

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

GÜL POSASI ÜZERİNE POLİPİROL KAPLANARAK
HAZIRLANAN KOMPOZİTLERİN SULU
ORTAMDAN Pb (II) VE Cd (II)
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI

Ceyda CANOLUK

Danışman: Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRSOY

BURDUR, 2015

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

CEYDA CANOLUK tarafından Doç. Dr. SONGÜL ŞEN GÜRSOY yönetiminde hazırlanan “Gül Posası Üzerine Polipirol Kaplanarak Hazırlanan Kompozitlerin Sulu Ortamdan Pb (II) ve Cd (II) Uzaklaştırılmasında Kullanımının Araştırılması” 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 “**Gül Posası Üzerine Polipirol Kaplanarak Hazırlanan Kompozitlerin Sulu Ortamdan Pb (II) ve Cd (II) Uzaklaştırılmasında Kullanımının Araştırılması**” 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)

Ceyda CANOLUK

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, desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür etmekten mutluluk ve onur duyarım.

Yüksek Lisans eğitimim 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.

Laboratuvar imkanlarını bize sunan sayın Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ' e teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarına katkılarından dolayı TÜBİTAK' a ve Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' ne teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardım ve desteğini benden esirgemeyen her durumda yanımda olan sadık dostum Kevser YİĞİT' e ve Mahmut ÇAĞLAR' a teşekkür ederim.

Ekim, 2015

Ceyda CANOLUK

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 Polimerlerin Tarihçesi	3
2.1.1. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	4
2.1.2. İletken Polimerlerde Doping İşlemi	7
2.1.3. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları	8
2.1.4. Atlama (Hopping) Olayı	9
2.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	10
2.3. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	10
2.4. Pirol ve Polipirol	11
2.4.1. Pirol	11
2.4.2. Polipirol	11
2.4.2.1. Polipirolün Tarihçesi	11
2.4.2.2. Polipirolün İletkenlik Mekanizması	13
2.4.2.3. Polipirolün Kullanım Alanları	14
2.5. Adsorpsiyon	15
2.5.1. Adsorpsiyon İzotermi	16
2.5.1.1. Langmuir izotermi	17
2.5.1.2. Freundlich izotermi	18
2.5.2. Ağır Metal Adsorpsiyonu	18
2.6. Kurşun	19
2.7. Kadmiyum	19
2.8. Polipirol Kompozitleri	20
2.9. Gül Posası	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	25
3.1.1. Kimyasal Maddeler	25
3.1.2. Aletler ve Cihazlar	25
3.1.2.1. Ultrasonik Banyo	25
3.1.2.2. Manyetik Karıştırıcı	25
3.1.2.3. Vakum Pompası	26
3.1.2.4. Hassas Terazî	26
3.1.2.5. Pelet Hazırlama Cihazı	27
3.1.2.6. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)	27
3.1.2.7. Elektronik Dijital Kalınlık Ölçer	27

3.1.2.8. Dört Nokta (Four Probe) İletkenlik Ölçüm Cihazı	27
3.1.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	28
3.1.2.10. UV-Vis Spektrometresi	29
3.1.2.11. ICP/OES İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi	29
3.1.2.12. pH metre	30
3.2. Kimyasal Sentezler	30
3.2.1. Polipirolün Sentezi	30
3.2.2. GP/PPy Kompozitlerinin Sentezi	31
3.3. Hazırlanan Kompozitlerin Sulu Ortamdan Pb (II) ve Cd (II) Uzaklaştırılması	31
3.3.1. Sulu Çözeltiler İçin Adsorpsiyon Çalışmaları	31
3.3.2. Atık Su İçin Adsorpsiyon Çalışmaları	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	33
4.1. FTIR Sonuçları	33
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	34
4.3. İletkenlik Ölçümleri	37
4.4. Ağır Metal Uzaklaştırma Çalışmaları	38
4.4.1. Pb (II) ve Cd (II) İçin Kalibrasyon Grafikleri	38
4.4.2. Optimizasyon Çalışmaları	39
4.4.2.1. Pb (II) ve Cd (II)' nin Uzaklaştırılması Üzerine pH' nın Etkisi	39
4.4.2.2. Cd (II) ve Pb (II)' nin Uzaklaştırılması Üzerine Adsorbent Dozajının Etkisi	40
4.4.2.3. Cd (II) ve Pb (II)' nin Uzaklaştırılması Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	41
4.4.2.4. Cd (II) ve Pb (II)' nin Uzaklaştırılması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi	42
4.4.2.5. Cd (II) ve Pb (II)' nin Uzaklaştırılması Üzerine Çözelti Derişiminin Etkisi	42
4.4.3. Atık Su İçin Adsorpsiyon Çalışmaları	43
4.4.4. Optimum Koşullardaki Adsorpsiyon İzotermi	45
5. SONUÇLAR	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. İletken polimerler: (a) poliasetilen, (b) polipirol, (c) politiyofen, (d) polifuran, (e) polianilin	4
Şekil 2.2. Konjuge bağ yapısı	5
Şekil 2.3. Molekül yapısına göre enerji seviyeleri	5
Şekil 2.4. İletken (a), yarıiletken (b) ve yalıtkanlarda (c) band aralığı	6
Şekil 2.5. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi.....	9
Şekil 2.6. Pirol yapısı	11
Şekil 2.7. Ppy'nin kimyasal polimerizasyon reaksiyonu	14
Şekil 2.8. Langmuir izoterm grafiği.....	17
Şekil 3.1. Ultrasonik banyo	25
Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı	26
Şekil 3.3. Vakum pompası	26
Şekil 3.4. Hassas terazi	26
Şekil 3.5. Pelet hazırlama cihazı	27
Şekil 3.6. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR)	27
Şekil 3.7. Dört nokta (four probe) iletkenlik ölçüm cihazı	28
Şekil 3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	28
Şekil 3.9. UV-VİS Spektrometre cihazı	29
Şekil 3.10. ICP/OES İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi	30
Şekil 3.11. pH metre cihazı	30
Şekil 3.12. (a) Gül posası (b) Kurutulmuş gül posası (c) Öğütülmüş gül posası.....	31
Şekil 4.1. Polipirol FTIR sonucu	33
Şekil 4.2. Gül Posası FTIR sonucu	34
Şekil 4.3. GP/PPy kompozitlerinin FTIR sonucu	34
Şekil 4.4. Gül posasına ait SEM mikrografi	35
Şekil 4.5. Polipirole ait SEM mikrografi	36
Şekil 4.6. GP/PPy kompozitine ait SEM mikrografi	36
Şekil 4.7. Cd (II) çözeltisiyle muamele edilmiş kompozite ait SEM mikrografi.....	37
Şekil 4.8. Pb (II) çözeltisiyle muamele edilmiş kompozite ait SEM mikrografi	37
Şekil 4.9. Cd (II)' nin kalibrasyon grafiği.....	38
Şekil 4.10. Pb (II)' nin kalibrasyon grafiği	39

Şekil 4.11. Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması üzerine pH' ın etkisi.....	40
Şekil 4.12. Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozunun etkisi.....	41
Şekil 4.13. Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması üzerine karıştırma hızının etkisi.....	41
Şekil 4.14. Cd (II) ve Pb (II)'nin uzaklaştırılması üzerine karıştırma süresinin etkisi	42
Şekil 4.15. Cd (II)'nin uzaklaştırılması üzerine çözelti derişiminin etkisi	43
Şekil 4.16. Pb (II)'nin uzaklaştırılması üzerine çözelti derişiminin etkisi.....	43
Şekil 4.17. ICP-OES cihazında okutulan (a) Cd (II) ve (b) Pb (II)'nin kalibrasyon grafikleri	44
Şekil 4.18. Cd (II) 'nin (a) Langmuir (b) Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri.....	45
Şekil 4.19. Pb (II) 'nin (a) Langmuir (b) Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri	45

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri	7
Çizelge 2.2. Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri	9
Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri	16
Çizelge 2.4. Gül posasının bazı özellikleri	23
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	25
Çizelge 4.1. İletkenlik sonuçları	38
Çizelge 4.2. Çalışılan parametreler ve çalışma aralıkları.....	39
Çizelge 4.3. Pb (II) ve Cd (II) standart çözeltilerinin dalga boyu ve tayin sınırı (LOD) değerleri	44
Çizelge 4.4. Atık sudan Pb (II) ve Cd (II) uzaklaştırılması için GP/PPy kompoziti ile muamele öncesi ve sonrası derişim değerleri	45
Çizelge 4.5. Cd (II) ve Pb (II) için Langmuir değerleri	46
Çizelge 4.6. Cd (II) ve Pb (II) için hesaplanan Langmuir sabitleri.....	47
Çizelge 5.1. Cd (II) ve Pb (II) çözeltileriyle muamele edilen GP/PPy kompozitinin adsorpsiyonu için belirlenen optimum koşullar	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BET	: Spesifik yüzey alanı
D₂	: Döteryum lamba
DBSA	: Dodesilbenzen sülfonik asit
eV	: Elektrovolt
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
NaANS	: Sodyumalkilnaftalensülfonat
NaAS	: Sodyumalkilsülfonat
NaDBS	: Sodyumdodesilbenzensülfonat
NSA	: Naftalin sülfonik asit
PC	: Polikarbonat
PET	: Polietilen
PFu	: Polifuran
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PPy	: Polipirol
PT	: Politiyofen
PVC	: Polivinilklorür
rpm	: Rounds per minute (Bir dakikadaki dönüş sayısı)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
SPC	: Sülfonatlanmış polikarbonat
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
ton/da	: dönüm başına düşen ton miktarı
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi
W	: Tungsten lamba
WHO	: World Health Organization
XRD	: X-Ray kırınımı

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GÜL POSASI ÜZERİNE POLİPİROL KAPLANARAK HAZIRLANAN KOMPOZİTLERİN SULU ORTAMDAN Pb (II) VE Cd (II) UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Ceyda CANOLUK
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Songül ŞEN GÜRİSOY
Ekim, 2015

Bu çalışmada, gül posası (GP) üzerine polipirol (PPy) kaplanarak hazırlanan kompozitlerin sulu ortamdan Pb (II) ve Cd (II) uzaklaştırılmasında kullanımı araştırılmıştır. Sentezlenen Gül posası/polipirol (GP/PPy) kompozitlerinin yapısal özellikleri Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR), morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), iletkenlik özellikleri ise four-probe iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak incelenmiştir. Metal uzaklaştırma çalışmaları ise Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopi (UV-Vis) cihazı ile takip edilmiştir. Bu aşamada, deneysel bazı şartlar değiştirilerek (adsorbent miktarı, karıştırma hızı ve zamanı, metal çözeltilerinin başlangıç derişimleri, pH gibi) adsorpsiyon için en uygun şartlar belirlenmiştir. Optimum şartların belirlenmesinin ardından atık sulardan metal uzaklaştırma çalışmalarının sonuçları İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı ile takip edilmiştir. FTIR sonuçlarından, sentezlenen GP/PPy kompozitlerinin oluşumunu destekleyen spektrumlar elde edilmiştir. SEM sonuçları gül posası üzerine polipirolün tamamen kaplandığını ve ağır metallerin kompozitin morfolojisinde değişiklik yaptığını göstermiştir. İletkenlik sonuçları ise oluşan kompozitin (1,8215 S/cm) polipirole ($2,06 \times 10^{-3}$ S/cm) göre iletkenliğinin arttığını göstermiştir. Optimum koşullarda, atık su ile muamele edilen GP/PPy kompoziti için elde edilen ICP-OES sonuçları, kompozitin Cd(II) ve Pb(II) uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polipirol, gül posası, Pb (II), Cd (II), adsorpsiyon.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 251YL14 no'lu projeden ve TÜBİTAK 2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı tarafından 1649B021413183 no'lu projeden desteklenmiştir.

SUMMARY

M. Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE UTILIZATION OF COMPOSITES PREPARED BY COATING POLYPYRROLE ON ROSE PULP FOR THE REMOVAL OF Pb (II) AND Cd (II) FROM AQUEOUS MEDIA

Ceyda CANOLUK
Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Songül ŞEN GÜR SOY
October, 2015

In this study, it was investigated that the use of the composites prepared by coating the rose pulp (GP) with polypyrrole (PPy) in the removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous media. The structural properties of rose pulp/polypyrrole (GP/PPy) 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 were monitored by Ultraviolet Visible Absorption Spectrometer (UV-Vis). At this stage, the most suitable conditions were detected for adsorption by changing some experimental conditions (such as adsorbent dosage, contact time and rotating speed, initial concentration of the metal solutions and pH). Following the determining the optimum conditions, the results of the metal removal from wastewater studies were performed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The spectrum were obtained from FTIR results which are support the formation of GP/PPy composites. SEM results show that the polypyrrole is completely covered on rose pulp and heavy metals made changes the morphology of composite. The conductivity results indicated that the conductivity of composite (1.8215 S/cm) was increased according to conductivity of polypyrrole (2.06×10^{-3} S/cm). Under the optimum conditions, the ICP-OES results obtained for the GP/PPy composite treated with wastewater, showed that the composite can be used for removal of Cd (II) and Pb (II).

Key words: Polypyrrole, rose pulp, Pb (II), Cd (II), 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 251YL14 and 1649B021413183, respectively.

1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmış ve bilim insanları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bunlar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardan olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir (Randriamahazaka vd., 2005). PPy (Polipirol), iletken polimerler arasında katı faz cihazlar ve elektronikler gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesi nedeniyle en çok çalışılanıdır (Wise vd., 1998).

Son yirmi yıl boyunca polipirol ile ilgili çalışmalar özellikle işlenebilirlik ve kararlılık gibi fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi üzerine olmuştur (Mravcakova vd., 2006). Bu konudaki birçok çalışma polipirol türevleri, blendleri ve kompozitleri üzerinedir (Yang vd., 1996; Omastova vd., 1998; Papathananassiou vd., 2002). Polipirol en çok şarj edilebilir piller (Cui vd., 2010), iletken tekstiller (Cucchi vd., 2009), gaz ayırma proseslerinde membran olarak (Tandon vd., 2006), non-lineer optik cihazlar (Taouil vd., 2010), hafif ışık yayan diyotlar (Özdemir vd., 2011), elektrokimyasal sensörler (Ramanavičius vd., 2006), moleküler mıknatıslar (Fang vd., 2009), ince film transistörleri (Mir vd., 2010) ve kimyasal tepkime katalizörlerinde kullanılmaktadır (Yuan vd., 2010).

Yaptığımız çalışmada GP/PPy kompozitleri ilk kez ağır metal uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Türkiye’ de gül yağı üretimi en fazla Göller Yöresi’ nde (Isparta, Burdur, Antalya, Denizli) yapılmaktadır. Gül çiçeğinin işlenmesi sırasında, gül çiçeğinin yaklaşık üç katı kadar su kullanılmaktadır. Bu nedenle gül çiçeğinin işlenmesi sırasında önemli oranda posa ve atık su oluşmaktadır. Oluşan gül posasının su oranı %90 civarındadır. Bu atıklar önemli oranda çevre kirliliğine neden olmaktadır (Tosun vd., 2003). Bu çalışmada kurutulup öğütülen gül posası üzerine polipirol kaplanarak kompozitler elde edilmiştir. Kimyasal polimerizasyon ile sentezlenen kompozitlerin yapısal özellikleri fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopisi (SEM), iletkenlik özellikleri ise four-probe iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. GP/PPy kompozitleri, sulu çözeltilerden Cd (II) ve Pb (II) ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmış, sonuçlar UV-Vis cihazı ile takip edilmiştir. Bu aşamada, deneysel bazı şartlar değiştirilerek (adsorbent miktarı, karıştırma hızı ve zamanı, metal çözeltilerinin başlangıç derişimleri, pH gibi) en uygun şartlar

belirlenmiştir. Atık sudan Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması çalışmasında ise sonuçlar ICP-OES cihazı kullanılarak takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre GP/PPy' nin Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması için oldukça iyi bir adsorbent olduğu belirlenmiştir.

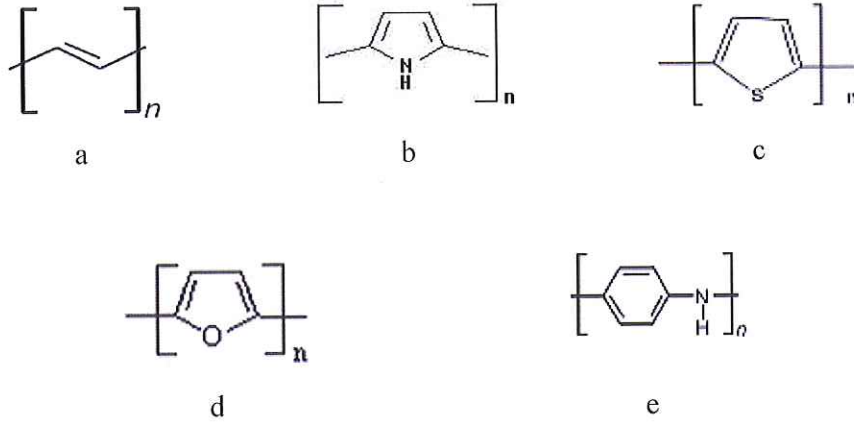
2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

Yapay polimerler 20. yüzyılın başından itibaren hayatımıza girmiş ve çeşitli amaçlar için yaygın biçimde kullanılmaya başlanmıştır. 70' li yıllarda "Polimerler yalıtkan malzemelerdir" fikri son bulmuştur. Önceden sentezlenmiş olan bazı polimerlerin, iletkenlik özelliği fark edilmemiş; daha sonra şartlara bağlı olarak, elektrik akımını iletmediği gözlenmiştir. Bu durumla birlikte iletken polimerlere olan ilgi artmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda "organik metaller" adı altında yeni bir çalışma sahası doğmuştur (Saçak, 2006).

