

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ FONKSİYONEL POLİMERLERLE Cd(II), Cu(II),
Ni(II) VE Pb(II) İYONLARININ ADSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Çiğdem ÖZER

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Füsun BOYSAN

Haziran 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ FONKSİYONEL POLİMERLERLE Cd(II), Cu(II),
Ni(II) VE Pb(II) İYONLARININ ADSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Çiğdem ÖZER

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 30/05/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Ayşegül Ersoy MERİÇBOYU
Jüri Başkanı




Prof. Dr.
Bülent ŞENGÖRÜR
Üye

Doç. Dr.
Sevil VELİ
Üye



Doç. Dr.
Mustafa İMAMOĞLU
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Füsun BOYSAN
Üye

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yöneten, çalışmalarım boyunca düşünceleriyle beni yönlendiren ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, tüm sıkıntılarıma ortak olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Füsun BOYSAN' en içten saygı ve teŐekkürlerimi sunarım.

Tez konusunun belirlenmesinde, gerek teorik ve gerekse deneysel çalışmalarda yn gösteren, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, Doç. Dr. Mustafa İMAMOğLU'na gösterdiği yakın alaka sebebiyle öncelikli olarak çok teşekkür ederim.

Destek ve nerileri ile çalışmaya katkıda bulunan tez izleme komitesindeki diğer hocam Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR'e, teze vermiŐ olduğu katkılar için Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a teŐekkürlerimi sunarım.

Bana hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme çok teşekkür eder, tez çalışmam esnasında kaybettiğim çok değerli büyükbabam Emin ÖZER'i saygı ve rahmetle anarım.

Bu alışma SA Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiŐtir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

ADSORPSİYON.....	4
2.1. Ağır Metaller ve Giderim Yöntemleri	4
2.2. Adsorpsiyonun Tanımı.....	5
2.3. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	5
2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler.....	7
2.5. Adsorpsiyon İzotermi	8
2.5.1. Langmuir izotermi	8
2.5.2. Freundlich izotermi.....	9
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	11
2.6.1. Hayali birinci derece eşitliği	12
2.6.2. Hayali ikinci derece eşitliği	13
2.6.3. Elovich eşitliği	14
2.6.4. Gözenek difüzyonu (Tanecik içi difüzyon)	14
2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	15

BÖLÜM 3.

POLİMERLER.....	17
3.1. Fonksiyonel Polimerlerin Kullanımı.....	17
3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması ve Polimerizasyon	18
3.2.1. Basamaklı polimerizasyon	19
3.2.1.1.Schiff bazlar	20
3.2.2. Katılma polimerizasyonu.....	20
3.3. Polimerlerin Modifikasyonu	22
3.3.1. Polimer modifikasyon reaksiyonları	22
3.3.1.1. Yerdeğiştirme modifikasyonu	23
3.3.1.2. Yapı oluşum modifikasyonu	23
3.3.1.3. Degradasyon (parçalanma) modifikasyonu.....	23
3.3.1.4. Katılım modifikasyonu.....	24
3.3.1.5. Eliminasyon modifikasyonu.....	24
3.3.1.6. İzomerizasyon modifikasyonu	24
3.3.1.7. Değişim modifikasyonu	24
3.4. Katı Sorbent Olarak Polimer Kullanımı	25

BÖLÜM 4.

YAPAY SİNİR AĞLARI	28
4.1. Tanımı ve Özellikleri	28
4.2. Yapay Sinir Ağları Çalışma Prensibi.....	30
4.3. Yapay Sinir Ağlarının Avantaj ve Dezavantajları	32
4.4. Yapay Sinir Ağlarının Uygulama Alanları	32
4.5. Çevre Mühendisliğinde Yapay Sinir Ağları	33

BÖLÜM 5.

LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	35
-----------------------------	----

BÖLÜM 6.

MATERYAL VE METOT	42
6.1. Kullanılan Cihazlar	42
6.2. Kullanılan Kimyasallar	43

6.3. Polimerlerin Sentezi.....	43
6.3.1. Poliamin-poliüre polimerinin sentezi	43
6.3.2. Sentezlenen poliamin-poliüre polimerinin piromellitik dianhidrit MDA) ile modifikasyonu	44
6.4. Deneysel Çalışma Yöntemi	46
6.4.1. Kesikli sistem ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları.....	48
6.4.2. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiği çalışmaları.....	48
6.4.3. Adsorpsiyona sıcaklık etkisinin ve adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi.....	49
6.4.4. Karma sentetik numunelerle adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları.....	49
6.4.5. Endüstriyel atıksuya ait adsorpsiyon çalışmaları.....	50
6.5. Adsorpsiyon Verilerinin YSA ile Modellenmesi.....	50

BÖLÜM 7.

DENEYSEL BULGULAR	52
7.1. Polimerlerin Karakterizasyonu	52
7.1.1. Modifiye polimerlerin karakterizasyonu	52
7.2. PMPPP ile Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonu .	55
7.2.1. pH etkisi.....	55
7.2.2. Temas süresi etkisi.....	57
7.2.3. Adsorban miktarı etkisi	59
7.2.4. Başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	61
7.2.5. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği.....	63
7.2.6. Adsorpsiyon verilerinin denge izotermine uygulanması.....	66
7.2.6.1. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanması	68
7.2.7. Adsorpsiyon verilerinin kinetik modellere uygulanması.....	74
7.3. DMPPP ile Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonu.	78
7.3.1. pH etkisi.....	78
7.3.2. Temas süresi etkisi.....	80
7.3.3. Adsorban miktarı etkisi	82
7.3.4. Başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	84

7.3.5. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği.....	85
7.3.6. Adsorpsiyon verilerinin denge izotermine uygulanması.....	88
7.3.6.1. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanması	90
7.3.7. Adsorpsiyon verilerinin kinetik modellere uygulanması.....	98
7.4. Karma Sentetik Numunelerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Yüzdeleri	102
7.5. Endüstriyel Atıksu ile Adsorpsiyon Verimleri	104
7.6. Adsorpsiyon Verilerinin YSA ile Modellenmesi Sonuçları	105

BÖLÜM 8.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER	110
KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	124

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
Ag	: Gümüş atomu
As	: Arsenik atomu
Be	: Berilyum atomu
C	: Karbon atomu
°C	: Santigrat derece
C ₀	: Metal iyonu başlangıç konsantrasyonu
C _e	: Adsorpsiyon sonu kalan metal iyonu konsantrasyonu
Cd	: Kadmiyum atomu
Cu	: Bakır atomu
Cr	: Krom atomu
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
DHBA	: Dihidroksi benzoaldehit
dk	: Dakika
DMF	: Dimetilformamit
DMPPP	: Dihidroksibenzoaldehit ile modifiye edilmiş poliamin-poliüre polimeri
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
H	: Hidrojen atomu
HCl	: Hidroklorik asit
Hg	: Civa atomu
K	: Langmuir izoterm sabiti
K _f	: Freundlich izoterm sabiti
L	: Litre

LOD	: Tayin sınırı
M	: Molar
mV	: Milivolt
N	: Azot atomu
n	: Freundlich adsorpsiyon şiddeti
NaOH	: Sodyum hidroksit
Pb	: Kurşun atomu
Ni	: Nikel atomu
Mn	: Mangan atomu
OKH	: Ortalama karesel hata
PEİ	: Polietilenimin
PMDA	: Piromellitik dianhidrit
PMPPP	: Piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin-poliüre polimeri
R^2	: Korelasyon katsayısı
Sb	: Antimon atomu
Se	: Selenyum atomu
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
μ	: Mikro
ΔG	: Serbest enerji değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
TDI	: Toluen diizosiyanat
YSA	: Yapay sinir ağları
Zn	: Çinko atomu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. (a) Fiziksel ve (b) Kimyasal adsorpsiyon [32].....	6
Şekil 2.2. Kirleticilerin çözeltilerden adsorbanın gözeneklerine kadar olan taşınımları [17].....	7
Şekil 2.3. Langmuir izotermi	9
Şekil 2.4. Freundlich İzotermi.....	10
Şekil 2.5. BET (A) ve Langmuir (B) izotermine ait adsorplanma şeması [30]	11
Şekil 3.1. a) anyonik b) katyonik polimerizasyon başlangıcı [53].....	21
Şekil 3.2. Modifikasyon polimerlerin yapısındaki değişim [57].....	25
Şekil 3.3. Katı sorbentlerin sınıflandırılması	26
Şekil 4.1. Basit Bir Biyolojik Nöron Yapısı [64].....	30
Şekil 4.2. Basit Bir Yapay Sinir Nöron Yapısı [64].....	31
Şekil 6.1. Poliamin-poliüre polimerinin reaksiyon şeması	44
Şekil 6.2. Poliamin-poliüre polimerinin PMDA ile modifikasyonunun reaksiyon şeması	45
Şekil 6.3. Poliamin-poliüre polimerinin DHBA ile modifikasyonunun reaksiyon şeması	47
Şekil 6.4. Ağ topolojisi.....	51
Şekil 7.1. (a) PPP, (b) PMPPP ve (c) DMPPP'nin FTIR spektrumları.....	54
Şekil 7.2. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun pH ile değişimi	56
Şekil 7.3. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun temas süresi ile değişimi	59
Şekil 7.4. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunun PMPPP miktarı ile değişimi	61
Şekil 7.5. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun metal iyonları başlangıç konsantrasyonu ile değişimi...	62

Şekil 7.6. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	64
Şekil 7.7. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP üzerine adsorpsiyonunun $\ln K$ ve $1/T$ ile değişimi.....	65
Şekil 7.8. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun izoterm grafikleri.....	68
Şekil 7.9. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Langmuir izotermi grafikleri.....	69
Şekil 7.10. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Freundlich izotermi grafikleri	70
Şekil 7.11. Cd(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri	71
Şekil 7.12. Cu(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri	72
Şekil 7.13. Ni(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri	73
Şekil 7.14. Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri	74
Şekil 7.15. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali birinci derece kinetik model grafikleri	75
Şekil 7.16. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali ikinci derece kinetik model grafikleri.....	75
Şekil 7.17. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali ikinci derece kinetik model grafikleri (Devamı)	76
Şekil 7.18. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafikleri	77
Şekil 7.19. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun pH ile değişimi	80
Şekil 7.20. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun temas süresi ile değişimi	81
Şekil 7.21. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun temas süresi ile değişimi (Devamı)	82

Şekil 7.22. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunun DMPPP miktarı ile değişimi.....	83
Şekil 7.23. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun metal iyonları başlangıç konsantrasyonu ile değişimi...	85
Şekil 7.24. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP üzerine tutunmalarına sıcaklık değişiminin etkisi	86
Şekil 7.25. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP üzerine adsorpsiyonunun $\ln K$ ve $1/T$ ile değişimi.....	87
Şekil 7.26. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun izoterm grafikleri.....	90
Şekil 7.27. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Langmuir izotermi grafikleri.....	91
Şekil 7.28. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Freundlich izotermi grafikleri	92
Şekil 7.29. Cd(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri.....	93
Şekil 7.30. Cu(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri.....	94
Şekil 7.31. Ni(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri	95
Şekil 7.32. Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri	96
Şekil 7.33. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali birinci derece kinetik model grafikleri	98
Şekil 7.34. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali birinci derece kinetik model grafikleri. (Devamı)	99
Şekil 7.35. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali ikinci derece kinetik model grafikleri.....	99
Şekil 7.36. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafikleri	101

Şekil 7.37. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu deneysel verileri ile YSA modeli verilerinin karşılaştırma grafikleri	106
Şekil 7.38. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu deneysel verileri ile YSA modeli verilerinin karşılaştırma grafikleri (Devamı)	107
Şekil 7.39. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu deneysel verileri ile YSA modeli verilerinin karşılaştırma grafikleri	108
Şekil 7.40. Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu deneysel verileri ile YSA modeli verilerinin karşılaştırma grafikleri. (Devamı)	109

TABLolar LİSTESİ

Tablo 6.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde farklı elementler için çalışma koşulları.....	42
Tablo 7.1. PPP, PMPPP ve DMPPP'nin elementel analiz sonuçları.	52
Tablo 7.2. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonuna pH etkisi	56
Tablo 7.3. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonuna temas süresi etkisi.....	58
Tablo 7.4. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna PMPPP miktarının etkisi.....	60
Tablo 7.5. PMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisi.....	62
Tablo 7.6. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etkisi	63
Tablo 7.7. PMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	66
Tablo 7.8. PMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının denge konsantrasyonuna karşılık adsorplanma miktarları.....	67
Tablo 7.9. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Langmuir sabitleri	69
Tablo 7.10. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Freundlich sabitleri.....	70
Tablo 7.11. Hayali birinci ve Hayali ikinci derece kinetik model sabitleri	76
Tablo 7.12. Tanecik içi difüzyon modeli sabitleri	78
Tablo 7.13. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonuna pH etkisi	79
Tablo 7.14. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonuna temas süresi etkisi.....	81

Tablo 7.15. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna DMPPP miktarının etkisi.....	83
Tablo 7.16. DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisi.....	84
Tablo 7.17. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etkisi.....	86
Tablo 7.18. DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	88
Tablo 7.19. DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının denge konsantrasyonuna karşılık adsorplanma miktarları.....	89
Tablo 7.20. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Langmuir sabitleri	91
Tablo 7.21. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Freundlich sabitleri.....	92
Tablo 7.22. Literatürdeki diğer sorbentler ile PMPPP ve DMPPP adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	97
Tablo 7.23. Hayali birinci ve Hayali ikinci derece kinetik model sabitleri	100
Tablo 7.24. Tanecik içi difüzyon modeli sabitleri	102
Tablo 7.25. Ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon (A/D) döngüsünde metallerin adsorpsiyon ve desorpsiyon yüzdeleri.....	103
Tablo 7.26. Endüstriyel atıksuların karakterizasyonu.....	104
Tablo 7.27. PMPPP ve DMPPP ile endüstriyel atıksulardan ağır metallerin adsorpsiyon verimleri	105
Tablo 7.28. PMPPP ve DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu verilerinin YSA ile tahmin performansları ve ortalama karesel hata değerleri.....	105

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ağır metaller, adsorpsiyon, poliamin- poliüre polimeri, izoterm, kinetik, termodinamik, yapay sinir ağıları.

Bu çalışmada, poliamin- poliüre polimeri sentezlendi ve sentezlenen bu polimer piromellitik dianhidrit ve 2,4 dihidroksibenzaldehit ile modifiye edildi. Bu polimerlerin elementel analiz ve FTIR spektroskopik teknikleri ile karakterizasyonları yapıldı.

Piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin-poliüre polimeri (PMPPP) ve 2,4 dihidroksibenzaldehit modifiye edilmiş poliamin-poliüre polimeri (DMPPP) ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, temas süresi, adsorban miktarı, ağır metal başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelendi.

İzoterm ve kinetik incelemeleri sonucunda her iki polimerle tüm metallerin adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ve Hayali ikinci derece kinetik modeline uygunluğu saptandı, tanecik içi difüzyon modeli incelemesi sonucunda ise tanecik içi difüzyonun tek başına hız sınırlayıcı etken olmadığı anlaşıldı.

Sıcaklık çalışması sonuçları ile termodinamik parametreler hesaplandı. Termodinamik hesaplamalar sonucu, çalışılan tüm metaller ve her bir polimer için gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinin endotermik, tersinmez ve kendiliğinden gerçekleşir özellikte olduğu görüldü.

Karma metal çözeltilerinin adsorpsiyon- desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Metallerin bir arada bulunduğu sentetik çözeltilerde de polimerlerin ağır metal giderim yüzdelerinin yüksek olduğu görüldü. Desorpsiyon verimlerinden de polimerlerin tekrarlı kullanımlarının mümkün olduğu sonucuna varıldı.

Endüstriyel atıksularla gerçekleştirilen uygulamalar, yeni polimerlerin seçilen ağır metalleri gerçek atıksu örneklerinde de yüksek verimlerle adsorplayabildiğini gösterdi.

Sentezlenen yeni fonksiyonel polimer ile gerçekleştirilen Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları bir mühendislik uygulaması olarak YSA ile modellendi. Oluşturulan YSA modellerinin tahmin performansları değerlendirildi. Performans değerlendirmesi sonucunda YSA modellerinin, adsorpsiyon sonuçlarını başarıyla tahmin ettiği görüldü.

INVESTIGATION OF Cd(II), Cu(II), Ni(II) AND Pb(II) IONS ADSORPTION BY USING NEW FUNCTIONAL POLYMERS

SUMMARY

Key words: Heavy metals, adsorption, polyamine-polyurea polymer, isotherms, kinetics, thermodynamics, artificial neural networks.

In this study, polyamine-polyurea polymer was synthesized and the synthesized polymer was modified with pyromellitic dianhydride and 2,4 dihydroxybenzaldehyde. The characterizations of these polymers were performed with elemental analysis and FTIR spectroscopic techniques.

Polyamine-polyurea polymer modified with pyromellitic dianhydride (PMPPP) and polyamine-polyurea polymer modified with 2,4 dihydroxybenzaldehyde (DMPPP) were used to perform batch adsorption studies of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions. 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.

As a result of isotherm and kinetic studies of all metals with both polymers, the adsorption process was found to comply with Langmuir isotherm model and Pseudo-second-order kinetic model. Results of intra-particle diffusion model analysis, it was revealed that the intra-particle diffusion was not a single speed limiting factor.

Thermodynamic parameters that calculated with the results of temperature studies showed the adsorption processes for all metals with each polymer have endothermic, irreversible and spontaneous nature.

Adsorption-desorption studies were performed with mixed metal solution. Heavy metal removal percentages of the polymers from synthetic solutions having a combination of metals were found to be high. Desorption yields suggested that repeated use of polymers is possible. Carried out applications with industrial wastewater showed selected heavy metals in actual wastewater samples can be adsorbed by new polymers with high yields.

Performed study results of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) metal ions adsorption by synthesized new functional polymers modeled with ANN as an engineering practice. Prediction performance of the created ANN models was evaluated. Evaluating results of model performance showed that the adsorption outputs were successfully predicted with the ANN model.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği gerek dünya ülkeleri ve gerekse ülkemizde temiz ve sağlıklı bir gelecek açısından ortak endişe haline gelmiştir [1]. İçinde bulunduğumuz sanayi ve teknoloji çağında mevcut üretim faaliyetleri, nüfus artışı, kırsal bölgeden kentsel bölgelere göç, çarpık şehirleşme, doğal alanların tahribi gibi faaliyetler sonucunda su ortamları da hızla kirlenmektedir [2,3]. Suda bulunabilecek her türlü madde kimi zaman eser miktarda kimi zaman da belirli bir derişim üzerinde sağlık için zararlıdır. Zehirlilik etkisine sahip maddeler düşük derişimlerde bulunmaları halinde bile insan sağlığına zarar vererek hastalıklara ve hatta ölümlere neden olabilirler. Eser miktarda bile sakıncalı olan bu maddeler arasında en önemli grubu ağır metaller diye adlandırılan Sb, Ag, Pb, As, Be, Cd, Cr, Mn, Hg, Ni, Se, T, Zn (eser miktarda nütrient) gibi elementler oluşturur [4,5].

İnsanların ihtiyaçlarının artması ile bağlantılı olarak sanayileşmedeki gelişmeler, atık su miktarını ve buna bağlı olarak da ağır metal yükünü artırmıştır. Madencilik, metal sanayi, petrol rafinerileri, deri sanayi, televizyon tüpü imal eden endüstriler ve fotoğraf stüdyoları ağır metal kirliliğine katkıda bulunan başlıca kaynaklardan bazılarıdır. Bunların yanı sıra evsel atık sular, çöp depolama alanları sızıntı suları, tarım arazilerinin yağış ile yıkanması ve asit yağmurları da atık sulardaki ağır metal konsantrasyonlarında artışa neden olmaktadır. Kurşun, kadmiyum, nikel, civa ve çinko atık sulara karşılaşılan yaygın ağır metallerdir. Ağır metallerin konsantrasyonları, atık suyun kaynağına göre farklılık gösterir [4,6,7].

Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOİ (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı) değeri düşük ve asidik sulardır. Bu atıksuların çevreye deşarjı, ağır metallerin yüzey ve/veya yer altı sularına ulaşması, sucul yaşamı olumsuz etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır.

Çözünebilir ağır metaller içeren sıvı atıkların iyileştirilmesi çalışması, metallerin daha düşük hacimlerde konsantre edilmesini gerektirir. Atıksulardan metallerin gideriminde kullanılan çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, elektrokimyasal yöntemler, membran filtrasyonu gibi klasik yöntemlerin ekonomik olmamaları ve teknik zorluklarından dolayı kullanımları sınırlıdır. Bu yöntemler çok düşük derişimdeki metal çözeltileri için etkili sonuçlar vermemektedir. Ayrıca yüksek enerji gereksinimleri ve ikincil atıklar oluşturmaları sebebiyle de beraberlerinde bu atığı dikkatli uzaklaştırma ve bertaraf problemi getirmektedirler [8]. Adsorpsiyon, çevre mühendisliğinde kullanılan önemli bir arıtım tekniğidir ve endüstriyel atıksuların arıtılmalarında birçok uygulama alanlarına sahip olan bir prosestir. Adsorpsiyon çok küçük derişimlerdeki çözeltilere bile uygulanabilir ve adsorban rejenere edilerek tekrar kullanılabilir. Ağır metal iyonlarının çözeltideki konsantrasyonu ile adsorbanın yüzeyine ve tanecik büyüklüğüne bağlı olarak bir süre boyunca devam eden adsorpsiyon prosesi, ağır metallerin çözeltideki ve adsorban yüzeyindeki konsantrasyonları arasında bir denge kuruluncaya kadar devam etmektedir. Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbanların kolay elde edilebilir, ekonomik ve düşük miktarlarda dahi etkili olabilmeleri oldukça önemlidir [1,9].

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi adsorbat ve adsorbanın etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlı olmaktadır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri göstermektedir. Adsorpsiyon prosesinde doğal adsorbanlar kullanıldığı gibi modifiye adsorbanlar ve şelatlaşma yapan reçineler kullanılarak da yüksek verimler elde edilmektedir. Bu reçineler üstün termal ve kimyasal stabiliteye sahip olduğu kadar rejenerasyon yetenekleri de yüksektir. Adsorpsiyon dışında ağır metal gideriminde çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, elektrokimyasal yöntemler, membran filtrasyonu, biyosorpsiyon ve iyon değiştirme gibi teknolojiler de kullanılmaktadır. Özellikle düşük konsantrasyonlarda ağır metallerin atıksulardan gideriminde iyon değiştirme ve adsorpsiyon en etkili yöntemlerdir. Şelatlayıcı polimerlerle sulu çözeltilerden metallerin adsorpsiyonunda adsorbanın yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar rol oynamaktadır. Fonksiyonel grubun donör atomu metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır [10].

Bu çalışmada fonksiyonel gruplar içeren şelatlayıcı yeni polimerler sentezlenmiş, onların ağır metalleri adsorplama kapasiteleri araştırılmış ve ağır metal içeren atıksulara uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, metallerle şelat oluşturabilecek donör karakterli fonksiyonel gruplar bulunduran poliamin-poliüre bileşikleri hazırlanmıştır. Hazırlanan şelat oluşturucu monomerlerin, di-anhidrit ve benzaldehit türevi monomerlerle kondenzasyon polimerizasyonu sonucu çapraz bağlı kopolimerleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kopolimerlerin özellikle çevre açısından ağır metal olarak nitelendirilen iki değerlikli geçiş metalleri ile kompleks yapma özellikleri test edilmiştir. Polimerlerin söz konusu metal iyonları ile kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları ve karma metal çözeltilerinin adsorpsiyon- desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, karıştırma süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, sıcaklık gibi kriterler dikkate alınmıştır. Adsorpsiyonun izoterm ve kinetik modellerinin bazılarına uygunluğu araştırılmış ve gerçek atıksu örneklerine uygulanabilirliği incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar bir mühendislik uygulaması olarak yapay sinir ağları ile modellenmiş, model tahmininin gerçeğe yakınlığı ve kullanıma uygunluğu test edilmiştir.

BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

2.1. Ağır Metaller ve Giderim Yöntemleri

Ağır metaller günümüzde en zararlı çevre kirleticiler arasında yer alırlar. Kaynakları çok çeşitlidir ve yaygın kirlenmeye sebep olurlar. Çevre koşullarına dayanıklı olmaları, daima biyolojik sistemlere yönelik etki göstermeleri ve kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ayrı bir önem taşırlar [5]. Canlı organizmaların bazı metallerin değişen miktarına gereksinimleri varsa da tüm metallerin yüksek konsantrasyonları toksik etki yapmaktadır. Eser miktarda bile toksik etki yapabilenler ise ağır metaller olarak adlandırılırlar [2].

Zehirli özelliklere sahip metallerin çevre sularında (deniz, göl, nehir vb.) bulunması birçok yaşam türü için önemli tehlike oluşturmaktadır. Bu sularda bulunan organik kirleticiler biyolojik bozunmaya karşı hassastırlar. Fakat metallerin biyolojik bozunma ile zararsız ürünlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu nedenle metallerin sulardan uzaklaştırılması zorunludur [11].

Dünyanın her yanında endüstriler atıksulardaki ağır metal içeriklerini kabul edilebilir sınırlara düşürmeye zorlanmaktadır. Fakat çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, elektrokimyasal metotlar düşük hacimler söz konusu olduğunda pek elverişli olamamaktadır [12]. Yöntem seçiminde giderilmeye çalışılan metalin türü, su ortamında bulunma şekli, derişimi gibi faktörler etkili olmaktadır. Günümüzde uygulanan çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır [13]. Bunlar; kimyasal çöktürme [14], koagülasyon- flokülasyon [15-17], flotasyon [18,19], elektrokimyasal arıtım (Elektrokoagülasyon, Elektroflotasyon, Elektrooksidasyon) [20], membran filtrasyonu

(Ultrafiltrasyon, Nanofiltrasyon, Ters osmoz) [21-23], biyosorpsiyon [24], iyon değiştirme [12,21,23,25] ve adsorpsiyon [26,27] olarak sıralanabilir.

2.2. Adsorpsiyonun Tanımı

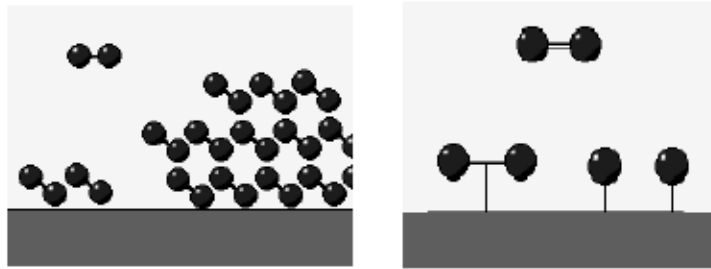
Adsorpsiyon ilk olarak 1773 yılında C.W. Scheele tarafından gazlar için ve ardından 1785 yılında Lowitz tarafından sıvılar için uygulanmış fiziksel ve kimyasal bir prosestir. Katılar, özellikle de aktif karbon üzerine sorpsiyon, su ve atıksu saflaştırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [28].

Atom iyon ya da moleküllerin bir maddenin sınır yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için bir katı veya bir sıvı yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak da tanımlanır. Adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan katı maddeye ise adsorban ya da adsorbent denir [29]. Adsorban yüzeyine tutunan moleküllerin adsorplandıkları sıvı ya da gaz faza geri transferi ise desorpsiyon olarak adlandırılır [30]. Sıvı içerisinde çözünmüş olan molekül adsorban yüzeyinde fiziksel, iyonik ve kimyasal kuvvetlerin kombinasyonu ile tutunur. Adsorpsiyon bir yüzey olgusu olduğu için etkili adsorbanlar yüksek gözenekli yapıya ve bundan kaynaklanan geniş yüzey alanı hacim oranlarına sahiptirler [31].

2.3. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, temelde fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak ikiye ayrılır. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar şu şekilde sıralanabilir: Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında zayıf bağlayıcı kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup, moleküller arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı olmaz. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşur. Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorbanın yüzeyinden ayrılması, yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir

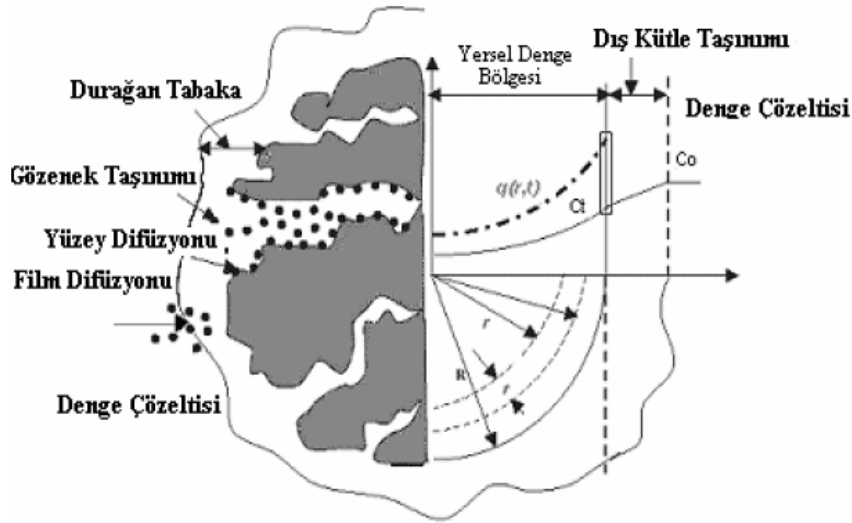
süreçtir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorplayıcılar ile kimyasal bağ oluştururlar. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi gerekebilir [29].



Şekil 2.1. (a) Fiziksel ve (b) Kimyasal adsorpsiyon [32]

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon derecelenmesine bağlı olarak gelişen difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

Film difüzyonu, adsorplayan (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorplananın (sıvı fazdaki moleküller) adsorplayanın yüzeyine yayılımı, por difüzyonu ise adsorplananın molekül çapına, konsantrasyonuna vb. diğer değişkenlere bağlı olarak adsorplayanın yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru yayılımıdır [33].



Şekil 2.2. Kirlenmiş adsorbantın çözümlenen adsorbatı gözeneklerine kadar taşıyan mekanizmaları [17]

2.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler

pH: Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin (adsorbat) pH'ı, adsorpsiyon ölçüsünü etkileyen en önemli parametrelerdendir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [28,34].

Sıcaklık: Adsorblama işleminde sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir. Adsorblama işlemi, sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak değişir. Ekzotermik reaksiyonda açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir [4,28].

Adsorbantın yapısı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü adsorbantın spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbantın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorblama işleminde kullanılan adsorbantın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacak dolayısıyla adsorblama miktarı da artacaktır [28,34,35].

Adsorbatın Yapısı: Adsorblama olayında en önemli faktörlerden birisi de adsorblama dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğü ve molekül boyutu gibi özellikleridir. Genel olarak bir maddenin adsorblanma miktarıyla bu maddenin adsorblanmasının gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü ile ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar yüksek olursa adsorbat ve çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olmaktadır. Bununla birlikte, adsorblama miktarı da o kadar düşük olmaktadır [32].

Adsorblama işlemi saf bir madde için yapılmayacaksa, örneğin farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından oluşan herhangi bir sıvı saflaştırılacaksa, sıvının içerisindeki iyonların, moleküllerin boyutu adsorblamayı etkilemektedir. Büyük boyutlu moleküller, adsorbantın gözeneklerini tıkayabilir ve küçük boyutlu olanların bu gözeneklere girişini engelleyebilir. Fakat küçük boyutlu iyon ya da moleküller, daha hızlı hareket edeceklerinden, büyük boyutlu iyon ya da moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girebilmektedirler [4,28].

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile gaz veya buhar fazında denge basıncı, çözeltide ise denge derişimi arasındaki eğrilere adsorpsiyon izotermi denmektedir. Başlıca izoterm modelleri şunlardır.

2.5.1. Langmuir izotermi

Adsorpsiyon için en basit ve mantıklı teorik model Langmuir Modeli'dir. Tek katlı adsorpsiyonun en önemli modelidir ve üç varsayıma dayanmaktadır:

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez.
2. Bütün adsorpsiyon yöreleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belli bir yörede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır [36].

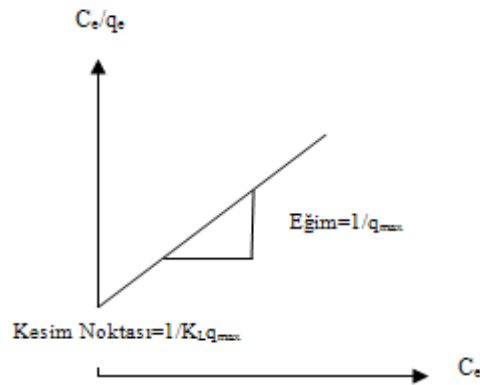
Langmuir Denklemi eşitlik 2.1’de gösterildiği şekilde ifade edilir ve denklemden,

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

- q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg g^{-1})
 C_e : Denge de sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg L^{-1})
 K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti
 q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini ifade etmektedir [37].

Bu eşitlik şu şekilde doğrusallaştırılabilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2.2)$$



Şekil 2.3. Langmuir izotermi

C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/K_L q_{max}$; eğimi ise $1/q_{max}$ 1 verir.

2.5.2. Freundlich izotermi

En genel kullanım gören izotermlerden birisi de Freundlich izotermidir. Freundlich'e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorblama alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich, çözeltilerin adsorblanmasını açıklamak için 2.3 eşitliğini türetmiştir.

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

Bu denklemde,

C_e : Adsorblama sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg L^{-1})

q_e : Birim adsorbant üzerine adsorblanan madde miktarı (mg g^{-1})

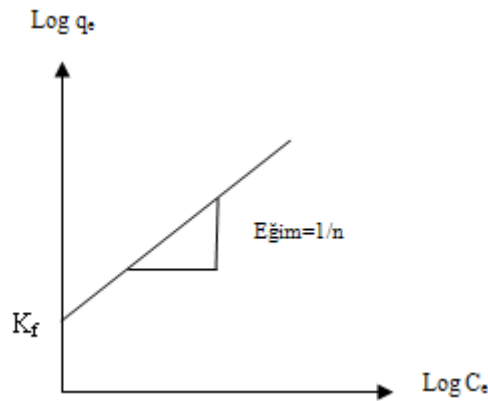
K_f : Freundlich sabiti

N : Adsorblama yoğunluğunu ifade etmektedir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirilirse eşitlik 2.4 elde edilir.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (2.4)$$

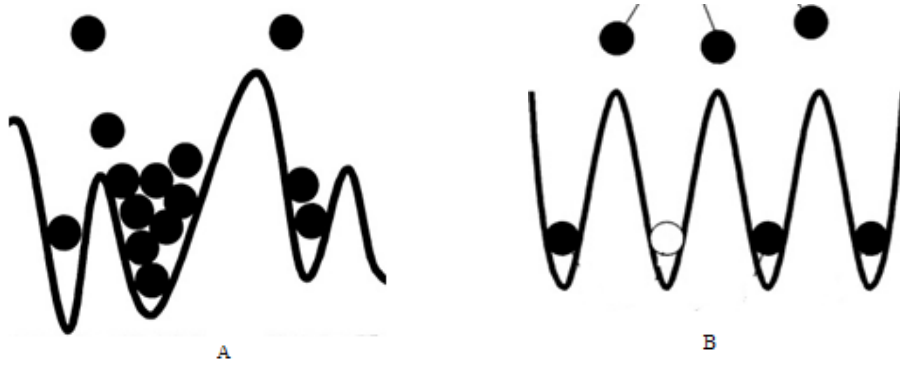
ifadesi elde edilir. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe çizilirse elde edilen doğrunun eksenini kestiği noktadan K_f , eğiminden ise n sabitleri bulunur. Genel olarak Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorblanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorblamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir [38,39].



Şekil 2.4. Freundlich İzotermi.

Bu modeller dışında sıklıkla kullanılan modellere örnek olarak Temkin [40], BET (Brunauer-Emmett-Teller) [30,41], Dubinin-Radushkevich (D-R) [30] ve Sips [38] izoterm modelleri verilebilir.

Langmuir ve Freundlich izotermi gibi BET izotermi de atıksu uygulamalarında adsorpsiyon süreçlerini irdelemede kullanılmaktadır. Genelde, karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Langmuir ve BET denklemleri Freundlich denklemindeki kadar iyi uygunluk göstermezler. Uygulamalarda ise hangi izotermin uygun olduğuna karar verirken doğru veren denklem seçilmektedir [8].



Şekil 2.5. BET (A) ve Langmuir (B) izotermine ait adsorplanma şeması [30]

Langmuir ve BET izotermi benzer şekilde madde yüzeyinin üniform olduğunu kabul ediyor olsa da Şekil 2.6. da görüldüğü gibi Langmuir izoterm modelinde her adsorpsiyon sitesi sadece bir tane molekül alabiliyorken BET izoterm modelinde siteler birden fazla molekül bağlanmasına müsaittir [30].

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir çözeltilde bulunan adsorbatın adsorbant tarafından adsorblanması işleminde dört ana basamak vardır. İlk adımda gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbantı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru ilerlemekte (çözelti içi difüzyon), bu basamak, adsorblama düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilmektedir. İkinci adımda film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbantın gözeneklerine doğru ilerler (film difüzyonu). Üçüncü adımda adsorbantın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorblamanın meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemekte (por ya da partikül difüzyonu) ve en son olarak da adsorbatın, adsorbantın gözenek yüzeyine tutunması (adsorpsiyon) meydana gelmektedir [34].

Adsorbatın çözelti içindeki geçişi genellikle çok hızlıdır. Bu nedenle genel adsorpsiyon hızına etkisi yok denecek kadar küçüktür. Film ve partikül difüzyonu çözeltilerin adsorpsiyon hızını kontrol eden faktörlerdir. Yavaş aşama hız belirleyici aşamadır. Film difüzyonu ile kontrol edilen reaksiyonlarda diğer şartları değiştirmemek kaydıyla, reaksiyonun hızı konsantrasyonla doğrusal olarak artar. Partikül içi difüzyon adsorpsiyon hızını etkilediği zaman, hız konsantrasyondan bağımsızdır [35].

Hayali birinci derece eşitliği, Hayali ikinci derece eşitliği, Elovich eşitliği adsorpsiyon kinetiğini açıklamak üzere tanımlanmış eşitliklerdir. Ancak Hayali-ikinci derece eşitliği ve Elovich eşitliği daha çok gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Elovich ayrıca kimyasal reaksiyonları tanımlayan bir eşitliktir [42,43].

2.6.1. Hayali birinci derece eşitliği

Hayali birinci derece eşitliği Lagergren eşitliği olarak bilinir. Genellikle birinci derece reaksiyonları tanımlamada kullanılırlar. Bu model, pek çok durumda, toplam adsorblama süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorblama çalışmalarının ilk 20-30 dakikasını için uygunluk gösterir. Lagergren eşitliği 2.5' de verilen denklem ile ifade edilmektedir [4,17].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.5)$$

Burada;

- t : Zaman (dk)
- q_e : Denge halinde adsorplanan madde miktarı ($mg\ g^{-1}$)
- q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı ($mg\ g^{-1}$)
- k_1 : Hayali birinci derece kinetik sabitidir (dk^{-1}) [44].

Denklem 2.5, $t_0 = 0$, $t = t$, $q_0 = 0$ ve $q_e = q$ sınır değerleri için integre edildiğinde:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.6)$$

denklem 2.6 elde edilir. Grafik t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ değerleri alınarak çizilmekte ve k_1 ile q_e değerleri elde edilmektedir [45,46].

2.6.2. Hayali ikinci derece eşitliği

Hayali ikinci derece eşitliği, katı fazın adsorplama kapasitesini ölçmek için kullanılmaktadır ve bir hız kontrol adımı olarak kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlamaktadır. Birinci kinetik modelin aksine, tüm adsorblama süresince uygunluk gösterir [8,35,47].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.7)$$

Denklem 2.7, $t_0 = 0$, $t = t$, $q = 0$ ve $q_e = q$ sınır değerleri için integre edildiğinde denklem 2.8 elde edilir. Grafik t 'ye karşı t/q_t değerleri alınarak çizilmekte ve k_2 ile q_e değerleri elde edilmektedir.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.8)$$

Bu denklemde;

- t : Zaman (dk)
- q_e : Denge halinde adsorplanan madde miktarı(mg g⁻¹)
- q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı(mg g⁻¹)
- k_2 : Hayali ikinci derece kinetik sabitidir (g.mg⁻¹dk⁻¹).

2.6.3. Elovich eşitliği

Bu eşitlik gerçek yüzeylerde görülen oksidasyon, kemisorpsiyon ve desorpsiyon gibi farklı işlemler için özel zaman-logaritma yasası olarak ifade edilmektedir [12].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (2.9)$$

- α : Başlangıç sorpsiyon hızı (mol/g.dak)
 β : desorpsiyon sabitidir (g/mol).

$\alpha\beta \gg 1$ sayılmakta, sınır değerler uygulanırsa denklem basitleşmekte ve denklem 2.10 elde edilmektedir.

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (2.10)$$

2.6.4. Gözenek difüzyonu (Tanecik içi difüzyon)

Adsorpsiyon mekanizmasının kinetik kontrollü mü yoksa difüzyon kontrollü mü olduğunu ayırt etmek genellikle zordur. Literatürde genel bir kural olarak, eğer denge üç saat içinde elde edilir ise süreç kinetik kontrollü, yirmi dört saat ve üzerinde ise difüzyon kontrollü kabul edilmektedir. Ya da denge 3-24 saatlik bir süre içerisinde elde ediliyor ise kinetik ve difüzyon işlemlerinin kontrolde oransal etkileri olduğu kabul edilmektedir. Kontrol mekanizmasını ayırt etmenin daha uygun ve nicel olan yolu denklem 2.11 kullanılarak yapılan temas süresi karekök analizidir [48].

$$q_t = k_{id}^{1/2} t + c \quad (2.11)$$

Burada;

- c : Kesim noktası
 q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı(mg g⁻¹)
 k_{id} : Difüzyon sabitidir (mg g⁻¹ min^{-1/2}).

Eşitlik 2.11'e göre çizilen grafik doğrusal bir yapıda olup orjinden geçemeyebilir. Bu durumda tanecik içi difüzyonun adsorpsiyon hızını sınırlayabileceği fakat tek hız sınırlayıcı mekanizma olmadığı ve başka mekanizmaların da hız sınırlayabileceği söylenebilir. Bundan başka kesim noktası “c” sınır tabakası kalınlığı hakkında bilgi verebilir. Buna göre “c” ne kadar büyükse sınır tabakasının etkisi de o kadar büyüktür. Başka bir deyişle “c” deki her artış sınır tabakasındaki adsorplanan adsorbatın miktarı hakkında bilgi vermektedir [17].

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Josiah Willard Gibbs gözenekli katılar üzerinde gazların sorpsiyon dengelerini tanımlamak için termodinamik yöntemleri uygulayan ilk kişi olmuştur. Daha sonra termodinamik yöntemler çeşitli araştırmacılar tarafından çok bileşenli sistemler ve istatistiksel mekanik temelleri gibi farklı alanlarda da geliştirilmiştir. Ayrıca çeşitli tek ve çok bileşenli adsorpsiyon sistemleri için de 2.12'de verilen eşitlik kullanılmaktadır [30,49].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.12)$$

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 [36]. Standart entalpi değişimi (ΔH^0) ile standart entropi değişimi (ΔS^0) 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].

Belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle sistemin denge sabitinin hesaplanması gerekir. Bu K değeri adsorbanın birim kütlesinde tutulan adsorbat konsantrasyonu C_{ads} ($mg L^{-1}$)'in, çözültide kalan adsorbat konsantrasyonu C_e ($mg L^{-1}$)'ye oranı ile hesaplanabilir [50].

$$K = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.13)$$

Gibbs serbest enerji değişimi kimyasal ilginin gerçek bir lusudur ve denklem 2.14 ile de hesaplanabilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.14)$$

- R : Gaz sabiti (kJ/ mol K)
T : Mutlak sıcaklık (K)
K : Denge sabitini ifade etmektedir.

Denklem 2.12 ve 2.14 'ü birbirine eşitlersek;

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.15)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.16)$$

$\ln K$ ve $1/T$ arasında grafik çizdiğimizde elde edilen doğrunun eğiminden ve kayma değerinden ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanabilir [35].

