

**AŞILANMIŞ DOKUMASIZ KUMAŞ ADSORBENTLERİN
HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN
AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA
KULLANIMI**

**PREPARATION OF GRAFTED NONWOVEN FABRIC
ADSORBENTS FOR THE REMOVAL OF HEAVY METAL
IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

FULYA ÖZMEN

PROF. DR. PINAR AKKAŞ KAVAKLI

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

Fulya Özmen'in hazırladığı "AŞILANMIŞ DOKUMASIZ KUMAŞ ADSORBENTLERİN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. BEKİR SALİH

Başkan

Prof. Dr. PINAR AKKAŞ KAVAKLI

Danışman

Prof. Dr. DİLEK ŞOLPAN ÖZBAY

Üye

Prof. Dr. UĞUR ADNAN SEVİL

Üye

Doç. Dr. MERYEM SEFERİNOĞLU

Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

Tezimin/Raporumun 11.06.2021 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

11/06/2018
Fulya ÖZMEN

MEHMETALİ'ME

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere ve normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum tüm eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

11/06/2018

FULYA ÖZMEN

ÖZET

AŞILANMIŞ DOKUMASIZ KUMAŞ ADSORBENTLERİN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

Fulya ÖZMEN

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

Haziran 2018, 167 sayfa

Bu tez çalışmasında plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu tekniği kullanılarak 4-amino benzoik (PABA) asit ile modifiye edilmiş glisidil metakrilat (GMA) aşılansız PE/PP dokumasız kumaşların (NWF) hazırlanması, karakterizasyonu ve sulu ortamlarda çevresel olarak kirlilik yaratan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılması amacıyla adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. PABA modifiye edilmiş GMA aşılansız NWF, eldesi ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanımı 4 farklı basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk olarak plazma sistemi kullanılarak NWF üzerinde radikalik türler oluşturmak üzere, kumaşlara plazmaya tabii tutulmuştur. Ön ışınlama ile radikalik türler oluşturulan NWF üzerine GMA monomeri aşılansızdır. Üçüncü basamakta, GMA aşılansız NWF üzerinde, GMA 'ın epoksi halkası açılarak PABA ile modifikasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları yapılan PABA modifiye edilmiş NWF yapıların farklı ağır metal iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. En uygun plazma koşullarını belirlemek üzere, uygulanan güç ve plazma muamele süresi değiştirilerek ön muamele işlemi gerçekleştirilmiştir. Plazma işleminde uygulanan güç değeri, uygulanan plazma işlem süresi değiştirilmiş ve bu şartlarda

aşılama gerçekteştirilmiştir. NWF yapılarının ön ışınlama için en uygun işlem koşulları; Ar-plazma ortamında, 0.2 mbar plazma basıncı, 70 watt plazma gücü ve 60 saniye plazma işlem süresinin olduğu belirlenmiştir.

NWF üzerine GMA aşılama çalışmaları farklı derişim, aşılama sıcaklığı ve aşılama süresinde gerçekteştirilmiştir. Farklı derişimlerde hazırlanan monomer emülsiyon çözeltileri kullanılarak, 40 °C sıcaklıkta 4 saat süren aşı polimerizasyonu yapılmış ve monomer derişiminin artmasıyla aşılama derecesinin arttığı gözlenmiştir. NWF üzerine GMA aşılama çalışmalarında; %4 GMA derişimi kullanılarak, 40 °C aşı polimerizasyon sıcaklığı ve 4 saat aşılama süresi en uygun aşılama koşulları olarak belirlenmiştir. GMA-g-NWF yapılarındaki epoksi halkası açılarak PABA ile modifikasyonu gerçekteştirilmiş ve %81 (2.15 mmol PABA /g adsorbent) dönüşüm elde edilmiştir.

PABA ile modifiye edilmiş GMA-g-NWF yapıları kullanılarak kirlilik yaratan Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu çalışmaları, pH, adsorpsiyon kinetiği ve başlangıç derişimi etkisi açısından incelenmiştir. Sulu sistemlerden Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon miktarının sırasıyla, 36,44 mg Cu(II)/g, 34,15 mg Co(II)/g, 29,15 mg Cr(III)/g, 40,56 mg Cd(II)/g ve 60,00 mg Pb(II)/g adsorbent olduğu tespit edilmiştir.

NWF, GMA-g-NWF ve PABA-NWF yapıları FT-IR, SEM, EDX, XPS, elemental analiz ve TGA yöntemleri ile karakterizasyonları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PE/PP dokumasız kumaş, plazma, PABA, aşı polimerizasyonu, glisidil metakrilat, adsorpsiyon.

ABSTRACT

PREPARATION OF GRAFTED NONWOVEN FABRIC ADSORBENTS FOR THE REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Fulya ÖZMEN

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Pınar AKKAS KAVAKLI

June 2018, 167 pages

In this study, the preparation and characterization of 4-amino benzoic (PABA) acid modified glycidyl methacrylate (GMA) grafted PE/PP nonwoven fabrics (NWF) and adsorption studies have been carried out for the removal of environmentally polluting heavy metal ions in aqueous media. The PABA-modified GMA-grafted NWF was prepared in four different steps. First, the plasma treatment was performed to form radical species onto the NWF using the plasma system. GMA monomer was grafted onto NWF by pre-irradiation technique. In the third step, the epoxy ring of GMA was modified with PABA. The PABA modified NWF has been used to adsorption studies of different heavy metal ions. Pre-treatment was performed by changing the applied power and plasma treatment time for the determination of the most favorable plasma conditions. The applied power value and treatment time in the plasma process were adjusted and grafting was carried out at these conditions. Optimum operating conditions for pre-irradiation of NWF structures; The Ar-plasma medium was determined to have a pressure of 0.2 mbar, a power of 70 watts and a plasma processing time of 60 seconds.

GMA grafting studies onto NWF were performed at different concentrations, grafting temperature and reaction time. Emulsion monomer solutions were prepared at different concentrations. Graft polymerization was carried out at 40 °C for 4 hours and the degree of grafting was found to be increase with increasing monomer concentration. In GMA grafting studies onto NWF; 4% GMA concentration, 40 ° C grafting temperature and 4 h graft reaction time were selected as optimum grafting conditions. The epoxy ring in the GMA-g-NWF was opened and modified with PABA. The conversion of 81% (2.15 mmol PABA / g adsorbent) was achieved.

PABA-NWF was used for the adsorption of Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) and Pb(II) metal ions from aqueous solution by studying the effect of pH, adsorption kinetics and the initial concentrations of ions. The optimum pH value was found to be 5.00 for Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) and Pb(II) metal ions for adsorption from aqueous solution. The adsorption equilibrium was reached within 3 hours and the amount of adsorption from a 100 ppm Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) and Pb(II) metal ion solutions were determined to be 36,44 mg Cu(II)/g, 34,15 mg Co (II)/ g, 29,15 mg Cr (III)/g, 40,56 mg Cd (II)/g and 60,01 mg Pb(II)/g of adsorbent.

NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF and metal adsorbed PABA-NWF were characterized by using FT-IR, SEM, EDX, XPS, elemental analysis and TGA.

Keywords: nonwoven fabric, plasma, para aminobenzoic acid, graft polymerization, glycidyl methacrylate, metal adsorption.

TEŞEKKÜR

*Bazı insanlar şanstır hayatımızda,
Varlıklarına teşekkür ettiğimiz...*

*Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinin her aşamasında emeği olan, yıllar boyunca çalışmalarımın her basamağında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, varlığıyla beni çoğaltan, 'iyi ki' lerimi arttıran, hayatımın zorlu geçen her anında varlığını yanımda hissettiğim ve hayatıma kattığı önemi asla unutamayacağım, kıymetli hocam **Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI**'ya teşekkür ediyorum.*

*Çalışmalarım boyunca yardımına ve desteğine ihtiyaç duyduğum her an benden desteğini esirgemeyen, sonsuz sabır ve sakinliğine her daim hayran kaldığım, saygıdeğer hocam **Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI**'ya teşekkür ediyorum.*

Değerli hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında desteklerini gördüğüm, başta Serhad TİLKİ olmak üzere, Gökalp ÖZTÜRK, Can KARABULUT, Berk ÖZDEMİR, Burcu OKYAY ve Serdar KORPAYEV ve Tahsin ÇAĞLAYAN'a çok teşekkür ederim.

Beni sonsuz emekleriyle bugünlere getiren, ilerlediğim yolda her zaman benimle birlikte olan, beni destekleyen ve bana her zaman güvenen değerli ailem Havva & Mehmet ÖZMEN 'e,

*Varlığıyla; gücümün bittiği her an beni yeniden canlandıran sarı uğur böceğim oğlum **Mehmetali**'ye tüm kalbimle teşekkür ederim...*

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Bakır Cu (II) Kimyası	4
2.1.1. Bakırın Kimyasal Yapısı	4
2.1.2. Bakırın Kullanım Alanları ve Toksisitesi.....	5
2.2. Krom Cr(III) Kimyası	6
2.2.1. Kromun Kimyasal Yapısı	6
2.2.2. Kromun Kullanım Alanları ve Toksisitesi	6
2.3. Kurşun Pb(II) Kimyası.....	7
2.3.1. Kurşunun Kimyasal Yapısı	7
2.3.2. Kurşunun Kullanım Alanları ve Toksisitesi.....	7
2.4. Kobalt Co(II) Kimyası.....	8
2.4.1. Kobaltın Kimyasal Yapısı.....	8
2.4.2. Kobaltın Kullanım Alanları ve Toksisitesi.....	8
2.5. Kadmiyum Cd(II) Kimyası.....	9
2.5.1. Kadmiyumun Kimyasal Yapısı	9
2.5.2. Kadmiyum Kullanım Alanları ve Toksisitesi.....	9
2.6. Ağır Metal ve Ağır Metal Kirliliği.....	10
2.6.1. Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri	13
2.6.2. İyon Değişirme	13
2.6.3. Ters Ozmoz.....	14
2.6.4. Membran Filtrasyonu.....	14
2.6.5. Biyolojik Adsorpsiyon.....	14

2.6.6. Kimyasal Çöktürme	15
2.7. Adsorpsiyon.....	15
2.7.1. Adsorpsiyon İzotermi ve İzoterm Modelleri.....	17
2.7.2. Freundlich İzoterm Modeli	19
2.7.3. Langmuir İzoterm Modeli	20
2.7.4. Brunauer- Emmett- Teller (BET) İzoterm Modeli	21
2.7.5. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler.....	22
2.7.6. Adsorbent Maddenin Özellikleri.....	23
2.7.7. Adsorplanan Maddenin Özellikleri	23
2.7.8. Ortam pH Değeri	24
2.7.9. Ortam Sıcaklığı.....	25
2.7.10. Çoklu İyon Varlığı	25
2.7.11. Adsorbent Madde	25
2.8. Polimer	26
2.8.1. Polimerik Adsorbent Malzeme	27
2.8.2. Polimerlerde Yüzey Modifikasyonu	29
2.8.2.1. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu	29
2.8.2.2. Korona Boşalması	30
2.8.2.3. UV Radyasyonu	30
2.8.2.4. Elektron Bombardımanı.....	31
2.8.2.5. Gama Radyasyonu.....	31
2.9. Plazma İşlemi.....	31
2.9.1. Plazma İşlem Parametreleri	34
2.9.1.1. Plazma Gazı.....	34
2.9.1.2. Plazma İşlem Süresi.....	35
2.9.1.3. Uygulanan Plazma Basıncı	35
2.9.1.4. Uygulanan Güç.....	36
2.10. Aşı Polimerizasyonu	36
2.10.1. Kimyasal Olarak Başlatılan Aşı Polimerizasyonu	37
2.10.2. Radyasyon Kullanılarak Başlatılan Aşı Polimerizasyonu.....	37
2.10.3. Fotokimyasal Olarak Başlatılan Aşı Polimerizasyonu.....	38
2.10.4. Plazma İle Başlatılan Aşı Polimerizasyonu.....	38
2.11. PE/PP Dokumasız Kumaş.....	41

2.12. Glisidil Metakrilat (GMA).....	42
2.13. Emülsiyon Yöntemi.....	42
2.14. Tween 20.....	41
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
3.1. Kullanılan Kimyasallar	44
3.2. Plazma İle Başlatılan Aşı Polimerizasyonu İle GMA Monomerinin NWF Yapılara Aşılması	47
3.2.1. Plazma İle PE/PP dokumasız kumaşlar üzerinde radikalik aktif türler oluşturulması	47
3.2.2. Plazma İşlem Süresinin Aşılama Derecesine Etkisi	48
3.2.3. Uygulanan Plazma Gücünün Aşılama Derecesine Etkisi	48
3.2.4. Monomer Derişiminin Aşılama Derecesine Etkisi	49
3.2.5. Reaksiyon Sıcaklığının Aşılama Derecesine Etkisi	50
3.2.6. Reaksiyon Süresinin Aşılama Derecesine Etkisi	50
3.3. GMA-g-NWF Yapıların PABA ile Modifikasyonu	51
3.4. PABA-NWF Yapıların Metal Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılması	52
3.4.1. Metal Adsorpsiyon Çalışmalarına pH Etkisinin İncelenmesi	52
3.4.2. Metal İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği.....	53
3.4.3. Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi	54
3.4.4. Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Ortam Sıcaklığının Etkisi	55
3.4.5. Metal İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları	56
3.5. Karakterizasyon Çalışmaları.....	57
3.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon	57
3.5.2. Isısal Karakterizasyon	57
3.5.3. Elemental Analiz.....	57
3.5.4. SEM Analizi ve EDX Analizi	58
3.5.5. XPS Analizi.....	58
3.7. Metal Örneklerinin Hazırlanması	58
3.8. ICP-MS ile Metal Analizi	58
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	60
4.1. Plazma ile PE/PP Dokumasız Kumaşlar Üzerinde Radikalik Türlerin Oluşturulması.....	60
4.1.1. Uygulanan Plazma Gücünün Aşı Polimerizasyonuna Etkisi	61

4.1.2. Plazma İşlem Süresinin Aşı Polimerizasyonuna Etkisi	62
4.2. Plazma ile Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Kullanılarak NWF Üzerine GMA Aşılması	64
4.3. GMA-g-NWF Yapılarının PABA Modifikasyonu	68
4.4. PABA-NWF Yapıların Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılması	71
4.4.1. PABA-NWF Yüzeyine Cu (II) Adsorpsiyon Çalışmaları	72
4.4.1.1. Cu (II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	72
4.4.1.2. Cu (II) Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi.....	73
4.4.1.3. Cu (II) İyonlarının Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi	76
4.4.1.4. Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi	77
4.4.1.5. PABA-NWF Yüzeyine Cu(II) İyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	79
4.4.1.6. PABA-NWF yüzeyine Cu(II) İyonları Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Kinetiğine Etkisi.....	80
4.4.1.7. PABA-NWF Yüzeyine Cu(II) İyonları Adsorpsiyonuna Ait Tekrarlanabilirlik Tayini.....	81
4.4.2. PABA-NWF Yüzeyine Co(II) İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları	82
4.4.2.1. Co(II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Etkisi	82
4.4.2.2. Co (II) İyonları Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	83
4.4.2.3. Co (II) İyonlarının Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi	86
4.4.2.4. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi	87
4.4.2.5. PABA-NWF yüzeyine Co(II) İyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	89
4.4.2.6. PABA-NWF Yüzeyine Co(II) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi	90
4.4.2.7. PABA-NWF yüzeyine Co(II) İyonları Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini	91
4.4.3. PABA-NWF Yüzeyine Cr(III) İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları	92
4.4.3.1. Cr (III) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	92
4.4.3.2. Cr(III) İyonları Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi.....	93
4.4.3.3. Cr(III) İyonlarının Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	96
4.5.3.4. Cr(III) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi.....	97

4.4.3.5. PABA-NWF Yüzeyine Cr(III) İyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	99
4.4.3.6. PABA-NWF yüzeyine Cr(III) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi	100
4.4.3.7. PABA-NWF yüzeyine Cr(III) İyonları Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini	101
4.4.4. PABA-NWF Yüzeyine Cd(II) İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları	102
4.4.4.1. Cd(II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Etkisi	102
4.4.4.2. Cd(II) Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	103
4.4.4.3. Cd(II) İyonlarının Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi	106
4.4.4.4. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi	107
4.4.4.5. PABA-NWF yüzeyine Cd(II) İyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ..	109
4.4.4.6. PABA-NWF yüzeyine Cd(II) İyonları Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Kinetiğine Etkisi.....	110
4.4.4.7. PABA-NWF yüzeyine Cd(II) İyonları Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini	111
4.4.5. PABA-NWF Yüzeyine Pb(II) İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları.....	112
4.4.5.1. Pb(II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Etkisi	112
4.4.5.2. Pb(II) İyonları Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi	113
4.4.5.3. Pb(II) İyonları Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi	115
4.4.5.4. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi	116
4.4.5.5. PABA-NWF Yüzeyine Pb(II) İyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	118
4.4.5.6. PABA-NWF yüzeyine Pb(II) İyonları Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Kinetiğine Etkisi.....	119
4.4.4.7. PABA-NWF yüzeyine Pb(II) İyonları Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini	120
4.5. PABA-NWF Karakterizasyon Çalışmaları.....	120
4.5.1. Spektroskopik Analiz	120
4.5.2. Elemental Analiz.....	122
4.5.3. Isısal Karakterizasyon	123
4.5.4. XPS Analizi.....	125
4.5.5. SEM Analizleri	128

4.5.6. EDX Analizleri	131
4.6. Metal İyonları Adsorpsiyonu Sonrası PABA-NWF Karakterizayon Çalışmaları.....	133
4.6.1. Spektroskopik Analiz	133
4.6.2. Isısal Analiz	134
4.6.3. XPS Analizi.....	137
4.6.4. SEM Analizleri	138
4.6.5. EDX Analizi	143
5. SONUÇLAR	147
KAYNAKLAR.....	150
ÖZGEÇMİŞ	166

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Sıcaklık artışı ile maddenin faz geçişleri.	33
Şekil 2.2. Benzoil Peroksitin ısı etkisiyle parçalanarak, 2 tane radikalik aktif tür oluşturması.	37
Şekil 2.3 Plazmayla başlatılan aşı polimerizasyonu.	40
Şekil 2.4. Plazmayla başlatılan aşı polimerizasyonu.	40
Şekil 2.5. Ön ışınlama yapılarak hazırlanan aşı polimerizasyonu.	41
Şekil 2.6. Tween 20' nin kimyasal yapısı.	43
Şekil 3.1. Plazma kullanılarak PABA modifiye edilmiş GMA aşılantı PE/PP dokumasız kumaş hazırlanmasının şematik gösterimi.	47
Şekil 3.2. Tez Çalışmalarında kullanılan Plazma Cihazı.	48
Şekil 4.1. Ar-Plazma sisteminde uygulanan güç ile PE/PP dokumasız kumaş yüzeyine GMA aşılantı derecesi değişimi. Aşılantı şartları; % 4 GMA, 40 ° C sıcaklık ve 2 saat reaksiyon süresi.	62
Şekil 4.2. Ar-plazma işlem süresinin NWF yüzeyine GMA aşılantı derecesine etkisi. Aşılantı şartları; %4 GMA, 40 ° C sıcaklık ve 2 saat reaksiyon süresi.	63
Şekil 4.3. NWF aşılantı derecesinin GMA derişimi ile değişimi. Aşılantı şartları; 40 ° C sabit sıcaklık ve 2 saat reaksiyon süresi.	65
Şekil 4.4. Aşılantı derecesinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi. Aşılantı şartları; %4 GMA derişimi ve 2 saat reaksiyon süresi.	66
Şekil 4.5. Reaksiyon süresinin aşılantı derecesine etkisi. Aşılantı şartları; %4 GMA derişimi ve 40 ° C reaksiyon sıcaklığı.	67
Şekil 4.6. PABA derişiminin modifikasyona etkisi. Reaksiyon parametreleri; çözücü: etanol, sıcaklık 80°C, reaksiyon süresi 48 saat.	69
Şekil 4.7. PABA derişiminin modifikasyona etkisi. Reaksiyon parametreleri; çözücü: IPA, sıcaklık 80°C, reaksiyon süresi 48 saat.	69

Şekil 4.8. PABA derişiminin modifikasyona etkisi. Reaksiyon parametreleri; çözücü: etanol ve IPA sıcaklık: 80 °C, reaksiyon süresi 48 saat.	70
Şekil 4.9. %30 PABA/ çözücü reaksiyon kinetiği. Reaksiyon sıcaklığı 80 °C.	71
Şekil 4.10. PABA-NWF adsorbentin Cu(II) adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL 10 ppm Cu(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.....	73
Şekil 4.11. PABA-NWF adsorbentin Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sürenin etkisi. Reaksiyon parametreleri; 50 mL 10 ppm Cu(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.....	74
Şekil 4.12. Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.	75
Şekil 4.13. Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.	75
Şekil 4.14. PABA-NWF adsorbentin Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL pH : 5,00 Cu(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.....	77
Şekil 4.15. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	78
Şekil 4.16. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.	78
Şekil 4.17. Başlangıç Cu(II) iyonları derişimlerinin değişik reaksiyon sıcaklıklarında, adsorpsiyon miktarına etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL, pH:5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.	80
Şekil 4.18. Sıcaklık değişimin, PABA-NWF yüzeyine Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00 50 mL 10 ppm Cu(II) çözeltisi.....	81
Şekil 4.19. Cu(II) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00 ve 30 mL 10 ppm Cu(II) çözeltisi. Desorpsiyon parametreleri; 30 mL, %3 HNO ₃ , desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	82
Şekil 4.20. PABA-NWF adsorbentin Co(II) iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL, 10 ppm Co(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.....	83

Şekil 4.21. PABA-NWF adsorbentin Co(II) iyonlarının adsorpsiyonuna, sürenin etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH 5,00 ve 50 mL 10 ppm Co(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.	84
Şekil 4.22. Co(II) İyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.	85
Şekil 4.23. Co(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.	85
Şekil 4.24. PABA-NWF adsorbentin Co(II) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH 5,00 ve 30 mL Co(II) çözeltileri, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.....	87
Şekil 4.25. Co(II) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.	88
Şekil 4.26. Co(II) iyonları adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.	88
Şekil 4.27. Başlangıç Co(II) iyonları derişimlerinin değişik reaksiyon sıcaklıklarında, adsorpsiyon miktarına etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL pH 5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.	89
Şekil 4.28. Sıcaklık değişimin, PABA-NWF yüzeyine Co(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00 ve 50 mL 10 ppm Co(II) çözeltisi.....	91
Şekil 4.29. Co(II) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00 30 mL, 10 ppm Co(II) çözeltisi. Desorpsiyon parametreleri; 30 mL %3 HNO ₃ , desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	92
Şekil 4.30. PABA-NWF adsorbentin Cr(III) adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL ve 10 ppm Cr(III) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.....	93
Şekil 4.31. PABA-NWF adsorbentin Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonuna, reaksiyon süresinin etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH: 5,00, 50 mL 10 ppm Cr(III) çözeltisi, 20 mg adsorbent 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.	94
Şekil 4.32. Cr(III) adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.	95
Şekil 4.33.. Cr(III) adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.	95

Şekil 4.34. PABA-NWF adsorbentin Cr(III) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH 5,00 ve 30 mL Cr(III) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C 200 rpm karıştırma hızı.....	97
Şekil 4.35. Cr(III) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	98
Şekil 4.36. Cr(III) iyonları adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	98
Şekil 4.37. Başlangıç Cr(III) iyonları derişimlerinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında, adsorpsiyon miktarına etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL pH:5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.	100
Şekil 4.38. Sıcaklık değişimin, PABA-NWF yüzeyine Cr(III) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00 ve 50 mL 10 ppm Cr(III) çözeltisi.....	101
Şekil 4.39. Cr(III) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00, 30 mL, 10 ppm Cr(III). Desorpsiyon parametreleri; 30 mL %3 HNO ₃ , desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	102
Şekil 4.40. PABA-NWF adsorbentin Cd(II) adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL ve 10 ppm Cd(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.....	103
Şekil 4.41. PABA-NWF adsorbentin Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna, sürenin etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH: 5,00 ve 50 mL, 10 ppm Cd(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.	104
Şekil 4.42. Cd(II) adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.	105
Şekil 4.43. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.	105
Şekil 4.44. PABA-NWF adsorbentin Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH: 5,00 ve 30 mL Cd(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C 200 rpm karıştırma hızı.....	107
Şekil 4.45. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.	108
Şekil 4.46. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği.	108

Şekil 4.47. Sıcaklık değişimin, PABA-NWF yüzeyine Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL pH:5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.	109
Şekil 4.48. Sıcaklık değişimin, PABA-NWF yüzeyine Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00 ve 50 mL 10 ppm Cd(II) çözeltisi.....	111
Şekil 4.49. Cd(II) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00 ve 30 mL 10 ppm Cd(II) çözeltisi. Desorpsiyon parametreleri; 30 mL, %3 HNO ₃ , desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.	112
Şekil 4.50. PABA-NWF adsorbentin Pb(II) adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL, 10 ppm Pb(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.....	113
Şekil 4.51. PABA-NWF adsorbentin Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna, sürenin etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH 5,00 ve 50 mL, 10 ppm Pb(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.	114
Şekil 4.52. Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.	115
Şekil 4.53. Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.	115
Şekil 4.54. PABA-NWF adsorbentin Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH: 5,00 ve 30 mL Pb(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C 200 rpm karıştırma hızı.....	116
Şekil 4.55. Pb(II) iyon adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.	117
Şekil 4.56. Pb(II) iyon adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği.....	117
Şekil 4.57. Başlangıç Pb(II) derişimlerinin değişik reaksiyon sıcaklıklarında, adsorpsiyon miktarına etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL pH:5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.	118
Şekil 4.58. Sıcaklık değişimin, PABA-NWF yüzeyine Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00 ve 50 mL, 10 ppm Pb(II) çözeltisi.	119

Şekil 4.59. Pb (II) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00 ve 30 mL 10 ppm Pb(II) çözeltisi. Desorpsiyon parametreleri; 30 mL, %3 HNO ₃ , desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.....	120
Şekil 4.60. a) NWF b) GMA-g-NWF c) PABA-NWF yapılarına ait FT-IR spektrumları.....	122
Şekil 4.61.a. NWF' ya ait termogram ve türevleri.	124
Şekil 4.61.b. GMA-g-NWF'e ait termogram ve türevleri.....	124
Şekil 4.61.c. PABA-NWF'e ait termogram ve türevleri.....	125
Şekil 4.62. a) NWF b) GMA-g-NWF ve c) PABA-NWF yapılarına ait XPS spektrumları.....	128
Şekil 4.63. a; NWF' e ait 500x, ve 1000x' deki SEM görüntüleri, b; GMA-g-NWF' e ait 500x, ve 1000x' deki SEM görüntüleri, c; PABA-NWF' e ait 500x, ve 1000x' deki SEM görüntüleri.....	130
Şekil 4.64. NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF yapılarına ait EDX spektrumları....	132
Şekil 4.65. a) PABA-NWF b) Cu(II) c) Co(II) d) Cr(III) e) Cd(II) ve f) Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait FT-IR spektrumları.....	133
Şekil 4.66. a)Cu(II) b)Co(II) iyonu adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait termogram ve türevleri.	135
Şekil 4.67. a) Cr(III), b) Cd(II) iyonu adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait termogram ve türevleri.	136
Şekil 4.68. Pb(II) iyonu adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait termogram ve türevleri.....	137
Şekil 4.69. Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapısına ait XPS spektrumu.	138
Şekil 4.70. a) Cu(II) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü b) Co(II) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.....	139
Şekil 4.71. a) Cr(III) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü, b) Cd(II) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.....	140
Şekil 4.72. Pb(II) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.....	141

Şekil 4.73. Pb(II) iyonları adsorplamış PABA-NWF'in SEM-haritalama görüntüsü.	142
Şekil 4.74. Cu(II) adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait EDX spektrumları.....	143
Şekil 4.75. Co(II) ve Cr(III) adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait EDX spektrumları.....	144
Şekil 4.76. Cd(II) ve Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait EDX spektrumları.....	145

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Başlıca bakır mineralleri.	5
Çizelge 2.2. Endüstride yaygın olarak kullanılan metaller ve kullanım alanları.....	11
Çizelge 2.3. Bazı ağır metallerin doğal sularda bulunma derişimleri ve izin verilen limit değerler [70].	12
Çizelge 2.4. Langmuir ve Freundlich izoterm karşılaştırması	19
Çizelge 2.5. Plazmada uygulanan gazların, yüzey etkileri.....	35
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve kimyasal molekül yapıları.	45
Çizelge 4.1. Cu(II) iyonları adsorpsiyonu için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar.	76
Çizelge 4.2. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	79
Çizelge 4.3. Co(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar.....	86
Çizelge 4.4. Co(II) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	89
Çizelge 4.5. Cr(III) adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar	96
Çizelge 4.6. Cr(III) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri ...	99
Çizelge 4.7. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar.....	106
Çizelge 4.8. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	109
Çizelge 4.9. Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar.....	114
Çizelge 4.10. Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	118
Çizelge 4.11. Elde edilen yapıların elemental analiz sonuçları.....	122
Çizelge 4.12. Yüzeydeki elementlerin XPS analizi yapılarak elde edilen % bileşimi.	126
Çizelge 4.13. Yüzeydeki elementlerin XPS analizi ile belirlenmiş bağlanma enerjileri.....	126

Çizelge 4.14.. EDX analizi ile, kumaş yapılar üzerinde belirlenmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.....	131
Çizelge 4.15. Yüzeydeki elementlerin % bileşimleri.	138
Çizelge 4.16. Yüzeydeki bulunan elementlerin bağlanma enerjileri.....	138
Çizelge 4.17. EDX analizi ile belirlenmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.	146

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μg	Mikrogram
g	Gram
mg	Miligram
μL	Mikrolitre
mL	Mililitre
L	Litre
dk	Dakika
eV	Elektronvolt
μS	Mikrosiemens
cm	Santimetre
mmol	Milimol
M	Molar
m/m	Kütle / Kütle

Kısaltmalar

DMF	Dimetilformamit
EDX	Enerji Dağılımlı X Işınları
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GMA	Glisidil Metakrilat
GMA-g-NWF	GMA Aşılınmış PE/PP Dokumasız Kumaş
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
IPA	İzopropil Alkol
rpm	Dakikada devir sayısı (revolution per minute)
NWF	PE/PP Dokumasız Kumaş
PABA	4-Aminobenzoik Asit
PABA-NWF	PABA Modifiye Edilmiş PE/PP Dokumasız Kumaş

PE	Polietilen
PP	Polipropilen
ppb	Milyarda bir (parts per billion)
ppm	Milyonda bir (parts per million)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
USEPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
UV	Ultraviyole
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Su canlı organizmaların fonksiyonlarını devam ettirebilmesi oldukça büyük bir öneme sahiptir. Yeryüzünün %70'ini kaplayan su, canlı organizmaların da büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Yeryüzündeki su kaynaklarının %1'inden daha az kısmı kullanılabilir özelliktedir.

Dünya nüfusunun %40'ına yakın kısmında şimdiden çok ciddi anlamda su sıkıntısı yaşanmaktadır. 1980'li yıllardan sonra kullanılan su miktarı iki katı artmıştır. Nüfusun hızla artması, artan kentleşme, sanayileşmenin hızla ilerlemesi bu gelişmelerin aksine mevcut bulunan su kaynaklarının ve su miktarının sabit kalması sebebiyle canlı organizmaların suya olan ihtiyacı her an artmaktadır [1]. Yeryüzündeki toplam suyun tamamına yakını okyanuslarda ve iç denizlerde bulunmaktadır ancak bu sular tatlı su kaynağı olmadığı için içme suyu için uygun olmadığı gibi, tarımsal alanda ve endüstriyel olarak kullanıma da uygun değildir. Dünyadaki su kaynaklarının sadece %2,5' i kullanıma uygundur. Bunun da %90'ına yakın kısmı kullanılamaz durumdadır. Ülkemizde kullanıma hazır suyun yaklaşık %20'lik kısmı içme ve kullanımda, %70'e yakın bir kısmı tarımsal sulamada, geri kalan kısmı da endüstride tüketilmektedir [2].

Su kaynaklarının tükenmesi sorununun yanı sıra "güvenilir su" kullanılması da ele alınması gereken diğer bir sorundur.

Günümüzde sanayileşme vazgeçilmez bir süreçtir ve bu süreçle birlikte oluşan, kullanılabilir su kaynaklarının kirlenmesinin de önüne geçilememektedir. Gelişen sanayi ile metal hammaddeler gibi ağır metallerin kullanımında da artış gözlenmektedir [3]. Özellikle otomotiv, boya, tekstil sanayisi, pil üretimi, petrol arıtımı gibi endüstriyel tesislerde yeterince arıtılmadan deşarj edilen atık sularda bulunan ağır metaller dolaylı ve direkt yollarla canlılara geçmektedir. Esasında yeraltı sularının kirliliği, çevre kirliliğinin doğal bir sonucudur [4].

Ağır metaller ekolojik sistem için potansiyel tehlikeliye sahiptir. Su kaynaklarında oluşan ağır metal kirliliğini önlemek için son yıllarda yapılan çalışmalarda artış gözlenmiştir.

Su genellikle iki ana doğal kaynaktan elde edilir: doğal olarak yüzey suyu, su gölleri, nehirler, dereler ve sondaj suyu gibi yeraltı suları [5]. Yeraltı suları, sürdürülebilirlik ve kullanılabilirlik açısından dünyada ana içme suyu kaynağı olarak tercih edilmektedir. Ancak bu su kaynakları çevresel kirlenmelere karşı çok savunmasızdırlar [6]. Yeraltı suları, yağış ve yüzey suları ile doldurulmaktadır. Bu sebeple, çevrenin diğer bileşenleriyle doğrudan ilişkilidir, ve atmosferik yağışlardaki herhangi bir değişiklik, yeraltı sularının kalitesinde değişime neden olmaktadır [7].

Yeraltı suyu kirliliği, günümüzün en önemli çevre sorunlarından biridir. Birçok ülkede büyük sorun haline gelmiştir [8]. Su kaynaklarını etkileyen kirlenici maddelerin çeşitliliğinin fazla olması, ağır metallerin düşük derişimlerde bile güçlü toksisitelere sahip olması, günümüzün çözülmesi gereken en önemli çevre problemleri arasında yer almaktadır [9].

Su ortamlarından ağır metalleri uzaklaştırma çalışmalarında çökeltme, oksidasyon, indirgenme, membran filtrasyonu, iyon değişimi, elektrokimyasal işlemler, biyolojik prosesler ve adsorpsiyon gibi çok farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır [10]. Kullanılan bu yöntemler arasında adsorpsiyon, sağladığı birçok avantajı bakımından ağır metal uzaklaştırmada kullanılan en uygun yöntemdir. Diğer yöntemlerin, ağır metallerin tam olarak uzaklaştırılamaması, düşük derişim ortamlarından istenilen verimin elde edilememesi, seçiciliklerinin az olması, atık olarak toksik madde içeren büyük hacimde çamur ortaya çıkması ve ortaya çıkan bu toksik atıkların giderilmesi için enerji ve maliyet gereksinimi vb. dezavantajları vardır [11]. Adsorpsiyon işleminde, düşük derişimlerde yüksek verim elde edilmesi, farklı iyon ortamlarında seçici olması, son yıllarda bu yöntemin geliştirilmesi için yapılan çalışmaların artmasını sağlamıştır [12]. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbent malzeme, bir taşıyıcı matriks ve buna bağlı fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Adsorpsiyonun ilk uygulamalarında, matriks olarak alüminyum oksit, silika, zeolit gibi inorganik taşıyıcı maddeler kullanılmıştır. Ancak günümüzde polimerik taşıyıcı matrikslerin, fiber, partikül, membran vb. istenilen şekilde üretilebilmesi ve uzaklaştırılmak istenen metale özgü fonksiyonel gruplar ile kolaylıkla modifiye edilebilmeleri sebebiyle, sentetik polimerik matriksler inorganik taşıyıcı matrikslerin yerini tamamen almış durumdadır [13]. Adsorpsiyon yüzeye bağlı bir proses olup, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli

parametreler, adsorbent madde olarak kullanılan malzemenin gözenekliliği, içerdiği fonksiyonel grupların miktarı vb. özellikleri önem kazanmaktadır [14]. Adsorbent madde geliştirme çalışmalarında, yüzey kaplama, polimerik malzemeye yeni fonksiyonel gruplar ekleme, yüzeyde radikalik türler oluşturma bakımından plazma, kullanılan diğer yöntemlere göre farklılıklar oluşturmaktadır. Plazma teknolojisi vakum ortamında polimer malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesini sağlamak için yapılan çalışmalarda çok yaygın kullanım alanı vardır [15]. İyonize olmuş gaz olarak da tanımlanabilen 'plazma' maddenin dördüncü hali olarak kabul edilmektedir. Plazma; iyonlar, serbest radikaller, fotonlar, elektronlar, uyarılmış ve uyarılmamış haldeki nötr atomlar ve moleküllerden oluşmaktadır [16].

Plazma teknolojisini, diğer yüzey modifikasyon yöntemlerinden (UV, kimyasal yüzey modifikasyonu) ayıran en önemli özellikler; bu yöntemde çözücü, başlatıcı gibi parametreler olmadığından elde edilen ürünlerin saflığı oldukça yüksektir. Plazma teknolojisinde polimerik malzemenin yığın özellikleri değişmeden kalır, sadece yüzeyin kimyasal ve fiziksel özellikleri değişir [17]. Bu avantajlarının yanı sıra, plazma teknolojisinin son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılmasının en önemli nedeni, hiçbir atık bırakmadığından dolayı, çevre dostu bir yöntem olarak tanımlanmaktadır [18].

Bu tez çalışmasında, plazma tekniği kullanılarak aşı polimerizasyonu ile NWF yapı üzerine GMA monomeri aşılanmış ve polimer zincirinde bulunan epoksi grupları üzerinden PABA ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen bu yeni polimerik adsorbentin, Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını uzaklaştırılma kapasiteleri incelenmiştir.

Çalışmada gövde polimer olarak kullanılan NWF, yüksek gözenekliliğe sahiptirler, uygulama kolaylığı bakımından, ağır metal uzaklaştırma çalışmalarında kullanılan en avantajlı malzemelerdendir.

Bu tezde adsorbent madde gövde polimer olarak NWF yapıların seçilmesi, yüzey modifikasyon tekniği olarak plazma teknolojisinin kullanılması, çalışmayı özgün kılan en önemli özelliklerdendir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bakır Cu (II) Kimyası

2.1.1. Bakırın Kimyasal Yapısı

Bakır, yüksek iletkenliğe sahip $8,93 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğunda oldukça ağır bir metaldir. Atom numarası 29'dur, yüksek erime ve kaynama noktasına sahiptir. Atom ağırlığı $63,546 \text{ g/mol}$ olan 1B grubu geçiş metali olan bakır ilk kez Mısırlılar tarafından üretilmiştir. Doğada 200'den fazla bakır minerali olduğu halde bunlardan %10'u bakır cevheri olarak endüstride kullanılmaktadır [24]. Endüstride bakırın önemli olmasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının en önemli nedenleri, yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olması, fiziksel şartlara direncinin yüksek olması, şekillendirilebilme özelliklerinin bulunması sayılabilir [19]. Özellikle borular, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [20].

Bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 yükseltgenme basamaklarında bulunur. [21]. Su ortamında, bakır üç geniş kategoride bulunabilir: parçacıklar, koloidal ve çözünür. Çözünmüş faz hem serbest iyonları hem de organik ve inorganik ligandlara komplekslenmiş bakır içerebilir. Bakır, karbonat, nitrat, sülfat, klorür, amonyak, hidroksit ve hümitik malzemeler gibi sert bazlar içeren kompleksler oluşturur. Sulu çözeltilerde Cu (+2) daha yaygın olmasına rağmen, oksidasyon durumunun (+1), (+2) ve (+3) bakır kompleksleri bilinmektedir. Cu (+1) tipik bir yumuşak asittir. Cu (+2) iyonu, pH'da 6'ya kadar olan pH değerlerinde ana türdür; pH 6,00 - 9,30 'te sulu CuCO_3 yaygındır ve pH 9.3-10.0'da, sulu $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ iyonu baskındır [22]. 6,50'in altındaki bir pH'ta, serbest bakır iyonları baskın bakır içeren türlerdir. [23].

Yeryüzünde metalik olarak bulunmasının yanı sıra, bakır minerali sülfürlüleri (kalkosit, kalkopirit, bornit, kovelit, enarjit) ve oksitliler (malahit, kuprit ve brokantit'tir) olarak iki grup altında toplanabilir [24].

Başlıca bakır mineralleri ve kimyasal formülleri Çizelge 2.1.' de gösterilmiştir [25].

Çizelge 2.1. Başlıca bakır mineralleri.

Mineralin adı	Kimyasal Formülü
Kalkosit	Cu_2S
Kalkopirit	$CuFeS_2$
Bornit	Cu_5FeS_4
Kovelit	CuS
Enarjit	Cu_3AsS_4
Malahit	Cu_2CO_3
Kuprit	Cu_2O
Brokantit	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$

2.1.2. Bakırın Kullanım Alanları ve Toksisitesi

Doğada fazla miktarda bulunan bakır metali sulara, boru ve bağlantı parçalarının aşınması sonucu karışabilir [26]. Bakırın kullanıldığı endüstriyel atık sularda bakır, $CuCO_3$ bileşiği ve Cu (II) iyonları şeklinde bulunur. Özellikle tarımda kullanılan, böcek öldürücüler doğada birikme sebeplerindedir. Bakırın canlı organizmalar üzerinde yarattığı zararlar, canlının yapısına, büyüklüğüne, bakırın kimyasal yapısına, miktarına ve etki süresine göre değişmektedir [27]. Bu nedenle az miktarlardaki bakır basit yapıları canlılarda ölümcül etki gösterirken; büyük boyutlardaki canlılarda aynı miktarın organizmada bulunması zorunludur. Ancak fazla düzeydeki birikim her türlü canlı için tehlikelidir. Bakırın vücutta birikmesiyle vücuttaki iyon dengesi bozulmakta, enzimlerin ve bazı organların aktivitelerini değiştirmektedir. [28].

2.2. Krom Cr(III) Kimyası

2.2.1. Kromun Kimyasal Yapısı

Krom elementinin atom numarası 24, atom kütlesi 51,99 olan 6B grubunda bulunan bir geçiş metalidir.

Kromun atom ağırlığı, 50,0 - 53,0 – 54,0 olan izotopları mevcuttur. Parlak metalik gri renklidir. Suda çözünmez, HCl ve seyreltik H₂SO₄ içinde çözünür. Krom asitlere ve ateşe karşı son derece dirençli, sert bir metaldir. Tüm organik çözücü ve korozif maddelere karşı dirençlidir. Erime noktası, 1857 °C dir.

Krom kimyasal bileşiklerinde çok farklı oksidasyon basamaklarında bulunur. Krom(I), krom (IV) ve krom (V) nadir görülürken, krom (II), krom (III), krom (VI) ise görülen en yaygın türleridir. Krom (II) bileşikleri bazik, krom (VI) bileşikleri ise asidik özelliktedir. Krom (III) ise amfoter özelliktedir [29]. En kararlı ve en yaygın görünen tür ise krom (III) 'tür, fiziksel ve kimyasal etkiler ile çözünebilen krom (III) tuzlarına dönüşmektedir [30]. Krom (VI) ise doğada daha az bulunur ve sudaki varlığı endüstriyel ve evsel atıksulardan ortaya çıkmaktadır.

2.2.2. Kromun Kullanım Alanları ve Toksisitesi

Krom (III) canlılar için eser miktarda ihtiyaç duyulmasına karşın, yüksek miktarda bulunması canlı organizma için toksik etkiye sebep olmaktadır. Krom (VI) bileşikleri ise krom (III) ile kıyaslandığında çok daha ciddi toksisiteye sahiptir. İnsan sağlığı için tehlikeli olan krom yapısı krom (VI)'nın miktarını belirlemenin zorluğu sebebiyle, toplam krom olarak ölçülmektedir [31]. Ancak WHO tarafından belirlenen sınır değerlerin aşılması durumunda daha ileri analizleri kullanılarak ayrı ayrı ölçülmesi gerekmektedir [32]. Krom(VI) deniz suyuna karıştığında, bazı sucul bitkilerin fotosentez yapmasına engel olur, balıklarda üremeyi azaltır ve balık ölümlerine sebep olur. İnsanlarda ise, temas durumunda, deri ve solunum yollarının mukozalarında tahrişe neden olur. Yara ve ülserle neden olan yanıklar oluşturur. Krom (III) ve krom (VI)' ya karşı hassasiyet, alerjik reaksiyonlara, gözlerde ve burunda kızarıklıklara, kaşıntı ve döküntülere sebep olur. Çok yükseltgen bir madde olan krom (VI)'nın sindirim sistemi ile alınması durumunda ise, mide ve bağırsaklarda ülser, nekroz ve ölüme sebep olabilir.

2.3. Kurşun Pb(II) Kimyası

2.3.1. Kurşunun Kimyasal Yapısı

Doğada bulunan elementler arasında 34.sırada bulunan kurşun (Pb) elementinin atom numarası 82'dir. Atom kütlesi 207,0' dir ve metalik parlaklığa sahip bir elementtir. Kaynama noktası 1525°C' dir. Aşınmalara karşı oldukça dayanıklıdır, kolayca şekil verilebilen kurşun, değişik alaşımlar olarak kullanılmaktadır [33]. Doğada, 208, 206, 207 ve 204 kütle numarasına sahip olmak üzere farklı izotoplarda bulunur. [34].

Kurşun elementine ait PbO, Pb₂O₃, PbO₄, PbO₂ ve Pb₂O olmak üzere 5 farklı oksitli bileşiği vardır. Çevresel şartlara karşı en kararlı bileşiği PbO'dur. Kurşun normal şartlarda suda çözünmez ancak suda çözülmüş PbCO₃ ve Pb(CO₃)₂⁻² bileşikleri halinde bulunur. Suda çözünen kurşun bileşiklerinden en iyi bilinen Pb(C₂H₃O₂)₂ [35].

2.3.2. Kurşunun Kullanım Alanları ve Toksikitesi

Madencilik ve ergitme faaliyetleri, akü santrali emisyonları, akü yeniden işleme tesisi atıkları, otomotiv egzoz emisyonları, kurşunlu akaryakıt dökülmeleri, çöp yakma tesislerinin bertarafı ve belediye ya da endüstriyel arazi sızıntısı sızıntıları nedeniyle yeraltı sularında kurşun kirliliği oluşabilir[36].

Kurşun doğal yollarla, solunum yolu ile besinlere karışarak canlı organizmalara girerek, organizmalar için oldukça toksik olmaktadır. Kurşun, yeryüzüne metal ve bileşik olarak yayılan ve az miktarlarında bile zehirleyici özellik gösteren en önemli ağır metaldir [37]. Kurşun kas ve kemiklerde birikme yapar. İnsan sağlığı açısından çok fazla zararı bulunmaktadır [38]. Normal şartlarda insan bünyesi günde en fazla 2 mg kadar kurşunu bünyesinden uzaklaştırabilmektedir. Bu nedenle kullanım sularının çok az miktarda dahi olsa kurşun içermemesi gerekmektedir [39]. Müsade edilebilen maksimum sadece 0,05 ppm'dir [40]. Müsaade edilen sınır edilen değer olmasına karşın, kurşunun zararını etkileyen parametreler vardır; kurşunun çözülmüş halde veya bileşiği halinde olması, ortamın pH değeri ve diğer zehirli elementlerin varlığı kurşunun toksitesini etkileyen parametrelerdir [41]. Kurşun, yüzyıllar boyunca biriken bir metabolik zehir olarak bilinen çevrede her yerde bulunan bir iz elementtir. Kurşun zehirlenmesine en duyarlı gruplar fetüsler ve çocuklardır. Kurşunun merkezi sinir sistemi

üzerindeki etkisi özellikle ciddi olabilir. Çocuklarda merkezi sinir sistemi geliştirmek, hiperaktivite, sinirlilik, baş ağrısı, öğrenme ve konsantrasyon güçlüklerine neden olabilir.[42].

2.4. Kobalt Co(II) Kimyası

2.4.1. Kobaltın Kimyasal Yapısı

Kobalt, 1739'da bir İsveçli kimyacı olan Georg Brandt tarafından keşfedilen Atom numarası 27, simgesi Co, atom ağırlığı ise 58.9332 g/mol olan elementtir. Kobalt'ın birincil cevherleri kobaltit (CoAsS) ve eritrit ($Co_3 (AsO_4)_2$) [43]. Kobalt gümüş-beyaz, çevresel şartlara dayanıklı, parlak, kırılğan bir elementtir. Periyodik tablonun VIII. Grubunun bir üyesidir. Demir gibi, mıknatıslanabilir. Fiziksel özelliklerinde demir ve nikel benzer. Kobalt elementi, kimyasal olarak oldukça aktiftir ve bu aktivitesi ile birçok bileşik oluşturur. Kobaltın radyoaktif bir izotopu olan Kobalt-60, gama ışınlarının önemli bir kaynağıdır ve bazı kanser türlerini ve tıbbi bir izleyici olarak kullanılır. Kobalt-60, uzun bir yarı ömre sahiptir ve beta çürüme yoluyla nikel-60'a dönüşür. Kobalt havada kararlıdır ve suya karşı dayanıklıdır, ancak seyreltik asitler tarafından yavaş olsa da bozunmaya uğrar. Kobalt bileşikleri yüzyıllar boyunca porselen, cam, seramik, fayans ve emayeleri renklendirmek için kullanılmıştır. Bu bileşiklerin bazıları şu şekilde bilinmektedir: kobalt mavisi, ceruleum, yeni mavi, smalt, kobalt sarısı ve kobalt yeşili. Boya olarak kullanılmasına ek olarak, B1 vitamininin önemli bir parçası olduğu için kobalt insan beslenmesi için de önemlidir. Yeryüzünde ortalama olarak en az bulunan elementlerdendir [44].

2.4.2. Kobaltın Kullanım Alanları ve Toksisitesi

Kobalt özellikle askeri alanda önemli kullanım alanına sahip bir elementtir. Kobalt, malzemelere manyetik özellikler katmak, malzemenin uğradığı korozyon etkisini azaltma ve malzemelerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla alaşımlarda, alaşım elementi olarak da kullanılır [45].

Havada bulunan kobaltın partikül halinin solunum yoluyla ve cilt ile teması ile kobalt zehirlenmesi yaşanır [46]. Partikül halinde canlı organizmalara giren kobalt ciğerlerde çözünerek vücut sıvılarına karışır [47]. Suda çözünür kobalt bileşikleri

canlı organizmaya girdiğinde %75' i atılırken geriye kalan kobalt iç organlarda toplanmaktadır [48]. Uzun süre kobaltla etkileşimde kalındığında solunumla ilgili sıkıntılara neden olmaktadır [49]. Kobalt ve kobalt bileşiklerinin canlı organizmalarda kansere yol açtığına dair kesin veriler bulunmamaktadır. Kobalt bileşikleri insan sağlığı açısından ciddi anlamda sorun oluşturduğundan dolayı kanserojen madde gibi önlem alınmalıdır [50] [51]. Kobaltın vücuttaki normal miktarı en fazla 300 µg' dir ve fazlası olduğu durumlarda iç organlarda birikme yapmaktadır [52].

2.5. Kadmiyum Cd(II) Kimyası

2.5.1. Kadmiyumun Kimyasal Yapısı

Kadmiyum simgesi Cd olan atom ağırlığı 112,40 g/mol olan mavimsiyah renkli yumuşak yapıda bir metaldir. Nemli ortamlarda uzun süreler sonunda oksitlenir, oksitlenmiş hali kararlı yapıda olup metalin yüzeyini kaplar. Periyodik tabloda IIB grubunda yer almaktadır. Bileşiklerinde (+2) değerlikli halde bulunur. Kadmiyumun ¹⁰⁴Cd ile ¹¹⁸Cd arasında farklı izotopları vardır. Doğada en fazla ¹¹⁰Cd ve ¹¹⁴Cd izotopları vardır. Kadmiyumun erime noktası 321°C'de ve kaynama noktası 767°C' dir. Yoğunluğu 8,65 g/cm³tür [53].

2.5.2. Kadmiyum Kullanım Alanları ve Toksikitesi

Kadmiyum, çevrede ve endüstriden çok çeşitli kaynaklardan yeraltı sularında mevcut olabilir. Bir kaynak, kadmiyumun toprağa kolayca nüfuz ettiği, özellikle tahıl ve yapraklı sebzelerin yetiştirilen gıda maddelerini yutmasıdır. Kadmiyum doğal olarak veya kanalizasyon çamuru, gübreler, kirliliği yeraltı suyu veya madencilik atıklarından kirletici olarak meydana gelebilir [54]. Kadmiyum besin zincirine kolaylıkla dâhil olabilmektedir, ekosistem ve canlı organizma açısından tehlikeli olmaktadır [55]. Kadmiyumun temel biyolojik işlevi yoktur ve insanlar için çok zehirlidir. Kronik maruziyette, vücutta, özellikle böbreklerde ve karaciğerde de birikir [56]. Dumanların solunmasından ve kadmiyum tuzlarının alınmasından kaynaklanan akut zehirlenmeler de meydana gelebilir ve kadmiyum klorür ile kendini zehirlemeden ölüm bildirilmiştir. İnsan sağlığı riskleri üzerine yapılan bir araştırma, kadmiyumun daha yüksek dozlarda solunduğunda birçok hastalığa neden olduğunu göstermektedir [57]. Kadmiyum toprakta bitkiler tarafından

kolaylıkla alınıp besin zincirine girebilmektedir, bu canlı organizmalar açısından ciddi bir sorun oluştururken, topraktan sulu ortamlara ulaşması da önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır [58]. Diğer taraftan yarılanma ömrünün 500 yıldan fazla olması, hangi şartlarda olursa olsun Cd kirliliği için önlemlerin artırılmasını gerektirmektedir [59].

2.6. Ağır Metal ve Ağır Metal Kirliliği

Terim olarak ağır metal, atom ağırlıkları 63,5 ile 200,6 arasında olan, yoğunlukları $3,5 \text{ g/cm}^3$ ile 7 g/cm^3 arasında değişen nispeten yüksek yoğunluklu, düşük derişimlerde bulduklarında bile toksik özelliği olan metal veya metaloid elementler olan civa (Hg), kadmiyum (Cd), arsenik (As), krom (Cr), talyum (Tl), çinko (Zn), nikel (Ni), bakır (Cu) ve kurşun (Pb)'u ifade eder. Toprak ve su kirliliği yaratan bu elementler için 'ağır metal' terimi literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır [60]. Bu metaller yerkabuğunda ve doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Hava yolu, su ve besin zinciriyle canlı organizmalara girmektedirler. Ağır metaller doğadaki biyolojik sistemlerde biyoakümülatif olmalarından dolayı eser miktarda bile olsa biyolojik sistemler için toksik etkiye sahiptirler [61]. Bilinen en zararlı ağır metaller civa (Hg), kurşun (Pb), kadmiyumdur (Cd). Bu metaller çok düşük derişimlerde dahi çok zehirlidirler ve hiçbir biyolojik olarak işlevleri yoktur. İkinci grup olarak arsenik (As), talyum (Tl) bizmut (Bi), antimon (Sb) ve indiyum (In) sayılabilir [62]. Bu metaller de canlı organizmalar için biyokimyasal açıdan gerekli değildir. Üçüncü grupta ise bakır (Cu), çinko (Zn), kobalt (Co), nikel (Ni), vanadyum (V), krom (Cr), selenyum (Se) ve demir (Fe) vardır. Bu metallerin eser miktarları biyokimyasal olarak canlı organizma için gerekli metallerdir [63]. Düşük miktarlarda olmak şartıyla katalizör olarak enzim aktivasyonunda rol almaktadırlar ve insan yaşamı için vazgeçilmezdir [61]. Bununla birlikte, belli derişim üzerine çıkıldığında canlı organizmalar için zehirli olabilmektedir. Bu grup elementlerinden Ni, Cr, Cu ve Se'nin ise fazla miktarının nükleik asitlerle etkileşime girerek kanserojen etkiye neden olduğu bilinmektedir [64]

Yeryüzünde doğal olarak bulunmalarının yanı sıra, ağır metallerin çevreye yayılmalarının nedenleri, tarımsal kaynaklı olarak gübreler, pestisitler, teknolojinin gelişmesiyle sanayi alanında artan ağır metal kullanımınıdır [65]. Çünkü ağır

metaller çok farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptirler, bu da onların birçok sanayi alanında kullanılmalarını sağlamaktadır. Özellikle madencilik, deri sanayi, enerji üretim tesisleri, fotoğraf endüstrisi gelişmesiyle ağır metallerin çevreye yayılması artmıştır. Sonuç olarak ağır metaller, toprak ve kayaların doğal jeokimyasal ayrışmalarının yanı sıra çeşitli antropojenik kaynaklardan, canlı organizmaların su ve besin zincirlerine katılmaktadırlar [66]. Evsel atıklar, asit yağmurları, çöp depo alanlarındaki sızıntılar da atık sulardaki ağır metal derişimlerinin artmasına neden olmaktadır. Ağır metal içeren sulama suları ile sulanan tarım alanlarında yetiştirilen sebze ve meyvelerde bu elementlerin tespit edilmesi, bize ağır metallerin besin zincirine bu yolla girdiğini göstermektedir. Metal kirliliği, organik kirlenme gibi biyolojik veya kimyasal yollarla parçalanamaz, sadece bir metal bileşiği başka bir metal içeren yapıya dönüşür ve metal iyonu hiçbir zaman kaybolmaz [67]. Endüstriyel alanda sıklıkla kullanılan ağır metaller ve kullanım alanları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Endüstride yaygın olarak kullanılan metaller ve kullanım alanları.