Natta ve diğerleri (1958) tarafından ilk kez sentezlenen poliasetilen 1967' ye kadar bilimsel bir merak olarak kalmıştır. Daha sonra Tokyo Teknoloji Enstitüsü öğrencisi olan Hideki Shirakawa tarafından gümüş renkli bir film olarak sentezlenen poliasetilen Ziegler Natta katalizörü olan $Ti(O-n-But)_4-Et_3Al$ ' nin 1000 kat daha fazla kullanıldığı belirlenmiştir. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger; daha sonraki çalışmalarında Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu mekanik özelliklerinin iyileştiğini ve ilk hallerinden 10^9 kat daha fazla iletken olabildiklerini görmüşlerdir (Shirakawa vd., 1977). Bu metotla dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğini $10^5 S/m^2$ ye kadar çıkarmışlardır. Bu değer en iyi yalıtkan materyallerden biri olan teflonun iletkenliği ($10^{-18} S/cm$)' den çok yüksektir ve metallerin iletkenlik değerine yakındır. Bu gelişmeler sonucunda "İletken Polimerler" kavramı ortaya çıkmıştır (Heinze, 1991). İletken polimerlerle ilgili yaptıkları çalışmalardan dolayı Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü' nü kazanmışlardır.

Poliasetilenin işlenebilirliğinin zayıf olması ve iletkenliğinin açık hava koşullarında çok hızlı azalması uygulama alanlarında sınırlamalar getirmiştir. Bu yüzden, çevresel kararlılığı daha iyi ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilen diğer iletken polimerler ilgi çekmiştir. Böylece polipirol (PPy) (Diaz vd., 1979) politiyofen (PT) (Tourillon vd., 1982), polifuran (PFu), ve polianilin (PANİ) (Diaz ve Logan, 1980) gibi yeni iletken polimerler sentezlenmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. İletken polimerler: (a) poliasetilen, (b) polipirol, (c) politiyofen, (d) polifuran, (e) polianilin

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri $1,0 \times 10^{-7}$ ve $1,0 \times 10^2$ S/cm arasında değişmektedir. Polipirol, polianilin, politiyofen gibi konjuge çift bağ içeren polimerler bu koşulu sağlarlar.

Polipirol yirmi yıldan fazla süredir iletken polimerler içerisinde en çok çalışılanıdır. Pirol ilk kez 1916'da Angeli tarafından H_2O_2 ile yükseltgenerek, pirol siyahı olarak bilinen amorf bir toz olarak polimerleştirilmiştir. PPy, elektrokimyasal olarak ince film halinde sentezlendiğinde bu konuya olan ilgi daha da artmıştır. PPy siyahı platin elektrot üzerinde sülfirik asitli ortamda elektrokimyasal olarak ilk kez Dall'Ollio (Dall'Ollio vd., 1968) tarafından sentezlenmiştir. 1979'da (Diaz vd., 1979) elektrokimyasal teknikler, yüksek iletkenlik özelliği gösteren polipirol için geliştirilmeye çalışılmaktadır. PPy sentezinde kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal sentez yöntemleri, bu materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine olmuştur (Sukumar, 1994). Bu çalışmalar ışığında iletken polimerler pek çok yerde kullanılmaya başlanmıştır.

Son yıllarda iletken polimerler askeri amaçla kullanıldıkları gibi, sağlık bilimleri, elektronik ve bilgisayar teknolojisinde de kullanım alanı bulmuştur. Düşük akım üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalıp pillerinde elektrot olarak, radyoaktif ışınları soğurma özelliklerinden dolayı iletken polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında, hafızasını geliştirebilen bilgisayar bellekleri ve işlemcileri yapımında da kullanılmaktadır (Seanor, 1982).

2.1.1. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

Ana iskelet zincirlerinde zayıf bağlı elektron içeren polimerler iletken polimer olarak tanımlanırlar. Polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan

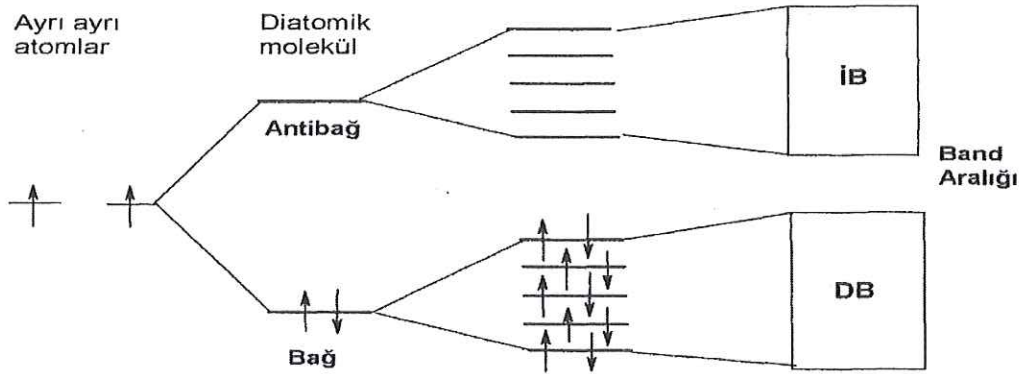
konjuge çift bağların bulunması polimerlerin elektronik iletkenlik göstermesini sağlar. İletken polimerlerin, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olması iletken olmayan polimerlerden ayıran bir özelliğidir. Tek ve çift olarak değişen bağ yapısına; “konjügasyon” denir (Şekil 2.2). Bu yüzden iletken polimerler “konjuge polimerler” olarak da adlandırılır (Aydın, 2012).



Şekil 2.2. Konjuge bağ yapısı (Cowie, 1991)

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasından dolayı yalıtkan maddeler olarak bilinmekteydi. Metaller ise elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar yapabilen iletkenlerdir. Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde değerlik elektronlarının delokalizasyonu söz konusu değildir.

Elektronların serbestçe hareket edebilme yeteneği iletkenlik olarak bilinir. Elektron içeren en yüksek enerji düzeyine değerlik (valans) düzeyi ve bunun üstündeki boş enerji düzeyine ise iletkenlik düzeyi denir. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi adı verilmektedir (Şekil 2.3).

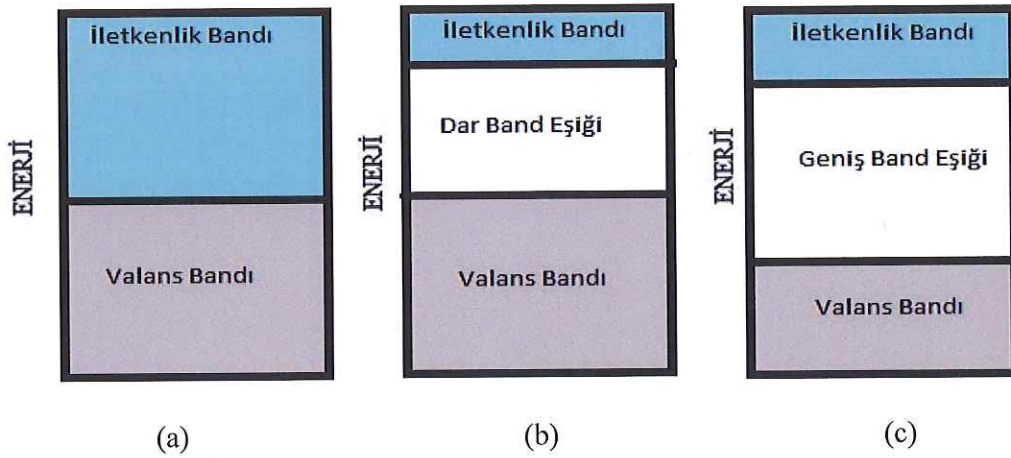


Şekil 2.3. Molekül yapısına göre enerji seviyeleri (Şahmetlioğlu, 2004)

Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, valans bandında ya da band eşikindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Sisteme uygulanan potansiyel sayesinde de bu elektronların uygun yönde hareketi sağlanır.

Valans bandındaki enerji düzeylerinin tamamen dolu olduğu durumda elektronların bir yöne akmasını sağlamak oldukça zordur. Bazı elektronların bir üst enerji düzeyine geçişini sağlamak için sisteme ısı veya ışık uyararı verilir. Yeterli enerjiye sahip olan elektronlar iletkenlik bandının en alt seviyesine yerleşerek iletkenliği sağlar. Ancak yalıtkanlarda değerlik bandıyla iletkenlik bandı arasındaki eşik, elektronların geçişine izin vermeyecek kadar geniştir. Yarı iletkenlerde band eşik enerjisi ise yalıtkan ve iletkenler arasındadır ve iletkenlik değerleri 10^{-6} - 10^2 S/cm arasında değişir. Günümüzde iletken polimerlerin metallere yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir.

İletken, yalıtkan ve yarıiletken materyaller için bant aralıkları Şekil 2.4' de verilmiştir. Bir materyalin yalıtkan olabilmesi için değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi 4 eV olmalıdır. Bu enerji farkı 1 eV' nin altında ise ısı etkisi ile elektronlar hareket edebilir. Bu durumda materyal gerçek bir yarı iletken olur. 0,25 eV' luk bir enerji boşluğunda iletkenlik gösteren materyallerde, elektronların hareketi daha kolay gerçekleşir. Elektron geçişine karşı yarıiletkenler 10^{-3} - 10^9 ohm arasında direnç gösterirken, yalıtkan ve iletkenler ise sırasıyla 10^{22} ohm ve 10^{-6} ohm civarında direnç gösterir.



Şekil 2.4. İletken (a), yarıiletken (b) ve yalıtkanlarda (c) band aralığı

İletken polimerlerin temel özelliği, konjuge çift bağ içermeleridir. İletken polimerleri hazırlamak için uygun bir reaktif ile konjuge bağlarına sahip polimerleri indirgemek veya yükseltmek gerekir. Bu işleme "doping" adı verilir. Doping işlemi ile yükseltgen reaktif yardımıyla polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar koparılır ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir veya indirgen reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere de dopant denir


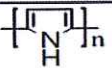
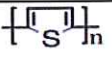
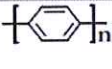
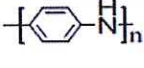
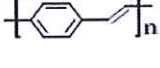
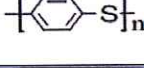
(Saçak, 2002). Böylece sentezlenen polimer, doping yardımıyla daha büyük bir iletkenliğe ulaşır. Bu iletkenlik, metallerin gösterdiği iletkenliğe yakındır.

2.1.2. İletken Polimerlerde Doping İşlemi

Polimerler yalıtkan materyaller olduğundan elektriksel yalıtkanlığın sağlanmak istendiği elektrik kablolarının kaplanması gibi alanlarda kullanılırlar. Kolay işlenebilmeleri, esnek, estetik ve hafif olmaları ve kimyasal açıdan inert olmaları nedeniyle de diğer materyallere göre üstünlükleri vardır. Elektriksel iletkenliğin istendiği uygulamalarda ise metaller tercih edilir. Fakat metaller ağır, pahalı ve korozyona çabuk uğrayabilen materyallerdir. Bu yüzden bu iki materyalin özelliklerini birleştirip tek bir materyalde toplamak ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur.

Polimerleri iletken hale getirmek için, polimere metal tuzu katılarak ya da polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iletkenlik sağlamak mümkündür. Ancak her iki yöntemde de polimer kendi yalıtkanlığını korur. İletkenliği ise diğer bileşen sağlar. Bir polimerin kendisinin iletkenliği doğrudan elektronlar üzerinden sağlayabileceği ilk kez, poliasetilenin brom ve iyot buharı ile doplanarak iletkenliğinin artırıldığı gösterilmesi ile anlaşılmıştır. Çizelge 2.1’ de çeşitli kimyasal maddelerle doplanmış bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

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

Polimer	Tekrareden birim	Doping maddeleri	Renk	
			doyurulmamış	doyurulmuş
Poliasetilen (trans) (PA)		I ₂ , Br ₂ , Li, Na, AsF ₅		
Polipirol (PPyr)		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , tosilat	sarı- yeşil	mavi- siyah
Politiyofen (PT)		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , tosilat, FeCl ₄ ⁻	kırmızı	mavi
Poliparafenilen (PPP)		AsF ₅ , Li, K		
Polianilin (PANI)		HCl, asitler	mavi	yeşil
Poli(parafenilen vinilen) (PPV)		AsF ₅		
Polifenilen sulfid (PPS)		AsF ₅		

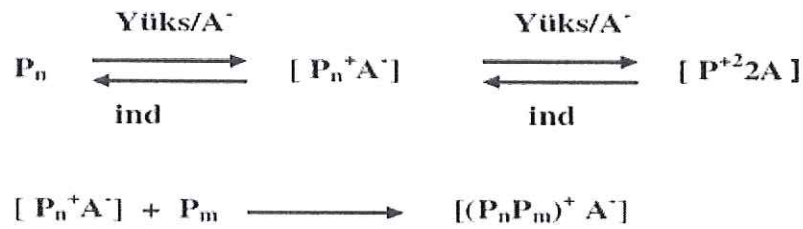
Polimerler aşağıdaki tekniklerle doping işlemi uygulanabilir:

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 çözünmediği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir.

2.1.3. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları

Polimerlerin iletkenliklerini birkaç kat arttırmak için yükseltgen/indirgen sübstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle katkılama işlemi uygulanabilir (Cataldo vd., 2002; Anunziata vd., 2005). Bir polimerin katkılama işlemi polimerin kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanması ile olabileceği gibi elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulayarak katyon ve anyonlarını oluşturmak üzere de olabilir. Yükseltgenme/indirgenme reaksiyonu genellikle aşağıdaki gibi gösterilebilir (Sarı, 1998).



Burada P_n: Polimer zincirinin bir kısmını, P_m: polimeri gösterir. Buna göre ilk basamak, bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösteren polaron veya soliton, ikinci basamak ise, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumu gösterir. Ayrıca; ilk basamakta gerçekleşen redoks reaksiyonu sonucunda polimerin yüklü veya nötral kısımları arasında yük transfer

kompleksleri oluşabilir. Katkılama işlemi ile polimerlerin iletken özellik kazanması için değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanır (Khanna vd., 2005). Polimerin elektronik durumundaki değişikliği polimerin iskelet yapısına katkı yapmak üzere verilen elektrik yükü sağlar. Bu değişme ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak söylenir (Rajapakse vd., 2006). Çizelge 2.2' de soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri verilmektedir (Cataldo ve Maltase, 2002).

Çizelge 2.2. Soliton, polaron ve bipolaronların özellikleri

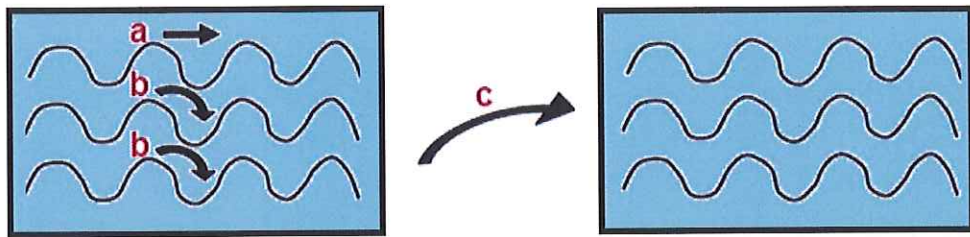
Soliton	Spin	Yük
Soliton	nötral $\frac{1}{2}$	0
Soliton	yüklü 0	+e veya -e
Polaron	yüklü $\frac{1}{2}$	+e veya -e
Bipolaron	yüklü 0	+2e veya -2e

2.1.4. Atlama (Hopping) Olayı

20. yüzyılda iletken polimerlerdeki iletkenliğin sadece uzun konjuge zincirler sayesinde olmadığı, ancak polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktöründe rol oynadığı belirlenmiştir. Bu olaya atlama (hopping) adı verilmektedir (Wang vd., 1992).