BÖLÜM 3. POLİMERLER

Bir veya daha fazla atom veya atom grubunun birden çok tekrarı ile oluşan molekül polimer olarak tanımlanmaktadır. Organik kimyanın bir parçası olarak polimer biliminin kökeni, kimyagerlerin bazı malzemelerin molekül boyutu ile bağlantılı koloidal özelliklerini tespit ettikleri on dokuzuncu yüzyılın sonlarına kadar gider. Hermann Staudinger 1920'lerin başlarında doğal kauçuk, selüloz, proteinler ve aynı zamanda büyük moleküllerin çoklu reaksiyonları ile elde edilen sentetik reçineleri içeren çalışmalar yapmış ilk olarak 'makromolekül' terimini kullanmıştır. Günümüzde, makromolekül ve polimer kavramları özellikle yüksek molekül kütlelerine sahip maddeler için birbirleri yerine kullanılabilirler. Bir makromolekülün en az birkaç yüz atomdan ibaret olduğu ve molekül kütlesi için alt sınırın 10^3 g mol^{-1} civarında olduğu kabul edilebilir. Staudinger'in polimerleri oluşturan monomerlerin birbirine bağlanmaları ile ilgili fikirleri 1930'ların sonlarına kadar fizik ve kimya araştırmacıları arasında tartışmalara sebep olsa da bu fikirlerin makromoleküller kimyanın temelleri olduğu genel olarak kabul görmüştür [51].

3.1. Fonksiyonel Polimerlerin Kullanımı

İyon değiştirici reçineler ve membranların ilk üretiminden bu yana, fonksiyonel polimer kimyası, teknolojinin de gelişimi ile son yıllarda kayda değer bir ilerleme kaydetmiştir. Örneğin, çeşitli enzim ve nükleik asit modellerin hazırlanması ve tasarımı ile ilgili çalışmalar büyük ölçüde gelişmiş, polimerleri kullanmak için gerekli teknolojinin geliştirilmesi ilgi konusu olmuştur. Fonksiyonel polimerler, geniş anlamda plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir. Bu polimerik yapılar, molekül yapıları ile ilgili kimyasal doğaları nedeniyle başka sınıf malzemelerde gözlenmesi mümkün olmayan özel mekanik ve teknik özellikler sergilerler [51].

Günümüzde polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak farklı yapı ve özelliklerde polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerden yapılan ürünler hızla metal ve seramik türü malzemelerin yerlerini almışlardır. Son zamanda, mikrokapsüller gibi mikro-gözenekli polimerik malzemeler de, yalnızca genel kimya endüstrisi değil, aynı zamanda ilaç, biyomedikal ve elektronik endüstrileri gibi çeşitli endüstriyel alanlarda da ilgi çekmeye başlamıştır. Örneğin, flor içeren reçineler, güvenli, uzun ömürlü, antitrombojenik bir biyomateryal olarak özellikle önemlidir. Vinil polimerlerden yapılmış mikro-gözenekli membranlar, havadan oksijen deriştiren filtre veya ayırıcı olarak çok yüksek kalitede su elde etmek için kullanılırlar. Mikro gözenekli vinil polimerlerin diğer türleri kozmetik ve çevre hijyeni alanlarında yüksek hidrofilik malzeme olarak kullanılmaktadır. Farklı doğal ve sentetik polimerik malzemelerden elde edilen mikrokapsüller, reaktif bileşikleri izole etmek, renk, koku ve toksisiteyi yok etmek gibi birçok amaçla kullanılmaktadırlar [52].

Polimerik malzemeler olan yüksek ölçüde su emici ve yağ-emici reçineler birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlar, hidrofilik polimerlerin dallanma ve çapraz bağlama teknolojisiyle son yıllarda geliştirilmiştir. Optik fonksiyonlu şeffaf polimerik malzemeler de aynı zamanda dikkate değerdir. Bazıları yumuşak kontak lensler için biyo uyumludur. Plastik optik lifler ayrıca teknolojinin çeşitli alanlarında özellikle biyomedikal ve iletişim bilimlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Belirli bir uygulamada kullanılmak üzere, fonksiyonel polimer seçiminde pek çok etken mevcuttur. Örneğin fonksiyonel polimer yeterince reaktif olabilmesine olanak sağlayacak aktif bölgelere sahip yapıda olmalıdır. Bu yapı, reçinenin kimyasal, termal ve mekanik stabilitesine, efektif gözenek boyutuna, gözenek hacmine (porozite) dayanmaktadır. Bu da, reçinenin çapraz bağlanma derecesi ile bunun hazırlanması sırasında uygulanan koşullara bağlıdır [52,53].

3.2. Polimerlerin Sınıflandırılması ve Polimerizasyon

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilirler fakat büyük çoğunluğu katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyon diye adlandırılan iki temel polimerizasyon yöntemi kullanılarak oluşturulurlar.

Polimerleşme özelliğine sahip maddeler bu iki yöntemden birini izleyerek polimerleşirler. İzledikleri polimerizasyon yöntemlerine bağlı olarak da katılma polimerleri ya da basamaklı polimerler olarak isimlendirilir ve bu şekilde kimyasal olarak sınıflandırılırlar [54].

3.2.1. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerler; çeşitli organik tepkimelerle hazırlanabilirler, bu tepkimeler içerisindeki en uygun olan bundan dolayı da en fazla kullanılanı kondenzasyon tepkimeleridir. Tarihsel olarak, bilinen sentetik polimerlerin en eski sınıfını oluşturular. Zamanla yerini katılma polimerlerine bırakmışsa da çok çeşitli uygulamalarda hala kullanılmaktadır. Örneğin; poliamidler (naylonlar), polikarbonatlar, poliüretanlar ve epoksi yapıştırıcılar [54].

Kondenzasyon tepkimeleri genel olarak, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılmaktadır. Bir kondenzasyon polimerinde bir veya daha fazla sayıda farklı monomer birleşebilir. Kondenzasyon polimerleri de lineer ve dallanmış-çapraz bağlı kondenzasyon polimerleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Lineer kondenzasyon polimerlerinde yapıtaşı oluşturan monomerlerin her biri iki fonksiyonel grup içerir. Tek monomer polimerleştiğinde meydana gelen ürün, tekrar birimi monomere karşılık gelen bir zincirden oluşmaktadır. Dallanmış ve çapraz bağlı kondenzasyon polimerlerinde ise reaksiyon karışımı tek fonksiyonlu monomerler yerine üç fonksiyonlu monomer içermektedir. Tek üç fonksiyonlu monomerin zincire bağlanması dallanma noktası meydana getirmektedir. Eğer üç fonksiyonlu monomerlerin oranı arttırılırsa dallanma yayılır ve elde edilen molekül daha kompleks oluşmaktadır [54,55].

3.2.1.1. Schiff Bazlar

Primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu vermesi sonucu oluşan ve karbon-azot çiftli bağıyla (imin bağıyla) tanımlanan bileşikler schiff bazlar olarak adlandırılmaktadır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak da bilinmektedir ve üzerlerinde bulunan N, S, O donör atomları ile kolayca kompleks bileşikler oluşturmaktadırlar. Sözü edilen donör atomların türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür fakat oluşan kompleks bileşik sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmemektedir. Ligantın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligant ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler de kompleks bileşiğin yapısı üzerinde etkili olmaktadır. Buldukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak schiff bazlar çeşitlilik göstermektedir. Bu ligantlar, tanımlandıkları türe adını veren donör atomları üzerinden metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermek suretiyle koordinasyon bağı yaparak çok dişli kararlı kompleksler oluşturmaktadır [55,56].

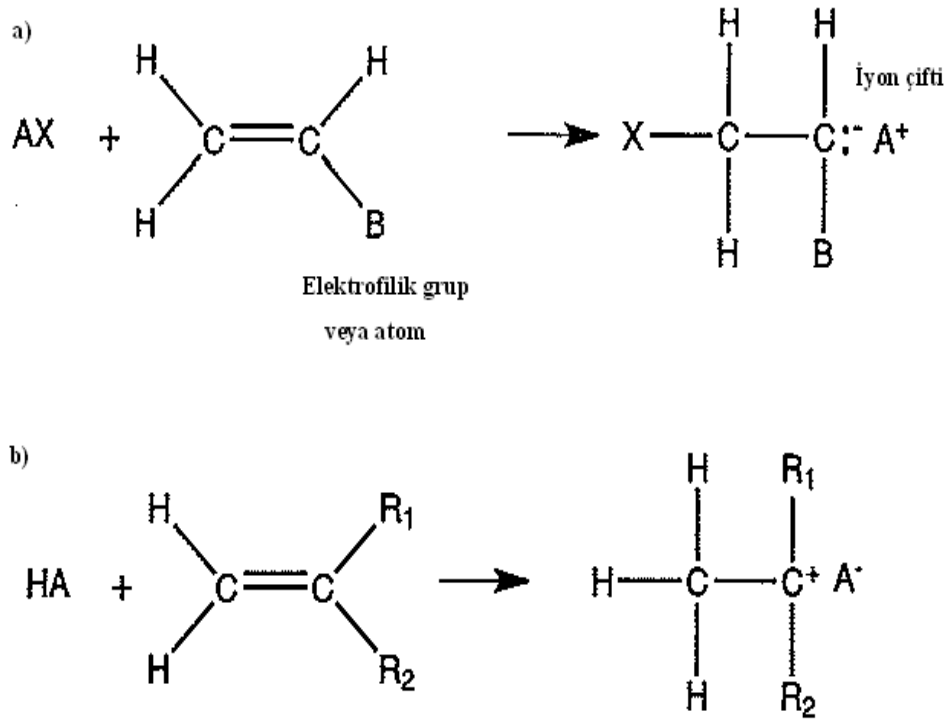
Aldehitlerle aminlerin kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen schiff bazlar, ligantların önemli bir sınıfını oluşturmakta ve belli metal iyonları için mükemmel seçici özelliği göstermektedir. Hemen hemen tüm metaller, schiff bazlarla 1:1 kompleksler oluşturmaktadır. Schiff bazların yapısı belli iyonlar için uygun geometrik yapıda kompleksleşme ve belli iyonlar için yüksek seçicilik, hassaslık ve kararlılık sağlamaktadır [56].

3.2.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve ardışık olarak katılırlar. Bir katalizör yardımıyla oluşturulan aktif merkez üzerinden yürüyen zincir reaksiyonu ile elde edilirler. Aktif merkezin durumuna göre katılma polimerizasyonu; serbest radikal, iyonik (anyonik ve katyonik), koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonu olarak sınıflandırılabilir. Serbest radikal polimerizasyonunda, polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından

sağlanır. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir diğer yoludur. Değişen fiziksel etkenlerde, yeterli sayıda radikal üretebilecek kimyasalların sayısı fazla değildir. Organik peroksitler, organik hidroperoksitler, organik azo bileşikleri ve metal alkiler gibi bileşikler bu koşulu sağlarlar [56,57].

Anyonik polimerizasyonda, monomer aktif bölge oluşturmak için bir negatif iyon ile reaksiyona girer. Monomerin negatif sonu başlangıçtaki iyonik türlerle iyon çifti oluşturur. Katyonik polimerizasyonda ise, monomerler serbest bir proton ile reaksiyona girerek, pozitif yüklü aktif bölgeler oluşturacak fonksiyonel gruplar içerirler [54].



Şekil 3.1. a) anyonik b) katyonik polimerizasyon başlangıcı [54]

Koordinasyon polimerizasyonu da polimer sentezinde yaygın olarak kullanılan diğer bir metottür. Bu proses boyunca bir katalizör monomer ile koordine edilmiş kompleks oluşturur. Katalizör gelecek monomer için ara yerler tutar ve monomer doğru oryantasyondan komplekse yaklaşırsa yeni düzenlenme gerçekleşmektedir [54].

Halka açılması polimerizasyonu ile birçok halka yapılı bileşikten anyonik başlatıcılar kullanılarak belli koşullar altında lineer polimer üretilebilir. Halka açma polimerizasyonu doymamış monomerlerin iyonik polimerizasyonları ile benzer koşullar altında ve benzer başlatıcılarla gerçekleştirilmektedir [51].

3.3. Polimerlerin Modifikasyonu

Polimerlerin modifikasyonu aslında polimerizasyon ve polikondenzasyon ile birlikte, polimerlerin sentezlenmesi için kullanılan, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin sentez yollarından biridir. Polimerizasyon ve polikondenzasyon monomerlerin polimere dönüşüm prosesi olarak düşünülürse modifikasyon polimerin dönüşümüne dayalı üçüncü bir basamaktır [58].

Modifikasyon prosesi kimyasal ya da fiziksel olabilir. Kimyasal modifikasyon, ana zincirde bir bozulmanın olmadığı makromoleküller üzerinde seyreden reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Fiziksel modifikasyon ise hem stabilize edici hem de takviye edici ajanların ilavesini ayrıca farklı polimerlerin karıştırılmasını içermektedir [51].

Modifikasyon reaksiyonlarının geniş ölçekli kullanımı, başlangıç polimerlerinin tüm pratik gereksinimleri karşılar özellikte olmamasından kaynaklanmaktadır. Modifikasyon ile ihtiyaca yönelik sentez yapılabilen örneklerin, bir çok çözünür olmayan polimerler, çözülebilir yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürülebilmektedir. Böylece modifikasyon, polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini arzu edilen yönde değiştirme ve geliştirme imkanı sağlar. Bu sebeple polimer modifikasyonu birçok laboratuvar ve sanayinin en önemli yöntemlerinden biri haline gelmiştir [58].

3.3.1. Polimer modifikasyon reaksiyonları

Polimer modifikasyon türü reaksiyonlarda karakteristik olarak süreci tanımlayacak genel bir kural yoktur. Sürecin seyri ve sonuçları üzerinde önemli etkilere sahip yan reaksiyonlar ile etkili bir dizi fiziksel ve kimyasal faktör vardır. Reaktifler ve

katalizörlerin doğasının etkisi, polimerin yapısı ve kristallik derecesi, sıcaklık, solventin yapısı bu faktörler arasında sıralanabilir.

Bu değişkenler sebebiyle reaksiyonlar, farklı birimlerin farklı kombinasyonlar içinde bulunduğu değişik makromoleküller ile sonuçlanmaktadır. Modifikasyon mekanizmaları sadece kimyasal doğaları açısından değil gerçekleşme şekilleri açısından da farklılık gösterir [58].

3.3.1.1. Yerdeğiştirme modifikasyonu

Bu modifikasyon türü ikame edilen gruplara göre birçok alt sınıfa ayrılabilir fakat genel prensip birbirleriyle yer değişen grupların, yapı ve özellik açısından farklı bir polimer eldesi sağlamasıdır. Örneğin, polimer içindeki hidroksil grubunun, asit veya alkil grubu ile yer değişmesi, polimeri inorganik çözücülerde çözünebilir hale getirir [58].

3.3.1.2. Yapı oluşum modifikasyonu

Yapı oluşumu ile polimerlerin modifikasyonu, makromoleküllerin dallanmış yapıları ile bir aşamadan geçerek sonuçta erimez ve çözünür olmayan üç boyutlu yapılara dönüştüğü bir süreçtir. Oluşan çapraz bağlantılı polimerler, üç boyutlu, daha güçlü ve ilk doğrusal polimere oranla daha büyük bir termal stabilite sergiler, bu özellikleri ile kauçuk sektöründe kullanılırlar [57,58].

3.3.1.3. Degradasyon (parçalanma) modifikasyonu

Parçalanma, yapı oluşumu modifikasyona tamamen zıt bir süreçtir ve polimerlerin moleküler ağırlığını azaltmak için kullanılır. Parçalanma yaygın olarak lastik ve selüloz gibi doğal polimerlerin işlenmesinde kullanılır. Mekanokimyasal ve oksidatif bozunma yöntemleri yardımıyla, bir makromolekülden optimum boyuta sahip polimerler elde edilebilir [58].

3.3.1.4. Katılım modifikasyonu

Katılma reaksiyonları da polimerlerin modifikasyonu için bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Polimerler birden fazla karbon-karbon bağı içeriyorsa halojenler, oksidanlar, hidrojen ve diğer reaktifler bu polimerlere kolaylıkla eklenebilir. Örnek olarak halojen ilavesiyle elde edilen polimerler genellikle daha fazla çözünen ve kimyasal açıdan daha kararlı hale dönüşürler [51,58].

3.3.1.5. Eliminasyon modifikasyonu

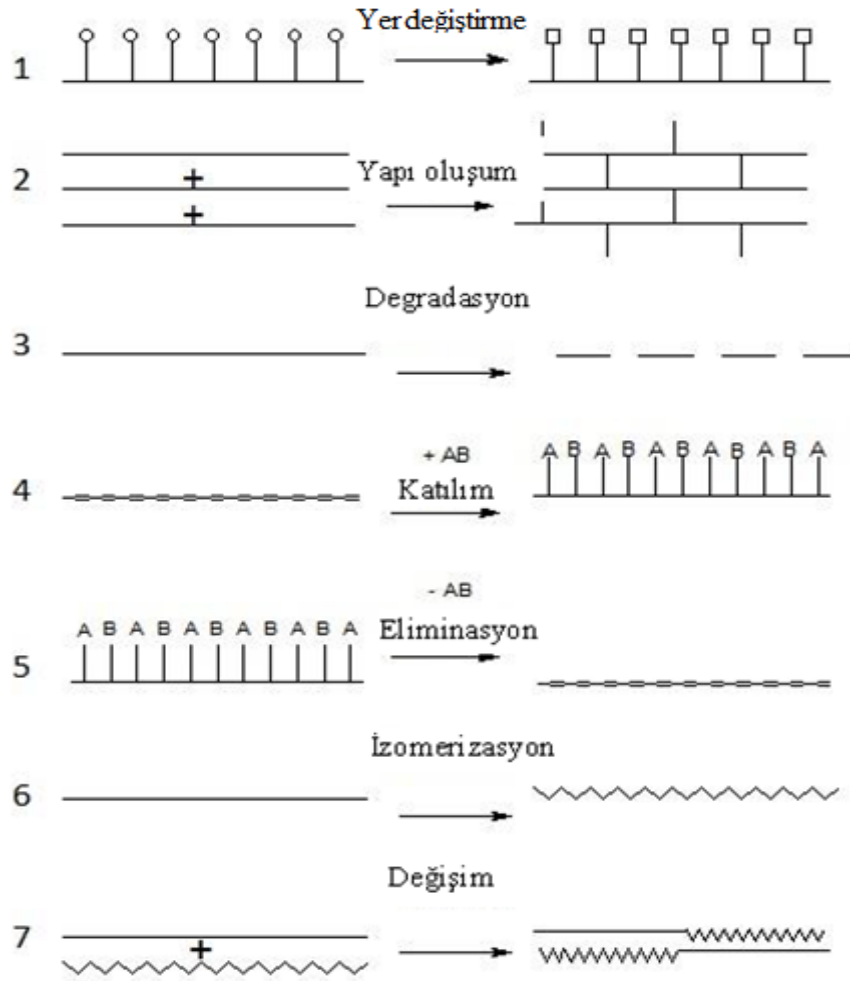
Su, alkoller, hidrojen ve halojenürler gibi düşük molekül ağırlıklı maddelerin eliminasyonu önemli polimer modifiye yöntemlerden biridir. Düşük molekül ağırlıklı maddelerin eliminasyonu, ilk polimerden bir çift ya da üçlü bağ hatta bir halka oluşumu ile sonuçlanır. Düşük molekül ağırlıklı maddelerin eliminasyonu ile ilgili tüm bu reaksiyonlar polimerleri değiştirmek için kullanılır. Sonuç olarak çoklu bağlar, zincir ve halka yapıları üretilmiş olur [58].

3.3.1.6. İzomerizasyon modifikasyonu

Yukarıda sıralanan tüm polimer modifikasyon reaksiyonlarında, nihai ürünün bileşimi ilk polimerden farklılaşmıştır. İzomerizasyon reaksiyonları öncekilerin aksine polimerin temel bileşimi içinde bir değişiklik olmaksızın ilerlemekte ve makromolekülün temel iskeletinin yeniden düzenlenmesi şeklinde oluşmaktadır. İzomerizasyon bazen ısıtma ve yüksek basınçla iyileştirme gerektirir [58].

3.3.1.7. Değişim modifikasyonu

Daha önce incelenen tüm modifikasyon yöntemleri, çoğu durumda ilk polimer zincirinin yapısının değişmeden kaldığı polimerlerin oluşmasına yol açmıştır. Buna zıt olarak, makro moleküller arasındaki değişim reaksiyonlarının kullanımına dayalı bu modifikasyon yöntemi, zincirde ilk polimer birimleri de ihtiva eden bir polimer oluşmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak, bu yöntem aynı zamanda alışılmadık bir kopolimerizasyon yöntemi teşkil etmektedir [58].

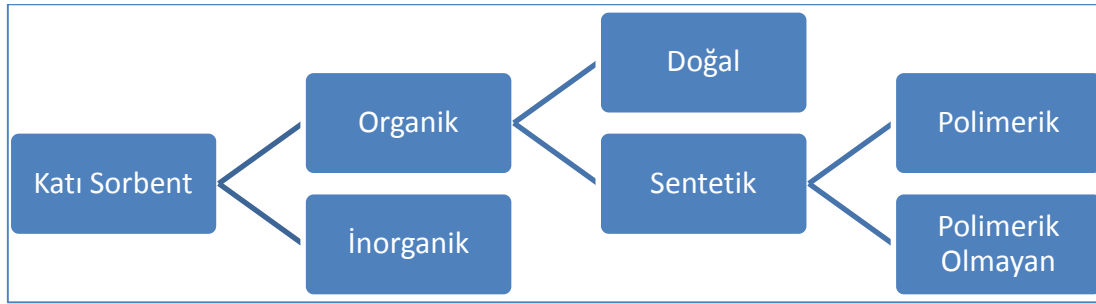


Şekil 3.2. Modifikasyon polimerlerin yapısındaki değişim [58]

3.4. Katı Sorbent Olarak Polimer Kullanımı

Gözenekli katıların yüksek hacimlerde buharı geri dönüşümlü olarak adsorplayabilme yeteneği 18. yüzyılda fark edilmiş ve ilk deneyler Scheele ile Fontana tarafından yapılmıştır fakat bu yeteneğin pratikte, endüstriyel proseslerin akışlarındaki büyük ölçekli ayırma ve saflaştırma uygulamaları ise nispeten yenidir. Günümüz uygulamalarına en benzer örneğin, hidrofilik bir adsorban ile doldurulmuş adsorpsiyon kolonunun gaz ve sıvı akışlardan nem gideriminde kullanılması olduğu söylenebilir. Benzer bir proses olarak H_2S ve merkaptanlar gibi istenmeyen kirliliklerin doğal gazdan, organik kirleticilerin sulardan giderilmesi için de katı sorbentler çokça kullanılmıştır. Ekonomik olmayan proseslerle ayırımı yapılan birçok componentin adsorpsiyon gibi çok daha ekonomik bir yöntemle ayırılmalarını sağlayan adsorbanlar bulmak mümkündür fakat bununla birlikte adsorbentin ticari ölçekte geliştirilebilmesi

için yüksek miktarlarının ekonomik eldesi de mümkün olmalıdır. Bu gereklilikler birçok araştırmacıyı yeni adsorbentler geliştirmeye teşvik etmiştir. Önceleri adsorpsiyon prosesinde aktif karbon ve silika jel adsorbanları sıklıkla kullanılırdıysa da ayırma prosesi olarak adsorpsiyon potansiyeli moleküler elek adsorbanların özellikle de sentetik zeolitlerin geliştirilmesiyle çokça genişlemiştir [38].



Şekil 3.3. Katı sorbentlerin sınıflandırılması

Günümüzde de çok sayıda ve çeşitlilikte sentetik sorbent geliştirilmekte ve ağır metal adsorplamada kullanılmaktadır. Sorbentlerin özellikleri ve yapısı metalik türlerin etkili bir biçimde tutulması için çok önemlidir. Katı sorbentler organik (doğal ve sentetik polimerler), ve inorganik (silika jel, alimüna ve diğer oksit türleri) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Organik sorbentler ise polimerik ve polimerik olmayan sorbent olmak üzere ikiye ayrılır. Polimerik sorbentler silika bağlı tutuculardan daha avantajlıdır. Dezavantajı ise kullanmadan önce uzun süre yıkanmaları gerekliliğidir. Eser elementlerin polimerik sorbentlerle tayini ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Birçok uygulamada eser elementler için polimerik zincirli yeni sorbentler sentez edilmiştir. Eklenen fonksiyonel gruplarla, polimerik sorbentlerin etkisi artırılmıştır [56].

Son yıllarda, uç işlevsel grupları ile iyi tanımlanmış fonksiyonel polimerlerin hazırlanması konusunda giderek artan bir ilgi oluşmuştur. Fonksiyonel gruplara bu ilginin birincil sebebi aşağıdaki uygulamalar için potansiyel oluşturmalarıdır:

- a) Zincir uzatma, dallanma veya çapraz bağlama tepkimeleri,
- b) Bir başka polimer zincirinin temel grupları ile reaksiyonlar,

- c) Diğer monomerler ile ko-polimerizasyon aşı kopolimerleri oluşturma (makromer kavramı),
- d) Diğer monomerlerin polimerizasyonunun başlatılması,
- e) Tersinir iyonik-birleşme,
- f) Sürfaktan-benzeri özelliklere sahip polimerler sağlanmasıdır [59].

BÖLÜM 4. YAPAY SİNİR AĞLARI

4.1. Tanımı ve Özellikleri

Yapay sinir ağları (YSA) ile ilgili olarak literatürde yapılmış çeşitli tanımlar bulunmaktadır. En genel tanım, insan beyninin düşünme yeteneği ve biyolojik sinir hücreleri yoluyla iletim mekanizmasından yola çıkılarak tasarlanmış bir bilgi işlem teknolojisi olduğudur. Benzer bir tanımla, bir yapay sinir ağı, basit işlem birimlerinden (sinirlerden) oluşan ve deneyimlerden kazanılan bilgiyi saklama ve daha sonra kullanabilme yeteneğine sahip çok büyük ölçüde paralel dağılımlı, bütün bir işlemcidir. Bir YSA iki yönüyle insan beynine benzer: Bilgi, bir iletişim ağı ve bir öğrenme prosesi yoluyla çevreden alınır. Sinaptik ağırlık olarak bilinen sinirler arası bağlanma kuvvetleri, elde edilen bilginin saklanması için kullanılır [60, 61].

YSA, bilgiyi işleme gücünü ilk olarak paralel dağılımlı bütüncül yapısından, ikinci olarak da eğitilebilir olmasından alır. Bu yapısı sayesinde genelleme yapabilmektedir. Burada sözü edilen genelleme, yapay sinir ağının eğitiminde (öğrenmesinde) kullanılmamış yeni bir veri girişi sonucunda mantıklı sonuçlar çıkarabilme yeteneğidir. Yapay sinir ağlarının, büyük çaplı karmaşık problemleri çözebilmelerini mümkün kılan da bu yetenekleridir. Yapay sinir ağlarının öne çıkan bazı özellikleri şunlardır [62,63]:

1. Lineer olmama: Bir yapay sinir, lineer olabildiği gibi lineer olmayan yapıda da olabilir. Fakat çok sayıda sinir hücresinden oluşan bir yapay sinir ağı, doğası gereği lineer değildir. Bu özellik lineer olmayan sistemlerin incelendiği durumlarda çok önem kazanmaktadır [63,64]:

2. Girdi-çıkı eşleştirmesi: Yapay sinir ağı, “öğreticili veya danışmanlı öğrenme“ olarak adlandırılan bir yöntem ile kendisine girdi olarak verilen veri sinyallerine

karşılık çıktı sinyalleri üretir ve bu çıktı sinyallerinin beklenen sinyallere yaklaşması eğitim ile gerçekleşir. Bunun için, veriler içinden rastgele olarak eğitim veri seti seçilir ve bütün girdi ve çıktı değerleri ağa verilir. Bu işlem sinaptik ağırlıklarla belirgin bir değişim oluşmayana kadar devam edilir. İşlem esnasında ağa verilen veriler sıralamaları aynı olmamak kaydıyla tekrarlı verilebilir. Sonuç olarak ağ, eldeki problem için verilerden girdi-çıkıtı eşleştirmesi oluşturarak öğrenmeyi tamamlar [63,64].

3. Uyarlanabilirlik: Yapay sinir ağları kendi sinaptik ağırlıklarını çevreye göre uyarlayabilmekte, değişen koşullara kendini kolaylıkla uyarlayabilmektedirler. Hatta durağan olmayan bir çevrede uygulama yapılıyorsa (zamanla değişen veriler), ağ sinaptik ağırlıklarını gerçek zamanlı değiştirecek şekilde tasarlanabilir. Uyarlanabilirliğin tüm faydalarını görebilmek için sistemin zaman sabitleri gerçek olmayan değişiklikleri ayırtedebilecek kadar uzun, anlamlı değişiklikleri cevaplayacak kadar kısa olmalıdır [63,64].

4. Kanıtı yanıt: Desen sınıflandırmasının içeriğinde, sinir ağı sadece seçilecek belirli bir desen hakkında değil, verilecek kararın güvenliği hakkında da bilgi sağlayacak şekilde tasarlanabilir. Bu bilgi belirsizliklerin ortadan kaldırılmasında ve ağın sınıflandırma performansının artırılmasında kullanılabilir [63].

5. Bağlamsal bilgi: Ağ içerisindeki her sinir hücresi, potansiyel olarak diğer sinir hücrelerinin genel aktivitesinden etkilenir. Ağ tarafından kullanılan, bu etkilenmenin bir sonucu olan örüntü bilgidir [63].

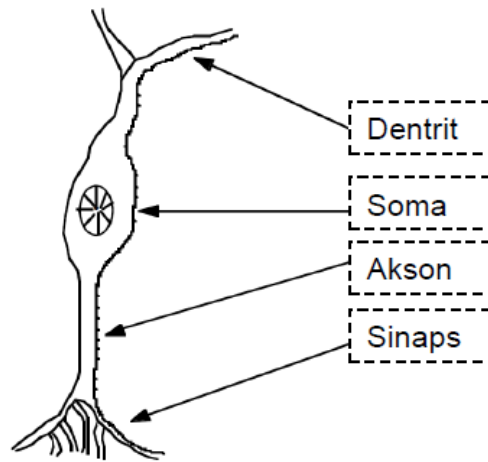
6. Hata toleransı: Ağlar eğitildikten sonra eksik bilgiler ile çalışabilir ve gelen yeni örneklerde eksik bilgi olmasına rağmen sonuç üretebilirler. Bu durum performanslarını düşürmez. Hangi bilginin önemli olduğunu ağın kendisi eğitim sırasında öğrenebilmektedir. Eksik bilgilerle çalışabilme yetenekleri hatalara karşı toleranslı olmalarını sağlamaktadır. Ağın bazı hücrelerinin bozulması veya çalışamaz duruma düşmesi halinde ağ çalışmaya devam eder [63,65].

7. Gerçekleştirilebilirlik: Sinir ağlarının paralel doğası, belirli hesaplamaların yapılmasında ağı hızlı kılar. Aynı özellik ağı, çok büyük kapsamlı ve karmaşık problemlerin işlenmesinde çok kısa sürede sonuç verebilir hale getirir [62,63].

8. İstikrar: Ağa eksik bilgileri içeren bir örüntü veya bir şekil verildiğinde istikrarlı tamamlamalar yapabilir. Sinir ağlarının uygulamasını içeren tüm bilgi alanlarında aynı formülü kullanarak istikrar sağladığı söylenebilir [63].

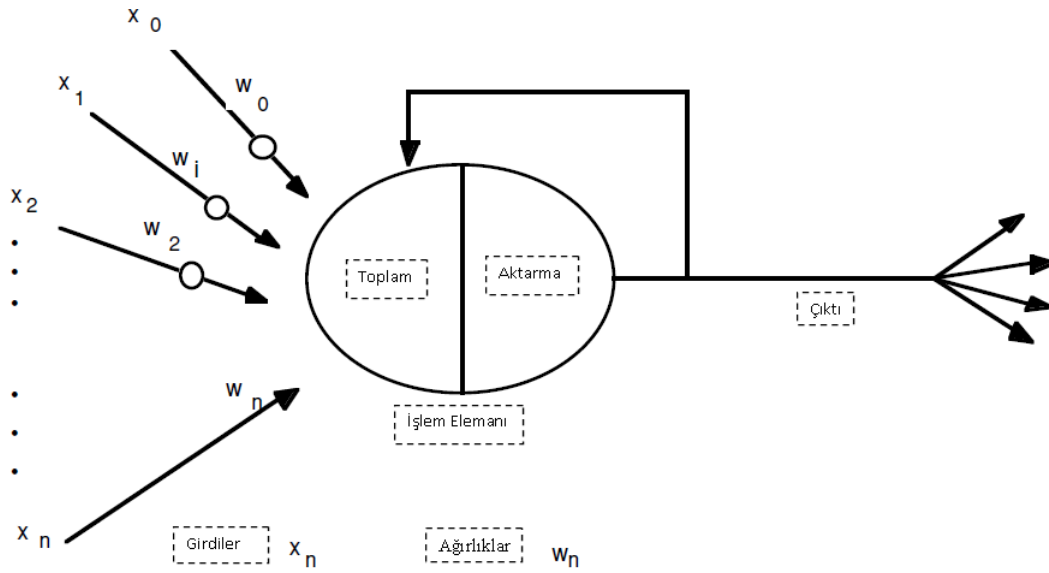
4.2. Yapay Sinir Ağları Çalışma Prensibi

Yapay sinir ağlarının çalışma prensibini anlayabilmek için, öncelikle biyolojik beyin sisteminin nasıl işlediğinin anlaşılması gerekmektedir çünkü biyolojik sinir ağları, yapay sinir ağlarının temelini oluşturmaktadır. Bir sinir ağının temel işlem elemanı nöron yani sinir hücresidir. Temel olarak, bir biyolojik nöron diğer kaynaklardan gelen sinyalleri alır, bir şekilde birleştirir, genel olarak doğrusal olmayan bir işlem gerçekleştirir ve nihai sonucu verir. Biyolojik nöronların tamamı dört temel bileşenden oluşur. Bu bileşenler, dendrit, soma, akson ve sinaps biyolojik isimleri ile bilinmektedirler. Dendritler, bilgiyi iletim hatları olarak kullanılan uzun fiberlerden oluşmuş aksonlar boyunca diğer nöronlardan alırlar ve hücre gövdesine (soma) taşırlar, bu bilgiler somada işlenir, işlenmiş veriler akson ve sinapslar aracılığıyla diğer nöronlara gönderilir [60,66].



Şekil 4.1. Basit Bir Biyolojik Nöron Yapısı [65]

Yapay sinir ağlarının da biyolojik ağlarda olduğu gibi sinir hücreleri vardır ve bu hücreler mühendislikte proses elemanı olarak adlandırılmaktadır. Her proses elemanının beş temel elemanı vardır. Şekil 4.2.'de gösterildiği gibi girdiler; bir sinir hücresine dışardan verilen bilgiyi, ağırlıklar; hücreye gelen bilginin önemini ve hücre üzerindeki etkisini, toplama fonksiyonu: hücreye gelen net girdiyi hesaplamada kullanılan, her girdi değerinin kendi ağırlığıyla çarpılarak toplandığı fonksiyonu, aktivasyon fonksiyonu; hücreye gelen net bilgiyi işleyerek bu girdiye karşı üreteceği çıktıyı hesaplayan fonksiyonu, hücrenin çıktısı ise; aktivasyon fonksiyonu tarafından belirlenen çıktı değerini ifade etmektedir [62,67].



Şekil 4.2. Basit Bir Yapay Sinir Nöron Yapısı [65]

Proses elemanları birbirlerine paralel olarak 3 katman halinde biraraya gelerek bir ağ oluştururlar. Bunlar; Girdiler, ara katmanlar, çıktı katmanı olarak sıralanabilirler. Bilgiler ağa girdi katmanından iletilir. Ara katmanlarda işlenerek oradan çıktı katmanına gönderilirler. Bilgi işlemeden kasıt ağa gelen bilgilerin ağırlık değerleri kullanılarak çıktıya dönüştürülmesidir. Girdiler için doğru çıktılar üretilebilmesi ağırlıkların doğru değerlerinin olması ile mümkündür. Doğru ağırlıkların bulunması işleme ağı eğitilmesi denmektedir. Bu değerler başlangıçta rastgele atanır, sonra eğitim sırasında her örnek ağa gösterildiğinde, ağı öğrenme kuralına göre ağırlıklar değiştirilir. Daha sonra başka örneklerle ağırlıklar yine değiştirilir ve en doğru değerleri bulunmaya çalışılır. Bu işlemler ağ eğitim setindeki örneklerin tamamı için doğru

çıktılar üretilinceye kadar tekrarlanır. Bundan sonra test setindeki örnekler ağa gösterilir. Eğer ağ test setindeki örneklere doğru cevaplar verirse ağ eğitilmiş kabul edilir. Ağın ağırlıkları belirlendikten sonra, herbir ağın ne anlama geldiği bilinmemekle birlikte, ağın girdiler ile ilgili kararını bu ağırlıkları kullanarak vermesi, ağın zekasının bu ağırlıklarda gizlendiği söylenebilir [67].

4.3. Yapay Sinir Ağlarının Avantaj ve Dezavantajları

Yapay sinir ağları insan beyninin bazı organizasyon ilkelerine benzeyen özellikleri kullanmaktadırlar. Yapay sinir ağları bilgi işleme sistemlerinin yeni neslini temsil ederler. Genel olarak yapay sinir ağları model seçimi ve sınıflandırılması, işlev tahmini, en uygun değeri bulma ve veri sınıflandırılması gibi işlerde başarılıdır. Geleneksel bilgisayarlar teknolojileri ile çözülemeyen birçok problemin yapay sinir ağları ile çözülebileceği görülebilir. Birçok yapay sinir ağı tipi bulunmakla birlikte bazılarının kullanımı diğerlerinden daha yaygındır. Yaygın olarak kullanılanların bir kısmı tahmin ve sınıflandırma işlemlerinde diğer kısmı da karışık bilgi kümeleri arasında ilişki kurmak konusunda başarılı sonuçlar vermektedir. Belirsiz, gürültülü ve eksik bilgilerin işlenmesinde yapay sinir ağları başarıyla kullanılmaktadır. Yapay sinir ağlarının en büyük avantajları, öğrenme kabiliyetleri olması ve farklı öğrenme kabiliyetleri kullanabilmesidir. Bunun yanı sıra en sık belirtilen dezavantajları ise sistemin çalışmasının analiz edilememesi ve öğrenme işleminde başarılı olunamama riski olmasıdır. Yapay sinir ağlarının üstünlük ve sakıncalarını karşılaştırmalı olarak şu şekilde özetlemek mümkündür. Matematiksel modele ihtiyaç duymazlar fakat sistem içinde ne olduğu bilinemez. Kural tabanı kullanımı gerektirmezler fakat bazı ağlar hariç kararlılık analizleri yapılamaz. Öğrenme kabiliyetleri vardır ve farklı öğrenme algoritmalarıyla öğrenebilirler fakat farklı sistemlere uygulanmaları zor olabilir [68].

4.4. Yapay Sinir Ağlarının Uygulama Alanları

Yapay sinir ağları günümüzde geliştirilmiş en güncel ve en mükemmel örüntü tanıyıcı ve sınıflandırıcılardan sayılabilirler; bu ağları bu kadar güncel yapan daha önce de belirtilen eksik bilgilerle çalışabilme ve normal olmayan verileri işleyebilme

yetenekleridir. Özellikle çok sayıda verinin işlenmesini gerektiren işlerde çok avantajlı sonuçlar üretebilmektedirler. YSA kullanılabilecek birçok alan vardır. Endüstriyel ve sosyal hayatta görülen binlerce örnekle başarılı oldukları gösterilmiştir. Fakat her problemi YSA ile çözmek mantıklı olmayabilir. Bir problemin YSA ile çözülmesi için; sadece yapay sinir ağları ile problemlere pratik çözümler üretebilme durumunun sözkonusu olması ya da başka çözüm yolları olmasına rağmen yapay sinir ağlarının daha kolay ve daha etkin çözümler üretebiliyor olması gerekir [67].

Yapay sinir ağları günümüzde bilgi sınıflama ve bilgi yorumlamanın da içinde bulunduğu çok değişik problemlerin çözümünde kullanılmaktadır. YSA kullanılan alanlar özetle; denetim, sistem modelleme, tanıma (ses, el yazısı, parmak izi ve elektrik işareti), meteorolojik yorumlama, otomatik araç denetimi, fizyolojik işaretleri (kalp fonksiyonu gibi) izleme, tanıma ve yorumlama olarak sıralanabilir. Bunlara ek olarak, yapay sinir ağları, her türlü bilgiyi işleme ya da analiz etme amacıyla kullanılırlar. İş hayatı, finans, endüstri, eğitim ve karışık problemler bilim alanlarında, var olan basit yöntemlerle çözülemeyen problemlerin çözümünde, doğrusal olmayan sistemlerde başarıyla uygulanmaktadırlar. Başlıca uygulama alanları şu şekilde ele alınabilir; Sınıflandırma: Müşteri-Pazar profilleri, tıbbi teşhis, imza tetkikleri, risk değerlendirmeleri, ses-şekil tanıma, spektrum tanımlama, hücre tiplerinin sınıflandırılması.

Tahmin: İleriki satışlar, üretim- enerji ihtiyacı, tıbbi sonuçlar, kimyasal reaksiyon ürünleri, hava tahminleri, çevresel risk.

Modelleme: İşlem- sistem- robot kontrolü, kimyasal yapılar, dinamik sistemler ve diğer birçok uygulama [61,68,69].

4.5. Çevre Mühendisliğinde Yapay Sinir Ağları

Kompleks çevresel sistemlerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin araştırılmasında matematiksel modellerin kullanılması, bilimsel çevreler tarafından kabul görmüştür ve simülasyon, tahmin, sınıflandırma, karar-destek aşamalarında yaygın olarak uygulamaları gözlemlenmektedir. Modelleme çalışmalarında temel

önemi zararlı durum ve maddeleri kategorize kapasitesi ile olaylar arası sonuçların kantitatif olarak değerlendirilmesi taşımaktadır. Kapsamlı modelleme çalışmaları ile edinilen bilgiler doğal çevre kalitesinin izlenmesi, risk değerlendirilmesi, kural ve düzen geliştirilmesi ile gelecekteki ekonomik faaliyet planlamaları için yararlı olabilirler. Sinir ağlarının üstün özellikleri ile zamansal ve mekansal değişkenlerin yanısıra girişim mekanizmalarının da sisteme tanıtılması ile çevresel karar alma ve yönetim süreçlerinde uyulanabilirlikleri görülmüştür. Çevre konularında sinir ağları ile modelleme konusu farkındalığı hızla artan bir konudur, yapılan ve yayınlanan çalışma sayıları da bunun kanıtıdır. Sinir ağları kullanılarak modellenmiş çok sayıda çevre mühendisliği konusu vardır [70]. Çeşitli modeller kullanılarak sedimantasyon çamurunun anaerobik modellenmesi [71], verimli gübre için pirinç azot durumu izleme [72], nehir veritabanı mikrobiyal konsantrasyonları izleme [73], kentsel alanlarda partikül madde tahmini [74], foto-fenton prosesi modelleme ve optimizasyonu [75], klor kalıntı tahmini-su kalitesi modellemesi [76], göllerde ekotoksosite ve kimyasal sediment sınıflandırması [77], fenolik birleşik içeren atıkların elektrolizi [78] gibi çalışmalar yapay sinir ağları kullanılarak yapılan çevresel çalışmalara örneklerdir.

BÖLÜM 5. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Azarudeen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ağır metal gidermek için antranilik asit ve 2-amino piridin kullanarak formaldehitte şelatlayıcı terpolimer reçinesi sentezlemişlerdir. Elemental analiz ve spektral tekniklerle yapısını karakterize ettikleri polimerin fizikokimyasal parametrelerini de değerlendirmişlerdir. Reçinenin şelasyon özelliği Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} metal iyonlarının farklı konsantrasyonlarda, pH ve zaman aralıklarında kesikli adsorpsiyon deneyleri ile değerlendirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin yanı sıra kinetik model uygulamaları da yapılmıştır. Sonuç olarak, terpolimer reçinesinin mükemmel bir katyon değiştirici olarak hareket ettiği ayrıca ticari olarak karşılaştırıldığında seçilen metal iyonları için mevcut fenolik ve polistiren reçinelerinden daha iyi bir katyon değiştirici olduğu görülmüştür [79].