Metal Adı	Kullanım Alanları
Kurşun (Pb)	Piller, benzin, cephane, boru yapımı, tank, alaşımlar, folyo,
Civa (Hg)	Amalgam, katalizör, ark lambaları, ayna kaplaması, civa-buhar ampulleri,
Bakır (Cu)	Kağıt endüstrisi, gübre, demir çelik,
Nikel (Ni)	Enerji üretimi, kağıt sanayi, gübre sanayi,
Krom (Cr)	Otomobil sanayi, nükleer araştırmalar, renk pigmentleri,
Kadmiyum (Cd)	Metal üretimi, metal alaşımlar, yangın alarm sistemleri, fotoğrafçılık, Ni-Cd pilleri,
Çinko (Zn)	TV ekranları, floresan lamba, sabun yapımı, boya yapımı
Arsenik (As)	Metal kaplama, maden işleme, cam ve iletken endüstrisi
Kobalt (Co)	Bataryalar, mıknatıs, rezistanlar, petrol ürünleri, renk pigmentleri

Canlı organizmalar için, alınan metale ve miktarına bağlı olarak, ağır metaller ciddi sağlık sorunları ortaya çıkabilmektedir [68]. Ağır metaller canlı organizmalarda bulunan, amin (-NH₂), karboksilik asit (-COOH), ve tiyol (-SH) gruplarını içeren proteinlerle kompleks oluşturmaktadırlar. Ağır metaller bu yapılara bağlandığı zaman canlı organizmaların enzim ve protein yapıları etkilenir.

Amerika Çevre Koruma Birimi, EPA “Environmental Protection Agency” tarafından belirlenmiş olan atık sularda çok bulunan bazı ağır metallerin konsantrasyonları ve izin verilen limit konsantrasyonları aşağıda gösterilen Çizelge 2.3’te verilmiştir [69].

Çizelge 2.3. Bazı ağır metallerin doğal sularda bulunma derişimleri ve izin verilen limit değerler [70].

Metal Adı	Konsantrasyon (µg/L)	İzin verilen limit (µg/L)
Bakır (Cu)	2,9 – 9,2	100
Kurşun (Pb)	5,8 – 34	6
Kadmiyum (Cd)	1,8 – 8	10
Krom (Cr)	10,8 – 15,24	50
Cıva (Hg)	0,012 – 0,025	2
Arsenik (As)	50	20
Selenyum (Se)	5 – 71	5
Çinko (Zn)	76,6 – 180	1000
Nikel (Ni)	7,1 – 56	1500
Gümüş (Ag)	0,1	5

2.6.1. Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri

Sanayide kullanılan ve sonrasında yeterince arıtılmadan tahliye edilen atık sular fazla miktarda ağır metal içermektedir. Bu suların çevreye yayılmasıyla ortaya çıkan çevre kirliliğini kontrol altına alabilmek adına, son yıllarda yapılan çalışmaların sayısı oldukça artmıştır [71]. Ağır metal endüstrileri tarafından yaratılan kirlilik, metal içeren atık suların çevreye yayılması yoluyla olur, genellikle kısmen işlenmiş veya işlenmemiş atıkların, içme suyu kaynaklarını, tarımsal sulama sularını, yerel su kaynaklarını kirleterek olası tehlikelere neden olabilir. Ağır metal içeren endüstriyel atık suların, alıcı ortamlara yayılmasından önce arıtılması, ekolojik dengenin korunması ve insan sağlığı açısından oldukça önemlidir [72]. Ağır metal içeren endüstriyel atık suların arıtılması için geliştirilen yenilikçi süreçler, genellikle toksisiteyi azaltmaya yöneliktir [73].

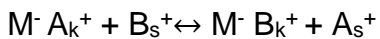
Metal içeren atık suların çevreye yayılmasından önce işlenmesi gerekmektedir, bu işlem süreci için ağır metal uzaklaştırma amacıyla birçok ayırma teknikleri geliştirilmiştir [74]. Atık sularda; iyon değiştirme, ters osmoz, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, biyolojik adsorpsiyon, adsorpsiyon gibi yöntemler ağır metal giderimi için kullanılan geniş çaplı ayırma teknikleridir [75].

2.6.2. İyon Değiştirme

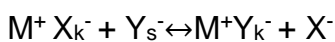
İyon değiştirme yöntemi de atık sulardan metal uzaklaştırmak için endüstride sıklıkla kullanılan en eski yöntemlerden biridir. İyon değiştirici olarak kullanılan malzemeler, katı fazda bulunan hareket kabiliyeti olan iyonlar ile, sıvı fazda benzer yapıda olan farklı iyonların yer değiştirmesini sağlamaktadır [76].

İyon değiştirici olarak kullanılan malzemeler, iyon geçişine izin veren, ağ yapıya sahip genellikle sentetik veya organik reçinelerdir [77].

İyon değiştirici malzemeler genel olarak incelendiğinde iki ana gruba ayrılırlar. Bunlar; anyon ve katyon değiştirici malzemeler. İyon değiştirme işlemi, aşağıdaki prensip üzerinden yürümektedir.



Katyon değiştirici malzemeler



Anyon değiştirici malzemeler

Bu yöntemin dezavantajı, kullanılan iyon değiştirici matriks, organik ve atık sudaki diğer katı maddeler tarafından kolayca kirletilmektedir. Bu sebeple seyreltik metal çözeltilerinde kullanılabilse bile yüksek derişimli metal çözeltilerinde kullanılamamaktadır. Ayrıca iyon değişiminin seçici olmaması, iyon değişiminin çözelti pH'ına oldukça duyarlı olması ve yöntemin pahalı olması, iyon değiştirme yönteminin atık sulardan metal uzaklaştırmak için kullanılmamasının en önemli sebeplerindendir [78].

2.6.3.Ters Ozmoz

Ters ozmoz yöntemi, çözeltideki çözünmüş kirleticileri yüksek basınç yardımıyla yarı geçirgen bir zar yardımıyla süzme işlemdir. Ters ozmozda, ozmotik basınçtan daha büyük bir basınç ortamında yarı geçirgen zar kullanılarak ağır metallerin süzülerek ortamdan ayrılması sağlanır. Maliyet olarak bu yöntem de yüksek maliyetli bir yöntemdir [79].

2.6.4. Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonu yöntemi, sıvı örnek içerisindeki kirlilik yaratan partiküllerin yüzeyde biriktirilmesidir. Bu uygulama fiziksel bir uygulamadır. Filtrasyon sisteminde kullanılmak üzere, partiküllerin yüzey üzerinde kalması için uygun gözenek çapına sahip filtreler kullanılır.

Ancak bu yöntemde filtrasyon sonrası çözünmüş katı madde derişimi azalmaz, dolayısıyla suyun tekrar kullanımı söz konusu olmamaktadır ve bu da yöntemin en önemli dezavantajlarından [80].

2.6.5. Biyolojik Adsorpsiyon

Biyolojik adsorpsiyon yöntemi, bir çözelti veya sıvı ortamından uzaklaştırılması hedeflenen kirleticinin cansız biyokütle tarafından adsorbe edilerek ya da kütlede birikimidir [81]. Adsorbent olarak kullanılan biyolojik malzemelerin yapılarında oksijen, azot ve kükürt bulunduran fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Deneysel olarak birçok çalışma olmasına rağmen, gerçek boyutta çalışmaların azlığı bu yöntemin dezavantajıdır [82, 83].

2.6.6. Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme yöntemi, maliyetinin düşüklüğü ve işlemin kolaylığı açısından en yaygın kullanılan geleneksel yöntemdir. Ancak, bu yöntemde metalleri kabul edilebilir bir seviyeye indirmek için çok miktarda kimyasal madde kullanmak gereklidir ve kullanılan bu kimyasal maddeler işlem sonunda ortaya çıkan çamurumsu yapıda toksik olarak kalmaktadır[84]. Metal çökeltilerinin birikmesi ve çamur bertarafının uzun vadeli çevresel etkileri düşünüldüğünde bu yöntemin çevre kirliliği açısından çok etkili olmadığı görülmektedir [85].

Geliştirilen bu tekniklerin uygulanma ve uzaklaştırılan metal iyonu miktarı açısından birçok avantaj ve dezavantajları vardır. Ancak çevreye yayılan atık su miktarını azaltmak hem de arıtılmış atık suyun kalitesini artırmak için daha ucuz ve daha etkili teknolojilerin geliştirilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan görülmektedir ki, adsorpsiyon en etkili ve en ekonomik, ağır metal uzaklaştırma tekniklerindedir. Adsorbent maddelerin geliştirilmesi adına, son yıllarda, metal bağlayıcı kapasiteleri olan düşük maliyetli adsorbentlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır [86].

2.7. Adsorpsiyon

Atık sulardan ağır metal uzaklaştırmak için geliştirilen yöntemler arasında alternatif arıtma teknikleri arasında adsorpsiyon oldukça önemli bir yere sahiptir [87]. Çevre dostu bir yöntem olması, kirletici giderme yüzdeleri, adsorbe edilen türlerin kolayca desorbe olabilmesi, tekrar kullanılabilmesi ve adsorbent olarak seçilen malzemenin maliyet açısından uygun olması adsorpsiyon yönteminin en büyük avantajlarından [88].

Adsorpsiyon, gaz-katı, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, ya da sıvı-katı gibi farklı veya aynı iki fazın ara yüzünde, uzaklaştırılmak istenen maddelerin birikmesini içeren, kütle transfer prosesidir. Su arıtımında kullanıldığında, atık sularda bulunan, uzaklaştırılmak istenen iyon veya moleküller sulu çözeltilerden katı yüzeylere adsorbe olarak ayrılmaktadır [89]. Ara yüzeyde biriken madde adsorplanan maddedir ve adsorbe edici materyal de adsorbent olarak adlandırılır. Adsorbatların ve adsorbentlerin özellikleri oldukça spesifiktir ve kimyasal yapılarındaki bileşenlerine bağlıdır. Adsorbentlerin bileşenleri esas olarak uzaklaştırılmak

istenen metal iyonu ile etkileşime girerek, metal iyonunun atık sudan uzaklaştırılmasından sağlamaktadır [90] .

Adsorpsiyon işleminde, adsorbe edilen maddenin yüzeyde tutulmasını sağlayan 2 kuvvet vardır. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbe edilen madde ile adsorbent yüzeyindeki atomlar arasında oluşan elektrostatik etkileşimler sonucu meydana gelir [91]. Fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlar ve çekim kuvvetleri zayıf etkileşimlerdir [92]. Adsorplanan madde katı yüzeyin kristal örgü yapısının içine giremez ve çözünemez, fakat katı yüzeyin tamamını kaplayacak şekilde tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon zayıf etkileşimlerden oluştuğu için tersinir bir reaksiyondur [93]. Adsorbe olan molekül, yüzey üzerinde hareketli halde bulunur. Adsorpsiyon enerjisi düşüktür, bu adsorpsiyon türünde aktivasyon enerjisi gerekli olmadan adsorpsiyon başlayabilir ve fiziksel adsorpsiyon sıcaklık artışı ile azalır [94].

Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorbe edilen madde ile katı malzemenin yüzeyi arasında kuvvetli kimyasal bağlar meydana gelir [95]. Kimyasal adsorpsiyon işlemi yüksek enerjili adsorpsiyon tepkimesidir, adsorbent madde üzerindeki aktif bölgelerle çözünen arasında kuvvetli kimyasal bağlar oluşmaktadır. Tepkime tersinmezdir ve tek tabakalıdır [96]. Adsorpsiyon sırasında dışarıya verilen ısı, tepkime ısısından daha fazladır. Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekir ve sıcaklıkla artar. Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket edemezler. Adsorbe edilen moleküller belirli bölgelerde lokalize olurlar ve bu nedenle ara yüzeyde göç etmek için serbest değildirler [97].

Fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlanmalar moleküller arasında oluşurken kimyasal adsorpsiyonda oluşan bağlar moleküllerin içinde oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyondan kısmen daha üstün kılan özelliği ise tersinir bir işlem olmasıdır [98]. Adsorpsiyonun en önemli parametrelerinden biri olan, yeniden kullanılabilirlik fiziksel adsorpsiyonun en büyük avantajıdır. Adsorbe edilen madde adsorbent yüzey üzerinden uzaklaştırılıp yeniden kullanılabilirken, kimyasal adsorpsiyonda tekrar kullanılabilirlik, adsorbe edilen maddenin özelliklerine göre değişir [99]. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşimin çok hızlı olduğu gözlenirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa göre değişir. Dolayısıyla fiziksel adsorpsiyon enerjisi düşükken kimyasal adsorpsiyonun enerjisi yüksektir [100]. Fiziksel adsorpsiyon atık sulardan arıtma işlemlerinde özellikle

düşük miktarlarda bulunan kirleticilerin uzaklaştırılmasında önemli olmaktadır [101].

2.7.1. Adsorpsiyon İzotermi ve İzoterm Modelleri

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon işlemi, fazlar arasında kantitatif bir denge dağılımını içerir. Miktarı bilinen, uzaklaştırılmak istenen maddeyi içeren çözelti adsorbent madde ile denge halindedir. Çözelti fazından kaybolan madde miktarının katı yüzey olan adsorbent madde tarafından adsorbe edildiği varsayılmaktadır [101]. Çözelti, sabit miktardaki adsorbent madde ile temas ettiği sürece, çözeltilde adsorplanan madde miktarı, adsorbent maddenin yüzeyinde bulunan madde miktarı ile denge durumuna gelene kadar azalma gösterir. Adsorpsiyon dengesine ulaşılmasının sonrasında adsorplanan maddenin çözelti fazındaki miktarı değişmez. Bu stabilite sağlandığında adsorpsiyon dengesine ulaşılmış olunur [102].

Adsorpsiyon sürecinin bu denge hali 'adsorpsiyon dinamiği' olarak bilinmektedir. Denge konumuna ulaşan bir adsorpsiyon prosesinde, çözelti fazındaki madde miktarı ve katı yüzeyde biriken madde miktarında değişiklik gözlenmez [103]. Dengenin konumu, birim adsorbent maddenin adsorpladığı madde miktarı, çözelti pH değeri, çözelti sıcaklığının bir fonksiyonudur [104].

Adsorpsiyon işlemi, adsorplayıcının yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, adsorbent maddenin sıcaklığı, çözelti pH değeri, iyon etkisi, modifikasyon, çalkalama hızı ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal parametreye bağlı bir fonksiyondur [105]. Bu etkenlere bağlı olan adsorpsiyon davranışı, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen ifadelerle adlandırılırlar. Sabit sıcaklık ve pH'da, birim adsorbent miktarı tarafından (q), adsorbe edilen madde miktarının, denge çözelti derişiminin (Ce) bir fonksiyonu olarak gösterilmesine 'adsorpsiyon izotermi' adı verilmektedir [106]. Birim adsorbent başına, adsorplanan madde miktarı aşağıdaki hesaplama ile belirlenmektedir.

$$qe = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (2.1.)$$

q_e = Adsorplanmış maddenin miktarı (mg/g)

C_0 = Metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Metal iyonlarının denge konsantrasyonu (mg/L)

V = Hacimce çözelti miktarı (L)

m = Polimerik malzemenin kütlesi (g)

Sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalmış olan çözünenin derişimine (C_{eq}) karşı, ağırlık olarak birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarının (q_{eq}) grafiğı çizilir. Elde edilen grafikten adsorpsiyon izoterminin hangi izoterme daha uygun olduğı belirlenir [107]. Adsorpsiyon izotermi kullanarak, adsorpsiyon hakkında birçok bilgiye ulaşılabilmektedir [108]. Bunlar;

- Alternatifler arasından en uygun adsorbent maddeyi seçmek,
- Adsorbent maddenin ömrünü belirlemek,
- Adsorbent maddenin geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini belirlemektir.

Belli adsorpsiyon şartındaki izoterm bir model için uygunken, şartlar değıştğinde bu modele uymayabilir [109]. Adsorpsiyon, her durumda tek bir modele uymadığı için, uygulanabilir tek bir model olmamaktadır [110]. Uygulanan izoterm modellerinde bazı teoriler üzerinden gidilerek yeni izoterm modelleri geliştirilebilir [111].

Metal iyon derişimi hariç, adsorpsiyonu etkileyen tüm değışkenlerin sabit olduğı durumlarda, metal iyonu adsorpsiyon verilerinin bağıntıları, adsorpsiyonun çözelti fazının derişimine olan ilişkisini belirlemek üzere, literatürde en yaygın kullanılan izoterm Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir [112]. Bu izoterm dışında, Brunauer– Teller Emmett (BET), Tempkin, Dubinin – Radushkevich ve Clausius – Clapeyron izotermi de bulunmaktadır.

Aşağıda Çizelge 2.4'te endüstriyel kökenli atık sulardan, ağır metallerin giderilmesi için ağırlıklı olarak uygulanan bazı denge modellerini göstermektedir. Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli, adsorbent maddenin çok tabakalı adsorpsiyon

davranışını açıklar ve Langmuir izotermi adsorpsiyonunun, tek tabakalı olmasını, yani tek bir katman halinde gerçekleşmesini önerir [113].

Çizelge 2.4. Langmuir ve Freundlich izoterm karşılaştırması

<i>İzoterm</i>	<i>Fonksiyonel form</i>	<i>Doğrusal form</i>	<i>Grafiksel</i>	<i>Avantaj</i>	<i>Dezavantaj</i>	<i>Ref.</i>
<i>Langmuir</i>	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + C_e K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	C_e/q_e vs C_e	Farklı derişim aralıklarında da doygunluk gözlenebilmektedir,	Tek tabakalı adsorpsiyon gözlenir, Adsorpsiyon homojendir	101
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$	$\ln q_e$ vs C_e	Yüzey heterojenliği için parametresi vardır	Doyma sınırı yok, yüksek derişimlerde uygulanamaz, Adsorpsiyon heterojendir	102

2.7.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich adsorpsiyon izotermi, sulu sistemlerdeki adsorpsiyon için kullanılan en yaygın matematiksel tanımdır. bu izoterm modeli heterojen yüzey enerjilerine sahip olan yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonlar için tanımlanmıştır [114].

Freundlich adsorpsiyon izotermi, belli bir miktardaki adsorbent madde tarafından adsorplanan maddenin miktarında başlangıçta hızlı bir artış olup, belli bir süre geçtikten sonra da adsorbent maddenin yüzeyinde doygunluk meydana geleceği ve sonrasında da adsorplanan madde miktarında meydana gelen artışın daha yavaş olacağı prensipine göre uygulanmaktadır [115]. Freundlich adsorpsiyon izoterminde denge durumu incelenirken aşağıdaki bağıntı kullanılır;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.2.)$$

q_e : Birim adsorbent malzeme üzerinde adsorplanan maddenin miktarı (mg/g)

C_e : Denge durumunda çözültide bulunan maddenin derişimi (mg/L)

K_f : Freundlich sabiti (birimsiz)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich denkleminde görüldüğü gibi, adsorpsiyon kapasitesi q_e , çözünenin denge konsantrasyonu olan C_e 'nin bir fonksiyonudur.

Freundlich izoterm denkleminin her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir,

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (2.3.)$$

$\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye göre değişimine ait grafik çizilerek, elde edilen grafikten K_f ve n sabitleri bulunur.

K sabiti adsorpsiyonun gücünü gösteren bir sabittir. K_f değeri ne kadar büyükse, adsorbent maddenin adsorplama kapasitesi o kadar büyüktür [116].

$1/n$ değeri de, adsorpsiyonun heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığındadır. $n=1$ olduğunda, izoterm doğrusal olur. $n < 1$ olan Freundlich izotermi, düşük konsantrasyonlarda nispeten yüksek adsorbent kapasitesi göstermektedir [117].

2.7.3. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeline göre, adsorbent madde yüzeyindeki aktif adsorpsiyon merkezlerin sayısı sabittir ve bu merkezlerin enerji düzeyleri aynıdır. Adsorplanan bileşenler adsorbent malzeme yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Langmuir izotermi, adsorbent malzemenin başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar [118]. Doyma noktasına gelindiğinde, maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış olur, adsorbent malzeme yüzeyi tek tabaka halinde kaplanmıştır ve adsorplanmış madde miktarı değişmemektedir, sabitlenmiştir. Langmuir izotermine göre adsorpsiyon hızını etkileyen parametreler, adsorbent maddenin derişimi ve madde yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgeleridir ve adsorpsiyon hızı bunlarla doğru orantılıdır.

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon dengesi dinamik denge reaksiyonudur. Yüzeyde adsorplanmış moleküller etrafındaki moleküller ile etkileşim içinde olmazlar. Langmuir modeli, seyreltik çözüntideki adsorpsiyonda iyi sonuç vermektedir [119].

Langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon dengesini incelerken aşağıdaki ifade kullanılmaktadır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.4.)$$

C_e = Denge durumunda çözültide bulunan adsorplanmış madde derişimi (mg/L)

q_e = Denge durumunda, birim adsorbent malzeme üzerinde adsorplanmış olarak bulunan madde miktarı (mg/g)

q_m = Tek katmana karşılık gelen, maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g)

K_L = Langmuir Sabiti (birimsiz)

Doğrusal formülde C_e/q_e ' nin C_e 'ye karşı grafik çizilerek deneysel veriler doğrusallaştırılır, eğimden ve doğrusal denklemin kesişiminden yararlanarak X_m ve K_L Langmuir sabitleri, belirlenir [120].

Tek tabakalı ideal Langmuir izoterm modelindeki temel varsayımlar şöyledir,

- Malzemenin bütün yüzeyinde eşit adsorpsiyon aktivitesi vardır ve aktivasyon enerjileri tekdüzedir,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir yarış veya etkileşme bulunmamaktadır,
- Moleküller, adsorbent madde yüzeyindeki belirli bölgelere adsorbe edilir,
- Adsorbent madde yüzeyindeki her aktif bölge sadece bir molekülü barındırabilir,
- Adsorpsiyon enerjisi tüm aktif bölgelerde aynıdır.
- Adsorpsiyon derecesi, yüzey üzerindeki tek moleküler tabakadan daha büyük olamaz [121].

2.7.4. Brunauer- Emmett- Teller (BET) İzoterm Modeli

Brunaur, Emmett ve Teller tarafından oluşturulan ve isimlerinin baş harflerinin adı verilen BET izotermi, tek tabakalı olmayan adsorpsiyonları açıklayabilmek için, Langmuir izoterminden daha kullanışlı bir modeldir [122]. BET izoterm modelinde, adsorbent maddenin yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyon olduğu

varsayılmaktadır ve Langmuir izoterm modelinin meydana gelen her bir tabaka için uygulanmış modelidir.

BET izoterm modeli aşağıdaki bağıntı ile ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{Q \times B \times C_e}{(C_s - C_e) \left(1 + \frac{(B-1)C_e}{C_s}\right)} \quad (2.5.)$$

BET izoterm denkleminde;

Ce: Denge durumunda çözeltide kalan madde miktarı (mg/L),

Cs: Çözeltideki adsorplananın doyunluk derişimi (mg/L),

B: Çözelti ile adsorbent madde arasındaki enerjiye ait bir sabit,

Qo:Yüzeyde bir tabaka meydana gelmesi için, ağırlık olarak birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarını (mg/g) göstermektedir [123].

Bir adsorpsiyon olayının hangi izoterme daha uygun olduğunun tespit edilebilmesi için deneysel yollarla ulaşılan veriler, izoterm denklemlerine uygulanıp elde edilen sonuçlar ile grafik çizilmektedir. Grafik sonuçlarının doğrusal olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için baskın olan izoterm olarak kabul edilmektedir.

2.7.5. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Atık su arıtma yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyonun performansı, çözelti özellikleri (örn., pH, sıcaklık), kirleticinin kimyasal yapısı, fiziksel yapısı ve konsantrasyonu, farklı adsorbatların varlığı dahil olmak üzere çeşitli parametrelere bağlı bir prosestir. Hem adsorbent madde hem de adsorplanan madde özelliklerinin, iyon değişimi, elektrostatik etkileşimler, kimyasal reaksiyonlar veya bunların bir kombinasyonunu içerebilen adsorpsiyon mekanizmasını belirlediği iyi bilinmektedir [124].

Adsorpsiyon işlemlerinin çalışma koşulları, belirli bir kirletici grubunun uzaklaştırılması için adsorbent performansını en üst düzeye çıkarmak amacıyla optimize edilmektedir. Adsorbent malzemenin verimi arttırmak için, öncelikle adsorbent maddenin kimyasal yapısı belirlenmeli, uzaklaştırılmak istenen adsorbat madde ile uygunluğu belirlenmelidir [75]. Maksimum adsorpsiyon verimi elde edebilmek için, adsorpsiyon mekanizmasını etkileyecek bütün şartlar değerlendirilerek, adsorplanacak maddeye uygun, adsorbent malzeme seçilmelidir.

2.7.6. Adsorbent Maddenin Özellikleri

Adsorbent maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen en önemli parametrelerdendir. Adsorbent maddenin, adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametreleri, yüzey alanı büyüklüğü ve gözenekliliğidir [125]. Adsorbent maddenin yüzey alanının artmasıyla, adsorplanacak madde ile etkileşimi artar ve adsorpsiyon kapasitesi de doğrusal olarak artar. Adsorplanıcı maddenin gözenekliliği de, yüzey alanını arttırıcı bir etkiye sahip olmasını sağlar [109]. Yüksek adsorpsiyon verimi için yüksek gözenek hacmi olan adsorbent maddeler tercih edilmektedir. Ancak hem adsorbent maddenin hem de adsorplanması istenen maddenin gözenek çaplarının birbirleriyle uyumlu olması önemlidir. Gözenek difüzyonu adsorpsiyon hızını etkileyen bir parametredir ve gözeneklilik arttıkça, direnç de artacağından adsorpsiyonu sınırlayabilir [126].

2.7.7. Adsorplanan Maddenin Özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de adsorplanan maddenin özellikleridir. Bu parametre adsorpsiyonun hızını ve karakteristiğini belirlemede çok önemlidir. Adsorplanan maddenin moleküllerinin boyutu, adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir [127]. Adsorplanan maddenin molekülleri, adsorbent maddenin gözeneklerinden difüzyonlanamayacak kadar büyükse, adsorbent madde üzerindeki bazı gözenekler tıkanabilir ve buralarda bulunan aktif adsorpsiyon bölgeleri işlev yapamaz ve adsorpsiyon kapasitesi azalır.

Adsorplanan maddenin çözünlüğü, adsorpsiyon kapasitesiyle ters orantılıdır. Çözücü ile çözünen bağı ne kadar kuvvetli ise, adsorplanacak maddenin çözültiden ayrılması o kadar zor olacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyon kapasitesini düşürecektir. Adsorplanan maddenin polaritesi de adsorpsiyon mekanizması üzerinde etkilidir. Polar özellikleri olan bir madde, etkileşime girmek için polar bir fazı tercih edecektir [128].

Hidrofilik özelliği olan adsorplanan bir madde, hidrofobik özelliği olan başka bir madde ile kıyaslandığında, hidrofilik madde daha az adsorbe olmaktadır. Yani adsorbent yüzeye tutunma işlemi, adsorplanan madde üzerindeki hidrofobik uçlar tarafından sağlanmaktadır [129]. Değişim adsorpsiyonlarında, adsorplanan maddenin iyonizasyonu adsorpsiyon mekanizması üzerinde oldukça etkilidir. İyonlaşmış maddeler, nötral maddelere göre adsorbent yüzeyine daha az adsorbe olurlar. Adsorplanacak madde ile, adsorbent maddenin iyon yükleri aynı ise, etkileşime girmeyecek ve iki yapı birbirini itecektir, bu da adsorplanacak maddenin adsorbent yüzey üzerine bağlanmasını zprlaştıracak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesini düşürecektir. Bu nedenle, adsorplanan maddelerin nötr oldukları pH aralıklarında adsorpsiyon hızlarının artacağı bilinmektedir [130].

2.7.8. Ortam pH Değeri

Adsorpsiyon yüzey etkileşim mekanizması olduğu için, adsorplanacak madde, içinde bulunduğu çözültinin asidik veya bazik olmasına göre fonksiyonel gruplar içerir. Çözelti pH değeri adsorbent maddenin yüzey özelliklerini etkiler ve adsorplanacak madde ile etkileşiminde önemli rol oynamaktadır [131]. Dolayısıyla çözelti pH değeri adsorplanacak maddenin yüzey ile etkileşimini doğrudan etkilemektedir. Çözelti içinde bulunan adsorplanacak madde, katı faz yüzeyindeki aktif bölgeler üzerinden yüzeye tutunmaktadır, genel olarak da maddelerin nötr oldukları pH aralıkları adsorpsiyon hızının en yüksek olduğu aralıklardır [132]. Çünkü ortam nötr olmadığı durumlarda ortamda hidrojen (H^+) ve hidroksit (OH^-) iyonları bulunacaktır ve bu iyonların adsorplanma yetenekleri çok güçlüdür. Dolayısıyla bu iyonlar adsorplanacak madde ile, yüzeye tutunma yarışına gireceklerdir ve adsorplanacak maddenin yüzeye tutunma olasılığı azalacaktır [133]. Ancak ortamın nötr olduğu pH değerlerinde, adsorbent madde yüzeyi ile sadece adsorplanacak madde etkileşime girecektir [134]. En ağır metaller

katyonlardır, bu sebeple ağır metal adsorpsiyonunda adsorbent yüzeyin anyonik olması halinde, yüzeyinde daha fazla metal iyonu adsorbe edebilmektedir [135].

2.7.9. Ortam Sıcaklığı

Ortam sıcaklığının adsorpsiyon mekanizmasına etkisi, adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre değişmektedir. Endotermik davranış gösteren adsorpsiyonlarda, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmektedir. Ekzotermik adsorpsiyon mekanizmalarında ise, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminde azalma gözlenir [136].

Adsorpsiyon sürecinde, fiziksel adsorpsiyon gözleniyorsa, adsorpsiyon ekzotermiktir ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon derecesi azalacaktır [137].

2.7.10. Çoklu İyon Varlığı

Adsorplanacak madde, çok bileşenli çözelti içerisindeyken, sadece kendisinin bulunduğu çözelti ortamındakine göre daha az miktarda adsorbe olacaktır. Çünkü çoklu iyonların bulunduğu ortamda bulunan maddelerin, aktif yüzeylerle etkileşimlerinde yarış halinde olmaları ve tutunma olasılıklarının azalmasıdır. Buna ek olarak ortamdaki iyonların birbirleriyle de etkileşime girmeleri adsorpsiyon verimini azaltacaktır.

2.7.11. Adsorbent Madde

Son yıllarda hızla gelişen teknoloji ile metal ve metal bazlı maddelerin endüstride sıklıkla kullanılmaya başlanması ve kullanım alanlarının her geçen gün artmasıyla, Cr, Cd, Hg, Cu, Ni, As, Pb, Zn, vb. gibi ağır metallerden kaynaklanan su kirliliği önemli bir çevresel sorun haline gelmiştir. Kullanılan bir çok yöntemin arasından adsorpsiyon, maliyet, esneklik ve tasarım kolaylığı, kullanım kolaylığı, ve zehirli kirletici maddelere karşı duyarsızlık açısından atık su arıtımı için daha çok tercih edilmeye başlanmıştır [2].

Adsorpsiyon mekanizmasında en önemli faktör, teknik uygulanabilirlik ve maliyet etkinliği, inorganik atıkların arıtılması için en uygun adsorbent madde seçimidir.

İyi bir adsorbent malzemenin, düşük maliyetli olması, büyük miktarlarda elde edilebilmesi, yüksek adsorpsiyon ve rejenerasyon kapasitesine ve hızlı ayırma verimliliğine sahip olması gerekmektedir [138].

Şimdiye kadar, özellikle su arıtma uygulamalarında ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için, Ağaç malzemeler, tarımsal atıklar, kil malzemeler, doğal kaya, şelatlama reçinesi ve ahşap esaslı aktif karbon gibi malzemeler kullanılmıştır [139].

Özellikle su ortamlarının arıtımı için son yıllarda, zeolit, kum, ponza taşı ve kil mineralleri gibi doğal kaynaklı malzemeler ve endüstriyel olarak üretilmiş silika jel, aktif karbon, alümina ve polimerik malzemeler düşük maliyetlerinden dolayı adsorbent olarak kullanılmıştır [12].

Aynı şekilde su ortamlarının arıtılması için aktif karbon ve bazı iyon değişimi reçineleri kullanılmaktadır. Ancak, bu reçinelerin yüksek maliyetleri, silika jel, aktif karbon gibi adsorbent maddelerin seçiciliğinin az olması gibi sınırlamalarının olmasından dolayı, atık suların yanı sıra içme sularının arıtılması için, maliyet, etkinlik ve verimli teknolojiler ve adsorbent maddelere ihtiyaç vardır [140]. Son yıllardaki çalışmalarda ise, uzaklaştırılmak istenen metal iyonlarına karşı, seçici olarak dizayn edilebilen polimerik reçineler üzerindeki çalışmalar oldukça artmıştır [141].

2.8. Polimer

Makromoleküller, çok sayıda atomun kovalent bağlarla birbirine bağlandığı dev molekulardır. Lineer, dallanmış zincirler veya üç boyutlu ağlar olabilirler. Özellikle selüloz ve protein gibi birçok doğal biyolojik yapılar da en önemli makromoleküllerdir. Bu karmaşık doğal makromoleküllerin aksine, sentetik makromoleküller, nispeten daha basit bir yapıya sahiptir, çünkü sentetik makromoleküller, tekrarlanan aynı birimlere (yapısal birimler veya monomerler) sahiptirler. Polimerler olarak adlandırılmalarının nedeni budur. Tekrarlanan temel birimler aynı ise 'homopolimer' olarak, birden fazla tekrarlanan birimler varsa 'kopolimer' olarak adlandırılmaktadır [142]. Temel olarak polimerlerin karakteristik özelliğini belirleyen sadece iki temel parametre vardır; kimyasal yapıları ve molar kütle dağılımı [143]. Bir polimerin kimyasal yapısı, polimerin tekrarlanan birimlerin

ve son grupların yapısı, varsa dallanmaların ve çapraz bağların bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Polimerin molar kütle dağılımı ise, polimerin moleküler büyüklüğü ve moleküler büyüklüğünün düzenli veya düzensiz olduğunu açıklar [143].

Polimerlerin bu 2 temel özellikleri, polimerin bütün karakteristik özelliklerini belirler. Kohesif kuvvetlerin belirlenmesini, polimerin kristalinitesini, hareketliliğini ve polimerin morfolojisini anlamamızı sağlar. Polimer molekülü, bir "iskelet" adı verilen lineer, dallanmış bir zincir veya bir ağ yapısında olabilir. Sonlu büyüklükteki polimerler, tekrar eden yapının bir parçasını düzgün olarak oluşturmayan uç grupları içerir. Günümüzde birçok endüstriyel uygulamalarda polimerlerin yaygın olarak tercih edilmesini sağlayan özellikler;

- Hafif olmaları ve kolay şekillenebilir olmaları,
- Düşük maliyetli olmaları,
- Kimyasal etkilere karşı dayanıklı olmaları,
- Mekaniksel olarak dayanıklı olmaları,
- Yalıtkan olmaları,

Ve kullanım açısından en önemlisi, özelliklerini kullanım alanları doğrultusunda değiştirebiliyor olmasıdır.

2.8.1. Polimerik Adsorbent Malzeme

Yaklaşık son 20 senedir adsorpsiyon uygulamalarında, pratik olarak adsorbent madde olarak iyon değiştirici reçineler yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değiştiriciler aynı zamanda sabit fonksiyonel grup içeren polimerlerdir [144]

Özel ve seçici iyon değiştirici polimerler olarak bilinen yeni polimerik adsorbent maddeler, adsorplanacak maddeye uygun olarak geliştirilmeye başlanmıştır [145]. Geleneksel olarak kullanılan iyon değiştirici reçinelerin sınırlamaları göz önüne alınarak, Uygulama kolaylığı ve düşük maliyetten dolayı, şelatlaştırıcı polimerik adsorbent malzemeler geliştirilmektedir. Polimerik adsorbent malzemeler, hedef moleküllerin saflaştırılması ve ekstraksiyonu için özeldir ve seçicilik gösterir. Adsorpsiyon işlemi bir yüzey işlem olduğundan, adsorbent maddenin yüzey alanı adsorpsiyon için çok önemli bir parametredir. Genel olarak, doğal kaynaklı adsorbent maddeler, oldukça gözenekli olan sentetik adsorbent maddelere kıyasla

çok daha küçük yüzey alanına sahiptirler. Polimerik malzemelere yüzey alanı genişliği sağlayan en büyük özellikleri, malzemeye büyük bir iç yüzey alanı sağlayan yüksek gözeneklilikleridir [146]. Polimerik adsorbent maddeler özellikle su arıtma uygulamalarda, ortamdaki uzaklaştırılacak moleküllerin etkili ve seçici olarak uzaklaştırılması için tanımlanan gözenek yapısına ve yüksek yüzey alanına sahip olarak geliştirilebilmektedir [147].

Bu tip polimerik malzemelerin adsorpsiyon kapasitesi kontrol edilebilir bir parametredir ve içerdiği fonksiyonel grubun miktarına ve cinsine bağlıdır. İnorganik adsorbent malzemelere kıyasla, hem içerdiği fonksiyonel gruplar ile hedef malzemeye seçicilik göstermesi, hem geniş pH aralığında kullanılması polimerik adsorbent malzemelerin en önemli avantajlarından biridir [148].

Sentetik olarak elde edilen bu polimerik malzemeler, bilinen deneysel şartlar altında sadece belirli bir iyonik türe seçici davranan kompleksleştirici ve şelatlaştırıcı polimerlerdir. Sulu sistemlerden ağır metal uzaklaştırma çalışmalarında, diğer iyonlar varlığında, hedef iyonlara seçici olarak polimerik malzemeler geliştirilmektedir. Hedef iyonun polimerik reçine üzerine, şelatlardan bağlanması yeni oluşumlarda daha çok tercih edilmektedir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda, sentetik polimerlere farklı özellikleri olan fonksiyonel gruplar modifiye edilerek yeni şelatlaşmış polimer reçineler elde edilmektedir [149].

Polimerlere modifiye edilen bu fonksiyonel gruplar polimeri reaktif yapıya dönüştürerek, spesifik olarak reaktif olmasını sağlayarak, fiziksel özelliklerini geliştirmektedir. Böylece polimerin performansını artırmaktadır. Spesifik fonksiyonel gruplara bağlı olarak bu ligandlar ve onların geçiş metalleriyle meydana getirdikleri komplekslerin endüstride kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle su arıtma sistemlerinde ağır metal kirliliklerinin giderilmesinde, polimerik şelatlaştırıcı ligandlar kullanılmaktadır.

Burada polimere modifiye edilen fonksiyonel grubun, hedef iyonlarla kompleks oluşturabilme özelliği oldukça önemlidir. Elde edilen polimerin geçiş metalleri için yüksek seçicilik göstermesi çok istenen bir özelliktir.

Bir şelatlaştırıcı polimer iki bileşenden oluşur, şelatlaştırıcı grup ve bir polimerik matriks. Kompleksleşme için, polimer malzemeye fonksiyonel grupların modifiye edilmesi yeterli değildir. Aynı zamanda, ortamdaki uzaklaştırılmak istenen metallerin

şelatlaşabilmesi için fonksiyonel gruplardaki atomların sterik engeli olmadan metale kolaylıkla ulaşabilmesi gerekir. Bu sebeple şelatlaştırıcı bir polimer tasarlanırken ve sentezlenirken her iki bileşen de göz önünde bulundurulmalıdır [150].

2.8.2. Polimerlerde Yüzey Modifikasyonu

Modifikasyon en genel tanım olarak herhangi bir malzemede yapılan sınırlı değişiklik olarak tanımlanmaktadır. Yüzey modifikasyonu, malzemenin yığınl özelliklerinin değiştirilmeden, yüzeylerinde meydana gelen fiziksel ve/veya kimyasal değişimlerdir [151]. Kimyasal, fizikokimyasal ve biyokimyasal olarak ayrılan farklı modifikasyon yöntemleri ile, polimerik malzemenin temel özellikleri değişmeden fonksiyonu artırılabilir [152].

Kimyasal modifikasyon, bir kimyasal maddenin yüzeye uygulanması sonucunda, kullanılan kimyasal madde ile malzeme yüzeyi arasında oluşan kimyasal bağlanmadır. Ancak kimyasal modifikasyonda, kullanılan kimyasal zamanla, polimerik malzeme yüzeyinde bazı deformasyonlara neden olabilmektedir [153].

Kimyasal yüzey modifikasyonu yönteminin dezavantajlarının olması nedeniyle, son yıllarda fizikokimyasal yüzey modifikasyon yöntemleri önemini artırmıştır. Fizikokimyasal yöntemlere örnek olarak; korona boşalması, plazmalar, UV ve γ -radyasyonu, elektron veya iyon bombardımanı, gibi işlemler verilmektedir [78] [154].

2.8.2.1. Kimyasal Yüzey Modifikasyonu

Yüzey modifikasyon yöntemleri arasında, kimyasal modifikasyon, herhangi bir kimyasal maddenin ortama uygulanması sonucunda, kimyasal maddelerin polimerik malzeme yüzeyine kimyasal bağlar ile bağlanması sonucu oluşur. Modifikasyonun verimi, uygulanan kimyasal maddenin polimerik malzeme yüzeyine olan difüzyonuyla kontrol edilir [155].

Kimyasal madde uygulanarak yapılan modifikasyon işlemi, emdirme veya çektirme gibi geleneksel yöntemler kullanılarak yapılabileceği gibi, aşı polimerizasyonu ile de yapılabilmektedir. Aşı polimerizasyonunda polimerik malzeme yüzeyinde aşılacak monomer, polimerler veya fonksiyonel grupların bulunması

gerekmektedir [156]. Ancak polimerik malzeme yüzeyinde aktif merkezler yok ise, öncelikli olarak yüzeyde, modifikasyonu sağlayacak aktif merkezler oluşturulmalıdır. Aşı polimerizasyonunda polimerik malzemenin ve aşılacak grubun yapısı çok önemlidir [157].

2.8.2.2. Korona Boşalması

Korona boşalması, yüklü ince teller veya noktalardaki iyonlaşma sonucu yüksek enerjili elektromanyetik oluşturulmasıdır. Korona boşalmasında, iyonlaşmanın meydana gelmesiyle ortamda elektronlar ve iyonlar meydana gelmektedir [158]. Boşalma olayı sonucunda ortamda meydana gelen elektronlar, iyonlar ve uyarılan türler polimerik malzeme yüzeyi ile etkileşerek, yüzey üzerinde radikalik tür oluşmasını sağlamaktadır. Oluşan bu radikalik türler üzerinden, fonksiyonel gruplarla etkileşim sağlanarak fizikokimyasal modifikasyon yapılır. Korona boşalması ile yapılan modifikasyon uygulamalarının, yüzey modifikasyonunun tekdüze olmaması ve işlem kontrolünün zor olması gibi dezavantajları vardır [159].

2.8.2.3. UV Radyasyonu

UV ışınları elektromanyetik spektrumda 200-400 nm yer almaktadır ve görülmeyen, iyonize olmayan ışınlardır. Görünür ışınlardan UV ışınlarına doğru ilerledikçe dalga boyu küçülmekte ve enerji miktarı artmaktadır. Bir ışının enerjisinin artması ile yüzeye etki etmesi de artmaktadır [160]. Herhangi bir yüzeye temas eder etmez enerjisini kaybettiği için yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır. UV ile yüzey modifikasyon işlemlerinde genellikle fotobaşlatıcılar kullanılmaktadır. Etkileşime girdiği yüzeylerde, zayıf bağları kopararak, fonksiyonel grupların oluşmasını sağlamaktadır. Bu sayede polimerik malzemeye, ıslanabilirlik, adhezyon gibi özellikler kazandırılmaktadır [161]. UV radyasyonu ile yapılan yüzey modifikasyonlarında, UV ışınları etkisi ile oluşan çapraz bağ sayısının fazla olması polimerik malzemeye rijit bir yapı kazanmaktadır, bu da adsorbent olarak kullanılacak polimerik malzemelerde istenen bir durum olmamaktadır [162]. Ayrıca yüksek enerji kaynaklarının hepsinde olduğu gibi, aşırı UV radyasyonu sonucu foto-bozunma meydana gelmekte ve polimerik malzemenin fiziksel özellikleri bozulmaktadır [163].

2.8.2.4. Elektron Bombardımanı

Yüzey modifikasyonlarında kullanılan elektron bombardımanında, yüzeyde polimerizasyonu başlatmak ve çapraz bağ oluşumunu sağlamak için, yüksek enerjili elektronlar kullanılmaktadır [162]. Bu işlem, hızlandırıcı kullanılarak elde edilen yüksek enerjili elektron demetleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu sistemde, elektron demeti yüksek yoğunluktaki elektrik alanında hızlandırılmaktadır [164]. Foto başlatıcılara ihtiyaç duyulan UV uygulamalarının aksine bu uygulamada, elektron demetleri polimerik malzeme yüzeyi ile direkt olarak etkileşime girerek radikaller üretmektedir [165]. Elektronlar, radikalik olarak polimerizasyonu başlatmakta ve çapraz bağlanma sağlamaktadır. Bu uygulamanın ortam sıcaklığında yapılabilmesi, uygulamanın kısa sürmesi ve maliyetin düşük olması gibi birçok avantajı vardır. Ancak yüksek enerjili elektronların oluşturduğu darbe sonucunda degradasyon meydana gelmesiyle malzemenin temel özellikleri bozulmaktadır. Sistemin sürekli şekilde çalışmaya uygun olmaması ve güvenlik açısından eksiklikleri olması ise en önemli dezavantajlarından biridir [166].

2.8.2.5. Gama Radyasyonu

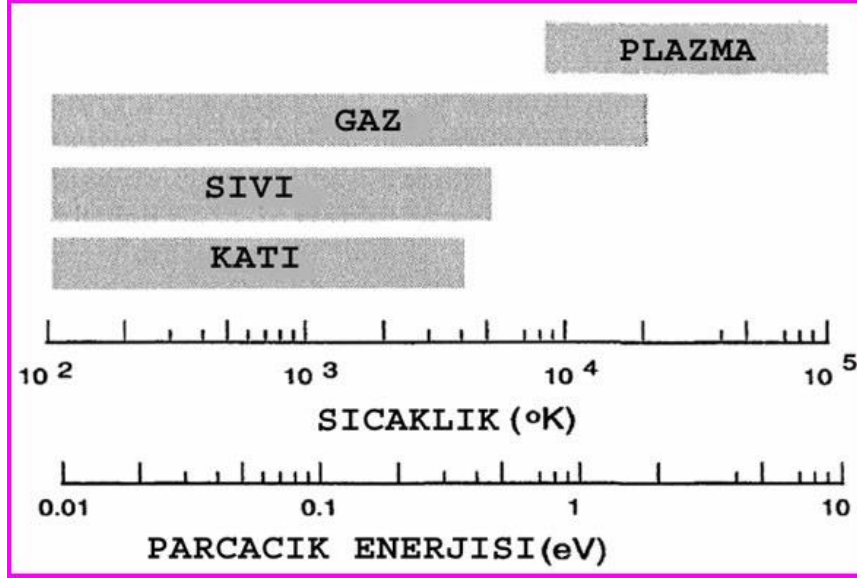
Gama ışınları elektromanyetik spektrumun en yüksek enerjili ışınlarıdır ve nükleer değişimlerde meydana gelen yüksek enerjili elektromanyetik radyasyondur. Gama ışınları iyonize olabilen ışınlardır. Gama radyasyonu polimerik malzemelerin aşılmasında ve çapraz bağlanmasında kullanılabilir [167]. Yüksek enerjili fotonlar oksijen varlığında, polimerik malzeme yüzeyinde radikalik türlerin oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan radikalik türler, oksijenle reaksiyona girerek aşılma için gerekli olan fonksiyonel grupları oluşturmaktadır. Gama radyasyonu kullanılarak yapılan yüzey modifikasyonlarında, enerji çok yüksek olduğu için polimerik malzemenin iç kısımlarına kadar nüfuz ederek, malzemenin temel özelliklerini de değiştirmektedir. Aşılma reaksiyonunu kontrol edebilmek için, polimeri parçalamayacak miktarda, düşük dozlarda radyasyon kullanılmalıdır [168].

2.9. Plazma İşlemi

Plazma genellikle gaz veya sıvı içindeki parçacıkların belirli bir kısmının iyonize edildiği maddenin dördüncü hali olarak ifade edilir [169]. Plazma ortamı,

elektronlar, iyonlar, serbest radikal türler, fotonlar, uyarılmış ve uyarılmamış halde bulunan atom ve moleküllerden oluşmaktadır [16]. Plazmanın en önemli özelliği yüklü parçacıklardan oluşan bir alan olmasına rağmen yüksüz gibi davranmasıdır. [170]. Plazma malzemenin yüzeyinde fizikokimyasal olarak, maddenin yığın özelliklerini değiştirmeden malzeme yüzeyinde modifikasyon sağlayan yüzey modifikasyon işlemidir. Günümüzde, plazma ile yüzey modifikasyon uygulamaları, kâğıt endüstrisi, malzeme aşındırma ve sertleştirme, iletişim teknolojiler, sterilizasyon ve arıtma sistemleri, kaplama ve dekorasyon gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [171].

Maddenin plazma hali çok yüksek sıcaklıklarda ve güçlü elektriksel ve / veya manyetik alanlarda oluşturulabilir. 10,000 °K'ın üzerindeki sıcaklıklarda, tüm moleküller ve atomlar iyon halini alır [172]. Isı dengesindeki sabit basınçtaki katı bir maddeye ısı verilmesiyle maddenin sıcaklığı artar, erime sıcaklığına erişildiğinde malzeme önce sıvı faza geçiş yapar ve ısı vermeye devam edildiğinde ise gaz fazına geçer [173]. Gaz fazındaki maddeye ısı vermeye devam edildiğinde, sıcaklık artışına bağlı olarak moleküllerin kinetik enerjileri artar ve çarpışmaları hızlanmakta ve moleküller arası enerji aktarımı gerçekleşmektedir. Verilen enerji belli bir sınır değere ulaştığında aldıkları enerji ile ortamdaki moleküller uyarılarak ışıdamaya başlar [174]. Moleküllerdeki enerji artışıyla, bazı moleküller kendi atomlarına ayrılabilirler. Ortamda bulunan yüksek enerjiye sahip elektronlar, malzeme yüzeyinde eşleşmemiş elektronlar oluşturacak şekilde kendi atomlarına ve moleküllerine ayrılabilir. Malzeme yüzeyinde oluşan eşleşmemiş elektronlara radikal adı verilmektedir. Malzeme yüzeyinde bulunan bu aktif radikaller, malzemeye fonksiyonellik katma aşamasında oldukça önemli rol oynamaktadır [175]. Sıcaklık arttıkça maddede meydana gelen faz geçişleri Şekil 2.1.'de gösterilmektedir [176].



Şekil 2.1. Sıcaklık artışı ile maddenin faz geçişleri.

Plazmaya maruz kalmak polimerik malzemenin yüzeyinin temizlenmesini ve yüzey enerjilerinin değişmesini sağlar. Plazma bombardımanı sonrası oluşan aktif türler polimerik malzemenin yüzeyinde bulunan mono tabakalarla reaksiyona girer ve malzemelerin yığın özelliklerini değiştirmeden yüzeye yakın bölgelerin modifikasyonunu gerçekleştirir [177]. Plazma teknolojisinin artan kullanımının en büyük sebebi, sağladığı avantajlardır. Bunlar;

- Plazma ile yapılan yüzey modifikasyonunda, kimyasal yapıya bakılmaksızın, bütün organik bileşikler ile malzemenin yüzey özellikleri değiştirilebilir,
- Malzeme yüzeyine diğer yöntemlerle kıyaslandığında, çok daha ince kaplama yapılabilir,
- Çözücü, başlatıcı, stabilizatör gibi reaksiyona katılan kimyasallara ihtiyaç duyulmadığından elde edilen malzemeler ultra saflıkta olabilmektedir [178],
- Diğer geleneksel yöntemlerde, polimerizasyon, monomer sentezi, polimer sentezi, kaplama uygulaması, kaplama sonrası yüzey temizliği gibi birçok basamaktan oluşmasına rağmen, plazma polimerizasyonunda bu basamaklar yoktur [170],
- Plazma kullanılarak gerçekleştirilen yüzey modifikasyon işlemi, diğer geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında çok daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir,

- Polimerik malzemenin yığın özellikleri değişmez, sadece yüzey özellikleri değişmektedir,
- Plazma kullanılarak yapılan işlemler, endüstriyel atık kimyasal bırakmadığı ve yüksek radyasyon kaynağı olmadığı için, ekolojik denge açısından 'çevre dostu' işlem olarak adlandırılmaktadır [179].

2.9.1. Plazma İşlem Parametreleri

Plazma uygulanarak yapılan yüzey modifikasyon işlemlerini etkileyen başlıca parametreler aşağıda incelendiği gibidir.

2.9.1.1. Plazma Gazı

Yüzey modifikasyon işlemleri arasında, plazma işlemi çözücü kullanmadan veya kimyasal atık üretmeden polimerik malzeme yüzeyinde modifikasyon sağlayan kuru ve temiz bir işlemdir. Yüzeydeki modifikasyonlar, plazmada aktif türlerin yüzey ile etkileşmesi sonucunda meydana gelir. Bu etkiler argon, helyum gibi soy gazların veya oksijen, azot, amonyak, hidrojen, karbon dioksit gibi kimyasal olarak reaktif olan gazların kullanımıyla elde edilir [180]. Polimerik malzeme yüzeyine kazandırılan fonksiyonellik, seçilen plazma gazı (Ar, He, N₂, O₂, H₂O, CO₂ and NH₃) ve çalışma parametreleri (basınç, güç, zaman ve gaz akış oranı) ile değiştirilebilir [181]. Plazma işlemi sürecinde sistemde dolaşan gaz ile, yüzeyde meydana gelen aşındırma, kaplama veya yüzeyde aktiflik oluşturma gibi farklı etkilere sahiptir [182]. Oksijen plazması, polimer yüzeylerine oksijen içeren gruplar ile fonksiyonellik vermek için kullanılır. Karbon dioksit plazması, karboksil grupları için kullanılır. İnert gazlar ise, polimerik malzeme yüzeyinde, daha sonra uygulanacak aşı polimerizasyonu için radikal bölgeleri sağlamak için kullanılır [183]. Argon plazma işleminin, helyum ve hava plazmasına kıyasla yüzey bombardımanının daha etkili olduğu bulunmuştur. Literatürde bu etkinlik, argonun iyon çapının diğerlerine göre daha büyük olmasıyla açıklanmıştır [184]. Plazma ile yapılan yüzey modifikasyon işleminde, sistemde dolaşan gazın, yüzey üzerindeki etkileri aşağıda Çizelge 2.5'de açıklanmıştır.

Çizelge 2.5. Plazmada uygulanan gazların, yüzey etkileri

Argon	Serbest radikalik türler oluşturmak, Yüzey pürüzlülüğünü artırmak,
Oksijen	Yapıya hidrofilik özellik kazandırmak, Yüzeyde fonksiyonellik oluşturmak,
Florokarbonlar	Polimerizasyon, Yapıya hidrofilik özellik kazandırmak,
Amonyak, Karbondioksit	Yüzeyde fonksiyonellik oluşturmak.

2.9.1.2. Plazma İşlem Süresi

Plazma işlem süresi yüzey modifikasyonunu etkileyen en önemli parametrelerdendir. Plazma işlem süresinin artması ile, plazma ile yüzey arasındaki etkileşim süresini artıracığı için, modifikasyon veriminde artış gözlenebilmektedir. Ancak optimum plazma süresinden daha fazla süren işlemlerde ise, malzeme yapısı bozulabilir. Bu açıdan, plazma işlem süresinin optimum sürede tutulması ile, malzeme yüzey modifikasyonu maksimum verimde sağlanabilir [185].

2.9.1.3. Uygulanan Plazma Basıncı

Plazma uygulamaları, uygulanan basınca göre atmosferik veya vakum plazma olarak ikiye ayrılır. Her iki basınç uygulamasında da yüzey üzerinde temizleme, aşılama, fonksiyonelleştirme gibi yüzey modifikasyonları elde edilmektedir. Vakum plazması kontrol edilebilen kapalı bir sistemdir [186]. Vakum plazma işlemi genellikle 40-120 °C gibi düşük sıcaklıklarda yapıldığından, malzeme yüzeyi ısıl olarak zarar görmez [187]. Vakum plazma uygulamaları yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayan organik malzemeler için avantaj sağlayan bir işlemdir. İşlemin sonunda, sıcaklığa bağlı olmayan ve atmosferik plazma sırasında gözlenemeyen radikaller oluşur ve bu nedenle atmosferik plazmaya göre daha iyi sonuçlar elde edilir [188]. Vakum plazmanın dezavantajı, sürecin sürekli olmaması ve yatırım maliyetinin yüksek olmasıdır. Vakum plazmasına alternatif olarak atmosferik

plazma kullanılmaktadır, açık sistemde çalışabilen atmosferik plazma sürekli çalışma için uygundur ve vakum düzeni gerektirmez. Ancak, atmosferik basınç plazmasındaki en önemli dezavantaj, homojenliğin sağlanamamasıdır [189, 190].

2.9.1.4. Uygulanan Güç

Plazma uygulamalarında plazma tarafından uygulanan güç direkt olarak malzeme yüzeyi üzerindeki plazma yoğunluğunu etkiler. Ortamda bulunan iyonlaşmış gaz miktarı uygulanan güçteki artış ile doğrusal olarak artar [191]. Plazma yoğunluğundaki artışa bağlı olarak da modifikasyon verimi artar, ancak yüksek seviyelerde güç uygulandığında ise malzeme yüzeyi hasar görebilir. Maksimum modifikasyon verimi sağlayabilmek için, optimum olarak uygulanacak gücün belirlenmesi gerekmektedir [185].

