacı ile 1 M HCl ile işleme tabi tutulan katı fazlar su ile nötralleşinceye kadar yıkanarak tekrar kullanıma hazır hale getirilmişlerdir. Bu işlem her bir adsorbanda 5 kullanım için tekrarlanmıştır. Her bir kullanımdaki iyon derişimleri yukarıda açıklanan iyon derişimlerinin ölçümü yöntemleriyle saptanmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1 Verilerin Değerlendirilmesi

3.1.1 Adsorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon çalışmalarında ölçülen denge derişimleri kullanılarak, adsorplanan Q miktarları (mol kg⁻¹),

$$Q = \left[\frac{C_i - C_d}{g} \right] \times V$$

Denkliği ile hesaplanmıştır. Burada C_i; adsorplananın başlangıç derişimini (mol L⁻¹), C_d; denge derişimini (molL⁻¹), g; adsorplayıcının kütlesini (kg), V ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır.

Araştırmada, deneysel yolla elde edilen Q-C_d izotermlerinin değerlendirilmesinde sulu çözeltilerden adsorpsiyonların karakterizasyonunda genellikle tercih edilen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri kullanılmıştır.

Bunlardan Langmuir modelinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezler adsorban yüzeyinde homojen dağılmış olup, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi bu merkezlerin dolması anlamına gelen adsorbana özgü şiddet özellikli bir büyüklüktür. Denklik

$$Q = \frac{K_L C_d X_L}{1 + K_L C_d}$$

ile verilir. Burada Q (mol kg⁻¹) her bir denge derişimine (C_d; mol L⁻¹) karşı gelen miktarı, X_L, maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mol Kg⁻¹) ve K_L (L mol⁻¹) ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir denge ifade eden parametredir.

Freundlich modelinde adsorpsiyon, adsorban yüzeyinin heterojen özelliği ile değişir ve denklem

$$Q = X_F C_d^\beta$$

ile verilir. Burada adsorplanan madde miktarı (Q/mol kg⁻¹), adsorpsiyon kapasitesi (X_F) ve yüzey heterojenliği (β, 0<β<1) olarak tanımlanan Freundlich sabitleri ile orantılıdır.

Dubinin-Radushkevich (DR) modelinde, adsorpsiyon yüzey gözenekliliği ve gözenek hacmi ile ilgili bir modeldir. Bu model, adsorpsiyonu daha çok enerjetik açıdan inceler.

$$Q = X_{DR} e^{-(K_{DR} \varepsilon^2)}$$

ile verilen denklemde adsorplanan miktar (Q ; mol kg^{-1}), maksimum adsorpsiyon kapasitesi (X_{DR} ; mol kg^{-1}), ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ile ilgili aktivite katsayısı (K_{DR} ; mol² J²) ve Polanyi potansiyelinin (ϵ) fonksiyonudur. Polanyi potansiyeli

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_d}\right)$$

denkliğinden hesaplanır; R , ideal gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) ve T ise mutlak sıcaklıktır. Modelin deneysel verilere uygulanması ile çizilen ($Q - \epsilon^2$) grafiğinden elde edilen K_{DR} değeri kullanılarak, bir mol iyonun sonsuz uzaklıktan katı yüzeyine getirebilmek için gerekli olan enerji olarak tanımlanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E);

$$E = (-2 K)^{-0,5}$$

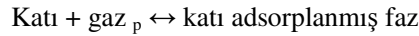
eşitliğinden hesaplanır (Shahwan ve Erten, 2002).

Oluşturulan $Q-C_d$ izotermlerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak bulunan uyumluluk (regresyon) katsayısı 'r' ile denetlenmiştir. Bulunan 'r' değerlerine aşağıdaki t-regresyon testi uygulanmış (Miller, 1988) ve anlamlılık için $p < 0.01$ eşiği seçilmiştir.

$$t = \frac{|r|\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

3.1.2 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon sırasında entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi



şeklinde yazılabilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli ' μ ', gazın $\mu = \mu^0 + RT \ln(p/p^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından

$$\ln(p/p^0) = (\mu - \mu^0)/RT = \Delta G/RT$$

$$\Delta G = RT \ln(p/p^0) = -RT \ln K$$

eşitliği yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında, $K = 1/(p/p^0)$ ilişkisi vardır. Burada ΔG adsorpsiyon serbest entalpisini

göstermektedir. Yukarıdaki bağıntılar kullanılarak ve seyreltik çözeltiler için basınç yerine derişim (C) alınarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile van't Hoff eşitliği bulunur.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{q_i}{RT^2}$$

Buradaki ΔH adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı (q_i) adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG), adsorpsiyon entalpisi (ΔH) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) arasındaki

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ilişkinin van't Hoff eşitliği ile birleştirilerek düzenlenmesinden ise,

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

denkliği elde edilir. Bu araştırmada, ilgilenilen adsorbana sabit bir derişimden 3 farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon çalışmasından adsorplanan miktar (mol kg^{-1}) ile denge derişimi (mol L^{-1}) arasındaki orandan K değerleri (dağılım katsayısı, L kg^{-1}) hesaplanmış ve bunların $\ln K - 1/T$ doğrusal ilişkisinden yararlanılarak; doğrunun eğim ve kesiminden ΔH ve ΔS hesaplanmıştır. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ilişkisinden de $T=298$ K için ΔG hesaplanmıştır.

3.1.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon hız kuramına göre adsorplanma 4 aşamada gerçekleşir,

1. Çözeltide bulunan adsorplanan tür adsorban ile çözelti arasındaki bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer effect).
3. Adsorplanan tür daha sonra adsorban parçacıkları içinde hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorplanan tür adsorbanın aktif merkezlerine tutunur (sorption).

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamaya yönelik araştırmalar bir sulu fazdan katı faza adsorpsiyonun ikinci dereceden bir kinetik ifade ile açıklanabileceğini kanıtlamıştır (Ho ve McKay, 1999 ve Smiciklas ve Ark., 2006). Bir adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden olması, adsorpsiyonun derişime bağımlı olduğunu ve hız belirleyen basamağın kimyasal bir süreçle (iyon değişimi veya kompleks oluşumu) ilgili olduğunu kanıtlar.

(Smiciklas ve Ark., 2006). İkinci derece ifadesi yalancı ikinci derece adsorpsiyon denklemi olarak da bilinen

$$\frac{t}{Q_d} = \frac{1}{kQ_k^2} + \frac{t}{Q_k}$$

eşitliğidir. Burada Q_d (mol kg^{-1}) herhangi bir t süre (dk) sonunda deneysel hesaplanmış adsorplanan miktarı, k ($\text{mol}^{-1} \text{kg dk}^{-1}$) ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini ve Q_k (mol kg^{-1}) ise deneylerden bulunan verilerden elde edilen $(t/Q_d - t)$ grafiğinin yalancı ikinci derece denkleme uyumundan bulunan adsorpsiyonun sona erdiği durumdaki adsorplanan miktarın kuramsal değerini tanımlamaktadır. Bir adsorpsiyon kinetiğinin araştırılmasında adsorpsiyonun izlenme süresinin yeterli olduğunun kanıtı araştırma sonucunda ulaşılan Q_d değerlerinin Q_k değerine ne kadar yakın bulunmuş olduğudur. Adsorpsiyonun başlangıç hızının ‘H’ ($\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-1}$) hesaplanmasında ise

$$H = kQ_k^2$$

denklemini kullanılır.

Weber ve Morris’e (1963) göre hız belirleyen basamağın adsorban parçacıkları içindeki taşınım (intraparticle diffusion) olması durumunda, ‘ k_i ’ parçacık içindeki taşınım hız sabiti olmak üzere

$$Q_d = k_i t^{0.5}$$

denkliğine göre çizilen $(Q_d - t^{0.5})$ grafiğinin orijinden geçen bir doğru vermesi gerekir, aksi takdirde elde edilen grafik iki doğrusal bileşenden oluşur. Smiciklas ve arkadaşlarına (2006) göre bunlardan ilki yüksek eğime sahip ve adsorban-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen adsorban yüzeyine adsorplanan türün hızlı taşınımını (derişime bağlı kimyasal adsorpsiyon süreci) gösterir. İkincisi ise ilk sürecin tamamlanmasını (yüzeyin dolmasını) izleyen oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve parçacık içi taşınım hızını tanımlayan doğrusaldır (eğimi parçacık içi taşınım hız sabitini tanımlar).

Bu araştırmada deneysel verilerden yararlanarak ‘ $t/Q_d - t$ ’ ve ‘ $Q_d - t^{0.5}$ ’ grafikleri çizilmiş ve bunların değerlendirilmesinden de yukarıda açıklanan kinetik parametreler bulunarak tartışılmıştır. Grafikler SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak değerlendirilmiş ve ilgilenilen kinetik modellere uyumluluk (regresyon) katsayısı ‘r’ ile denetlenmiştir. Bulunan ‘r’ değerlerine bölüm 3.1.1’de açıklanan t-regresyon testi uygulanmış ve anlamlılık için $p < 0.01$ eşiği seçilmiştir.

3.2 B, Z, PAN, B-PAN, Z-PAN, PAO, B-PAO ve Z-PAO'nun Yapısal Karakterizasyonu, Pb²⁺ ve UO₂²⁺ Adsorpsiyonunun pH, Derişim, Sıcaklık ve Zamanla Değişimi, Tekrar Kullanılabilirlik

3.2.1 B, Z, PAN, B-PAN, Z-PAN, PAO, B-PAO ve Z-PAO'nun Yapısal Karakterizasyonu

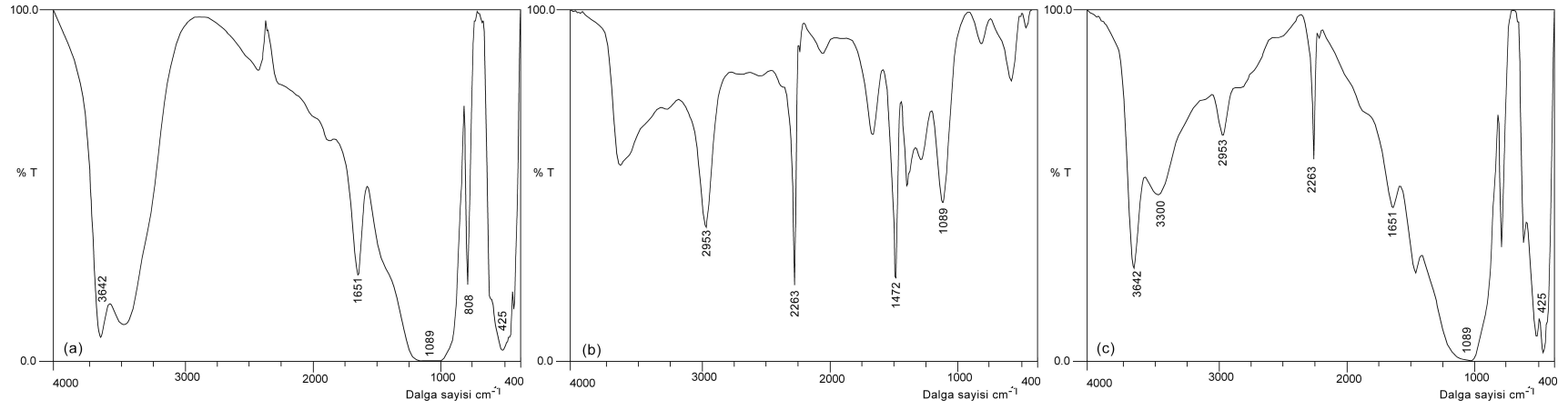
Bu kısımda B, Z, PAN, B-PAN, Z-PAN, PAO, B-PAO ve Z-PAO Mineral/Polimer/Melez yapıları ve yüzey modifikasyonlarının tanımlanmasında kullanılan FT-IR ve XRD spektrumları ile SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. Şekillerin karşılaştırma amaçlı olarak küçültülmüş olması nedeni ile FT-IR spektrum ve SEM görüntüleri sırayla Ek 3 ve Ek 15'te büyük boyutlu olarak sunulmuştur.

3.2.1.1 B, PAN, B-PAN, PAO ve B-PAO'nun Yapısal Karakterizasyonu

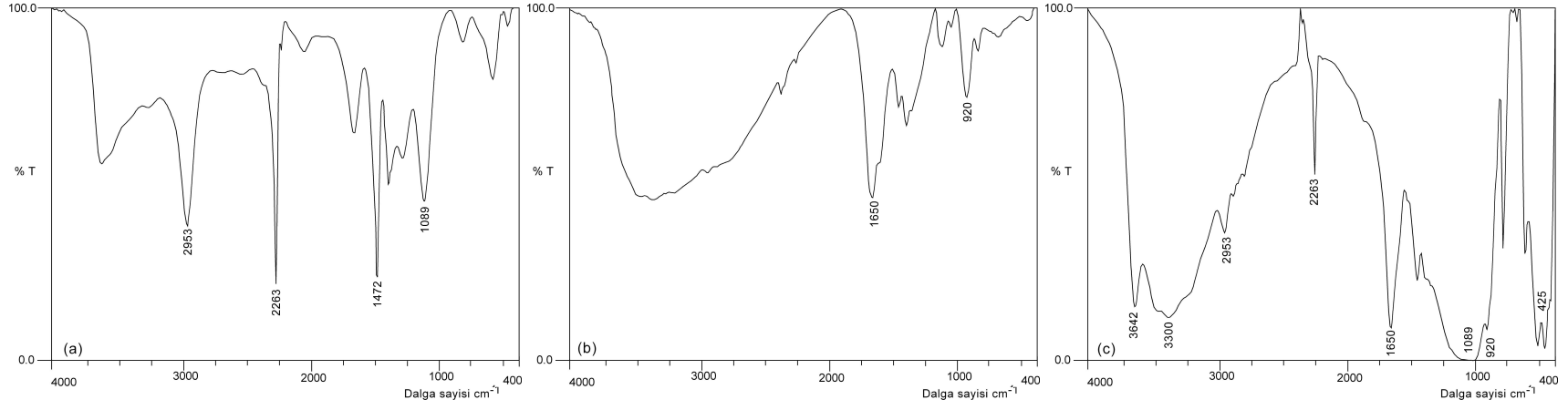
B, PAN ve B-PAN'a ait IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.1.a-c); (a)'da bentoniti karakterize eden 3642 ve 808 cm⁻¹ piklerinin (Mg, Al)..O..H; 1651 ve 3300-3412 cm⁻¹'deki piklerin O-H; 425 ve 1089 cm⁻¹'deki piklerin Si-O; 553 cm⁻¹'deki pikin ise Al-O-H gerilme titreşimini ait pikler olduğu saptanmıştır (Simsek ve Ark., 2003). (b)'de görülen 2953 cm⁻¹ alifatik C-H; 2263 ve 1089 cm⁻¹ C≡N gerilmeleri PAN' a özel gerilimlerdir (Choia ve Ark. 2003). B-PAN (c) spektrumunda B'ye ait 3642, 1651, 3300-3412, 425, 1089 808, 553 cm⁻¹'deki piklerin ve PAN'a ait 2953, 2263 ve 1472 cm⁻¹ piklerinin görülmesi B-PAN kompozitinin B ve PAN bileşiminde olduğunun kanıtı olarak yorumlanmıştır.

Hem PAN hem de B-PAN yapılarının yüzey modifikasyonu ile amidoksimeleştirilmesi sonucu elde edilen PAO ve B-PAO yapılarının FT-IR spektrumları Şekil 3.2.a-c'de karşılaştırılmıştır. PAN spektrumunda gözlenen C≡N ait 2200 cm⁻¹'deki pik şiddetinin PAO ve B-PAO kaybolması veya azalması, buna karşın 1650 cm⁻¹ 'deki C=N ve 900-920 cm⁻¹ 'deki oxim grubundaki N-O gerilimlerini tanımlayan piklerin PAO ve B-PAO'da gözlenmesi amidoksimeleşme ile ilgili kanıtlar (Badawy, 2003 ve Silverstein ve Ark., 2005) olarak değerlendirilmiştir.

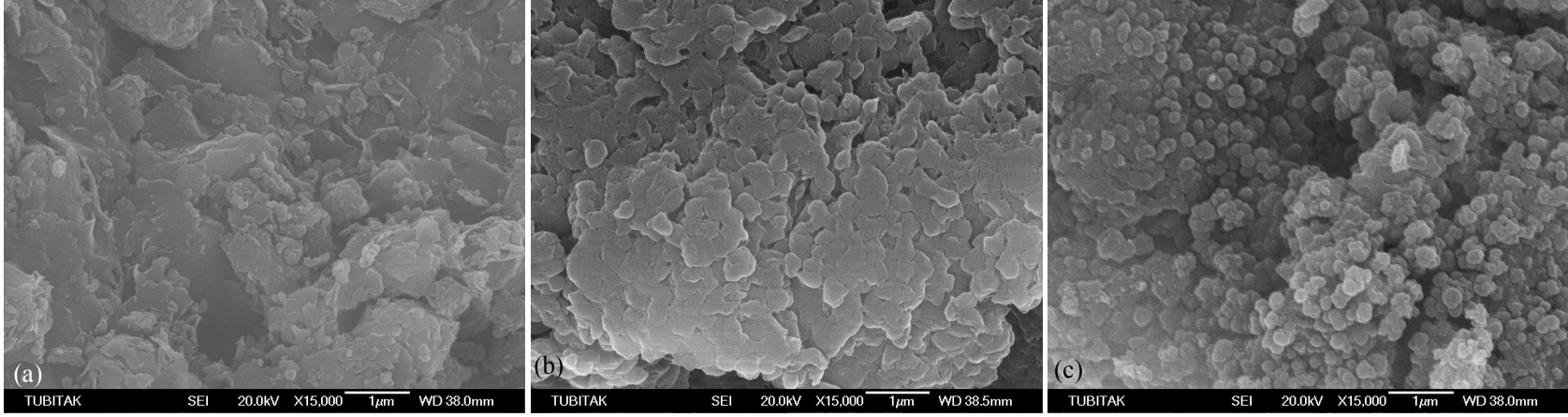
Sonuç olarak amidoksimeleştirme öncesi ve sonrası alınan FT-IR spektrumları PAN'ın B yapısına katıldığını göstermektedir. Nitekim hem Şekil 3.3'de sunulan karşılaştırmalı SEM görüntülerindeki morfolojik değişim hem de Şekil 3.4'deki B ve B-



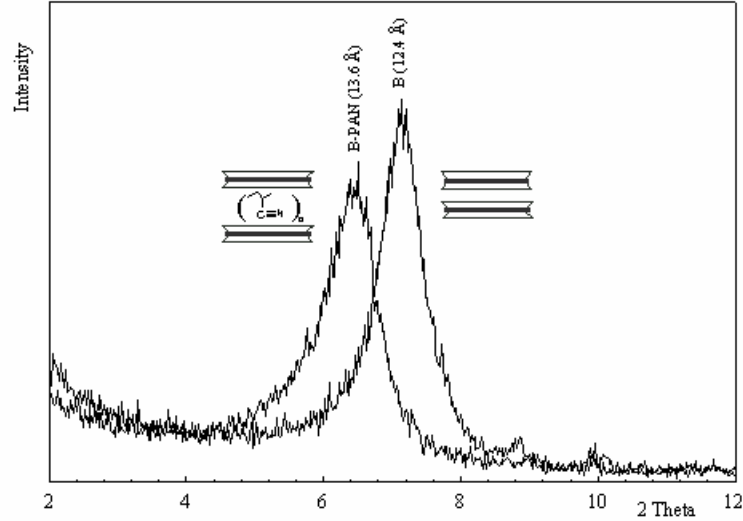
Şekil 3.1: B (a), PAN (b) ve B-PAN (c) yapılarının FT-IR spektrumları [(a) B'deki 3642 ve 808 cm^{-1} (Mg, Al)..O..H; 1651, 3300-3412 cm^{-1} O-H; 425 ve 1089 cm^{-1} Si-O ve 553 cm^{-1} Al-O-H gerilmelerini, (b) PAN'daki 2953 cm^{-1} alifatik C-H, 2263 ve 1089 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$, 1472 cm^{-1} şiddetli olan metilen grubu gerilmelerini tanımlamaktadır, (c) B ve PAN'daki 3642, 1651, 3300-3412, 425, 1089 808, 553 cm^{-1} ve 2953, 2263, 1472 cm^{-1} gerilmelerinin B-PAN kompozitinde görülmesi, bu yapının PAN ve B bileşiminde olduğunu kanıtlamaktadır.]



Şekil 3.2: PAN (a), PAO (b) ve B-PAO (c) yapılarının FT-IR spektrumları [PAN spektrumunda gözlenen C≡N ait 2200 cm⁻¹'deki pik şiddetinin PAO ve B-PAO kaybolması veya azalması, buna karşın 1650 cm⁻¹ 'deki C=N ve 900-920 cm⁻¹ 'deki oxim grubundaki N-O gerilimlerini tanımlayan piklerin PAO ve B-PAO'da gözlenmesi amidoksimleşme ile ilgili kanıtlardır]



Şekil 3.3: B(a), PAN (b) ve B-PAN (c) ile ilgili 15000 kat büyütmenin yapıldığı SEM görüntüleri [B ve PAN ile B-PAN'a ait SEM görüntüler kıyaslandığında B-PAN yüzey morfolojisi her iki yapıdan da farklıdır, B-PAN yüzeyi tomurcuklu görünümlü (makro-gözenekli) bir morfoloji göstermektedir]



Şekil 3.4: B ve B-PAN'ın XRD spektrumları [B yapısına PAN katılması ile tabakalar arası uzaklık 12.4 Å'dan 13.6 Å'e açılmıştır (interlayering effect), şekil içindeki şema bu etkiyi açıklamak amaçlı çizilmiştir.]

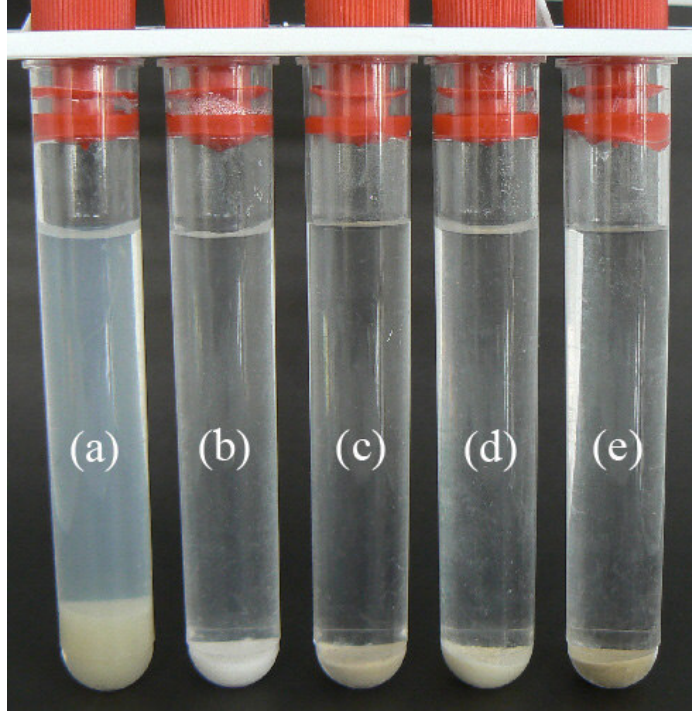
PAN'a ait XRD spektrumları oluşan melez yapıdaki kompozitin B ve PAN'dan oluştuğunu kanıtlamaktadır. B-PAN ile B ve PAN'a ait SEM görüntüleri kıyaslandığında B-PAN yüzey morfolojisi her iki yapıdan da farklıdır ve bir makro-gözenekli özellik gösterir (Elridge, 2000). B yapısına PAN'ın katılması ile B tabakaları arasındaki 12.4 Å'den 13.6 Å'e açılma XRD spektrumunda net olarak görülmektedir.

B, PAN, B-PAN, PAO ve B-PAO yapılarının su tutma kapasiteleri ile ilgili araştırmadan bulunan sonuçlar Çizelge 3.1'de karşılaştırılmıştır. Çizelgedeki %25 oranda PAN içeren B-PAN yapısındaki B'nin su tutma özelliğini yitirmiş olması B yapısına PAN katılımının ek bir kanıtıdır. PAN-PAO dönüşümü ilgili yapıların su tutma özelliklerinde çok az bir değişime neden olmuştur.

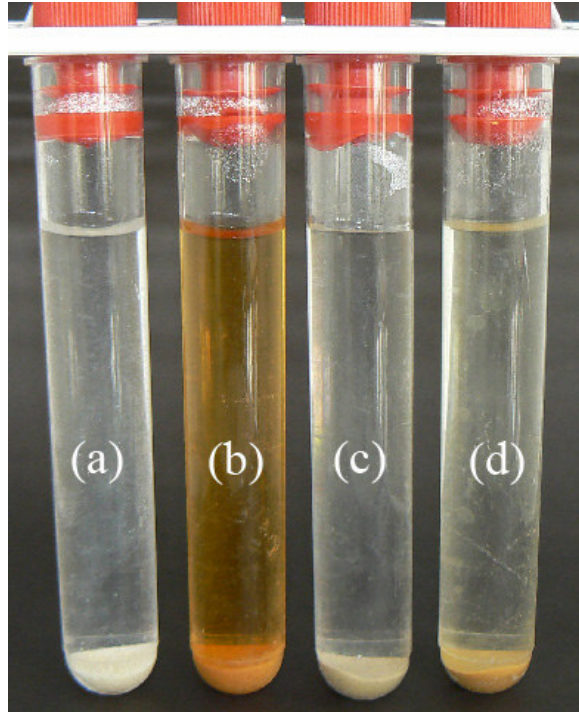
Şekil 3.5-6 B, PAN, B-PAN, PAO ve B-PAO yapılarının fiziksel özelliklerini gösteren fotoğrafları içermektedir. Renkli görünümdeki adsorbanlar UO_2^{2+} adsorpsiyonu sonrasında görüntüleridir.

Çizelge 3.1: B-PAN ve B-PAO kompozitleri ve bileşenlerine ait su tutma kapasiteleri

Materyal	Su tutma kapasitesi, %
B	650
PAN	160
B-PAN	70
PAO	170
B-PAO	75



Şekil 3.5: B (a), PAN (b), B-PAN (c), PAO (d) ve B-PAO (e) yapılarının fotoğrafları



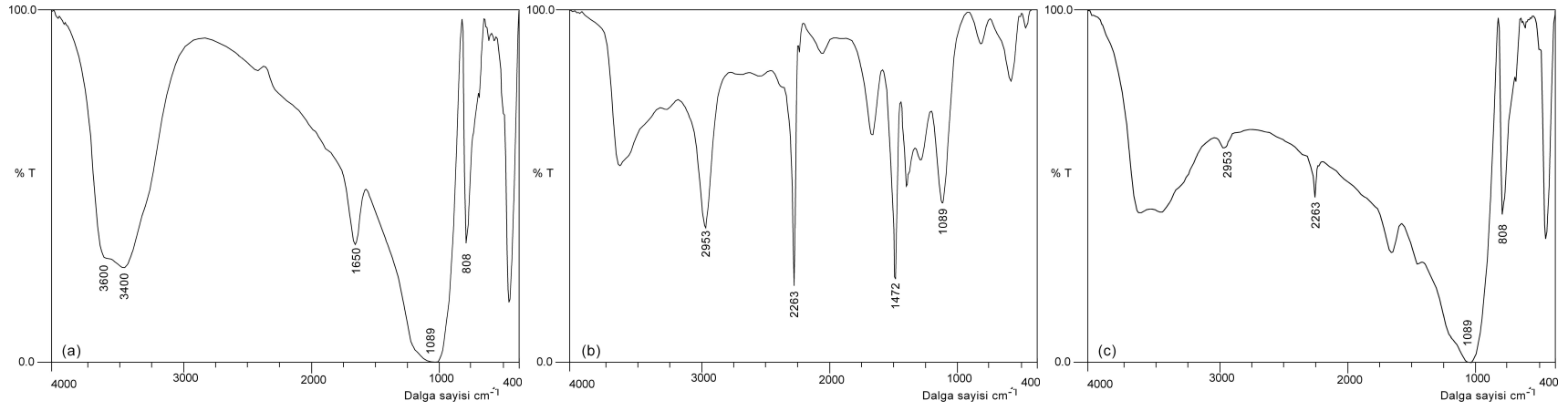
Şekil 3.6: PAO (a) ve UO_2^{2+} adsorplamış PAO (b), B-PAO (c) ve UO_2^{2+} adsorplamış B-PAO (d) fotoğrafları

3.2.1.2 Z, PAN, Z-PAN, PAO ve Z-PAO'nun Yapısal Karakterizasyonu

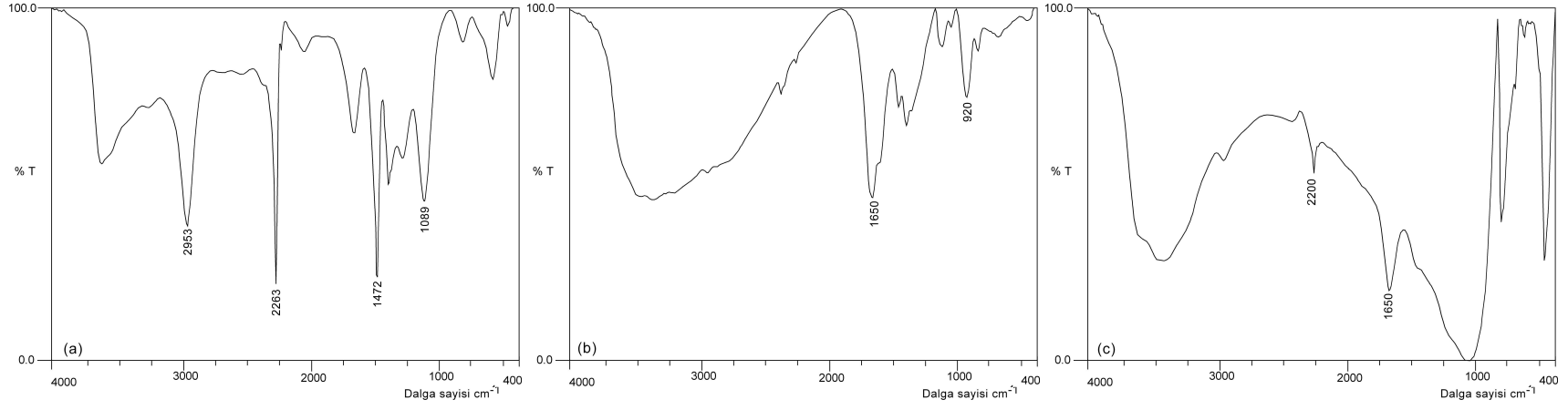
Z, PAN ve Z-PAN'a ait IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.7.a-c); (a)'da zeoliti karakterize eden $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki gerilimin Si (OH)Al; $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin serbest O-H; $950-1250\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin MO_4 (M= Al, Si) asimetrik gerilme titreşimlerine ve 808 cm^{-1} 'deki pikin zeolit içerisinde az miktarda safsızlık olarak bulunan kil mineraline ait olduğu ve (Al, Mg)-O-H gerilme titreşiminden kaynaklandığı görülmüştür (Karge, H.G.ve Weitkamp, J., 2004). (b)'de görülen 2953 cm^{-1} alifatik C-H; 2263 ve 1089 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmeleri PAN' a özel gerilimlerdir (Choia ve Ark. 2003). Z-PAN (c) Z ve PAN'da gözlenen gerilimlerden özellikle 2953 , 2263 , 1472 ve 1089 cm^{-1} gerilimlerinin Z-PAN kompozitinde de görülmesi, PAN'ın Z yapısına katıldığını kanıtlamaktadır.

