

T.C.
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİANİLİN VE ŞEKER PANCARI POSASINDAN
ELDE EDİLEN KOMPOZİTLERİN ATIK
SULARDAN NİKEL VE BAKIRIN
UZAKLAŞTIRILMASINDA ADSORBENT OLARAK
KULLANILMASI

Kevser YİĞİT

Danışman: Doç. Dr. Songül ŞEN GÜR SOY

BURDUR, 2015

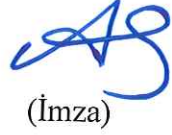
YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

KEVSER YİĞİT tarafından **Doç. Dr. SONGÜL ŞEN GÜRSOY** yönetiminde hazırlanan “**Polianilin Ve Şeker Pancarı Posasından Elde Edilen Kompozitlerin Atık Sulardan Nikel Ve Bakırın Uzaklaştırılmasında Adsorbent Olarak Kullanılması**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 08/10/2015

Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ
Süleyman Demirel Üniversitesi

(Başkan)



(İmza)

Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

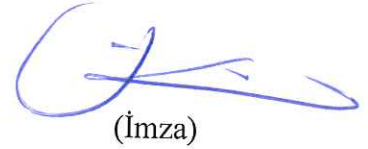
(Jüri Üyesi)



(İmza)

Doç. Dr. İsmail KAYAĞİL
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

(Jüri Üyesi)



(İmza)

ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

.....
Yrd. Doç. Dr. İ. İskender SOYASLAN

Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Polianilin ve Şeker Pancarı Posasından Elde Edilen Kompozitlerin Atık Sulardan Nikel ve Bakırın Uzaklaştırılmasında Adsorbent Olarak Kullanılması**” başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

14/09/2015

(İmza)

Kevser YİĞİT

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince ve tezin oluşumu, yazımı ve deneysel çalışmalarım sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan değerli tez danışmanı hocam, Sayın Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY' a şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, yaptığım tüm işlerde beni cesaretlendiren, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ailelerime ve eşim Aydın YİĞİT' e, teşekkür etmekten mutluluk ve onur duyarım.

Lisans eğitimin boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER, Doç. Dr. İsmail KAYAĞİL, Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI ve Yrd. Doç. Dr. Yasin ARSLAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın labaratuvar imkanlarından yararlanmama imkan tanıyan Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ' e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın katkılarından dolayı TÜBİTAK' a, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' ne ve Türkiye Çevre Koruma Vakfı' na teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmalarımın, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, her konuda bana destek olan dostum Ceyda CANOLUK' a teşekkür ederim.

Ekim, 2015

Kevser YİĞİT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL DİZİNİ	iv
ÇİZELGE DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. İletken Polimerler ve Tarihsel Gelişimi.....	3
2.1.1. İletken Polimerlerin İletkenliğinin Açıklanması.....	4
2.1.1.1. Polimerlerde İyonik İletkenlik	4
2.1.1.2. Polimerlerde Elektronik İletkenlik	5
2.1.1.3. Band Kuramı ve İletkenlik Mekanizması	6
2.1.2. İletken Polimerlerde Doping İşlemi.....	8
2.1.2.1. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları.....	9
2.1.2.2. Atlama (Hopping) Olayı	10
2.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	11
2.3. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	11
2.4. Anilin ve Polianilin.....	12
2.4.1. Anilin	12
2.4.1.1. Anilin Eldesi	12
2.4.2. Polianilin.....	13
2.4.2.1. Polianilinin Tarihçesi	13
2.4.2.2. Polianilin Adlandırılması	13
2.4.2.3. Polianilinin Sentezi	13
2.4.2.4. Polianilinin Yapısı ve Özellikleri.....	15
2.4.2.5. Polianilinin Kullanım Alanları.....	18
2.5. Adsorpsiyon.....	19
2.5.1. Adsorpsiyon İzotermi	20
2.5.1.1. Langmuir İzotermi	20
2.5.1.2. Freundlich İzotermi.....	21
2.5.2. Ağır Metal Adsorpsiyonu	22
2.6. Bakır	22
2.7. Nikel	23
2.8. Polianilin Kompozitleri	24
2.9. Şeker Pancarı	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler Ve Cihazlar.....	28
3.1.1. Kimyasal Maddeler.....	28
3.1.2. Aletler ve Cihazlar	28
3.1.2.1. Ultrasonik Banyo	28

3.1.2.2. Manyetik Karıştırıcı	28
3.1.2.3. Vakum Pompası	29
3.1.2.4. Hassas Terazi	29
3.1.2.5. Pelet Hazırlama Cihazı.....	30
3.1.2.6. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR).....	30
3.1.2.7. Elektronik Dijital Kalınlık Ölçer.....	30
3.1.2.8. Dört Nokta (Four Probe) İletkenlik Ölçüm Cihazı	30
3.1.2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	31
3.1.2.10. UV-Vis Spektrometresi	32
3.1.2.11. ICP/OES İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi	32
3.1.2.12. pH metre.....	33
3.2. Kimyasal Sentezler	34
3.2.1. Anilin Homopolimerinin Sentezi.....	34
3.2.2. Şeker Pancarı Posası/ Polianilin Kompozitlerinin Sentezi	34
3.3. Hazırlanan Kompozitlerin Sulu Ortamdan Bakır Ve Nikeli Uzaklaştırması	35
3.3.1. Sulu Çözeltiler İçin Adsorpsiyon Çalışmaları	35
3.3.2. Atık Su İçin Adsorpsiyon Çalışmaları	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	36
4.1. FTIR Sonuçları	36
4.2. SEM Sonuçları.....	39
4.3. İletkenlik Sonuçları.....	42
4.4. Ağır Metal Uzaklaştırma Sonuçları.....	42
4.4.1. Bakır ve Nikel İçin Kalibrasyon Grafikleri	42
4.4.2. Optimizasyon Çalışmaları.....	43
4.4.2.1. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine pH'nın Etkisi	43
4.4.2.2. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine Adsorbent Dozajının Etkisi ...	45
4.4.2.3. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi.....	45
4.4.2.4. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi....	46
4.4.2.5. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine Çözelti Derişiminin Etkisi	47
4.4.3. Atık Su İçin Adsorpsiyon Çalışmaları	48
4.4.4. Optimum Koşullardaki Adsorpsiyon İzotermi.....	49
5. SONUÇLAR.....	52
6. KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	59

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Bazı yaygın iletken polimerler.....	4
Şekil 2.2. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması.....	4
Şekil 2.3. Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı gösteren band diyagramı.....	6
Şekil 2.4. Polianilin ve bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması.....	7
Şekil 2.5. Polimer zincirinde yükün taşınması.....	10
Şekil 2.6. Anilin molekülünün rezonans yapısı.....	12
Şekil 2.7. Polianilin çeşitli redoks formları.....	16
Şekil 2.8. İletken polianilin olan emeraldin tuzunun emeraldin bazına dönüşümü.....	17
Şekil 2.9. Langmuir izoterm grafiği.....	21
Şekil 3.1. Ultrasonik banyo.....	28
Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı.....	29
Şekil 3.3. Vakum pompası.....	29
Şekil 3.4. Hassas terazi.....	29
Şekil 3.5. Pelet hazırlama cihazı.....	30
Şekil 3.6. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR).....	30
Şekil 3.7. Dört Nokta (Four Probe) iletkenlik ölçüm cihazı.....	31
Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu.....	32
Şekil 3.9. UV-VIS Spektrometre cihazı.....	32
Şekil 3.10. ICP/OES indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi.....	33
Şekil 3.11. pH metre cihazı.....	33
Şekil 3.12. (a) Kurutulmuş (b) öğütülmüş şeker pancarı posası.....	34
Şekil 4.1. PANİ' in FTIR sonucu.....	37
Şekil 4.2. SSP' nin FTIR sonucu.....	38
Şekil 4.3. SSP/PANİ kompozitinin FTIR sonucu.....	38
Şekil 4.4. SSP' e ait SEM mikrografı.....	39
Şekil 4.5. PANİ' e ait SEM mikrografı.....	39
Şekil 4.6. SSP/PANİ kompozitine ait SEM mikrografı.....	40

Şekil 4.7. Ni (II) çözeltisi ile muamele edilmiş SSP/PANİ kompozitine ait SEM mikrografi	40
Şekil 4.8. Cu (II) çözeltisi ile muamele edilmiş SSP/PANİ kompozitine ait (a) 100 µm ve (b) 10 µm SEM mikrografi.....	41
Şekil 4.9. Bakırın kalibrasyon grafiği	42
Şekil 4.10. Nikelin kalibrasyon grafiği	43
Şekil 4.11 Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine pH' ın etkisi.....	44
Şekil 4.12. Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajının etkisi	45
Şekil 4.13. Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine karıştırma hızının etkisi.....	46
Şekil 4.14. Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine karıştırma süresinin etkisi	47
Şekil 4.15. Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine çözelti derişiminin etkisi	47
Şekil 4.16. ICP-OES cihazında okutulan (a) bakır ve (b) nikel standart çözeltileri için kalibrasyon grafikleri	48
Şekil 4.17. Bakır standart çözeltileri için (a) Langmuir, (b) Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri	49
Şekil 4.18. Nikel standart çözeltileri için (a) Langmuir, (b) Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri	50

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Doplanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri	8
Çizelge 2.2. Polianilinin özellikleri.....	18
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	28
Çizelge 4.1. İletkenlik sonuçları	42
Çizelge 4.2. Çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları.....	43
Çizelge 4.3. Bakır ve nikel standart çözeltilerinin dalga boyu ve tayin sınırı (LOD) değerleri	49
Çizelge 4.4. Atık suda nikel bakır uzaklaştırılması için SSP/PANİ kompoziti ile muamele öncesi ve sonrası derişim değerleri	49
Çizelge 4.5. Bakır ve nikel çözeltileri için hesaplanan Langmuir değerleri	51
Çizelge 4.6. Bakır ve nikel çözeltileri için hesaplanan Langmuir sabitleri	51
Çizelge 5.1. Belirlenen optimum koşullar	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

COD	: Kimyasal oksijen gereksinimi
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
PANİ	: Polianilin
rpm	: Rounds per minute (Bir dakikadaki dönüş sayısı)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
ton/da	: Dönüm başına düşen ton miktarı
UV- Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi
WHO	: World Health Organization
XRD	: X-Ray kırınımı

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİANİLİN VE ŞEKER PANCARI POSASINDAN ELDE EDİLEN KOMPOZİTLERİN ATIK SULARDAN NİKEL VE BAKIRIN UZAKLAŞTIRILMASINDA ADSORBENT OLARAK KULLANILMASI

Kevser YİĞİT

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Songül ŞEN GÜR SOY

Ekim, 2015

Bu çalışmada, şeker pancarı posası/polianilin (SSP/PANİ) kompozitleri sentezlenerek atık sulardan bakır ve nikel uzaklaştırılmasında kullanımı araştırılmıştır. Sentezlenen kompozitlerin yapısal özellikleri Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), iletkenlik özellikleri ise four-probe iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak incelenmiştir. Sulu çözeltilerden metal uzaklaştırma çalışmaları ise Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis) cihazı ile takip edilmiştir. Bu aşamada adsorbent miktarı, karıştırma hızı ve zamanı, metal çözeltilerinin başlangıç derişimleri, pH gibi parametreler değiştirilerek, adsorpsiyon için en uygun şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlarda atık sudan metal uzaklaştırma çalışmalarının sonuçları İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı ile takip edilmiştir. FTIR ve SEM sonuçları SSP/PANİ kompozitlerinin oluştuğunu desteklemiştir. İletkenlik sonuçları sentezlenen kompozitin iletkenliğinin ($1,927 \times 10^{-5}$ S/cm) polianilinin iletkenliğinden ($1,98 \times 10^{-2}$ S/cm) daha düşük olduğu göstermiştir. Optimum koşullarda, atık su ile muamele edilen SSP/PANİ kompoziti için elde edilen ICP-OES sonuçları, kompozitin bakır ve nikel uzaklaştırılmasında kullanılabileceğinin göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polianilin, şeker pancarı posası, bakır, nikel, adsorpsiyon.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 252-YL-14 no'lu projeden, TÜBİTAK 2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı tarafından 1649B021413182 no'lu projeden ve Türkiye Çevre Koruma Vakfı tarafından desteklenmiştir.

SUMMARY

M. Sc. THESIS

USE OF COMPOSITES OBTAINED FROM POLYANILINE AND SUGAR BEET PULP AS AN ADSORBENT TO REMOVE NICKEL AND COPPER FROM WASTEWATER

Kevser YİĞİT

Mehmet Akif Ersoy University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY

October, 2015

In this study, sugar beet pulp/polyaniline (SSP/PANI) composites were synthesized and it was investigated that the use of composites for the removal of copper and nickel from wastewater. The structural properties of composites were investigated with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The morphological properties of composite were investigated with Scanning Electron Microscope (SEM) and the conductivity properties of the composite were determined by using four probe conductivity meter. The metal removal studies from aqueous solutions were monitored by Ultraviolet Visible Absorption Spectrometer (UV-Vis). At this stage, some parameters, such as adsorbent dosage, rotating speed and contact time, initial concentration of the metal solutions and pH was changed and the most suitable conditions were detected. The results of the metal removal from wastewater studies were performed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) at the optimum conditions. FTIR and SEM results supported the formation of SSP/PANI composites. The conductivity results showed that the conductivity of composite (1.927×10^{-5} S/cm) is lower than polyaniline (1.98×10^{-2} S/cm). Under the optimum conditions, the ICP-OES results obtained for the SSP/PANI composite treated with wastewater, showed that the composite can be used for removal of copper and nickel.

Key words: Polyaniline, sugar beet pulp, copper, nickel, adsorption

The present M.Sc. Thesis was supported by Mehmet Akif Ersoy University, Coordination of Scientific Research Projects and TUBITAK 2211 Domestic Graduate Scholarship Program, Under the Project numbers of 252YL14 and 1649B021413182, respectively. It was also supported by Turkey Environmental Protection Foundation.

1. GİRİŞ

Polimerler genellikle yalıtkan malzemelerdir veya çok düşük elektriksel iletkenliğe sahiptirler. İletken polimerler ise; yapılarında uzun konjuge çift bağı zincirler bulunması nedeniyle iletkenlik özelliğine sahiptirler. İletken polimerler, günümüzde polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusu olmuştur. PANİ, iletken polimerler arasında en yaygın olarak incelenen ve gelecek vaat eden iletken polimerlerden biridir. Anilin; kolay polimerleşmesi, elektrokimyasal özellikleri, eşsiz elektriksel ve yüksek çevresel kararlılığı ve düşük maliyeti nedeni ile tercih edilmektedir (Dalas vd., 2004; Ryu vd., 2004; Manigandan vd., 2008).

Son birkaç yıl içinde, PANİ-metal pilleri konusunda yoğun bir çalışma yapılmıştır. Bunun nedeni, diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında polianilin kimyasal ve elektrokimyasal yolla kolay hazırlanması, neme ve havanın yükseltgenmesine karşı kararlı olmasıdır. PANİ filmlerinin optik karakteristikleri, iletkenliğin değişimi ile beraber değişir (Kobayashi vd., 1984a). PANİ filmleri, indirgen halde optik geçirgenliği fazla olup iletkenliği düşüktür. Oysa yükseltgen halde renkli ve oldukça iletkendir. Renklenme ve iletkenlik, filmlerin dopingi ile birlikte oluşmaktadır. Kobayashi ve arkadaşları ilk kez PANİ filmlerinin elektrokromik reaksiyon mekanizmalarını ve bunların sıvı elektrolitlerle birlikte pratik olarak elektrokromik display cihazlara uygulanmasını rapor etmişlerdir (Kobayashi vd., 1984b).

Yaptığımız bu çalışmada SSP/PANİ kompoziti ilk kez sentezlenmiştir ve sentezlenen kompozit atık sulardan bakır ve nikel uzaklaştırmasında kullanılmıştır. Ülkemizde ekiliş alanı ve üretim miktarı açısından en önemli bitkilerden biri şeker pancarıdır. Yıllara göre değişmekle birlikte her yıl yaklaşık 4 milyon dekar alanda, 20 milyon ton şeker pancarı üretimi yapılmaktadır (Ak ve Uzatici, 2001). Üretimi oldukça fazla olan pancardan şeker elde edilirken atık olarak melas adı verilen şeker pancarı posası oluşur. Bu atıkların bir kısmı gübre olarak kullanılmasına karşın büyük bir kısmında çevreyi kirletmektedir. Çalışmaya şeker pancarı posası (SSP) kurutularak ve öğütülerek başlanmıştır. SSP/PANİ kompozitlerinin sentezi kimyasal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozitlerin yapısal özellikleri FTIR, morfolojik özellikleri SEM, iletkenlik ölçümleri ise four probe iletkenlik ölçüm cihazı ile incelenmiştir. Sulu çözeltilerden bakır ve nikel ağır metallerinin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak SSP/PANİ kompoziti kullanımı UV- Vis cihazı ile takip edilmiştir. Bu

aşamada adsorbent miktarı, karıştırma hızı ve zamanı, metal çözeltilerinin başlangıç derişimleri, pH gibi parametreler için en uygun şartlar belirlenmiştir. Sonrasında optimum koşullarda atık sulardan nikel ve bakır uzaklaştırılması ICP-OES cihazı ile incelenmiştir.

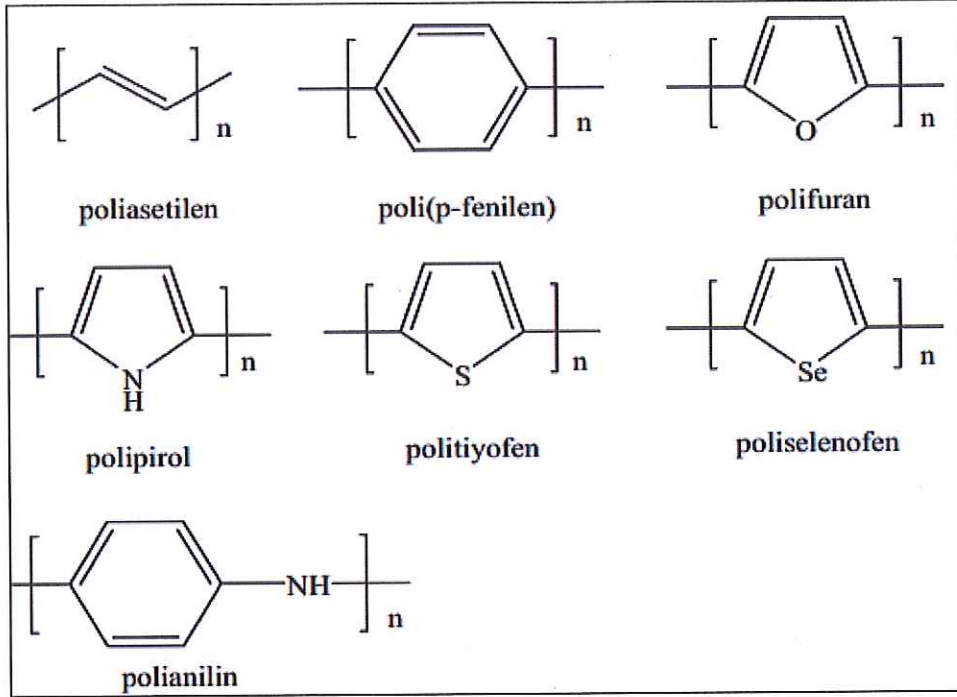
2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler ve Tarihsel Gelişimi

İletken polimerler, yapılarında metalik özellikte element bulundurmadan elektriksel iletkenlik gösteren organik bileşiklerdir ve organik metal olarak da adlandırılırlar. İletken polimerlerin kolay üretilebilir olmaları, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal kararlılıklarının yanında, elektriksel ve fiziksel özellikleri bilim adamlarının bu alanda çalışma yapmalarına sebep olmuştur. İletken polimer alanında ilk önemli çalışma olan poliasetilenin başarılı sentezi (Shirakawa vd., 1977) tekrar şarj edilebilen aktif batarya elektrotu üzerinde çalışmalar yapılmasını sağlamıştır. İletken polimerlerin üretimi pirol, furan, anilin, tiyofen vb. gibi konjuge bağlarına sahip organik maddelerden kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sağlanır.