2.10. Aşı Polimerizasyonu

Polimerik malzemelerin yüzey modifikasyon uygulamalarında, yüzey üzerinde kimyasal olarak veya radyasyon ile oluşturulan radikalik türler aktif merkezler olarak adlandırılmaktadır ve fonksiyonelleştirme bu bölgeler üzerinden yapılmaktadır [192].

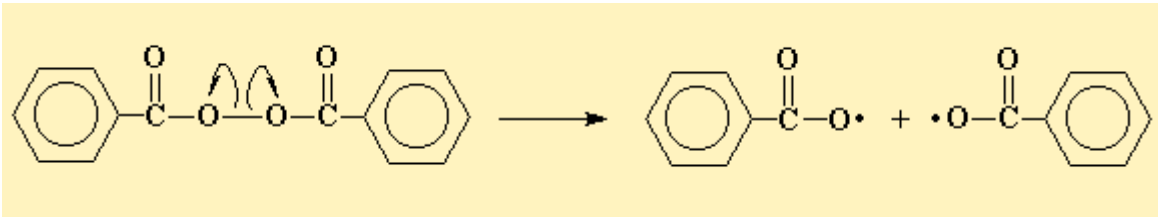
Temel olarak yüzey üzerinden aşılama başlatılmak için dört teknik vardır:

- (a) başlatıcıların kullanılması ile başlatılan kimyasal aşı polimerizasyonu,
- (b) yüksek enerjinin kullanılması (ör., γ -Co60 ışınları) ile başlatılan radyasyon kaynaklı aşı polimerizasyonu,
- (c) fotokimyasal olarak başlatılan aşı polimerizasyonu,
- (d) plazma kullanılarak başlatılan aşı polimerizasyonu.

Aşılama ile yapılan yüzey modifikasyonlarındaki bu yöntemlerin ortak amacı, katı malzeme yüzeyinde radikalik aktif türler oluşturmaktır. Çeşitli yollarla oluşturulan bu radikalik aktif bölgeler kopolimerizasyon tepkimelerini başlatmak için kullanılmaktadır [193].

2.10.1. Kimyasal Olarak Başlatılan Aşı Polimerizasyonu

Aşılama polimerizasyonunu başlatmak için, katı malzeme yüzeyinde radikalik aktif türleri oluşturmak için kimyasal başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon ortamına, dışardan radikalik aktif türleri oluşturacak, peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri gibi kimyasal başlatıcılar eklenir. Kullanılan peroksit bileşikleri O-O bağı içererek, ısı ile kolaylıkla parçalanarak, radikalik tür oluşturmaktadır. Oluşan radikalik türler, ortamda bulunan monomerdeki çift bağlar ile etkileşime girerek polimerizasyon işlemini başlatmış olurlar. Çift bağ kırılmasıyla oluşan yeni radikalik türler, ortamda bulunan monomerler ile etkileşime girerek polimer zincirinin büyümesini sağlamaktadır. Şekil 2.2.'de benzoil peroksit başlatıcısının ısı etkisiyle parçalanarak oluşturduğu aktif radikaller gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Benzoil Peroksitin ısı etkisiyle parçalanarak, 2 tane radikalik aktif tür oluşturması.

2.10.2. Radyasyon Kullanılarak Başlatılan Aşı Polimerizasyonu

Radyasyon kullanılarak başlatılan aşı polimerizasyonunda, ⁶⁰Co- γ gibi yüksek enerjili radyasyon kullanılarak, katı yüzey üzerinde radikalik türler oluşturulmaktadır. Yüksek enerjili radyasyon kullanıldığı için, sadece yüzeyde kalmaz malzemenin iç kısımlarına kadar nüfuz edebilmektedir. Katı yüzey tarafından enerjinin emilmesi ile yüzey üzerinde radikalik türler oluşmaktadır [194].

Ön ışınlama yapılarak uygulan yüksek radyasyon işleminde, katı malzeme inert bir ortamda yüksek radyasyonla ışınlanmaktadır. Böylece oluşan radikalik aktif türler, genellikle yüksek sıcaklıkta monomer ile etkileşime sokularak polimerleşme reaksiyonu başlatılmaktadır [195]. Bu uygulamada katı malzeme, ışınlama ile bozulabilecek yapıda olabilir, bu durumda polimerik katı malzemenin yapısı bozularak zincir kesilmeleri meydana gelmektedir ve aşı polimerizasyonu gerçekleşemez [196].

Yüksek enerji kullanılarak başlatılan aşı polimerizasyonunda polimerleşme ortamında bulunan monomer ve polimerik katı malzemenin eşzamanlı olarak ışınlanması da çok fazla tercih edilen bir yöntemdir [197]. Sıvı, buhar veya çözelti halinde olabilen monomer, katı yüzey ile eşzamanlı olarak radyasyona maruz bırakılır. İnert ortamda gerçekleşen bu işlem sonucu hem monomerde hem de katı malzeme yüzeyinde radikalik aktif türler oluşmaktadır [198].

2.10.3. Fotokimyasal Olarak Başlatılan Aşı Polimerizasyonu

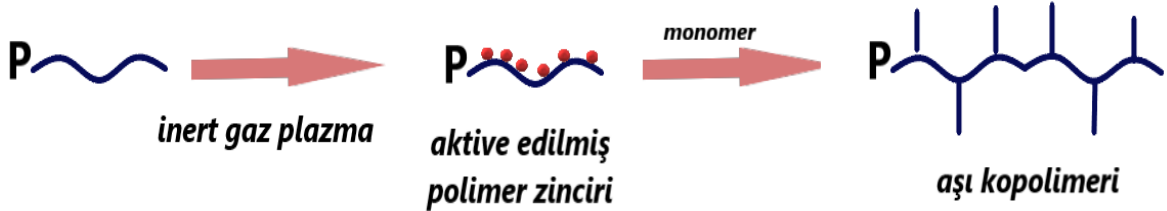
Başlatma basamağında üretilen serbest radikalik türlerin fotokimyasal olarak üretildiği yöntemdir [199]. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan maddenin uygun dalga boyundaki ışığı absorplamasıyla ortaya çıkan aktif türler, tek fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonunu gerçekleştirirken, çok fonksiyonlu monomerlerin polimerleşmesini sağlamaktadır [200]. Oda sıcaklığında ortama kimyasal eklenmeden yüksek polimerleşme hızında uygulanabilmesi yöntemin avantajlarından, ancak bunların yanı sıra elde edilen aşılınmış polimerin molekül ağırlığı ve fonksiyonelliği kontrol edilememektedir. Bu yüzden aşı polimerizasyon uygulamalarında tercih edilmemektedir [201, 202].

2.10.4. Plazma İle Başlatılan Aşı Polimerizasyonu

Aşı polimerizasyonu polimerik malzeme üzerine fonksiyonellik kazandırma amacıyla uygulanan kimyasal bir modifikasyon yöntemidir [203]. Polimerik katı yüzey üzerinde gerçekleşen aşı polimerizasyonunda, modifikasyon kovalent bağlar yoluyla gerçekleşir ve sonrasında yüzey üzerine aşılınmış gruba fonksiyonel bir grup modifiye edilmesi ile, fiber, ince film veya içi boş fiber gibi istenilen şekilde polimerik adsorbent malzemeler elde edilmektedir [204]. Aşı polimerizasyonunda polimerler zinciri ve yüzey üzerine aşılınmış yan zincirler gibi en az iki farklı monomer birimi içerdiği için aşı kopolimeri olarak da adlandırılmaktadır. Bu tekniğin en önemli avantajı, ana polimer zinciri yığın özelliklerini korurken, farklı özelliklerde monomerlerin seçimi ile ayırt edici özelliklerin elde edilmesi sağlanmaktadır [205]. Aşı polimerizasyonunda, elde edilen malzeme hem gövde hem de aşılınan zincirlerin özelliklerini taşır, bu nedenle aşı polimerizasyonu, polimerlere elde etmeyi istediğimiz özellikleri kazandırabilmek amacıyla polimer yüzey modifikasyonunda oldukça etkili bir

metottur. Kimyasal yöntemlerin atık oluşturması gibi dezavantajlarından dolayı aşı polimerizasyonu genellikle, fizikokimyasal olarak gama ışınları, elektron demetleri, UV ışını ve plazma gibi iyonlaştırıcı teknikler kullanılarak başlatılabilir [206]. Bu teknikler uygun reaksiyon koşullarında polimerik matrikste aktif uçlar oluşturarak aşılamayı başlattığı için oldukça önemlidir [207]. Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu hem ekonomik hem de çevresel olarak temiz bir teknik olmasından dolayı birçoğk avantaja sahiptir [208]. Plazma ile başlatılan aşı polarizasyonunda, ortamda bulunan iyonlar oda sıcaklığında olduğu için, polimer malzemenin yığın özellikleri değişmeden kalır. Sadece yüzeyinde fiziksel veya kimyasal değişimler meydana gelir ve radyasyon kullanımı olmamasından dolayı çevre dostu bir yöntem olarak radyasyon veya UV ile başlatılan aşı polimerizasyon tekniklerinden çok daha fazla öne geçmiştir [209]. Değişik yoğunlukta iyon değiştirici gruplara sahip, istenilen şekildeki polimerik adsorbentler (içi boş çubuk fiber, dokumasız kumaş fiber, film) genellikle adsorbentlerin adsorpsiyon verimini artırır [210]. Aşılanmış adsorbent malzemeler genellikle ayırma ve atık su temizleme işlemlerinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır [211]. Bir polimerik malzeme plazmaya maruz kaldığında, yüzeyinde radikalik aktif türler oluşmaktadır. Bu aktif radikalik türlerin monomerle teması halinde polimerizasyon reaksiyonu başlamaktadır [212]. Polimerizasyon reaksiyonu sonucunda, yüzey üzerine aşılanmış kopolimerler oluşur [213]. Plazma, polimerik malzeme yüzeyinde yüzeye yakın bölgelerde aktif radikaller ürettiğinden, polimerizasyon işlemi yakın yüzeyde gerçekleşmektedir, plazma etkisi yüzeyin 100 Å'dan daha derinine nüfuz edemez [214]. Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu, polimerik malzeme ile monomer arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar şekil 2.3. ve şekil 2.4.'de gösterildiği gibi 2 şekilde gerçekleştirilmektedir.

- İlk olarak plazmaya maruz bırakılan polimerik malzeme yüzeyinde radikalik aktif türler oluşturulup, sonrasında monomer ile muamele edilen polimerik malzeme yüzeyinde radikalik aktif türler üzerinden polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmektedir [215].



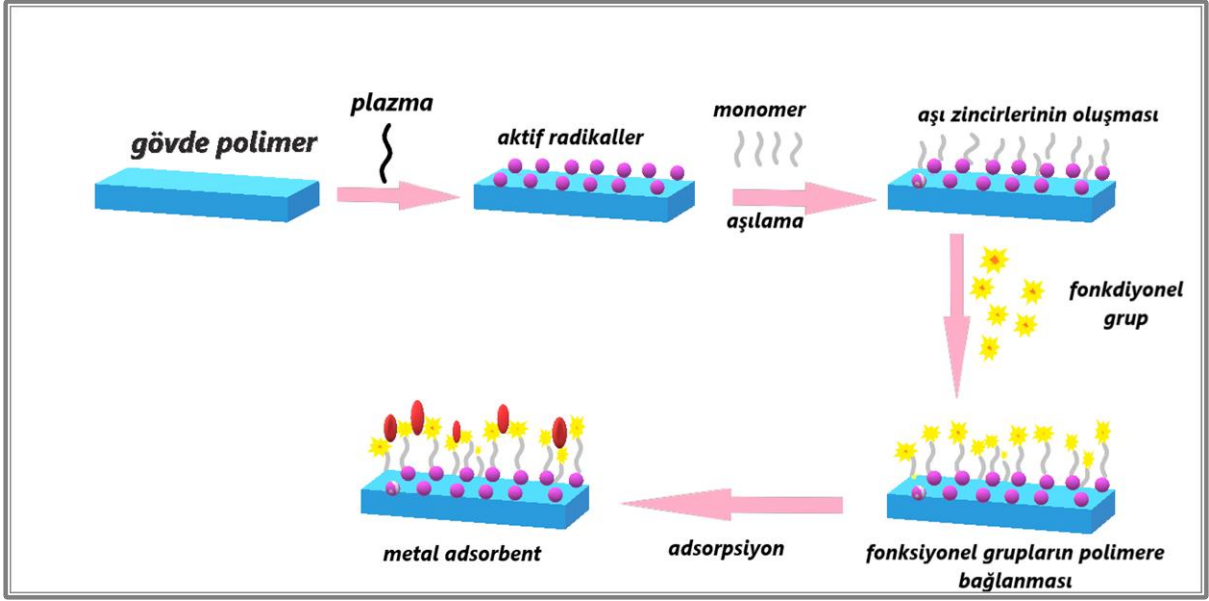
Şekil 2.3 Plazmayla başlatılan aşı polimerizasyonu.

- İkinci olarak ise, polimerik malzeme ve monomerin aynı ortamda iken plazmaya maruz bırakılmasıdır [215].



Şekil 2.4. Plazmayla başlatılan aşı polimerizasyonu.

Bu çalışmada, ilk önce gövde polimer olarak seçilen PE/PP dokumasız kumaşlar, plazma ortamında ön ışınlamaya tabi tutularak üzerinde radikalik aktif türler oluşturulmuştur. Sonrasında oluşan bu radikalik türler üzerinden GMA monomeri ile aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. GMA aşılanmış PE/PP dokumasız kumaşlar yüzeyindeki epoksi grupları ile PABA yapısındaki fonksiyonel gruplar etkileşime girerek modifikasyon gerçekleşmiştir. Gerçekleştirilen çalışmaların şematik olarak gösterimi Şekil 2.5.'de olduğu gibidir.



Şekil 2.5. Ön ışınlatma yapılarak hazırlanan aşı polimerizasyonu.

2.11. PE/PP Dokumasız Kumaş

Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonunda kullanılacak gövde polimer malzemesi önemli bir parametredir. Belirli bir türü ortamdaki uzaklaştırmak üzere dizayn edilecek olan adsorbent maddenin, yapısı ve uzaklaştırılması istenen tür ile olabilecek etkileşimleri göz önünde bulundurulmalıdır. Çevresel şartlara dayanıklı olan PE/PP dokumasız kumaş formundaki gövde polimerin kullanımı adsorbentlerin performanslarını arttıracak ve ekonomik hale getirecektir. PE kaplı PP dokumasız kumaşın yüzey malzemesi olan PE kimyasal yapısı gereği 'inert' bir maddedir ve hem birçok kimyasala hem de özellikle çevre şartlarına karşı çok dayanıklı bir polimerdir. Gövde polimer olarak kullanılabilen ve farklı fonksiyonel grup içeren birçok monomer ile kopolimerizasyon oluşturabilen NWF yapılar asit, baz ve pek çok çözücülerden etkilenmemesi ve çok sınırlı sayıda çözücülerde de ancak yüksek sıcaklıkta çözünebilmesi kullanım tercihi bakımından en büyük avantajlarından biridir. NWF yapıların sahip oldukları yüksek gözenekli yapıları sayesinde yüzey alanları da oldukça geniştir, ve bu özellikleri sayesinde bu kumaşlar kullanılarak elde edilen kopolimerler ayırma ve saflaştırma uygulamalarında yüksek verimle kullanılabilirler [216]. NWF yapıların tekrar tekrar kullanılabilir yapısal kararlılığa sahip olmaları da adsorbent malzeme dizayn edilirken gövde polimer olarak oldukça tercih edilen bir malzeme olmasının temel sebebidir [204, 207].

2.12. Glisidil Metakrilat (GMA)

Glisidil metakrilat (GMA) hem akrilik hem de epoksi gruplarını içeren çift fonksiyonelli bir monomerdır. Bu özelliğinden dolayı saflaştırma ve ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır [217]. GMA'de epoksi grupları bazik veya asidik grupların modifikasyonunda kullanılarak, yapıya katyonik, anyonik, amfoterik özelliklerin kazandırılmasını sağlamaktadır [218]. GMA çift fonksiyonel grup içermesi, akrilik yapıya ek olarak kimyasal direnç de sağlamaktadır. Yapısında bulunan Akrilik/vinil işlevi diğer vinil monomerler ile kopolimerizasyon oluştururken, elde edilen gövde polimer üzerinde bulunan epoksi gruplar, amin, karboksilik asit, anhidrit ve hidroksil grupları içeren polimerlerle reaksiyona girerek, yapıya farklı fonksiyonellikler kazandırabilmektedir [219]. Literatürde yapılan çalışmalar ile, polimer malzeme yüzeyinin aşu polimerizasyonu ile GMA kopolimerinin aşılmasını sonucu adhezyon kuvvetlerini arttırdığını bildirmişlerdir [54].

2.13. Emülsiyon Yöntemi

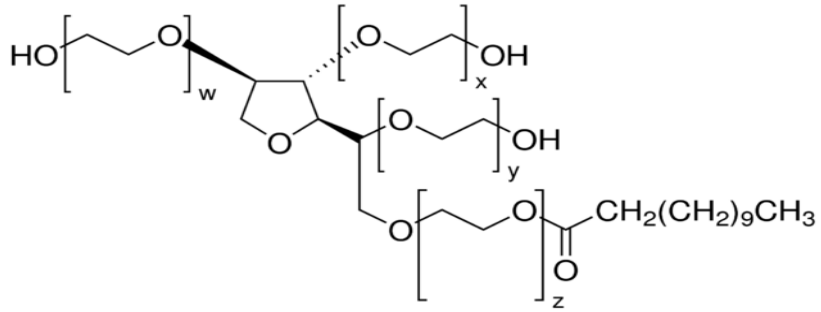
Emülsiyon, suda çözünmeyen monomer içeren sistemlerde, su ortamında çok ince partiküller halinde dağılmış olarak bulunan monomerin polimerleştirilmesini sağlayan bir yöntemdir. Su ortamında bulunan monomer, yapısında hidrofob veya hidrofil gruplar içeren emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla ortama yayılmış olarak bulunmaktadır [220]. Reaksiyon ortamının sürekli karıştırılması ve kullanılan emülsiyon yapıcı maddeler ile monomerin çok küçük parçacıklar halinde dağılması sağlanır. Ortama eklenen yüzey aktif bir madde ile kararlı hale getirilen monomer misel adı verilen damlacıklar oluşturmaktadır. Oluşan misellerin bir ucu hidrofobik, diğer ucu hidrofilik özellik göstermektedir. Böylelikle polimerizasyon başlatılabilmektedir.

2.14. Tween 20

Tween 20 ve sodyumdodesilsülfat gibi misel yapıcı yüzey aktif maddeler, yapılarında hidrofobik ve hidrofilik grupları aynı anda içermektedir. Emülsiyon polimerizasyonunun başlangıcında su ile karıştırılır. Su içerisinde miseller çözüldükten sonra ortama eklenen monomerin bir kısmı misellerin içine girerek onların şişmesini sağlarken, bir kısmı da monomer damlacıkları halinde suda

dağılmaktadır. Emülsiyon yapıcı madde ortamdaki monomerlere tutunarak polimerizasyonu gerçekleştirmesini sağlamaktadır [221].

Toksik olmaması nedeniyle farmakolojik ve biyokimyasal uygulamalarda yaygın olarak yüzey aktif madde olarak kullanılan Tween 20 iyonik özellik göstermeyen deterjandır ve yağ-su emülsiyonlarının hazırlanması için emülsiyon yapıcı madde olarak polimerizasyon reaksiyonlarında yer almaktadır. Tween 20' nin kimyasal yapısı Şekil 2.6.'da gösterildiği gibidir.



Şekil 2.6. Tween 20' nin kimyasal yapısı.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasalların tamamı yüksek saflıktadır. Adsorbent malzeme elde edilirken gövde polimer olarak seçilen PE/PP dokumasız kumaşlar (NWF) Marusan Industry Co., Ltd (Japonya) tedarik edilmiştir. Aşılama prosedüründe monomer olarak kullanılan glisidil metakrilat ($C_7H_{10}O_3$, GMA) ile yüzey aktif madde olarak belirlenen polietilen glikol sorbitan monolaurat (Tween 20) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından tedarik edilmiştir.

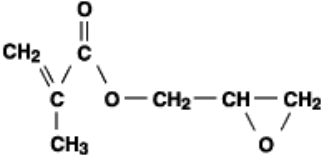
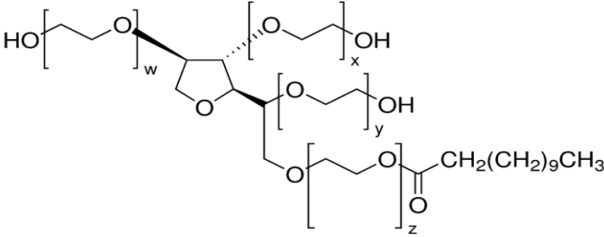
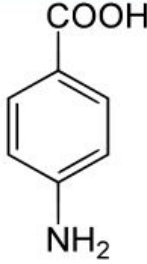
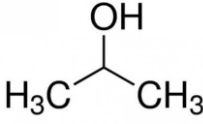
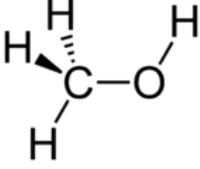
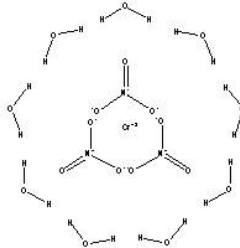
GMA aşılantı PE/PP dokumasız kumaşların modifikasyon çalışmalarında kullanılan 4-amino benzoik asit, (PABA), ($C_7H_7NO_2$) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından tedarik edilmiştir. Aşılantı kumaşların yıkanma aşamasında kullanılan metanol (CH_3OH), N,N-dimetilformamit, DMF ($HCON(CH_3)_2$), Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından sağlanmıştır. Modifikasyon çalışmaları sırasında kullanılan etanol, (C_2H_5OH), Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları sırasında kullanılan;

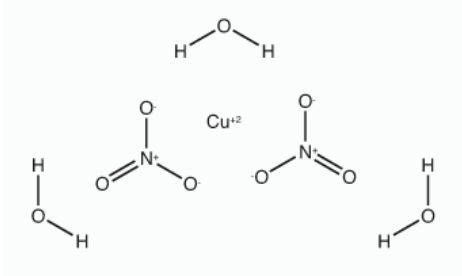
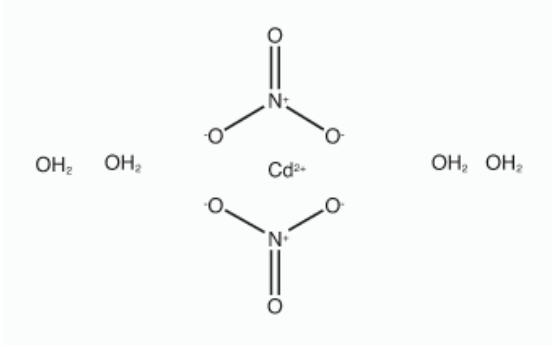
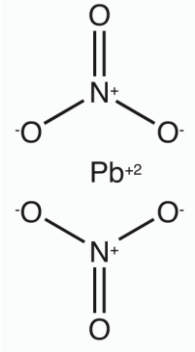
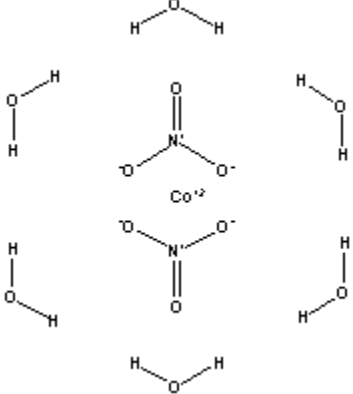
- Cr(III) çözeltisi, krom (III) nitrat nonahidrat ($CrN_3O_9 \cdot 9H_2O$) tuzundan Sigma-Aldrich firmasından,
- Cu(II) çözeltisi, bakır (II) nitrat trihidrat ($CuN_2O_6 \cdot 3H_2O$) tuzundan Sigma-Aldrich firmasından,
- Cd(II) çözeltisi, kadmiyum (II) nitrat tetrahidrat ($CdN_2O_6 \cdot 4H_2O$) tuzundan Sigma-Aldrich firmasından,
- Pb(II) çözeltisi, kurşun (II) nitrat (PbN_2O_6) tuzundan Sigma-Aldrich firmasından,
- Co(II) çözeltisi, kobalt (II) nitrat heksahidrat ($CoN_2O_6 \cdot 6H_2O$) tuzundan AnalytiCals carlo Erba firmasından sağlanmıştır.

ICP-MS analizleri sırasında kullanılan nitrik asit (HNO_3) (%69) Fluka firmasından temin edilmiştir. ICP-MS kalibrasyonlarında Chem Lab (Belçika) firmasından tedarik edilen karışım standart çözelti olarak kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan kimyasalların yapıları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve kimyasal molekül yapıları.

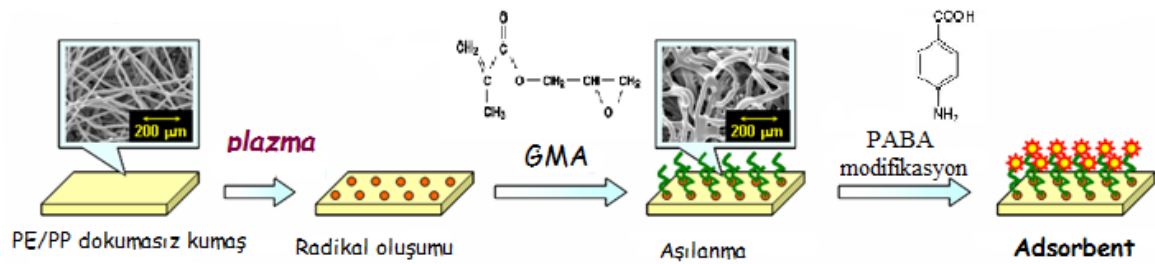
Kullanılan Kimyasal	Yapısı
GMA	
Tween20	
PABA	
İzopropil Alkol	
Methanol	
CrN ₃ O ₉ .9H ₂ O	

Çizelge 3.1. (devam) Kullanılan kimyasallar ve kimyasal molekül yapıları.

Kullanılan Kimyasal	Yapısı
$\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
PbN_2O_6	
$\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

3.2. Plazma İle Başlatılan Aşı Polimerizasyonu İle GMA Monomerinin NWF Yapılara Aşılması

Bu tez çalışmasında plazmayla başlatılan aşı polimerizasyonu tekniği kullanılarak PABA-NWF yapıları hazırlanmış ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. PABA-NWF yapıları aşağıdaki basamaklar doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1.'de yapılan çalışmaların şematik olarak gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 7. Plazma kullanılarak PABA modifiye edilmiş GMA aşılınmış PE/PP dokumasız kumaş hazırlanmasının şematik gösterimi.

3.2.1. Plazma İle PE/PP dokumasız kumaşlar üzerinde radikalik aktif türler oluşturulması

Aşılama çalışmaları öncesinde PE/PP dokumasız kumaşlar üzerinde radikalik türler oluşturmak üzere, Diener marka RF-LF plazma cihazı RF modunda kullanılarak NWF yapıları ön muamele edilmiştir. Şekil 3.2.'de tez çalışmalarında kullanılan plazma cihazı gösterilmiştir. Ön muamele edilen NWF yapıları üzerinde radikalik aktif türler oluşturulmuştur. Optimum plazma parametreleri olarak, plazma gazı ve plazma basıncı için araştırma grubumuz tarafından daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiş olan veriler referans alınmıştır. Plazma uygulama koşullarında plazma gazı olarak Ar, plazma basıncı olarak da 0,2 mbar kullanılmıştır [222].

Bu çalışmada, optimum NWF yapıları üzerinde radikal türler oluşturmak üzere, plazma işlem süresi ve uygulanan plazma gücü değiştirilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelerin değiştirilmesi, NWF yapıları üzerinde oluşan radikalik türlerin konsantrasyonunda değişimler meydana getirmektedir. Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonunda, plazma koşulları aşılama dercesini etkileyen en önemli parametrelerdendir.



Şekil 8. Tez Çalışmalarında kullanılan Plazma Cihazı.

3.2.2. Plazma İşlem Süresinin Aşılama Derecesine Etkisi

Plazma işlem süresi, yüzeyde oluşturulan radikallerin aktivasyonu açısından çok önemli bir parametredir. Plazma işlem süresinin artması ile yüzeyde oluşacak radikalik aktif yüzeylerin sayısının da artması beklenmektedir [223]. Ancak optimum işlem süresi aşıldığında, yüzey üzerinde moleküller arası bağlar kopmakta ve moleküller kendi içlerinde kümeleşerek yüzey yapısını bozmaktadır [224]. Plazma işlem süresinin, NWF üzerine etkisi incelenmek üzere, kumaşlar 30, 45, 60, 90, 120, 180 ve 240 saniye olmak üzere farklı sürelerde plazma ile 70 W'ta muamele edilmiştir. Plazma işlem süresiyle aşılama derecesinin etkisini incelemek üzere farklı plazma işlem sürelerinde plazma ile ön işleme tabi tutulan kumaşlara GMA ile aşı polimerizasyonu gerçekleştirilerek % aşılama dereceleri elde edilmiştir. Işınlama süresinin etkisini görebilmek için, ön muamele edilmiş örnekler, 2 saat süresince, 40 °C' de, %0,5 Tween 20 kullanılarak %4 GMA çözeltisine daldırılarak azot atmosferinde, aşılama ve aşılama dereceleri tayin edilmiştir.

3.2.3. Uygulanan Plazma Gücünün Aşılama Derecesine Etkisi

Plazma çalışmalarında, yüzeyle etkileşimde olan plazmanın gücünün artmasıyla, yüzey üzerinde oluşan radikalik aktif türlerin de artması beklenmektedir [225].

Ancak optimum gücün üzerine çıktığında radikallerde sönme meydana gelmekte ve polimerizasyon verimi azalmaktadır [226].

Plazma tekniğinde uygulanan gücün, NWF yüzeyine GMA aşılama derecesine etkisini incelemek üzere, 0.2 mbar plazma basıncı kullanılarak ve 60 saniye plazma süresi ile plazma güç seviyeleri 20 watt, 30 watt, 40 watt, 50 watt, 60 watt, 70 watt, 80 watt, 90 watt, 100 watt olmak üzere dokuz değişik plazma güç değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Farklı güç değerlerinde ön ışınlama yapılan kumaşların, aşı polimerizasyon çalışmaları gerçekleştirilip, plazma gücünün aşılama verimine etkisi incelenmiştir.

3.2.4. Monomer Derişiminin Aşılama Derecesine Etkisi

Aşı polimerizasyonunda, aşılama derecesini etkileyen parametrelerden biri de kullanılan monomerin başlangıç derişimidir. Ortamdaki monomer miktarının artmasıyla, yüzey üzerindeki radikalik aktif türler ile etkileşime girecek monomer miktarı fazla olacağı için, başlangıç monomer derişimi artışıyla aşılama derecesinin artması ve belli bir doygunluktan sonra dengeye gelmesi beklenmektedir.

GMA monomerinin başlangıç derişiminin aşılama derecesine etkisini incelemek üzere; optimum şartlarda plazma ile ön ışınlamaya maruz bırakılan NWF yapılar azot atmosferinde, GMA monomerinin farklı derişimlerde emülsiyon çözeltileri kullanılarak aşılama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aşı polimerizasyonu için hazırlanan GMA emülsiyon çözelti oranları şu şekildedir; %1 (m/m), %2 (m/m), %3 (m/m), %4 (m/m), %5 (m/m), %10 (m/m), %15 (m/m). GMA monomeri suda çözünmediğinden dolayı, GMA aşılama çalışmalarında GMA monomerinin suda çözünmesini sağlamak amacıyla organik bir çözücü yerine yüzey aktif madde kullanılmıştır. Ekonomik ve çevre dostu olması nedeniyle sulu çözelti hazırlamak amacı ile yüzey aktif madde olarak Tween20 seçilmiştir. GMA emülsiyon çözeltilerini hazırlamak üzere, GMA monomeri ile Tween20, ağırlıkça %0,5 (m/m) oranında 30 dakika süreyle isolab marka homojenizatörde karıştırılarak emülsiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen emülsiyon çözeltisinden 20 dakika azot gazı geçirilerek, yedi farklı başlangıç derişimi değerinde 40 °C' de, 4 saatte gerçekleştirilmiştir.

Aşılama derecesi Eşitlik 3.1 kullanılarak gravimetrik olarak tayin edilmiştir. Başlangıç monomer derişiminin aşılama derecesine etkisi değerlendirilip, aşılama için optimum derişim değeri belirlenmiştir.

$$\% \text{ Aşılama Derecesi} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100 \quad (3.1.)$$

Eşitlikteki, m_0 ve m_1 sırasıyla NWF ve GMA-g-NWF yapılarının kuru ağırlıklarıdır.

3.2.5. Reaksiyon Sıcaklığının Aşılama Derecesine Etkisi

Sıcaklık değışimi, plazma ile gerçekleştirilen aşılama çalışmalarında, önemli rol oynamaktadır [227]. NWF yapılar üzerine GMA aşı polimerizasyonunda, reaksiyon ortam sıcaklığının aşılama derecesine etkisini incelemek üzere; farklı reaksiyon sıcaklıklarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Aşılama çalışmalarının ilk basamağında, GMA monomerinin başlangıç derişimine karar verildikten sonra, aşılama reaksiyonun optimum sıcaklığını belirlemek üzere, optimum şartlarda plazma ile ön muamele edilmiş NWF yapıları üzerine, %4' lik GMA başlangıç derişimi kullanılarak, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C ve 70 °C aşılama sıcaklığı seçilerek 5 değışik reaksiyon sıcaklığında, azot atmosferinde 2 saat süreyle aşılama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, aşılama derecesine etkisini incelemek üzere, % aşılama derecesi Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmış ve maksimum aşılama derecesinin elde edildiği sıcaklık optimum aşılama sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

3.2.6. Reaksiyon Süresinin Aşılama Derecesine Etkisi

Aşı polimerizasyon çalışmalarında reaksiyon süresi arttıkça radikalik aktif türler ile aşılamanın artması beklenmektedir. Ancak aşılama derecesinin artması ile yapıda meydana gelebilecek fiziksel deformasyonlar göz önünde bulundurularak optimum reaksiyon süresi seçilmelidir [204].

Aşı polimerizasyonunda, polimerizasyon reaksiyon süresinin aşılama derecesi üzerine etkisini incelemek üzere; GMA başlangıç derişiminin optimum değeri belirlendikten sonra, plazma ile ön ışınlama yapılmış NWF yapıları 40 °C

sıcaklıkta, %4'lik GMA emülsiyon çözeltisi kullanılarak 1 saat, 2 saat, 3 saat ve 4 saat süreyle aşılama gerçekleştirilmiştir ve aşılama dereceleri gravimetrik olarak hesaplanarak optimum aşılama reaksiyon süresi belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda Ar plazma ortamında, 70 W plazma gücü kullanılarak 0,2 mbar basınçta 90 saniye süreyle plazmaya maruz bırakılarak üzerinde radikalik aktif türler oluşturulmuş NWF yapıları kullanılmıştır. Aşılama reaksiyon süresinin aşılama derecesine etkisini kontrol etmek için yapılan çalışmalarda sıcaklık ve başlangıç monomer derişimi sabit tutulmuştur.

3.3. GMA-g-NWF Yapıların PABA ile Modifikasyonu

GMA monomeri ile optimum aşı polimerizasyon şartları belirlendikten sonra, GMA-g-NWF üzerinde PABA modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. GMA yapısında bulunan epoksi halkası açılarak PABA ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon koşullarının optimum şartlarını belirlenmesi çalışmalarında, kullanılan çözücünün dönüşüm yüzdesine etkisi, PABA derişimi, modifikasyon reaksiyon süresi ve ortam sıcaklığının dönüşüm yüzdesi etkisi incelenmiştir. Fonksiyonel grup içeren PABA'nın GMA-g-NWF modifikasyonu için; su, etanol, metanol, izopropil alkol, dioksan, toluen, aseton çözücüleri denenmiştir. En uygun 2 çözücünün etanol ve izopropil alkol olduğu belirlenmiştir. Farklı derişim ve sürelerde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda optimum çözücü, PABA derişimi ve reaksiyon süresi belirlenmiştir. GMA grupları ile etkileşime girecek olan PABA miktarının dönüşüm yüzdesini incelemek üzere, PABA'nın çözünebildiği sıcaklık olarak belirlenen 80°C sıcaklıkta etanol çözücü ortamında, ağırlıkça %10, %15, %30 ve %50 PABA olmak üzere 4 farklı derişimde çalışmalar yapılmıştır. Modifikasyon çalışmalarında optimum PABA miktarı %30 PABA/etanol olarak belirlenmiştir. %30 PABA/etanol kullanılarak 80°C reaksiyon sıcaklığında, modifikasyon denge süresini belirlemek üzere 96 saat süren kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Maksimum dönüşüm yüzdeleri Eşitlik 3.2 kullanılarak gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{mmol PABA}}{\text{mmol GMA}} * 100 \quad (3.2.)$$

Büyük ölçekte gerçekleştirilen modifikasyon için 5,00 g NWF kullanılmıştır, elde edilen yapı, tez çalışmasının ilerleyen çalışmalarında kullanılmıştır.

3.4. PABA-NWF Yapıların Metal Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılması

3.4.1. Metal Adsorpsiyon Çalışmalarına pH Etkisinin İncelenmesi

Hedef olarak seçilen, Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlar adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere,

- Cu(II) çözeltisi, bakır (II) nitrat trihidrat ($\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tuzu,
- Co(II) çözeltisi, kobalt (II) nitrat heksahidrat ($\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzu,
- Cr(III) çözeltisi, krom (III) nitrat nonahidrat ($\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) tuzu,
- Cd(II) çözeltisi, kadmiyum (II) nitrat tetrahidrat ($\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tuzu,
- Pb(II) çözeltisi, kurşun (II) nitrat (PbN_2O_6) tuzu.

Metal içeren çözeltiler hazırlanmak üzere, yukarıda belirtilen metal tuzları kullanılarak 1000 ppm metal iyonu içeren stok çözeltiler hazırlanmıştır.

Adsorpsiyona, pH etkisini incelenmek üzere farklı pH' larda adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda yaklaşık 20 mg, 1 cm x 1 cm boyutlarında kesilen PABA-NWF yapıları 3,00 - 4,00 - 5,00 - 6,00 - 7,00 ve 8,00 olmak üzere 6 farklı pH değerlerinde hazırlanan 10 ppm' lik metal çözeltileri ile etkileştirilmiştir. Polietilen şişelerde 30 mL metal çözeltilerine daldırılan kumaşlar, 24 saat süreyle 200 rpm ve 25°C'de orbital çalkalamalı karıştırıcıda bekletilmiştir.

Adsorpsiyon işlemleri sonrasında çözeltilerde kalan metal iyonlarının miktarları ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. PABA-NWF adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon miktarlarını (mg/g) hesaplamak için, Eşitlik 3.3 kullanılmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (3.3.)$$

Burada,

q_e = Adsorplanmış maddenin miktarı (mg/g)

C_0 = Metal iyonlarının başlangıçtaki derişimi (mg/L)

C_e = Metal iyonlarının denge durumundaki derişimi (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = Adsorbent malzemenin kütlesi (g)' dir.

3.4.2. Metal İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiği

Metal adsorpsiyonlarının kinetik çalışmaları için 1000 ppm'lik stok metal çözeltileri 100 kat seyreltilerek 10 ppm'lik metal çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler, NaOH ve HCl kullanılarak pH değerleri 5,00 olarak ayarlanmıştır. Kinetik adsorpsiyon çalışmaları, 50' şer mL 10 ppm, pH'sı 5,00 ayarlanmış olan metal çözeltileri ile yaklaşık 50 mg PABA-NWF kullanılarak ve 200 rpm'de orbital çalkalamalı karıştıricıda 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerden belirli sürelerde alınan 0,1 mL örnekler 10 mL'ye seyreltilip, ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. Adsorpsiyon miktarları (mg/g) Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları yapılan metal iyonları adsorpsiyonuna uygulanan yalancı birinci derece adsorpsiyonuna ait kinetik değerleri Eşitlik 3.4' e göre hesaplanmıştır;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.4.)$$

Burada,

q_e = Denge durumunda adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

q_t = t anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

k_1 = Yalancı birinci derece kinetiğine ait hız sabiti

t = Süre (dk)

PABA-NWF kullanılarak 5 farklı metal iyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına uygulanan yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetik bağıntısı Eşitlik 3.5' te gösterildiği gibidir;

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (3.5.)$$

Burada,

q_e = Denge anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

q_t = t anındaki adsorplanmış madde miktarı

k_2 = Yalancı ikinci derece kinetiğe ait hız sabiti

t = Süre (dk)

3.4.3. Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi

Yapılan pH çalışmaları sonucunda belirlenen optimum pH değerinde, metal iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisini gözleyebilmek için 1ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm olmak üzere 5 farklı metal iyonu derişimi kullanılmıştır. pH değerleri 5,00' e ayarlanan farklı derişimlerdeki metal iyonları çözeltilerinden, 30 mL alınarak, polietilen şişelere konularak, yaklaşık 20 mg PABA-NWF ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 25°C sıcaklıkta, 24 saat süreyle 200 rpm hızında orbital çalkalamalı karıştırıcıda yapılmıştır. Çözeltide kalan metal iyonlarının miktarları ICP-MS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir.

Adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmek üzere kullanılan, Langmuir izoterm modeli aşağıda verilen Eşitlik 3.6' ya göre elde edilen sabitler kullanılarak uygulanmıştır;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.6.)$$

Burada,

C_e = Metal iyonlarının denge anındaki derişimi (mg/L)

q_e = Denge anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

q_m = Maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g)

K_L = Langmuir sabitidir.

Freundlich izoterm modeli ise aşağıda verilen Eşitlik 3.7' e göre elde edilen veriler kullanılarak uygulanmıştır;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.7.)$$

Burada,

C_e = Metal iyonlarının denge anında derişimi (mg/L)

q_e = Denge anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

n = Sabit

K_f = Freundlich sabitidir.

3.4.4. Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Ortam Sıcaklığının Etkisi

Metal iyonu adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisini incelemek üzere, beş farklı metalin PABA-NWF yapıları üzerine adsorpsiyonunda, derişim çalışmalarında kullanılan 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm derişimlerindeki metal çözeltilerinin 25°C, 35°C ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta derişim çalışmaları yapılmış ve adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının miktarları ICP-MS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Dokumasız kumaşların birim ağırlık (g) başına adsorplanan metal miktarları(mg) Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

Reaksiyon ortam sıcaklığının metal iyonlarının adsorpsiyon kinetiğine etkisini incelemek üzere, kullanılan her metal iyonu için pH 5,00' te hazırlanan 10 ppm'lik metal çözeltileri ile, 25°C, 35°C ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 200 rpm hızında orbital çalkalamalı karıştırıcıda kinetik adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı sürelerde çözeltilerden alınan örneklerdeki metal iyonları miktarları ICP-MS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon kinetiğinin denge süresini ve adsorpsiyon miktarını nasıl etkilediği incelenmiştir.

3.4.5. Metal İyonlarının Desorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında, metal iyonlarının başlangıç derişiminin, ortam pH'ının adsorpsiyona etkisi incelendikten sonra, elde edilmiş olan adsorbent malzemenin tekrar kullanılabilirliğini incelemek üzere desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Desorpsiyon çalışmaları, 5 farklı metal iyonu için gerçekleştirilmiştir. Beş farklı metal iyonu için, 30 mL 10 ppm metal çözeltilerinde ve yaklaşık 20 mg PABA-NWF kullanılarak adsorpsiyon deneyi başlatılmıştır. Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra, adsorpsiyon miktarı tayin edilmiş ve sonrasında yüzeye adsorbe olmayan metal iyonlarını uzaklaştırmak üzere, kumaşlar ultra saf su ile yıkanmıştır. Yüzeye adsorplanan metal iyonlarının desorpsiyonu için, 30 mL hacimce %3 HNO₃ çözeltisi desorpsiyon reaktifi olarak kullanılmıştır. Hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon deneyleri sonucunda, çözeltilerde kalan metal iyonlarının miktarları ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir.

PABA-NWF desorpsiyon yüzdesi aşağıda verilen Eşitlik 3.8'e göre belirlenmiştir;

$$\%D = \frac{C_0}{C_0 - C_f} \times 100 \quad (3.8.)$$

Burada,

%D: Desorpsiyon yüzdesi

C₀: Metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_f: Metal iyonlarının son konsantrasyonu (adsorpsiyon) dir.

3.5. Karakterizasyon Çalışmaları

3.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon

NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF ve adsorpsiyon sonrası oluşan metal adsorplamış PABA-NWF yapıların, kimyasal yapı analizleri için Thermo Scientific Nicolet İS10 (ABD) model FT-IR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. FT-IR analizlerinde tarama $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki dalga boyu ile çalışılmış olup ayırıcılık 4 cm^{-1} dir [228].

3.5.2. Isısal Karakterizasyon

Termogravimetrik analizde sabit bir atmosferdeki örneğin kütlesi, sıcaklıkla değişen bir nicelik olarak sıcaklığa karşı ölçülür. Kütlenin veya kütle yüzdesinin sıcaklık etkisiyle olan değişiminin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik, termogram olarak adlandırılır [229]. TGA'nın yoğunlaştığı en önemli alan, plastik, yapıştırıcı, kompozitler gibi polimerlerik malzemelerdir. Termogramlar kullanılarak çeşitli polimer malzemelerin bozunmaları ile ilgili veriler elde edilmektedir. Bunların yanı sıra termogramlar, polimerik malzemelerin bozunma şekilleri her bir polimerik malzeme için karakteristik olduğundan, polimer malzemelerin kimyasal yapısının açıklanmasında da kullanılmaktadır. TGA yapının kimyasal bilgisini doğrudan vermemekle birlikte, birçok yapının, bileşenlerinin seçici olarak parçalanması yoluyla malzeme bileşimi analiz edilebilir, bozunma sıcaklığı ve buna bağlı olarak yapının ısısal kararlılığını öğrenebiliriz [230].

Çalışmada kullanılan NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF ve metal adsorplamış olan PABA-NWF yapılarının ısısal olarak incelenmesi için termogravimetrik analizler yapılmıştır. Bu analizler için Perkin Elmer Pyris 1 model termogravimetri cihazı kullanılmıştır. Analizler azot atmosferi altında, $10\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ ısıtma hızı kullanılarak yapılmıştır.

3.5.3. Elemental Analiz

Yapılan çalışmalarda elde edilen ve metal adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan, NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF yapıların elemental analiz çalışmaları için Thermo Scientific marka Flash 2000 model element analizörü kullanılmıştır.

3.5.4. SEM Analizi ve EDX Analizi

SEM ve EDX analizleri ile NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF ve metal adsorplamış PABA-NWF yapılarının lif çaplarının belirlenmesi, yüzey morfolojisinin görüntülenmesi için Carl Zeiss marka silicon drift detektörlü EVO 50 EP model taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. İletkenlik sağlamak için altın kaplanan kumaşlar vakum altında incelenmiştir.

3.5.5. XPS Analizi

X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), katı numunelerin yüzeylerinde olan atomların kimyasal yapısını öğrenmemizi sağlar. XPS analizi uygulanan yüzeyde bulunan atom veya moleküllerin X-ışını ile bombardımanı sonucu yüzeyden yayılan elektronların kinetik enerjisinin belirlenmesi ile yapı hakkında bilgilere ulaşılmaktadır. XPS analizi ile yüzeyin ve yüzeyde bulunan türlerin kimyasal yapıları saptanabilir, basit formülleri çıkarılabilir [231]. Bu çalışmada XPS analizleri için Thermo Scientific (ABD) marka K-Alpha X-ray model X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

3.7. Metal Örneklerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmalarda, kullanılan beş farklı metal iyonu için hazırlanan metal çözeltileri TKA marka Smart 2 Pure (Almanya) model cihazdan alınan ultra saf su ile hazırlanmıştır (0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Farklı pH çalışmaları için, pH ayarlamalarında ise Thermo Scientific Orion 3 Star Benchtop (ABD) model pH metre kullanılmıştır.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarında karıştırıcı olarak IKA marka KS 4000 i model orbital çalkalamalı karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma farklı sıcaklıklarda 200 rpm çalkalama hızı kullanılarak çalışılmıştır.

3.8. ICP-MS Cihazı ile Metal Analizi

Yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları sonucunda, ortamda kalan metal iyonlarının tayini için; perfloro alkoksi (PFA) konsantrik sisleştirci (Meinhard Associates, ABD), kuartz siklonik püskürtme haznesi (Glass Expansion,

Avustralya), kuartz enjektör tüp (2 mm iç çap), kuvars torç ve otomatik örnekleyiciden (CETAC marka ASX 500 serisi 520 model, ABD) oluşan İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (Thermo FISCHER marka Xserisi 2 model, ABD) kullanılmıştır. ICP-MS cihazı ile ilgili çalışma parametreleri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Kullanılan beş farklı metal iyonu için; 0.1 ppb, 1.0 ppb, 5.0 ppb, 10 ppb, 50 ppb ve 100 ppb metal iyonu içeren kalibrasyon çözeltileri, metallerin 10 ppm stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Numuneler, %1 (V/V) HNO₃ içerecek şekilde seyreltilmiştir. Analiz verilerini kaydetmek ve örneklerdeki metal miktarını ölçmek için Termo PLasmaLab 2.6.2.337 yazılımı kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. ICP-MS cihazının çalışma parametreleri

Plazma gücü	1400 W
Plazma argon akış hızı	13 L/dk
Yardımcı argon akış hızı	0.7 L/dk
Sisleştirici argon akış hızı	0.92 L/dk
Sampler deliği (nickel)	1.1 mm
Skimmer deliği (nickel)	0.7 mm
Veri toplama modu	Peak-jumping
Tarama sayısı	100
Bekleme süresi	10 ms
Veri toplama süresi	4 s
Pik başına ölçümlerin sayısı	3
İzotop	⁷⁵ As

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, çevresel kirlilik açısından önemli bir sorun teşkil eden ve canlı organizmalar için toksik etkisi olan beş farklı ağır metal iyonunun sulu sistemlerden uzaklaştırılması için, gövde polimer olarak NWF kullanılarak polimerik adsorbent malzeme geliştirilmiştir. Geliştirilen polimerik adsorbent malzemenin eldesi için, öncelikle plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu tekniği kullanılarak GMA monomeri NWF üzerine aşılanmıştır. Aşılama sonrası NWF üzerinde bulunan GMA'a ait epoksi grupları, yapısında amino grubu bulunduran PABA ile amino grupları ile modifiye edilerek, ağır metal iyonlarını sulu sistemlerden adsorpsiyon yolu ile uzaklaştıracak polimerik adsorbent malzeme eldesi sağlanmıştır.

Bu çalışmayı, ayırt eden en önemli özellikler aşılama çalışmasının çevreyle dost plazma polimerizasyon tekniğinin kullanılarak yapılması ve çevresel şartlara karşı dayanıklı, yapısal kararlılığa sahip ve ekonomik olan NWF gövde polimer olarak kullanılmasıdır.

4.1. Plazma ile PE/PP Dokumasız Kumaşlar Üzerinde Radikalik Türlerin Oluşturulması

Gövde polimer olarak seçilen NWF'in polimerik adsorbent malzeme eldesi için yapılan aşılama ve modifikasyon çalışmaları öncesinde, kumaş yüzeyleri üzerinde radikalik aktif türler oluşturulmalıdır. Plazma ile ön ışınlama yapılarak radikalik aktif türler oluşturmak üzere ilk önce, NWF yapılar sırasıyla 0,5 M HCl ve 0,5 M NaOH daldırma ile koşullandırılmıştır. Sonrasında yapılan çalışmalar aşağıdaki basamaklar doğrultusunda gerçekleştirilmiştir

NWF üzerinde radikalik aktif türler oluşturmak üzere, kumaşlara Ar-plazma ile, plazma gücü 0-100 Watt arası değişen farklı güçlerde ve plazma ışınlama süresi 30-240 saniye arası değişen farklı sürelerde ön ışınlama yapılmıştır.

Üzerlerinde radikalik aktif türler oluşturulan NWF aşılama reaksiyonu için ağırlıkça farklı derişimlerdeki (2-20 m/m) GMA çözeltileri ile azot ortamında muamele edilerek aşılama gerçekleştirilmiştir.

Aşılama işlemi sonrası, NWF yapılar su ve metanol ile yıkanıp, 40 ° C'de vakumlu fırında kurutulmuştur.

Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonunda, plazma işlem parametrelerinin değiştirilmesi polimerizasyon reaksiyonunda işlemin aktivasyonunu belirlediği için oldukça önemlidir. Aşılama reaksiyonunun verimli şekilde gerçekleşmesi için plazma işlem parametreleri incelenerek optimum çalışma değerleri bulunmuştur. Plazma işlem parametrelerinden, plazma gazı ve uygulanan basınç parametrelerinin optimum şartları grubumuzda daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiştir [222]. Bu çalışmada aşı polimerizasyonuna etkisi incelenen plazma işlem parametreleri; uygulanan plazma gücü ve plazma muamele süresidir.

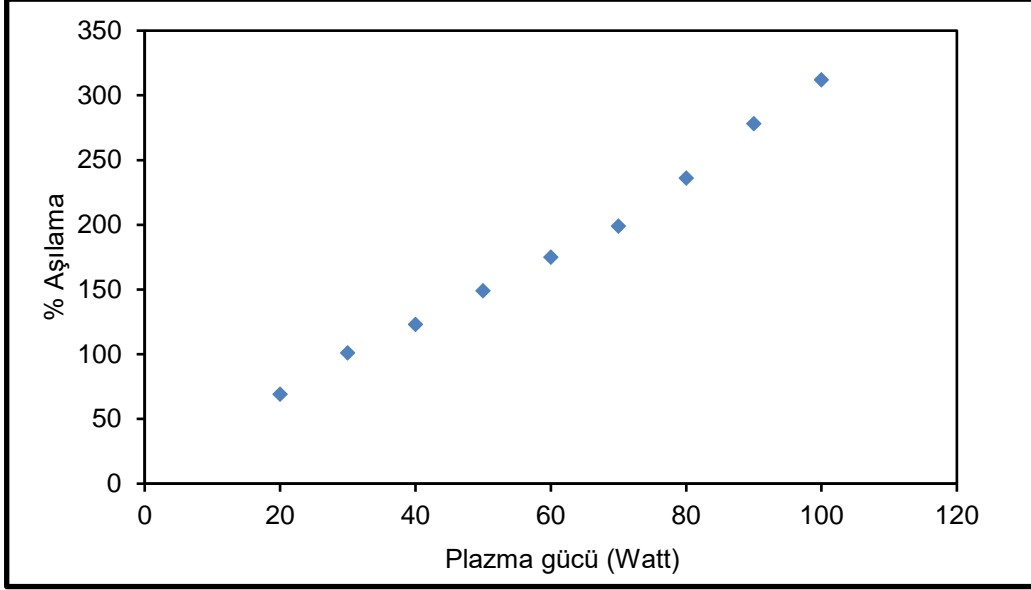
4.1.1. Uygulanan Plazma Gücünün Aşı Polimerizasyonuna Etkisi

Plazma işleminde uygulanan güç direkt olarak plazma yoğunluğunu etkilemektedir. Uygulanan güçteki artış, iyonize olmuş gaz miktarında da artışa yol açmaktadır. Plazma yoğunluğuna bağlı olarak polimerizasyon verimliliği artmaktadır. Ancak, uygulanan güç yüksek değerlere ulaştığında, yüzeydeki bazı radikallerin aktivasyonunu yitirdiği ve malzemenin hasar gördüğü literatürde belirtilmiştir [232, 233].

Plazma tekniğinde uygulanan gücün, NWF yapıları GMA aşılama derecesine etkisini incelemek üzere, aşı polimerizasyonunda kullanılacak NWF yapıları 60 saniye süreyle; 20 watt, 30 watt, 40 watt, 50 watt, 60 watt, 70 watt, 80 watt, 90 watt ve 100 watt olmak üzere dokuz değişik güç değerlerinde plazma ile ışınlanmıştır. Uygulanan gücün aşılama derecesine etkisini incelemek üzere, farklı plazma güçleri uygulanarak yüzeylerinde radikalik aktif türler oluşturulan kumaşların, %4' lük GMA emülsiyon çözeltisinde aşılama reaksiyonları 40 °C'de 2 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aşılama yüzdelerinin, plazma gücünün artışıyla lineer olarak arttığı Şekil 4.1' de görülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, aşılama derecesinin %200' den daha yüksek olduğu durumlarda, elde edilen adsorbent malzemenin yapısı bozularak kırılmalı ve inelastik bir yapıya dönüşmektedir.

Bu sebeple aşılama derecesi %100 ile %200 arasında tutulmaya çalışılmıştır. İstenilen aşılama derecesi için optimum plazma gücü 70W olarak seçilmiş ve %199 aşılama gözlenmiştir.

