



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİVİNİL ALKOL-SODYUM ALJİNAT
FİLMLERİN ADSORPSİYONLA LANTANYUM GİDERME
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elnara İBRAHİMOVA

DANIŞMAN

Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

AKSARAY, 2024

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 222305802 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Elnara İBRAHİMOVA tarafından hazırlanan “ÇAPRAZ BAĞLI POLİVİNİL ALKOL-SODYUM ALJİNAT FİMLERİN ADSORPSİYONLA LANTANYUM GİDERME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Metin ARSLAN

Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Suat KAHYA

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 12/08/2024

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinallliğini ve her türlü imtihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Elnara İBRAHİMOVA

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasını, araştırılmasını, yürütülmesini sağlayan, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elnara İBRAHİMOVA

AKSARAY, 2024



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ağır Metal Kirlilikleri	3
2.2 Lantanyum.....	3
2.3 Adsorpsiyon	4
2.3.1 Adsorpsiyon türleri	4
2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)	4
2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	5
2.3.2 Adsorpsiyon izotermi.....	5
2.3.2.1 Langmuir izotermi.....	5
2.3.2.2 Freundlich izotermi	6
2.3.2.3 Dubinin-Radushkevich izotermi	7
2.3.3 Adsorpsiyonun termodinamiği.....	8
2.3.4 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler	9
2.3.4.1 pH.....	9
2.3.4.2 Sıcaklık.....	9
2.3.4.3 Temas süresi.....	9
2.3.4.4 Yüzey alanı.....	9
2.4 Polivinil Alkol (PVA)	10
2.5 Sodyum Aljinat (NaAlg).....	10
2.6 Membran Filmler	11
2.7 Önceki Araştırmalar	11
3. MALZEME VE YÖNTEM	16
3.1 Malzeme.....	16
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	16
3.1.2 Kullanılan cihazlar	16
3.2 Yöntem.....	19
3.2.1 Adsorbanın hazırlanması.....	19
3.2.2 Lantanyum çözeltisinin hazırlanması.....	20
3.2.3 Kalibrasyon çalışmaları.....	20
3.2.4 Adsorpsiyon çalışmaları.....	21
3.2.5 pH çalışmaları	22
3.2.6 Kinetik çalışmalar	22
3.2.7 Konsantrasyon çalışmaları	22
3.2.8 Sıcaklık çalışmaları	22
3.2.9 Desorpsiyon çalışmaları.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1 Karakterizasyon.....	23
4.1.1 FT-IR analizi	23
4.1.2 DSC analizleri	24
4.1.3 TGA analizleri.....	26

4.2 pH'ın Etkisi	27
4.3 Adsorpsiyona NaAlj yüzdesinin etkisi	28
4.4 Adsorpsiyona Sürenin Etkisi.....	28
4.5 Başlangıç Derişimin Etkisi.....	31
4.5.1 Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi	32
4.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	35
4.7 Desorpsiyon Çalışmaları	37
5. SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ.....	45



YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇAPRAZ BAĞLI POLİVİNİL ALKOL-SODYUM ALJİNAT FİMLERİN ADSORPSİYONLA LANTANYUM GİDERME ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elnara İBRAHİMOVA

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

ÖZET

Endüstriyel vitaminler olarak nitelenen nadir toprak elementleri grubunda yer alan Lantanyum aydınlatma sistemlerinden araç pillerine optik camlardan katalitik dönüştürücülere pek çok teknolojik ürünün üretilmesinde kullanılmaktadır. Ancak bu tür endüstriyel kullanımlar sonucu oluşan Lantanyum içerikli atıklar çevresel açıdan problem oluşturabilecek kirliliklere yol açmaktadır. Bu bakımdan endüstriyel atıklardan Lantanyum giderimi önemli hale gelmektedir. Lantanyum canlı organizmalar için toksik etkiler gösterdiği gibi, insanlar içinde kanserojen etkiler oluşturduğu bilinmektedir. Bu çalışmada sulu ortamlardan lantanyum giderimi için çapraz bağlı polivinil alkol/sodyum aljinat (PVA/NaAlg) filmler adsorbent olarak kullanılmıştır. Hazırlanan filmlere lantanyum adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda, adsorpsiyona pH, adsorpsiyon süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyonun optimum pH'ı 4, dengelenme süresi 1 saat olarak optimize edilmiştir. Adsorpsiyonun pH 2'de Langmuir izotermine, pH 3 ve 4'de ise Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Deneysel maksimum adsorpsiyon kapasitesi 96,57 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı ve adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğu bulunmuştur. Termodinamik parametreler ΔH° ve ΔS° sırasıyla 19,15 kJ/mol ve 68,83 J/mol.K olarak bulunmuştur. Çalışılan sıcaklıklarda ΔG° değerlerinin negatif değerli olduğu ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. Beş kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünde adsorbanın özelliğini koruduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lantanyum, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Ağır Metal.

Ağustos, 2024; 45 sayfa

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF LANTHANUM REMOVAL PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLYVINYL ALCOHOL-SODIUM ALGinate FILMS BY ADSORPTION

Elnara IBRAHIMOVA

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nuri ÜNLÜ

ABSTRACT

Lanthanum, which is in the group of rare earth elements characterized as industrial vitamins, is used in the production of many technological products from lighting systems to vehicle batteries, from optical glasses to catalytic converters. However, Lanthanum-containing wastes generated by such industrial uses cause pollution that may cause environmental problems. In this respect, Lanthanum removal from industrial wastes becomes important. Lanthanum shows toxic effects for living organisms and is known to cause carcinogenic effects for humans. In this study, cross-linked PVA-NaAlg films were used as adsorbents for lanthanum removal from aqueous media. Lanthanum adsorption properties of the prepared films were investigated. For this, the effects of pH, adsorption time, initial concentration and temperature on adsorption were investigated. The optimum pH of adsorption was optimized as 4 and equilibration time as 1 hour. The adsorption was found to obey Langmuir isotherm at pH 2 and Freundlich isotherm at pH 3 and 4. The experimental maximum adsorption capacity was found to be 96,57 mg/g. It was found that the adsorption capacity increased with temperature and adsorption was endothermic. Thermodynamic parameters ΔH° and ΔS° were found to be 19,15 kJ/mol and 68,83 J/mol.K, respectively. It was observed that ΔG° values were negative at the studied temperatures and adsorption was spontaneous. The adsorbent retained its properties in five times of adsorption/desorption cycles.

Keywords: Lanthanum, Adsorption, Desorption, Heavy Metal.

August, 2024; 45 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polivinil alkol (PVA) polimerik yapısı.....	10
Şekil 3.1. pH metre	17
Şekil 3.2. UV-VIS spektrofotometre	17
Şekil 3.3. Manyetik karıştırıcı.....	18
Şekil 3.4. Etüv.....	18
Şekil 3.5. Su banyosu.....	19
Şekil 3.6. PVA/NaAlj filmi.....	20
Şekil 3.7. Çapraz bağlı PVA/NaAlj filmi	20
Şekil 3.8. Kalibrasyon grafiği	21
Şekil 4.1. PVA, NaAlj, PVA/NaAlj karışımına ait FT-IR spekturumları.....	23
Şekil 4.2. PVA/NaAlj ve PVA/NaAlj La FT-IR spekturumları	24
Şekil 4.3. NaAlj'ın DSC eğrisi	25
Şekil 4.4. PVA'nın DSC eğrisi	25
Şekil 4.5. PVA/NaAlj filmlerinin DSC eğrisi.....	26
Şekil 4.6. TGA termogramları.	27
Şekil 4.7. pH'ın etkisi	27
Şekil 4.8. NaAlg yüzdesinin adsorpsiyona etkisi.....	28
Şekil 4.9. Sürenin etkisi	29
Şekil 4.10. Pseudo birinci dereceden kinetik model.	30
Şekil 4.11. Pseudo ikinci dereceden kinetik model	30
Şekil 4.12. Parçacık içi difüzyon kinetik modeli.	31
Şekil 4.13. La derişiminin etkisi	32
Şekil 4.14. Langmuir izotermini	33
Şekil 4.15. Freundlich izotermini.....	33
Şekil 4.16. D-R izotermini	34
Şekil 4.17. Sıcaklığın etkisi	36
Şekil 4.18. $\log K_D - 1/T$ grafiği.....	36
Şekil 4.19. Tekrar kullanılabilirlik.....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Kinetik modeller.	31
Çizelge 4.2. Farklı pH’larda Lanmuir izoterm modeli sonuçları.....	34
Çizelge 4.3. Farklı pH’larda Freundlich izoterm modeli sonuçları.	34
Çizelge 4.4. Farklı pH’larda D-R izoterm modeli sonuçları.....	35
Çizelge 4.5. Termodinamik parametreler	37



SİMGELER VE KISALTMALAR

La	Lantanyum
HCl	Hidrojen Klorür
PVA	Polivinil Alkol
NaAlj	Sodyum Aljinat
GA	Gluteraldehit
EBT	Eriokrom Siyahı T
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi
mg	Miligram
g	Gram
L	Litre
K	Kelvin
mm	Milimetre
nm	Nanometre
kJ	Kilojul
NaOH	Sodyum Hidroksit
KCN	Potasyum Siyanür
NH₃	Amonyak
NH₄Cl	Amonyum Klorür
nm	Nanometre
D-R	Dubinin-Radushkevich
DSC	Diferensial Taramalı Kalorimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
PGMA	Poliglisidil Metakrilat
DETA	Dietilentriamin
PAN	Poliakrilonitril
CNS	Karbon Nanoküre
NFM	Nanofibröz Membran

1. GİRİŞ

Günümüzde endüstriyel atıkların artışı ile ağır metaller, yapay bileşikler gibi kirleticilerin sularda birikmesiyle bazı ekosistemler bozulmakta ve çevresel kirlilikler artmaktadır. Bu tip kirleticilerin sularda birikmesi çevresel açıdan problemler oluşturduğu gibi insan sağlığı ve organizmalar için tehdit oluşturmaktadır. Atık sulardan kirletici unsurların uzaklaştırılması gerekliliği, ekonomik ve etkili yöntemlerin geliştirilmesini dolayısıyla yeni teknolojilerin oluşturulmasını gerekli kılmıştır (Amit vd., 2021).

Çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal yöntemler, membran prosesleri ve adsorpsiyon yöntemi endüstriyel atıkların iyileştirilmesi için en çok tercih edilen yöntemlerdir (George ve Margaritis 2014).

Adsorpsiyon yöntemi ile atık suların iyileştirilmesi çalışmaları uygulama kolaylığı, ucuzluğu ve etkinliği dolayısıyla güncelliğini korumaktadır. Adsorbentler zehirsiz, çevre için zararsız, ucuz ve kolay elde edilebilir, fonksiyonel gruplar içeren, suda çözünmeyen, geniş yüzey alanına sahip olmalıdır. Adsorbentler “doğal adsorbentler” ve “yapay adsorbentler” olarak iki gruba halinde sınıflandırılmaktadır (Demir ve Yalçın, 2014).

Doğal adsorbentler “inorganik adsorbentler” ve “organik adsorbentler” olarak ayrılır. İnorganik doğal adsorbentlere zeolitler, killer ve perlit örnek verilebilir. Organik adsorbentler ise canlılık ilkesine göre canlı “organik adsorbentler” ve “cansız organik adsorbentler” olarak sınıflandırılır. Canlı organik adsorbentleri (biyosorbentleri) mikroorganizmalar, cansız organik adsorbentleri ise kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabuk ve çekirdek posaları (hindistan cevizi, ceviz, fındık, fıstık, yer fıstığı, kayısı, kök ve saplar), tahıl (buğday, pirinç), çay ve kahve posaları, tarımsal kabuk atıkları (meyve ve sebzeler: portakal, limon, muz, karpuz, kavun, mango), yün, pamuk, çeşitli sanayi (uçucu kül, çelik-yüksek sıcaklık fırın cürufu, alüminyum/kırmızı çamur, gübre, deri, kağıt) ve evsel atıklar oluşturmaktadır. Doğal adsorbentler, doğadan kolayca elde edilebilmeleri, ön işlem gerektirmeden üretilibilmeleri, maliyetlerinin düşüklüğü ve atıklarının azlığı ile çevre dostu olmaları bakımından yapay adsorbentlere göre daha yararlı ürünlerdir (Demir ve Yalçın, 2014).

Son zamanlarda, temel amacı adsorban malzemeler kullanılarak farklı kirleticilerin (gaz veya sıvı ortamda) giderimi olan çok sayıda çalışma yayımlanmıştır. Bununla birlikte, kullanılan adsorbanların yapısı ve çeşitliliği gün geçtikçe artmaktadır. Bu durum, giderim konusu olan kirleticilerin değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, sulu ortamlardan lantanyum iyonlarının adsorpsiyonu için çapraz bağlı polivinil alkol/sodyum aljinat (PVA/NaAlg) karışımı (blend) membran filmler hazırlanmış ve bu filmlerle La (III) iyonlarının adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metal Kirlilikleri

Ağır metallerin atom ağırlığı 62,5 ile 200,6 arasında değişir ve özgül ağırlıkları 5,0'ten büyüktür. Hızlı sanayileşme ile birlikte bu metaller, metallerin rafine edilmesi, madencilik işlemleri, metal kaplama, tabakhaneler, pil üretimi, böcek ilaçları, tekstil, gübre vb. dahil olmak üzere birçok endüstride geniş kullanım alanı bulmuştur. Ağır metal iyonları (Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III), Hg(II), vb.) bu endüstrilerden kaynaklanan atık sulardaki başlıca kirleticilerdir. Bu metaller biyolojik olarak parçalanamaz, zehirli ve kanserojendir (Jing vd., 2014).