Hem PAN hem de Z-PAN yapılarının yüzey modifikasyonu ile amidoksitleştirilmesi sonucu elde edilen PAO ve Z-PAO yapılarına ait FT-IR spektrumlarının Şekil 3.8.a-c'de kıyaslanması sonucu PAN'da (a) gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ ait 2200 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin PAO ve Z-PAO kaybolması veya azalması, buna karşın 1650 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{N}$ geriliminin PAO ve Z-PAO'da gözlenmesi amidoksitleşme ile ilgili kanıtlardır (Badawy, 2003, Silverstein ve Ark., 2005).

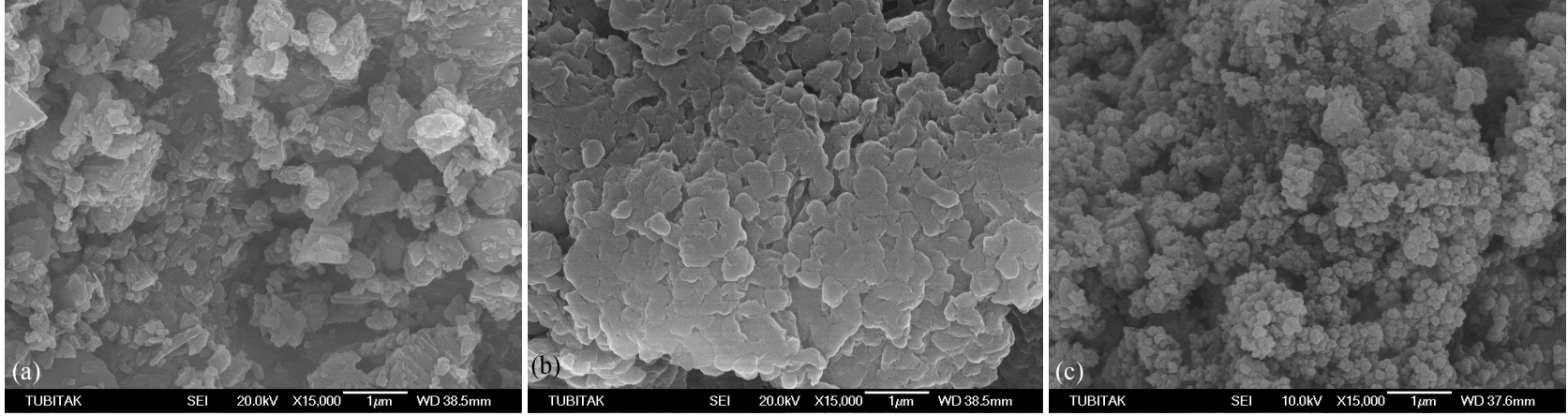
Sonuç olarak amidoksitleştirme öncesi ve sonrası alınan FT-IR spektrumları PAN'ın Z yapısına katıldığını gösterir bir delil olarak değerlendirilmiştir. Gerçekten de yapıların hem Şekil 3.9'de sunulan karşılaştırmalı SEM görüntülerindeki morfolojik değişim hem de Şekil 3.10'deki Z ve Z-PAN'a ait XRD spektrumları oluşan melez yapıdaki kompozitin Z ve PAN'dan oluştuğunu kanıtlamaktadır. Z ve PAN ile Z-PAN'a ait SEM görüntüleri kıyaslandığında Z-PAN yüzey morfolojisi her iki yapıdan da farklıdır ve B-PAN'a benzer şekilde makro-gözenekli bir morfoloji gösterir. Z yapısına PAN'ın katılması ile Z'ye ait XRD spektrumunda bir değişim olmazken (Z tabakalı bir yapıya sahip olmadığından), PAN'ın katkısı amorf'luk olarak gözlenmektedir.



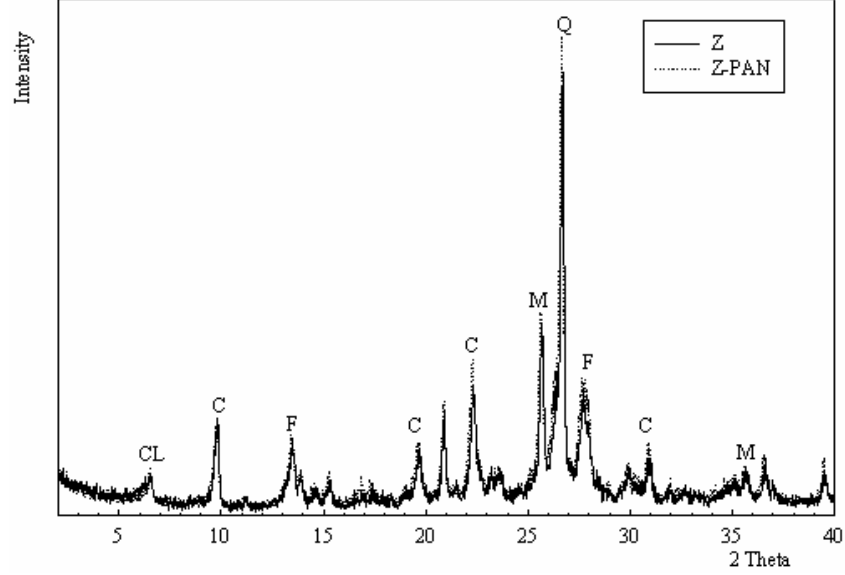
Şekil 3.7: Z (a), PAN (b) ve Z-PAN (c) yapılarının FT-IR spektrumları [(a) Z'deki $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ Si (OH)Al; $1600-1650$ serbest O-H; $950-1250\text{ cm}^{-1}$ MO_4 (M= Al, Si)'deki asimetric M-O gerilmelerini, (b) PAN'daki 2953 cm^{-1} alifatik C-H, 2263 ve 1089 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$, 1472 cm^{-1} şiddetli olan metilen grubu gerilmelerini tanımlamaktadır, (c) Z ve PAN'da gözlenen gerilimlerden özellikle 2953 , 2263 , 1472 ve 1089 cm^{-1} gerilimlerinin Z-PAN kompozitinde de görülmesi, PAN'ın Z yapısına katıldığını göstermektedir.]



Şekil 3.8: PAN (a), PAO (b) ve Z-PAO (c) yapılarının FT-IR spektrumları [PAN spektrumunda gözlenen C≡N ait 2200 cm⁻¹'deki pik şiddetinin PAO ve Z-PAO kaybolması veya azalması, buna karşın 1650 cm⁻¹'deki C=N pikinin PAO ve Z-PAO'da gözlenmesi amidoksimleşme ile ilgili kanıtlardır]



Şekil 3.9: Z(a), PAN (b) ve Z-PAN (c) ile ilgili 15000 kat büyültmeye ait SEM görüntüleri [Z ve PAN ile B-PAN'a ait SEM görüntüler kıyaslandığında B-PAN yüzey morfolojisi her iki yapıdan da farklıdır, Z-PAN yüzeyi tomurcuklu görünümlü (makro-gözenekli) bir morfolojiye dönüşmüştür.]



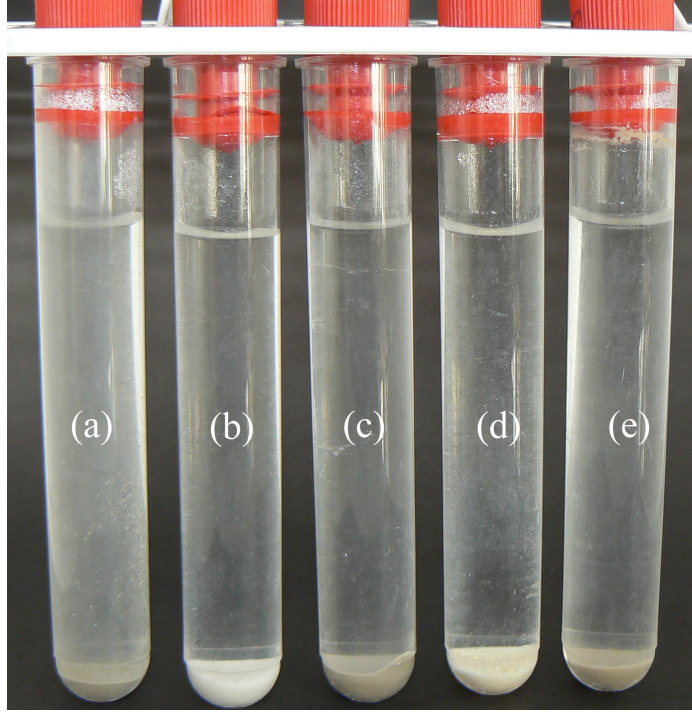
Şekil 3.10: Z ve Z-PAN'a ait XRD spektrumu (CL: kil, F:feldispat, C:kliniptolit, M: mordenit, Q: quartz), PAN'ın Z yapısına katılması, Z'nin temel (basal) kırınım piklerinde bir değişime neden olmazken pik şiddetlerinde artışa neden olan amorf yapı katılımı olarak gözlenmektedir.

Z, PAN, Z-PAN, PAO ve Z-PAO yapılarının su tutma kapasiteleri ile ilgili araştırmadan bulunan sonuçlar Çizelge 3.2'de karşılaştırılmıştır. %10 oranda PAN içeren Z-PAN ve Z-PAO yapıları PAN ve PAO'nun Z'ye göre daha fazla su tutma özelliği göstermesinin sonucu olarak yorumlanmıştır.

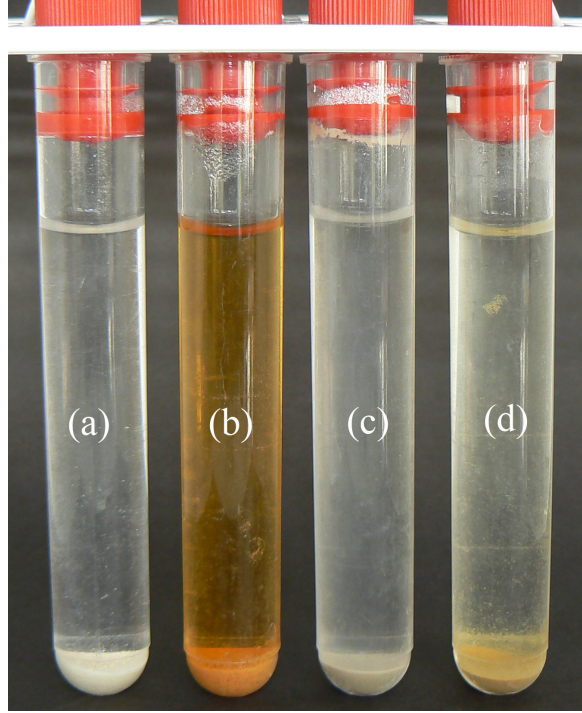
Çizelge 3.2: Z-PAN ve Z-PAO kompozitleri ve bileşenlerine ait su tutma kapasiteleri

<u>Materyal</u>	<u>Su tutma kapasitesi, %</u>
Z	15
PAN	160
Z-PAN	25
PAO	170
Z-PAO	30

Şekil 3.11 ve 3.12 Z, PAN, Z-PAN, PAO ve Z-PAO yapılarının fiziksel özelliklerini gösteren fotoğrafları içermektedir. Renkli görünümdeki adsorbanlar UO_2^{2+} adsorpsiyonu sonrasında görüntüleridir.



Şekil 3.11: Z (a), PAN (b), Z-PAN (c), PAO (d) ve Z-PAO (e) yapılarının fotoğrafları



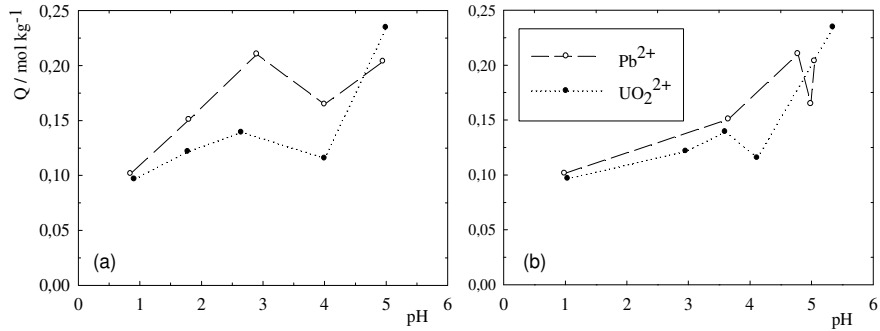
Şekil 3.12: PAO (a) ve UO_2^{2+} adsorplamış PAO (b), Z-PAO (c) ve UO_2^{2+} adsorplamış Z-PAO (d) fotoğrafları

3.2.2 B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

Farklı başlangıç pH'de sabit derişimde (1000 ppm) Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden adsorplanan miktarın başlangıç ve adsorpsiyon sonrası pH değerleri ile değişimi B-PAO ve Z-PAO için Çizelge 3.3 ve 3.4 ile bunlarla ilgili 'pH-Q' grafikleri Şekil 3.13 ve 3.14'te sunulmuştur. Araştırmada PAO'ya yer verilmemiş nedeni, PAO'nun düşük pH'li çözeltilerde hidroliz olmasıdır.

Çizelge 3.3: B-PAO'ya Pb ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi

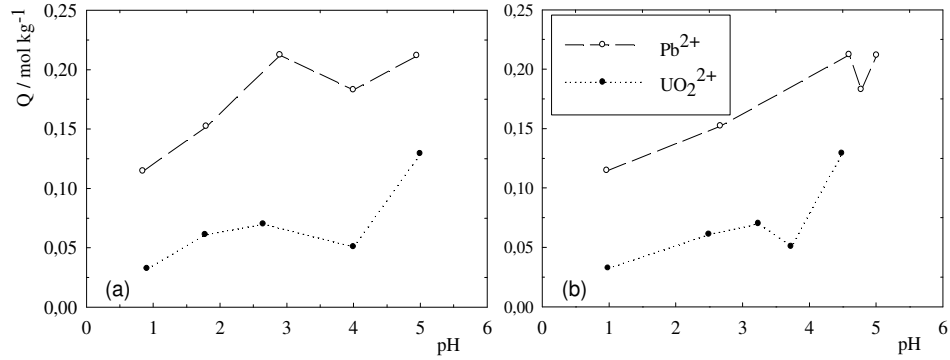
Pb^{2+}			UO_2^{2+}		
Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol kg ⁻¹)	Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol kg ⁻¹)
0.85	0.99	0.10	0.91	1.04	0.10
1.80	3.65	0.15	1.78	2.96	0.12
2.90	4.78	0.21	2.65	3.60	0.14
4.00	4.99	0.16	4.00	4.12	0.12
4.95	5.05	0.20	5.00	5.35	0.23



Şekil 3.13: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği (a) Q-başlangıç pH'ı (b) Q-adsorpsiyon sonrası denge pH'ı

Çizelge 3.4: Z-PAO'ya Pb ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Pb^{2+}			UO_2^{2+}		
Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol kg^{-1})	Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol kg^{-1})
0.85	0.97	0.11	0.91	0.99	0.03
1.80	2.67	0.15	1.78	2.50	0.06
2.90	4.60	0.21	2.65	3.24	0.07
4.00	4.78	0.18	4.00	3.73	0.05
4.95	5.01	0.21	5.00	4.49	0.13



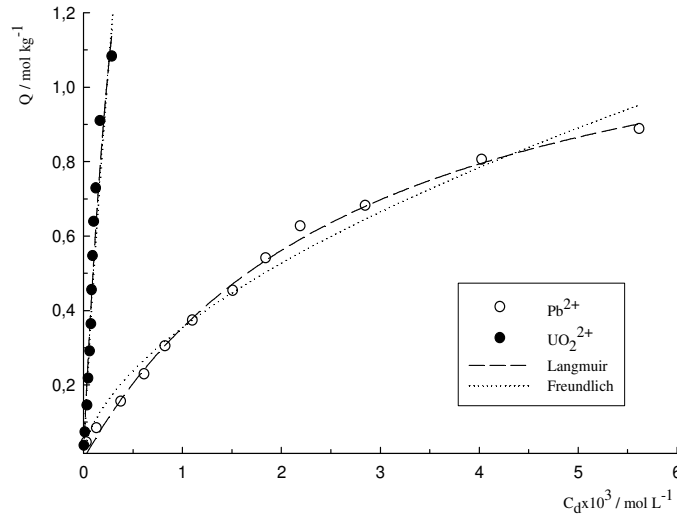
Şekil 3.14: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği (a) Q-başlangıç pH'ı (b) Q-adsorpsiyon sonrası denge pH'ı

Her iki iyon için iki adsorbanda da gözlemlenen ortak özellik, adsorpsiyonun pH=1-3 aralığında artan pH ile artıyor olmasıdır. Değişim pH=4 başlangıç pH değerinde bir minimumdan geçmekte, sonrasında (pH=5) ise yeniden artış eğilimi göstermektedir. Bu durum, her iki iyon için de var olan iyon türlerindeki değişim ile açıklanmıştır. Şöyle ki, pH değerinin 4'den düşük olduğu durumda ortamda baskın tür olan Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları pH=4 civarında hidrolizlenerek ortamda baskın olmaya başlayıp adsorbana ilgisi olasılıkla daha az olan $\{[Pb(OH)]^+$ ve $[UO_2(OH)]^+\}$ iyonlarına dönüşmüştür. pH=5 civarında ise adsorbana ilgisi daha fazla olan hidroliz ürünü +2 ve +3 değerlikli türler artmıştır. Bunlar $\{[Pb_2(OH)]^{3+}$, ve $[(UO_2)_3(OH)_4]^{2+}\}$ türleridir (Sylva ve ark., 1979 ve Sun ve Sköld, 2001).

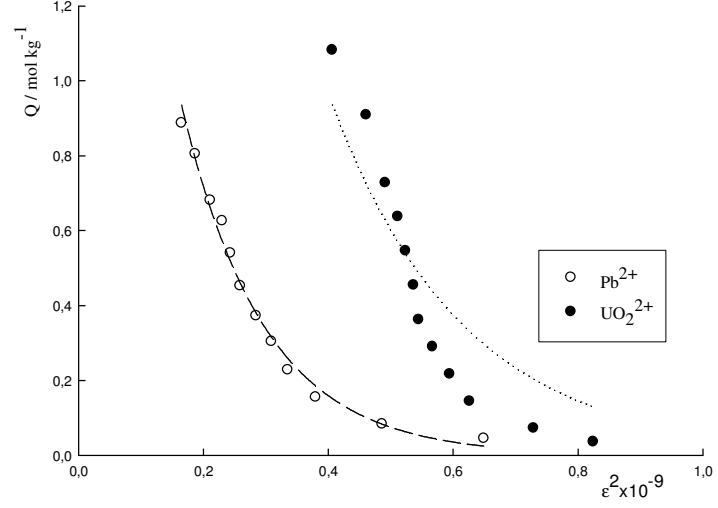
3.2.3 PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi

Bu bölümde PAO, B-PAO ve Z-PAO'nun Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarını adsorplama özelliklerinin derişim ile değişimi, izleyen bölümlerde ise sıcaklık (termodinamik), zamana bağlı (kinetik) değişimleri ve adsorbanların tekrar kullanılabilirlik özellikleri bulguları sunulmaktadır. Kapsamın PAO, B-PAO ve Z-PAO ile sınırlı tutulmasının nedeni, B ve Z'nin bu araştırmanın kapsamı dışında olması ve B-PAN ve Z-PAN'ın adsorban özellik göstermesidir.

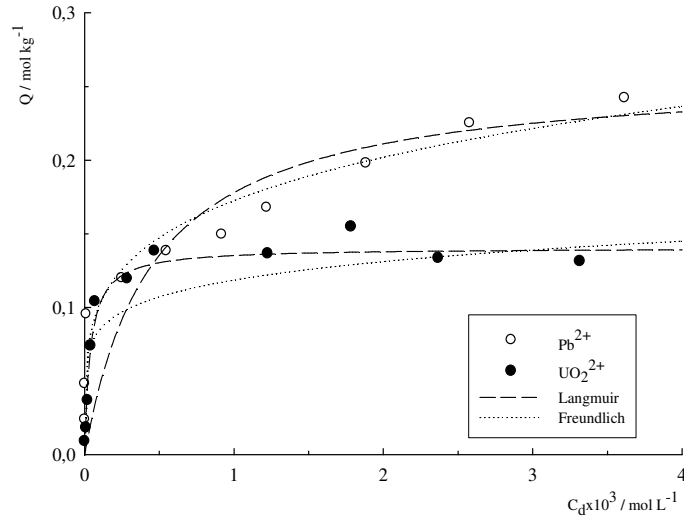
PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyumunu denetlemek için deney verilerinden türetilen adsorpsiyon denge derişimleri, bunlar için hesaplanan Q değerleri ve Polanyi potansiyelleri Ek 16-21'de verilmiştir. Araştırma sonucu elde edilen deneysel izoterm ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Şekil 3.15-18'de Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uyumları ise Şekil 3.16-20'de gösterilmiştir.



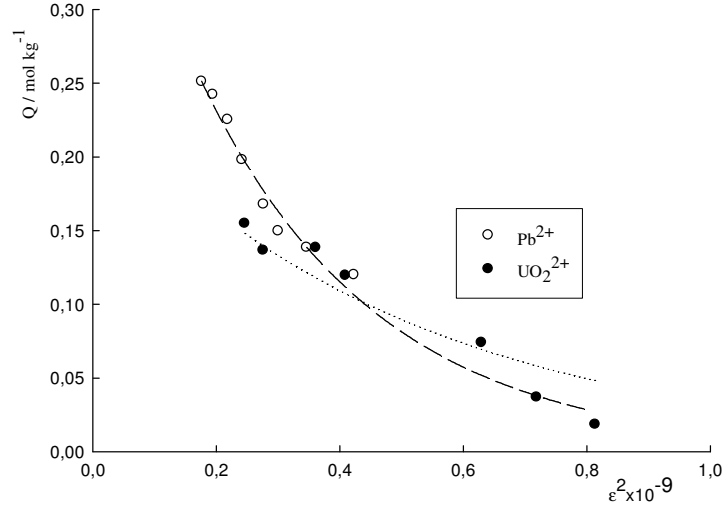
Şekil 3.15: PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



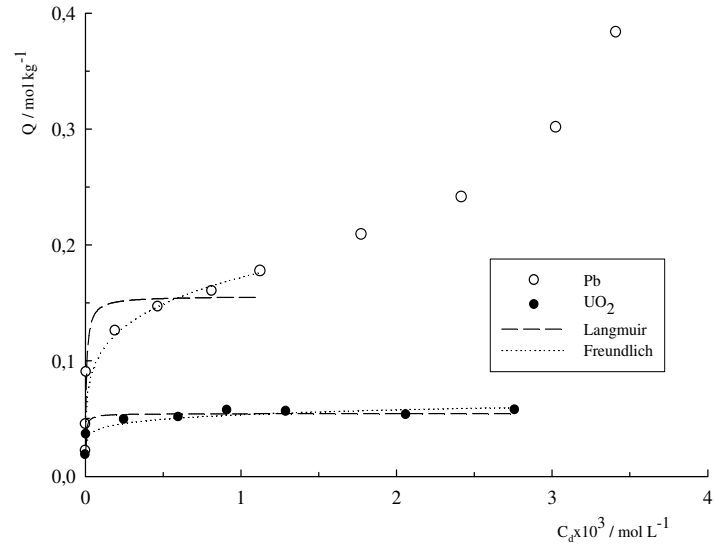
Şekil 3.16: PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu



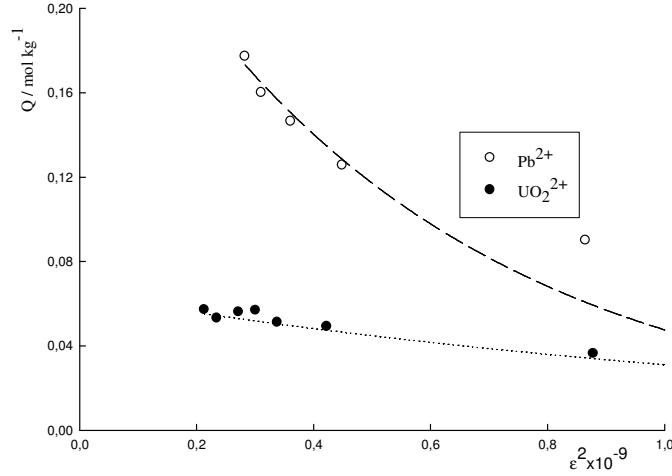
Şekil 3.17: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 3.18: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu



Şekil 3.19: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu (Langmuir ve Freundlich modellerine uyumlu ilgili çizgiler içermeyen deneysel veriler modeller için değerlendirilmemiştir. Bu noktalar adsorpsiyonun 2. bir tabaka veya difüzyon nedenli olarak sürdüğünü göstermektedir)



Şekil 3.20: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu

Elde edilen izoterm görünümlerinin, her üç adsorbanın da Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarına yüksek ilgisi (high affinity) olduğu ve adsorpsiyonun kimyasal nitelik gösterdiği anlamını taşıyan Giles sınıflandırmasına göre L ve H tipte olduğu bulunmuştur (Giles, 1973). Adsorplanan miktarlar artan derişimle birlikte başlangıçta hiperbolik olarak artmakta, bu artışı izleyen süreçte ise bir platoya ulaşmaktadır. Bu plato Langmuir modeline göre adsorbanın 'tek tabaka kapasitesininin, X_L ' doyduğunu tanımlamaktadır. Şekil 3.19'da Pb^{2+} izotermi bu kuraldan saparak platodan sonra ikinci yükselme eğilimi göstermektedir; bu davranış tabakalı adsorpsiyonu tanımlayıp birinci tabaka üzerine ikincil bir tabakanın adsorplanmaya başladığını ya da parçacık içine difüzyon nedenli adsorpsiyon artışını gösterir. Bu izoterm için söz konusu ikincil davranış ilgilenilen adsorpsiyon modellerine uyum açısından değerlendirilmemiştir.

DeneySEL adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumundan hesaplanan parametreler Çizelge 3-5'de sunulmuştur. Langmuir modelinden bulunan 'tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri, X_L ' kıyaslandığında sıralamanın $\text{Pb}^{2+} > \text{UO}_2^{2+}$ olarak $\text{PAO} > \text{B-PAO} \geq \text{Z-PAO}$ özellik gösterdiği görülür. Çizelgedeki parametreler her bir adsorbanın 0.1 g kütlesinin adsorplama özelliklerinden türetildiğinden, B-PAO ve Z-PAO'nun sırasıyla %25 ve %10 PAO oranda PAO içerdiği dikkate alınarak X_L değerleri PAO içeriğine göre normalize edilmiş (bulunan değerler 4 ve 10 ile çarpılarak) elde edilen değerler parantez içinde verilmiştir.

X_L değerleri normalize PAO temelinde kıyaslandığında yukarıdaki sıralamanın tam tersine döndüğü (Z-PAO>B-PAO>PAO) görölmüştür. Bu sonuç B ve Z yüzeyinde PAO'ya modifiye edilmesiyle elde edilen kompozitin PAO'dan daha iyi bir adsorban olmasının kanıtı olarak değerlendirilmiştir. Nitekim adsorpsiyonun enerjetik olarak istemliliğinin ölçüsü olan K_L değerleri kıyaslandığında Z-PAO>B-PAO>PAO sıralamasında ve özellikle UO_2^{2+} için olmak üzere Z-PAO ve B-PAO lehine çok büyük bir artış olduğu görölmüştür. Bu durum, PAO'da metal iyonu ile kompleks oluşturmaya uygun amidoksim uçlarının her ikisi de güçlü Lewis asidi özellikteki Pb^{2+} ve UO_2^{2+} için çekiciliğinin B ve Z yapısında var olan Al-O ve Si-O uçlarının elektronegativite nedenli katkısı ile daha artması olarak yorumlanmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri sıralamasının $Pb^{2+}>UO_2^{2+}$ sıralamasında oluşu ise UO_2^{2+} ile şelat oluşturmak için gerekli amidoksim grup sayısının Pb^{2+} için gerekli olandan fazla olması ve iyonik yarıçaplar farkı ($UO_2^{2+}>Pb^{2+}$) nedenli sterik etki ile açıklanmıştır (Dai ve ark., 1997 ve Kabay ve ark., 1998).