Anilin siyahı olarak da bilinen PANİ ilk olarak Letheby tarafından 1862 yılında sentezlenmiştir. 1962 yılında Mohilner ve çalışma arkadaşları PANİ üzerine yaptığı çalışmalar ile özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmalarda vakumla oluşturulmuş PANİ ince filmlerinin gaz sensörü özelliği gösterdiği görülmüştür. Metal-polimer etkileşimi, elektriksel iletkenlik, optik absorpsiyon ve elektriksel kapasitans, gaz moleküllerinin varlığından etkilenmektedir. Bu sonuçlar CO, NH₃, HCl ve HCN gibi gazlara karşı sensörlerin geliştirilmesine öncülük etmiştir. PANİ temelli gaz sensörleri ucuz ve bu gazlara karşı yeterli miktarda seçicidir. Politiyofen ilk defa Mayer tarafından 1883 yılında sentezlenmiştir. Yüksek iletkenlik gösteren polipirol 1961 yılında H. Lund tarafından toz halde üretilmiştir. 1971 yılında Diaz ve arkadaşları Pt elektrot üzerinde esnek ve kararlı yapıda polipirol filmi elde edilmiştir (Diaz vd., 1981). 2000 yılında yarı iletken polimerleri değişik yöntemlerle katkılayarak (doping) iletken özellik kazanabileceğini, iletken polimer alanında yaptıkları çalışmalardan dolayı Nobel ödülü alan Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa bulmuşlardır.

Polimer materyallerinin iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsü içinde bulunan elektronların polimer zinciri boyunca taşınabileceği uygun merkezlerinin olması gerekir. Konjuge çift bağ içeren politiyofen, PANİ, poliindol, polifuran gibi polimerler bu koşula uyar.

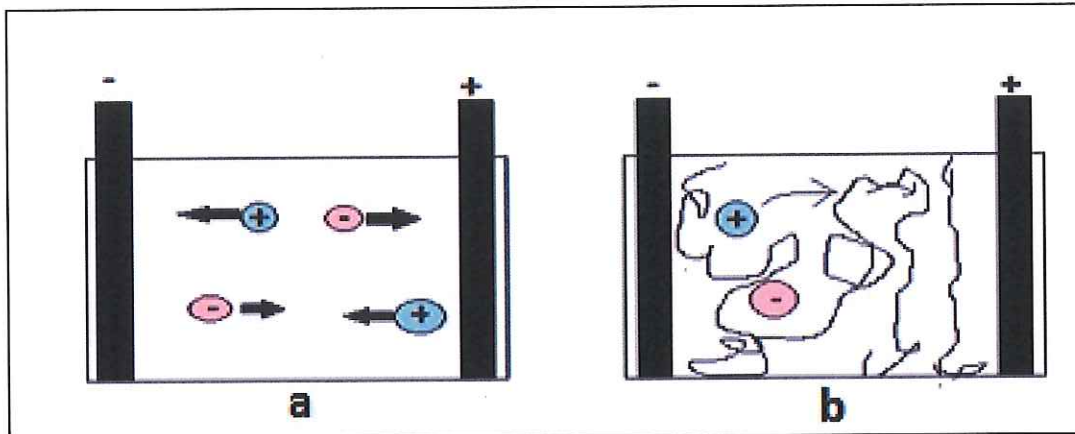


Şekil 2.1. Bazı yaygın iletken polimerler

2.1.1. İletken Polimerlerin İletkenliğinin Açıklanması

2.1.1.1. Polimerlerde İyonik İletkenlik

Polimer moleküllerinin bazıları tuzlar için katı çözücüdür. Bu özellikten faydalanmak suretiyle iyonik mekanizmadan yola çıkarak iletken polimerler hazırlanabilmektedir. Suda çözünen NaCl' nin elektriği iletme mekanizmasına dayanarak bu tür polimerlerdeki iyonik iletkenlik açıklanabilmektedir.



Şekil 2.2. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözülmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözülmüş tuz (Şahmetlioğlu, 2004).

NaCl çözeltisi içerisinde ve elektrik potansiyeli altında Na^+ ve Cl^- iyonları zıt elektrotlara göç eder ve bu sayede elektrik iletir(Şekil 2.2a). Ortamdaki çözücünün çözülmüş olan iki iyonu solvatize etme kabiliyetine bağlı olarak iyonların birbirinden ayrılması kolaylaşmaktadır. Çoğunlukla polimerlerin iyonik iletkenlik göstermesi için yapılarında elektron verici bir grup bulundurduğu bilinmektedir. Polimerin yapısında bulunan bu elektron verici gruplar katyonik bileşiklerle zayıf bağlar oluştururlar. Bu sayede polimer, tuzun her iki iyonunu veya iyonlardan birini solvatize eder ve iyonların ayrılması kolaylaşır. İyonların birbirinden ayrılması yükün taşınması açısından önem taşır. Çünkü iyonlar birbirinden yeterince uzaklaşmadığı takdirde iyon çifti olarak davranmayı tercih ederler. Ancak solvatizasyon ile iyonlar yeterince birbirinden ayrılırsa da uygun elektroda göç etmek için yeterli hareketliliğe sahip değillerse, böyle bir sistem zayıf iletkenlidir. Bu nedenle polimerlerin yeterince esnek olması ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olması gerekir. Kısaca, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik derecesi düşük olmalıdır.

Polimerlerde iyonik iletkenliğin mekanizması tam olarak aydınlatılmamış olmasına rağmen şu şekilde açıklama getirilebilir. Ortamda kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya biri polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı eğilip bükülme hareketi ile zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimer üzerindeki bir grubun bir başka polimer zincirindeki benzer gruba iyon transferi şeklindedir. Eğer ortama elektriksel potansiyel uygulanırsa iyon difüzyonu tek yönde olacaktır. Örneğin, katyon, bir polimer molekülünden diğerine atlayarak katoda doğru göç edecektir (Şekil 2.2b). Burada iyon difüzyonuna olanak sağlayan serbest hacmin, iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma, amorf polimerin, elektriksel iletkenliğini açıklamada niçin daha uygun olduğunu ve sıcaklığın yükselmesiyle iletkenliğin neden arttığını açıklamaktadır(Şahmetlioğlu,2004).

2.1.1.2. Polimerlerde Elektronik İletkenlik

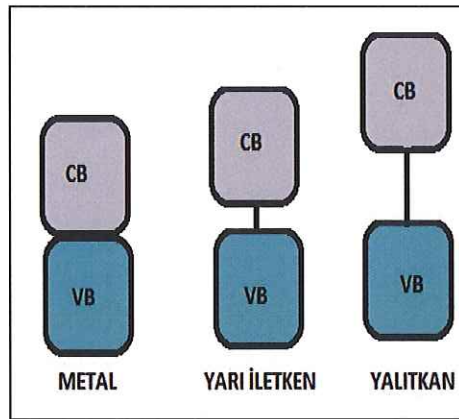
Ana zinciri boyunca yapısında konjuge çift bağlar bulduran polimerler elektronik iletkenlik gösterebilmektedir. Ancak yüksek düzeyde iletkenlik istenilen durumlarda polimerin yapısında konjuge çift bağların bulunması yeterli değildir. Polimerin iletkenliğinin artırılması için doping işleminden geçirilmesi gerekir. Doping işlemi sayesinde polimerin yapısına elektronlar verilerek polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Polimerlerde elektriksel iletkenlik oluşan bu boşluklar sayesinde meydana gelmektedir. Doping işleminde verilen elektronların artı yüklü boşluklar oluşturmasıyla ve

bu boşluklara başka bir yerden atlayan elektronlar gelecektir. Bu atlayan elektronların geldiği yerde de boşluklar meydana gelecektir. Bu süreç bütün bir zincir boyunca sürekli devam ederek elektrik iletkenliği sağlanmaktadır.

2.1.1.3. Band Kuramı ve İletkenlik Mekanizması

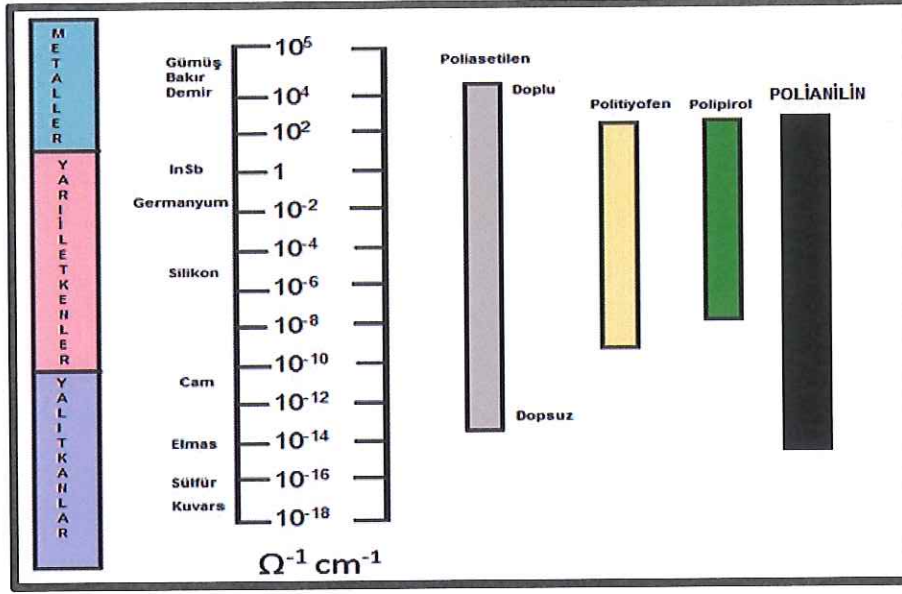
İletken, yalıtkan, yarı iletken ve polimerlerde elektronik iletkenlik mekanizması Band Kuramı ile açıklanabilmektedir. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki enerji düzeyleri farklıdır. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısında artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda bağ bandı veya Valens bandı denir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.



Şekil 2.3. Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı gösteren band diyagramı

Antibağ orbitallerinin sayıları arttıkça oluşturdukları enerji bandına ise iletkenlik bandı adı verilir. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Band eşik enerjisinin büyüklüğüne göre maddeler yalıtkan, yarı iletken, iletken olarak gruplandırılırlar.



Şekil 2.4. Polianilin ve bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması

Yalıtkanlarda bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğundan elektronların bir yöne akımını sağlamak için ısı ve ışık yardımıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda ise band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir.

Yarı iletkenlerde yalıtkanlardan daha düşük olan band eşik enerjisinden dolayı ısı ve ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektrik bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı iletkenler denir. Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi ise; dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir.

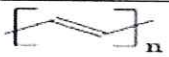
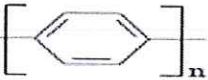
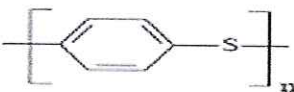
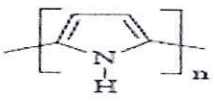
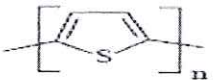
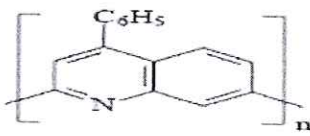
İletken olan çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir ve bir başka komşu metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, Valens bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında

geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu valens ya da iletkenlik bandı üzerinde veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlanır (Saçak, 2002).

2.1.2. İletken Polimerlerde Doping İşlemi

Polimerler ya yalıtkan özelliktedirler ya da yarı iletken özelliğe sahiptirler. İletken polimer yapmak için konjuge π bağlarına sahip bir polimeri uygun bir reaktifle yükseltmek veya indirmek gerekir. Sentezlenen polimer doping işlemiyle daha büyük bir iletkenliğe ulaşır. Bu iletkenlik metallerin gösterdiği iletkenliğe yakındır. Konjuge polimerlerdeki (polipirol gibi) doping işlemi polimerin yükseltgenmesiyle oluşan bir yük değişimi reaksiyonudur.

Çizelge 2.1. Doplanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri (Cowie, 1991).

Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenliği ($S\ cm^{-1}$)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF_5 , I_2 , Li, K)	$500-1,5 \times 10^3$
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF_5 , Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF_5)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil- kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

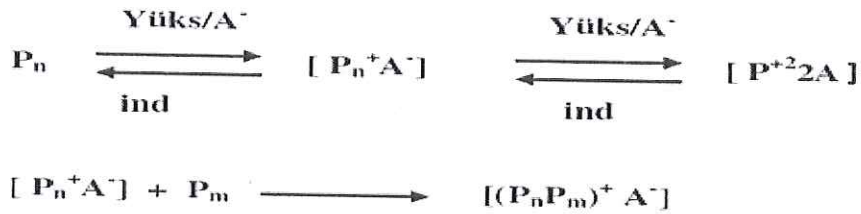
Polimerler aşağıdaki tekniklerle doplanabilirler

1. Gaz fazında doping,
2. Çözelti ortamında doping,
3. Elektrokimyasal doping,
4. Radyasyon kaynaklı doping,
5. İyon değişimi dopingi.

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir (Bernasik, 2005).

2.1.2.1. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları

Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen/indirgen sübstitüentlerle ya da elektron alıcı/verici radikallerle katkılama işlemiyle birkaç kat artırılabilir (Cataldo ve Maltese, 2002; Anunziata vd., 2005). Polimerin katkılanması, polimerin kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanmasıyla veya elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulayarak katyon ve anyonlarını oluşturmak yoluyla gerçekleşir. Yükseltgenme reaksiyonu genelde şu şekilde gösterilir:



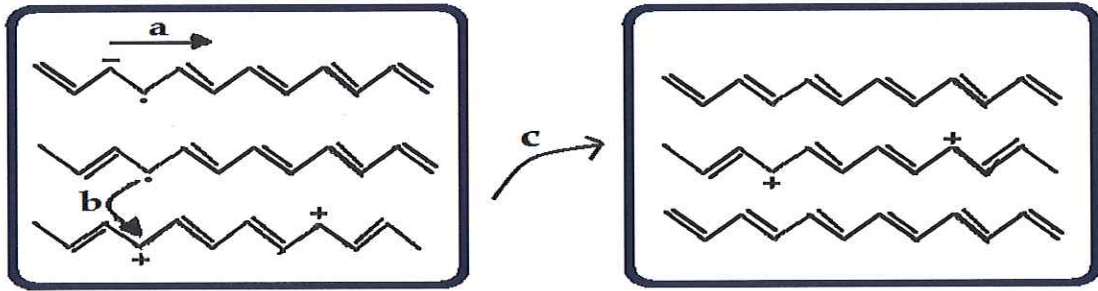
Burada P_n : polimer zincirinin bir kısmını gösterir. Buna göre ilk basamak, polaron ya da soliton olarak isimlendirilen bir katyon ya da anyon radikalinin oluşumunu, ikinci basamak, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon ya da dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumu gösterir. Polimerlerde katkılama işlemi sonucunda değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanır ve bu durum iletkenliği arttırmaktadır (Khanna vd., 2005). Polimerin iskelet yapısına katkı yapmak için verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda bir değişme sağlamaktadır. Bu

değişmeyle üç yük boşluklarından birisi oluşur. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak isimlendirilir.

Yüksek katkı oranlarında soliton bölgeleri, üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedirler. Bu yeni enerji bandları, değerlik ve iletkenlik bandlarıyla birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla elektron akışına izin verirler. Band modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresinin az olmasıyla açıklanır. Bununla beraber bir yük taşıyıcı engellenebilmektedir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak üzere belli bir noktaya doğru ilerleyebilmektedir. Bu deforme olmuş yapıyla yük taşıyıcıya polaron veya radikal katyon adı verilir. Solitonların tam tersine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bundan dolayı atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Bu durumda izole edilmiş bir yük taşıyıcı polaron oluşturulur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron adı verilir. Bipolaronlar iki radikalın birleşmesiyle yeni bir π bağı oluşturmaları şeklinde meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluşturur. Çünkü bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilmektedir (Süzer, 2006).

2.1.2.2. Atlama (Hopping) Olayı

İletken polimerlerde polimer zincirindeki elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktör de atlama (hopping) olayıdır. Polimer zincirindeki elektronik yükün hareketi üç şekilde olur ve Şekil 2.5' de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Polimer zincirinde yükün taşınması, a) Kristal bir yapıda zincir üzerinde yükün taşınması, b) Kristal bir yapıda zincirler arasında yükün taşınması, c) Amorf bir bölgede zincirden zincire yükün taşınması

2.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerlerin sentez yöntemleri şunlardır:

1. Kimyasal polimerleşme yöntemi
2. Elektrokimyasal polimerleşme yöntemi
3. Elektrokimyasal ve kimyasal yöntem birlikte kullanılarak iletken polimer sentezi
4. Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri)'nin hazırlanması
5. Fotokimyasal polimerleşme yöntemi
6. Metatez (çifte bozunma) polimerleşme yöntemi
7. Piroliz yoluyla polimerleşme yöntemi
8. Diğer polimerleşme yöntemleri

Bütün bu yöntemler arasında kimyasal polimerizasyon iletken polimerlerin hazırlanmasında en çok kullanılan metottur. Kimyasal polimerizasyonda monomer yükseltgenerek katyon radikale dönüşür. Bunlar birleşerek dikasyonları oluşturur. Daha sonra olayın tekrar edilmesiyle polimerler meydana gelir. Bu teknik ile konjuge polimerlerin bütün türleri oluşturulabilir (Kumar ve Sharma, 1998).

2.3. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

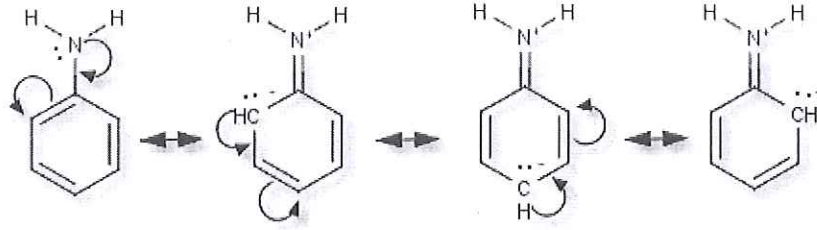
İletken polimerler son 20 yılda pek çok alanda kullanım alanı bulduklarından dolayı oldukça çok çalışılmaktadır. İletken polimerlerin bazı endüstriyel uygulama alanları şunlardır:

- pH ve gaz sensörlerinde
- Biyosensörlerde
- Şarj olabilen pil yapımında
- İyon seçici elektrotlarda
- Elektrokromik aletlerde
- Fotokimyasal hücrelerde
- Korozyon inhibitörü olarak
- İletken lif yapımında
- Elektroeolojik çalışmalarda
- Diyot, transistör ve kapasitör yapımında
- Enzim tutuklaması
- Gaz ayırma membranları

2.4. Anilin ve Polianilin

2.4.1. Anilin

Anilin havada kahverengiye dönüşen, yağimsı, renksiz, tadı acı, kokusu hoş bir sıvıdır. $1,02 \text{ g/cm}^3$ yoğunlukta $184,1 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynayan ve katı halde iken $6 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen kristal yapıdır. Benzenhalkasındaki karbonlardan birine bağlı H yerine NH_2 grubu bağlanmasıyla oluşur. Fenil amin ve aminobenzen de denir.

