

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

**PIROMELLİTİK DIANHİDRİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ POLİAMİN-
POLİÜRE POLİMERİ İLE ZN(II) İYONUNUN SULU ÇÖZELTİLERDEN
ADSORPSİYONLA GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eda ERGİN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Füsun BOYSAN

Ocak 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİROMELLİTİK DİANHİDRİT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ POLİAMİN-
POLİÜRE POLİMERİ İLE ZN(II) İYONUNUN SULU ÇÖZELTİLERDEN
ADSORPSİYONLA GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Eda ERGİN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 24.01.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
İsmail Ayhan ŞENGİL
Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr.
Abdulkadir ALLI
Üye

Yrd. Doç. Dr.
Füsun BOYSAN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Eda ERGİN

24.01.2017

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında, bana her zaman vakit ayıran, bilgilerini, yardımını ve desteğini benden esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Füsün BOYSAN'a, deneysel çalışmalarda ve teorik çalışmalarda hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU ve Uzman Çiğdem ÖZER'e, beni yetiştiren, sonsuz özveriyle emek verip bugünlere getiren, desteğini ve güvenini bana her daim hissettiren annem Emine ERGİN başta olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2015-50-01-045) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜRLER	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
AĞIR METALLER VE ADSORPSİYON	3
2.1. Ağır Metaller	3
2.1.1. Çinko	5
2.2. Adsorpsiyon Tanımı	6
2.3. Adsorpsiyon Çeşitleri	8
2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler.....	9
2.5. Adsorpsiyon İzotermi	10
2.5.1. Langmuir izotermi	10
2.5.2. Freundlich izotermi	12
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	13
2.6.1. Pseudo birinci dereceden kinetik model.....	15
2.6.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model	15
2.7. Adsorpsiyon Termonidamiği	16
2.8. Çalışmanın Amacı	17

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT	20
3.1. Kullanılan Cihazlar	20
3.2. Kullanılan Kimyasallar	20
3.3. Polimer Sentezi ve Modifikasyonu.....	20
3.4. Deneysel Çalışma Yöntemleri	23
3.4.1. Kesikli sistem ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları.....	23
3.4.2. Adsorpsiyon izotermi, kinetiği, sıcaklık etkisi ve termodinamiğinin İncelenmesi	24

BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR	25
4.1. Polimer Karakterizasyonu	25
4.1.1. Modifiye polimerin karakterizasyonu	25
4.2. PMPPP İle Zn(II) İyonunun Adsorpsiyonu	27
4.2.1. Ph etkisi	27
4.2.2. Temas süresi etkisi	29
4.2.3. Adsorban miktarı etkisi	31
4.2.4. Başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	32
4.2.5. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği.....	34
4.2.6. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanması	37
4.2.7. Adsorpsiyon verilerinin kinetik modellere uygulanması.....	40

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA	42
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	50

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
ATHP	: Biçimsiz kalay (VI) hidrojen fosfat
C	: Karbon atomu
°C	: Santigrat derece
C ₀	: Metal iyonu başlangıç konsantrasyonu
C _e	: Adsorpsiyon sonu kalan metal iyonu konsantrasyonu
Cd	: Kadminyum atomu
Cu	: Bakır atomu
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
dk	: Dakika
Fe	: Demir atomu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
K	: Langmuir izoterm sabiti
K _f	: Freundlich izoterm sabiti
L	: Litre
M	: Molar
m ²	: Metrekare
mmol	: Milimol
N	: Azot atomu
n	: Freundlich adsorpsiyon şiddeti
nm	: Nanometre
Pb	: Kurşun atomu
PMDA	: Piromellitik dianhidrit

PMPPP	: Piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin-poliüre polimer
R^2	: Korelasyon katsayısı
T (K)	: Kelvin cinsinden sıcaklık
q_e	: Dengede birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı
q_t	: t zamanında birim adsorban tarafından tutulan madde miktarı
t	: Zaman (dak)
q_{max}	: Adsorplanan maksimum madde miktarı
ΔG	: Serbest enerji değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
TDI	: Toluen diizosiyanat
Zn	: Çinko atomu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Şematik Olarak Ağır Metallerin Doğaya Yayınimleri.....	5
Şekil 2.2. Katı Adsorban Yüzeyinde Gerçekleşen Adsorpsiyon ve Desorpsiyon	7
Şekil 2.3. Adsorpsiyon İşleminin Basamakları	8
Şekil 2.4. Langmuir İzotermi	11
Şekil 2.5. Freundlich İzotermi.....	13
Şekil 3.1. Poliamin-Poliüre Polimerinin Reaksiyon Şeması.....	21
Şekil 3.2. Poliamin-Poliüre Polimerinin PMDA ile Modifikasyonunun Reaksiyon Şeması	22
Şekil 4.1. (a)PPP, (b)PMPPP FTIR Spektrumları.....	27
Şekil 4.2. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi	29
Şekil 4.3. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunun Temas Süresi ile Değişimi	31
Şekil 4.4. Zn(II) İyonunun Adsorpsiyonunun PMPPP Miktarı ile Değişimi.....	32
Şekil 4.5. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunun Metal İyonları Başlangıç Konsantrasyonu ile Değişimi	34
Şekil 4.6. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunun Sıcaklık ile Değişimi.....	35
Şekil 4.7. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunun PMPPP Üzerine Adsorpsiyonunun $\ln K$ ve $1/T$ ile Değişimi	36
Şekil 4.8. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	37
Şekil 4.9. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi	38
Şekil 4.10. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Deneysel Veriler ile İzoterm Veriler İçin Karşılaştırma Grafikleri	39
Şekil 4.11. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Pseudo Birinci Derece Kinetik Model Grafiği	40
Şekil 4.12. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Pseudo İkinci Derece Kinetik Model Grafiği.....	41

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Temel Endüstriden Atılan Ağır Metal Türleri	4
Tablo 2.2. Adsorpsiyon Kinetik Eşitlikleri ve Doğrusal Formları.....	14
Tablo 4.1. PPP ve PMPPP'nin Elementel Analiz Sonuçları.....	25
Tablo 4.2. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonuna pH Etkisi	28
Tablo 4.3. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi.....	30
Tablo 4.4. Zn(II) İyonunun Adsorpsiyonuna PMPPP Miktarının Etkisi	32
Tablo 4.5. PMPPP ile Zn(II) İyonunun Adsorpsiyonuna Başlangıç Konstantasyonun Etkisi.....	34
Tablo 4.6. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonuna Sıcaklık Değişiminin Etkisi.....	35
Tablo 4.7. Zn(II) İyonunun PMPPP Üzerine Adsorpsiyonunun $\ln K$ ve $1/T$ ile Değişimi	36
Tablo 4.8. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Langmuir Sabitleri.....	37
Tablo 4.9. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Freundlich Sabitleri	38
Tablo 4.10. Zn(II) İyonunun Literatürde Raporlanan Çeşitli Adsorbanlarla Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi.....	39
Tablo 4.11. Pseudo Birinci Derece ve Pseudo İkinci Derece Kinetik Model Sabitleri .	41

ÖZET

Anahtar kelimeler: Zn(II), adsorpsiyon, uzaklaştırma, poliamin-poliüre polimeri.

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Zn(II) iyonlarının piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin-poliüre polimeri (PMPPP) üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, temas süresi, adsorban miktarı, ağır metal başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelendi. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilen Zn(II) adsorpsiyonunun deneysel verileri, tek tabakalı adsorpsiyonu ifade eden Langmuir izotermi ile daha yüksek uyum göstermiştir. Langmuir izotermine göre Zn(II) iyonları için PMPPP'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 119.1 mg.g^{-1} olarak hesaplanmıştır. PMPPP ile Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği pseudo ikinci derece modeli ile uyumlu bulunmuştur. Zn(II) adsorpsiyonu için termodinamik hesaplar prosesin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğunu göstermiştir.

ADSORPTION OF Zn(II) IONS WITH POLYAMINE POLYUREA POLYMER MODIFIED WITH PYROMELLITIC DIANHYDRIDE

SUMMARY

Keywords: Zn(II), adsorption, removal, polyamine polyurea polymer

In this study, adsorption of Zn(II) ions from aqueous solutions was investigated using polyamine polyurea polymer modified with pyromellitic dianhydride (PMPPP). Adsorption studies were carried out to examine effects of parameters such as pH, contact time, amount of adsorbent, initial concentration of heavy metals and the temperature. The experimental data analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models were showed a higher compliance with the Langmuir isotherm representing the monolayer adsorption. Maximum adsorption capacity of PMPPP for Zn (II) ions was calculated to be 119.1 mg.g^{-1} according to Langmuir isotherm. Adsorption kinetics of Zn(II) ions on PMPPP were found to consistent with pseudo second order model.

Thermodynamic calculations showed that the process is exothermic and occurs spontaneously.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsanların ihtiyaçlarının karşılayabilmek için hızla gelişen sanayi sektörü, çevreye bırakılan atık miktar ve türünü arttırmış, bu durum da gerek dünyada, gerek ülkemizde temiz ve sağlıklı gelecek açısından tehdit oluşturmaya başlamıştır [1].

Hızla artan nüfus ve sanayinin gelişmesi çevre kirliliğini, dolayısıyla su kaynaklarının kirlenmesini de bir olumsuzluk olarak beraberinde getirmiştir. Günümüzde içme ve kullanma suları içindeki kirlilik parametrelerden biri de ağır metallerdir ve halk sağlığı için de büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu kirliliğin en önemli kaynaklarından birisi endüstriden kaynaklanan atık sulardır. Çimento üretimi, demir çelik sanayi, otomotiv sanayi, metal kaplama, deri işleme, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleri vb ağır metallerin çevreye yayılımında en etkili endüstriyel çalışmalardır. Sulardaki kirleticilerden en önemlilerinden olan ağır metaller bitkilere ve hayvanlara geçmektedir. İnsanların besin olarak hem bitkisel hem de hayvansal ürünleri kullanması sonucu çevreye atılan ağır metallerin insan vücudunda birikmesine neden olmaktadır. Kadmiyum, krom, bakır, civa, kurşun, nikel ve çinko atık sularda karşılaşılan yaygın ağır metallerdir [2,3]. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha fazla arttırmaktadır. Son derece kararlı olmaları nedeniyle de potansiyel bir tehlike oluşturmaktadır [4].

Alıcı ortamlardan, ağır metallerin giderim yöntemleri arasında bulunan kimyasal çöktürme, ters osmoz, adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtım, iyon değiştirme gibi teknolojiler kullanılmaktadır [5].

Atık sularda ağır metal iyonlarının derişimini azaltmak amacıyla geliştirilen birçok teknolojiden yaygın olarak kullanılan ve yüksek verim elde edilen yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyon yöntemi son yıllarda endüstride ağır metal gideriminde maliyeti ve verimi açısından daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Adsorpsiyon işlemlerinde verimi, kullanılacak adsorban belirler. Ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla adsorban olarak şelatlayıcı polimerler, tekrar kullanılabilirlik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimde belirli metallere karşı seçici olması gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Polimerler, adsorbata özgü bağlanma yeteneğine sahip tekrarlanan birim içerebilmektedir. Adsorban üretiminde, boyut, boyut dağılımı, porözite, hidrofiliklik gibi istenilen fizikokimyasal parametreleri barındıran polimerler kolaylıkla sentezlenebilir ve polimerik yapı tercih edilen fonksiyonel grupla modifiye edilebilir [6].

Bu çalışmada daha önce hazırlanmış ve çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmış olan piromellitik dianhidrat ile modifiye edilmiş poliamin-poliüre reçinesi, Zn(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çalışmada pH, adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Deney sonuçlarının Langmiur ve Freundlich denge etkilerine uygunluğu araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. AĞIR METALLER VE ADSORPSİYON

2.1. Ağır Metaller

Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan ilk tanımlanan zehirlenmeler Japonya’da ortaya çıkmıştır [7].

Ağır metallerin önemli bir kirleticisi grubu oluşturdukları bilinmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi (biyobirikim) de söz konusudur. Biyobirikim, zamanla biyolojik bir organizmada kimyasal konsantrasyonun, doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir. Biyobirikime sebep olan ağır metallerin sulama suları ile tarım ürünlerine geçtiğinin tespit edilmesi besin zincirine girdiklerini göstermektedir. Ağır metallerin belirli dozlarda organizma üzerinde zehir etkisi gösterdiği bilinmektedir. Toksik madde veya zehir, küçük miktarlarda dahi alındığında hayatı ve ona yön veren temel metabolik ve fizyolojik süreçleri olumsuz etkileyen bileşiklerdir. Toksik bir madde mutlak surette ölüme neden olan madde değildir. Etkisi hızlı veya yavaş bir şekilde ortaya çıkabilir [8].