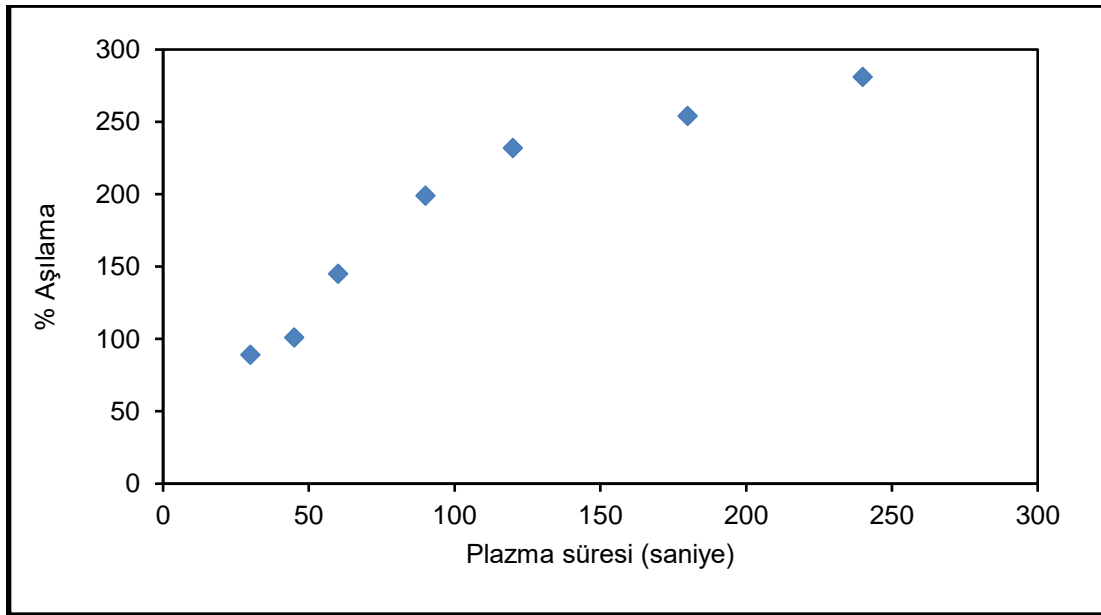


Şekil 9. Ar-Plazma sisteminde uygulanan güç ile PE/PP dokumasız umaş yüzeyine GMA aşılama derecesi değişimi. Aşılama şartları; % 4 GMA, 40 ° C sıcaklık ve 2 saat reaksiyon süresi.

4.1.2. Plazma İşlem Süresinin Aşı Polimerizasyonuna Etkisi

Plazma işlem süresi polimerizasyon reaksiyonlarında önemli rol oynamaktadır. Genel olarak plazma işlem süresi ne kadar artarsa, malzeme yüzeyine plazma etkileşimi o kadar artacaktır. Plazma ile malzeme etkileşim süresinin artmasıyla radikal oluşumu artacaktır. Ancak farklı her malzemeye uygulanan plazma işlemi için, belirli optimum plazma işlem süresi vardır. Bu optimum işlem süresinin aşılması halinde malzemede oluşabilecek çapraz bağlanma gibi istenmeyen reaksiyonlar sonucu malzemenin morfolojisi değişip, yapısı bozulabilmektedir [234]. Bu sebeple plazma çalışmalarında optimum işlem süresini belirlemek oldukça önemlidir. Bu çalışmada plazma işlem süresinin NWF üzerine etkisi incelenmek üzere, kumaşlar 30, 45, 60, 90, 120, 180 ve 240 saniye olmak üzere farklı sürelerde plazma ile muamele edilmiştir. Plazma işlem süresinin % aşılama derecesine etkisi incelenmek üzere farklı çalışma sürelerinde plazma ile ön işleme tabi tutulan kumaşlar GMA ile aşılanıp, % aşılama derecesi değerleri belirlenmiştir. PE/PP dokumasız kumaşlar yüzeyine aşılama derecesi, 70 W' ta işlem süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Işınlama süresinin etkisini görebilmek için, aktifleştirilmiş örnekler 2 saat süresince, 40 °C' de, %0,5 Tween 20 kullanılarak %4 GMA çözeltisine daldırılıp, aşılama dereceleri hesaplanmıştır. Elde edilmek

istenen adsorbent madde, maliyet etkinliği, tekrar kullanılabilirlik ve pratik kullanım bakımından düşünöldüğünde, aşılama derecesi %100 ile %200 arasında tutulmaya çalışılmıştır. %200 aşılama derecesinden daha büyük aşılama gerçekteştiğinde, elde edilen adsorbent madde kırılğan ve inelastik bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir [204]. Bu da adsorbent maddenin kullanımını sınırlamaktadır. 30-240 saniye arasında aşamalı olarak arttırılan plazma işlem süresiyle paralel olarak aşılama derecesinin de arttığı gözlenmiştir. Aşı polimerizasyon verimi %199 aşılama derecesi 90 saniye plazma işlem süresinde elde edilmiş ve bu süre optimum işlem süresi olarak belirlenmiştir. Bizim çalışmamız için plazma işlem süresinin optimum değeri 90 saniye olarak belirlenmiştir. Plazma işlem süresinin artışıyla aşılama derecesinde meydana gelen artış Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Plazma uygulama süresine bağlı olarak gözlenen bu artış NWF yapıları üzerinde radikalik türlerin oluştuğunun da bir göstergesidir.



Şekil 10 Ar-plazma işlem süresinin NWF yüzeyine GMA aşılama derecesine etkisi. Aşılama şartları; %4 GMA, 40 °C sıcaklık ve 2 saat reaksiyon süresi.

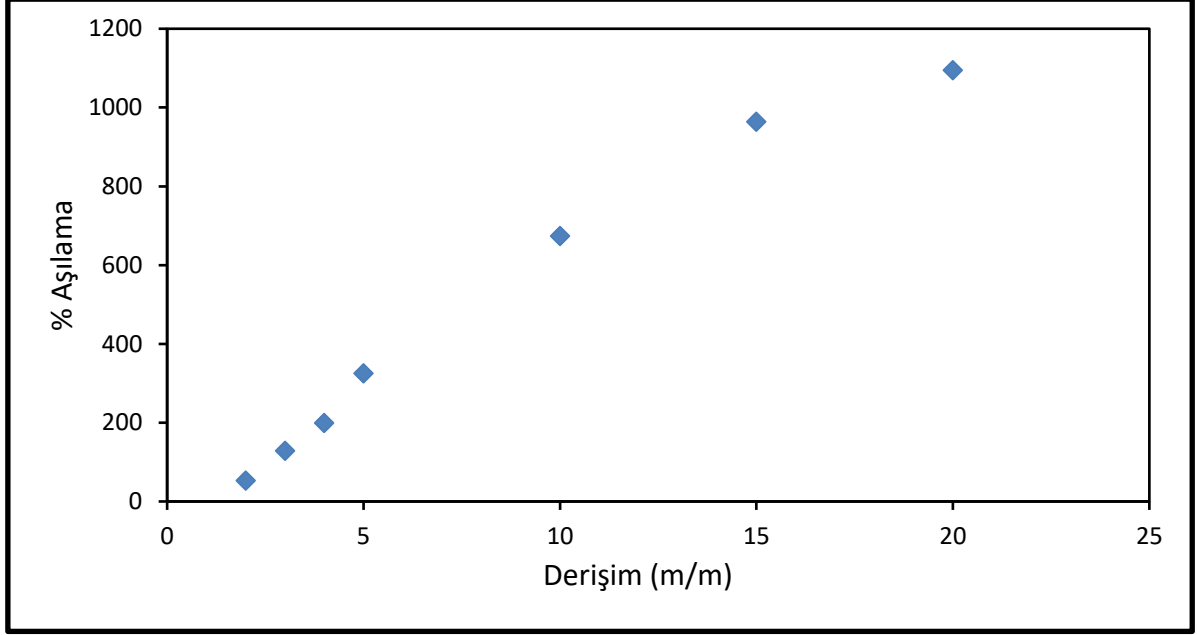
Plazma ile NWF üzerine yapılan ön ışınlama çalışmalarının aşılama derecesine etkisi incelenip, elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, plazma ile ön ışınlamanın optimum şartlarının, Ar-plazma ortamında, 0.2 mbar basınçta 70 watt güç ile 90 saniye süre olmasına karar verilmiştir.

4.2. Plazma ile Başlatılan Aşı Polimerizasyonu Kullanılarak NWF Üzerine GMA Aşılması

NWF üzerine GMA monomerinin aşı polimerizasyonu ile aşılama çalışmaları için, optimum plazma işlem koşullarında ön ışınlamaya tabi tutularak yüzeylerinde radikalik türler oluşturulan kumaşlar kullanılmıştır. Aşı polimerizasyon verimini etkileyen parametreler incelenip optimum polimerizasyon koşullarına karar verilmiştir.

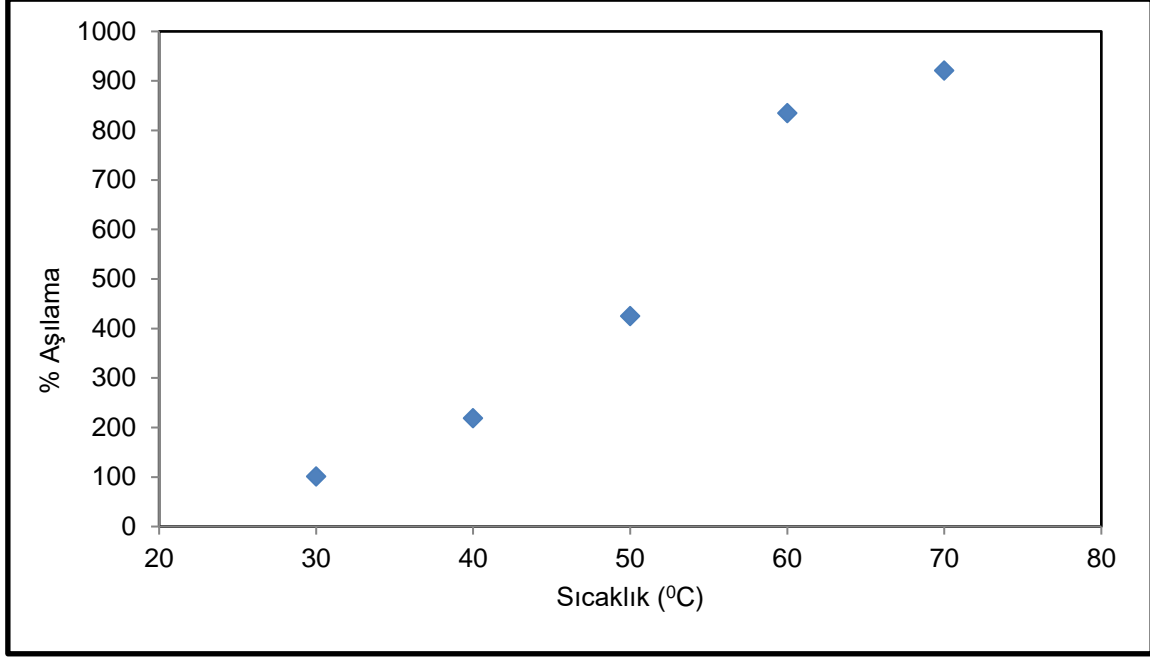
Başlangıç monomer derişiminin polimerizasyon dercesine etkisini incelemek üzere, farklı derişimlerde GMA çözeltileri hazırlanmıştır. GMA monomeri suda çözünmediği için, yüzey aktif madde olarak Tween20 kullanılarak emülsiyon çözeltileri hazırlanmıştır. GMA monomeri ile yüzey aktif madde olarak seçilen Tween 20 %0,5 (m/m) oranında homojenizatörde 30 dakika süreyle karıştırılarak elde edilen emülsiyon çözeltilerinden 20 dakika süreyle azot gazı geçirilerek polimerizasyon için inert bir ortam hazırlanmıştır. Başlangıç monomer derişimin aşılama derecesine etkisini inceleyebilmek ve istenilen verimde aşılama gerçekleştirebilmek için, %2 (m/m), %3 (m/m), %4 (m/m), %5 (m/m), %10 (m/m), %15 (m/m), %20 (m/m) olmak üzere yedi farklı monomer derişiminde hazırlanan çözeltiler ile ön ışınlamaya tabi tutulmuş NWF arasında polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. 40 °C sabit sıcaklıkta ve 2 saat süreyle gerçekleştirilen polimerizasyon çalışmaları sonrasında, Şekil 4.3 'teki grafikte gösterildiği gibi, başlangıç GMA monomer derişiminin artmasıyla aşılama derecesinde de artış meydana gelmektedir. Bu artışın sebebi, ortamdaki monomer derişiminin artmasıyla, monomerler ile NWF üzerindeki aktif merkezlerin de etkileşiminin ve aşılama derecesinin artmasıdır.

%20'lik GMA derişiminde yaklaşık %1100 aşılama derecesi elde edilmiştir. Ancak elde edilen aşıllanmış NWF yapıların kırılğan bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple, aşılama sonrası elde edilen NWF yapısının bozulmadığı ve yaklaşık %200 aşılamanın elde edildiği % 4 GMA derişimi en uygun GMA monomer derişimi olarak kabul edilmiştir.



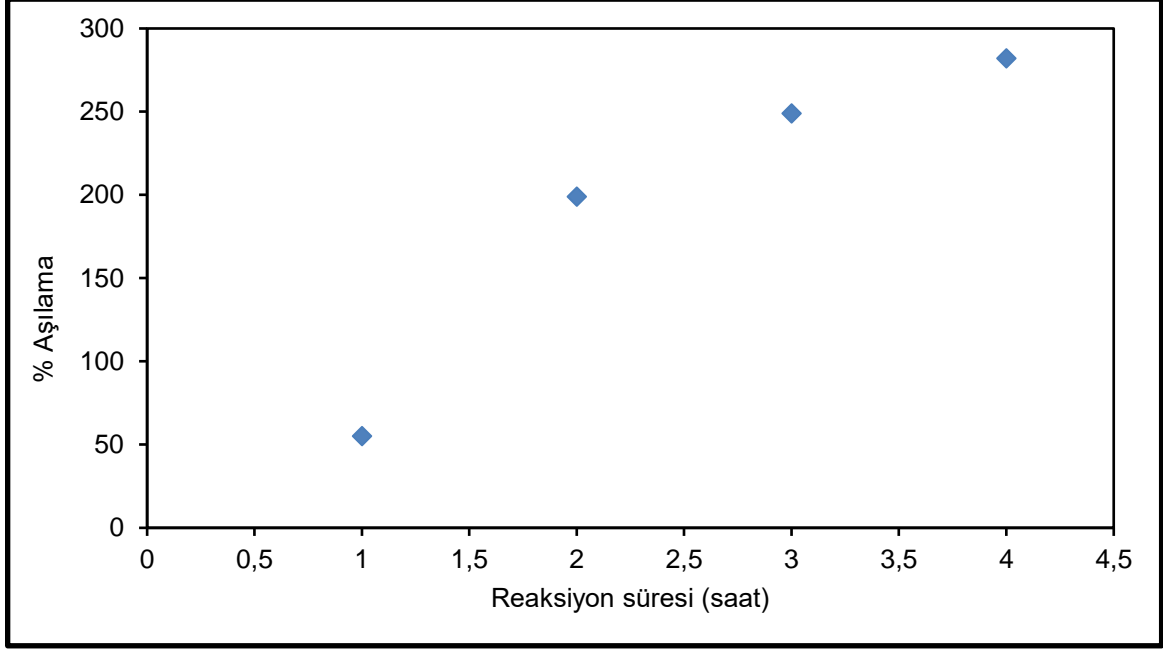
Şekil 11. NWF aşılama derecesinin GMA derişimi ile değişimi. Aşılama şartları; 40 °C sabit sıcaklık ve 2 saat reaksiyon süresi.

Aşı polimerizasyon çalışmaları için belirlenmesi gereken önemli parametrelerden biri de reaksiyon sıcaklığıdır. Aşı polimerizasyonu için optimum sıcaklığın belirlenmesi için aşılama derecesinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Aşılama çalışmaları %4' lük GMA derişimi kullanılarak 30°C, 40°C, 50°C, 60°C ve 70°C olmak üzere beş değişik sıcaklıkta gerçekleştirilerek aşılama derecesinin sıcaklık ile değişimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aşı polimerizasyon reaksiyonları sonucunda, NWF yapılar GMA aşılama derecesinin sıcaklık artışı ile arttığı Şekil 4.4' te gösterilmektedir. 70°C %4 GMA derişimi ile 2 saat reaksiyon süresinde elde edilen aşılama derecesi, %921 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın aşılama derecesinin incelendiği sıcaklık çalışmaları sonrasında 40°C sıcaklıkta, en uygun aşılama derecesinin elde edildiği ve yapının bozulmadığı gözlenmiştir.



Şekil 12. Aşılama derecesinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi. Aşılama şartları; %4 GMA derişimi ve 2 saat reaksiyon süresi.

Aşılama reaksiyonu için, başlangıç monomer derişiminin ve reaksiyon sıcaklığının optimum değerleri belirlendikten sonra, bu değerler kullanılarak optimum reaksiyon süresi çalışmaları yapılmıştır. Optimum monomer derişimi olan %4 GMA kullanılarak ve 40 °C reaksiyon sıcaklığında 1 saat, 2 saat, 3 saat ve 4 saat olmak üzere aşılama reaksiyonları gerçekleştirilip, aşılama yüzdeleri hesaplanmıştır. Şekil 4.5' te de görüldüğü üzere aşılama reaksiyonu süresi arttıkça, aşılama derecesinde de artış gözlenmektedir. Yaklaşık %290 aşılama derecesi elde edilen 4 saatlik aşılama sonucunda elde edilen yapının bozulmaya uğradığı gözlenmiştir. Bu sebeple %199 aşılama derecesi elde edilen 2 saatlik reaksiyon süresinin, optimum süre olarak belirlenmesine karar verilmiştir.



Şekil 13. Reaksiyon süresinin aşılama derecesine etkisi. Aşılama şartları; %4 GMA derişimi ve 40 °C reaksiyon sıcaklığı.

Aşı polimerizasyon çalışmalarında, elde edilmek istenen optimum aşılama %150 ile %200 arasındadır. Bu aşılama değerlerinde elde edilen NWF modifikasyon çalışmaları ve sonrasında adsorbent madde olarak kullanım işlemleri için en uygun aşılama derecesine sahip oldukları literatürden bilinmektedir [204]. %200 aşılama derecesinin üzerinde elde edilen NWF'ın, morfolojilerinin bozulduğu, kırılğan bir yapıya dönüştükleri ve adsorpsiyon çalışmaları için uygun olmadıkları, yapılan çalışmalar sonrasında da gözlemlenmiştir.

Yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda, aşı polimerizasyonu için optimum çalışma şartları, %4 GMA derişimi, 40 °C reaksiyon sıcaklığı ve 2 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.

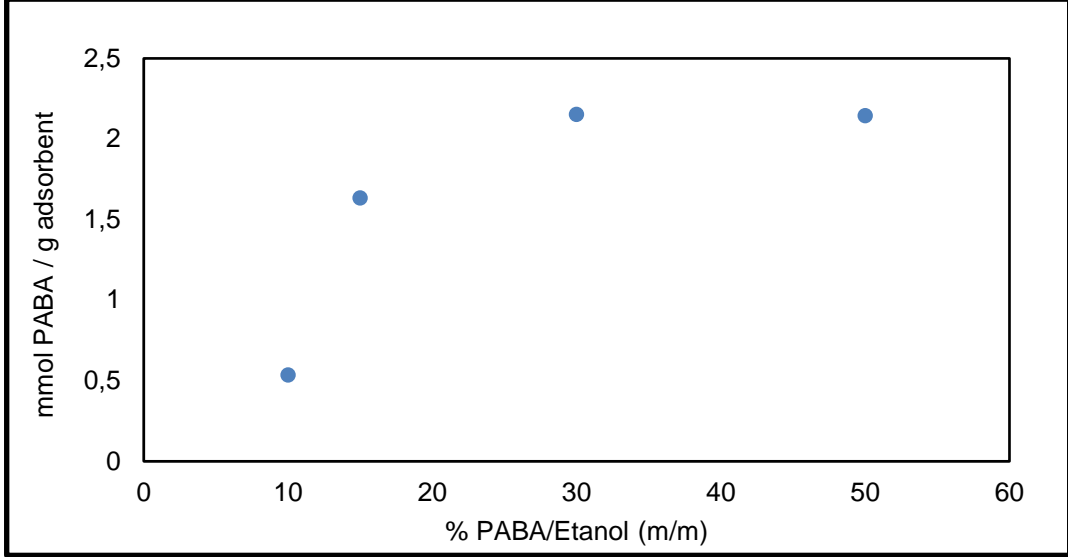
Daha sonra yapılacak tüm çalışmalarda, optimum plazma şartları olan, argon plazma ortamında 70 W plazma gücü ve 90 saniye plazma işlem süresince ön ışınlamaya tabi tutulan ve sonrasında optimum aşılama şartlarında %4 GMA derişimi kullanılarak 40 °C reaksiyon sıcaklığında 2 saat reaksiyon süresi ile yaklaşık %200 aşılama derecesine sahip NWF kullanılacaktır.

4.3. GMA-g-NWF Yapılarının PABA Modifikasyonu

Gövde polimer olarak seçilen NWF yapılarda optimum şartlarda gerçekleştirilen aşılama çalışmaları sonrasında NWF yapılar üzerinde GMA' a ait epoksi grupları oluşmaktadır. Epoksi grupları aralarında 60°' lik açılar olan üç üyeli gergin bir halka yapısına sahiptirler. Bu halka yapısının açılması ile ortaya çıkan yeni yapı daha düşük enerjiye sahip ve daha karardır. Bu sebeple epoksi halkaları yüksek reaktifliğe sahiptirler [235]. Amin grubu içeren reaktifler varlığında kolaylıkla, halka açılma reaksiyonu göstermektedirler. NWF üzerinde bulunan epoksi grupları, PABA yapısındaki amino grupları ile etkileşime girerek modifikasyonu gerçekleştirmektedir.

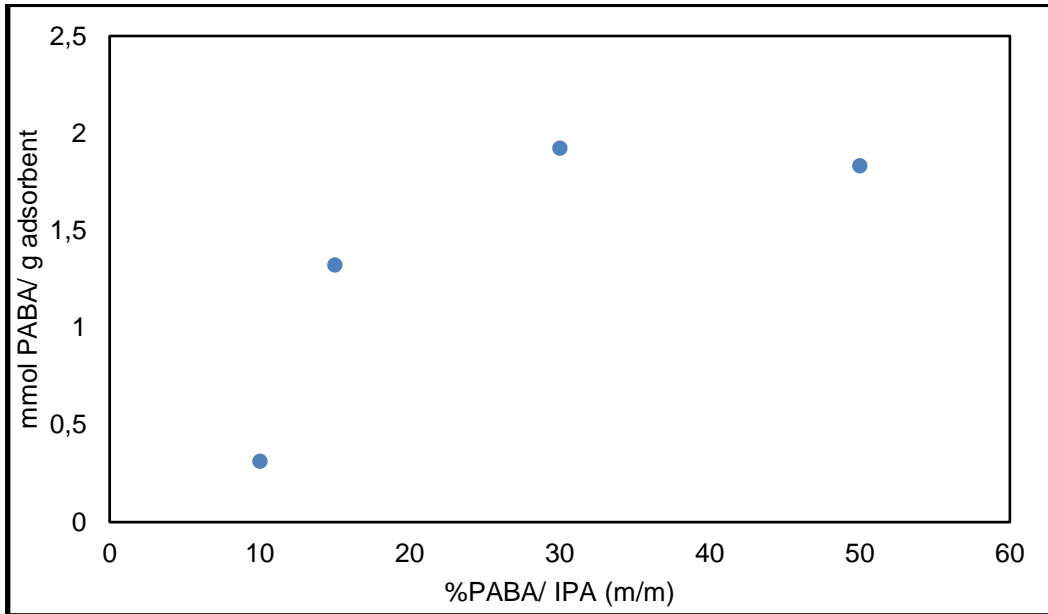
PABA modifikasyonu çalışmalarında ilk olarak, PABA modifikasyonu için uygun çözücü bulmak amacıyla, PABA farklı çözücülerde GMA aşılansız dokumasız kumaşlarla muamele edilmiştir. Belirlenen uygun çözücü sonrasında, ağırlıkça farklı yüzdelerde ve farklı sıcaklıklarda modifikasyon çalışmaları yapılmıştır.

PABA miktarının, modifikasyona etkisini incelemek üzere çözücü olarak belirlenen etanol ve IPA kullanılarak, ağırlıkça farklı derişimlerde PABA/çözücü ile modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. PABA/Etanol ile yapılan çalışmalarda ağırlıkça %10, %15, %30 ve %50' lik çözeltiler hazırlanarak, PABA'nın çözünebildiği sıcaklık olan 80 °C'de modifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6' da, %30 PABA/etanol (m/m) kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonunun dengeye geldiği süre 48 saat olarak görülmektedir.



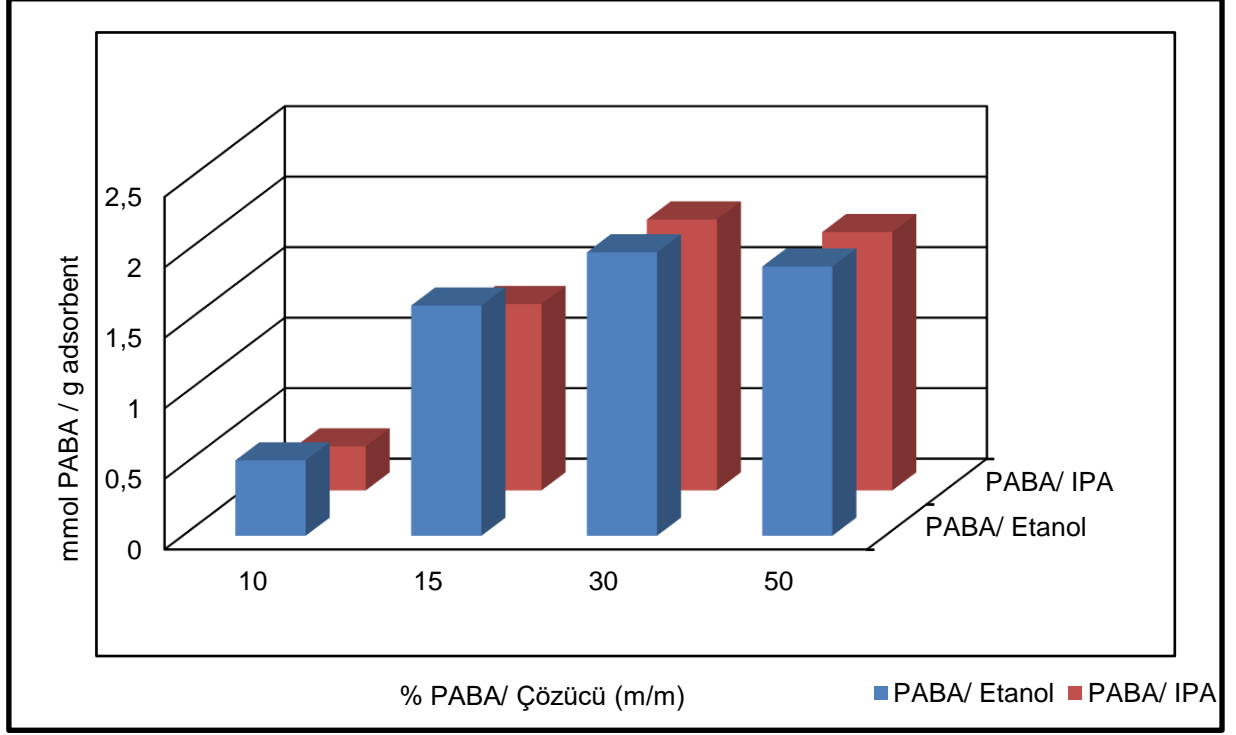
Şekil 14. PABA derişiminin modifikasyona etkisi. Reaksiyon parametreleri; çözücü: etanol, sıcaklık 80°C, reaksiyon süresi 50 saat.

Diğer bir çözücü olarak kullanılan IPA ile yapılan derişim çalışmalarında, ağırlıkça %10, %15, %30 ve %50' lik PABA/IPA çözeltileri hazırlanmış, 80 °C'de modifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7' da, %30 PABA/IPA (m/m) kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonunun dengeye geldiği süre 48 saat olarak görölmektedir.



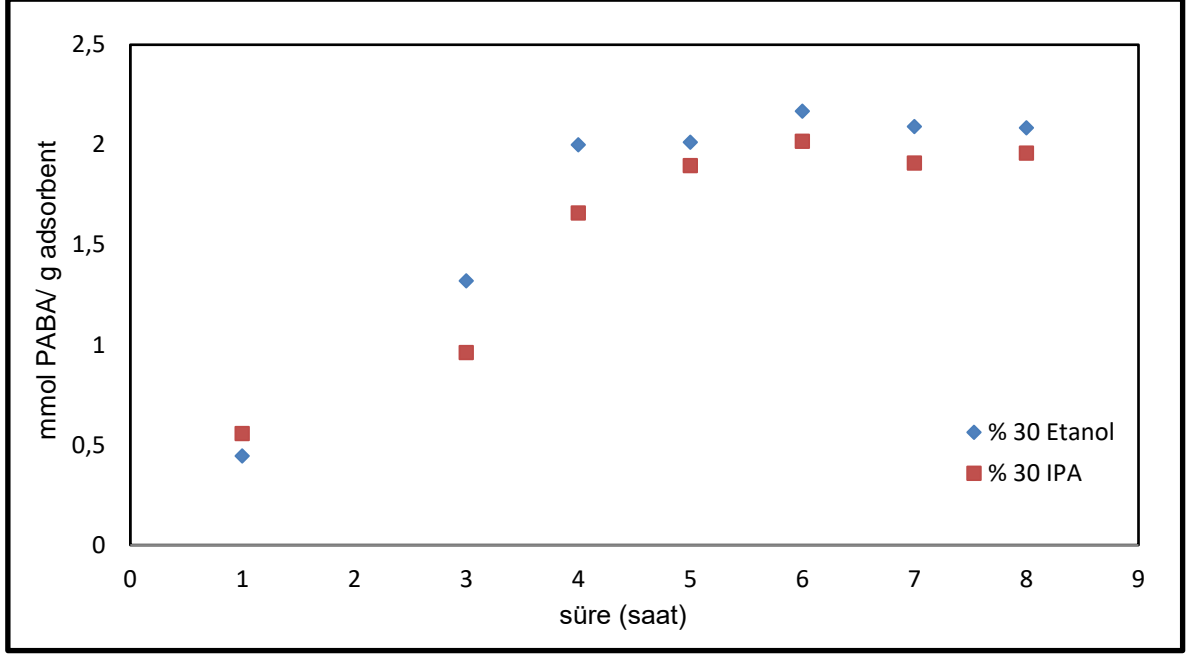
Şekil 15. PABA derişiminin modifikasyona etkisi. Reaksiyon parametreleri; çözücü: IPA, sıcaklık 80°C, reaksiyon süresi 50 saat.

Modifikasyon çalışmalarında çözücü olarak kullanılan metanol ve IPA'nın modifikasyona etkisi, Şekil 4.8'de kıyaslamalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 16. PABA derişiminin modifikasyona etkisi. Reaksiyon parametreleri; çözücü: etanol ve IPA sıcaklık: 80 °C, reaksiyon süresi 48 saat.

Modifikasyon çalışmalarında PABA çözücüsü olarak uygun çözücü bulmak için, PABA/ çözücü miktarı %30 seçilerek her iki çözücü için de kinetik çalışmalar yapılmış ve reaksiyon dengesine ne kadar sürede ulaştığı belirlenmiştir. Şekil 4.9' da görüldüğü gibi, her iki çözücü için de yaklaşık 4 saat sonundareaksiyon dengesine ulaşılmaktadır.



Şekil 17. %30 PABA/ çözücü reaksiyon kinetiği. Reaksiyon sıcaklığı 80 °C.

Yapılan çalışmalar sonrasında, PABA modifikasyonu için optimum şartların, 80 °C sıcaklıkta, etanol çözücüsü içinde, ağırlıkça %30 PABA ile, 4 saat süren reaksiyon sonucunda olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında, belirlenen bu optimum şartlarda büyük miktarda modifiye edilen GMA-g-NWF kullanılmıştır. İlerleyen çalışma basamaklarında, modifikasyon reaksiyonu sonucunda yaklaşık %80 (2,15 mmol PABA/g polimer) dönüşüm elde edilen kumaşlar kullanılmıştır.

4.4. PABA-NWF Yapıların Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılması

Elde edilen PABA-NWF yapıların, Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonlarına adsorpsiyon davranışlarını incelemek üzere, her metal için, pH etkisi, adsorpsiyon kinetiği ve metal iyonunun başlangıç derişimi ve desorpsiyon davranışları incelenmiştir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında her metalin nitrat tuzlarıyla hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

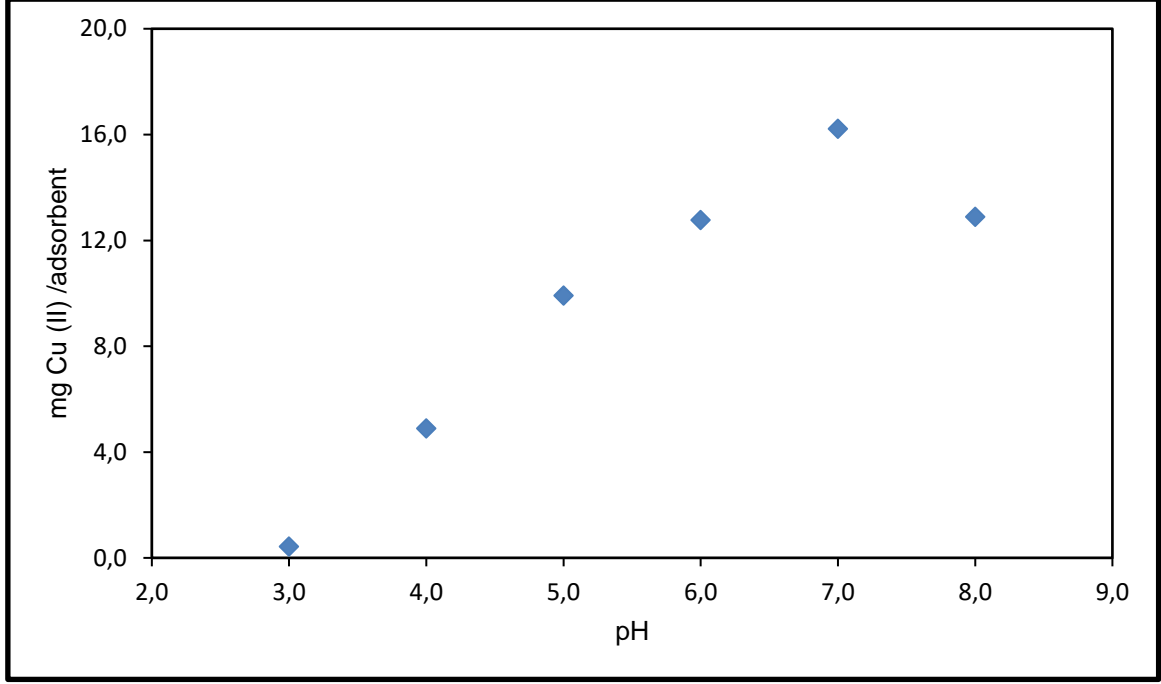
4.4.1. PABA-NWF Yüzeyine Cu (II) Adsorpsiyon Çalışmaları

4.4.1.1. Cu (II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

PABA-NWF yapıların Cu(II) adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek üzere, bakır (II) nitrat trihidrat ($\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tuzundan stok çözelti olarak hazırlanmış 1000 ppm çözelti seyreltilerek 10 ppm Cu(II) içeren çözelti hazırlanmıştır. Yaklaşık 20 mg olmak üzere, 1 cm x 1 cm boyutlarındaki modifiye edilmiş NWF; 3,00 - 4,00 - 5,00 - 6,00 - 7,00 ve 8,00 olmak üzere altı farklı pH değerlerindeki 30 mL 10 ppm Cu(II) çözeltileri ile 24 saat süreyle muamele edilmiştir.

Adsorpsiyon sonrası çözeltilerde kalan Cu(II) miktarı ICP-MS cihazı ile tayin edilip, PABA-NWF'nin birim ağırlık (g) başına adsorplanan Cu (II) miktarları (mg) Şekil 4.10 'da grafiksel olarak verilmiştir.

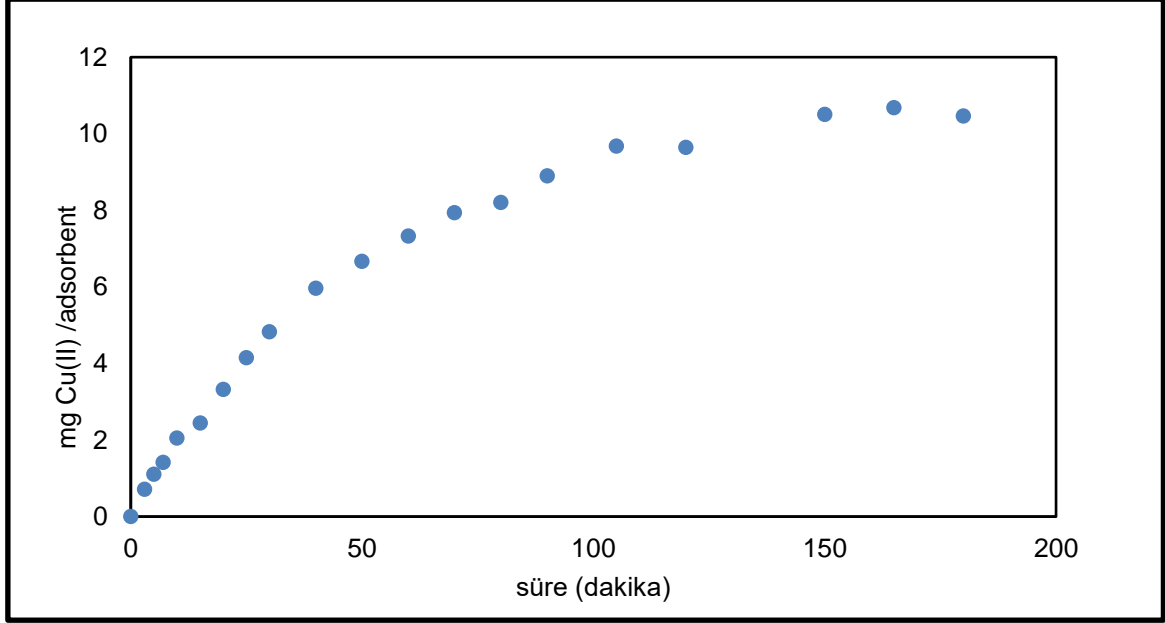
Şekil 4.10'da görüldüğü üzere, Cu(II) iyonu adsorpsiyonu nötr bölgeye kadar pH artışıyla lineer olarak artmaktadır. Asidik bölgede (düşük pH değerlerinde), adsorpsiyon kapasitesinin çok düşük olmasının nedeni, düşük pH değerlerinde ortamda bulunan H_3O^+ iyonları ile metal iyonları arasında bağlanma bölgelerinde yarış meydana gelmesi ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun azalmasıdır. Bu sonuçlar literatürde bulunan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir [236]. Bazik bölgelerde ise adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Bunun nedeni, bazik bölge oluşturan pH değerlerinde, Cu(II) iyonlarının ortamdaki (OH) iyonları ile etkileşime girerek $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oluşturmasıdır [237]. 10 ppm Cu(II) derişiminden daha yüksek derişimlere çıkıldığında da yüksek pH değerlerinde çözeltilerde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ olarak çökme gözlenmektedir. Bu da adsorbe edilecek Cu(II) miktarını azalttığı için adsorpsiyon düşmektedir. Cu(II) adsorpsiyon çalışmaları için optimum pH değeri 5,00 olarak belirlenmiştir. Bu pH değerindeki adsorpsiyon miktarı; 9,92 mg Cu(II)/g adsorbent olarak tespit edilmiştir.



Şekil 18. PABA-NWF adsorbentin Cu(II) adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL 10 ppm Cu(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.1.2.Cu (II) Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

PABA-NWF kullanılarak gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonunda, adsorpsiyon denge süresini belirlemek üzere pH değeri 5,00'e ayarlanmış 50 mL hacmindeki 10 ppm Cu(II) çözeltisi kullanılarak 0-300 dakika aralığında farklı sürelerde örnekler alınarak, çözültide kalan metal iyonlarını tayini ile adsorpsiyon miktarları hesaplanmıştır. 10 ppm Cu(II) çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetik çalışmasında, Şekil 4.11'de adsorpsiyon çalışması başlatıldıktan yaklaşık 160 dakika sonra adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı görülmektedir. Denge noktasına ulaşıldıktan sonra hesaplanan, Cu(II) adsorpsiyon miktarı yaklaşık 9,70 mg Cu (II)/g adsorbent olarak bulunmuştur.

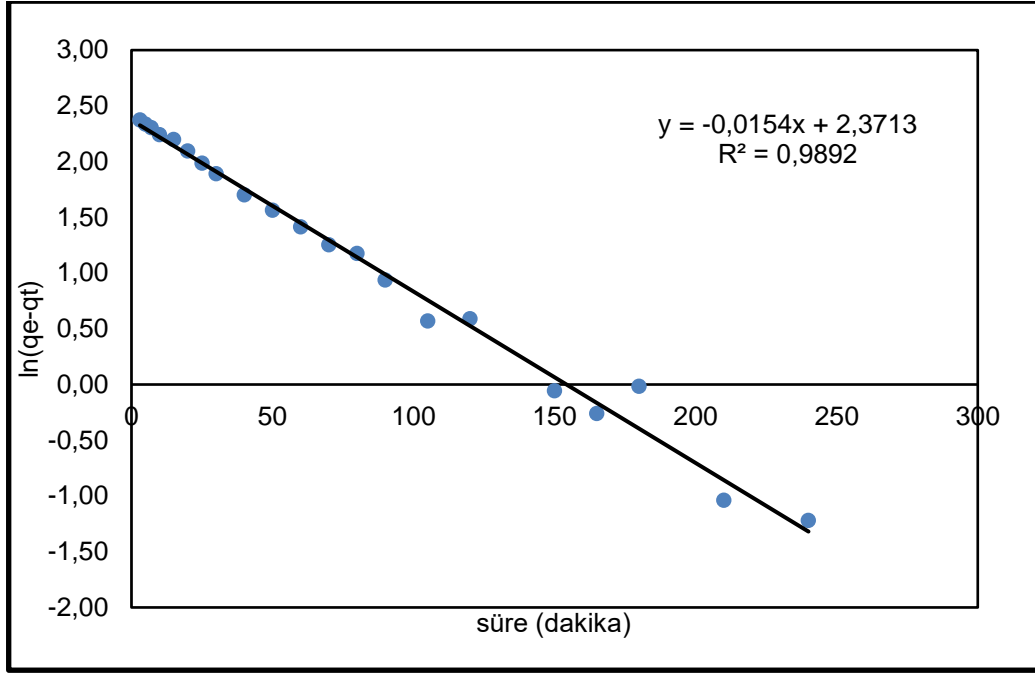


Şekil 19. PABA-NWF adsorbentin Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sürenin etkisi. Reaksiyon parametreleri; 50 mL 10 ppm Cu(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.

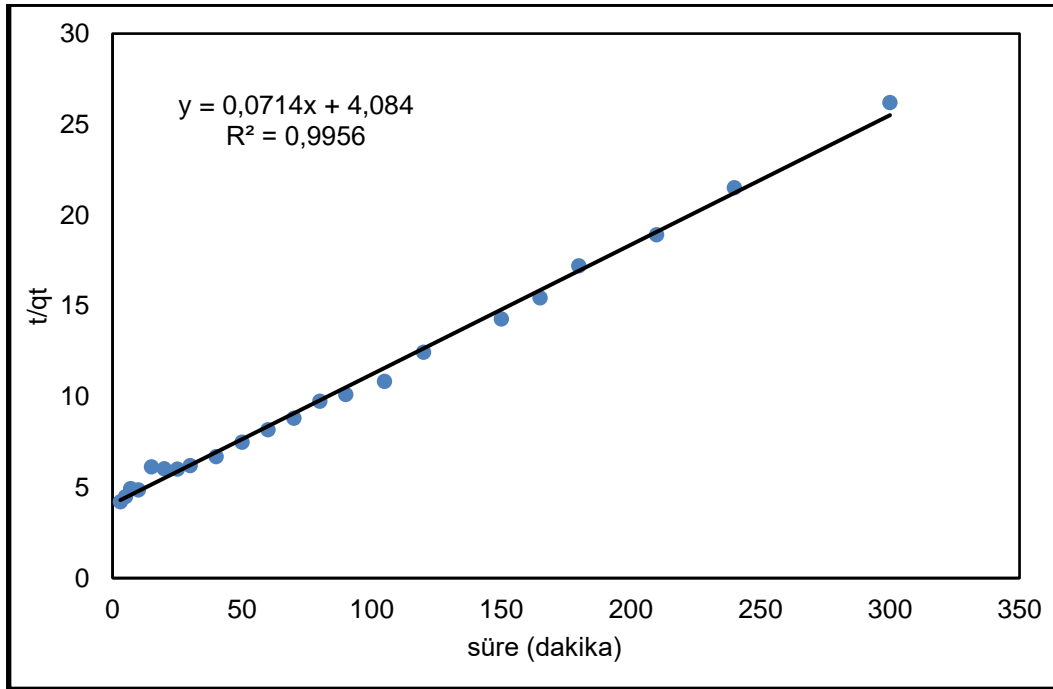
PABA-NWF adsorbent yüzeyine, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetik çalışmaları yapılarak varılan sonuçlar, yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinde kullanılmıştır. Yalancı birinci derece kinetik denkleminde t' ye karşı $\ln(q_e - qt)$ çizilen grafik Şekil 4.12'de yer almaktadır. Yalancı ikinci derece kinetiğe ait denklem kullanılarak t' ye karşı t/qt çizilen grafiği ise Şekil 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.1'de ise yalancı birinci ile yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar verilmektedir.

Grafiklerden gözlenen R^2 değerleri kıyaslandığında Cu(II) iyonlarının PABA-NWF adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uygun olarak adsorplandığı belirlenmiştir. Cu(II) iyonları adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece özellik göstermesi, literatürdeki sonuçlarla eşdeğerlik göstermektedir [238].



Şekil 20. Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.



Şekil 21. Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

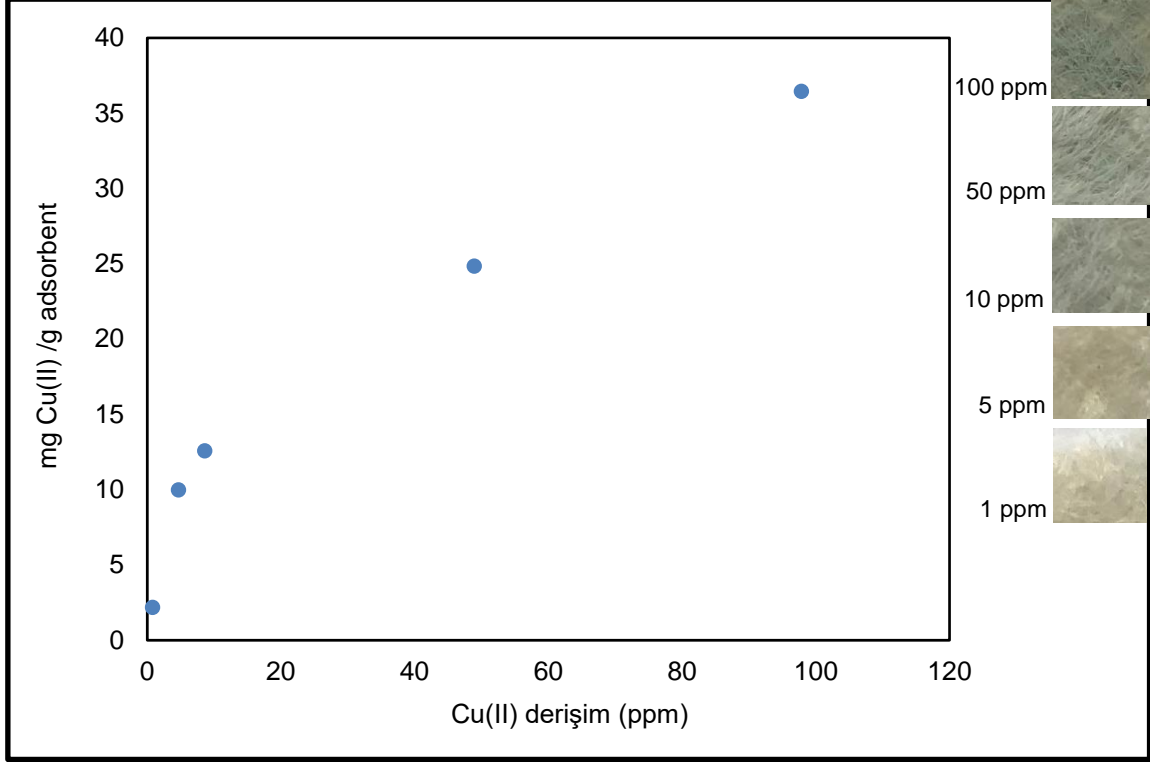
Çizelge 4.1. Cu(II) iyonları adsorpsiyonu için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar.

<i>Derişim</i>	<i>Yalancı birinci derece</i>				<i>Yalancı ikinci derece</i>		
	Q_m (mg/g) (deneysel)	q_e (mg/g) (teorik)	k_1 (1/dk)	R^2	q_e (mg/g) (teorik)	k_2 (g/mg·dk)	R^2
10 ppm	11,44	10,71	0,0154	0,9892	14,056	0,0012	0,9956

4.4.1.3. Cu (II) İyonlarının Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

PABA-NWF adsorbent yüzeyine Cu(II) adsorpsiyon çalışmasında, Cu(II) iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon miktarına etkisini incelemek üzere, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Cu(II) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. pH değerleri 5,00' e ayarlanan farklı derişimlerdeki 30 mL çözeltiler polietilen şişelere konularak, yaklaşık 20 mg PABA-NWF ile adsorpsiyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon 25°C sıcaklıkta, 24 saat süreyle 200 rpm hızında orbital çalkalamalı karıştırıcıda yapılmıştır.

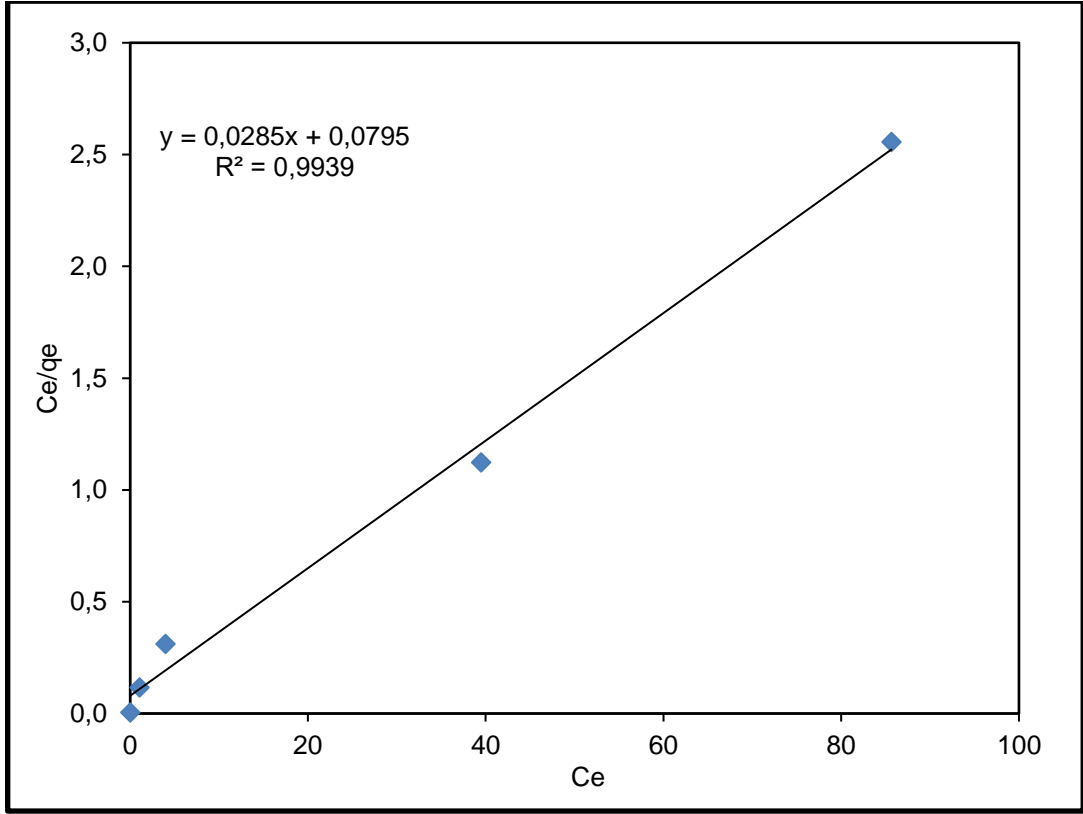
Kullanılan metal iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisi Şekil 4.14'te gösterildiği gibi başlangıç Cu(II) derişimi arttıkça, adsorpsiyon miktarında da artış gözlenmektedir. 1 ppm Cu(II) çözeltisinde adsorpsiyon miktarı 2,17 mg Cu(II)/g adsorbent iken 100 ppm Cu(II) çözeltisindeki adsorpsiyon miktarı ise 36,44 mg Cu(II)/g adsorbent olduğu gözlenmiştir.



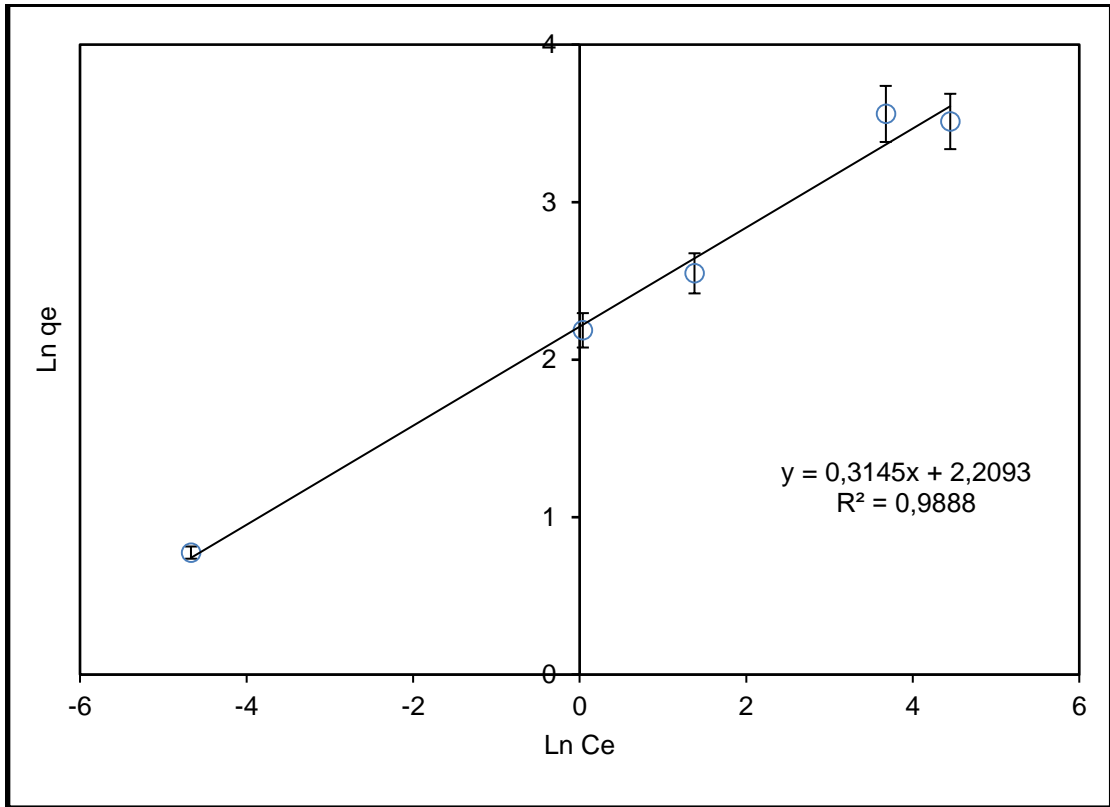
Şekil 22. PABA-NWF adsorbentin Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL pH : 5,00 Cu(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.1.4. Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

PABA-NWF yüzeyine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmek için, Cu(II) iyonlarının 1 -100 ppm arasında elde edilen deneysel verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir izotermi için, Langmuir adsorpsiyon denkleminde elde edilen C_e ve q_e değerleri kullanılarak çizilen C_e 'ye karşı C_e/q_e doğrusal grafiği Şekil 4.15' te görülmektedir. Şekil 4.16' te ise Freundlich izotermi için adsorpsiyon denkleminde bulunan $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ doğrusal grafiği gösterilmiştir. Çizelge 4.2' de her iki izoterm modelinden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Grafiklerden elde edilen R^2 değerleri göz önüne alındığında PABA-NWF yüzeyine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 23. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 24. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.

Çizelge 4.2. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.