Bhatt ve arkadaşları tarafından salisilik asit ve katekol yoğunlaştırılması için formaldehit (çapraz bağlama maddesi olarak) ve solvent olarak DMF ile 80 ± 5 °C' de bir polimer reçinesi hazırlanmıştır. Sentezlenen polimerin Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) metallerini tutma kapasitesi temas süresi, pH ve sıcaklığa bağlı olarak çalışılmıştır. Seçicilik sırası Cu(II)>Zn(II)>Pb(II)>Ni(II)>Cd(II) olarak bulunmuştur. Optimizasyon çalışmalarından elde edilen sorpsiyon dataları Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich (D–R), Halseyand Harkins–Jura izoterm modellerileri ile analiz edilmiş ve Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich modellerinin sorpsiyon prosesini yüksek korelasyon ile daha iyi tanımladığı görülmüştür. Reçinenin Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) metallerini tutma kapasitesi Langmuir eşitliği ile sırasıyla 0.815, 1.104, 1.215, 0.498 ve 0.931 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Proses birinci derece kinetiği izlemiştir ve kinetik sabitleri Lagergren eşitliği uygulanarak hesaplanmıştır [80].

Cheng ve arkadaşları, polivinil alkol ile ikame polimerizasyonu yöntemi ile şelatlayıcı sünger hazırlamışlardır. Ni(II) ve Cd(II) iyonları için şelatlayıcı süngerin denge adsorpsiyon kapasiteleri sırayla 65.39 ve 125,11 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. 278–308 K sıcaklık aralığında Ni(II) ve Cd(II) için entalpi değişimleri 36.39–37.72 kJ mol⁻¹ ve serbest enerji değişimleri –13.27 ve –1,7 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Kinetik veriler birinci ve ikinci derece kinetik modellerinin her ikisine de uyumlu bulunmuştur. 0.1 M HCl ve 0,1 M EDTA çözeltilerinin her ikisinin şelatlayıcı sünger üzerine adsorplanmış Ni(II) ve Cd(II) iyonlarını etkili şekilde desorpladığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi beşinci döngüde dahi belirgin bir azalma göstermemiştir [81].

Emik, bir çalışmada amino-fonksiyonel poli (glisidil metakrilat) / poli (akrilik asit) ile şelatlayıcı polimer sentezlemiştir. Sentez, radikal polimerizasyon, aminasyon ve fotopolimerizasyon içeren seri reaksiyonlar kombinasyonundan oluşmuştur. Reçinenin Cu(II) gideriminde, etkinliğini ve özelliklerini değerlendirmek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış, temas süresi, adsorban dozu, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi farklı parametrelerin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, 0.5 g/L doz ve pH 5 in maksimum adsorpsiyon kapasitesinin elde edildiği optimum değerler olduğunu ve bu polimer ile Cu(II) adsorpsiyon kinetiğinin Hayali ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Ek olarak adsorpsiyonun, tanecik içi difüzyon mekanizmasının önemli katkısı yanında esas olarak film difüzyon mekanizması ile kontrol edildiği ve Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerinin prosesi yorumlamada kullanılabileceği bulunmuştur. Polimerin orijinal aktivitesini kaybetmeden en az dört kez kullanılabileceği görülmüştür [82].

He ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ilk olarak muntazam boyut ve morfolojiye sahip Ca (II) baskılı çitosan mikroküreleri (Ca(II)-CS) sentezlenmiş, ağır metal içeren atık suların iyileştirilmesinde çevre dostu ve etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır. Ca(II)-CS gramı başına 30 dakika içerisinde ulaşılan adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) için sırasıyla 47.1 mg, 49.9 mg ve 41.5 mg' dır. Adsorpsiyon kinetiği Hayali birinci derece eşitliği ile dengesi ise Langmuir izoterm modeli ile uyumludur. Teorik analiz ve ölçümler sadece amino gruplarının metal iyonlarının yüzeyde tutulması için aktif alanlar oluşturduğunu kanıtlamıştır. Sonuç

olarak Ca(II)-CS mikrokürelerinin çeşitli ağır metal iyonlarının giderimi için kolon malzemesi olarak kullanılabilecekleri söylenmiştir [83].

Koduru ve arkadaşının yaptığı bu çalışmada, N-etil-3- karbazolkarboksaldehit-3-tiyosemikarbazon ile şelatlama maddesi (ECCT) hazırlanmış aynı zamanda Cd(II) ve Pb(II) eser elementlerinin gıda ve su numunelerinden giderilmesi amacıyla kullanılmıştır. Araştırma ECCT'nin Cd(II) ve Pb(II) için kullanılabilir bir kompleksleşme maddesi olduğunu kanıtlamıştır [84].

Li'nin yaptığı bu araştırma karbamid tabanlı ditiokarbamat (CDTC) şelatlayıcısı geliştirmek ve bu malzemeyi atıksulardan ağır metal gideriminde kullanmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şelatlayıcının yapısal özellikleri FT-IR ve NMR ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar $-HNC(=S)S-$ fonksiyonel gruplarının oluştuğunu ifade etmiştir. Adsorpsiyon izotermi CDTC'nin Zn ($119,8 \text{ mg g}^{-1}$) ve Cu ($63,1 \text{ mg g}^{-1}$) yüksek adsorplama kapasitesi olduğunu göstermiştir ayrıca metal iyonlarının gideriminde, birada bulunan metallere ($Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$) farklı seçicilik davranışı sergilemiştir. Başlangıç pH'nın, atık sulardan metal iyonlarının giderim verimi üzerine etkisi araştırılmış ve $pH > 7$ tercih edilmiştir [85].

Peng ve arkadaşlarının çalışmasında yeni bir şelatlayıcı reçine DVB-MA-HDA sentezlenmiş ve hidroksumik asit grupları ile modifiye edilmiştir. Sentez metil akrilat kopolimerizasyonunu ve divinil benzen serbest radikal polimerizasyonunu içeren iki adımdan oluşmuştur. Oluşturulan yeni reçine, sudan Ni^{+2} iyonunun hızlı giderimi için kullanılmıştır. Adsorbanın karakterizasyonu için SEM, BET, elemental analiz FT-IR spektroskopisi ve XPS yöntemleri kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri DVB-MA-HD'nin Ni^{+2} için denge adsorpsiyon kapasitesinin 130 mg g^{-1} 'den fazla olduğunu ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetik eğrisi, Ni^{+2} iyonu dengedeki adsorpsiyon miktarının % 60' ından fazlasının ilk 20 dakika içinde gerçekleştiğini göstermektedir. 0.1 M EDTA, reçine tarafından adsorplanmış Ni^{+2} iyonlarını etkili şekilde desorbe edebilmiştir [86].

Shaaban ve arkadaşları tarafından, akrilonitril grubu (CPM-EA-AN) ile desteklenmiş poli(akrilamid-co-N, N0-metilenbisakrilamid) (CPM)'nin, hidroksilaminle alkali

koşullarda modifikasyonu ile yeni bir amidoksim şelat reçinesi (PAO-AM) sentezlenmiştir. CPM-EA-AN, CPM' nin etilendiamin ile işlenmesiyle hazırlanmıştır. CPM-EA içindeki amino grupların akrilonitril ile raksiyonu sonucu CPM-EA-AN oluşmuştur. Kesikli deneyler çözelti pH'ı, metal iyon konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık değişkenlerinin metal iyon adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek üzere gerçekleştirilmiştir. Reçine Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarına yüksek ilgi göstermiştir ve maksimum adsorplama kapasiteleri bu iyonlar için sırayla, 2.3, 1.94 ve 1.14 mmol/g reçine olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiş Langmuir eşitliği diğerlerinden daha iyi uyum göstermiştir. Kinetik datalar hayali birinci ve ikinci derece, tanecik içi difüzyon eşitlikleri ile analiz edilmiş, proses hayali ikinci derece kinetik modeli ile tanımlanmıştır. Termodinamik parametreler reaksiyonun spontane gerçekleştiğini göstermiştir. Metal iyon yüklü reçinenin rejenerasyon çalışması yapılmış, adsorpsiyon kapasitesinde küçük bir azalma ile 5 kez tekrarlı kullanılabilceği gözlenmiştir [87].

Sun ve arkadaşları çalışmalarında sentezledikleri yeni şelat reçinesini (OABA), makro gözenekli klorometilatlı poli(stiren/divinilbenzen) (PS-DVB) kopolimer küreciklerinin orotik asit ile reaksiyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Reçinenin sulu çözeltiden Cu(II) iyonu tutma kapasitesini belirlemek amacıyla yapılan çoklu, kesikli deneysel çalışmalar farklı başlangıç konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. OABA, iyi adsorplama kapasitesi sergilemiş ve denge verileri Freundlich izoterm modeli ile iyi eşleşmiştir. %1.0 ve % 2.0 Aralığında değişen amonyak konsantrasyonlarında Cu(II) desorpsiyon prosesi test edilmiş, kullanılmış OABA için % 90 üzerinde rejenerasyon verimi elde edilmiştir. Sonuçlar reçinenin, diğer ağır metal iyonlarının varlığında dahi Cu(II) için potansiyel alternatif bir adsorban olduğunu göstermiştir [88].

Bu çalışmada Wang ve arkadaşı, serbest radikal/katyonik hibrit fotopolimerizasyon yoluyla, iç içe geçmiş ağ polimer (IPN) yapısında Cd⁺² baskılı sorbent hazırlamışlardır. Sorbentin Cd⁺² adsorplama yeteneği kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Denge adsorpsiyon verileri Freundlich izoterm modeli ve kinetik verileri ise Hayali ikinci derece modeli ile uyum göstermiştir. Termodinamik parametre çalışmaları Cd⁺² sorpsiyon prosesinin spontane ve

ekzotermik özellikte olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizması FTIR ve XPS teknikleri ile incelenmiş ve Cd^{+2} adsorpsiyonunun esas olarak N–H, O–H, C=O ve C–O gruplarının etkileşimiyle gerçekleştiği görülmüştür. Cd^{+2} tayininde elde edilen tatmin edici sonuçlardan hareketle, geliştirilen yöntemin çeşitli doğal su örneklerinde başarılı bir şekilde uygulanabileceği belirtilmiştir [89].

Turan ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada sızıntı suyundan Cu(II) iyonlarının süngertaşı ile adsorpsiyon verimi, yapay sinir ağları (YSA) kullanılarak modellenmiştir. Cu(II) iyonunun maksimum giderim şartlarına etkisinin optimizasyonu amacıyla başlangıç pH' ı, adsorban dozu, sıcaklık, karıştırma süresi gibi parametreler çalışılmıştır. İlk olarak üç tabaka beslemeli ileri geri yayılım ağı geliştirilmiş ek olarak radyal tabanlı fonksiyon ağı (RBF) önerilmiştir. Bu iki YSA modelinin performansları karşılaştırılınca RBF modeli ile ($R^2 = 0.999$) daha kesin tahminler elde edildiği görülmüştür [90].

Turan ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada fındikkabuğu ile Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon çalışması yine ANN ile modellenmiştir. Deney ve model sonuçlarının karşılaştırılmasının verdiği korelasyon katsayısı ($R^2_{YSA}=0.99$) uygulanan modelin Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon verimini tahmin etmekte başarılı olduğunu göstermiştir [91].

Asl ve arkadaşları Cr(VI) iyonunun, ham uçucu külden elde edilmiş zeolit ile sulu çözeltilerden adsorpsiyon giderim verimini tahmin etmek için YSA modelini uygulamışlardır. Operasyonel parametreler pH, adsorbent dozu, sıcaklık, karıştırma süresidir. Giderim prosesinin kinetiğini izlemek için Morris-Weber, Lagergren ve Hayali ikinci derece eşitlikleri kullanılmıştır. Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Temkin, and D-R denklemleri ile adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler adsorpsiyonun kendiliğinden mümkün ve endotermik olduğunu göstermiştir. YSA modeli doğrusal olmayan çok değişkenli ilişkilerin modelleme ve simülasyonunda etkilidir ve deneysel sonuçlarla modelleme sonuçları karşılaştırıldığında modelin, Cr(VI) iyonunun giderim prosesinin değişken şartlardaki davranışını tahmin edebildiği görülmüştür [92].

Yetilmezsoy ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada Pb(II) iyonunun fıstık kabuğu ile adsorpsiyonu için 66 set kesikli laboratuvar deney çalışması yapılmış ve çeşitli parametrelerin uygulandığı bu çalışmaların sonuçları YSA modellerine uygulanmıştır. Geri yayılım (BP) eğitimi temel bileşenler analizi (PCA) ile birleştirildikten sonra YSA modeli adsorpsiyon verimini tahmin edebilmiştir. Ağ çıkışı ve hedefler arasındaki korelasyon katsayısı (0,936) bu çalışmada kullanılan modellerin tatmin edici olduğunu ispatlamıştır [93].

Gomez ve arkadaşlarının yaptığı çalışma Thomas eşitliği ve YSA modelini temel alan hibrit bir model içermektedir. Bu modeli kemik karbonu ile florid adsorpsiyonundan elde edilen simetrik olmayan kırılma eğrilerinin modellenmesi için kullanmışlardır. Florid adsorpsiyonunun kinetik, izoterm ve kırılma eğrilerinin deneysel sonuçları hibrit YSA modelinin yetenek ve sınırlarını analiz etmek için kullanılmıştır. Bu çalışma geleneksel regresyon yaklaşımı ile Thomas eşitliğinin kullanımının hatalı sonuçlar verebileceğini göstermiştir. Diğer yandan YSA-Thomas modeli dolgulu yatak adsorpsiyon kolonu değerlendirmede kullanışlı bulunmuştur ve bu model yaklaşımının proses sistem mühendisliği, su arıtımı da dahil dinamik adsorpsiyon prosesleri için de kullanışlı olabileceği belirtilmiştir [94].

Ghaedi ve arkadaşları fıstıktan elde ettikleri karbon ile metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmışlardır. İzoterm ve kinetik çalışmaları sonunda adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeli ile Hayali ikinci derece kinetik modeline uyum gösterdiği sonucunu elde etmişlerdir. Temel bileşen analizi (PCA) kullanarak Metilen mavisinin khinjuk fıstığı ile adsorpsiyon verimini tahmin etmişlerdir [95].

Shojaeimehr ve arkadaşları bu çalışmada, ağır metal adsorpsiyon sürecinin değerlendirilmesi için yeni bir yaklaşım geliştirmek amacıyla Yansıma yüzey yöntemi (RSM) ve yapay sinir ağları (YSA) kullanmışlardır. Başlangıç pH'ı, adsorban dozu, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametreler Merkezi Bileşik Yüz (CCF) tasarımı kullanarak çalışılmıştır. Aynı tasarım YSA için eğitim seti elde etmede de kullanılmıştır. Model çıktıları ile deneysel sonuçların karşılaştırılması yüksek korelasyon katsayısı vermiştir ($R^2_{YSA} \approx 0.962$, $R^2_{RSM} \approx 0.941$) ki bu da her iki modelin

de LECA ile Cu^{2+} iyonu gideriminin tahmininde kullanılabileceğinin göstergesidir [96].

Balci ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada yatak derinliği ve çıkış boya konsantrasyonu hesaba katılarak, tekstil boyalarının cam kolonda ağaç kabukları ile adsorpsiyon kapasitesini sergilemek için Bohart and Adams modeli çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesine de bu model kullanılarak karar verilmiştir. Ayrıca bir YSA temelli model de yatak sisteminin boya adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için geliştirilmiştir. Sonuçlar bu prosesi YSA modelinin tanımlayabileceğini göstermiştir. Yatak yükseklığının artmasıyla boya çıkış konsantrasyonunun da azaldığı gözlenmiştir [97].

Geyikçi ve arkadaşları bu çalışmada endüstriyel sızıntı suyundan kurşun giderimi için yüzey yansıma metodu ve yapay sinir ağları kullanılarak tahmin modelleri geliştirilmiştir. Doz, süre ve pH bağımsız deneysel faktörler olarak kabul edilmiştir. Box - Behnken metodu (BBD), yüzey yansıma metodunun iyileştirilmesi ve yapay sinir ağlarının eğitim seti için seçilmiştir. Sonuçların doğruluğu değerlendirilmiş ve YSA modeli ile RSM ile olduğundan daha güvenilir istatistiksel parametreler elde edildiği görülmüştür [98].

Elemen ve arkadaşları organokil kullanarak tekstil boyası giderimi çalışmışlardır. Reaktive Red 141 boyasının dekolorizasyonunu tahmin için bir YSA modeli geliştirmişlerdir ve etkin bir tahmin performansı elde etmişlerdir. Geliştirilen yapay sinir ağlarını temel alan simülasyonlar renk giderim prosesinin değişken şartlar altındaki davranışlarını tahmin edebilmiştir [99].

BÖLÜM 6. MATERYAL VE METOT

6.1. Kullanılan Cihazlar

Adsorpsiyon sonucu metal iyonlarının konsantrasyonlarının tayini için yakıt olarak hava-asetilen karışımı kullanılan Shimadzu marka AA-6200 model alevli AAS cihazı kullanıldı. Analizden önce çalışılan metallerin standart çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Cihazda ölçüm için kullanılan çalışma koşulları Tablo 6.1’de verildi.

Tablo 6.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde farklı elementler için çalışma koşulları

Element	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L dk ⁻¹)
Cu	324,8	0,7	6	1,8
Ni	232,0	0,2	12	1,8
Cd	228,8	0,7	8	1,8
Pb	283,3	0,7	10	1,8

Polimerlerin FTIR spektrumları Shimadzu FTIR IR Prestige-21 spektroskopisi ile alındı. Polimerlerin kurutulma işlemleri için sıcaklığı 250 °C’ye kadar çıkabilen Nüve marka FN 400 model etüv çalışmalarda kullanıldı. Çalışmanın tüm aşamalarında pH ölçümleri ve ayarlamaları WTW marka pH 720 model dijital göstergeli pH/mV/°C ölçeklenen pH metre cihazı ile yapıldı. Kesikli (batch) yöntem ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında numunelerin karıştırılması için IKA marka KS4000i model, 500 rpm’e kadar karıştırma yapabilen ısıtıcılı ve sıcaklık kontrollü orbital karıştırıcı kullanıldı. Polimerlerin sentezi sırasında karıştırma işlemleri Yellowline OST marka mekanik karıştırıcı ile yapıldı. Tüm tartımlar AND marka GR-200 model, ölçüm hassasiyeti $\pm 0,2$ mg olan hassas terazide yapıldı.

6.2. Kullanılan Kimyasallar

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) elementlerinin stok çözeltileri, sırasıyla Merck marka $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 ve PbCl_2 tuzlarından 1000 mg L^{-1} konsantrasyonu için gerekli miktarlar alınarak hazırlandı. Stok çözeltiler polietilen (plastik) şişelerde saklandı.

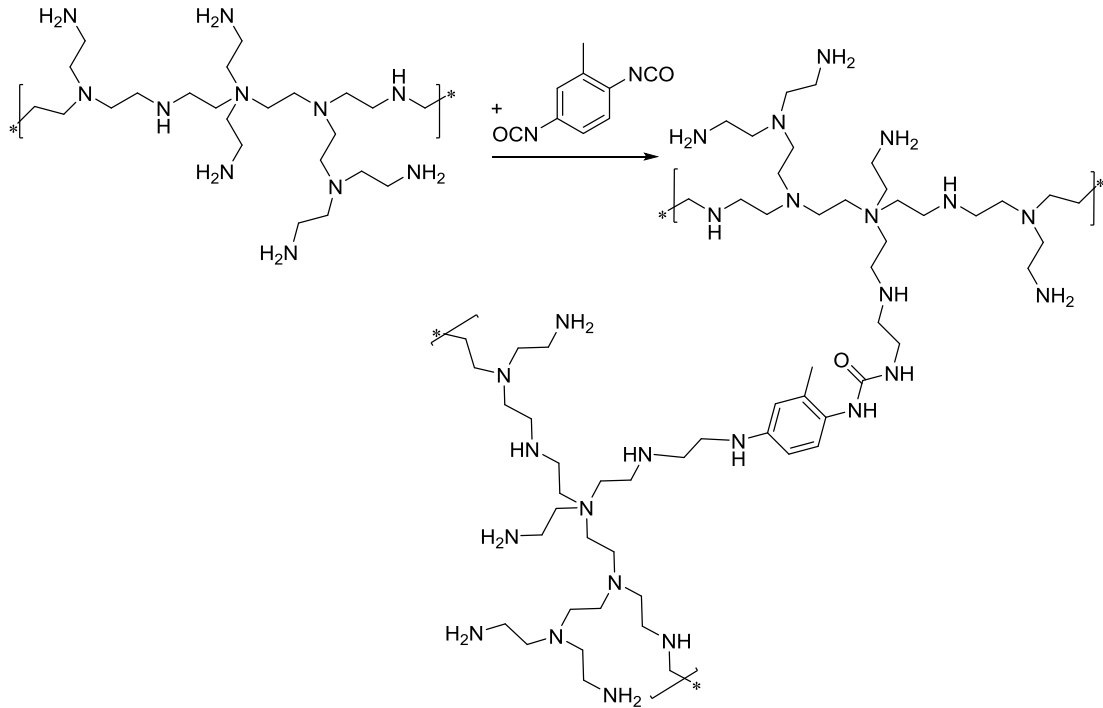
Polimerlerinin sentezinde kullanılan kimyasallardan polietilenimin (PEİ, Lupasol FG), Basf marka, Piromellitik Dianhidrit (PMDA), 2,4 Dihidroksi benzaldehit (DHBA), toluendiizosiyanat (TDİ), dimetilformamit (DMF), etanol, dietileter ile hidroklorik asit, nitrik asit çözeltileri, Merck marka kullanıldı.

6.3. Polimerlerin Sentezi

6.3.1. Poliamin-Poliüre Polimerinin Sentezi

Bu aşamada, toluendiizosiyanat (TDİ) ve polietilenimin (Lupasol FG) maddelerinden çıkılarak poliamin-poliüre polimeri sentezlendi. Polimerin sentezi için 4 mL (27,6 mmol) TDİ 55 mL dimetilformamit (DMF) içerisinde çözüldükten sonra üzerine 40 mL DMF içerisinde çözülmüş olan 5,5 g (6,9 mmol) Lupasol FG damlatılarak ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı kullanılarak dört buçuk saat sürekli olarak karıştırıldı ve polimerin çöktüğü gözlemlendi. Oluşan polimer süzöldükten sonra sırasıyla destile su, etanol ve eterle yıkandı. Daha sonra $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutulan polimer diğer sentezlerde kullanıldı. Polimerin önerilen yapısı ve oluşan reaksiyonlar Şekil 6.1'de verildi.

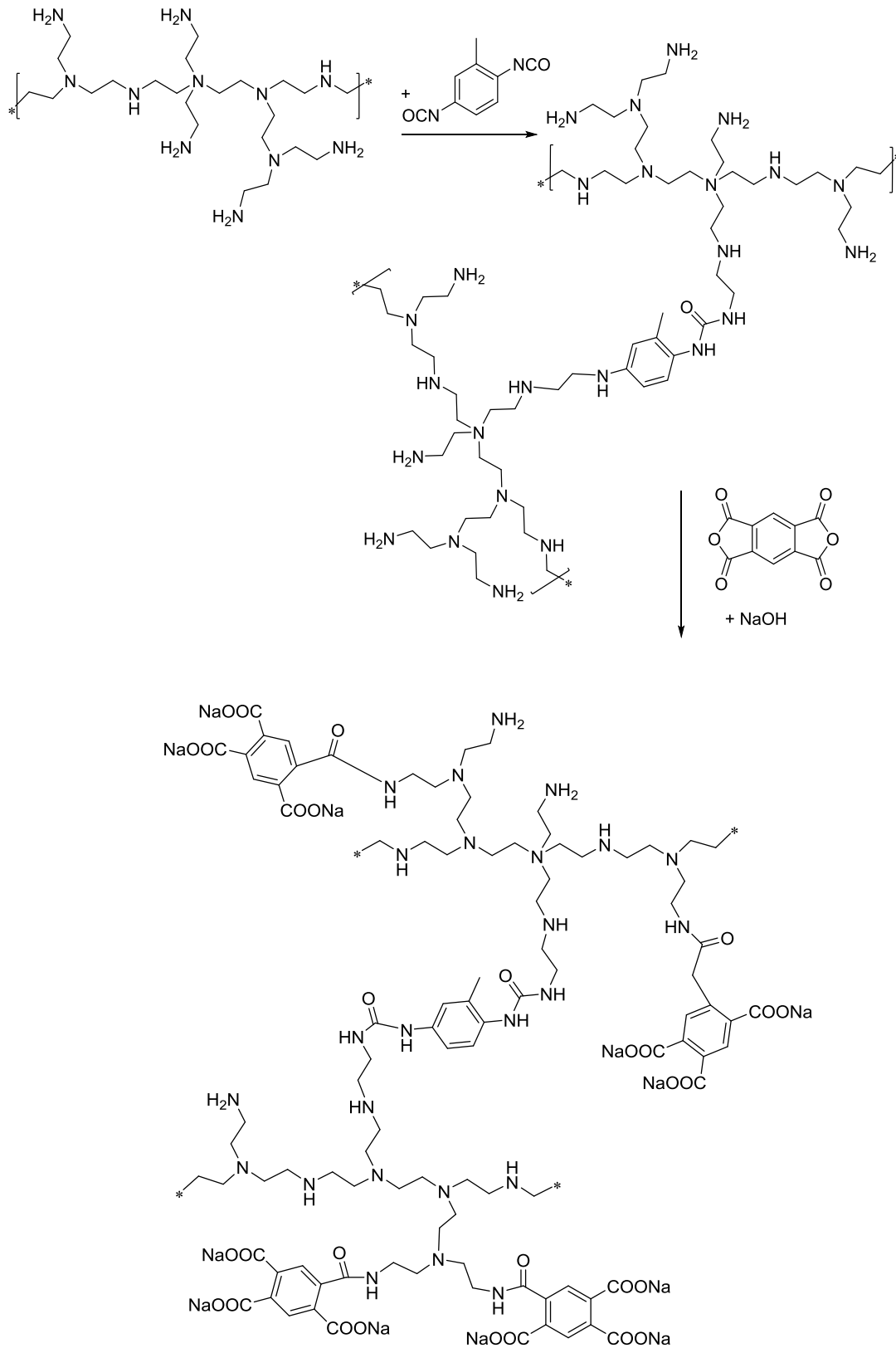
Sentezlenen poliamin-poliüre polimeri (PPP) çok miktarda amin grupları içermektedir ve bu gruplar zayıf ligand özelliğine sahiptir. Bu tür polimerler ağır metal gideriminde yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmadıklarından modifikasyonları gerçekleştirilmiş ve adsorplama kapasiteleri arttırılmıştır.



Şekil 6.1. Poliamin-poliüre polimerinin reaksiyon şeması

6.3.2. Sentezlenen Poliamin-Poliüre Polimerinin Piromellitik Dianhidrit (PMDA) İle Modifikasyonu

Kurutulmuş poliamin-poliüre polimerinden 1 g alındı ve 30 mL DMF içerisine konuldu. Mekanik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine 2,5 g (11,46 mmol) PMDA eklendi. Reaksiyon 4 saat süreyle 50⁰ C de sıcaklıkta yapıldı. Elde edilen modifiye polimer önce DMF sonra 0,1 M NaOH ile yıkandı. Elde edilen polimerin hazırlanan çalışma çözeltilerinin pH'ına etki etmemesi için pH 7,0 oluncaya kadar destile su ile yıkandı. 40⁰ C'de etüvde 24 saat kurtuldu. Poliamin-poliüre polimerinin piromellitik dianhidrit (PMDA) ile modifikasyonu sonucu PMPPP elde edildi ve çalışmalarda kullanıldı. Polimerin önerilen yapısı ve oluşan reaksiyonlar Şekil 6.2'de verildi.



Şekil 6.2. Poliamin-poliüre polimerinin PMDA ile modifikasyonunun reaksiyon şeması

6.3.3. Sentezlenen Poliamin-Poliüre Polimerinin 2,4 Dihidroksibenzaldehit (DHBA) İle Modifikasyonu

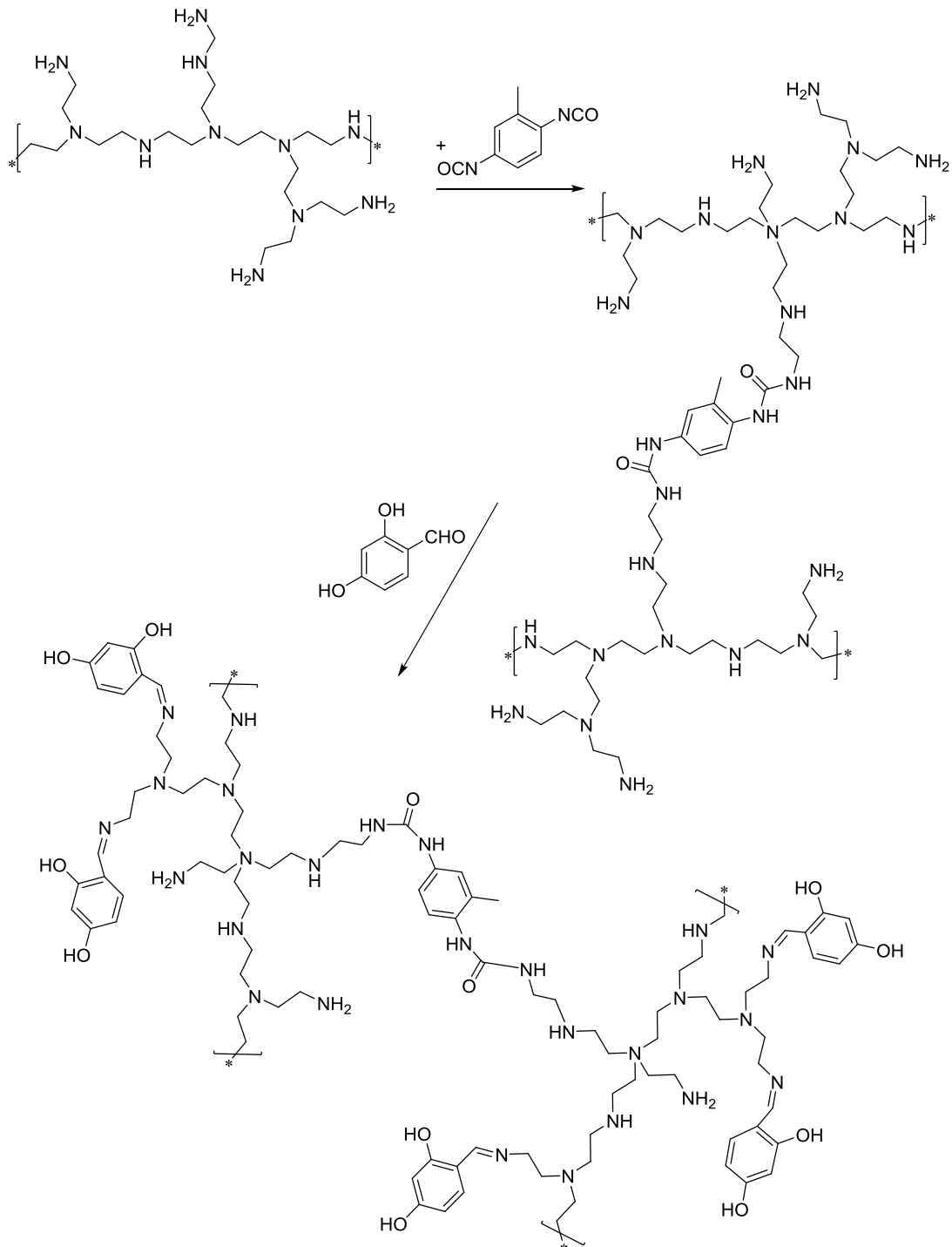
Kurutulmuş poliamin-poliüre polimerinin 1 gramı için 10 mmol DHBA kullanıldı. Bu orandan yola çıkılarak 70 g polimer 100 mL etanol içerisinde karıştırırken üzerine 75 mL DHBA eklendi. 4 saat 50°C de karıştırma yapıldı. Elde edilen modifiye polimer pH 7 ye yaklaşıncaya kadar saf su ile yıkandı. Alkol ve eterle yıkandıktan sonra 40 °C etüvde 24 saat bekletildi. Poliamin-poliüre polimerinin DHBA ile modifikasyonundan DMPPP elde edildi. Sentez reaksiyonu Şekil 6.3'te verildi.

6.4. Deneysel Çalışma Yöntemi

Kesikli sistem ile yapılan çalışmalarda otomotiv sanayinin atıksularında rastlanabilecek dört metal iyonu seçildi. Çözelti hacmi 50 mL olarak seçildi. Seçilen metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH değişimi, adsorban dozu, karıştırma süresi, ağır metal başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelendi. 1000 mg L⁻¹ stok çözeltilerden standart çözeltiler ve çalışma çözeltileri hazırlandı, çalışma çözeltilerinin orjinal pH'ı 6,0 ölçüldü. pH etkisi inceleme çalışmaları dışındaki çözeltilere pH ayarlaması yapılmadı.

Literatürde yer alan, pH>6,0 olduğu durumlarda metallerin çözünürlüklerinin azaldığı ve metal hidroksitleri şeklinde çöktükleri, pH artışıyla metallerin giderilme verimlerinde gözlenen artışın da adsorpsiyon ile değil kimyasal çökeltme yoluyla gerçekleştiğine dair açıklamalara [100,101,102] dayanarak, uygun pH'ın tespiti amacıyla yapılan çalışmalarda pH 6,0 üzerinde çalışma yapılmadı.

Karıştırmalar sonucu metal iyonlarının çözeltide kalan konsantrasyonları analiz edildi. Deneyleerde kullanılan tüm cam malzemeler önce seyreltik HNO₃ ile daha sonra su ve distile su ile yıkandı.



Şekil 6.3. Poliamin-poliüre polimerinin DHBA ile modifikasyonunun reaksiyon şeması

6.4.1. Kesikli sistem ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) ağır metal iyonlarının PMPPP ve DMPPP ile adsorpsiyonu kesikli sistemde çalışıldı. Hazırlanan 1000 mg g⁻¹'lik stok çözeltilerden çalışma çözeltileri elde edilerek deneysel çalışmalar yürütüldü. Bu çalışma çözeltilerinden erlenlere 50 mL alınarak pH ayarlamaları yapıldıktan sonra farklı polimer miktarları eklenerek orbital karıştırıcıda, belirli zaman aralıklarında 200 rpm hız ve farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapıldı.

Karıştırıcıdan alınan numuneler filtre kağıdından geçirilerek süzüntüdeki metal derişimi AAS kullanılarak ölçüldü. Daha sonra birim adsorban başına adsorplanan metal iyonları miktarı denklem 6.1 ile hesaplandı [103].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (6.1)$$

Bu denklemde;

- q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonları miktarı (mg g⁻¹)
- C₀ : Metal iyonu başlangıç konsantrasyonu (mg L⁻¹)
- C_e : Denge de sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg L⁻¹)
- V : Adsorbat hacmi (mL)
- m : Adsorban miktarı (g)

Çalışmada pH, temas süresi, metal iyonu başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı, sıcaklık gibi parametrelerin ağır metal adsorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır.

6.4.2. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiği çalışmaları

Sabit sıcaklıkta yapılan başlangıç konsantrasyonu çalışmasından elde edilen verilerin Langmiur ve Freundlich izoterm eşitliklerine, karıştırma süresi çalışmasından elde edilen verilerin ise Hayali birinci derece ve Hayali ikinci derece kinetik eşitliklerine

uygunlukları araştırıldı. Ek olarak partikül içi difüzyon modelinin adsorpsiyon kinetik mekanizmasına etkisi araştırıldı.

6.4.3. Adsorpsiyona sıcaklık etkisinin ve adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

Sıcaklık etkisinin incelenmesinde, pH'sı 6,0 olan 100 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda ve 50 mL hacmindeki metal çözeltileri 250 mL lik erlenlere konuldu, daha sonra çözeltilere 0,05 g adsorban eklenerek 120 dk Süreyle 298 ile 328 K aralığında değişen sıcaklıklarda çalışıldı. Her bir sıcaklıkta ölçülen denge konsantrasyonları (C_e) ve bu konsantrasyonlardan hareketle hesaplanan adsorbanın birim kütlesi başına metallerin adsorplanma miktarları (q_e) yardımıyla K denge sabitleri hesaplandı. K değerlerinden hareketle ΔG⁰ değerleri hesaplandı.

6.4.4. Karma sentetik numunelerle adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları

Cu(II), Cd(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının her birinin 25 mg L⁻¹ konsantrasyonlarını içeren pH'sı 6,0 ve hacmi 50 mL olan karma çözeltiler hazırlandı, bu çözeltilere PMPPP ve DMPPP'den 0,05'er gram eklendi, 200 rpm karıştırıcıda 120 dk karıştırıldı ve son olarak mavi bant filtre kâğıdından süzüldü. Kalan konsantrasyonlar AAS de ölçüldü. Desorpsiyon için adsorpsiyonda kullanılan polimerler 20 mL 0,5 M HNO₃ ile 120 dk karıştırıldı, mavi bant filtre kâğıdından süzüldü. Polimerlerin tekrar kullanılabilirliğini göstermek amacı ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü aynı adsorban kullanılarak üç defa tekrarlandı.

Asit içerisine desorplanan iyon konsantrasyonları yine AAS de ölçüldü. Yüzde adsorpsiyon ve yüzde desorpsiyon sırasıyla denklem 6.2 ve 6.3 ile hesaplandı [100].

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (6.2)$$

$$\text{Desorpsiyon (\%)} = \frac{\text{Desorplanan metal iyonu miktarı}}{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı}} \times 100 \quad (6.3)$$

Denklemler 6.2’de ;

C_0 : Metal iyonu başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e : Dengede sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonunu (mg L^{-1}) ifade etmektedir.

6.4.5. Endüstriyel atıksuya ait adsorpsiyon çalışmaları

Kesikli çalışmalarda kullanılan sentetik metal çözeltileri, metal iyonlarının yanında sadece tuzlara ait anyonlar içermektedir. Polimerlere ait adsorpsiyon veriminin atıksuda bulunan diğer kirleticilerin varlığından nasıl etkilendiğini tespit edebilmek amacıyla atıksu numuneleri ile adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Gerçek atıksu örneklerinde, çalışılan ağır metal iyonlarının tümünü bir arada bulmak mümkün olmadığından, bulunmayan metallere bilinen miktarlarda ekleme yapıldı. İki ayrı otomobil fabrikasına ait endüstriyel arıtma tesisi girişlerinden alınan atıksuların ağır metal derişimleri ölçüldü. Atıksularda karakterizasyon için pH, askıda katı madde, kimyasal oksijen ihtiyacı ve demir tayinleri yapıldı. Atıksudan biri mavi bant süzgeç kâğıdından süzölmüş diğeri süzölmemiş olmak üzere 50 mL hacminde ikişer adet çözeltili alındı, Hyundai-Assan atıksuyunun pH’ı uygun olduğundan sadece Toyota’ya ait atıksuyunun pH’ı 6,0 ya ayarlandı. Her iki polimerin 0,05 g dozu ile 120 dakika, 200 rpm hızda karıştırıldı ve karışımlar mavi bant süzgeç kâğıdından süzöldü, kalan metal derişimleri ölçüldü.

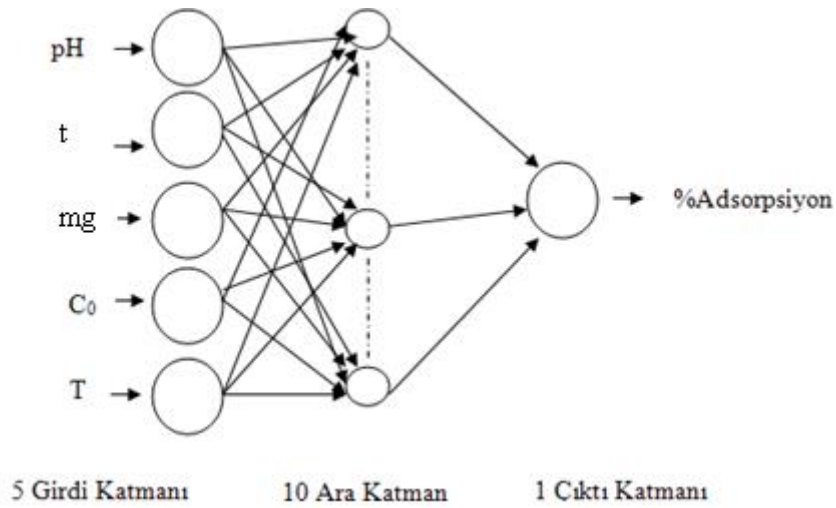
6.5. Adsorpsiyon Verilerinin YSA ile Modellenmesi

Bu çalışmada, her bir metal ve polimer için ayrı bir ağ olmak üzere 8 farklı yapay sinir ağ modeli kuruldu.

Yapay sinir ağ modeli 5 girdi katmanı, 10 ara katman ve 1 çıktı katmanından oluşmaktadır. Girdi verilerimiz pH, temas süresi (t), metal iyonu başlangıç konsantrasyonu (C_0), adsorban miktarı (mg) ve sıcaklık (T) çalışmalarından elde edilen veriler olup çıktı verimiz ise adsorpsiyon yüzdesidir.

Her bir yapay sinir ağı modelinde eğitim seti tüm veri setinin %80'ini, test verileri ise %20'sini oluşturmaktadır. Veriler Matlab yazılımına aktarılarak Yapay Sinir Ağları Araç Kutusu aracılığı ile modellendi.

Verilerimiz önce Matlab ortamına sonrasında yapay sinir ağları araç kutusuna aktarıldı. İleri beslemeli geri yayımlı yapay sinir ağı modeli kullanıldı. Eğitim algoritması olarak Levenberg-Marquardt, adaptasyon öğrenme fonksiyonu olarak ise Learngdm (Gradient descent with momentum weight and bias learning) kullanıldı. 5 girdi katmanı, 10 ara katman ve 1 çıktı katmanından oluşan yapay sinir ağı modeli (ağ topolojisi) Şekil 6.4' te gösterildi.



Şekil 6.4. Ağ topolojisi

Oluşturulan ağ 500 adım (epoch) çalıştırılmıştır ve eğitim gerçekleştirilmiştir. Sonrasında test verileri kullanılarak oluşturulan model sayesinde sistem simüle edilmiştir.

Simülasyon işlemi sonrası veriler MS Excel'e aktararak gerçek değerler ile yapay sinir ağı sonuçlarının ortalama karesel hata değerleri hesaplandı. Modellerin performansları deneysel verilere karşılık modelin tahmin verileri arasında çizilen grafiklerin R² değerleri ile değerlendirildi.

BÖLÜM 7. DENEYSEL BULGULAR

7.1. Polimerlerin Karakterizasyonu

7.1.1. Modifiye polimerlerin karakterizasyonu

PPP, PMPPP ve DMPPP'nin elementel analiz sonuçları Tablo 7.1'de verildi.

Tablo 7.1. PPP, PMPPP ve DMPPP'nin elementel analiz sonuçları.

Polimer	% C	% H	%N
PPP	53,25	7,58	21,10
PMPPP	46,52	6,41	14,69
DMPPP	55,80	7,26	19,64

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.