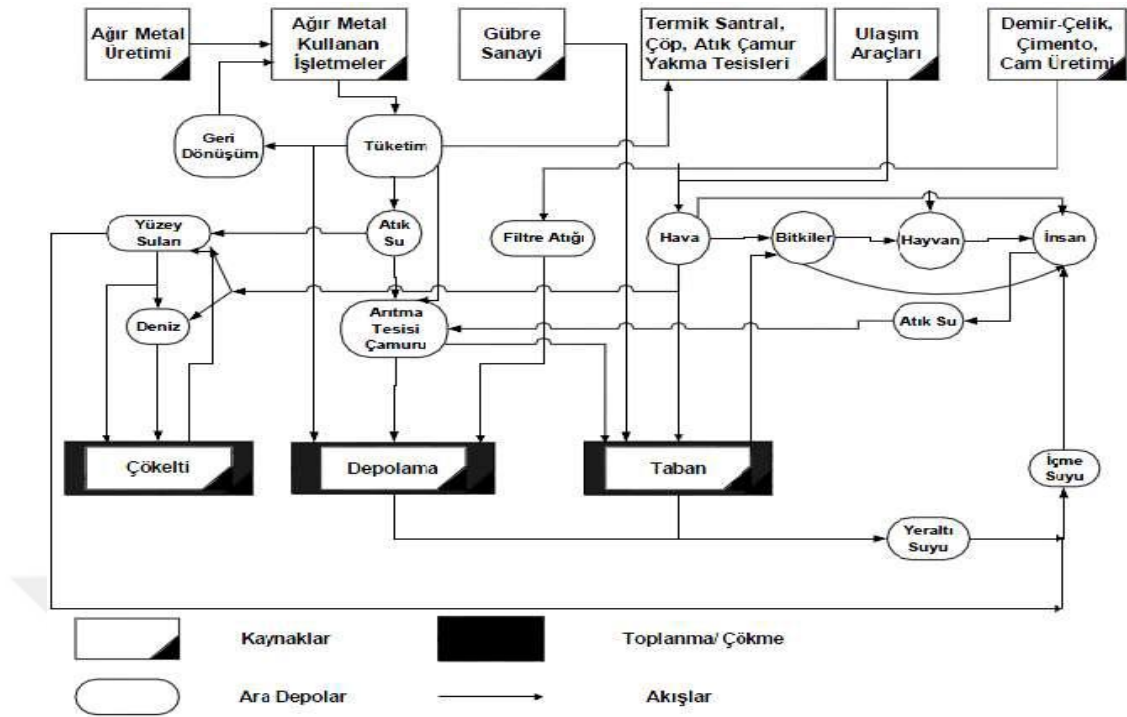
İnsanlar ve diğer canlılar, ağır metallerin bulunduğu sularla, burada yetişen su ürünleriyle ve bu su kaynaklarıyla sulanan tarım ürünleriyle beslenmeleriyle, vücuda alınan ağır metal cinsi ve miktarına bağlı olarak önemli sağlık sorunlarıyla karşılaşmaktadırlar.

Ağır metallerin çevreye yayılımının da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetlerin bir kısmı ve yaydıkları ağır metaller Tablo 2.1.'de gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan da solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar [9].

Tablo 2.1. Temel Endüstriden Atılan Ağır Metal Türleri [10]

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 2.1.'de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayılımı şematik olarak verilmiştir [9].



Şekil 2.1. Şematik Olarak Ağır Metallerin Doğaya Yayınımı [9]

Atık sulardan ağır metal giderimi için, iyon değiştirme, hiperfiltrasyon (ters osmoz), Elektrodializ [11], çöktürme, adsorpsiyon ve solvent ekstraksiyonu gibi yöntemler uygulanmaktadır. [12].

2.1.1. Çinko

Çinko ilk olarak M.Ö. 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından alaşım materyali olarak, pirinç yapımında kullanılmıştır. Bilinen en eski çinko arkeolojik kalıntı Romanya Transilvanya'da Doroseh şehrindeki prehistorik Dacian yerleşim merkezinde bulunmuştur. Bu heykel parçası üzerinde yapılan analizler sonucunda, % 87.5 Zn, % 11.5 Pb ve % 1 oranında Fe içerdiği tespit edilmiştir [13].

Çinko en çok galvanizlemede kullanılmaktadır. İnşaat sektöründeki galvanizli saçlar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer havai hat direkleri galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlardır. Pirinç alaşımı ile otomotiv sanayinde döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinkonun kullanıldığı önemli alanlardır. Çinko oksit yağlı boya ve lastik üretiminde kullanılmaktadır. Çinko, çelik

işleri, rayon ipliği ve elyaf üretimi, öğütülmüş odun hamuru üretimi, katodik işlem yapan sistemlerde soğutma suyunun sirkülasyonu sularında bulunur. Kaplama ve metal işleme endüstrileri atık sularında da çinko bulunur [14].

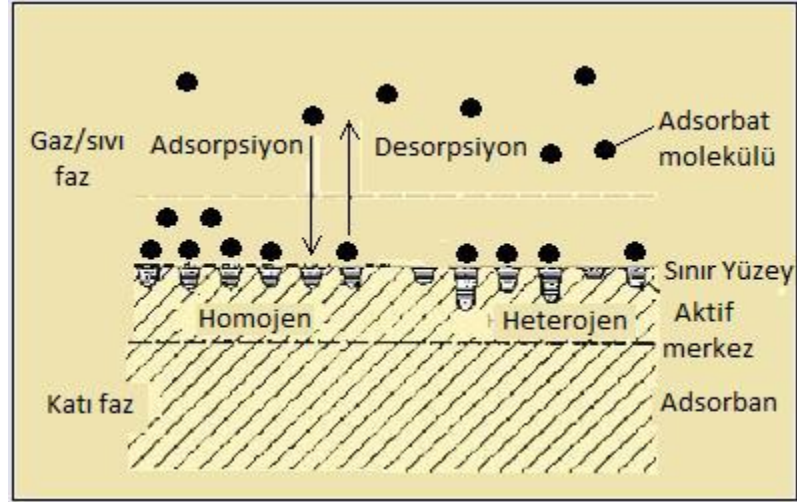
Zn(II) az miktarda bulunduğu zaman mikro besin olarak rol oynar [15]. Bağışıklık fonksiyonunda, DNA sentezinde ve hücre bölünmesinde rol oynar. Ancak aşırı miktarları toksik ve zararlıdır [16]. Zn(II) iyonları biyobozunur değildir [17,18]. Başlıca çinko zehirlenmeleri mide ağrısı, baş dönmesi ve kas zayıflığıdır. Zn(II), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından önerilen birincil kirletici elementler listesinde yer almaktadır [19]. WHO içme sularında müsaade edilebilir Zn(II) limitini 5 mg/L önermiştir [20].

2.2. Adsorpsiyon Tanımı

Adsorpsiyon ilk defa, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından keşfedilmiştir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir yüzeyde tutunmasına adsorpsiyon denir [21]. Bu ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir. Yüzeyde tutulan maddeye “adsorplanan” (adsorbat), yüzeyinde tutulan maddeye ise “adsorban” (adsorbent) denir. Su ve atık su işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı- katı adsorpsiyonudur [22].

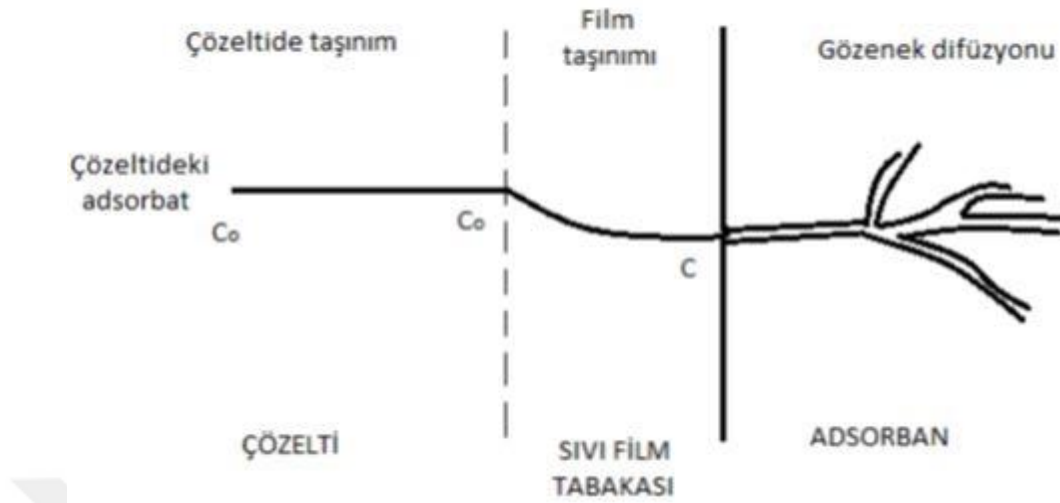
Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir [22].

Şekil 2.2.’de gösterildiği gibi iyon ya da moleküllerin katı adsorban yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması, adsorpsiyon olarak adlandırılırken, tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [23].



Şekil 2.2. Katı Adsorban Yüzeyinde Gerçekleşen Adsorpsiyon ve Desorpsiyon [23].

Sıvı fazdaki adsorbatın, katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dört aşamada gerçekleşmektedir. Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi, adsorpsiyon işleminin ilk aşaması “bulk difüzyon” olarak adlandırılmakta ve sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin sıvı-katı ara yüzeyine doğru difüzyonu şeklinde tanımlanmaktadır. Film difüzyonu veya film taşınımı olarak adlandırılan ikinci aşamada, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımları söz konusudur. Son aşama olan ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği “sorpsiyon” basamağında ise, taşınan adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunması gerçekleşir [23].



Şekil 2.3. Adsorpsiyon İşleminin Basamakları [23]

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir [24].

2.3. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon temelde fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, adsorban üzerine Van der Waals kuvvetleri ile adsorplanmaktadır. Bunun yanı sıra elektrostatik kuvvetler de etkin olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbat ile adsorban arasında kimyasal bağlanma olur [25].

Adsorpsiyonun iki türü arasında en sık görülen fark adsorpsiyonun ısı büyüklüğüdür. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı 40 – 400 kJ/mol kadarken, fiziksel adsorpsiyon halinde adsorpsiyon ısısı, yoğuşma ısısı kadardır ve genellikle 10 – 20 kJ/mol'ü geçmez. Ancak, bazı durumlarda kimyasal adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyon ısından önemli ölçüde farklı olmayabilir. Fiziksel adsorpsiyon herhangi

bir aktivasyon enerjisi gerektirmez, böylece düşük sıcaklıklarda bile, adsorpsiyon oranı çok yüksektir. Diğer taraftan kimyasal adsorpsiyon, aktivasyon enerjisi gerektirir; adsorpsiyon oranı düşüktür ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlıdır [26]. Bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek genel olarak kolay değildir [24].

2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler

pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [27].

Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik olduğunda, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon miktarı azalmaktadır [28].

Adsorbanın yapısı: Adsorbanın yüzey alanı ($m^2.g^{-1}$) birimi ile ifade edilir. Yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar çok olduğu düşünülür, ancak yüzey alanının yanında adsorbanın gözenek boyut dağılımı ve yüzey grupları da adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmakta ve sabit boyuttaki adsorbanlar için belli bir aralıkta adsorban miktarı ile hemen hemen doğrusal olarak artmaktadır. Adsorpsiyon olayında adsorplanan madde molekülleri adsorbanın gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemelerde mikro ($d < 2nm$), mezo ($2 < d < 50 nm$) ve makro ($d > 50 nm$) olmak üzere farklı çapa sahip gözenekler vardır ve genellikle gözenek, aktif karbonun gramı başına m^3 cinsinden hacimce verilir. Mikrogözenekler küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için uygundur. Adsorbanda makrogözeneklerin geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha uygun bir durumdur. Geniş boyutlu olan orta büyüklükteki mezogözeneklerin, adsorplanan maddenin küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir [28].

Temas Süresi: Başlangıçta adsorpsiyon veriminde bir artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Temas süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal adsorblama oranı da düşmeye başlamaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla beraber adsorbanda doygunluk değerinin başlamasıyla beraber adsorpsiyon içe tutulma ile gerçekleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi adsorpsiyon verimini düşürmektedir [29].

Çözeltilerin yüzey alanı: Adsorpsiyon hızı, çözünen maddenin ortamdaki derişimiyle orantılıdır. Çözeltilerin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı da hızla artar ancak adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimdeki artış adsorpsiyon hızının azalmasına neden olur. Kullanılan adsorbanın miktarı sabit tutulup başlangıç metal derişimleri değiştirilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir. Adsorpsiyonun adsorpsiyon kapasitesine ve temas süresine bağlı olarak çözelti derişimi deneysel olarak belirlenir [12].

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta, basınçla veya konsantrasyonla yüzey örtülmesinin derişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi, bir adsorban yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartını tanımlar. Düşük konsantrasyonlarda ya da düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözeltide kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder [30]. Başlıca izoterm modelleri şunlardır.