Langmuir	Freundlich
$q_m = 35,08$	$K_F = 9,1096$
$K_L=0,3584$	$n = 3,1796$
$R^2 = 0,9939$	$R^2 = 0,9888$

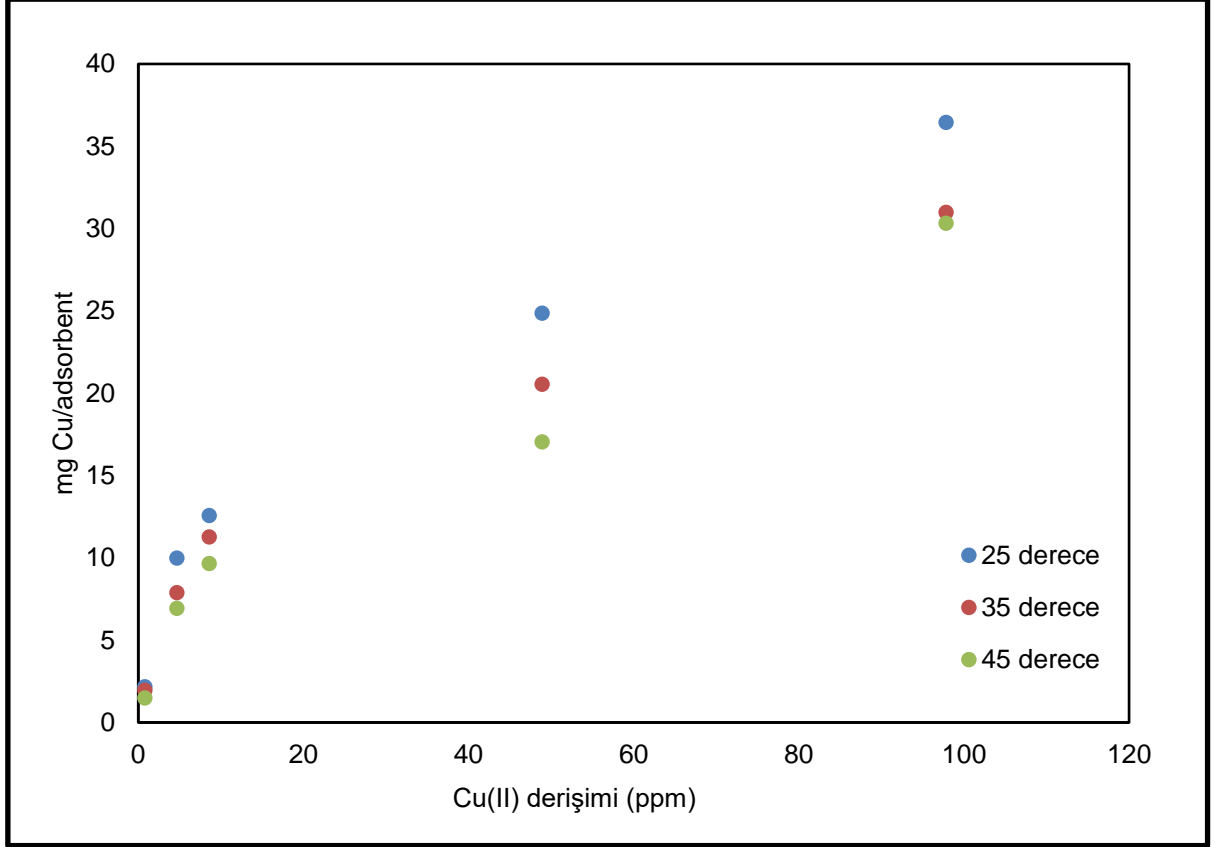
4.4.1.5. PABA-NWF Yüzeyine Cu(II) İyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

PABA-NWF yüzeyine Cu(II) iyonu adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon miktarının sıcaklıkla değişimini incelemek üzere 25 °C, 35 °C ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta, farklı Cu(II) başlangıç derişimlerinde gerçekleştirilmiştir.

Cu(II) iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon miktarına etkisini incelemek üzere, yaklaşık 20 mg olan PABA-NWF ile, pH değerleri 5,00'e ayarlanan 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Cu(II) iyonu içeren çözeltilerle 3 farklı sıcaklıkta 24 saat süreyle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, çözeltide kalan Cu(II) iyonları ICP-MS cihazı ile tayin edilerek, adsorpsiyon miktarları hesaplanmıştır. Şekil 4.17 başlangıç Cu(II) derişimlerinin, sıcaklık değişimiyle adsorpsiyon miktarını nasıl etkilediğini göstermektedir. Üç farklı sıcaklıkta da başlangıç Cu(II) derişimi arttıkça, aynı sıcaklıktaki adsorpsiyon miktarının da derişime bağlı olarak arttığı gözlenmektedir.

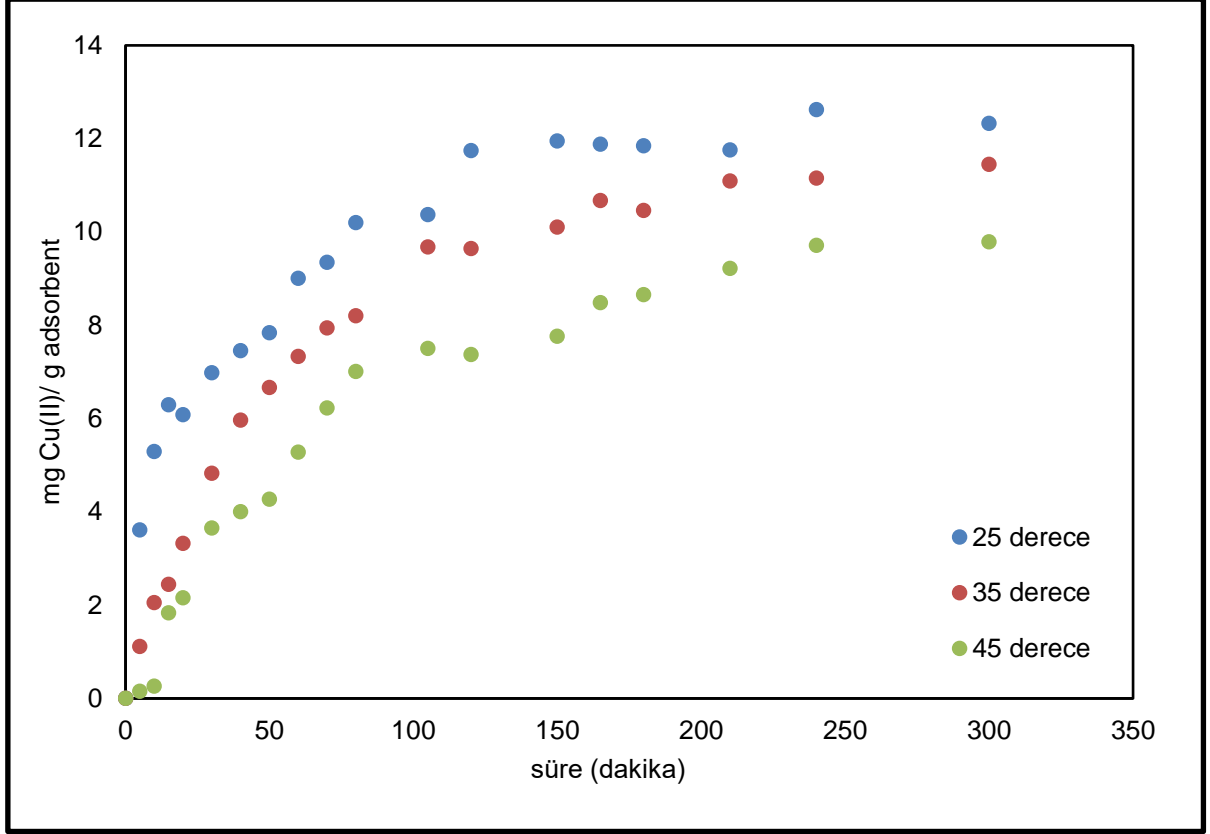
Ancak aynı Cu(II) derişimleri için, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon miktarları incelendiğinde sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarının azaldığı görülmektedir. Bu da bize adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olarak gerçekleştiğini göstermektedir. 100 ppm Cu(II) çözeltisinde 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon miktarı 36,44 mg Cu(II)/g adsorbent iken, bu değer 35 °C'de 31,00 mg Cu(II)/g adsorbent, 45 °C de ise 30,32 mg Cu(II)/g adsorbent olarak hesaplanmıştır.



Şekil 25. Başlangıç Cu(II) iyonları derişimlerinin değişik reaksiyon sıcaklıklarında, adsorpsiyon miktarına etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL, pH:5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.1.6. PABA-NWF yüzeyine Cu(II) İyonları Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Kinetiğine Etkisi

PABA-NWF kullanılarak gerçekleştirilen Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda, adsorpsiyon denge süresinin sıcaklıkla değişimini incelemek üzere 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda, pH:5,00 olan 10 ppm Cu(II) çözeltileri kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon denge süresinin değişimi Şekil 4.18' de verilmiştir. Her üç sıcaklıkta da adsorpsiyon dengesine ulaşma sürelerinin 160 dakika olduğu ancak adsorpsiyon miktarının sıcaklık artışıyla azaldığı görülmektedir.

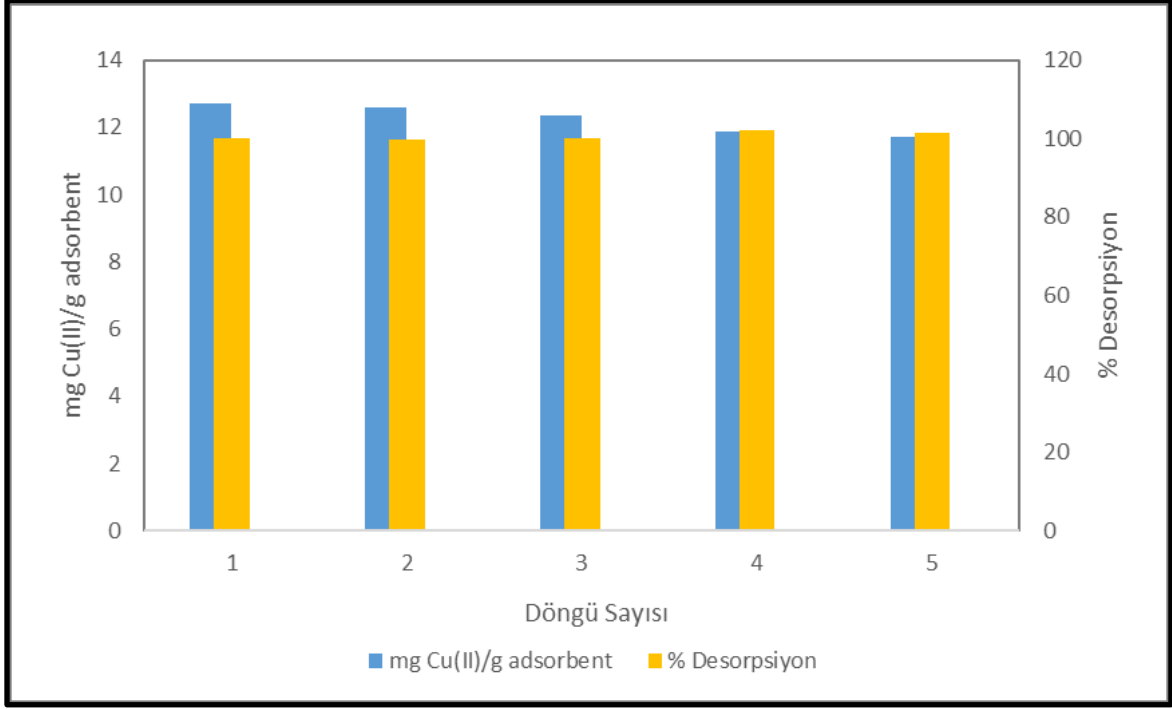


Şekil 26. Sıcaklık değişiminin, PABA-NWF yüzeyine Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00, 50 mL 10 ppm Cu(II) çözeltisi.

4.4.1.7. PABA-NWF Yüzeyine Cu(II) İyonları Adsorpsiyonuna Ait Tekrarlanabilirlik Tayini

Yapılan çalışmalarda elde edilen PABA-NWF adsorbentin tekrar kullanılabilirliğini tespit etmek için, adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 10 ppm Cu(II) çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonrası, adsorbe olmuş olan Cu(II) iyonları, PABA-NWF adsorbent yüzeyinden %3'lük HNO₃ kullanılarak desorbe edilmiştir. Şekil 4.19' da görüldüğü gibi beş döngü gerçekleştirilmiştir. Yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonrasında Şekil 4.19' da görüldüğü gibi yaklaşık %100 verim ile adsorpsiyon ve desorpsiyon yapabilmektedir. Bu sonuçlar da elde ettiğimiz PABA-NWF adsorbentin Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir. [238].

Bizim çalışmamız sonucunda adsorpsiyon ve desorpsiyon miktarlarının azalmadığı ve beş döngü sonrasında bile elde edilen adsorbent malzemenin aynı performansla kullanılabileceği gözlenmektedir.

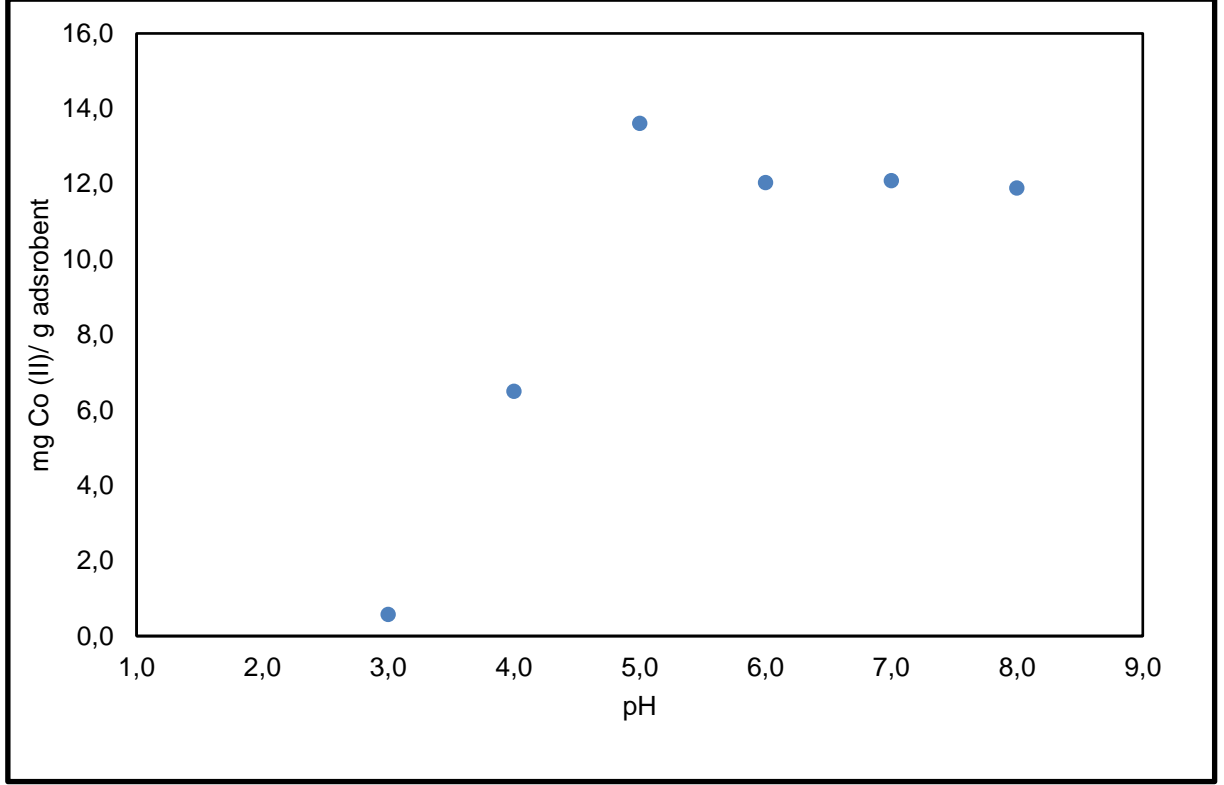


Şekil 27. Cu(II) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00 ve 30 mL 10 ppm Cu(II) çözeltisi. Desorpsiyon parametreleri; 30 mL, %3 HNO₃, desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

4.4.2. PABA-NWF Yüzeyine Co(II) İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları

4.4.2.1. Co(II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Etkisi

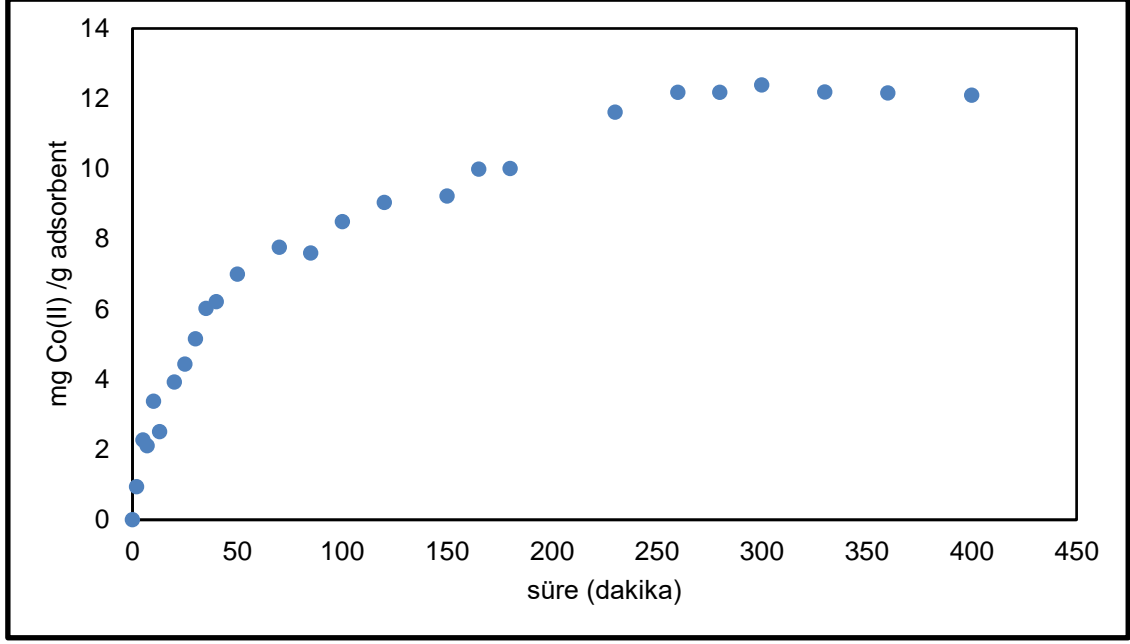
PABA-NWF adsorbentlerin Co(II) adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek üzere, kobalt(II) nitrat heksahidrat (CoN₂O₆.6H₂O) tuzundan stok çözelti olarak hazırlanmış, 1000 ppm çözelti seyreltilerek 10 ppm Co(II) içeren çözelti hazırlanmıştır. Yaklaşık 20 mg olmak üzere, 1 cm x 1 cm boyutlarındaki PABA-NWF; 3,00 - 4,00 - 5,00 - 6,00 - 7,00 ve 8,00 olmak üzere farklı pH değerlerindeki 30 mL, 10 ppm Co(II) çözeltileri ile 24 saat süreyle muamele edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözeltilerde kalan Co(II) miktarı ICP-MS cihazı ile tayin edilip, g PABA-NWF başına adsorplanan mg Co(II) miktarları Şekil 4.20 'de verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi, Co(II) adsorpsiyonu pH 5,00 değerinde maksimum değerine ulaşmış, sonrasında pH artışıyla, azalıp dengeye gelmektedir. Co(II) adsorpsiyon çalışmaları için optimum pH değeri 5,00 olarak belirlenmiştir. Bu pH değerindeki adsorpsiyon miktarı; 13,60 mg Co(II)/g adsorbent olarak tespit edilmiştir.



Şekil 28. PABA-NWF adsorbentin Co(II) iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL, 10 ppm Co(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.2.2. Co (II) İyonları Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

PABA-NWF kullanılarak gerçekleştirilen Co(II) iyonları adsorpsiyonunda, adsorpsiyon denge süresini belirlemek üzere pH değeri 5,00'e ayarlanmış 10 ppm Co(II) çözeltisi kullanılarak 0-300 dakika aralığında farklı sürelerde örnekler alınarak, adsorpsiyon miktarı hesaplanmıştır. 10 ppm Co(II) çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetik çalışmasında, Şekil 4.21 de görüldüğü gibi, adsorpsiyon başlatıldıktan yaklaşık 250 dakika sonra adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı görülmektedir. Denge noktasında Co(II) adsorpsiyon miktarı yaklaşık 12,181 mg Co (II)/g adsorbent olarak bulunmuştur.

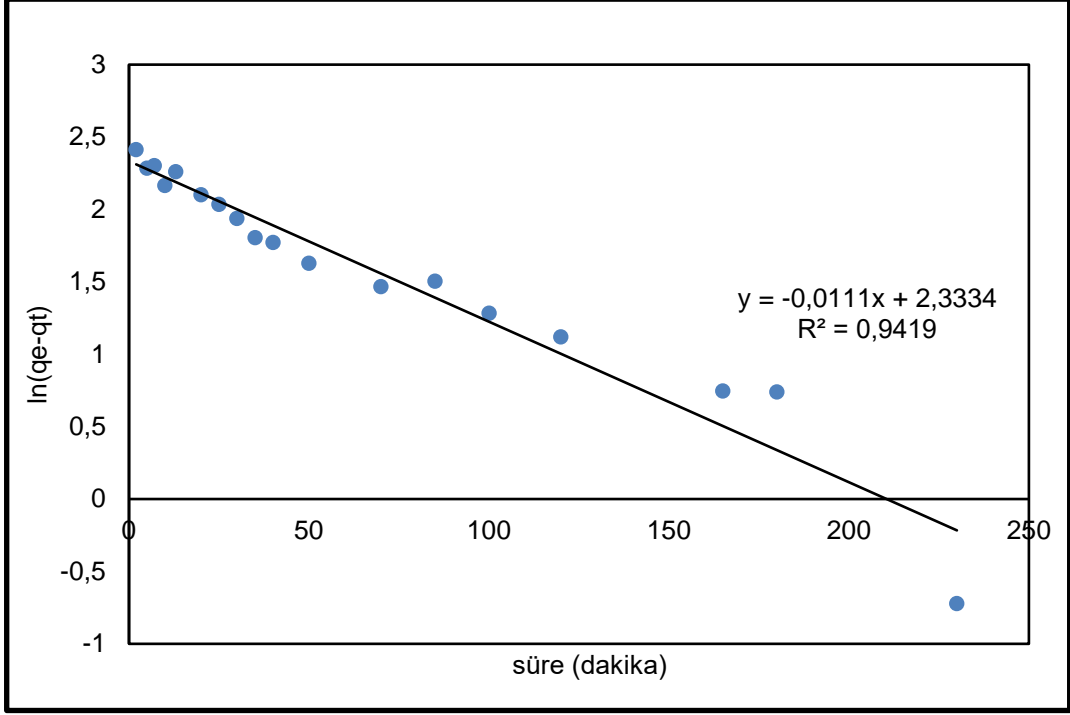


Şekil 29. PABA-NWF adsorbentin Co(II) iyonlarının adsorpsiyonuna, sürenin etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH 5,00 ve 50 mL 10 ppm Co(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.

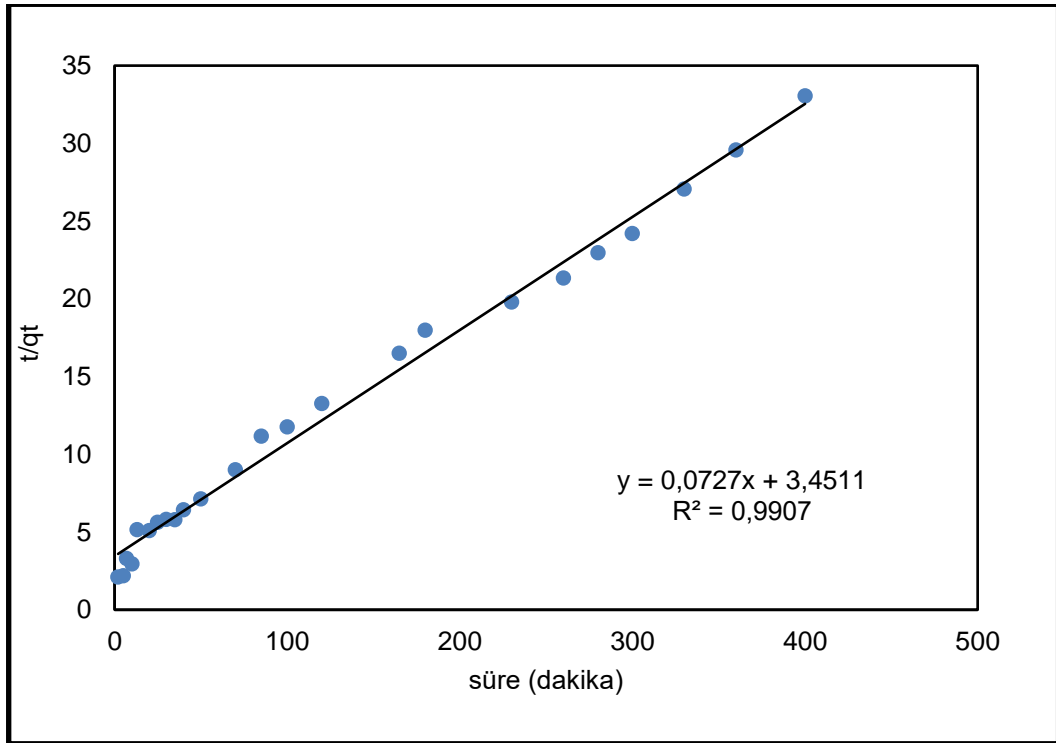
PABA-NWF adsorbent yüzeyine, Co(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetik çalışmalarından bulunan sonuçlar, yalancı birinci ile yalancı ikinci derece kinetik denklemlerine uygulanarak grafikler elde edilmiştir. Yalancı birinci derece kinetik denkleminde t'ye karşı $\ln(q_e - qt)$ çizilen grafik Şekil 4.22'de yer almaktadır. Yalancı ikinci dereceye ait kinetik denklemi kullanılarak t'ye karşı t/qt çizilen grafiği ise Şekil 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.3'de ise yalancı birinci ve ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar gösterilmektedir.

Grafiklerde hesaplanan R^2 değerleri kıyaslandığında Co(II) iyonlarının PABA-NWF adsorbent yüzeyinde oluşan adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğe uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 30. Co(II) İyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.



Şekil 31. Co(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

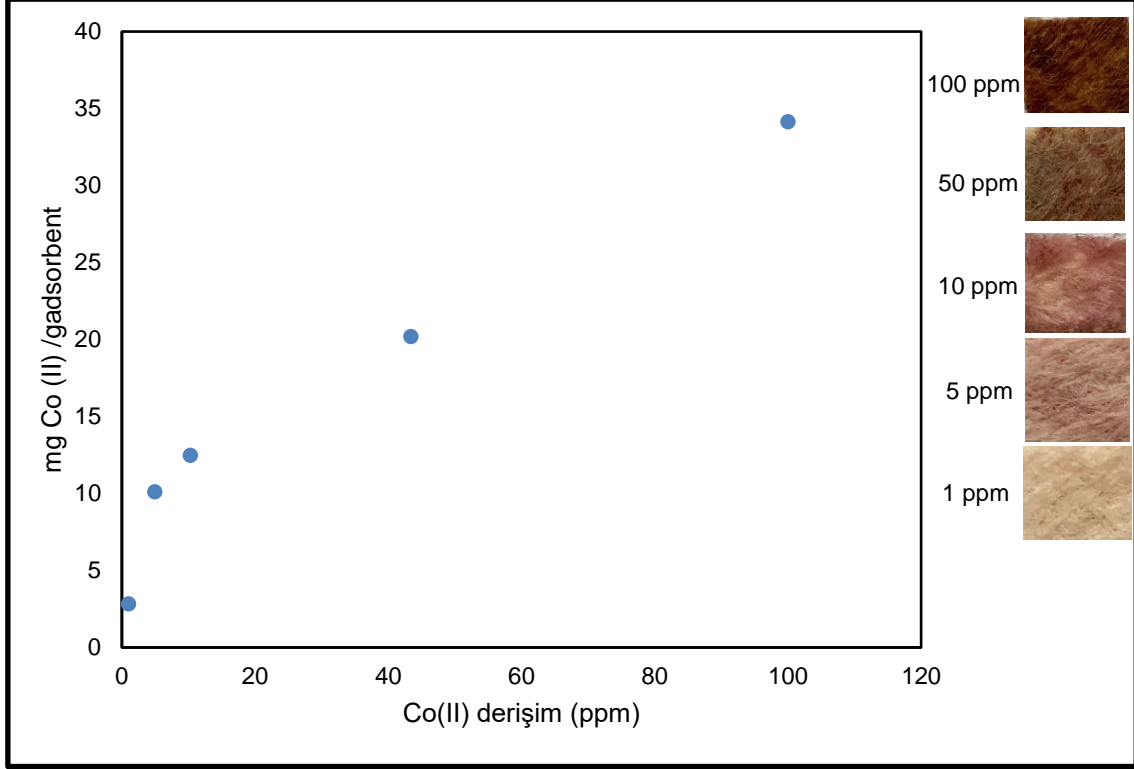
Çizelge 4.3. Co(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar.

Derişim	Q _m (mg/g) (deneysel)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
		Q _m (mg/g) (teorik)	k ₁ (1/dk)	R ²	Q _m (mg/g) (teorik)	k ₂ (g/mg·dk)	R ²
10 ppm	12,09	10,3129	0,00111	0,9419	13,755	0,0153	0,9907

4.4.2.3. Co (II) İyonlarının Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

PABA-NWF adsorbent yüzeyine Co(II) adsorpsiyon çalışmasında, Co(II) iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon miktarına etkisini incelemek üzere, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Co(II) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. pH değerleri 5,00'e ayarlanan beş farklı derişimdeki 30 mL çözeltiler polietilen şişelere konularak, yaklaşık 20 mg PABA-NWF ile adsorpsiyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon 25°C sıcaklıkta, 24 saat süreyle 200 rpm hızında orbital çalkalamalı karıştırıcıda yapılmıştır.

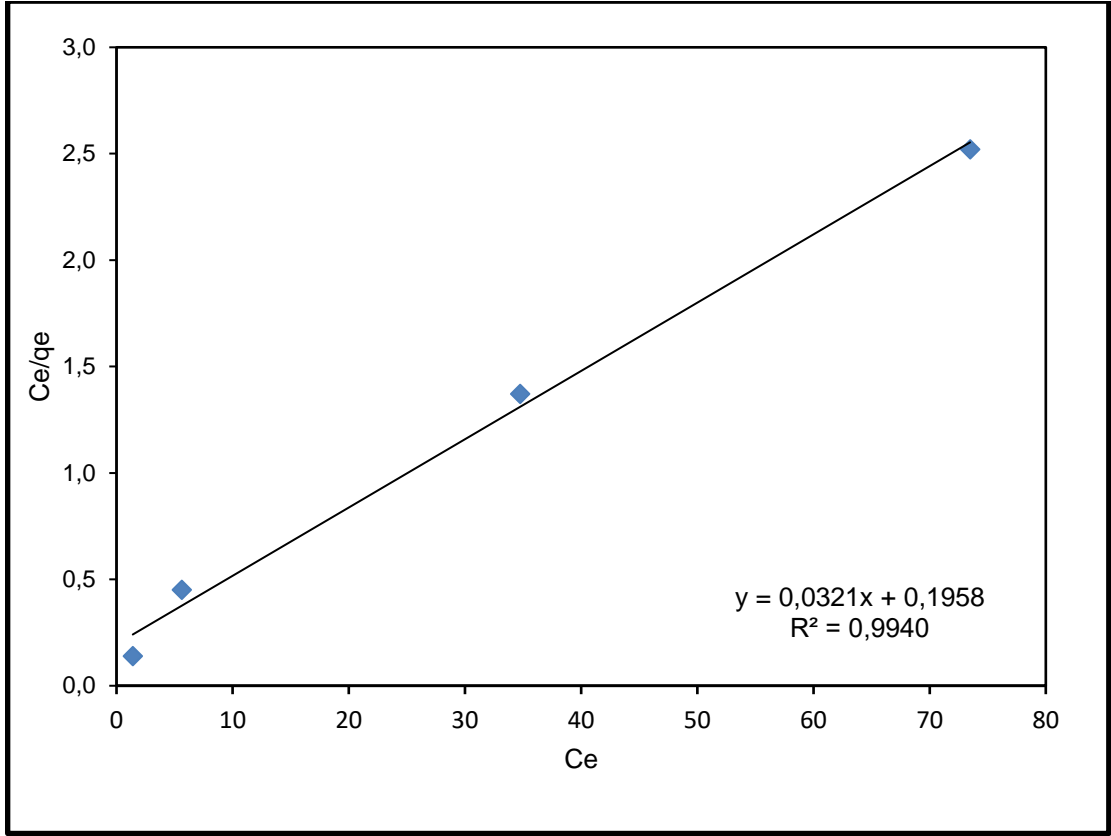
Kullanılan metal iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisi Şekil 4.24'te gösterildiği gibi başlangıç Co(II) derişimi arttıkça, adsorpsiyon miktarında da artış gözlenmektedir. 1 ppm Co(II) çözeltisinde adsorpsiyon miktarı 2,82 mg Co(II)/g adsorbent iken 100 ppm Co(II) çözeltisindeki adsorpsiyon miktarı ise 34,15 mg Co(II)/g adsorbent olduğu gözlenmiştir.



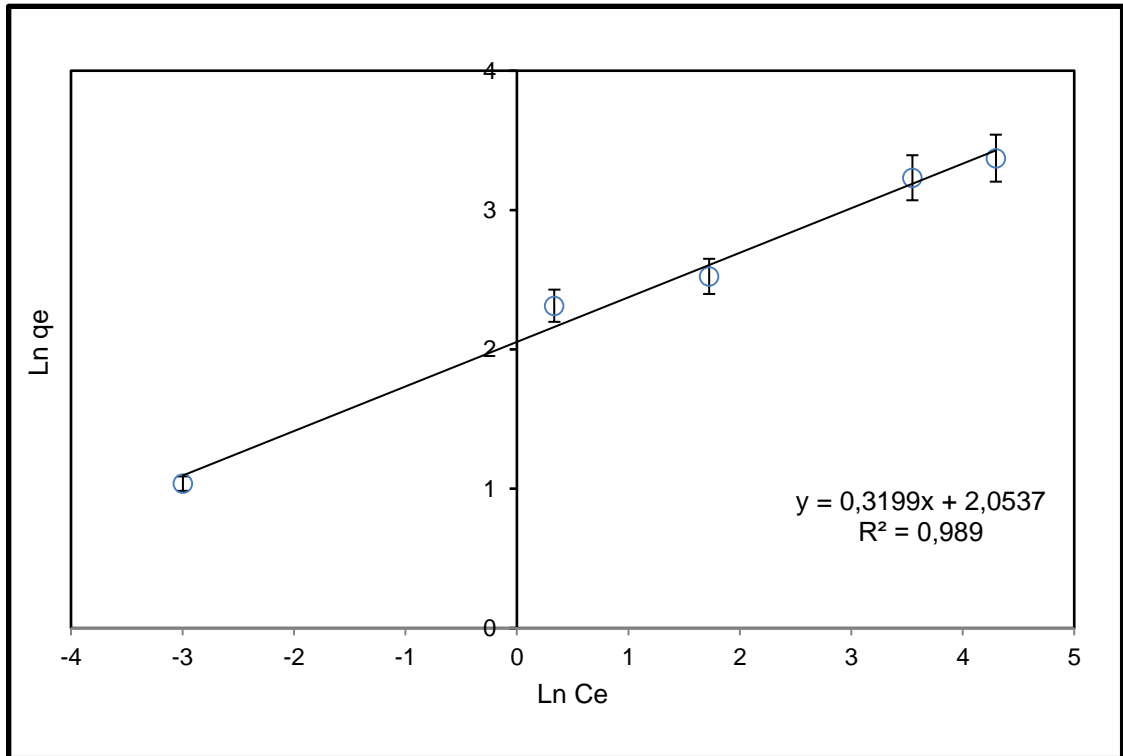
Şekil 32. PABA-NWF adsorbentinin Co(II) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH 5,00, 30 mL Co(II) çözeltileri, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.2.4. Co(II) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

PABA-NWF yüzeyine Co(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmek için, Co(II) iyonlarının 1 -100 ppm arasında elde edilen deneysel verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir izotermi için, Langmuir adsorpsiyon denkleminde elde edilen C_e ve q_e değerleri kullanılarak çizilen C_e 'ye karşı C_e/q_e doğrusal grafiği Şekil 4.25' te görülmektedir. Şekil 4.26' te ise Freundlich izotermi için adsorpsiyon denkleminde elde edilen $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ doğrusal grafiği gösterilmiştir. Çizelge 4.4' de her iki izoterm modelinden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Grafiklerden hesaplanan R^2 değerleri göz önüne alındığında PABA-NWF yüzeyine Co(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 33. Co(II) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.



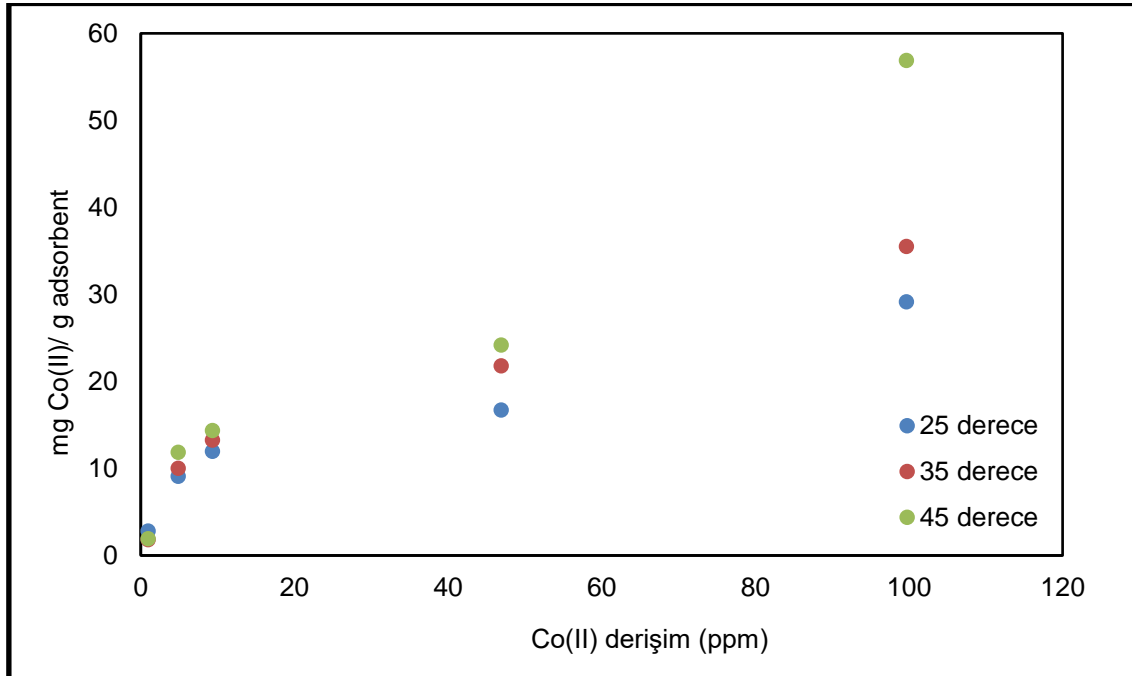
Şekil 34. Co(II) iyonları adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.

Çizelge 4.4. Co(II) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.

Langmuir	Freundlich
$q_m = 31,1526$	$K_F = 7,79$
$K_L=0,1639$	$n = 3,1259$
$R^2 = 0,9940$	$R^2 = 0,989$

4.4.2.5. PABA-NWF yüzeyine Co(II) İyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

PABA-NWF adsorbentin Co(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon miktarının sıcaklıkla değişimini incelemek üzere 25 °C, 35 °C ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, başlangıç Co(II) derişiminin ve sabit 10 ppm başlangıç derişimi kullanılarak adsorpsiyon kinetik çalışmaları yapılmıştır. Co(II) iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon miktarına etkisini incelemek üzere, yaklaşık 20 mg olan PABA-NWF ile, pH değerleri 5,00'e ayarlanan 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Co(II) iyonu içeren çözeltilerle üç farklı sıcaklıkta 24 saat süreyle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

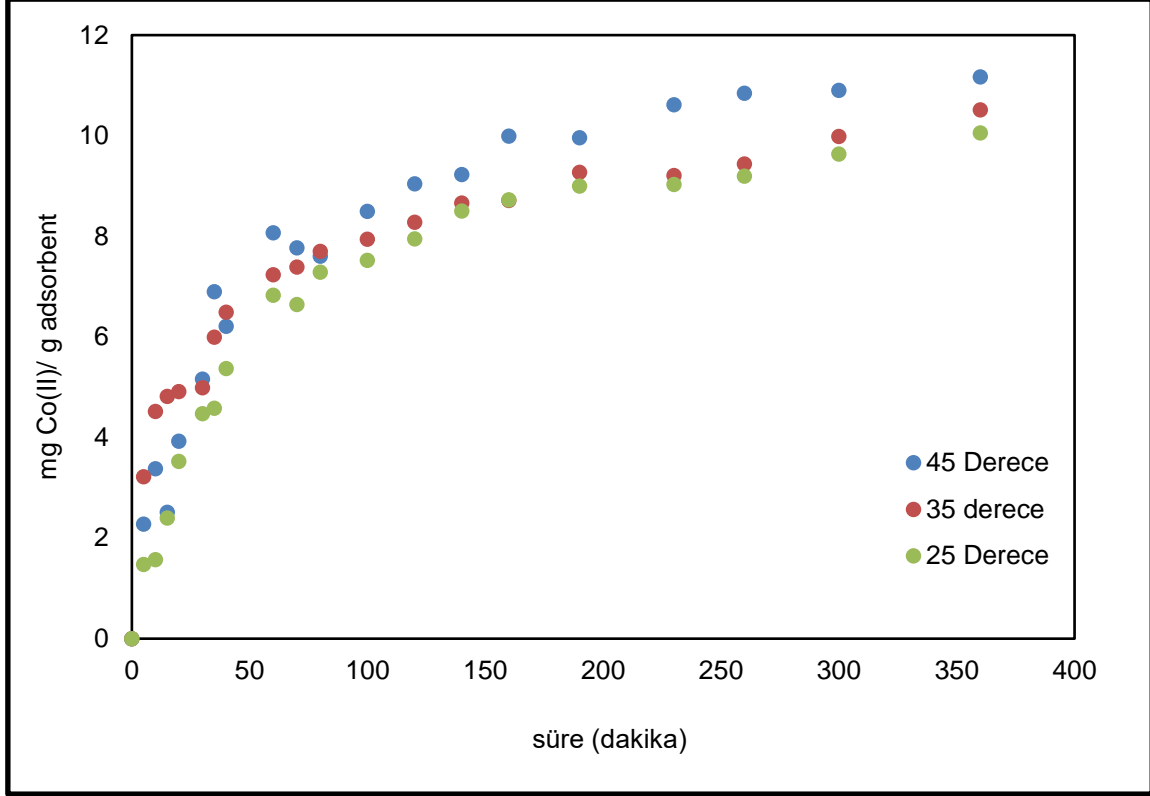


Şekil 35. Başlangıç Co(II) iyonları derişimlerinin değişik reaksiyon sıcaklıklarında, adsorpsiyon miktarına etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL, pH 5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.

Yapılan çalışmalar sonucunda birim adsorbent (g) başına düşen mg Co(II) miktarları hesaplanmıştır. Şekil 4.27 başlangıç Co(II) derişimlerinin, sıcaklık değişimiyle adsorpsiyon miktarını nasıl etkilediğini göstermektedir. Üç farklı sıcaklıkta da başlangıç Co(II) derişimi arttıkça, aynı sıcaklıktaki adsorpsiyon miktarının da derişime bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. Derişim sabit olarak Co(II) adsorpsiyonunun sıcaklık etkisine bakıldığında ise, sıcaklık artışıyla beraber adsorpsiyon miktarının da arttığı gözlenmektedir. Bu veriler değerlendirilerek PABA-NWF adsorbente Co(II) adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olarak geręekleştini söyleyebiliriz. 100 ppm Co(II) çözeltisinde 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon miktarı 29,15 mg Co(II)/g adsorbent iken, bu değer 35 °C'de 35,49 mg Co(II)/g adsorbent, 45 °C de ise 56,88 mg Co(II)/g adsorbent' e yükselmiştir.

4.4.2.6. PABA-NWF Yüzeyine Co(II) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi

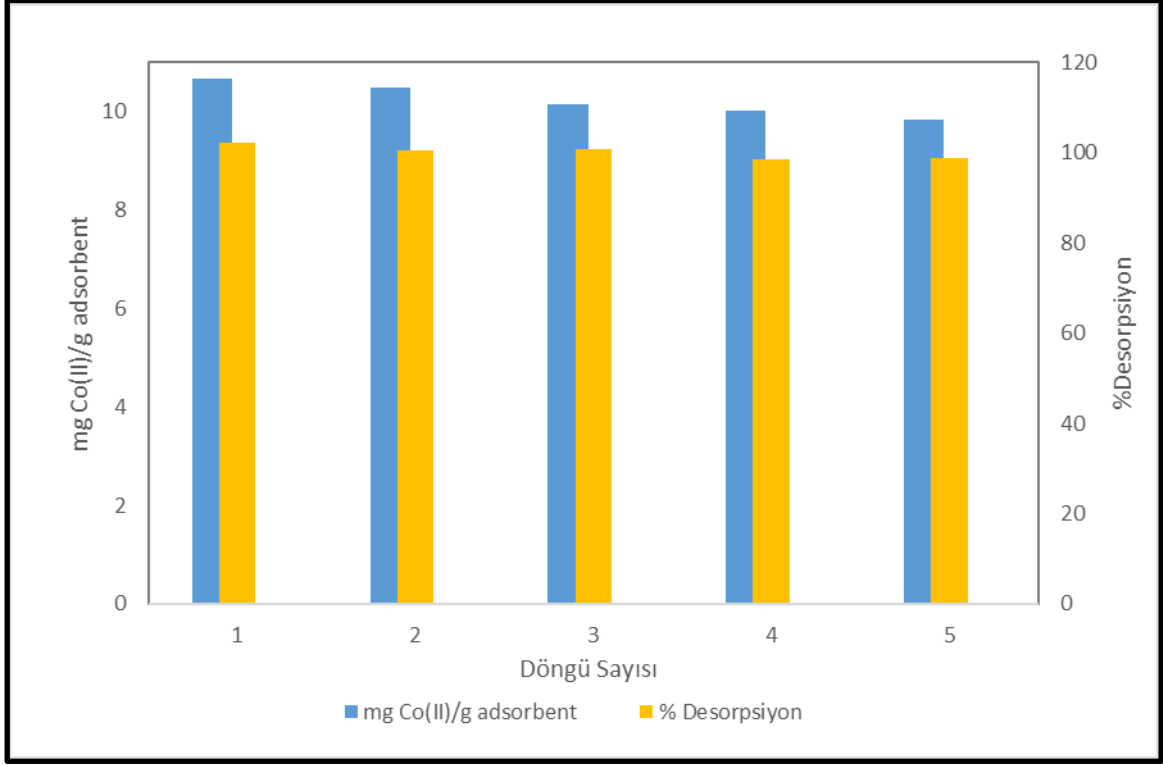
PABA-NWF kullanılarak geręekleştirilen Co(II) adsorpsiyonunda, adsorpsiyon denge süresininin sıcaklıkla değişimini incelemek üzere 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda, pH:5,00 olan 10 ppm Co(II) çözeltisi kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon denge süresinin değişimi Şekil 4.28' de gösterilmiştir. Her üç sıcaklıkta da adsorpsiyon dengesine ulaşma süreleri, 260 dakika olduğu, adsopsiyon miktarınınin sıcaklık artışıyla arttığı görölmektedir.



Şekil 36. Sıcaklık değişiminin, PABA-NWF yüzeyine Co(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00, 50 mL 10 ppm Co(II) çözeltisi.

4.4.2.7. PABA-NWF yüzeyine Co(II) İyonları Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini

10 ppm Co(II) çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonrası, adsorbe olmuş olan Co(II) iyonları, PABA-NWF adsorbent yüzeyinden %3' lük HNO₃ ile desorbe edilmiştir. Şekil 4.29' da görüldüğü gibi beş döngü gerçekleştirilmiştir. Yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonrasında yaklaşık %100 desorpsiyon elde edildiği ve 5. döngü sonunda adsorpsiyon veriminde azalma olmadığı gözlenmiştir. Desorpsiyon çalışmalarında elde ettiğimiz sonuçlar, PABA-NWF adsorbentin Co(II) iyonları adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 37. Co(II) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00 30 mL, 10 ppm Co(II) çözeltisi. Desorpsiyon parametreleri; 30 mL %3 HNO₃, desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 25°C.

4.4.3. PABA-NWF Yüzeyine Cr(III) İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları

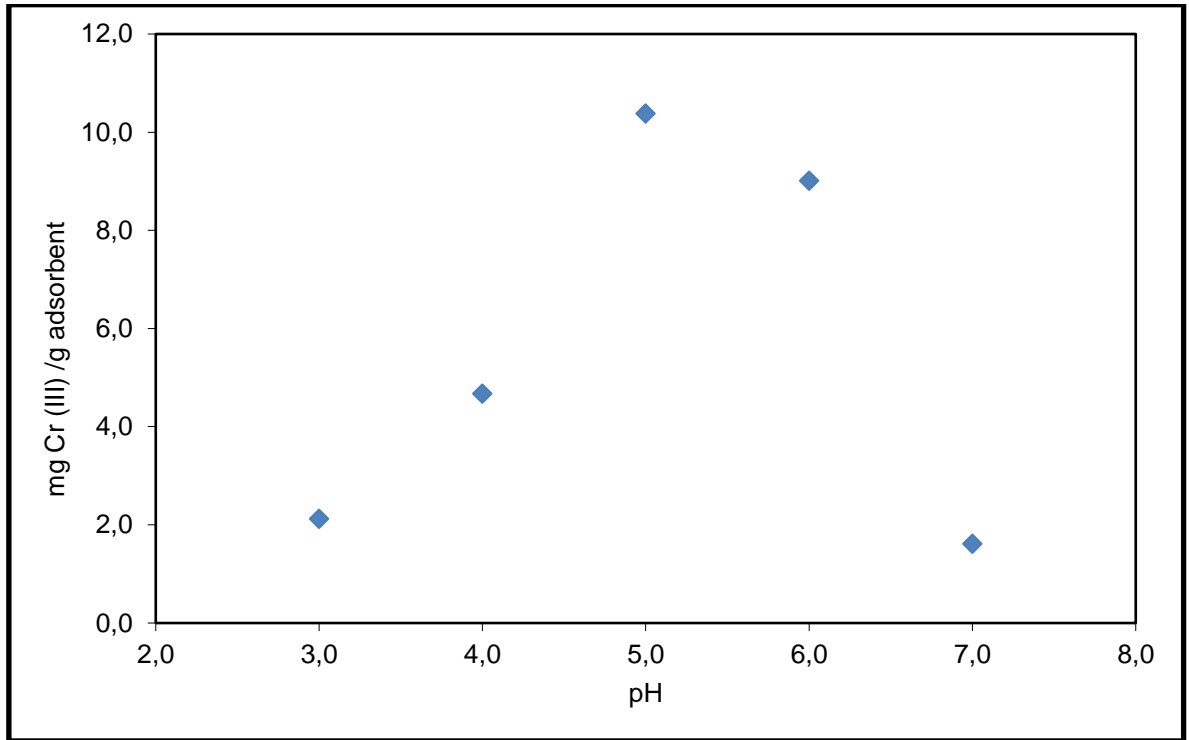
4.4.3.1. Cr (III) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

PABA-NWF adsorbentlerin Cr(III) adsorpsiyon çalışmalarında ilk önce adsorpsiyonun pH ile nasıl değiştiği incelenmiştir. Cr(III) adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan krom nitrat nonahidrat (CrN₃O₉.9H₂O) tuzundan hazırlanan 10 ppm Cr(III) içeren çözeltiler farklı pH değerlerine ayarlanarak yaklaşık 20 mg ağırlığındaki PABA-NWF ile 24 saat süreyle muamele edilmiştir. Adsorpsiyon reaksiyonlarında 30 mL kullanılan çözeltilerden Cr(III) adsorpsiyonu, pH 3,00 - 4,00 - 5,00 - 6,00 - 7,00 ve 8,00 olmak üzere beş farklı pH değerlerinde incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan, g adsorbent başına adsorplanan mg Cr(III) iyon miktarları grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon miktarının pH ile değişimi gözlenmiştir. Şekil 4.30' da görüldüğü gibi, Cr(III) iyonları adsorpsiyonu, pH 5,00 değerinde

maksimum değerine ulaşmış, bu değerden daha bazik bölgelere gidildiğinde azalmaktadır. Bunun sebebi, ortamda artan (OH) iyonları ile $\text{Cr}(\text{OH})_3$ bileşiği oluşturmasıyla çökmesi ve ortamda Cr(III) iyon miktarı ve adsorpsiyonun azalmaktadır.

Cr(III) adsorpsiyonu için optimum pH değeri seçilen pH:5,00 değerinde elde edilen adsorpsiyon miktarı 10,38 mg Cr(III)/g adsorbent olarak belirlenmiştir.

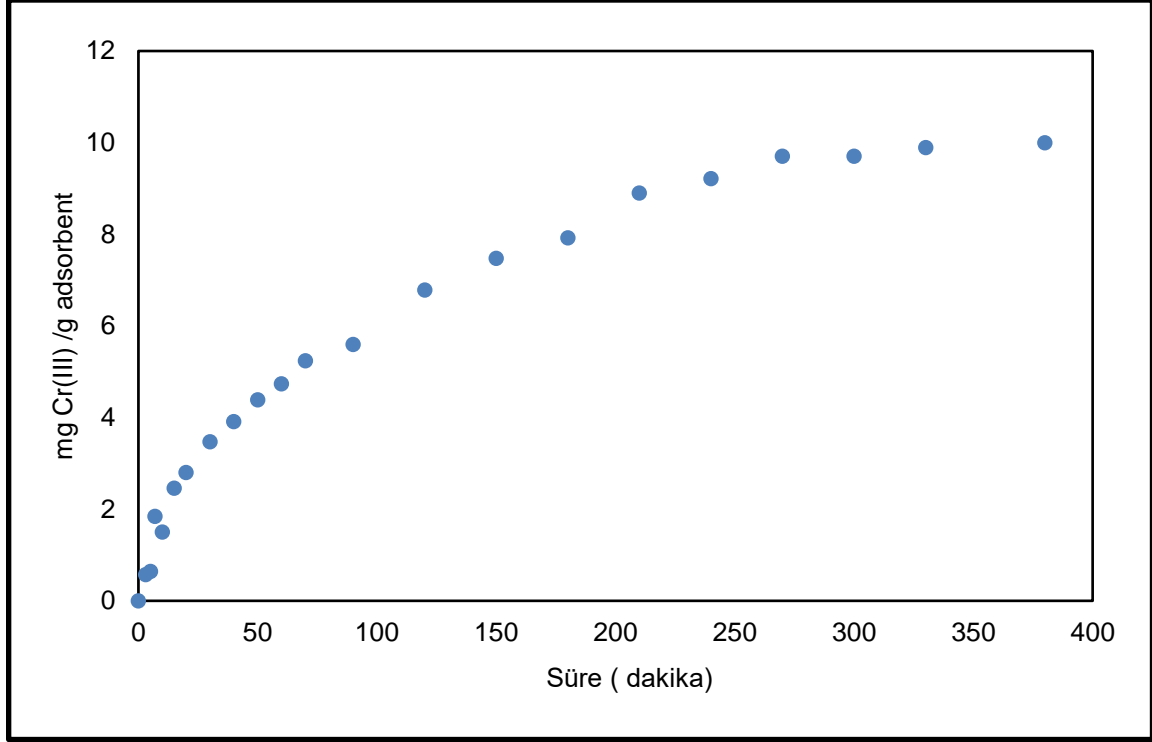


Şekil 38. PABA-NWF adsorbentin Cr(III) adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL, 10 ppm Cr(III) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.3.2. Cr(III) İyonları Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

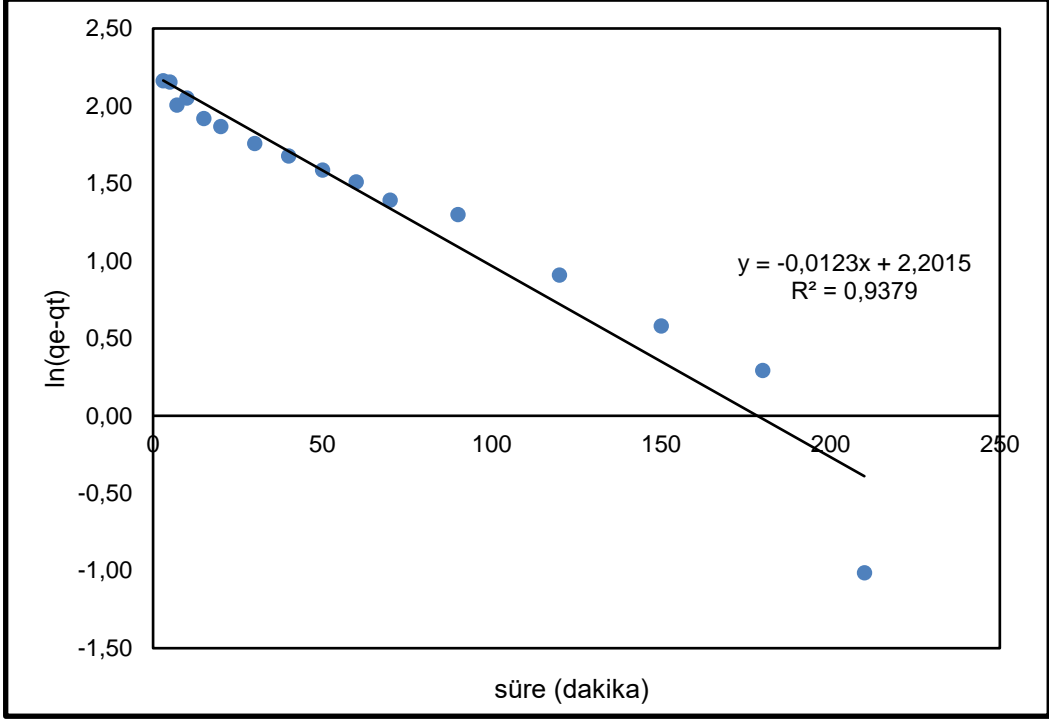
PABA-NWF adsorbentlere Cr(III) iyonları adsorpsiyon çalışmasında optimum pH değeri belirlendikten sonra adsorpsiyon reaksiyonlarının ne kadar sürede dengeye ulaştığını bulmak için adsorpsiyon kinetik çalışmaları yapılmıştır. pH değeri 5,00'e ayarlanmış 10 ppm Cr(III) çözeltisi kullanılarak 0-300 dakika aralığında farklı sürelerde örnekler alınarak, adsorpsiyon miktarı hesaplanmıştır. Şekil 4.31' de Cr(III) iyonları adsorpsiyon miktarlarının süreyle değişimi görülmektedir. Grafik

verileri değerlendirildiğinde, adsorpsiyon reaksiyonu yaklaşık 240 dakikada, adsorpsiyon dengesine ulaşmaktadır. Denge noktasında Cr(III) adsorpsiyon miktarı yaklaşık 9,2 mg Cr(III)/g adsorbent olarak bulunmuştur.