Çizelge 3.5: PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinden türetilen Langmuir , Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$X_L / \text{mol kg}^{-1}$	$K_L / \text{L mol}^{-1}$	R^2	a	β	R^2	X_{DR}	$-K_{DR} \times 10^9$	R^2
Pb^{2+}									
PAO	0.74	353	0.996	18.5	0.57	0.980	3.25	7.55	0.990
B-PAO	0.26 (1.04)**	2180	0.769	0.83	0.22	0.912	0.46	3.49	0.967
Z-PAO	0.16 (1.60)	149100	0.928	0.72	0.21	0.928	0.29	1.80	0.935
UO_2^{2+}									
PAO	0.31	1980	0.951	870	0.81	0.931	6.42	4.74	0.838
B-PAO	0.14 (0.56)	25900	0.963	0.32	0.15	0.791	0.24	1.98	0.886
Z-PAO	0.05 (0.50)	284200	0.958	0.11	0.11	0.872	0.06	0.73	0.859

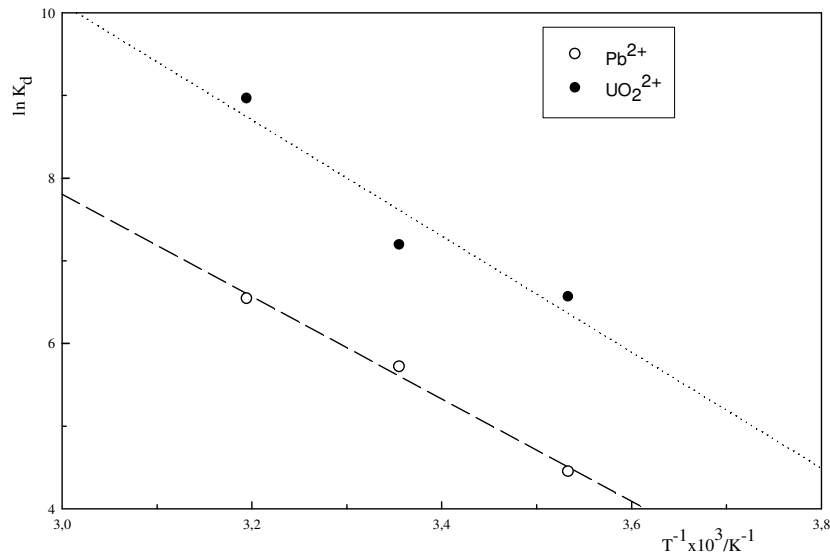
* İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon, $p < 0.01$

** Miktarlar B-PAO (1/4) ve Z-PAO (1/10) yapılarının içerdikleri PAO içeriklerine göre normalize edilmiştir.

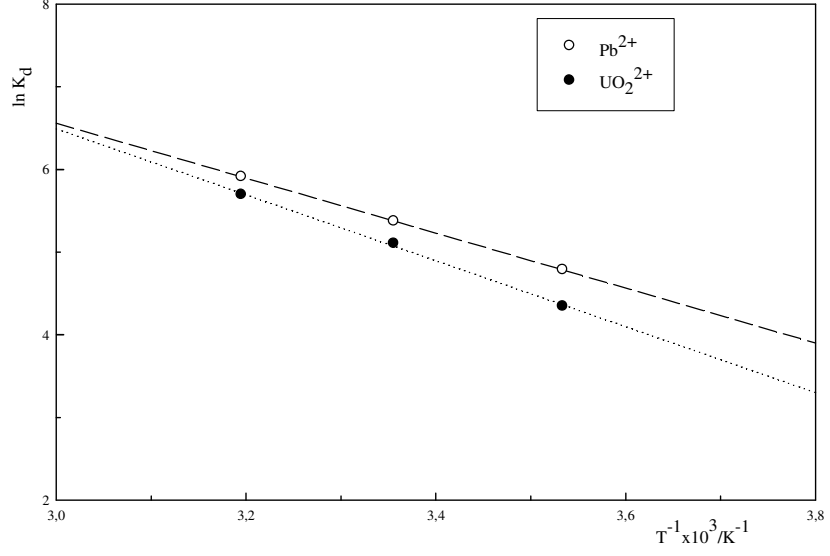
Freundlich parametreleri ile Langmuir ve DR parametreleri kıyaslandığında her bir adsorban ve iyon için sistematik bir ilişkinin varlığı görülür. Büyük X_L değeri olan büyük X_F ve X_{DR} değerine sahiptir. PAO yapısına B-PAO ve Z-PAO'da B ve Z katılması Freundlich parametresi ' β ' değerlerinin azalmasına yani adsorbanların 'yüzey heterojenliği' ve 'adsorpsiyon şiddeti' artışına neden olmuştur (Ulusoy ve Şimşek, 2005). Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{DR} , buradaki çizelgede yer almayıp termodinamik kısmında tartışılan) ile ilgili aktivite katsayısı olan K_{DR} değerleri de K_L değerlerindeki artışa paralellik göstermektedir.

3.2.4 PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi

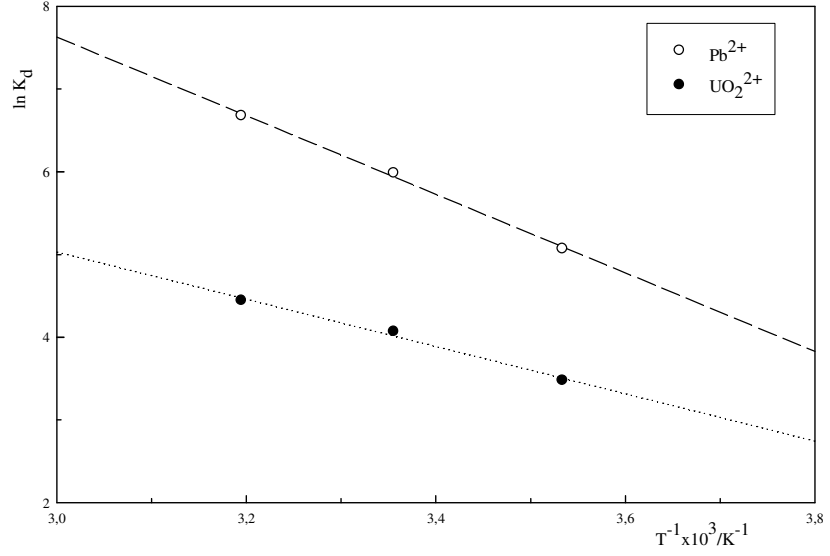
PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimini izlemek için deney verilerinden türetilen denge derişimleri ve bunlar için hesaplanan Q değerleri Ek 22'de verilmiştir. Hesaplama sonucu elde edilen ' $\ln K_d-1/T$ ' grafikleri Şekil 3.21-23'de gösterilmiştir. Elde edilen deneysel değerlerin doğrusallığa uyumundan (Linear Regression) bulunan denkliklerden yararlanarak hesaplanan ΔH , ΔS ve ΔG değerleri ile doğrusallığa uyum katsayıları Çizelge 3.6'da sunulmuştur. Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir parametre olan ve DR modelinden türetilen E_{DR} değerleri de tartışmaya uygunluğu açısından aynı çizelgede yer almıştır.



Şekil 3.21: PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu



Şekil 3.22: B- PAO'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu



Şekil 3.23: Z-PAO'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu

Çizelge 3.6: PAO, B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb^{2+} and UO_2^{2+} adsorpsiyonunu ile ilgili termodinamik parametreler

	<u>Termodinamik parametreler</u>				<u>Serbest Enerji (DR modeli)</u>	
	<u>$\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$</u>	<u>$\Delta S/ \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$</u>	<u>$\Delta G/ \text{kJ mol}^{-1}$</u>	<u>R^2</u>	<u>$E_{DR}/ \text{kJ mol}^{-1}$</u>	<u>R^2</u>
<u>Pb^{2+}</u>						
PAO	54.9	247	-18.8	0.899	8.1	0.990
PAO-B	27.6	137	-13.3	0.999	12.0	0.967
PAO-Z	39.8	183	-14.7	0.998	16.6	0.935
<u>UO_2^{2+}</u>						
PAO	52.4	223	-13.9	0.992	10.3	0.838
PAO-B	33.4	154	-12.6	0.998	15.9	0.967
PAO-Z	24.1	114	-9.9	0.991	26.1	0.859

Çizelge'deki entalpi değişim değerleri bu araştırma için adsorpsiyonu ısı alan, $\Delta H > 0$ (Endotermik), süreç olarak tanımlanmaktadır. Ancak, bu ısı gereksinimi B-PAO ve Z-PAO için PAO'ya kıyasla daha azdır. Bir katı faza adsorpsiyonun termodinamik açıdan ısı salan (ekzotermik) bir süreç olması beklenirken bunun tersinin gözlenmesi şöyle açıklanabilir: Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları sulu çözeltide ısı salan bir süreçle hidratize olurlar, hidratize iyonların adsorpsiyon sürecinde katı faza katılımı ise bunların ısı almayı gerektiren bir dehidratasyonu ile mümkündür. İyonların katı faza adsorpsiyonu sürecinde açığa çıkması beklenen ısı iyonların dehidratasyon enerjisinden küçüktür ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyon endotermik bir süreç olarak gözlemlenmiştir. İdeal adsorpsiyon modelinde gazların katı faza adsorplanması sonucu gaz moleküllerinin katı fazdaki durumunun gaz faza göre daha düzenli bir yapıya (gaz \rightarrow katı) geçişi ve yukarıda açıklanan hidratasyon gibi dönüşümlerden bağımsız olması nedeni ile genellikle ekzotermik bir süreci tanımlar. Bu araştırmanın konusu olan iyonların PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya adsorplanan miktarının artan sıcaklıkla artması, sonuç olarak bu adsorpsiyonun entalpi kontrollü bir süreç olduğunu göstermiştir (Atun ve ark., 1998). PAO'nun B ve Z ile kompozit olarak melez kullanımı adsorpsiyon için gerekli ısıyı azaltmıştır.

Entropi değişimi de entalpide olduğu gibi beklenen dışında pozitif değerli, $\Delta S > 0$ olarak bulunmuştur. Bu değişim entalpideki benzer şekilde nicelik olarak her iki iyon için de PAO'da en büyük değeri göstermektedir. İdeal gaz adsorpsiyonunda gaz moleküllerinin katı faz yüzeyinde daha düzenli bir yapıya geçişi nedenli entropi değişimi negatif ($\Delta S < 0$) değerlidir. Bu araştırma için $\Delta S > 0$ bulgusu; iyonların katı fazda daha düzenli bir yapıya geçiyor olmasına rağmen, bir bütün olarak adsorpsiyon süreci sonucu katı-çözelti ara yüzeyindeki entropi değişimi olarak açıklanmıştır (örneğin altılı koordinasyonda hidratize olan bir iyonun adsorpsiyon sürecinde dehidratize olması, buradaki 6 mol H_2O 'nun daha düzensiz çözelti fazına katılması ile sonuçlanır).

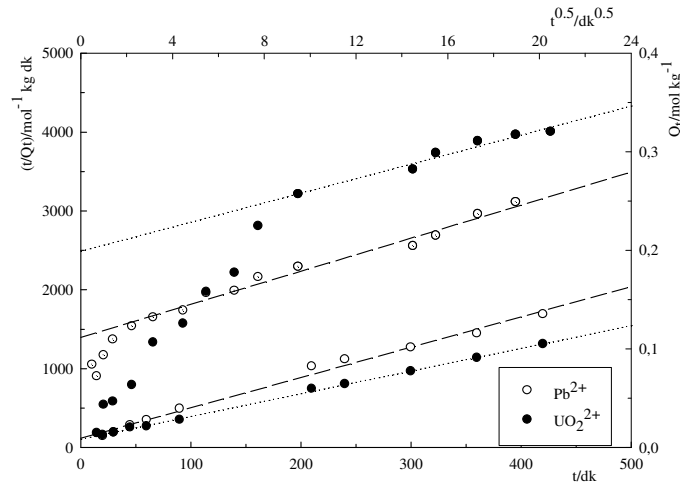
Adsorpsiyon serbest entalpi değişimi (ΔG) beklenildiği gibi sürecin kendiliğinden olduğunu tanımlayan negatif değerli olarak bulunmuştur. Olayın adsorbanlara göre istemlilik derecesi PAO lehine ve tüm adsorbanlar için $Pb^{2+} > UO_2^{2+}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç da adsorpsiyonun iyon derişimine bağlı değişiminin tartışıldığı bölümde verilen adsorpsiyon kapasitelerinin Pb^{2+} lehine olan sonuçları doğrulamaktadır. İyonların PAO'ya adsorpsiyonu doğrudan PAO yüzeyinde olurken, B-PAO ve Z-PAO'da B tabakaları arasındaki ve Z kanalları içindeki PAO melez yüzeylerde gerçekleşmektedir. Sonuç olarak enerjetik anlamda zorluk sıralaması $Z-PAO \geq B-PAO > PAO$ iken, uygun

enerjetik koşullar sağlandığında adsorpsiyon ilgisi tersine dönmektedir. Bu durum Çizelge 3.5'deki K_L değerlerindeki değişim ile sabittir.

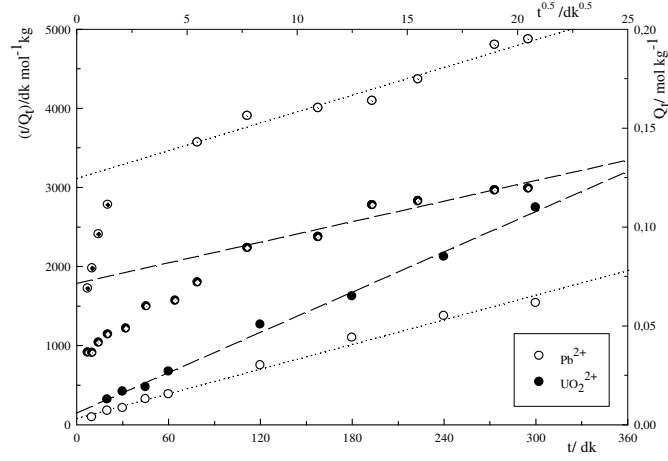
Çizelgedeki DR modelinden bulunan serbest enerji (E_{DR}) değerleri iyonlar ve adsorbanlar arası kıyaslandığında da yukarıdaki sonuçlarla uyumlu olarak adsorpsiyon istemliliğinin hem Pb^{2+} ve hem de PAO lehine olduğu görülür. Konuyla ilgili son yıllardaki tartışmalara göre $E_{DR} = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ değeri bir adsorpsiyon olayının fiziksel veya kimyasal nitelikte olmasını ayırmayı sağlayan eşik değer olarak tanımlanmaktadır; $E_{DR} < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ise süreç fiziksel ve $E_{DR} \geq 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ise kimyasaldır (Krishna ve ark., 2000 ve Cestari ve ark., 2006). Bu yaklaşıma göre bulunan sonuçlar değerlendirildiğinde de ilgilenilen iyonların adsorpsiyonunun serbest enerji açısından tüm adsorbanlar için kimyasal olduğu sonucuna varılmıştır.

3.2.5 PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Kinetik İncelenmesi

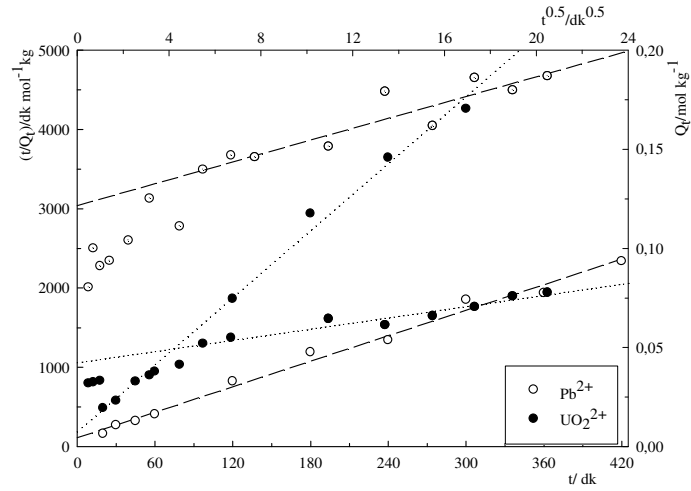
PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sabit sıcaklıkta (298K) ve sabit derişimde zamanla değişimi araştırması verilerinden türetilen t ve Q değerleri Ek 23-25'te verilmiş, bu değerlerden yararlanarak çizilen yalancı ikinci derece ' $t/Q_t - t$ ' ve parçacık içine ' $Q_t - t^{0.5}$ ' grafikleri ise Şekil 24-26'da sunulmuştur. Deneysel olarak bulunan noktaların doğrusal ilişki beklenen yalancı ikinci derece (Ho ve McKay, 1999) ve Weber-Morris (1963) modellerine uyumundan hesaplanan k, Q_k , H ve k_i ile Q_k değerleriyle kıyaslamak üzere deneysel Q_d değerleri Çizelge 3.7'de özetlenmiştir.



Şekil 3.24: PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine (Doğrusal, $t-Q$) ve parçacık içine difüzyon modeline (Hiperbolik, $t^{0.5}-Q$) uyumu



Şekil 3.25: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine (Dğrusal, $t-Q_t$) ve parçacık içine difüzyon modeline (Hiperbolik, $t^{0.5}-Q$) uyumu



Şekil 3.26: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine (Dğrusal, $t-Q_t$) ve parçacık içine difüzyon modeline (Hiperbolik, $t^{0.5}-Q$) uyumu

Çizelge 3.7: PAO, B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb^{2+} and UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ve parçacık içerisine difüzyon hız parametreleri

	Yalancı ikinci derece kinetik					Parçacık içerisine difüzyon	
	$k \times 10^2 / \text{mol}^{-1} \text{kg min}^{-1}$	$Q_k / \text{mol kg}^{-1}$	$Q_d / \text{mol kg}^{-1}$	$H \times 10^3 / \text{mol kg}^{-1} \text{min}$	* R^2	$k_i \times 10^3 / \text{mol kg}^{-1} \text{min}^{0.5}$	* R^2
<u>Pb^{2+}</u>							
PAO	5.7	0.24	0.25	3.3	0.988	6.7	0.937
B-PAO	3.2	0.18	0.19	1.0	0.990	3.3	0.958
Z-PAO	0.3	0.18	0.19	0.9	0.986	3.3	0.886
<u>UO_2^{2+}</u>							
PAO	12	0.34	0.32	14	0.996	6.2	0.968
B-PAO	1.4	0.12	0.12	0.2	0.991	2.6	0.920
Z-PAO	0.5	0.07	0.08	0.03	0.993	1.7	0.900

* İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon, $p < 0.01$

Çizelgeden de görüldüğü gibi deneysel veriler hem yalancı ikinci derece (Ho ve McKay, 1999) hem de Weber-Morris (1963) modellerine uyumu istatistiksel olarak oldukça anlamlıdır ($p < 0.01$), bu uyum deneysel olarak ulaşılan Q_d ile modelden hesaplanan Q_k değerlerinin yaklaşık aynı değeri veriyor olması ile sabittir. Weber-Morris modelinden hesaplanan parçacık içerisinde difüzyon hızları da ikinci derece kinetik parametrelerle paralellik göstermektedir. İkinci derece hız denkleminde mükemmel uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi (birincisi adsorban yüzeyine hızlı taşınım, ikincisi ise parçacık içine taşınım ile ilgili) birlikte değerlendirilmesinden; adsorpsiyonun derişime bağı, kimyasal olduğı ve hız belirleyen basamağın iyon değışimi/kompleks oluşumu olduğı sonucuna varılmıştır (Ho ve McKay, 1999 ve Smiciklas ve ark. 2006).

Bulunan hız sabiti, başlangıç hızı ve parçacık içerisinde taşınım hız değerleri her iki iyon için de PAO>B-PAO>Z-PAO sıralamasındadır. Burada da PAO'ya olan ilginin diğerlerine göre daha yüksek bulunması çarpıcıdır; B-PAO ve Z-PAO melez yapılarına adsorpsiyon hızı PAO'ya göre azalmıştır. Bu durum araştırması yapılan melez adsorbanlar aleyhine görünse de PAO'nun tekrar kullanılabilirliğı bölümünde de görüleceğı gibi iyon adsorplanmış PAO asidik çözeltilerde hidroliz olarak amidoksim özelliğini kaybetmekte iken B/Z-PAO yapıları bu tür çözeltilere direnç göstermekte yapısal özelliğı değışmeden tekrar kullanılabilirliktedir.

3.2.6 PAO, B-PAO ve Z-PAO'nu Tekrar Kullanılabilirliğinin (Rejenerasyon) İncelenmesi

Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorplanmış PAO, B-PAO ve Z-PAO'dan bu iyonların tekrar kazanılabilirliğı 20 mL 1 mol L⁻¹ HCl ile denenmiş ve adsorban özelliklerinin tekrar kullanılabilirliğı araştırılmıştır. Daha önceki araştırmalarda da rapor edildiğı gibi, PAO ilk kullanımdan sonra adsorban özeliğini kaybederek tümüyle jelleşmiştir (Omichi et al., 1986 and Eldridge, 2000). B-PAO ve Z-PAO için sabit derişimden adsorplanan % oranların ilk kullanımdaki adsorpsiyonun 100% olarak alındığı durumla kıyaslaması Çizelge 3.8'de sunulmuştur.

Çizelgeden de görüldüğü gibi her iki adsorbandan da başlangıç adsorpsiyon verimi alınamamıştır. Ancak adsorbanların sonraki kullanımlarındaki adsorpsiyon oranlarının sabit kalması tekrar kullanılabilirlik ile ilgili önemli kanıttır. Her üç adsorbanda da ilk kullanım sonrası iyonlarla oluşan renkli PAO komplekslerinin saf

Çizelge 3.8: B-PAO ve Z-PAO'nun tekrar kullanılabilirliği

Kullanım No	B-PAO		Z-PAO	
	Adsorpsiyon / %		Adsorpsiyon / %	
	Pb ²⁺	UO ₂ ²⁺	Pb ²⁺	UO ₂ ²⁺
1	68* (100)**	62 (100)	80 (100)	37 (100)
2	30 (44)	49 (79)	19 (24)	26 (71)
3	31 (45)	45 (73)	21 (27)	26 (70)
4	33 (49)	46 (74)	20 (25)	25 (67)
5	31 (45)	44 (72)	20 (25)	25 (68)
Ortalama	31±1*** (46±2***)	46±1(75±3)	20±1 (25±1)	25±1(69±1)

* Çözeltideki iyon miktarından % adsorplanan,

** İlk kullanımın %100 kabul edildiği duruma göre bağlı %

*** 4 tekrar kullanım ortalaması için standart sapma

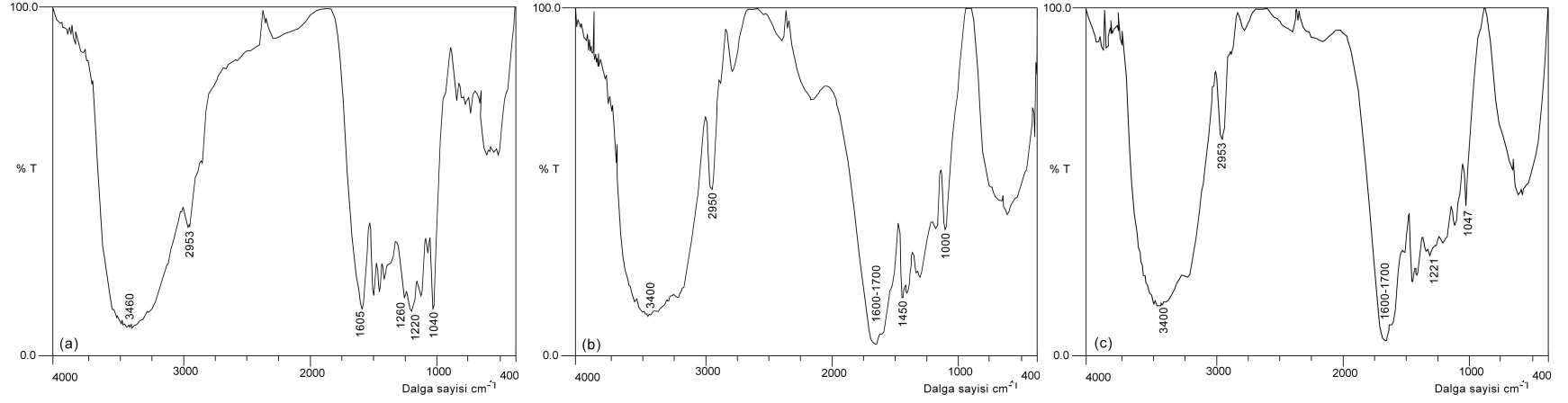
PAO'da ilk kullanımdan sonra gözlenmeyip, B-PAO ve Z-PAO'da tüm kullanımlarda gözlenmesi önemli bir gözlem olarak not edilmiştir. Buna ek kanıt ise her iki adsorbanın da kullanımlar öncesi ve sonrası alınan FT-IR spektrumlarının aynılığıydı. Bu gözlemler, söz konusu yapılarıdaki mineral-PAO melez yapısının kompleks oluşumundaki işlevinin sürdüğünü göstermektedir. İlk kullanımdan sonra geri kazanılamayan kısım ise adsorpsiyon hızına göre çok daha yavaş bir süreçle parçacık içine difüzlener ve kompozit içerisine depolanan kısım olarak yorumlanmıştır. Bunun geri kazanımının adsorbanın elüent ile uzun süreli etkileşimi ile mümkün olabileceği kanısına varılmıştır.

3.3 PAA, PHA, L, PAA-L ve PHA-L'nin Yapısal Karakterizasyonu, Pb²⁺ ve UO₂²⁺ Adsorpsiyonunun Derişim, Sıcaklık ve Zamanla Değişimi, Tekrar Kullanılabilirlik

3.3.1 PAA, PHA, L, PAA-L ve PHA-L'nin Yapısal Karakterizasyonu

Bu kısımda, PAA, PHA, L, PAA-L ve PHA-L'nin Polimer/Melez Kompozit yapıları ve yüzey modifikasyonlarının tanımlanmasında kullanılan FT-IR ve SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. Şekillerin karşılaştırma amaçlı olarak küçültülmüş olması nedeni ile FT-IR spektrum ve SEM görüntüleri büyük boyutlu olarak EK 26-32'de de sunulmuştur.

PAA, L, PAA-L'e ait FT-IR spektrumları Şekil 3.27.a-c de verilmiştir. PAA'ya ait (a)'da 3400 cm⁻¹'deki titreşim bandının -NH₂ grubuna, 2950 cm⁻¹ deki pikin -C-H gerilmesine, 1600-1700 cm⁻¹'deki bandın amit-karbonil (CONH₂) grubuna, 1450-1500 cm⁻¹'deki bandların CH₂ gerilimine ve 1000-1200 cm⁻¹'deki bandların ise C-N gerilimine ait olduğu saptanmıştır (Van der Maas, 1972; Silverstein ve Ark., 2005). (b)'de 3412-3460 cm⁻¹'deki piklerin alifatik ve aromatik O-H titreşimleri, 3000-2842 cm⁻¹'deki pikin metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilme titreşimleri, 1605, 1593 ve 1429 cm⁻¹'deki piklerin aromatik titreşimleri, 1460-1470 cm⁻¹'deki pikin alifatik C-H asimetric gerilme titreşimleri, 1260-1270 cm⁻¹'deki pikin halkalı yapılardaki C=O gerilmelerini, 1221-1230 cm⁻¹'deki pikin C-C ve C-O titreşimlerini, 1040-1043 cm⁻¹'deki R-SO₂-O⁻ simetric gerilmeleri L'ye ait karakteristik pikler olarak gözlenmiştir (Lin ve Carlton, 1998). (c)'de sunulan PAA-L'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde ise PAA'ya ait pikler gözlenmekle birlikte (3400, 2950, 1600-1700, 1000-1200 cm⁻¹), 2100-2700 cm⁻¹'deki bölgedeki piklerin kaybolduğu, L yapısındaki 1221 ve 1047 cm⁻¹'deki piklerin PAA-L'de de gözlendiği saptanmıştır. Bu bulgular PAA-L yapısına L'nin katılması ile bir melez yapının oluşumuna kanıt olarak yorumlanmıştır.



Şekil 3.27: L (a), PAA (b) ve PAA-L(c) yapılarının FT-IR spektrumları (PAA-L'deki 3400, 2950, 1600-1700, 1000-1200 cm⁻¹ pikleri PAA'dan, 1221 cm⁻¹'deki pik ise L'den katılımlardır]

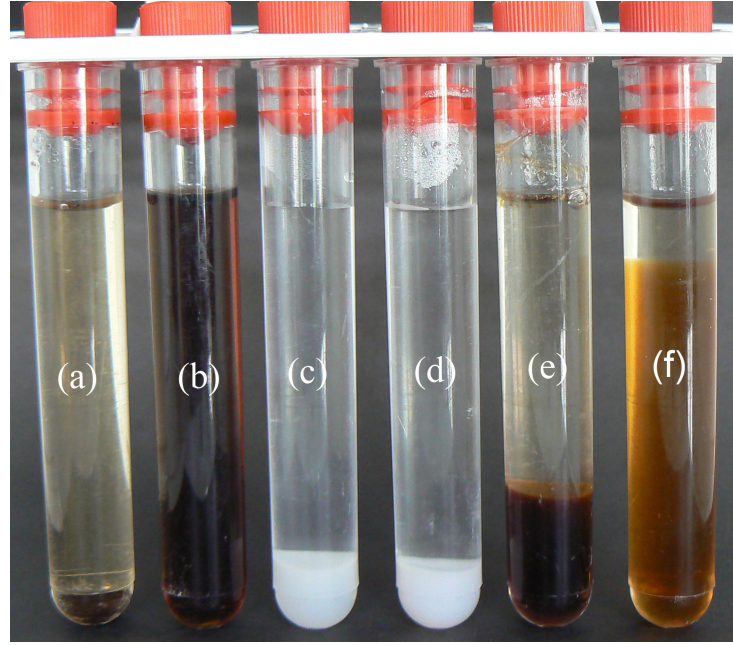
PAA ve PAA-L yapılarındaki amit gruplarının hidroksamik aside modifikasyonu ile oluşan PHA ve PHA-L yapılarının FT-IR spektrumları Şekil 3.30 ve 3.31’de PAA ve PAA-L ile kıyaslanmıştır. PAA ile PHA kıyaslamasında (Şekil 3.30) 3400 ve 1600-1700 cm^{-1} ’deki NH ve C=O pikleri PAA ve PHA için ortak pikler olduğundan modifikasyon nedeni değişim bu pikler ile tanımlanamazken, hidroksamik asit yapısına bağlı -OH dönüşümüyle ilgili 3400-3500 cm^{-1} bandındaki genişleme ile 2100-2800 cm^{-1} aralığında PAA’da gözlenen üç pikin yok oluşu yüzey modifikasyonunun gerçekleşmesine kanıtlar olarak değerlendirilmiştir. PAA-L ile PHA-L’nin spektrumları kıyaslamasında da hidroksamik asit dönüşümü ile ilgili yukarıda tartışılan benzerlikte yorumlanabilecek değişimler geçerli olmasına karşın, bu değişimler PAA-L bünyesindeki L’nin oldukça karmaşık moleküler yapıya sahip olması nedeniyle PAA-PHA dönüşümündeki kadar keskin izler taşımamaktadır. Hibritleşmenin gerçekleştiğini Şekil 3.32’de verilen PAA, L ve PAA-L yapılarına ait SEM görüntüleri de desteklemektedir. Nitekim, PAA morfolojisi bünyesine L’nin katılmasıyla değişmiş; PAA’daki amorf görünümün yerini daha kararlı ve yoğun görünüme bıraktığı görülmüştür. Bu gözlem biri yapay (PAA) diğeri doğal olan (L) polimerlerinin birbiriyle uyumlu polimerler olduğu şeklinde de yorumlanabilir.

KL, PAA, PHA, PAA-L ve PHA-L yapılarının su tutma kapasiteleri ile ilgili araştırmadan bulunan sonuçlar Çizelge 3.9’da karşılaştırılmıştır. KL kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmadığı halde suda çözünmeyen lignin yapısı olarak kıyaslama amaçlı olarak çizelgede yer almıştır. PAA’nın modifikasyon sonrası (PHA) şişme özelliğini kısmen kaybetmesi, PAA-L nin PAA’dan daha fazla su tutuyor olması ve PAA-L’nin modifikasyon (PHA-L) sonrası su tutma özelliğindeki anlamlı artış çarpıcı sonuçlardır. PAA ve PAA-L kıyaslaması da L’nin PAA yapısına katıldığına ek kanıttır.