2.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli iyon konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa

eriştiğini varsayan bir modeldir. Langmuir denklemi eşitlik 2.1’de görüldüğü şekilde ifade edilir.

$$C_e/q_e = C_e/Q_0 + 1/Q_0b \quad (2.1)$$

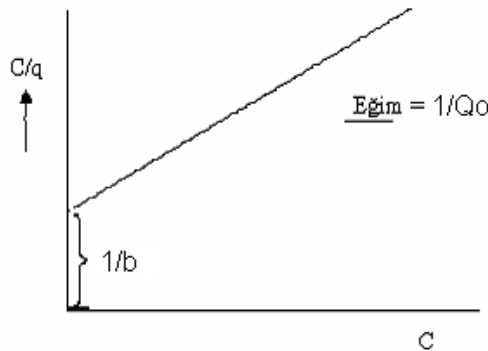
q_e : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan bileşen / g adsorban)

C_e : Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan bileşen konsantrasyonu (mmol adsorplanan bileşen / L çözelti)

Q_0 : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabittir (L/mmol)

Şekil 2.4.’te görüldüğü gibi C_e/q_e değerinin C_e ile değişim grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q_0b$, eğimi $1/Q_0$ yi verir. b sabitinin değerine bakılarak adsorpsiyonun konsantrasyon ile değişimi hakkında fikir edinilebilir. Eğer b sabiti büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda tamamlanır ve b terimi küçük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge konsantrasyon aralığında iyi sonuç vermekte olduğu anlamı çıkarılmaktadır. Q_0 büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyük ise b büyüktür [31].



Şekil 2.4. Langmuir İzotermi

Bu izoterm belirli şartlarda geçerlidir. Bu şartlar;

- Adsorban homojendir.
- Hem çözünen hem çözücü eşit molar yüzey alana sahiptir. (Uygulamada buna çok dikkat edilmez.)
- Hem yüzey hem bulk fazlar ideal davranış gösterir. (Örneğin çözünen-çözünen veya çözünen-solvent etkileşimi yoktur.)
- Adsorpsiyon tabakası monomolekülerdir.
- Yüzey enerjik olarak homojendir. Komşu adsorbe olmuş molekül veya atomlar arasında etkileşim yoktur [32].

2.5.2. Freundlich izotermi

Çözelti ortamında gerçekleşen adsorpsiyon için, Alman fizikokimyacı Herbert Max Finaly Freundlich (1840-1941) tarafından Freundlich eşitliği türetilmiştir. Homojen olmayan katı yüzeyine çözelti ortamında gerçekleşen adsorpsiyon için kullanılan konsantrasyon (C) yerine, gaz yada buhar fazında adsorpsiyonlar için basınç kullanılmaktadır. Genel olarak Freundlich modeli iyon derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir.

Freundlich tarafından deneysel sonuçlara dayanarak türetilen eşitlik;

$$q = k C^{1/n} \quad (2.2)$$

Bu denklemde;

q; 1g katının yüzeyinin adsorbe ettiği madde miktarını

C; adsorban ile dengede bulunan çözelti konsantrasyonu

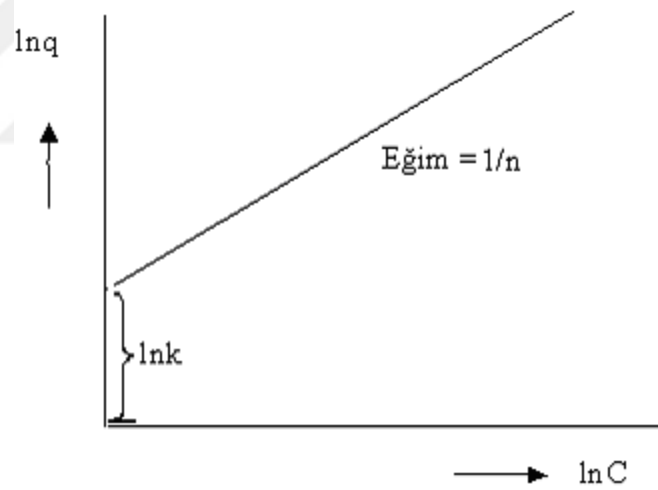
k; adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti

n; adsorpsiyon yoğunluğuna bağlı Freundlich sabiti değerleri göstermektedir.

Bu denklemdeki q değerinin logaritmasının (lnq), konsantrasyon değerinin logaritması (lnC) ile değişimine ait grafik çizildiği zaman, elde edilen doğrunun -y-

eksenini kesim noktasından ve eğiminden sırası ile 'k' ve 'n' değerleri hesaplanabilmektedir. Freundlich sabitlerinden biri olan 'k' değeri adsorplayıcının adsorplama yeteneği olarak ifade edilmektedir. Buna bağlı olarak diğer sabit olan 'n' değeri ise adsorplananın adsorplama eğilimi veya adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon ile değişimini yani yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu değerlerin yüksek olması adsorplama kapasitesinin ve adsorbanın adsorpsiyona eğiliminin yüksek olduğu anlamını taşımaktadır. Freundlich izotermi, Langmuir izotermi gibi adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşması hali ile değil heterojen yüzeylerde sonsuz yüzey kaplama durumunu ifade etmektedir. Freundlich eşitliği aynı zamanda aşağıda gösterildiği gibi de yazılabilmektedir ve bu denkleme göre çizilen grafik de şekil 2.5' de gösterilmektedir [31].

$$\ln k = \ln q + 1/n \cdot \ln C \quad (2.3)$$



Şekil 2.5. Freundlich İzotermi

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılmasında önemli bir adımdır. Bir çözeltilde bulunan adsorblananın adsorban tarafından adsorplaması işleminde 4 ana basamak vardır.

- Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorblanan adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- Film tabakasına gelen adsorblanan buradaki durgun kısmından geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabaka difüzyonu)
- Sonra adsorbanın gözenek boşluklarına doğru ilerler (parçacık içi difüzyon)
- En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Adsorbanın bulunduğu faz eğer hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülmeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işlemin ilk birkaç dakikasında 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağı 3. basamak olarak söylenebilir [33].

Çeşitli kinetik modelleri vardır. Adsorpsiyon hızını belirlemek için sık kullanılan eşitlikler Tablo 2.2.'de doğrusal halleri ile birlikte verilmiştir.

Tablo 2.2. Adsorpsiyon Kinetik Eşitlikleri ve Doğrusal Formları [34]

	Eşitlik	Doğrusal Form	Grafik
Psödo birinci derece	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t$	$\log(q_e - q_t) - t$
Psödo ikinci derece	$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	$\frac{t}{q_t} - t$

2.6.1. Pseudo birinci dereceden kinetik model

Sorpsiyon kinetiğini açıklamak için kullanılan bir model olarak Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Bu model, pek çok durumda, toplam adsorblama süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorblama çalışmalarının ilk 20-30 dakikası için uygunluk gösterir [35]. Lagergren eşitliği 2.4.'te verilen denklem ile ifade edilmektedir [36].

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2.4)$$

Burada;

q_e : Adsorbanın denge anındaki birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı
($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

t : Temas süresi (dak)

q_t : Adsorbanın herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})

$\ln(q_e - q_t) - t$ grafiği çizilerek bu grafiğin eğiminden k_1 değerine, kesim noktasından ise q_e değerine ulaşılır.

2.6.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model

Hayali ikinci derece eşitliği, katı fazın adsorplama kapasitesini ölçmek için kullanılmaktadır ve bir hız kontrol adımı olarak kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlamaktadır. Tüm adsorblama süresince uygunluk gösterir. 2.5.'te verilen denklem ile ifade edilmektedir [35].

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.5)$$

Burada;

q_e : Adsorbanın denge anındaki birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı
($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

t : Temas süresi (dak)

q_t : Adsorbanın herhangi bir t anında birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (mg.g^{-1})

k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dak}^{-1}$) [36].

Grafik t' 'ye karşılık t/q_t değerleri alınarak çizilmekte k_2 ile q_e değerine ulaşılmaktadır.

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir. Serbest enerji değişimi (ΔG°) reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği, diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiği adsorpsiyon sırasındaki entropi değişiminden (ΔS°) anlaşılır. Standart entalpi değişimi (ΔH°) ise reaksiyonun ısı değişimi hakkında bilgi verir [37].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.6)$$

Bu bağıntı bir reaksiyonun kendiliğinden oluşum istemini göstermektedir. Kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde standart ΔG negatif olur. ΔG 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı, tepkimenin zıt yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir. Standart entalpi değişimi (ΔH°) ile standart entropi değişimi (ΔS°) olmak üzere iki termodinamik fonksiyonu içerir. Entalpi, sabit basınçtaki bütün olaylarda iç enerji ve sistemle çevre arasındaki işi açıklayan bir fonksiyondur. Entropi hal fonksiyonu ise evrenin iş yapma kabiliyetindeki değişikliğin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir [35].

Sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış faz için denklem 2.7 kullanılabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (2.7)$$

K_d : adsorpsiyon denge sabiti

R :Gaz sabiti(kJ/mol K)

T :Mutlak sıcaklık (K)

Denklem 2.6 ve 2.7'i birbirine eşitlersek;

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.8)$$

$$\ln K = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (2.9)$$

$\ln K$ ve $1/T$ arasında grafik çizdiğimizde elde edilen doğrunun eğiminden ve kayma değerinden ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanabilir.

2.8. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada daha önce sentezlenmiş olan piromellitik dianhidrat ile modifiye edilmiş poliamin-poliüre reçinesi, Zn(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çalışmada pH, adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi ile analiz edilip, kinetik ve termodinamik değerlendirme yapılmıştır.

Cohello ve arkadaşları yaptığı çalışmada jatropha biyokütlesinden türemiş üç biosorbent (ağaç kabuğu, besidoku ve tohum kaplı besidoku) ile sudan Zn(II) iyonlarının giderimini adsorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir. Zn(II) iyonunun maksimum giderim şartlarına etkisinin optimizasyonu amacıyla başlangıç pH, konsantrasyon, karıştırma süresi gibi parametreler çalışılmıştır. Çalışmanın Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu görülüp, optimum pH 5, çözeltinin kütle başına adsorpsiyonu 8 g.L⁻¹ ve karıştırma süresi 60 dakika bulunmuştur. Langmuir modeline göre ağaç kabuğu, besidoku ve tohum kaplı besidoku biosorbentleri ile elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 14.582, 15.888 ve 14.674 mg.g⁻¹ bulunmuştur [38].

Najam ve Andrab, sulu çözeltilerden Zn(II) iyonunun giderimini için ceviz kabuğu ile adsorpsiyonunu çalışmışlardır. 100 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan çözeltide, optimum pH 5, karıştırma süresi 80 dakika ve Langmuir modeli ile uyumlu olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 7.47 mg.g⁻¹ bulunmuştur [39].

Kaushal ve Singh, yaptığı bu çalışmada toprak türevli (hint kirazı, semen ve ashok ağacı yaprakları) adsorbanlar kullanılarak Zn(II) iyonunun sulu çözeltilerden giderimini araştırmıştır. pH, başlangıç dozu, başlangıç konsantrasyonu gibi parametreleri incelemiş, izoterm modellerinde adsorpsiyon verimliliğini gözlemlemişlerdir. Çalışma, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinde denge uyumu göstermiştir. Maksimum Zn(II) iyon verimliliği kullanılan adsorbanlara göre sırasıyla (hint kirazı, semen ve ashok ağacı yaprakları) %75, %85 ve %82 olarak bulunmuştur [40].

Zhu, Dong, Chen ve Naidu, likit faz prensip metodunu kullanarak sentezledikleri ATHP'yi, sulu çözeltilerden Zn(II) giderimi için adsorban olarak kullanmışlardır. pH, karıştırma süresi hesaplanmış, denge adsorpsiyon verileri, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Kaganer-Radushkevich izotermi kullanılarak modellenmiştir. Adsorpsiyon pH 5,5'te 180 dakikada dengeye ulaşmıştır. Zn(II)'nin Freundlich modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür [41].

Song ve arkadaşları, bu çalışmada doğal grafiten düşük saflıkta hazırlanan GO ile, sulu çözeltilerden Zn(II)'nin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Langmuir modeli ile uyumlu olan Zn(II)'nin, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 7'de 73 mg.g⁻¹ olduğu görülmüştür [42].

Andrabi ve arkadaşları, sulu çözeltilerden Zn(II) iyonunun adsorpsiyonunu, poplar ağaç talaşı kullanarak incelemiştir. Adsorban dozu, metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH ve sıcaklığı çalışılmıştır. Langmuir ve Freundlich modelleri, deneysel verilerin mekanizması için elde edilmiş, sonuçlar Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Optimum pH 6, karıştırma süresi 70 dakika ve maksimum adsorpsiyon 8,477 mg.g⁻¹ bulunmuştur [43].

Amer ve arkadaşları, *Sophora japonica* (spj) ağacının kabuk tozu ile, sulu çözeltilerden Zn(II) iyonunun adsorpsiyonunu incelemiştir. Metal adsorpsiyonu için önemli parametrelerden biri olan pH, bu çalışmada pH 1.0-8.0 aralığında çalışılmış, maksimum metal iyon adsorpsiyonu pH 6.0-7.0 olarak gözlemlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun, adsorpsiyon kapasitesini belirlemede önemli bir parametre olan doz miktarı 0,5 g/ 0,1 L bulunmuştur. Metal iyon adsorpsiyonunda, temas süresinin 120 dakikaya kadar düzenli arttığı görülmüştür. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Rad-ushkevich ve Temkin izoterm modelleri ile analiz edilmiş ve Langmuir modeli ile uyumlu olduğu izlenmiştir. Termodinamik parametreler çalışılmış ve Zn(II) iyon adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik proses olduğu görülmüştür [44].