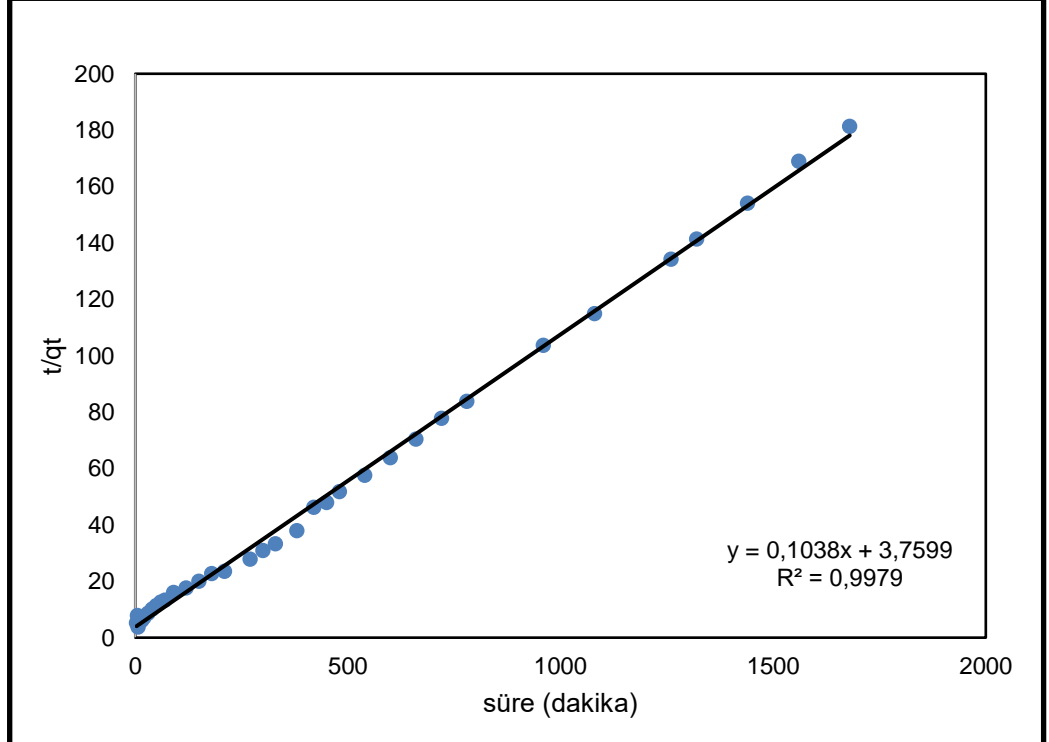


Şekil 39. PABA-NWF adsorbentinin Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonuna, reaksiyon süresinin etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH: 5,00, 50 mL 10 ppm Cr(III) çözeltisi, 20 mg adsorbent 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.

Cr(III) iyonlarının adsorpsiyon kinetik çalışmalarından elde edilen sonuçlar, yalancı birinci ile yalancı ikinci kinetik denklemlerinde kullanılmıştır. Yalancı birinci derece kinetik denkleminde t'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ çizilen grafik Şekil 4.32'de, yalancı ikinci dereceye ait kinetik denklemi kullanılarak belirlenen t'ye karşı t/q_t çizilen grafiği de Şekil 4.33'de yer almaktadır. Çizelge 4.5'de ise yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar verilmektedir. Adsorpsiyon reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece olduğu belirlenmiştir.



Şekil 40. Cr(III) adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.



Şekil 41.. Cr(III) adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

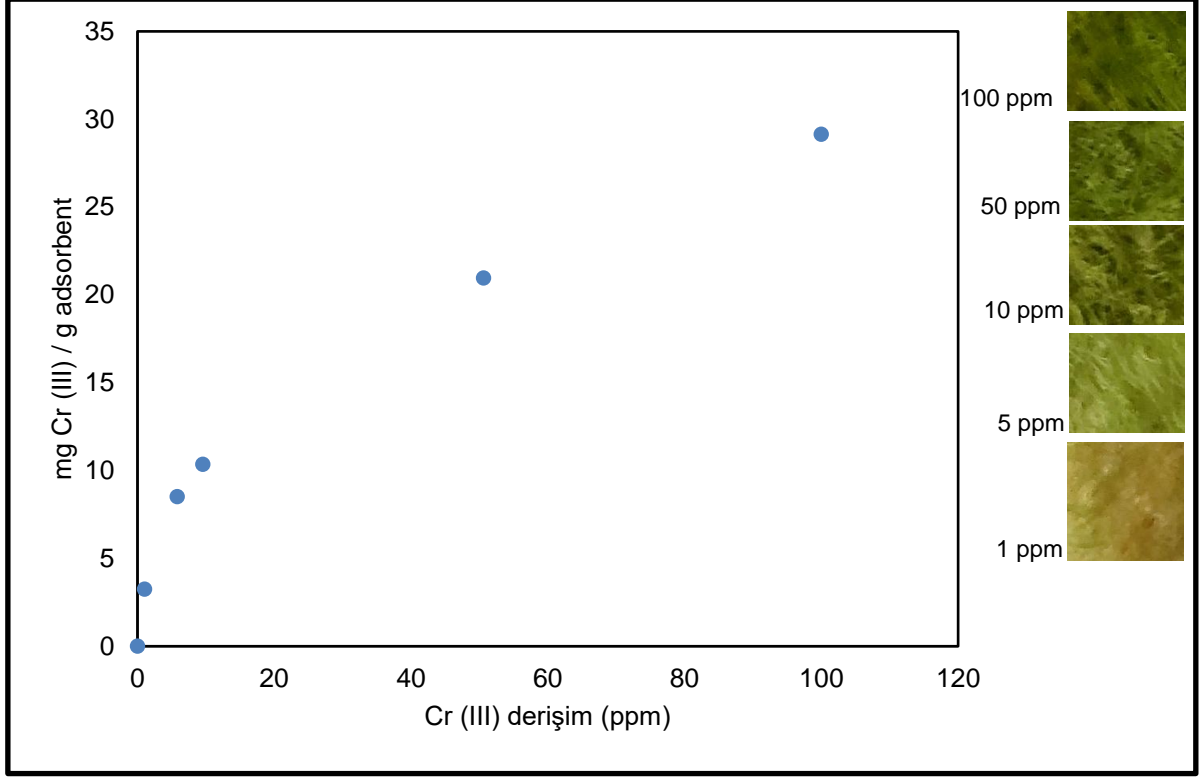
Çizelge 4.5. Cr(III) adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar

Derişim	Q _m (mg/g) (deneysel)	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
		Q _m (mg/g) (teorik)	k ₁ (1/dk)	R ²	Q _m (mg/g) (teorik)	k ₂ (g/mg· dk)	R ²
10 ppm	9,26	10,63	0,0161	0,9379	9,6339	0,0029	0,9979

4.4.3.3. Cr(III) İyonlarının Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

PABA-NWF adsorbente Cr(III) iyonları adsorpsiyonunda, başlangıç Cr(III) iyonlarının adsorpsiyon miktarına etkisini incelemek üzere, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Cr(III) iyonu içeren çözeltiler ile sabit sıcaklık ve pH'ta 24 saat süren adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 30 mL çözelti hacmine koyulan PABA-NWF 200 rpm hızında karıştırılarak, elde edilen veriler ICP-MS cihazı ile tayin edilerek, belirlenen adsorpsiyon miktarları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir.

Başlangıç Cr(III) derişimlerinin adsorpsiyona etkisi Şekil 4.34' te gösterildiği gibi başlangıç Cr(III) derişimi arttıkça, adsorpsiyon miktarında da artış gözlenmektedir. 1 ppm Cr(III) çözeltilinde adsorpsiyon miktarı 3,25 mg Cr(III)/g adsorbent iken 100 ppm Cr(III) çözeltilindeki adsorpsiyon miktarı ise 29,15 mg Cr(III)/g adsorbent olduğu gözlenmiştir.

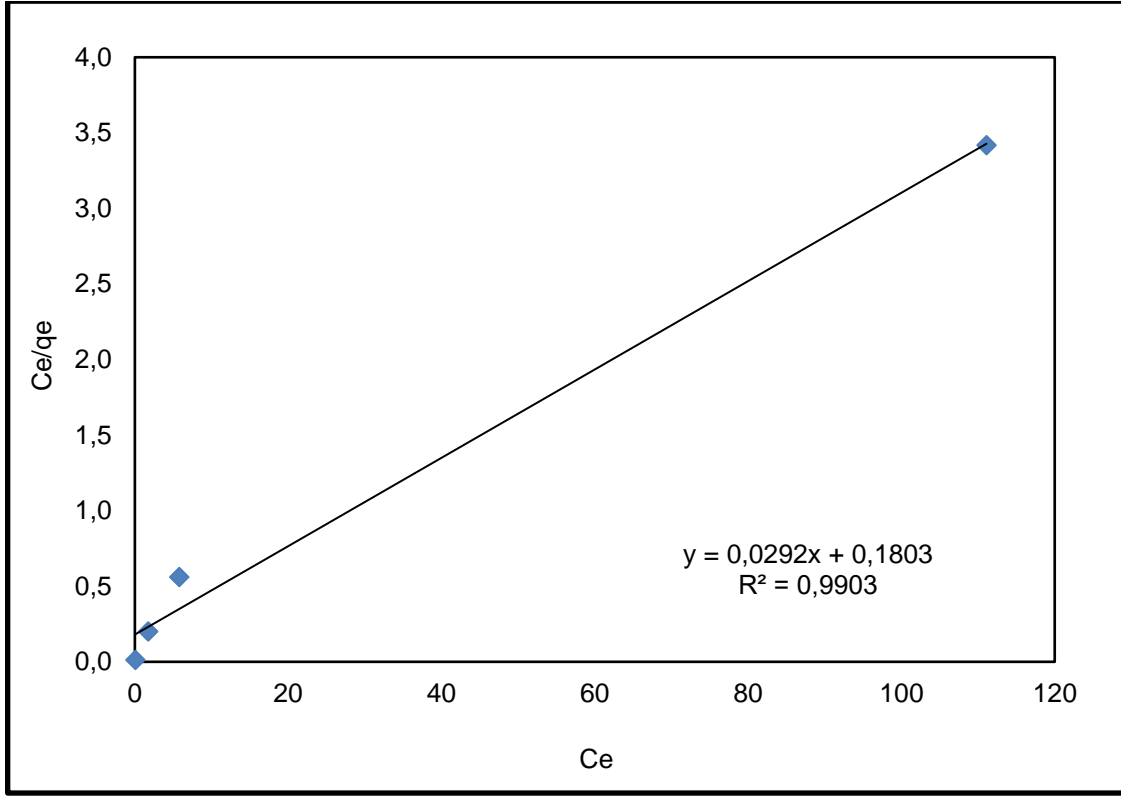


Şekil 42. PABA-NWF adsorbentinin Cr(III) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH 5,00, 30 mL Cr(III) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C 200 rpm karıştırma hızı.

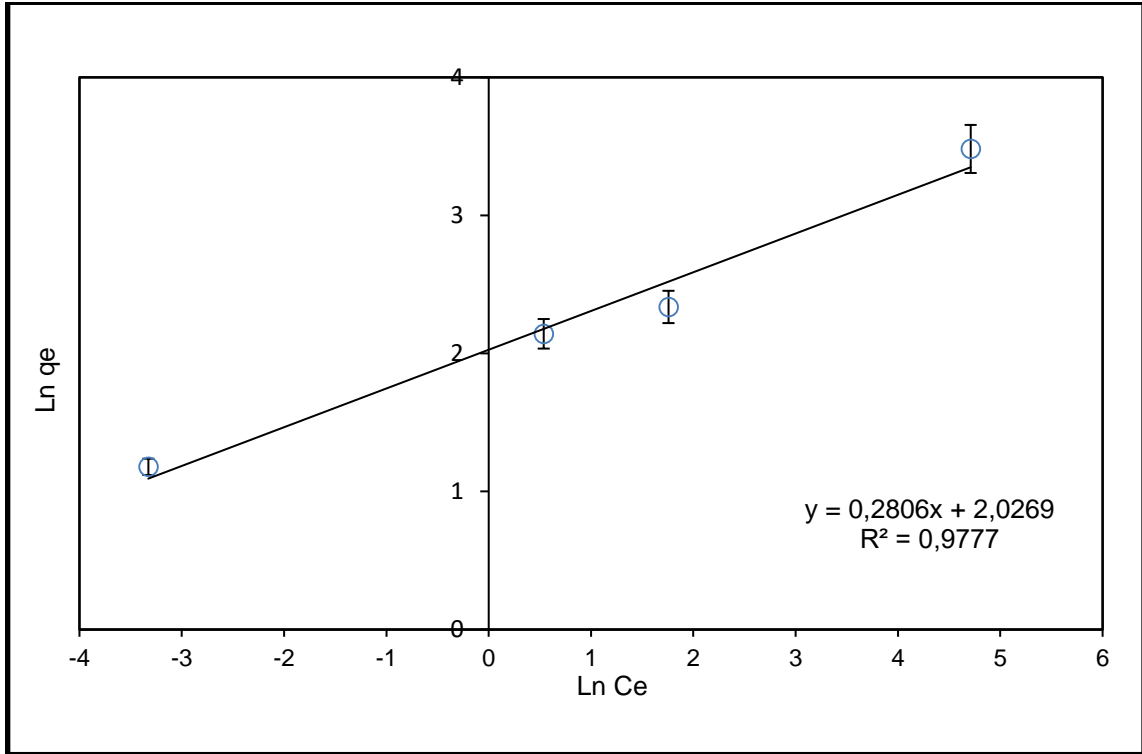
4.5.3.4. Cr(III) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

PABA-NWF yüzeyine Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonlarının hangi izoterm modeline uygun olduğunu açıklayabilmek için, Cr(III) iyonlarının derişim çalışmalarının yapıldığı deneysel veriler, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir adsorpsiyon denkleminde elde edilen C_e ve q_e değerleri kullanılarak çizilen C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği Langmuir izotermi için, Freundlich adsorpsiyon denkleminde elde edilen $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği Freundlich izotermi için çizilmiştir.

Şekil 4.35'te gösterilen Langmuir ve Şekil 4.36'da gösterilen Freundlich izoterm grafiklerinden elde edilen ve değerlendirilen sonuçlar Çizelge 4.6'de belirtilmiştir. Cr(III) adsorpsiyon reaksiyonu Langmuir izotermine uygun çıkmıştır.



Şekil 43. Cr(III) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.



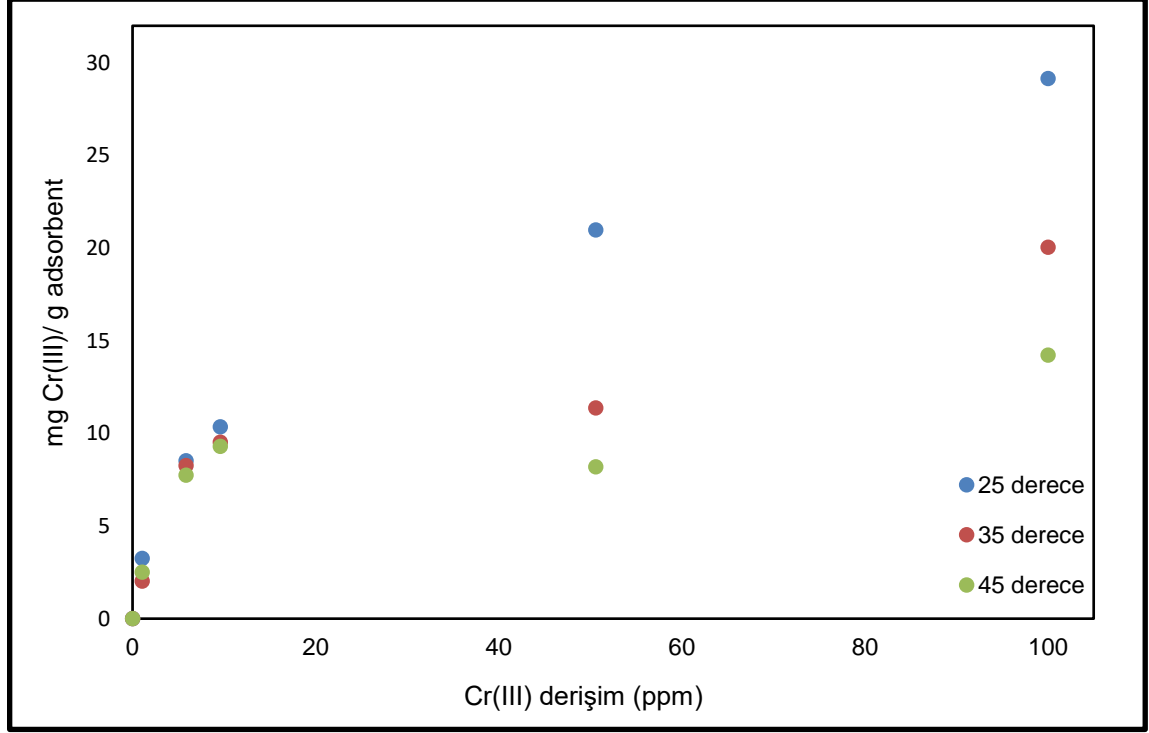
Şekil 44. Cr(III) iyonları adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.

Çizelge 4.6. Cr(III) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri

Langmuir	Freundlich
$q_m = 34,24$	$K_F = 7,59$
$K_L = 0,1619$	$n = 3,56$
$R^2 = 0,9903$	$R^2 = 0,9777$

4.4.3.5. PABA-NWF Yüzeyine Cr(III) İyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

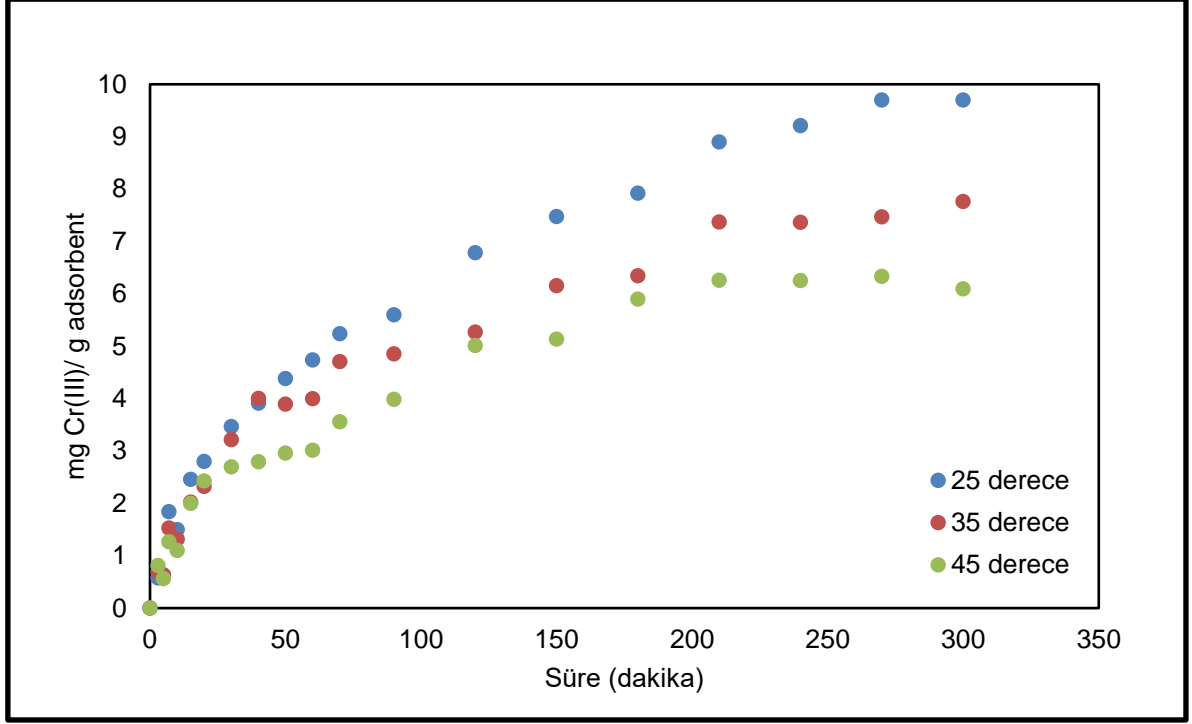
Cr(III) iyonu adsorpsiyon çalışmalarında, sıcaklık değişiminin adsorpsiyon miktarını nasıl etkilediğini tespit edebilmek için, üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C ve 45 °C) derişim deneyleri yapılmıştır. Başlangıç Cr(III) iyonu derişimlerinin sıcaklıkta değişimini incelemek üzere, sabit pH değerinde 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Cr(III) iyonu içeren çözeltilerle 24 saat süren adsorpsiyon çalışmaları her üç sıcaklık için de yapıp elde edilen verilerin zamana karşı garfiği çizilmiştir. Şekil 4.37’de düşük derişimlerde sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarında ciddi bir değişme gözlenmemesine karşın, başlangıç derişim değerleri arttıkça, adsorpsiyon miktarı sıcaklık değişimi ile değişmektedir. 25 °C sıcaklıkta 100 ppm Cr(III) iyonu için adsorpsiyon miktarı yaklaşık 29,0 mg Cr(III)/g adsorbent iken, 45 °C sıcaklıkta bu değer 14,22 mg Cr(III)/ adsorbent değerine düşmektedir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça adsorpsiyon miktarının düşmesi, gerçekleşen adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 45. Başlangıç Cr(III) iyonları derişimlerinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında, adsorpsiyon miktarına etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL pH:5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.3.6. PABA-NWF yüzeyine Cr(III) İyonlarının Adsorpsiyon Kinetiğine Sıcaklığın Etkisi

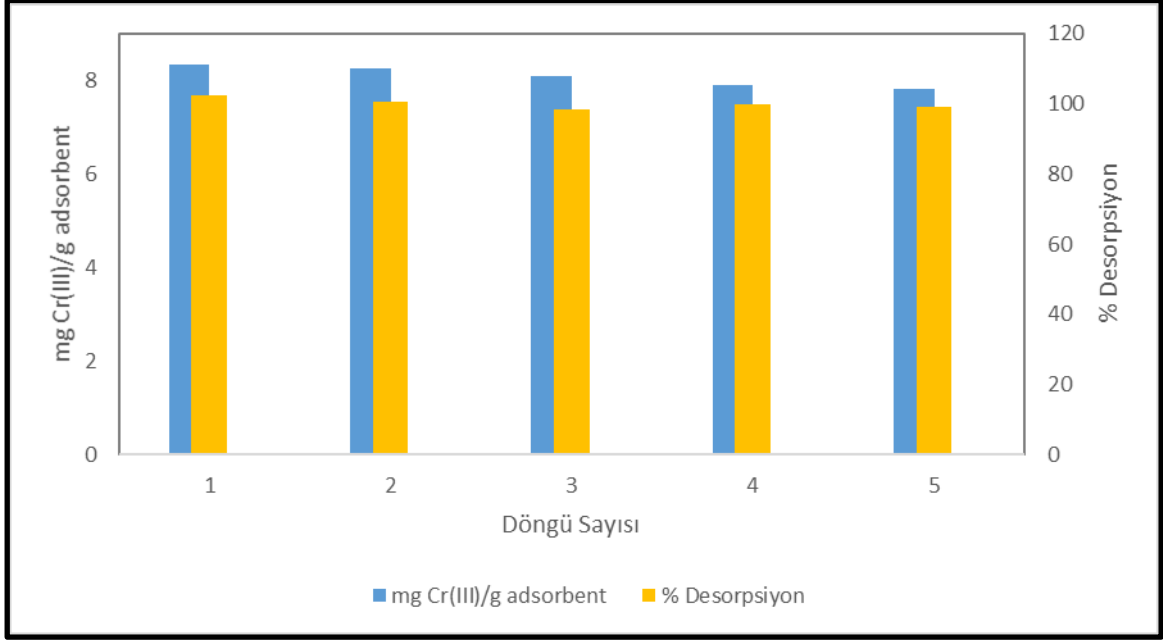
PABA-NWF kullanılarak gerçekleştirilen Cr(III) iyonları adsorpsiyonunda, sıcaklığın adsorpsiyon denge süresine etkisini incelemek üzere, sabit derişim ve pH'ta farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon kinetik çalışmaları yapılmıştır. 25 °C, 35 °C ve 45 °C reaksiyon sıcaklıklarında pH: 5,00 olan 10 ppm Cr(III) çözeltilisi ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler Şekil 4.38' de gösterilmiştir. Grafikte gösterildiği gibi, sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Reaksiyonların dengeye ulaşma süreleri yaklaşık 240 dakikadır. Denge durumunda 25 °C, 35 °C ve 45 °C reaksiyon sıcaklıklarındaki adsorpsiyon miktarları sırasıyla; 9,69 mg Cr(III)/g adsorbent, 7,76 mg Cr(III)/g adsorbent 6,09 mg Cr(III)/g adsorbent olarak hesaplanmıştır.



Şekil 46. Sıcaklık değişiminin, PABA-NWF yüzeyine Cr(III) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00 ve 50 mL 10 ppm Cr(III) çözeltisi.

4.4.3.7. PABA-NWF yüzeyine Cr(III) İyonları Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini

10 ppm Cr(III) çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonrası, yüzeye adsorbe olmuş olan Cr(III) iyonları, PABA-NWF adsorbent yüzeyinden %3'lük HNO₃ ile desorbe edilmiştir. Şekil 4.39' da görüldüğü gibi 5 döngü yapılmıştır. Yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonrasında yaklaşık %100 desorpsiyon elde edildiği ve 5. döngü sonunda adsorpsiyon veriminde azalma gözlenmemiştir. Bu da elde ettiğimiz PABA-NWF adsorbentin Cr(III) iyonları adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.

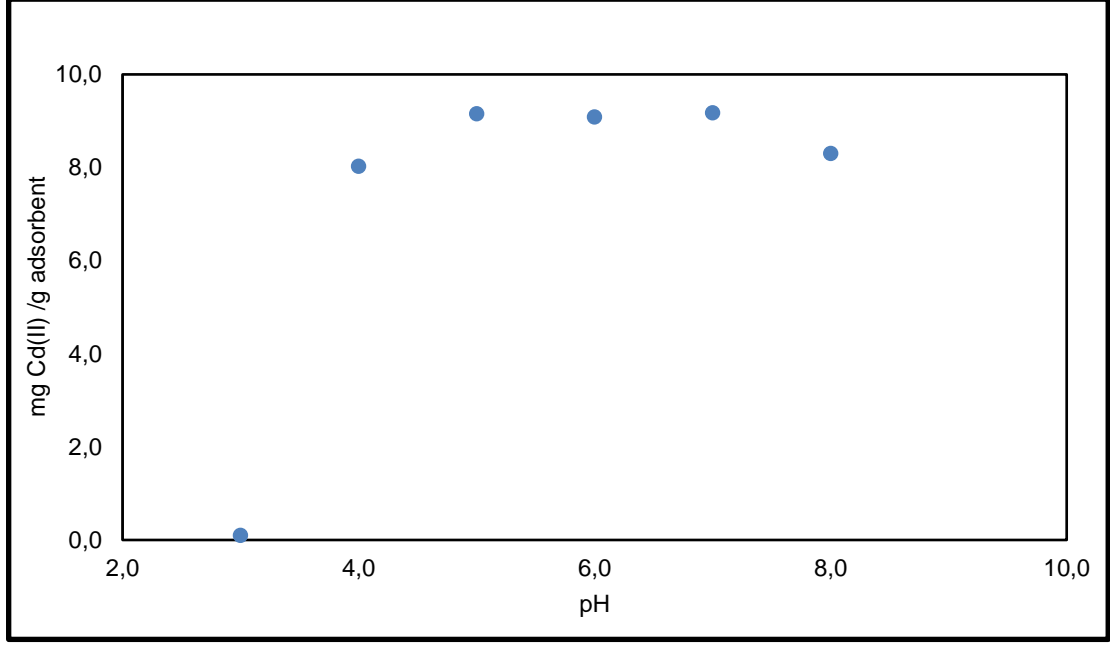


Şekil 47. Cr(III) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00, 30 mL, 10 ppm Cr(III). Desorpsiyon parametreleri; 30 mL %3 HNO₃, desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

4.4.4. PABA-NWF Yüzeyine Cd(II) İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları

4.4.4.1. Cd(II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Etkisi

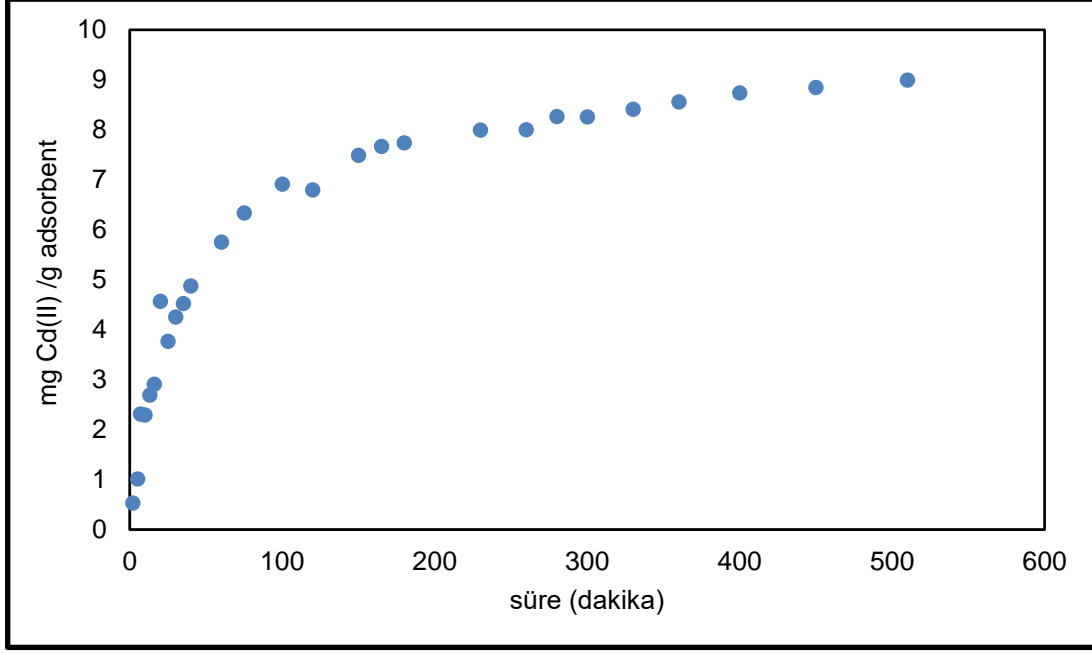
PABA-NWF adsorbentlerin Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek üzere, kadmiyum (II) nitrat tetrahidrat (CdN₂O₆ 4H₂O) tuzundan stok çözelti olarak hazırlanmış 1000 ppm çözelti seyreltilerek 10 ppm Cd(II) içeren çözelti hazırlanmıştır. Yaklaşık 20 mg olan PABA-NWF adsorbentler; 3,00 - 4,00 - 5,00 - 6,00 - 7,00 ve 8,00 olmak üzere altı farklı pH değerlerindeki 30 mL 10 ppm Cd(II) çözeltileri ile 24 saat süreyle muamele edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan Cd(II) miktarı ICP-MS ile tayin edilip, g PABA-NWF başına adsorplanan mg Cd(II) miktarları Şekil 4.40 'da görüldüğü üzere grafiğe geçirilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi, Cd(II) adsorpsiyonu pH değişiminden etkilenmemektedir. Yüksek derişimlerde, çökme gözlenmemesi için Cd(II) adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH değeri 5,00 olarak belirlenmiştir. Bu pH değerindeki adsorpsiyon miktarı; 9,15 mg Cd(II) /g adsorbent olarak tespit edilmiştir.



Şekil 48. PABA-NWF adsorbentin Cd(II) adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL, 10 ppm Cd(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.4.2. Cd(II) Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

PABA-NWF kullanılarak gerçekleştirilen Cd(II) iyonları adsorpsiyonunda, adsorpsiyon denge süresini belirlemek üzere pH değeri 5,00' e ayarlanmış 10 ppm Cd(II) çözeltisi kullanılarak 0-300 dakika aralığında farklı sürelerde örnekler alınarak, adsorpsiyon miktarı hesaplanmıştır. 10 ppm Cd(II) çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetik çalışmasında, Şekil 4.41'den görüldüğü gibi, adsorpsiyon başlatıldıktan yaklaşık 260 dakika sonra adsorpsiyon dengesine ulaşılmaktadır. Denge noktasında Cd(II) adsorpsiyon miktarı yaklaşık 8,30 mg Cd(II)/g adsorbent olarak bulunmuştur.

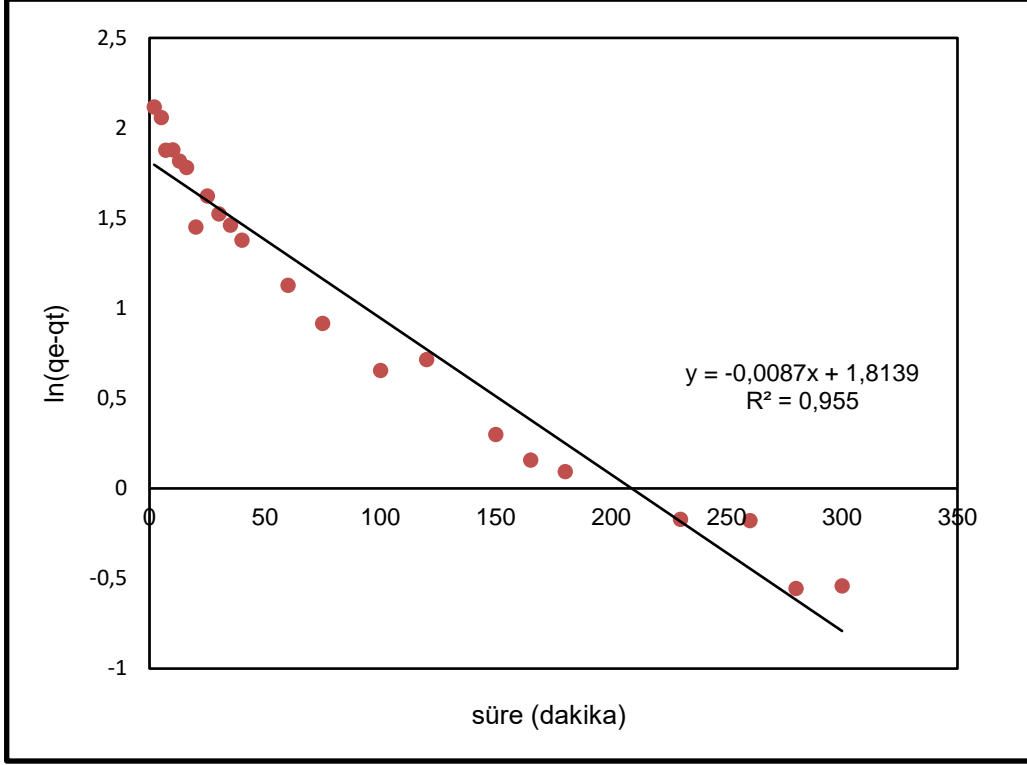


Şekil 49. PABA-NWF adsorbentin Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna, sürenin etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH: 5,00, 50 mL, 10 ppm Cd(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.

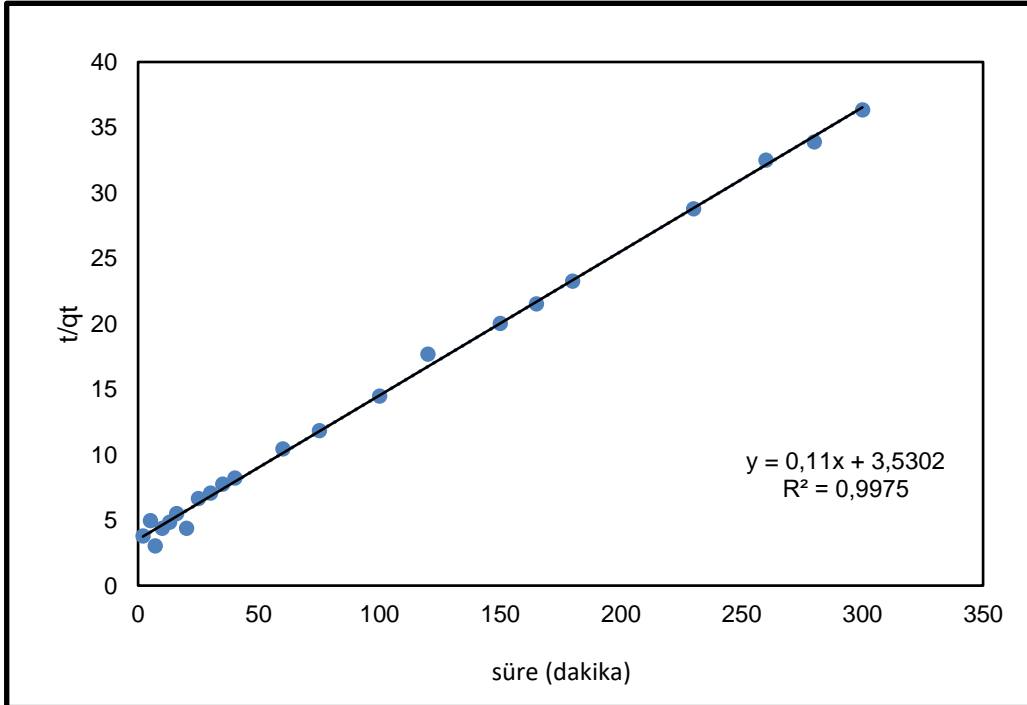
PABA-NWF adsorbent yüzeyine, Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetik çalışmaları sonucunda ulaşılan veriler, yalancı birinci ile yalancı ikinci derece kinetik denklemlerine uygulanarak hesaplamalar yapılmıştır. Yalancı birinci derece kinetik denkleminde t'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ çizilen grafik Şekil 4.42'de yer almaktadır. Yalancı ikinci derece kinetik denklemine göre t'ye karşı t/q_t çizilen grafik ise Şekil 4.43'de verilmiştir.

Çizelge 4.7'de ise yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar verilmektedir.

Çizilen grafiklerden hesaplanan R^2 değerlerine bakıldığında Cd(II) iyonlarının PABA-NWF adsorbent malzeme yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon kinetik davranışının yalancı ikinci derece kinetiğe uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 50. Cd(II) adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.



Şekil 51. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

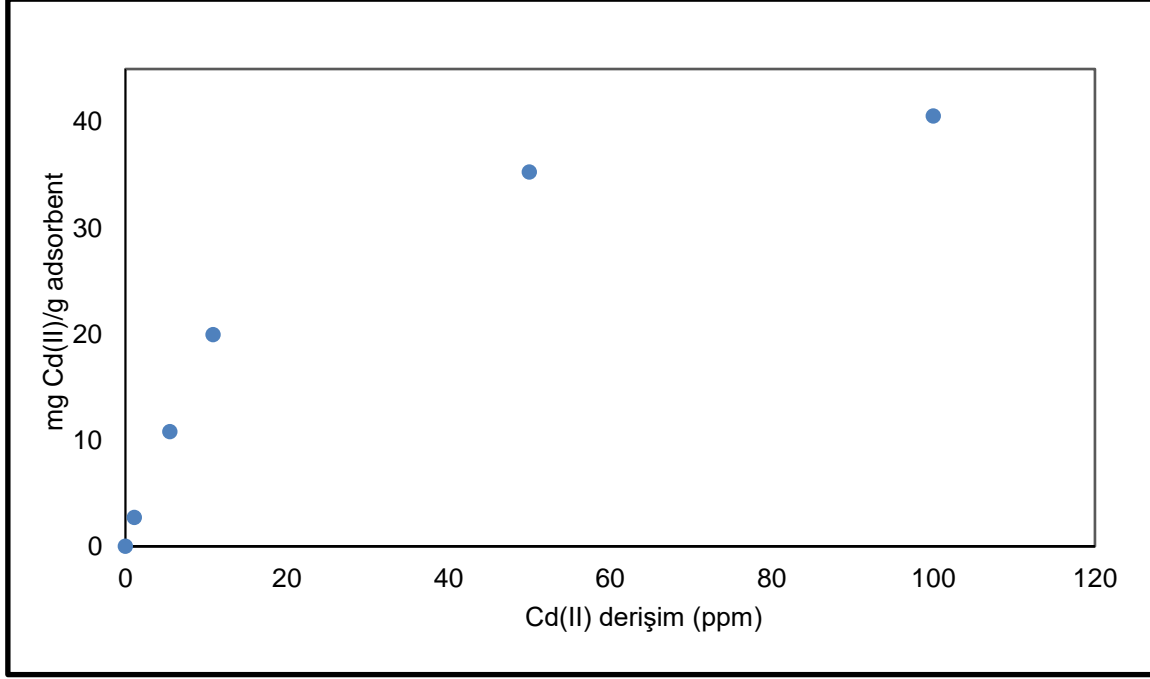
Çizelge 4.7. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar.

<i>Derişim</i>	<i>Q_m (mg/g) (deneysel)</i>	<i>Yalancı birinci derece</i>			<i>Yalancı ikinci derece</i>		
		<i>Q_m (mg/g) (teorik)</i>	<i>k₁ (1/dk)</i>	<i>R²</i>	<i>Q_m (mg/g) (teorik)</i>	<i>k₂ (g/mg·dk)</i>	<i>R²</i>
10 ppm	8,83	6,1342	0,0087	0,955	9,0909	0,0034	0,9975

4.4.4.3. Cd(II) İyonlarının Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

PABA-NWF adsorbent yüzeyine Cd(II) adsorpsiyon çalışmasında, Cd (II) iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon miktarına etkisini incelemek üzere, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Cd (II) iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. pH değerleri 5,00 'a ayarlanan beş farklı derişimdeki çözeltilerin PABA-NWF ile adsorpsiyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon 25°C sıcaklıkta, 24 saat süreyle 200 rpm hızında orbital çalkalamalı karıştırıcıda yapılmıştır.

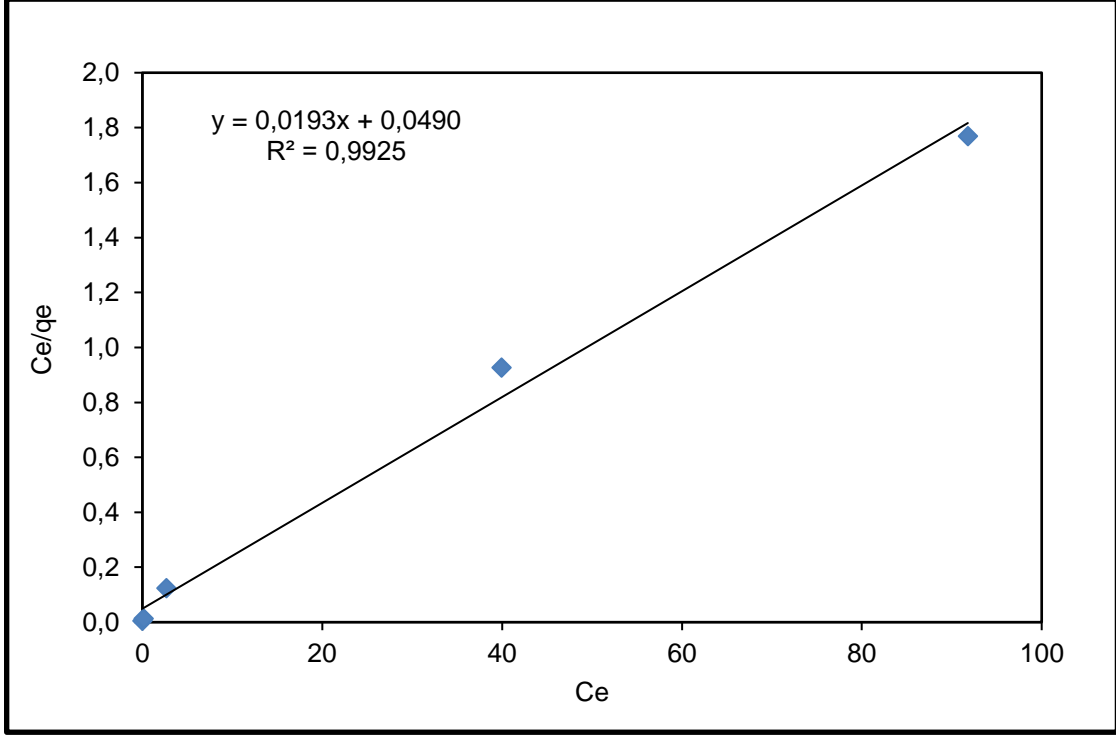
Kullanılan metal iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisi Şekil 4.44'te gösterildiği gibi başlangıç Cd (II) derişimi arttıkça, adsorpsiyon miktarında da artış gözlenmektedir. 1 ppm Cd(II) çözeltilisinde adsorpsiyon miktarı 2,72 mg Cd(II)/g adsorbent iken 100 ppm Cd(II) çözeltilisindeki adsorpsiyon miktarı ise 40,56 mg Cd(II)/g adsorbent olduğu gözlenmiştir.



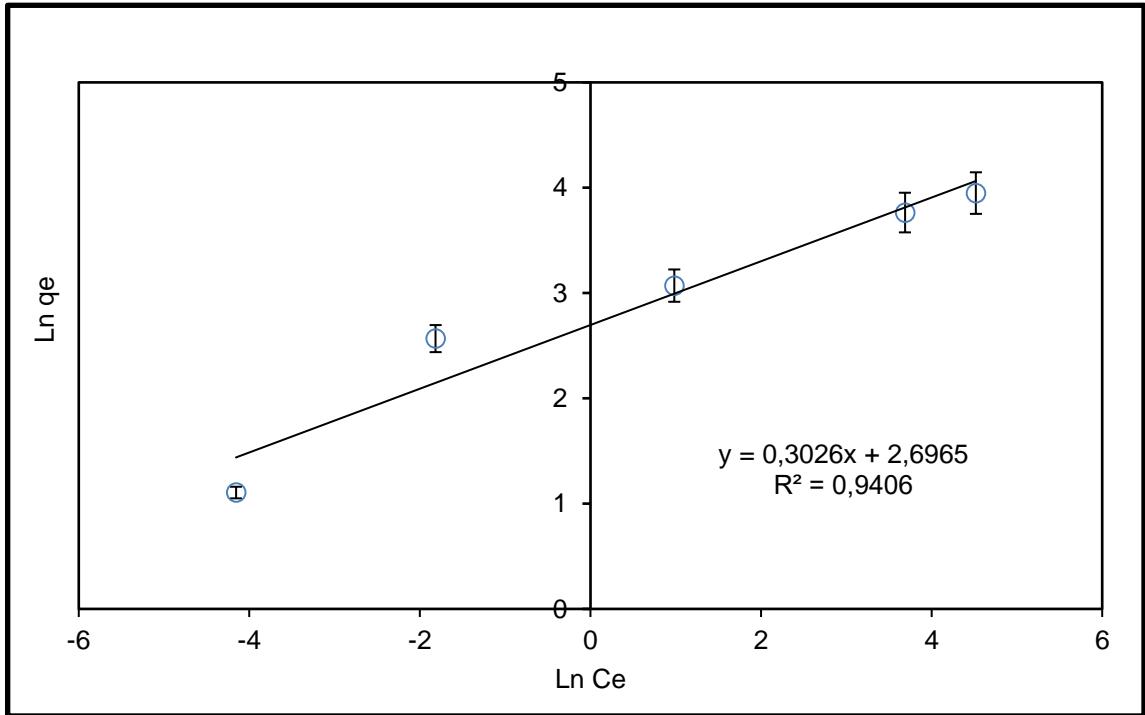
Şekil 52. PABA-NWF adsorbentin Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH: 5,00, 30 mL Cd(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.4.4. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

PABA-NWF yüzeyine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmek için, Cd(II) iyonlarının 1 -100 ppm arasında elde edilen deneysel verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir izotermi için, Langmuir adsorpsiyon denkleminde elde edilen C_e ve q_e değerleri kullanılarak çizilen C_e 'ye karşı C_e/q_e olarak çizilen doğrusal grafik Şekil 4.45' te görülmektedir. Şekil 4.46' te ise Freundlich izotermi için adsorpsiyon denkleminde bulunan $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ doğrusal grafiği gösterilmiştir. Çizelge 4.8' de her iki izoterm modelinden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Grafiklerden bulunan R^2 değerleri göz önüne alındığında PABA-NWF yüzeyine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 53. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.



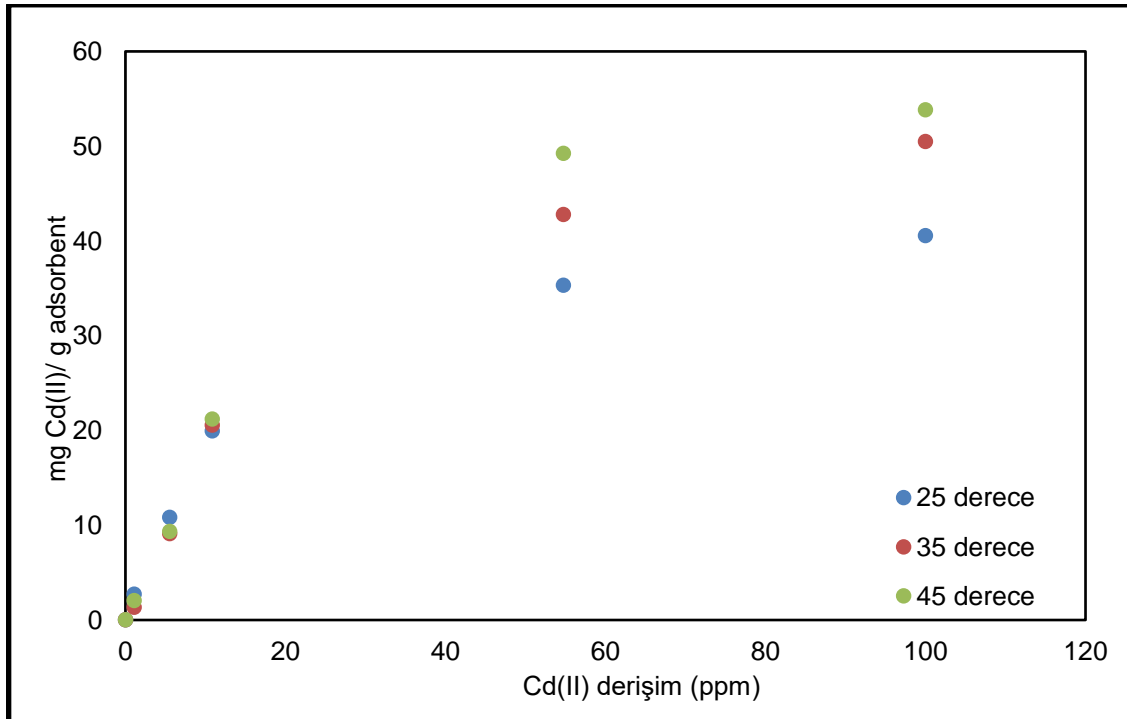
Şekil 54. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği.

Çizelge 4.8. Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich sabitleri.

Langmuir	Freundlich
$q_m = 51,81$	$K_F = 14,82$
$K_L = 0,3938$	$n = 3,3046$
$R^2 = 0,9925$	$R^2 = 0,9406$

4.4.4.5. PABA-NWF yüzeyine Cd(II) iyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

PABA-NWF adsorbentin Cd(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon miktarının sıcaklıkla değişimini incelemek üzere 25 °C, 35 °C ve 45 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, başlangıç Cd(II) derişiminin ve sabit 10 ppm başlangıç derişimi kullanılarak adsorpsiyon kinetik çalışmaları yapılmıştır. Cd(II) iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon miktarına etkisini incelemek üzere, yaklaşık 20 mg olan PABA-NWF ile, pH değerleri 5,00 'a ayarlanan 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Cd(II) iyonu içeren çözeltilerle üç farklı sıcaklıkta 24 saat süreyle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

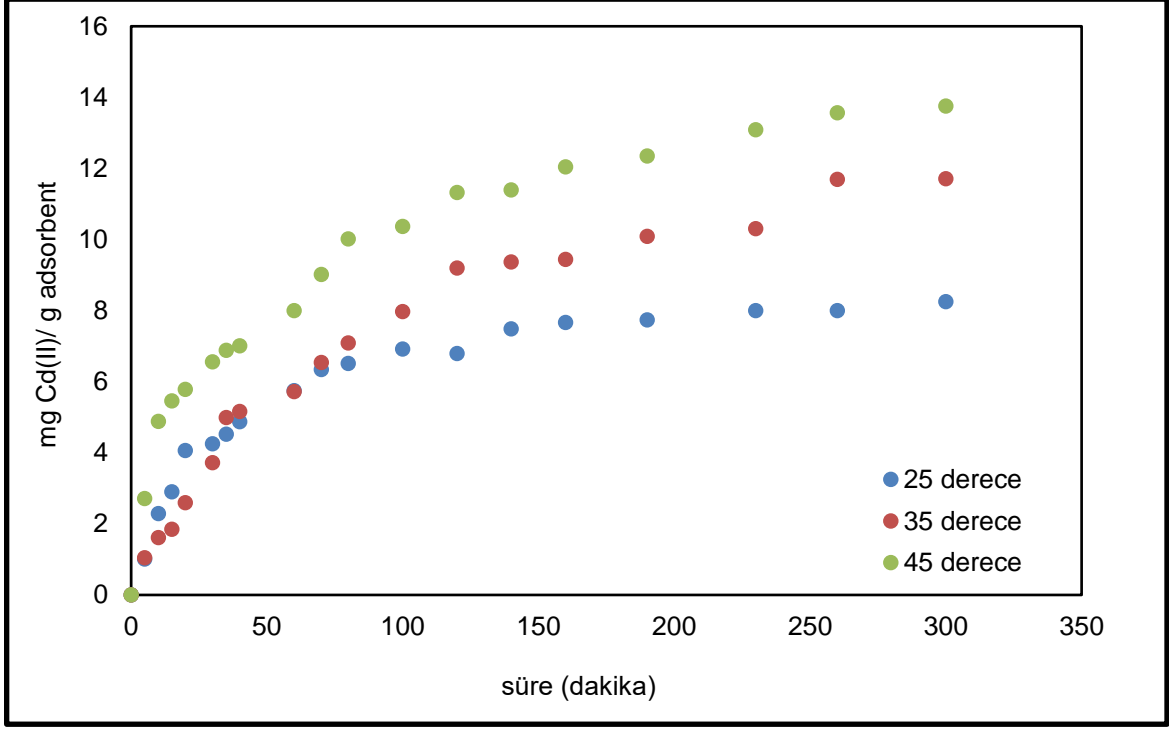


Şekil 55. Sıcaklık değişiminin, PABA-NWF yüzeyine Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL pH:5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.

Yapılan alışmalar sonucunda g adsorbent başına dūřen mg Cd(II) miktarları hesaplanmıştır. Őekil 4.47 başlangıç Cd(II) derişimlerinin, sıcaklık değişimiyle adsorpsiyon miktarını nasıl etkilediğini gōstermektedir. ũ farklı sıcaklıkta da başlangıç Cd(II) derişimi arttıa, aynı sıcaklıktaki adsorpsiyon miktarının da derişime bağlı olarak arttığı gōzlenmektedir. Deriřim sabit olarak Cd(II) adsorpsiyonunun sıcaklık etkisine bakıldığında ise, sıcaklık artışıyla beraber adsorpsiyon miktarının da arttığı gōzlenmektedir. Bu veriler değerlendirilerek PABA-NWF adsorbente Cd(II) adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olarak gerçekleştiğini sōyleyebiliriz. 100 ppm Cd(II) ōzeltisinde 25 C sıcaklıkta adsorpsiyon miktarı 40,56 mg Cd(II)/g adsorbent iken, bu değer 35 C'de 50,49 mg Cd(II)/g adsorbent, 45 C de ise 53,84 mg Cd(II)/g adsorbent değerine yūkselmiřtir.