Endüstride ağır metallerin kullanımı artmakta ve bu da çevre kirliliğine yol açmaktadır. Diğer bir deyişle, çevredeki ağır metal toksisitesi fabrika emisyonu, atmosferik birikim, atık su, madencilik ve hayvan gübresi uygulamalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, gelişmekte olan ülkelerde, yerel ve tarım alanlarındaki faaliyetlerin artması nedeniyle, büyük miktarda toksik ağır metal toprağa ve suya nüfuz etmiştir. Bu nedenle, potansiyel toksik etkileri ve sucul ekosistemde biyolojik birikim riskine göre, ağır metaller küresel bir endişe kaynağıdır. Sulu çözeltilerdeki, özellikle de atık sulardaki ağır metaller insan sağlığını tehlikeye atabilir. Bazı ağır metaller çok küçük miktarlarda (<5 mg/L) temel besin maddeleridir. Ancak, daha yüksek dozlarda toksiktirler ve sağlık sorunlarına yol açabilirler. Bu metal iyonlarından bazıları, iç organlarda standart bir limitin üzerinde biriktiğinde akciğer, böbrek, karaciğer ve beyin hasarları dahil olmak üzere önemli sağlık riskleri oluşturabilmektedirler. Bu nedenle, endüstriyel deşarj atık sularındaki metal iyonlarının su kaynaklarına karışmadan önce azaltılması gerekmektedir (Rehab vd, 2016).

2.2 Lantanyum

Lantanyum gümüş beyazlığında, kırılabilen, bükülebilen ve bıçakla kesilebilecek kadar yumuşak metaldir. Nemsiz ortamda kararmaya başlayan lantanyum, kolay oksitlenir, sıcak su ile hızlı bir şekilde tepkimeye girebilmektedir. Lantanyum, azot, bor, selenyum, fosfor, kükürt ve halojenler ile doğrudan tepkimeye girebilmektedir (Horasan, 2006).

Lantanyumun elde edildiği kaynaklara bakıldığında oransal olarak %38 ile bastnasit ve %25 ile monatit ilk sırada yer alır. Çakmak taşı üretiminde kullanılmakta olan misch metalinde (nadir toprak elementlerinden oluşan bir alaşım) %25 lantanyum bulunmaktadır. Kullanım alanlarına bakıldığında lantanyum özellikle fotoğrafçılık, özel camların üretimi, demir döküm işleri (katkı maddesi olarak), lamba üretimi, aydınlatma amaçlı sinema endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Lantanyum teknolojik birçok faydasının olmasının yanı sıra canlı organizmalar için toksik etkilere sahiptir. İnsanlar için kanserojen etkisi bilinmektedir. Lantanyum sulu ortamlardaki konsantrasyon artışı çevre problemlerine yol açmaktadır. Bu bakımdan lantanyumun sulu ortamlardan giderilmesine yönelik tekniklerin geliştirilmesi önem kazanmıştır.

2.3 Adsorpsiyon

Bir yüzeyde (katı veya sıvı) sınır bölgede madde miktarındaki değişim olayına adsorpsiyon denir. Yüzeyde derişimi artmış olan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan cisme de adsorban adı verilir. Adsorpsiyon olayı sınır yüzeyde moleküller arasında oluşan denkleşmemiş kuvvetlerden meydana gelmektedir (Ünlü, 2004).

2.3.1 Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon işlemi genellikle fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılır. Fiziksel adsorpsiyon london dağılma kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri gibi van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyon kovalent bağlanma ile gerçekleşir. Bu adsorpsiyon işlemlerinin yanı sıra elektrostatik çekimden dolayı iyonik adsorpsiyon gerçekleşebilir. Hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerde adsorpsiyonda etkili olan etkileşim türlerindendir.

2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın (tutunan madde) yüzeye yalnızca zayıf moleküller arası etkileşimler yoluyla tutunduğu adsorpsiyon türüdür. Fizisorpsiyon genellikle adsorbatın konsantrasyonunu hızlı bir şekilde düşürmek için etkili bir yöntem olarak kabul edilir. Fiziksel adsorpsiyonun özellikleri şu şekilde karakterize edilir:

1. Düşük sıcaklık, her zaman adsorbatın kritik sıcaklığının altındadır.
2. Etkileşim türü: Moleküller arası etkileşimler (van de Waals kuvvetleri).
3. Düşük entalpi: $\Delta H < 20$ kJ/mol.
4. Adsorpsiyon çok katmanlı olarak gerçekleşir.
5. Düşük aktivasyon enerjilidir (Kılıç, 2014).

2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağ oluşumu yoluyla gerçekleşir. Kemisorpsiyon şu özelliklerle karakterize edilir:

1. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon.
2. Etkileşim türü: adsorbat ve yüzey arasında güçlü kovalent bağ oluşumu.
3. Yüksek entalpi: $\Delta H \sim 400$ kJ/mol.
4. Adsorpsiyon sadece tek tabaka halinde gerçekleşir.
5. Yüksek aktivasyon enerjisi (Kılıç, 2014).

2.3.2 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorbanın sabit sıcaklıkta birim kütlesine adsorbe olan miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Adsorpsiyon işleminde çözelti içerisinde, adsorplayıcı madde ile temas halinde olan adsorplanacak tanecikler dengeye gelinceye kadar azalır. Denge oluşuktan sonra taneciklerin yoğunluğu değişmez. Buna göre adsorplanan taneciklerin sayısı, yoğunluğu ve sıcaklığı fonksiyonel bir bağıntı içerisinde. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan tanecik sayısı, çözelti içerisinde kalan yoğunluğuyla orantısal bir fonksiyon oluşturur. Yani sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Başlıca adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich'dir (Yuşan, 2009; Oral, 2017).

2.3.2.1 Langmuir izotermi

Teorik olarak geliştirilmiş ilk adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermidir. Langmuir izotermi hem kimyasal, hem fiziksel adsorpsiyon için önemini korumaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç derişimi ile birlikte artar. Irving Langmuir'in geliştirmiş olduğu bu modele göre:

1. Adsorpsiyon yüzeyi tek tabakalıdır yani, bütün adsorpsiyon bölgeleri birbirine denk durumdadır.
2. Adsorbat molekülleri arasında etkileşim yoktur.
3. Tüm adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmayla oluşur.
4. Maksimum adsorpsiyon tek tabakalı formda gerçekleşir ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin, doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

Langmuir eşitliği şu şekilde gösterilmektedir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q^0} C_e + \frac{1}{b q^0} \quad (2.1)$$

Langmuir modelinin doğrusallaştırılmış eşitliği aşağıda verilmiştir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q^0} + \frac{1}{b q^0} \frac{1}{C_e} \quad (2.2)$$

1/q_e'ye karşı 1/C_e grafiğinden q⁰ ve b adsorpsiyon sabitleri saptanabilir.

C_e: Çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e: Adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q⁰: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

b: Langmuir sabiti (L/mg) (Yuşan, 2009; Demir, 2014; Balcı, 2018).

2.3.2.2 Freundlich izotermi

Homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Freundlich izotermi önerilmiştir. Freundlich eşitliği şu şekildedir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

K_F ve n adsorban ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. n değeri 2 ve 10 aralığında değışir. İzoterm eşitliliğinin doğrusallaştırılmış hali:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

$\ln q_e$ 'in $\ln C_e$ 'e karşı grafiğinden, n ve K_F izoterm değerleri hesaplanır.

C_e : Çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

n : Adsorpsiyonun yoğunluğu (birimsiz) (Özdemir, 2005; Abak, 2008).

2.3.2.3 Dubinin-Radushkevich izotermi

D-R izoterm modeli, adsorbanların gözenekli yapısının etkisini hesaba katmak için geliştirilmiştir. Adsorpsiyon potansiyeli teorisine dayanır. Adsorpsiyon süreci, mikro gözenek hacminin doldurulmasıyla ilgilidir. D-R izoterm modeli, Langmuir izoterm modelinden farklı olarak homojen bir yüzey veya sabit adsorpsiyon potansiyelini dikkate almaz (Qili ve Zhenya, 2019). D-R izoterm modeli eşitliği şu şekildedir:

$$\ln Q = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \quad (2.5)$$

ε : Polanyi potansiyeli. $\varepsilon = RT \ln [1 + (1/C_e)]$

Q : Birim ağırlık başına tutulan metal miktarı (mol/g)

Q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

C_e : Metalin denge konsantrasyonu (mol/L)

k : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol^2/kJ^2)

R : Gaz sabiti. $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}$

T : Sıcaklık (K)

$\ln Q$ 'un ε^2 'ye karşı grafiğinden çizildiğinde eğimden k sabiti hesaplanır. Bu sabit ortalama adsorpsiyon serbest enerjisinin hesaplanması için kullanılır:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2k}} \quad (2.6)$$

E değeri sonucundan adsorpsiyon hakkında şu yorumlar yapılabilir:

- $E < 8 \text{ kJ/mol}$ ise adsorpsiyon fizisorpsiyon
- $8 \leq E \leq 16 \text{ kJ/mol}$ ise adsorpsiyon iyon değişimi
- $E \geq 16 \text{ kJ/mol}$ ise adsorpsiyon kemisorpsiyon ile gerçekleşmiştir.

2.3.3 Adsorpsiyonun termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamik parametreleri serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimidir (ΔS°). ΔG° değerleri, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşmesi hakkında bilgi verir. ΔG° değerleri aşağıdaki eşitlikten elde edilir:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.7)$$

ΔG° : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol)

T: Sıcaklık (K)

Gibbs serbest enerjisini bulmak için gerekli olan ΔH° ve ΔS° değerleri, dağılma sabiti ve sıcaklık arasındaki ilişkiden grafiksel yöntemle aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanabilmektedir:

$$\log K_D = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (2.8)$$

R: Gaz sabiti ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol)

K_D : Dağılma sabiti (cm^3/g)

$$K_D = [(C_i - C_s)/C_s] \cdot V/m \quad (2.9)$$

Burada C_i ve C_s ilk ve son derişimi (mol/L), V çözelti hacmini (cm^3), m ise adsorbent miktarını (g) ifade etmektedir.

$\log K_D$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilir, eğim değerinden ΔH° , kesim noktasından ΔS° değerleri hesaplanır. ΔG° değerleri eşitlik 2.7'den hesaplanır. ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu, ΔS° değerinin pozitif olması ise düzensizliğin adsorpsiyonla arttığını gösterir. Ayrıca ΔG° değerleri için;

- $\Delta G^\circ > 0$ ise adsorpsiyon kendiliğinden olmaz

- $\Delta G^\circ < 0$ ise adsorpsiyon kendiliğinden olur
- $\Delta G^\circ = 0$ ise denge durumu söz konusudur (Eynur, 2016).

2.3.4 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

Adsorpsiyon prosesi, pH, sıcaklık, adsorpsiyonun süresi, maddenin yapısı, yani ortam şartlarından etkilenir.

2.3.4.1 pH

Adsorpsiyon çalışmalarını etkileyen en önemli faktörlerden biri pH'dır. Hem adsorbanı hemde adsorbenti etkileyerek prosese etki eder. pH değişmesi ortamda yeni iyonların oluşmasına neden olabileceği gibi adsorban maddenin yüzey yükünün değişmesinde de belirleyici bir parametredir.

2.3.4.2 Sıcaklık

Çözelti sıcaklığı esasen adsorbanın genleşme özelliklerinin belirlenmesinde, adsorplanan maddenin mobilitesinde ve çözelti ortamında katı/sıvı ara yüzey özelliklerinin oluşumunda etki eden önemli bir parametredir (İftekar vd., 2017c). Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi adsorpsiyon işleminin endotermik ya da ekzotermik olmasına göre değişir. Endotermik adsorpsiyon proseslerinde sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artarken, ekzotermik proseslerde azalır.

2.3.4.3 Temas süresi

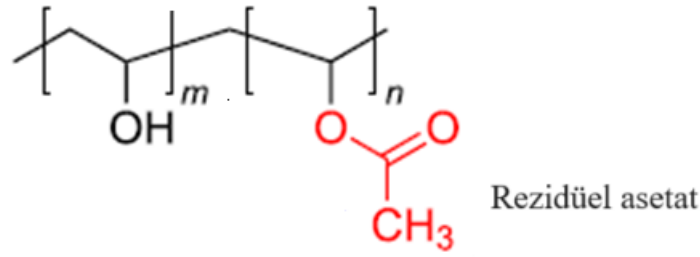
Adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaşması için gereken süredir. Adsorbanın ve adsorbentin türüne göre dengelenme süreleri değişebilmektedir.

2.3.4.4 Yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzey prosesi olduğundan yüzey yapısı adsorpsiyon olayının verimi açısından önemlidir. Birim hacime oranla yüksek yüzey alanına sahip adsorbanlarda adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması beklenir. Tanecik boyutu ve gözeneklilik yüzey alanını ve adsorpsiyon verimini etkileyen parametrelerdir (Önen, 2018).