Okpaneke ve arkadaşları, 'Breadnut' bitkisinin kabuğundan aktifleştirilmiş karbon ile Zn(II)'nin adsorpsiyonunu incelemiştir. pH 5,5-6 arasında maksimum adsorpsiyon sağlanmış, dengeye ise 150 dakika sonra ulaşılmıştır. Metal iyon adsorpsiyonu sıcaklık ile artmıştır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri analiz edilmiş ve Zn(II)'nin Freundlich adsorpsiyon modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür [45].

Kubilay ve arkadaşları, doğal bentonit ile sulu çözeltilerden Zn(II)'nin giderimini çalışmıştır. Adsorpsiyon için uygun sıcaklık çalışması 20, 50, 75 ve 90 °C'de yürütülmüş ve maksimum adsorpsiyon pH 7.0'de, 20 °C'de %100 Zn(II) olarak bulunmuştur [46].

Karthikeyan ve arkadaşları, kitosan ile Zn(II)'nin adsorpsiyonunu incelenmiştir. Çalışmada pH 7.0, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, karıştırma süresi optimum 6 dakika olarak belirlenmiştir. Termodinamik ve denge parametreleri, çalışmanın endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir [47].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Zn (II) derişimlerinin ölçümü için Shimadzu marka AA-6200 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı.

Çalışmanın tüm aşamalarında, pH ölçümleri ve ayarlamaları WTW marka pH 720 model dijital göstergeli pH metre cihazı ile yapıldı. Çalışmada, numunelerin karıştırılması için IKA marka KS4000i model, 500 rpm'e kadar karıştırma yapabilen, ısıtıcılı ve sıcaklık kontrollü orbital karıştırıcı kullanıldı. Tartımlar AND marka GR-200 model hassas terazide yapıldı.

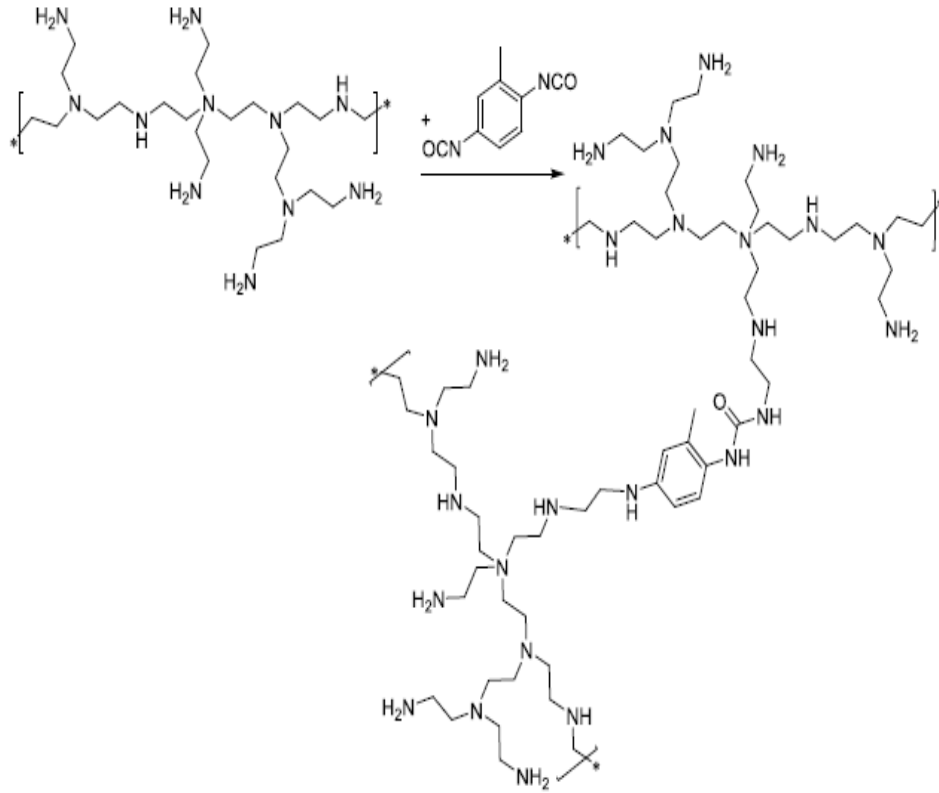
3.2. Kullanılan Kimyasallar

Adsorpsiyon çalışmasında kullanılan Zn(II) elementinin stok çözeltisi, Merck marka $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzlarından 1000 mg.L^{-1} konsantrasyonu için gerekli miktarlarda alınarak hazırlandı. Çalışmada adsorban olarak piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin poliüre polimeri (PMPPP) kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanması için destile su kullanıldı.

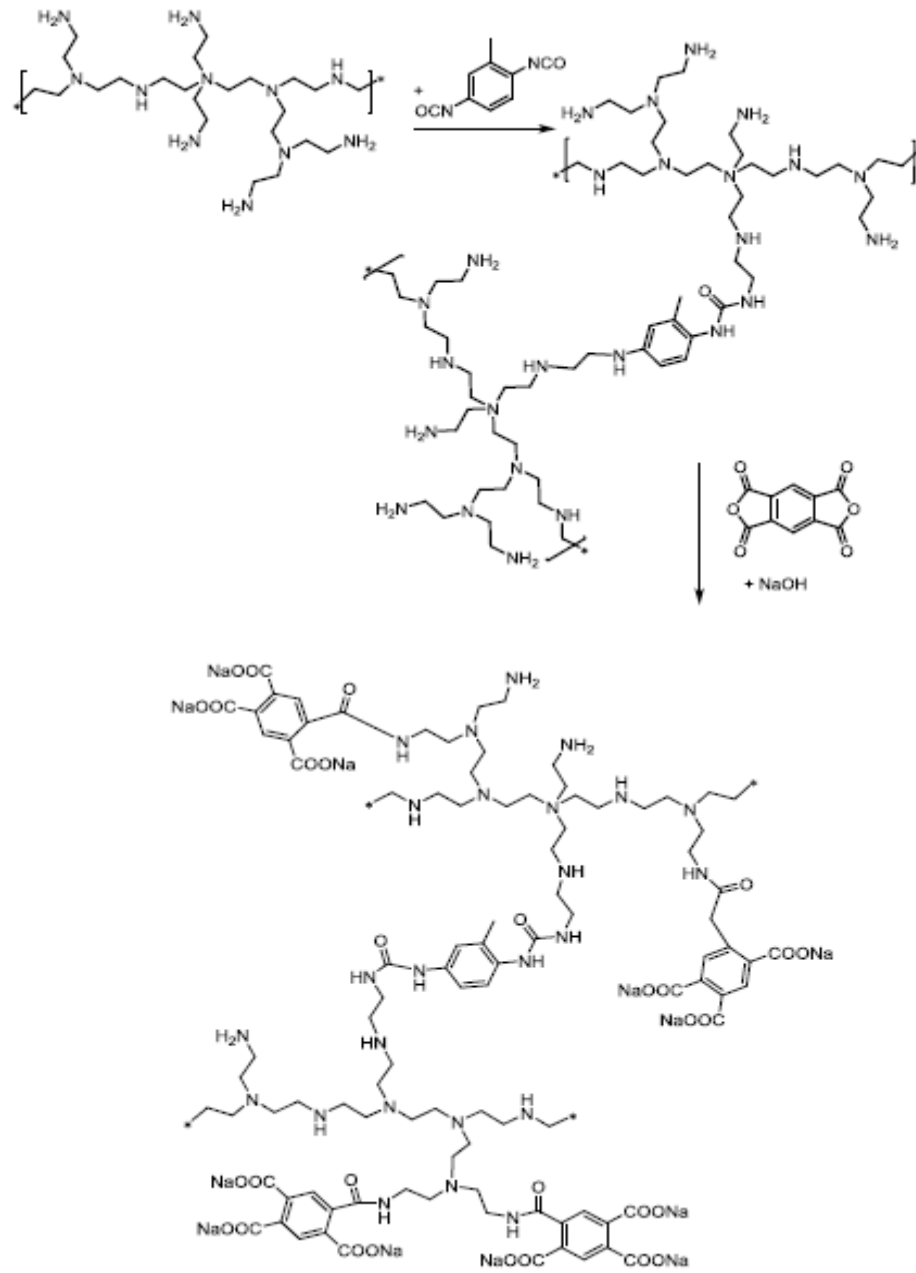
3.3. Polimer Sentezi ve Modifikasyonu

Çalışmada daha önce başka bir çalışma için sentezlenmiş poliamin-poliüre polimeri (PPP) kullanıldı. Bu polimerin modifikasyonu, piromellitik dianhidrit (PMDA) ile yapılarak çalışmada poliamin-poliüre polimerinin piromellitik dianhidrit (PMDA) ile modifikasyonu sonucu elde edilen PMPPP kullanılmıştır [35].

Sentezlenen polimer reaksiyon şeması Şekil 3.1’de, modifikasyonu yapılan polimerin reaksiyon şeması ise Şekil 3.2’de verildi.



Şekil 3.1. Poliamin-Poliüre Polimerinin Reaksiyon Şeması [35]



Şekil 3.2. Poliamin-Poliüre Polimerinin PMDA ile Modifikasyonunun Reaksiyon Şeması [35]

3.4. Deneysel Çalışma Yöntemleri

Çalışmada kullanılan Zn(II) metal iyonunun, çözelti hacmi 50 mL derişimi olarak seçildi. pH değışimi, adsorpsiyon dozu, karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelendi. Standart ve çalışma çözeltileri 1000 mg.L⁻¹ stok çözeltiden hazırlandı. Adsorpsiyon sonrası metal iyonlarının kalan konsantrasyonları analiz edilerek kaydedildi.

3.4.1. Kesikli sistem ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Zn(II) metal iyonunun, PMPPP ile adsorpsiyonu kesikli sistemde çalışıldı. Stok çözelti olarak 1000 mg.L⁻¹ Zn(II) çözeltisi hazırlandı. Çalışma çözeltileri stok çözeltiden seyreltilerek hazırlandı. Erlenlere 50 mL lik çözeltiler alındı, pH ayarlamaları yapıldı, farklı polimer miktarları eklenerek, belirlenen zaman aralıklarında 200 rpm hız ve belirlenen farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapıldı.

Karıştırıcıdan alınan numuneler, mavi bant filtre kağıdından geçirilerek, kalan metal derişimi AAS cihazında ölçüldü. Birim adsorban başına adsorplanan metal iyonları miktarı denklem 3.1 ile hesaplandı [48].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (3.1)$$

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg.g⁻¹)

C_0 : Metal iyonu başlangıç konsantrasyonu (mg.L⁻¹)

C_e : Dengede sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg.L⁻¹)

V : Adsorban hacmi (mL)

m : Adsorban miktarı (g)

3.4.2. Adsorpsiyon izotermi, kinetiği, sıcaklık etkisi ve termodinamiğinin incelenmesi

Çalışmada Langmiur ve Freundlich izoterm eşitlikleri ile Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik eşitlikleri uygunluğu araştırıldı.

100 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda, pH'ı 5 olan ve 50 mL hacmindeki metal çözeltileri 250 mL lik erlenlere konuldu. Çözeltilere 0,05 g adsorban eklenerek, 120 dak karıştırma süresinde, 298 ile 328 K aralığında değişen sıcaklıklarda çalışıldı. Denge konsantrasyonları (C_e), adsorplanma miktarları (q_e), K denge sabiti ve ΔG hesaplandı.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Polimer Karakterizasyonu

4.1.1. Modifiye polimerin karakterizasyonu

Çalışmada, daha önce başka bir çalışma için sentezlenmiş ve modifiye edilmiş polimer kullanıldı. Bu polimerin karakterizasyonu, FTIR analizi daha önce yapılan çalışmada incelenmiştir [35]. PPP VE PMPPP'nin elementel analiz sonuçları Tablo 4.1.'de verildi.

Tablo 4.1. PPP ve PMPPP'nin Elementel Analiz Sonuçları [35].