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

- Kristal bir yapıda zincir üzerinde
- Kristal bir yapıda zincirden zincire
- Amorf bir bölgede zincirden zincire



Şekil 2.5. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi a) zincir üzerinde yükün taşınması, b) zincirler arasında yükün taşınması, c) partiküller arasında yükün taşınması (Cao vd., 1989)

Yapılan bir çalışmada emeraldin tuz yapısına sahip bir polianilin HCl ile doplanmış ve polianilin iletken polimerinin iletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Polimerik yapıda zincirler boyunca ve zincirler arasında elektrik yükünü taşıyan ve metalik özellik gösteren bölgelerin bulunduğu ve bu bölgelerin amorf bölgelerle çevrili olduğu tespit edilmiştir. Polimerlerin iletkenliğinin artırılması için zincirler arası etkileşimin de artırılması gerektiği öngörülmüştür (Wang vd., 1992). Bu ve benzeri çalışmalardan yola çıkarak iletken polimerlerin konjuge sistemlerine değil de hopping olayı ile ilgili araştırmalara ağırlık verilmiştir.

2.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerlerin sentezinde kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler öncelikli olmak üzere pek çok yöntem kullanılmaktadır.

İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilirler:

1. Kimyasal polimerleşme
2. Elektrokimyasal polimerleşme
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) polimerleşmesi yöntemi
7. Piroliz yoluyla polimerleşme yöntemi
8. Diğer polimerleşme yöntemleri

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:

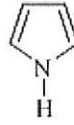
- pH ve gaz sensörlerinde
- Biyosensörlerde
- Şarj olabilen pil yapımında
- İyon seçici elektrotlarda
- Elektrokromik aletlerde
- Fotokimyasal hücrelerde
- Korozyon inhibitörü olarak
- İletken lif yapımında

- Elektroeolojik çalışmalarda
- Diyot, transistör ve kapasitör yapımında
- Enzim tutuklaması
- Gaz ayırma membranları

2.4. Pirol ve Polipirol

2.4.1. Pirol

Pirol (Aoyogi vd., 1996), kaynama noktası 131°C olan renksiz bir sıvıdır (Şekil 2.6). Taş kömürü katranında ve kemik, boynuz vb. gibi hayvansal artıkların destilasyonundan elde edilen katranlarda bulunur. Kemik siyahı elde edilmesi esnasında ele geçen yağda da bulunur ki, en kolay olarak buradan elde edilir. Pirolün kemik yağındaki varlığı buharlarının, mineral asitleri ile ıslatılmış çam yongalarını kırmızıya boyaması ile saptanır. Bu karakteristik hareket şekli pirolün ve basit türevlerinin tanınmasında kalitatif bir deneme olarak kullanılmaktadır. Ancak pirol, 1858'e kadar bu kaynaklardan saf halde elde izole edilememiştir.



Şekil 2.6. Pirol yapısı (Aoyogi vd., 1996)

2.4.2. Polipirol

2.4.2.1. Polipirolün Tarihçesi

Son yıllarda, iletken polimerler çok büyük ilgi çekmektedirler. İletken polimerlerle ilgili en önemli araştırma alanı iletken polimerlerin uygulanabilir hale getirilmesidir. Bu yaklaşımla çalışmalar 2 ana gruba ayrılmıştır:

- 1) Çözülebilir türevlerinin sentezlenmesi
- 2) Diğer polimerlerle kompozit hazırlama

İletken polimerler, elektriksel özelliklerinden dolayı çok dikkat çekmektedirler. Tüm iletken polimerler içinde, PPy ticari uygulamalarda en çok kullanılandır. PPy, biyosensörlerde, gaz sensörlerinde, tellerde, antistatik kaplamalarda, katı elektrolit kondansatörlerde elektrokromik pencerelerde ve vitrinlerde, ambalajlamada, polimer

bataryalarda, elektronik cihazlarda ve fonksiyonel membranlarda potansiyel kullanıma sahiptir (Liu vd., 2004). 1937 yılında Pratsi, pirolü kimyasal olarak yükseltgeyerek siyah renkli bir bileşik elde etmiştir. Yapısını aydınlatamadığı bu bileşiğe pirol siyahı adını vermiştir. 1968 yılında Dall'olio sülfürik asit ortamında ilk defa elektrokimyasal yolla, pirolü yükseltgeyerek 8 S/cm iletkenliğe sahip polipirol (PPy) elde etmiştir. 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tetraetilamonyumtetrafloroborat destek elektrolit içerisinde %1' lik sulu asetonitril çözeltilisinde pirolü yükseltgeyerek iletkenliği 10-100 S/cm arasında değişen iletken PPy filmi elde etmişlerdir. Bu çalışmadan sonra pirolün polimerleşme koşullarının optimizasyonu için birçok çalışma yapılmıştır. Elektrolit anyonları, elektrolit çözücüleri, çözeltilinin pH' sı, polimerizasyon sıcaklığı, potansiyel-akım miktarları gibi birçok parametrenin optimizasyonu için hala çalışmalar devam etmektedir. 66 çeşitli heterosiklik bileşikler arasında pirol, sulu ortamda, 3-9 gibi geniş bir pH aralığında polimerleşen tek maddedir. Yükseltgenme potansiyeli nispeten düşüktür. Başka bir özelliği de yükseltgenmiş halde oldukça dayanıklıdır. Bu da başka bir malzeme üzerinde daha kolay birikmesini sağlar (Asan, 2002). PPy, iyi çevresel kararlılık, kolay sentezlenmesi ve diğer iletken polimerlerden daha yüksek iletkenliğe sahip olması, kolay sentezlenmesi ve zehirleyici etkilerinin az olmasından dolayı ticari uygulamalar için umut veren bir polimerdir. Elektrokimyasal ya da kimyasal polimerizasyonla elde edilen PPy' nin erimez ve eritilemez olduğu bilinir. Bunun nedeni, sadece güçlü molekül içi etkileşimler ya da PPy zincirinde mümkün olan çapraz bağlar değildir; aynı zamanda çözücü molekülleriyle PPy' nin zayıf etkileşimidir. Bu yüzden, uygulama alanları kısıtlanmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için kapsamlı çalışmalar sürdürülmektedir (Li vd., 1996). Kimyasal polimerizasyon ile yapılan son çalışmalarda farklı dopantlar ve organik çözücüler kullanılarak çözünebilir PPy elde edilmiştir. Örneğin, dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) ya da naftalin sülfonik asit (NSA) gibi birçok dopant PPy zincirlerinin birbirleriyle etkileşimini azaltmıştır, çeşitli organik çözücülerde çözülebilen PPy oluşmasını sağlamıştır (Han vd., 2001).

Son zamanlarda, daha kolay ve daha etkin olan kimyasal oksidatif polimerizasyonla iletken kompozitler elde edilmiştir. PPy kompozitinin hazırlanmasında, pirol monomeri polimer çözeltilisi içerisinde $FeCl_3$ yükseltgeni ile kimyasal oksidatif polimerizasyonla polimerleştirilmiştir (Lee vd., 2001).

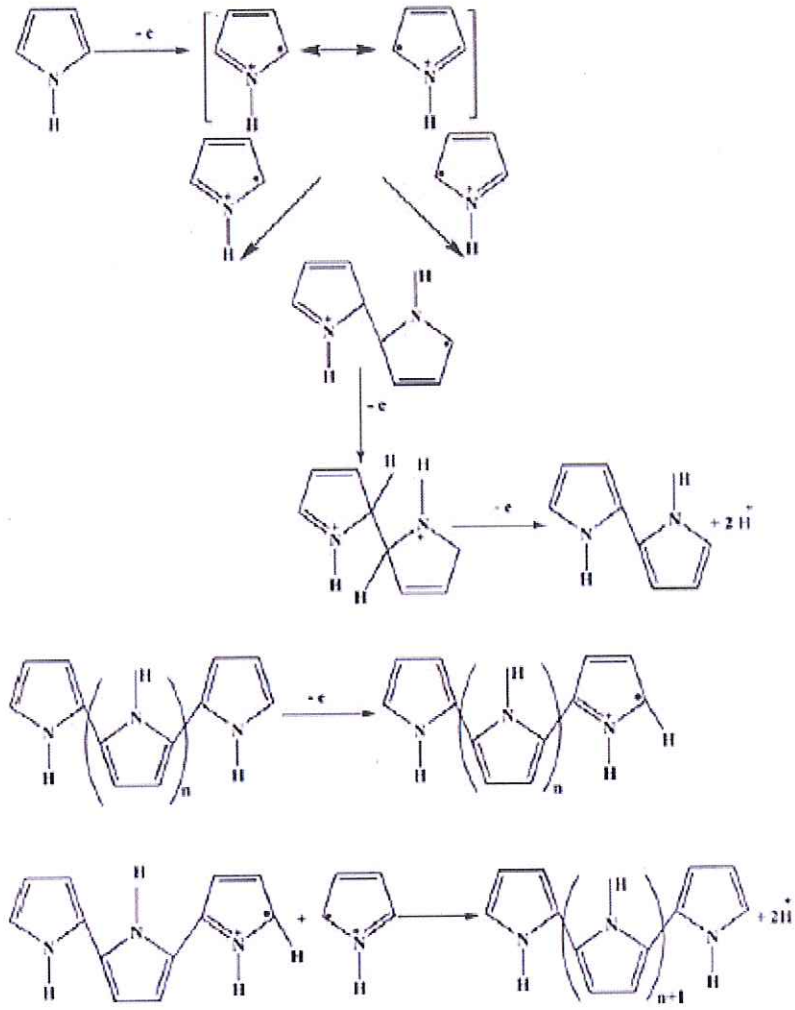
Elektriksel iletken olan PET/PPy kompoziti PET ile PPy' nin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Kimyasal polimerizasyonda, her yükseltgenme çeşidinde ve polimerizasyon sıcaklığında, monomerin ve yükseltgenme

çözültüsünün konsantrasyonu değiştirilmiştir (Kim vd., 2002). PET kumaş/PPy kompoziti hazırlamak için kullanılan kimyasal polimerizasyonda, pirol sulu çözültüde ya da PET kumaşına yüzey aktif madde olarak püskürtülmüş polivinil alkolde çözülmüş ve yükseltgenin sulu çözültüsü püskürtülerek hazırlanmıştır (Kim vd., 2002). PE/PPy, PP/PPy, polimetilmetakrilat (PMMA)/PPy iletken kompozitleri kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Basınçla sıkıştırılan örneklerin elektriksel iletkenliği PPy' nin konsantrasyonuna bağlıdır ve 1×10^{-11} S/cm' den 1 S/cm' e kadar değişen iletkenliğe sahip kompozitler hazırlanmıştır (Omastava vd., 1996). Wang ve arkadaşları, tarafından PPy, $Fe_2(SO_4)_3$ içeren sulu çözültüde kimyasal polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Çalışmada sodyumdodesilbenzensülfonat (NADBS), sodyumalkilnaftalensülfonat (NaANS) ve sodyumalkilsülfonat (NaAS) gibi yüzey-aktif maddeler kullanılmıştır. Bunların, iletkenliği yükselttiği gibi PPy' nin veriminin de arttığı rapor edilmiştir (Wang vd., 2000).

Hafif PPy/karbon lifden, kimyasal oksidatif polimerizasyon tekniğiyle, yüksek elektriksel yük kapasiteli kompozit film hazırlanabilmiştir. Bu kompozit filmlerin 120mm kalınlıkta ve yüksek özgül kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir (Li vd., 1996). Lee ve arkadaşları, tarafından yapılan çalışmada, PPy/polikarbonat (PC) ile PPy/sülfonlanmış polikarbonat (SPC) iletken kompozitleri kimyasal oksidatif polimerizasyon kullanılarak kloroformda hazırlanmıştır. Pirol, $FeCl_3$ kullanılarak polimerleştirilmiştir. Kompozitlerin her fazı arasındaki coulomb etkileşimlerini geliştirmek için PC, sülfonik grupla etkileştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik ve morfolojinin PPy' nin miktarına bağlı olduğu gözlenmiştir. PPy' nin miktarındaki artışla kompozitin elektriksel iletkenliği 0,82 S/cm olarak gözlenmiştir (Lee vd., 2001).

2.4.2.2. Polipirolün İletkenlik Mekanizması

PPy' nin kimyasal polimerizasyon ile sentezinde ilk adım radikal katyon oluşturmak için yapılan yükseltgenmedir. Bunu izleyen bağlanma reaksiyonları sırasında H^+ ayrılması da gerçekleşir. Oluşan oligomerik yapıdaki aromatik sistemden yeniden elektron ayrılarak aktif hale gelen yapı ile polimer zincirleri oluşur (Khan ve Alam, 2004). Reaksiyon şöyle gösterilebilir:



Şekil 2.7. PPy' nin kimyasal polimerizasyon reaksiyonu

2.4.2.3. Polipirolün Kullanım Alanları

Polipirolerin farklı kimyasal ve fiziksel görünüşleri için yapılan araştırmalar, onların potansiyel teknolojik uygulamalarını ortaya çıkarmıştır. Polipirol, doplanmış halde bağlı olarak yüksek seviyedeki çevresel kararlılık, işlenebilirlik ve yüksek mekaniksel bütünlük gibi özellikleriyle, özel uygulamalar için kullanışlı materyallerin geliştirilmesi için oldukça uygun bir polimerdir. İletken polimerler son yıllarda artan beklentilere cevap verebilen bir sektör olmuştur.

Polipirollerin bazı uygulama alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Antistatiklerde
- Elektromagnetik kaplamacılık
- İletken tekstiller ve kumaşlar
- Sensör ve erişim uygulamaları
- Kapasitörler
- şarj edilebilir piller
- Elektro-metal kaplamacılık
- Katalizörler
- Membranlar
- Yakıt hücreleri
- Atık sulardan ağır metal uzaklaştırılması (adsorpsiyon)

2.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması veya konsantr e olması işlemi olarak tanımlanabilir. Yüzeye tutulan maddeye adsorbat, tutan katı maddeye ise adsorbent denilmektedir. Adsorbentin yüzey özellikleri adsorpsiyon işleminin hızını ve adsorplanan madde miktarını belirler. Genelde sulu çözeltilerden çeşitli maddelerin veya gaz fazından herhangi bir maddenin uzaklaştırılmasında aktif karbon gibi yüzey alanı büyük olan adsorbentler kullanılmaktadır. Çözeltilerin adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltildiğinde, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Gazların adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Adsorbe olacak maddenin doğası ve çözeltil e içerisindeki konsantrasyonu çözeltil e bir maddenin adsorplanması işleminde oldukça önemlidir. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır (Özdemir, 2005). Çizelge 2.3' de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri verilmektedir.

Çizelge 2.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasında Temel Karşılaştırma Kriterleri

Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)	Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)
Sıcaklığa Bağlılık	Düşük sıcaklıklarda oluşur ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda oluşur ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin Olan Kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon Isısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir. (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir. (10-100 kcal/mol)
Adsorplayıcı-Adsorplanan İlişisine Bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında oluşur.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir ve her ikili arasında oluşmaz.
Olayın Hızı ve Aktiflenme Enerjisi	Çok hızlı olup sifıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyon hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey Örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki tepkimenin ürünü olabilir.

2.5.1. Adsorpsiyon İzotermeleri

DeneySEL adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçları genellikle denge adsorpsiyon izotermeleri şeklinde ifade edilebilir. Belli bir sıcaklıkta dengede olan çözeltinin konsantrasyonu ve gazın basıncı adsorbat moleküllerinin yüzeyde tutunma miktarını belirler. Adsorpsiyon izotermi bilinen bir sıcaklıkta basınçla ya da konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi olarak tanımlanır ve bir adsorbent yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartını adsorpsiyon izotermeleri tanımlar. Adsorpsiyon izotermelerinin tümü düşük konsantrasyonlarda ya da düşük basınçlarda doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorbent yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözüldüde kalan madde miktarı arasında bir denge oluştuğu takdirde sonlanır. Bu denge adsorpsiyon izotermeleri ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için Freundlich ve Langmuir izotermeleri en yaygın olarak kullanılan izotermelerdir (Özdemir, 2005).

2.5.1.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır (Gregg ve Sing, 1982). Bu model matematiksel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir (Langmuir, 1916).

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

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

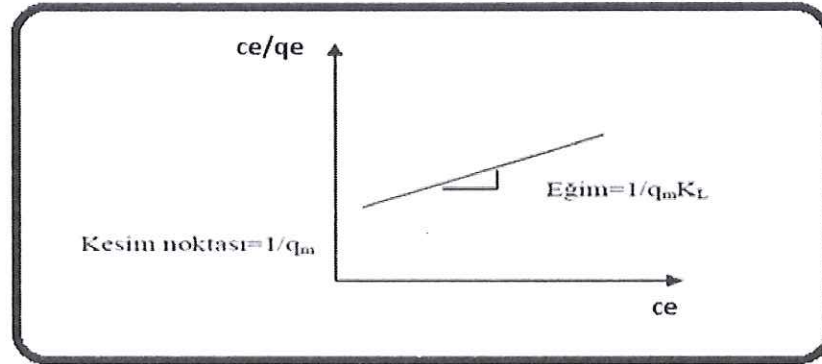
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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 2.8. Langmuir izoterm grafiği

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/K_L q_m$ ve $1/q_m$ sabitlerinin değerini verir (Şekil 2.8). Burada q_m Maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) gösterir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz (Gregg ve Sing, 1982).