2.4 Polivinil Alkol (PVA)

PVA sentetik, sıcak suda çözünebilen, tehlikesiz, ucuz, biyolojik olarak parçalanabilen ve iyi film oluşturma özelliklerine sahip bir polimerdir. Karışım filmler oluşturmak için farklı polimerler ile kolayca karıştırılabilir. Ayrıca PVA, yüksek termal ve mekanik özellikleri nedeniyle farklı uygulamalarda kullanılabilir (Gök, 2023). Polivinil alkol, vinil alkol monmerinin oldukça kararsız olması ve kolayca asetaldehite izomerize olması dolayısıyla monomerinden (vinil alkol) polimerizasyon yöntemi ile elde edilmez. Bu yüzden polivinil alkol, polivinil asetatın hidroliz edilmesi ile elde edilir. Polivinil alkol çok küçük oranda da olsa belli oranda vinil asetat kalıntıları (residü) içerir. Aslında Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi vinil alkol ve asetat kopolimeri şeklindedir. Residüel asetat konsantrasyonu çok düşük olduğundan n mol yüzdesi m'ye göre oldukça düşüktür (Andrade vd. 2008, Kharazmi vd. 2015).



Şekil 2.1. Polivinil Alkol (PVA) polimerik yapısı.

2.5 Sodyum Aljinat (NaAlg)

NaAlg, bol miktarda bulunması, düşük maliyetli olması, matrisindeki zengin hidroksil ve karboksil grupları nedeniyle yaygın olarak kullanılan doğal bir makromoleküldür. NaAlg'ın fiziksel modifikasyonu, polimer malzemelerle karıştırılarak yapılabilir. Bu şekilde elde edilen NaAlg kompleksleri, NaAlg ana yapısının yüksek hidrofilikliği nedeniyle genellikle sulu ortamlarda kararsızdır. Ancak uygun kimyasal modifikasyonlarla, NaAlg yapısına fonksiyonel gruplar eklenerek veya polimerik yapılar kazandırılarak boyalar, ağır metal iyonlar, antibiyotikler, radioaktif elementler gibi değişik türlerle etkileşebilen, etkin kompleksleşme bölgelerine sahip kararlı adsorban yapılar elde edilebilmektedir. (Guo vd., 2023).

2.6 Membran Filmler

Çevre kirliliğine bağlı olarak, çeşitli ayırma teknikleri kimya endüstrisinde büyük ilgi görmüştür. Damıtma, buharlaştırma ve ekstraksiyon gibi bazı geleneksel ayırma teknikleri günümüzde gıda, içecek, madencilik vb. çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Son zamanlarda, membran teknolojileri iyi performans, ekonomi, düşük enerji tüketimi ve çeşitli uygulamalarla kolay uyarlanabilirlik açısından ayırma amaçları için iyi bir alternatif sunmuştur. Membran, genellikle ince polimerik bir katıdan oluşan iletken veya yarıiletken fazdır (Kahya, 2009). Ayırma türüne göre mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, diyaliz, elektrodializ ve pervaporasyon gibi bazı farklı membran prosesleri bulunmaktadır. (Acar vd., 2020).

2.7 Önceki Araştırmalar

Son yıllarda La giderimi ve geri kazanımı çeşitli endüstriyel proseslerdeki önemi dolayısıyla ilgi çeken bir konu haline gelmiştir (Iftekhar vd., 2018). Bu amaçla biyosorbentler (Torab-Mostaedi vd., 2015; Wang vd., 2016b; Rahman vd., 2017; Tolba vd., 2017) ticari ve hibrit materyaller (Zhu vd., 2016; Ashour vd., 2017a; Ramasamy vd., 2017d), nano parçacıklar/nano kompozitler (Haldorai vd., 2015; Ashour vd., 2017b) gibi çeşitli adsorbentler kullanılmıştır. Genel olarak karboksil, hidroksil ve amin grubu içeren adsorbentlerin La adsorpsiyon etkinliklerinin yüksek olduğu belirtilmiştir. Çoğu çalışmada adsorpsiyon dengesinin Langmuir izoterm modeline adsorpsiyon kinetiğinin pseudo 2. dereceden kinetiğe uyduğu ve adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğu sonuçları bulunmuştur (Iftekhar vd., 2018).

E. Torun vd. (2021) yaptığı çalışmada Cd (II) iyonlarının kızılçam talaşıyla atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesini değerlendirmiştir. Adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç sulu çözelti pH'ı, denge süresi, adsorpsiyon miktarı ve başlangıç Cd (II) derişimi gibi deneysel faktörleri incelenmiştir. Optimum pH 6.0 ve denge süresi 240 dk olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermeleri uygulanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli kullanılarak 11.88 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Ü. Hiçsönmez vd. (2010) yaptığı çalışmada Ege bölgesi genişleştirilmiş perliti kullanarak La(III) iyonlarının adsorpsiyonunu incelenmiştir. Kesikli yöntem ile

yapılan adsorpsiyon denemelerinde adsorpsiyona etki eden parametreler; tane boyutu, pH, temas süresi, başlangıç La(III) konsantrasyonu incelenmiştir. Elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve D-R adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Dört ayrı sıcaklıkta (288, 298, 308 ve 318 K) adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla artış gösterdiği tespit edilmiştir. Sıcaklıkla adsorpsiyon denge sabitinin değişiminden adsorpsiyona ilişkin termodinamik parametreler hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

D. Wu vd. (2010) ortalama çapı 0,85 mm olan kararlı manyetik aljinat-kitosan jel boncukları, demir oksit nanopartiküllerini bir aljinat/kitosan karışım adsorban üzerine yükleyerek hazırlamışlardır. Bu boncukların La (III) iyonlarının adsorpsiyonu için performansı test edilmiştir. pH, temas süresi, metal iyonu konsantrasyonu, iyonik şiddet ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Adsorpsiyon dengesine 10 saatte ulaşıldığı ve maksimum kapasitenin 97,1 mg/g olduğu belirtilmiştir. pH, FTIR ve XPS verilerinin analizinden, lantanyum adsorpsiyonunun katyon değişimi, elektrostatik etkileşim ve yüzey kompleksleşmesi mekanizmalarıyla ilerlediği ve oksijen atomlarının ana bağlanma bölgeleri olduğu öne sürülmüştür.

X. Zheng vd. (2014) fotopolimerizasyon yoluyla manyetik ZnO kil nanokompozit hidrojel üreterek La (III) iyonlarının adsorpsiyonu için çalışma yapmışlardır. La iyonunun maksimum adsorpsiyon kapasitesini 58,8 mg/g bulunmuşlardır. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirtilmiştir. La (III) iyonları La/Ni, La/Co, La/Cu ve La/Nd karışımlarından geniş bir pH aralığında (2.0 ila 8.0) etkili bir şekilde ayrılabilmiştir.

D. Wu vd. (2016) yaptığı çalışmada, aljinat, ticari laponit bazlı nanokil ve poli(n-izopropilakrilamid) kullanarak nanokompozit hidrojeller hazırlamışlar ve La adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Hazırlanan jellerin iyi mekanik özellikler gösterdiği belirtilmiştir. Hazırlanan hidrojellerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında La^{3+} maksimum adsorpsiyon kapasitesi 182 mg/g bulunmuştur. Elde edilen verilerden adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline ve yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu rapor edilmiştir. Tekrarlanan altı adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra, hidrojellerin şeklinde belirgin bir deformasyon veya adsorpsiyon kapasitesinde kayıp olmadığını belirtmişlerdir.

A. A. Galhoum vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, poliglisidil metakrilat (PGMA) mikro partiküllerini dispersiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiş daha sonra, dietilentriaminle (DETA) fonksiyonlandırmışlardır. Son aşamada, poliaminofosfonik asit adsorbanı (PPA/PGMA) üretmek için fosfonik asit gruplarının formaldehit varlığında amin fonksiyonel gruplarıyla reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen adsorbanın adsorpsiyon özellikleri La (III) ve Y (III) adsorpsiyonu için test edilmiştir. Çalışmada pH'nın adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisi, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi ve termodinamiği, metal desorpsiyonu ve adsorban rejenerasyon şartlarını araştırılmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri pH 5'te (optimum başlangıç pH değeri) 0,79 mmol La g⁻¹ ve 0,73 mmol Y g⁻¹ olarak rapor edilmiştir. Adsorpsiyonun Lagmuir izoterminde uyduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon dengesine 3 saatte ulaşıldığı ve yalancı 1. dereceden kinetik modele uyduğu gösterilmiştir. Nitrik asit (0,5 M) çözeltileri metal geri kazanımı için kullanılmış ve adsorbanın az bir performans kaybıyla (%7'den daha az) en az 6 kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü için uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

H. Weikang vd (2021) tarafından La (III) iyonlarının adsorpsiyonu için hidrotermal karbonizasyon, elektroegirme ve alkali aktivasyon işlemlerinin bir kombinasyonu ile La³⁺ iyonlarının etkili adsorpsiyonu için bol miktarda karboksil grubu içeren yeni bir poliakrilitrit/karbon nanoküre (PAN/CNS) nanofibröz membran (NFM) hazırlamak için kolay, uygun maliyetli ve sürdürülebilir bir sentez yolu sunuldu. Elde edilen karboksilat bakımından zengin PAN/CNS NFM'ler, yüksek CNS içeriği ile (ağırlıkça %70'e kadar) yüksek miktarda La³⁺ iyonlarını adsorbladığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeli takip ettiği ve Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum La³⁺ iyonu adsorpsiyon miktarının 174,5 mg/g'a kadar ulaştığı rapor edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon termodinamiği de araştırılmış ve sonuçta La³⁺ iyonlarının aktifleştirilmiş PAN/CNS-70 NFM'ler üzerindeki adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik bir süreç ile olduğunu ortaya koymuşlardır. Aktifleştirilmiş PAN/CNS-70 NFM'lerin iyi bir yeniden kullanılabilirlik sergilediği ve adsorpsiyon verimliliğinin üç tekrar testinden sonra bile hala yaklaşık %90 seviyesinde olduğu belirtilmiştir.

C. Ni vd (2021) yaptıkları çalışmada La ve fosfor arasındaki güçlü etkileşimden yararlanarak yeni bir La (III) baskılı polimer (La-IIP) sentezlemiş ve iyon baskılama

yönteminin adsorpsiyonda meydana getirdiği seçiciliği araştırmışlardır. La-IIP'nin adsorpsiyon kapasitesini 62,8 mg/g ve seçicilik katsayısını $k_{La/Cu}$ 54,57 bulmuşlardır. Adsorpsiyon dengesinin 30 dakika içinde sağlandığı ve kinetik açıdan adsorpsiyonun partikül içi difüzyon modeli ile uyumlu olduğu ortaya konmuştur. La-IIP'nin rejenerasyon özellikleri (desorpsiyon oranı ve rejenerasyon süreleri) araştırılmıştır. Adsorbe edilen La (III)'ün yaklaşık %88'i ilk 10 dakika içinde desorbe edilmiştir. Yüksek desorpsiyon oranı sabit yataklı kolon deneyinde de teyit edilmiştir. La-IIP'nin giderim verimliliği beş rejenerasyon döngüsünden sonra bile yaklaşık %100 olarak kalmıştır. FTIR, XPS ve DFT hesaplamalarına dayanılarak, adsorpsiyonunun fosfonik gruptaki oksijenler üzerinden gerçekleştiğini göstermişlerdir.

T. B. Costa vd. (2021a) tarafından, serisin/aljinat/polivinil alkol bazlı boncuklar kullanılarak sabit yataklı kolon sisteminde lantanyumun sürekli biyosorpsiyonu araştırılmıştır. La çözeltisinin akış hızı, La başlangıç derişimi ve rejenerasyon döngülerinin etkileri araştırılmıştır. Akış hızı 30,0 mL/saat ve başlangıç konsantrasyonu 69,10 mg/L olduğunda, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 98,60 mg/g olduğu belirtilmiştir. Dört biyosorpsiyon döngüsü boyunca, yaklaşık 7000 mL La (III) çözeltisinde, giderme verimliliği %100'e yakın verilmiştir.

T. B. Costa vd. (2021b) yaptıkları çalışmada, serisin/aljinat/poli(vinil alkol) bazlı biyokompozitten oluşan polimerik bir biyoadsorban kullanarak lantan biyoadsorpsiyonunu araştırmışlardır. Biyoadsorpsiyonun dengesini, termodinamiğini, rejenerasyonunu ve seçiciliğini değerlendirmek için kesikli sistem deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Denge durumundaki maksimum La adsorpsiyon miktarını 328 K'de 0,644 mmol/g olarak bulmuşlardır. DeneySEL denge verilerinin Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermi ile daha iyi uyumlu olduğunu göstermişlerdir. Adsorbanın seçicilik çalışmaları sonucunda biyoadsorban seçiciliğinin $La > Cd > Zn > Ni$ şeklinde olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışma ile serisin/aljinat/poli(vinil alkol) bazlı biyokompozitlerin sudan La uzaklaştırılmasında ve geri kazanılmasında etkili olduğunu belirtilmişlerdir.