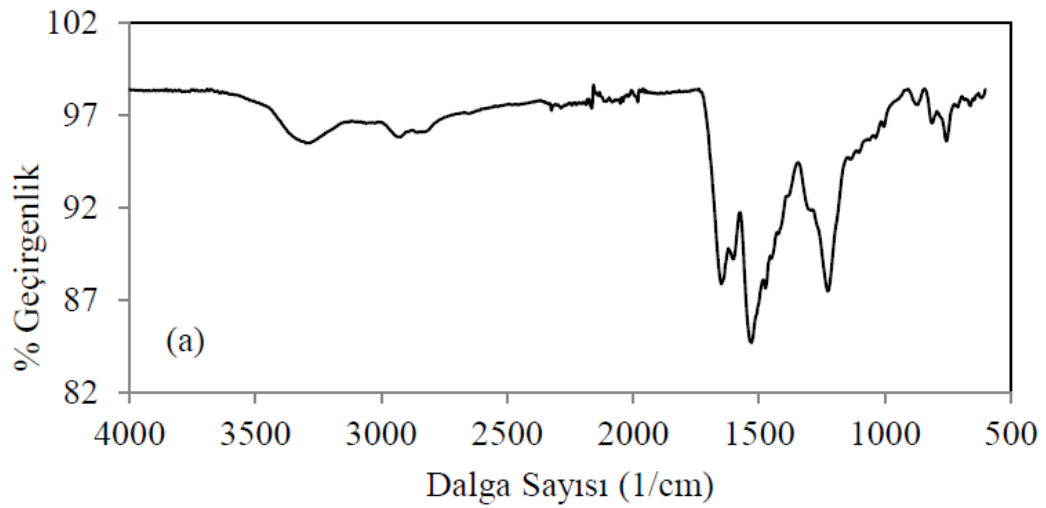
Polimer	%C	%H	%N
PPP	53,25	7,58	21,10
PMPPP	46,52	6,41	14,69

PMPPP'de polietilenimin poliüre polimerinin yapısını PMDA ile giren aromatik polikarboksilik asit birimlerinin çok sayıda oksijen içermesi ve bunların bazik şartlarda sodyum tuzuna dönüşmüş olması inorganik içeriği artıracaktır. Bu durumda organik içeriğin tamamında yüzdesel azalmalar beklenecektir. Bu paralelde ele geçen kompozit PMPPP'nin elementel analiz içeriğinde % C miktarı PPP'ye göre % 53,25 den % 46,52 ye, % H ise % 21,10 dan % 14,69 a düşmüştür [35].

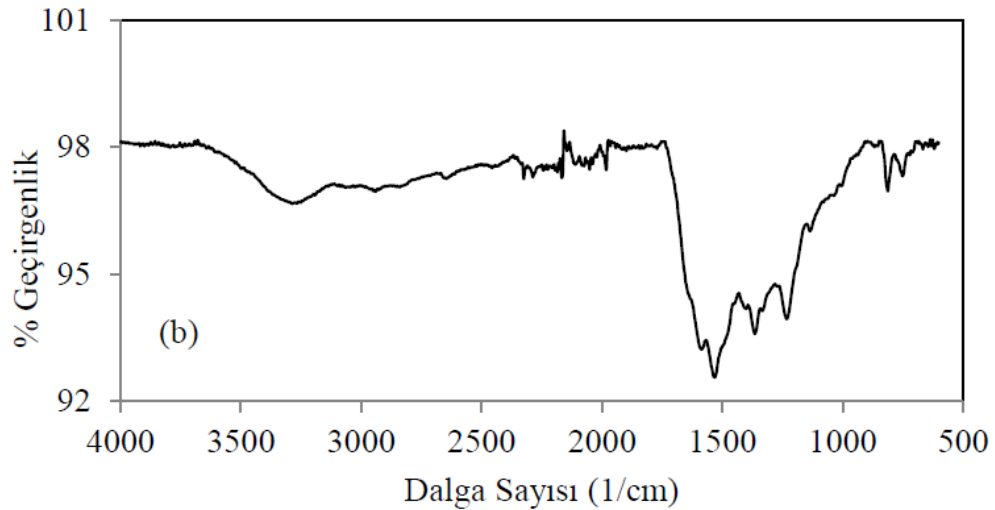
PPP ve PMPPP ait FTIR spektrumları Şekil 4.1'de verildi. PPP' ye ait spektrumda (a), üretan gruplarının amid N-H ve alifatik N-H' larını karakterize eden güçlü bantlar olan N-H gerilme titreşimleri 3305 cm^{-1} civarında ortaya çıkmıştır. TDI' nın fenil parçalarından kaynaklanan aromatik C-H gerilmeleri 3063 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. PPP' ye ait alifatik hidrokarbon gerilmeleri $2932\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ aralığında

iki pik olarak kaydedilmiştir. Üretan gruplarının C=O titreşimleri 1645 cm^{-1} 'de, aromatik C=C gerilmeleri ise 1601 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. 1531 cm^{-1} 'deki kuvvetli bant, amin ve amid gruplarının N-H bükülmesine atfedilmiştir. Alifatik C-H deformasyon bantları 1415 cm^{-1} civarında ve üretan gruplarının CON gerilmeleri 1227 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [35].

PMPPP'nin FTIR spektrumunda (b), 3298 cm^{-1} 'deki güçlü pik, amin ve amid gruplarının N-H gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. 3055 cm^{-1} 'de görülen pik, TDİ ve PMDA'nın fenil grularına ait C-H gerilme titreşimleridir. Polimer iskeletine ait C-H gerilme bantları 2949-2864 cm^{-1} aralığında görülmüştür. 3500-2500 cm^{-1} aralığındaki deformasyon polimerin hafif asidik doğası ve moleküller arası hidrojen bağlarına atfedilebilir. Bu nedenle, amid gruplarının C = O gerilmeleri alt dalga sayısına kaymış ve 1634 cm^{-1} ortaya çıkmıştır. Alifatik hidrokarbonların C-H deformasyon bantları 1591'de, N-H esneme deformasyonları 1531 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1371 cm^{-1} ve 1232 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla C-N ve CON titreşimlerine atfedilebilir [35].



(a)



(b)

Şekil 4.1. (a) PPP, (b) PMPPP FTIR Spektrumları [35]

4.2. PMPPP ile Zn(II) İyonunun Adsorpsiyonu

4.2.1. pH etkisi

Sulu çözeltilerden ağır metallerin gideriminde pH önemli bir parametredir. Çünkü pH, adsorbanın çözünürlüğünü ve adsorbatın iyonlaşma derecesini etkiler [49]. Zn(II) çözeltisinin optimum pH değerini belirlemek amacıyla, 50 mg/L Zn(II) iyonlarını içeren, 50 mL hacmindeki çözeltiler 0,05 g PMPPP eklenerek 298 K'de,

120 dakika karıştırıldı. Tablo 4.2.'de Zn(II) metali için, deney şartları (çözelti hacmi, adsorban dozu, karıştırma hızı, temas süresi, sıcaklık) ve adsorplanma miktarı verilmiştir. pH 1.0-7.0 aralıklarında deneysel çalışmalar yapıldı. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, adsorbe edilmiş Zn(II) iyonların miktarı pH 1.0'da çok düşüktür. pH 1.0'dan pH 4.0 a hızlıca bir artış açığa çıkmıştır. Zn(II) metalinin adsorpsiyonunda pH 4.0 ve 5.0 arasında küçük artışlar gözlenmiş, fakat pH 5.0 ve pH 7.0 arası adsorpsiyon miktarı değişmemiştir. Bu sebeple Zn(II) adsorpsiyonu için, sonraki çalışmalarda kullanılan pH 5.0 olarak seçilmiştir.

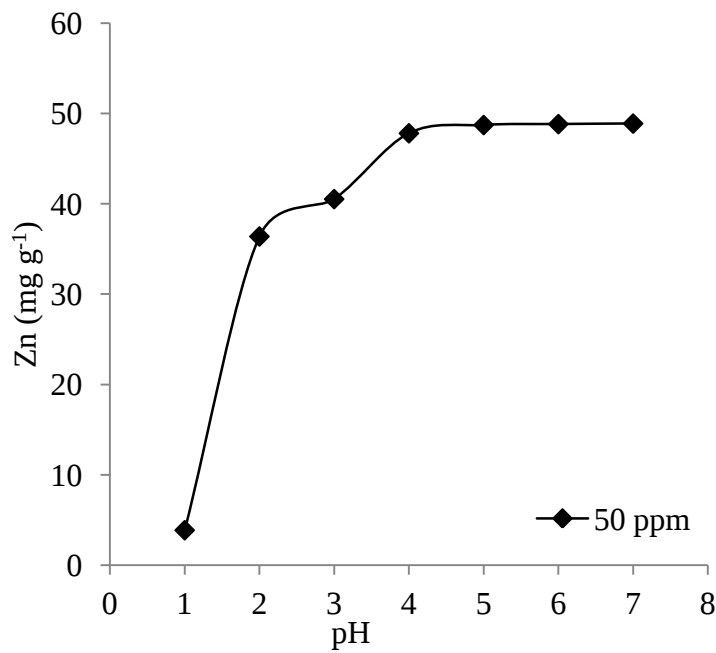
Şelatlayıcı ligant içeren polimerlerle yapılan metal adsorpsiyonları bu ligantlar ile metal arasında oluşan şelasyona bağlıdır ve bu şelatlayıcı ligantların çoğu zayıf asidin konjuge bazı olup hidrojen iyonuna güçlü afiniteleri vardır. Bu sebeple de şelasyon pH değişimine önemli derecede bağımlıdır. Asidik çözelti içerisindeki amin grubunun donörleri olan N ve O atomları yüksek konsantrasyondaki hidrojen iyonları ile şelat yapmayı tercih edeceğinden düşük pH da Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu azdır. pH artışı ile protonasyondan kurtulan amin grupları Zn(II) iyonları ile şelat oluşturabilir hale gelmiş, bu sebeple pH artışına bağlı olarak Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda artış gözlenmiştir [50,51,52]

Tablo 4.2. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonuna pH Etkisi

pH	C_e (mg/L)	q_e (mg g ⁻¹)
1	46,215	3,875
2	3,6	36,4
3	9,46	40,54
4	2,175	47,825
5	1,16	48,84
6	1,6	48,4
7	1,8	48,2

Tablo 4.2 (Devamı)

Deney şartları	Çözelti hacmi	50 mL
	Adsorban miktarı	0,05 g
	Karıştırma hızı	200 rpm
	Temas süresi	120 dak
	Sıcaklık	298 K



Şekil 4.2. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

4.2.2. Temas süresi etkisi

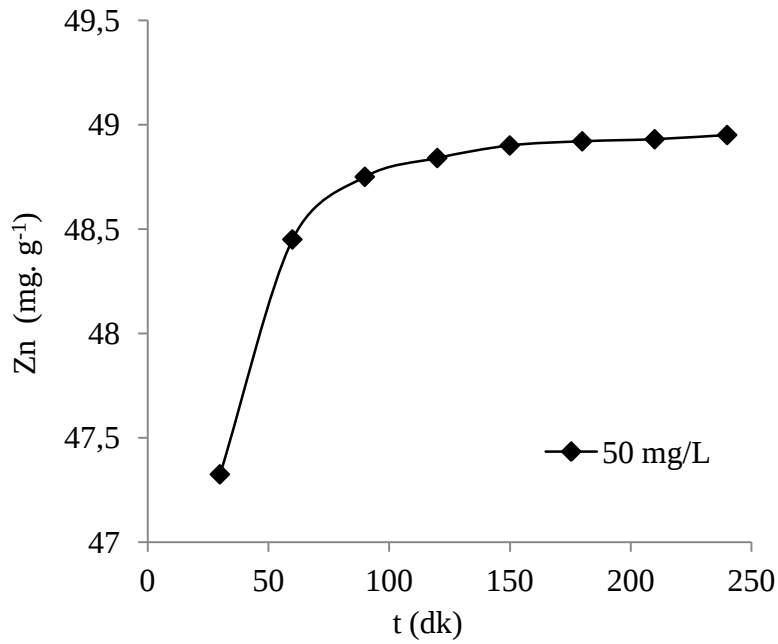
Temas süresini tespit etmek amacıyla, 50 mg.L⁻¹ Zn(II) içeren 50 mL çözeltiler, 0,05 g PMPPP eklenerek 30 ile 240 dakika arasında değişen sürelerde karıştırıldı. Tablo 4.3'de Zn(II) metali için, deney şartları (çözelti hacmi, adsorban dozu, karıştırma hızı, pH, sıcaklık) ve adsorplanma miktarı verilmiştir. Şekil 4.3.'de görülebileceği üzere sadece 30-60 dakika arası adsorplanan Zn(II) iyonları miktarında anlamlı bir değişim olmuştur. 60-120 dakika arasında gözlenen oynamalar 120-240 dakika arasında ise tamamen önemini yitirmiştir. Kısaca 120 dakika boyunca adsorplanan Zn(II) iyonlarının miktarı temas süresi artışına bağlı olarak az ya da çok artış

göstermiş daha sonra sabitlenmiştir. Bu sebeple uygun temas süresinin 120 dakika olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 4.3. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

Temas Süresi (dk)	C_e (mg/L)	q_e (mg.g ⁻¹)
30	2,68	47,33
60	1,55	48,45
90	1,65	48,83
120	1,16	48,84
150	0,95	49,05
180	0,77	49,23
210	0,71	49,29
240	0,59	49,41

Deney Şartları	Çözelti hacmi	50 mL
	Adsorban miktarı	0,05 g
	Karıştırma hızı	200 rpm
	pH	5
	Sıcaklık	298 K



Şekil 4.3. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunun Temas Süresi ile Değişimi