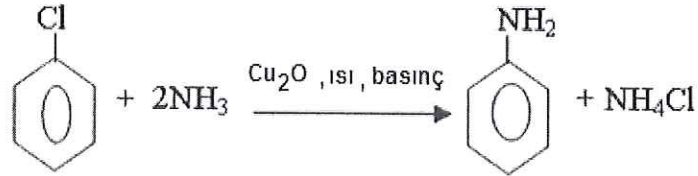


Şekil 2.6. Anilin molekülünün rezonans yapısı

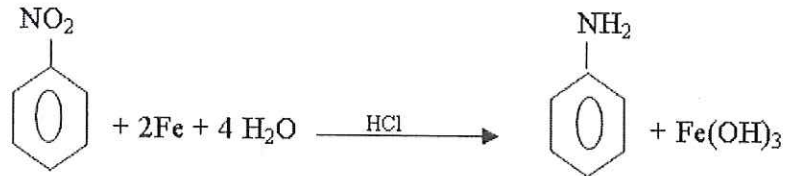
2.4.1.1. Anilin Eldesi

Anilin endüstride iki yöntemle elde edilir:

- ✓ Klor benzenin otoklavda amonyakla ısıtılması sonucunda elde edilir.



- ✓ Nitrobenzenin demir tozu ile indirgenmesi sonucunda elde edilir.



2.4.2. Polianilin

2.4.2.1. Polianilinin Tarihçesi

Syed ve Dinesan (1991)' in bildirdiğine göre, PANİ, ilk olarak 1835 yılında anilinin yükseltgenmesiyle elde edilmiş ve bu şekilde elde edilen her ürün için "anilin siyahı" terimi kullanılmıştır. Bir kaç yıl sonra Fritzche (1840), aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesiyle elde edilen ürünlerin analizini yapmıştır. Bundan sonra Lethebey (1862), sulu sülfirik asit çözeltisiyle elde edilen son ürünün, koyu kahverengi bir çökelek olduğunu bulmuştur. Sonraki araştırmacılar da, sulu HCl içindeki anilin çözeltisinin benzer bir yükseltgenme gösterdiğini bulmuşlardır (Gilchris, 1904).

2.4.2.2. Polianilinin Adlandırılması

PANİ' nin bulunmasından sonraki yıllarda yapılan araştırmalar, "Polianilin siyahı" olarak yapılan adlandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle, o zamandan bu yana olan çalışmalarda, eski görüşlere dayanan adlandırmalar değiştirilmiş, PANİ için yeni bir yapı formüllendirilmiştir. Syed ve Dinesan (1991)' in bildirdiğine göre, Gren ve Woodhead (1910), PANİ için çeşitli adlar vermişler, polimerin yapısını yeterince bilmediklerinden, PANİ' nin oktamerlerden oluştuğuna inanmışlardır.

PANİ' nin adlandırılmasında, eski adlandırmalar temel olarak alınmış, sadece önceki adlandırmanın önüne "poli" öneki getirilmiştir. Örneğin eski "emeraldin" terimi yerine şimdi "poliemeraldin" terimi kullanılmaktadır (Başbilen, 2006). PANİ, anilin siyahı veya emeraldin adlarında yapısı tam olarak aydınlatılamamış bir madde olarak yaklaşık 100 yıldır bilinmektedir.

2.4.2.3. Polianilinin Sentezi

Çoğu iletken polimer gibi PANİ' i, kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlemek olasıdır (Saçak, 2004). PANİ kimyasal yolla, başta amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) olmak üzere potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇), seryum sülfat (Ce(SO₄)₂), sodyum vanadat (NaVO₃), potasyum ferrisiyanür (K₃(Fe(CN)₆)), potasyum iyodat (KIO₃) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (bu asit çözeltisi hidroklorik asit (HCl), sülfirik asit (H₂SO₄), nitrik asit (HNO₃), perklorik asit (HClO₄), gibi) ile anilinin seyreltik asit çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır.

Bu yöntemle anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren PANİ' e kondenzasyon yoluyla dönüşür. Syed ve Dinesan (1988), bu yöntemin dezavantajının, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde

etkilemesi olduğunu söylemiştir. Sübstitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o- ve m- sübstitüye anilinler, p- pozisyonunda kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Her ne kadar p- ve o- pozisyonu radikal görünmese de, pozisyonunun daha kararlı olması nedeniyle, genellikle p- pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla PANİ elde edilirken çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi belki de çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır (Başbilen, 2006). İletken polimerler esas olarak karbon siyahından farklıdır. Metalik karakterinin yanında PANİ redox-aktif bir materyaldir. İletken halde yeşildir, birçok değişik ortamlara maruz kalmasına bağlı olarak da rengini ve iletkenliğini değiştirebilmektedir. İndirgeyici durumlar altında sarıya dönüşmektedir, ancak her iki durumda da iletken değildir. PANİ, anilin moleküllerinin hidroklorik asit gibi bir maddeyle kimyasal reaksiyon boyunca polimerleşebilmektedir. Bu da genellikle anilin moleküllerini oksitleyerek ve de PANİ oluşturmak için yavaşça karıştırılarak oluşturulmaktadır.

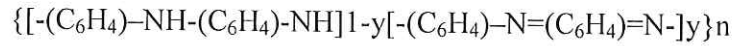
PANİ' nin istenilen iletkenlik değerine getirilebilmesi için, sonuçta oluşan (ürün) polimer "doping" prosesine maruz bırakılmaktadır. Doplanan PANİ daha durgun (stabil) polimerlere doğru kaymakta ve aynı zamanda da akımı iletmesine aynı ölçüde imkan tanınmaktadır (Anaklı, 2008). PANİ' nin kimyasal polimerleşmesisırasında dopant olarak hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, okzalik asit, p-toluen sülfonik asit gibi değişik asitler; yükseltgen olarak; demir(III)klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılmaktadır. PANİ, diğer iletken polimerler gibi, erimez ve çözünmez karakterdedir (Saçak, 2004). Doplanmış PANİ, doplama yüküyle birlikte değişik iletkenliklere sahip olacaktır. Kimyasal doplama için ayraç olarak davranan protonik asit, LiCl gibi nötral tuzlar ya da FeCl₃, SnCl₄ ve I₂ gibi diğer bazı oksitler olabilmektedirler. Ekolojik problemler ortaya çıktığından, iletken PANİ' nin işlenmesi sürecinde suyla çözebilen sistem çok gerekli hale gelmiştir. Aşılama (grafting) gruplarının ana zincirlerinin içine karıştırılması işleminden başka, sülfonik asit uzun metil oksijen zinciriyle ya da etil oksijen grubuyla seçilmiş ya da PANİ için fosfin asidi doplama ajanı olarak belirlenmektedir. Suyla çözünebilen bir sistem ya da dağılma sistemi içinde iletken PANİ en yüksek iletkenliği olan 10⁻¹ S/cm ile elde edilmiş ve önemli bir oranda yükseltgenme-indirgenme özelliklerine sahip olmuştur (Anaklı, 2008).

PANİ' in spesifik iletkenliği yaklaşık 5 S/cm'dir. PANİ- polimer karışımlarının iletkenlik değerleri 10⁻⁹ ile 10² S/cm arasında bir aralıkta değişebilmektedir. PANİ, yarı

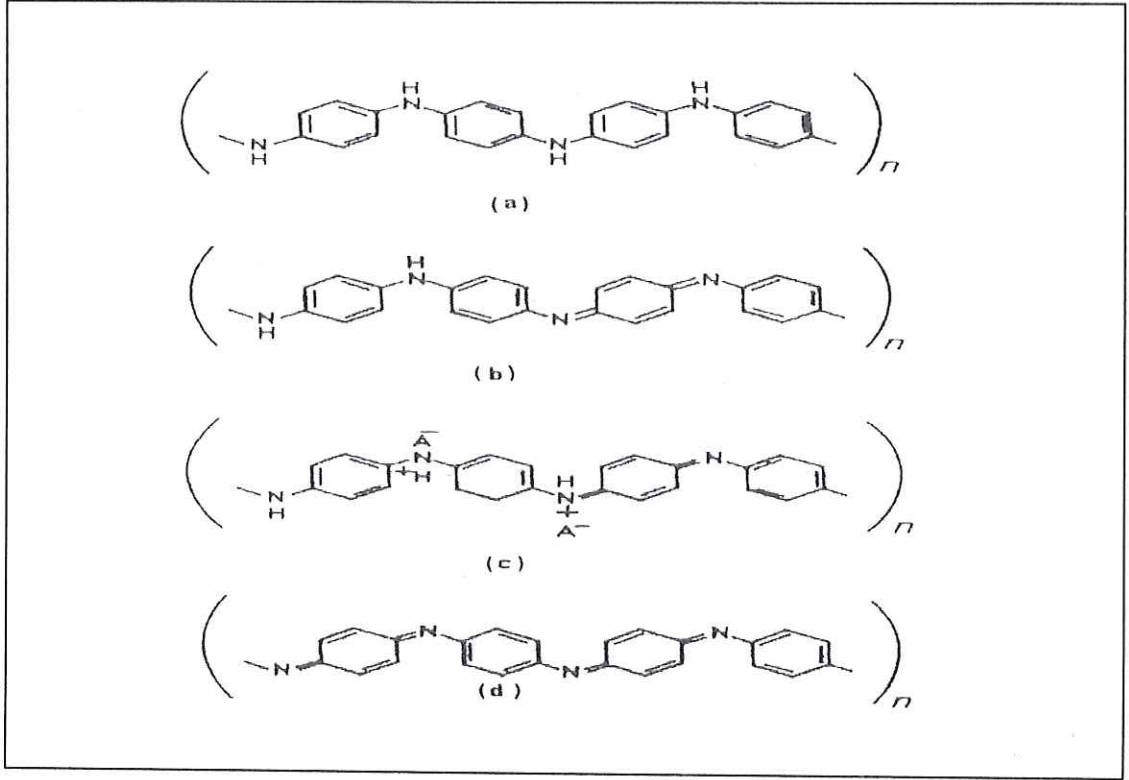
esnek, doğrusal polimer ailesinden iletken bir polimerdir. Doğrusal polimerler ise, bir çeşit organik polimer olup, uygun oksidanlar ya da katkı maddeleriyle iletken polimerlere dönüştürülebilirler; bunlara örnek olarak PANİ, poli (p-fenil oksit), poli (p-fenil sülfid) verilebilir. PANİ hatta bazı melaninlerin içinde poliasetilen ve polipirol ile birlikte karışık kopolimerin bir parçası olarak doğal şekilde bulunmaktadır (Anaklı, 2008). PANİ' nin sentezinde kullanılan birçok yöntem, değişik özellikte ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerleşme işleminde monomerin radikal bir katyonu, bir diğer radikal katyon ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan voltajda, ortamda bulunan dimer ya da oligomerler de yükseltgenir ve bunlar, anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal katyonuyla tepkimeye girerler.

2.4.2.4. Polianilin Yapısı ve Özellikleri

Porter ve diğerleri (1991)' nin bildirdiğine göre, PANİ' nin yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.

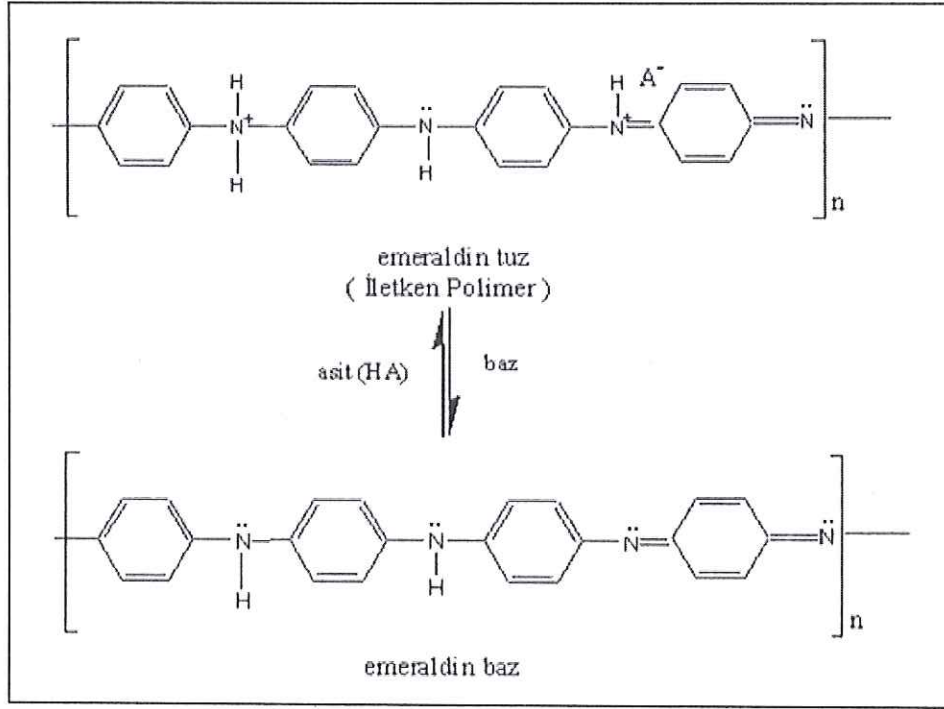


Yukarıdaki genel formülde $y = 0$ için leucoemeraldin, $y = 0,25$ için protoemeraldin, $y = 0,5$ için emeraldin, $y = 0,75$ için nigranilin ve $y = 1$ için pernigranilin yapıları oluşmaktadır. n ise polimerleşme derecesini göstermektedir. Syed ve Dinesan (1991)' ın bildirdiğine göre, Gren ve diğerleri (1913) anilinin kimyasal yükseltgenmesiyle elde edilen ürün için para-(p-) konumundaki kinon-imin modelinin doğrusal oktamerik yapısını önermişlerdir. Oktamerin temel yapısı, dört farklı yükseltgenme hali gösteren, leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir. 1935 yılında, Yausui bir karbon elektrot üzerinde, anilinin anodik yükseltgenmesiyle ilgili bir tepkime düzeneği önermiştir (Başbilen, 2006).



Şekil 2.7. Polianilinin çeşitli redoks formları a) Lökomeraldin baz formu (indirgenmiş hal), b) Emeraldin baz formu (yarı yükseltgenmiş hal), c) İletken emeraldin tuzu (yarıyükseltgenmiş ve protonlanmış hal), d) Pernigranilin baz formu (tam olarak yükseltgenmiş hal) (Yılmaz, 2008.)

İletken PANİ' e, emeraldin tuzu adı verilir. Emeraldin tuzu uygun bir bazla andop edildiğinde, iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına (nigranilin) dönüşür. Emeraldin tuzu ve bazı için Şekil 2.8'deki yapılar önerilmiştir (Saçak, 2004). İletken PANİ olan emeraldin tuzu bazlarla işlemde geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür (A; dopant anyonunu gösterir).



Şekil 2.8. İletken polianilinolan emeraldin tuzunun emeraldin bazına dönüşümü (Saçak, 2004).

PANİ' nin bir yarı-iletken çeşidi olması onu eşsiz bir polimer türü yapmaktadır. PANİ geniş bir aralıkta iletim için ayarlanabilmekte, yalıtım için tamamen iletken değilmiş gibi kullanılabilmekte ve diğer elektriksel kullanım amaçlarında ise oldukça yüksek iletken olarak davranabilmektedir. PANİ diğer polimerler gibi son derece esnektir, bu da onu üretim için son derece cazip hale getirmektedir. PANİ organik bir kimyasalla karıştırılabilmek için granüler bir forma sokulmakta ve pürüzsüz bir tabaka oluşturmak için boyanmakta ya da bir maddenin üzerine spreylenebilir. Ayrıca 2000 yılında bir bilgisayar çipini üretmede kullanıldığı gibi çeşitli şekillerde kalıplara dökülebilmektedir. PANİ saf toz olarak kullanılmak istenildiğinde ise, çözünemeyen ve eriyemeyen bir yapıya sahip olduğundan, yalnızca dağılma (dispersiyonla) işlenebilmektedir (Anaklı, 2008). Ayrıca, toz halindeki PANİ' in ana bileşeni izopropil alkol olan çözücü karışımlarındaki veya sudaki dispersiyonları da hazırlanarak satılmaktadır. Dispersiyondaki PANİ miktarı kütlece yaklaşık %0,5 dolayındadır (Saçak, 2004).

PANİ reaktif bir polimerdir ve bir metal olarak da demir ya da bakırdan daha asıldır. Elektrokimyasal serilerde gümüşe daha yakın bulunmaktadır. PANİ, oksidatif olarak anilin monomerleri eşliğinde birleştirilmiş, eşlenik bir polimerdir ve de bir organik asitle polimerik radikal katyonik tuza dönüştürülmüştür (Anaklı, 2008).

Aşağıdaki çizelgede toz halindeki PANİ' in özellikleri görülmektedir (Saçak, 2004).

Çizelge 2.2. Polianilin özellikleri

ÖZELLİK	GÖZLEM
Görünüş	Toz
Renk	Koyu yeşil
İletkenlik	5 S/cm
Nem miktarı	%3-4
Yoğunluk	1,4 g/cm ³
Maksimum işleme sıcaklığı	240 °C
Sürekli kullanım sıcaklığı	100 °C
Erime noktası	Erimez, 320 °C üzerinde
Çözünürlük	Çözünmez

En önemli özellikleri ve özelliklerinin kombinasyonları şöyledir:

1. Yeniden üretilebilir kimyasal oluşu ya da başka bir deyişle polimerin değişik iletken halleri arasında elektrolitik “anahtarlama” (değiştirme),
2. İnce tabakalarda transparanlık,
3. Renk ve kimyasal ya da elektrolitik çevrede renk değişimi,
4. Yoğunluk konsantrasyonunda yüksek spesifik iletkenlik, bundan dolayı da elektromanyetik engelleme karşı daha iyi koruma (EMI).

2.4.2.5. Polianilin Kullanım Alanları

PANİ; anilin monomerlerinin kolay polimerleşmesi, elektrokimyasal özellikleri, eşsiz elektriksel ve yüksek çevresel kararlılığı ve düşük maliyetiyle en yaygın olarak incelenen ve gelecek vaat eden iletken polimerlerden biridir (Dalas vd., 2004; Ryu vd., 2004; Manigandan vd., 2008).

PANİ' in birçok çeşitli uygulamalarda kullanılmasının sebepleri arasında istenilen biçimlere sokulabilmesi için diğer polimerlerle kolayca kombine edilebilmesi gelmektedir. Genellikle bilgisayar endüstrisinde faydalanılmaktadır, burada durgun olmayan paketleme, esnek elektronik aksamlar ve elektromanyetik radyasyona karşı korumada sınıyıcı olarak kullanılmaktadır. PANİ aynı zamanda konstrüksiyon (inşaat) uygulamalarında ve çeşitli yüzeyler için korozyona dirençli uygulamaları da içeren durumlarda karşımıza çıkmaktadır. 1990' lı yıllarda, PANİ' in üretim dünyasının çehresini değiştireceği, elektronik aksamlar için hızlı ve kolay konstrüksiyona, izolatlara (yalıtıcılara) ve modern

toplum içinde geniş bir alanda araçlara ve teçhizatlara imkân vereceği düşünülmekteydi. 2000 yılındaki bilgisayar çipinin başarılı bir şekilde yapımı, materyalin kullanışlı uygulamalarda da işleyebileceğini önermiştir ve bu çok yönlü materyalin çok geniş bir alandaki günlük uygulamalarını birçok imalatçı ile birlikte benimsemektedirler (Anaklı, 2008).