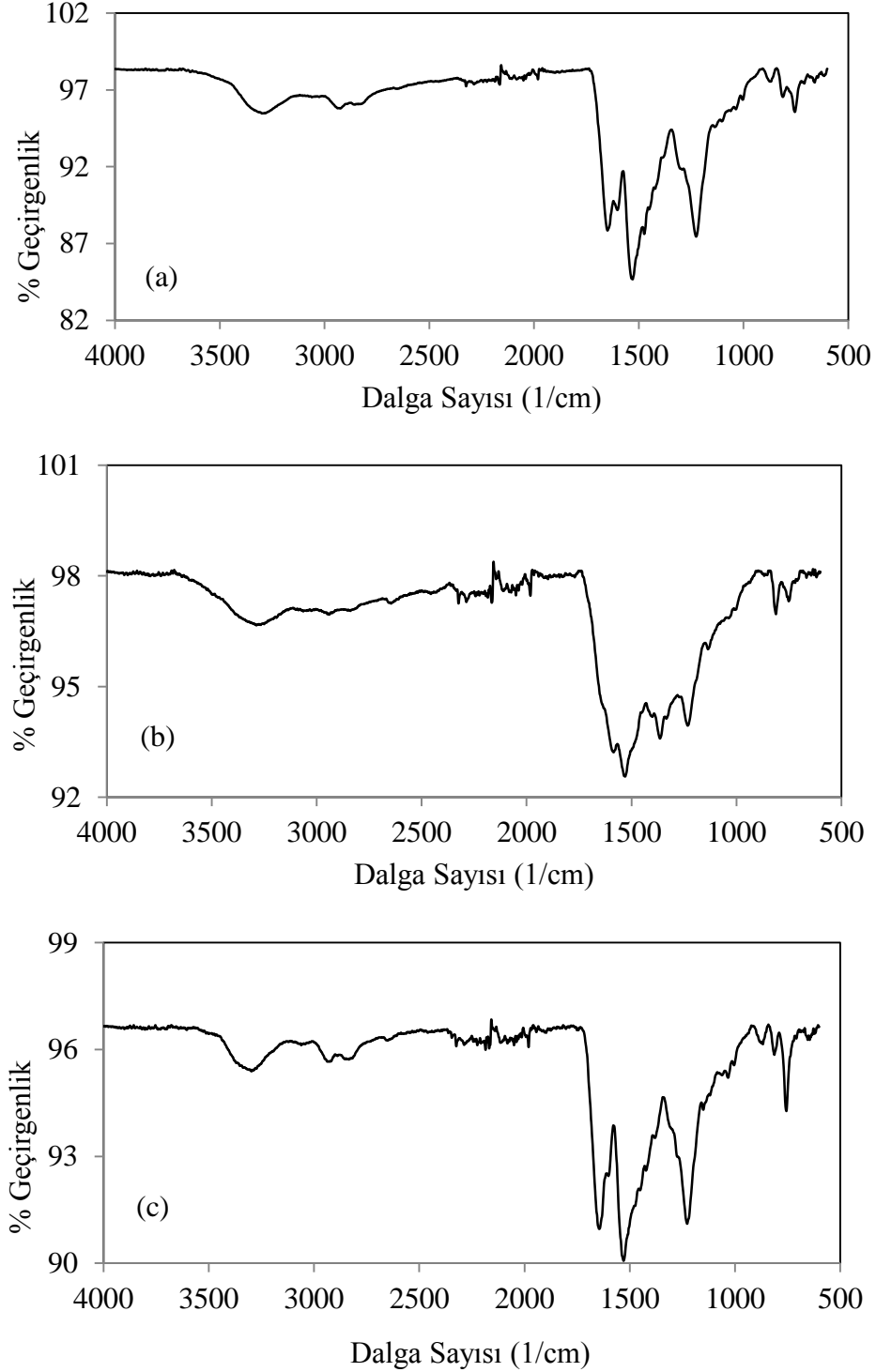
DMPPP'de ise PPP üzerinde olan polietilenimin poliüre polimerine göre polihidroksibenzaldehit zincirinin polimer yapısına eklenmiş olması sistemdeki doymamış hidrokarbon yapısını artıracaktır. Bu tür doymamışlık artışı yapıdaki karbon içeriğinin % 53,25'den % 55,80'e artmasına neden olurken doymuş yapının belirleyici bir unsuru olan % H içeriğinin ise % 7,58'den % 7,26'ya düşmesine sebep olmuştur. Aynı şekilde sisteme ilave olan polihidroksibenzaldehit türevlerinde N içeriğinin olmaması yapıdaki % N içeriğinin azalmasına sebep olacaktır. Bu gözlemde değişim % N içeriğinin % 21,10'dan % 19,64'e düşüşü şeklinde olmuştur.

PPP, PMPPP ve DMPPP'ye ait FTIR spektrumları Şekil 6.1'de verildi. PPP' ye ait spektrumda (a), ürean gruplarının amid NH ve alifatik NH' 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. Ürean 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 ürean gruplarının CON gerilmeleri 1227 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

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, TDI ve PMDA'nın fenil gruplarına ait C-H gerilme titreşimleridir. Polimer iskeletine ait C-H gerilme bantları $2949\text{-}2864\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ 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.

DMPPP'ye ait spektrumda ise (c), 2,4- dihidroksibenzalimin gruplarının O-H gerilmeleri 3372 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken, sekonder NH gruplarının N-H gerilmeleri 3297 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Aromatik grupların C-H gerilmeleri 3060 cm^{-1} 'de zayıf bant olarak görülmektedir. Polimer zincirindeki ana iskeleti oluşturan alifatik karbon zincirine ait C-H gerilmeleri ise $2924\text{-}2834\text{ cm}^{-1}$ 'de aralığında tespit edilmiştir. Polimerin yapısında üre birimlerini oluşturan C=O fonksiyonel gruplarına ait gerilmeler 1643 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken aldehit türevlerinin ilavesi ile oluşan schiff bazlarına ait C=N gerilme titreşimleri ise 1599 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Polimerin yapısında bulunan gerek izosiyanat kaynaklı ve gerekse aldehit kaynaklı aromatik halkalara ait C=C aromatik gerilmeleri ise 1529 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Alifatik zincirlere ait C-C gerilmeleri $1450\text{-}1423\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkarken N-H deformasyon bantları söz konusu bu bantların altında kalmıştır. 1227 cm^{-1} 'de ortaya

çıkan orta şiddetteki pik ise CON amid bağına ait deformasyon bandı olarak yorumlanabilir.



Şekil 7.1. (a) PPP, (b) PMPPP ve (c) DMPPP'nin FTIR spektrumları

7.2. PMPPP ile Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

7.2.1. pH etkisi

Çalışma için uygun pH'ı tespit etmek amacıyla pH 1,0-6,0 arasında 50 ve 100 mg L⁻¹ Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren 50 mL hacmindeki çözeltiler 0,05 g PMPPP eklenerek 298 K'de 120 dakika karıştırıldı. Tablo 7.2'de tüm metaller için deney şartları (çözelti hacmi, adsorban dozu, karıştırma hızı, temas süresi, sıcaklık) ve alevli AAS'de ölçülen çözelti konsantrasyonlarına bağlı olarak hesaplanan adsorplanma miktarları verildi. Metal iyonlarının PMPPP üzerine tutunmalarına pH'nın etkisini daha iyi görebilmek için pH değişimine karşı metallerin polimer üzerinde adsorplanma miktarları (q_e) arasında çizilen grafikler Şekil 7.2'de gösterildi. Uygun asit-baz çözeltileri eklenerek yapılan bu çalışmalarda iki farklı konsantrasyon için elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi pH 1,0 ve 2,0 değerlerinde iyonların adsorplanma miktarı çok azdır. pH'nın 2,0'den 4,0'e çıkmasıyla adsorplanan iyon miktarlarında hızlı bir artış olmakta ve daha sonra pH'nın 4,0'den 5,0'e yükseltilmesi adsorplanan miktarları önemli derecede değiştirmemektedir. Özellikle tüm metal iyonları için pH 5,0 ve 6,0 arasındaki fark çok az olduğundan bundan sonraki çalışmalarda pH 6,0 kullanılmıştır.

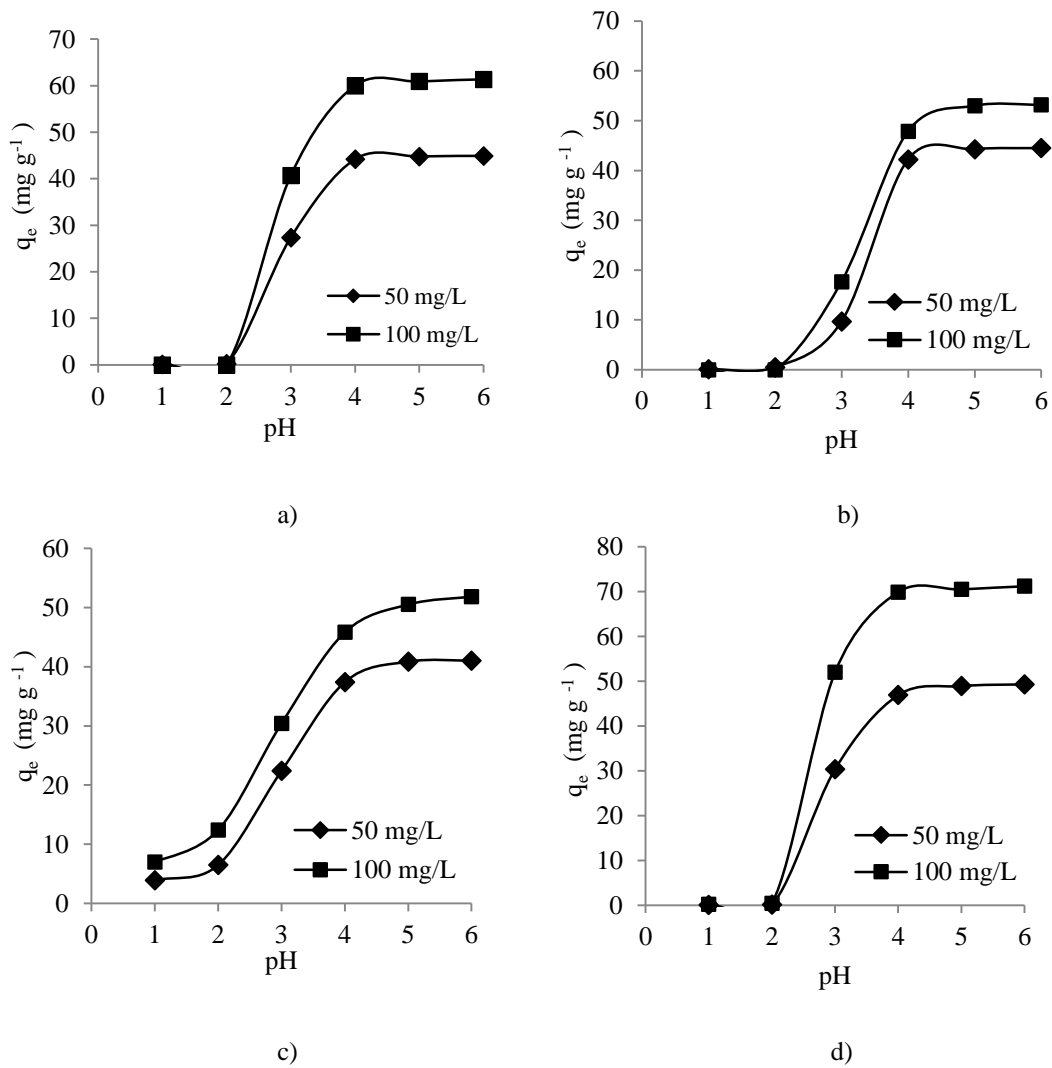
Düşük pH'larda adsorplama kapasitesinin düşük olması ise şu şekilde açıklanabilir. Polimerlerin fonksiyonel grupları asidik pH değerlerinde protonlanır, polimerlerin bağlanma bölgelerinde protonlar ile aralarında oluşan rekabet ağır metal iyonlarının polimer yüzeyine tutunmasını engeller ya da azaltır. pH artışıyla bu protonlanma ve bağlanma bölgelerindeki rekabet ortadan kalkar, serbest hale gelen fonksiyonel gruplar sayesinde ağır metaller polimer yüzeyine tutunabilir. Bu sebeple çözelti pH'ı arttıkça polimerlerin ağır metalleri adsorplama kapasitesi artmıştır [104]. Yu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da metal iyonlarının SCNCs ve NaSCNCs ile adsorplanma kapasitesi artan pH değeri ile artış göstermiştir. Bu çalışmada düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olduğu, fonksiyonel gruplara yaklaşan pozitif yüklü metal iyonlarının elektrostatik olarak itildiği ve bu durumun metal iyonlarının adsorplanmasını engellediği belirtilmiştir [105].

Tablo 7.2. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonuna pH etkisi

pH	q_e (mg g ⁻¹)								
	Cd(II)		Cu(II)		Ni(II)		Pb(II)		
	C ₀	50	100	50	100	50	100	50	100
1,0		0,1	0,0	0,1	0,0	3,9	7,0	0,1	0,2
2,0		0,3	0,0	0,5	0,0	6,5	12,4	0,1	0,4
3,0		27,4	40,7	9,7	17,7	22,4	30,4	30,4	52,0
4,0		44,2	60,0	42,3	47,9	37,4	45,8	46,9	69,9
5,0		44,8	60,9	44,3	53,0	40,9	50,5	48,9	70,5
6,0		44,9	61,4	44,6	53,2	41,0	51,8	49,3	71,2

Çözelti hacmi 50 mL
Adsorban miktarı 0,05 g
Karııştırma hızı 200 rpm
Temas süresi 120 dk
Sıcaklık 298 K

D deney Şartları
Tüm metaller için



Şekil 7.2. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun pH ile değişimi

7.2.2. Temas süresi etkisi

Çalışmada uygun temas süresinin tespiti amacıyla 100, 150 ve 200 mg L⁻¹ Cd(II), 50, 100 ve 150 mg L⁻¹ Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) içeren 50 mL çözeltiler 0,05 g PMPPP eklenerek 5 ile 240 dakika arasında değişen sürelerde karıştırıldı. Karıştırma süreleri sonunda süzüntüde kalan metal iyonu konsantrasyonları AAS ile ölçülüp kaydedildi. Tablo 7.3'te deney şartları (pH, çözelti hacmi, adsorban miktarı, karıştırma hızı, sıcaklık) ve alevli AAS'de okunan konsantrasyonlardan hesaplanan q_e değerleri verildi. Metal iyonlarının PMPPP üzerine tutunmalarına temas süresinin etkisini daha iyi görebilmek için elde edilen q_e değerlerine karşılık temas süreleri arasında çizilen grafikler Şekil 7.3'te gösterildi.

Temas süresinin adsorplanan metal iyon miktarına etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda, tüm metallerin adsorplanma miktarlarının ilk 40 dakika içerisinde hızlı bir artış gösterdiği, bu artışın 120'nci dakikaya kadar azalarak devam ettiği gözlemlendi. 120 dakikadan sonraki artışlar önemsenmeyecek kadar az olduğundan sistemin 120 dakikada dengeye ulaştığı düşünüldü. Çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi 120 dakika uygulandı.

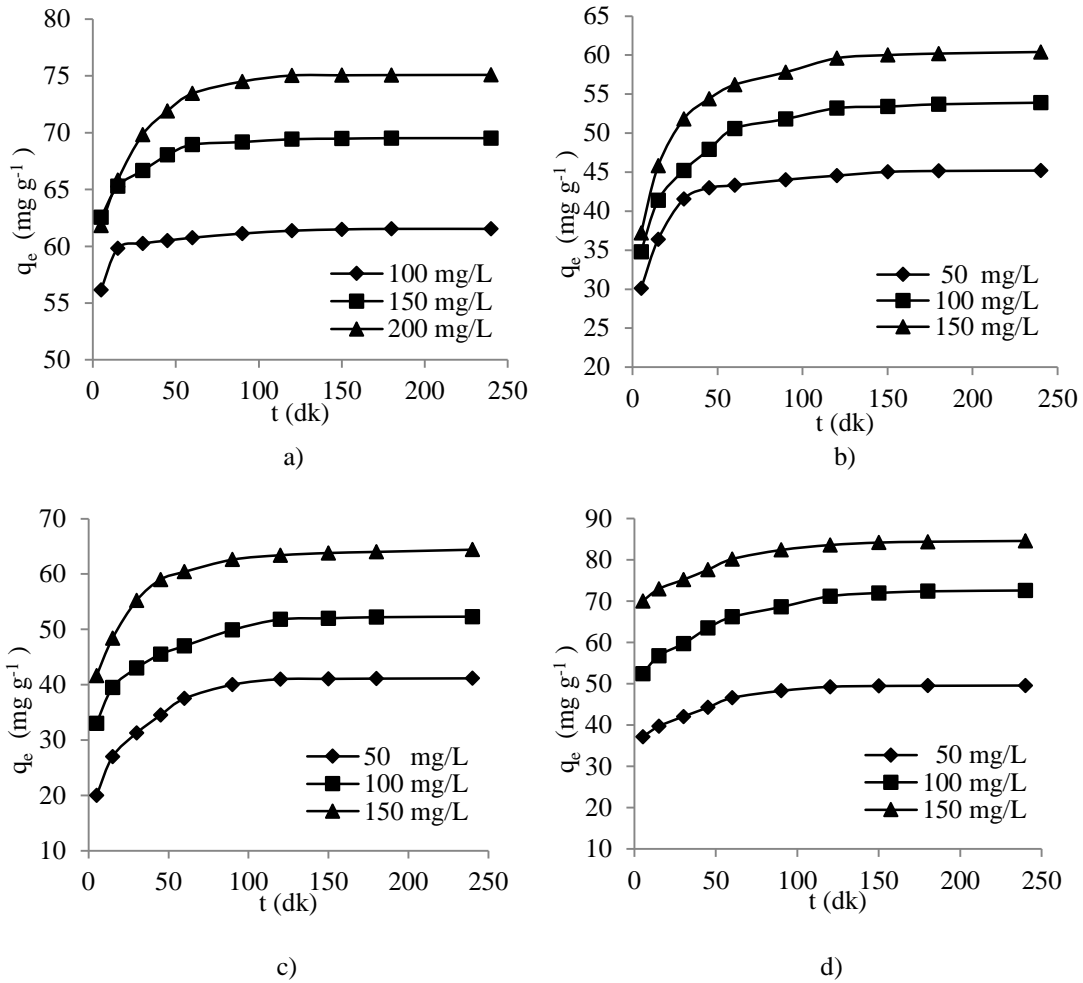
Lin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Cu⁺², Co⁺² ve Ni⁺² iyonlarının manyetik kürelerle adsorpsiyonu incelenmiş ve dengeye gelme süresi 60 dk olarak belirlenmiştir [106]. Hansen ve arkadaşları çeşitli zirai atık maddelerin üzerine bakır adsorpsiyonu incelemiş ve dengeye gelme sürelerini çam talaşı için 500 dk, zeytin çekirdeği ve seftali çekirdeği için 1000 dk olarak belirlemişlerdir [39]. Manyetik nanopartiküllerle Cd⁺², Zn⁺², Pb⁺², Cu⁺² iyonlarının adsorpsiyonunu inceleyen Ge ve arkadaşları dengeye gelme süresini 45 dk bulmuşlardır [107]. Masoumi ve Ghaemy yaptıkları çalışmada nanohidrojel kullanarak sudan ağır metal giderimi çalışmışlar ve temas süresi etkisini belirleyebilmek amacıyla 0-100 dk aralığında değişen zamanlarda çalışmalar yapmışlardır. İlk 15 dk' ya kadar hızlı gerçekleşen adsorpsiyonun daha büyük bir yüzey alanı ve aktif bölgelere kolay erişilebilirlik nedeniyle olabileceğini belirtmişlerdir. Daha sonra adsorpsiyon yavaşlamış ve 60 dk denge süresi olarak belirlenmiştir [40].

Moradi ve arkadaşları ise Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının PHEMA ve P(MMA-HEMA) ile adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmanın denge süresini 120 dk olarak belirlemişlerdir [108].

Tablo 7.3. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonuna temas süresi etkisi

t (dk)	q_e (mg g ⁻¹)											
	Cd(II)			Cu(II)			Ni(II)			Pb(II)		
C_0 (mg L ⁻¹)	100	150	200	50	100	150	50	100	150	50	100	150
5	56,2	62,6	61,8	30,1	34,8	37,2	20,0	33,0	41,6	37,2	52,4	70,0
15	59,8	65,3	65,8	36,4	41,4	45,8	27,0	39,5	48,4	39,7	56,8	73,0
30	60,3	66,7	69,8	41,5	45,2	51,8	31,3	43,0	55,2	42,1	59,7	75,2
45	60,5	68,0	71,9	43,0	47,9	54,4	34,5	45,5	59,0	44,3	63,5	77,6
60	60,8	68,9	73,4	43,3	50,6	56,2	37,5	47,0	60,4	46,6	66,2	80,2
90	61,1	69,2	74,5	44,0	51,8	57,8	40,0	49,9	62,6	48,3	68,6	82,4
120	61,4	69,4	75,0	44,6	53,2	59,6	41,0	51,8	63,4	49,3	71,2	83,6
150	61,5	69,5	75,1	45,0	53,4	60,0	41,1	52,0	63,8	49,5	72,0	84,2
180	61,5	69,5	75,1	45,2	53,7	60,2	41,1	52,2	64,0	49,5	72,4	84,4
240	61,5	69,5	75,1	45,2	53,9	60,4	41,2	52,3	64,4	49,6	72,6	84,6

Deney Şartları	Tüm metaller için	Çözelti hacmi	50 mL
		Adsorban miktarı	0,05 g
		Karıştırma hızı	200 rpm
		pH	6
		Sıcaklık	298 K



Şekil 7.3. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun temas süresi ile değişimi

7.2.3. Adsorban miktarı etkisi

Bu çalışmada değişen PMPPP miktarının çözeltilerden metal iyonları adsorpsiyonuna etkisinin belirlenebilmesi için 50, 100 ve 150 mg L^{-1} Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) içeren, daha önce tespit edilen uygun pH değerindeki çözeltiler 0,02 ile 0,075 g aralığında değişen miktarlarda PMPPP ilave edilerek tespit edilen uygun temas süresince karıştırıldı. Tablo 7.4'te tüm metaller için deney şartları (pH, çözelti hacmi, karıştırma süresi, karıştırma hızı) ve elde edilen q_e değerleri verildi. Metal iyonlarının PMPPP tarafından adsorplanmasına miktar değişiminin etkisini daha iyi görebilmek için hesaplanan q_e değerleri yardımıyla çizilen grafikler Şekil 7.4'te gösterildi. Elde edilen veriler yardımıyla oluşturulan grafikler incelendiğinde PMPPP miktarlarının artmasıyla adsorplanan metal iyonları miktarında azalma görüldü. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban miktarı 0,05 g olarak belirlendi.

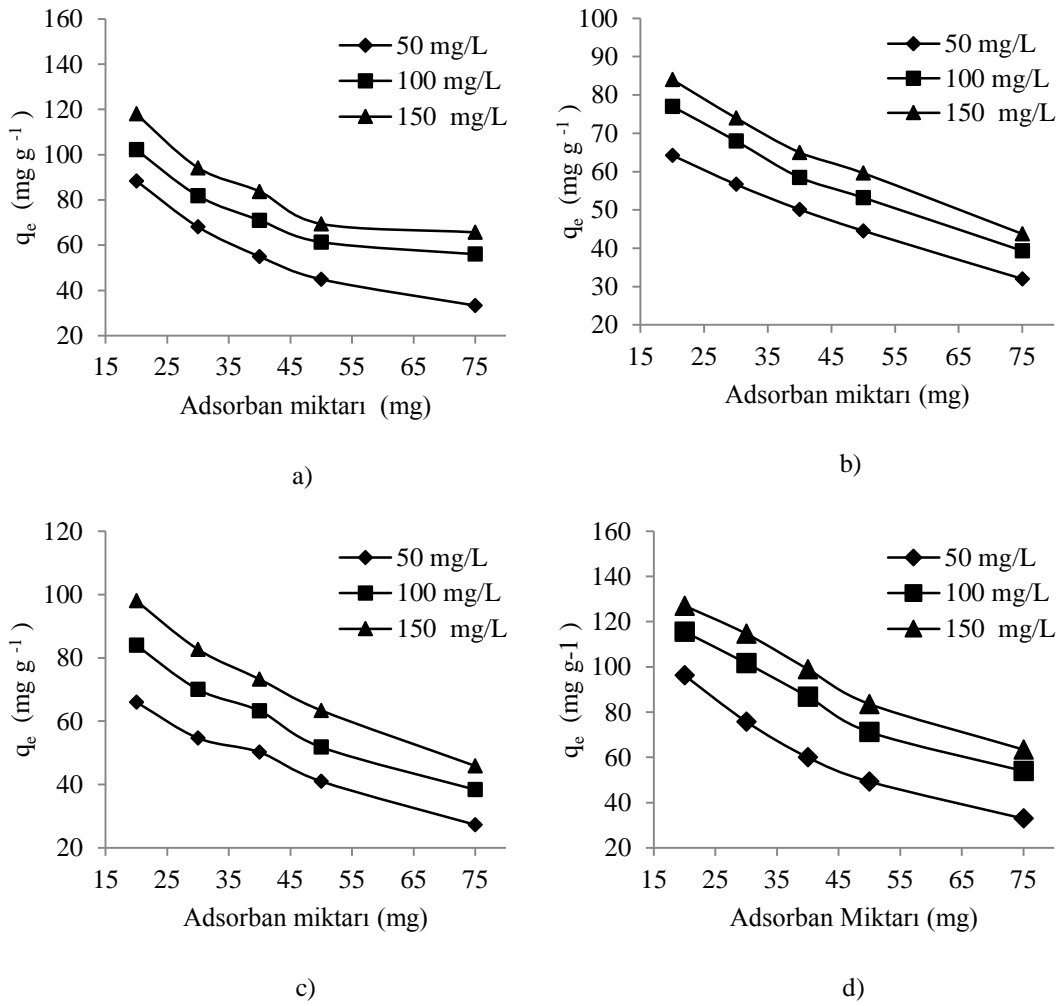
Seçilen ağır metallerin adsorpsiyonuna değişen PMPPP miktarının etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda polimer miktarı arttıkça polimerin birim kütlesi başına adsorplanan ağır metal miktarlarının azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma birim adsorban kütlesi başına adsorplanan metal iyonu miktarı ile adsorban dozu arasındaki ters orantı ile açıklanabilir [109,110]. Bu ters orantı 7.1 eşitliği yardımıyla matematiksel olarak ifade edilebilir [111].

$$q_e = \frac{\%Ads. C_0 \cdot V}{100m} \quad (7.1)$$

Bu matematiksel ifadeden hareketle C_0 ve V sabit kalmak koşuluyla q_e ile m arasında ters orantı mevcuttur yani PMPPP miktarı (m) arttıkça, PMPPP birim kütlesi başına adsorplanan ağır metal iyonu miktarı (q_e) azalacaktır.

Tablo 7.4. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna PMPPP miktarının etkisi

Adsorban miktarı (mg)	q_e (mg g ⁻¹)											
	Cd(II)			Cu(II)			Ni(II)			Pb(II)		
C_0	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150
20	88,4	102,2	118,0	64,3	77,0	84,0	66,0	84,0	98,0	96,3	115,5	127,0
30	68,1	81,8	94,2	56,7	68,0	74,0	54,7	70,0	82,7	75,8	101,7	114,7
40	55,0	71,0	83,8	50,1	58,5	65,0	50,2	63,3	73,3	62,0	86,9	99,0
50	44,9	61,4	69,4	44,6	53,2	59,6	41,0	51,8	63,4	49,3	71,2	83,6
75	33,3	56,0	65,7	32,0	39,3	43,7	27,3	38,4	45,9	33,0	54,0	63,5
Deney Şartları	Tüm metaller için											50 mL
												120 dk
												200 rpm
												6
												298 K



Şekil 7.4. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunun PMPPP miktarı ile değişimi

7.2.4. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

Ağır metal iyonlarının PMPPP ile adsorplanmasına metallerin başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla başlangıç konsantrasyonları 50 ile 300 mg L⁻¹ arasında değişen Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metallerinin çözeltileri belirlenen uygun şartlarda üç farklı dozda (0,04, 0,05 ve 0,075 g) PMPPP ilave edilerek karıştırıldı. Tablo 7.5’de tüm deney şartları (Çözelti hacmi, adsorban dozu karıştırma hızı, temas süresi, pH, sıcaklık) ve q_e verildi. Metal iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisini daha iyi görebilmek için çizilen grafikler Şekil 7.5’de gösterildi.

Tablo 7.5. PMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisi

C ₀ (mg g ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)												
	Cd(II)			Cu(II)			Ni(II)			Pb(II)			
	Adsorban (mg)	40	50	75	40	50	75	40	50	75	40	50	75
50		55,0	44,9	33,3	50,1	44,6	32,0	50,2	41,0	27,3	60,0	49,3	33,0
100		71,0	61,4	56,0	58,5	53,2	39,3	63,3	51,8	38,4	86,9	71,2	54,0
150		83,8	69,4	65,7	65,0	59,6	43,7	73,3	63,4	45,9	99,0	83,6	63,5
200		89,1	75,0	69,9	68,8	62,0	47,5	76,5	65,8	51,7	103,4	87,5	66,7
250		91,0	76,0	70,0	70,6	62,5	48,0	77,2	66,8	52,5	106,6	90,0	68,7
300		90,3	76,2	70,1	71,0	63,0	48,3	78,0	67,6	52,8	107,2	91,0	70,0

Deney Şartları

Tüm metaller için

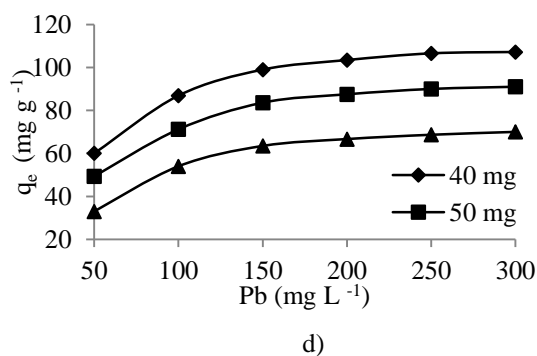
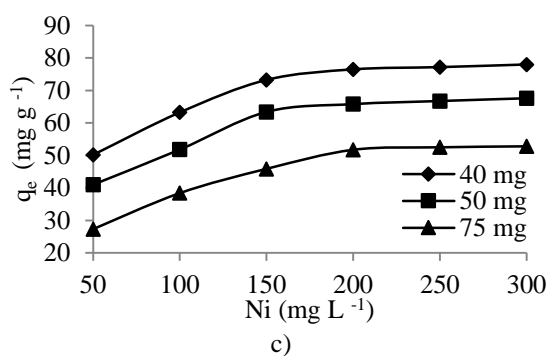
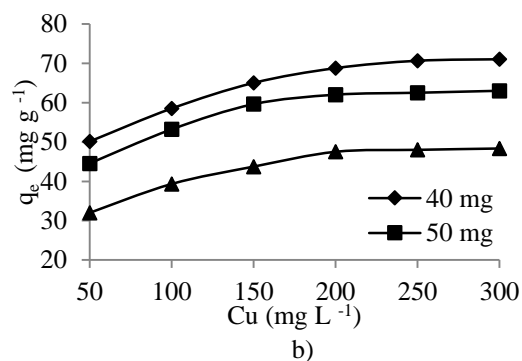
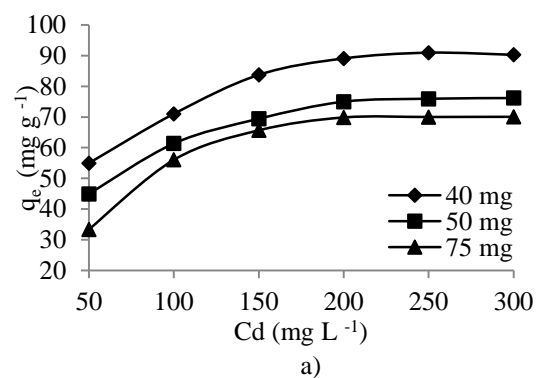
Çözelti hacmi 50 mL

Temas süresi 120 dk

Karıştırma hızı 200 rpm

pH 6

Sıcaklık 298 K



Şekil 7.5. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun metal iyonları başlangıç konsantrasyonu ile değişimi

Başlangıç ağır metal konsantrasyonlarının polimer tarafından adsorplanan miktarlar üzerine etkisinin saptanması amacıyla değişen başlangıç konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmaların sonuçları incelenmiş, adsorplanan miktarların, denge sağlanıncaya kadar başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı daha sonra sabitlendiği gözlenmiştir. Elde edilen grafiklerden de gözlenebilen denge durumu, polimerlerin aktif bağlanma bölgelerindeki doygunluğun ifadesidir [40].

7.2.5. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği

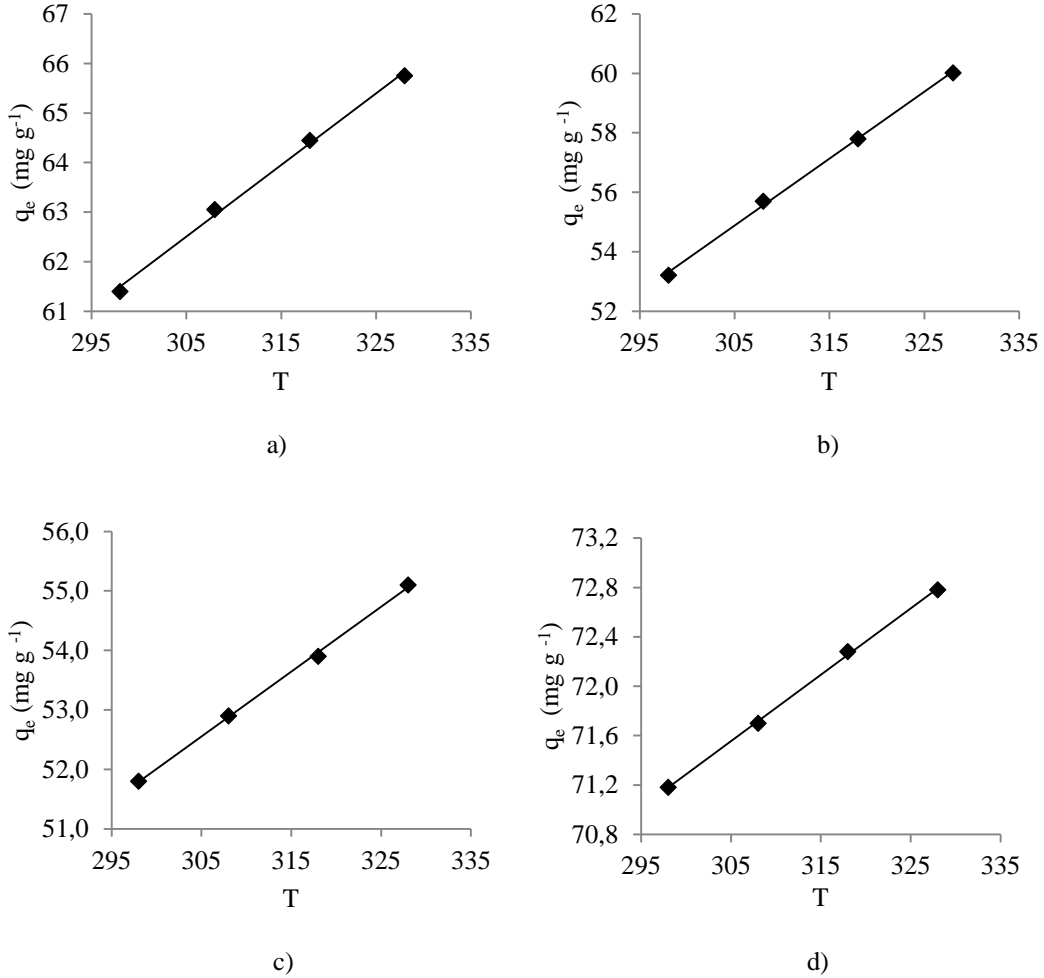
PMPPP' nin birim kütlesi başına adsorplanan metal iyon miktarına sıcaklık etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mg L^{-1} Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) içeren çözeltilerle belirlenen uygun şartlarda ve 298 ile 328 K aralığında değişen sıcaklıklarda karıştırma yapıldı. Tablo 7.6'da deney şartları (pH, çözelti hacmi, temas süresi, karıştırma hızı, başlangıç konsantrasyonu) ve farklı sıcaklıklarda elde edilmiş q_e değerleri verildi. Değişen sıcaklıkların metal iyonlarının adsorplanmasına etkisinin daha iyi görülebilmesi için çizilen grafikler Şekil 7.6'da gösterildi.

Tablo 7.6. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etkisi

Sıcaklık	q_e (mg g ⁻¹)				
	T(K)	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
298	61,4	53,2	51,8	71,2	
308	63,1	55,7	52,9	71,7	
318	64,5	57,8	53,9	72,3	
328	65,8	60,0	55,1	72,8	
Deney Şartları	Tüm metaller için			Çözelti hacmi	50 mL
				Adsorban miktarı	0,05 g
				Karıştırma hızı	200 rpm
				Temas süresi	120 dk
				pH	6
				C ₀	100 mg L ⁻¹

Elde edilen veriler ve bu verilere bağlı olarak oluşturulan grafikler incelendiğinde tüm metaller için sıcaklık artışı ile PMPPP üzerine adsorplanan metal iyonları miktarında

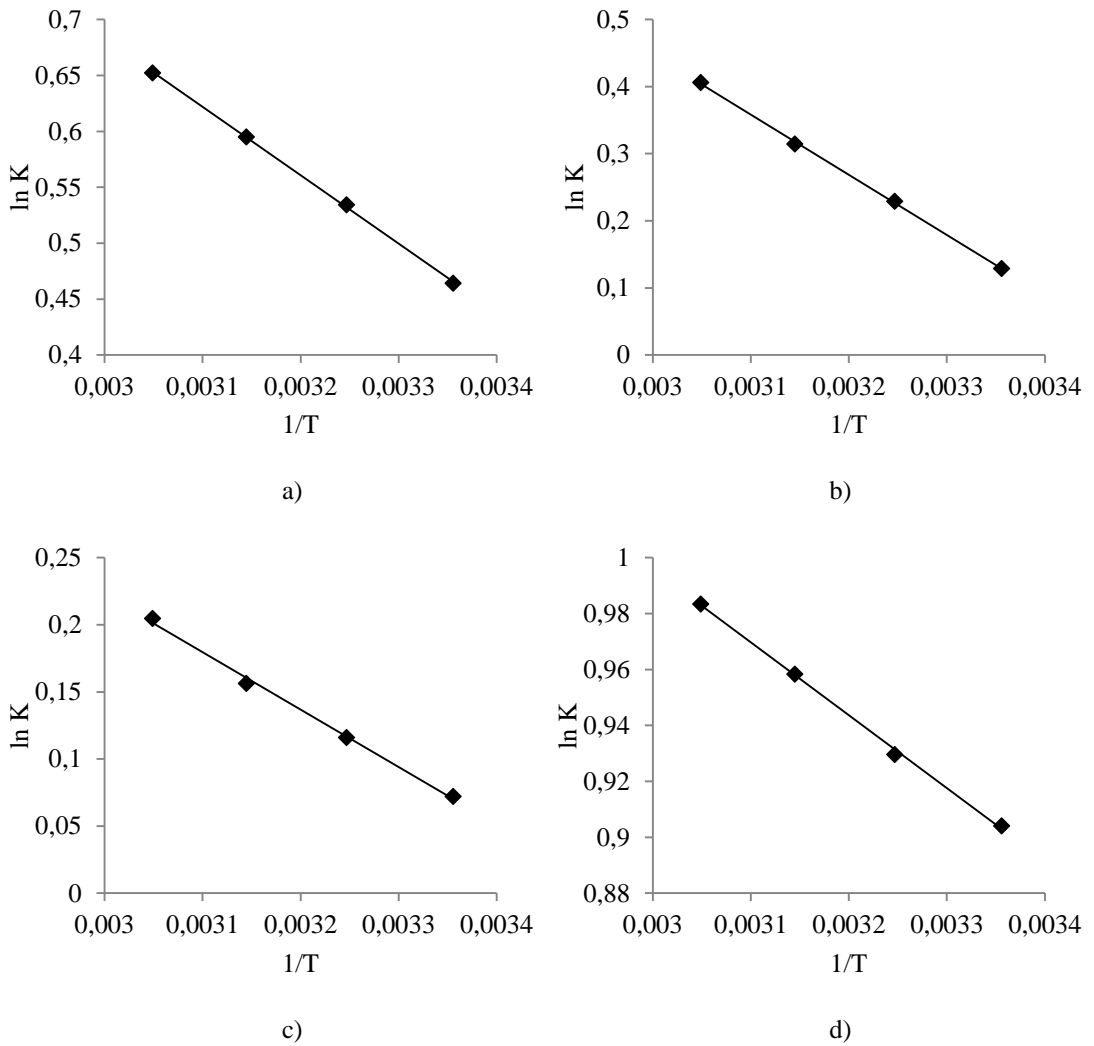
artış görüldü. Sıcaklıkla doğru orantılı olarak adsorplanan metal iyonları miktarındaki artış proseslerin endotermik olduğunu gösterdi.



Şekil 7.6. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

Literatürde, polimerlerle ağır metal adsorpsiyonunda elde edilen pozitif entalpi değeri adsorpsiyonun oluşumu sırasında gerçekleşebilecek difüzyon direnci gibi birkaç endotermik proses ile ilişkilendirilmiştir. Daha düşük değerlerde adsorban yüzeyinin pozitif yüklenmesi sebebiyle adsorpsiyonun pH 6,0-6,5 değerinde gerçekleştirildiği durumlarda, pozitif yüklü yüzey ve katyonlar arasındaki itme kuvvetlerini aşmak için daha fazla enerji tüketimi gerçekleşmektedir. Adsorban yüzeyindeki bazı fonksiyonel grupların serbestleşmesi için de enerji gerekmektedir. Bu olayların tümü pozitif entalpi ile ilişkilendirilmiştir. Da'na ve arkadaşları da yaptıkları Cu^{+2} adsorpsiyonu çalışmasında sıcaklık artışı ile artan adsorpsiyon verimi elde etmiş, prosesin endotermik oluşunu benzer şekilde yorumlamışlardır [112].

Hazırlanan PMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için değişik sıcaklıklardaki, denge sabitleri (K) hesaplanarak, farklı sıcaklıklardaki K değerleri ile her bir sıcaklıktaki ΔG değerleri hesaplandı. $1/T$ ' ye karşılık $\ln K$ 'nın değişimini görmek için çizilen grafikler Şekil 7.7'de verildi. $1/T$ ile $\ln K$ arasındaki doğrunun eğiminden ΔH , kesim noktasından ise ΔS değerleri hesaplanıp Tablo 7.7' de verildi.



Şekil 7.7. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP üzerine adsorpsiyonunun $\ln K$ ve $1/T$ ile değişimi

Tablo 7.7. PMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

	Sıcaklık				
	(T)	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
ΔG^0 (kj mol ⁻¹)	298	-1,15	-0,32	-0,18	-2,24
	308	-1,37	-0,59	-0,30	-2,38
	318	-1,57	-0,83	-0,41	-2,53
	328	-1,78	-1,11	-0,56	-2,68
ΔH^0 (kj mol ⁻¹)		5,08	7,46	3,56	2,17
ΔS^0 (kj mol ⁻¹)		20,92	26,09	12,52	14,78

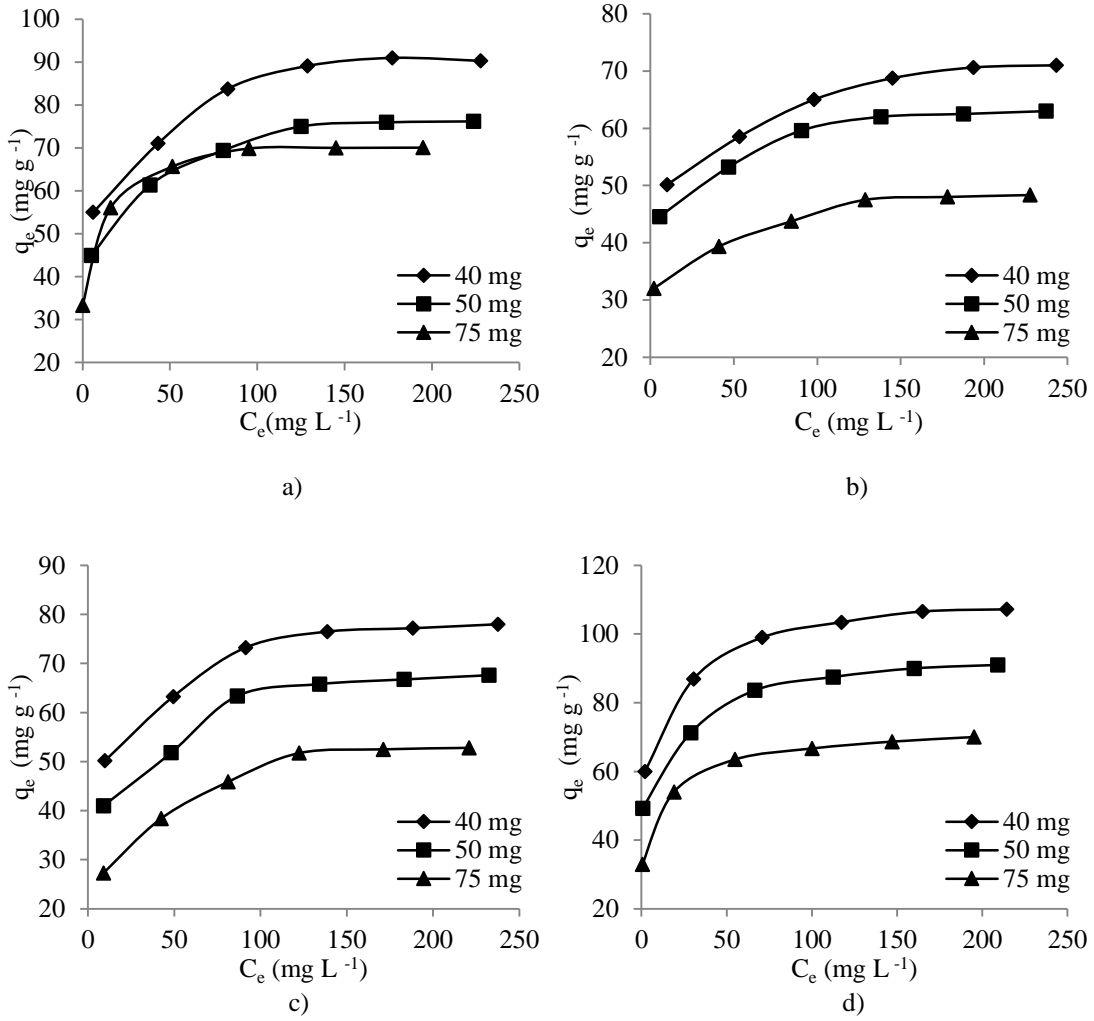
Standart entropi değişimi değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyon süreci esnasında katı faz ile çözültü ara yüzeyinde artan düzensizliğin aynı zamanda da reaksiyonun tersinmez olduğunun göstergesidir [113]. Hesaplanan Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir [114].