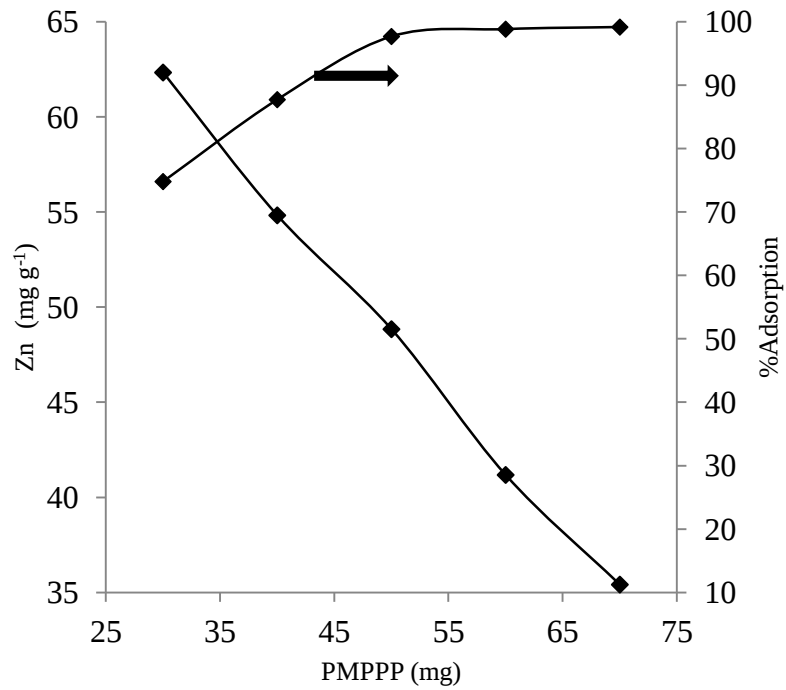
4.2.3. Adsorban miktarı etkisi

Adsorban dozunun etkisini belirlemek için, 50 mg.L⁻¹ Zn(II) içeren 50 mL çözeltilere, daha önce belirlenen uygun pH:5 değerindeki çözeltilere 0,03 ile 0,07 g aralığında değişen miktarda PMPPP ilave edilerek, tespit edilen uygun temas süresince 120 dak. karıştırıldı. Adsorban dozu etkisi, adsorpsiyonun çalışmalarının neredeyse tamamında incelenen bir parametre olup bu çalışmada da adsorpsiyon yüzdesi ile birim adsorban başına adsorplanan Zn(II) miktarının adsorban miktarına bağlı olarak değişimi Tablo 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.4.’de görüldüğü gibi PMPPP miktarının artmasıyla, adsorplanan Zn(II) iyonları miktarında azalma olurken yüzde adsorpsiyon miktarı artmıştır [53,54]. Çalışmanın diğer kısımlarında adsorban miktarı 0,05 g kullanılmıştır.

Tablo 4.4. Zn(II) iyonunun adsorpsiyonuna PMPPP miktarının etkisi

Adsorban miktarı (mg)	C_e (mg/L)	q_e (mg.g ⁻¹)
30	2,67	47,32
40	1,55	48,45
50	1,65	48,83
60	1,16	48,84
70	0,95	49,05

Deney şartları	Çözelti hacmi	50 mL
	Temas süresi	120 dak
	Karıştırma hızı	200 rpm
	pH	5
	Sıcaklık	298 K



Şekil 4.4. Zn(II) İyonunun Adsorpsiyonunun PMPPP Miktarı ile değişim

4.2.4. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

Başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir [55]. Zn(II) iyonlarının, metallerin başlangıç konsantrasyonuna etkisini incelemek amacıyla, başlangıç konsantrasyonları 50 ile

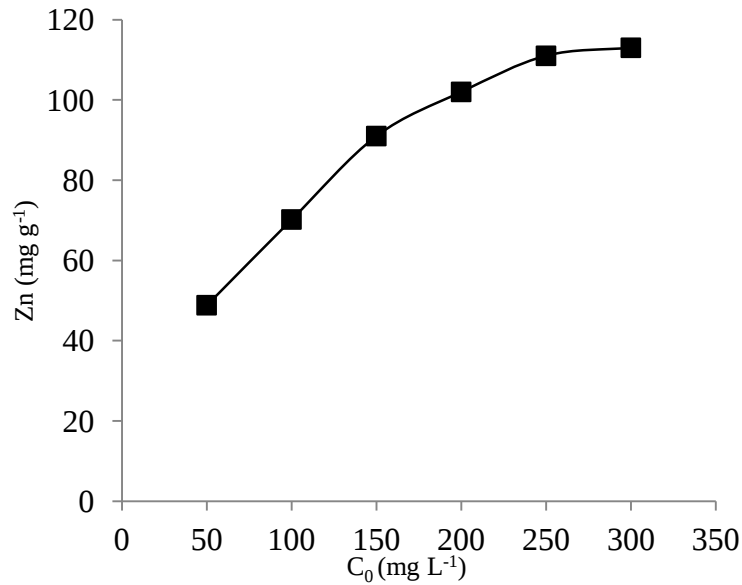
300 mg.L⁻¹ arasında değişen Zn(II) metalinin çözeltileri, daha önce tespit edilen uygun şartlarda çalışıldı. Tablo 4.5.'de deney şartları ve q_e gösterildi. Adsorplanan metal iyonlarının miktarı adsorpsiyon dengesi oluşana kadar başlangıç konsantrasyonunun artışına bağlı olarak arttığı görüldü ve Şekil 4.5.'de gösterildi. Adsorplanan iyon miktarı 250 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundan sonra anlamlı bir değişiklik göstermemiştir. Bu durum adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma bölgelerinin doygunluğu ile açıklanabilmektedir [56,57].



Tablo 4.5. PMPPP ile Zn(II) İyonunun Adsorpsiyonunun Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)	C _e (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)
50	1	49
100	24	76
150	59	91
200	88	102
250	139	111
300	187	113

Deney şartları	Adsorban miktarı	0,05 g
	Temas süresi	120 dak
	Karıştırma hızı	200 rpm
	pH	5
	Sıcaklık	298 K



Şekil 4.5. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunun Metal İyonları Başlangıç Konsantrasyonu ile Değişimi

4.2.5. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği

PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisinin belirlenebilmesi amacı ile 100 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda ve 298, 308, 318, 328 K sıcaklıklarında çalışmalar yapılmıştır. Tablo 4.6.'da deney şartları (pH, çözelti hacmi, temas süresi,

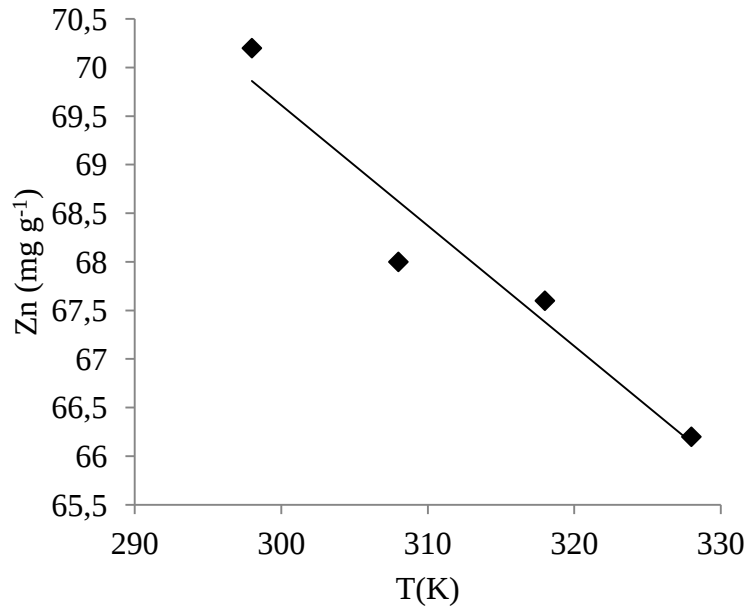
kariştırma hızı, başlangıç konsantrasyonu) ve farklı sıcaklıklardaki q_e değeri verildi. Sıcaklıkların, metal iyonlarının adsorplanmasına etkisini gösteren grafik Şekil 4.6.'da verildi.

Sıcaklık artışı ile PMPPP üzerine adsorplanan metal iyonları miktarında azalma görüldü. Sıcaklıkla ters orantılı olarak adsorplanan metal iyonları miktarındaki azalma prosesin ekzotermik olduğunu gösterdi.

Tablo 4.6. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonuna Sıcaklık Değişiminin Etkisi

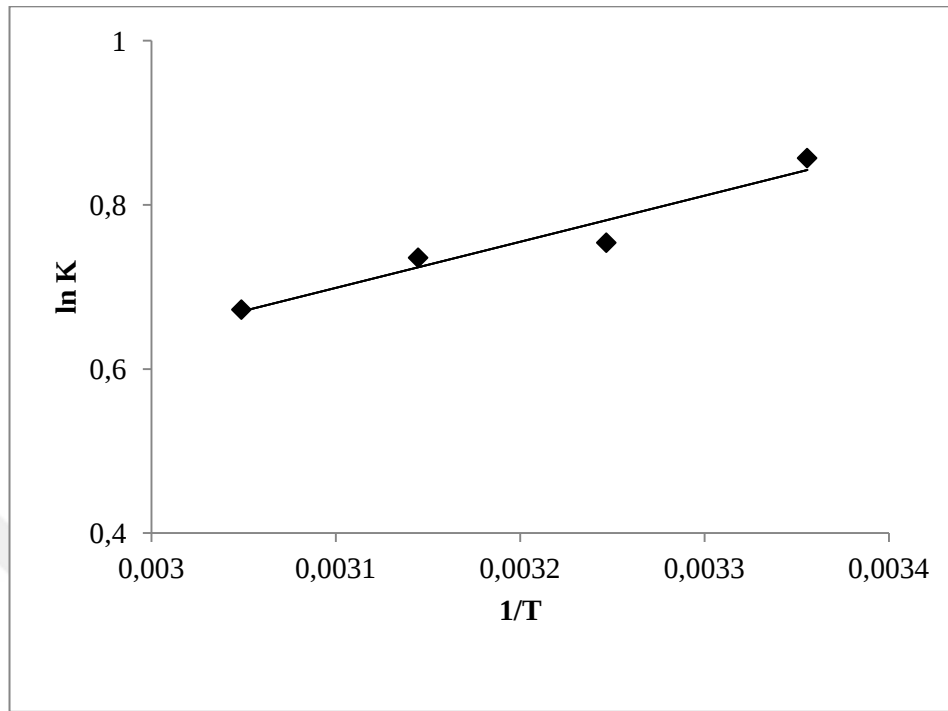
Sıcaklık T(K)	C_e (mg/L)	q_e (mg.g ⁻¹)
298	29,8	70,2
308	32	68
318	32,4	67,6
328	33,8	66,2

Deney şartları	Çözelti hacmi	50 mL
	Temas süresi	120 dak
	Kariştırma hızı	200 rpm
	pH	5
	Adsorban miktarı	0,05 g
	C_0	100 mg.L ⁻¹



Şekil 4.6. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunun Sıcaklık ile Değişimi

100 mg/L başlangıç derişimindeki Zn (II) çözeltilerinden, Zn (II) adsorpsiyonu için $\ln K_a$ 'ye karşı $1/T$ grafiğı sırasıyla Şekil 4.7.'da gösterildi.



Şekil 4.7. Zn(II) İyonunun PMPPP Üzerine Adsorpsiyonunun $\ln K$ ve $1/T$ ile Değışimi

Zn (II) adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler Tablo 4.7.'de verildi.

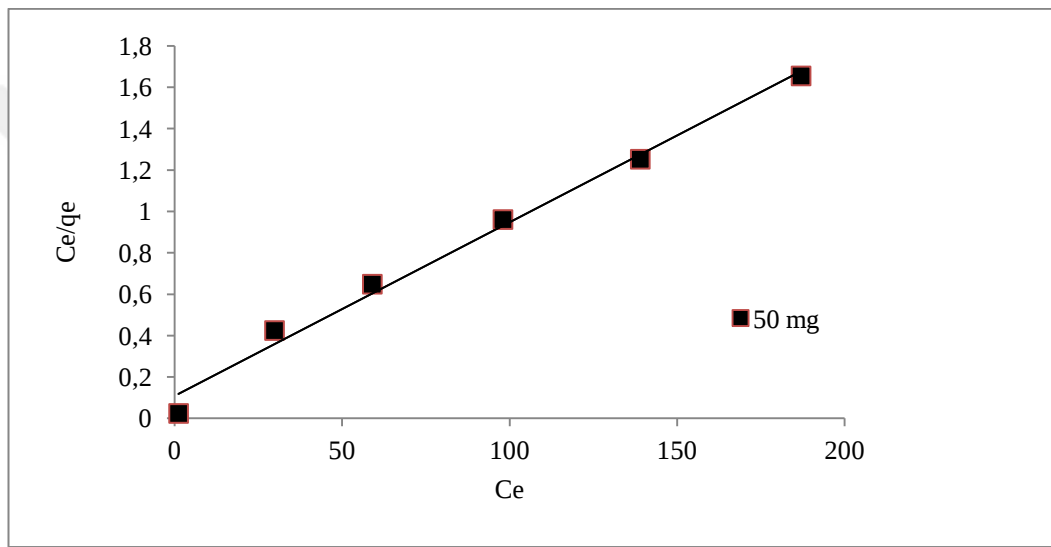
Tablo 4.7. Zn(II) İyonunun PMPPP Üzerine Adsorpsiyonunun $\ln K$ ve $1/T$ ile Değışimi

Sıcaklık T(K)	ΔG (kj mol ⁻¹)	ΔS^0 (kj mol ⁻¹)	ΔH^0 (kj mol ⁻¹)
298	-2,12		
308	-1,93	-8,66	-4,67
318	-1,94		
328	-1,83		

Elde edilen negatif ΔG , ΔH ve ΔS değıerleri sırasıysa kendiliğınden gerçekleşen, ekzotermik ve artan düzensizlik eğilimli reaksiyon özelliklerinin göstergesidir [15,58,59].