Karbon siyahını aşan bu avantajların bir sonucu olarak, aşağıdaki uygulamalar ticari olarak uygulanmakta, ticari denemelere maruz bırakılmakta ya da gelişim safhasında bulunmaktadır:

- Filmlerin kaplanması, yarı- bitmiş başlıklar (eşyalar) ve transparan, geçici olarak antistatik ürünler elde etmek için PANİ dağılımlı boyalarla birlikte enjeksiyon kalıplama ürünlerinde,
- Antistatik kaplamalarda
- Basım (printing) için de geçerli olan ürünlerde
- Gelişme halindeki su taşıma sistemlerinde
- Pasivasyonla korozyon önlemede
- Akıllı pencerelerde
- PANİ kaplamaları hazırlamak için, organik çözücülerdeki saf polianilin çözeltilerinde
- Sensörlerde
- Gaz ayrımı için membranlarda
- Elektrokromik göstergelerde
- Atık sulardan ağır metal uzaklaştırılmasında (Adsorpsiyonda)

2.5. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı madde yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için bir katı veya bir sıvı yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak ta tanımlanır. Adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katı maddeye ise adsorban ya da adsorbent denir. Yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar ise aşağıda sıralanmıştır.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkilidir ve bu iki molekül arasında elektron alış verişi veya

elektron ortaklaşması söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyon da ise adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında elektron alış veriş veya ortaklaşması ile fiziksel adsorpsiyondakine göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, desorpsiyon söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde belirli yerlerde sabit değildir, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısı 10 kkal/mol' ün altında olmasına karşılık kimyasal adsorpsiyonda 40 kkal/mol' den büyüktür (Smith, 1981). Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez, kimyasal adsorpsiyon da ise gerekir.

2.5.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006). Adsorpsiyon izotermi olarak kullanılanları Langmuir izotermi ve Freundlich İzotermidir.

2.5.1.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, çok sayıda benzer noktalardan meydana gelen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiş bir izotermidir. Bu modelde yüzeydeki adsorpsiyon prosesinin enerjisinin sabit olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin hareketinin (göçünün) mümkün olmadığını varsayar (Doğan vd., 2000).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1.1)$$

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

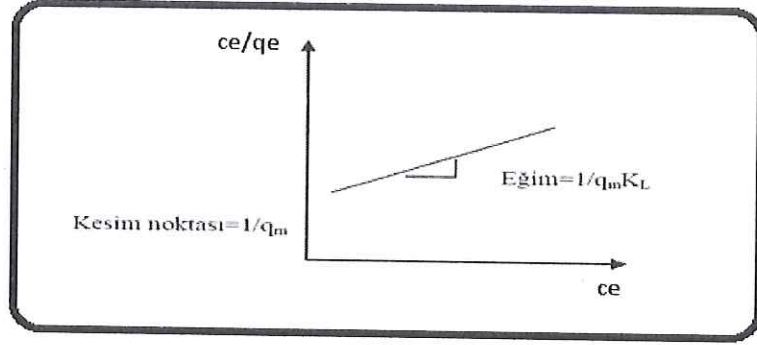
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/g).

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

Langmuir izoterm denkleminde eşitlik ters çevrilerek doğrusal hale getirilebilir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (1.2)$$



Şekil 2.9. Langmuir izoterm grafiği

q_m : tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir (mg/g).

$1/K_L q_m$: C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimidir.

$1/q_m$: C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun kesim noktasıdır.

2.5.1.2. Freundlich izotermi

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Moon ve Lee, 1983; Al-Duri ve Mckay, 1988; Mckay Vd., 1980). Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için eşitlik 1.3' ü türetmiştir;

$$q_e = K F C_e^{1/2} \quad (1.3)$$

Ce: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

qe: Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde eşitlik 1.3'ün her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir (Eşitlik 1.4).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.4)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i verir. $n > 1$ değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou ve Li, 2002).

2.5.2. Ağır Metal Adsorpsiyonu

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba Kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60' tan fazla metal dahildir. Günümüzde "ağır metal" kavramı çoğunlukla "nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal" olarak kullanılmaktadır.

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur (Bigersson vd., 1988).

Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır (John vd., 1996).

2.6. Bakır

Bakır, atom numarası 29, atom ağırlığı ise $63,546 \text{ g/mol}$ olan bir geçiş elementidir. Yoğunluğu $8,96 \text{ g/cm}^3$, sertliği ise 2,5–3'tür (Boşgelmez vd., 2001; Burtis ve Ashwood, 2002; Anonim, 2007a; Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Fiziksel ve kimyasal özellikleri, bakırı en önemli ticari metal haline getirmiştir. Kolay şekil verilebilmesi sebebiyle su borusu, elektrik kablosu gibi yaygın kullanım alanlarına sahiptir.

Bakır esas olarak suya bakır minerallerinden geçer. Ancak bakır boru ve bağlantı parçalarının korozyonu sonucu da bir miktar bakır suya geçebilir. Bakır iyonu dezenfektan bir maddedir. Havuzlardaki yosunlaşmayı önlemek için bakır sülfat çözeltisi kullanılır. Bakırın dezenfektan etkisi suyun pH derecesi ve alkalinite değerine bağlıdır. Ancak bu bakır sülfat zamanla hidroksit halinde çökerek etkisini kaybeder. Bakır bitkilerin yaşamayı ve klorofil oluşumu başta olmak üzere birçok enzimin gelişimi için mutlaka eser miktarda bulunması gereken temel elementtir. Yetişkin bir insanda 100 mg dan fazla bakır bulunur. Besinler yardımıyla günde yaklaşık 5 mg bakır özümlemeye katılır. Fazla miktarda bakır toksik etki yapar. Dünya Sağlık Örgütü sularda bulunması gereken bakır sınır değerini 0,05-1,5 mg/L olarak belirlemiştir (Denizli ve Salih, 1995).

Bakır insan vücudu için önemli bir madde olmasına rağmen aşırı dozda alınması ya da vücutta gerektiğinden fazla bulunması durumunda karaciğer ve böbrekte tahribat yaparken, mide ve bağırsak rahatsızlıklarına yol açmakta ve de anemiye neden olmaktadır. Aşırı miktarda bakıra maruz kalmış olan insanlarda Wilson Hastalığı çok büyük risk oluşturmaktadır.

2.7. Nikel

Nikel, atom ağırlığı 58,69 g/mol ve atom numarası 28 olan gümüş renkli bir geçiş elementidir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Nikel bileşiklerinin büyük çoğunluğu korozyon ve ısı direncinin yüksek sertlik ve dayanıklılığının iyi olması nedeniyle paslanmaz çelik, bakır-nikel gibi alaşım üretiminde kullanılır. Saf nikel, alkali pil, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıs, elektrik fişi, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır (Kartal vd., 2004). Nikel, yüksek bitkilerde üreaz ve hidrogenaz gibi önemli enzimlerin yapısında yer alır. Nitrojen metabolizması için gereksinim duyulan bir metaldir. Nikel, topraktan ve besin solüsyonundan bitki tarafından kolayca absorbe edilebilir. Nikelin yüksek konsantrasyonları bitkinin büyüme ile gelişmesinde toksik etki yapar (Baker ve Brooks, 1989).

Nikel-bakır rafinelerinde çalışanlar arasında, nikel maruz kalan kişilerin, sağlıklı insanlara göre burun ve akciğer kanserine yakalanma riski daha fazladır. Nikel karbonille

zehirlenmede baş ağrısı, baş dönmesi, kusma, göğüste sıkışma, öksürük, soğuk ter, bilinç kaybı gibi semptomlar görülür (Boşgelmez vd., 2000).

Günümüzde insan sağlığına zarar veren ve çevre kirliliğine neden olan ağır metallerin içerisinde bakır ve nikelde yer almaktadır. Bu olumsuz etkileri ortadan kaldırmak için ağır metal adsorpsiyon çalışmaları yapılmaktadır. Adsorpsiyon çalışmaları hem ucuz hem de iyi adsorbentler bulmak amacıyla genellikle sulu ortamlarda gerçekleştirilir.

Rodda ve diğerleri (1993) goethit (α -FeOH) yüzeyinde Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} , nin adsorpsiyonuna pH ve sıcaklığın etkisini; Müller ve Sigg (1991) goethit yüzeyinde Pb^{+2} ,nin adsorpsiyonunu; Ludwing ve Schindler (1995) TiO_2 yüzeyinde Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu; Du ve diğerleri (1997) illit yüzeyine bakırın adsorpsiyonunu; Yang ve Davis (1999) TiO_2 üzerinde Cu (II)- EDTA ve Cd (II)-EDTA'nın yarışmalı adsorpsiyonunu; Farquhar ve diğerleri (1996) mika yüzeyinde Cu^{+2} , nin adsorpsiyonunu; Srivasta ve diğerleri (2005) kaolinit yüzeyinde bakır, çinko, kurşun ve kadmiyumun yarışmalı adsorpsiyonuna pH'ın etkisini; Mako ve diğerleri (2006) kaolinitin ısı aktivasyonunda BET izotermine dayanarak yüzey özelliklerinin değiştiğini incelemişlerdir.

Ayrıca Hizal ve Apak (2006) bakır ve kurşunun hümik asit varlığında adsorpsiyonunu incelemiş ve Langmuir izotermine uygun olduğunu belirlemişlerdir. Ikhsan ve diğerleri (1999) kaolinit yüzeyinde kurşun, bakır, çinko, kobalt ve manganın adsorpsiyonunu pH'ın bir fonksiyonu olarak incelemişler ve deneysel sonuçların Langmuir izotermine uygun olduğunu bulmuşlardır.

2.8. Polianilin Kompozitleri

İletken polimerler arasında PANİ düşük maliyeti, kolay sentezlenebilmesi, yüksek iletkenliği, çevresel kararlılığı ve redoks özellikleri nedeniyle geniş uygulama alanı bulmaktadır. Ancak PANİ' nin zor işlenebilir olması potansiyel kullanımını ve ticari uygulamalarını sınırlamaktadır. PANİ' nin çözünürlük ve işlenebilirliğini geliştirmek için etkili metotlardan birisi de kompozitinin hazırlanmasıdır. PANİ kompozitleri birçok araştırmacı tarafından farklı maddeler kullanılarak hazırlanmıştır (Kutaniş vd.,2007; Anaklı ve Çetinkaya, 2010; Çetinkaya, 2007; Ansari, 2006; Gemeay vd., 2005; Duran vd., 2009; Bayramoğlu vd. 2009).

PANİ ve kompozitleri ile yapılan bir çalışmada;adsorbent olarak PANİ/pirinç kabuğu nanokompozitinin hazırlanması tartışılmış ve çinko adsorbe etme yeteneği

incelenmiştir. PANİ nanokompoziti oksidant olarak KIO_3 varlığında hazırlanmış, dökme metodu ile pirinç kabuğu üzerine kaplanmıştır. Adsorbentlerin morfolojisi ve kimyasal yapısı sırasıyla SEM ve FTIR ile değerlendirilmiştir. Çalışma serisi, pH, adsorbent dozajı ve temas süresi gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkisini değerlendirmek için yapılmıştır. Çinko uzaklaştırılması için optimum koşullar, pH 3, adsorbent dozajı 10 g/L ve denge süresi 20 dakika olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon denge izotermi Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile daha iyi tarif edilmiştir (Mahamasuhami vd., 2013).

Yapılan bir başka çalışmada ise; kitosan boncuklar kitosan pullardan elde edilmiştir ve kitosan esaslı malzemenin bakır (II) iyonları tutma özelliklerini geliştirmek için PANİ' ye aşılanmıştır. Kitosan ve kitosan boncukları aşılı PANİ (PGCB), başarılı bir aşılama yapıldığını kanıtlamak için FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. pH, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi toplu bir sistemde araştırılmıştır. Denge verileri farklı iyon başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilmiştir (Igberase vd., 2014).

Diğer bir çalışmada nanometre boyutlu Sb_2O_3 içeren PANİ nanokompoziti, hidroksipropilselüloz (HPC) yüzey aktifinin varlığında, oda sıcaklığında yerinde kimyasal oksidasyon polimerizasyonu yöntemi ile sulu ortamda hazırlanmıştır. Sulu çözülden kurşun iyonlarının uzaklaştırılması için ürün yeteneği incelenmiştir. Kimyasal yapısı ve morfolojisi fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ray kırınımı (XRD) ile çalışılmıştır. Sonuçlar Sb_2O_3 ve HPC'nin, ürünlerin özelliklerini etkilediğini göstermiştir. Çalışma serisi Pb (II) uzaklaştırma yüzdesi üzerine pH ve temas yüzeyinin etkisini belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar PANİ/ Sb_2O_3 nanokompozitinin sulu çözülden Pb (II) çıkarılması için ciddi bir yeteneği olduğunu göstermiştir. Pb (II) uzaklaştırılması için optimum koşullar, pH 3 ve denge süresi 30 dakika olarak bulunmuştur. Aynı zamanda, adsorpsiyon dengesinin, Freundlich adsorpsiyon izotermi modeli ile daha iyi açıklandığı bulunmuştur (Khalilia ve Eisazadehb, 2014).

Pirinç kabuğu külü üzerine kaplanmış polipirol ve PANİ kullanımıyla pamuklu tekstil atık sularından COD (kimyasal oksijen gereksinimi) renk, anyon ve ağır metallerin uzaklaştırılması çalışmasında oksidan olarak demir klorür ve potasyum iyodat varlığında kimyasal olarak sentezlenmiş, pirinç kabuğu külü(RHA) üzerine kaplanmış, polipirol(PPy) ve PANİ' nin yeni bir uygulamasıdır. Pamuk tekstil atık sularından ağır metaller, anyonlar, renk ve COD'nun uzaklaştırılması incelenmiş ve pirinç kabuğu külü üzerine polipirol,

PANİ ve bunların karışımları sırasıyla kullanılmış ve karşılaştırılmıştır. Bu PPy/RHA ve PANİ/RHA, pamuklu tekstil atık sularından anyon, ağır metal, renk ve COD uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabilceği bulunmuştur. Ayrıca, ürünler sırasıyla morfolojik ve kimyasal yapı bakımından SEM ve FTIR ile incelenmiştir (Ghorbani ve Eisazadeh, 2013).

Sulu çözeltilerinden Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılması için PANİ/Altıgen Mezogözenekli Silika (PANİ/HMS) nanokompozit tozunun adsorpsiyon özelliği araştırılmıştır. Adsorbent FE-SEM, TEM, FTIR, XRD ve BET yüzey alanı ile karakterize edilmiştir. Ni (II) iyonlarının sorpsiyonu yığınyöntemi ile gerçekleştirilmiş ve optimal koşullar incelenmiştir. Üç model yani Morris-Weber, Lagergren ve Pseudo, uzaklaştırma işleminin kinetiğini izlemek için test edilmiştir. Langmuir, Freundlich ve D-R, adsorpsiyonkapasitesi, yoğunluğu ve enerjisini tahmin etmek için kullanılmıştır. Ayrıca termodinamik parametreler (ΔH , ΔS ve ΔG) de değerlendirilmiştir. Bu parametreler, PANİ /HMS üzerine Ni (II) adsorpsiyonunun, uygulanabilir kendiliğinden ve çalışılan koşullar altında endotermik olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın uzaklaştırma verimi üzerine olumlu bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bu PANİ/HMS kompozitinin sulu çözeltilerden Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilceği sonucuna varılabilir (Javadiana vd., 2013).

Yaptığımız bu çalışmada SSP/PANİ kompozitleri kimyasal yolla sentezlenmiş ve atık sulardan bakır ve nikel uzaklaştırılmasında kullanımı araştırılmıştır.

2.9. Şeker Pancarı

Ülkemizde ekiliş alanı ve üretim miktarı açısından en önemli bitkilerden biri şekerpancarıdır. Yıllara göre değişmekle birlikte her yıl yaklaşık 4 milyon dekar alanda, 20 milyon ton şekerpancarı üretimi yapılmaktadır (Ak ve Uzatıcı, 2001).

Hasat sonunda oluşan baş ve yaprakların yaklaşık %80'i tarlada kalmaktadır (Can vd., 2003). Bu baş ve yaprakların kompostlanarak, toprağa ilave edilmesi ile toprağa hem organik madde hem de bitki besin maddesi kazandırılmış olacaktır. 1000 kg şeker pancarı baş ve yaprağının 3 kg N, 1 kg P₂O₅, 5 kg K₂O, 1,75 kg CaO, 1,15 kg MgO, 20 g Mn ve 2 g Cu içerdii düşünöldüğünde (Aydeniz ve Brohi, 1991); 9 milyon ton şeker pancarı baş ve yaprağı ile yılda 27,000 ton N, 9000 ton P₂O₅, 45,000 ton K₂O, 15,750 ton CaO, 10,350 ton MgO, 180 ton Mn ve 18 ton Cu açığa çıkmaktadır.

Şeker pancarının, fabrikalarda teknolojik ve ekonomik şartlar ve imkânlarda hazırlanan şuruplarından mümkün olduğu kadar fazla kristal alındıktan sonra geri kalan atık maddeye “melas” denilmektedir. Koyu renkli %50 civarında şeker ihtiva eden melas iyi bir sanayi ham maddesidir (Kasap, 1991).

Dünya melas üretimi 44,6–52,5 milyon ton olup, ilk sırayı 11,5 milyon tonla Brezilya ikinci sırayı 6,5 milyon tonla Hindistan almaktadır. Türkiye’de ise 2004–2005 kampanya döneminde 600,000 ton, 2013-2014 yılında ise 631,000 ton melas üretildiği bildirilmiştir (Anonim, 2006a).

Melasın inorganik besin elementleri içeriği potasyum, magnezyum ve azota bağlıdır (Anonim, 2006b). Pancar melasının %10–12’sini teşkil eden külün %50’ si K_2O ’dur. Günde 1000 ton pancar işleyen bir şeker fabrikası melasından 2 ton kadar K_2O elde edilir ve bu da gübre katkı maddesi olarak kullanılabilir. Melas özellikle potasyum içeriği nedeniyle, potasyumca fakir topraklarda verimi 2 katı kadar artırmakta ve toprak düzenleyicisi olarak da kullanılmaktadır. Arazilere melas uygulaması dikimden iki hafta önce 1–2 ton/da dozunda uygulanabilir. Bu uygulama 50–100 kg K_2O /da denk gelmektedir (Anonim, 2006b.). Dolayısıyla bu atık materyalinin değerlendirilmesi ile kullanılan kimyasal gübre miktarının azaltılması da sağlanmış olacaktır.

Bu çalışmayla sentezlenen kompozit atık sularda adsorbent olarak kullanıldığı takdirde hem pancar posası atıkları gübre katkı maddesi olarak kullanımı dışında kullanılmış hem de atık sulardaki nikel ve bakır uzaklaştırılmış olacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler Ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1. DeneYde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYde Kullanılan Kimyasallar	Temin Edilen Firma
Anilin	Merck
Sülfürik Asit	Merck
Amonyumperoksidisülfat	Merck
Metanol	Merck
Cu metali	Merck
$NiCl_2+6H_2O$	Merck

3.1.2. Aletler ve Cihazlar

3.1.2.1. Ultrasonik Banyo

SSP/PANI kompozitleri hazırlanırken, Bandelin Sonorex RK 52 model ultrasonik banyo kullanılarak dispersiyon işlemleri yapıldı.



Şekil 3.1. Ultrasonik banyo

3.1.2.2. Manyetik Karıştırıcı

Polimerler WishStir MSH 20A model manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak sentezlendi. Metal uzaklaştırma işlemlerinde ise Scilogex Ms-H280- promarkalı dijital manyetik karıştırıcı kullanıldı.



Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı

3.1.2.3. Vakum Pompası

Sentezlenen polimerler düşük basınçlara inebilen KNF N022AN.18 model vakum pompası ile süzüldü.