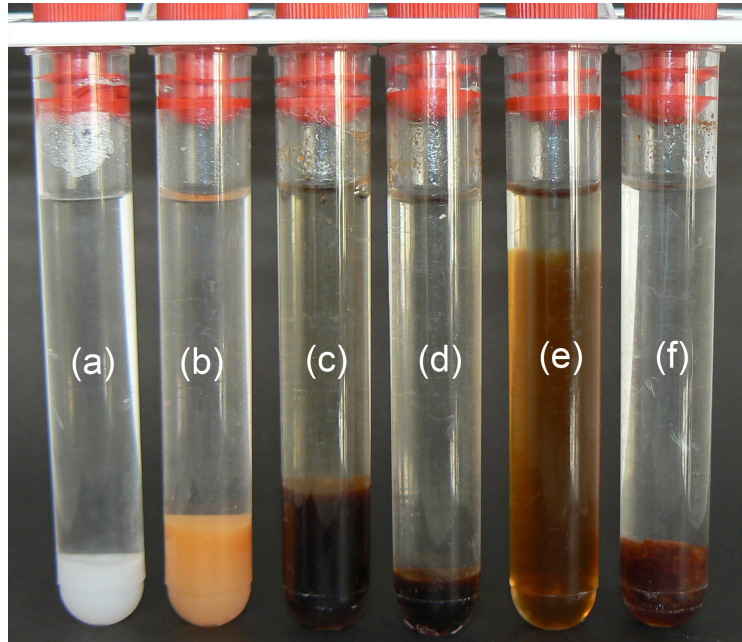
Çizelge 3.9: PAA-L ve PHA-L kompozitleri ve bileşenlerine ait su tutma kapasiteleri

<u>Materyal</u>	<u>Su tutma kapasitesi, %</u>
KL	120
PAA	1150
PHA	710
PAA-L	1730
PHA-L	3230

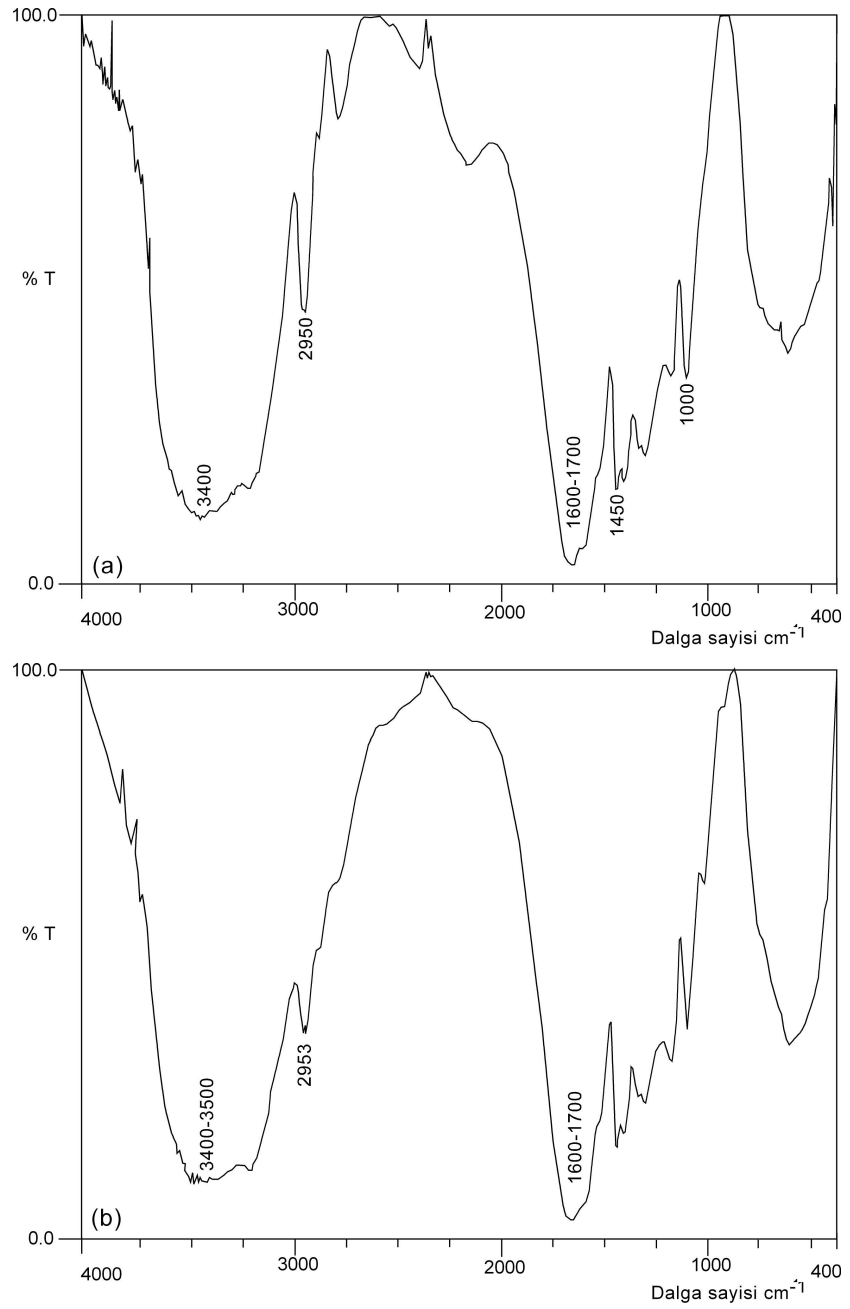
Şekil 3.28-29 KL, L, PAA, PHA, PAA-L ve PHA-L yapılarının fiziksel özelliklerini gösteren fotoğrafları içermektedir. Adsorbanlar, UO_2^{2+} adsorpsiyonu sonrası görüntüleri ile karşılaştırmalı olarak ta verilmiştir.



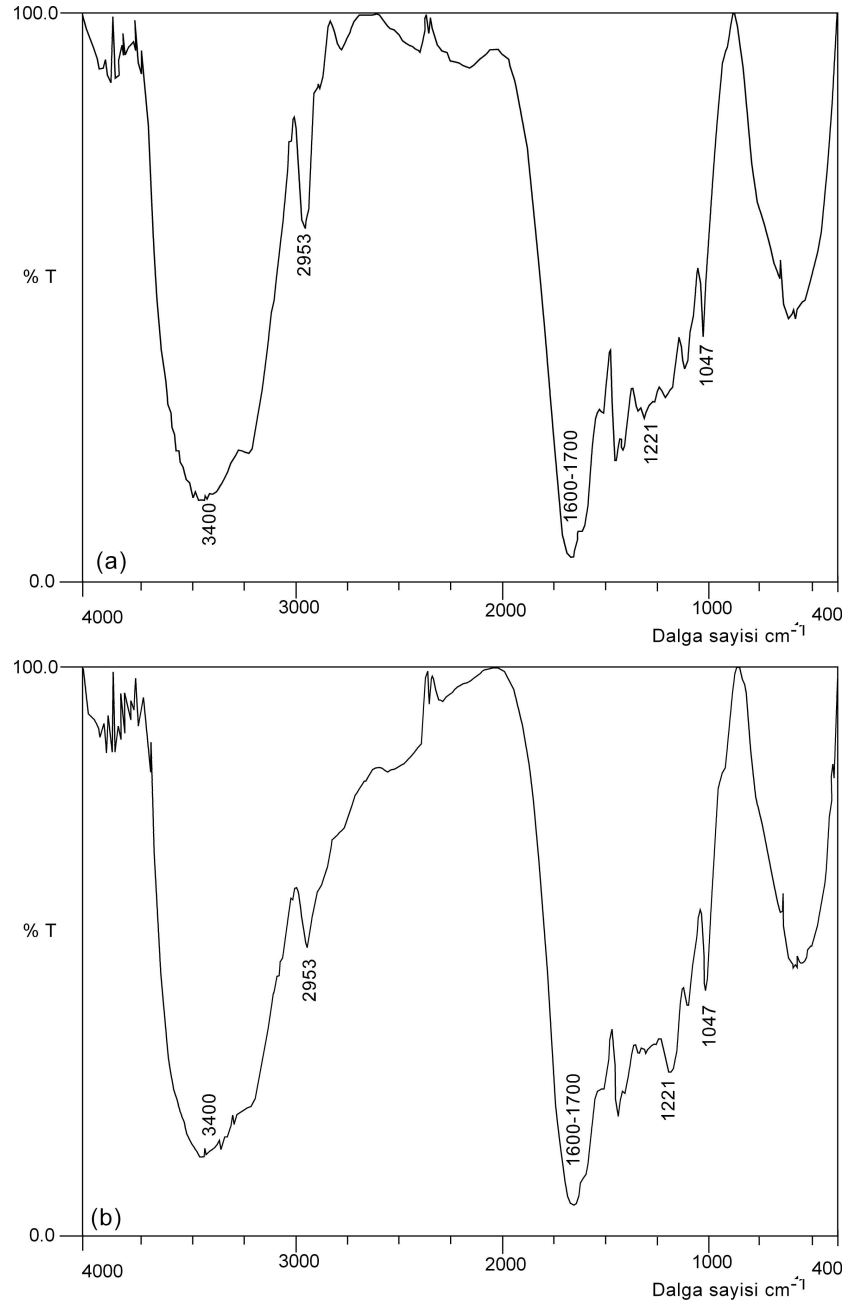
Şekil 3.28: KL (a), L (b), PAA (c), PHA (d), PAA-L (e) ve PHA-L (f) yapılarının fotoğrafları



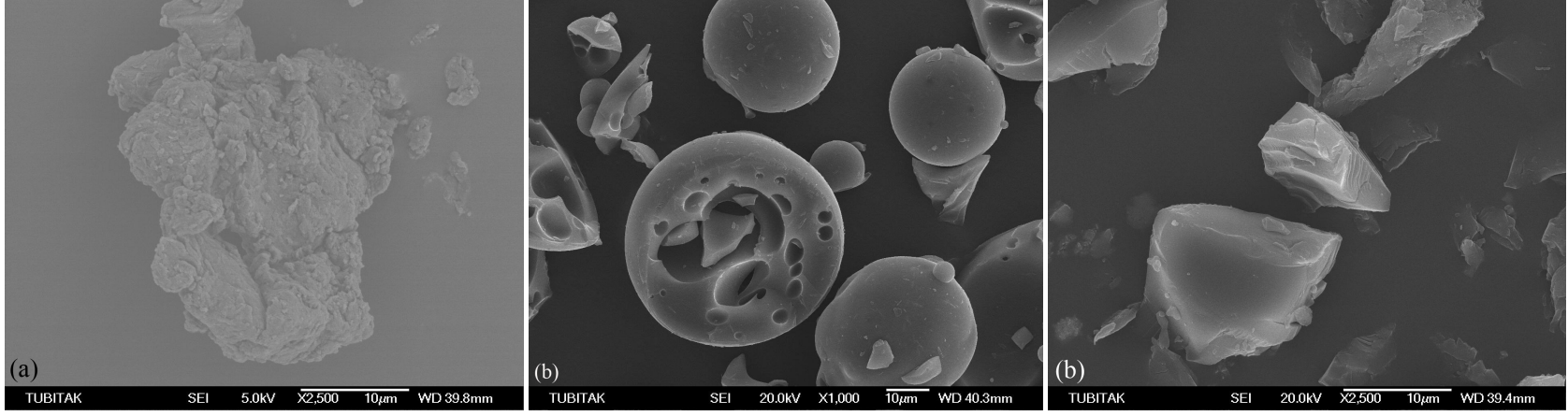
Şekil 3.29: PHA (a) ve UO_2^{2+} adsorplamış PHA (b), PAA-L(c) ve UO_2^{2+} adsorplamış PAA-L (d) PHA-L (e) ve UO_2^{2+} adsorplamış PHA-L (f) fotoğrafları



Şekil 3.30: PAA(a) ve PHA (b) yapılarının FT-IR spektrumları [PHA'da hidroksamik asit dönüşümü nedeniyle 3400-3500 cm^{-1} bandındaki genişleme ve 2100-2800 cm^{-1} aralığındaki değişim modifikasyonun kanıtıdır]



Şekil 3.31: PAA-L (a) ve PHA-L (b) yapılarının FT-IR spektrumları [PHA-L’de hidroksamik asit dönüşümü nedeniyle 3400-3500 cm⁻¹ bandındaki genişleme ve 2100-2800 cm⁻¹ aralığındaki değişim modifikasyonun kanıtıdır]



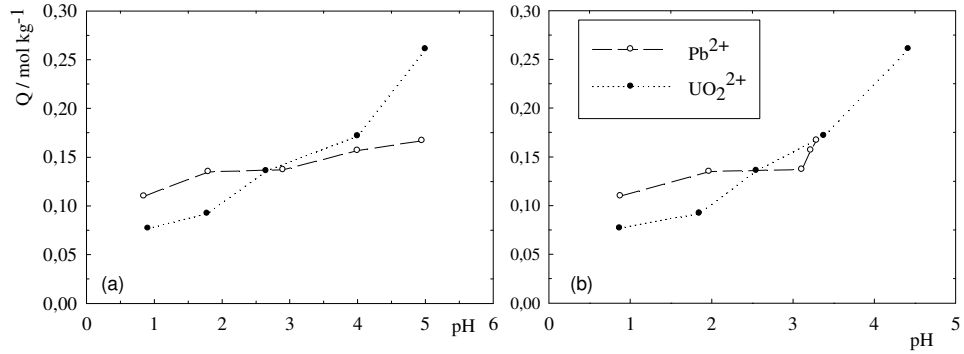
Şekil 3.32: PAA (a) , L (b) ve PAA-L'nin (c) SEM görüntüleri

3.3.2. PAA-L ve PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

Farklı başlangıç pH'de sabit derişimde (1000 ppm) Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden adsorplanan miktarın başlangıç ve adsorpsiyon sonrası pH değerleri ile değişimi PAA-L ve PHA-L için Çizelge 3.10 ve 11 ile bunlarla ilgili 'pH-Q' grafikleri Şekil 3.33 ve 34'te sunulmuştur. pH ile ilgili araştırmada PHA'ya yer verilmemiş nedeni PHA düşük pH'li çözeltilerde hidroliz olmasıdır.

Çizelge 3.10: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi

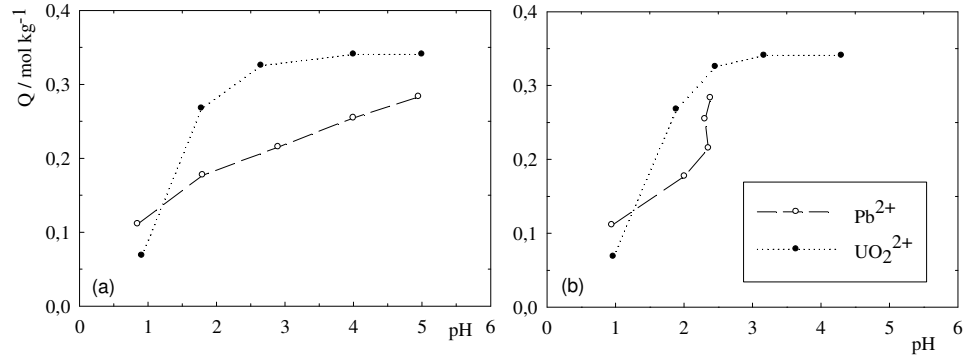
Pb^{2+}			UO_2^{2+}		
Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol kg ⁻¹)	Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol kg ⁻¹)
0.85	0.88	0.11	0.91	0.87	0.08
1.80	1.97	0.13	1.78	1.85	0.09
2.90	3.11	0.14	2.65	2.55	0.14
4.00	3.22	0.16	4.00	3.38	0.17
4.95	3.29	0.17	5.00	4.42	0.26



Şekil 3.33: PAA-L'e Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği (a) Q-başlangıç pH'ı (b) Q-adsorpsiyon sonrası denge pH'ı

Çizelge 3.11: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Pb^{2+}			UO_2^{2+}		
Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol kg ⁻¹)	Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol kg ⁻¹)
0.85	0.95	0.11	0.91	0.97	0.07
1.80	2.01	0.18	1.78	1.89	0.27
2.90	2.31	0.22	2.65	2.46	0.33
4.00	2.36	0.25	4.00	3.17	0.34
4.95	2.39	0.28	5.00	4.30	0.34

**Şekil 3.34:** PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği (a) Q -başlangıç pH'ı (b) Q -adsorpsiyon sonrası denge pH'ı

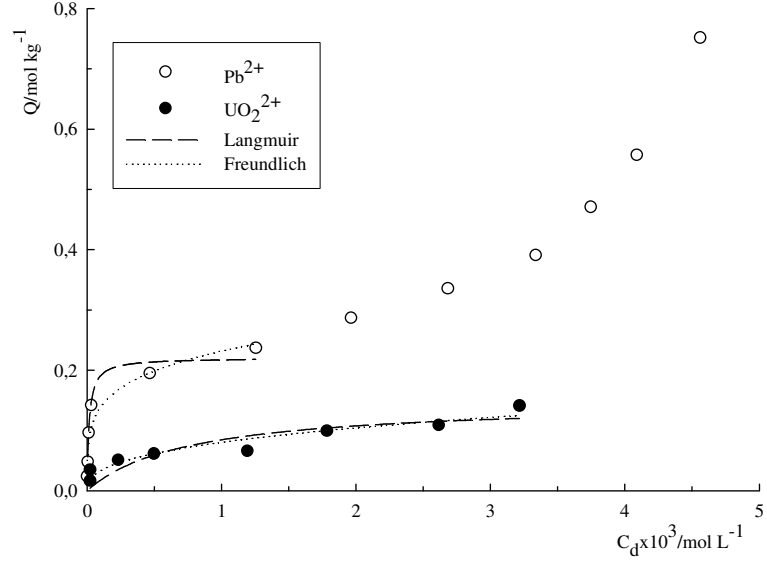
Her iki iyon için, iki adsorbanda da gözlemlenen ortak özellik adsorpsiyonun artan başlangıç pH'si ile artıyor olması ve ulaşılan denge pH'larının Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının sudaki pH değerleri ile aynı olmasıdır. Bu da adsorpsiyon araştırmasının ilgililenen iyonların kendi çözeltilerindeki sahip oldukları pH'de çalışmanın doğruluğunu kanıtlamaktadır. Nitekim bu araştırmadaki tüm adsorpsiyon çalışmalarında ölçülen başlangıç ve denge pH değerleri yaklaşık aynı aralığı göstermiştir.

3.3.3 KL, PHA, PAA-L ve PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi

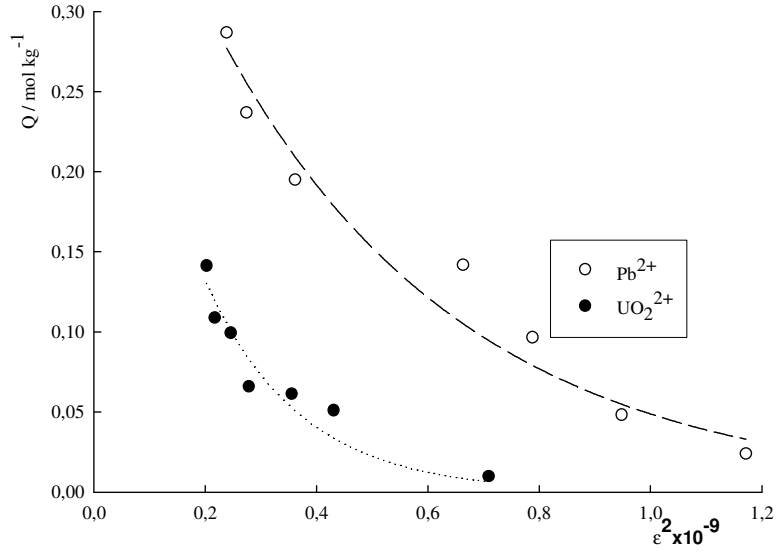
KL'nin Bazik çözeltilerdeki çözünmö özelliği nedeni ile pratik kullanımı sınırlı olduğundan bu yapının adsorban özelliği yalnızca bu kısma özel olarak kıyaslama amacıyla araştırılmıştır. KL, PHA, PAA-L ve PHA Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyumunu denetlemek için deney verilerinden türetilen adsorpsiyon denge derişimleri, bunlar için hesaplanan Q değerleri ve Polanyi potansiyelleri Ek 33-40'ta verilmiştir. Araştırma sonucu elde edilen deneysel izoterm ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu Şekil 3.35, 37, 39 ve 41'de, Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uyumları ise Şekil 3.36, 38, 40 ve 42'de gösterilmiştir.

Elde edilen izoterm görünümlerinin, tüm adsorbanlar için de Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarına yüksek ilgisi (high affinity) olduğu ve adsorpsiyonun kimyasal nitelik gösterdiği anlamını taşıyan Giles sınıflandırmasına göre L ve H tipte olduğu bulunmuştur (Giles, 1973). Adsorplanan miktarlar artan derişimle birlikte başlangıçta hiperbolik olarak artmakta, bu artışı izleyen süreçte ise bir platoya ulaşmaktadır. Bu plato Langmuir modeline göre adsorbanın 'tek tabaka kapasitesininin, X_L ' doyduğunu tanımlamaktadır. PAA-L dışındaki diğer üç adsorban için Pb^{2+} izotermi bu kuraldan saparak platodan sonra, tabakalı adsorpsiyon ya da adsorban içersine difüzyon nedenli adsorpsiyon artışı olarak tanımlanabilecek ikinci bir yükselme eğilimi göstermektedirler.

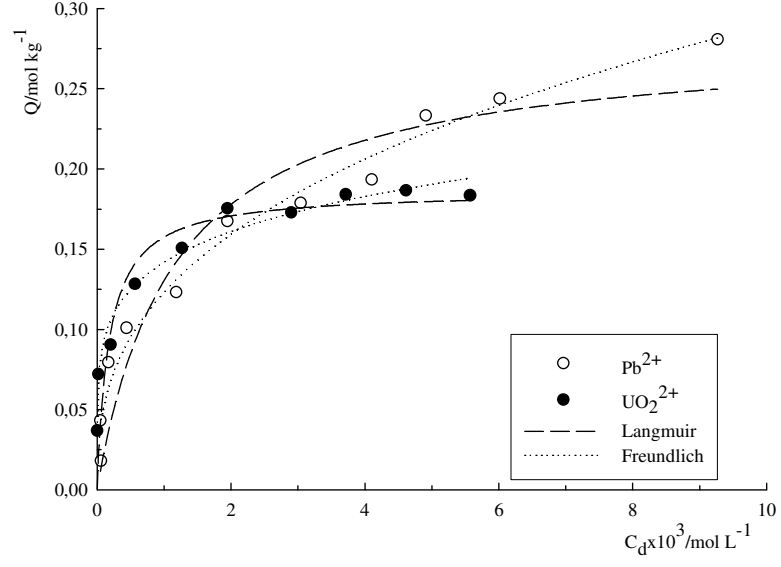
Deneysel adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumundan türetilen parametreler Çizelge 3-12'de sunulmuştur.



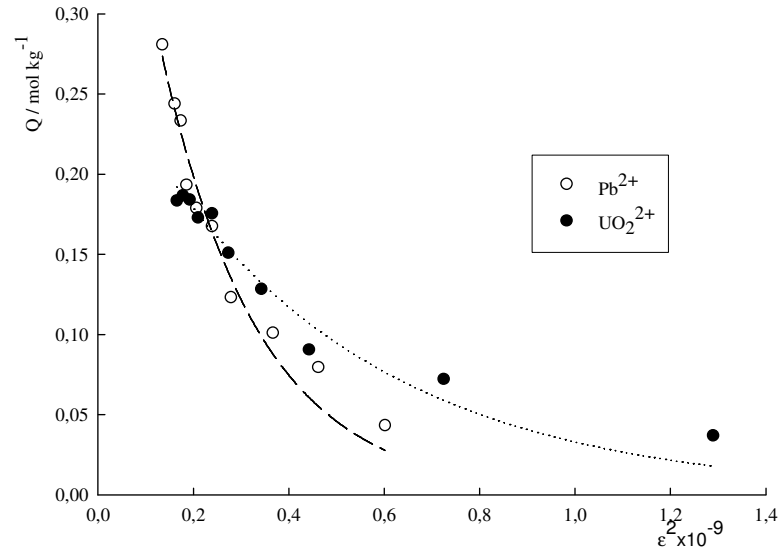
Şekil 3.35: KL'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermleri ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu (İlgilenilen modellere uyumda değerlendirilmeyen simgeler adsorpsiyonun 2. bir tabaka olarak sürdüğünü ya da difüzyon nedenli adsorpsiyon artışını tanımlamaktadır)



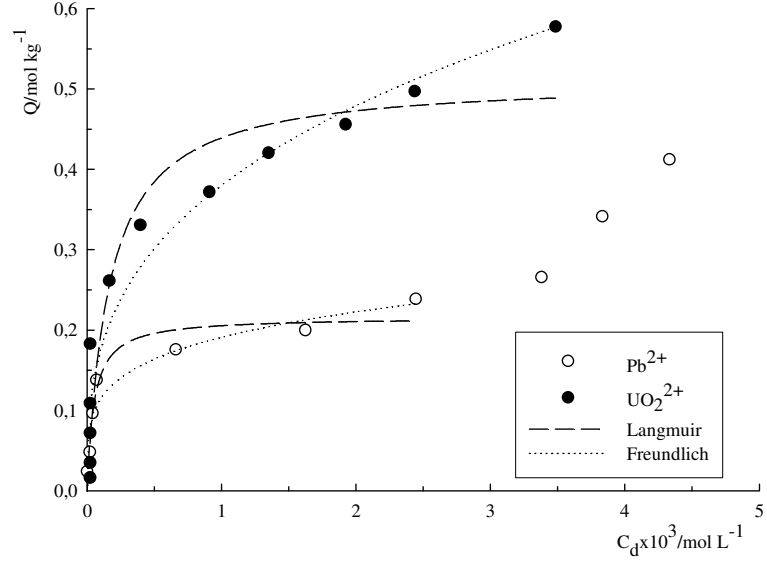
Şekil 3.36: KL'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu



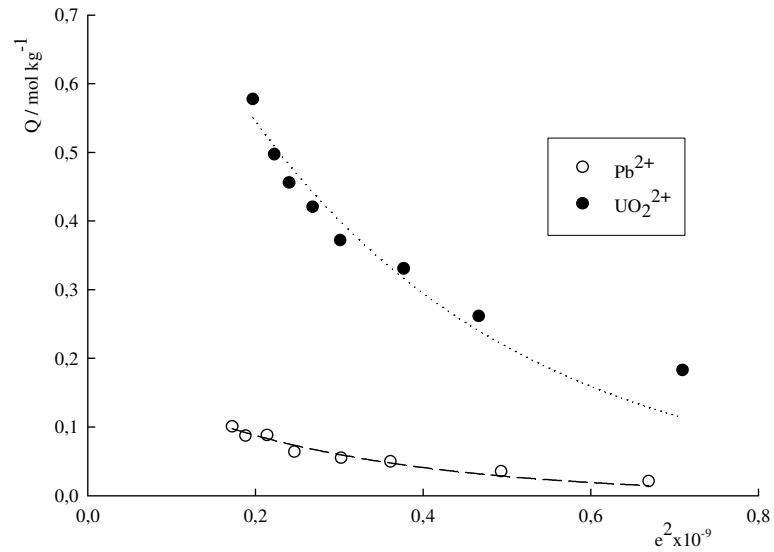
Şekil 3.37: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu



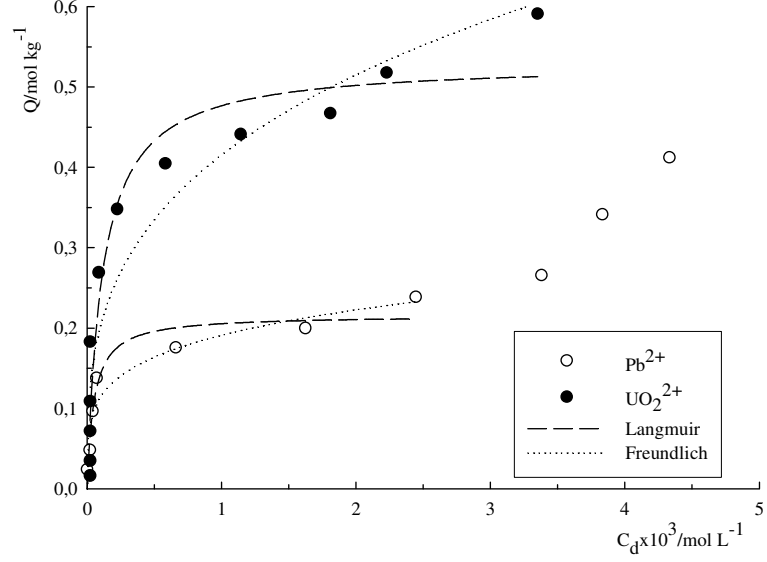
Şekil 3.38: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu



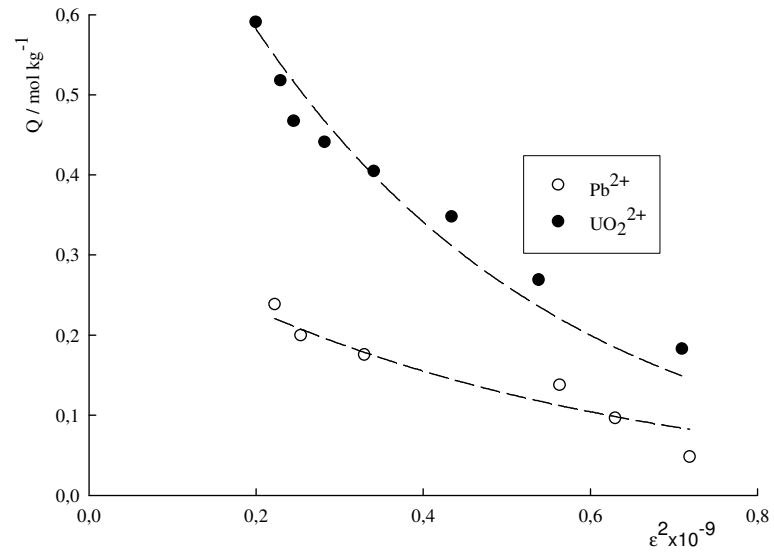
Şekil 3.39: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu (İlgilenilen modellere uyumda değerlendirilmeyen simgeler adsorpsiyonun 2. bir tabaka olarak sürdüğünü ya da difüzyon nedenli adsorpsiyon artışını tanımlamaktadır)



Şekil 3.40: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu



Şekil 3.41: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun izotermi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu (İlgilenilen modellere uyumda değerlendirilmeyen simgeler adsorpsiyonun 2. bir tabaka olarak sürdüğünü ya da difüzyon nedenli adsorpsiyon artışını tanımlamaktadır)



Şekil 3.42: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonu ve Dubinin-Radushkevich denkleminin uyumu

Çizelge 3.12: KL, PAA-L, PHA ve PHA-L adsorbanlarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinden türetilen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$X_L / \text{mol kg}^{-1}$	$K_L / \text{L mol}^{-1}$	R^2	X_F	β	R^2	X_{DR}	$-K_{DR} \times 10^9$	R^2
Pb^{2+}									
KL	0.22	64270	0.975	1.06	0.22	0.930	0.48	2.28	0.958
PAA-L	0.28 (0.84)**	863	0.914	1.60	0.37	0.979	0.53	4.90	0.965
PHA	0.10	2292	0.840	0.48	0.30	0.972	0.19	3.82	0.952
PHA-L	0.21	4125	0.937	0.88	0.22	0.924	0.36	2.13	0.930
UO_2^{2+}									
KL	0.15	1338	0.791	1.10	0.38	0.917	0.43	5.92	0.918
PAA-L	0.19 (0.57)**	5465	0.817	0.50	0.18	0.976	0.27	2.12	0.960
PHA	0.51	6036	0.915	3.82	0.33	0.936	1.01	3.08	0.929
PHA-L	0.53	8900	0.933	3.53	0.31	0.900	0.99	2.68	0.941

* İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon, $p < 0.01$

** PAA-L'nin 1/3 oranında L içerdiği düşünülerek normalize edilmiştir

Langmuir modelinden bulunan ‘tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri, X_L ’ kıyaslandığında sıralamanın KL ve PAA-L’de $Pb^{2+} > UO_2^{2+}$, PHA-L ve PHA’da ise tersine $UO_2^{2+} > Pb^{2+}$ gösterdiği bulunmuştur. Bu durum KL ve PAA-L içindeki L’nin adsorpsiyon tercihinin Pb^{2+} , yapılarıdaki HA’nın ise daha çok UO_2^{2+} ’ye ilgi duyduğunu göstermektedir. Çizelgedeki parametreler her bir adsorbanın 0.1 g kütlesinin adsorplama özelliklerinden türetildiğinden, PAA-L’nin 1/3 oranda L içerdiği dikkate alınarak PAA-L için X_L değerleri bire normalize edilmiş ve bunlar da parantez içinde verilmiştir. X_L değerleri L temelinde kıyaslandığında, PAA-L’nin her iki iyon için de oldukça yüksek adsorpsiyon kapasiteli bir adsorban olduğunu görülebilir. Bu sonuç normalde suda çözünen L’nin PAA ile melez bir yapı oluşturduğunu ve L’nin bu yapıda adsorpsiyon özelliği olmayan PAA içerisinde adsorpsiyon işlevi gördüğünün kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

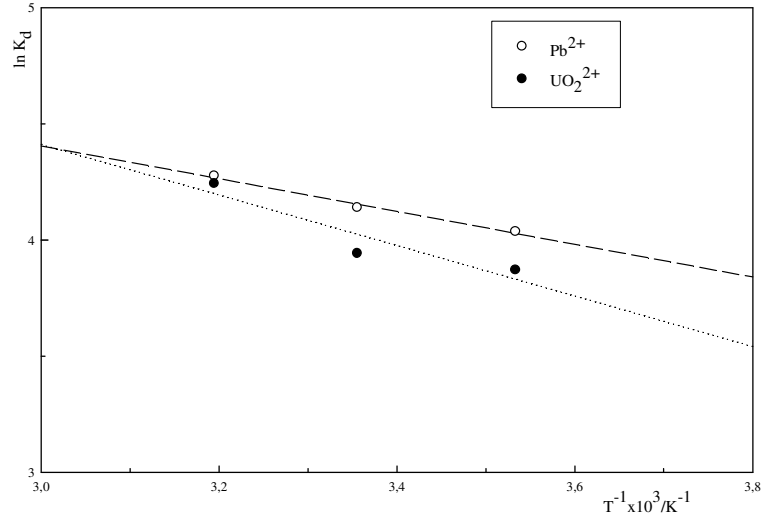
Adsorpsiyonun enerjetik açıdan istemliliğinin ölçüsü olan K_L değerleri kıyaslandığında da KL’nin Pb^{2+} ’ye olan üstün ilgisi açıktır. KL dışındaki adsorbanlara ait K_L değerleri ise X_L değişimindeki eğilime paralel olarak $UO_2^{2+} > Pb^{2+}$ sıralamasında olup dizilim her iki iyon için de PHA-L > PHA > PAA-L şeklindedir. Bu durum PAA’daki amit uçların hidroksumik aside (HA) dönüşümünün adsorpsiyon istemliliğine katkısının göstergesidir. HA dönüşümü adsorpsiyonun UO_2^{2+} için daha tercihli olmak üzere ilgilenilen iyonlarla kararlı kompleks oluşturma mekanizması üzerinden yürüdüğünü yani kimyasal adsorpsiyonu tanımlamaktadır (Khodadadi ve Ark., 1995).