2.5.1.2. Freundlich İzotermi

Gazların adsorpsiyonu için olduğu kadar çözültiden adsorpsiyon için de başarılı bir şekilde kullanılan bir izotermdir (Özdemir, 2005; Sarıkaya, 1997; Türkyılmaz, 2005). Bu model matematiksel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

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

K_F ve n : Freundlich sabitleri

1/n: Heterojenite faktörü

Freundlich sabitleri, adsorbent ve adsorbatın yapısına ayrıca sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Heterojenite faktörü (1/n) 0 ile 1 arasında değişen bir değer alır. Yüzey ne kadar heterojense, 1/n değeri o kadar sifıra yakın olur. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınırsa,

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

elde edilir. $\ln q_e$ ' nin $\ln C_e$ ' ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir. n sabiti doğrunun eğiminden ve K_F sabiti ise doğrunun kayım değerinden hesaplanır.

2.5.2. Ağır Metal Adsorpsiyonu

Ağır metaller doğal sistemlerde ortaya çıkan bir grup elementi ifade eder. Bunun yanı sıra doğal ve bozulan sistemlerde düşük derişimler de bulunan ve belli derişime çıktığında canlılar için zehirleyici olan elementleri ifade ederken de ağır metal kavramı kullanılmaktadır (Henden vd., 2001; Aydın vd., 2004).

Ağır metalleri zehirlilik derecesine ve canlı bünyesindeki işlevlerine göre sınıflandırmak mümkündür. Bilinen en zararlı birinci grup ağır metaller kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve civadır (Hg). Bu metallerin derişimi düşük de olsa zehirlidir ve biyolojik işlevleri bulunmamaktadır. İkinci grup metaller arsenik (As), bizmut (Bi), indiyum (In), antimon (Sb) ve talyum (Tl) dur. İkinci grup metaller biyokimyasal açıdan insan bünyesine gerekli değildir. Üçüncü grup metaller ise biyokimyasal olarak gerekli metallerdir. Bunlar bakır (Cu), çinko (Zn), kobalt (Co), nikel (Ni), vanadyum (V),

selenyum (Se), krom (Cr) ve demir (Fe) dir. Ancak bu metallerin derişimi belli bir seviyeyi geçtiğinde zehirli konuma gelmektedir. Bu grup elementlerden Ni, Cr, Cu ve Se' nin fazlasının nükleik asitlerle etkileşimi nedeniyle kanserojen etki göstermektedirler (Kalay, 2006).

2.6. Kurşun

Kurşun, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 g/mol ve yoğunluğu 11,34 g/cm³ olan bir elementtir (Boşgelmez vd., 2001). Erime derecesi 327°C olan kurşun, yumuşak bir metaldir. Rengi mavimsi-beyaz ve parlak olmasına rağmen, atmosferde yüzeyi karbonatla kaplanarak kararır. Kurşun, doğada bulunan PbS (galen) ve PbCO₃ (seruzit) filizlerinin işlenmesi ile elde edilir. PbO, Pb₃O₄, PbO₃ ise 22 başlıca kurşun oksitleridir (Burtis ve Ashwood, 2002; Dündar ve Aslan, 2005; Anonim 2007b; Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Kurşun, geçmişten günümüze çok yoğun bir şekilde kullanılmış bir madendir. Babil' de inşa edilmiş köprülerin demir kenetleri kurşunla tutturulmuştur. Roma' da su boruları kurşundan yapılmıştır (Boşgelmez vd., 2001).

Pb, organizmada biyokimyasal ve fizyolojik görevi olmayan toksik bir metaldir. Atmosfere metal veya bileşik olarak yayılan ve her durumda toksik özellik taşıyan en önemli ağır metal olan kurşun WHO (World Health Organization)' ya göre 2. sınıf kanserojen bir metaldir (Anonim, 2003). Çevreyi kirleten en önemli kurşun kaynağı ise, hava ile taşınan kurşundur. Tetrametil ve tetraetil kurşun, motorlarda vuruntuyu önlemek için benzine katılmaktadır. Atmosferdeki kurşunun yaklaşık olarak %80-90' ı, yakıtlara katkı maddesi olarak ilave edilen alkil-kurşunun yanması sonucunda meydana gelmektedir (Karademir ve Toker, 1998; Kahvecioğlu vd., 2001). Son yıllarda, ülkemizde ve gelişmiş ülkelerde kurşunsuz benzin kullanımı artmıştır. Kurşun temelli endüstriyel faaliyetler (akümülatör, seramik, porselen, renkli televizyon tüplerinin yapımı, muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak kullanılması, kurşun bazlı duvar ve oto boyaları üretimi gibi birçok endüstri kolu) atmosferdeki kurşun kirliliğinin ana kaynaklarındandır (Gündüz, 1994; Yeşilyurt ve Akcan, 2001; Anonim, 2001a; Anonim, 2001b).

2.7. Kadmiyum

Kadmiyum, atom numarası 48, atom ağırlığı 112,41 g/mol, yoğunluğu 8,7 g/cm³ olan bir geçiş elementi olup, doğada tek başına bulunmamaktadır. Başlıca Cd tuzları CdS, CdCl₂ ve CdSO₂' tır. Cd ve bileşikleri oldukça zehirlidir. Hemen hemen bütün çinko filizlerinde bulunduğu için çinko elde ederken yan ürün olarak kadmiyum da elde edilir (Kahvecioğlu vd., 2001; Anonim, 2007a; Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Ni-Cd pillerinde, düşük erime noktalı alaşımlarda, yarı iletken olarak televizyon tüplerinde, stabilizatör olarak PVC' lerde, korozyona dayanıklı olduğu için gemi sanayiinde çeliklerin kaplanması, boya sanayiinde, deterjanlarda, rafine petrol türevlerinde, fosfatlı gübre ve pestisitlerde kullanılmaktadır (Anonim, 2000; Kahvecioğlu vd., 2001; Burtis ve Ashwood, 2002). Kadmiyumun diğer bir antropojenik kaynağı, metal işlenen ocaklar ve metal eritme işlemleridir. Cd madeni enderdir, fakat özellikle Zn, Pb ve Cu madeni mineralleri ile birlikte bulunur (Punshon vd., 2004). Kadmiyum fosfat içeren gübreler ve atık sularla ziraat yapılan topraklara direkt olarak karışmaktadır. Topraktaki kadmiyumun önemli bir kaynağı atık sulardır.

Günümüzde insan sağlığına zarar veren ve çevre kirliliğine neden olan ağır metallerinin başında kurşun ve kadmiyum gelmektedir. 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; Yang ve Davis (1999) TiO_2 üzerinde Cu (II)- EDTA ve Cd (II)- EDTA' nın yarışmalı adsorpsiyonunu; Bereket ve diğerleri (1997) bentonit yüzeyinde sulu çözümlerden Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} , nin giderimini; 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 incelemişler ve Langmuir izotermine uygun olduğunu; 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. Polipirol Kompozitleri

Polipirolün kompozitleri ile ilgili çalışmalar polipirolün önemli özelliklerinden dolayı giderek artmaktadır. Yapılan bir çalışmada polipirol başarılı bir şekilde, sulu ortam içinde yüzey aktif madde olarak sodyum dodesilhidrojensülfat, poli (vinil piroldon), poli (vinil alkol) varlığında, oksidant olarak demir klorür kullanılarak sentezlenmiştir. Polipirol ve polipirol nanokompozitlerinin Cd (II) uzaklaştırılması üzerine etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen maddeler, morfoloji ve kimyasal yapı bakımından karakterize edilmiştir. FTIR

spektrumu pik yoğunluğunun yüzey aktif madde tipi ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Nanokompozitlerin oluşan kristalimsi doğası, XRD analizi ile tayin edilmiştir. Nanokompozitlerin XRD şeklinin ekstra pikleri polipirol Al_2O_3 ' nın nanopartiküllerinin varlığına işaret etmektedir. Bu araştırmanın amacı, sulu bir çözülden Cd (II) uzaklaştırılması için polipirol nanokompozitlerin adsorpsiyon özelliğini araştırmaktır. Cd (II) uzaklaştırma yüzdesi yığın yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyonun en uygun olduğu koşullar; karıştırma süresi 45 dk ve pH 5 olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich modeli adsorpsiyon kapasitesini ve yoğunluğunu tahmin etmek için kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleridir. Veriler Langmuir modeli kullanıldığında daha iyi sonuç vermiştir (Hasani ve Eisazadehb, 2013).

Yapılan bir başka çalışmada, pirinç kabuğu külü (RHA) üzerine polipirol (PPy) ve polianilin (PANİ) sentezlenmiştir. Oksidant olarak demir klorür ve potasyum iyodat kullanılmıştır. Pamuk tekstili atık sularından ağır metaller, anyonlar, renk ve COD (kimyasal oksijen gereksinimi)' nin uzaklaştırılması incelenmiş ve pirinç kabuğu külü üzerine polipirol, polianilin 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 sırasıyla SEM ve FTIR ile incelenmiştir (Ghorbani ve Eisazadeh, 2013).

Doğal kaynaklardan elde edilen düşük maliyetli sorbentler ya da endüstriyel atık malzemelerin yan ürünleri, ağır metal giderimi için en uygun yeni malzemeler arasında kabul edilmektedir. Yapılan bir çalışmada, buğday samanı hamuru ince bir selülozik nanofibrilden sülfonasyon ön muamelelerinden sonra sulu çözeltiler içinde Pb (II) uzaklaştırılması için bir biyosorbent olarak kullanılmıştır. İlk olarak kurşun konsantrasyonu, sorpsiyon zamanı ve çözelti pH' ı etkisi incelenmiştir ve izotermal verileri Langmuir ve Freundlich ile modellenmiştir. Pb (II), sülfonik asit içeriği 0,45 mmol/g olan, 5 ve 50 nm arasında genişliğe sahip sülfonatlı nanoselüloz çözeltisinden etkili bir şekilde adsorbe edilmiştir. Bu adsorpsiyon kapasitesi, ticari adsorbanlarla kıyaslanabilir seviyededir. Nanofibrilli ve sülfonatlı selüloziklerin üzerine Pb (II) adsorpsiyon izotermi Langmuir modelini izlemiştir ve hızlı başlangıç kinetiği göstermiştir. Bu nedenle, nanofibrilli ve sülfonatlanmış selülozikler sulu çözeltilerden metal geri kazanımı için umut verici olmuştur (Suopajärvi vd., 2014).

Yapılan bir başka çalışmada, sulu çözeltilerden Cd uzaklaştırılması için Polianilin/polipirol/altıgen tipi silis gözenekli bir kompozitleri (PANİ/PPy/HMS) hazırlanmış, FE-

SEM, FT-IR, XRD, TGA ile karakterize edilmiş ve BET adsorpsiyon izotermi ile adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Farklı kinetik modeller adsorpsiyon sürecini tanımlamak için kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetik sonuçları Cd (II) sulu çözeltileri için yüksek adsorbent seçiciliği göstermiştir ve adsorpsiyon 8 dakika içinde dengeye ulaşmıştır (Javadian vd., 2014).

Bir başka çalışmada ise çok duvarlı karbon nanotüpleri-polipirol iletken polimer nanokompozitleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve su örneklerinde eser seviyede kurşun ayrılması ve zenginleştirilmesi için alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılmıştır. Yeni nanokompozit üzerindeki kurşun (II)'nin tutulumunu etkileyen pH, örnek hacmi, elüsyon, örnek akış oranı gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. Matris etkileri de araştırılmıştır. Gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü sırasıyla 1,1 mg/L ve 200 olarak bulunmuştur. Nanokompozitin adsorpsiyon kapasitesi gram kompozit başına 25,0 mg kurşun (II) olarak belirlenmiştir. Yöntemin geçerliliği SPS-WW2 atık su düzeyi 2 sertifikalı referans malzeme kullanılarak kontrol edilmiştir. Yöntem, tatmin edici sonuçlar ile su örneklerinde kurşun belirlenmesi için uygulanmıştır (Şahmetlioğlu vd., 2014).

Diğer bir çalışmada, PPy/silika nanokompozitlerinin üretimi için basit bir üretim yöntemi olarak krater yüzeyli sentez şablonunun kullanımı tarif edilmektedir. Bu nanokompozit FeCl₃ oksidantı varlığında pirolün polimerizasyon/oksidasyon/silika şablonu modifiyesi ile hazırlanmış ve spesifik yüzey alanı (BET), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve FTIR da dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Yüzey kraterler ile PPy/silika nanokompozitinin TEM görüntülerinde golf topu gibi görüldüğü belirlenmiştir. Krater yüzeyli olmayan polipirol/silika nanokompozitleri Ludox SM-30 ile sadece 85 m²/g özgül yüzey alanına sahipken, kraterli PPy/silika nanokompozitinin BET özgül yüzey alanı 4 ml silika eriğiği çözeltisinde (Ludox SM-30) en yüksek 306 m²/g olarak kaydedilmiştir. Ek olarak, bu malzemenin ağır metal iyonları (Hg⁺², Ag⁺ ve Pb²⁺) için adsorpsiyon kapasitesi ve geri dönüşüm mekanizması incelenmiştir (Lim vd., 2012).

Yapılan bir çalışmada, asetonitril içinde pirol oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen elektro PPy parçacıkları sulu çözeltilerden kadmiyum ve kobaltın iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılmıştır. FTIR, dönüşümlü voltametri (CV), X-ışını difraksiyonu (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve iletkenlik ölçümleri sentezlenen polimerle kadmiyum ve kobalt etkileşimini analizi için kullanılmıştır. Kinetik veriler sözde-birinci dereceden kinetik model ile düzgün bir şekilde uyum sağlamıştır. Kadmiyum (II) ve kobalt (II) iyonlarının sırasıyla maksimum 71,4 ve 70,04 mg/g olan tek tabaka kapasitesi denge

verileri ile Langmuir model çok iyi uyum göstermiştir. Çözelti ısısındaki artışla metal uzaklaştırılması artmıştır. Sonuç olarak PPy parçacıklarının iki yararlı rol oynadığı belirlenmiştir: (1) sulu çözeltilerden ağır metal uzaklaştırılması ve (2) PPy parçacıklar için doping maddesi olarak görev yapması (Seid vd., 2014).

Yapılan bu çalışmada ise gül posası üzerine polipirol kaplanarak sulu ortamdan Cd (II) ve Pb (II) ağır metallerinin uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

2.9. Gül Posası

Dünyada en önemli gül yağı üreticileri Türkiye ve Bulgaristan'dır. Türkiye'de %62,4 ile en fazla üretim Isparta ilinde yapılmakta ve bunu sırasıyla Afyon, Burdur ve Denizli izlemektedir (Tosun vd., 2005). Türkiye' de ortalama olarak her yıl 27,000 ton posa (yaş ağırlık) oluşmaktadır (Tosun vd., 2003). Gül posası doğrudan veya zenginleştirilerek kullanılabilir. Gül posasının ortalama besin içeriği Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Gül posasının bazı özellikleri (Tosun vd., 2003)

İçerik	Değer
Organik madde, %	84,2
Toplam azot, %	3,7
pH	5,8
Toplam P, mg/g	1,99
K, mg/g	24
Mg, mg/g	5

Gül posasının doğrudan veya zenginleştirilerek kullanılmasının araştırıldığı bir çalışmada 0,2 ve 4 ton/da dozlarında gül posası kullanılmıştır. Deneme sonucunda zenginleştirilmiş (kimyasal gübre ve tavuk gübresi) gül posasının etkisinin doğrudan kullanıma göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre gül posasının doğrudan ya da zenginleştirilerek uygulanması ile bitki gelişiminin olumlu etkilendiği ve bu atığın tarımsal amaçlı kullanımının mümkün olduğu bulunmuştur (Erdal ve Aydemir, 2003).

Yaklaşık 45 gün süren gül işleme sezonunda oluşan gül posaları, tesis civarında açılmış toprak çukurlara doldurulmakta veya dere yataklarına boşaltılmaktadır. Bu durum, su kirlenmesine neden olduğu gibi yol kenarına inşa edilmiş tesislerin çevresinde koku ve görüntü kirliliğine de neden olmaktadır (Tosun vd., 2003). Bu sorunları ortadan kaldırmak

için yapılacak çalışmalardan biri olan kirlilik oluşturan bu malzemeyi yine kirliliği ortadan kaldırmak için kullanmak ilgi çekici olacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler Ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Deneyde kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Deneyde Kullanılan Kimyasallar	Temin Edilen Firma
Pirol	Aldrich
FeCl ₃	Riedel-de-Haen
Cd(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O(Kadmiyum Asetat Dihidrat)	Merk
Pb(NO ₃) ₂	Merk

3.1.2. Aletler ve Cihazlar

3.1.2.1. Ultrasonik Banyo

GP/PPy kompozitleri ve PPy hazırlanırken, Bandelin Sonorex RK 52 model ultrasonik banyo kullanılarak dispers edildi.



Şekil 3.1. Ultrasonik banyo

3.1.2.2. Manyetik Karıştırıcı

GP/PPy kompozitleri WishStir MSH 20A model manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak sentezlendi. Metal uzaklaştırma işlemlerinde ise SCIOLOGEX MS-H280-PRO markalı dijital manyetik karıştırıcı kullanıldı.



Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı

3.1.2.3. Vakum Pompası

Sentezlenen GP/PPy kompozitleri 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 GP/PPy kompozitleri ve PPy KERN ABS 220-4 model hassas terazi ile tartıldı.



Şekil 3.4. Hassas terazi

3.1.2.5. Pelet Hazırlama Cihazı

GP/PPy kompozitlerinin, PPy ve GP' nin FTIR analizleri için peletleri potasyum bromür (KBr) ile %1 oranında karıştırılarak pelet hazırlama cihazında hazırlandı. İletkenlik ölçümleri için ise saf GP/PPy kompozitlerinin ve PPy' nin peletleri hazırlanarak ölçüme hazır hale getirildi.



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 1,3 cm çapında hazırlanan peletlerin kalınlıkları ölçüldükten sonra, iletkenlikleri bilgisayar kontrollü laboratuvar yapımı dört nokta (four probe) iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçüldü. 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)

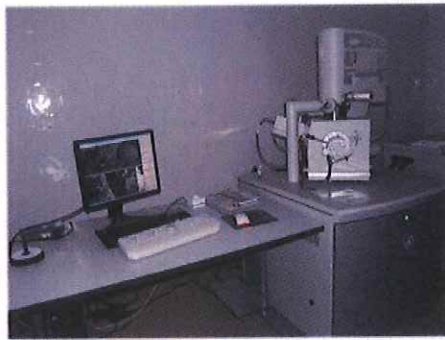
d: pellet kalınlığı (cm)



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

3.1.2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi

SEM malzemelerin morfolojilerini 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 çözümlerin konsantrasyonu da ölçülebilir. UV-görünür bölgede D₂, W, H₂, Xe, civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Sulu çözümlerden Pb (II) ve Cd (II) 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 alış hızın: 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. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

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. Polipirolün Sentezi

$n_{\text{oksidant}}/n_{\text{monomer}}$ oranı =2,5 olacak şekilde 670 μL pirol alındı üzerine 50 mL saf su ilave edildi ve 10 dk ultrasonik banyoda muamele edildi. Daha sonra üç boyunlu balona alındı ve 15 dk N_2 gazından geçirildi. 50 mL de çözülmüş 4,055 g FeCl_3 ilave edildi. 4 saat boyunca geri soğutucu altında polimerleşmesi beklendi. Elde edilen polipirol goach krozesinde vakum ile süzüldü. Süzüntü berraklaşınca kadar saf su ile yıkandı. Sentezlenen PPy kurumaya bırakıldı.

3.2.2. GP/PPy Kompozitlerinin Sentezi

1 gram kurutulup öğütülmüş gül posası üzerine 670 μ L pirol ilave edildi. Üzerine 50 mL saf su ilave edilip 10 dakika ultrasonik banyoda muamele edildi. Karışım üç boyunlu balona alınıp N_2 gazından geçirildi ve 4 saat boyunca geri soğutucu altında polimerleşmesi için beklendi. Elde edilen kompozit goach krozesinde vakum ile süzülde, saf su ile saflaştırıldı ve kurumaya bırakıldı.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.12. (a) Gül posası (b) Kurutulmuş gül posası (c) Öğütülmüş gül posası

3.3. Hazırlanan Kompozitlerin Sulu Ortamdan Pb (II) ve Cd (II) Uzaklaştırılması

3.3.1. Sulu Çözeltiler İçin Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinde öncelikle 75 mg/L' lik Cd (II) ve 1,5 mg/L' lik Pb (II) sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler; öncelikle etüvde bekletildi, hidrati uzaklaştırılmış 75 mg kadmiyum asetat dihidrat ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) metal tuzu ve 1,5 mg kurşun (II) nitrat ($Pb(NO_3)_2$) metal tuzundan tartılıp ayrı ayrı 1000 mL' lik balon jodelere konulup saf su eklenerek hazırlandı.

pH etkisini incelemek için deneylerde farklı pH' lardaki Cd (II) ve Pb (II) sulu çözeltilerinden 25 mL alındı, üzerine 0,20 g kompozit eklendi ve oda sıcaklığında 45 dk

karıştırıldı. Daha sonra karışım süzülerek çözeltilerde kalan kütleye % ağır metal iyon miktarları UV-Vis cihazı ile saptanmıştır. Uygun pH belirlendikten sonra kalibrasyon grafiği çizildi ve deneyler karıştırma hızı, karıştırma süresi, adsorbent dozajı ve çözelti derişimleri değiştirilerek tekrarlandı.

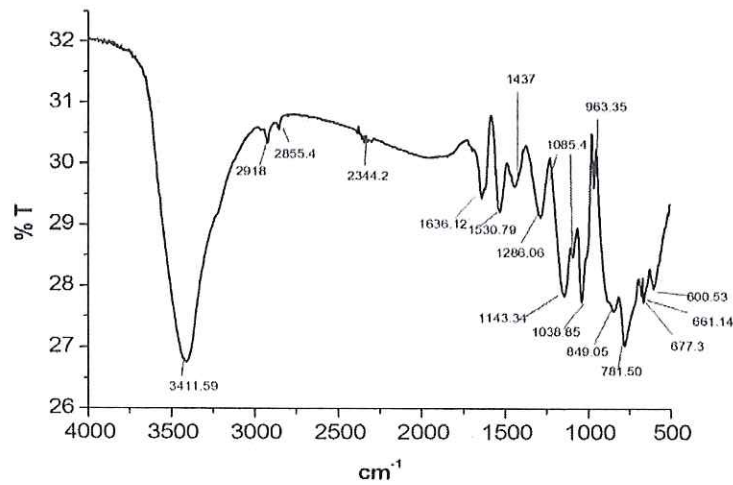
3.3.2. Atık Su İçin Adsorpsiyon Çalışmaları

GP/PPy kompozitelerinin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek, kullanımının ise ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem olduğu belirlendi ve sulu çözeltilerdeki optimum koşullar gerçek numune olan atık suda denendi ve ICP-OES cihazında okutuldu. ICP-OES sonuçları kompozitin Cd (II) ve Pb (II) uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

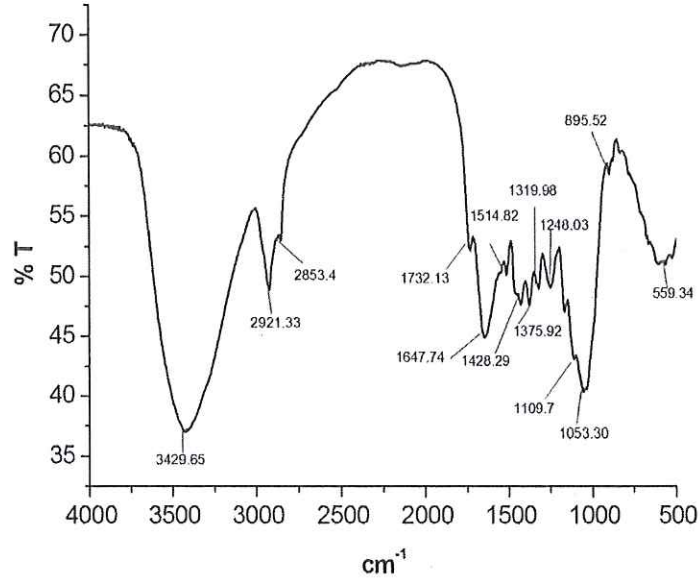
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. FTIR Sonuçları

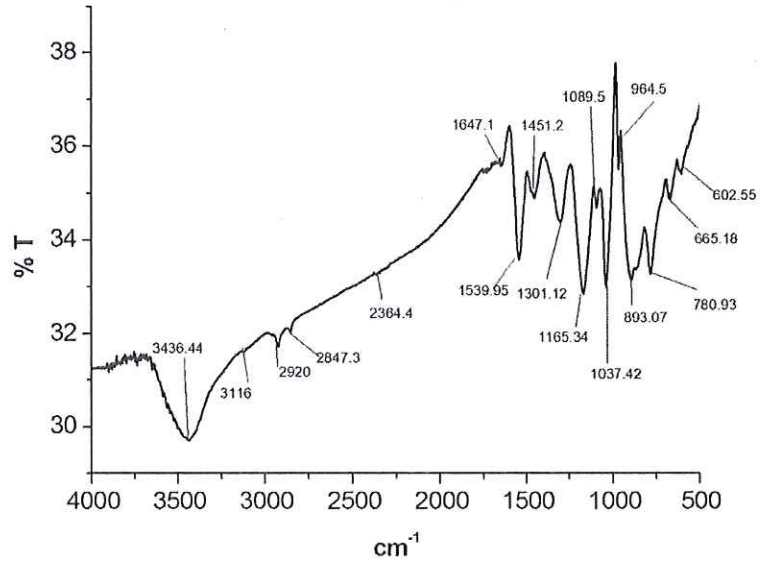
PPy homopolimerinin, gül posasının ve GP/PPy kompozitinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’ de verilmiştir. Bir çok araştırma grubu PPy için titreşim frekanslarını tanımlamıştır (Omastova vd., 1994; Sen vd., 2008). PPy spektrumundaki 1530 cm^{-1} ’ deki band pirol halkasındaki C-C gerilmesine karşılık gelmektedir. Bu band GP/PPy kompozitinde 1539 cm^{-1} ’ e kayma göstermiştir. 1437 cm^{-1} ’ deki band pirol halkasındaki C-N gerilme titreşimini göstermektedir. Bu band GP/PPy kompozitinde 1451 cm^{-1} ’ de görülmüştür. 1285 cm^{-1} ’ deki bandlar C-H ya da C-N bağlarına ait düzlem deformasyon modlarını göstermektedir. Bu band GP/PPy kompozitinde 1301 cm^{-1} ’ e kayma göstermiştir. 1038 cm^{-1} ’ deki band C-H ve N-H düzlem içi deformasyon titreşimini göstermektedir. Bu band kompozitte 1037 cm^{-1} ’ de görülmektedir. 677 ve 660 cm^{-1} ’ deki band C-C düzlem dışı halka deformasyonuna ya da C-H sallanmasına aittir. Bu band GP/PPy kompozitinde 665 cm^{-1} ’ e kaymıştır. Gül posasının FTIR sonucunda 1647 cm^{-1} civarındaki pik GP/PPy kompozitinde de yer almaktadır. PPy’ deki 1286 cm^{-1} ’ deki ve gül posasındaki 1319 cm^{-1} ’ deki pik kompozitte çakışarak 1301 cm^{-1} civarında, PPy’ deki 1143 cm^{-1} ’ deki ve gül posasındaki 1248 cm^{-1} ’ deki pik kompozitte çakışarak bu iki değer arasında 1165 cm^{-1} civarında gelmiştir. Sonuç olarak PPy’ nin gül posası üzerine kimyasal polimerizasyon yöntemiyle düzgün bir şekilde kaplanarak GP/PPy kompozitlerini oluşturduğu FTIR sonuçları ile desteklenmektedir.



Şekil 4.1. Polipirol FTIR sonucu



Şekil 4.2. Gül Posası FTIR sonucu

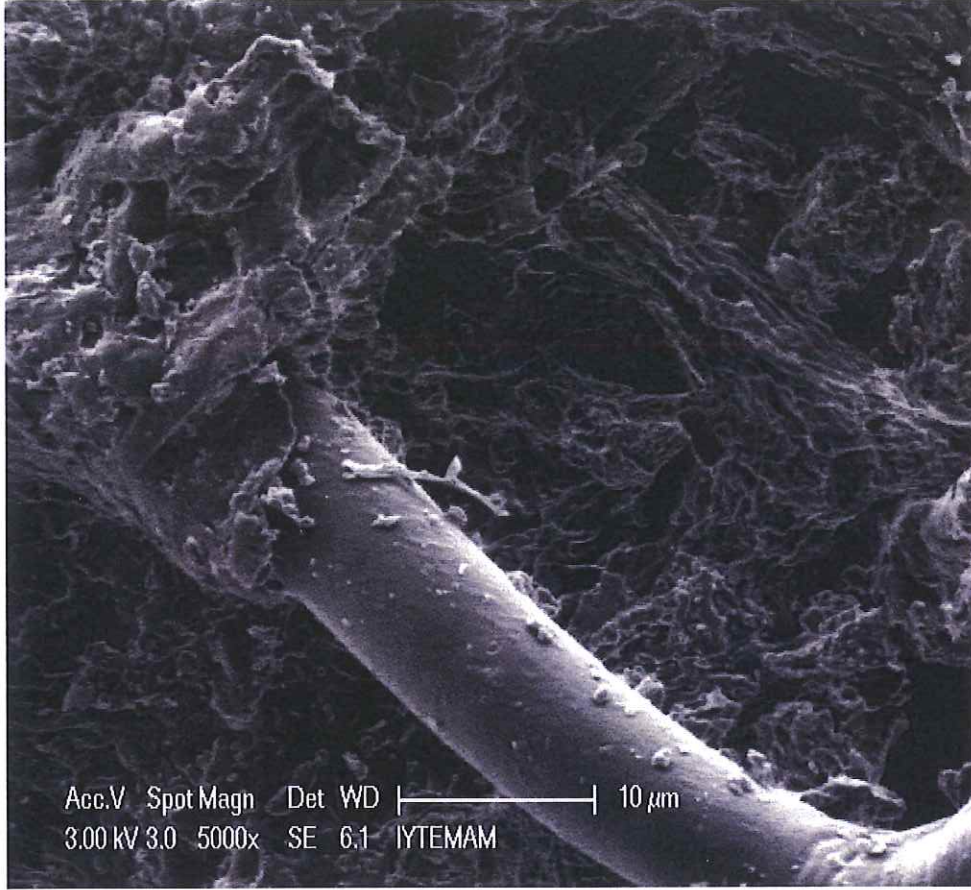


Şekil 4.3. GP/PPy kompozitlerinin FTIR sonucu

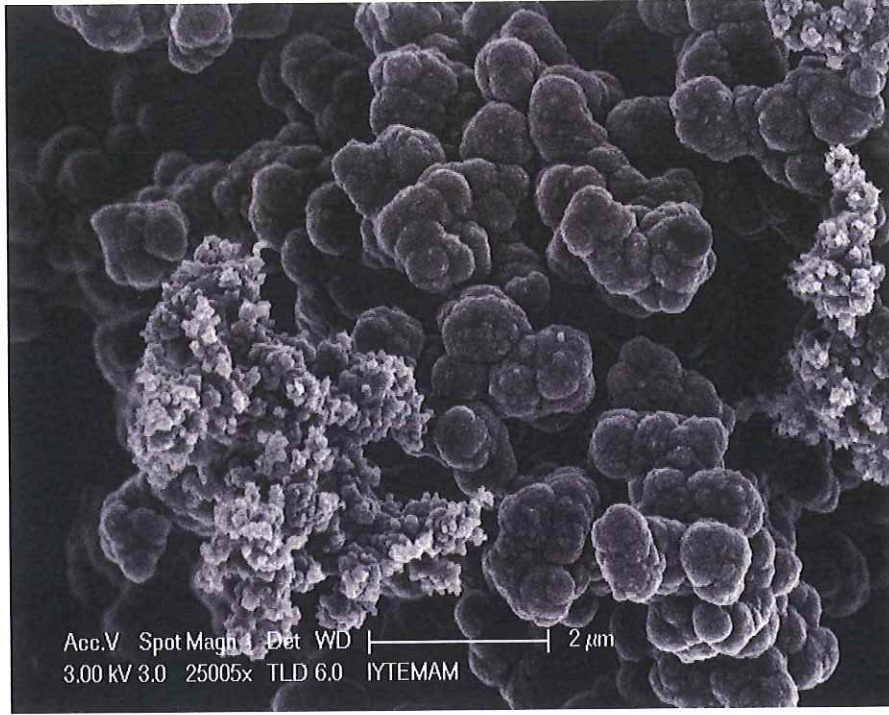
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Şekil 4.(4-6)' de sulu ortamda $FeCl_3$ oksidantı kullanılarak kimyasal sentezle elde edilen polimerlerin SEM mikrografları görülmektedir. Gül posasına ait mikrografın, gül posasının bitkisel kökenli olmasından dolayı lifli yapıda olduğu, polipirollerin yüzey