Şekil 3.3. Vakum pompası

3.1.2.4. Hassas Terazi

Kullanılan kimyasal maddeler ve sentezlenen polimerler KERN ABS 220-4 model hassas terazi ile tartıldı.



Şekil 3.4. Hassas terazi

3.1.2.5. Pelet Hazırlama Cihazı

Polimer peletleri, potasyum bromür (KBr) ile %1 oranında karıştırılarak pelet hazırlama cihazında hazırlandı.



Şekil 3.5. Pelet hazırlama cihazı

3.1.2.6. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)

Polimer peletlerinin FTIR spektrumları, Perkin Elmer model spektrometre kullanılarak alındı.



Şekil 3.6. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)

3.1.2.7. Elektronik Dijital Kalınlık Ölçer

İletkenlik ölçümleri için hazırlanan peletlerin kalınlıkları 0,001 mm hassasiyete sahip, 0-25 mm arası kalınlık ölçebilen elektronik dijital indikatör ile yapılmıştır.

3.1.2.8. Dört Nokta (Four Probe) İletkenlik Ölçüm Cihazı

Sentezlenen polimerlerin pelet kalınlıklarını ölçtükten sonra, iletkenlikleri bilgisayar kontrollü laboratuvar yapımı dört nokta (four probe) iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Polimerin iletkenliği;

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi \times d} \times \frac{I}{V} \quad (1.5)$$

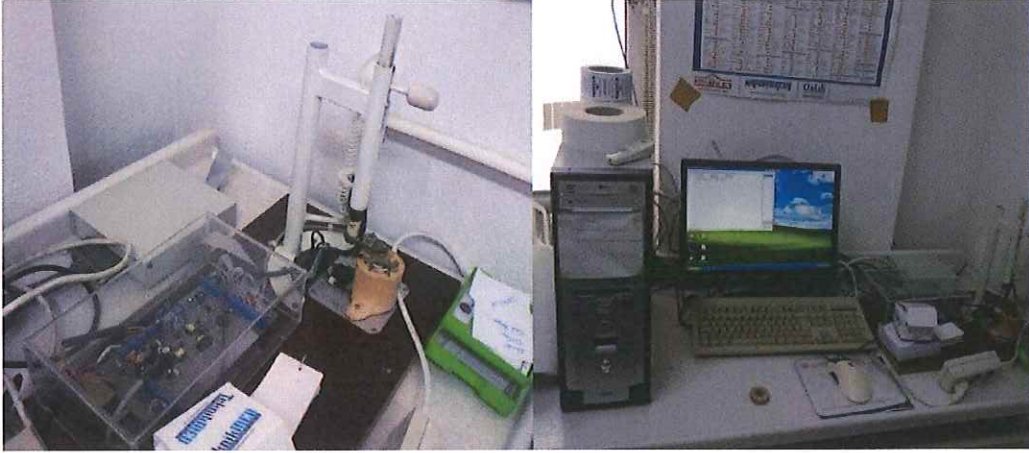
eşitliğinden hesaplanır.

σ : iletkenlik (S/cm),

V: polimere uygulanan potansiyel (volt)

I: pellet içinden geçen akım (Amper)

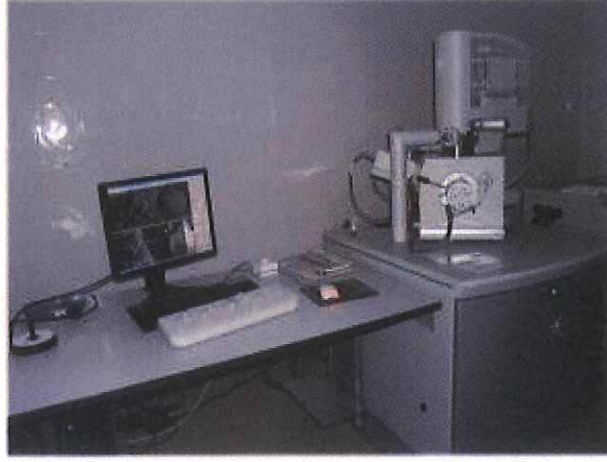
d: pellet kalınlığı (cm)



Şekil 3.7. Dört nokta (four probe) iletkenlik ölçüm cihazı

3.1.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Malzemelerin yapılarını mikro ve nano boyutta görüntüleyebilmektedir. Kullanılan SE dedektörü ile topografik 3 boyutlu görüntü, BSE dedektörü ile atomik kontrasta bağlı 2 boyutlu görüntü sağlanmaktadır. Ayrıca EDX dedektörü ile de yapıların elementel içeriği nicel ve nitel olarak bulunabilmekte ve haritalandırma ile resim üzerinde elementlerin dağılımı izlenebilmektedir. Yapılan çalışmada Philips XL 30S FEG marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu

3.1.2.10. UV-Vis Spektrometresi

Çözelti içindeki madde miktarını çözülden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözeltilerin konsantrasyonu da ölçülebilir. UV-görünür bölgede D_2 , W, H_2 , Xe, civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Sulu çözeltilerden bakır ve nikel iyonlarının uzaklaştırılmasının incelenmesinde PG Instruments Limited T60UV marka UV-Vis Spektrometresi kullanılmıştır.



Şekil 3.9. UV-Vis Spektrometre cihazı

3.1.2.11. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP/OES)

İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi, 72 elementin eser, minör ve majör konsantrasyon düzeylerinde ve aynı anda analizine olanak tanıyan hızlı bir tekniktir. ppb'den, % mertebesine kadar geniş bir ölçüm aralığına sahiptir. Bu çalışmada

atık su numunesinden metal iyonlarının uzaklaştırılmasının incelenmesinde Optima 8000 marka ICP-OES spektrometresi kullanılmıştır. Analiz şartları aşağıda verilmektedir.

Numune akış hızı : Rate 1,5 mL/dk

Buharlaştırıcı gaz akışı : 0,55 L/dk

Plazma Gaz Akışı: 10 L/dk

Yedek Gaz Akışı : 0,2 L/dk

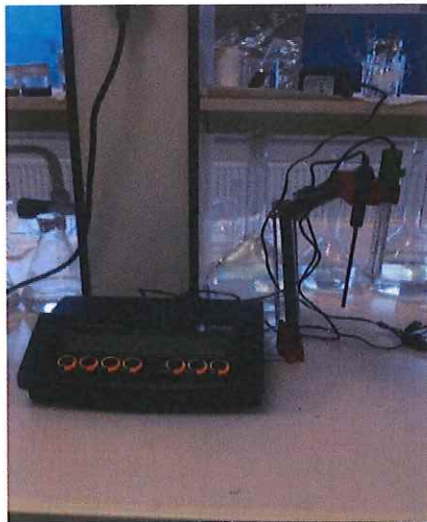
RF Gücü : 1450 W



Şekil 3.10. ICP/OES indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi

3.1.2.12. pH metre

pH ölçümü sırasında Hanna Instruments 2211 pH/ORP meter cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.11. pH metre cihazı

3.2. Kimyasal Sentezler

3.2.1. Anilin Homopolimerinin Sentezi

$n_{\text{monomer}}/n_{\text{oksidant}}$ oranı=2 olacak şekilde 0,002 mol anilin üzerine 125 ml 1 M H₂SO₄ ilave edilerek anilin çözüldü. Manyetik karıştırıcı üzerinde 0-4 °C arasında üç boyunlu cam balona alındı. İçerisinden 15 dakika N₂ (azot) gazı geçirildi. Sonra 125 ml 1 M H₂SO₄ içerisinde çözülmüş olan 0,001 mol amonyumperoksidisülfat çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla cam balon içerisine damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi sonunda tüm girişler kapatıldı. 4 saat polimerizasyona devam edildi. 4 saat sonra karıştırıcı kapatıldı. Çözelti üzerine metanol ilave edilerek çöktürme işlemi yapıldı. Çözelti tamamen berrak hale gelene kadar katı üzerine saf su ilave edilerek Goach krozesinde vakum altında süzülerek etüvde kurutulduktan sonra analizler için saklanmıştır.

3.2.2. Şeker Pancarı Posası/PolianilinKompozitlerinin Sentezi

0,002 mol anilin üzerine kurutulmuş ve öğütülmüş şeker pancarı posasından 2,5 gram eklendi üzerine 125 ml 1 M H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek çözülmüştür. Manyetik karıştırıcı üzerinde 0-4 °C arasında üç boyunlu cam balona alındı. İçerisinden 15 dakika boyunca N₂ (azot) gazı geçirildi. Sonra 125 ml 1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde çözülmüş olan 0,001 mol amonyumperoksidisülfat çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla cam balon içerisine damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi sonunda tüm girişler kapatıldı. 4 saat polimerizasyona devam edildikten sonra karıştırıcı kapatıldı.

Çözelti üzerine metanol ilave edilerek çöktürme işlemi yapıldı. Çözelti tamamen berrak hale gelene kadar katı üzerine saf su ilave edilerek Goach krozesinde vakum altında süzülerek etüvde kurutulduktan sonra analizler için saklanmıştır.



(a)

(b)

Şekil 3.12. (a) Kurutulmuş, (b) öğütülmüş şeker pancarı posası

3.3. Hazırlanan Kompozitlerin Sulu Ortamdan Bakır ve Nikeli Uzaklaştırması

3.3.1. Sulu Çözeltiler İçin Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinde öncelikle 50 mg/L' lik Ni (II) ve Cu (II) sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Cu (II) ve Ni (II) sulu çözeltileri 50' şer mg etüvde kurutulmuş bakır ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve nikel klörür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) metal tuzları 1000 mL' lik ayrı balon jodelere alındı ve üzerlerine saf su eklenerek hazırlandı.

pH etkisini incelemek için deneylerde farklı pH' lardaki Cu (II) ve Ni (II) sulu çözeltilerinden 25 mL alınmış ve üzerine 0,20 g SSP/PANİ kompoziti eklenmiş oda sıcaklığında 45 dk karıştırılmıştır.

Daha sonra karışım süzülerek çözeltideki ağır metal iyon derişimleri UV-Vis cihazı ile belirlenmiştir. Uygun pH belirlendikten sonra kalibrasyon grafiği çizilmiş ve deneyler karıştırma hızı, karıştırma süresi, adsorbent dozajı ve çözelti derişimleri değiştirilerek tekrarlanmıştır.

3.3.2. Atık Su İçin Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, kullanılan SSP/PANİ kompozitlerinin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek, kullanımının ise ekonomik ve kolay olduğu görölmüştür. Sulu çözeltilerdeki optimum koşullar gerçek numune olan atık suda denenmiştir ve ICP-OES cihazı ile takip edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. FTIR Sonuçları

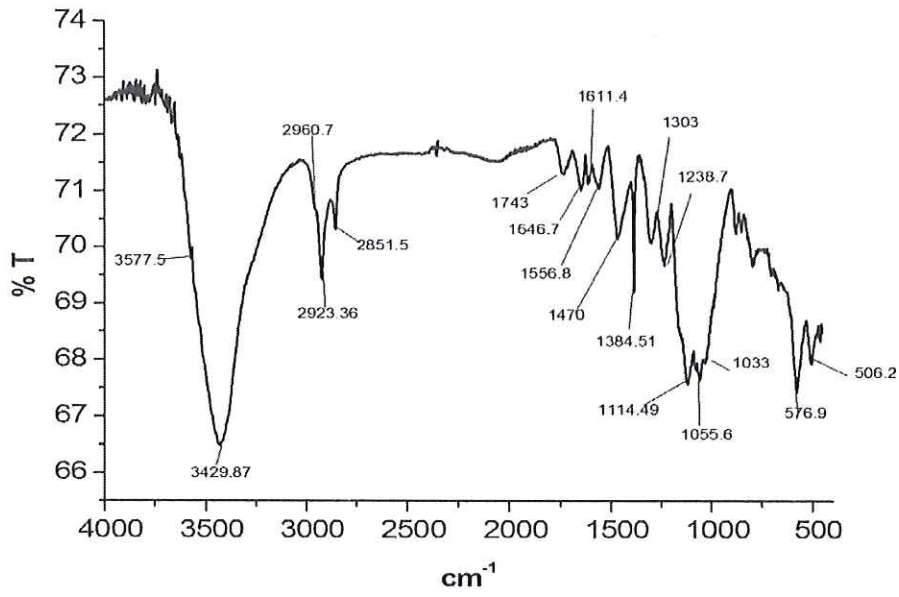
PANİ ve SSP/PANİ kompozitlerinin yapısal karakterizasyonları FTIR sonuçları (Şekil 4.1-4.3) alınarak yapıldı.

FTIR spektrumları quinoidal ve benzoid gerilmelerinin her ikisinin de açıkça var olduğunu göstermektedir, ve bu da polimerin emeraldinbaz (EB) formunda olduğunu ifade etmektedir.

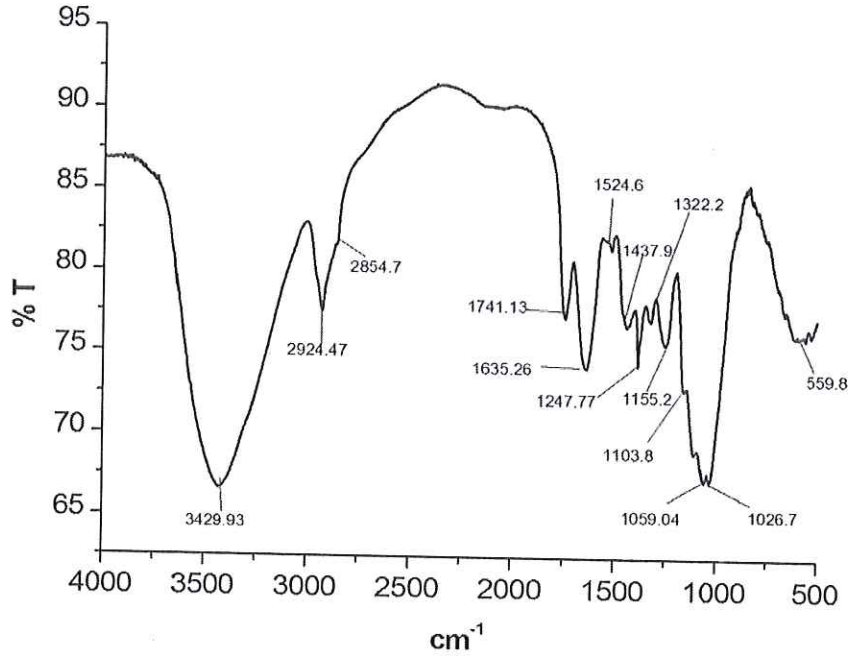
PANİ' nin baz formunun FTIR' da beş önemli bölgesi vardır; ilk bölge 3500-3100 cm^{-1} aralığındadır. Bu bölge N-H gerilme bölgesidir. Ana absorpsiyon pikleri 3429 cm^{-1} de yerleşmişlerdir. Spektrumda 3429 cm^{-1} deki pik benzenoid- N-H-benzenoid birimlerindeki (B-NH-B), N-H gerilmesine aittir. SSP/PANİ kompozitinde bu band 3430 cm^{-1} de görülmektedir. İkinci bölge 3100-2800 cm^{-1} aralığındadır; bu bölge C-H gerilme bölgesidir. PANİ' nin absorpsiyonu bu bölgede daha da zayıftır. Üçüncü bölge 1600' den 1450 cm^{-1} ye kadar olan bölgedir; aromatik halka gerilmesi, N-H deformasyonu ve C=N gerilmesi, bu bölgede absorpsiyon veren titreşimlerdir. Genel olarak, N-H deformasyon bandı çok zayıftır.

Yaklaşık olarak, 1500 ve 1600 cm^{-1} deki modların aromatik halka gerilmesi ile ilgili olduğu kabul edilmektedir; 1556 cm^{-1} deki pik benzenoid halka gerilmesi ve 1611 cm^{-1} deki absorpsiyon ise quinoid halka gerilmesi ile ilgidir. Bu bandlar SSP/PANİ kompozitinde sırasıyla yaklaşık 1556 cm^{-1} ve 1632 cm^{-1} de görülmektedir. Dördüncü bölge 1400 den 1240 cm^{-1} ye kadar olan bölgedir; bu bölge aromatik aminler için C-N gerilme bölgesidir. Kendiliğinden iletken PANİ uç pik gösterir. 1303 cm^{-1} de bir absorpsiyon ve 1384 ve 1238 cm^{-1} de ise iki tane absorpsiyon piki gösterir. Bu bandlar SSP/PANİ kompozitinde sırasıyla 1309, 1384 ve 1238 cm^{-1} de görülmektedir. En son bölge ise 1200 den 500 cm^{-1} ye kadar olan bölgedir; bu bölge aromatik halkalarda C-H düzlem içi ve düzlem dışı eğilme bölgesidir. Kendiliğinden iletken PANİ için ana absorpsiyon bandları 1150 ve 800 cm^{-1} de yerleşmiştir ve bazı diğer bandlar da görülebilmektedir (Chuapradit, 2005; Densakulprasert, 2005). PANİ için 1114 cm^{-1} deki band MacDiarmid grubu tarafından 'elektronik-benzer band' olarak açıklanmış ve PANİ üzerindeki elektronların delokalizasyonu derecesinin bir ölçümü olarak değerlendirilmiştir ve böylece bu PANİ iletkenliğinin karakteristik pikidir (Quillard vd., 1994). Bu band kompozitte 1155 cm^{-1} civarındadır. Yaklaşık 800 cm^{-1} deki pik C-H düzlem dışı eğilme modundan kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 500 cm^{-1} deki band ise aromatik halka

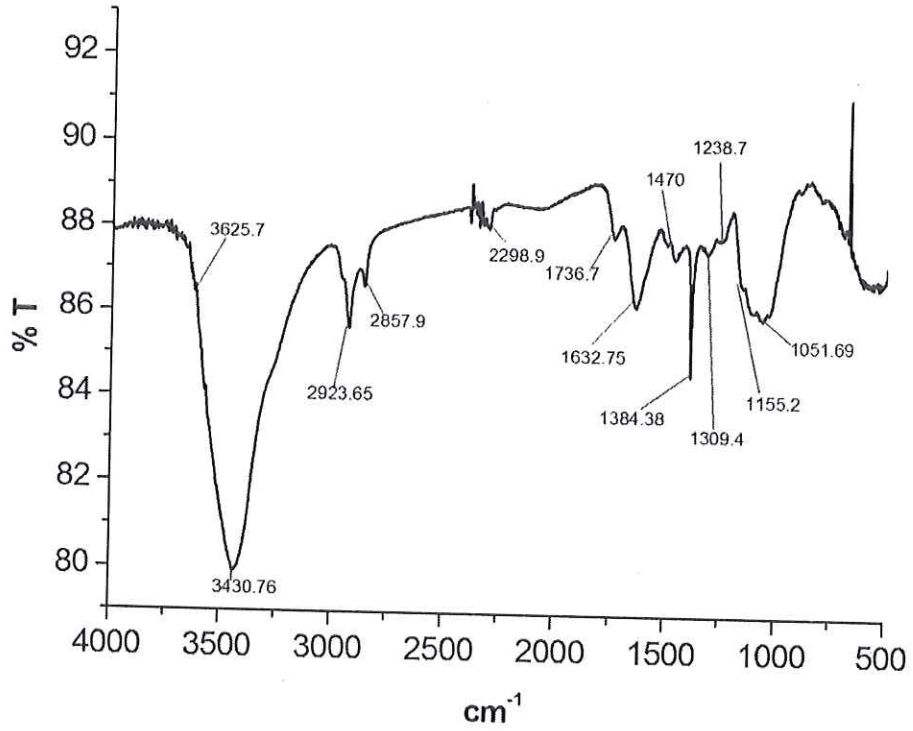
deformasyonu pikidir. Bu bandlar bazı kaymalara rağmen benzer yerlerde gözlenmektedir. PANİ için 1646 cm^{-1} civarındaki pik SSP de 1634 cm^{-1} civarındadır, ve bu iki pik kompozitte birleşerek 1632 civarında bir pik vermiştir. PANİ' de 1055 cm^{-1} civarındaki pik SSP de 1059 cm^{-1} de olan pik kompozitte 1051 cm^{-1} de pik vermiş ve buradaki pik genişlemiştir. Sonuç olarak PANİ' in şeker pancarı posası üzerine kimyasal polimerizasyon yöntemiyle düzgün bir şekilde kaplanarak SSP/PANİ kompozitlerini oluşturduğu FTIR sonuçları ile desteklenmektedir.