T. B. Costa vd. (2021c) yaptıkları bir diğer çalışmada, kesikli sistemde lantan biyosorpsiyonu için serisin/aljinat/poli(vinil alkol) (SAPVA) partiküllerini kullanmışlardır. Çalışmada PVA, serisin ve aljinat biyopolimerlerinin çapraz bağlanmasında kullanılmıştır. pH 5,22'de maksimum La adsorpsiyon kapasitesine

ulaşıldığı belirtilmiştir. Biyosorpsiyon kinetiği üç La başlangıç konsantrasyonunda (0,0005, 0,0011 ve 0,0017 mol/dm³) gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, denge suresine 210 ila 450 dakika arasında ulaşıldığını ve dengede biyosorpsiyon kapasitesinin 0,05 ila 0,15 mol/kg arasında olduğunu belirtilmişlerdir. Kinetik sonuçlar pseudo 2. dereceden kineti modeli izlemiş ve yığın difüzyonun ana sınırlayıcı adım olduğunu belirtilmişlerdir. Adsorpsiyonun katyon değişimi mekanizması ile gerçekleştiği ifade edilmiştir.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan çapraz bağlı PVA/NaAlj filmlerinin hazırlanması için %5 (m/v)'lik NaAlj çözeltisi ve %8 (m/v)'lik PVA çözeltisi kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcıyı hazırlamak için %3 (m/m)'lük hidrojen klorür (HCl) ve %1 (v/v)'lik glutraldehit (GA) tercih edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan La (III) çözeltisinin hazırlanmasında lantanyum nitrat [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] kullanılmıştır. Adsorpsiyon ortamının pH'ı ayarlamak için 0,1 M sodyum hidroksit (NaOH) ve 0,1 M HCl kullanılmıştır. Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisinde (UV-VIS) La (III) iyonlarının tayini sırasında %2 (m/v)'lik potasyum siyanür (KCN) çözeltisi, eriokrom siyahı T (EBT) çözeltisi, EBT çözeltisinin hazırlanması için metanol, pH 9 tamponu hazırlamak için ise 2 M amonyak (NH_3) ve 4 M amonyum klorür (NH_4Cl) çözeltileri kullanılmıştır. Desorpsiyon için 0,1 M HCl kullanılmıştır. Bütün kimyasallar analitik saflıkta, Merck veya Sigma-aldrich firmalarından temin edilmiştir.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

Yapılan çalışmalarda ortamın pH'ı ayarlamak için pH metre (Hanna instruments-pH 211), La (III) iyonlarının tayini için UV-VIS spektrofotometre (Thermo scientific-Genesys), manyetik karıştırıcı (Isotex), tartım için hassas terazi (Mettler toledo), filmlerin kurutulması için etüv (Termal) ve adsorpsiyon işlemlerinin gerçekleşmesi için çalkalama hızı ayarlanabilen, sıcaklığı kontrol edilebilen su banyosu (Nüve-ST 402) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. pH metre.



Şekil 3.2. UV-VIS spektrofotometre.



Şekil 3.3. Manyetik karıştırıcı.



Şekil 3.4. Etüv.



Şekil 3.5. Su banyosu.

3.2 Yöntem

Deneysel çalışmalar aşağıdaki basamaklarla gerçekleştirilmiştir:

1. Adsorbanın hazırlanması.
2. Lantanyum çözeltisinin hazırlanması.
3. Kalibrasyon çalışmaları.
4. Adsorpsiyon çalışmaları.
5. Desorpsiyon çalışmaları.

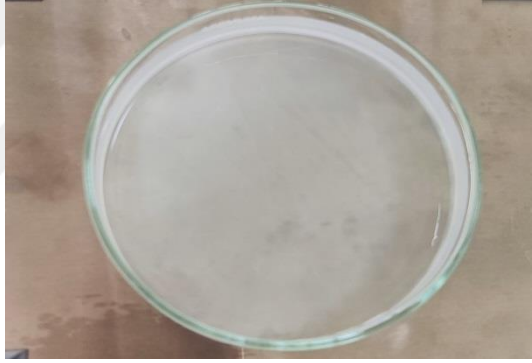
3.2.1 Adsorbanın hazırlanması

2,5 g NaAlj hassas teraziyle tartılarak 50 mL saf suda manyetik karıştırıcıda çözülerek %5 (m/v)'lik NaAlj çözeltisi hazırlanmıştır. Diğer taraftan 4 g PVA tartılarak 50 mL saf suda manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülerek %8 (m/v)'lik PVA çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan NaAlj ve PVA çözeltilerinden sırasıyla 9 mL ve 1 mL alınarak 15 dk süreyle, homojen karışım olana kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan homojen PVA/NaAlj karışımı 90 mm'lik petri kaplarına dökülerek etüvde 70°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 3.6. PVA/NaAlj filmi.

Daha sonra çapraz bağlayıcı, %3 (m/v)'lük HCl ve %1 (m/v)'lik GA (1:1 oranda) karıştırılarak hazırlanmıştır. 24 saat sonunda kuruyan PVA/NaAlj filmi 25 mL çapraz bağlayıcıda 4 saat bekletilerek çapraz bağlama işlemi tamamlanmıştır. 4 saatin sonunda çapraz bağlı PVA/NaAlj filmler saf suyla yıkanarak kurutulmuştur.



Şekil 3.7. Çapraz bağlı PVA/NaAlj filmi.

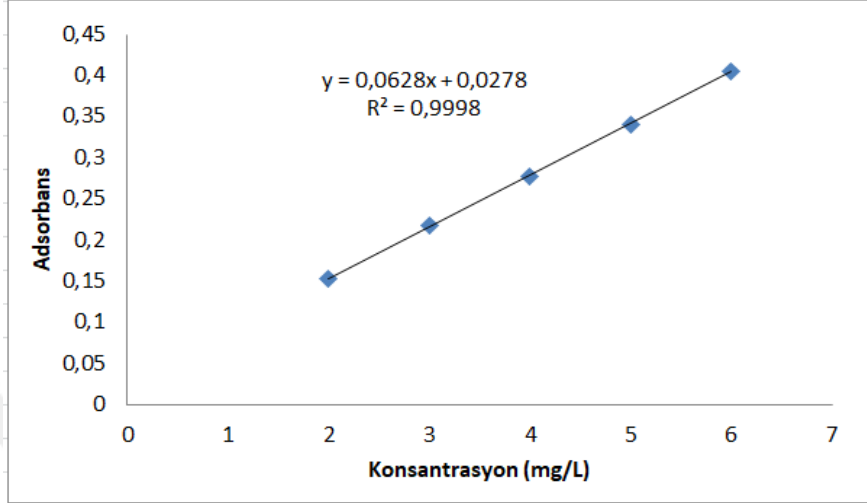
3.2.2 Lantanyum çözeltisinin hazırlanması

Çalışmada kullanılan 1000 mg/L'lik stok La çözeltisi, 0,7793 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 250 mL suda çözülerek hazırlanmıştır. Değişik konsantrasyonlardaki La çözeltileri stok çözeltisinden seyreltirmeler yapılarak hazırlanmıştır.

3.2.3 Kalibrasyon çalışmaları

Çözelti ortamındaki La miktarını belirlemek için standart çözeltiler kullanılarak UV-VIS spektrofotometrik yöntemle kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Kalibrasyon çalışmasında kullanılmak için: stok La çözeltisinden seyreltirmeler yapılarak 2 mg/L ile 6 mg/L arasında La çözeltileri, saf su, %2 (m/v)'lik KCN çözeltisi, pH 8,7'de

NH₃/NH₄Cl tamponu, 10⁻³ M EBT çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan çözeltiler sırasıyla 5 mL, 3 mL, 1 mL, 2 mL ve 1 mL olacak şekilde karıştırılmış, 15 dk bekletilerek UV-VIS spektrometresinde 510 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Okunan absorbans değerlerine göre kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. Kalibrasyon grafiği.

3.2.4 Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları 50 mL’lik falkon tüplerde 25 mL çözelti hacminde, 0,1 g adsorban kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları 100 rpm (devir/dk) çalkalama hızında, kesikli sistem deneyleriyle yapılmıştır. Çalkalama hızı bütün çalışmalarda sabit tutulmuştur. Adsorbsiyon sonunda filtre kağıdı kullanılarak çözelti süzölmüştür. Deneylerde La miktarı adsorpsiyon prosesinden önce ve sonra alınan örneklerde tayin edilerek belirlenmiştir. Tayin zamanı kalibrasyonun alt ve üst konsantrasyon sınırını sağlamak için La numuneleri gerektiğinde seyreltilmiştir. Prosesin öncesinde ve sonrasında La miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_i - C_s) \cdot V}{m} \quad (3.1)$$

q_e : adsorblanan La miktarı (mg/g),

C_i : La başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

C_s : son La konsantrasyonu (mg/L),

V : hacim (L),

m : adsorbanın kütlesi (g)’dir.

3.2.5 pH çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmasında pH'ın etkisinin araştırılması için farklı pH'da La çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'ı 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak ayarlanmıştır. Bu çalışma 25 mg/L La çözeltisinde, 1 saat adsorpsiyon süresinde, 25°C'de, 25 mL hacimde, 0,1 g adsorban kullanılarak, ortamın pH'ı 2, 3, 4 ve 5 olacak şekilde çalışılmıştır.

3.2.6 Kinetik çalışmalar

Kinetik çalışmalar optimum pH'da, 25 mg/L La çözeltisinde, 25°C'de, 25 mL hacimde, 0,1 g adsorban kullanılarak, 5, 10, 30, 45, 60, 90 ve 120 dk'larda gerçekleştirilmiştir.

3.2.7 Konsantrasyon çalışmaları

Çalışmada La konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 10, 25, 50, 70, 100, 150, 200, 250, 400, 500, 650, 700, 800 ve 950 mg/L La çözeltileri hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çalışması koşulları şu şekildedir: pH 4, 1 saat, 25 mL çözelti hacmi, 0,1 g adsorban ve 25°C'dir.

3.2.8 Sıcaklık çalışmaları

Sıcaklık çalışmaları pH 4'de, 25 mL hacimde, 0,1 g adsorbanla, 1 saat adsorpsiyon süresinde, 50 mg/L La konsantrasyonunda, 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda çalışılmıştır.

3.2.9 Desorpsiyon çalışmaları

Desorpsiyon çalışması 1 saat, 25 mL 0,1 M HCl çözeltisinde 0,1 g La adsorbe edilmiş PVA/NaAlj filmleriyle gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon yüzdesini belirlemek için eşitlik 3.2 kullanılmıştır.

$$\% \text{Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorplanan La miktarı} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)}{\text{Adsorplanan La miktarı} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)} \times 100 \quad (3.2)$$

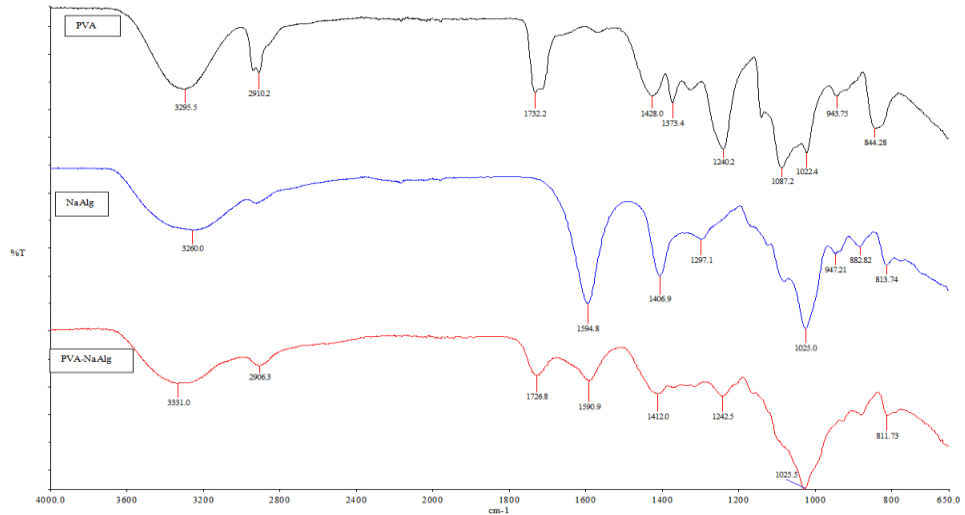
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Karakterizasyon

Çalışmada FT-IR, DSC ve TGA yöntemleri kullanılarak adsorbentler karakterize edilmiştir.