4.4.4.6. PABA-NWF yūzeyine Cd(II) İyonları Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Kinetiđine Etkisi

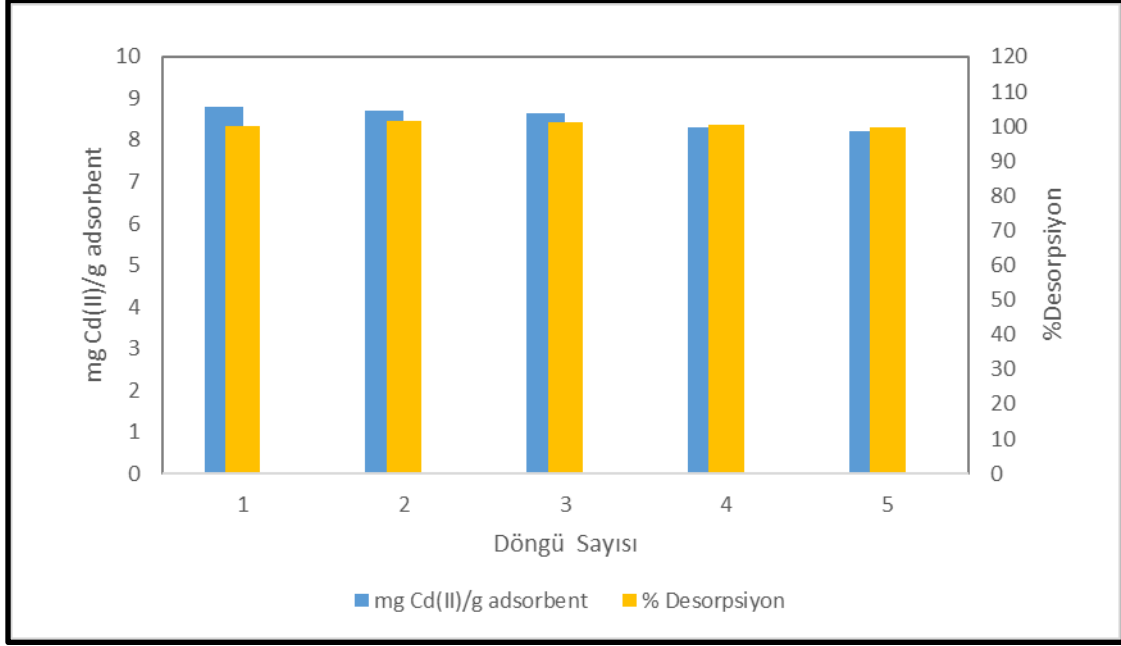
PABA-NWF kullanılarak gerçekleştirilen Cd(II) adsorpsiyonunda, adsorpsiyon denge sūresininin sıcaklıkla değişimini incelemek ũzere 25 C, 35 C ve 45 C sıcaklıklarda, pH:5,00 olan 10 ppm Cd(II) ōzeltisi kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon denge sūresinin değişimi Őekil 4.48' de gōsterilmiřtir. Her ũ sıcaklıkta da adsorpsiyon dengesine ulaşma sūreleri, 260 dakika olduğu, adsopsiyon miktarının sıcaklık artışıyla arttığı gōr÷lmektedir. Denge noktasında 25 C, 35 C ve 45 C sıcaklıklarda adsorpsiyon miktarları sırasıyla; 8,25 mgCd(II)/g adsorbent 11,71 mgCd(II)/g adsorbent ve 13,75 mgCd(II)/g adsorbenttir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarında meydana gelen artış, adsorpsiyonun endotermik olduğunu gōstermektedir.



Şekil 56. Sıcaklık değişiminin, PABA-NWF yüzeyine Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00, 50 mL 10 ppm Cd(II) çözeltisi.

4.4.4.7. PABA-NWF yüzeyine Cd(II) İyonları Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini

10 ppm Cd(II) çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonrası, adsorbe olmuş olan Cd(II) iyonları, PABA-NWF adsorbent yüzeyinden %3'lük HNO₃ ile desorbe edilmiştir. Şekil 4.49' da görüldüğü gibi 5 döngü yapılmıştır. Yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonrasında yaklaşık %100 desorpsiyon elde edildiği ve 5. döngü sonunda adsorpsiyon veriminde değişim gözlenmemiştir. Bu da elde ettiğimiz PABA-NWF adsorbentin Cd(II) iyonları adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 57. Cd(II) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00 ve 30 mL 10 ppm Cd(II) çözeltisi. Desorpsiyon parametreleri; 30 mL, %3 HNO₃, desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

4.4.5. PABA-NWF Yüzeyine Pb(II) İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları

4.4.5.1. Pb(II) İyonları Adsorpsiyonuna pH Etkisi

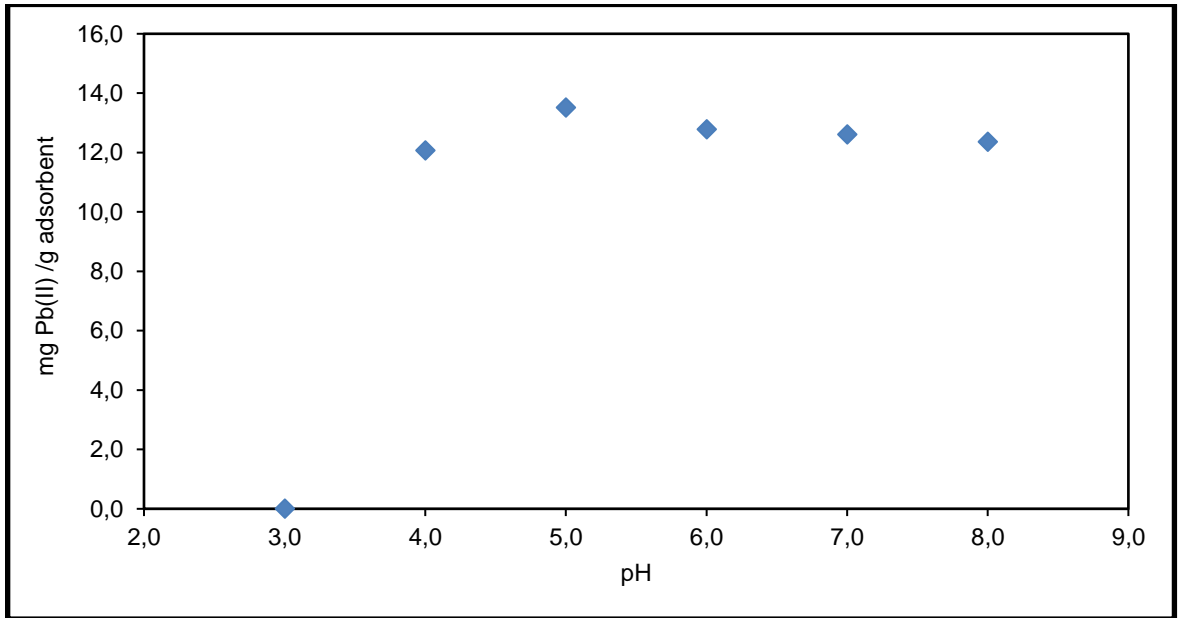
PABA-NWF adsorbentlerin Pb(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında ilk önce adsorpsiyonun pH ile nasıl değiştiği incelenmiştir. Pb(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan kurşun(II) nitrat (PbN₂O₆) tuzundan hazırlanan 10 ppm Pb(II) içeren çözeltiler farklı pH değerlerine ayarlanarak yaklaşık 20 mg ağırlığındaki PABA-NWF ile 24 saat süreyle muamele edilmiştir. Adsorpsiyon reaksiyonlarında 30 mL kullanılan çözeltilerden Pb(II) iyonları adsorpsiyonu, pH: 3,00 - 4,00 - 5,00 - 6,00 – 7,00 ve 8,00 olmak üzere altı farklı pH değerlerinde incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan, g adsorbent başına adsorplanan mg Pb(II)iyon miktarları grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon miktarının pH ile değişimi gözlenmiştir. Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi incelendiğinde düşük pH değerlerinde (asidik ortamda) adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu Şekil 4.50'de görülmektedir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin az olmasının sebebi asidik ortamda bulunan H₃O⁺ iyonlarının miktarının fazla olmasıdır. Ortamda bulunan H₃O⁺

iyonları adsorbent madde protonlayarak pozitif yüklemektedir. Böylece +2 yüklü olan Pb(II) iyonlarının adsorbent malzeme yüzeyi ile etkileşimi azalmaktadır. Buna karşın, daha yüksek pH'larda yüzeyin pozitif yükü azalacağından etkileşim artmaktadır [239].

Şekil 4.50'da gösterildiği gibi, adsorpsiyon miktarı pH: 5,00 değerinde maksimum değerine ulaşmış, bu değer sonrasında da yaklaşık olarak dengede kalmaktadır.

Pb(II) iyonları adsorpsiyonu için optimum pH değeri seçilen 5,00 değerinde elde edilen adsorpsiyon miktarı 13,52 mg Pb(II)/g adsorbent olarak belirlenmiştir. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için pH: 5,00 değeri, literatürde Pb(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarındaki pH değeriyle de örtüşmektedir [240].

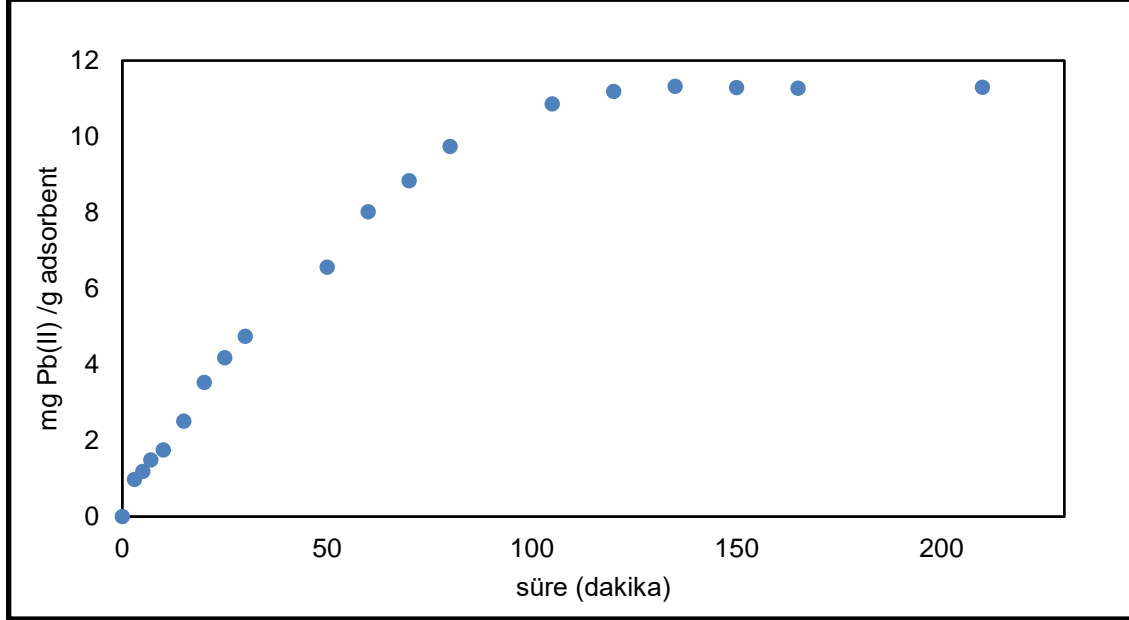


Şekil 58. PABA-NWF adsorbentin Pb(II) adsorpsiyonuna pH etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL, 10 ppm Pb(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C, 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.5.2. Pb(II) İyonları Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

PABA-NWF adsorbentlere Pb(II) iyonları adsorpsiyon çalışmasında optimum pH değeri belirlendikten sonra adsorpsiyon reaksiyonlarının ne kadar sürede dengeye ulaştığını bulmak için adsorpsiyon kinetik çalışmaları yapılmıştır. pH değeri 5,00 'a ayarlanmış 10 ppm Pb(II) çözeltisi kullanılarak 0-300 dakika aralığında farklı sürelerde örnekler alınarak, adsorpsiyon miktarı hesaplanmıştır. Şekil 4.51'de

grafiğe geçirilmiş Pb(II) iyonları adsorpsiyon miktarlarının süreyle değişimi görölmektedir. Garfik verileri değerlendirildiğinde, adsorpsiyon reaksiyonu yaklaşık 150 dakikada, adsorpsiyon dengesine ulaşmaktadır. Denge noktasında Pb(II) iyonları adsorpsiyon miktarı yaklaşık 11,29 mg Pb(II)/g adsorbent olarak bulunmuştur.

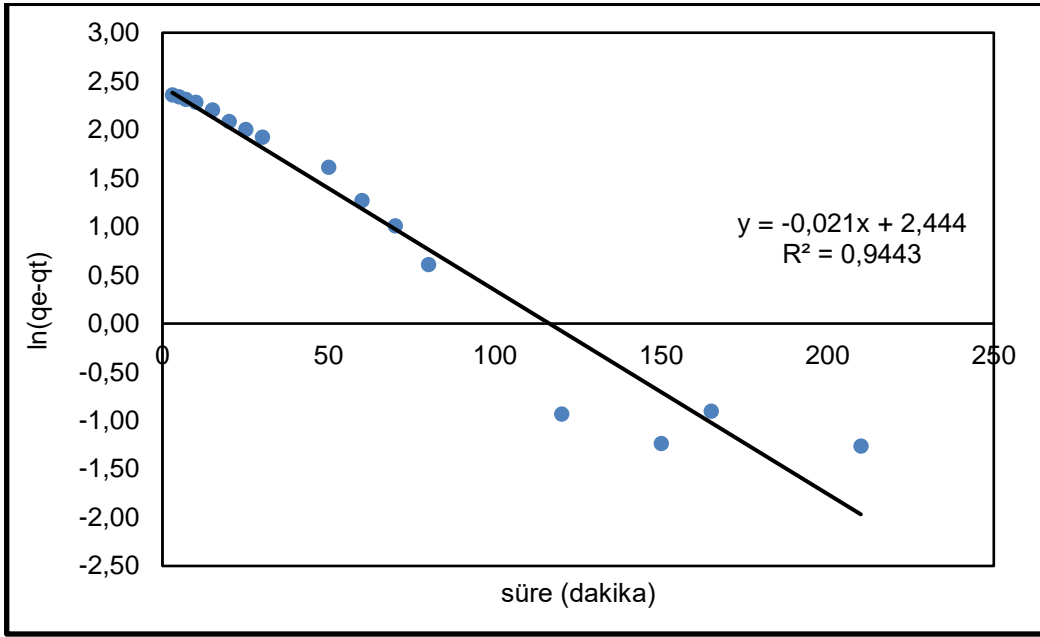


Şekil 59. PABA-NWF adsorbentin Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna, sürenin etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH 5,00 ve 50 mL, 10 ppm Pb(II) çözeltilisi, 20 mg adsorbent, 25 °C ve 200 rpm karıştırma hızı.

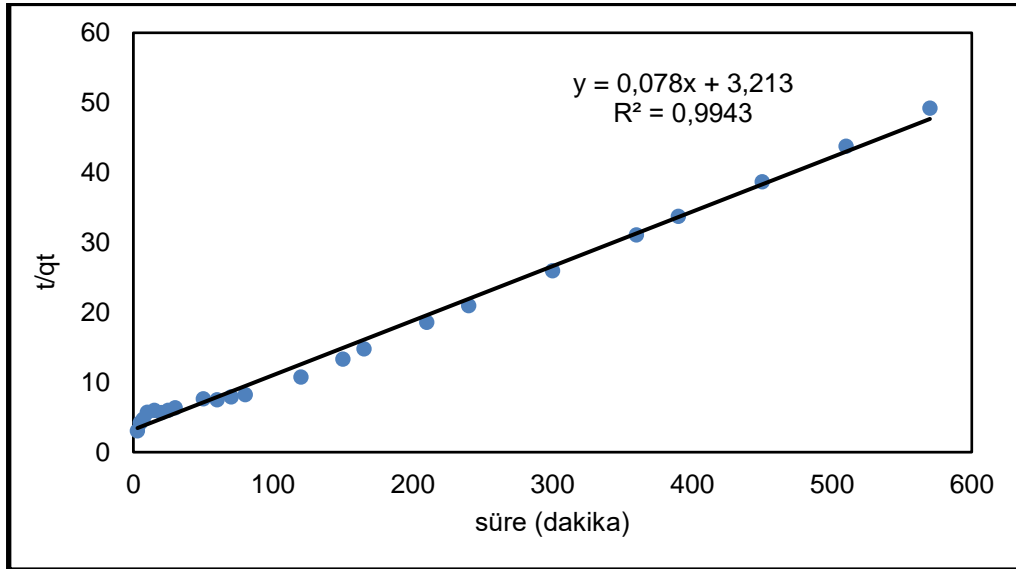
Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetik çalışmalarından ulaşılan sonuçlar, yalancı birinci ile yalancı ikinci derece kinetik denklemlerine uygulanarak hesaplamalar yapılmıştır. Yalancı birinci dereceye ait kinetik denklemine göre t'ye karşı ln(qe-qt) çizilen grafik Şekil 4.52'de, yalancı ikinci dereceye ait kinetik denklemine göre için t'ye karşı t/qt çizilen grafiği de Şekil 4.53'de yer almaktadır. Aşağıda yer alan çizelge 4.9'da ise her iki kinetik denklemden elde edilen veriler bulunmaktadır.

Çizelge 4.9. Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerinden hesaplanan sonuçlar.

Derişim	Yalancı birinci derece				Yalancı ikinci derece		
	Q _m (mg/g) (deneysel)	Q _m (mg/g) (teorik)	k ₁ (1/dk)	R ²	Q _m (mg/g) (teorik)	k ₂ (g/mg·dk)	R ²
10 ppm	11,29	10,51	0,021	0,9443	12,82	0,0018	0,9943



Şekil 60. Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik grafiği.



Şekil 61. Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik grafiği.

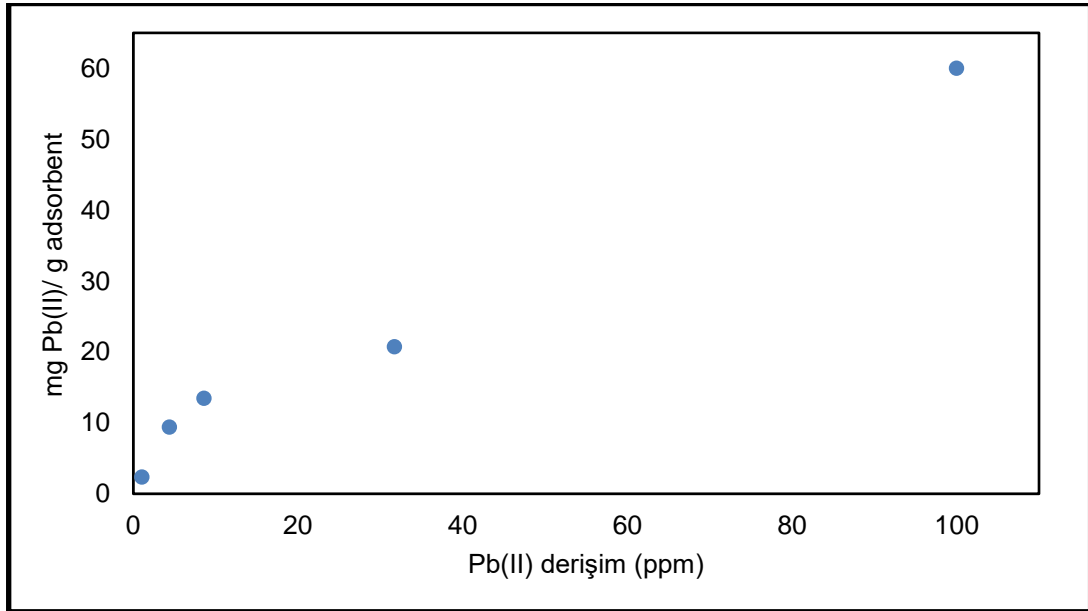
4.4.5.3. Pb(II) İyonları Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

PABA-NWF adsorbente Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda, başlangıç Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon miktarına etkisini incelemek üzere, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Pb(II) iyonu içeren çözeltiler ile sabit sıcaklık ve pH'ta 24 saat

süren adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 30 mL çözelti hacmine koyulan PABA-NWF 200 rpm hızında karıştırılarak, elde edilen veriler ICP-MS ile tayin edilerek, belirlenen adsorpsiyon miktarları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir.

Başlangıç Pb(II) derişimlerinin adsorpsiyona etkisi Şekil 4.54'te gösterildiği gibi başlangıç Pb(II) derişimi arttıkça, adsorpsiyon miktarında da artış gözlenmektedir. 1 ppm Pb(II) çözeltisinde adsorpsiyon miktarı 2,36 mg Pb(II) adsorbent iken 100 ppm Pb(II) çözeltisindeki adsorpsiyon miktarı ise 60,01 mg Pb(II)/g adsorbent olduğu gözlenmiştir.

Bu değerin literatür çalışmaları ile kıyaslandığında oldukça iyi adsorpsiyon miktarı olduğu görülmektedir.



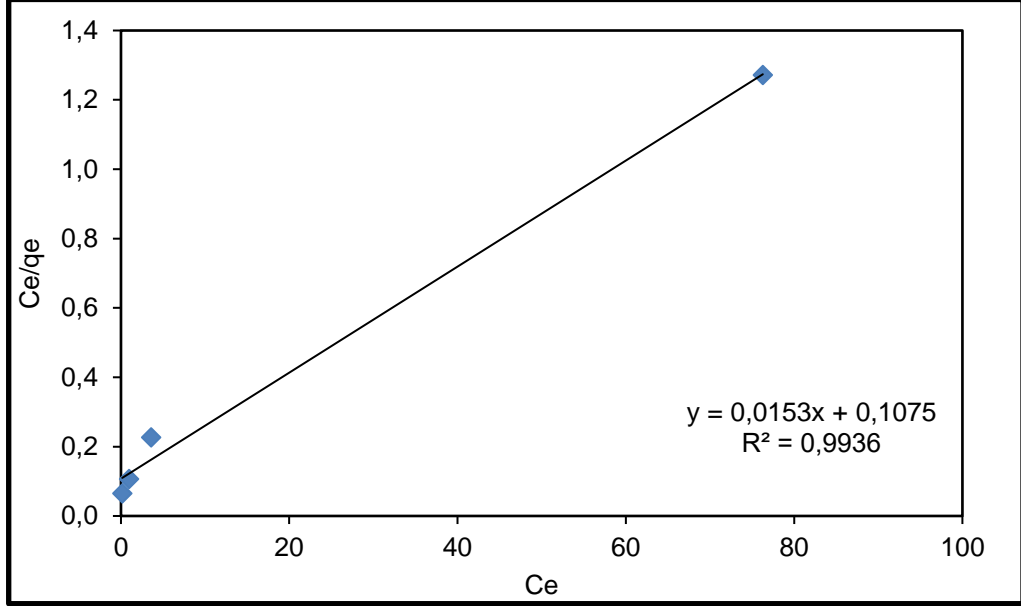
Şekil 62. PABA-NWF adsorbentin Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna, başlangıç derişimi etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH: 5,00, 30 mL Pb(II) çözeltisi, 20 mg adsorbent, 25 °C 200 rpm karıştırma hızı.

4.4.5.4. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

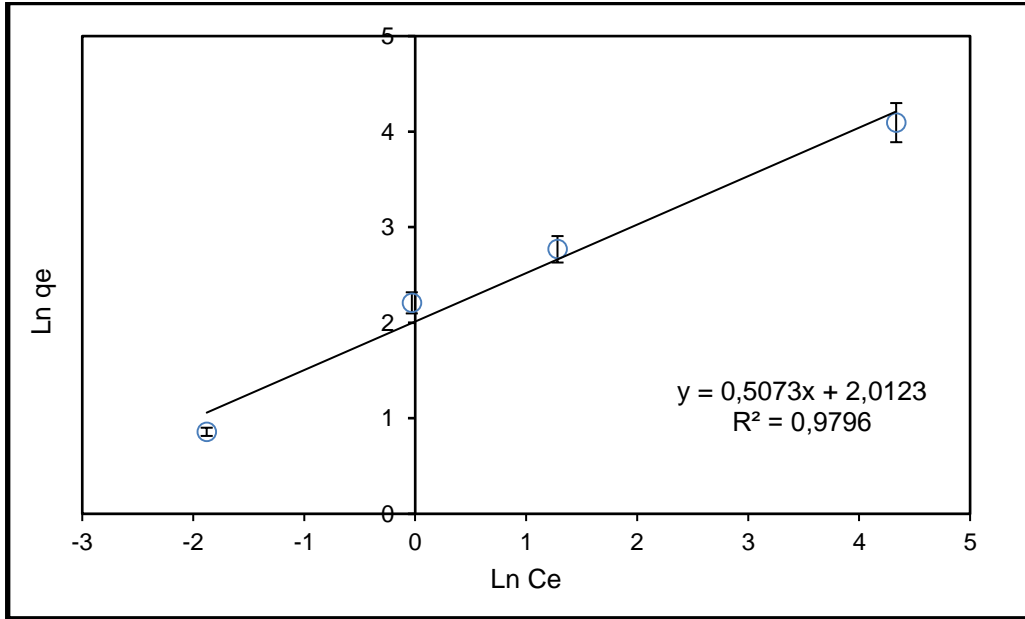
PABA-NWF yüzeyine Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonlarının hangi izoterm modeline uygun olduğunu açıklayabilmek için, Pb(II) iyonlarının derişim çalışmalarının yapıldığı deneysel veriler, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir adsorpsiyon denkleminde elde edilen C_e ve q_e değerleri

kullanılarak çizilen C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği Langmuir izotermi için, Freundlich adsorpsiyon denkleminde elde edilen $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği Freundlich izotermi için çizilmiştir.

Şekil 4.55'te gösterilen Langmuir ve Şekil 4.56'da gösterilen Freundlich izoterm grafiklerinden elde edilen ve değerlendirilen sonuçlar Çizelge 4.10'da belirtilmiştir.



Şekil 63. Pb(II) iyon adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.



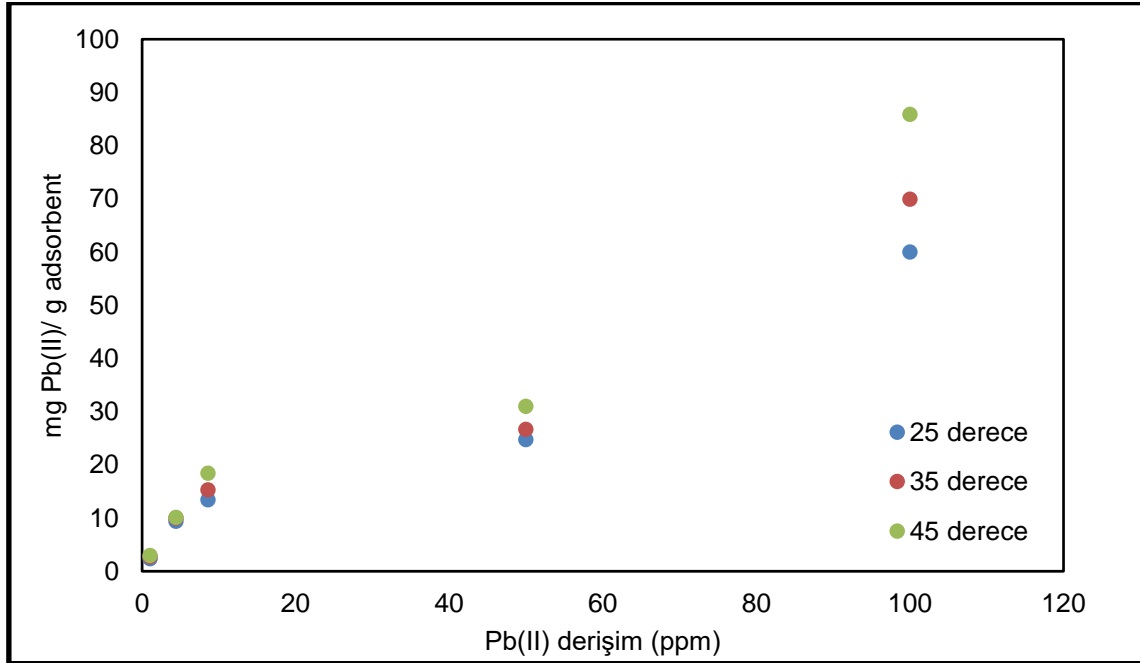
Şekil 64. Pb(II) iyon adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği.

Çizelge 4.10. Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich sabitleri

Langmuir	Freundlich
$q_m = 63,36$	$K_F = 7,48$
$K_L=0,1423$	$n = 1,971$
$R^2 = 0,9936$	$R^2 = 0,9796$

4.4.5.5. PABA-NWF Yüzeyine Pb(II) İyonları Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Pb(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında, sıcaklık değişiminin adsorpsiyon miktarını nasıl etkilediğini tespit edebilmek için, üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C ve 45 °C) derişim deneyleri yapılmıştır. Başlangıç Pb(II) iyonu derişimlerinin sıcaklıkta değişimini incelemek üzere, sabit pH değerinde 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Pb(II) iyonu içeren çözeltilerle 24 saat süren adsorpsiyon çalışmaları her üç sıcaklık için de yapılip elde edilen verilerin zamana karşı garfiği çizilmiştir.



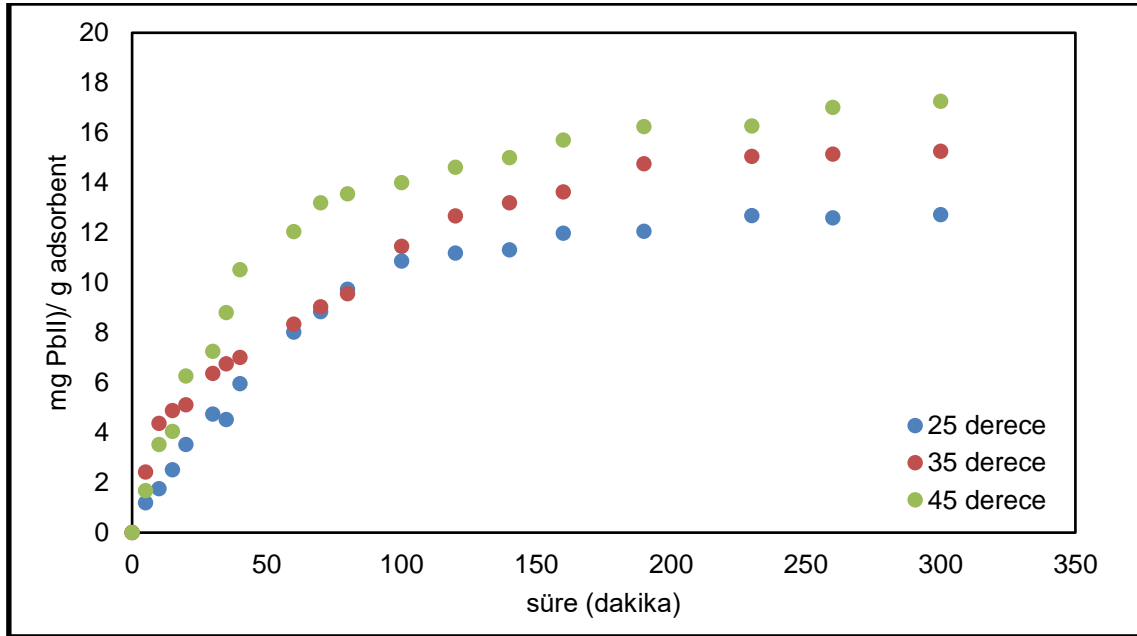
Şekil 65. Başlangıç Pb(II) derişimlerinin değişik reaksiyon sıcaklıklarında, adsorpsiyon miktarına etkisi. Reaksiyon parametreleri; 30 mL pH:5,00 olan çözeltiler, 24 saat reaksiyon süresi ve 200 rpm karıştırma hızı.

Şekil 4.57’de her derişim için adsorpsiyon miktarlarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, sıcaklık artışıyla beraber adsorpsiyon miktarının da arttığı

gözlenmektedir. Bu veriler değerlendirilerek PABA-NWF adsorbente Pb(II) adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olarak gerçekleştiğini söyleyebiliriz [36]. 100 ppm Pb(II) çözeltisinde 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon miktarı 60,01 mg Pb(II) g adsorbent iken, bu değer 35 °C'de 69,95 mg Pb(II) g adsorbent, 45 °C de ise 85,89 mg Pb(II) /g adsorbent' e yükselmiştir.

4.4.5.6. PABA-NWF yüzeyine Pb(II) İyonları Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Adsorpsiyon Kinetiğine Etkisi

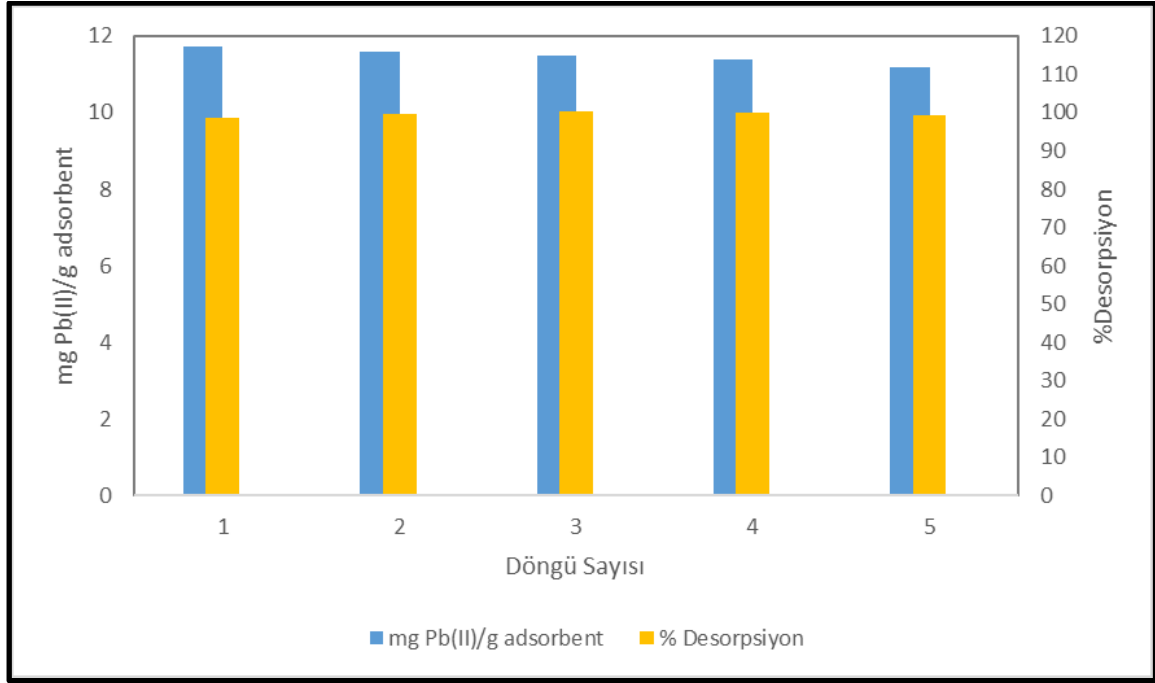
PABA-NWF kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda, adsorpsiyon denge süresinin sıcaklıkla değişimini incelemek üzere 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda, pH:5,00 olan 10 ppm Pb(II) çözeltisi kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır. Sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon denge süresinin değişimi Şekil 4.58' de gösterilmiştir. Her 3 sıcaklıkta da adsorpsiyon dengesine ulaşma süreleri, 150 dakika olduğu, adsorpsiyon miktarının sıcaklık artışıyla arttığı görülmektedir. Denge noktasında 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon miktarları sırasıyla; 12,73 mg Pb(II) /g adsorbent 15,26 mg Pb(II)/g adsorbent ve 17,26 mg Pb(II)/g adsorbenttir.



Şekil 66. Sıcaklık değişiminin, PABA-NWF yüzeyine Pb(II) iyonları adsorpsiyonuna etkisi. Reaksiyon parametreleri; pH:5,00, 50 mL, 10 ppm Pb(II) çözeltisi.

4.4.4.7. PABA-NWF yüzeyine Pb(II) İyonları Adsorpsiyonunun Tekrarlanabilirliğinin Tayini

10 ppm Pb(II) çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması sonrası, adsorbe olmuş olan Pb(II) iyonları, PABA-NWF adsorbent yüzeyinden %3'lük HNO₃ ile desorbe edilmiştir. Şekil 4.59' da görüldüğü gibi 5 döngü yapılmıştır. Yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışmaları sonrasında yaklaşık %100 desorpsiyon elde edildiği ve 5. döngü sonunda adsorpsiyon veriminde azalma olmadığı gözlenmiştir. Desorpsiyon çalışmaları sonucunda elde ettiğimiz sonuçlar, PABA-NWF adsorbentin Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 67. Pb (II) iyonlarına ait adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsü. Adsorpsiyon parametreleri; pH: 5,00, 30 mL 10 ppm Pb(II) çözeltisi. Desorpsiyon parametreleri; 30 mL, %3 HNO₃, desorpsiyon süresi: 1 saat, karıştırma hızı: 200 rpm, sıcaklık: 25°C.

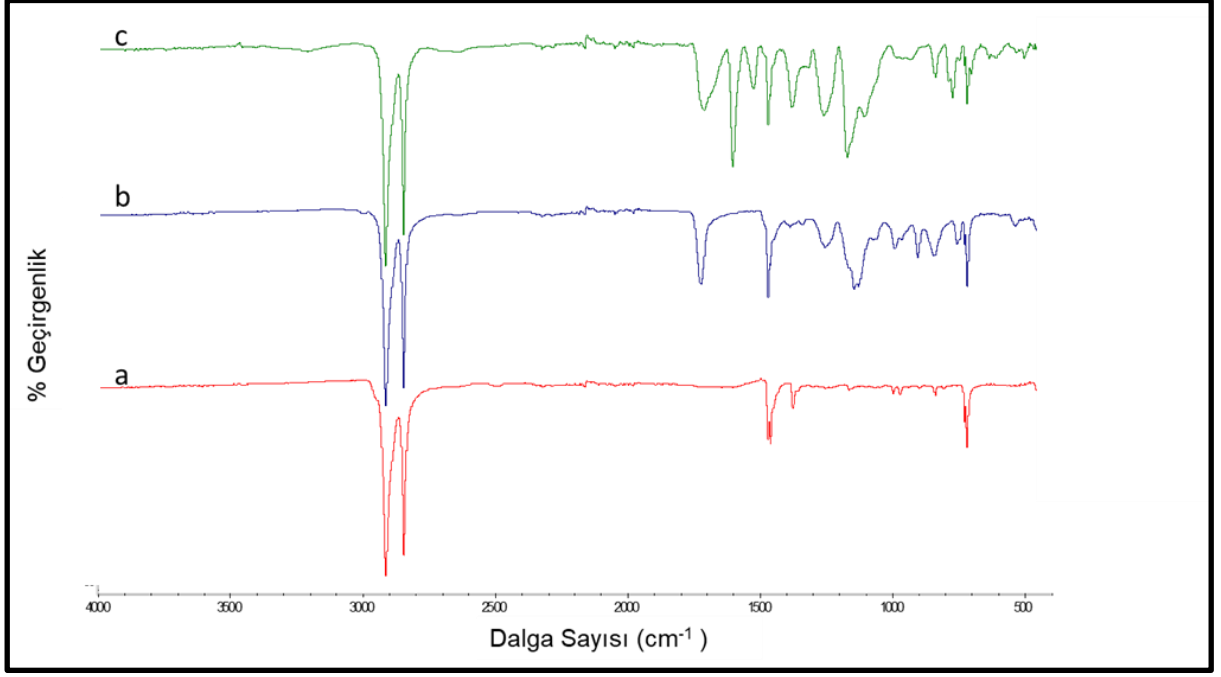
4.5. PABA-NWF Karakterizasyon Çalışmaları

4.5.1. Spektroskopik Analiz

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen, NWF, GMA-g-NWF ve PABA-NWF yapılarında bulunan fonksiyonel grupları ve bu yapılarda meydana gelen

değişiklikleri inceleyebilmek için elde edilen yapılara FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.60.'da NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF yapılarına ait FT-IR spektrumları gösterilmiştir. Şekil 4.60.a'da gösterilen NWF yapısına ait FT-IR spektrumunda; 2966 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ antisimetrik gerilme), 2917 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ antisimetrik gerilme), 2847 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ simetrik gerilme) pikleri gözlenmiştir. GMA aşılama sonrası gözlenen pikler ise, NWF yapısındaki piklere ek olarak GMA'ye ait karakteristik bantlar gözlenmiştir. 1740 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi), 1263 cm^{-1} epoksi halkasına ait ($-\text{C}-\text{O}-$ ester titreşimi), 3110 cm^{-1} epoksi halkasına ait ($-\text{CH}$ gerilme titreşimi), 905 cm^{-1} ve 842 cm^{-1} değerlerinde ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ epoksi halkasına ait titreşim) olarak gözlenen pikler GMA yapısındaki epoksi halkasına ait karakteristik piklerdir. GMA yapısına ait karakteristik piklerin görülmesi, aşılama reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Bu sonuçların literatür çalışmalarıyla da uyumlu olduğu görülmüştür [241].

PABA modifikasyonu sonrasında, PABA yapısına ait karakteristik pikler Şekil 4.60.c'de görülmektedir. 1750 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}-$ gerilme titreşimi), 1461 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-$ gerilmesi), 971 cm^{-1} ($-\text{O}-\text{H}$ -eğilme), 1320 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-$ gerilme) ve 2500 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} de gözlenen pikler, PABA yapısında bulunan halka yapısına ($-\text{O}-\text{H}-$ gerilme) ait piklerdir. 4.60.c'de modifikasyon sonrasında, GMA yapısına ait 1263 cm^{-1} ve 1740 cm^{-1} karakteristik piklerin kaybolması, PABA modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 68.a; NWF b; GMA-g-NWF c; PABA-NWF yapılarına ait FT-IR spektrumları.

4.5.2. Elemental Analiz

NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF yapılarında %N, %C ve %H elemental analiz sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir. NWF yapısında % 88,2 C ve %11,8 H olduğu tespit edilmiştir. NWF’in GMA ile aşılmasından sonra elde edilen yapıda ise %76,4 C ve %9,0 H olduğu gözlenmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi GMA’nın aşılama sonrasında yapıya oksijen girmesi sebebiyle C ve H yüzdelerinin azaldığı gözlenmiştir. GMA-g-NWF yapısının PABA ile modifikasyon sonrası kumaş yapısında N elementi belirlenmiştir. PABA-NWF yapısında %2,5 N elementinin gözlenmesi, PABA yapısında bulunan amino gruplarının GMA-g-NWF yüzeyine başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.11. Elde edilen yapıların elemental analiz sonuçları.

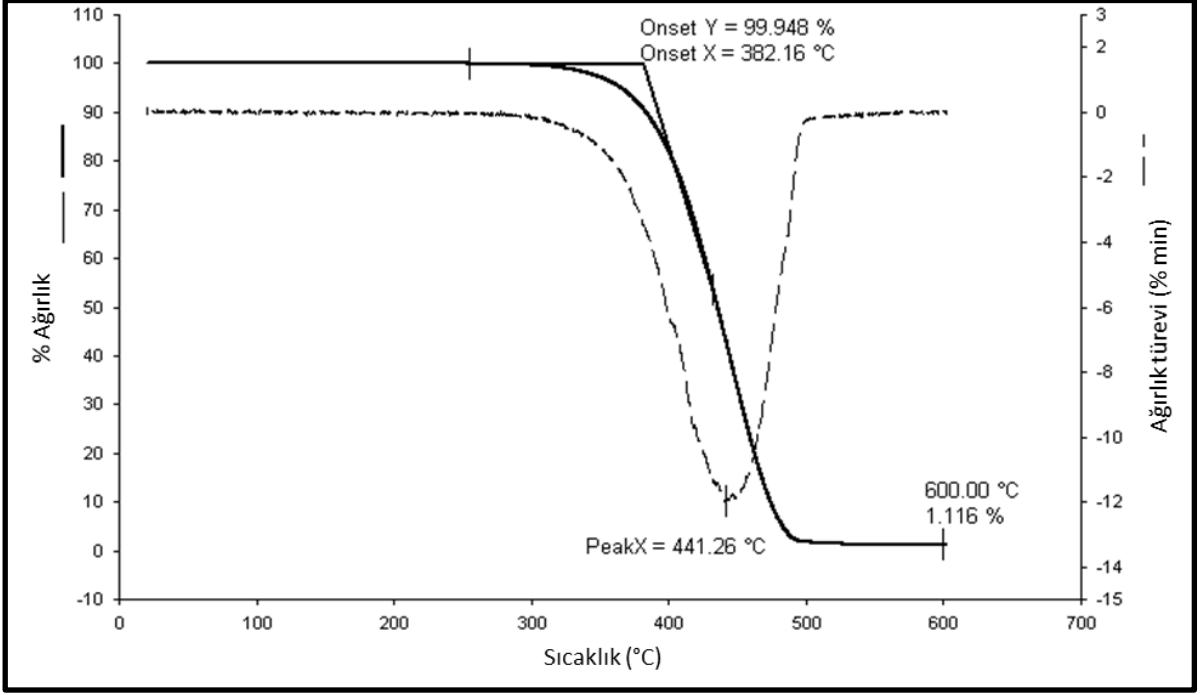
	%N	%C	%H	%O
NWF	0,00	88,2	11,8	-
GMA-g-NWF	0,00	76,4	9,0	14,5
PABA-NWF	2,5	71,0	7,3	19,0

4.5.3. Isısal Karakterizasyon

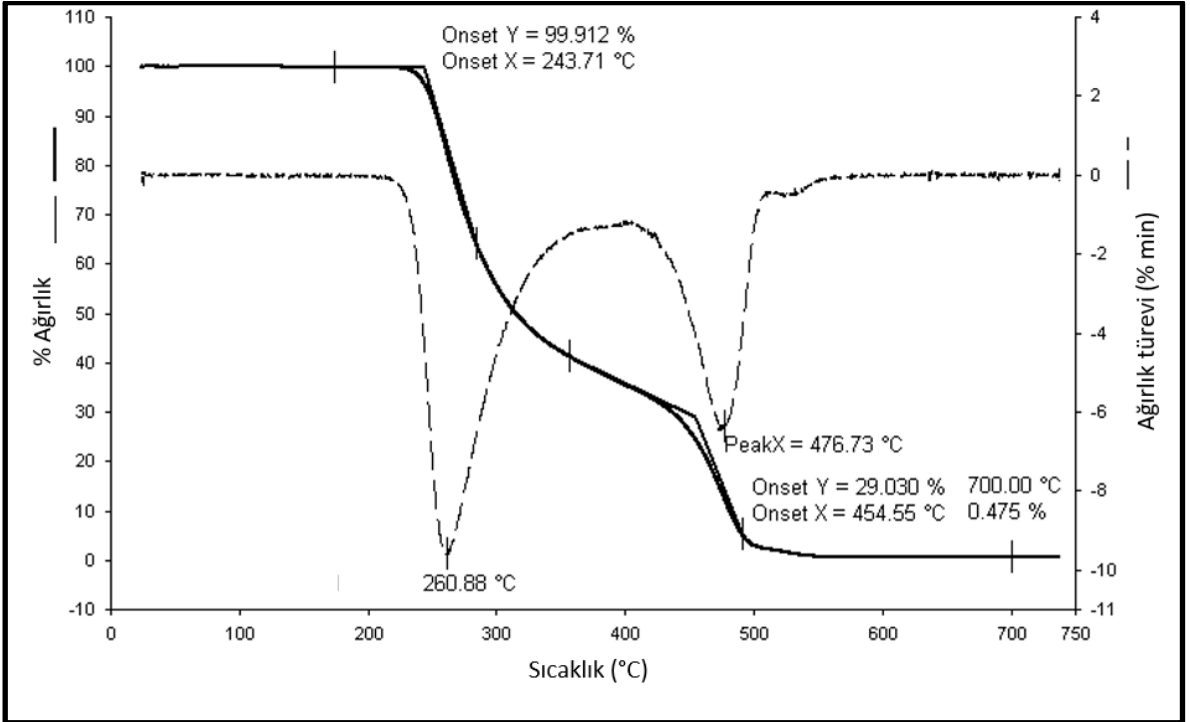
Çalışmalarda elde edilen, NWF, GMA-g-NWF ve PABA-NWF yapılarının ısısal davranışlarını incelemek üzere, termogravimetrik analizler (TGA) yapılmıştır. TGA analizi azot atmosferinde 10°C/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. NWF, GMA-g-NWF ve PABA-NWF yapılarına ait dinamik termogram ve türevleri Şekil 4.61.a, 4.60.b ve 4.60.c'de gösterilmiştir. Şekil 4.61.a' da NWF yapısına ait termogram görülmektedir, termogramdan anlaşılacağı üzere bozunma tek basamaklı olarak gerçekleşmektedir. NWF ısısal kararlılığını yaklaşık 300°C' ye kadar korumakta, ısısal bozunma yaklaşık 330°C'de başlayıp yaklaşık 490°C' de sonlanmaktadır. Maksimum bozunmanın meydana geldiği sıcaklığı 444°C' dir. Isısal bozunma sonrasında ise 600°C'de yaklaşık %1,11 artık kaldığı gözlenmiştir.

4.60.b' de aşılama sonrası oluşan GMA-g-NWF yapısına ait termogramdan görüldüğü gibi, yapıya GMA katıldığında ısısal bozunma 2 basamaklı olarak gerçekleşmektedir. GMA-g-NWF yapısına ait büyük kütle kaybının gözlemlendiği ilk bozunma yaklaşık 240°C' de başlayıp 360°C'de bitmektedir, maksimum bozunma sıcaklığı 260°C'dir ve yaklaşık %65'lik kütle kaybı olduğu gözlenmektedir. İlk basamaktaki kütle kaybının GMA yapısına ait olduğu düşünülmektedir, literatürde yapılan benzer çalışmalardaki sonuçlarla benzerlik gözlenmektedir [204]. İkinci bozunma basamağı ise 390°C'de başlayıp yaklaşık 480°C'de son bulmaktadır ve bu basamakta gözlenen kütle kaybı yaklaşık %30'dur. İkinci basamaktaki kütle kaybı türevinin 4.60.a' da gösterilen NWF yapısına benzer olması, bu bozunmanın NWF'e ait olduğunu göstermektedir. GMA-g-NWF yapısına ait bozunma sonrası 700°C sıcaklıkta %0,475 artık kaldığı gözlenmiştir.

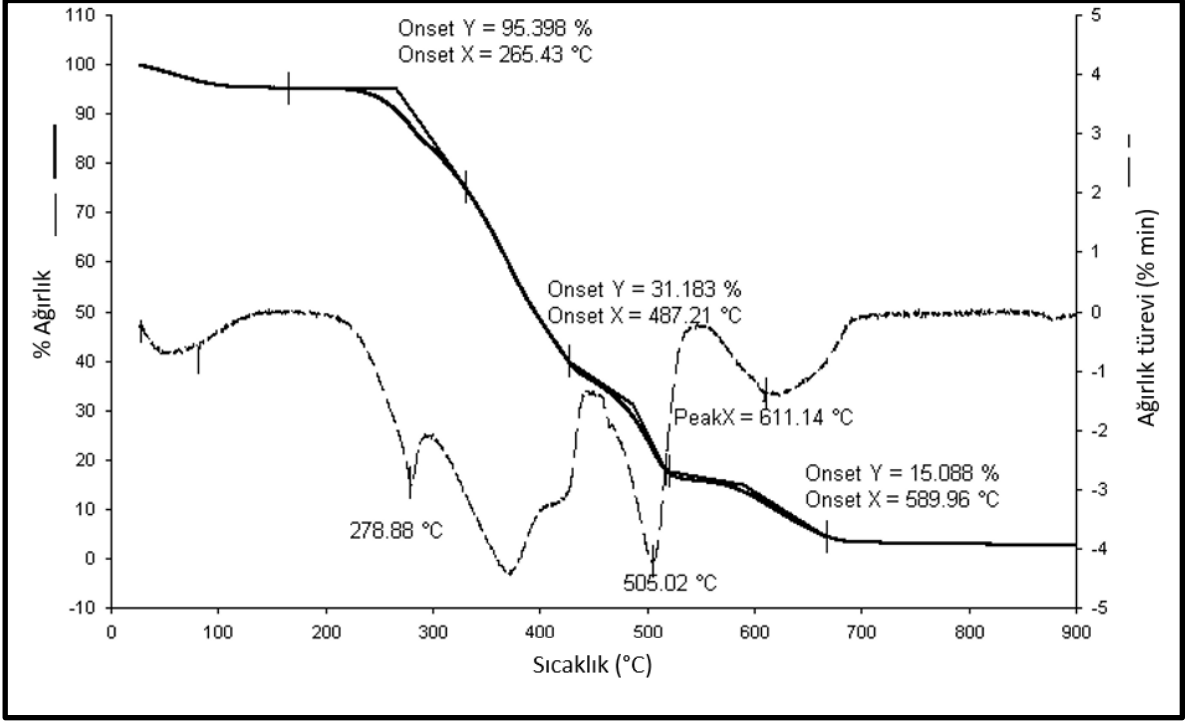
Şekil 4.61.c'de verilen PABA-NWF ait termogramda 3 basamaklı bozunma görülmektedir. PABA-NWF yapının ısısal kararlılığını yaklaşık 200C'ye kadar sabit kalmaktadır. Isısal olarak gözlenen ilk bozunmaya ait sıcaklık değeri yaklaşık 200°C olup, bozunma yaklaşık 430°C'de son bulmaktadır ve maksimum bozunma sıcaklığı 278°C'dir. İkinci bozunma basamağının maksimum bozunma sıcaklığı 505°C'dir. Üçüncü bozunma ise, ise yaklaşık 550°C'de başlayıp yaklaşık 680°C'de sona ermektedir, gözlenen maksimum bozunma sıcaklığı 611°C'dir. Isısal bozunma sonucunda 700°C'de %2.0 artık kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 69.a; NWF' ya ait termogram ve türevleri.



Şekil 70.b; GMA-g-NWF'e ait termogram ve türevleri.



Şekil 71.c; PABA-NWF'e ait termogram ve türevleri.

4.5.4. XPS Analizi

NWF yapılar üzerine GMA aşılması ve sonrasında gerçekleştirilen PABA modifikasyonu ve metal adsorpsiyonu sonrasında yapıların yüzeylerinde oluşan kimyasal değişiklikler XPS analizi ile incelenmiştir. Elde edilen, NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF ve metal adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait XPS spektrumları Şekil 4.62' de verilmiştir. Yapıların yüzeylerinde tayin edilen elementlere ait yüzde bileşim değerleri Çizelge 4.12 ve bu elementlerin bağlanma enerji değerleri de Çizelge 4.13' de verilmiştir.

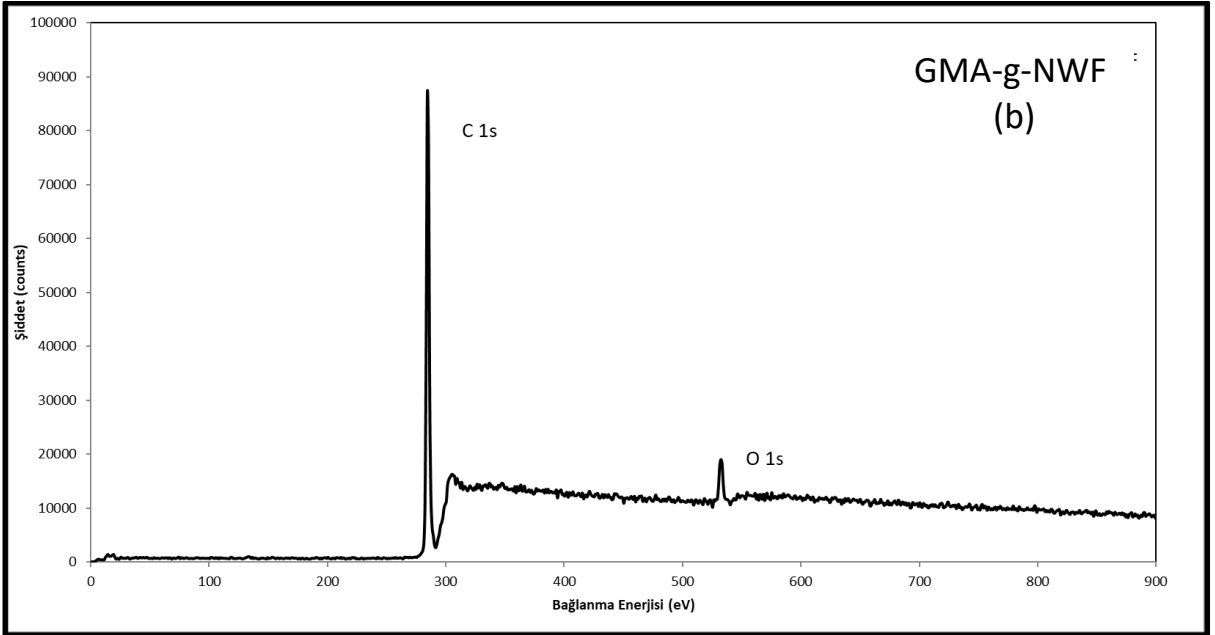
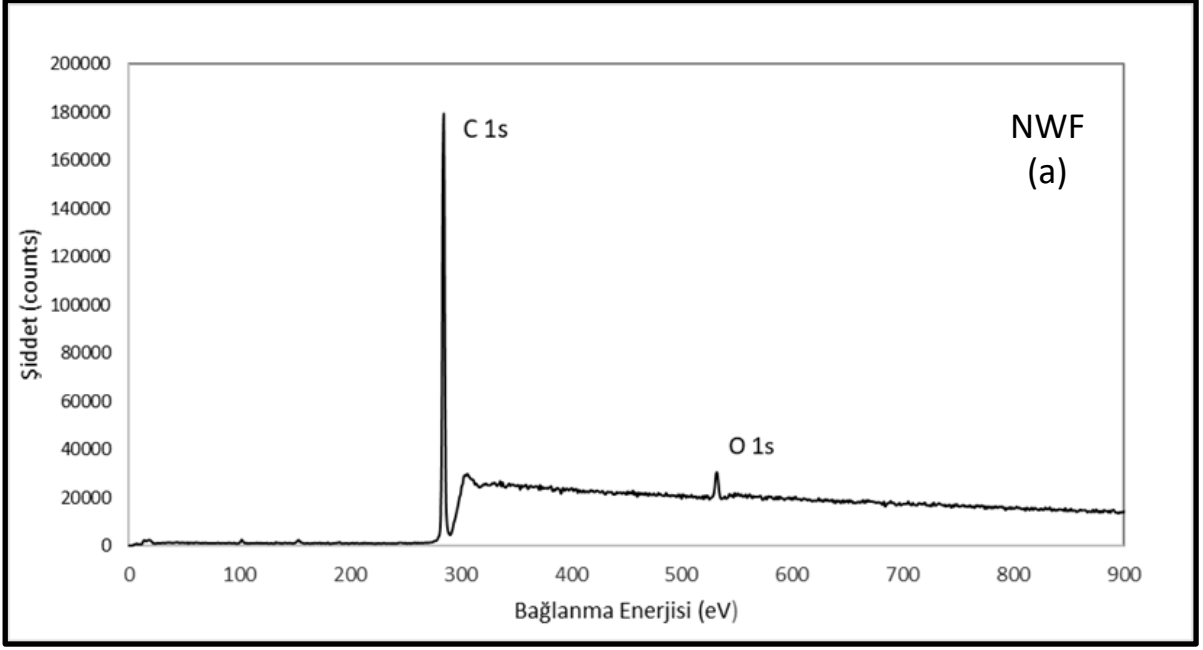
Çizelge 4.12. Yüzeydeki elementlerin XPS analizi yapılarak elde edilen % bileşimi.