Langmuir parametreleri ile Freundlich ve DR parametreleri kıyaslandığında da her bir adsorban ve iyon için sistematik bir ilişkinin varlığı görülmüştür. Büyük X_L değeri olan büyük X_F ve X_{DR} değerine sahiptir. Bu sistematik ilişki ‘ β ’ değerlerinde görülmemektedir. Bu durum modelin dayanağı olan ‘yüzey heterojenliği değişiminin’ ilgilenilen adsorbanlar için geçerli olmadığını tanımlıyor olabilir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E_{DR} , buradaki çizelgede yer almayıp termodinamik kısmında tartışılan) ile ilgili aktivite katsayısı olan K_{DR} değerleri de K_L değerlerindeki artışa paralellik göstermektedir.

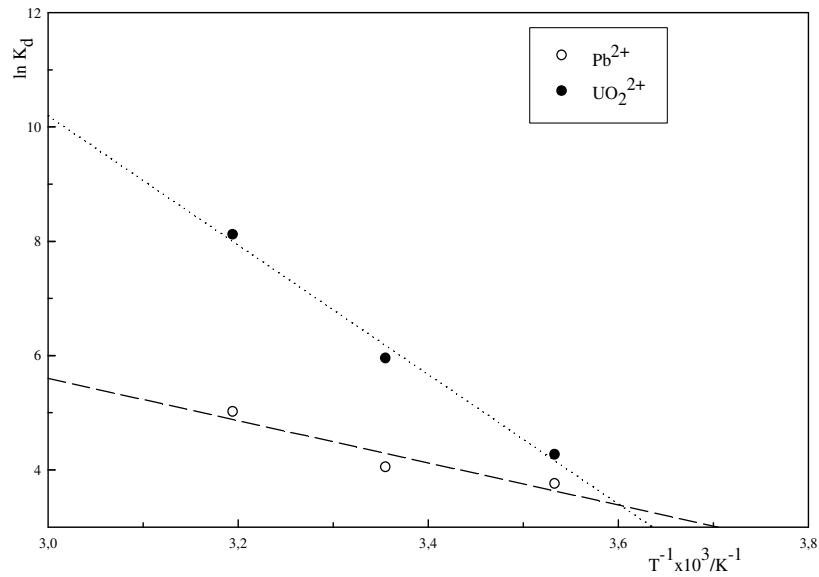
3.3.4 PAA-L, PHA ve PHA-L’ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi (Termodinamik)

PAA-L, PHA ve PHA-L’ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimininden termodinamik parametrelerin türetilmesi amacıyla deneysel verilerinden bulunan sıcaklık-denge derişimleri ve bunlar için hesaplanan Q değerleri Ek 41’de verilmiştir. Hesaplama sonucu elde edilen ‘ $\ln K_d - 1/T$ ’ grafikleri ise Şekil 3.43-45’te

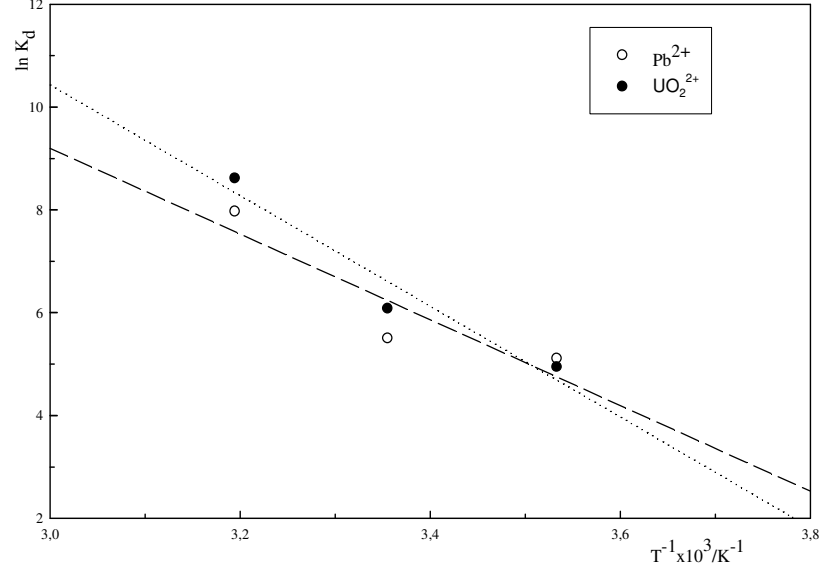
gösterilmiştir. Elde edilen deneysel değerlerin doğrusallığa uyumundan bulunan denklıklarden yararlanarak hesaplanan ΔH , ΔS ve ΔG değerleri ile doğrusallığa uyum katsayıları Çizelge 3.13’de sunulmuştur. Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir parametre olan ve DR modelinden türetilen E_{DR} değerleri de tartışmaya uygunluğu açısından aynı çizelgede yer almıştır.



Şekil 3.43: PAA-L'e Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.44: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.45: PHA-L'e Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

Çizelge 3.13: PAA-L, PHA ve PHA-L yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler

	Termodinamik parametreler				Serbest Enerji (DR modeli)
	$\Delta H/ \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/ \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta G/ \text{kJ mol}^{-1}$	R^2	$E_{DR}/ \text{kJ mol}^{-1}$
<u>Pb^{2+}</u>					
PAA-L	5.8	54	-10.3	0.988	10.1
PHA	28.7	132	-10.6	0.874	11.4
PHA-L	59.6	251	-15.2	0.758	15.3
<u>UO_2^{2+}</u>					
PAA-L	8.8	63	-10.0	0.861	15.4
PHA	94.1	367	-15.3	0.889	12.7
PHA-L	89.6	355	-16.2	0.787	13.7

Çizelge'deki entalpi değişim değerleri adsorpsiyonun ısı alan, $\Delta H > 0$ (Endotermik), süreç olduğunu göstermektedir. Bu ısı gereksinimi $UO_2^{2+} > Pb^{2+}$ sıralamasında olmak üzere HA grubu içeren PHA ve PHA-L yapılarında PAA-L'ye göre çok daha fazladır. Bu sürecin neden endotermik olduğu ile ilgili açıklama Bölüm 3.2.5'te PAO yapılarının adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili kısımda tartışıldığı gibi yapılabilir: Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları sulu çözeltide ısı salan bir süreçle hidratize olmakta, hidratize iyonların adsorpsiyon sürecinde katı faza katılımı ise bunların ısı almayı gerektiren bir dehidratasyonu ile mümkün olabilmektedir. İyonların katı faza adsorpsiyonu sürecinde açığa çıkması beklenen ısı iyonların dehidratasyon enerjisinden küçüktür ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyon endotermik bir süreç olarak gözlemlenmektedir. Bu kısımda ilgilenilen adsorbanlara (PAA-L, PHA ve PHA-L) adsorplanan miktarların artan sıcaklıkla artması da adsorpsiyonun entalpi kontrollü bir süreç olduğunu ve HA modifikasyonunun adsorpsiyon için gerekli ısı gereksinimi anlamlı bir şekilde artırdığını göstermiştir.

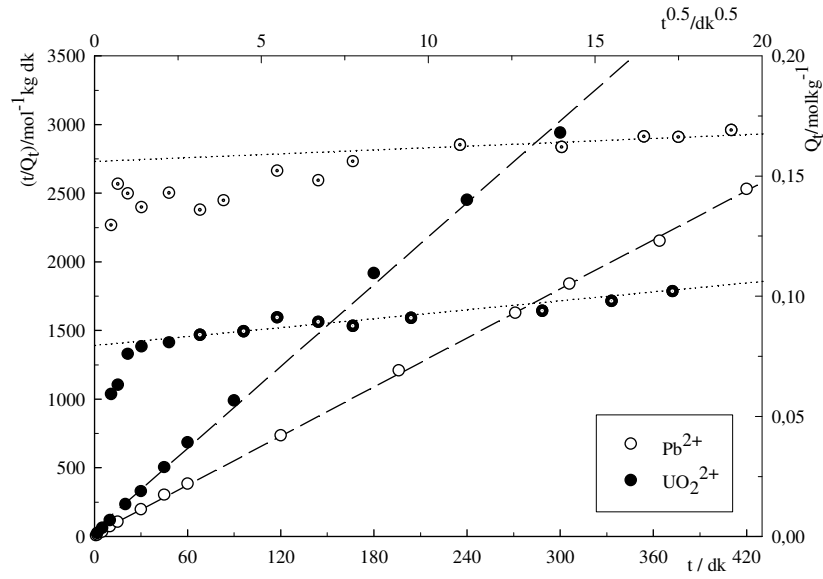
Entropi değişimi de pozitif değerli, $\Delta S > 0$ olarak bulunmuştur. Bu değişim entalpidesine benzer şekilde nicelik olarak her iki iyon için de $[\Delta S(UO_2^{2+}) > \Delta S(Pb^{2+})]$ sıralamasında olarak] HA modifikasyonu içeren PHA ve PHA-L yapılarında en büyük değeri göstermektedir. Yine Bölüm 3.2.5'te tartışıldığı gibi, buradaki $\Delta S > 0$ bulgusu da; iyonların katı fazda daha düzenli bir yapıya geçiyor olmasına rağmen, bir bütün olarak adsorpsiyon süreci sonucu katı-çözelti ara yüzeyindeki entropi değişimi olarak açıklanmıştır.

Adsorpsiyon serbest entalpi değişimi (ΔG) beklenildiği gibi sürecin kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Olayın adsorbanlara göre istemlilik derecesi HA içeren yapılar lehinedir. Yine bu sonuç da adsorpsiyonun iyon derişimine bağlı değişiminin tartışıldığı bölümde verilen adsorpsiyon kapasitelerinin ve K_L parametrelerinin HA modifikasyonuna bağlı olarak UO_2^{2+} lehine olan sonuçları doğrulamaktadır.

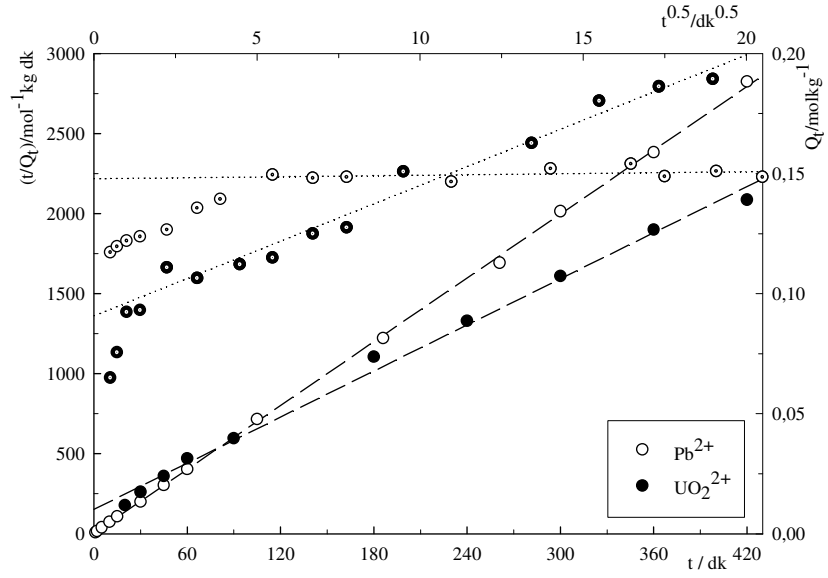
Çizelgede yer alan DR modelinden bulunan serbest enerji (E_{DR}) değerleri incelendiğinde de tüm E_{DR} değerlerinin adsorpsiyonun fiziksel-kimyasal ayırdı için tanımlanan 8 kJ mol^{-1} değerinden büyük olduğu görülür; adsorpsiyon sürecinin ilgilenilen iyon ve adsorbanlar için kimyasaldır

3.3.5 PAA-L, PHA ve PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Kinetik İncelenmesi

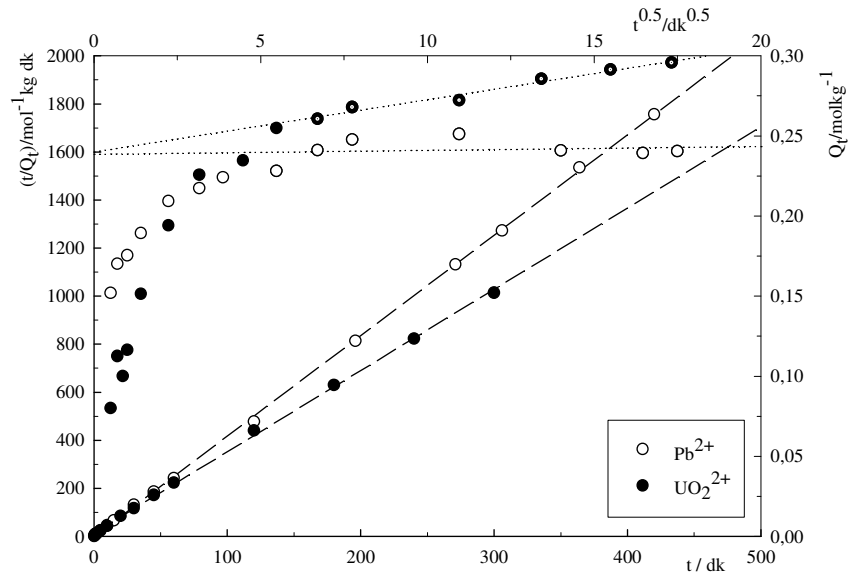
PAA-L, PHA ve PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sabit sıcaklıkta (298K) sabit derişimde zamanla değişimi araştırması verilerinden türetilen t ve Q değerleri EK 42-44'te verilmiş, bu değerlerden yararlanarak çizilen yalancı ikinci derece ' $t/Q_t - t$ ' ve parçacık içine difüzyon ' $Q_t - t^{0.5}$ ' grafikleri ise Şekil 3.46-48'de sunulmuştur. Deneysel olarak bulunan noktaların doğrusal ilişki beklenen yalancı ikinci derece (Ho ve McKay, 1999) ve Weber-Morris (1963) modellerine uyumundan hesaplanan k , Q_k , H ve k_i ile Q_k değerleriyle kıyaslamak üzere deneysel Q_d değerleri Çizelge 3.14'te özetlenmiştir.



Şekil 3.46: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine ($t/Q_t - t$) (kesikli çizgi ile tanımlı) ve parçacık içine difüzyon modeline (noktalarla tanımlı, $Q - t^{0.5}$) uyumu



Şekil 3.47: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine (t/Q_t-t) (kesikli çizgi ile tanımlı) ve parçacık içine difüzyon modeline (noktalarla tanımlı, $Q_t-t^{0.5}$) uyumu



Şekil 3.48: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine (t/Q_t-t) (kesikli çizgi ile tanımlı) ve parçacık içine difüzyon modeline (noktalarla tanımlı, $Q_t-t^{0.5}$) uyumu

Çizelge 3.14: PHA, PAA-L ve PHA-L yapılarına Pb^{2+} and UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ve parçacık içerisine difüzyon hız parametreleri

	Yalancı ikinci derece kinetik					Parçacık içerisine difüzyon	
	$k \times 10^2 / \text{mol}^{-1} \text{ kg min}^{-1}$	$Q_k / \text{mol kg}^{-1}$	$Q_d / \text{mol kg}^{-1}$	$H \times 10^3 / \text{mol kg}^{-1} \text{ min}$	R^2	$k_s \times 10^3 / \text{mol kg}^{-1} \text{ min}^{0.5}$	R^2
<u>Pb^{2+}</u>							
PAA-L	2.5	0.16	0.17	0.6	0.995	0.6	0.608**
PHA	2.2	0.15	0.15	0.5	0.998	0.1	0.124**
PHA-L	5.6	0.23	0.24	3.0	0.995	0.3	0.043**
<u>UO_2^{2+}</u>							
PAA-L	0.9	0.09	0.11	0.07	0.996	1.3	0.896
PHA	3.7	0.19	0.19	1.3	0.986	6.6	0.921
PHA-L	7.5	0.27	0.33	5.6	0.995	6.6	0.973

* İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon, $p < 0.01$

** İstatistiksel olarak anlamsız korelasyon, $p > 0.05$

Adsorpsiyonun zamanla değişimi araştırmasından türetilen deneysel verilerin hem yalancı ikinci derece (Ho ve McKay, 1999) hem de Weber-Morris (1963) modellerine uyumu istatistiksel olarak oldukça anlamlıdır ($p < 0.01$), bu uyum deneysel olarak ulaşılan Q_d ile modelden hesaplanan Q_k değerlerinin yaklaşık aynı değeri veriyor olması ile de sabittir. UO_2^{2+} ile ilgili deneysel veriler Weber-Morris modeline istatistiksel olarak uyumlu ($p < 0.01$) olduğu halde Pb^{2+} ilgili veriler uyumsuz ($p > 0.05$), ancak her iki iyonda da tüm adsorbanlar için iki doğru bileşeni göstermektedir. Bölüm 3.2.6'da da vurgulandığı gibi; bu sonuçlar da adsorpsiyonun kimyasal bir süreç, hız belirleyen basamağın ise iyon değişimi/kompleks oluşumu mekanizması olduğunu göstermiştir (Ho ve McKay, 1999).

Bulunan hız sabitleri ve bunlardan hesaplanan başlangıç hızları her Pb^{2+} için PHA-L>PAA-L>PHA, UO_2^{2+} için ise PHA-L >PHA>PAA-L sıralamasında bulunmuştur. Bu bulgu, adsorpsiyonun derişimle değişimi kısmında da vurgulanan (Bölüm 3.3.2) L'nin Pb^{2+} 'ye HA'nın ise UO_2^{2+} 'ye olan ilgi fazlalığının sonucudur. Her iki iyon için de PAAL'de yapılan HA modifikasyonunun adsorpsiyon hızını anlamlı bir şekilde artırdığı açıkça görölmektedir.

3.3.6 PAA-L, PHA ve PHA-L'nin Tekrar Kullanılabilirliğinin (Rejenerasyon) İncelenmesi

Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorplamış PAA-L, PHA ve PHA-L'den bu iyonların tekrar kazanılabilirliği 20 mL 1 mol L⁻¹ HCl ile denenmiş ve adsorban özelliklerinin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorbanlar için sabit derişimden adsorplanan % oranların ilk kullanımdaki adsorpsiyonun 100% olarak alındığı durumla kıyaslaması Çizelge 3.15'te sunulmuştur.

Çizelge 3.15: PAAL, PHA ve PHA-L'nin tekrar kullanılabilirliği

Kullanım No	PAA-L		PHA		PHA-L	
	Adsorpsiyon /%		Adsorpsiyon / %		Adsorpsiyon / %	
	Pb ²⁺	UO ₂ ²⁺	Pb ²⁺	UO ₂ ²⁺	Pb ²⁺	UO ₂ ²⁺
1	40 [*] (100)**	47(100)	98(100)	35(100)	67(100)	99(100)
2	28 (68)	33 (71)	62(64)	23(64)	50 (74)	77 (77)
3	23 (58)	29 (60)	46(47)	24(67)	47 (69)	76 (76)
4	22 (55)	21 (44)	44(45)	20(58)	40 (59)	74 (74)
5	20 (48)	21 (45)	38(39)	24(69)	36 (54)	67 (67)
Ortalama	23±2 ^{***} (57±4 ^{***})	26±3 (55±7)	48±5(49±5)	23±1(65±2)	43±3 (64±5)	74±2(74±2)

* Çözeltideki iyon miktarından % adsorplanan,

** İlk kullanımın %100 kabul edildiği duruma göre bağlı %

*** 4 tekrar kullanım ortalaması için standart sapma

Çizelgeden de görüldüğü gibi iki çarpıcı sonuç vardır; adsorbanların üçünden de başlangıç adsorpsiyon verimi alınamamıştır ve adsorbanların kullanım sayısı arttıkça adsorpsiyonlarında bir azalma görülmektedir. Bu bulgulardan ilki, difüzyon nedenli olan adsorplanmış miktarın elüent-adsorban etkileşim süresinin yeterli olmayışı (geri kazanım 20 dk süren bir işlemle tamamlanırken, adsorpsiyon 24 saat'lik sürecin sonucudur), ikincisi ise yapılarda adsorban işlevi gören L ve HA'nın bir kısmının hidroliz nedenli kaybı ile açıklanabilir.

PAA-L sonuçları daha önce de vurgulandığı gibi bu yapının yeni bir adsorban olarak kullanılabilmesini ve adsorpsiyon kapasitesinin HA modifikasyonu ile anlamlı bir şekilde artırılabilmesini göstermektedir. PHA-L'nin PAAL'ye göre Pb^{2+} için iki kat ve UO_2^{2+} için ise üç kat fazla kapasiteye sahip oluşu ve yine aynı adsorbanın PHA'ya göre daha yüksek kapasite ile UO_2^{2+} için seçici davranışı çarpıcı bir sonuçtur.

4. SONUÇLAR

I. PAN, B ve Z bileşenli kompozitler

1. B, Z ve PAN bileşenleri ile oluşturulan B-PAN ve Z-PAN'ın FT-IR, XRD spektrumları ve SEM görüntülerinin yapısal karakterizasyon için kıyaslanmaları sonucu PAN'ın B ve Z yapılarına katılarak melez yapılar oluşturdukları B'de tabakalar arası açılma ve Z'de kanallarla dolma olarak saptanmış, SEM görüntülerindeki morfolojik değişim izleri ise bunun kanıtı olarak değerlendirilmiştir. PAN bileşenli bu melez yapılardaki -CN uçlarının amidoksimine dönüştürüldüğü bunlar ile PAO, B-PAO ve Z-PAO'nun FT-IR spektrumlarının kıyaslaması ile kanıtlanmıştır. Melez yapıların su tutma özelliklerinin kıyaslanmasından elde edilen B-PAN ve B-PAO yapısındaki B'nin su tutma özelliğini yitirmiş olması ile Z-PAN ve Z-PAO yapılarının Z'ye göre su tutma kapasitesindeki artış olması sonuçları B ve Z yapılarına PAN katılımını gösteren kanıtlar olarak değerlendirilmiştir.

2. B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiş ve bunun sonucu olarak her iki iyon ve yapılar için adsorpsiyonun pH=1-3 aralığında artan pH ile arttığı saptanmıştır. Bu da araştırma sürecinde izlenen iyonların çözeltilerindeki kendi pH değerlerinde çalışmanın doğruluğunu göstermiştir.

3. PAO, B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışmaları sonucunda oluşturulan izotermilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumu gösterilmiş, her üç modelden de maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin birbirini doğrular nitelikte olduğu saptanmış, kapasiteler PAO temelinde kıyaslandığında ise $Pb^{2+}>UO_2^{2+}$ olmak üzere Z-PAO>B-PAO>PAO sıralamasında bulunmuştur. İyonların yapılara olan adsorpsiyon ilgisi PAO modifikasyonu ile birlikte anlamlı bir şekilde artmıştır.

4. PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi araştırılmasından, bir bütün olarak adsorpsiyon sürecinin endotermik (ısı alan) ve artan entropi özelliklerini taşıdığı ancak negatif değerli serbest entalpi değerleri ile kendiliğinden yürüdüğü sonuçları bulunmuştur. DR modelinden bulunan E_{DR} değeri kıyaslanmasından ise her iki iyonun da adsorpsiyonunun serbest enerji açısından tüm adsorbanlar için kimyasal olduğu sonucuna varılmıştır.

5. PAO, B-PAO ve Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonu kinetiğinin araştırılması sonuçları adsorpsiyon sürecinin hem yalancı ikinci dereceden kinetik modele hem de Weber-Morris modeline uyduğunu göstermiştir. Her iki modelden de elde edilen hız sabitleri, her iki iyon için de PAO>B-PAO>Z-PAO sıralamasında bulunmuştur.

Modellerle ilgili sonuçların kıyaslanmasından ise adsorpsiyon hızını belirleyen basamağın kimyasal adsorpsiyon olduğu görülmüştür.

6. PAO, B-PAO ve Z-PAO melezlerinin Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonu için 1M HCl'in elüent olarak kullanıldığı tekrar kullanılabilirlikleri araştırmasından; PAO'nun hidroliz olma nedeni kullanılmayıp sorununun bu tez konusu olan melez yapıların kullanılmasıyla aşılabileceği kanıtlanmıştır.

II. PAA ve L bileşenli kompozitler

1. FT-IR ile analiz sonuçları, PAA-L yapısının PAA ve L melezi olduğunu göstermiş, PAA ve PAA-L'nin SEM görüntülerindeki morfolojik farklılıklar ise meleziği kanıtlamıştır. Yapılardaki akrilamit uçlarının hidroksamik aside dönüştürme başarısı ilgilenilen yapıların FT-IR spektrumları kıyaslamalarıyla gösterilmiştir. PAA'nın modifikasyon sonrası (PHA) şişme özelliğini kısmen kaybetmesi, PAA-L nin PAA'dan daha fazla su tutuyor olması ve PAA-L'nin modifikasyon (PHA-L) sonrası su tutma özelliğindeki anlamlı artış çarpıcı sonuçlar olarak bulunmuş, L'nin yapılarla katılması ile ilgili ek kanıtlar olarak değerlendirilmiştir.

2. PAA-L ve PHA-L melezlerine Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun pH ile değişimi araştırması sonucunda, her iki iyon ve yapı için de adsorpsiyonun artan başlangıç pH'si ile artıyor olduğu ancak ulaşılan denge pH'lerinin iyonlarının kendi sulu pH değerleri ile aynı olduğu bulunmuştur. Bu da adsorpsiyon araştırmasının ilgilenilen iyonların kendi çözeltilerindeki sahip oldukları pH'de çalışmanın doğruluğunu kanıtlamıştır.

3. KL, PAA-L, PHA ve PHA-L yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi çalışmaları sonucunda elde edilen deneysel izotermelerin tümünün de Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyduğu bulunmuştur. Langmuir modeline uyumdan bulunan X_L değerleri yapıların lignin içerikleri temelinde kıyaslanmış ve sonucu olarak yeni bir adsorban olan PAA-L'nin her iki iyon için de oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç, saf halinde suda çözünen L'nin PAA ile melez bir yapı olarak kullanılması durumunda L'nin adsorpsiyon özelliği olmayan PAA içinde adsorban işlevi gördüğünü kanıtlamıştır.

Adsorpsiyonun enerjetik açıdan istemliliğinin ölçüsü olan K_L değerleri kıyaslandığında da KL'nin Pb^{2+} 'ye daha fazla adsorpsiyon ilgisi gösterdiği, KL dışındaki yapıların K_L değerlerinin ise X_L değerlerindeki değişimlerine paralel olarak $UO_2^{2+} > Pb^{2+}$ sıralamasında ve her iki iyon için de PHA-L > PHA > PAA-L sıralamasıyla bulunmuştur.

Bu durum PAA'daki amit uçların hidroksamik aside (HA) dönüşümünün adsorpsiyon istemliliğine katkısının göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

4. PAA-L, PHA ve PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun termodinamik incelenmesinden, tüm adsorbanlar ve her iki iyon için de bir bütün olarak adsorpsiyon sürecinin endotermik (ısı alan) ve artan entropi özelliklerini taşıdığı ancak negatif değerli serbest entalpi değerleri ile kendiliğinden yürüdüğü sonuçları bulunmuştur. DR modelinden bulunan E_{DR} değerleri incelendiğinde Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun serbest enerji açısından tüm adsorbanlar için kimyasal olduğu sonucuna varılmıştır.