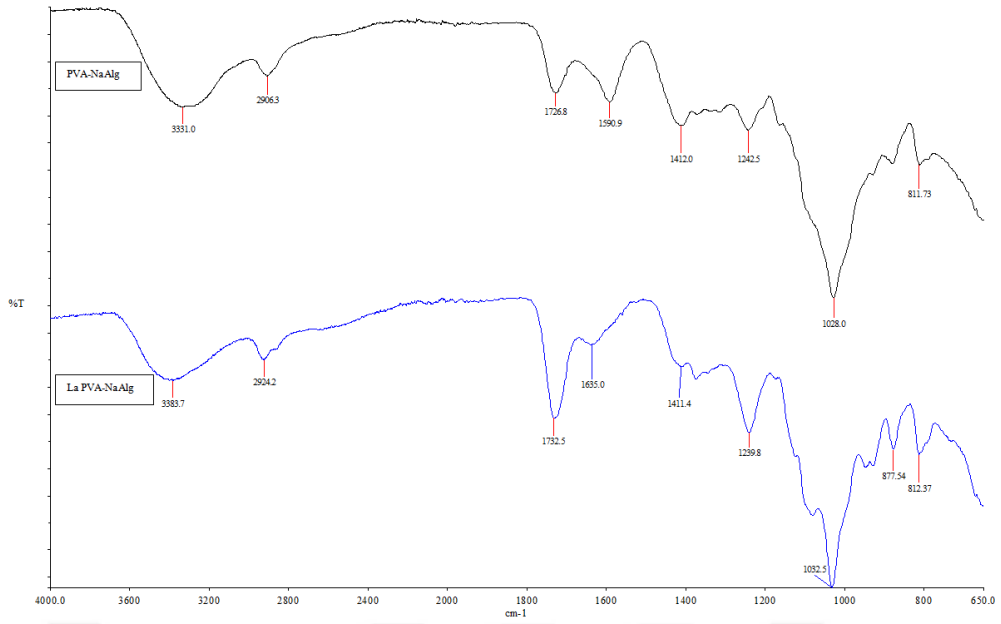
4.1.1 FT-IR analizi

PVA'ya ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 1732 cm^{-1} 'de görülen pikin rezidüel (kalıntı) vinil asetata ait ester karbonil piki olduğu değerlendirilmektedir. Aynı pikin 1727 cm^{-1} 'de PVA/NaAlg filmine ait spektrumda da görülmesi filmde kompozit yapının oluştuğunu göstermektedir. NaAlg'a ait 1595 cm^{-1} ve 1407 cm^{-1} de görülen pikler COO^- (karboksilat) gruplarına ait karakteristik asimetrik ve simetrik gerilme pikleridir. Söz konusu piklerin PVA/NaAlg karışım (blend) filme ait FT-IR spektrumunda da hafif kaymalarla 1590 cm^{-1} ve 1412 cm^{-1} de görülmesi kompozit yapıda NaAlg'ın varlığını göstermektedir. Ayrıca PVA' ya ait spektrumda -OH bandı nispeten keskin iken karışımda daha yayvan olması çapraz bağlanmaların -OH grupları üzerinden gerçekleştiğini düşündürmektedir. FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçlardan filmlerin homojen yapıli kompozitler olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 4.1. PVA, NaAlg, PVA/NaAlg karışımına ait FT-IR spektrumları.

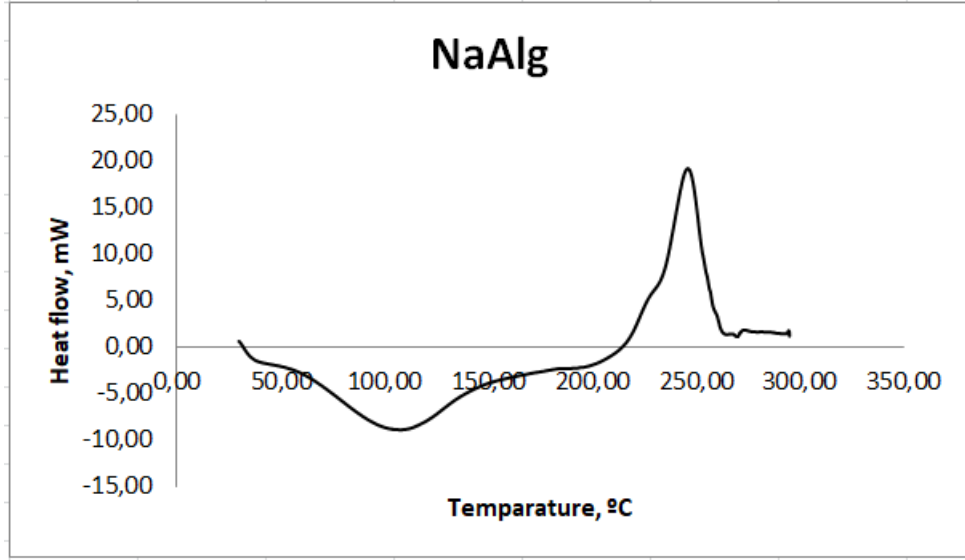
La adsorpsiyonundan sonra 1590 cm^{-1} deki pikin kaybolması ve 1635 cm^{-1} 'de yeni bir pik oluşumu lantanyum adsorpsiyonu ile ilişkilendirilmiştir.



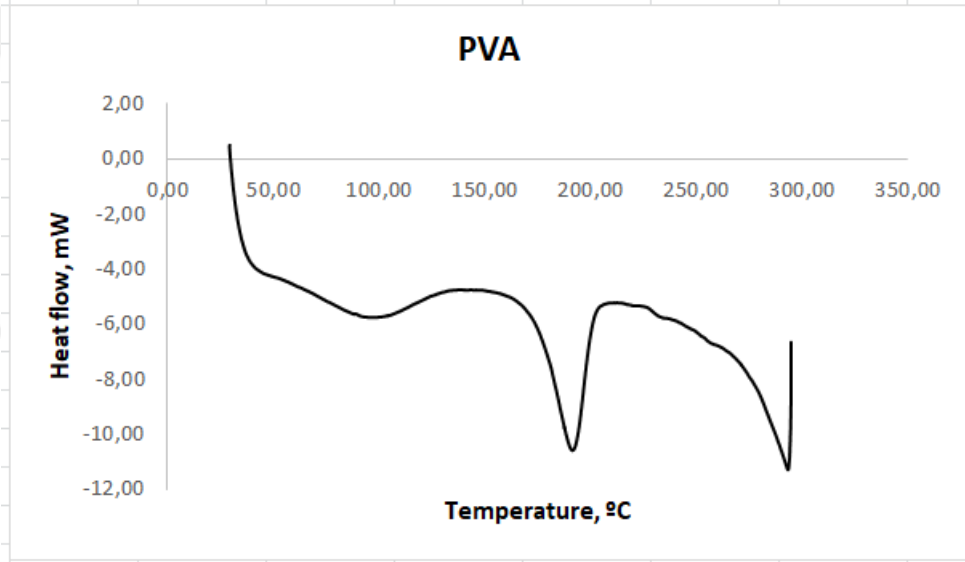
Şekil 4.2. PVA/NaAlg ve PVA/NaAlg La FT-IR spekturumları.

4.1.2 DSC analizleri

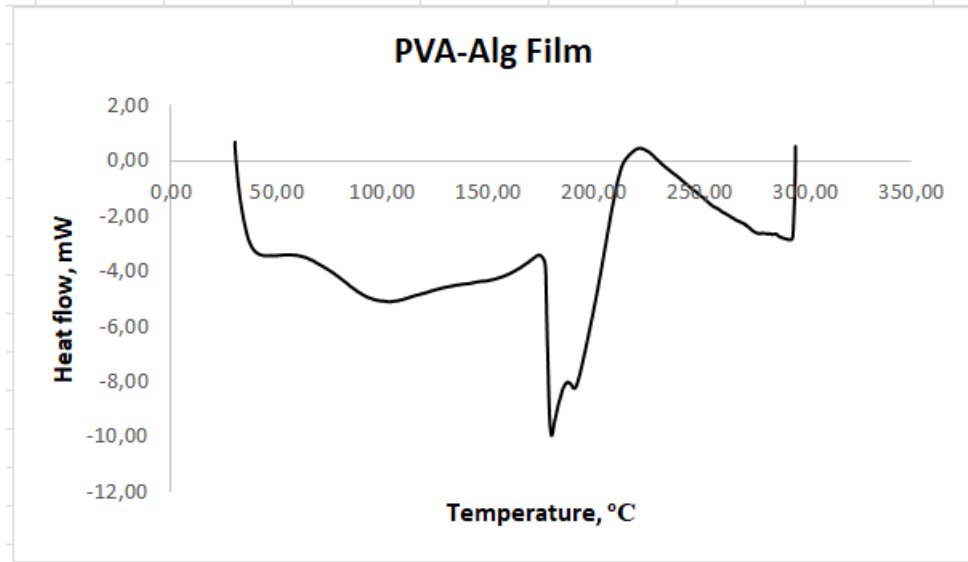
NaAlg, PVA ve PVA/NaAlg filmlerin termal davranışlarını belirlemek üzere DSC analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen DSC eğrileri Şekil 4.3, 4.4, 4.5'te verilmiştir. DSC eğrilerinden elde edilen NaAlg, PVA ve PVA/NaAlg filmlerine ait camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 108°C, 98°C ve 103°C olarak tespit edilmiştir. PVA/NaAlg karışım filminin camsı geçiş sıcaklığının NaAlg ve PVA camsı geçiş sıcaklıkları arasında yer aldığı ve tek bir pik halinde gözlemlendiği görülmektedir. Bu da elde edilen PVA/NaAlg karışım filmlerinin tek tip özellikte homojen bir karışım olduğunu göstermektedir. Miura vd. 1999'da yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde etmişlerdir.



Şekil 4.3. NaAlg'ın DSC eğrisi.



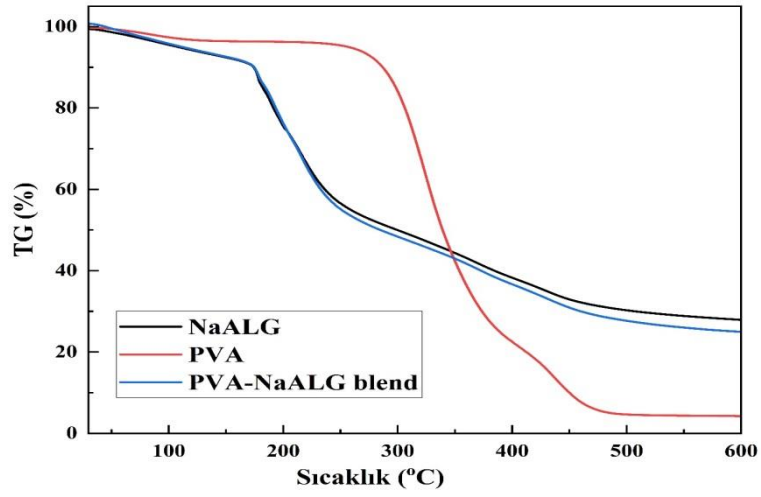
Şekil 4.4. PVA'nın DSC eğrisi.



Şekil 4.5. PVA/NaAlj filmlerinin DSC eğrisi.

4.1.3 TGA analizleri

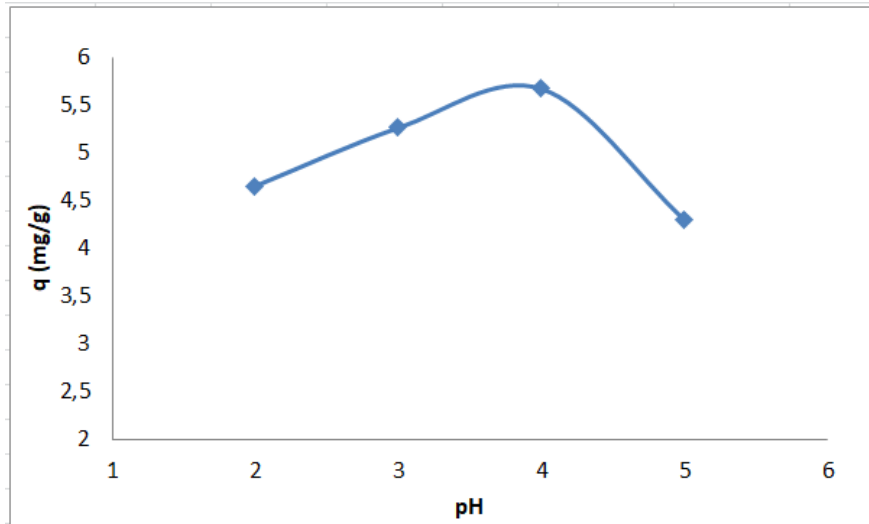
PVA, NaAlj ve PVA/NaAlj örneklerine ait TGA termogramları Şekil 4.6'da verilmiştir. PVA'ya ait termogramdan PVA'nın literatürde belirtildiği şekilde iki basamakta bozunduğu (Zhang vd., 2019) ilk bozunma basamağının 200 dereceye kadar su kaybı nedeniyle olduğu, sonraki 600 dereceye kadar olan bozunmanın ise ana zincirin bozunması nedeniyle olduğu anlaşılmaktadır. Sodyum aljinata ait termogram sodyum aljinatın üç farklı bozunma sıcaklığına sahip olduğunu göstermektedir. Bu bozunmaların sırasıyla sodyum aljinatın dehidratasyonu, glikozidik bağların yıkımı ve aljinatın Na_2CO_3 'e dönüşmesi nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sonuçlar da yine sodyum aljinata ait literatürde belirtilen bozunma sıcaklıklarıyla örtüşmektedir (Flores-Hernández vd., 2021). PVA/NaAlj filminde ise karışımda NaAlj oranının yüksek olması dolayısıyla termal davranışın NaAlj'nin termal davranışına benzer şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6. TGA termogramları.

4.2 pH'ın Etkisi

Şekil 4.7'de La adsorpsiyonunun pH'a bağlı adsorpsiyon kapasitesinin değişimi verilmiştir. La adsorpsiyonu için pH çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesinin pH 2, 3, 4'te arttığı, pH 4'ten sonra ise azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. pH 4'de maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

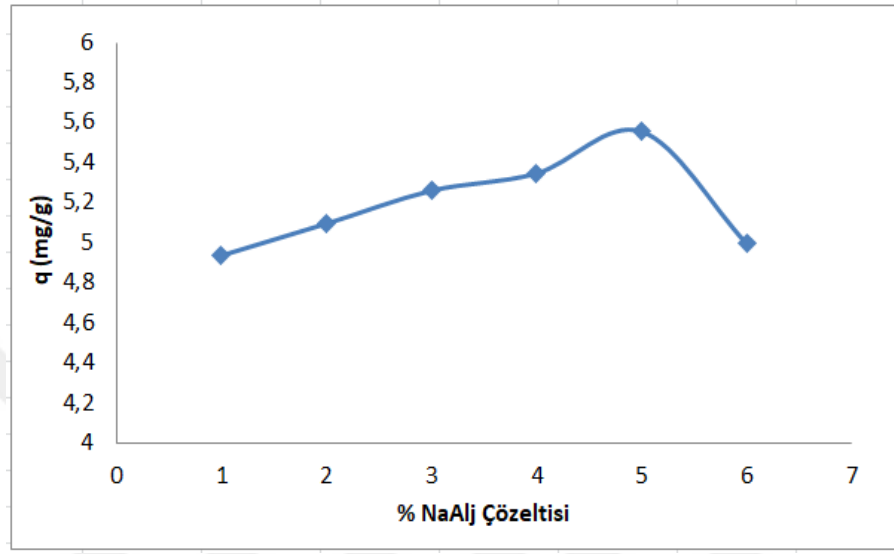


Şekil 4.7. pH'ın etkisi [pH 2-5, V=25 mL, m=0,1g, t=60 dk, T=25°C, C_i=25 mg/L].