Şekil 4.1. PANİ'in FTIR sonucu



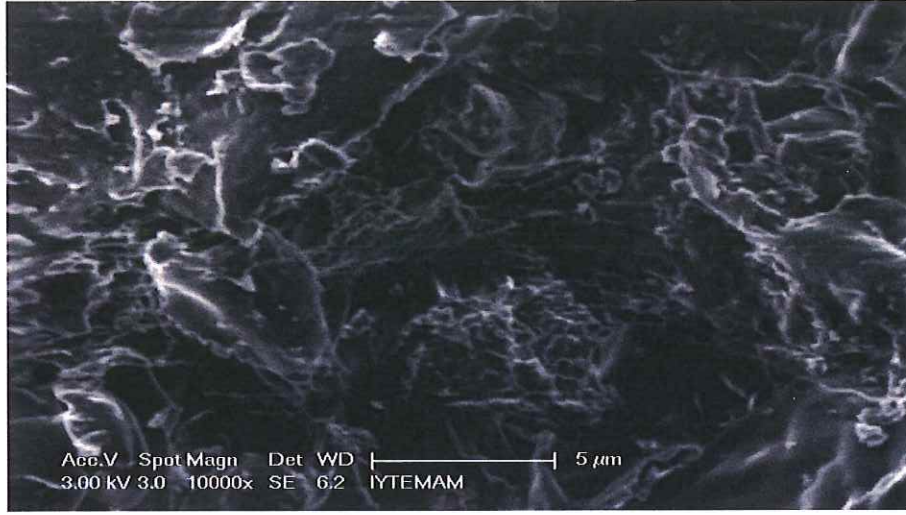
Şekil 4.2. SSP'nin FTIR sonucu



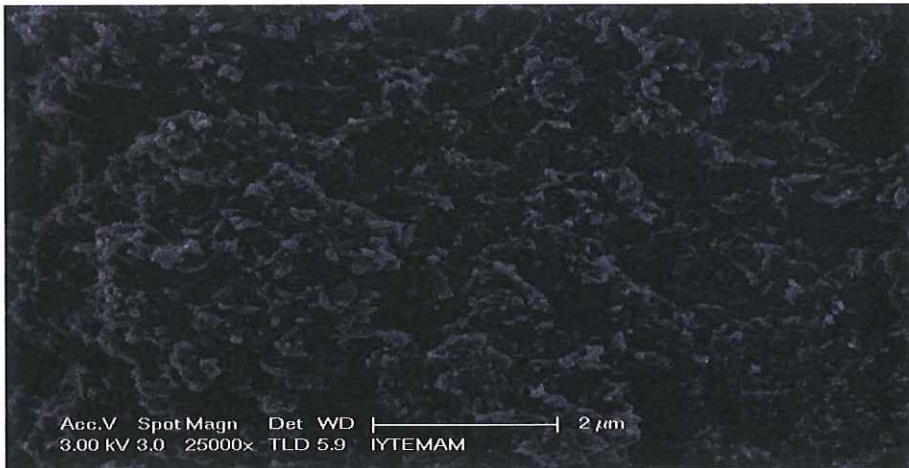
Şekil 4.3. SSP/ PANİ kompozitinin FTIR sonucu

4.2. SEM Sonuçları

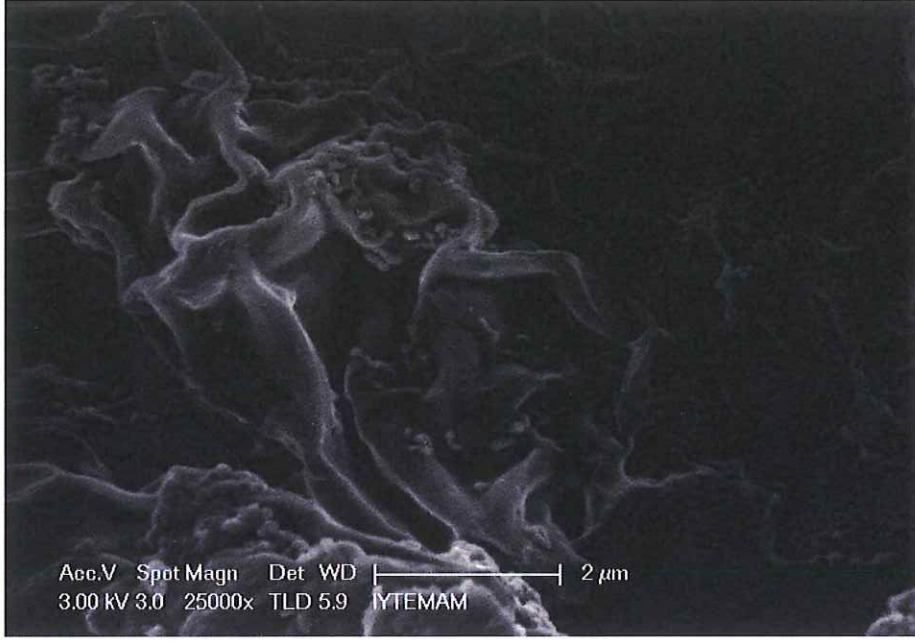
Şekil 4.(4-6)' de asidik ortamda $(NH_4)_2S_2O_8$ oksidantı kullanılarak kimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlerin SEM mikrografları görülmektedir. Şeker pancarı posasına ait mikrogramin, posanın glikoz yapısından dolayı kristalimsi görüntüde olduğu, polianilinın yüzey morfolojisi incelendiğinde, PANİ homopolimerinin tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu, SSP/PANİ kompozitinin SEM görüntülerinde ise şeker pancarı posası içerisine PANİ'lerin eklendiği ve yeni bir morfolojiye sahip kompozit oluştuğunu desteklemektedir. Metallerle muamele edilmiş kompozite ait mikrograflar (Şekil 4.7-4.8) incelendiğinde ise; morfolojinin kısmen etkilendiği gözlenmiştir.



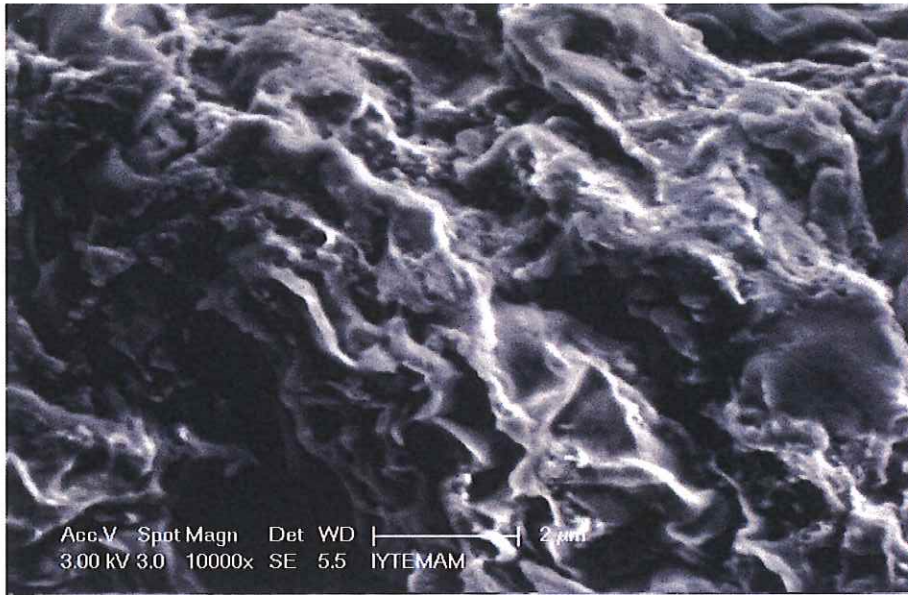
Şekil 4.4. SSP' e ait SEM mikrografi



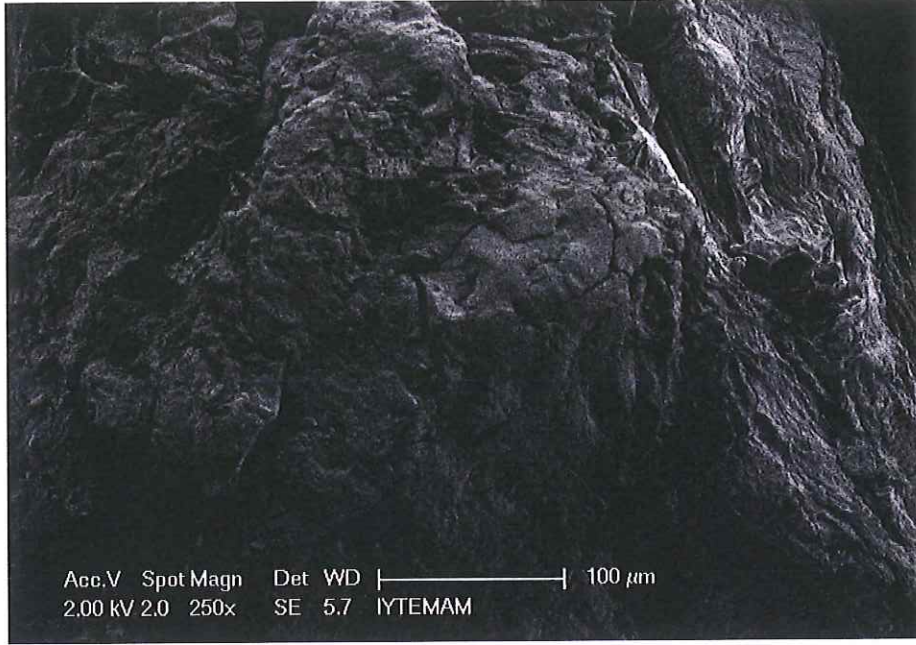
Şekil 4.5. PANİ' e ait SEM mikrografi



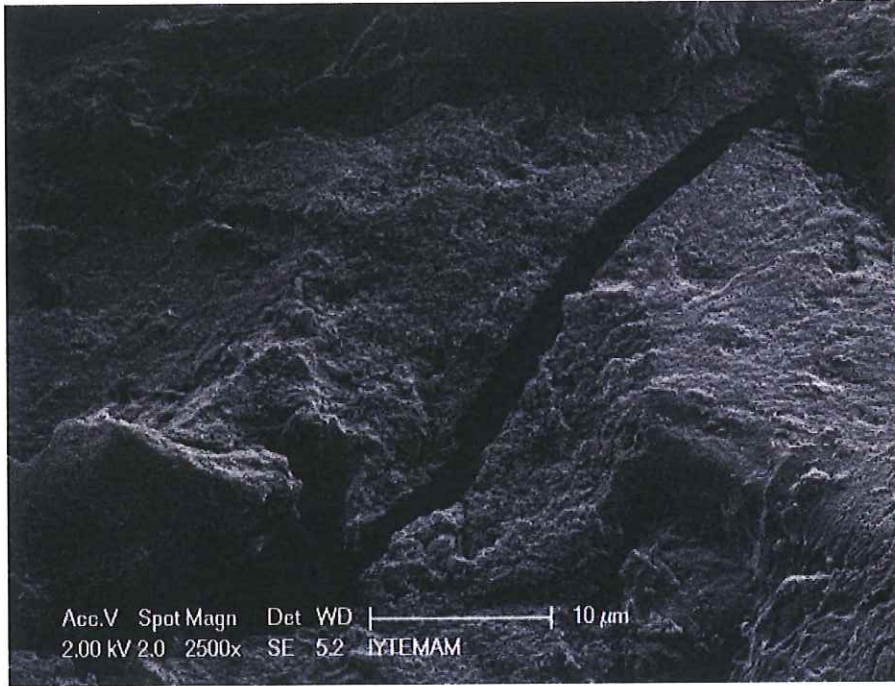
Şekil 4.6. SSP/PANI kompozitine ait SEM mikrografi



Şekil 4.7. Ni (II) çözeltisi ile muamele edilmiş SSP/PANI kompozitine ait SEM mikrografi



(a)



(b)

Şekil 4.8. Cu (II) çözeltisi ile muamele edilmiş SSP/PANİ kompozitine ait (a) 100 μm ve (b) 10μm SEM mikrografi

4.3. İletkenlik Sonuçları

İletkenlik sonuçlarına (Çizelge 4.1) bakıldığında PANİ' nin, SSP/PANİ kompozitlerinden daha iletken olduğu gözlenmiştir. Şeker pancarının selülozik ve glukoz yapısından dolayı iletken bölgeler arasında yalıtkan bölgelerin katılması iletkenliğin düşmesine katkıda bulunmuş olabilir.

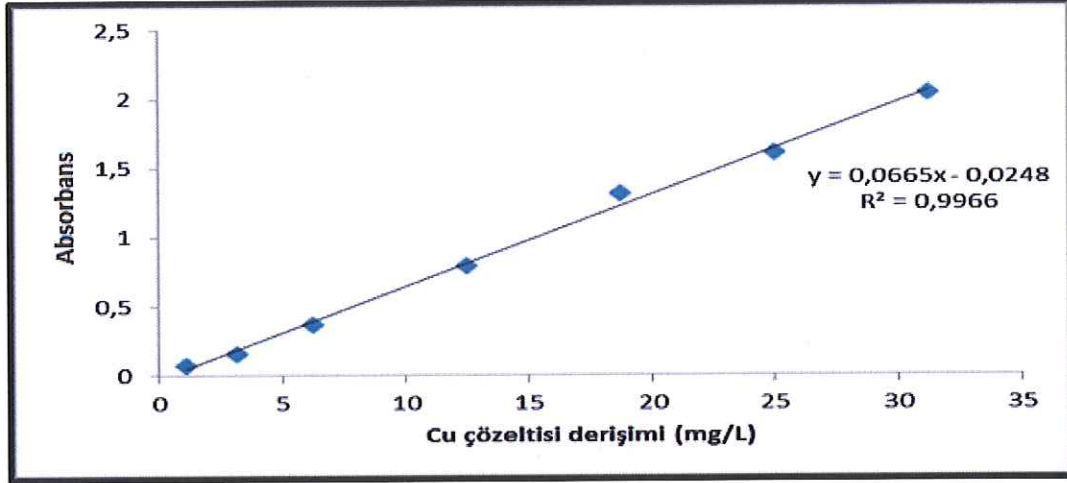
Çizelge 4.1. İletkenlik Sonuçları

NUMUNE	İLETKENLİK (S/cm)
PANİ	$1,98 \times 10^{-2}$
SSP/PANİ Kompoziti	$1,927 \times 10^{-5}$

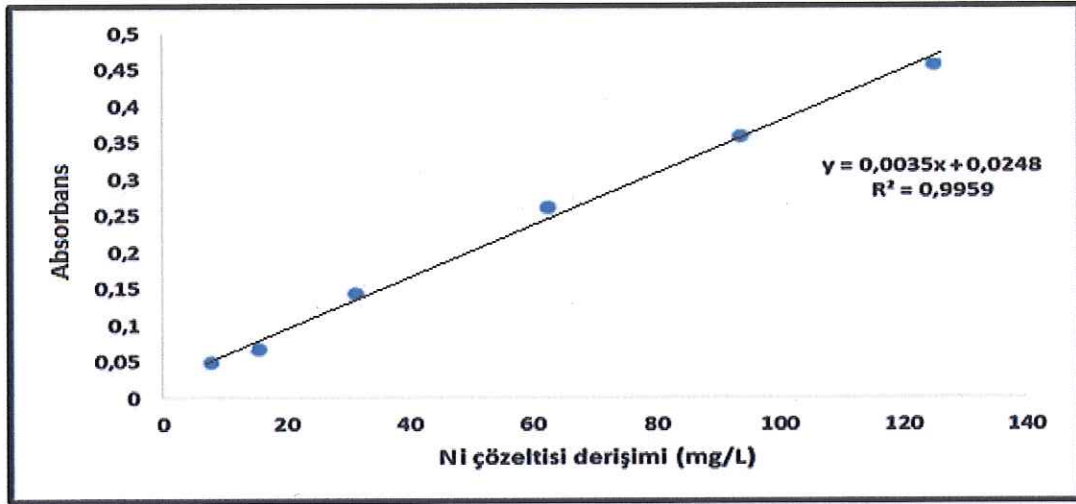
4.4. Ağır Metal Uzaklaştırma Sonuçları

4.4.1. Bakır ve Nikel İçin Kalibrasyon Grafikleri

Çalışmada 50 mg/L bakır çözeltisi hazırlanmış ve 1,063 mg/L olana kadar gerekli seyreltmeler yapılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Nikel çözeltisinin kalibrasyon grafiği ise 125 mg/L ile 7,81 mg/L arasında çizilmiştir.



Şekil 4.9. Bakırın kalibrasyon grafiği



Şekil 4.10. Nikelin kalibrasyon grafiği

4.4.2. Optimizasyon Çalışmaları

Metal uzaklaştırma çalışmaları UV-Vis cihazı ile takip edilmiştir. Bu aşamada, deneysel bazı şartlar değiştirilerek (adsorbent miktarı, karıştırma hızı ve zamanı, metal çözeltilerinin başlangıç derişimleri, pH) en uygun şartlar belirlenmiştir. Metal uzaklaştırılması deneyleri sırasında çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları

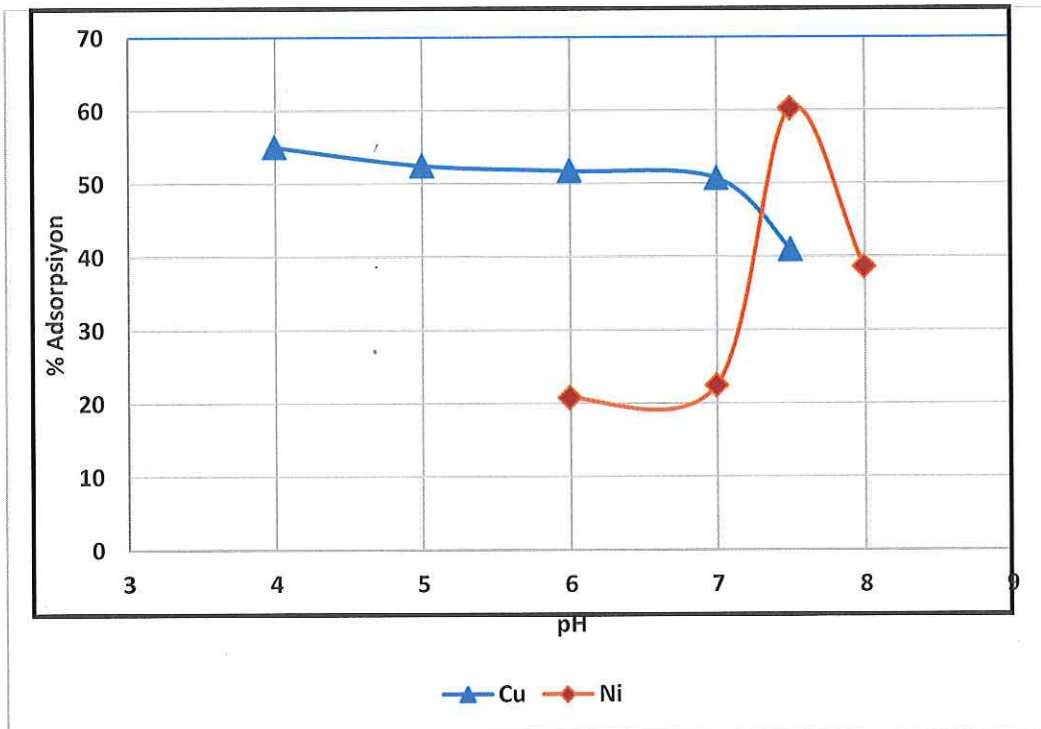
Parametreler	Cu(II)	Ni(II)
pH	4-7,5	6-8
Adsorbent dozajı	0,05-0,2 g	0,03-0,1 g
Karıştırma süresi	15-60 dk	30-60 dk
Karıştırma hızı	200-400 rpm	200-400 rpm
Başlangıç derişimi	25-75 mg/L	25-75 mg/L

4.4.2.1. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine pH' ın Etkisi

SSP/PANİ kompozitlerinin sulu çözeltilerden metal uzaklaştırmasına pH' ın etkisini incelemek amacıyla 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Cu (II) ve Ni (II) sulu çözeltileri hazırlanmıştır.