5. PAA-L, PHA ve PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik araştırması sonuçları, adsorpsiyon sürecinin hem yalancı ikinci dereceden kinetik modele hem de Weber-Morris modeline uyduğunu göstermiştir. İkinci derece hız sabitleri Pb^{2+} için PHA-L >PAA-L>PHA, UO_2^{2+} için ise PHA-L >PHA>PAA-L sıralamasında bulunmuştur. Bu bulgu, L'nin Pb^{2+} 'ye HA'nın ise UO_2^{2+} 'ye olan ilgi fazlalığının göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Modellerden elde edilen parametrelerden, PAAL'de yapılan HA modifikasyonunun adsorpsiyon hızını her iki iyon için de anlamlı bir şekilde artırdığı görülmüş ve tüm adsorbanlar için hız belirleyen basamağın kimyasal süreç olduğu gösterilmiştir.

6. PAA-L, PHA ve PHA-L'nin 1M HCl'nin elüent olarak kullanıldığı durumda Pb^{2+} ve UO_2^{2+} için tekrar kullanılabilirliği araştırması sonucu olarak adsorbanların üçünden de başlangıç adsorpsiyon verimi alınamamış ve adsorbanların kullanım sayısı arttıkça adsorpsiyonlarında bir azalma görülmüştür. Bunlardan ilki difüzyon nedenli olan adsorplanmış miktarın elüent-adsorban etkileşim süresinin yeterli olmayışı sonucu geri kazanılamamış, ikincisi ise yapılarda adsorban işlevi gören L ve HA'nın bir kısmının hidroliz nedenli kaybı ile açıklanmıştır. PAA-L için bulunan sonuçlar bu yapının yeni bir adsorban olarak kullanılabilmesini ve adsorpsiyon kapasitesinin HA modifikasyonu ile anlamlı bir şekilde artırılabilmesini göstermiştir. PHA-L'nin PAAL'ye göre Pb^{2+} için iki kat ve UO_2^{2+} için ise üç kat fazla kapasiteye sahip oluşu, aynı adsorbanın PHA'ya göre daha yüksek kapasite ile UO_2^{2+} için seçici davranışı çarpıcı saptamalar olmuştur.

III. Araştırma konusu adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili genel değerlendirme

İlk kez bu araştırmaya ile hazırlanarak adsorpsiyon özellikleri incelenen melez kompozitlerin (B-PAO, Z-PAO, PAA-L ve PHA-L) adsorpsiyon kapasite değerleri ile literatürden seçilen bazı adsorbanlara ait değerler Çizelge 4.1'de kıyaslanmıştır.

Çizelge 4.1: B-PAO, Z-PAO, PAA-L ve PHA-L'nin adsorpsiyon kapasite değerleri ile literatürden seçilen bazı adsorbanlara ait değerlerin kıyaslanması

<u>Adsorban (Litaratür)</u>	$\frac{UO_2^{2+}}{X}$ (mol kg ⁻¹)	$\frac{Pb^{2+}}{X}$ (mol kg ⁻¹)
Lignin ¹	-	0,39
Kitosan ²	0,14	0,38
Modifiye Kitosan ³	1,60	-
PAA-Kitosan ²	0,09	0,28
Kliniptolite ^{4,5}	0,03	0,008
Montmorilonite ⁵	-	0,029
Aktif karbon ^{6,5}	0,47	0,15
PAA-Zeolit ^{7,8}	0,55	0,28
<u>Adsorban (Bu araştırma)</u>		
B-PAO	0.56	1.04
Z-PAO	0.50	1.60
PAA-L	0.57	0.84
PHA-L	0.53	0.21

¹Petermele ve Ark., 1997; ²Akkaya R., 2005; ³Atia A., 2005; ⁴Misaelides ve Ark., 1995; ⁵Babel ve Kurniavan, 2003; ⁶Qadeer ve Hanif, 1994; ⁷Şimşek ve Ulusoy, 2004; ⁸Ulusoy ve Şimşek, 2005

Bu araştırmaya sonuçları ile kendi bileşenlerine (B, Z ve L) ait sonuçlar kıyaslandığında, oluşturulan melez kompozitlerin oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu açıktır. Aktif karbon ve modifiye kitosan daha büyük kapasite değerlerine sahip görünmekle birlikte bu çalışmanın ürünü olan yapılar hem kullanım pratikliği ve tekrar kullanılabilirlik hem de ekonomik olma açısından daha avantajlı yapılardır.

Sonuç olarak, B ve Z'nin tabaka ve kanal yapılarıyla sahip olduğu oldukça büyük aktif yüzey alanı PAO ile kaplanarak yeni türde yüksek adsorpsiyon kapasiteli adsorbanlar hazırlanmıştır. Çözünürlük nedenli kullanılmayan lignin ise PAA yapısı içerisine tuzaklanmış, oluşan melez yapı yeni türde ve yüksek kapasiteli bir adsorban olarak sunulmuştur.

5. KAYNAKLAR

1. Akkaya, R., 2005. Kitosan ve Poliakrilamid-kitosan kompozitlerine U, Th, Pb, Tl, Ra, Bi ve Ac, adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek lisans tezi
2. Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class materials, *Mat. Sci and Eng.*, 28, 1-63
3. Atia, A.A., 2005. Studies on the interaction of mercury(II) and uranyl(II) with modified chitosan resins, *Hydrometallurgy*, 80, 1-2
4. Atun, G., Hisarlı, G.; Tunçay, M., 1998. Adsorption of safranin-O on hydrophilic and hydrophobic glass surfaces, *Coll Surf.*, 143, 27-33
5. Babel, S., Kurniawan, T.A., 2002. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials*, 3967, 1-25
6. Badawy, S.M., 2003. Uranium isotope enrichment by complexation with chelating polymer adsorbent, *radiation physics and chemistry*, 66, 67-71
7. Böke, H., Akkurt, S., İpekoğlu, B., 2004. Tarihi yapılarda kullanılan Horasan harcı ve sıvalarının özellikleri, *Yapı*, 269, 90-95
8. Bryant, E.D., Stewart, D.I., Kee, T., Barton, C.S., 2003. Development of a functionalized polymer-coated silica for the removal of uranium from groundwater, *Environ. Sci. Technol*, 37, 4011-4016
9. Cestari, A.R., Eunice V.F., Mottos, C.R.S., 2006. Thermodynamics of the Cu (II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan membranes, *J. Chem. Thermodyn.*, 38, 1092-1099
10. Choi, S.H., Nho, Y.C., 2000. Adsorption of UO_2^{2+} by polyethylene adsorbents with amidoxime, carboxyl, and amidoxime/carboxyl group, *Rad. Phy. and Chem.*, 57, 187-193
11. Choi, Y.S., Chung I.J., 2004. an explanation of silicate exfoliation in polyacrylonitrile/silicate nanocomposites prepared by in situ polymerization using an initiator adsorbed on silicate, *Polymer*, 45, 3827-3834
12. Choia, S.H., Choia, M.S., Parka, Y.T., Leea, K.P., Kangb, H.D., 2003. dsorption of uranium ions by resins with amidoxime and amidoxime/carboxyl group prepared by radiation-induced polymerization, *Rad. Phy. and Chem.* 67, 387–390

13. Crini, G.G., 2004, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.*, 30, 38–70
14. Crist, D. R., Crist, R.H., Martin, J. R., 2003. A new process for toxic metal uptake by kraft lignin, *J. Chem Technol Biotechnol.* 78, 199-202
15. Crist, R.H., Martin, J. R., Crist, D. R., 2002. Heavy metal uptake by lignin: coparison of biotic ligand models with ion exchange process, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1485-1490
16. Dai, S., Shin, Y.S., Barnes, C.E., Toth, L.M., 1997. Enhancement of uranyl adsorption capacity and selectivity on silica sol-gel glasses via molecular imprinting, *Chem. Mater.*, 9 (11), 2521 -2525
17. Domb, A.J., Cravalho, E.G., 1988. The synthesis of poly(hydroxamic acid) from poly(acrylamide), *journal of polymer science,,: partA: Polymer Chemistry*, 26, 2623-2630
18. Eldridge, R.J., 2000, *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press; 2271-2279
19. El-Kamash, A.M., Zaki, A.A., El Geleel, M.A, 2005. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite, *J.Hazard. Mater.*, 127, 211–220
20. Friedrich, K., 2005. *Polymer composites from nano to macro scale*, 1, Springer, USA
21. Garcia-Valls, R., Hatton, T.A., 2003. Metal ion complexation with lignin derivatives, *Chem. Eng. J.*, 94, 99–105
22. Giles, C., D’Silva, A. P., Easton, I.A., 1974. A General Treatment and Classification of The Solute Adsorption Isotherms, *J. Colloid and Interface Soc.*, 47, 3, 766-778
23. Godjevargova, T., Simenova, A., Dimov, A., 2001. Adsorption of lead and copper on modified polyacrylonitrile bead, *J. App. Polymer Sci.*, Vol. 79, 283–288
24. Godjevargova, T., Simenova, A., Dimov, A., 2002. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by porous polyacrylonitrile beads, *J. App. Polymer Sci.*, Vol. 83, 3036–3044
25. Gou, X., Zhang, S., Shan, X.Q., 2007, Adsorption of metal ions on lignin, *J. Hazrd. Mat.*, , doi:10.1016/j.hazmat.2007.05.065
26. Gregg, S.J.,1965. *The Surface Chemistry of Solids*, London

27. Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy: 2.*, Mc Graw Hill, New York, 31-125
28. Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochemistry*, 34, 451-465
29. Huczko, A., 2000. Template-based synthesis of nanomaterials, *Appl. Phys.*, 70, 365-376
30. Kabay, N., Demircioğlu, M., Yayli, S., Günay, E., Yüksel, M., Sağlam, M., Streat, M., 1998. Recovery of uranium from phosphoric acid solutions using chelating ion-exchange resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (5), 1983 -1990
31. Kadla, J.F., 2004. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends, *Composites: Part A*, 35, 395–400
32. Karge, H.G., Weitkamp, J., 2004. *Molecular Sieves – Science and Technology: Characterization 4:I*, Springer
33. Kaşgöz, H., Özgümüş, S., Orbay, M., 2003, Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions, *Polymer*, 44, 1785-1793
34. Ke, Y.C., Stroeve, P., 2005. *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*, 1, Elsevier, Amsterdam
35. Khodadadi, R., Fakhri, S.A., Entezami, A.A, 1995. Poly(hydroxamic acid) chelating resin: the synthesis and uses, *Iranian J. Polymer Sci. and Tech.*, 4, 248-255
36. Kowalska, M., Güler, H., Cocke, D.L., 1994. Interactions of Clay Minerals with Organic Pollutants: The Science of The Total Environment, 141, 223-240
37. Krishna, B.S., Murty, D.S.R., Jai Prakash, B.S., 2000. Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay, *J. Coll. and Interface Sci.*, 229, 230–236
38. Lin, S.Y., Carlton, W.D., 1998. *Methods in Lignin Chemistry*, Gosta Brunow, Universty of Helsinki
39. Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. *Advances in colloidal and interface science*, 82, 43-92
40. Mai, Y.W., Yu, Z.Z., 2006. *Polymer nanocomposites*, 1, CRC press, Newyork
41. Maximova, N., Österberg, M., Laine, J., Stenius, P., 2004. The wetting properties and morphology of lignin adsorbed on cellulose fibres and mica, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 239, 65–75
42. Meunier, A., 2005. *Clays*, Springer, Newyork

43. Misaelides, P., Godelitsas, A., Filippides, A., Charistos, D., Anousis, C., 1995. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials, the science of the total environment, 173/174, 237- 246
44. Miller, C.J., Miller, J.N, 1988. Statistics For Analytical Chemistry 2., Ellis Horwood Limited, England
45. Omichi, H., Katakai, A., Sugo, T., Okamoto, J., 1986. A new type of amidoxime-group-containing adsorbent for the recovery of uranium from seawater .3. recycle use of adsorbent, J Sep Sci Technol., 21, 563
46. Orlando, U.S., Okuda, T., Baes, A.U., Nishijima, W., Okada, M., 2003. Chemical properties of anion-exchangers prepared from waste natural materials, Reactive & Functional Polymers 55, 311–318
47. Peternele, W.S., Winkler-hechenleitner, A.A., Gomez Pineda, E.A., 1997. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse, Bioresource technology, 68, 95-100
48. Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., D’Auria, M., Vetere, T., 2004. Physical properties of straw lignin-based polymer blends, Polymer 45 , 4159–4169
49. Qadeer, R., Hanif, J., 1994. Kinetics of uranium (VI) ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions, 65, 259-263
50. Scott, M.A., Kathleen, A.C., Dutta, B., 2003, Handbook of Zeolite Science and Technology , Marcel Dekker Inc., Newyork
51. Shahwan, T., Erten, H.N., 2002. Thermodynamic parameters of Cs⁺ sorption on natural clays, J. Radioanal. and Nucl. Chem., 253, 115-120
52. Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2005. Spectrometric identification of organic compounds, 7., John Wiley and Sons, USA
53. Şimşek, S., Ulusoy, U., 2004. UO₂²⁺, Tl⁺, Ra²⁺, Bi³⁺ ve Ac³⁺ adsorption onto polyacrylamide-zeolite composite and its modified composition by phytic acid, Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 261, 79-86
54. Simsek, S., Ulusoy, U., cethan, O., 2003. Investigation for modification of polyacrylamide-bentonite by phytic acid and its usability in Fe³⁺, Zn²⁺, UO₂²⁺ adsorption, Adsorption, 9, 165-175
55. Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., Mitric, M., 2006. Removal of Co²⁺ from aqueous by hydroxyapatite: Water Research , 40, 2267-2274
56. Starodoubtsev, S.G., Chruochkina, N.A., Khokhlov, A.R., 2000., Hydrogel composites of neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels with

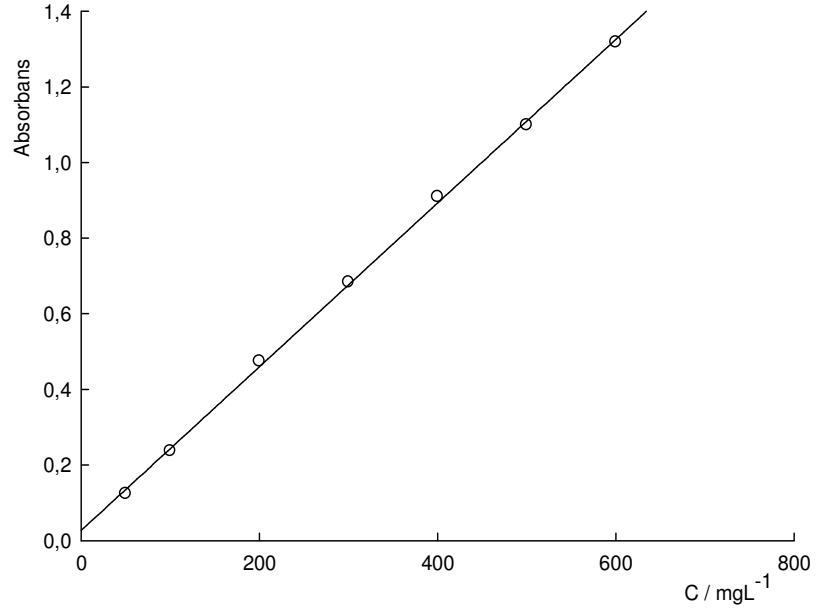
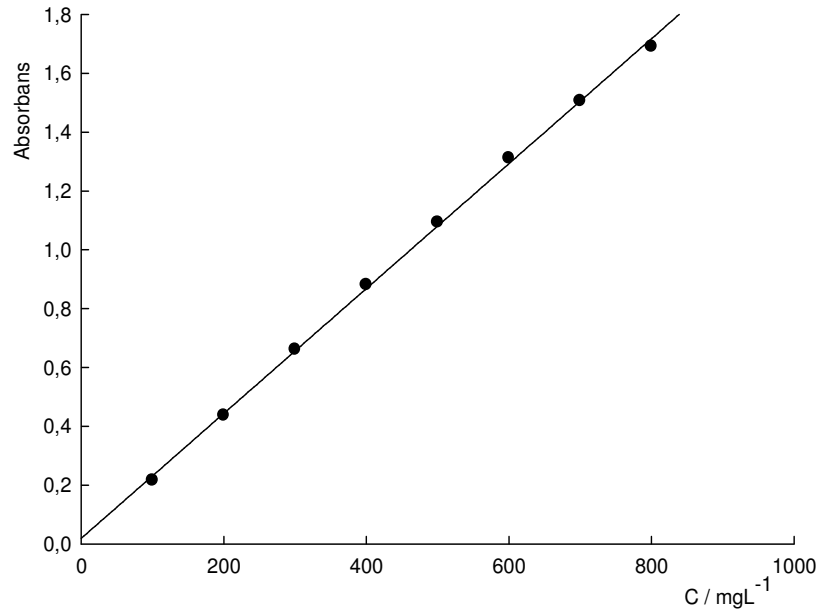
- incorporated bentonite. Interaction with salt and ionic surfactants, *Langmuire*, 16, 1529-1534
57. Sun, Z.X., Sköld, R.O., 2001. A multi-parameter titration method for the determination of formation pH for metal hydroxides, *minerals engineering*, 14, 1429-1443
58. Sundin, J., 2000, Precipitation of kraft lignin under alkaline conditions, PhD thesis,
59. Sylva, R.N., Davidson, M.R., 1979. The hydrolysis of metal ions. Part 2. dioxouranium (VI), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 465
60. Thompson, S.W., Byrne, R.H., 1988. Indicator ligands in metal complexation studies: role of 4-(2-pyriylazo) resocinol in europium carbonate equilibrium investigations, *Anal. Chem.*, 60, 19-22
61. Ulusoy, U., Şimşek, S., 2005, Lead removal by polyacrylamide-bentonite and zeolite composites: Effect of phytic acid immobilization, *Journal of Hazardous Materials*, 127 (1), 163-171
62. Van der Maas, J.H., 1969. *Basic Infrared Spectroscopy*, 2., Heyden & Son Ltd., London
63. Wang, Y.H., Lin, S.H., Juang, R.S., 2003. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low cost adsorbents, *J. Hazard. Mat.*, B102, 291-302
64. Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31-60.

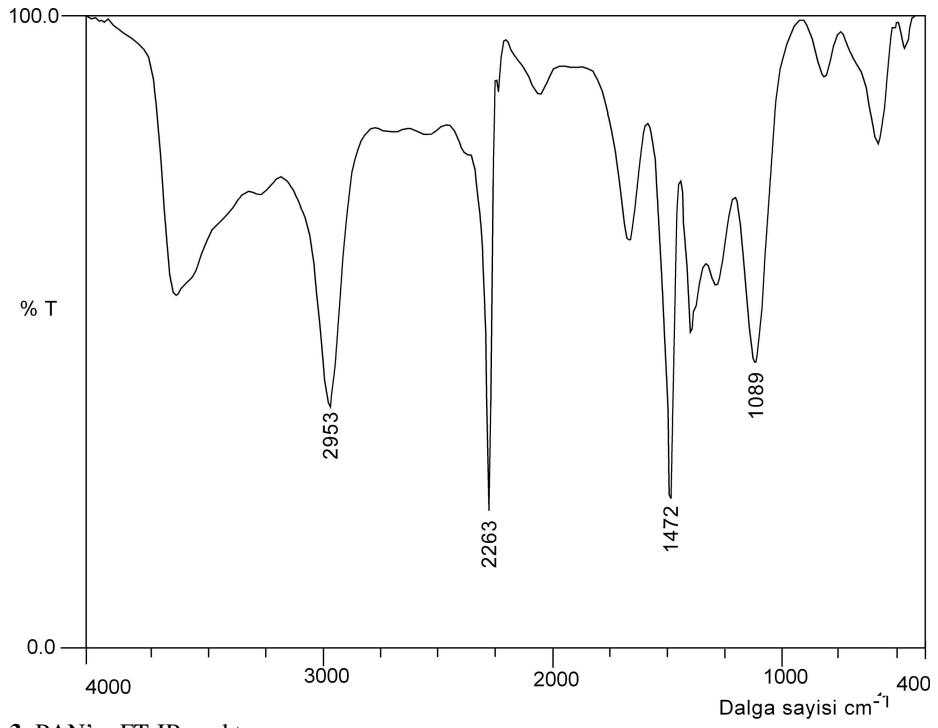
6. ÖZGEÇMİŞ

03.01.1973 de Sivas-Gürün'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Gürün'de tamamladı. 1990 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne kaydoldu ve bu bölümden 1996 yılında mezun oldu.

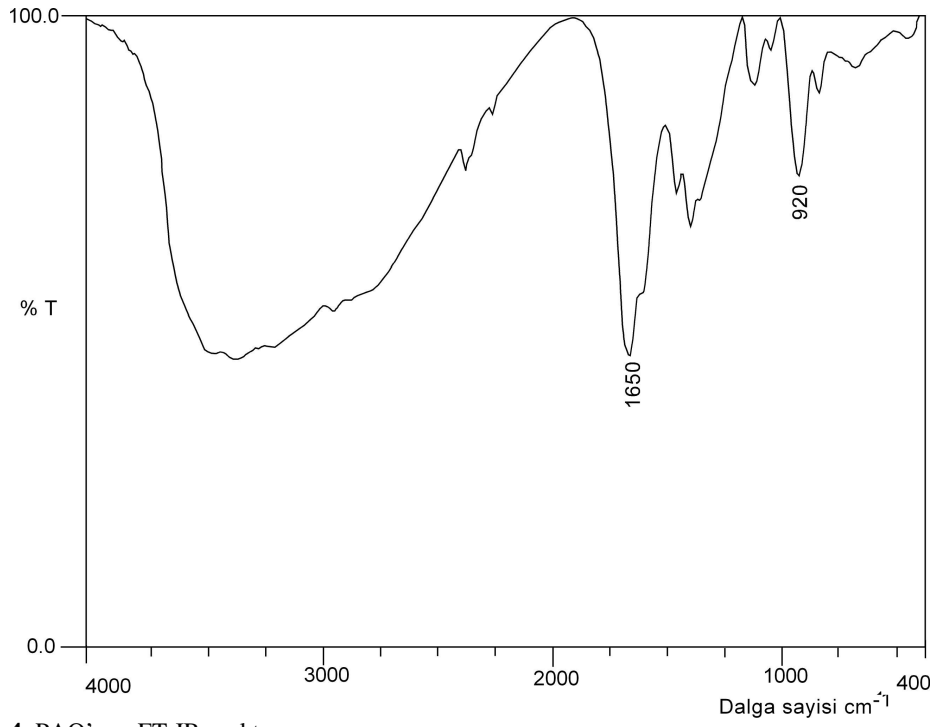
1999 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans programına başladı. 2001 yılında yüksek lisans programında mezun oldu. 2002 yılında doktora programına başladı.

Halen Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olup evli ve bir çocuk sahibidir.

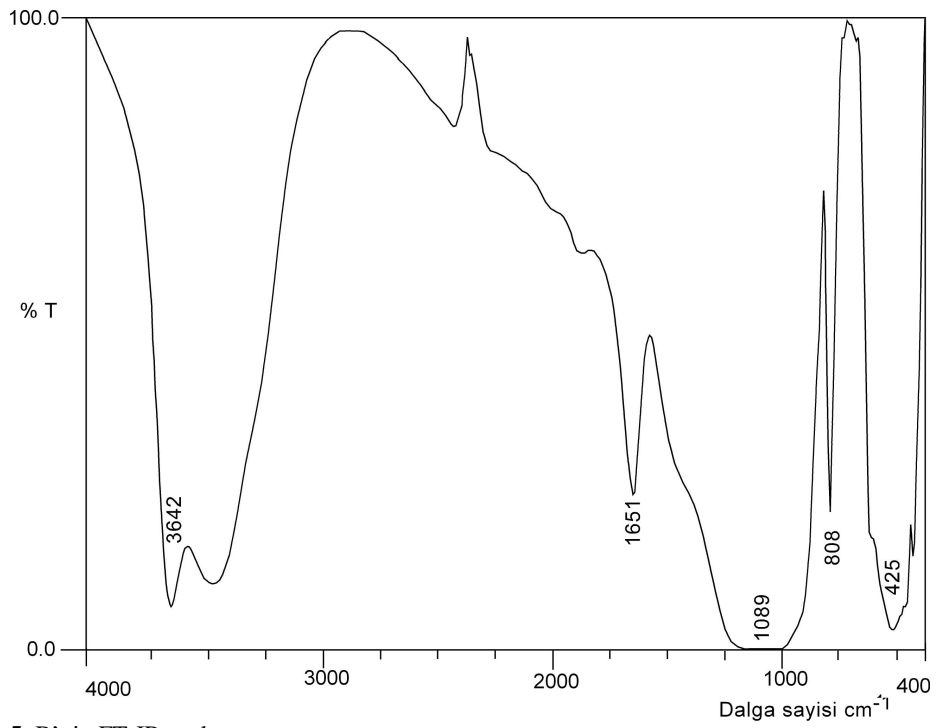
7. EKLER**Ek 1:** Pb²⁺ için çalışma grafiği ve doğrusallığa uyumu $r^2=0.999$ **Ek 2:** UO₂²⁺ için çalışma grafiği ve doğrusallığa uyumu $r^2=0.999$