İstatistiksel olarak yapılan çalışmaların %60-%70 kadarında optimum pH değerleri pH 4-6 aralığında rapor edilmiştir (Iftekhar vd., 2018). Bu çalışmada bulunun optimum pH değerinde literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

4.3 Adsorpsiyona NaAlj yüzdesinin etkisi

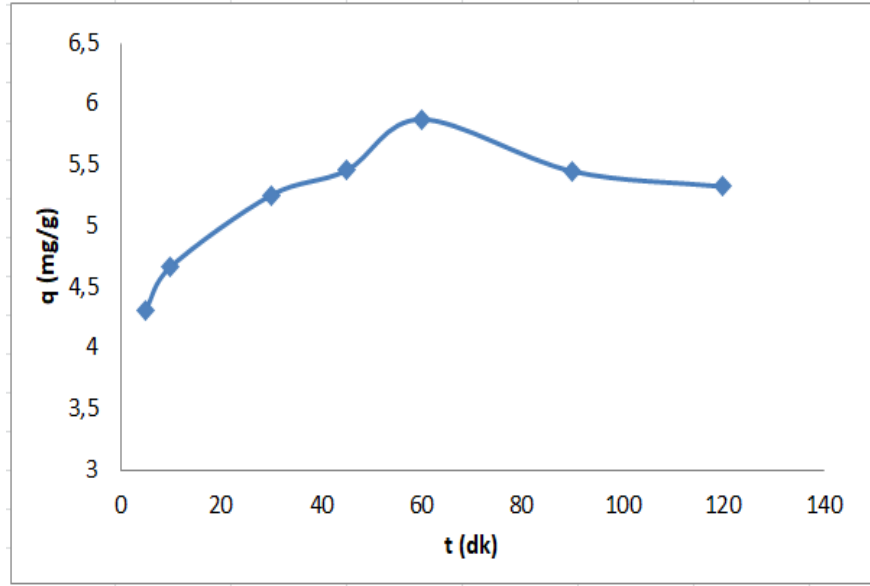
Hazırlanan PVA/NaAlj filmlerinde NaAlj çözeltisinin yüzdesini artırarak (%1, %2, %3, %4, %5, %6) adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda %5'lik NaAlj çözeltisiyle hazırlanan filmlerde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Şekil 4.8'de NaAlj yüzdesinin etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.8. NaAlj yüzdesinin adsorpsiyona etkisi [pH 4, V=25 mL, m=0,1 g, t=60 dk, T=25°C, C_i=25 mg/L].

4.4 Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

Adsorpsiyona sürenin etkisini araştırmak için optimum pH'da, 25 mg/L La çözeltileri hazırlanmış, 5, 10, 30, 45, 60, 90 ve 120 dk'larda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9'da sürenin adsorpsiyon kapasitesine etkisine ait grafik verilmiştir.



Şekil 4.9. Sürenin etkisi [pH 4, V=25 mL, m=0,1g, t=5-120 dk, T=25°C, C_i=25 mg/L].

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi maksimum kapasiteye 1 saatin sonunda ulaşılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin 1 saatin üzerindeki sürelerde giderek azaldığı ve 90 dakikadan sonraki sürelerde sabit kalma eğilimine girdiği gözlemlenmiştir. Bu durum 1 saati geçen sürelerde bir miktar lantanyumun desorbe olduğunu göstermektedir. Bu tür benzer davranış ve açıklama bir başka çalışmada da görülmüştür (Haldorai vd., 2015).

Kinetik çalışmasından elde edilen sonuçların, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. Kinetik modellerin uygulandığı eşitlikler sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t \quad (4.1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} \quad (4.3)$$

q_e: denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t: t zamandaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

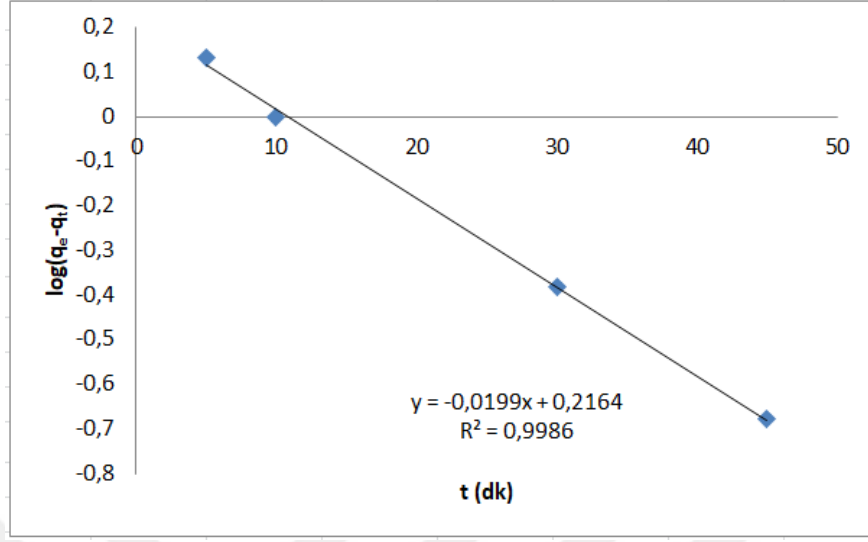
k₁: pseudo birinci dereceden kinetik sabiti

k₂: pseudo ikinci dereceden kinetik sabiti

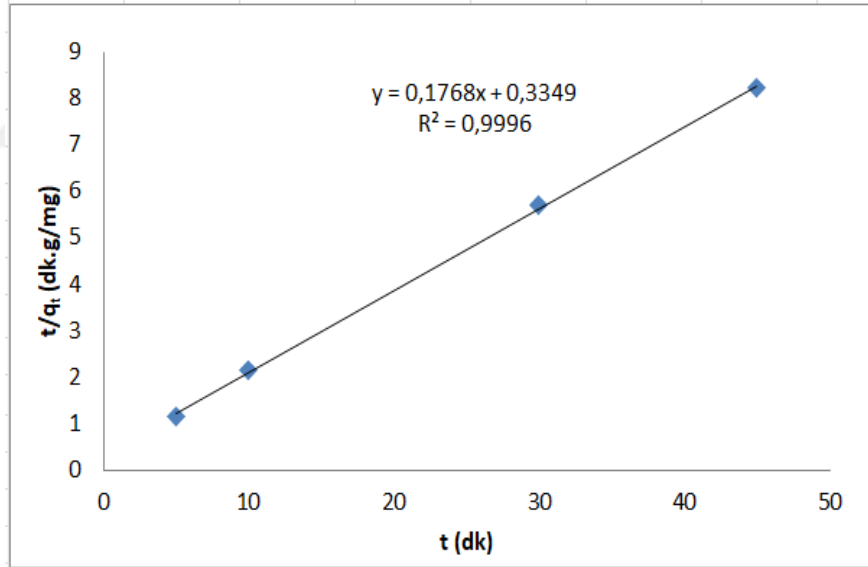
k_{id}: parçacık içi difüzyon hız sabiti

t: zaman (dk)

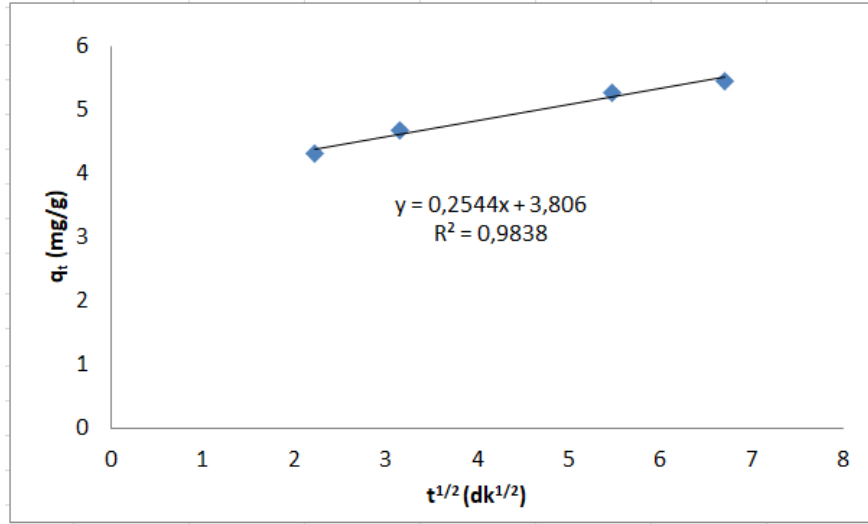
Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de kinetik modellerin grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Pseudo birinci dereceden kinetik model.



Şekil 4.11. Pseudo ikinci dereceden kinetik model.



Şekil 4.12. Parçacık içi difüzyon kineti modeli.

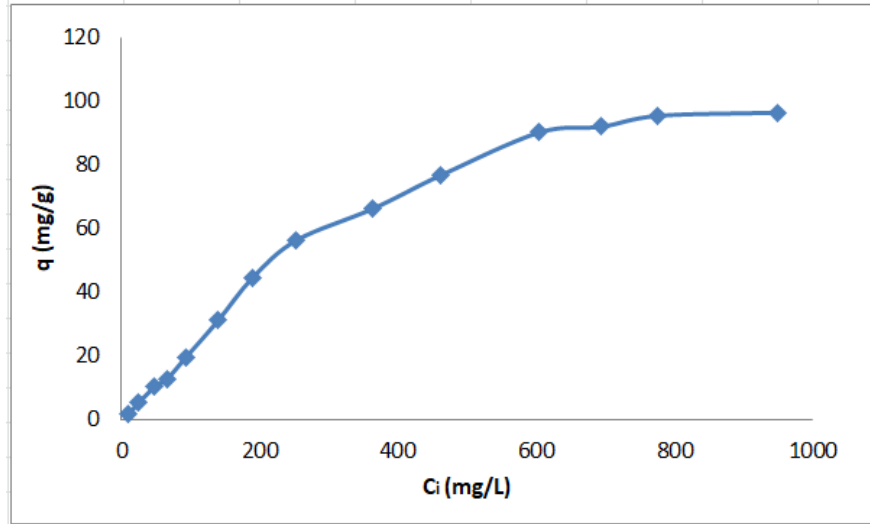
Çizelge 4.1. Kinetik modeller

Kinetik Model	Denklemler	R^2
Pseudo birinci derece	$y = -0,0199x + 0,2165$	0,9986
Pseudo ikinci derece	$y = 0,1768x + 0,3349$	0,9996
Parçacık içi difüzyon	$y = 0,2544x + 3,806$	0,9838

Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve Çizelge 4.1 de görüldüğü üzere pseudo ikinci dereceden kinetik modelin korelasyonunun diğer modellere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre pseudo ikinci dereceden kinetik modelin en uygun model olduğu ve adsorpsiyonun ikinci dereceden reaksiyon ile gerçekleştiği değerlendirilmiştir. İkinci dereceden kinetikte elde edilen deneysel adsorpsiyon kapasitesi ($q_{exp} = 5,67 (mg/g)$) grafikten elde edilen teorik kapasite ile ($q_{teo} = 5,66 (mg/g)$) uyumlu çıkmıştır. Buda ikinci dereceden kinetik modele uyduğu kanaatini pekiştirmiştir. Parçacık içi difüzyon modeli grafiğinden de anlaşılabacağı üzere grafik başlangıç noktasından geçmediği için parçacık içi difüzyonun hız belirleyen basamak olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.5 Başlangıç Derişimin Etkisi

Optimum pH'da (pH 4) La derişiminin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Derişimin etkisi 10 mg/L ile 950 mg/L arasında değişen derişimlerde incelendi. Lantanyum derişiminin etkisini gösteren grafik Şekil 4.13'de verilmiştir.

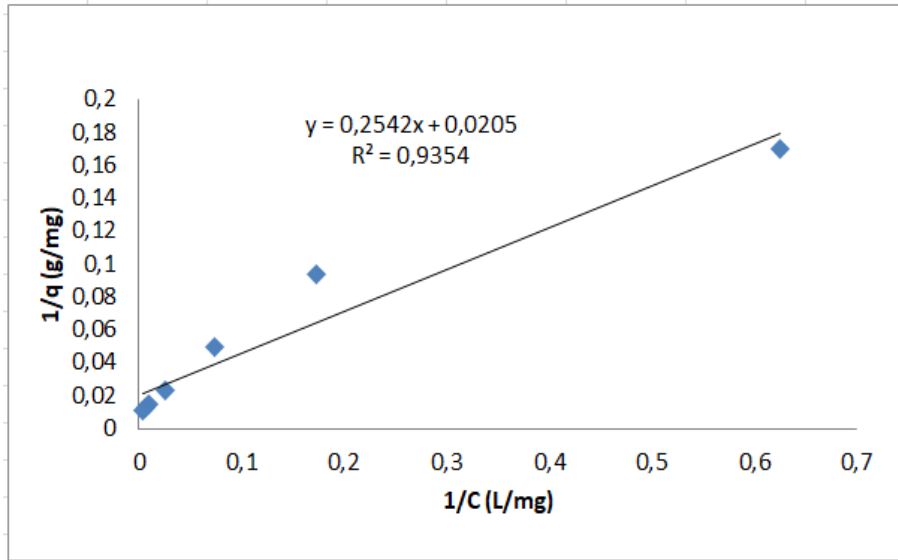


Şekil 4.13. La derişiminin etkisi [pH 4, V=25 mL, m=0,1 g, t=60 dk, T=25°C, C_i =10-950 mg/L].