Başlangıç konsantrasyonunda Cu (II) için pH 4-7,5 aralığındave Ni (II) için pH 6 ile 8 aralığında çözeltilerinden metal iyonlarının uzaklaştırılması çalışmaları yapılmıştır. pH artışının bakır metalini sulu çözeltilerden uzaklaştırmayı olumsuz etkilediği ve en yüksek uzaklaştırmanın pH 4 de olduğu görülmüştür. Yapılan adsorpsiyon deneyinde pH değerinin 7 den büyük olduğu durumlarda adsorplanma yüzdesinde belirgin bir düşüş olmuştur. Bunun nedeni, pH değerinin 7' den büyük olması halinde OH⁻ iyonunun ağır basması, adsorban yüzeyi ve çözelti arasında OH⁻ ile Cu (II) iyonları için rekabet meydana getirmesidir. Bunun sonucunda da yüzeyde Cu (II) iyonu adsorpsiyonu azalmaktadır. Bu durum daha önce yapılan bazı çalışmalarla uyum içerisindedir (Igberase vd., 2014). pH 4 de Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun %55,01 olduğu, pH 5 de ise %52,45 olduğu görülmektedir. pH 4 ile pH 5 arasında adsorpsiyon değerleri farkının çok olmaması nedeniyle optimum pH 5 olarak belirlenmiştir.

Nikel metalinin uzaklaştırılmasında pH artışının pH 7,5 a kadar metal uzaklaştırmasını artırıcı, pH 7,5 üzerinde ise azaltıcı etki yaptığı gözlenmiştir. Optium pH olarak pH 7,5 belirlenmiştir. Belirlenen optimum pH değeri literatürle benzerdir (Javadiana vd., 2013).

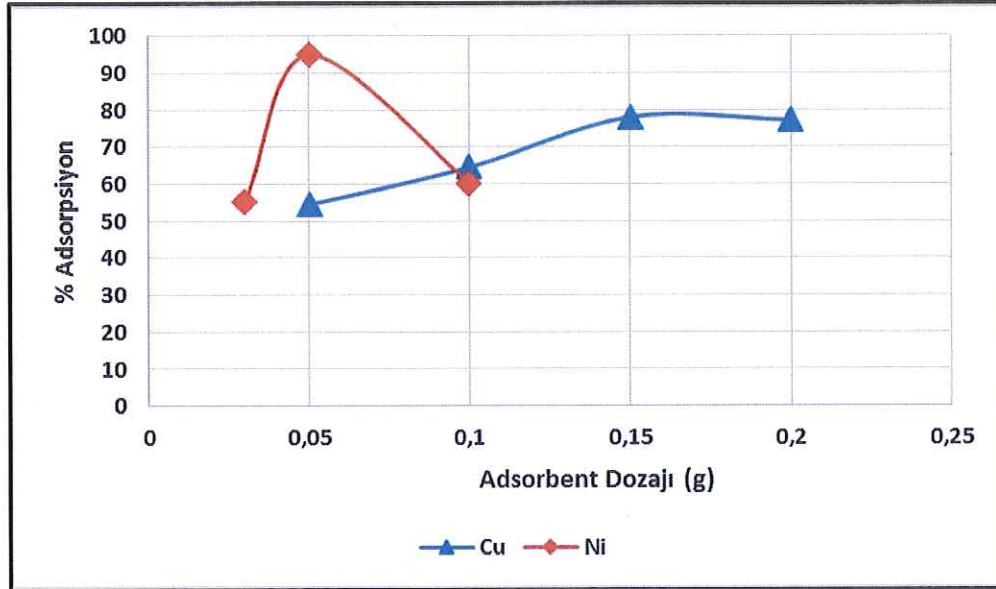


Şekil 4.11. Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine pH' ın etkisi

4.4.2.2. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine Adsorbent Dozajının Etkisi

Optimum pH değerlerinin belirlenmesinin ardından adsorbent dozajının metal iyonlarının uzaklaştırılmasına etkisi araştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonundaki bakır ve nikel çözeltilerinden Ni (II) ve Cu (II)' nin uzaklaştırılmasına farklı adsorbent dozajlarının etkisi incelenmiştir. Optimum pH' larında farklı adsorbent dozajlarında incelenmiştir.

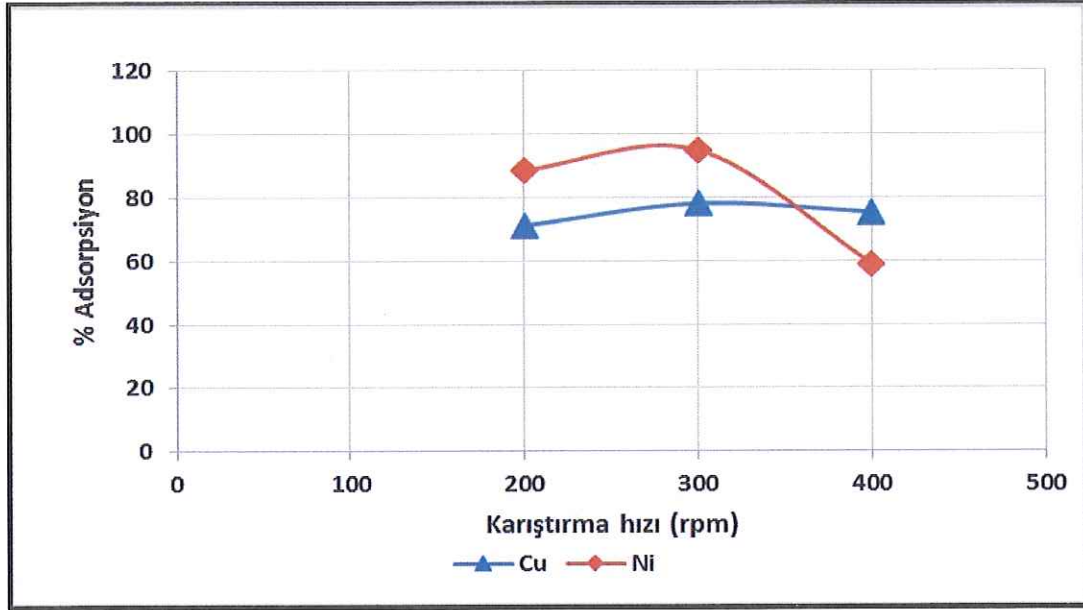
Bakır iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorbent dozajı 0,05-0,2 g aralığında denenmiştir (Igberase vd., 2014). Optimum adsorbent dozajı 0,15 g olarak seçilmiştir. Nikel iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorbent dozajı 0,03-0,1 g aralığında denenmiştir (Javadiana vd., 2013). 0,05 g da nikel iyonlarının % 94,88' i uzaklaştırıldığından dolayı optimum adsorbent dozajı 0,05 g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajının etkisi

4.4.2.3. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

Başlangıç konsantrasyonundaki nikel ve bakır çözeltileri için optimum pH ve optimum adsorbent dozajında ve karıştırma hızı 200-400 rpm aralığında değiştirilerek adsorpsiyona karıştırma hızının etkisi incelenmiştir ve iki metal iyonunun uzaklaştırılmasında da optimum karıştırma hızı olarak 300 rpm belirlenmiştir.



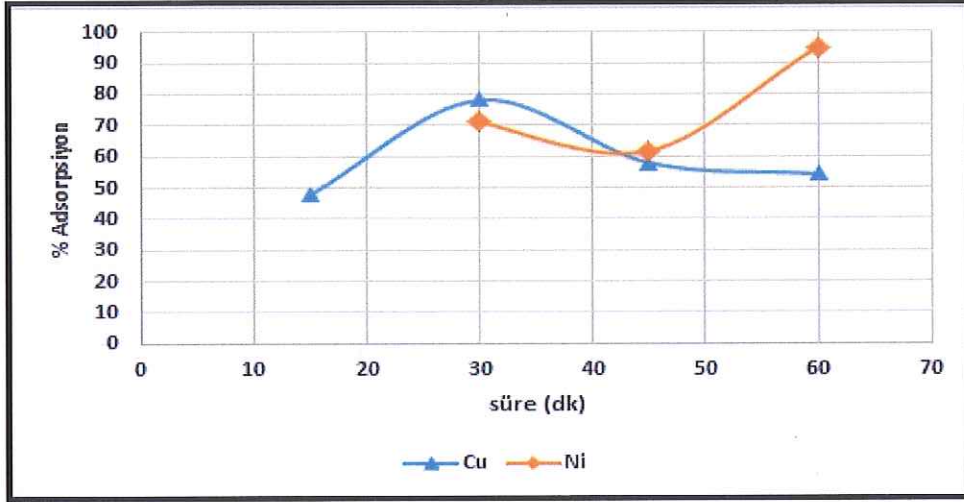
Şekil 4.13. Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine karıştırma hızının etkisi

4.4.2.4. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi

Karıştırma süresinin metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla başlangıç konsantrasyonlarında, optimum pH, adsorbent dozajı ve karıştırma hızında, farklı karıştırma sürelerinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

Bakır iyonlarının uzaklaştırılması için karıştırma süresi 15-60 dk aralığında değiştirilmiştir. 30 dk ya kadar metal uzaklaştırılmasında artış görülürken 30 dk üzerinde azalma görülmüştür ve optimum süre 30 dk olarak belirlenmiştir.

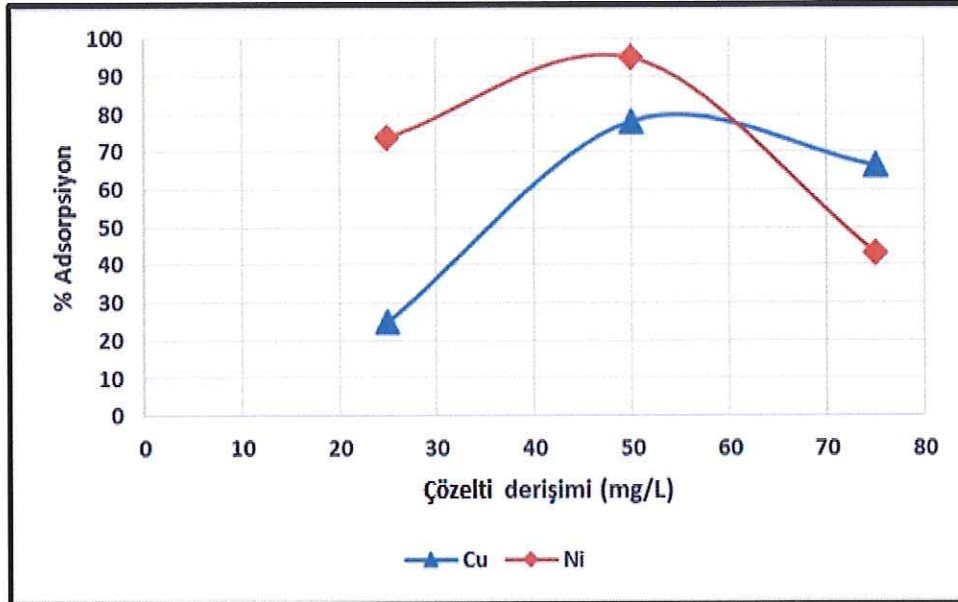
Nikel iyonlarının uzaklaştırılmasında 30-60 dk aralığında çalışılmıştır. 30 dk dan 45 dk ya kadar metal uzaklaştırılmasının azaldığı, 45 dk ile 60 dk arasında ise metal uzaklaştırılmasının arttığı görülmüştür. 60 dk da %94,88 metal uzaklaştırılması yapıldığından dolayı süreyi daha da fazla artırma ihtiyacı duyulmamış ve optimum süre olarak 60 dk belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine karıştırma süresinin etkisi

4.4.2.5. Bakır ve Nikelin Uzaklaştırılması Üzerine Çözelti Derişiminin Etkisi

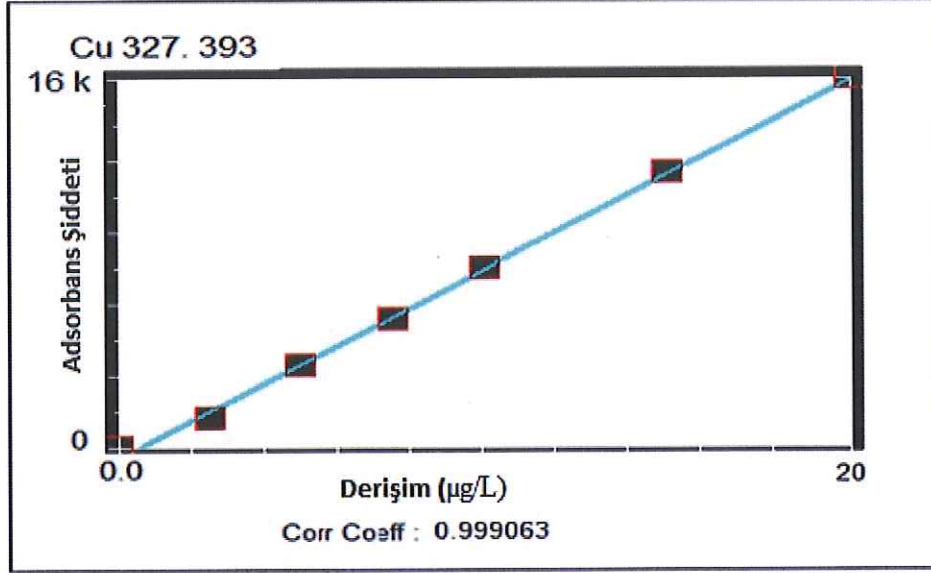
Optimum pH, adsorbent dozajı, karıştırma hızı ve süresi belirlendikten sonra son olarak çözelti derişiminin metal iyonlarının uzaklaştırılmasına etkisi incelenmiştir. Çözelti derişimi 25-75 mg/L aralığında değiştirilerek metal uzaklaştırılma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Optimum çözelti derişimi olarak iki metal içinde 50 mg/L belirlenmiştir.



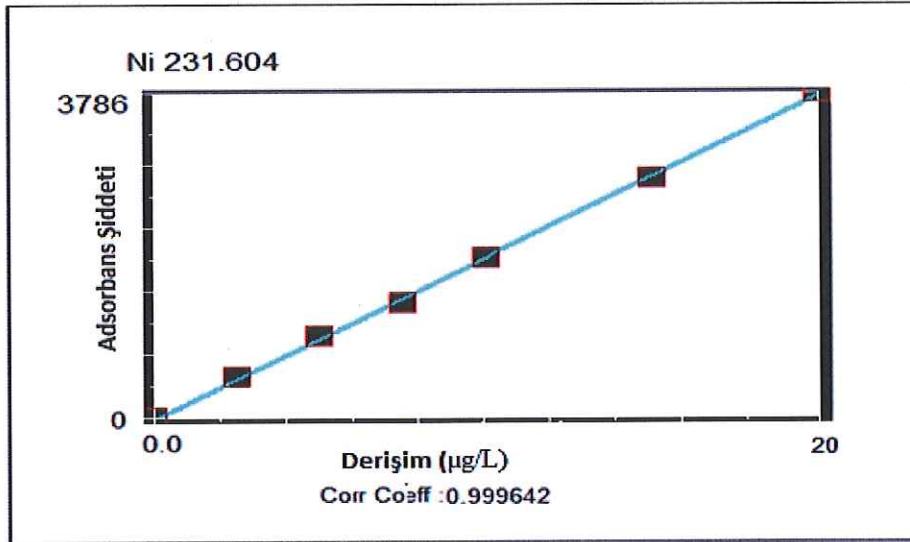
Şekil 4.15. Bakır ve nikelin uzaklaştırılması üzerine çözelti derişiminin etkisi

4.4.3. Atık Su İçin Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerdeki optimum koşullar gerçek numune olan atık suda denenmiştir ve ICP- OES cihazında okutulmuştur. Şekil 4.16 da ICP-OES cihazında çizilen bakır ve nikel çözeltilerinin kalibrasyon grafikleri yer almaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.16. ICP-OES cihazında okutulan (a) bakır ve (b) nikel standart çözeltileri için kalibrasyon grafikleri

Çizelge 4.3. Bakır ve nikel standart çözeltilerinin dalga boyu ve tayin sınırı (LOD) değerleri

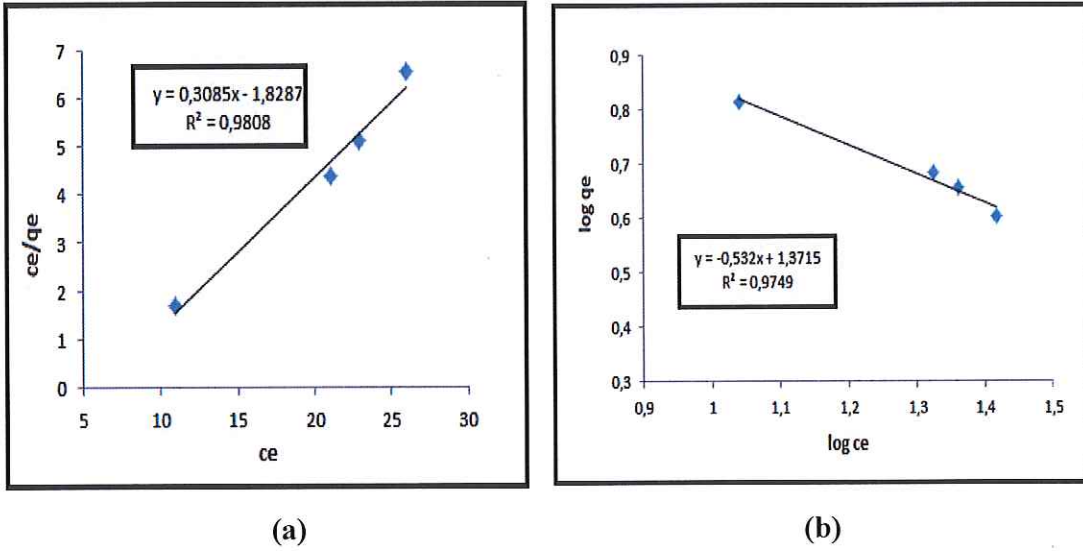
Element	LOD ($\mu\text{g/L}$)	R^2	Dalga Boyu (nm)
Cu	2,5	0,999	327,393
Ni	5,0	0,999	231,604

Çizelge 4.4. Atık suda nikel ve bakır uzaklaştırılması için SSP/PANİ kompoziti ile muamele öncesi ve sonrası derişim değerleri