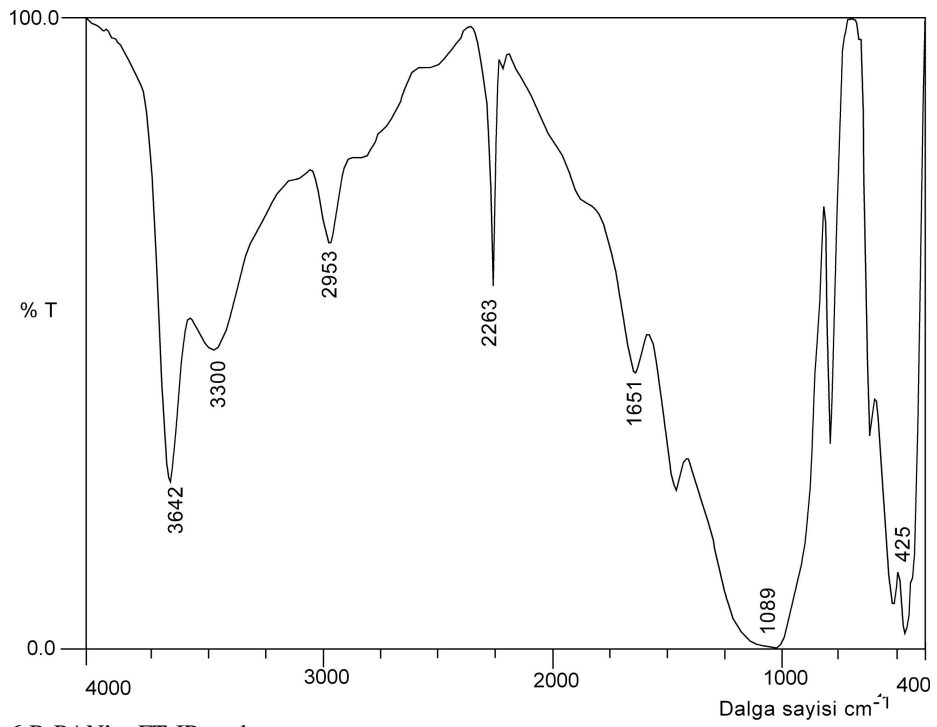
Ek 3: PAN'ın FT-IR spektrumu



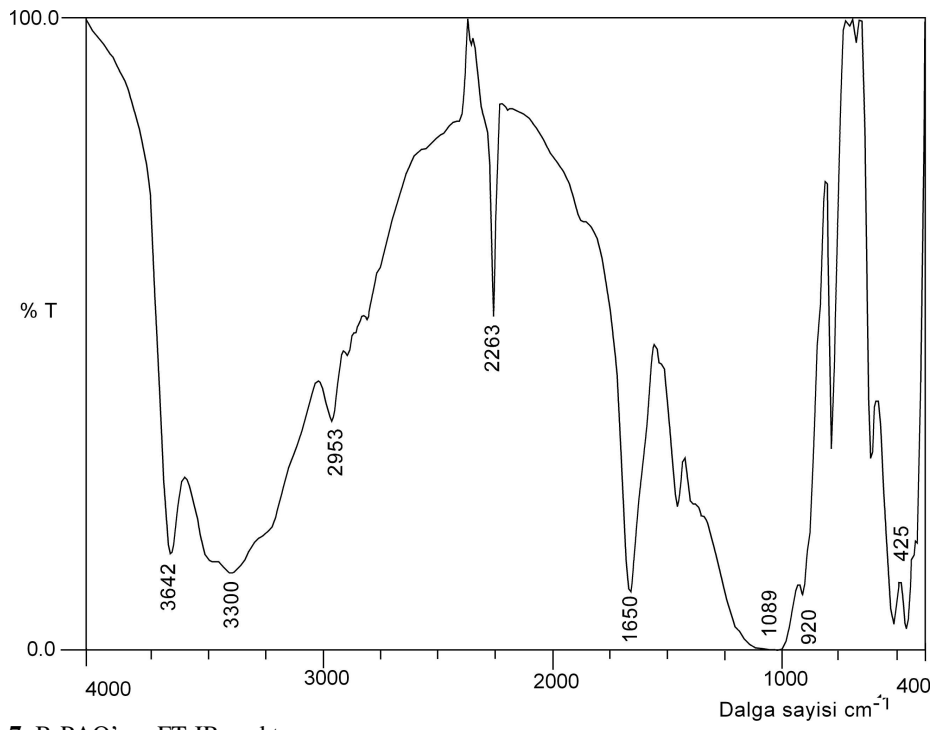
Ek 4: PAO'nun FT-IR spektrumu



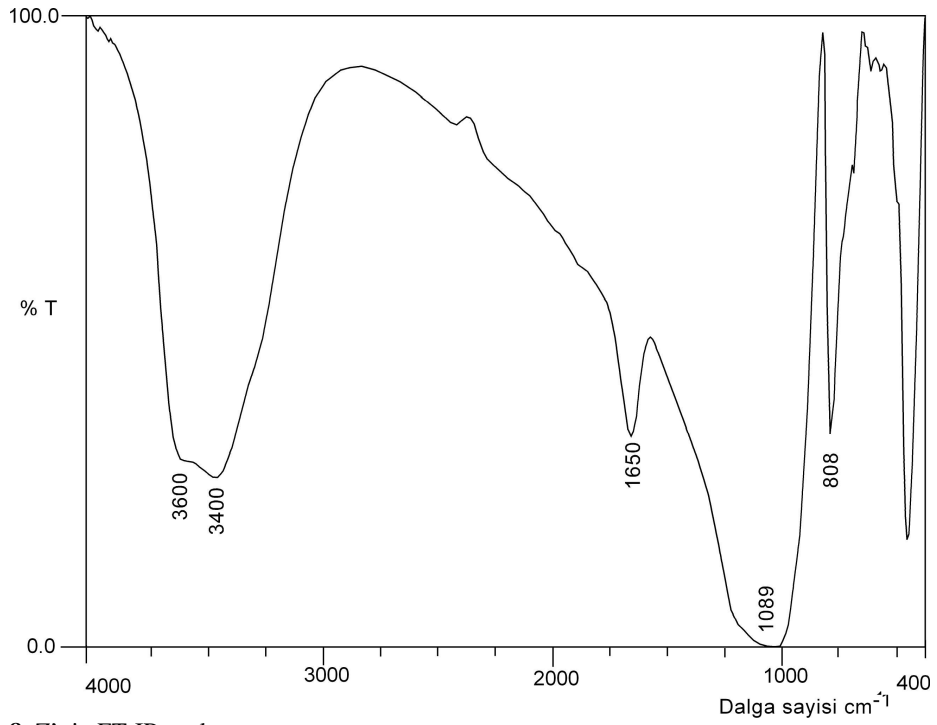
Ek 5: B' nin FT-IR spektrumu



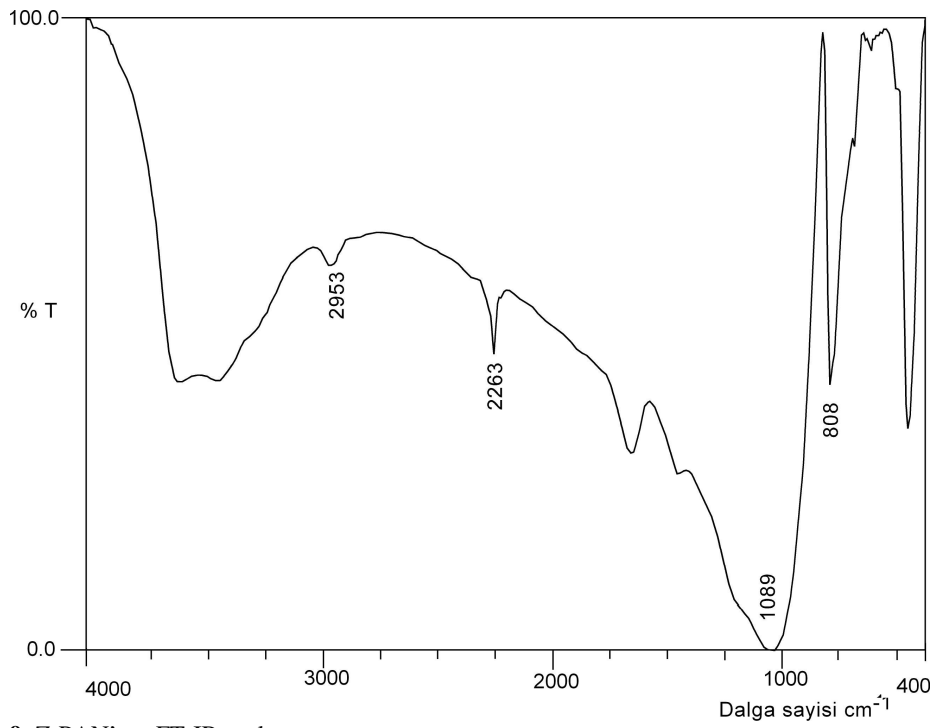
Ek 6: B-PAN' in FT-IR spektrumu



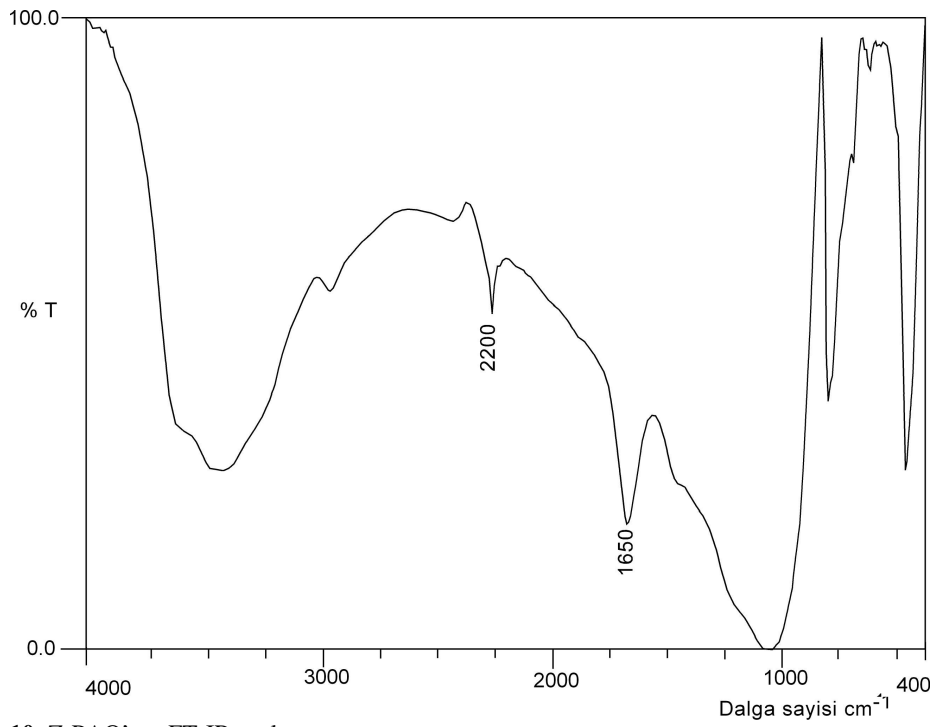
Ek 7: B-PAO'nın FT-IR spektrumu



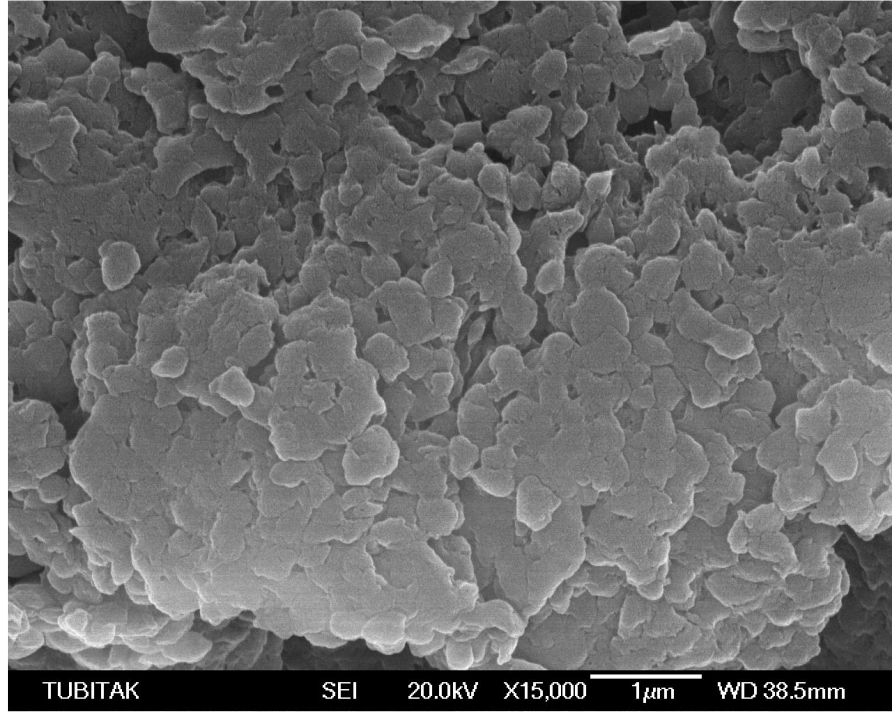
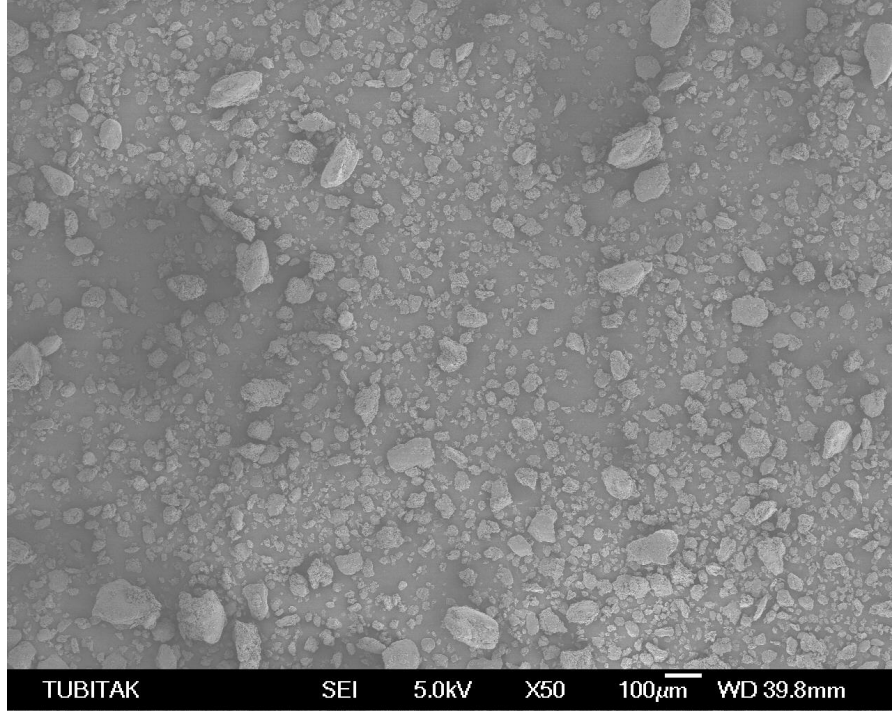
Ek 8: Z'nin FT-IR spektrumu



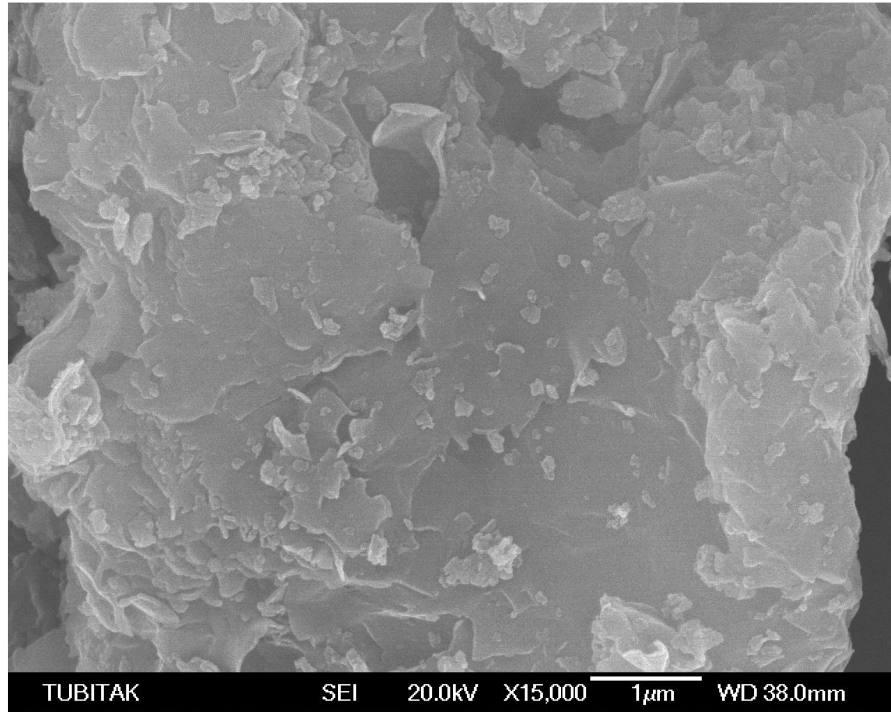
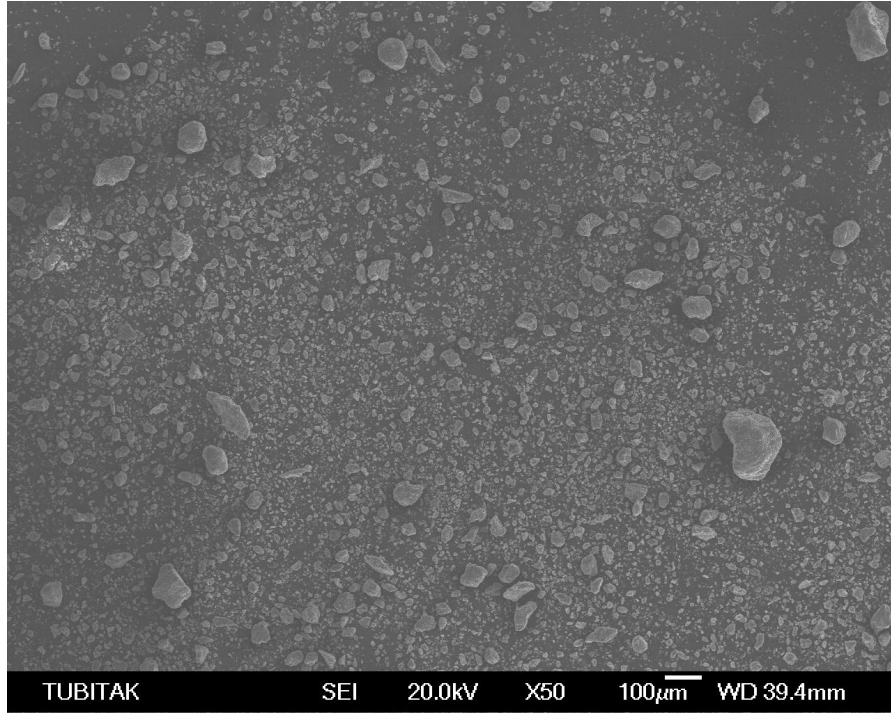
Ek 9: Z-PAN'nın FT-IR spektrumu



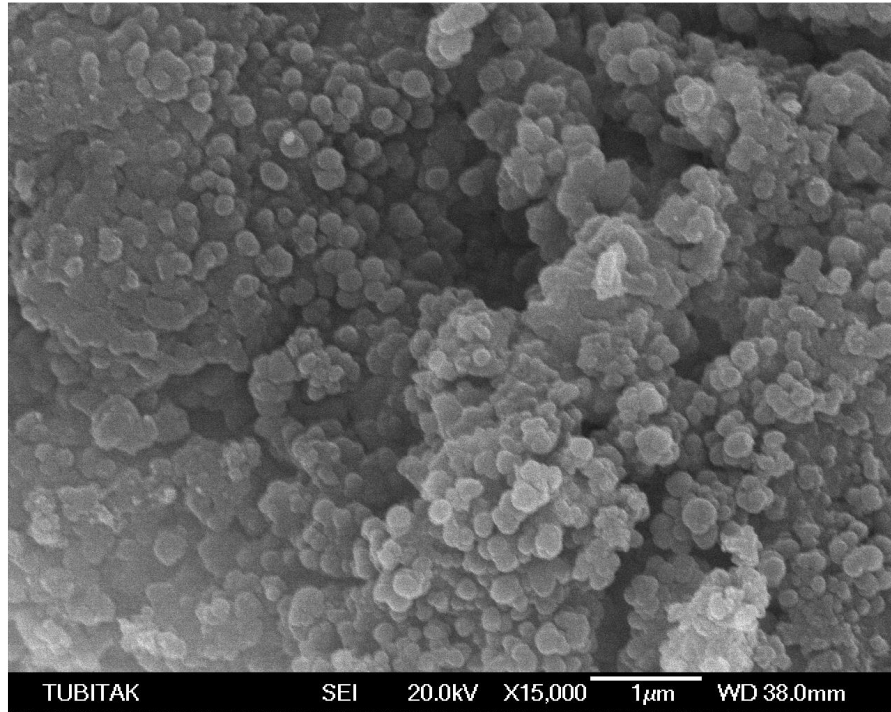
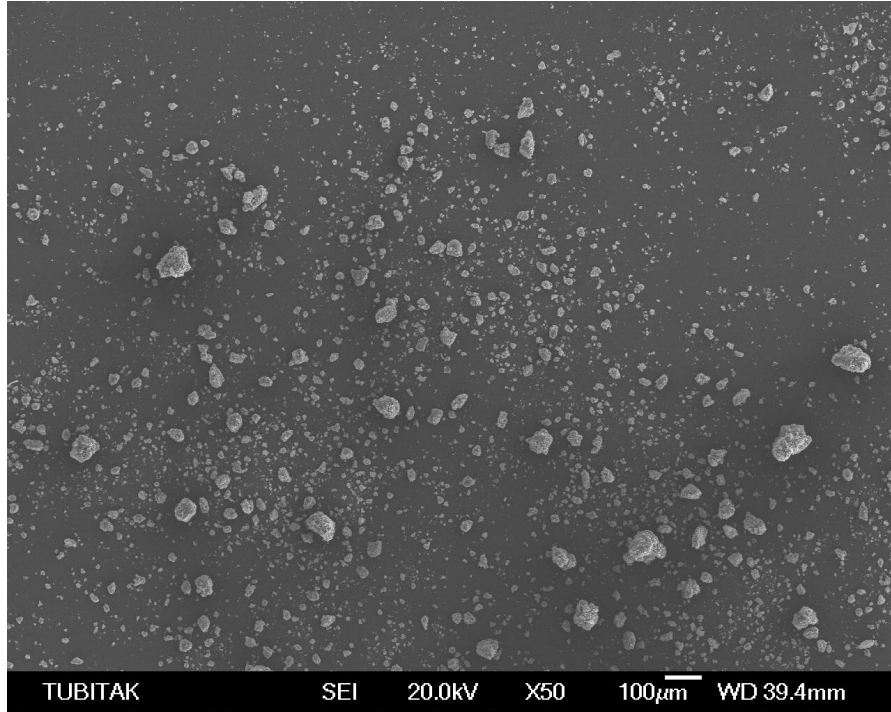
Ek 10: Z-PAO'nın FT-IR spektrumu



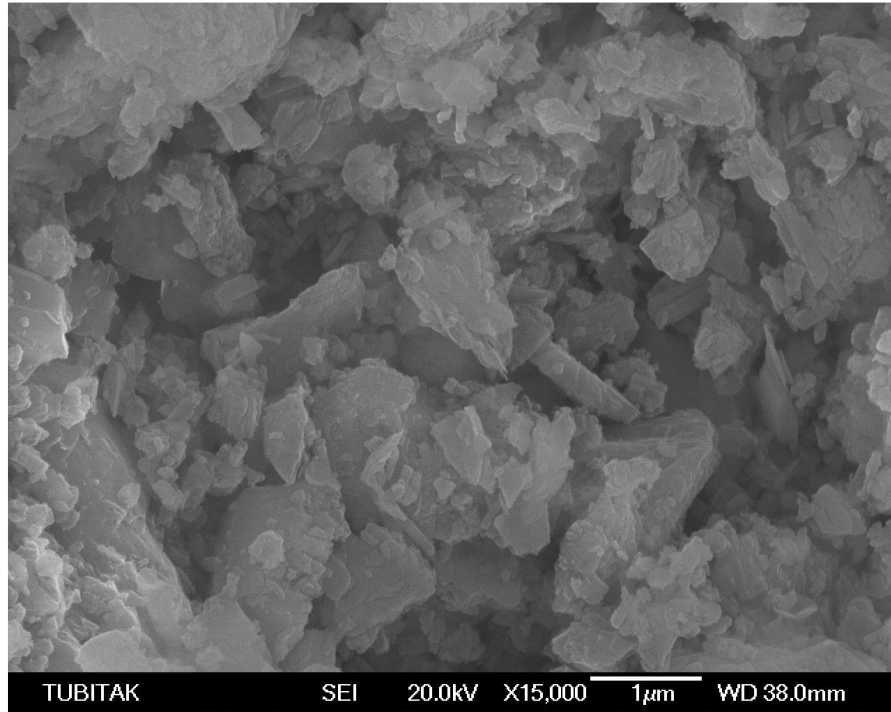
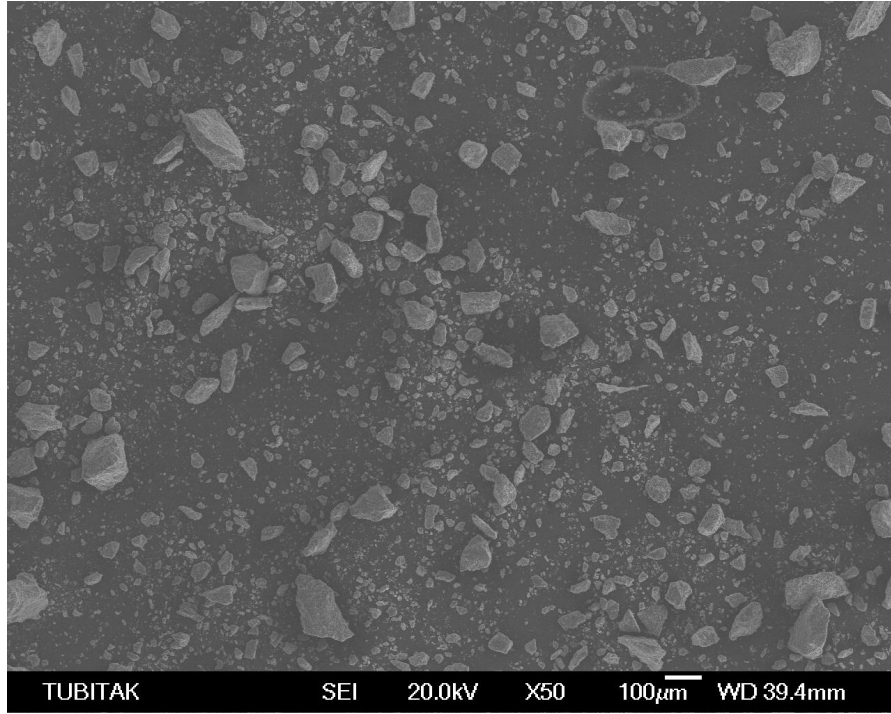
Ek 11: PAN'ın SEM görüntüleri



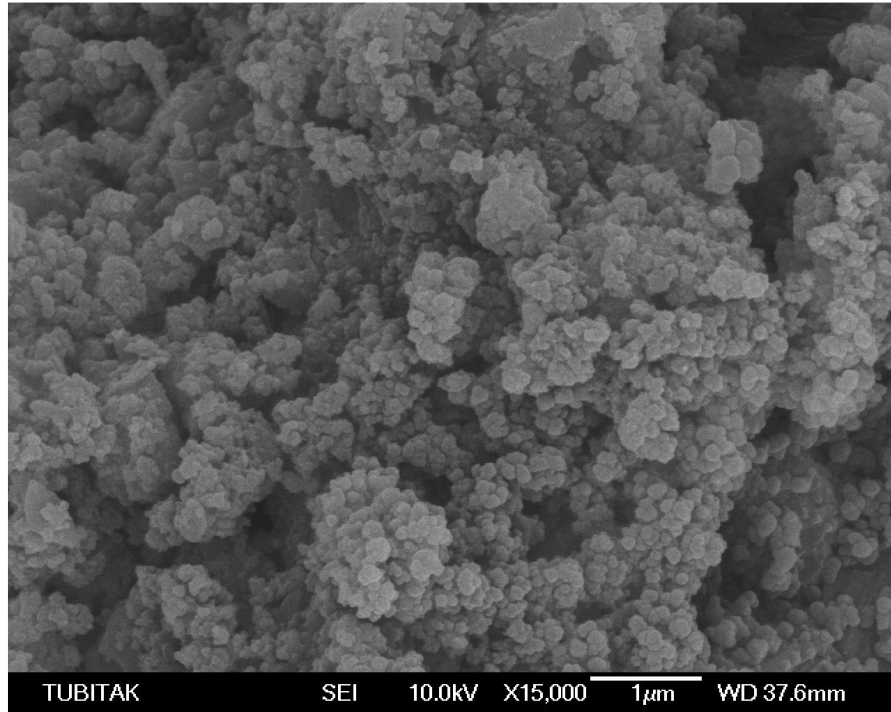
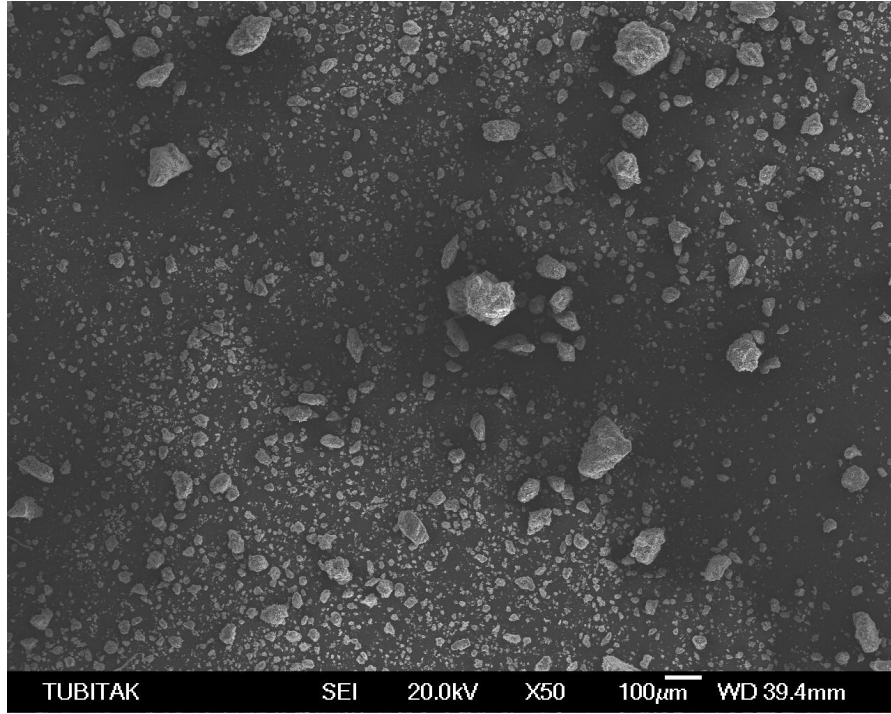
Ek 12: B'nin SEM görüntüleri



Ek 13: B-PAN'ın SEM görüntüleri



Ek 14: Z'nin SEM görüntüleri



Ek 15: Z-PAN'ın SEM görüntüleri

Ek 16: PAO'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)	Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)
0.03	0.04	0.01	0.04
0.14	0.08	0.02	0.07
0.38	0.15	0.04	0.14
0.62	0.23	0.05	0.22
0.83	0.30	0.07	0.29
1.11	0.37	0.08	0.36
1.51	0.45	0.09	0.45
1.85	0.54	0.10	0.55
2.20	0.63	0.11	0.64
2.85	0.68	0.13	0.73
4.03	0.80	0.17	0.91
5.62	0.89	0.29	1.08

Ek 17: PAO'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Q (molkg ⁻¹)	ε ² x10 ⁸	Q (molkg ⁻¹)	ε ² x10 ⁸
0.04	6.49	0.04	8.25
0.08	4.86	0.07	7.29
0.15	3.80	0.14	6.26
0.23	3.35	0.22	5.95
0.30	3.09	0.29	5.67
0.37	2.85	0.36	5.45
0.45	2.59	0.45	5.37
0.54	2.43	0.55	5.24
0.63	2.30	0.64	5.11
0.68	2.11	0.73	4.91
0.80	1.87	0.91	4.61
0.89	1.65	1.08	4.06

Ek 18: B-PAO'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)	Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)
0.00	0.02	0.00	0.01
0.00	0.05	0.01	0.02
0.01	0.10	0.02	0.04
0.25	0.12	0.04	0.07
0.55	0.14	0.07	0.10
0.92	0.15	0.29	0.12
1.22	0.17	0.47	0.14
1.88	0.20	1.23	0.14
2.58	0.23	1.78	0.15
3.61	0.24	2.37	0.13
4.73	0.25	3.32	0.13
		4.14	0.14
		4.68	0.13
		5,47	0,13

Ek 19: B-PAO'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Q (molkg ⁻¹)	$\epsilon^2 \times 10^8$	Q (molkg ⁻¹)	$\epsilon^2 \times 10^8$
0.12	4.23	0.02	8.14
0.14	3.46	0.04	7.19
0.15	3.00	0.07	6.29
0.17	2.76	0.12	4.09
0.20	2.42	0.14	3.61
0.23	2.18	0.14	2.76
0.24	1.94	0.15	2.46
0.25	1.76		

Ek 20: Z-PAO'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)	Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)
2.00x10 ⁻³	0.02	2.00x10 ⁻³	0.02
2.50x10 ⁻³	0.05	0.01	0.04
0.01	0.09	0.25	0.05
0.19	0.13	0.60	0.05
0.47	0.15	0.91	0.06
0.81	0.16	1.29	0.06
1.13	0.18	2.76	0.06
1.13	0.18	2.06	0.05
1.78	0.21		
2.42	0.24		
3.03	0.30		
3.41	0.38		

Ek 21: Z-PAO'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Q (molkg ⁻¹)	$\epsilon^2 \times 10^8$	Q (molkg ⁻¹)	$\epsilon^2 \times 10^8$
0.02	10.57	0.02	10.57
0.05	10.21	0.04	8.78
0.09	8.65	0.05	4.22
0.13	4.49	0.05	3.38
0.15	3.61	0.06	3.01
0.16	3.11	0.06	2.72
0.18	2.83	0.06	2.13
		0.05	2.35

Ek 22: PAO, B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçlar

	T(K)	Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
		$C_d(\text{molL}^{-1} \times 10^3)$	$Q(\text{molKg}^{-1})$	$C_d(\text{molL}^{-1} \times 10^3)$	$Q(\text{molKg}^{-1})$
PAO	283	2,61	0,22	1,84	1,30
	298	1,20	0,36	1,04	1,38
	313	0,61	0,42	0,02	1,48
B-PAO	283	0,88	0,11	0,84	0,06
	298	0,61	0,13	0,56	0,09
	313	0,41	0,15	0,37	0,11
Z-PAO	283	0,75	0,12	1,12	0,04
	298	0,39	0,15	0,94	0,05
	313	0,22	0,17	0,81	0,07