7.2.6. Adsorpsiyon verilerinin denge izotermine uygulanması

Hazırlanan PMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanmasına metallerin başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmaların sonucunda alevli AAS de ölçülen denge konsantrasyonları (C_e) ve bu konsantrasyonlardan hareketle hesaplanan adsorbanın birim kütlesi başına metallerin adsorplanma miktarları (q_e) Tablo 7.8' de verildi. Her bir metal için oluşturulan izoterm grafikleri de Şekil 7.8' de gösterildi.

Tablo 7.8. PMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının denge konsantrasyonuna karşılık adsorplanma miktarları

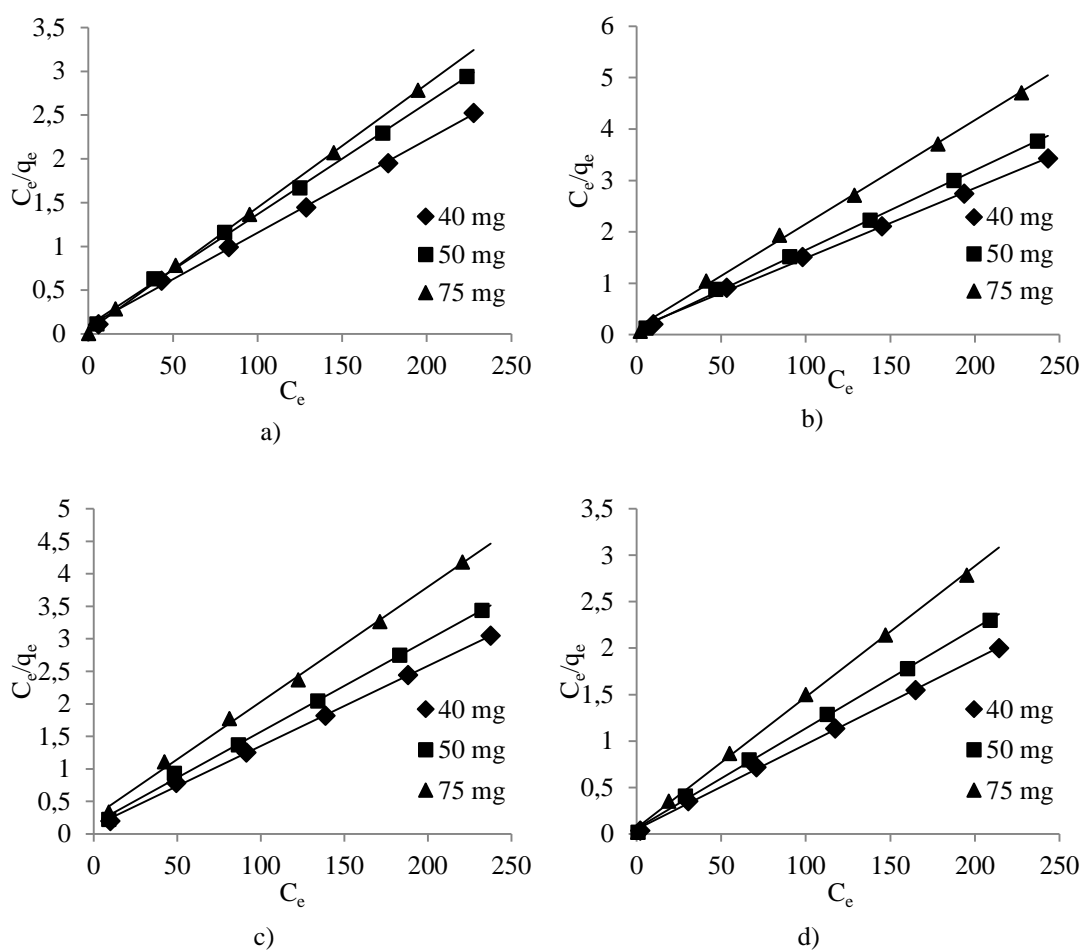
Adsorban miktarı (mg)	40		50		75	
	C _e	q _e	C _e	q _e	C _e	q _e
Cd(II)	6,0	55,0	5,1	44,9	0,0	33,3
	43,2	71,0	38,6	61,4	15,9	56,0
	83,0	83,8	80,6	69,4	51,5	65,7
	128,7	89,1	125,0	75,0	95,2	69,9
	177,2	91,0	174,0	76,0	145,0	70,0
	227,8	90,3	223,8	76,2	194,9	70,1
Cu(II)	9,9	50,1	5,5	44,6	2,0	32,0
	53,2	58,5	46,8	53,2	41,0	39,3
	98,0	65,0	90,4	59,6	84,4	43,7
	145,0	68,8	138,0	62,0	128,8	47,5
	193,5	70,6	187,5	62,5	178,0	48,0
	243,2	71,0	237,0	63,0	227,5	48,3
Ni(II)	9,9	50,2	9,0	41,0	9,1	27,3
	49,4	63,3	48,2	51,8	42,4	38,4
	91,4	73,3	86,6	63,4	81,2	45,9
	138,8	76,5	134,2	65,8	122,4	51,7
	188,3	77,2	183,3	66,8	171,3	52,5
	237,6	78,0	232,4	67,6	220,8	52,8
Pb(II)	2,0	60,0	0,7	49,3	0,6	33,0
	30,5	86,9	28,8	71,2	19,0	54,0
	70,8	99,0	66,4	83,6	54,8	63,5
	117,3	103,4	112,5	87,5	100,0	66,7
	164,8	106,6	160,0	90,0	147,0	68,7
	214,3	107,2	209,0	91,0	195,0	70,0



Şekil 7.8. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun izoterm grafikleri

7.2.6.1. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanması

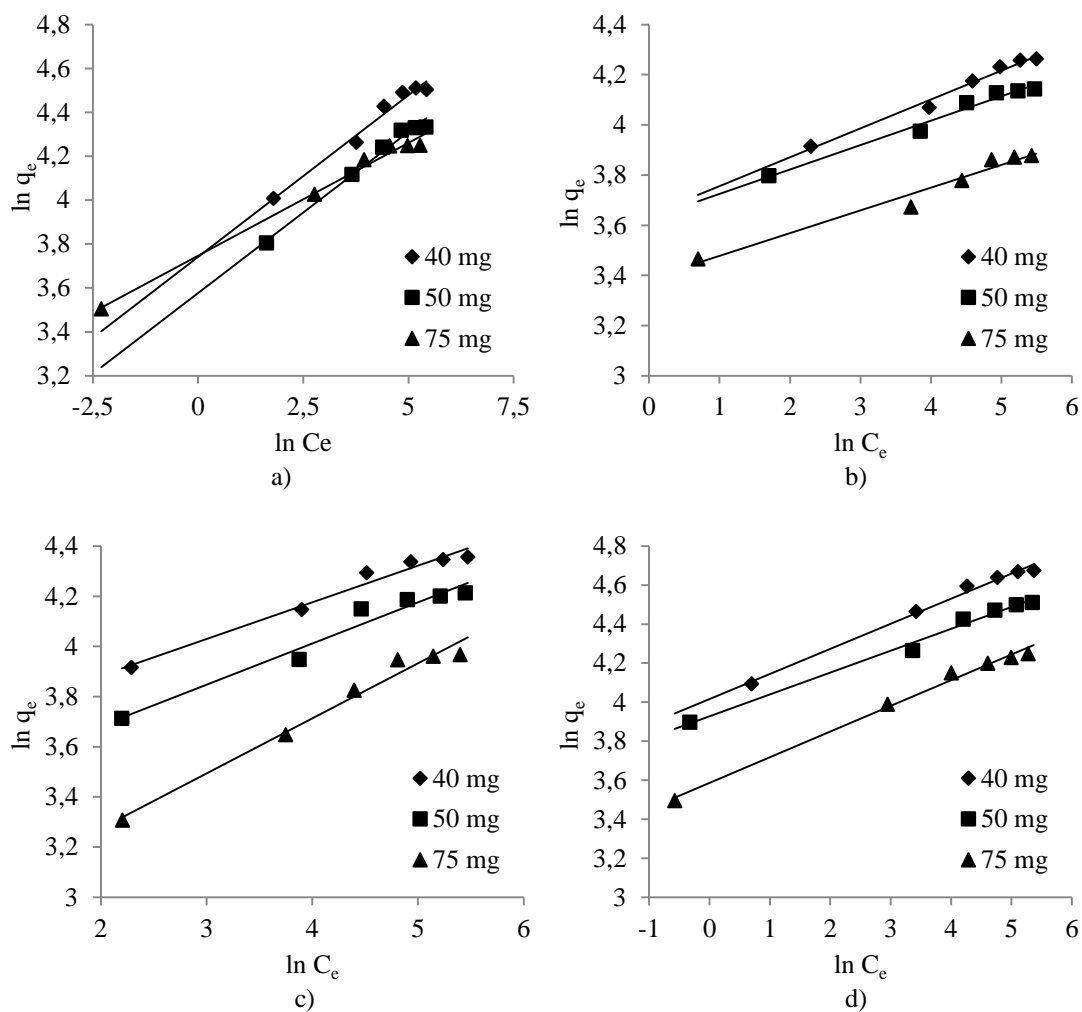
PMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. C_e 'ye karşılık C_e/q_e değerleri yardımıyla çizilen Langmuir izotermi grafikleri Şekil 7.9'da, $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ değerleri yardımıyla çizilen Freundlich izotermi grafikleri Şekil 7.10'da gösterildi. Langmuir izoterm modeline ve Freundlich izoterm modeline ait sabitler ise sırasıyla Tablo 7.9 ve Tablo 7.10'da verildi.



Şekil 7.9. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Langmuir izotermi grafikleri

Tablo 7.9. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Langmuir sabitleri

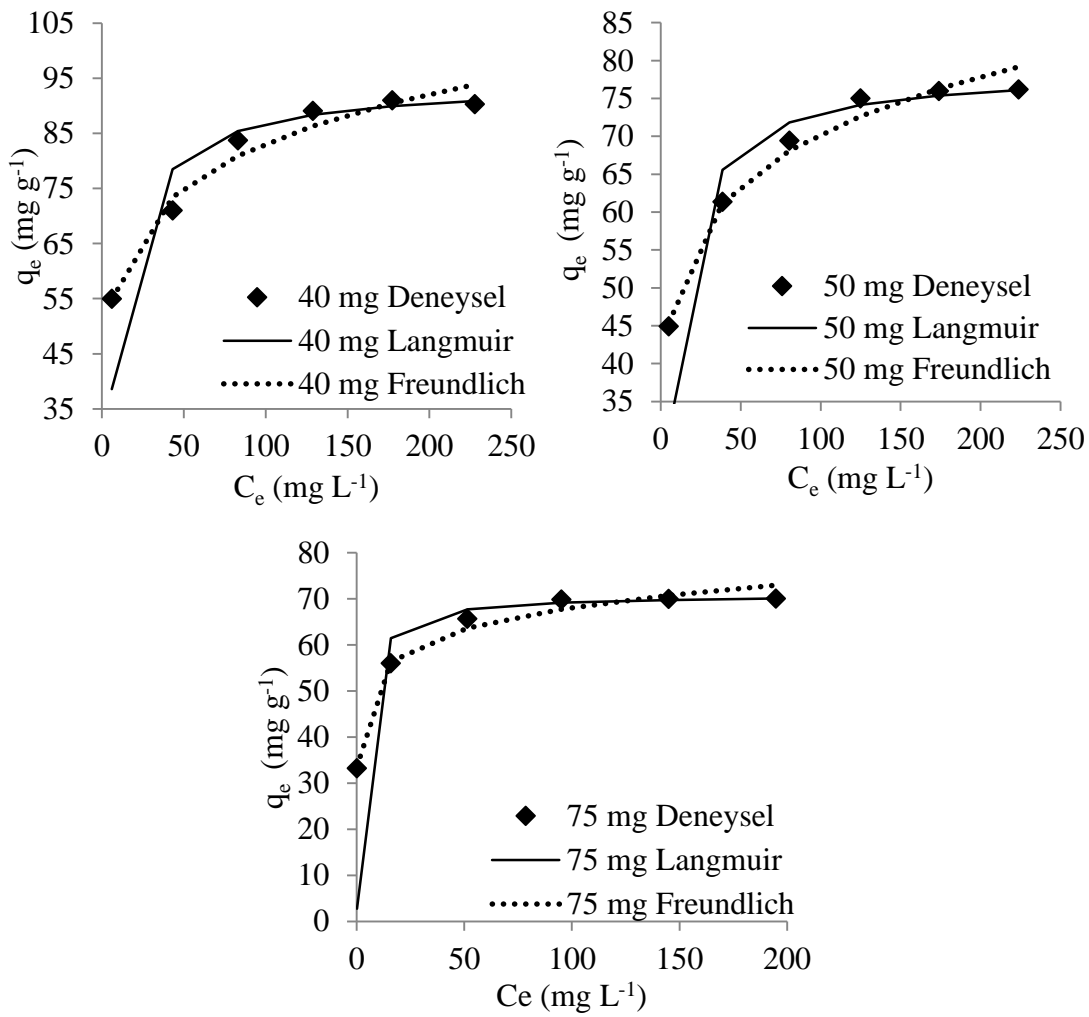
Adsorban (mg)	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	r^2	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	r^2
		Cd(II)			Cu(II)	
40	94,3	0,115	0,9983	73,5	0,103	0,9985
50	78,7	0,129	0,9989	64,5	0,165	0,9992
75	70,9	0,406	0,9996	49,5	0,151	0,9980
	Ni(II)			Pb(II)		
40	81,3	1,059	0,9991	109,9	0,181	0,9991
50	70,9	0,091	0,9981	92,6	0,187	0,9987
75	56,5	0,675	0,9973	70,9	0,225	0,9990



Şekil 7.10. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Freundlich izotermi grafikleri

Tablo 7.10. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Freundlich sabitleri

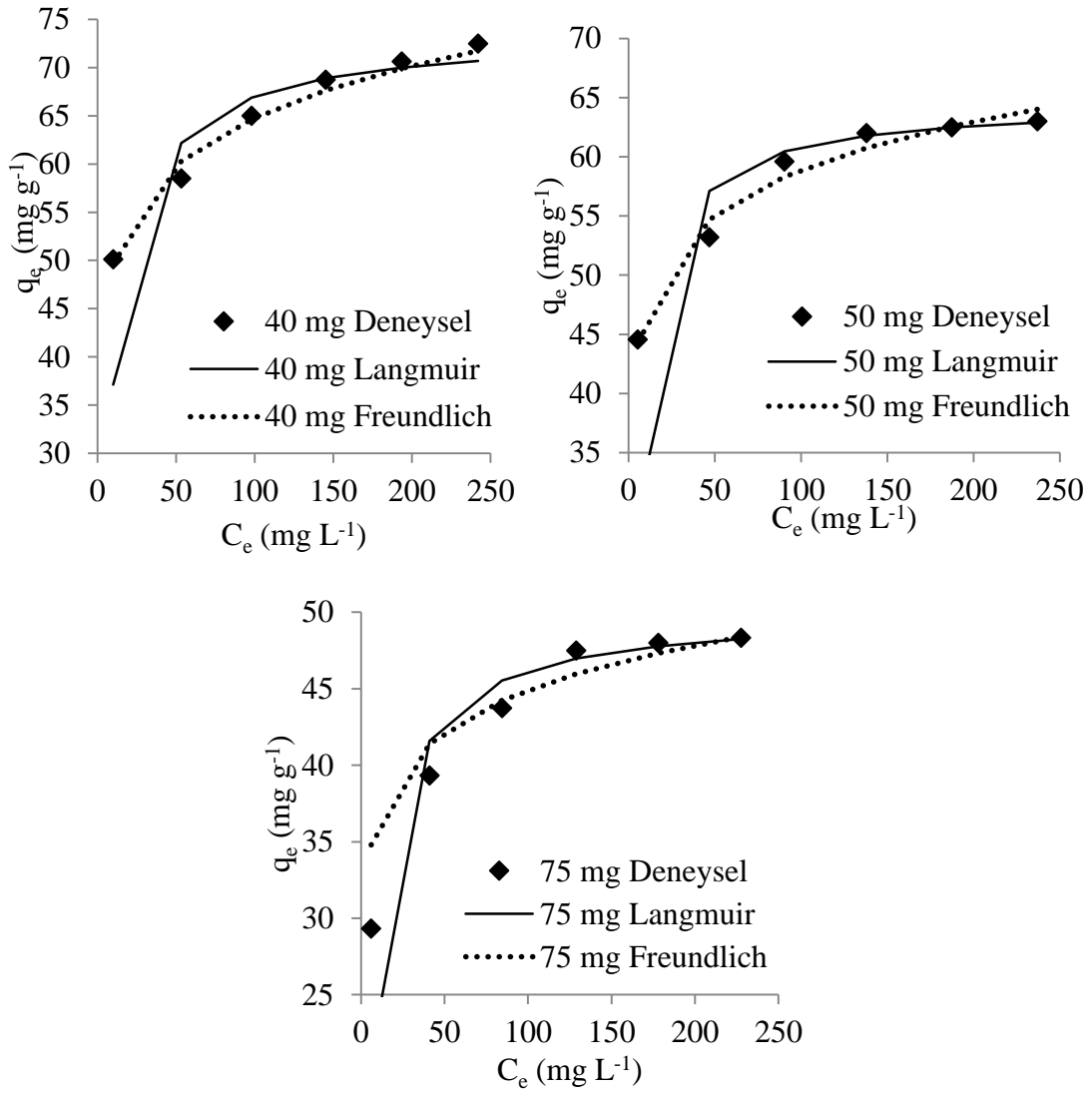
Adsorban (mg)	Cd(II)			Cu(II)			
	K_f (mg g ⁻¹)	n	r^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	r^2	
40	42,2	6,8	0,9752	38,1	8,7	0,9841	
50	35,8	6,8	0,9860	37,6	10,3	0,9791	
75	42,4	9,7	0,9913	29,6	11,0	0,9667	
Adsorban (mg)	Ni(II)			Pb(II)			
	K_f (mg g ⁻¹)	n	r^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	r^2	
	40	36,3	6,8	0,9733	55,5	7,8	0,9908
	50	28,6	6,1	0,9605	50,8	8,9	0,9900
75	17,0	4,6	0,9798	36,1	7,6	0,9926	



Şekil 7.11. Cd(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri

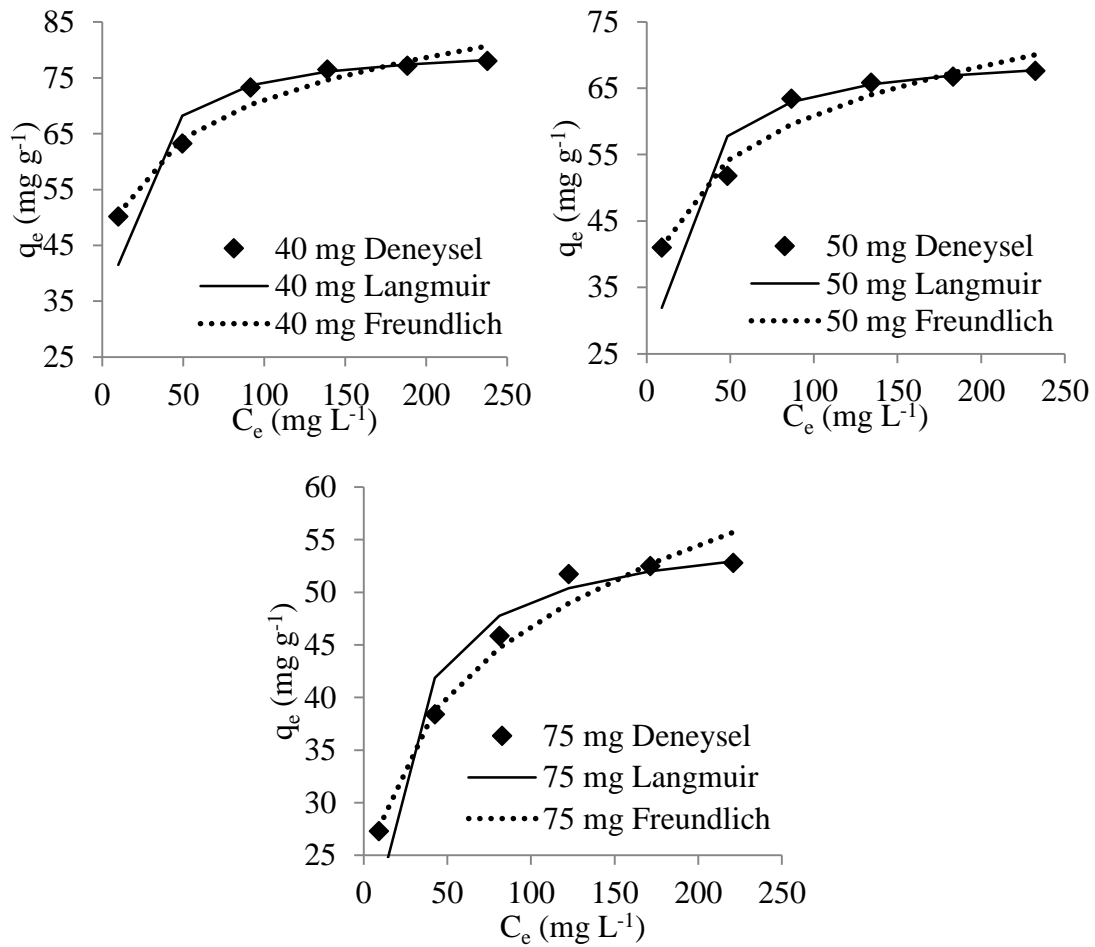
Tablo 7.9’da verilen Langmuir izoterm modeline ait regresyon katsayısı (r^2) değerlerinin Tablo 7.10’da verilen Freundlich izoterm modeline ait regresyon katsayısı değerlerine kıyasla daha yüksek olduğu görüldü. Bu değerler Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının her birinin PMPPP ile adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile daha iyi ifade edildiğini gösterdi.

Şekil 7.11’de Cd(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonundan deneysel olarak elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izotermi eşitliklerinden hesaplanan değerler yardımıyla çizilen karşılaştırma grafikleri verildi. Grafikler incelendiğinde PMPPP’nin her dozunda Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun deneysel verilerinin Langmuir izoterm eşitliğiyle hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.



Şekil 7.12. Cu(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri

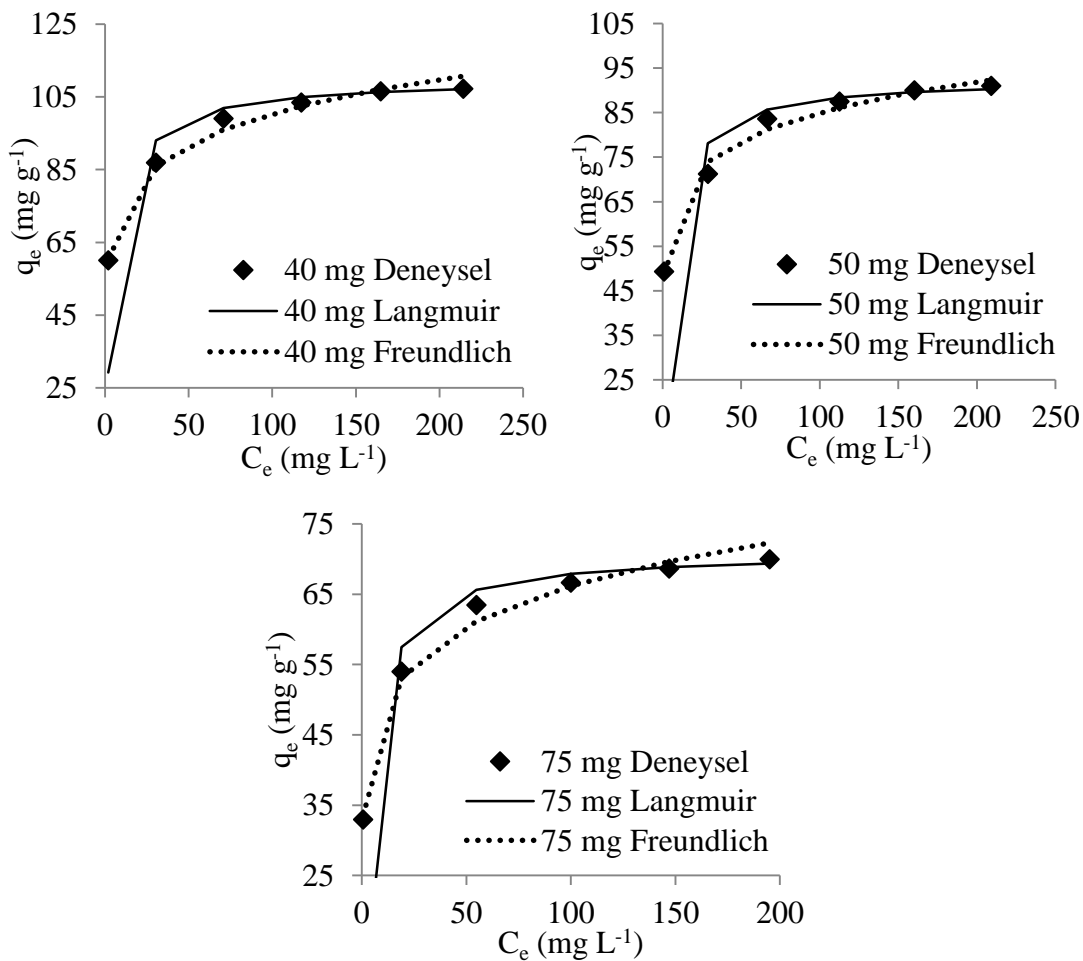
Şekil 7.12 ve 7.13’de sırasıyla Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonundan deneysel olarak elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izotermi eşitliklerinden hesaplanan değerler yardımıyla çizilen karşılaştırma grafikleri verildi. Grafikler incelendiğinde PMPPP’nin her dozunda Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun deneysel verilerinin Langmuir izoterm eşitliğiyle hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.



Şekil 7.13. Ni(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri

Şekil 7.14’de Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonundan deneysel olarak elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izotermi eşitliklerinden hesaplanan değerler yardımıyla çizilen karşılaştırma grafikleri verildi. Grafikler incelendiğinde PMPPP’nin her dozunda diğer metal iyonlarında olduğu gibi Pb(II) iyonlarının da adsorpsiyonunun deneysel verilerinin Langmuir izoterm eşitliğiyle hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.

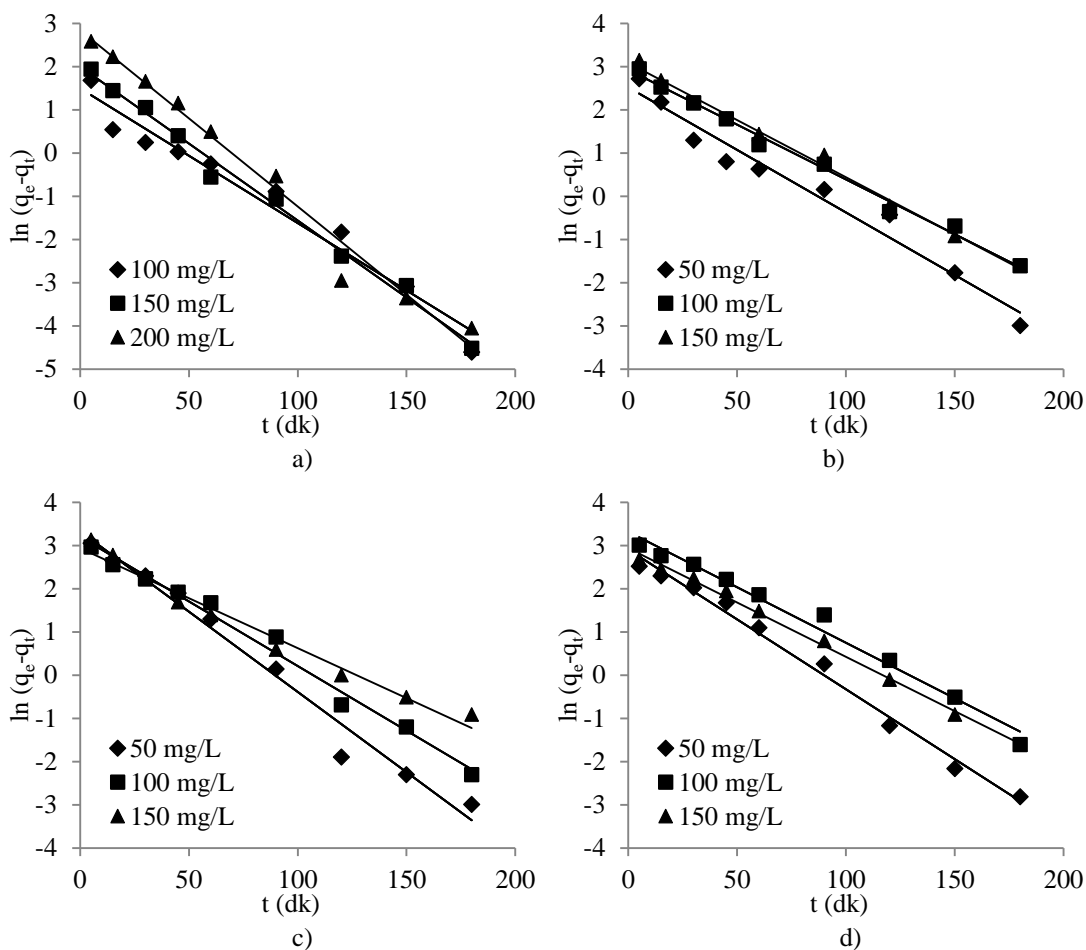
Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulama sonuçları, PMPPP ile ağır metallerin her birini adsorplanma sistemlerinin en iyi Langmuir izoterm modeli ile temsil edildiğini göstermiştir. Birçok araştırmacı tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda ağır metal adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve Langmuir izotermi ile uygunları belirtilmiştir [47,107,115,116].



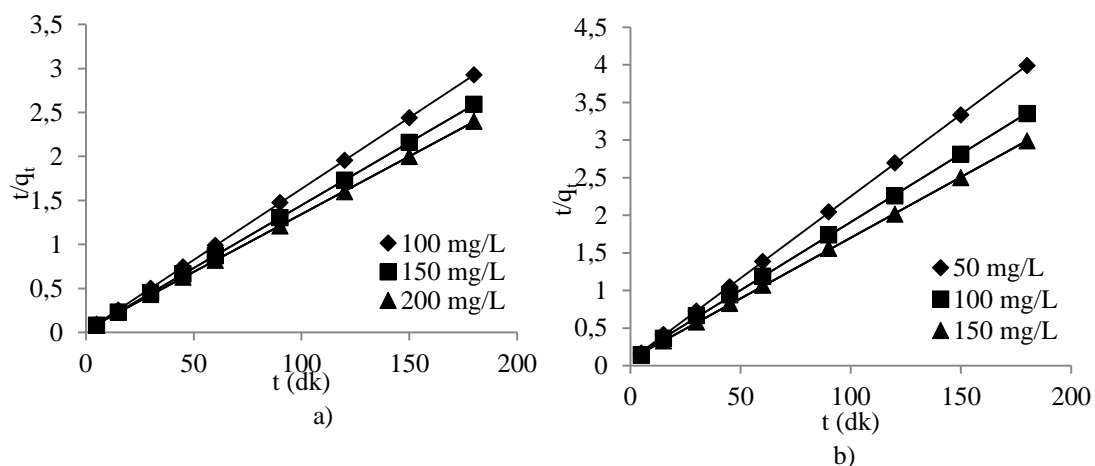
Şekil 7.14. Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri

7.2.7. Adsorpsiyon verilerinin kinetik modellere uygulanması

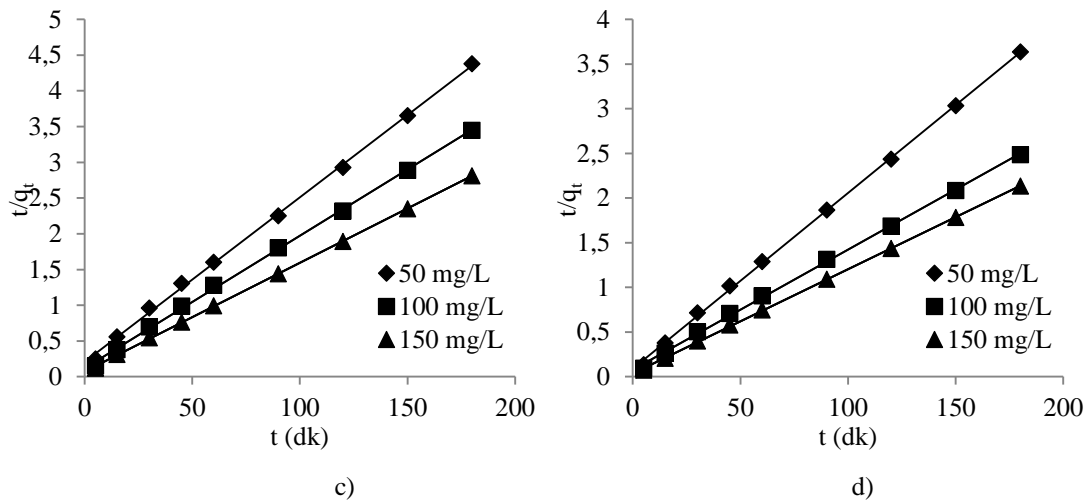
Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmanın sonuçları Hayali birinci derece ve Hayali ikinci derece kinetik modelleri ile partikül içi difüzyon modeline uygulandı. Hayali birinci derece kinetik modeline uygunluğu araştırmak amacıyla t değerlerine karşılık $\ln(q_e - q_t)$ değerleri yardımıyla çizilen grafikler Şekil 7.15’de, Hayali ikinci derece kinetik modeline uygunluğu araştırmak amacıyla t değerlerine karşılık t/q_t değerleri yardımıyla çizilen grafikler ise Şekil 7.16’de gösterildi. Hayali birinci derece kinetik modeline ait hız sabitleri (k_1), dengede birim adsorban kütlesi başına adsorplanan iyon miktarının deneysel olarak bulunan (q_{deneysel}) ve modele göre hesaplanan (q_{teorik}) değerlerleri ile Hayali ikinci derece kinetik modeline ait hız sabitleri (k_2), q_{deneysel} ve q_{teorik} değerleri Tablo 7.11’de verildi.



Şekil 7.15. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali birinci derece kinetik model grafikleri



Şekil 7.16. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali ikinci derece kinetik model grafikleri



Şekil 7.17. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali ikinci derece kinetik model grafikleri (Devamı)

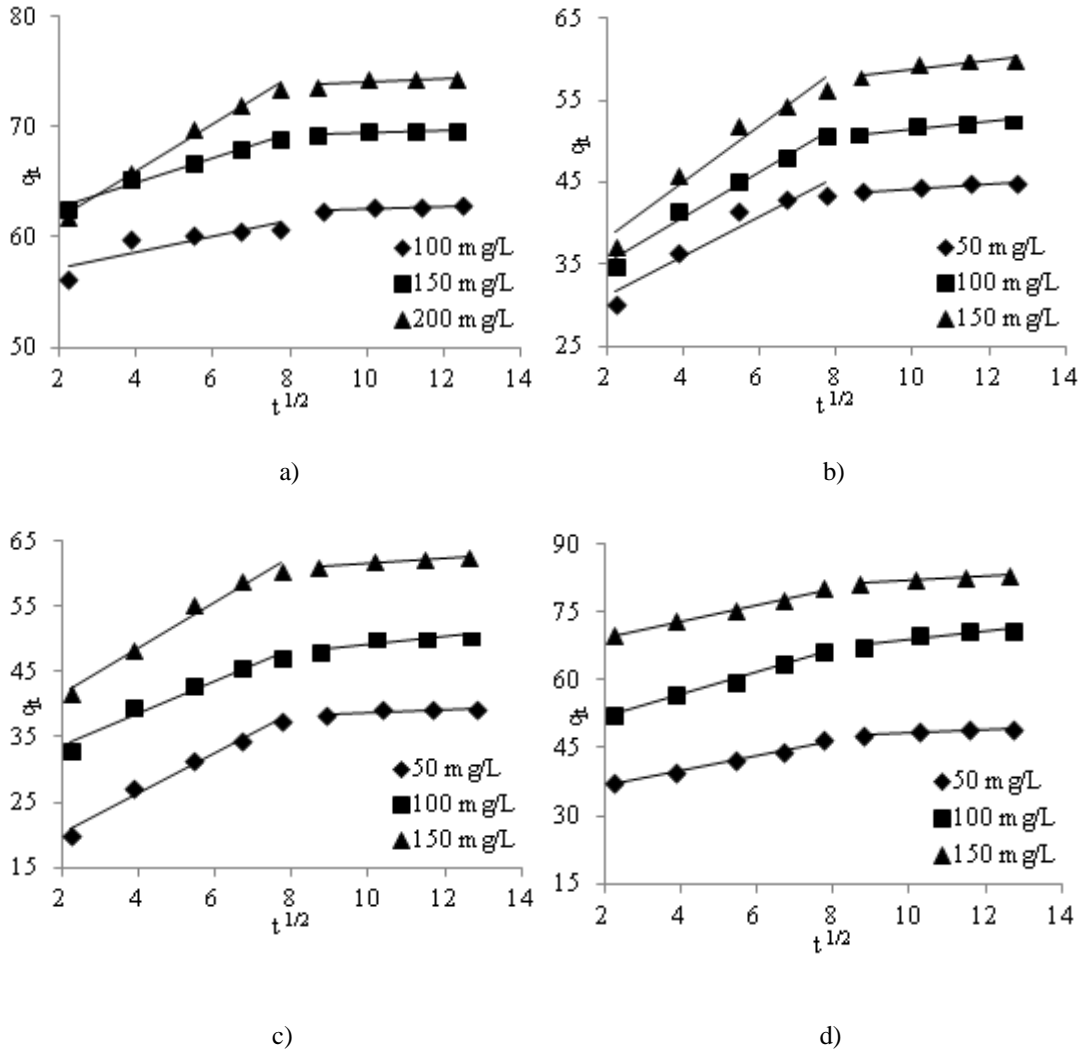
Tablo 7.11. Hayali birinci ve Hayali ikinci derece kinetik model sabitleri

C_0 (mg L^{-1})	q_e den (mg g^{-1})	Hayali birinci derece			Hayali ikinci derece		
		$k_1 \times 10^2$ (min^{-1})	q_e teo (mg g^{-1})	r^2	$k_2 \times 10^2$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e teo (mg g^{-1})	r^2
Cd(II)							
100	61,5	3,1	4,5	0,9652	2,30	61,7	1
150	69,5	3,6	7,4	0,9917	1,41	69,9	1
200	75,1	4,1	17,1	0,9780	0,64	75,8	0,9999
Cu(II)							
50	45,2	2,9	12,4	0,9668	0,65	45,9	0,9999
100	53,9	2,5	18,6	0,9914	0,34	55,2	0,9996
150	60,4	2,7	22	0,9927	0,31	61,7	0,9997
Ni(II)							
50	41,2	3,7	27,8	0,9797	0,25	43,5	0,9990
100	52,3	3,0	24,4	0,9864	0,29	54,1	0,9996
150	64,4	2,3	18,8	0,9765	0,32	65,8	0,9997
Pb(II)							
50	49,59	3,2	18,3	0,9905	0,43	50,8	0,9995
100	72,6	2,6	27,5	0,9843	0,24	74,1	0,9991
150	84,6	2,5	18,8	0,9961	0,36	85,5	0,9997

Tablo 7.11 incelendiğinde, Hayali ikinci derece kinetik modeline ait q_{teorik} değerleri ile q_{deneysel} değerlerinin birbirine Hayali birinci derece kinetik modeline ait q_{teorik} değerlerine kıyasla çok daha yakın olduğu görüldü. r^2 değerlerinin de desteklediği

üzere Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyon kinetiğinin Hayali ikinci derece kinetik modeliyle oldukça uyumlu olduğu görüldü [48,81].

Tanecik içi difüzyon modeline göre kinetik mekanizmasının değerlendirilmesi amacıyla $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t değerlerinin yardımıyla oluşturulan grafikler Şekil 7.18'de, modele ait sabitler ise Tablo 7.12'de verildi.



Şekil 7.18. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafikleri

Tablo 7.12. Tanecik içi difüzyon modeli sabitleri

C_0	k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	c (mg g^{-1})	r^2	C_0	k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	c (mg g^{-1})	r^2
Cd(II)				Cu(II)			
100	0,36	57,5	0,6653	50	1,13	32,4	0,7341
150	0,57	63,1	0,8035	100	1,58	35,3	0,8712
200	1,13	62,3	0,8291	150	1,86	38,8	0,8392
Ni(II)				Pb(II)			
50	1,82	20,2	0,8746	50	1,16	35,8	0,9296
100	1,64	32,8	0,9137	100	1,84	50,0	0,9606
150	1,88	42,5	0,8340	150	1,35	68,1	0,9525

Partikül içi difüzyon modeline uygulamalar sonucu elde edilen ve Şekil 7.18’de verilen grafiklerden, tüm çalışmalarda adsorplama mekanizmasının iki adımdan oluştuğu görülmektedir. İlk adımda dış yüzey adsorpsiyonunun, ikinci adımda ise partikül içi difüzyonun gerçekleştiği düşünülmektedir. Ek olarak grafikler incelendiğinde eğrilerin hiçbirinin orijinden geçmediği görülmüş, bu durum tanecik içi difüzyonun tek başına hız sınırlayıcı etken olmadığı, adsorpsiyon kinetik mekanizmasının tanecik içi difüzyon ile birlikte dış yüzey difüzyonu ile de sınırlandırıldığı şeklinde yorumlanmıştır [117].