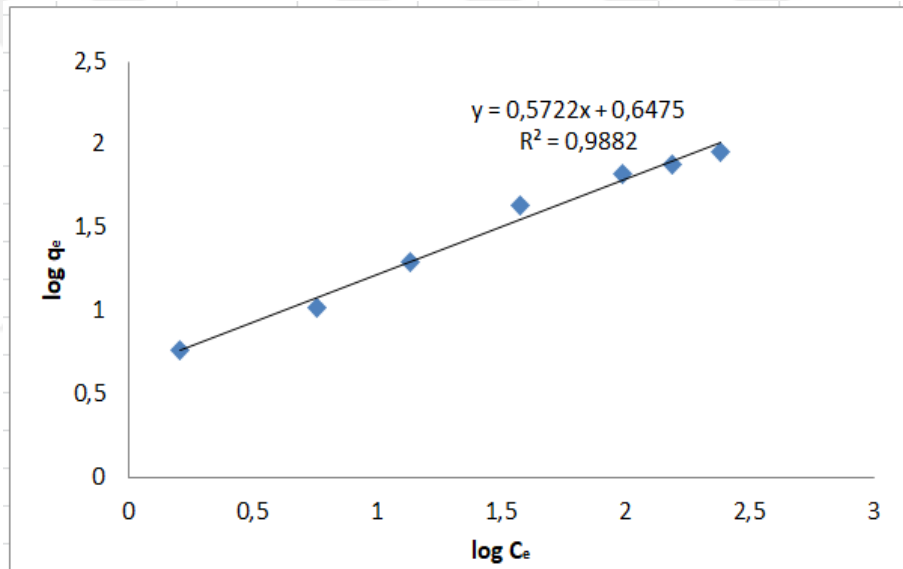
Grafikdende anlaşıldığı üzere 800 mg/L'ye kadar kapasitenin arttığı, daha sonra artışın azalarak sabit kaldığı gözlemlenmiştir. pH 4'de deneysel maksimum adsorpsiyon kapasitesi 96,57 mg/g olarak tespit edilmiştir. Başlangıç derişiminin etkisi pH 2 ve 3'te de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan Langmuir, Freundlich, D-R izotermi oluşturulmuştur.

4.5.1 Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi

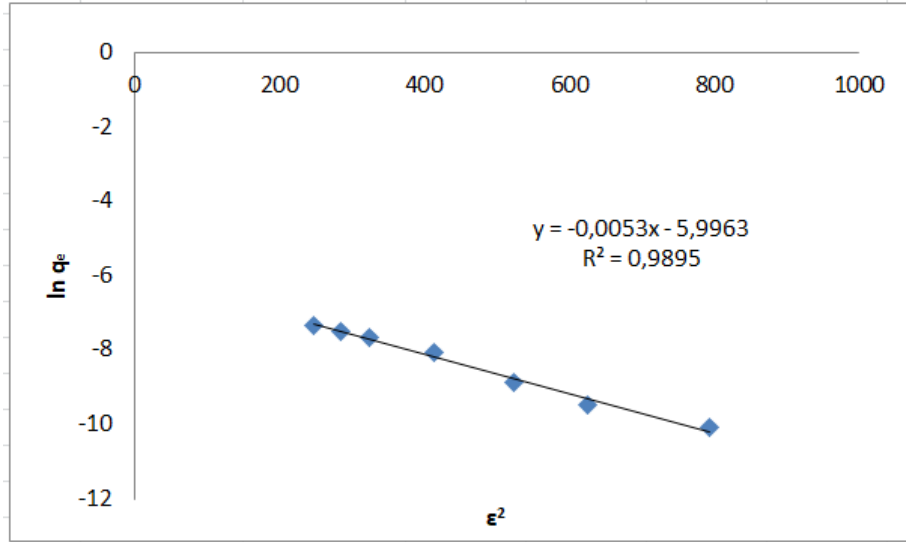
pH 4'te yapılan başlangıç derişim çalışmalarından elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Lagmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16'da elde edilen izoterm modellerinin grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.14. Langmuir izotermi.



Şekil 4.15. Freundlich izotermi



Şekil 4.16. D-R izotermi.

pH 2, 3 ve 4’de yapılan derişim çalışmaları için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri sonuçları Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı pH’larda Langmuir izoterm modeli

pH	Denklem	R^2
2	$y = 1,2237x + 0,0221$	0,9988
3	$y = 0,6446x + 0,0095$	0,9439
4	$y = 0,2542x + 0,0205$	0,9354

Çizelge 4.3. Farklı pH’larda Freundlich izoterm modeli

pH	Denklem	R^2
2	$y = 0,5242x + 0,3448$	0,9948
3	$y = 0,7312x + 0,3641$	0,9459
4	$y = 0,5722x + 0,6475$	0,9882

Çizelge 4.4. Farklı pH'larda D-R izoterm modeli.

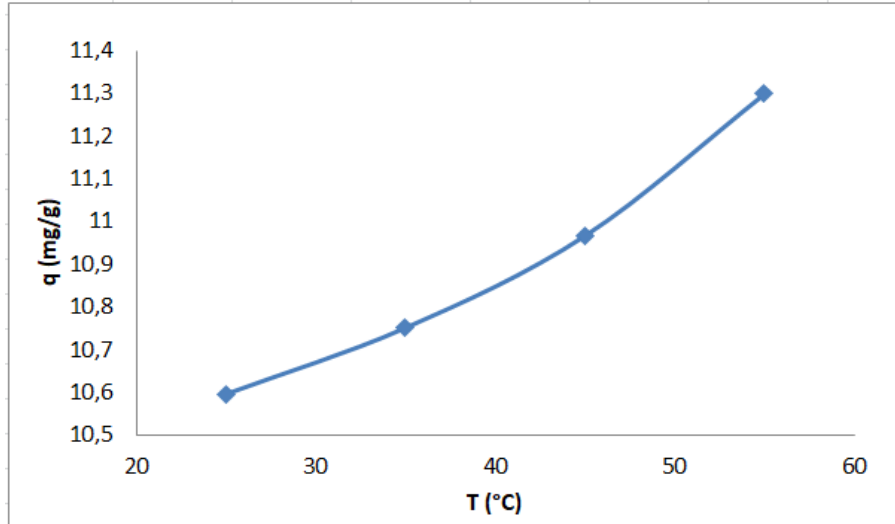
pH	Denklem	R ²
2	$y = -0,0054x + 5,0039$	0,9992
3	$y = -0,0066x + 6,2619$	0,9533
4	$y = -0,0053x - 5,9963$	0,9895

İzoterm modellerinin korelasyon değerlerinden de anlaşılabileceği üzere düşük pH'larda adsorpsiyonun Langmuir izotermine, pH arttıkça adsorpsiyonun giderek Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan pH 2'de adsorpsiyonun daha spesifik bir etkileşimle tek tabakalı olarak gerçekleştiği, pH arttıkça bu etkileşimin giderek daha non-spesifik hale geldiği ve çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği değerlendirilmiştir.

Optimum pH'da (pH 4) elde edilen sonuçlar D-R izotermine uygunluk göstermiş ve hesaplanan E (adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi) değerinden adsorpsiyon mekanizması hakkında yorum yapılmıştır. Buna göre hesaplanan E değeri (9,71 kJ/mol) adsorpsiyon mekanizmasında iyon değişim mekanizmasının etkili olduğunu göstermektedir.

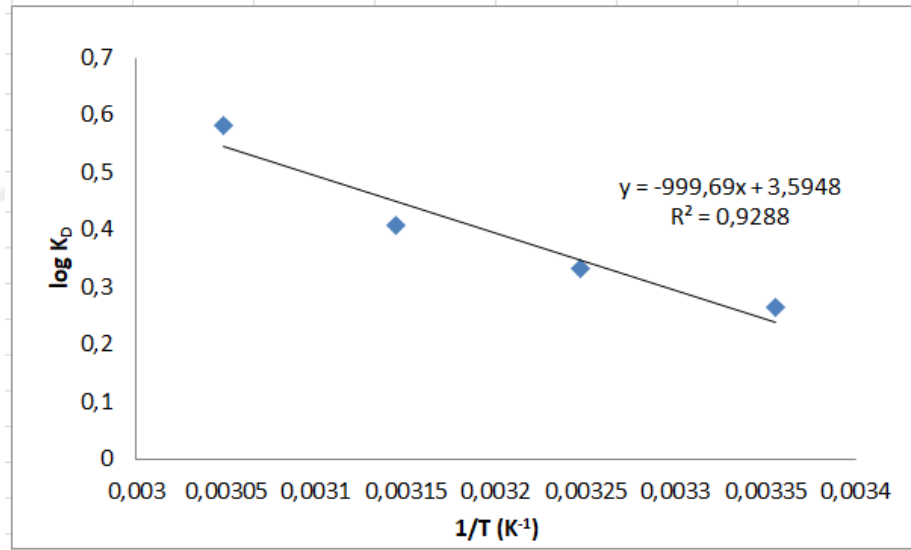
4.6 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Yapılan adsorpsiyon çalışmasının termodinamik özelliklerini araştırılması için optimum pH'da, 50 mg/L La konsantrasyonunda, 1 saatde, 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C'lerde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla arttığı tespit edilmiştir. Bu tür bir etki literatürde sıcaklık artışına bağlı olarak gözeneklerin genişlemesi sonucu yeni iyon değiştirici adsorpsiyon konumlarının oluşumu ve sıcaklık artışına bağlı olarak hız, diffüzyon ve madde transferi miktarındaki artışla açıklanmıştır (Hashemian vd., 2013). Bu sonuçlardan adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 4.17'de sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.17. Sıcaklığı etkisi [pH 4, V=25 mL, m=0,1 g, t=60 dk, T=25-55°C, C_i=50 mg/L].

Sıcaklık çalışmasından elde edilen kapasitelerle termodinamik değerler hesaplanmıştır. Bunun için log K_D – 1/T grafiği (Şekil 4.18) çizilmiştir.



Şekil 4.18. log K_D – 1/T grafiği.

Eşitlik 2.8 kullanılarak grafikten elde edilen doğrunun kesim noktasından ΔS°, eğimden ΔH° değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra eşitlik 4.4 kullanılarak ΔG° değeri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.4)$$

Elde edilen değerler Çizelge 4.5 da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Termodinamik parametreler

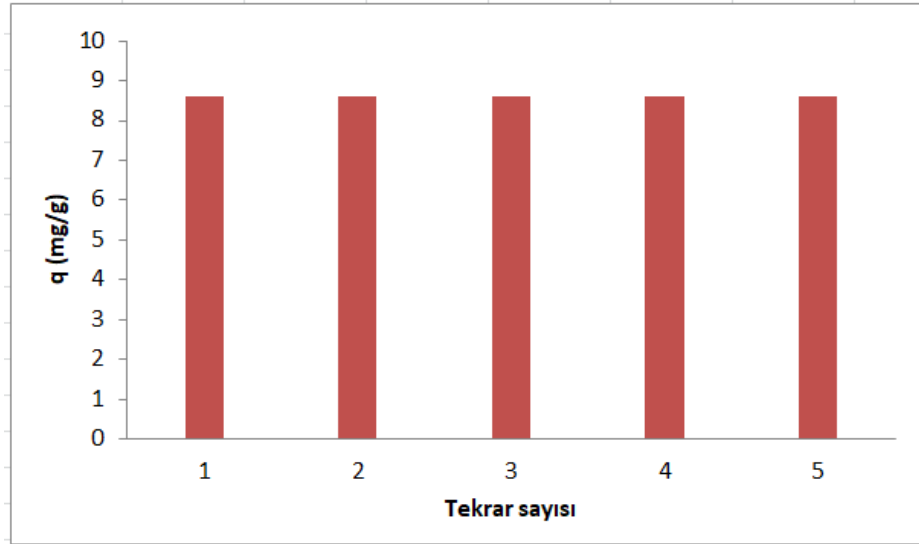
ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	Denklem	R^2
19,15	68,83	248	-1364,34	$y = -999,69x + 3,5948$	0,9288
		308	-2052,64		
		318	-2740,94		
		328	-3429,24		

ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik, ΔS° değerinin pozitif olması sistemin düzensizliğinin arttığını, ΔG° değerlerinin negatif olması ise çalışılan sıcaklık aralığında adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

ΔH° değerinin büyüklüğü aynı zamanda adsorpsiyonun fizisorpsiyonlamı ($\Delta H^\circ < 50$ kJ/mol) yoksa kemisorpsiyonlamı ($\Delta H^\circ > 50$ kJ/mol) gerçekleştiği hakkında bilgi verir (Iftekhar vd., 2017b). Bizim çalışmamızda ΔH° değeri 19,15 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuç adsorpsiyon enerjisinin fizisorpsiyon mertebesinde olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu sonuç bölüm 4.5’de adsorpsiyonun serbest enerji değeri (E) dikkate alınarak önerilmiş olan adsorpsiyonun iyon değişim mekanizması ile gerçekleştiği görüşünü destekler niteliktedir. ΔS° ’in pozitif değeri adsorpsiyonla beraber düzensizliğin arttığını göstermektedir. Düzensizlikteki bu artış daha mobil iyonların iyon değişimi sonucu serbest kalmasıyla açıklanabilir (Iftekhar vd., 2017a).