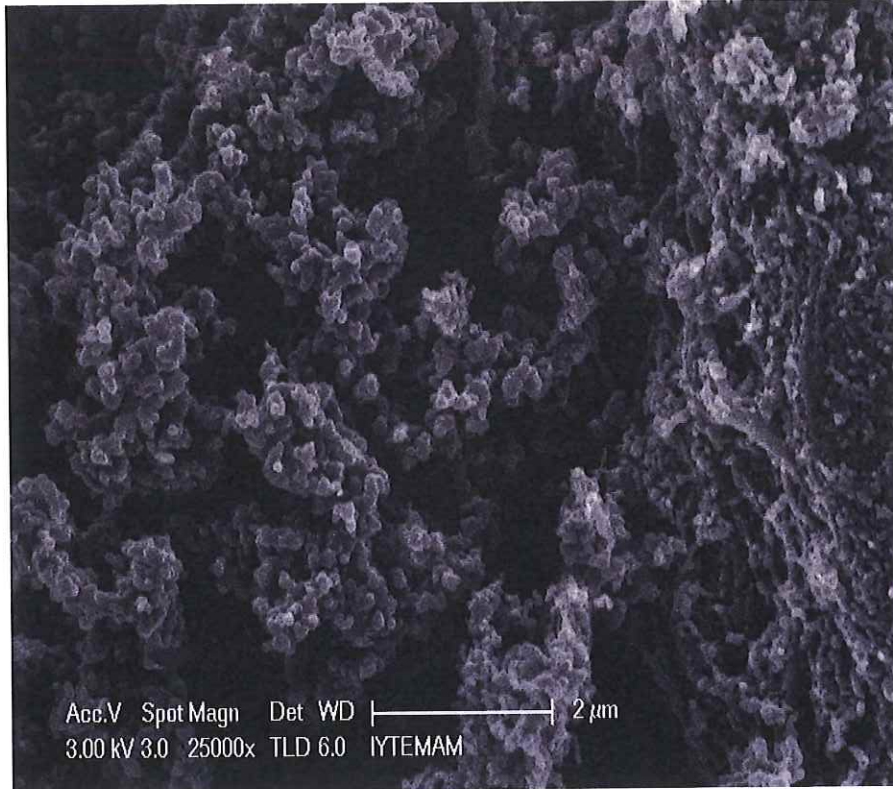
morfolojileri incelendiğinde, PPy homopolimerinin tanecikli ve gözenekli yapıda olduğu ve PPy' nin karnabahar görünümüne benzer morfolojik bir yapının söz konusu olduğu anlaşılmaktadır (Sharma, 2004). GP/PPy kompozitinde ise tanecikli ve düzgün yapının olduğu ve polipirole göre tanecik boyutunun küçüldüğü görülmektedir. SEM görüntüleri GP/PPy kompozitlerinin PPy yapısına girdiğini ve yeni bir morfolojiye sahip kompozit oluştuğunu desteklemektedir. Şekil 4.(7-8)' de Cd (II) ve Pb (II) çözeltisiyle muamele edilmiş kompozitin SEM mikrografi incelendiğinde ise tanecik boyutunun GP/PPy kompozitine göre daha da küçülmüştür. Bu durum sentezlenen kompozitin metal tuzları ile muamele edildikten sonra morfolojisinin az da olsa etkilendiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. Gül posasına ait SEM mikrografi



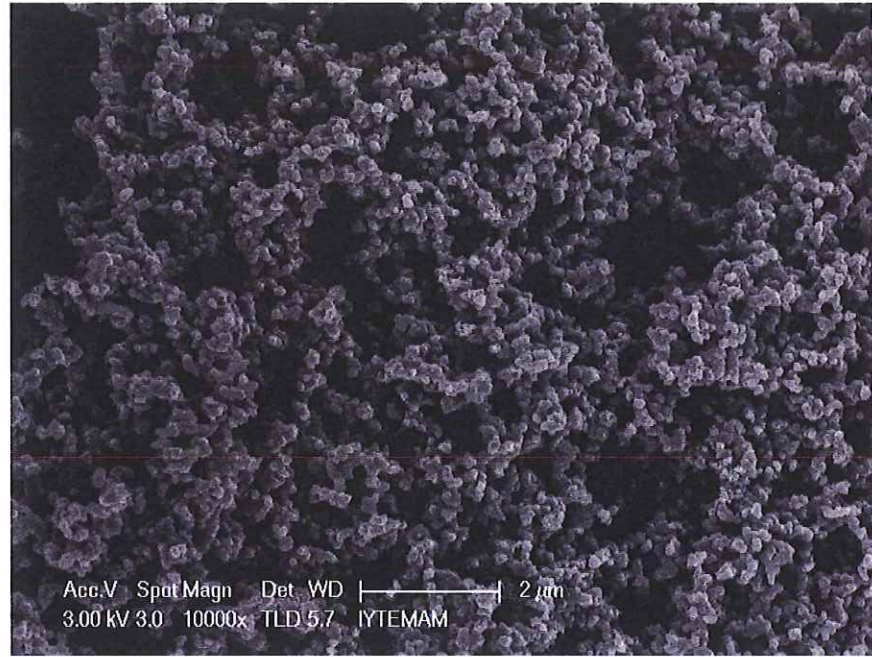
Şekil 4.5. Polipirole ait SEM mikrografi



Şekil 4.6. GP/PPy kompozitine ait SEM mikrografi



Şekil 4.7. Cd (II) çözeltisiyle muamele edilmiş kompozite ait SEM mikrografı



Şekil 4.8. Pb (II) çözeltisiyle muamele edilmiş kompozite ait SEM mikrografı

4.3. İletkenlik Ölçümleri

İletkenlik sonuçları GP/PPy kompozitinin iletkenliğinin polipirole göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Kompozitin tanecik boyutunun polipirole göre daha

küçük olması elektron atlamalarını kolaylaştırmış ve bu nedenle iletkenlik artmıştır, şeklinde yorumlanabilir.

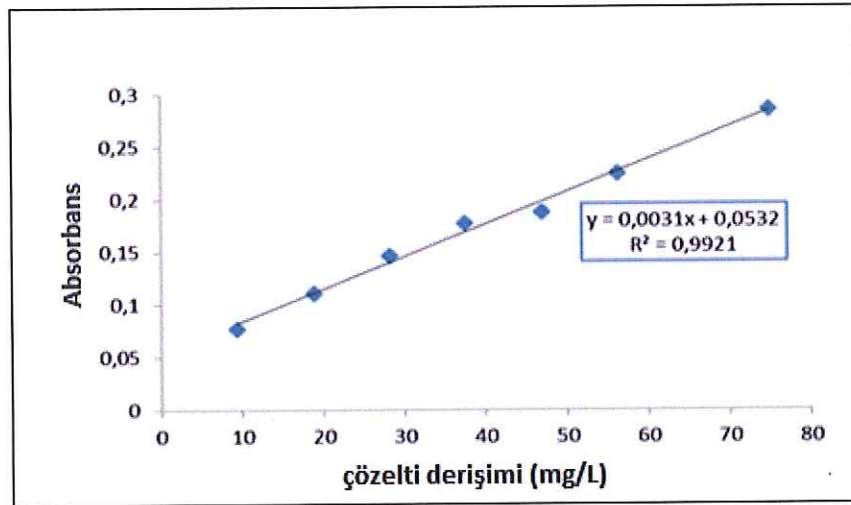
Çizelge 4.1. İletkenlik sonuçları

NUMUNE	İLETKENLİK (S/cm)
Polipirol	$2,06 \times 10^{-3}$
GP/PPy kompoziti	1,8215

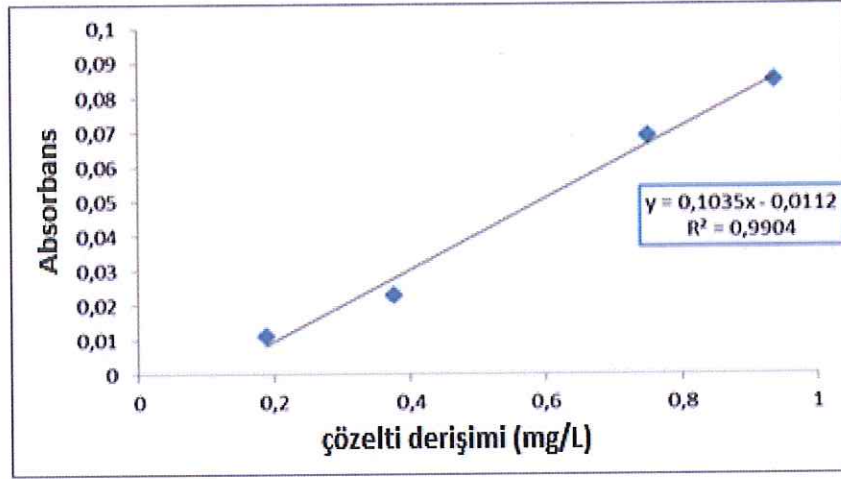
4.4. Ağır Metal Uzaklaştırma Sonuçları

4.4.1. Cd (II) ve Pb (II) için Kalibrasyon Grafikleri

Kalibrasyon grafikleri için öncelikle 75 mg/L Cd (II) çözeltisi ve 1,5 mg/L Pb (II) çözeltisi hazırlanmıştır. Cd (II) stok çözeltisinden 75 mg/L-9,375 mg/L aralığında Pb (II) stok çözeltisinden ise 0,937 mg/L-0,1875 mg/L aralığında bir seri çözelti hazırlanarak UV-Vis spektrumlarından elde edilen absorbans değerleri kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.



Şekil 4.9. Cd (II) çözeltisine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.10. Pb (II) çözeltisine ait 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

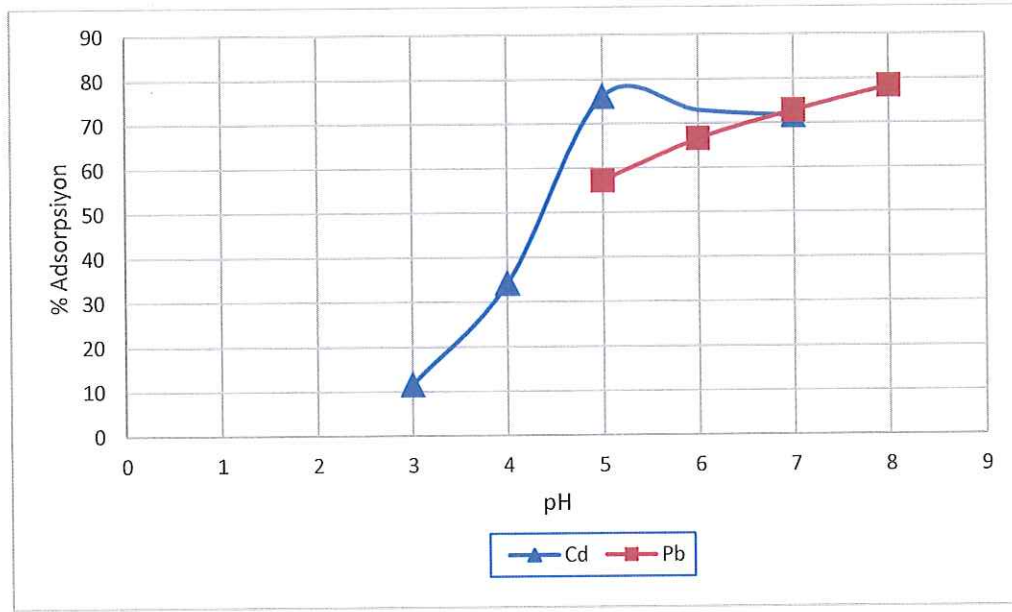
Parametreler	Pb (II)	Cd (II)
pH	5-8	3-7
Adsorbent dozajı (g)	0,15-0,25	0,10-0,35
Karıştırma süresi (dk)	10-60	30-60
Karıştırma hızı (rpm)	200-400	200-400
Başlangıç derişimi (mg/L)	0,5-1,5	50-100

4.4.2.1. Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması üzerine pH' nin etkisi

GP/PPy kompozitlerinin sulu çözeltilerden metal uzaklaştırmasına pH' in etkisini incelemek amacıyla 75 mg/L' lik Cd (II) ve 1,5 mg/L' lik Pb (II) sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Başlangıç konsantrasyonunda pH 3-7 aralığında Cd (II) ve pH 5-8 aralığında Pb (II) çözeltilerinden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması çalışmaları yapılmıştır.

pH artışının pH 3-5 aralığında Cd (II) iyonunun sulu çözeltilerden uzaklaştırmasını arttırdığı ancak pH 5' in üzerinde azalttığı görülmüştür. Bu nedenle optimum pH 5 olarak belirlenmiştir.

Sulu çözeltilerden Pb (II) iyonlarının uzaklaştırması üzerine pH' ın olumlu etki yaptığı ve pH 5-8 aralığında metal uzaklaştırmasının arttığı görülmüştür. Şekil 4.11' de görüldüğü gibi Pb (II) iyonları adsorpsiyonu için pH arttıkça adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Asidik pH' larda adsorpsiyonun az olmasının nedeni, H_3O^+ iyonu derişiminin artmasıyla, adsorban yüzeyinin uç kısımlarının protonlanarak pozitif yük kazanmasıdır. Bu durumda +2 yüklü olan Pb (II) iyonlarının yüzeyle etkileşimi minimum düzeydedir. Buna karşın, daha yüksek pH' larda yüzeyin pozitif yükü azalacağından etkileşim artmaktadır. Ağır metaller, daha yüksek pH' larda çözünmeyen hidroksitleri halinde çöktüklerinden dolayı deneysel çalışmalarda optimum pH 8 olarak kabul edilmiştir.



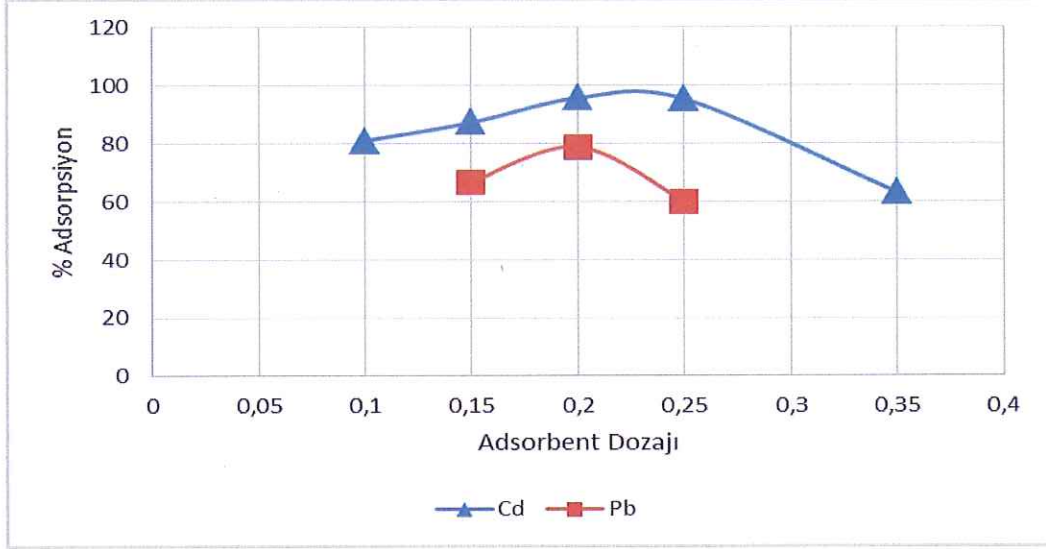
Şekil 4.11. Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması üzerine pH' ın etkisi

4.4.2.2. Cd (II) ve Pb (II)' nin Uzaklaştırılması Üzerine Adsorbent Dozajının Etkisi

Optimum pH değerlerinin belirlenmesinin ardından adsorbent dozajının metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerine etkisi araştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonundaki Cd (II) ve Pb (II) için optimum pH' larında farklı adsorbent dozajlarında incelenmiştir.

Cd (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorbent dozajı 0,1-0,35 g aralığında denenmiştir. Optimum adsorbent dozajı 0,2 g olarak seçilmiştir. Bu değer literatür değerleriyle uyumludur (Hasani ve Eisazadehb, 2013).

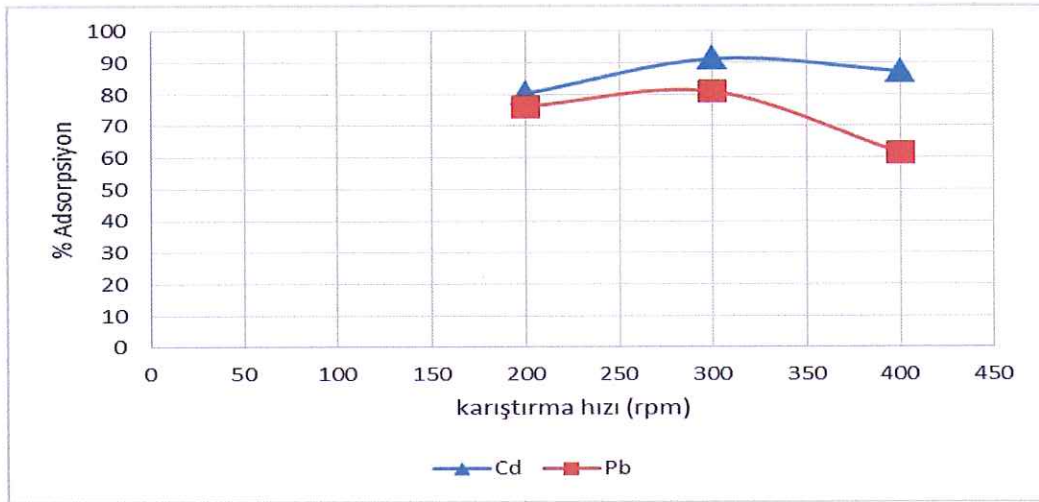
Pb (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorbent dozajı 0,15-0,25 g aralığında denenmiştir. Optimum adsorbent dozajı 0,2 g olarak seçilmiştir.