7.3. DMPPP ile Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

7.3.1. pH etkisi

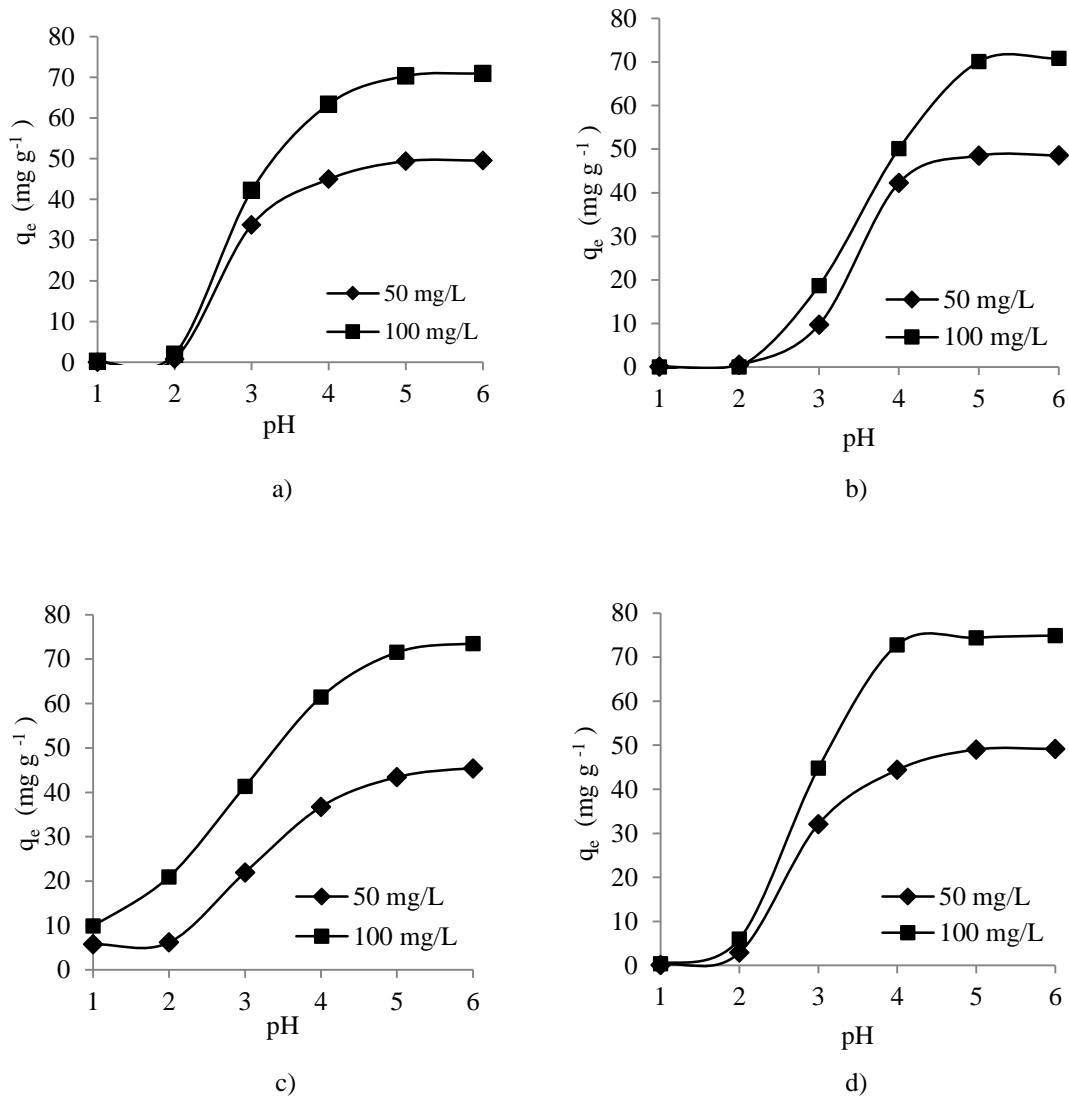
Çalışma için uygun pH’ı tespit etmek amacıyla pH 1,0-6,0 arasında 50 ve 100 mg L^{-1} Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarını içeren 50 mL hacmindeki çözeltiler 0,05 g DMPPP eklenerek 120 dakika karıştırıldı. Tablo 7.13’de tüm metaller için deney şartları (çözelti hacmi, adsorban miktarı, karıştırma hızı, temas süresi, sıcaklık) ve alevli AAS’de ölçülen çözelti konsantrasyonlarına bağlı olarak hesaplanan adsorplanma miktarları verildi. Metal iyonlarının DMPPP üzerine tutunmalarına

pH'nin etkisini daha iyi görebilmek için pH değişimine karşı metallerin polimer üzerinde adsorplanma miktarları (q_e) arasında çizilen grafikler Şekil 7.19'da gösterildi. Uygun asit- baz çözeltileri eklenerek yapılan bu çalışmalarda iki farklı konsantrasyon için elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi pH 1,0 ve 2,0 değerlerinde iyonların adsorplanma miktarı çok azdır. pH'nın 2,0'den 4,0'e çıkmasıyla adsorplanan iyon miktarlarında hızlı bir artış olmaktadır fakat daha sonra pH'nın 4,0'den 5,0'e yükseltilmesi adsorplanan miktarları önemli derecede değiştirmemektedir. Özellikle tüm metal iyonları için pH 5,0 ve 6,0 arasındaki fark çok az olduğundan bundan sonraki çalışmalarda pH 6,0 kullanılmıştır.

Metal iyonlarının DMPPP ile adsorplanma miktarlarının, artan pH değerleri ile artış göstermesi, yine adsorban yüzeyindeki protonlanmanın ve bağlanma bölgelerindeki rekabetin ortadan kalkmasıyla açıklanmıştır [104].

Tablo 7.13. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonuna pH etkisi

pH	q_e (mg g ⁻¹)									
	Cd(II)		Cu(II)		Ni(II)		Pb(II)			
C ₀	50	100	50	100	50	100	50	100		
1,0	0,0	0,2	0,1	0,0	5,8	9,9	0,1	0,4		
2,0	0,8	2,0	0,5	0,0	6,2	21,0	2,9	6,0		
3,0	33,7	42,2	9,7	18,7	22,0	41,4	32,1	44,8		
4,0	45,0	63,4	42,3	50,1	36,8	61,5	44,4	72,8		
5,0	49,4	70,3	48,5	70,1	43,4	71,5	49,0	74,4		
6,0	49,5	70,9	48,6	70,8	45,4	73,5	49,2	74,9		
Deneş Şartları	Çözelti hacmi							50 mL		
	Adsorban miktarı							0,05 g		
	Tüm Metaller İçin							Karişrtırma hızı		200 rpm
								Temas süresi		120 dk
								Sıcaklık		298 K



Şekil 7.19. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun pH ile değişimi

7.3.2. Temas süresi etkisi

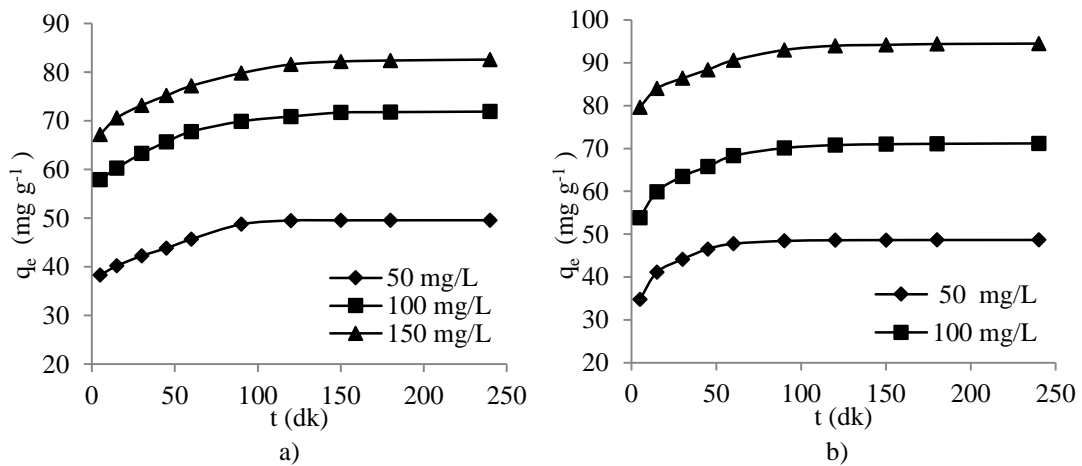
Çalışmada uygun temas süresinin tespiti amacıyla 50, 100 ve 150 mg L⁻¹ Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) içeren 50 mL çözeltiler 0,05 g PMPPP eklenerek 5 ile 240 dakika arasında değişen sürelerde karıştırıldı. Karıştırma süreleri sonunda süzültüde kalan metal iyonu konsantrasyonları AAS ile ölçülüp kaydedildi. Tablo 7.14’de deney şartları (pH, çözelti hacmi, adsorban dozu, karıştırma hızı, sıcaklık) ve alevli AAS’de okunan konsantrasyonlardan hesaplanan q_e değerleri verildi. Metal iyonlarının DMPPP üzerine tutunmalarına temas süresinin etkisini daha iyi görebilmek için elde edilen q_e değerlerine karşılık temas süreleri arasında çizilen grafikler Şekil 7.20’de gösterildi. Her bir metal için ayrıca çizilen grafiklerden, temas süresinin artması ile

adsorplanan metal iyonu miktarının 120 dakikaya kadar arttığı ve 120 dakikadan sonra önemli bir değişiklik göstermediği görüldü. Çalışmanın diğer kısımlarında temas süresi 120 dakika uygulandı [108].

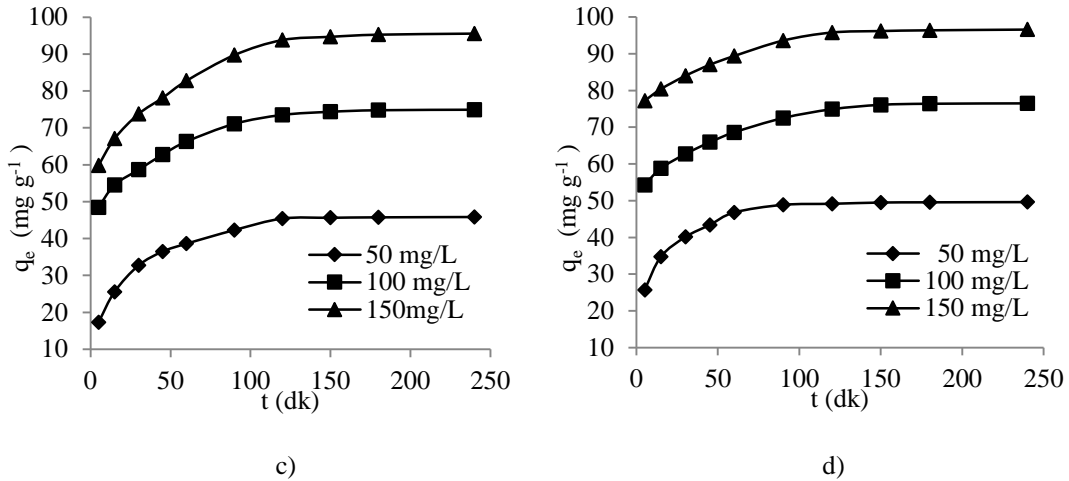
Tablo 7.14. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonuna temas süresi etkisi

t(dk)	q_e (mg g ⁻¹)											
	Cd(II)			Cu(II)			Ni(II)			Pb(II)		
C_0 (mg L ⁻¹)	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150
5	38,3	57,9	67,2	34,8	53,8	79,6	17,3	48,4	59,8	25,7	54,3	77,2
15	40,2	60,3	70,6	41,1	59,9	84,0	25,6	54,5	67,1	34,8	58,8	80,4
30	42,3	63,3	73,2	44,1	63,5	86,4	32,7	58,6	73,8	40,1	62,7	84,0
45	43,9	65,7	75,2	46,5	65,8	88,4	36,5	62,7	78,1	43,4	65,9	87,0
60	45,7	67,8	77,2	47,8	68,3	90,6	38,6	66,3	82,8	46,8	68,6	89,4
90	48,7	69,9	79,8	48,4	70,1	93,0	42,3	71,1	89,7	48,9	72,5	93,6
120	49,5	70,9	81,6	48,6	70,8	94,0	45,4	73,5	93,8	49,2	74,9	95,8
150	49,6	71,7	82,2	48,6	71,0	94,2	45,6	74,3	94,7	49,5	76,1	96,2
180	49,6	71,8	82,4	48,6	71,1	94,4	45,7	74,8	95,3	49,6	76,4	96,4
240	49,6	71,9	82,6	48,7	71,2	94,5	45,8	74,9	95,5	49,6	76,5	96,6

Deney Şartları	Tüm metaller için	Çözelti hacmi	50 mL
		Adsorban miktarı	0,05 g
		Karıştırma hızı	200 rpm
		pH	6
		Sıcaklık	298 K



Şekil 7.20. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun temas süresi ile değişimi



Şekil 7.21. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun temas süresi ile değişimi (Devamı)

7.3.3. Adsorban miktarı etkisi

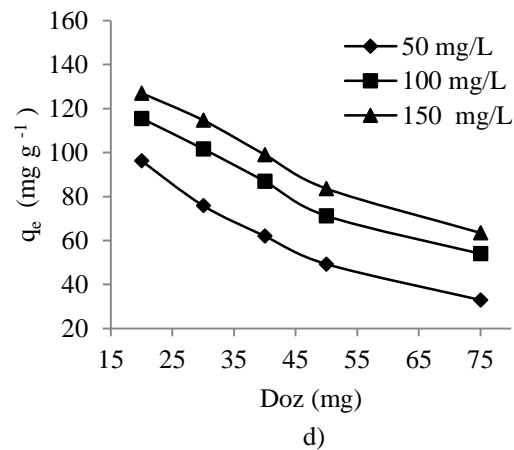
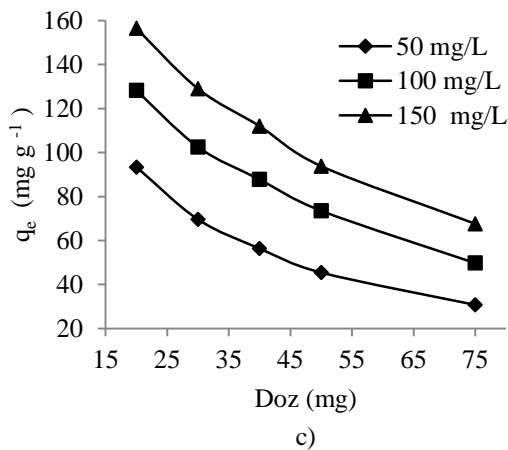
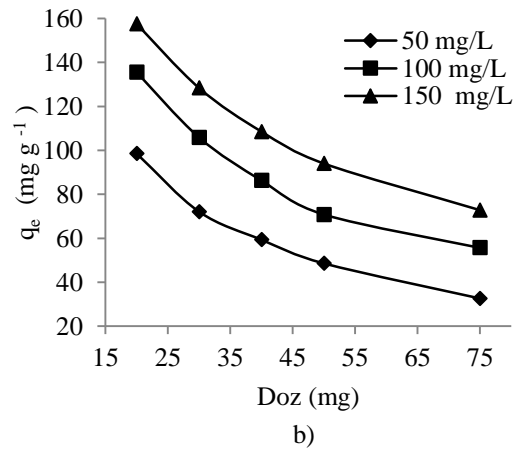
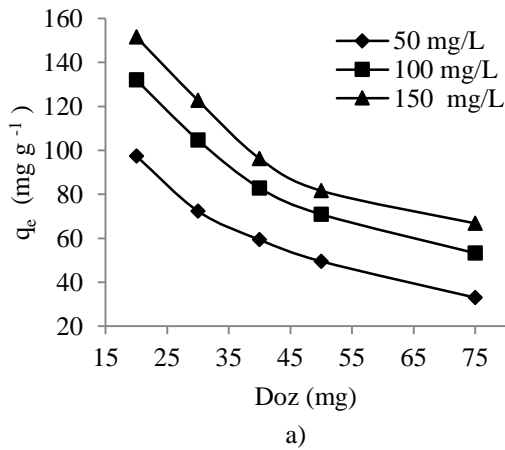
Bu çalışmada değişen DMPPP miktarının çözeltilerden metal iyonları adsorpsiyonuna etkisinin belirlenebilmesi için 50, 100 ve 150 mg L^{-1} Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) içeren, daha önce tespit edilen uygun pH değerindeki çözeltiler 0,02 ile 0,075 g aralığında değişen miktarlarda DMPPP ilave edilerek tespit edilen uygun temas süresince karıştırıldı. Tablo 7.15’de tüm metaller için deney şartları (pH, çözelti hacmi, karıştırma süresi, karıştırma hızı) ve elde edilen q_e değerleri verildi. Metal iyonlarının adsorplanmasına DMPPP miktarı değişiminin etkisini daha iyi görebilmek için hesaplanan q_e değerleri yardımıyla çizilen grafikler Şekil 7.22’de gösterildi.

Elde edilen veriler yardımıyla oluşturulan grafikler incelendiğinde DMPPP miktarlarının artmasıyla adsorplanan metal iyonları miktarında azalma görüldü. Bu azalma PMPPP ile yapılan çalışmada olduğu gibi birim adsorban kütlesi başına adsorplanan metal iyonu miktarı ile adsorban dozu arasındaki ters orantı ile açıklandı [109,110,111]. Çalışmaların devamında kullanılacak adsorban dozu 0,05 g olarak belirlendi.

Tablo 7.15. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna DMPPP miktarının etkisi

Adsorban miktarı (mg)	q_e (mg g ⁻¹)											
	Cd(II)			Cu(II)			Ni(II)			Pb(II)		
C ₀	50	100	150	50	100	150	50	100	150	50	100	150
20	97,4	132,0	151,5	98,5	135,5	157,5	93,4	128,3	156,5	95,6	138,8	166,0
30	72,3	104,7	122,7	72,1	105,8	128,3	69,6	102,5	129,0	71,8	110,8	138,7
40	59,3	82,9	96,3	59,3	86,3	108,5	56,4	87,8	112,0	59,4	92,5	116,5
50	49,5	70,9	81,6	48,6	70,8	94,0	45,4	73,5	93,8	49,2	74,9	95,8
75	33,0	53,3	66,8	32,7	55,7	72,8	30,7	49,7	67,6	33,1	54,5	72,5

Deney Şartları	Tüm metaller için	
	Çözelti hacmi	50 mL
	Temas süresi	120 dk
	Karıştırma hızı	200 rpm
	pH	6
Sıcaklık	298 K	



Şekil 7.22. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunun DMPPP miktarı ile değişimi

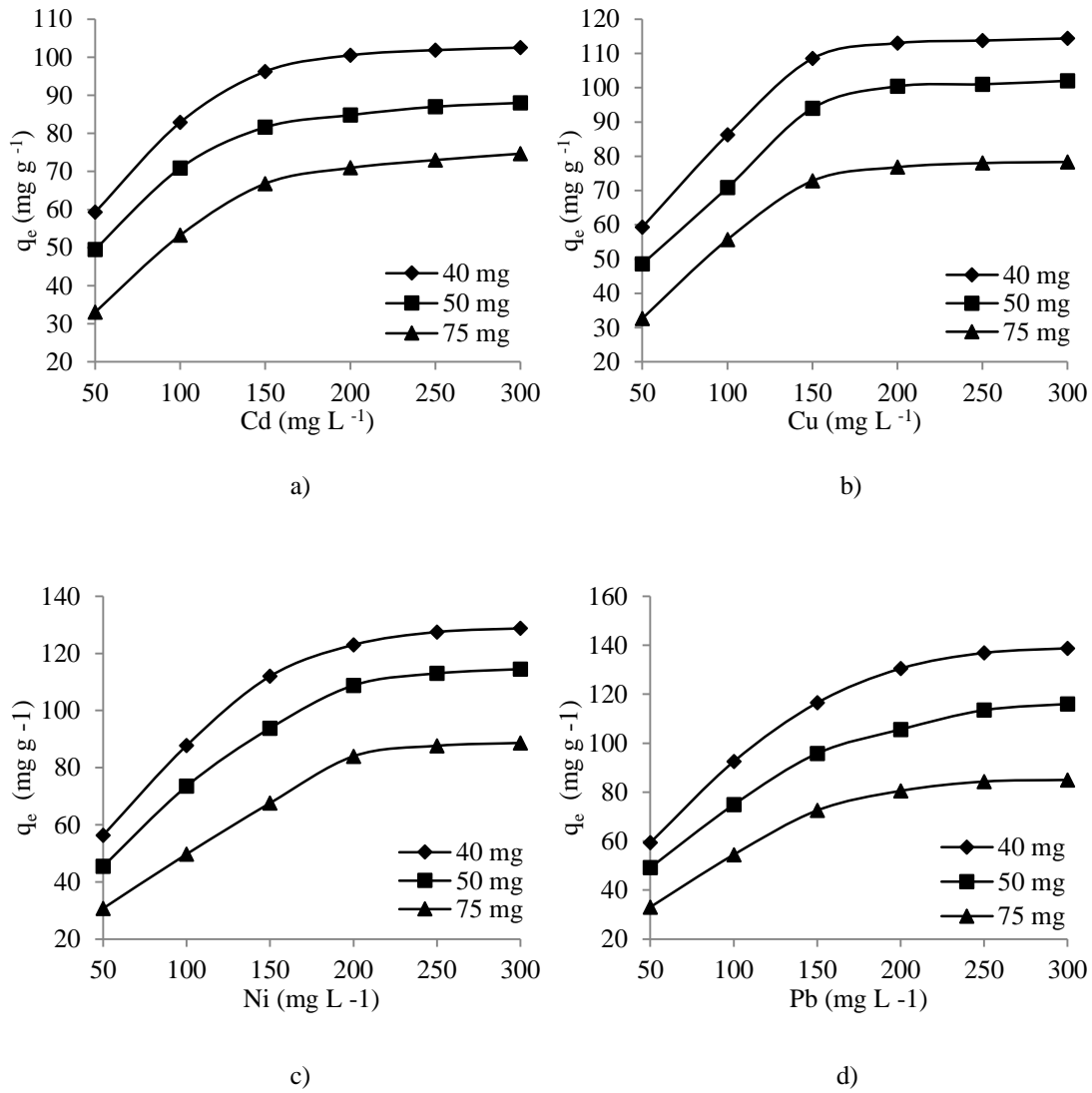
7.3.4. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

Ağır metal iyonlarının DMPPP ile adsorplanmasına metallerin başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla başlangıç konsantrasyonları 50 ile 300 mg L⁻¹ arasında değişen Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metallerinin çözeltileri belirlenen uygun şartlarda üç farklı dozda (0,04, 0,05 ve 0,075 g) DMPPP ilave edilerek karıştırıldı. Tablo 7.16’da tüm deney şartları (çözelti hacmi, adsorban miktarı, karıştırma hızı, temas süresi, pH, sıcaklık) ve q_e verildi. Metal iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisini daha iyi görebilmek için çizilen grafikler Şekil 7.23’de gösterildi.

Tablo 7.16. DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonlarının etkisi

C ₀ (mg g ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)											
	Cd(II)			Cu(II)			Ni(II)			Pb(II)		
Adsorban (mg)	40	50	75	40	50	75	40	50	75	40	50	75
50	59,3	49,5	33,0	59,3	48,6	32,7	56,4	45,4	30,7	59,4	49,2	33,1
100	82,9	70,9	53,3	86,3	70,8	55,7	87,8	73,5	49,7	92,5	74,9	54,5
150	96,3	81,6	66,8	108,5	94,0	72,8	112,0	93,8	67,6	116,5	95,8	72,5
200	100,5	84,8	70,9	113,0	100,4	76,8	123,0	108,8	84,0	130,5	105,6	80,5
250	101,9	87,0	73,0	113,8	101,0	78,0	127,5	113,0	87,7	136,9	113,5	84,3
300	102,5	88,0	74,7	114,4	102,0	78,3	128,8	114,5	88,7	138,8	116,0	85,0
Deney Şartları	Tüm metaller						Çözelti hacmi			50 mL		
	İçin						Temas süresi			120 dk		
							Karıştırma hızı			200 rpm		
							pH			6		
							Sıcaklık			298 K		

Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarının DMPPP ile adsorplanan miktarlarının, denge sağlanıncaya kadar başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı daha sonra sabitlendiği gözlenmiştir. Elde edilen grafiklerden de gözlenebilen denge durumu, polimerlerin aktif bağlanma bölgelerindeki doygunluğun ifadesidir [40].



Şekil 7.23. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun metal iyonları başlangıç konsantrasyonu ile değişimi

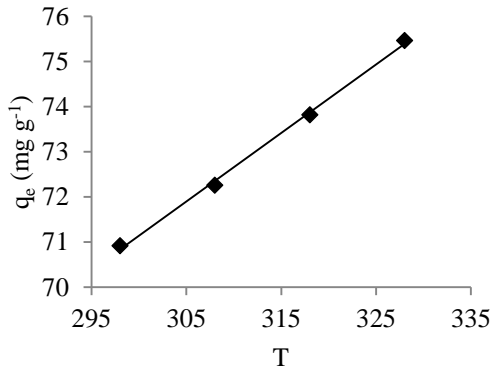
7.3.5. Sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği

DMPPP' nin birim kütlesi başına adsorplanan metal iyon miktarına sıcaklık etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mg L⁻¹ Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) içeren çözeltilerle belirlenen uygun şartlarda ve 298 ile 328 K aralığında değişen sıcaklıklarda karıştırma yapıldı. Tablo 7.17' de deney şartları (pH, çözelti hacmi, adsorban miktarı, temas süresi, karıştırma hızı, başlangıç konsantrasyonu) ve farklı sıcaklıklarda elde edilmiş q_e değerleri verildi. Değişen sıcaklıkların metal iyonlarının adsorplanmasına etkisinin daha iyi görülebilmesi için çizilen grafikler Şekil 7.24' de gösterildi.

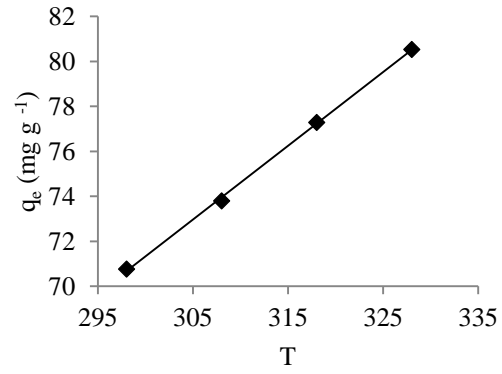
Tablo 7.17. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etkisi

Sıcaklık T(K)	q_e (mg g ⁻¹)			
	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
298	70,9	70,8	73,5	74,9
308	72,3	73,8	74,9	75,9
318	73,8	77,3	76,5	76,7
328	75,5	80,5	78,1	77,8

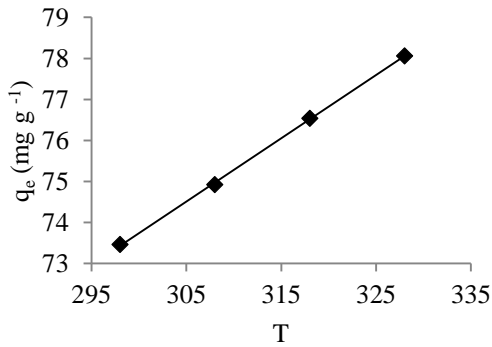
Deney Şartları	Tüm metaller için	Çözelti hacmi	50 mL
		Adsorban miktarı	0,05 g
		Karıştırma hızı	200 rpm
		Temas süresi	120 dk
		pH	6
		C ₀	100 mg L ⁻¹



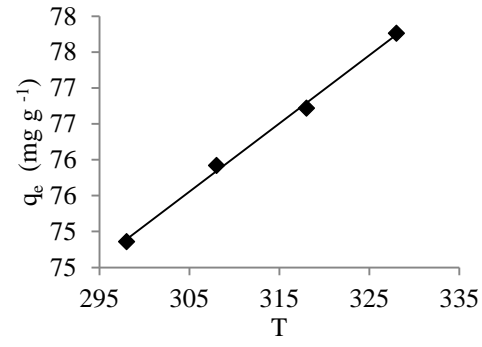
a)



b)



c)



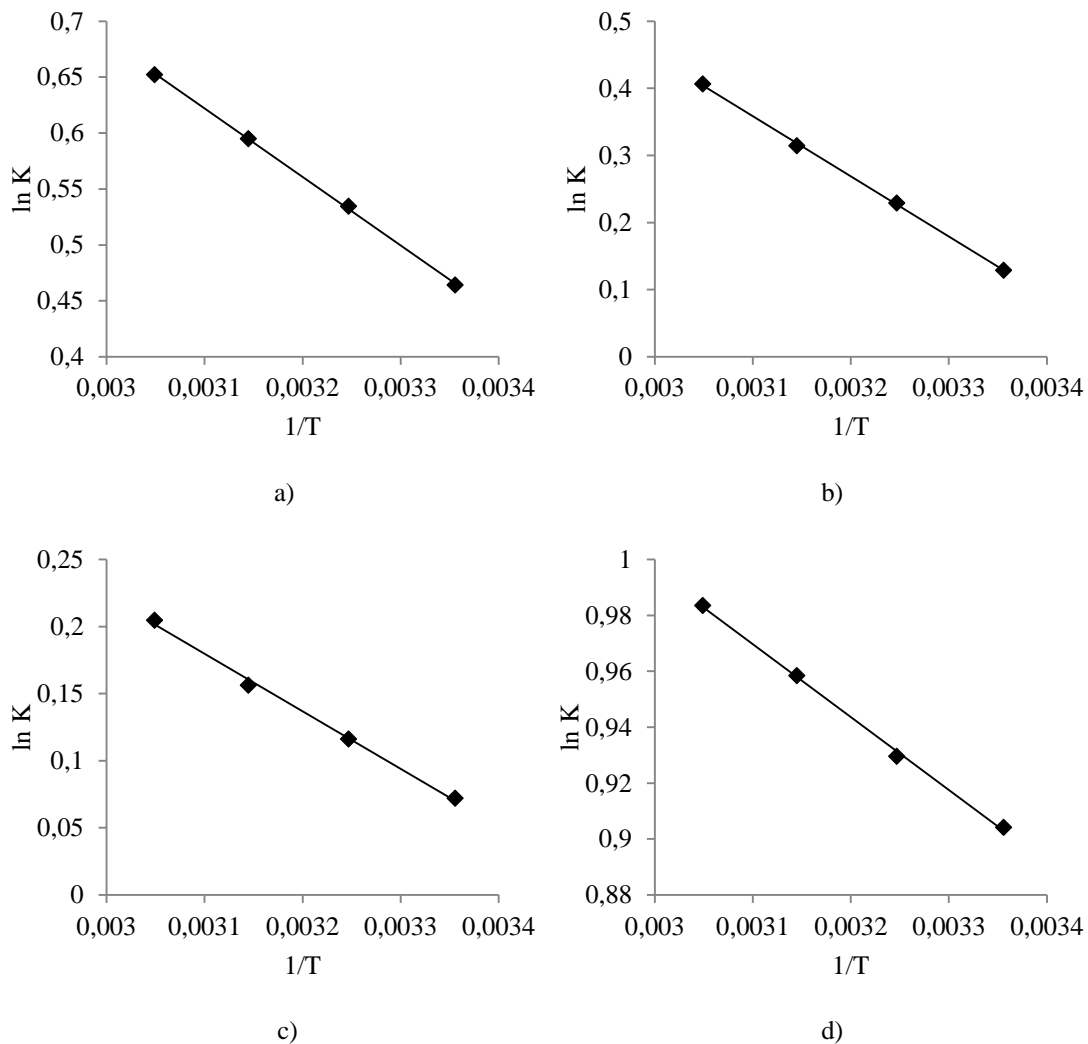
d)

Şekil 7.24. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP üzerine tutunmalarına sıcaklık değişiminin etkisi

Elde edilen veriler ve bu verilere bağlı olarak oluşturulan grafikler incelendiğinde tüm metaller için sıcaklık artışı ile DMPPP üzerine adsorplanan metal iyonları miktarında

artış görüldü. Sıcaklıkla doğru orantılı olarak adsorplanan metal iyonları miktarındaki artış proseslerin endotermik olduğunu gösterdi [112].

Hazırlanan DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için değişik sıcaklıklardaki, denge sabitleri (K) hesaplanarak, farklı sıcaklıklardaki K değerleri ile her bir sıcaklıktaki ΔG değerleri hesaplandı. $1/T$ ' ye karşılık $\ln K$ 'nın değişimini görmek için çizilen grafikler Şekil 7.25'de verildi. $1/T$ ile $\ln K$ arasındaki doğrunun eğiminden ΔH , kesim noktasından ise ΔS değerleri hesaplanıp Tablo 7.18'da verildi.



Şekil 7.25. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP üzerine adsorpsiyonunun $\ln K$ ve $1/T$ ile değişimi

Tablo 7.18. DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

	Sıcaklık				
	(T)	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
ΔG^0 (kj mol ⁻¹)	298	-2,21	-2,19	-2,52	-2,70
	308	-2,45	-2,65	-2,80	-2,94
	318	-2,74	-3,24	-3,13	-3,15
	328	-3,06	-3,87	-3,46	-3,41
ΔH^0 (kj mol ⁻¹)		6,28	14,56	6,83	4,27
ΔS^0 (kj mol ⁻¹)		28,42	56,06	31,33	23,64

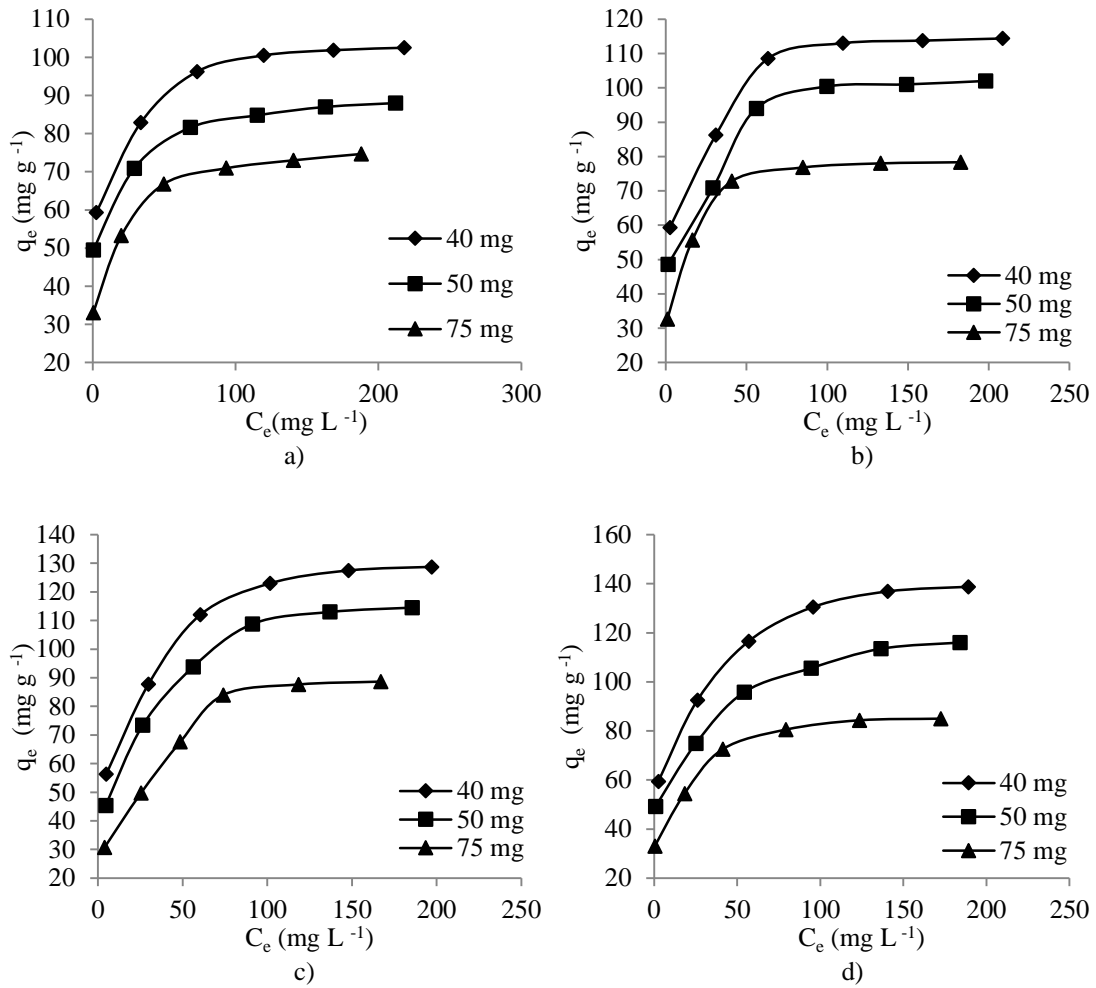
Hazırlanan DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucu hesaplanan standart entropi değişimi değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyon süreci esnasında katı faz ile çözelti ara yüzeyinde artan düzensizliğin aynı zamanda da reaksiyonun tersinmez olduğunun göstergesidir [113]. Hesaplanan Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir [114].

7.3.6. Adsorpsiyon verilerinin denge izotermine uygulanması

Hazırlanan DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorplanmasına metallerin başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmaların sonucunda alevli AAS de ölçülen denge konsantrasyonları (C_e) ve bu konsantrasyonlardan hareketle hesaplanan adsorbanın birim kütlesi başına metallerin adsorplanma miktarları (q_e) Tablo 7.19'da verildi. Her bir metal için oluşturulan izoterm grafikleri de Şekil 7.26' da gösterildi.

Tablo 7.19. DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının denge konsantrasyonuna karşılık adsorplanma miktarları.

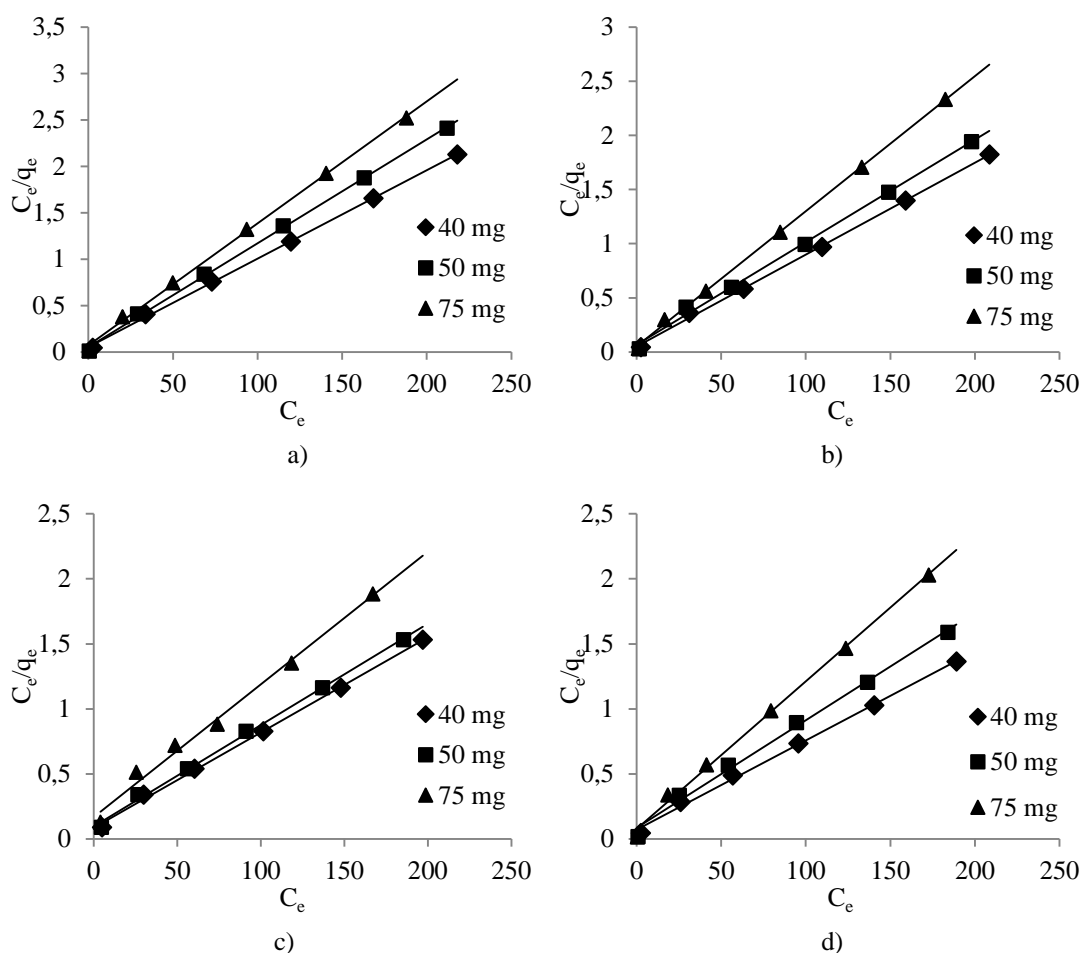
Adsorban miktarı (mg)	40		50		75	
	C _e	q _e	C _e	q _e	C _e	q _e
Cd(II)	2,5	59,3	0,5	49,5	0,5	33,0
	33,7	82,9	29,1	70,9	20,1	53,3
	73,0	96,3	68,4	81,6	49,8	66,8
	119,6	100,5	115,2	84,8	93,6	70,9
	168,5	101,9	163,0	87,0	140,5	73,0
	218,0	102,5	212,0	88,0	188,0	74,7
Cu(II)	2,5	59,3	1,4	48,6	1,0	32,7
	31,0	86,3	29,2	70,8	16,5	55,7
	63,2	108,5	56,0	94,0	40,8	72,8
	109,6	113,0	99,6	100,4	84,8	76,8
	159,0	113,8	149,0	101,0	133,0	78,0
	208,5	114,4	198,0	102,0	182,5	78,3
Ni(II)	4,9	56,4	4,6	45,4	3,9	30,7
	29,8	87,8	26,5	73,5	25,4	49,7
	60,4	112,0	56,2	93,8	48,6	67,6
	101,6	123,0	91,2	108,8	74,0	84,0
	148,0	127,5	137,0	113,0	118,5	87,7
	197,0	128,8	185,5	114,5	167,0	88,7
Pb(II)	2,5	59,4	0,9	49,2	0,4	33,1
	26,0	92,5	25,1	74,9	18,3	54,5
	56,8	116,5	54,2	95,8	41,2	72,5
	95,6	130,5	94,4	105,6	79,2	80,5
	140,5	136,9	136,5	113,5	123,5	84,3
	189,0	138,8	184,0	116,0	172,5	85,0



Şekil 7.26. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonunun izoterm grafikleri

7.3.6.1. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanması

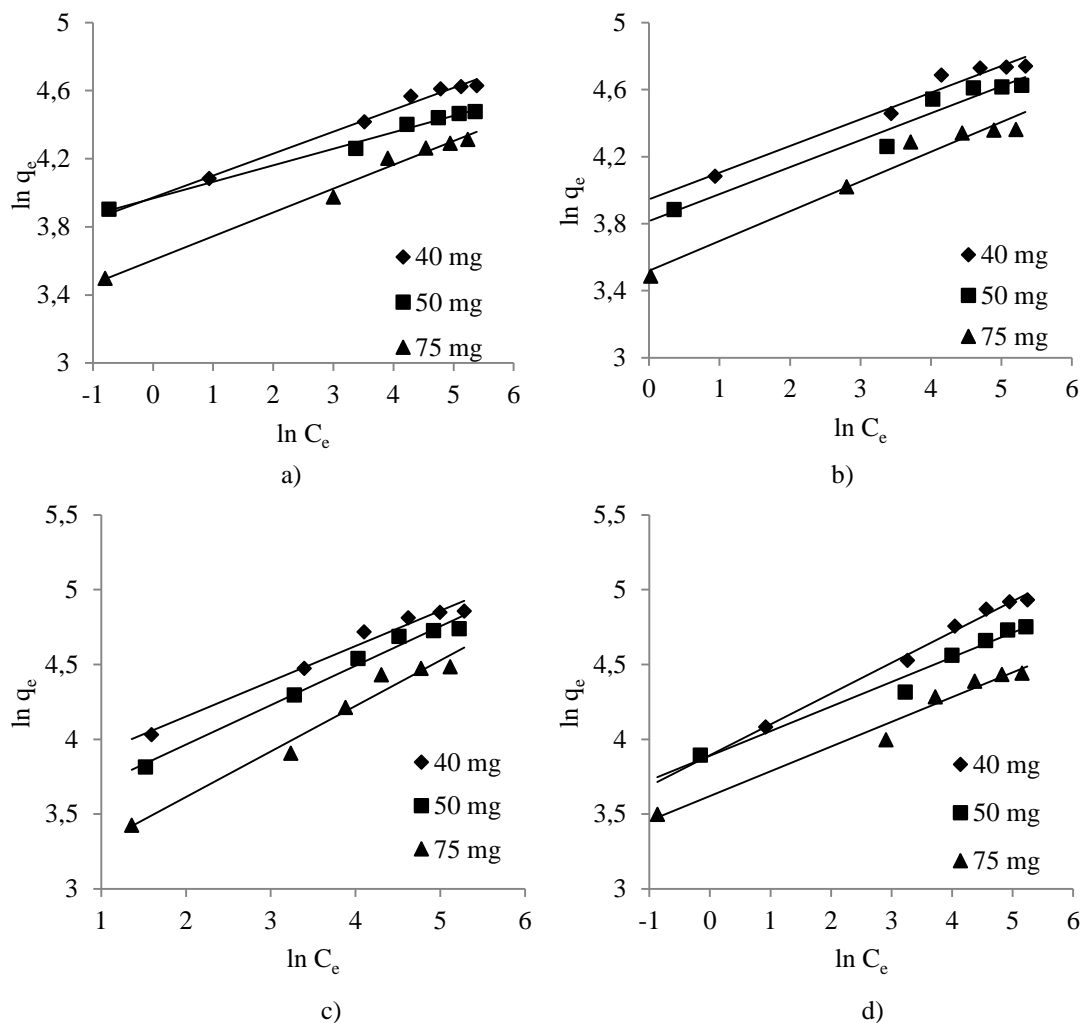
DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. C_e 'ye karşılık C_e/q_e değerleri yardımıyla çizilen Langmuir izotermi grafikleri Şekil 7.27'de, $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ değerleri yardımıyla çizilen Freundlich izotermi grafikleri Şekil 7.28'de gösterildi. Langmuir izoterm modeline ve Freundlich izoterm modeline ait sabitler ise sırasıyla Tablo 7.20 ve Tablo 7.21'de verildi.