4.7 Desorpsiyon Çalışmaları

PVA/NaAlj filmleri üzerine adsorbe edilmiş lantanyumları desorbe edebilmek için 0,1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon çalışmaları optimum şartlarda, 50 mg/L La ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen filmler ile gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları 1 saatte, 25°C’de, 0,1 M HCl ile gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon sonrası adsorplanan lantanyumun % 100 verimle desorbe edilebildiği görülmüştür. Bu işlem 5 kez tekrar edilmiştir. Aynı adsorbanın tekrar kullanımlarda sergilediği adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.19. Tekrar kullanılabilirlik [Adsorpsiyon koşulları: pH 4, $C_i=50$ mg/L $t=60$ dk, $T=25^\circ\text{C}$, $V=25$ mL, $m=0,1$ g].

Tekrar kullanılabilirlik grafiğinden de görüldüğü üzere aynı filmin 5 kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünde kapasitesi değişmeden kullanılabileceği ve kolay rejenere edilebildiği anlaşılmaktadır.

5. SONUÇLAR

Hazırlanan PVA/NaAlj filmleriyle sulu ortamlardan La (III) iyonlarının adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Lantanyum adsorpsiyonunun optimum pH'ı 4, optimum adsorpsiyon süresinin 1 saat ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 96,57 mg/g olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonun düşük pH'larda Lagmuir izotermine, pH arttıkça giderek Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Termodinamik parametrelerden ΔH° ve ΔS° sırasıyla 19,15 kJ/mol ve 68,83 J/mol.K olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça artması adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu ve $\Delta G^\circ < 0$ olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorbentin 5 kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünde özelliğini yitirmeden işlevselliğini koruduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abak, H., 2008. Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Acar, S., Cengiz, H. Y., Ergün, A., Konyalı, E. ve Deligöz, H., 2020. A comparative study on the monovalent and divalent cation separation of polymeric films and membranes from salt solutions under diffusion-dialysis, *Turkish Journal of Chemistry*, 44, 1134-1147.
- Amit, K. T., Romsha, S., Ravi, T. P. ve Vinayak, P., 2021. Green Adsorbents for the removal of heavy metals from Wastewater: A Review, *Materials Today: Proceedings*, 57, 1468-1472.
- Andrade, G. I., Barbaso-Stancioli, E. F., Mansur, A. A. P., Vasconcelos, W. L. ve Mansur, H. S., 2008. Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly (vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications, *Journal of Materials Science*, 43, 450-463.
- Ashour, R. M., Abdelhamid, H. N., Abdel-Magied, A. F., Abdel-Khalek, A. A., Ali, M. M., Uheida, A., Muhammed, M., Zou, X. ve Dutta, J., 2017a. Rare Earth Ions Adsorption onto Graphene Oxide Nanosheets, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 35, 2, 91-103.
- Ashour, R. M., El-sayed, R., Abdel-Magied, A. F., Abdel-khalek, A. A., Ali, M. M., Forsberg, K., Uheida, A., Muhammed, M. ve Dutta, J., 2017b. Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 327, 286-296.
- Balcı, A., 2018. Astrazon kırmızısı ve astrazon mavisinin ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyon ve adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Chenquan, N., Qiming, L., Zhong, R., Huiqin, H., Baihe, S., Chang, L., Penghui, S., Liming, Y., Spyros, G. P. ve Xubiao L., 2021. Selective removal and recovery of La(III) using a phosphonic-based ion imprinted polymer: Adsorption performance, regeneration, and mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106701.
- Costa, T. B., Silva, M. G. C. ve Vieira, M. G. A., 2021a. Biosorption of lanthanum using sericin/alginate/polyvinyl alcohol beads as a natural cation exchanger in a continuous fixed-bed column system, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627, 127233.
- Costa, T. B., Silva, M. G. C. ve Vieira, M. G. A., 2021b. Equilibrium, Thermodynamic, Reuse, and Selectivity Studies for the Bioadsorption of Lanthanum onto Sericin/Alginate/Poly(vinyl alcohol) Particles, *Polymers*, 13, 623.

- Costa, T. B., Silva, M. G. C. ve Vieira, M. G. A., 2021c. Lanthanum biosorption using sericin/alginate particles crosslinked by poly(vinyl alcohol): Kinetic, cation exchange, and desorption studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105551.
- Demir, M., 2014. Deniz ve tatlı su makrofitleri üzerine etidyum bromürün adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Demir, E. ve Yalçın H., 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7, 2, 70-79.
- Dongbei, W., Ling, Z., Li, W., Baohui, Z. ve Liyan, F., 2010. Adsorption of lanthanum by magnetic alginate-chitosan gel beads, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 345-352.
- Eynur, S. Y., 2016. XAD-7 reçinesi üzerindeki kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Flore-Hernández, C. G., Cornejo-Villages, M. A., Moreno-Martell, A. ve Real, A. D., 2021. Synthesis of a Biodegradable Polymer of Poly (Sodium Alginate/Ethyl Arcylate), *Polymers*, 13, 504.
- Galhoum, A. A., Elshehy, E. A., Tolan, D. A., El-Nahas, A. M., Taketsugu, T., Nishikiori, K., Akashi, T., Morshedy, A. S. ve Guibal, E., 2019. Synthesis of polyaminophosphonic acid-functionalized poly(glycidyl methacrylate) for the efficient sorption of La(III) and Y(III), *Chemical Engineering Journal*, 375, 121932.
- George, Z. K. ve Margaritis, K., 2014. Green adsorbents for Wastewaters: A Critical Review, *Materials*, 7, 333-364.
- Gök, Z. G., 2023. Preparation of poly(vinyl alcohol)/silk sericin blend membranes with solvent casting method for effective removal of remazol black b, *Fibers and Polymers*, 24, 4099-4110.
- Guo, H., Qin, Q., Chang, J-S. ve Lee, D-J., 2023. Modified alginate materials for wastewater treatment: Application prospects, *Bioresource Technology*, 378, 129639.
- Haldorai, Y., Rengaraj, A., Ryu, T., Shin, J., Huh, Y. S. ve Han, Y., 2015. Response surface methodology for the optimization of lanthanum removal from an aqueous solution using a Fe₃O₄/chitosan nanocomposite, *Materials Science and Engineering B*, 195, 20-29.
- Hallensleben, M. L., 2000. Polyvinyl Compounds, Others, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Hashemian, S., Ardakani, M. K. ve Salehifar, H., 2013. Kinetics and

Thermodynamic of Adsorption Metyhlene Blue onto Tea Waste/CuFe₂O₄ Composite, American Journal of Analytical Chemistry, 4, 1-7.

Hiçsönmez, Ü., Talip, Z. ve Eral, M., 2010. Doğal perlit üzerine lantanyum(III)'ün adsorpsiyon davranışları ve termodinamiği, 24. Ulusau Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 29 Haziran-2Temmuz 2010, Zonguldak.

Horasan, E. G., 2006. Değişik çözelti ortamlarındaki lantanyumun nicel analizi için uygun yöntemlerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

Iftekhar, S., Srivastava, V. ve Sillanpää, M., 2017a. Enrichment of lantanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite, Chemical Engineering Journal, 320, 151-159.

Iftekhar, S., Srivastava, V. ve Sillanpää, M., 2017b. Synthesis and application of LDH intercalated cellulose nanocomposite for separation of rare earth elements, Chemical Engineering Journal, 309, 130-139.

Iftekhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B. ve Sillanpää, M., 2018. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review, Chemosphere, 204, 413-430.

Jing, H., Yangcheng, L. ve Guangsheng, L., 2014. Ca(II) imprinted chitosan microspheres: An effective and green adsorbent for the removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal, 244, 202-208.

Kahya, S., 2009. Dimetilformamit/su karışımlarının sodyum aljinat, sodyum aljinat/poli(vinil alkol), sodyum aljinat/zeolit ve sodyum aljinat/poli(vinil alkol)/zeolit membranlar kullanılarak ayrılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kharazmi, A., Faraji, N., Hussin, R. M., Saion, E., Yunus, W. M. M. ve Behzad, K., 2015. Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS–PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach, Beilstein Journal of Nanotechnology, 6, 529-536.

Kılıç, E., 2014. Preparation of chitosan-zeolite composites for adsorption of textile dyes and analysis of adsorption kinetics, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, İstanbul.

Miura, K., Kimura, N., Suzuki, H., Miyashita, Y. ve Nishio, Y., 1999. Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate, Carbohydrate Polymers 39, 139-144.

Oral, A. E., 2017. Manyetik grafen oksit ile sulu çözeltilerden La (III) iyonlarının adsorpsiyonun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- Önen, M. F., 2018. Borun grafen oksit ile adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özdemir, Y., 2005. Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Rahman, M. L., Biswas, T. K., Sarkar, S. M., Yusoff, M. M., Sarjadi, M. S., Arshad, S. E. ve Musta, B., 2017. Adsorption of rare earth metals from water using a kenaf cellulose-based poly(hydroxamic acid) ligand, Journal of Molecular Liquids, 243, 616-623.
- Ramasamy, D. L., Wojtuś, A., Repo, E., Kalliola, S., Srivastava, V. ve Sillanpää, M., 2017d. Ligand immobilized novel hybrid adsorbents for rare earth elements (REE) removal from waste water: Assessing the feasibility of using APTES functionalized silica in the hybridization process with chitosan, Chemical Engineering Journal, 330, 1370-1379.
- Rehab, M. A., Hesham, A. H., Mohamed, M. H. ve Gihan, F. M., 2016. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism an economic analysis, Ecological Engineering, 91, 317-332.
- Tolba, A. A., Mohamady, S. I., Hussin, S. S., Akashi, T., Sakai, Y., Galhoum, A. A. ve Guibal, E., 2017. Synthesis and characterization of poly(carboxymethyl)-cellulose for enhanced La(III) sorption, Carbohydrate Polymers, 157, 1809-1820.
- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A. ve Khosravi, A., 2015. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Research of Chemical Intermediates, 41, 559-573.
- Torun, E., Duran, C. ve Özdeş, D., 2022. Atık sulardan Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için doğal adsorban olarak kızılçam (*Pinus Brutia* Ten.) talaşının performansının değerlendirilmesi, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 34, 249-259.
- Ünlü, N., 2004. Bazı toksik metallerin fonksiyonel grup bağlanmış sporopollenin üzerine adsorpsiyonu ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Yuşan, S., 2009. Uranyumun giderilmesinde nanokristal adsorbanların hazırlanması ve uygulama alanlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Qili, H., ve Zhenya, Z., 2019. Application od Dubinin-Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis, Journal of Molecular Liquids, 277, 1, 646-648.

- Xiangning, Z., Dongbei, W., Theng, S. ve Song, B., 2014. Magnetic nanocomposite hydrogel prepared by ZnO-initiated photopolymerization for La (III) adsorption, *ACS Applied Materials Interfaces*, 6, 22, 19840-19849.
- Zhang, S., Han, D., Ding, Z., Wang, X., Zhao, D., Hu, Y. ve Xiao, X., 2019. Fabrication and Characterization of One Interpenetrating Network Hydrogel Based on Sodium Alginate and Polyvinyl Alcohol, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science*, 34, 744-751.
- Zhu, Y., Wang, W., Zheng, Y., Wang, F. ve Wang, A., 2016. Rapid enrichment of rare-earth metals by carboxymethyl cellulose-based open- cellular hydrogel adsorbent from HIPEs template, *Carbohydrate Polymers*, 140, 51-58.
- Wang, Y., Lu, H., Liu, Y. ve Yang, S., 2016. Ammonium citrate-modified biochar: An adsorbent for La(III) ions from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 550-563.
- Weikang, H., Tounghui, Z., Siping, D. ve Xuefen, W., 2021. A novel cost-effective PAN/CNS nanofibrous membranes with rich carboxyl groups for high efficient adsorption of Lanthanum(III) ions, *Seperation and Purification Technology*, 259, 118216.
- Wu, D., Gao, Y., Li, W., Zheng, X., Chen, Y. ve Wang, Q., 2016. Selective Adsorption of La^{3+} Using a Tough Alginate-Clay-Poly(n-isopropylacrylamide) Hydrogel with Hierarchical Pores and Reversible Re-Deswelling/Swelling Cycles, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 6732-6743.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Elnara İbrahimova

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Azerbaycan Sumgayıt Devlet Üniversitesi, Kimya ve Biyoloji Fakültesi, 2017- 2022

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 2022-2024

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. E. İbrahimova, S. Kahya, N. Ünlü, “Polivinil Alkol ve Sodyum Aljinat Temelli Filmlerin Hazırlanması ve Lantanyum Giderme Özelliklerinin İncelenmesi”, IV. Bilsel Uluslararası Dünya ve Bilimsel Araştırmalar Kongresi, Haziran 2024, İstanbul, Türkiye.