4.2.6. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich İzoterm modellerine uygulanması

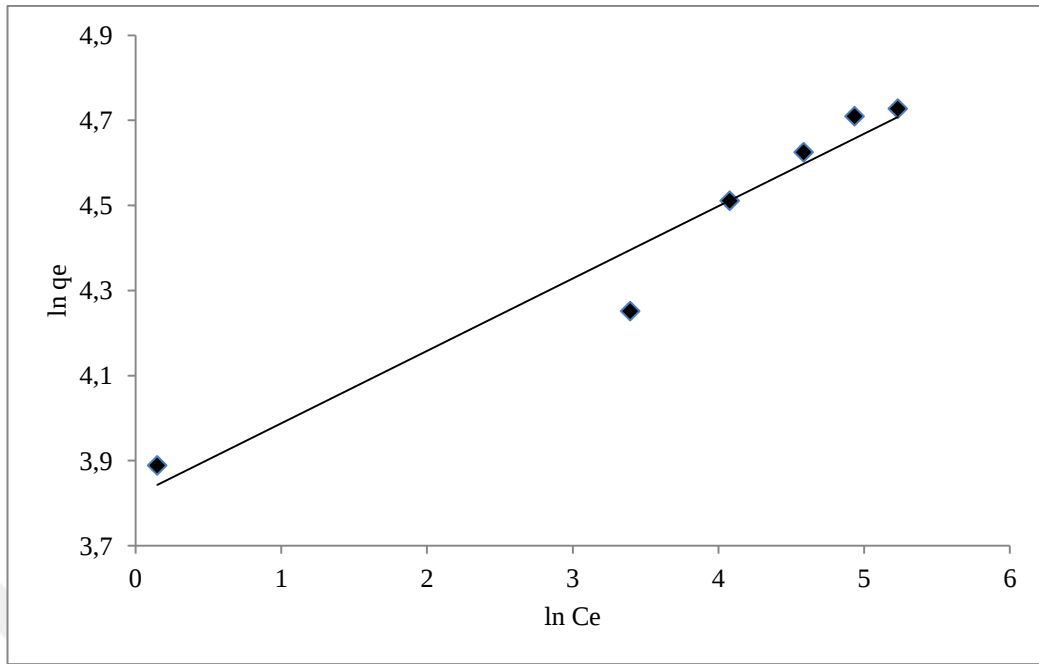
PMPPP ile Zn(II) iyonunun adsorpsiyon izoterm verisi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. C_e 'ye karşılık C_e/q_e değerleri yardımıyla çizilen Langmuir izotermi grafiği Şekil 4.8.'de, $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ değeri yardımıyla çizilen Freundlich izotermi grafiği Şekil 4.9.'de gösterildi. İzoterm modellerine ait sabitler Tablo 4.8. ve Tablo 4.9. de verildi.



Şekil 4.8. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafiği

Tablo 4.8. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Langmuir Sabitleri

Adsorban(mg)	q_{max} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2
50	119,9	0,08	0,99

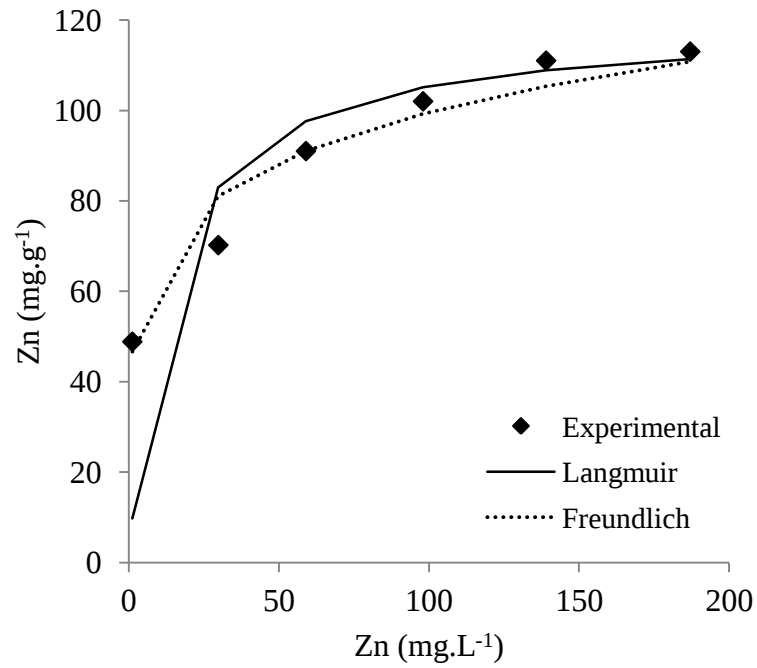


Şekil 4.9. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi

Tablo 4.9. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Freundlich Sabitleri

Adsorban(mg)	K (mg.g ⁻¹)	n	R ²
50	45,49	5,90	0,95

Langmuir ve Freundlich izotermine ait karşılaştırmalı grafik Şekil 4.10.'da verilmiştir. İzoterm modellerine uygulama çalışmalarının sonucu olarak elde edilen veriler Tablo 4.7.'de verilen model sabitlerinin de gösterdiği üzere Zn(II) iyonlarının PMPPP üzerinde adsorpsiyonunun verileri Langmuir izotermi ile daha uyumludur. Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan PMPPP nin Zn(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_{\max}$) 119.1 mg.g⁻¹ olup, tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu gördük. Tablo 4.10.'da literatürde bulunan çeşitli adsorbanlara ait $q_{\max}$ değerleri ile birlikte verilmiştir. PMPPP, Zn(II) iyonlarını için adsorplama kapasitesi en yüksek adsorbanlardan biridir.



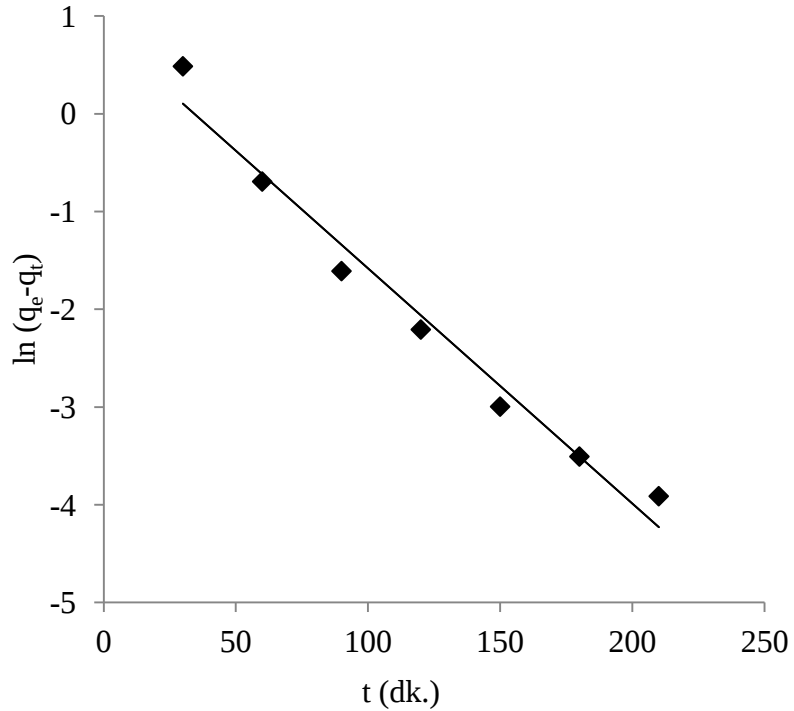
Şekil 4.10. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonunu İçin Deneysel Veriler ile İzoterm Verileri İçin Karşılaştırma Grafikleri

Tablo 4.10. Zn(II) İyonunun Literatürde Raporlanan Çeşitli Adsorbanlarla Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi

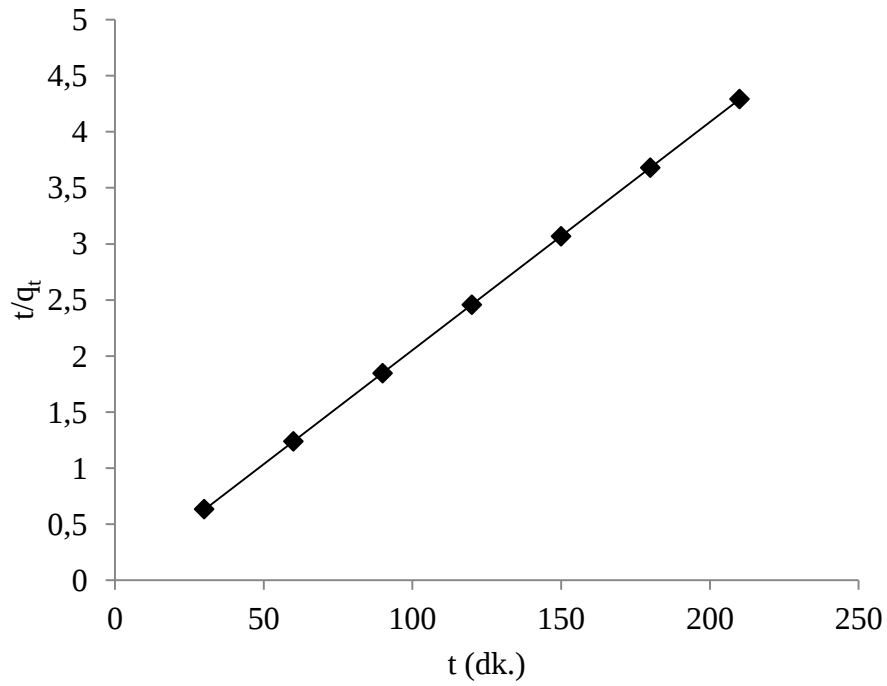
Adsorban	$q_{\max}$ (mg.g ⁻¹)	C_0 aralığı (mg L ⁻¹)	Çözelti pH	Refer.
Bentonit	68.5	10-90	6.6	[15]
Yüksek fırın cürufu	14.9	0-300	7.0	[65]
Modifiye edilmiş polimer magnetic nanopartikül	43.4	20-450	5.5	[18]
Kükürtlü aktif karbon	147.0	50-1000	6.5	[61]
Aktif karbonlu şeker kamışı	88.7	50-1000	6.5	[61]
Modifiye edilmiş kitosan	52.0	10-400	5.0	[62]
Modifiye edilmiş hindistan cevizi lifi	7.9	38-213	5.9	[63]
Akaju cevizi kabuğu	25.0	10-50	5.0	[64]
Seramik	105.1	50-250	4.0	[65]
Epiklor hidrin ile çapraz bağlı kitosan	10.2	0-15	6.0	[50]
PMPPP	119.1	50-300	5.0	-

4.2.7. Adsorpsiyon verilerinin kinetik modellere uygulanması

Zn(II) iyonunun PMPPP ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmanın sonuçları Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modellerine uygulandı. Hayali birinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 4.11.'de, Hayali ikinci derece kinetik modeline uygunluğu Şekil 4.12.'de gösterildi. Hayali birinci derece kinetik modeline ait hız sabiti (k_1), dengede birim adsorban kütlesi başına adsorplanan iyon miktarının deneysel değeri (q_{deneysel}) ve modele göre hesaplanan (q_{teorik}) ile, Hayali ikinci derece kinetik modeline ait hız sabiti (k_2), q_{deneysel} ve q_{teorik} değerleri Tablo 4.10.'da verilmiştir.



Şekil 4.11. Zn(II) İyonunun PMPPP ile adsorpsiyonu İçin Hayali Birinci Derece Kinetik Model Grafiği



Şekil 4.12. Zn(II) İyonunun PMPPP ile Adsorpsiyonu İçin Hayali İkinci Derece Kinetik Model Grafiği

Tablo 4.11. Pseudo Birinci ve Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Model Sabitleri

Pseudo birinci derece					Pseudo ikinci derece		
C_0	$q_{e\ den}$	$k_1 \times 10^2$	$q_{e\ teo}$	r^2	$k_1 \times 10^2$	$q_{e\ teo}$	r^2
(mg.L)	(mg.g ⁻¹)	(dk ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)		(g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	
50	49,41	0,24	2,28	0,97	0,21	49,30	1,00

Zn(II) iyonlarının PMPPP üzerinde adsorpsiyonunun kinetik mekanizması ise Pseudo ikinci derece kinetik modeli ile daha iyi açıklanabilmektedir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA

Bu çalışmada daha önce hazırlanmış polimer kullanılmıştır. Polimer, poliamin (LUPASOL) maddesinin TDI ile reaksiyonu sonucu oluşan poliamin-poliüre reçinesi ile sentezlenip, PMDA ile modifiye edilmiştir [35]. Polimer ile Zn(II) metalinin, sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi incelenmiştir. Çalışmada pH, temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin çalışma verimine etkileri incelenmiştir. Optimum koşullar Zn(II) metali için, pH 5, temas süresi 120 dak, adsorban miktarı 0,05 g olarak belirlenmiştir.