Şekil 7.27. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Langmuir izotermi grafikleri

Tablo 7.20. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Langmuir sabitleri

Adsorban (mg)	q_{\max}	K_L	r^2	q_{\max}	K_L	r^2
	(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(mg g ⁻¹)	(L mg ⁻¹)	
	Cd(II)			Cu(II)		
40	105,3	0,182	0,9992	117,6	0,167	0,9986
50	89,3	0,214	0,9989	105,3	0,144	0,9969
75	76,3	0,184	0,9984	80,0	0,245	0,9963
	Ni(II)			Pb(II)		
40	137,0	0,085	0,9981	144,9	0,097	0,9967
50	128,2	0,081	0,9973	120,5	0,100	0,9941
75	98,0	0,061	0,9902	87,7	0,152	0,9971



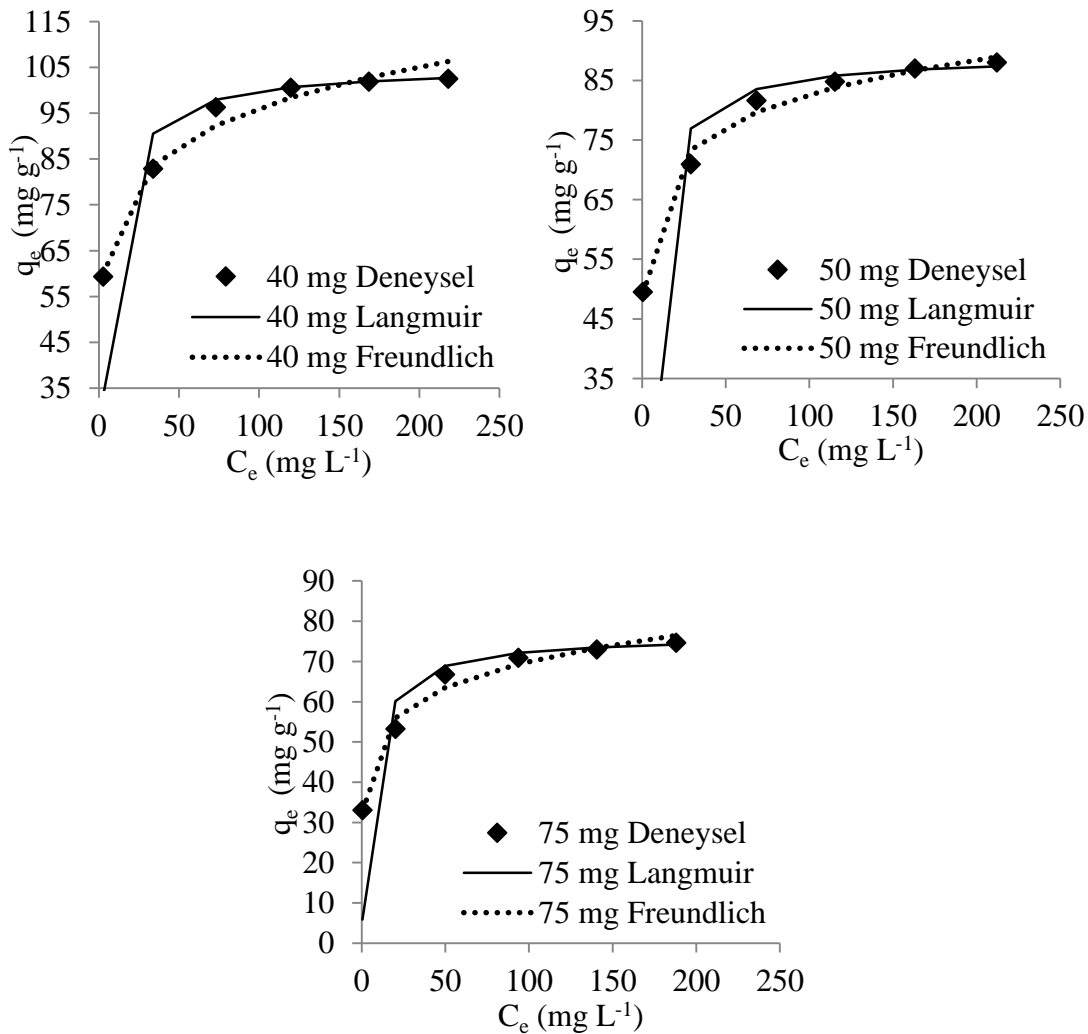
Şekil 7.28. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Freundlich izotermi grafikleri

Tablo 7.21. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Freundlich sabitleri

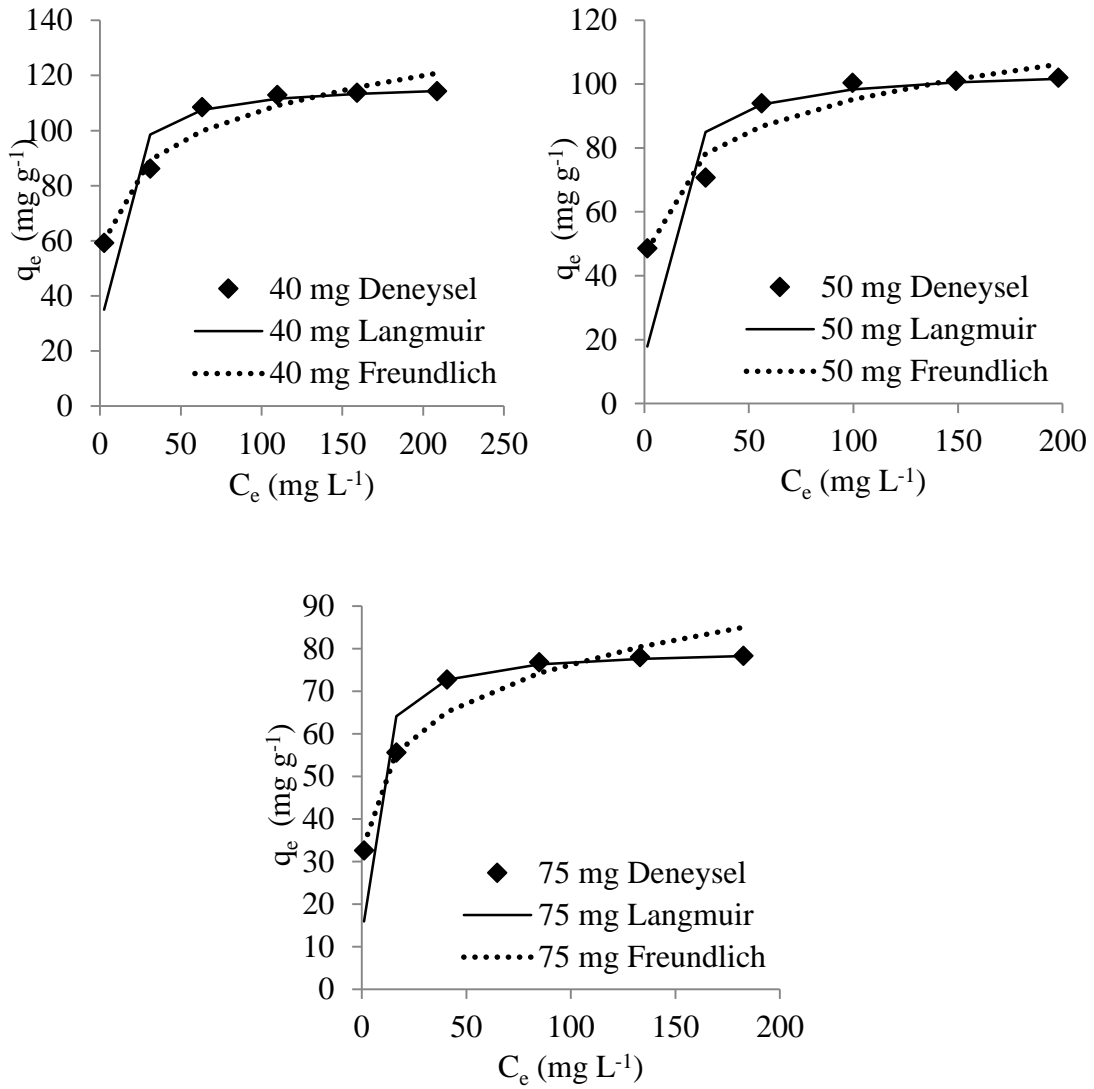
Adsorban (mg)	Cd(II)			Cu(II)		
	K_f (mg g ⁻¹)	n	r^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	r^2
40	53,1	7,8	0,9836	51,8	6,3	0,9634
50	52,9	10,3	0,9918	45,4	3,2	0,9531
75	36,8	7,2	0,9878	33,8	5,6	0,9627
	Ni(II)			Pb(II)		
40	39,7	4,2	0,9766	48,9	4,8	0,9897
50	30,8	3,8	0,9821	48,9	6,1	0,9750
75	20,2	3,3	0,9691	37,4	6,1	0,9756

Tablo 7.20’de verilen Langmuir izoterm modeline ait regresyon katsayısı (r^2) değerlerinin Tablo 7.21’de verilen Freundlich izoterm modeline ait regresyon katsayısı değerlerine kıyasla daha yüksek olduğu görüldü. Bu değerler Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının her birinin DMPPP ile adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile daha iyi ifade edildiğini gösterdi.

Şekil 7.29’da Cd(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonundan deneysel olarak elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izotermi eşitliklerinden hesaplanan değerler yardımıyla çizilen karşılaştırma grafikleri verildi. Grafikler incelendiğinde DMPPP’nin her dozunda Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun deneysel verilerinin Langmuir izoterm eşitliğiyle hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.

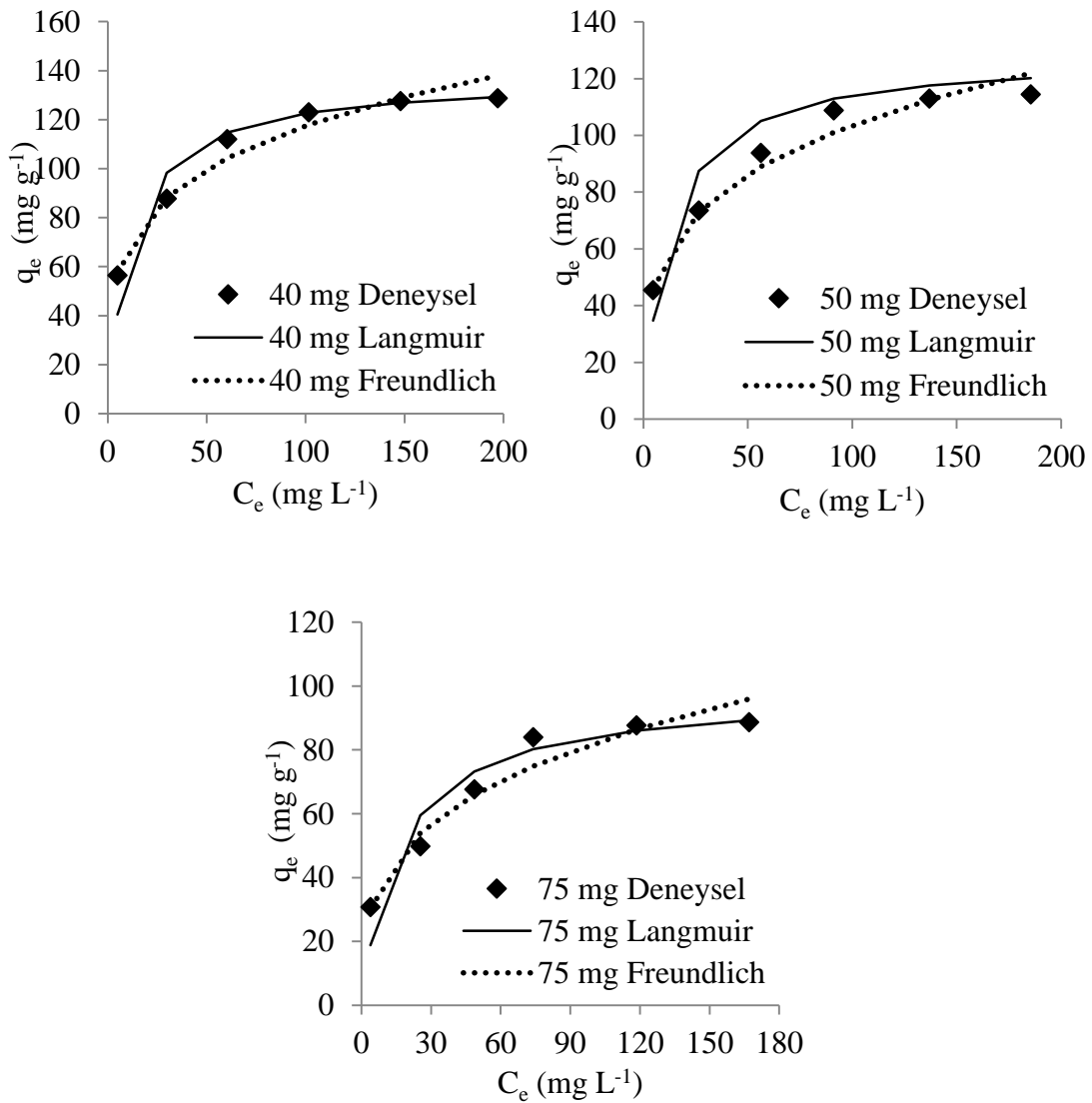


Şekil 7.29. Cd(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri



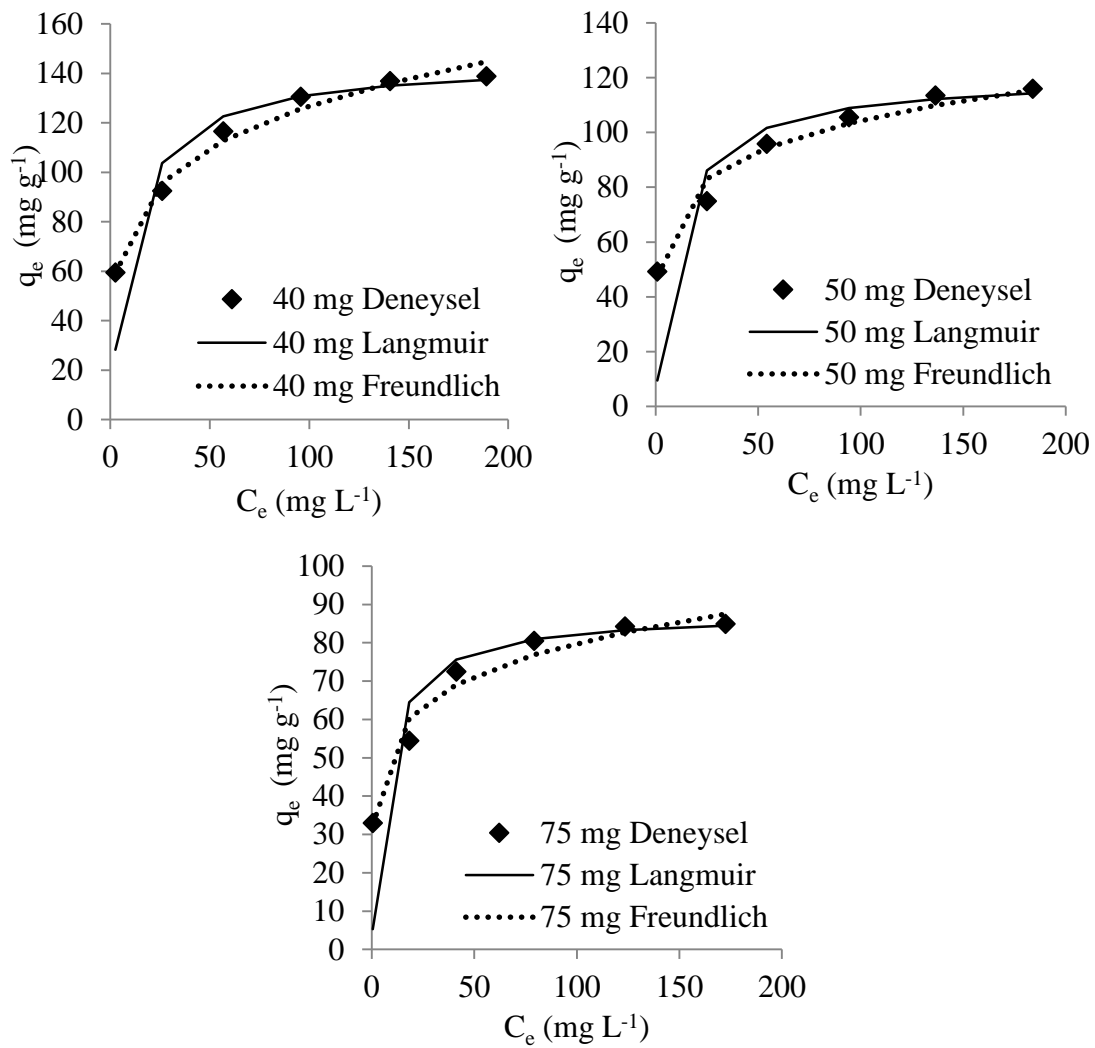
Şekil 7.30. Cu(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri

Şekil 7.30 ve 7.31’de sırasıyla Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonundan deneysel olarak elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izotermi eşitliklerinden hesaplanan değerler yardımıyla çizilen karşılaştırma grafikleri verildi. Grafikler incelendiğinde DMPPP’nin her dozunda Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun deneysel verilerinin Langmuir izoterm eşitliğiyle hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.



Şekil 7.31. Ni(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri

Şekil 7.32’de Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonundan deneysel olarak elde edilen veriler ile Langmuir ve Freundlich izotermi eşitliklerinden hesaplanan değerler yardımıyla çizilen karşılaştırma grafikleri verildi. Grafikler incelendiğinde DMPPP’nin her dozunda Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunun deneysel verilerinin Langmuir izoterm eşitliğiyle hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görüldü.



Şekil 7.32. Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için deneysel veriler ile izoterm verileri için karşılaştırma grafikleri

Ağır metallerin değişen başlangıç konsantrasyonlarında PMPPP ve DMPPP ile gerçekleşen adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış, sonuç olarak her iki polimerin de ağır metallerin her birini adsorplama sistemlerinin en iyi Langmuir izoterm modeli ile temsil edildiği görüldü. Langmuir izotermi ile hesaplanan PMPPP ve DMPPP'nin Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarını maksimum adsorplama kapasiteleri ile literatürde bulunan diğer sorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırmaları Tablo 7.22'de verildi.

Tablo 7.22. Literatürdeki diğer sorbentler ile PMPPP ve DMPPP adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Sorbent	Adsorpsiyon kapasitesi				Refer.
	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	
soya proteini mikroküreleri	120,8	115,0	177,1	235,6	[45]
Fe ₃ O ₄ /siklodekstrin polimer	27,7	-	13,2	64,5	[47]
DNPH ile modifiye γ -Al ₂ O ₃	83,3	-	-	100,0	[100]
IPN kriyojeller	19,3	40,7	9,3	-	[103]
CNCs	1,9	-	-	27,9	[105]
SCNCS	259,7	-	-	367,6	[105]
NaSCNCS	344,8	-	-	465,1	[105]
Manyetik polimer taneleri	-	51,7	49,6	-	[106]
polimer-modifiyeli Fe ₃ O ₄ nanopartikülleri	29,6	126,9	-	166,1	[107]
PHEMA	-	0,84	-	3,04	[108]
P(MMA-HEMA)	-	31,2	-	31,4	[108]
aminlenmiş poliakrilonitril nanofiber	-	150,6	-	60,6	[115]
Epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış çitosan	-	35,5	-	34,1	[116]
SNHS	20,8	-	8,4	26,9	[118]
NH ₂ -SG	31,9	-	25,9	54,4	[118]
NH ₂ -SNHS	40,7	-	31,3	96,8	[118]
PMPPP	94,3	73,5	81,3	109,9	-
DMPPP	105,3	117,6	137,0	144,9	-

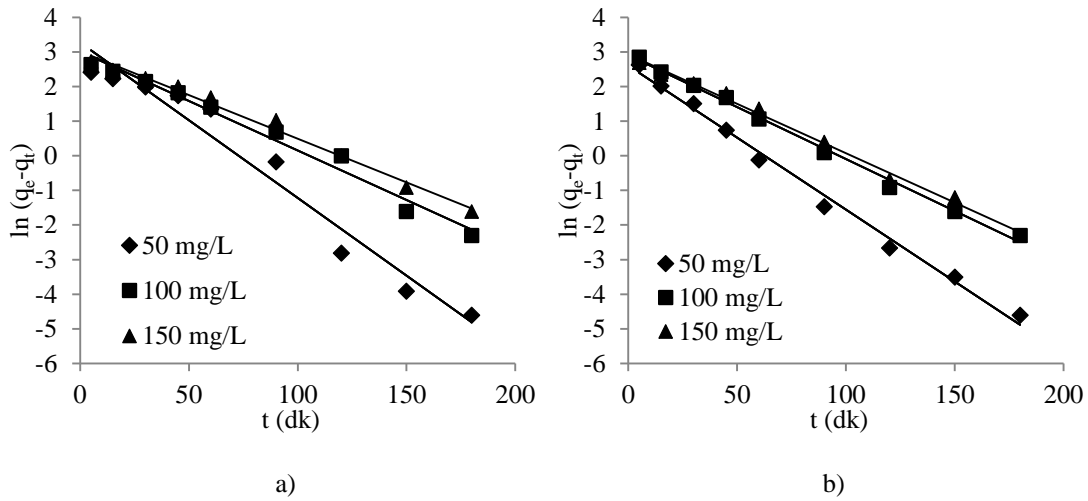
Tablo 7.22 incelendiğinde PMPPP ve DMPPP' nin Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonları için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde kullanılan diğer sorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri ile benzerlik gösterdiği görülmüştür.

PMPPP ve DMPPP'nin adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında tüm metal iyonları için DMPPP daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Adsorpsiyonları incelenen metal iyonları için PMPPP'nin adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) > Cu(II) şeklinde iken, DMPPP'nin adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) > Ni(II) > Cu(II) > Cd(II) şeklinde sıralanmaktadır.

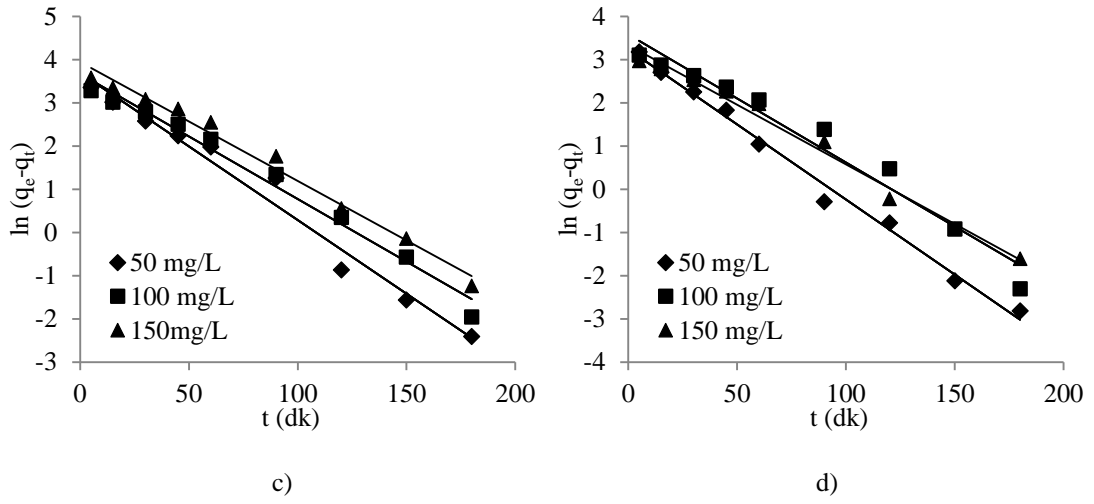
7.3.7. Adsorpsiyon verilerinin kinetik modellere uygulanması

Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmanın sonuçları Hayali birinci derece ve Hayali ikinci derece kinetik modelleri ile partikül içi difüzyon modeline uygulandı.

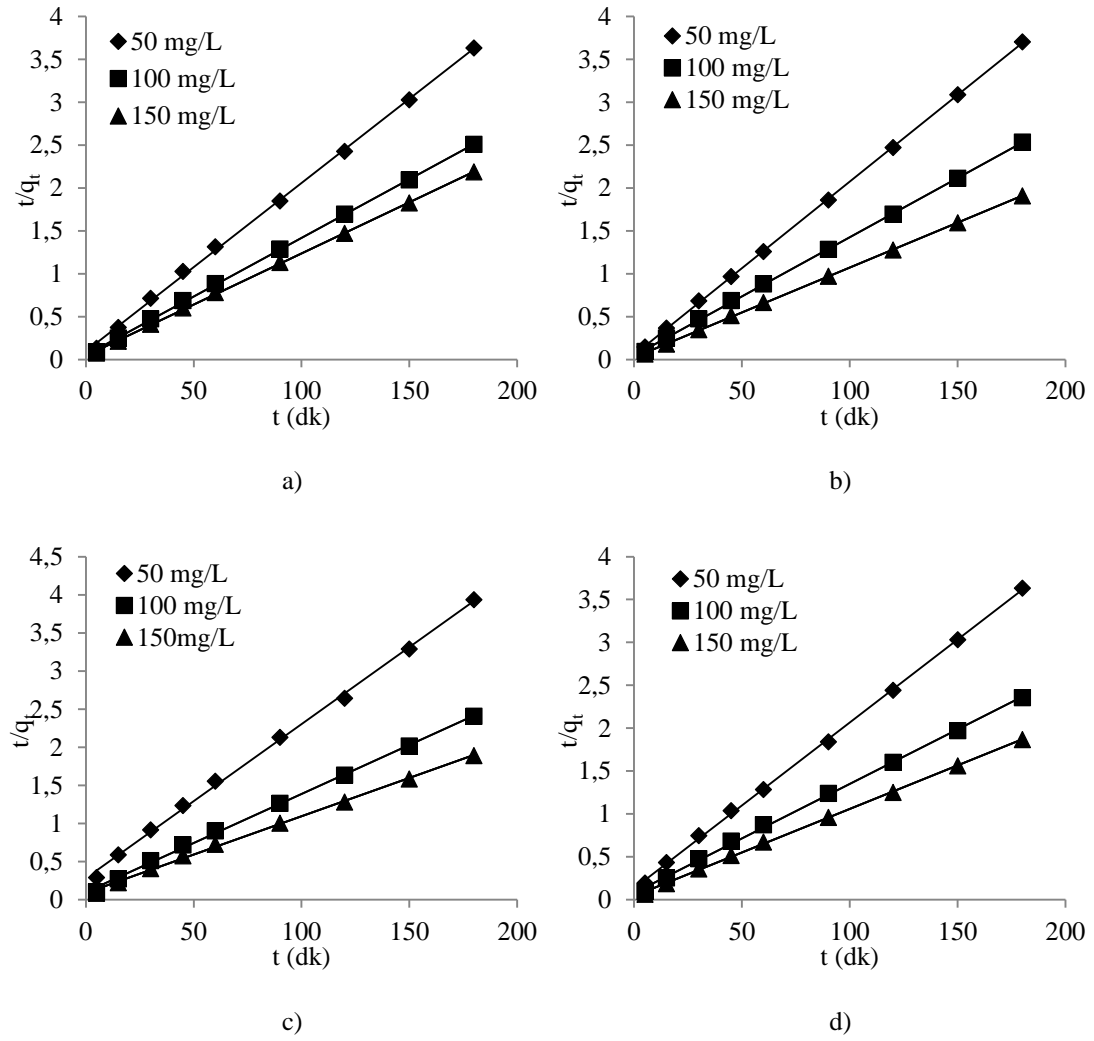
Hayali birinci derece kinetik modeline uygunluğu araştırmak amacıyla t değerlerine karşılık $\ln(q_e - q_t)$ değerleri yardımıyla çizilen grafikler Şekil 7.33'de, Hayali ikinci derece kinetik modeline uygunluğu araştırmak amacıyla t değerlerine karşılık t/q_t değerleri yardımıyla çizilen grafikler ise Şekil 7.35'de gösterildi. Hayali birinci derece kinetik modeline ait hız sabitleri (k_1), dengede birim adsorban kütlesi başına adsorplanan iyon miktarının deneysel olarak bulunan (q_{deneysel}) ve modele göre hesaplanan (q_{teorik}) değerleriyle Hayali ikinci derece kinetik modeline ait hız sabitleri (k_2), q_{deneysel} ve q_{teorik} değerleri Tablo 7.23'de verildi.



Şekil 7.33. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali birinci derece kinetik model grafikleri



Şekil 7.34. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali birinci derece kinetik model grafikleri. (Devamı)



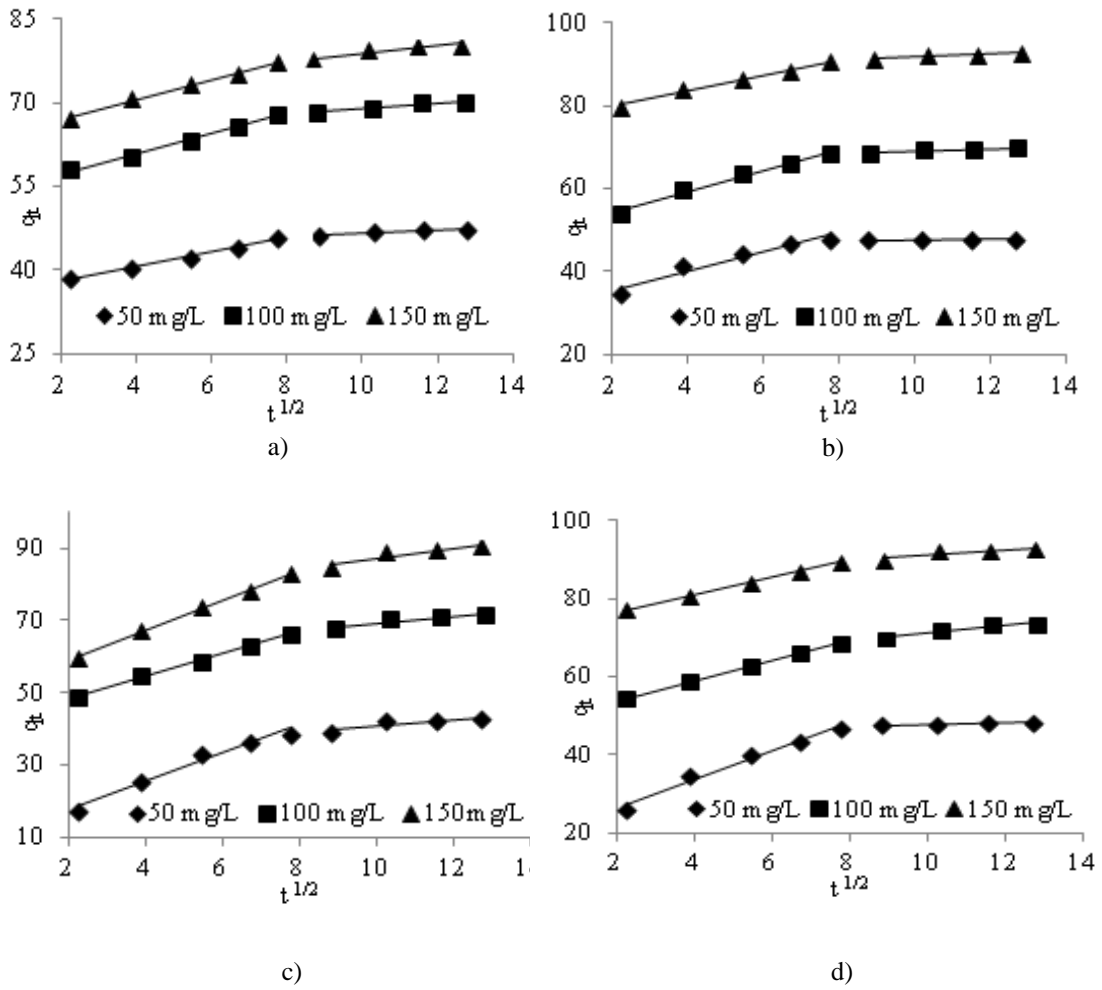
Şekil 7.35. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için Hayali ikinci derece kinetik model grafikleri

Tablo 7.23. Hayali birinci ve Hayali ikinci derece kinetik model sabitleri

C_0 (mg L ⁻¹)	$q_{e \text{ den}}$ (mg g ⁻¹)	Hayali birinci derece			Hayali ikinci derece		
		$k_1 \times 10^2$ (min ⁻¹)	$q_{e \text{ teo}}$ (mg g ⁻¹)	r^2	$k_2 \times 10^2$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e \text{ teo}}$ (mg g ⁻¹)	r^2
Cd(II)							
50	49,58	4,5	26,3	0,9615	0,41	51,0	0,9992
100	71,9	2,9	20,4	0,9814	0,38	73,0	0,9997
150	82,6	2,5	20,5	0,9895	0,33	84,0	0,9996
Cu(II)							
50	45,2	2,9	12,4	0,9668	0,76	49,5	0,9999
100	53,9	2,5	18,6	0,9914	0,35	72,5	0,9998
150	60,4	2,7	22	0,9927	0,20	95,2	0,9998
Ni(II)							
50	45,83	3,4	40,2	0,9771	0,15	49,5	0,9983
100	74,92	2,9	39,3	0,9824	0,17	77,5	0,9985
150	95,54	2,8	51,4	0,9862	0,12	99,0	0,9979
Pb(II)							
50	49,61	3,5	25,5	0,9920	0,28	51,8	0,9995
100	76,5	3,0	36,0	0,9643	0,20	78,7	0,9988
150	96,6	2,8	28,2	0,9863	0,25	98,0	0,9994

Tablo 7.23 incelendiğinde, Hayali ikinci derece kinetik modeline ait q_{teorik} değerleri ile q_{deneySEL} değerlerinin birbirine Hayali birinci derece kinetik modeline ait q_{teorik} değerlerine kıyasla çok daha yakın olduğu görüldü. r^2 değerlerinin de desteklediği üzere Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyon kinetiğinin Hayali ikinci derece kinetik modeliyle oldukça uyumlu olduğu görüldü [48,81].

Tanecik içi difüzyon modeline göre kinetik mekanizmasının değerlendirilmesi amacıyla $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t değerlerinin yardımıyla oluşturulan grafikler Şekil 7.36'da, modele ait sabitler ise Tablo 7.24'de verildi.



Şekil 7.36. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafikleri

Partikül içi difüzyon modeline uygulamalar sonucu elde edilen ve Şekil 7.36'da verilen grafiklerden, tüm çalışmalarda adsorplama mekanizmasının iki adımdan oluştuğu görülmektedir. İlk adımda dış yüzey adsorpsiyonunun, ikinci adımda ise partikül içi difüzyonun gerçekleştiği düşünülmektedir. Grafikler incelendiğinde eğrilerin hiçbirinin orijinden geçmediği görülmüş, bu durum tanecik içi difüzyonun tek başına hız sınırlayıcı etken olmadığı, adsorpsiyon kinetik mekanizmasının tanecik içi difüzyon ile birlikte dış yüzey difüzyonu ile de sınırlandırıldığı şeklinde yorumlanmıştır [117].

Tablo 7.24. Tanecik içi difüzyon modeli sabitleri

C_0	k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	c (mg g^{-1})	r^2	C_0	k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	c (mg g^{-1})	r^2
Cd(II)				Cu(II)			
50	1,1	36,4	0,9444	50	1,1	36,8	0,7465
100	1,3	56,1	0,9483	100	1,5	54,3	0,8648
150	1,4	65,3	0,9656	150	1,3	78,8	0,9259
Ni(II)				Pb(II)			
50	2,5	16,8	0,9056	50	2,0	27,3	0,8249
100	2,4	45,4	0,9567	100	2,1	51,3	0,9692
150	3,3	55,1	0,9637	150	1,9	74,0	0,9626

7.4. Karma Sentetik Numunelerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Yüzdeleri

Cu(II), Cd(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının her birinin 25 mg L^{-1} konsantrasyonlarını içeren pH'sı 6,0 ve hacmi 50 mL olan karma çözeltiler hazırlandı, bu çözeltilere PMPPP ve DMPPP'den 0,05'er gram eklendi, 200 rpm karıştırıcıda 120 dk karıştırıldı ve son olarak mavi bant filtre kâğıdından süzüldü. Kalan konsantrasyonlar AAS de ölçüldü. Desorpsiyon için adsorpsiyonda kullanılan polimerler 20 mL 0,5 M HNO_3 ile 120 dk karıştırıldı, mavi bant filtre kâğıdından süzüldü. Polimerlerin tekrar kullanılabilirliğini göstermek amacı ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü aynı adsorban kullanılarak üç defa tekrarlandı. Asit içerisine desorplanan iyon konsantrasyonları yine AAS de ölçüldü. Elde edilen ölçüm sonuçlarının yardımıyla hesaplanan adsorpsiyon ve desorpsiyon yüzdeleri Tablo 7.25'de verildi.

Adsorpsiyon yüzdelerinden görüldüğü üzere, tekli adsorplanma verimlerine kıyasla, metal iyonlarının dördünün bir arada bulunduğu karma çözeltilerden PMPPP ve DMPPP ile adsorpsiyon veriminde az da olsa düşüş gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu azalma adsorbanın bağlanma bölgelerinde metal iyonları arasında oluşan rekabet ile açıklanabilir. İlgisi daha yüksek olan metal iyonu, zayıf ilgili bir iyonun yerini alabilir. Liganda hangi metalin bağlanacağı, büyük oranda metalin

kimyasına, yapacağı bağ konusundaki terciğine bağlıdır [47]. Çalışmamızda iyonların seçimli adsorpsiyon sırası PMPPP için Cu(II)> Ni(II)> Pb(II)> Cd(II) iken DMPPP için Cu(II)> Cd(II)>Ni(II)>Pb(II) bulunmuştur. Liu ve arkadaşının gerçekleştirdiği çalışmada da PGMA adsorbanı ile seçimli adsorpsiyon sırası benzer şekilde, Cu > Co > Ni > Zn > Cd olarak bulunmuş ve ağır metal iyonları için adsorpsiyon seçiciliğinin belirlenmesinde koordinasyon geometrisinin önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir [119].

Tablo 7.25. Ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon (A/D) döngüsünde metallerin adsorpsiyon ve desorpsiyon yüzdeleri

Adsorban	A/D Döngüsü	% Adsorpsiyon			
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
PMPPP	1	98,7	99,5	99,3	98,9
	2	92,5	96,7	94,2	97,4
	3	87,6	89,8	88,4	95,2
DMPPP	1	98,1	98,4	97,6	96,9
	2	95,3	94,9	95,9	92,7
	3	91,8	90,7	93,7	89,5
Adsorban	A/D Döngüsü	% Desorpsiyon			
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
PMPPP	1	100,0	100,0	100,0	100,0
	2	99,0	99,3	99,1	100,0
	3	96,5	95,0	91,9	98,3
DMPPP	1	100	99,5	100	98,7
	2	95,4	96,4	97,6	95,6
	3	91,8	95,6	92,5	93,5

Desorpsiyon verimlerinde üçüncü döngüye doğru azalma görülmekle birlikte bu çalışmalardan elde edilen yüksek verimler polimerlerin rejenere edilebilirliği ve tekrarlı kullanılabilirliğinin göstergesidir. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda da adsorbanların desorpsiyon özelliği tekrarlı kullanımı için gösterge olmuştur [47,103,106].

7.5. Endüstriyel Atıksu ile Adsorpsiyon Verimleri

Toyota (Atıksu 1) ve Hyundai-Assan (Atıksu 2) Otomobil Fabrikalarından alınan endüstriyel arıtma tesisi girişi atıksularının ağır metal derişimleri ölçüldü. Her iki atıksuyun da sadece Ni(II) metal iyonu içerdiği tespit edildi. Atıksularda karakterizasyon için pH, askıda katı madde (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve demir tayinleri yapıldı. Karakterizasyon amacıyla yapılan tayinlerin sonuçları ve başlangıçta ölçülen ağır metal derişimleri Tablo 7.26’da verildi. Atıksular seçilen dört metalin tamamını da içermediğinden, atıksu karakterizasyonunda polimerlerin diğer ağır metalleri giderim verimlerini de gözlemleyebilmek amacı ile her birinin konsantrasyonu 25 mg L⁻¹ olacak şekilde Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) eklemesi yapıldı. Atıksudan biri mavi bant süzgeç kâğıdından süzölmüş diğeri süzölmemiş olmak üzere 50 mL hacminde ikişer adet çözelti alındı, Hyundai-Assan atıksuyunun pH’ı uygun olduğundan sadece Toyota’ ya ait atıksuyun pH’ı 6,0 ya ayarlandı. Her iki polimerin 0,05 g dozu ile 120 dakika ve 200 rpm hızda karıştırma yapıldı. Karışımlar mavi bant süzgeç kâğıdından süzöldü ve kalan metal derişimleri ölçüldü. Atıksularda kalan metal derişimlerinin süzölmüş ve süzölmemiş örnekler için farklı olmadığı, süzölerek yapılan çalışmanın giderim verimine etki etmediği tespit edildi. Ölçülen metal konsantrasyonlarına bağılı olarak hesaplanan adsorpsiyon verimleri Tablo 7.27’de verildi.

Tablo 7.26. Endüstriyel atıksuların karakterizasyonu

Ölçülen Parametreler	ATIKSU 1	ATIKSU 2	LOD (mg L ⁻¹)
Ph	4,35	6,02	
AKM (mg L ⁻¹)	10	77	
KOİ (mg L ⁻¹)	42	650	
İletkenlik (µS)	1188	1355	
Nikel (Ni) (mg L ⁻¹)	35,50	28,25	0,047
Kurşun (Pb) (mg L ⁻¹)	<LOD	<LOD	0,052
Kadmiyum (Cd) (mg L ⁻¹)	<LOD	<LOD	0,015
Bakır (Cu) (mg L ⁻¹)	<LOD	<LOD	0,029

Tablo 7.27. PMPPP ve DMPPP ile endüstriyel atıksulardan ağır metallerin adsorpsiyon verimleri

ATIKSU	Adsorban	% Adsorpsiyon			
		Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
ATIKSU 1	PMPPP	81,6	96,4	84,5	84,8
	DMPPP	82,0	97,5	84,6	87,2
ATIKSU 2	PMPPP	81,6	97,6	97,9	84,0
	DMPPP	93,0	98,0	89,0	86,0

Endüstriyel atıksularla yapılan adsorpsiyon çalışmalarının verimleri incelendiğinde, her iki polimerle de gerçek atıksu karakterizasyonunda ağır metal gidermede tatminkâr verimler elde edildiği görüldü.

7.6. Adsorpsiyon Verilerinin YSA ile Modellenmesi Sonuçları

Adsorpsiyon verilerinin YSA ile modellenmesi amacı ile her bir metale ve polimere ait tekli modeller olmak üzere 8 ayrı YSA modeli oluşturuldu. Kurulan her bir modelin performansını ifade eden R^2 değerleri ve ortalama karesel hata (OKH) değerleri Tablo 7.28’de verildi.