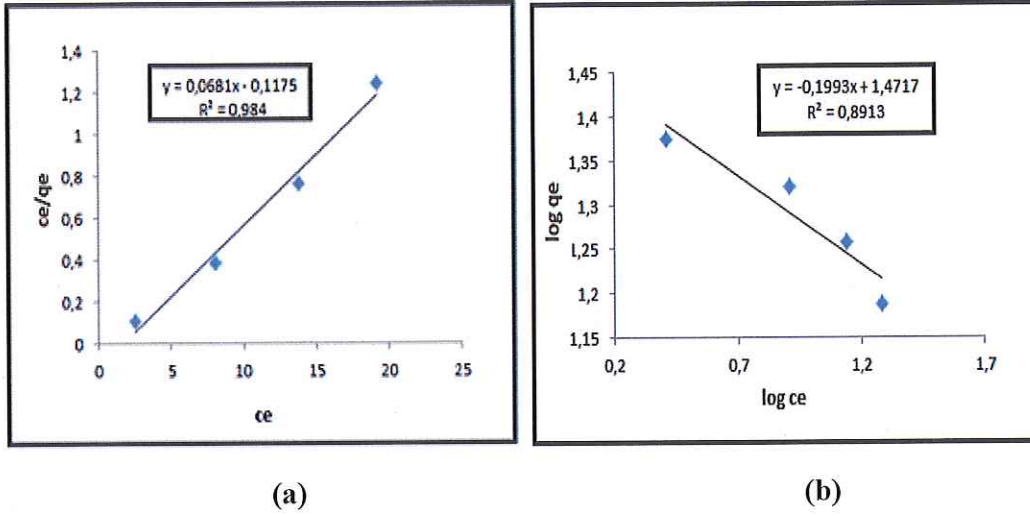
Numune	Ni ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)
1	84,86	71,37
2	30720	19122
3	16886	5370
4	19764	5402

4.4.4. Optimum Koşullardaki Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.17 ve 4.18 de optimum koşullarda bakır ve nikel çözeltileri için çizilen adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.17. Bakır standart çözeltileri için (a) Langmuir, (b) Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri



Şekil 4.18. Nikel standart çözeltileri için (a) Langmuir, (b) Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde bakır ve nikel iyonlarının Freundlich izotermi eğimlerinin negatif olduğu görülmektedir. Bu nedenle Freundlich izoterm modeline uymadığı ve Langmuir adsorpsiyon modeline uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Bakır ve nikel için Langmuir adsorpsiyon izoterm hesaplamaları aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100 \quad (1.6)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{W_s} \quad (1.7)$$

C_0 : Başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan metal konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözelti hacmi (L)

W_s : Adsorbent miktarı (g)

q_e : birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Yukarıdaki denkleme göre hesaplanan değerler Çizelge 4.5 de ve Langmuir sabitleri Çizelge 4.6 da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Bakır ve nikel çözeltileri için hesaplanan Langmuir değerleri

Metal	c0	Ce	Qe	ce/qe	V	Ws	% Adsorpsiyon
Bakır	50	26,08	3,99	6,543	0,025	0,15	47,84
	50	10,97	6,05	1,686	0,025	0,15	78,06
	50	21,11	4,82	4,384	0,025	0,15	57,79
	50	22,96	4,51	5,095	0,025	0,15	54,09
Nikel	50	19,2	15,40	1,247	0,025	0,05	61,6
	50	13,83	18,08	0,765	0,025	0,05	72,35
	50	8,11	20,95	0,387	0,025	0,05	83,78
	50	2,56	23,72	0,108	0,025	0,05	94,88

Çizelge 4.6. Bakır ve nikel çözeltileri için hesaplanan Langmuir sabitleri

Metal	Langmuir Sabitleri		
	q _m	K _L	R ²
Bakır	3,241	-0,169	0,9808
Nikel	12,35	-0,0689	0,9840

5. SONUÇLAR

1. FTIR sonuçları PANİ' in şeker pancarı posası üzerine kimyasal polimerizasyon yöntemiyle düzgün bir şekilde kaplanarak SSP/PANİ kompozitlerini oluşturduğunu desteklenmektedir.
2. SEM mikrogramları; glikoz yapısından dolayı kristalimsi görüntüde olan şeker pancarı posası üzerine tanecikli ve gözenekli yapıda olan PANİ' lerin eklendiğini ve yeni bir morfolojiye sahip kompozit oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca yapıya metallerin katılmasıyla SEM görüntülerinde azda olsa değişiklik olduğu gözlenmiştir.
3. İletkenlik sonuçlarına bakıldığında Polianilin'in iletkenliğinin ($19,8 \times 10^{-3}$ S/cm), SSP/PANİ kompozitlerinin iletkenliğinden ($1,927 \times 10^{-5}$ S/cm) daha yüksek olduğunu gözlenmektedir.
4. Bakır ve nikel iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması deneyleri sonucunda belirlenen optimum koşullar Çizelge 5.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Belirlenen Optimum Koşullar

Parametreler	Cu (II)	Ni (II)
pH	5	7,5
Adsorbent dozajı	0,15 g	0,05 g
Karıştırma süresi	30 dk	60 dk
Karıştırma hızı	300 rpm	300 rpm
Başlangıç derişimi	50 mg/L	50 mg/L

5. SSP/PANİ kompozitlerinin optimum koşullarda sulu çözeltilerden bakır iyonu %78,06 nikel iyonu ise %94,88 uzaklaştırdığı belirlenmiştir. Bu değerler literatür ile kıyaslandığında sentezlenen SSP/PANİ kompozitinin metal uzaklaştırma kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir.
6. Kompozitin atık sudan bakır ve nikel metallerinin giderimi çalışmalarında ise bakır iyonlarının yaklaşık %70' ini nikel iyonlarının ise yaklaşık %50' sini uzaklaştırdığı görülmektedir.
7. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, SSP/PANİ kompozitinin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek, kullanımının ise ekonomik ve kolay uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Ak, İ., Uzatici, A., 2001. Şeker Pancarı Yapraklarının Hayvan Beslenmesinde Kullanımı. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32 (1), 95-99.
- Al-Duri, B., McKay, G., 1988. Basic dye adsorption on carbon using a solid phase diffusion model. *The Chemical Engineering Journal*, 38, 23-31.
- Anaklı, D., 2008. Poli(2-Etil Anilin)-Kaolinit Malzemelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, Türkiye.
- Anaklı, D., Çetinkaya, S., 2010. Preparation of poly(2-ethyl aniline)/kaolinite composite materials and investigation of their properties. *Current Applied Physics*, 10, 401-406.
- Anonim, 2006a. Türkiye Yem Sanayicileri Birliği Melas Toplantısı. <http://turkiyeyembir.org.tr/v2/index.php?templateid=news&id=22>. (Erişim Tarihi: 06.09.2015)
- Anonim, 2006b. Science Tech Entrepreneur E-Zine. <http://www.technopreneur.net/newtimeis/ScienceTechMag/July04/molasses.htm>. (Erişim Tarihi: 06.09.2015)
- Anonim, 2007. Toxic chemicals hazard of irrigation water. <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/cu-en.htm>. (Erişim Tarihi: 06.09.2015)
- Ansari, R., 2006. Application of polyaniline and its composites for adsorption/recovery of chromium (VI) from aqueous solutions. *Acta Chimica Slovenica*, 53, 88-94.
- Anunziata O.A., Costa M.B.G. ve Sanchez R.D., 2005. Preparation and characterization of polyaniline containing Na-aimcm-41 as composite material with semiconductor behaviour. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 509-516.
- Aydeniz, A. ve A.R. Brohi, 1991. Gübreler ve Gübreleme. Cumhuriyet Üniversitesi, Ziraat Fakültesi. Sivas, 10-3.
- Baker, A.J.M, Brooks, R.R., 1989. Terrestrial Higher Plants Which Accumulate Metallic Elements - A Review of Their Distribution. *Ecology and Phytochemistry*, 1, 81-126.
- Başbilen, B., 2006. Yüzeyi PANİle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı, Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye.

- Bayramoğlu, G., Karakışla, M., Altıntaş, B., Metin, A.U., Saçak, M., Arica, M.Y.,2009. Polyaniline grafted polyacrylonitrile conductive composite fibers for reversible immobilization of enzymes: Stability and catalytic properties of invertase. *Process Biochemistry*, 44, 880-885.
- Bernasik, A., Haberka, I., Włodarczky, Miśkiewicz, J., Raczlerwska, J., Lucny, W., Budkowski, A., Kowalski, K., ve Rysz, J., 2005. Influence of Humid Atmosphere on Phase Separation in Polyaniline Polystyrene Thin Films. *Synthetic Metals*, 53, 516-522.
- Bigersson B., Sterner O., Zimerson E., 1988. *Chemie und Gesundheit . Eine Verständliche Einführung in die Toxikologie*, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN 3-527-26455-8.
- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paşlı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S., 2001. Ekoloji I. ISVAK yayınları No: 6, 38-404.
- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paşlı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S., 2001. Ekoloji II Toprak. ISVAK yayınları No: 6, 460-707.
- Burtis, C.A., Ashwood R. E., 2002. *Fundamentals Of Clinical Chemistry*. EPHC (Environment Protection & Heritage Council), 5th Edition, 652-659.
- Can, A., Denek, N., Yazgan, K. 2003. Şeker Pancarı Yaprağına Değişik Katkı Maddeleri İlavesinin Silaj Kalitesi ile in vitro Kuru Madde Sindirilebilirlik Düzeylerine Etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 14,(2), 26–29.
- Cataldo, P., Maltese, P., 2002. Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines a study on their spectral properties and thermal stability. *European Polymer Journal*, 38, 1791-1803.
- Chiou, M.-S., Li, H.-Y., 2002. Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, 50, 1095-1105.
- Chuapradit, C., Wannatong, L.R., Chotpattananont, D., Hiamtup, P., Sirivat, A., Schwank, J., 2005. Polyaniline/zeolite LTA composites and electrical conductivity response towards CO. *Polymer*, 46, 947-953.
- Cowie, J. M. G., 1991. *Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials*. Chapman and Hall, New York, USA, 410-420.
- Çetinkaya, S., Karakışla, M., Özer, A., Saçak, M., 2007. Conductive potassium feldspar/polyaniline composites prepared by in situ chemical polymerization. *Synthetic Metals*, 157, 702-707.
- Dalas, E., Vitoratos, E., Sakkopoulos, S., Malkaj, P.,2004. Polyaniline/zeolite as the cathode in a novel gel electrolyte primary dry cell. *Journal of Power Sources*, 128, 319–325.

- Denizli, A., Salih, B., 1995. Çevre sularında ağır metal kirliliği. Standart Ekonomik ve Teknik Dergisi, Ankara, Çevre özel sayısı: 5.
- Densakulprasert, N., Wannatong, L., Chotpattananont, D., Hiamtup, P., Sirivat, A., Schwank, J., 2005. Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO. *Materials Science and Engineering B*, 117, 276-282.
- Diaz, A.F., Castillo J. I., Logan, J. A., Lee, W. Y., 1981. Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 129, pp. 115-132.
- Doğan, M., Alkan, M., Onganer, Y., 2000. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water, Air and Soil Pollution*, 120, 229-248.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., Tang, H., 1997. Acid-base properties of aqueous illite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 232-242.
- Duran, N.G., Karakışla, M., Aksu, L., Saçak, M., 2009. Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties. *Materials Chemistry and Physics*, 118, 93-98.
- Farquar, M.L., Charnock, J.M., England, K.E.R., Vaughan, D.J., 1996. Adsorption of Cu²⁺ on the (0001) plane of mica: A REFLEXAFS and XPS study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177, 561-567.
- Gemeay, A.H., Mansour, I.A., El-Sharkawy, R.G., Zaki, A.B., 2005. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acid. *European Polymer Journal*, 41, 2575-2583.
- Hamedreza, J., Parisa, V., Mohammadreza, T., 2013. Adsorption characteristics of Ni(II) from aqueous solution and industrial wastewater onto Polyaniline/HMS nanocomposite powder. *Applied Surface Science*, 284, 13– 22.
- Hizal, J., Apak, R., 2006. Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 1-13.
- Igberase, E., Osifo, P., Ofomaja, A., 2014. The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and desorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 362–369.
- Ikhsan, J., Bruce, B., Johnson, Wells, D.J., 1999. A comparative study of the adsorption of transition metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217, 403-410.
- John, H., Duffus, Howard, G.J., Worth, 1996. *Fundamental toxicology for chemists*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry Information Services.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer Berlin Heidelberg, New York, 1-519.

- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S.,2004. Metallerin Çevresel Etkileri– II. , İTÜ Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Metalurji Dergisi. İstanbul, 137.
- Kasap, Y., 1991. Melasın Toprağın Fiziksel Özellikleri ve Bitki Gelişimine Etkisi. Ziraat Mühendisliği Dergisi Sayı: 247,21-24.
- Kertmen, M.,2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Kahramanmaraş, Türkiye.
- Khalilia, R., Eisazadehb, H.,2014. Preparation and Characterization of Polyaniline/Sb2O3 Nanocomposite and its Application for Removal of Pb(II) from Aqueous Media.International Journal of Engineering Transactions B: Applications Vol. 27, No. 2, February ,239-246.
- Khanna, P.K., Singh, N., Charan, S., Subbarao, V.V.V.S., Gokhale, R., Mulik, U.P.,2005. Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method. *Materials Chemistry and Physics*, 93 (1), 117-121.
- Kobayashi, M., Tashiro, K., Takano, K., Chatani, Y. and Tadokoro, H.,1984a. Structural study on ferroelectric pPhase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers (III) dependence of transitional behavior on VDF molar content. *Ferroelectrics*, 57,297-326.
- Kobayashi, T., Watanabe, M.,, Togo, M., Sanui, K., Ogata, N. and Ohtaki, Z., 1984b. Ionic Conductivity of Polymer Complexes Formed by Poly(@-propiolactone) and Lithium Perchlorate. *American Chemical Society*, 0024-9297, 2217-2908.
- Kumar, D., Sharma, R. C.,1998. Advances in Conducting Polymers. *European Polymer Journal*, 34, 1053-1060.
- Kutanis, S., Karakışla, M., Akbulut, U., Saçak, M., 2007. The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics. *Composites: Part A*, 38, 609-614.
- Ludwig, C., Schindler,P.W.,1995.Surface Complexation on TiO2 I. Adsorption of H⁺ and Cu²⁺ Ions onto TiO2 (Anatase).*Journal of Colloid and Interface Science*,169,284-290.
- Mahamasuhaimi, M., Lek, Sikong., Peerawas, Kongsong., Phatcharee, P., Surasit, R., Witthaya S., 2013. Application of Rubber Wood Ash for Removal Nickel and Copper from Aqueous Solution. *Environment and Natural Resources Journal*, 11, 17-27.
- Mako, E., Senkar, Z., Kristof, J., Vagvölgyi, V.,2006.Surface modification of mechano-chemically activated kaolinites by selective leaching. *Journal of Colloid and Interface Science*,294, 362-370.

- Manigandan, A., Jain, S., Majumder, S., Ganguly, K., 2008. Kargupta, formation of nanorods and nanoparticles of polyaniline using Langmuir Blodgett technique. *Sensors and Actuators B*,133,187–194.
- Mckay, G., Otterburn, Ms., Sweeney, Ag., 1980. The Removal of Clour From Effluent Using Various Adsorbents – Silica Rate Processes. *Water Research*, 14: 15-20.
- Mohsen, G., Hossein, E., 2013. Removal of COD, color, anions and heavy metals from cotton textile wastewater by using polyaniline and polypyrrole nanocomposites coated on rice husk ash. *Composites: Part B*, 45,1–7.
- Moon, H., J.Lee, W.K., 1983. Intraparticle diffusion in liquid-pHase adsorption of pHenols with activated carbon in finite batch adsorber. *Journal of Colloid and Interface Science*,96, 162-171.
- Müller, B., and Sigg, L.,1991. Adsorption of lead (II) on the goethite surface; voltametric evaluation of surface complexation parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148, 517-532.
- Quillard, S., Louarn, G., Lefrant, S., Macdiarmid, A.G., 1994. Vibrational Analysis of Polyaniline-A Comparative Study of Leucoemeraldine, Emeraldine, and Pernigraniline Bases. *Physical Review B*, 50(17), 12496-508.
- Rodda, D.P., Johnson, B.B., Wells, J.D., 1993. The effect of temperature and pH on the adsorption of copper(II), lead(II) and zinc(II) onto Geoethite.*Journal of Colloid and Interface Science*, 161, 57-62.S.
- Ryu, K.S. , Lee, Y., Han, K.S., Park, Y.J., Kang, M.G., Park, N.G., Chang, S.H., 2004. Electrochemical supercapacitor based on polyaniline doped with lithium salt and active carbon electrodes. *Solid State Ionics*, 175 ,765–768.
- Saçak, M., 2002. Polimer Kimyası, 2.Basım, Gazi Kitapevi Yayınları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525s.
- Saçak, M., 2004. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 525 s.
- Shirakawa, H., Louis, E., Macdiarmid, A. G., Chiang, C., Heeger, A. J.,1977. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 40, 578-580 .
- Smith, J.M., 1981. Chemical Engineering Kinetics. Mcgrow-Hill International Book, London.
- Srivastava, P., Singh, B., Angove, M.,2005.Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite.*Journal of Colloid and Interface Science*,290 ,28-38.
- Süzer Ş., 2006. Polistiren/polipirol (PS/PPy) kompozit sistemlerinde partikül boyutunun kompozit özelliklerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye.

- Şahmetlioğlu, E., 2004. İletken Aşı kopolimerlerinin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları, Doktora Tezi. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, Türkiye.
- Yang, J-K., Davis, A.P., 1999. Competitive adsorption of Cu(II)-EDTA and Cd(II)- EDTA onto TiO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, 77-85.
- Yılmaz, M., 2008. Çözünür PANİ, Poli(N-etilanilin), Poli(N metilanilin) Sentezi, Karakterizasyonu ve Membran Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Kevser YİĞİT

Doğum Yeri ve Yılı : Altıntaş/1991



<u>Eğitim Durumu</u>		<u>Yıl</u>
Lise	: Şehit Necati Sargın Anadolu Lisesi	2005-2009
Lisans	: Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü	2009-2013
Yüksek Lisans	: Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı	2013-2015

Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1-Canoluk C., Işık (Yiğit) K., Gürsoy Şen S., "Investigation of electrical properties of Polyfuran/TiO₂ Nanocomposites", International Porous And Powder Materials Symposium/Exhibition, (PPM 2013), September 3-6, 2013, İzmir, Turkey.

2- Işık (Yiğit) K., Canoluk C., Gürsoy Şen S., "Synthesis and Characterization of Polyfuran/TiO₂ Nanocomposites", International Porous And Powder Materials Symposium/Exhibition, (PPM 2013), September 3-6, 2013, İzmir, Turkey.

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1-Canoluk C., Işık (Yiğit) K., Gürsoy Şen S., "PPy/PNPhPy/MnO₂ Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Haziran 5-8, Denizli, Türkiye.

2- Işık (Yiğit) K., Canoluk C., Gürsoy Şen S., "PPy/PNPhPy/MnO₂ Nanokompozitlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi", IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Haziran 5-8, Denizli, Türkiye.

3-Yiğit K., Gürsoy Şen S., "Polianilin/Şeker Pancarı Posası Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu". 6. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Mayıs 17-19, İzmir, Türkiye.

4-**Yiğit K.**, Gürsoy Şen S., "Polianilin ve Şeker Pancarı Posasından Elde Edilen Kompozitlerin Atık Sulardan Nikel ve Bakırın Uzaklaştırılmasında Adsorbent Olarak Kullanılması". 6. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Mayıs 17-19, İzmir, Türkiye.