Langmiur ve Freundlich izotermi uyumu araştırılmış ve sonucun Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür. PMPPP ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 119, 1 mg.g⁻¹dir.

Ağır metallerin adsorpsiyonuna Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. PMPPP ile q_{deneysel} ve q_{teorik} değerleri birbirine çok yakın olduğundan adsorpsiyon kinetik modelinin ikinci derece kinetik modele uygun olduğu görülmüştür.

Sentezlenen polimerin farklı sıcaklıklarda adsorplama kapasitesini belirlemek ve adsorpsiyon termodinamiğini incelemek amacı ile dört farklı sıcaklıkta yapılan çalışmalar sonucu ΔG değerinin tümü negatif bulunmuştur. ΔG değerinin negatif olması, adsorpsiyonun kendiğinden olduğunu, ΔS^0 ve ΔH^0 değerlerinin de negatif çıkması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunun göstergesidir.

KAYNAKLAR

- [1] Gokal C.H, Konya Organize Sanayi Bölgesi Arıtma Çamurlarının Ağır Metaller, Açısından İncelenmesi ve Değerlendirilmesi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [2] Duman O., Doğal Nano Killer İle Atık sulardan Zn^{+2} ve Pb^{+2} Ağır Metallerinin Giderilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [3] Bayraktar S., Bazı Ağır Metallerin Kışniş Gelişimi Üzerine Etkileri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [4] Açıışlı Ö., Kuaterner Amonyum Tuzlarının Monometrik ve Misel Şeklinde Adsorpsiyonu Adsorpsiyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2014.
- [5] Çelik Z.A., Kurşun ve Nikelin Doğal Killer Üzerinde Adsorpsiyonu, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [6] Sözügeçer S., Manyetik-Poli (Etilenglikoldimetakrilat-N-Vinil-2-Pirolidin) Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerde Ağır Meal İyonları Adsorpsiyon Parametrelerinin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [7] Güngör O., Ağır Metallerle Kirlenmiş Çevrelerden İzole Edilen Askomisetik Mayaların Bakır ve Nikel Ağır Metallerine Karşı Dirençlerinin Araştırılması, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [8] İnan G., Sulu Çözeltilerden Cu(II) Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2013.

- [9] Deniz T., Çay Atığından Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltiden Ağır Metallerin Giderimi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [10] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. and Timur, S. 2006. Metallerin Çevresel Etkileri, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, No. 136, 2003.
- [11] Akkaya G., Sulu Çözeltiden Bazı Boya Madde ve Ağır Metallerin. Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [12] Parlak D.M., Modifiye Edilmiş Killerle Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [13] Aykoç O., Sulu Çözeltilerden Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [14] Dikmen U.A., Atık sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması : Klinoptilolit Çinko, Kurşun ve Kadminyum İçin İyon Değişim Kapasitesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [15] Sen K.T., Gomez D., Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, Desalination 267 -286-294, 2011.
- [16] Sampranpiboon P., Charnkeithong P., FENG X., Equilibrium Isotherm Models for Adsorption of Zinc (II) ion from Aqueous Solution on Pulp Waste, Wseas, Transactions on Environment and Development, E-ISSN: 2224-3496, 2014.
- [17] Senthikumar P., Ramalingrams., Abinaya V.R., Kirupha Dinesh S., Vidhyadevi T., Sivanesan S., Adsorption Equilibrium, Thermodynamics, Kinetic, Mechanism and Process Design of Zn(II) İons onto Cashew Nut Shell, Can. J., Chem. Eng. 90:973–982, 2012.
- [18] Ge F., Li M-M., Ye H., Zhao X-B., Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified Magnetic nanoparticles, Journal of Hazardous Materials 211– 212-366– 372, 2012.
- [19] Çalışkan N., Kul R.A., Alkan S., Söğüt Gökırmak E., Alacabey İ. H., Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study, Journal of Hazardous Materials 193-27– 36, 2011.

- [20] Sahu C.R., Patel R., Ray C.B., Adsorption of Zn(II) on activated red mud: Neutralized by CO₂, Desalination 266-93–97, 2011.
- [21] Uraz E., Çinkonun Bentonit İle Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [22] Mildan E., Poli (m-Aminobenzoik asit) Polimeri İle Pd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [23] Elmas A., Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit İle Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karsılaştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [24] Benek V., Van Bölgesindeki Doğal Pomza Taşının Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [25] Şimşek G., Fındık Çoğaltımından Sülfürük Asitle Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [26] Zahoor M., Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon ve Adsorpsiyon Membran Hibrid Sistemleri ile Sulardan Uzaklaştırılması, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2011.
- [27] Şenol H., Boyarmadde ve Ağır Metallerin Bentonit ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [28] Sürmeli G., Modifiye Edici Organik Bileşikler İmmobilize-Bentonit Kullanılarak Ağır Metallerin Gideriminin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [29] Akkaya H., Hidrojel Kullanılarak Gümüşün Geri Kazanımı ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [30] Özdemir Y., Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [31] Uçan A., Manyetik Nano Partiküllere İmmobilize Edilmiş İmin Yapılarının Sentezi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.

- [32] Kotil G., İyonik Sıvıların Kullanılmış Ağartma Toprağından Elde Edilen Adsorbentlerle Adsorpsiyonu, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [33] Bilgiç M., Poliakrilamit-talk Kompozitin Hazırlanması ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Araştırılması, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [34] Akkaya T., Poli(1,8 –Diaminonaftelen) ile Rodyum İyonlarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [35] Özer Ç., Yeni Fonksiyonel Polimerlerle Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2014.
- [36] Çulcu L., Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Asit Mavisi 62 Boyar Maddesinin Çapraz Bağlı Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [37] Zeytuncu B., Elektrosinning Tekniği ve UV Işımasının Eş Zamanlı Olarak Uygulanması İle Nanofiber Membranların Hazırlanması ve Kıymetli Metallerin Adsorpsiyonunda Uygulanması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2014.
- [38] Cohello F. G., Adsorption of Cu (II) and Zn (II) from Water by *Jatropha curcas* L. as Biosorbent, Open Chem.,14: 103–117, 2016.
- [39] Najam R., Andrabi A.M.S., Removal of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions by adsorption on walnut shell-Equilibrium and thermodynami studies:treatment of effluents from electroplating industry, Desalination and Water Treatment 57 -27363–27373, 2016.
- [40] Kaushal A., Singh K. S., Removal of Zn (II) from Aqueous Solution Using Agro -based Adsorbents, Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR), 2454-1362, 2016.
- [41] Zhu C., Dong X., Chen Z., Naidu R., Adsorption of aqueous Pb(II), Cu(II), Zn(II) ions by amorphous tin(VI) hydrogen phosphate: an excellent inorganic adsorbent, Int. J. Environ. Sci. Technol., 13:1257–1268, 2016.
- [42] Yang O., Yang G., Peng W., Song S., Adsorption of Zn(II) on graphene oxide prepared from low-purity of amorphous graphite, Surf. Interface Anal. 2016.

- [43] Najam R., Andrabi A.M.S., Adsorption capability of sawdust of *Populus alba* for Pb(II), Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 57- 29019–29035, 2016.
- [44] Amer W. M., Ahmad A.R., Awwad M.A., Biosorption of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II) ions from aqueous solution by *Sophora japonica* pods powder, *Int J Ind Chem* 6:67–75, 2015.
- [45] O.C. Okpareke, P.M. Ejikeme, J.C. IGWE, Kinetics and Equilibrium Studies of Pb²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ Adsorption onto Activated Carbon from Breadnut Seed Shell, *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 28, No. 10, 2131-2138, 2016.
- [46] Kubilay Ş., Gürkan R., Savran A., Şahan T., Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite, *Adsorption* 13: 41–51, 2007.
- [47] Karthikeyan G., Anbalagan K., Andal N.M., Adsorption dynamics and equilibrium studies of Zn (II) onto chitosan, *J. Chem. Sci.*, Vol. 116, No. 2, March 2004.
- [48] Akyüz E., Bis(3-Aminopropil)Amin Bağlı Silika Jel İle Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu Ve Zenginleştirilmesi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, 2013.
- [49] Othman Al-A.Z., Ali R., Naushad M., Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 184 238– 247, 2012.
- [50] A.-H. Chen, S.-C. Liu, C.-Y. Chen, C.-Y. Chen, Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin., *J. Hazard. Mater.* 154 184–91., 2008.
- [51] G.Z. Kyzas, P.I. Siafaka, E.G. Pavlidou, K.J. Chrissafis, D.N. Bikiaris, Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures, *Chem. Eng. J.* 259 438–448. doi:10.1016/j.cej.2014.08.019, 2015.
- [52] R. Hasanazadeh, P.N. Moghadam, N. Samadi, S. Asri-Rezaei, Removal of heavy-metal ions from aqueous solution with nanochelating resins based on poly(styrene- alt-maleic anhydride), *J. Appl. Polym. Sci.* 127 2875–2883., 2003.
- [53] Y. Wang, L. Zhu, H. Jiang, F. Hu, X. Shen, Application of longan shell as non-conventional low-cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol.* doi:10.1016/j.saa. 01.042., 2016

- [54] L. Lin, Y. Lin, C. Li, D. Wu, H. Kong, Synthesis of zeolite/hydrous metaloxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water, *Int. J. Miner. Process.* 148 (2016) 32–40. Doi:10.1016/j.minpro., 2016.
- [55] Ihsanullah, F.A. Al-Khaldi, B. Abusharkh, M. Khaled, M.A. Atieh, M.S. Nasser, et al., Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents, *J. Mol. Liq.* 204-255–263. Doi:10.1016/j.molliq.01.03,2015.
- [56] K. Tekin, M.K. Akalin, L. Uzun, S. Karagöz, S. Bektaş, A. Denizli, Adsorption of Pb(II) and Cd(II) Ions onto Dye-Attached Sawdust, *CLEAN – Soil, Air, Water.*, n/a-n/a. doi:10.1002/clen.201500222, 2015.
- [57] A. Duran, M. Soylak, S.A. Tuncel, Poly(vinyl pyridine-poly ethylene glycolmethacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal., *J.Hazard. Mater.* 155-114–20. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.037., 2008.
- [58] A. Abdolali, H.H. Ngo, W. Guo, S. Lu, S.-S. Chen, N.C. Nguyen, et al., breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic,thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study., *Sci. Total Environ.* 542 603–11. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.095, 2016.
- [59] M. Peydayesh, A. Rahbar-Kelishami, Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Ind. Eng. Chem.* 2, 1014–1019. doi:10.1016/j.jiec.2014.05.010, 2015.
- [60] Z. Wang, G. Huang, C. An, L. Chen, J. Liu, Removal of copper, zinc and cadmium ions through adsorption on water-quenched blast furnace slag, *Desalin. Water Treat.*1–14. doi:10.1080/19443994.2015.1135084, 2016.
- [61] K. Anoop Krishnan, K.G. Sreejalekshmi, V. Vimexen, V. V Dev, Evaluation of adsorption properties of sulphurised activated carbon for the effective and economically viable removal of Zn(II) from aqueous solutions., *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 124 418–25. doi:10.1016/j.ecoenv.2015.11.018, 2016.
- [62] M. Monier, Adsorption of Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde Schiff's base., *Int. J. Biol. Macromol.* 50, 773–81. doi:10.1016/j.ijbiomac.2011.11.026, 2012.
- [63] S.R. Shukla, R.S. Pai, A.D. Shendarkar, Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres, *Sep. Purif. Technol.*47,141–147. Doi: 10.1016/j.seppur.2005.06.014., 2006.

- [64] P. Senthilkumar, S. Ramalingam, R. V. Abhinaya, S.D. Kirupha, T. Vidhyadevi, S.Sivanesan, Adsorption equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design of zinc(II) ions onto cashew nut shell, *Can. J. Chem. Eng.* 90, 973–982.
- [65] M. Revathi, M. Saravanan, A.B. Chiya, M. Velan, Removal of copper, nickel, and zinc ions from electroplating rinse Water, *Clean - Soil, Air, Water*. 40, 66–79. doi:10.1002/ clen.201000477, 2012.



ÖZGEÇMİŞ

5.1.1990 Tokat / Zile’de doğdu ve büyüdü. Sekiz yıllık ilköğretim öğrenimini Mehmet Akif İlköğretim Okulu ve ortaöğrenimini Zile Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2008 yılı itibariyle Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğrenimine başladı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı. 2015 yılında iş hayatına başladı. Aynı yıl içerisinde Gedik Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.