Tablo 7.28. PMPPP ve DMPPP ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu verilerinin YSA ile tahmin performansları ve ortalama karesel hata değerleri

		Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)
PMPPP	R^2	0,99	0,91	0,97	0,87
	OKH	0,0005	0,0014	0,0010	0,0059
DMPPP	R^2	0,93	0,90	0,97	0,92
	OKH	0,0018	0,0019	0,0038	0,0021

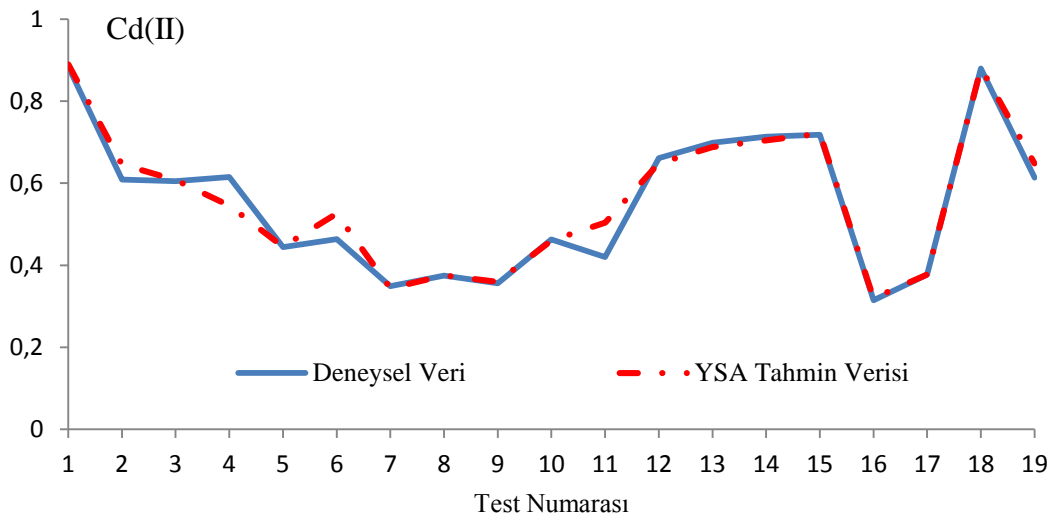
Elde edilen sonuçlara göre YSA modeline ait en iyi performans Cu(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu için elde edildiği görüldü. Oluşturulan model için R^2 değeri 0,99 ve OKH değeri 0,0005 olarak hesaplandı. En düşük performans ise Pb(II) metal iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun tahmini için oluşturulan modelden elde edildi. Bu modele ait R^2 değeri 0,87 ve OKH değeri 0,0059 olarak hesaplandı. Model

sonuçları incelendiğinde R^2 ve OKH değerlerine göre genel olarak model performanslarının yüksek olduğu görüldü.

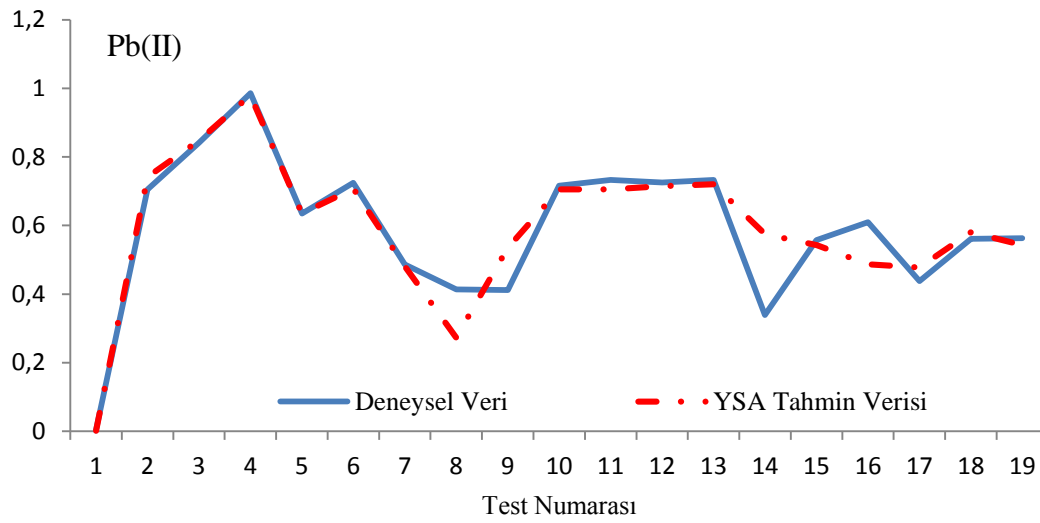
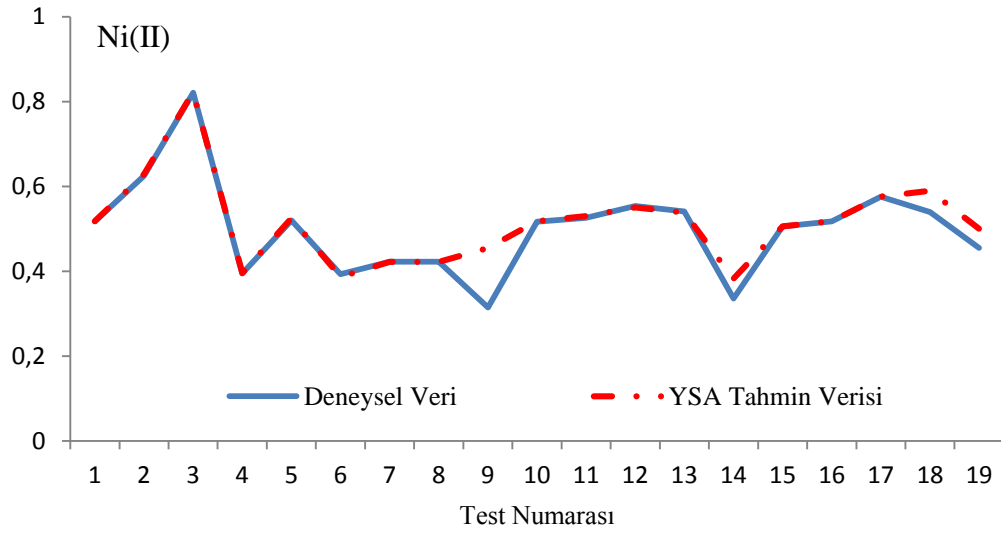
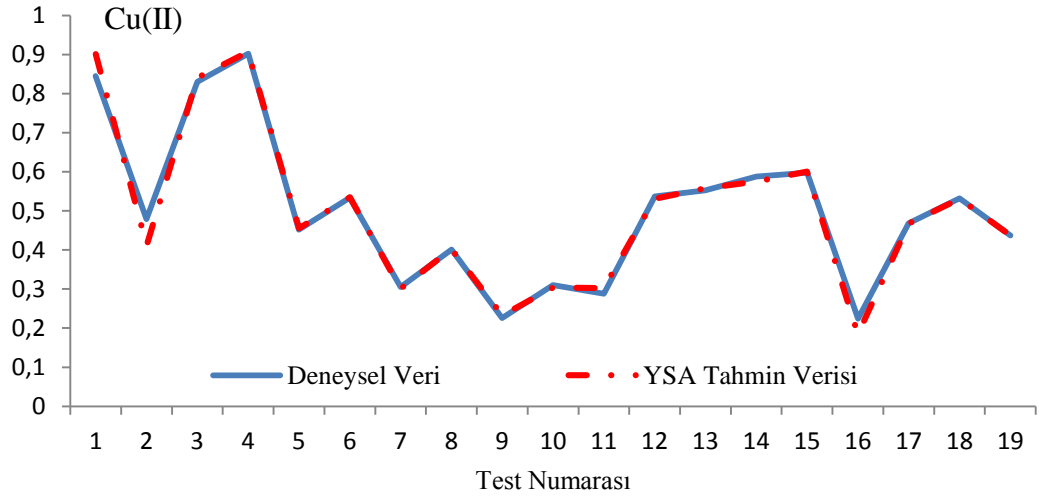
Hesaplanan R^2 değerleri, YSA tabanlı simülasyon modellerinin, tüm ayrıntıları izah edilememiş proseslerin dinamik davranışlarının anlaşılmasında ve benzer şartlarda elde edilebilecek sonuçların tahmininde kullanılabileceklerinin göstergesidir [91,92,93,120].

Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu verileri ile bu verilerin YSA modeline uygulanması sonucu elde edilen modele ait tahmin verilerinin karşılaştırılması amacı ile oluşturulmuş grafikler Şekil 7.37'de gösterildi. Grafikler incelendiğinde genel olarak elde edilen deneysel veriler ile oluşturulan modellerin tahmin verilerinin birbirine yakınlığı görülebilmektedir.

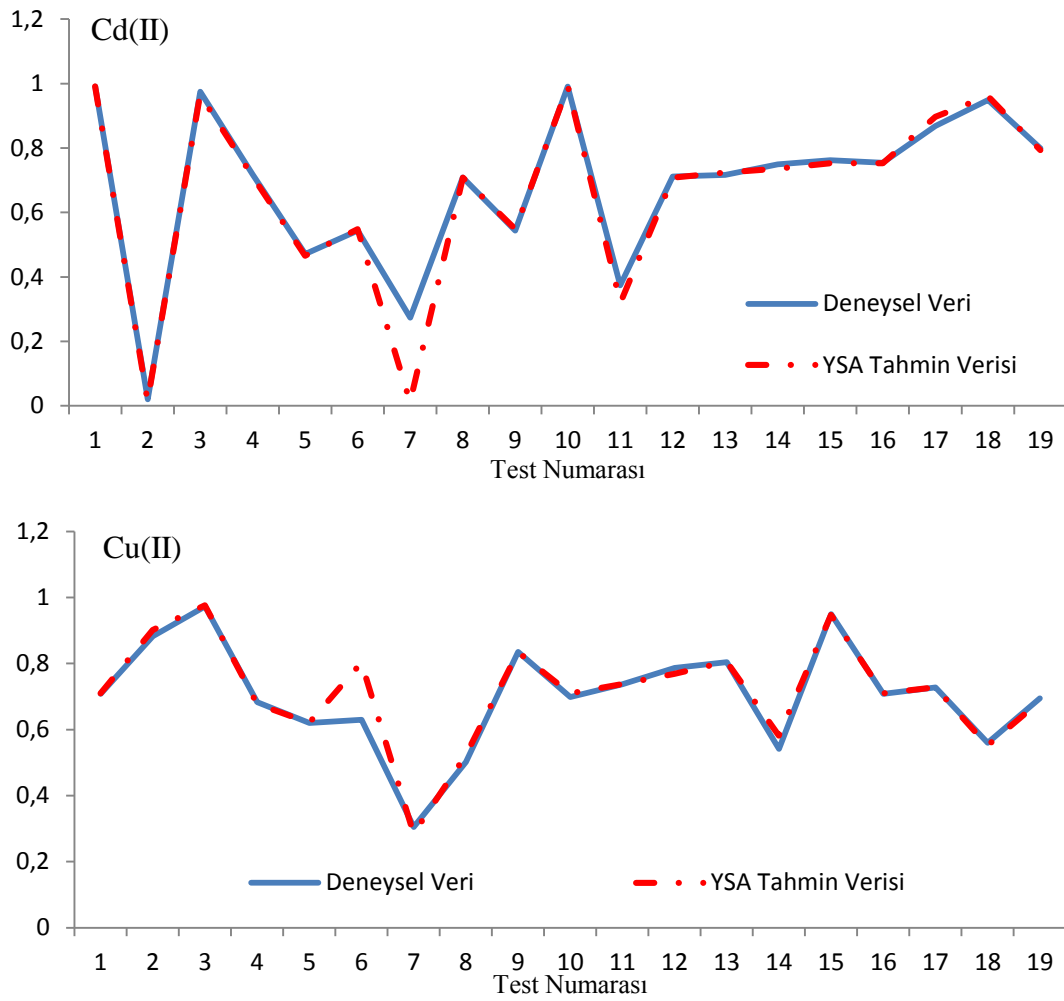
R^2 değerlerinin en düşüğü PMPPP ile Pb(II) iyonunun adsorpsiyonu için elde edilmişti. Karşılaştırma grafiği de kurulan modelin tahmini ile deneysel verilerin farkını ortaya koymakta ve model performansının düşük değerini desteklemektedir. PMPPP ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları arasında modeli en başarılı metal iyonu Cu(II) olmuştur. Karşılaştırma grafiğinden de görüldüğü üzere model, deneysel olarak elde edilen değerleri % 99 doğrulukla tahmin etmiştir.



Şekil 7.37. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu deneysel verileri ile YSA modeli verilerinin karşılaştırma grafikleri



Şekil 7.38. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonu deneysel verileri ile YSA modeli verilerinin karşılaştırma grafikleri (Devamı)

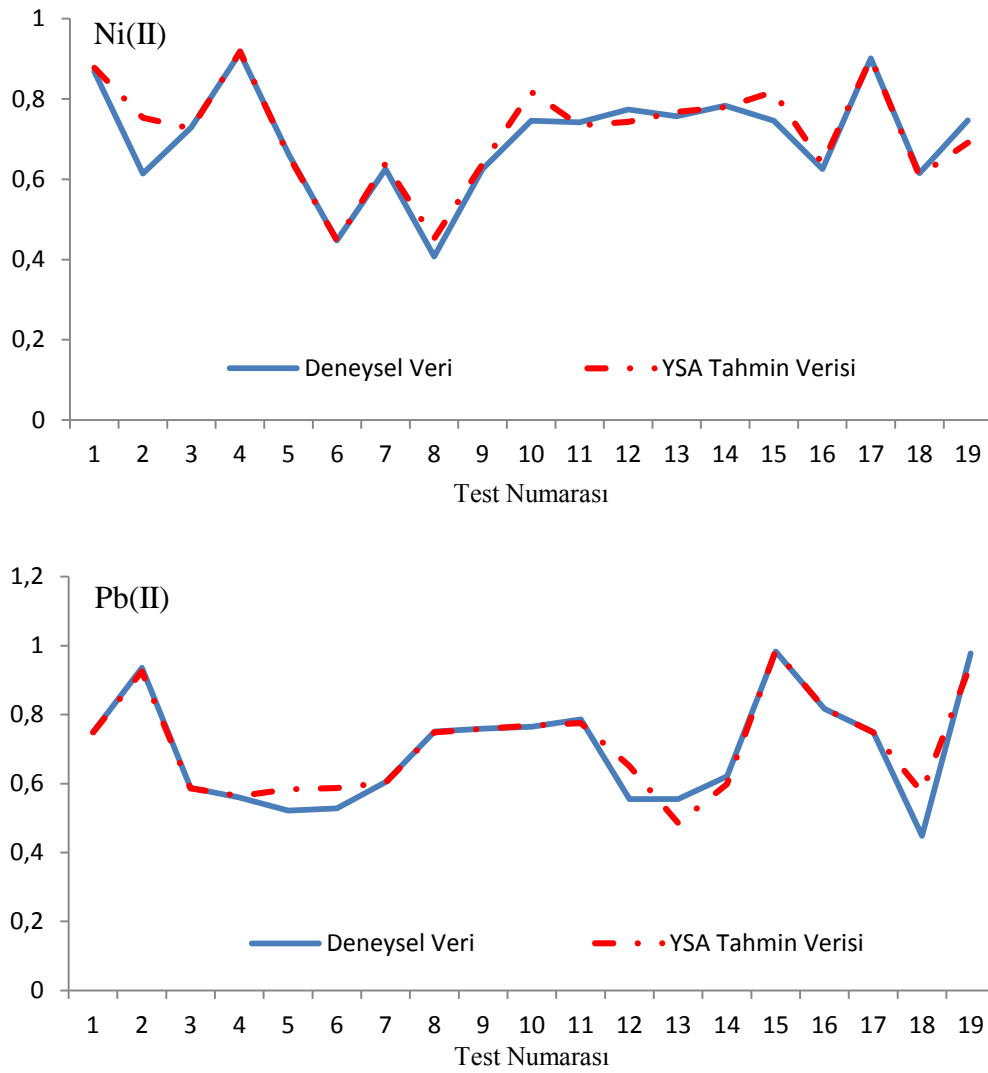


Şekil 7.39. a) Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu deneysel verileri ile YSA modeli verilerinin karşılaştırma grafikleri

Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu verileri ile bu verilerin YSA modeline uygulanması sonucu elde edilen modele ait tahmin verilerinin karşılaştırılması amacı ile oluşturulmuş grafikler Şekil 7.39'da gösterildi.

DMPPP ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları için kurulan dört modelin en başarılısı ise Cd(II) iyonu için kurulan model olmuştur.

Genel olarak PMPPP için kurulan modeller, DMPPP için kurulan modellere kıyasla daha yüksek performans göstermişlerdir.



Şekil 7.40. Cd(II), b) Cu(II), c) Ni(II) ve d) Pb(II) iyonlarının DMPPP ile adsorpsiyonu deneysel verileri ile YSA modeli verilerinin karşılaştırma grafikleri. (Devamı)

Literatürde birçok araştırmacı tarafından gerçekleştirilmiş adsorpsiyon çalışması YSA kullanılarak modellenmiştir. Turan ve arkadaşları, fındıkkabuğu ile Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunu [91], Asl ve arkadaşları Cr(VI) iyonunun ham uçucu külden elde edilmiş zeolit ile sulu çözeltilerden giderim verimini [92], Yetilmezsoy ve arkadaşları Pb(II) iyonunun fıstık kabuğu ile adsorpsiyonunu [93], Geyikçi ve arkadaşları ise endüstriyel sızıntı suyundan kurşun giderimini [98] YSA ile modelleme çalışmaları yapmışlardır.

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada poliamin (LUPASOL) maddesinin TDİ ile reaksiyonu sonucu oluşan poliamin-poliüre reçinesi sentezlenmiştir. Bu reçine PMDA ve DHBA ile modifiye edilmiştir. Elde edilen iki modifiye polimerle de Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarının sulu çözeltilerden kesikli sistemle adsorpsiyonu ayrıntılı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, temas süresi, ağır metal iyonları başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiş ve optimum koşullar her iki polimer ile de tüm ağır metaller için pH 6, temas süresi 120 dk, adsorban miktarı 0,05 g olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon proseslerin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermine elde edilen deneysel sonuçlar uygulanmış ve tüm sonuçların Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Langmuir izotermi ile her iki polimer için de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) iyonu için elde edilmiştir, PMPPP ve DMPPP ile Pb(II) için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 109,9 ve 144,9 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Ağır metallerin adsorpsiyonuna Hayali birinci ve ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. PMPPP ve DMPPP için q_{deneysel} ve q_{teorik} değerleri birbirine çok yakın olduğundan adsorpsiyonun ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür.

Partikül içi difüzyon modeline uygulamalar sonucunda her iki polimer için de partikül içi difüzyonun tek başına hız sınırlayıcı etken olmadığı, adsorpsiyonun kinetik mekanizmasının partikül içi difüzyon ile birlikte dış yüzey difüzyonu ile de sınırlandırıldığı görülmüştür.

Sentezlenen polimerlerin farklı sıcaklıklarda seçilen ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitelerinin belirlenmesi ve adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi amacıyla

dört farklı sıcaklıkta yapılan çalışmalar sonucunda ΔG değerlerinin tümü negatif bulunmuştur. ΔG değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔS ve ΔH değerlerinin ise her iki polimer için pozitif çıkması adsorpsiyon prosesinin sırasıyla tersinmez ve endotermik olduğunu göstergesidir.

Karma sentetik numunelerle yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarının sonuçları incelendiğinde, metallerin tümünün bir arada bulunmasının ilk döngüde adsorplanma yüzdesini çok düşürmediği görülmüştür. İkinci ve üçüncü döngülerde metallerinin her birinin her iki polimer ile adsorplanma yüzdelerinde azalma görülmüştür. Her iki polimerin de üçüncü döngüsünde en düşük adsorpsiyon yüzdesi Cd(II) metal iyonu için PMPPP ile % 87,6 ve Pb(II) metal iyonu için DMPPP ile % 89,5 olarak elde edilmiştir. Desorpsiyon yüzdelerinde de üçüncü döngüye doğru bir azalma gözlenmiştir ve en düşük desorpsiyon yüzdesi % 91,8 bulunmuştur.

Endüstriyel atıksularla yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda en düşük adsorpsiyon verimi Toyota'ya ait atıksudan Cd(II) metal iyonlarının PMPPP ile gideriminden, en yüksek verim ise Hyundai'ye ait atıksudan Cu(II) metal iyonlarının DMPPP ile gideriminden sırasıyla % 81,6 ve % 98,0 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu verimler sentezlenen yeni polimerlerin gerçek atıksulardan ağır metallerin gideriminde etkin olarak kullanılabileceklerini göstermiştir.

Sentezlenen yeni fonksiyonel polimerler ile gerçekleştirilen Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları bir mühendislik uygulaması olarak YSA kullanılarak modellenmiştir. Oluşturulan her bir modelin tahmin performansı ve ortalama karesel hata değerleri hesaplanmıştır. PMPPP için elde edilen en yüksek tahmin performansı Cu(II) metal iyonları için elde edilmiş R^2 ve OKH değerleri sırasıyla 0,99 ve 0,0005 olarak hesaplanmıştır. DMPPP için ise en yüksek tahmin performansı Cd(II) metal iyonları için elde edilmiş, bu modele ait R^2 ve OKH değerleri sırasıyla 0,97 ve 0,0038 olarak hesaplanmıştır. Tüm tahmin performansları incelendiğinde en düşük tahmin performansına ait R^2 değerinin 0,87 olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, incelenen ağır metal iyonları için PMPPP ve DMPPP'nin adsorplama performanslarının YSA ile başarılı şekilde tahmin edilebildiğini göstermiştir.

Bu çalışmalar sonucunda fonksiyonel gruplar içeren yeni PMPPP ve DMPPP'nin başarıyla sentezlendiği ve ağır metal adsorpsiyonunda etkin olarak kullanılabilceği görülmüştür. Sonraki çalışmalara ışık tutabilecek öneriler şöyle sıralanabilir;

- 1- Sentezlenen polimerlerin her ikisiyle de diğer ağır metallerin, değerli metallerin ve organik kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanımı araştırılabilir.
- 2- Farklı poliamin-poliüre polimerleri sentezlenip hem bu polimerlerin hem de çeşitli modifikasyonlarının ağır metal ve değerli metal adsorpsiyonları incelenebilir.
- 3- Bu polimerlerle kolon çalışmaları tasarlanabilir ve endüstriyel kullanımı için çalışmalar yapılabilir.
- 4- Yapılan YSA uygulamalarının başka metodlarla değerlendirilmesi yapıp, bu metodlarla tahmin verimleri hesaplanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] MALKOÇ E, NUHOĞLU Y.,Cr(VI) İyonunun Gideriminde Palamut Meşesi Atığının Kullanımı 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji.
- [2] LUBOMIR I. SIMEONOV, MIHAIL V. KOCHUBOVSKI, BIANA G. SIMEONOVA, Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Published by Springer, The Netherlands, 2010.
- [3] TAYLAN Z.S. ÖZKOÇ H., Potansiyel Ağır Metal Kirliliğinin Belirlenmesinde Akuatik Organizmaların Biokullanılabilirliği, BAÜ FBE Dergisi, 9(2):17-33, 2007.
- [4] KARABOYACI M., Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, 2010.
- [5] DUFFUS J.H., WORTH H.G.J., “Fundamental toxicology for chemists”, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services, 1996.
- [6] BALDWIN D. R., MARSHALL W. J., Heavy metal poisoning and its laboratory investigation, Ann Clin Biochem, 36:267-300, 1999.
- [7] MOSA S. M. A., Adsorption of some heavy metals and (Mg+2, Ca+2) ions from aqueous solutions by using different environmental residuals as a cheap adsorbents at optimum conditions, Science Journal of Chemistry, 2(1):1-5, 2014.
- [8] KILIÇ M., Kurşun (II) ve Cıva (II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, 2004.
- [9] YİĞİTOĞLU M., ERSÖZ M., COŞKUN R., ŞANLI O., ÜNAL H.İ., ‘Adsorption of Copper(II), Cobalt(II), and Iron(III) Ions from Aqueous Solutions on Poly (ethylene terephthalate) Fibers’, Journal of Applied Polymer Science, 68:1935-1939, 1998.
- [10] BOYSAN F., ŞENGÖRÜR B., Poliamin-Poliüre Reçinesinin Sentezlenmesi Ve Cd (II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Giderilmesinde Kullanılması, SAÜ Fen Bilimleri Dergisi, 13(1):1-6, 2009.

- [11] ŞENEL S., ELMAS B., GARİPCAN B., Manyetik Poli Mikroküreleri ile Atık Sulardan Ağır metal İyonlarının Uzaklaştırılması, 105T157 Nolu Tübitak Projesi, 2006.
- [12] DABROWSKI A., HUBICKI Z., PODKOSCIELNY P., ROBENS E., Selective Removal Of The Heavy Metal Ions From Waters And Industrial Wastewaters By Ion-Exchange Method, *Chemosphere*, 56:91–106, 2004.
- [13] VESILIND P.A., MORGAN S.M., HEINE L.G., Introduction to Environmental Engineering, Nobel akademik Yayıncılık, Copyright, 2011.
- [14] ÜÇER A., Çevre Kirliliğine Neden Olan Bazı Ağır Metal Türlerinin Çeşitli Bitkiler Kullanılarak Giderilmesi, 19 Mayıs Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, 2009.
- [15] ALMUBADDAL F., ALRUMAIHI K., AJBAR A., Performance Optimization Of Coagulation/Flocculation in The Treatment Of Wastewater From A Polyvinyl Chloride Plant, *Journal Of Hazardous Materials*, 161:431–438, 2009.
- [16] WANG J. P., CHEN Y. Z., GE X.-W., YU H. Q., Optimization Of Coagulation–Flocculation Process For A Paper-Recycling Wastewater Treatment Using Response Surface Methodology, *Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 302:204–210, 2007.
- [17] ARGUN M.E., Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı Doktora Tezi, 2007.
- [18] SAMSUNLU A., Atıksuların Arıtılması, 145, İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 2006.
- [19] RUBIO J., SOUZA M.L., SMITH R.W., Overview Of Flotation as a Wastewater Treatment Technique *Minerals Engineering*, 15:139–155, 2002.
- [20] İLHAN F. KURT U., APAYDIN Ö., ARSLANKAYA E., GÖNÜLLÜ M. T., Elektrokimyasal Arıtım Ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması, Türkay Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Endüstri Müh. Bölümü, 2007.
- [21] KURNIAWAN T.A., CHAN G.Y.S., LO W.H., BABEL S., Physico–Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals, *Chemical Engineering Journal*, 118:83–98, 2006
- [22] ZAMARIOTTO D., LAKARD, B. FIEVET P., FATIN-ROUGE N., Retention Of Cu(II)– And Ni(II)–Polyaminocarboxylate Complexes By Ultrafiltration Assisted With Polyamines, *Desalination*, 258:87–92, 2010.

- [23] BARAKAT M.A., New Trends in Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater, *Arabian Journal Of Chemistry*, 2010.
- [24] YANG C., WANG J., LEI M., XIE G., ZENG G., LUO S., Biosorption Of Zinc(II) From Aqueous Solution By Dried Activated Sludge, *Journal Of Environmental Sciences*, 22(5):675–680, 2010.
- [25] LEE I. H., KUAN Y. C., CHERN J. M., Equilibrium And Kinetics Of Heavy Metal Ion Exchange, *Journal Of The Chinese Institute Of Chemical Engineers*, 38:71–84, 2007.
- [26] LIANG S., GUO X., FENG N., TIAN Q., Effective Removal Of Heavy Metals From Aqueous Solutions By Orange Peel Xanthate, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20: 187-191, 2010.
- [27] CAO J., TAN Y., CHE Y., XIN H., Novel Complex Gel Beads Composed Of Hydrolyzed Polyacrylamide And Chitosan: An Effective Adsorbent For The Removal Of Heavy Metal From Aqueous Solution, *Bioresource Technology*, 101:2558–2561, 2010.
- [28] WEBER W.J., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1972.
- [29] SMITH J.M., *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill, London, 1981.
- [30] KELLER J.U., STAUDT R., *Gas Adsorption Equilibria Experimental Methods And Adsorptive Isotherms*, Springer Science and Business Media, Inc., USA, 2005.
- [31] TEBBUTT T.H.Y., *Principles of Water Quality Control*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1971.
- [32] ERDİNÇ N., Thioridazine Hidroklorür'ün Yüzey Aktif Madde İçeren Çözeltilerde Aktif Kömür Üzerinde Adsorpsiyonu, *Marmara Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi*, 2008.
- [33] REYNOLDS T.D., RICHARDS P.A., *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, Cengage Learning, USA, 1982.
- [34] TCHOBANOGLOUS, G., BURTON F., L., *Wastewater Engineering Treatment- Disposal - Reuse*. Third Edition, McGraw-Hill Inc., New York, USA, 1991.
- [35] KEÇELİ G., Sezyum Ve Stronsiyum İyonlarının Toprak Bileşenleri Üzerinde Adsorpsiyonunun Kinetiği Ve Termodinamiği, *Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya Programı Doktora Tezi*, 2004.
- [36] ENGEL T., REID P., *Physical Chemistry*, Pearson Education, USA, 2006.

- [37] RUTHVEN D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1984.
- [38] DO D.D. Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics, Imperial College Press, London, 1998.
- [39] HANSEN H. K., ARANCIBIA F., GUTIÉRREZ C., Adsorption Of Copper Onto Agriculture Waste Materials, Journal Of Hazardous Materials, 180:442–448, 2010.
- [40] MASOUMI A., GHAEMY M., Removal of metal ions from water using nanohydrogel tragacanth gum-g-polyamidoxime: Isotherm and kinetic study, Carbohydrate Polymers, 2014.
- [41] LETELLIER P., MAYAFFRE A., TURMINE M., Mixing Behaviour Of Charged And Non-Charged Surfactants Described By BET Isotherms, Journal Of Colloid And Interface Science, 337:234–239, 2009.
- [42] CHEUNG W.H., NG J.C.Y., MCKAY G., Kinetic Analysis of the Sorption of Copper (II) Ions on Chitosan, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78:562-571, 2003.
- [43] WU F.C., TSENG R.L., JUANG R.S., Characteristics Of Elovich Equation Used For The Analysis Of Adsorption Kinetics In Dye-Chitosan Systems, Chemical Engineering Journal, 150:366–373, 2009.
- [44] LAGERGREN S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24(4):1–39, 1898.
- [45] LIU S., GAO J., YANG Y., YANG Y.C., YE Z., LIU S.Y., GAO J., YANG Y.J., YANG Y.C., YE Z. X., Adsorption Intrinsic Kinetics And Isotherms Of Lead Ions On Steel Slag, Journal Of Hazardous Materials, 173:558–562, 2010.
- [46] RAFATULLAH M., SULAIMAN O., HASHIM R., AHMAD A., Adsorption Of Copper (II), Chromium (III), Nickel (II) And Lead (II) Ions From Aqueous Solutions By Meranti Sawdust, Journal Of Hazardous Materials, 170:969–977, 2009.
- [47] BADRUDDOZAA A. M., SHAWONA Z. Z., DANIELA T. W. J., HIDAJATA K., UDDIN M. S., Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater, Carbohydrate Polymers, 91:322– 332, 2013.
- [48] HO Y.S., NG J.C.Y., MCKAY G, Kinetics Of Pollutant Sorption By Biosorbents: Review, Separation And Purification Methods, 29(2):189–232, 2000.

- [49] ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K., Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications, Academic Press, London, 1999.
- [50] GUNDOGDU A., DURAN C., SENTURK H.B., SOYLAK M., OZDES D., SERENCAM H., IMAMOGLU M., Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study, *J. Chem. Eng. Data*, 57:2733-2743, 2012.
- [51] BRAUN D., H. CHERDRONREHAHN M., RITTER H. VOIT B., *Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments*, Springer, 2013.
- [52] KAKUCHI R., THEATO P., Preparation of Functional Polyamine Scaffolds via Mitsunobu Post-Polymerization Modification Reactions, *Macromolecular Rapid Communications*, 2014.
- [53] POLYMERS NRL STRATEGIC SERIES Panel on Polymers Naval Studies Board Commission on Physical Sciences, Mathematics, and Applications National Research Council.
- [54] CALHOUN A., PEACOCK A.J., *Polymer Chemistry Properties and Applications*, Hanser Publishers, Munich, 2006.
- [55] KAZANCI A., Polimer Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2010.
- [56] TOPUZ B., Kompleks Yapıcı Polimer Sentezi Ve Bu Polimerin Sulu Ortamda Ağır Metal Zenginleştirilmesinde Kullanımının Araştırılması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [57] BHATTACHARYA A., RAWLINS J. W., RAY W., *Polymer Grafting And Crosslinking*, A John Wiley & Sons, Inc. Publication, United States Of America, 2009.
- [58] KORSHAK, V.V., The Synthesis of Polymers by Modification Methods, *Russ. Chem. Rev.*, 49:1135, 1980.
- [59] THOMAS E. L., FETTERS L. J., *Structure And Properties Of Polymers*, Materials Science and Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA.
- [60] GRAUPE, D., *Principles of Artificial Neural Networks*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Second Edition, 2007.
- [61] SARAÇ T., Yapay Sinir Ağları, Gazi Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü Ana Bilim Dalı, Seminer Projesi, 2004.

- [62] GÜLBAĞ A., Yapay Sinir Ağı Ve Bulanık Mantık Tabanlı Algoritmalar İle Uçucu Organik Bileşiklerin Miktersal Tayini, Sakarya Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Doktora Tezi 2006.
- [63] HAYKIN S., Neural Networks A Comprehensive Foundation, Prentice Hall International INC. Second Edition, 1999.
- [64] GÜLBAŞ S.Y., Uht Süt Üretiminde Farklı Basınçlarda Uygulanan Aseptik Homojenizasyonun Ve Depolama Sıcaklığının Jellesme Sorunu Üzerine Etkisi Ve Bu Etkinin Yapay Sinir Ağları İle İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, GIDA Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2007.
- [65] YAVUZ O., Tedarik Zinciri Performansının Değerlendirilmesinde Yapay Sinir Ağlarının Kullanımı Ve Bir Model Önerisi, Gazi Üniversitesi, İşletme Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2013.
- [66] ANDERSON D., MCNEILL G., Artificial Neural Networks Technology, A Dacs State-of-The-Art Report, Contract Number f30602-89-c-0082, August 20, 1992.
- [67] ÖZTEMEL, Ercan; Yapay Sinir Ağları, Papatya Yayınları, 1. Baskı, 2003.
- [68] ELMAS, Çetin; Yapay Zeka Uygulamaları: Yapay Sinir Ağı, Bulanık Mantık, Genel Algoritma, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 2007.
- [69] KROSE B., SMAGT P., An introduction To Neural Networks, German Aerospace Research Establishment, Eighth edition, 1996.
- [70] HANRAHAN G., Artificial Neural Networks In Biological And Environmental Analysis, CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, 2011.
- [71] ÇAKMAKÇI, M. Adaptive neuro-fuzzy modelling of anaerobic digestion of primary sedimentation sludge. Bioprocess and Biosystem Engineering 30:349–357, 2007.
- [72] YI, Q.-X., HUANG, J-F., WANG, F-M., WANG, X.-Z., AND LIU, Z.-Y. Monitoring rice nitrogen status using hyperspectral reflectance and artificial neural network. Environmental Science and Technology, 41: 6770–6775, 2007.
- [73] CHANDRAMOULI, V., BRION, G., NEELAKANTAN, T.R., AND LINGIREDDY, S. Backfilling missing microbial concentrations in a riverine database using artificial neural networks. Water Research, 41: 217–227, 2007.

- [74] DIAZ-ROBLES, L.A., ORTEGA-BRAVO, J.C., FU, J.S., REED, G.D., CHOW, J.C., WATSON, J.G. AND MONCADA, J.A. A Hybrid ARIMA and Artificial Neural Networks Model to Forecast Particulate Matter in Urban Areas: The Case of Temuco, Chile. *Atmospheric Environment*, 42: 8331–8340, 2008.
- [75] KASIRI, M.B., ALEBOYEH, H., AND ALEBOYEH, A. Modeling and optimization of heterogeneous photo-fenton process with response surface methodology and artificial neural networks. *Environmental Science and Technology*, 42:7970–7975, 2008.
- [76] MAY, R.J., MAIER, H.R., AND DANDY, G.C. Developing artificial neural networks for water quality modelling and analysis. In G. Hanrahan (Ed.), *Modelling of Pollutants in Complex Environmental Systems*. ILM Publications: St. Albans, U.K. 2009.
- [77] TSAKOVSKI, S., KUDLAK, B., SIMEONOV, V., WOLSKA, L., AND NAMIESNIK, J. Ecotoxicity and chemical sediment data classification by the use of self-organising maps. *Analytica Chimica Acta*, 631: 142–152, 2009.
- [78] PIULEAC, C.G., RODRIGO, M.A., CANIZARES, P., AND SAEZ, C. Ten steps modeling of electrolysis processes by using neural Networks *Environmental Modelling and Software*, 25:74–81, 2010.
- [79] AZARUDEEN R.S., SUBHA R., JEYAKUMAR D., BURKANUDEEN A.R., Batch separation studies for the removal of heavy metal ions using a chelating terpolymer: Synthesis, characterization and isotherm models, *Separation and Purification Technology*, 116:366–377, 2013.
- [80] BHATT R.R., SHAH B.A., Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid formaldehyde–catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics, *Arabian Journal of Chemistry*, 2013.
- [81] CHENG C., WANG J., YANG X., LI A., PHILIPPE C., Adsorption of Ni(II) and Cd(II) from water by novel chelating sponge and the effect of alkali-earth metal ions on the adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 264:332–341, 2014.
- [82] EMİK S., Preparation and characterization of an IPN type chelating resin containing amino and carboxyl groups for removal of Cu(II) from aqueous solutions, *Reactive & Functional Polymers*, 75:63–74, 2014.
- [83] HE J., LU Y., LUO G., 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, 2014.

- [84] KODURU J.R, LEE K.D., Evaluation of thiosemicarbazone derivative as chelating agent for the simultaneous removal and trace determination of Cd(II) and Pb(II) in food and water samples, *Food Chemistry*, 150:1–8, 2014.
- [85] LI Z., Synthesis of a carbamide-based dithiocarbamate chelator for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20:586–590, 2014.
- [86] PENG Y.H., WANG J.N., YANG X., CHENG C., WINTGENS T., Preparation of a novel chelating resin for the removal of Ni²⁺ from water, *Chinese Chemical Letters*, 25:265–268, 2014.
- [87] SHAABAN A.F., FADEL D.A., MAHMOUD A.A., ELKOMY M.A., ELBAHY S.M., Synthesis of a new chelating resin bearing amidoxime group for adsorption of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) by batch and fixed-bed column methods, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013.
- [88] SUN Y., LI Z. C., XU Y., Preparation and application of a novel orotic acid chelating resin for removal of Cu(II) in aqueous solutions, *Chinese Chemical Letters* 24:747–750, 2013.
- [89] WANG J., LIU F., Synthesis and application of ion-imprinted interpenetrating polymer network gel for selective solid phase extraction of Cd²⁺, *Chemical Engineering Journal*, 242:117–126, 2014.
- [90] TURAN N.G., MESCI B., OZGONENEL O., The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of adsorption of Cu(II) from industrial leachate by pumice, *Chemical Engineering Journal*, 171:1091– 1097, 2011.
- [91] TURAN N.G., MESCI B., OZGONENEL O., Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 173 98– 105, 2011.
- [92] ASL S.M.H., AHMADI M., GHIASVAND M., TARDAST A., KATAL R., Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr(VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19:1044–1055, 2013.
- [93] YETİLMEZSOY K., DEMİREL S., Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera L.*) shells, *Journal of Hazardous Materials*, 153:1288–1300, 2008.

- [94] TOVAR-GOMEZ R., MORENO-VIRGEN M.R., DENA-AGUILAR J.A. HERNANDEZ-MONTOYA V., BONILLA-PETRICIOLET A., MONTES-MORAN M.A., Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach, *Chemical Engineering Journal*, 228:1098–1109, 2013.
- [95] GHAEDI M., GHAEDI A.M., ABDI F., ROOSTA M., VAFAEI A., ASGHARI A., Principal component analysis-adaptiven euro-fuzzy inference system modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 96:110–117, 2013.
- [96] SHOJAEIMEHR T., RAHIMPOUR F., KHADIVI M.A., SADEGHI M., A modeling study by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on Cu²⁺ adsorption optimization using light expended clay aggregate (LECA), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013.
- [97] BALCI B., KESKİNKAN O., AVCI M., Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of Eucalyptus camaldulensis barks in fixed-bed system, *Expert Systems with Applications*, 38:949–956, 2011.
- [98] GEYIKCI F., KILIC E., ÇORUH S., ELEVLI S., Modelling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN, *Chemical Engineering Journal*, 183:53-59, 2012.
- [99] ELEMEN S., KUMBASAR E.P.A., YAPAR S., Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network, *Dyes and Pigments*, 95:102-111, 2012.
- [100] AFKHAMIA A., SABER-TEHRANI M., BAGHERI H., Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine, *Journal of Hazardous Materials*, 181:836–844, 2010.
- [101] KWON J.S., YUN S.T., LEE J.H., KIM S.O., JO H.Y., Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption, *Journal of Hazardous Materials*, 174:307–313, 2010.
- [102] NAIYA T. K., BHATTACHARYA A. K., DAS S. K., Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333: 14–26, 2009.
- [103] APOPEI D. F., DINU M.V., TROCHIMCZUK A.W., DRAGAN E.S., Sorption Isotherms of Heavy Metal Ions onto Semi-Interpenetrating Polymer Network Cryogels Based on Polyacrylamide and Anionically Modified Potato Starch, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51:10462–10471, 2012.

- [104] MAHAJAN G., SUD D., Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1:1020–1027, 2013.
- [105] YU X., TONG S., GE M., WU L., ZUO J., CAO C., SONG W., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals, *Journal of Environmental Sciences*, 25(5):933–943, 2013.
- [106] LIN Z., ZHANG Y., CHEN Y., QIAN H., Extraction and recycling utilization of metal ions (Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+}) with magnetic polymer beads. *Chemical Engineering Journal*, 200-202:104-112, 2012.
- [107] GE F., LI M., YE H., ZHAO 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.
- [108] MORADIA O., AGHAIEB M., ZAREA K., MONAJJEMIA M., AGHAIE H., The study of adsorption characteristics Cu^{2+} and Pb^{2+} ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution, *Journal of Hazardous Materials*, 170:673–679, 2009.
- [109] ÖZER Ç., İMAMOĞLU M., TURHAN Y. AND BOYSAN F., Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks, *Toxicol. Environ. Chem.*, 94:1283-1293, 2012.
- [110] VAGHETTI J.C.P., LIMA E.C., ROYER B., BRASIL J.L., CUNHA B.M., SIMON N.M., CARDOSO N.F., NORENA C.P.Z., Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study, *Biochem. Eng. J.*, 42:67–76, 2008.
- [111] CALVETE T., LIMA E.C., CARDOSO N.F., DIAS S.L.P., PAVAN F.A., Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 155:627–636, 2009.
- [112] DA'NA E., SAYARI A., Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties, *Chemical Engineering Journal*, 166:445–453, 2011.
- [113] WANG X., SUN R., WANG C., pH dependence and thermodynamics of Hg(II) adsorption onto chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel adsorbent, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 441:51–58, 2014.
- [114] ATIA A. A., DONIA A. M., EL-ENEIN S. A., YOUSIF A. M., Effect of Chain Length of Aliphatic Amines Immobilized on a Magnetic Glycidyl Methacrylate Resin towards the Uptake Behavior of Hg(II) from Aqueous Solutions, *Separation Science and Technology*, 42:403–420, 2007.

- [115] KAMPALANONWAT P., SUPAPHOL P., Preparation and Adsorption Behavior of Aminated Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber Mats for Heavy Metal Ion Removal, *American Chemical Society*, 2(12):3619–3627, 2010.
- [116] CHEN A., LIU S., CHEN C, CHEN C.Y., Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin, *Journal of Hazardous Materials*, 154:184–191, 2008.
- [117] OZDES D, DURAN C., SENTURK H.B., Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay, *Journal of Environmental Management*, 92:3082-3090, 2011.
- [118] NAJAFI M., YOUSEFI Y., RAFATI A.A., Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel, *Separation and Purification Technology*, 85:193–205, 2012.
- [119] LIU C., BAI R., Extended study of DETA-functionalized PGMA adsorbent in the selective adsorption behaviors and mechanisms for heavy metal ions of Cu, Co, Ni, Zn, and Cd, *Journal of Colloid and Interface Science*, 350:282–289, 2010.
- [120] BASSAMA A., CONDE-GUTIERREZ R.A., CASTILLO J., LAREDO G., HERNANDEZ J.A., Direct neural network modeling for separation of linear and branched paraffins by adsorption process for gasoline octane number improvement, *Fuel*, 124:158–167, 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem ÖZER, 18.09.1980'de Kocaeli'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kocaeli'de tamamladı. 1998 yılında İzmit Süper Lisesi'nden mezun oldu. 1999 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü 2003 yılında bitirdi. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı ve 2007 yılında mezun oldu. Aynı yıl içerisinde aynı anabilim dalında doktora programına başladı. 2010 yılından itibaren Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Uzman olarak görev yapmaktadır.