Şekil 4.12. Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması üzerine adsorbent dozajının etkisi

4.4.2.3. Cd (II) ve Pb (II)' nin Uzaklaştırılması Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

Başlangıç konsantrasyonundaki Cd (II) ve Pb (II) çözeltileri için optimum pH ve optimum adsorbent dozajında karıştırma hızı 200-400 rpm aralığında değiştirilerek % adsorpsiyon incelenmiştir ve iki metal iyonunun uzaklaştırılmasında da optimum karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlenmiştir.



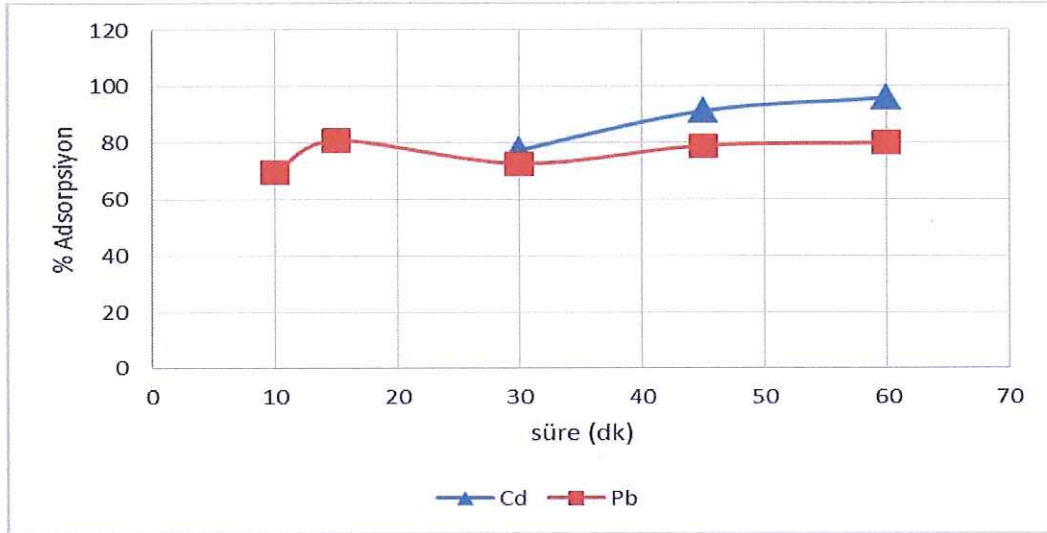
Şekil 4.13. Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması üzerine karıştırma hızının etkisi

4.4.2.4. Cd (II) ve Pb (II)' nin Uzaklaştırılması Üzerine Karıştırma Süresinin Etkisi

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

Cd (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında süre 30-60 dk aralığında değiştirilmiştir. Sürenin artışıyla Cd (II) iyonlarının uzaklaştırılmasının arttığı görülmüştür. Ancak 45 dk ile 60 dk aralığında adsorpsiyon yüzdesindeki artışın fazla olmaması sebebiyle optimum süre 45 dk olarak belirlenmiştir.

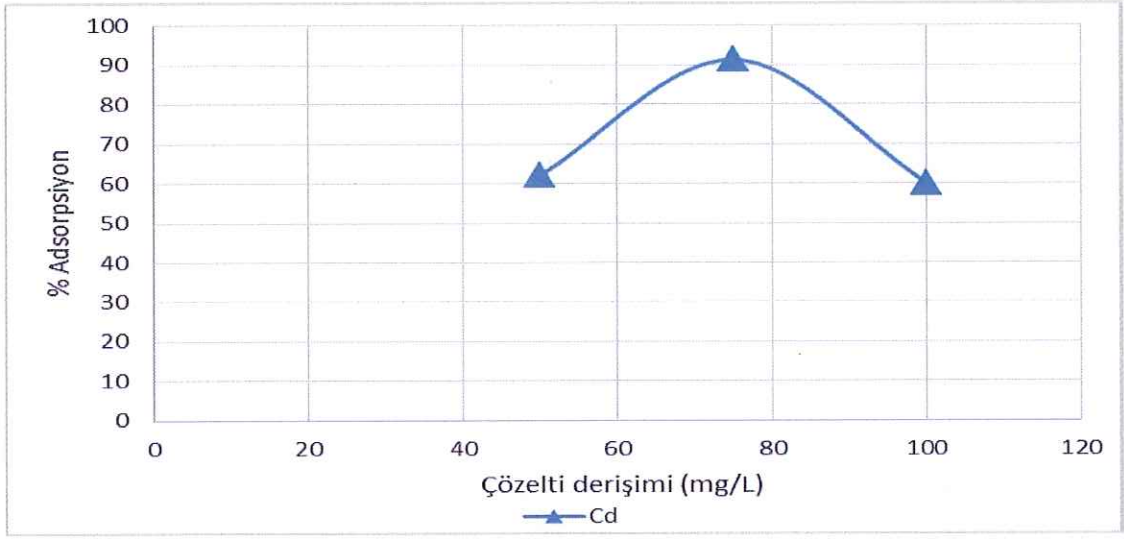
Pb (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında 10-60 dk aralığında çalışılmıştır. 15, 45 ve 60 dk' da adsorpsiyon yüzdesi neredeyse aynıdır. Kısa sürede ne kadar çok uzaklaştırılma yapıldığı önem taşıdığından dolayı optimum süre olarak 15 dk seçilmiştir.



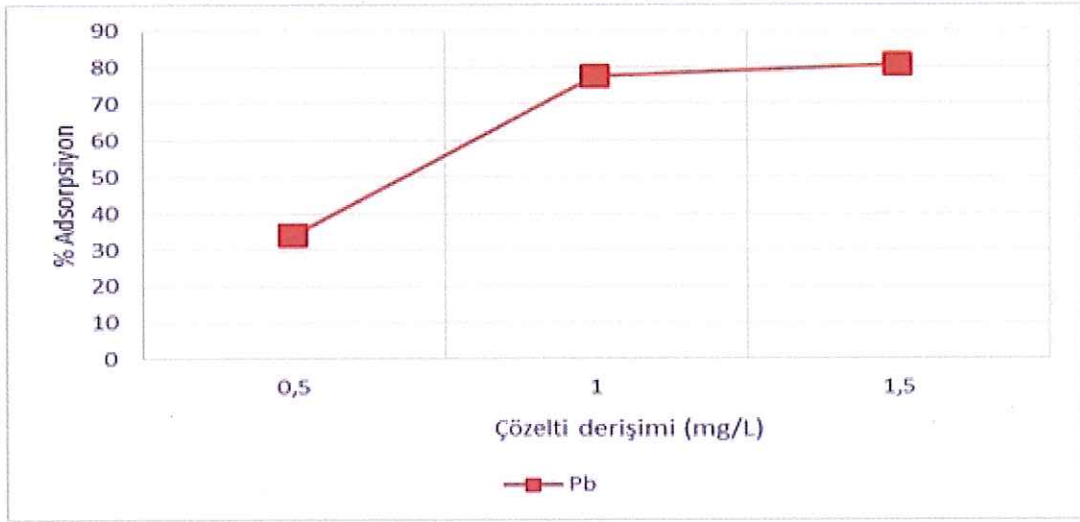
Şekil 4.14. Cd (II) ve Pb (II)' nin uzaklaştırılması üzerine karıştırma süresinin etkisi

4.4.2.5. Cd (II) ve Pb (II)' nin 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 Cd (II) iyonu için 50-100 mg/L aralığında ve Pb (II) iyonu için 0,5-1,5 mg/L aralığında değiştirilerek metal uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cd (II) iyonu için 75 mg/L ve Pb (II) iyonu için optimum çözelti derişimi 1,5 mg/L olarak seçilmiştir (Şahmetlioğlu vd., 2014).



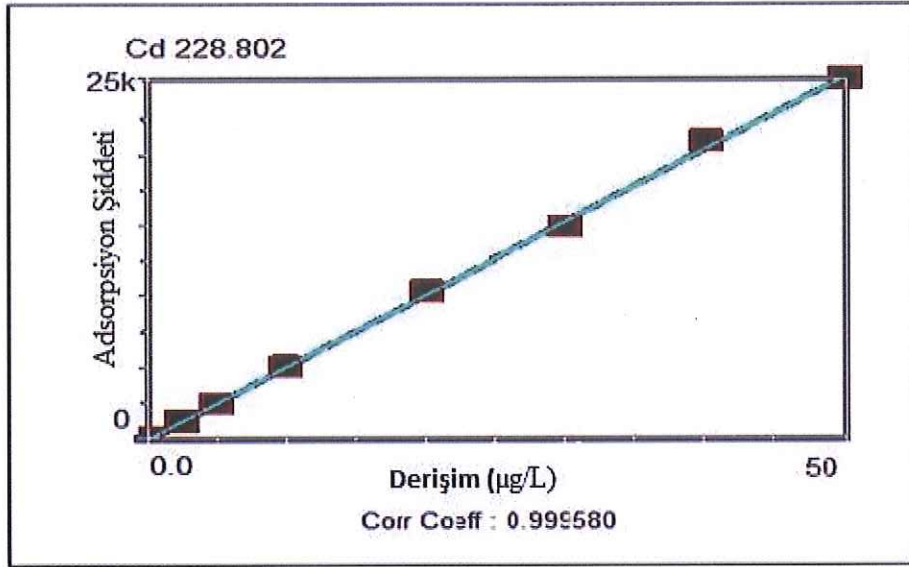
Şekil 4.15. Cd(II)'nin uzaklaştırılması üzerine çözelti derişiminin etkisi



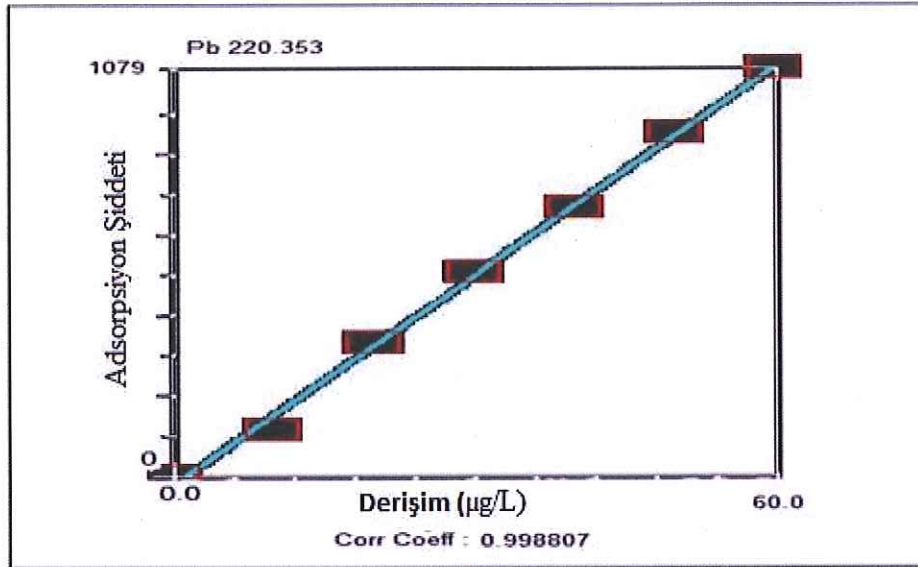
Şekil 4.16. Pb (II)'nin uzaklaştırılması üzerine çözelti derişiminin etkisi

4.4.3. Atık Su İçin Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerdeki optimum koşullar gerçek numune olan atık suda denenmiştir ve ICP- OES cihazında okutulmuştur. Şekil 4.17' de ICP-OES cihazında çizilen Cd (II) ve Pb (II) çözeltilerine ait kalibrasyon grafikleri yer almaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.17. ICP-OES cihazında okutulan (a) Cd (II) ve (b) Pb (II)' nin kalibrasyon grafikleri

Çizelge 4.3. Pb (II) ve Cd (II) standart çözeltilerine dalga boyu ve tayin sınırı (LOD) değerleri

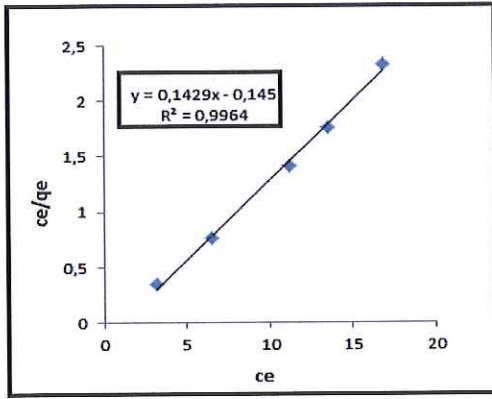
Element	LOD ($\mu\text{g/L}$)	Dalga Boyu (nm)	R ²
Pb	5,0	220,353	0,999
Cd	2,5	228,802	0,999

Çizelge 4.4. Atık sudan Pb (II) ve Cd (II) uzaklaştırılması için GP/PPy kompoziti ile muamele öncesi ve sonrası derişim değerleri

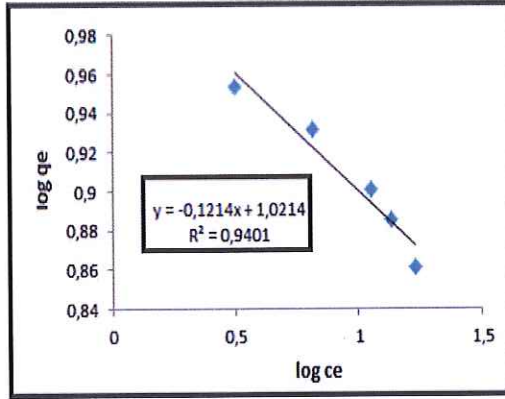
Numuneler	Pb($\mu\text{g/L}$)	Cd($\mu\text{g/L}$)
1	-	349
2	140,9	50060
3	-	15886
4	10,39	33060

4.4.4. Optimum Koşullardaki Adsorpsiyon İzotermeleri

Şekil 4.18 ve 4.19' da sulu çözeltilerden elde edilen Cd (II) ve Pb (II) metalleri için optimum değerlere göre çizilen adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir.

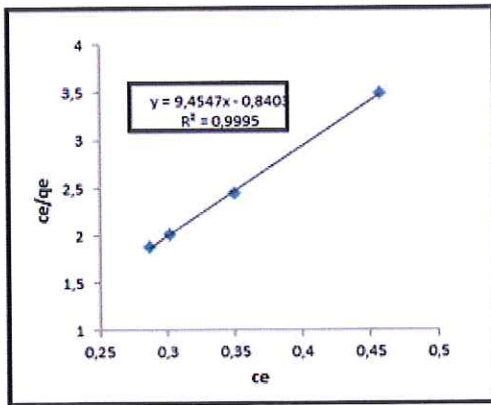


(a)

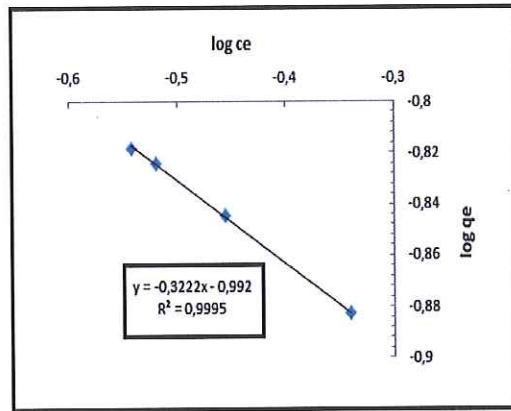


(b)

Şekil 4.18. Cd (II)' nin (a) Langmuir (b) Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri



(a)



(b)

Şekil 4.19. Pb (II)' nin (a) Langmuir (b) Freundlich adsorpsiyon izoterm eğrileri

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi incelendiğinde Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının Freundlich izoterm eğrilerinin negatif olduğu görülmektedir. Bu nedenle Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline uymayıp, Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

Pb (II) ve Cd (II) 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 : çözültide 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. Cd (II) ve Pb (II) için Langmuir değerleri

Metal	C_0	C_e	q_e	C_e/q_e	V	W_s	%Adsorpsiyon
Cd	75	16,88	7,27	2,321	0,025	0,2	77,5
	75	13,5	7,68	1,758	0,025	0,2	82
	75	11,25	7,96	1,413	0,025	0,2	85
	75	6,55	8,55	0,766	0,025	0,2	91,27
	75	3,16	8,98	0,352	0,025	0,2	95,79
Pb	1,5	0,456	0,131	3,489	0,025	0,2	69,59
	1,5	0,350	0,144	2,448	0,025	0,2	76,67
	1,5	0,302	0,150	2,013	0,025	0,2	79,90
	1,5	0,287	0,152	1,888	0,025	0,2	80,87

Çizelge 4.6. Cd (II) ve Pb (II) için hesaplanan Langmuir sabitleri

Metal	Langmuir Sabitleri		
	q_m	K_L	R²
Cd (II)	7,33	-1,56	0,9964
Pb (II)	0,106	-11,183	0,9995

5. SONUÇLAR

1. FTIR sonuçlarına bakıldığında PPy' nin gül posası üzerine kimyasal polimerizasyon yöntemiyle düzgün bir şekilde kaplanarak GP/PPy kompozitlerini oluşturduğu FTIR sonuçları ile desteklenmektedir.
2. Polipirollerin SEM mikrografları incelendiğinde GP/PPy kompozitinin PPy hopolimerine göre tanecik boyutunun küçüldüğü ve daha düzgün yapının oluştuğu görülmektedir. GP üzerine PPy' nin kaplandığı ve yeni bir morfolojiye sahip GP/PPy kompozitinin oluştuğu SEM görüntülerinde gözlenmiştir (Şekil 4.5-4.6). Gül posası mikrografı incelendiğinde ise GP' nin bitkisel yapıda olmasından dolayı lifli yapıların olduğu görülmektedir (Şekil 4.4).
3. İletkenlik sonuçları GP/PPy kompozitinin iletkenliğinin (1,8215 S/cm) PPy' ün iletkenliğine ($2,06 \times 10^{-3}$ S/cm) göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Kompozit polipirole göre daha küçük yapıda olduğu için elektron atlamaları kolaylaşmış ve bu nedenle iletkenlik artmıştır.
4. Cd (II) ve Pb (II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması deneyleri sonucunda belirlenen optimum koşullar Çizelge 5.1' de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Cd (II) ve Pb (II) çözeltileriyle muamele edilen GP/PPy kompozitinin adsorpsiyonu için belirlenen optimum koşullar

Parametreler	Cd (II)	Pb (II)
pH	5	8
Adsorbent dozajı	0,2 g	0,2 g
Karıştırma süresi	45 dk	15 dk
Karıştırma hızı	300 rpm	300 rpm
Başlangıç derişimi	75 mg/L	1,5 mg/L

5. GP/PPy kompozitlerinin optimum koşullarda sulu ortamdan Cd (II) ağır metalini %91,27 Pb (II) ağır metalini ise %80,87 adsorpladığı belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler literatür verileriyle karşılaştırıldığında GP/PPy kompozitlerinin % adsorpsiyon değerinin fazla çıktığı belirlenmiştir.
6. Kompozitin atık sudan Cd (II) ve Pb (II) metallerinin giderimi çalışmalarında ise Cd (II) iyonlarının yaklaşık %34' ünü Pb (II) iyonlarının ise yaklaşık %100' ünü uzaklaştırdığı görülmektedir.

7. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, GP/PPy kompozitinin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek, kullanımının ise ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Angeli, A., 1916. Sopra il nero del pirrolo. *La Gazzetta Chimica Italiana*, 46, 279.
- Anonim, 2000. WHO (World Health Organization), "Cadmium", Regional Office for Europe, Copenhagen, (http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf). (Erişim Tarihi: 06.09.2015)
- Anonim, 2001a. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyon Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu. <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik638.pdf> (Erişim Tarihi: 06.09.2015)
- Anonim, 2001b. "Hava Kirliliğine Genel Bakış", RSHM (Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı) Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü. <https://prezi.com/rnxjc-fnzvrr/agir-metaller-ve-kuslar-uzerine-etkileri/> . (Erişim Tarihi: 06.09.2015)
- Anonim, 2003. European Environment and Health Committee (EEHC), UN Protocol on Heavy Metals. <https://prezi.com/rnxjc-fnzvrr/agir-metaller-ve-kuslar-uzerine-etkileri/> . (Erişim Tarihi: 06.09.2015)
- Anonim, 2007a. Chemical properties of cadmium. <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/cd-en.htm> (Erişim Tarihi: 06.09.2015)
- Anonim, 2007b. Chemical properties of lead. <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Pb-en.htm> (Erişim Tarihi: 06.09.2015)
- Anunziata, O.A., Costa, M.B.G., 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.
- Aoyogi, Y., Mizusaki, T., Ohta, A., 1996. Facile and Efficient Synthesis of Pyrroles and Indoles via Palladium- Catalyzed Oxidation of Hydroxy-Enamines and –Amines. *Tetrahedron Letters*, 37(51), 9203-9206.
- Asan, A., 2002. Yumuşak çelikler üzerine polipirol kaplama koşullarının araştırılması ve korozyondan koruma etkinliğinin belirlenmesi, Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye
- Aydın, E., Özcan, S., Sezen, S., 2004. Ağır metallerin doğal killerle uzaklaştırılması, *I. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas.
- Aydın, Y., 2012. İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklamasıyla Yapılan Biyosensörler, Yüksek Lisans Tezi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman, Türkiye
- Bereket, G., Aroğuz, A.Z., Özel, M.Z., 1997. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 338-343.

- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, 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.
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J., Smith, P., 1989. Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30, 2305-2311.
- 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.
- Choon, W. L., Kigook, S., Sung, H. K., 2012. Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 24-28.
- Cowie, J. M. G., 1991. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Chapman and Hall, New York, USA, 2, 410-420.
- Cucchi, I., Boschi, A., Arosio, C., Bertini, F., Freddi, G., Catellani, M., 2009. Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole(PPy)-coated silk fabrics. *Synthetic Metals*, 159, 246-253.
- Cui, C., Wu, G., Yang, H., She, S., Shen, J., Zhou, B., Zhang, Z., 2010. A new high-performance cathode material for rechargeable lithium-ion batteries: polypyrrole/vanadium oxide nanotubes. *Electrochimica Acta*, 55, 8870-8875.
- Dall'Ollio, A., Dascola, Y., Varacca, V., Bocchi, V., 1968. Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrrol electrolytique. *Comptes Rendus C*, 267, 433.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gadrini, G.P., 1979. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 635-636.
- Diaz, A.F., Logan, J.A., 1980. Electroactive polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 111, 111-114.
- Dündar, Y., Aslan, R., 2005. Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Kocatepe Tıp Dergisi*, Afyonkarahisar, 6, Mayıs, 1-5.
- Erdal, İ., Aydemir, O., 2003. Gül posasının doğrudan ve zenginleştirilmiş formunun tarımda kullanılabilme olanakları, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Isparta, 7(1), 20-26.
- Fang, L., Dai, T., Lu, Y., 2009. Electromagnetic composite films based on polypyrrole hydro-sponge and Fe₃O₄ ferrofluid. *Synthetic Metals*, 159, 2101-2107.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press Inc., 25-36.

- Gündüz, T., 1994. *Çevre Sorunları*. A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Bilge Yayıncılık, 130-148.
- Hamedreza, J., Fatemeh, Z. S., Behrouz, B.K., 2014. Experimental investigation on enhancing aqueous cadmium removal via nanostructure composite of modified hexagonal type mesoporous silica with polyaniline/polypyrrole nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3678–3688.
- Han, J.S., Lee, J.Y., Lee, D.S., 2001. A novel thermosensitive soluble polypyrrole composite. *Synthetic Metals*, 124; 301-306.
- Heinze, J., 1991. Electrochemistry of conducting polymers. *Synthetic metals*, 41-43,2805-2823.
- Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, N., 2001. Eser Analizde veri değerlendirme ve kalibrasyon. Eser analiz Yaz Okulu, İzmir.
- 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.
- Ikhsan J., Johnson, B. B., Wells, J. D., 1999. AA Comparative Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217, 403-410.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer Berlin Heidelberg, New York, 1-519.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2001. Metallerin Çevresel Etkileri-I. *İTÜ, Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, Metalurji Dergisi*, 136, İstanbul, 47-53.
- Kalay B., 2006. Sulu Çözeltilerden Cu^{+2} 'nin Kaolinit Yüzeyine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye
- Karademir, M., Toker, C., 1998. Ankara'nın Bazı Kavşaklarında Yetişen Çim Bitkilerinde Egzoz Gazlarından Gelen Kurşun Birikim. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 7(26), 9-12.
- Khan, A.A., Alam, M.M., 2004. New and novel organic–inorganic type crystalline ‘polypyrrole/polyantimonic acid’ composite system: preparation, characterization and analytical applications as a cation-exchange material and Hg(II) ion-selective membrane electrode. *Analytica Chimica Acta*, 504, 253- 264.
- Khanna, P.K., Singh, N., Charan, S., Viswanath, A.K., 2005. Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, 92, 214-219.
- Kim, S.H., Jang, S.H., Byun, S.W., Lee, J.Y., Joo, J.S., Jeong, S.H., Park, M., 2002. Electrical properties and EMI shielding characteristics of polypyrrole-nylon 6 composite fabrics. *Journal of applied polymer science*, 87, 1969-1974.

- Lamria, S., Dalila C., Naima M., Idriss, B., Noureddine, B., 2014. Removal of Cd(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by polypyrrole particles: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2969–2974.
- Langmuir, I., 1916. The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids. Part I .Solids. *Journal American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- Lee, W.J., Kim, Y.J., Jung, M.K., Kim, D.H., Cho, D.L., Kaang, S., 2001. Preparation and properties of Conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites. *Synthetic Metals*, 123, 327-333.
- Li, H., Shi, G., Ye, W., Li, C., Liang, Y., 1996. Polypyrrole-Carbon fiber composite film prepared by chemical oxidative polymerization of pyrrole. *Journal Applied Polymer Science*, 64(11), 2149-2154.
- Liu, Y.C., Huang, J.M., Tsai, C.E., Chuang, T.C. and Wang, C.C. 2004. Effect of TiO₂ nanoparticles on the electropolymerization of polypyrrole. *Chemical Physics Letters*, 387, 155-159.
- 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.
- Mir, Í.A., Ahuja, T., Kumar, D., Taguchi, D., Manaka, T., Iwamoto, M., 2010. Carrier injection from polypyrrole coated gold electrode in pentacene field effect transistors. *Synthetic Metals*, 160, 2116-2120.
- 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.
- Müller, B., 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.
- Mravcakova, M., Boukerma, K., Omastova, M., Chehimi, M.M., 2006. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. *Materials Science and Engineering*, 26, 306-313.
- Natta, G., Mazzanti, G., Corradini P., 1958. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*, 25, 2.
- Omastova, M., Kosina, S., Pionteck, J., Janke, A., Pavlinec, J., 1996. Electrical properties and stability of polypyrrole containing conducting polymer composites. *Synthetic Metals*, 81, 49-57.
- Omastova, M., Lazar, M., Kosina, S., 1994. Combined electrochemical and chemical synthesis of thick polypyrrole layers and their characterization. *Polymer International*, 34, 151-156.

- Omastova, M., Pavlina, J., Pionteck, J., Simon, F and Kosina, S., 1998. Chemical preparation and characterization of conductive poly(methyl methacrylate)/polypyrrole composites. *Polymer*, 39, 6559.
- Özdemir, Y., 2005. Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye
- Özdemir, A.F., Aydın, S.G., Aldemir, D.A., Şen, S., 2011. Electrical and optical properties of p-type silicon based on polypyrrole-derivative polymer. *Synthetic Metals*, 161, 692-697.
- Papathananassiou, A.N., Sakellis, I., Grammatikakis, J., Sakkopoulos, S., Vitoratos, E., Dalas, E., 2002. Temperature effect on conducting polyaniline salts: Thermal and spectral studies. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35, 85.
- Punshon, T., Neal, A. L., Jackson, B. P., 2004. Cadmium, *In Trace and Ultratrace Elements in Plants and Soil*, Edited by I. Shtangeeva, I.Ed., Witt Pres, Southampton, Boston, 171-208.
- Rajapakse R.M.G., Krishantha D.M.M., Tennakoon D.T.B., Dias H.V.R., 2005. Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation. *Electrochimica Acta*, 51, 2483-2490.
- Ramanavičius, A., Ramanavičienė, A., Ramanavičienė, A., 2006. Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. *Electrochimica Acta*, 51, 6025-6037.
- Randriamahazaka, H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.
- 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 Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 161, 57-62.
- Saçak, M., 2002. *Polimer Kimyası*. 2. Basım, Gazi Kitapevi Yayınları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525 s.
- Saçak, M., 2006. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, 975-8640-27-5, Ankara, 442 s.
- Sarı B., 1998. Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye
- Sarıkaya, Y., 1997. *Fizikokimya*, Gazi Kitapevi, Ankara, 647 s.
- Seanor, D., 1982. *Electrical Properties of Polimers*. Academic Pres Inc., s 3, New York, USA.
- Sen, S., Gök, A., Gülce, H., Aldıssı, M., 2008. Synthesis and characterization of polyvinylferrocene/polypyrrole composites. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45, 485-494.

- Sharma, K. S.; Singhal, R.; Malhotra, B. D.; Sehgal, N.; Kumar, A., 2004. Langmuir–Blodgett film based biosensor for estimation of galactose in milk. *Electrochimica Acta*, 49, 2479.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., 1977. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 578-580.
- Srivastava, P., Singh, B., Angove, M., 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, 28-38.
- Sukumar, M., 1994. Recent trends in conducting polymers: problems and promises. *Indian Journal of Chemistry*, 33A, 524-539.
- Şahmetlioğlu, E., 2004. İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları, Doktora Tezi. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, Türkiye
- Şahmetlioglu, E., Yılmaz, E., Aktaş, E., Soylak, M., 2014. Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite for the solid phase extraction of lead(II) in water samples. *Talanta*, 119, 447-451.
- Tahere, H., Hossein, E., 2013. Removal of Cd (II) by using polypyrrole and its nanocomposites. *Synthetic Metals*, 175, 15- 20.
- Tandon, R.P., Tripathy, M.R., Arora, A.K., Hotchandani, S., 2006. Gas and humidity response of iron oxide-polypyrrole nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114, 768-773.
- Taouil, A., Lallemand, F., Melot, J., Husson, J., Hihn, J., Lakard, B., 2010. Effects of polypyrrole modified electrode functionalization on potentiometric pH responses. *Synthetic Metals*, 160, 1073-1080.
- Terhi, S., Henrikki, L., Mikko, K., Heikki, U., Jouko, N., 2015. Lead adsorption with sulfonated wheat pulp nanocelluloses. *Journal of Water Process Engineering*, 5, 136-142.
- Tosun, İ., Gönüllü, M. T., Günay, A., 2003. Gül posasından biyogaz üretimi ve çevresel önemi. Katı Atık ve Çevre, Katı Atık Araştırma ve Denetimi Türk Milli Komitesi, 11-18.
- Tosun, İ., Gönüllü, M. T., Arslankaya, E., 2005. Gül Sanayi Proses Atıkları Özelliklerinin Belirlenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul. <http://www.yildiz.edu.tr/~gonul/bildiriler/b82.pdf> (Erişim Tarihi: 07.09.2015)
- Tosun, İ., Gönüllü, M. T., Günay, A., 2003. Gül posasının kompostlaştırılmasına gözenek malzemesi ve aşının etkisi, Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye
- Tosun, İ., Gönüllü, M. T., Günay, A., 2003. Gül Posasının Kompostlaştırılmasına Gözenek Malzemesi ve Aşının Etkisi. Araştırma Makalesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul. <http://www.yildiz.edu.tr/~gonul/makaleler/m18.pdf> (Erişim Tarihi: 07.09.2015)

- Tourillon, G., Garnier, F., 1982. New Elektrochemically Generated Organic Conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 135, 173-178.
- Türkyılmaz, A., 2005. Sepiyolit'in elektrokinetik özellikleri ve bakır adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye
- Wang, Z. H., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., 1992. Transport and EPR Studies of Polyaniline: A Quasi-one-dimensional Conductor with Three- dimensional Metallic States. *Physical Review B*, 45 (8), 4190-4202.
- Wise, D.L., Winek, G.E., Trantolo, D.J., Cooper, T.M., Gresser, J.D., 1998. *Electrical and Optical Polymer Systems*. Vol 17, Marcel Dekker, New York.
- Yang, J., Yang, Y., Hou, J., Zhang, X., Zhu, W., Xu, M and Wan, M., 1996. Polypyrrole-polypropylene composite films: preparation and properties. *Polymer*, 37, 793-798.
- 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.
- Yavuz, O., Altunkaynak, Y., Güzel, F., 2003. Research note removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37, 948- 952.
- Yeşilyurt, C., Akcan, N., 2001. Hava Kalitesi İzleme Metodolojileri ve Örneklem Kriterleri. Sağlık Bak. Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı (RSHM), Çevre Sağlığı Araştırma Merkezi, 4-5.
- Yuan, Y., Zhou, S., Zhuang, L., 2010. Polypyrrole/carbon black composite as a novel oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 3490-3493.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ceyda CANOLUK

Doğum Yeri ve Yılı : Konak/1990



Eğitim Durumu

Yıl

Lise	: İnönü Lisesi	2004-2008
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 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 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 K., Gürsoy Şen S., "PPy/PNPhPy/MnO₂ Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Haziran 5-8, Denizli, Türkiye.

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

3-**Canoluk C.**, Gürsoy Şen S., "Polipirol/Gül Posası Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu".
6. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Mayıs 17-19, İzmir, Türkiye.

4-**Canoluk C.**, Gürsoy Şen S., "Gül Posası zerine Polipirol Kaplanarak Hazırlanan Kompozitlerin Sulu Ortamdan Pb (II) ve Cd (II) Uzaklaştırılmasında Kullanımının Araştırılması". 6. Ulusal Kimya ğrenci Kongresi, Mayıs 17-19, İzmir, Türkiye.