Ek 23: PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar

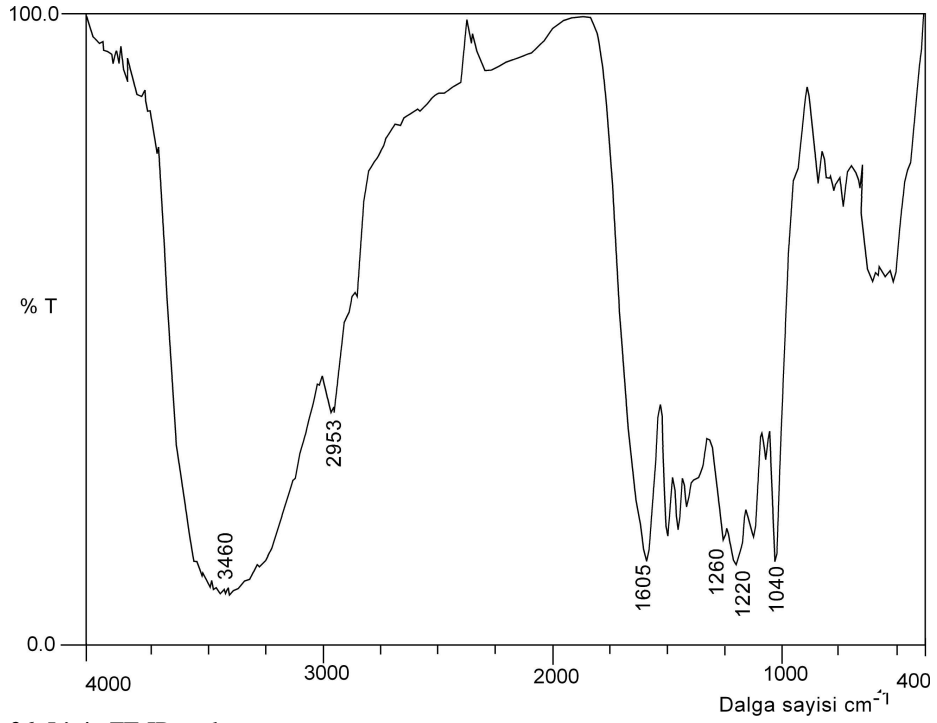
Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
t (dk)	Q (molkg ⁻¹)	t (dk)	Q (molkg ⁻¹)
0.25	0.08	0.50	0.01
0.50	0.07	1	0.04
1	0.09	2	0.05
2	0.11	5	0.06
5	0.12	10	0.11
10	0.13	20	0.13
20	0.14	30	0.16
30	0.16	45	0.18
45	0.16	60	0.22
60	0.17	90	0.26
90	0.18	210	0.28
210	0.20	240	0.30
240	0.21	300	0.31
300	0.24	360	0.32
360	0.25	420	0.32
420	0.25		

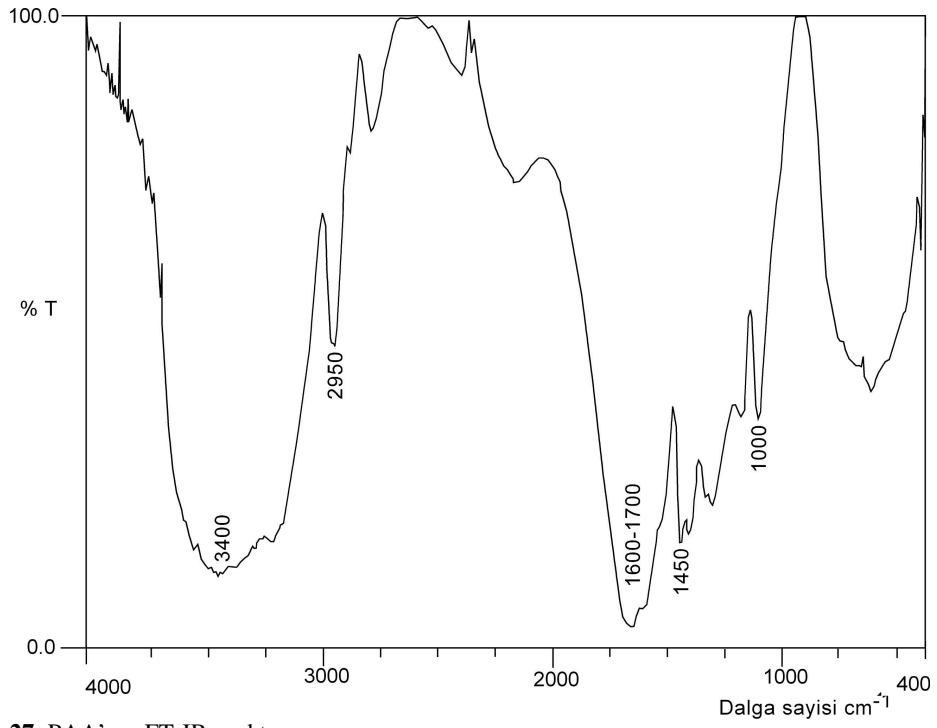
Ek 24: B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar

Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
t (dk)	Q (molkg ⁻¹)	t (dk)	Q (molkg ⁻¹)
0.25	0.07	0.25	0.04
0.50	0.08	0.50	0.04
1	0.10	1	0.04
2	0.11	2	0.05
30	0.14	5	0.05
60	0.16	10	0.06
120	0.16	20	0.06
180	0.16	30	0.07
240	0.17	60	0.09
360	0.19	120	0.09
420	0.19	180	0.11
		240	0.11
		360	0.12
		420	0.12

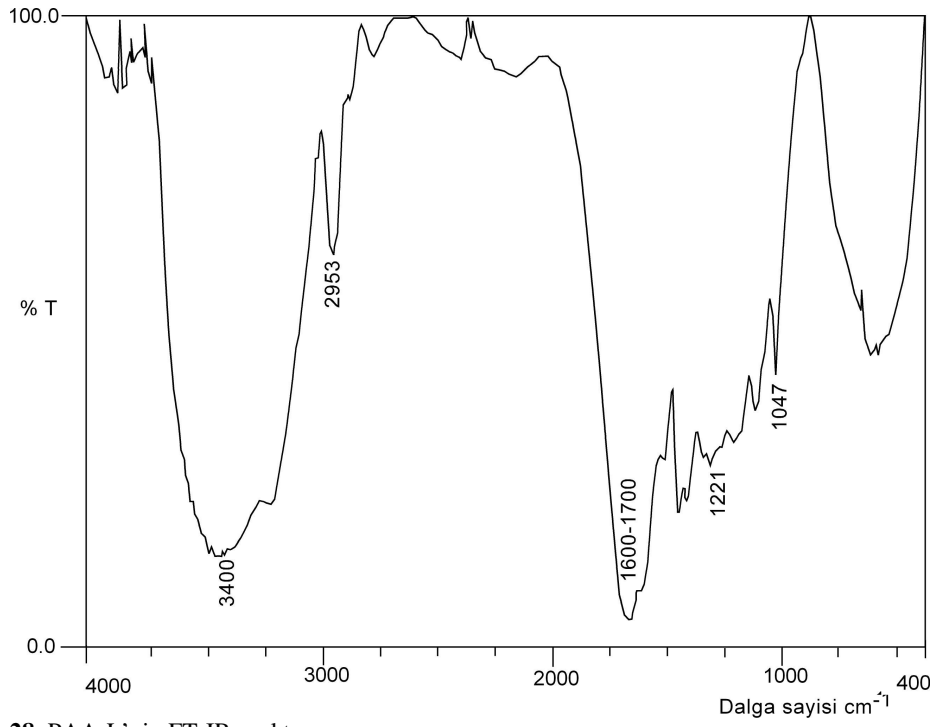
Ek 25: Z-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar

Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
t (dk)	Q (mol kg^{-1})	t (dk)	Q (mol kg^{-1})
0.25	0.08	0.25	0.03
0.50	0.10	0.50	0.03
1	0.09	1	0.03
2	0.09	10	0.04
5	0.10	20	0.04
10	0.13	30	0.05
20	0.11	45	0.05
30	0.14	120	0.06
45	0.15	180	0.06
60	0.15	240	0.07
120	0.15	300	0.07
180	0.18	360	0.08
240	0.16	420	0.08
300	0.19		
360	0.18		
420	0.19		

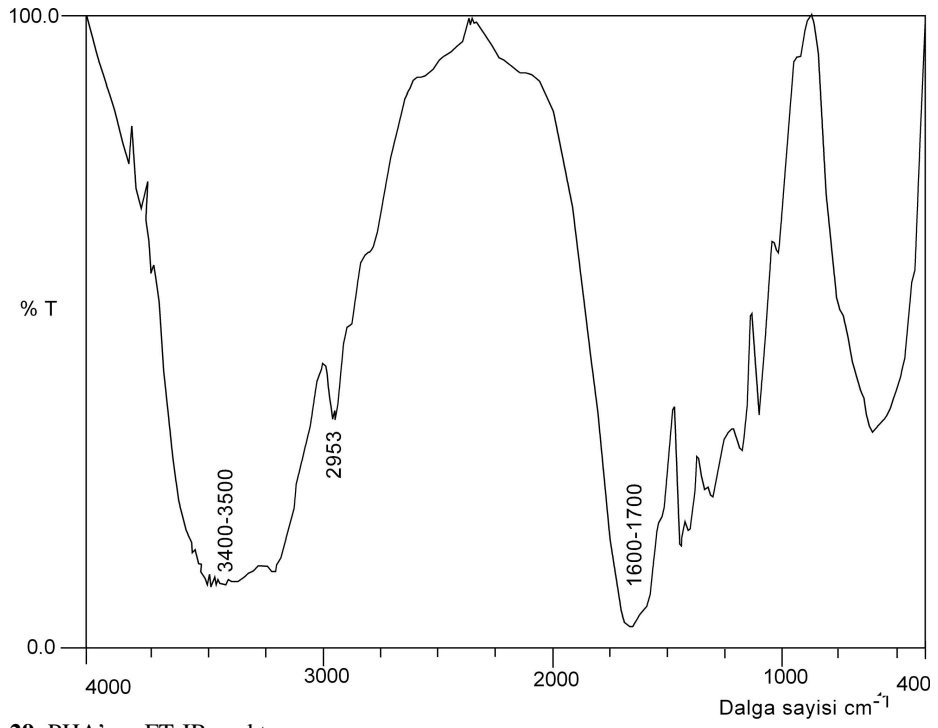
**Ek 26:** L'nin FT-IR spektrumu



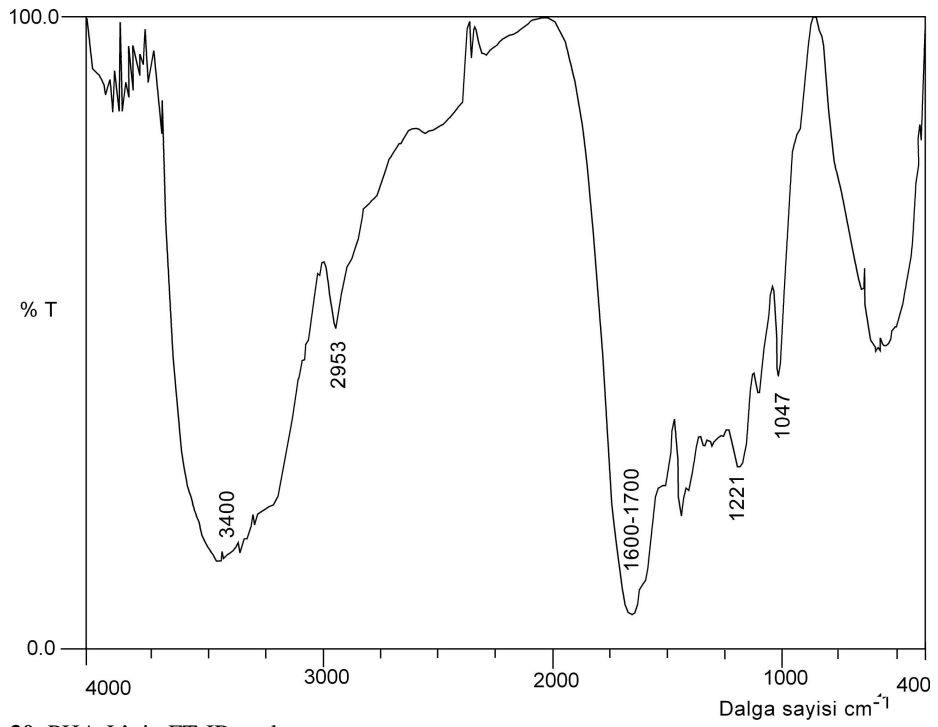
Ek 27: PAA'nın FT-IR spektrumu



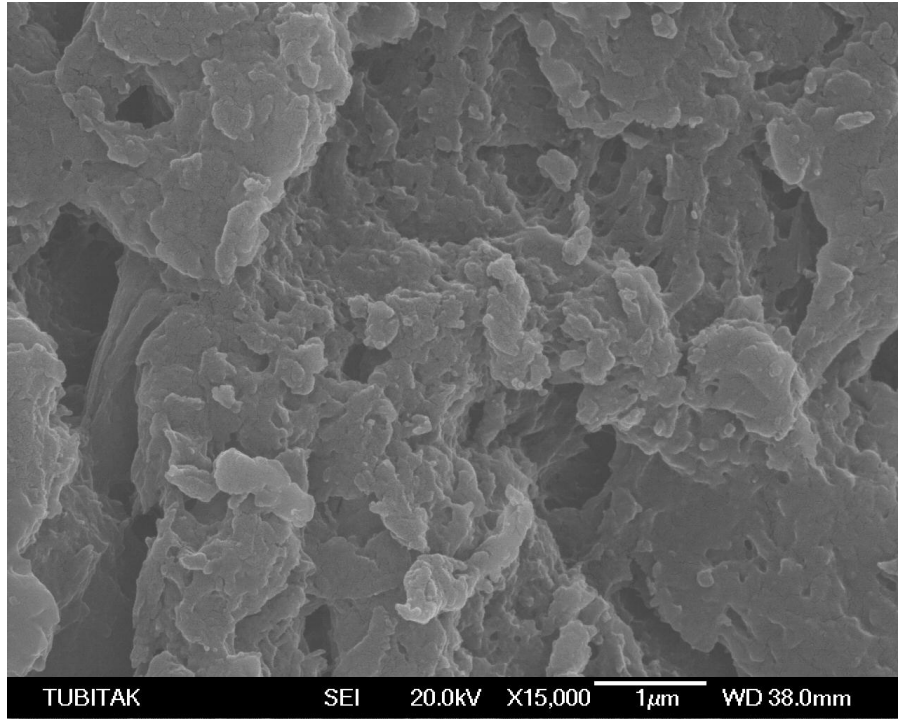
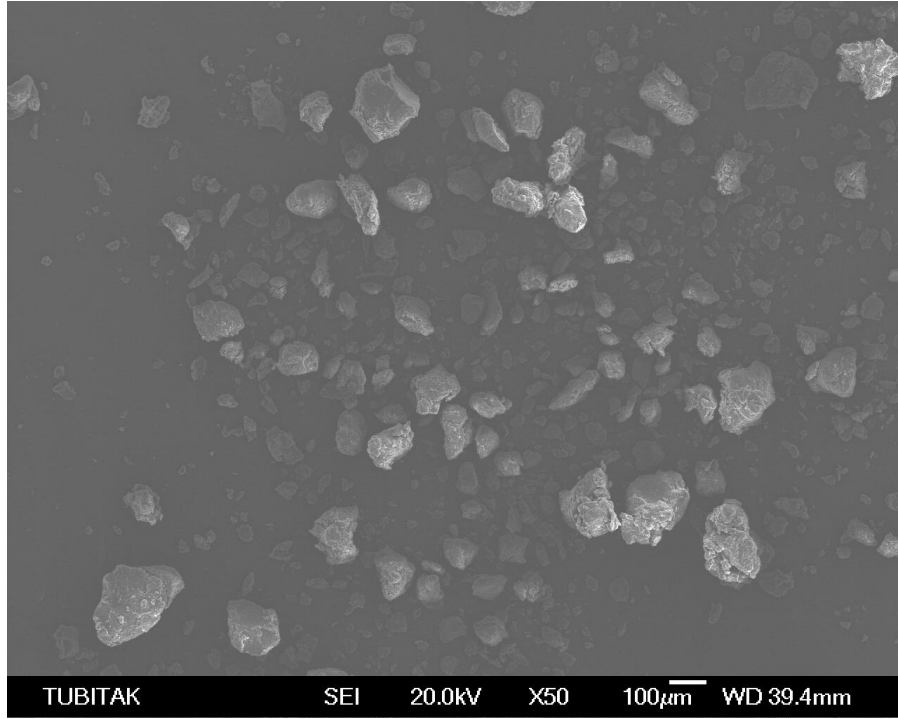
Ek 28: PAA-L'nin FT-IR spektrumu



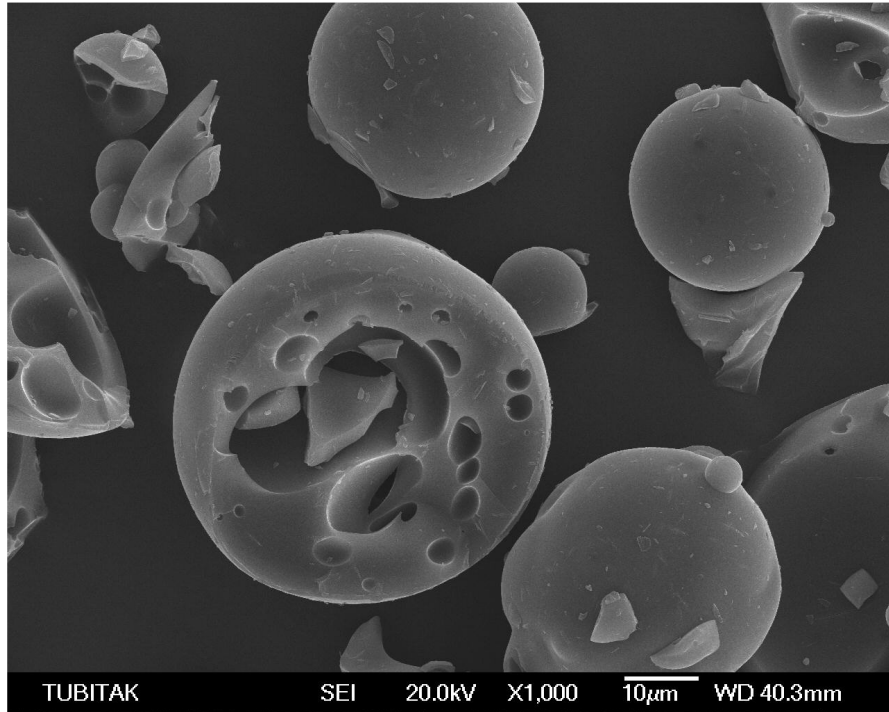
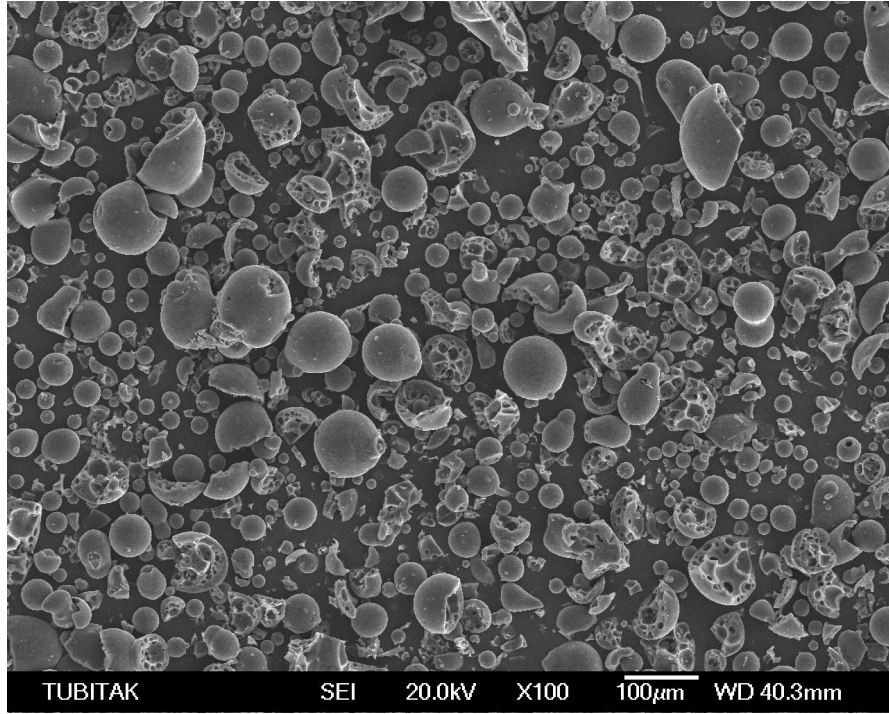
Ek 29: PHA'nın FT-IR spektrumu



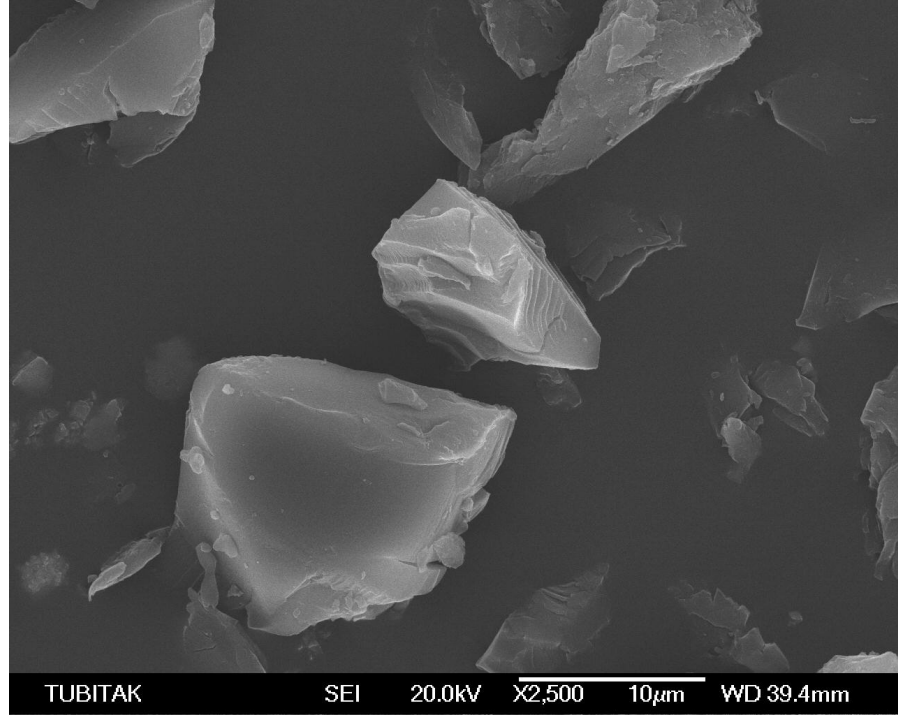
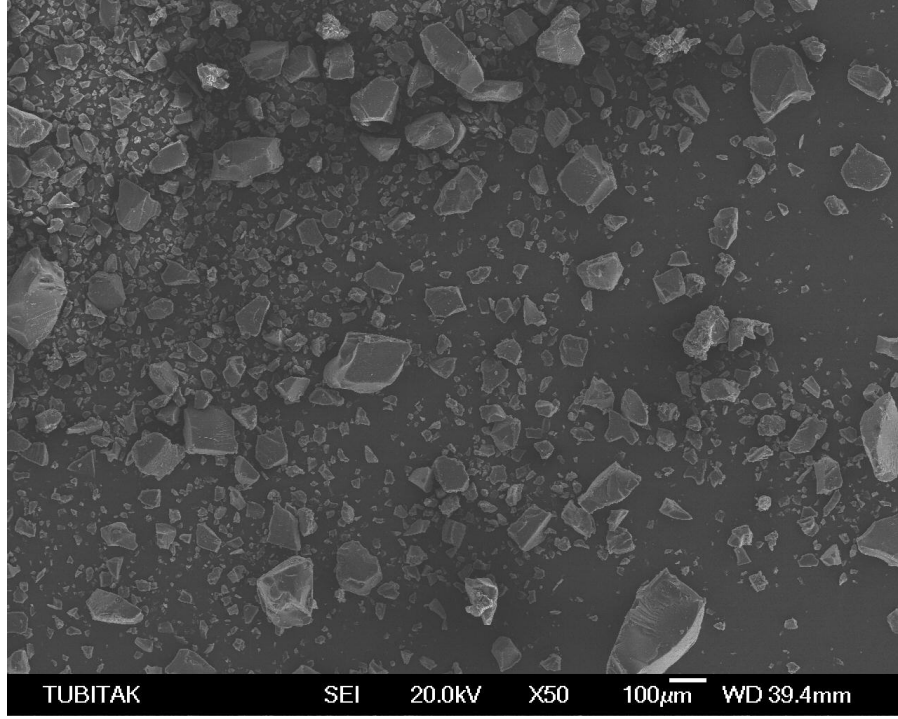
Ek 30: PHA-L'nin FT-IR spektrumu



Ek 31: PAA'in SEM görüntüsü



Ek 32: L'nin SEM görüntüsü



Ek 33: PAA-L'in SEM görüntüsü

Ek 34: KL'e Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)	Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)
1.00x10 ⁻³	0.02	0.02	0.02
4.0x10 ⁻³	0.05	0.02	0.03
0.01	0.10	0.23	0.05
0.03	0.14	0.50	0.06
0.47	0.20	1.19	0.07
1.25	0.24	1.78	0.10
1.96	0.29	2.61	0.11
2.68	0.34	3.22	0.14
3.34	0.39		
3.75	0.47		
4.09	0.56		
4.56	0.75		

Ek 35: KL'e Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Q (molkg ⁻¹)	e ² x10 ⁸	Q (molkg ⁻¹)	e ² x10 ⁸
0.02	11.72	0.01	7.09
0.05	9.48	0.05	4.31
0.10	7.88	0.06	3.55
0.14	6.63	0.07	2.78
0.20	3.61	0.10	2.46
0.24	2.74	0.11	2.17
0.29	2.39	0.14	2.02

Ek 36: PHA'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)	Cd (molL ⁻¹ x10 ³)	Q (molkg ⁻¹)
0.00	0.02	0.02	0.02
0.02	0.05	0.02	0.03
0.04	0.10	0.02	0.07
0.07	0.14	0.02	0.11
0.66	0.18	0.02	0.18
1.62	0.20	0.16	0.26
2.44	0.24	0.40	0.33
3.38	0.27	0.91	0.37
3.83	0.34	1.35	0.42
4.33	0.41	1.92	0.46
		2.44	0.50
		3.48	0.58

Ek 37: PHA'ya Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

Pb ²⁺		UO ₂ ²⁺	
Q (molkg ⁻¹)	e ² x10 ⁸	Q (molkg ⁻¹)	e ² x10 ⁸
0.02	6.69	0.18	7.09
0.04	4.93	0.26	4.66
0.05	3.61	0.33	3.77
0.06	3.02	0.37	3.01
0.06	2.46	0.42	2.68
0.09	2.14	0.46	2.40
0.09	1.88	0.50	2.22
0.10	1.72	0.58	1.97

Ek 38: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
$Cd (molL^{-1} \times 10^3)$	$Q (molkg^{-1})$	$Cd (molL^{-1} \times 10^3)$	$Q (molkg^{-1})$
0.06	0.02	5.07×10^{-4}	0.04
0.05	0.04	0.02	0.07
0.17	0.08	0.57	0.13
0.44	0.10	1.27	0.15
1.18	0.12	1.95	0.18
1.95	0.17	3.71	0.18
3.04	0.18	0.21	0.09
4.10	0.19	2.90	0.17
4.91	0.23	4.61	0.19
6.02	0.24	5.57	0.18
9.27	0.28		

Ek 39: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
$Q (molkg^{-1})$	$e^2 \times 10^8$	$Q (molkg^{-1})$	$e^2 \times 10^8$
0.04	6.02	0.04	12.90
0.08	4.62	0.07	7.25
0.10	3.67	0.13	3.43
0.12	2.79	0.15	2.73
0.17	2.39	0.18	2.39
0.18	2.06	0.18	1.92
0.19	1.86	0.09	4.43
0.23	1.74	0.17	2.10
0.24	1.61	0.19	1.78
0.28	1.35	0.18	1.66

Ek 40: PHA-L'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
$Cd (molL^{-1} \times 10^3)$	$Q (molkg^{-1})$	$Cd (molL^{-1} \times 10^3)$	$Q (molkg^{-1})$
0.00	0.02	0.02	0.02
0.02	0.05	0.02	0.03
0.04	0.10	0.02	0.07
0.07	0.14	0.02	0.11
0.66	0.18	0.02	0.18
1.62	0.20	0.09	0.27
2.44	0.24	0.22	0.35
3.38	0.27	0.58	0.40
3.83	0.34	1.14	0.44
4.33	0.41	1.81	0.47
		2.23	0.52
		3.35	0.59

Ek 41: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışması ile ilgili Dubinin-Radushkevich sonuçları

Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
Q (mol kg^{-1})	$e^2 \times 10^8$	Q (mol kg^{-1})	$e^2 \times 10^8$
0.05	7.19	0.18	7.09
0.10	6.29	0.27	5.38
0.14	5.63	0.35	4.34
0.18	3.29	0.40	3.41
0.20	2.53	0.44	2.82
0.24	2.22	0.47	2.45
		0.52	2.29
		0.59	2.00

Ek 42: PHA, PAA-L ve PHA-L yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçlar

	$T(K)$	Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
		C_d (mol $L^{-1} \times 10^3$)	Q (mol kg^{-1})	C_d (mol $L^{-1} \times 10^3$)	Q (mol kg^{-1})
PHA	283	2.54	0.11	3.25	0.23
	298	2.31	0.13	1.15	0.44
	313	1.45	0.22	1.67×10^{-2}	0.55
PAA-L	283	2.31	0.13	2.50	0.12
	298	2.23	0.14	2.45	0.13
	313	2.11	0.15	2.18	0.15
PHA-L	283	1.37	0.23	2.32	0.32
	298	1.06	0.26	1.04	0.45
	313	0.12	0.35	1.02×10^{-2}	0.55

Ek 43: PHA'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar

t (dk)	Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
	Q (mol kg^{-1})	t (dk)	Q (mol kg^{-1})	t (dk)
0.25	0.12	0.25	0.07	0.25
0.50	0.12	0.50	0.08	0.50
1	0.12	1	0.09	1
2	0.12	2	0.09	2
5	0.13	5	0.11	5
10	0.14	10	0.11	10
15	0.14	15	0.11	15
30	0.15	30	0.12	30
45	0.15	45	0.13	45
60	0.15	60	0.13	60
105	0.15	105	0.15	105
186	0.15	186	0.16	186
261	0.15	261	0.18	261
300	0.15	300	0.19	300
360	0.15	360	0.19	360
420	0.15	420	0.20	420

Ek 44: PAA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar

Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
<u>t (dk)</u>	<u>Q (molkg⁻¹)</u>	<u>t (dk)</u>	<u>Q (molkg⁻¹)</u>
0.25	0.13	0.25	0.06
0.50	0.15	0.50	0.06
1	0.14	1	0.08
2	0.14	2	0.08
5	0.14	5	0.08
10	0.14	10	0.08
15	0.14	20	0.09
30	0.15	30	0.09
45	0.15	45	0.09
60	0.16	60	0.09
120	0.16	90	0.09
196	0.16	180	0.09
271	0.17	240	0.10
306	0.17	300	0.10
364	0.17	420	0.11
420	0.17		

Ek 45: PHA-L'ye Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar

Pb^{2+}		UO_2^{2+}	
<u>t (dk)</u>	<u>Q (molkg⁻¹)</u>	<u>t (dk)</u>	<u>Q (molkg⁻¹)</u>
0.25	0.15	0.25	0.23
0.50	0.17	0.50	0.23
1	0.18	1	0.25
2	0.19	2	0.26
5	0.21	5	0.27
10	0.22	10	0.27
15	0.22	15	0.29
30	0.23	30	0.29
45	0.24	45	0.30
60	0.25	60	0.33
120	0.25	120	0.35
196	0.24	196	0.35
271	0.24	271	0.36
306	0.24		