	Yüzeydeki Elementlerin Bileşimi (%)		
	C 1s	O 1s	N 1s
NWF	96,24	3,76	-
GMA-g-NWF	93,64	6,36	-
PABA-NWF	85,45	12,28	2,27

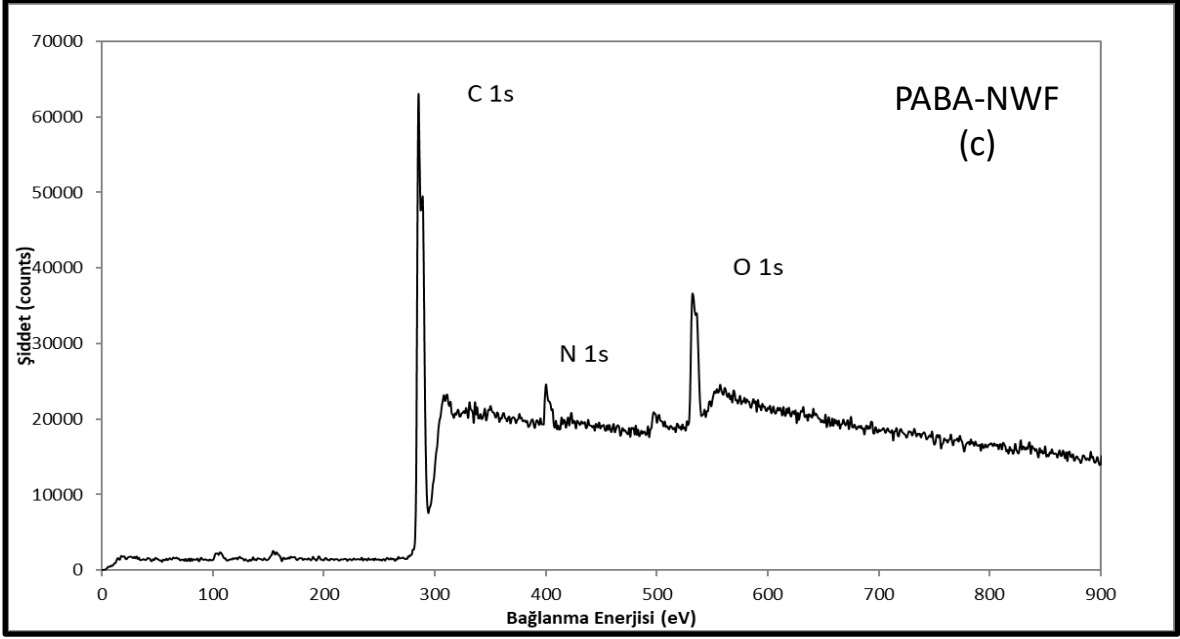
Çizelge 4.13. Yüzeydeki elementlerin XPS analizi ile belirlenmiş bağlanma enerjileri.

	Bağlanma Enerjileri (eV)		
	C 1s	O 1s	N 1s
NWF	284,86	531,89	-
GMA-g-NWF	284,33	532,11	-
PABA-NWF	286,01	532,99	400,26

Şekil 4.62.a'da NWF yapının XPS spektrumunda 284,86 eV ve 531,89 eV değerlerinde gözlenen iki pik sırasıyla, % bileşimi 96,24 olan C (1s) ve bileşimi %3,76 olan O (1s) elementlerine aittir. GMA aşılması sonrasında elde edilen GMA-g-NWF yapısına ait XPS spektrumu Şekil 4.62.b'de verilmiştir. GMA-PABA yapısının XPS spektrumunda 284,33 eV ve 532,11 eV değerlerinde gözlemlenen iki tane pik sırasıyla, %93,64 C (1s) ve % bileşimi 6,36 olan O (1s) elementlerine karşılık gelmektedir. GMA aşılması sonrasında, ortama GMA yapısından gelen O elementi var olduğundan, oksijene ait % bileşim artmaktadır. Buradan da anlaşılacağı üzere, aşılama işlemi sonrasında NWF yüzeyindeki %C miktarı azalıp %O miktarının artışı, bize aşılama işleminin başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. PABA modifikasyonu sonrasında elde edilen yapıya ait XPS spektrumu Şekil 4.62.c'de gösterilmiştir.



Şekil 72.a; NWF b; GMA-g-NWF yapılarına ait XPS spektrumları.



Şekil 73 c; PABA-NWF yapılarına ait XPS spektrumu.

PABA-NWF yapısına ait spektrumda % bileşimi 85,45'e düşen C (1s)' e ait pik 286,01 eV, %12,82 O (1s)'e ait pik 532,99 eV, %2,27 bileşiminde yapıya yeni katılan N (1s)' e ait pik 400,26 eV'da gözlenmiştir. Yapıda N (1s)'e ait pikin gözlenmesi, PABA fonksiyonel grupların NWF yüzeyine bağlanması sonucunda, PABA yapısında bulunan amino gruplarından kaynaklanmaktadır. XPS analiz spektrumları incelendiğinde, NWF yapısına GMA aşılmasının ve sonrasında gerçekleştirilen PABA modifikasyonunun başarılı bir şekilde tamamlandığını söyleyebiliriz.

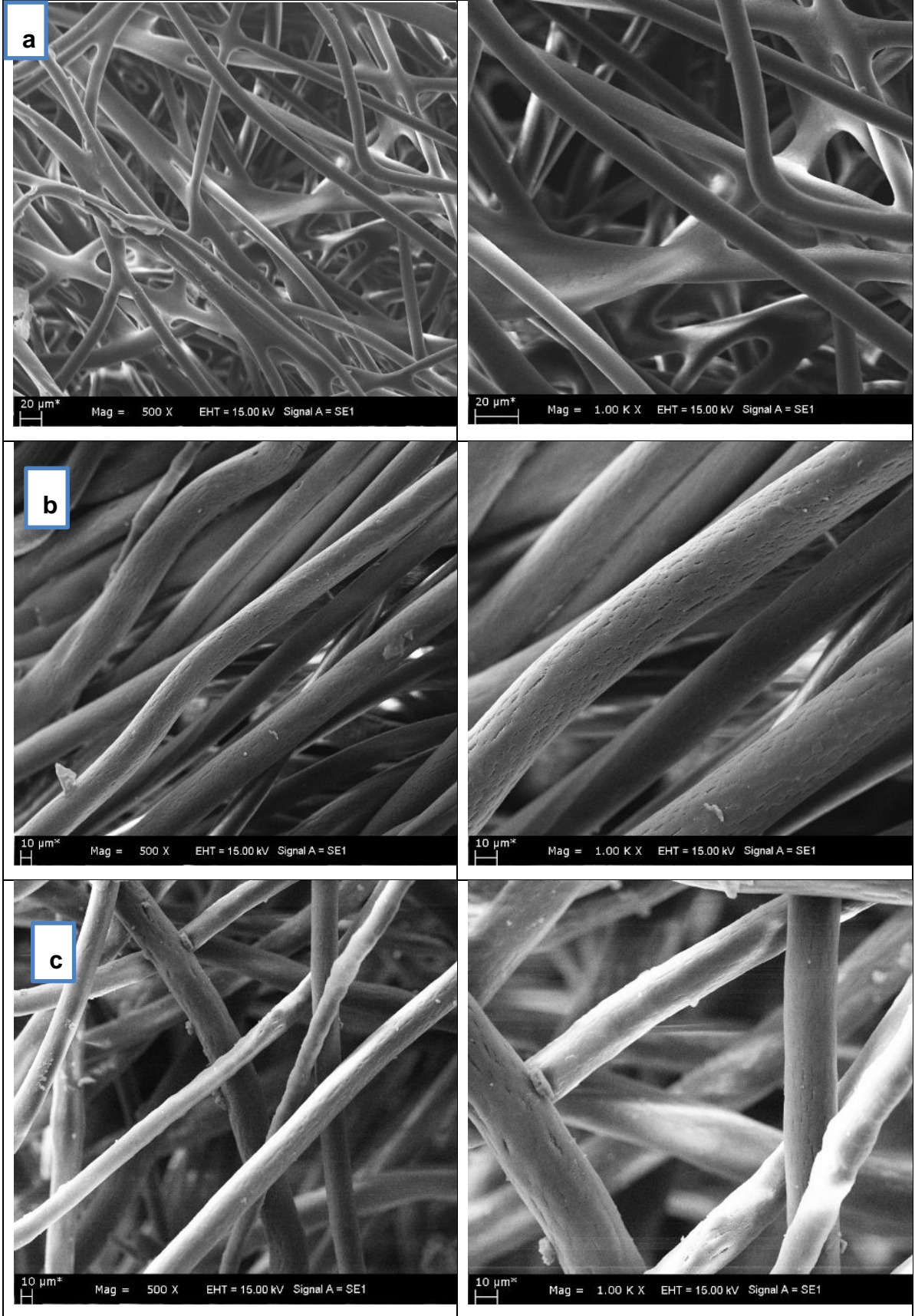
4.5.5. SEM Analizleri

NWF üzerine, plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu tekniği kullanılarak gerçekleştirilen GMA aşılması ve sonrasında, GMA-g-NWF yapıların PABA ile modifikasyonu sonrasında yapıların yüzeylerinde oluşabilecek morfolojik değişimler taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 4.63a'da NWF yapısına ait, Şekil 4.63b'de GMA-g-NWF'e ait, Şekil 4.63c'de ise PABA-NWF'e ait yapıların SEM görüntüleri verilmiştir.

Şekillerde görüldüğü üzere, NWF yapıların lif çapları GMA ile aşılma sonrası ve PABA modifikasyonu sonrasında artmıştır. NWF yapılarında ortalama 11,28 µm

iken, %115 GMA aşılandıktan sonra yapıların ortalama çapı ise yaklaşık 34,32 μm 'ye yükselmiştir. 4 saat süren PABA modifikasyonu sonrasında ise ortalama lif çaplarında fazla bir artış gözlenmemiştir. Elde edilen %80 modifikasyon sonrasında ortalama lif çapları yaklaşık 36,92 μm olarak ölçülmüştür.

NWF yüzeyinde bulunan makro gözenek yapısının düzgün bir şekilde olması, NWF yapılar üzerinde gerçekleştirilen aşılama ve modifikasyon reaksiyonları sonrası NWF yapısında fiziksel olarak herhangi bir bozunma olmadığını göstermektedir. SEM analizleri sonucu, kimyasal modifikasyon reaksiyonu sonrasında NWF yapıların bütünüyle korunduğu, elde edilen SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. SEM analizleri sonucunda kimyasal modifikasyon reaksiyon sonrasında elde edilen NWF yapıların fiziksel yapısının bütünüyle korunduğu elde edilen SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir.



Şekil 74. a; NWF' e ait 500x, ve 1000x' deki SEM görüntüleri, b; GMA-g-NWF' e ait 500x, ve 1000x' deki SEM görüntüleri, c; PABA-NWF' e ait 500x, ve 1000x' deki SEM görüntüleri.

4.5.6. EDX Analizleri

NWF, GMA-g-NWF ve PABA-NWF yapılarında bulunan elementlerin % bileşimlerini tespit edebilmek için yapılara EDX analizi yapılmıştır. Elde edilen EDX spektrumları Şekil 4.64'te verilmiştir.

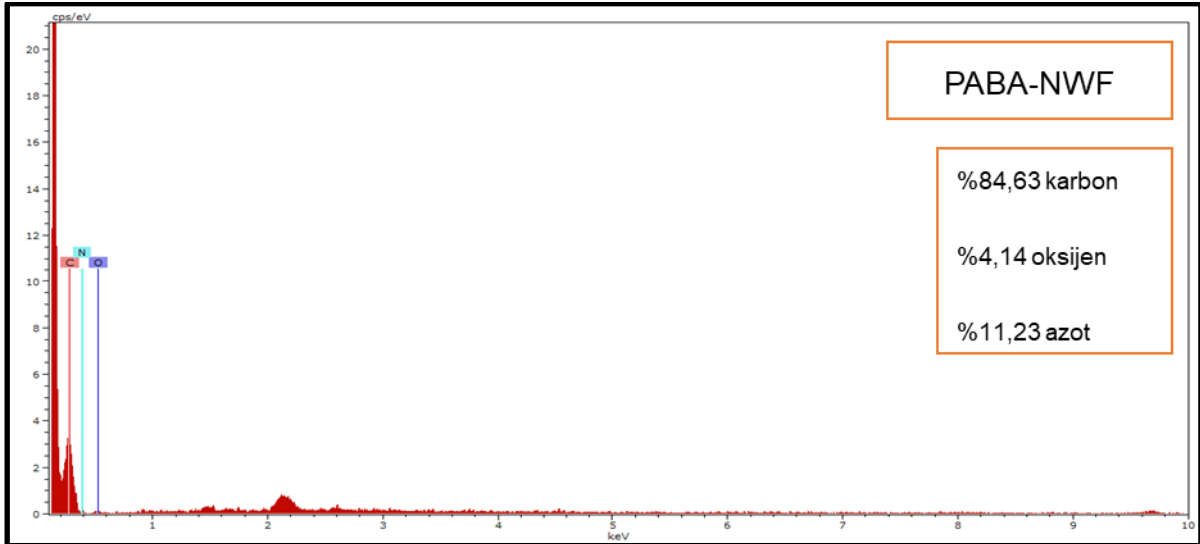
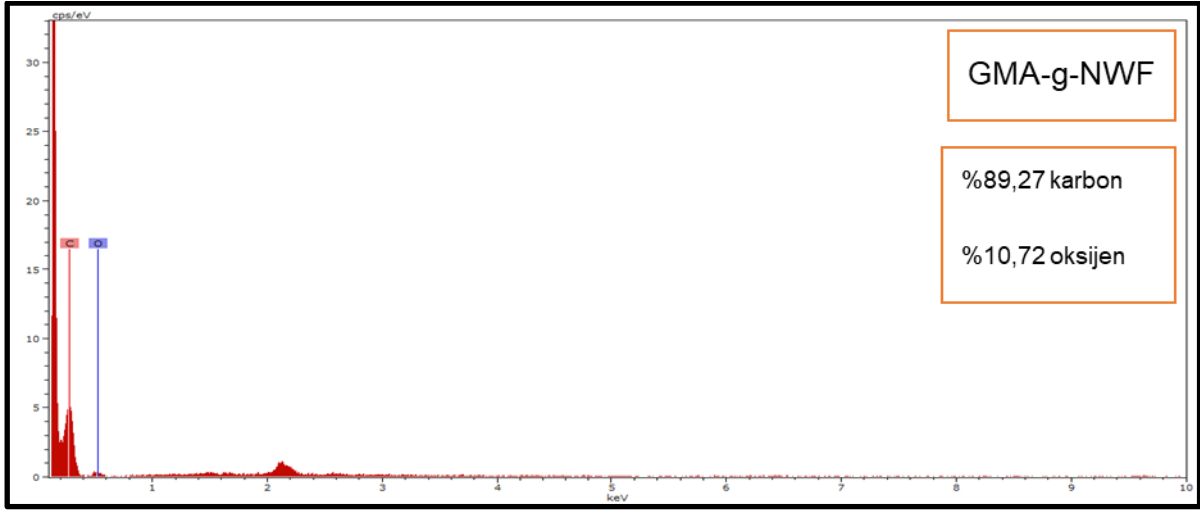
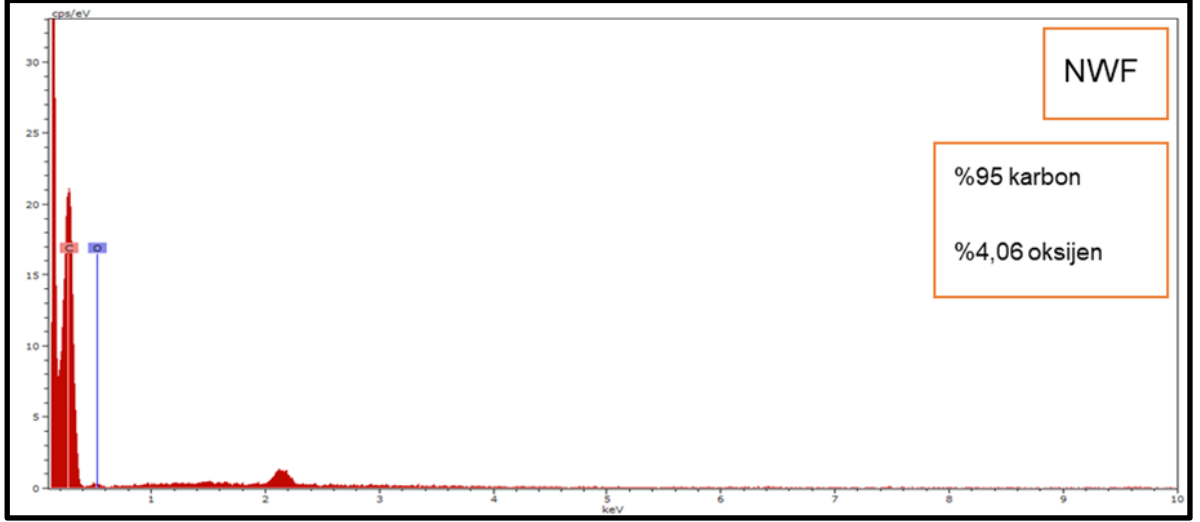
Spektrumlar incelendiğinde, yapılarda bulunan elementlerin % bileşimleri de Çizelge 4.14'de gösterilmiştir. NWF'e ait spektrumdan, NWF yapısında %95,9 karbon ve %4,06 oksijen olduğu belirlenmiştir.

NWF yapıların GMA ile aşılmasından sonra ise karbon elementinin pik şiddetinin %89,27 ve %10,72 oksijen olduğu görülmektedir. Oksijen yüzdesindeki artışın GMA yapısında bulunan epoksi grubundan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. PABA-NWF yapısına ait EDX pikleri incelendiğinde ise, PABA yapısında bulunan azot atomlarının yapıya katıldığı, fonksiyonel grupların yüzeye bağlanması sonucunda yüzeyde azot atomlarının bağlandığı görülmektedir. Yapıda %11,23 azot tespit edilirken, karbon ve oksijen yüzdelerinde azalma gözlenerek %84,63 karbon ve %4,14 oksijen olduğu görülmektedir.

Elde edilen yapıların EDX analizleri sonuçları, aşılama ve modifikasyon çalışmalarının başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

Çizelge 4.14.. EDX analizi ile, kumaş yapılar üzerinde belirlenmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.

Örnek	Elementlerin Bileşimi (%Kütle)		
	Karbon	Oksijen	Azot
NWF	95,90	4,06	-
GMA-g-NWF	89,27	10,72	-
PABA-NWF	84,63	4,14	11,23

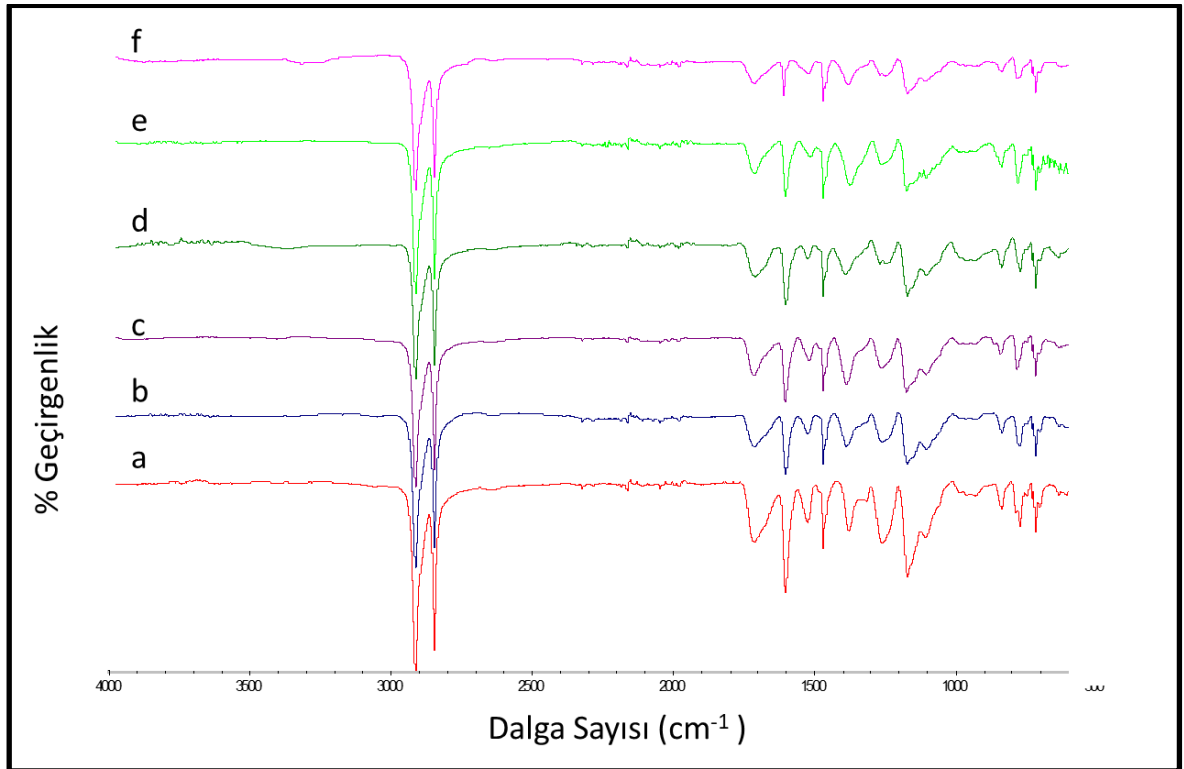


Şekil 75. NWF, GMA-g-NWF, PABA-NWF yapılarına ait EDX spektrumları.

4.6. Metal İyonları Adsorpsiyonu Sonrası PABA-NWF Karakterizasyon Çalışmaları

4.6.1. Spektroskopik Analiz

Adsorpsiyon sonrası, Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait spektrumlar Şekil 4.65'de gösterilmektedir. Şekil 4.65.a'da 971 cm^{-1} (-O-H- eğilme titreşimi) piki, metal adsorpsiyonları sonrası kaybolmuştur. NWF yapısına ait spesifik olan 1750 cm^{-1} (-C=O gerilme titreşim) bantlarındaki kaymalar, metal iyonlarının yapıya (-C=O) grubuyla etkileşerek katıldığını göstermektedir. Şekil 4.65.'de Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonlarından sonra gözlenen büyük değişikliklerin oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bu da adsorplanmış metal iyonlarının PABA-NWF üzerine adsorpsiyonun mekanizmasının aynı olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar literatürde yapılan benzer çalışmalar ile benzerlik göstermektedir [242].



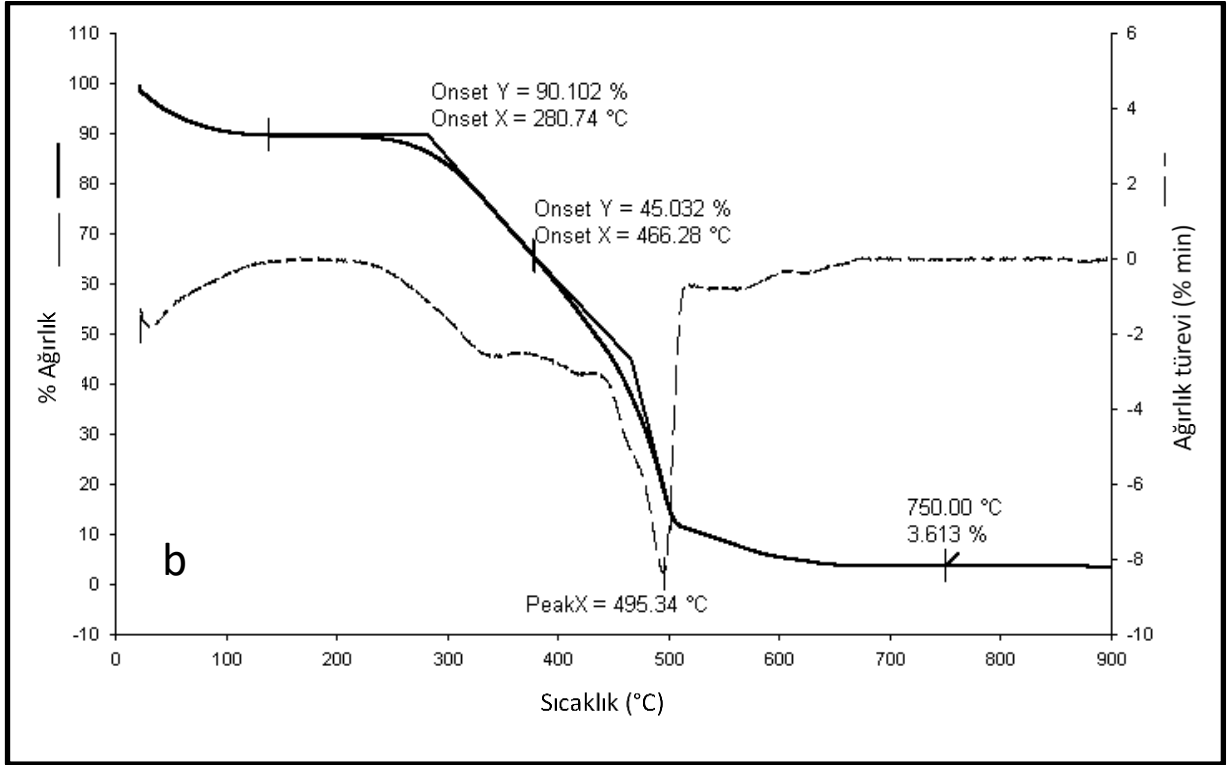
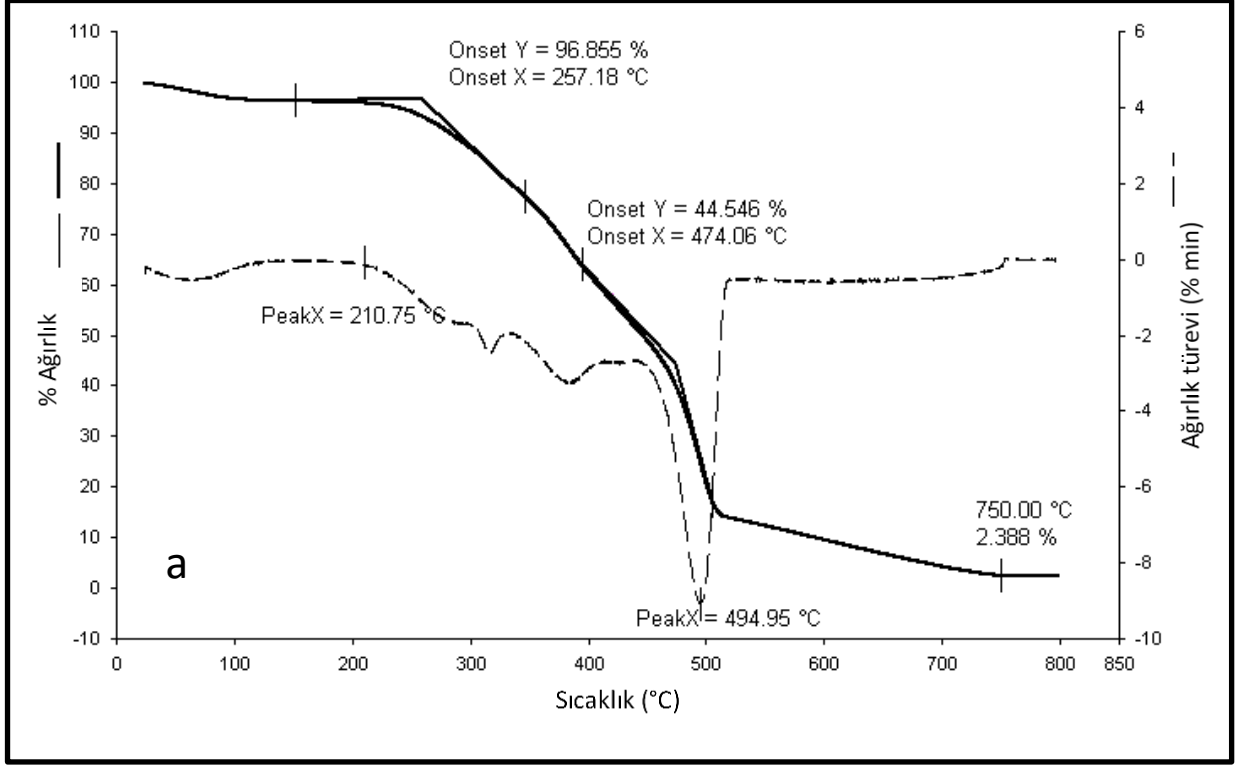
Şekil 76.a; PABA-NWF b; Cu(II) c; Co(II) d; Cr(III) e; Cd(II) ve f; Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait FT-IR spektrumları.

4.6.2. Isısal Analiz

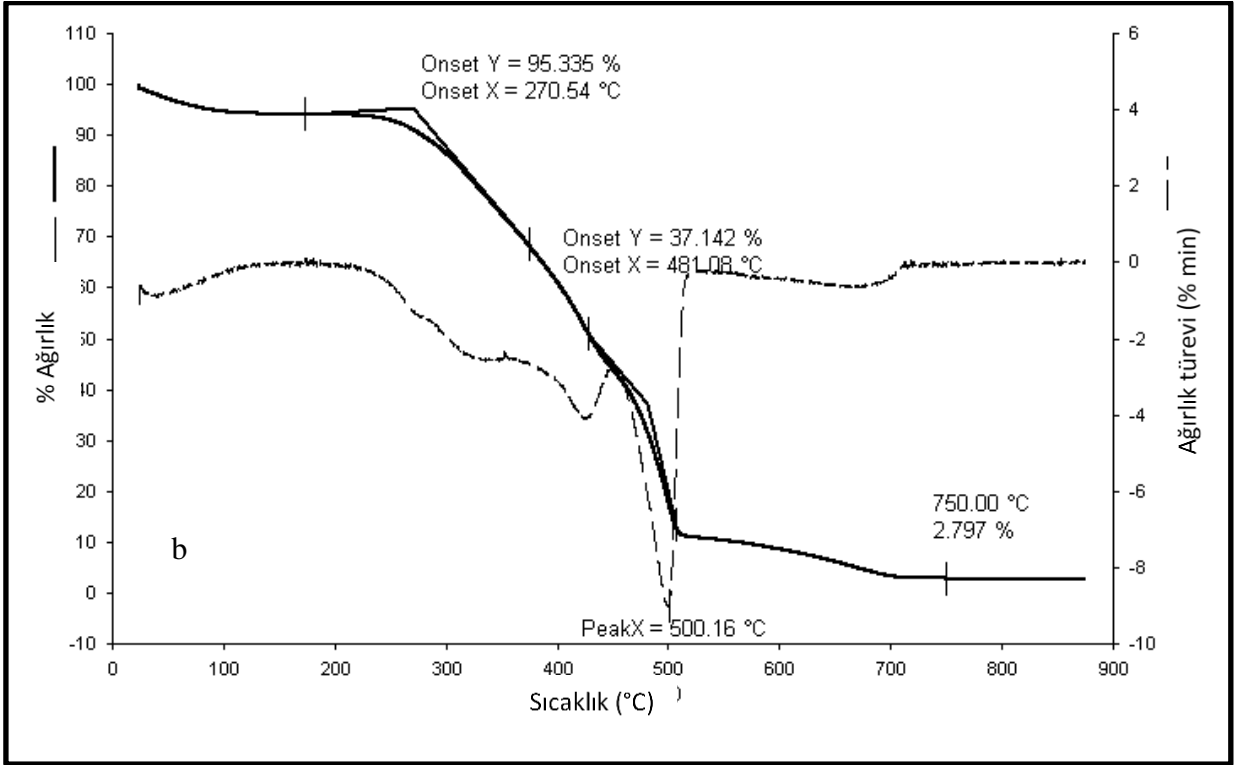
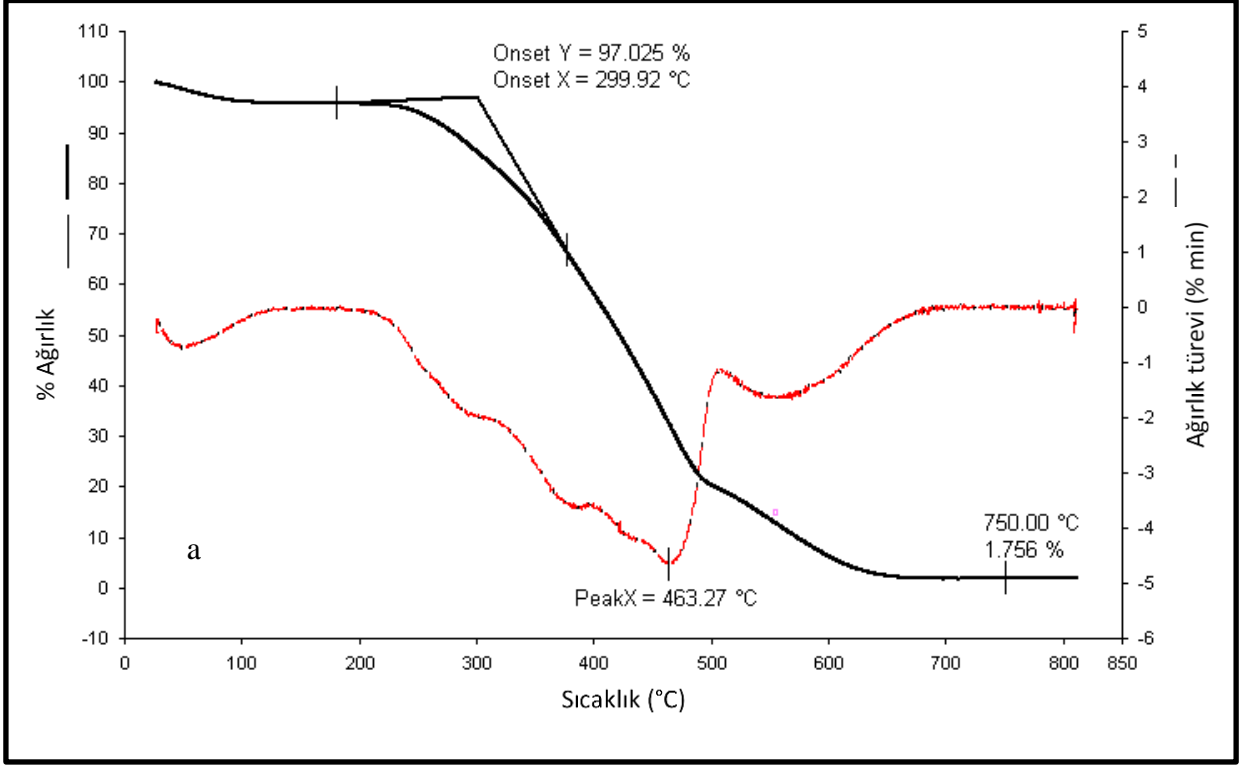
Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonları adsorpsiyonları gerçekleştikten sonra yapıların ısısal davranışlarını tespit edebilmek için termogravimetrik analizleri (TGA) azot atmosferinde 10°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Cu(II) adsorplamış PABA-NWF yapıya ait dinamik termogram ve türevleri Şekil 4.66 a'da görülmektedir. Şekil 4.66.a' da görüldüğü gibi, Cu(II) adsorplamış PABA-NWF yapıların ısısal bozunması 2 basamakta gerçekleşmiştir. Yaklaşık 210 °C ve 490 °C civarında maksimum bozunmaları gözlenen yapının, bozunma sonrası 750 °C'de ortamda artık olarak kalan %2,3'lük kısmın yapıya adsorplanmış Cu(II) iyonlarından kaynaklandığını söyleyebiliriz.

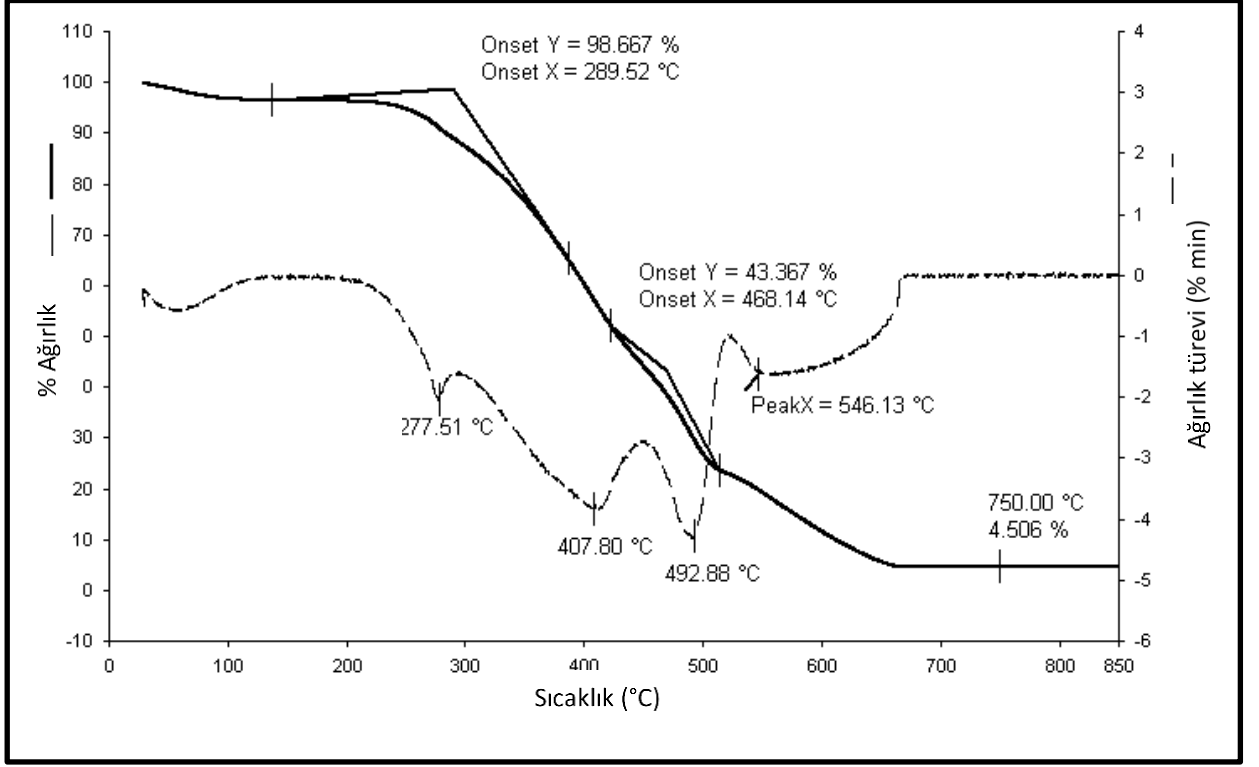
Şekil 4.66.b' de Co(II) adsorplamış PABA-NWF yapıya ait termogram da Şekil 4.63.a' benzer şekilde 2 basamaklı bozunma gösterip, yaklaşık 180 °C'ye kadar kararlı kalmıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı yaklaşık 490°C olan Co(II) adsorplamış PABA-NWF yapısının bozunması tamamlandığında 750 °C'de ortamda yaklaşık %3,6 artık olarak kalan Co(II) elementi olduğu görülmektedir. Şekil 4.67.a' de Cr(III) adsorplamış PABA-NWF yapısının maksimum bozunma sıcaklığı yaklaşık 463°C olup, 750 °C'de ortamda yaklaşık %1,5 artık kaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.67.b' de Cd(II) adsorplamış PABA-NWF yapısının maksimum bozunma sıcaklığı yaklaşık 500°C olup, 750 °C'de ortamda yaklaşık %2,8 artık kaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.68' de Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapısının maksimum bozunma sıcaklığı yaklaşık 493°C olup, 750 °C'de ortamda yaklaşık %4,5 Pb(II) elementi kaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sırasında maksimum adsorpsiyon miktarının gözlendiği Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapısının termogravimetrik analizi sonucunda da, bozunmalar tamamlandığında 750 °C sıcaklıkta, ortamda artık olarak en fazla Pb(II) kaldığı gözlenmiştir. Metal adsorplamış PABA-NWF yapıların ısısal davranışlarının da adsorpsiyon çalışmalarıyla paralellik gösterdiği görülmektedir.



Şekil 77.a; Cu(II) b; Co(II) iyonu adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait termogram ve türevleri.



Şekil 78.a; Cr(III), b; Cd(II) iyonu adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait termogram ve türevleri.



Şekil 79. Pb(II) iyonu adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait termogram ve türevleri.

4.6.3. XPS Analizi

Metal adsorplamış PABA-NWF yapısına XPS analizi yapılarak, adsorpsiyon sonrası PABA-NWF yapı yüzeylerinde meydana gelen kimyasal değişiklikler, bağlanma enerjileri ve elementlerin % bileşimleri ile beraber incelenmiştir. Metal adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon miktarının en yüksek olduğu Pb(II) seçilerek XPS analiz incelemesi bu metal üzerinden yapılmıştır. (~ 60 mg Pb/g adsorbent-100 ppm Pb(II)) PABA-NWF ve metal adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait XPS spektrumları Şekil 4.69 ve Şekil 4.70.'de verilmiştir. Yapıların yüzeylerinde tayin edilen elementlerin yüzde bileşimleri Çizelge 4.15 ve bu elementlerin bağlanma enerji değerleri de Çizelge 4.16' da verilmiştir.

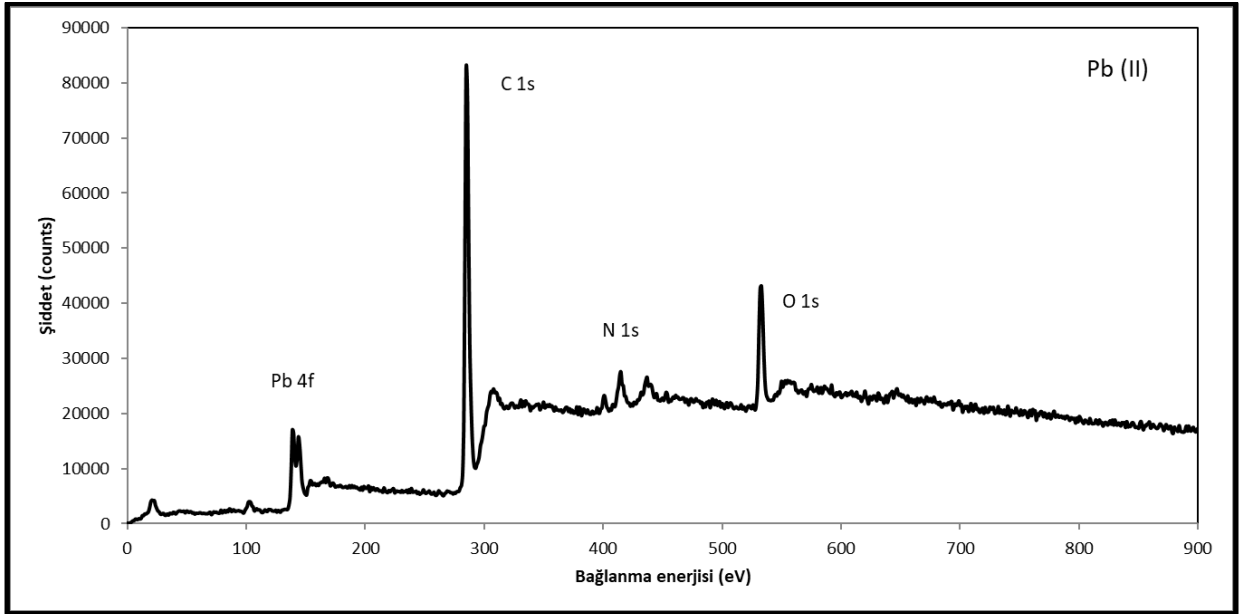
XPS spektrumları incelendiğinde Pb(II) adsorpsiyonu sonrası yüzeyde Pb(II) elementine ait pik gözlenmesi, adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.155. Yüzeydeki elementlerin % bileşimleri.

	Yüzeydeki Elementlerin Bileşimi (%)			
	C 1s	O 1s	N 1s	Pb 4f
PABA-NWF	85,45	12,28	2,27	-
Pb(II)-PABA-NWF	85,05	11,01	2,31	1,72

Çizelge 4.16. Yüzeydeki bulunan elementlerin bağlanma enerjileri.

	Bağlanma Enerjileri (eV)			
	C 1s	O 1s	N 1s	Pb 4f
PABA-NWF	286,01	532,99	400,26	-
Pb(II)-PABA-NWF	285,53	532,8	401,04	139,55

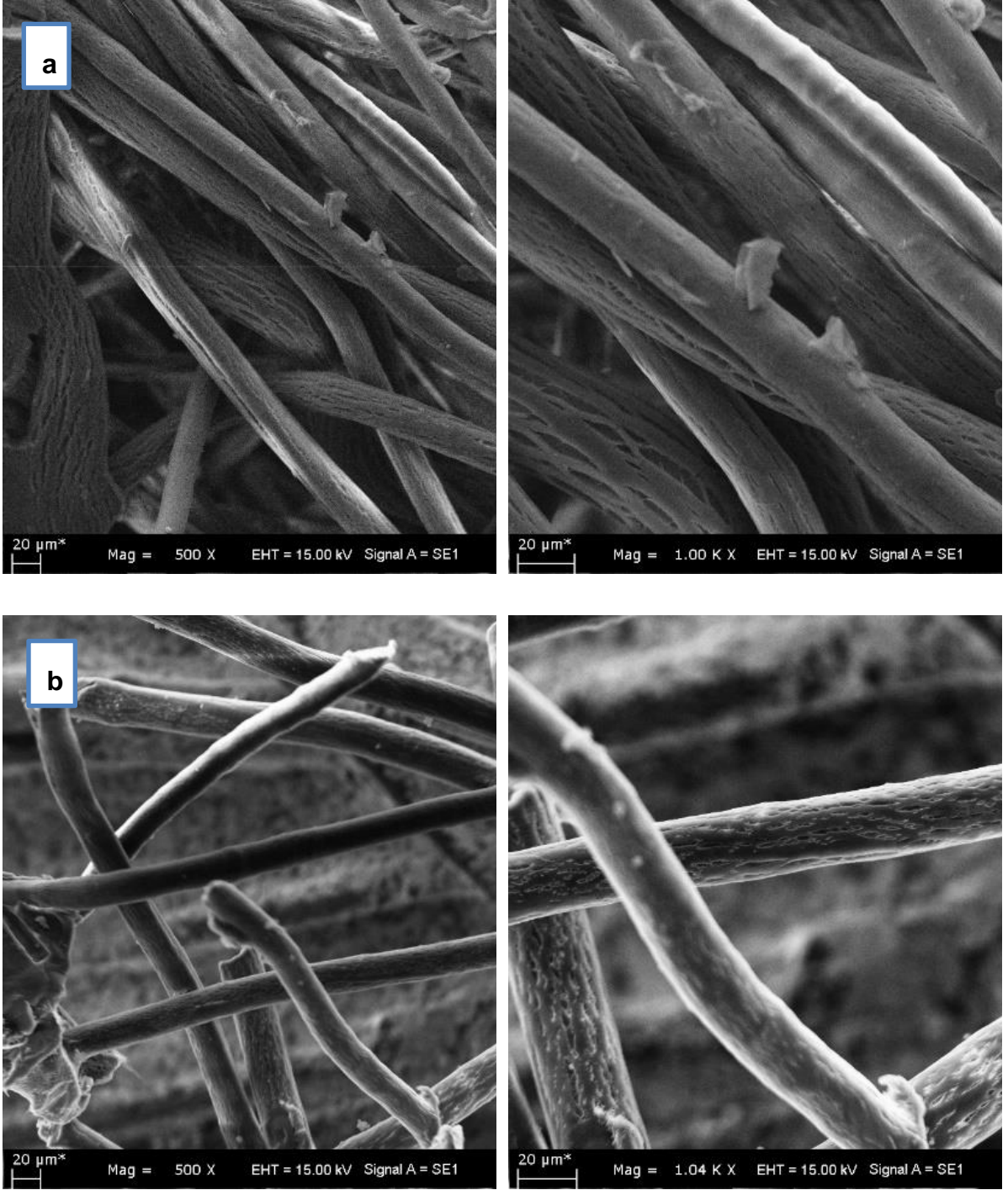


Şekil 80. Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapısına ait XPS spektrumu.

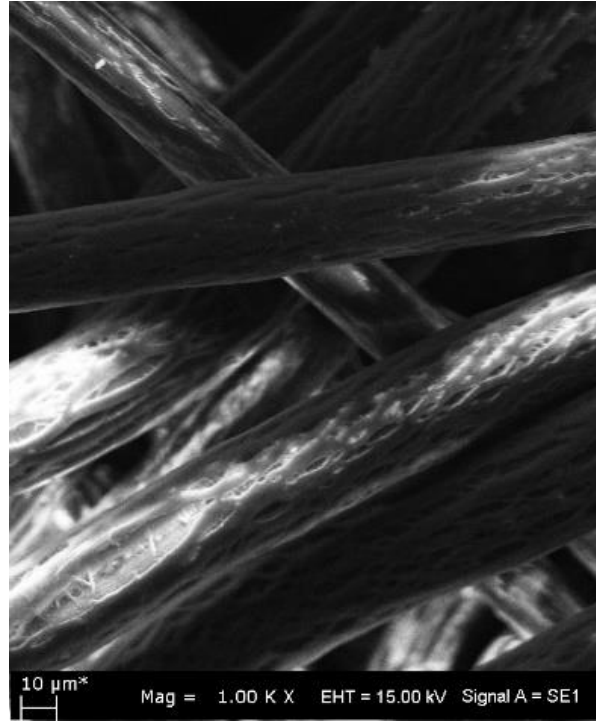
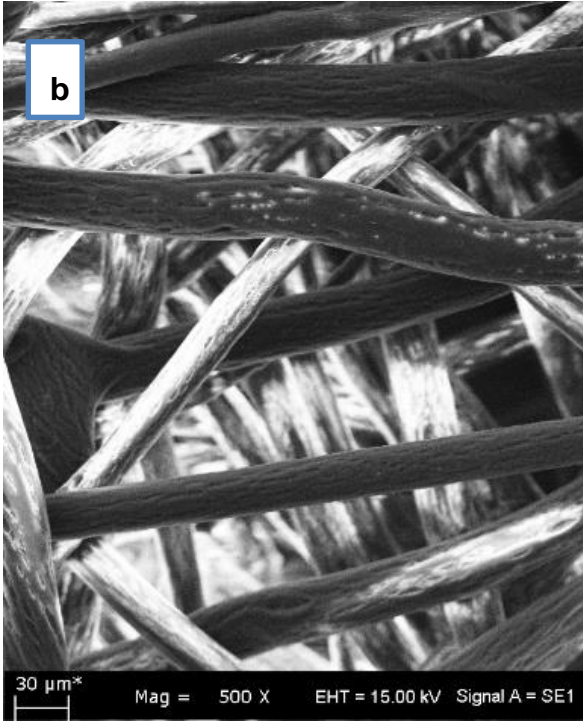
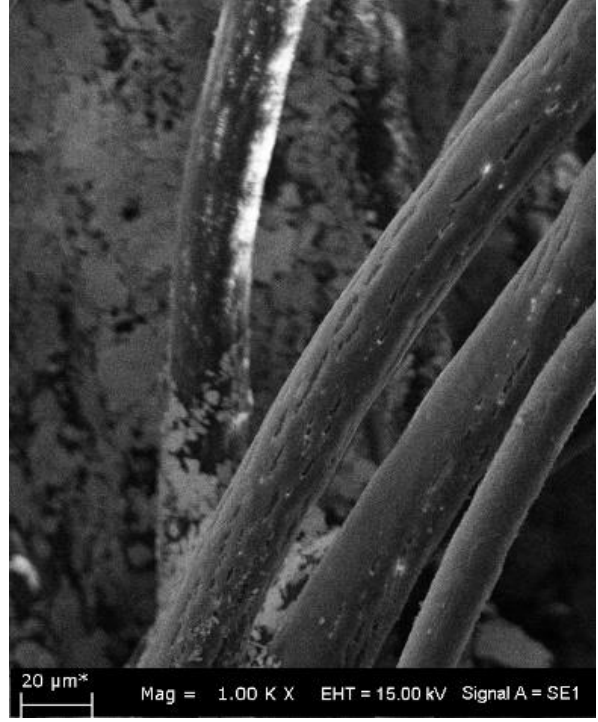
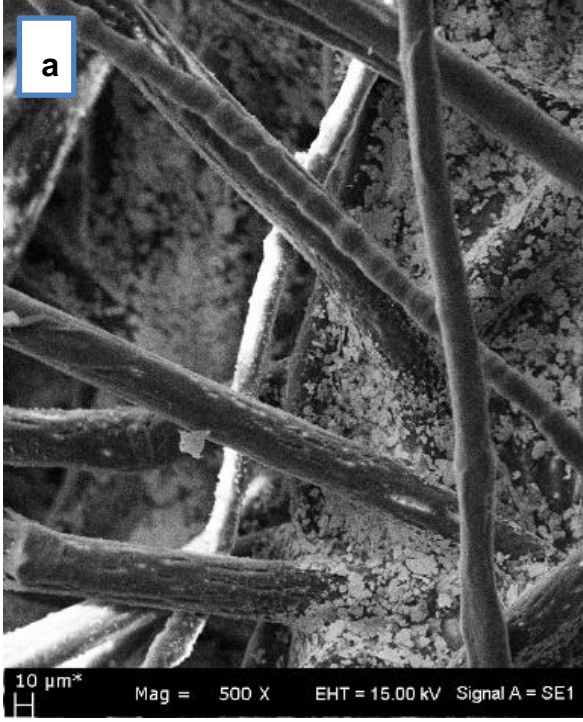
4.6.4. SEM Analizleri

Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonları adsorplamış PABA-NWF yapılarının yüzey morfolojilerinde bir değişiklik olup olmadığını incelemek üzere SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Gösterildiği gibi Şekil 4.70.a' da Cu(II); 4.70.b'de

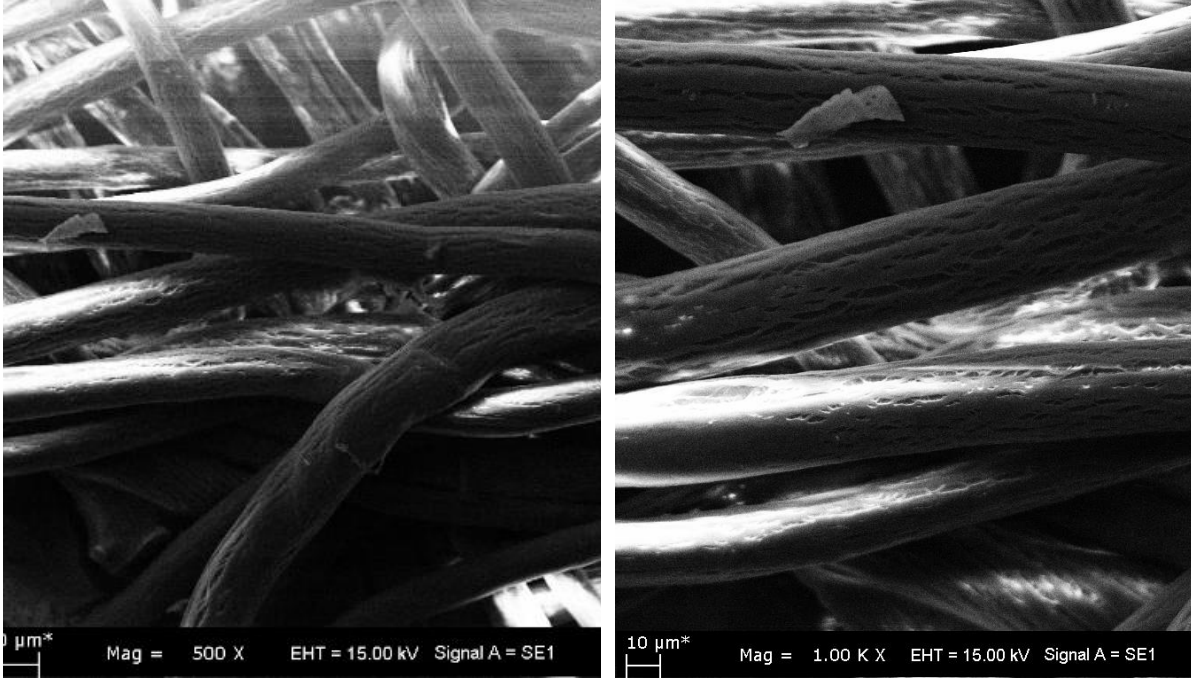
Co(II); 4.71.a'da Cr(III); 4.71.b'de Cd(II) ve 4.72 'de Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon sonrası gözlenen SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 81. a) Cu(II) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü b) Co(II) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.

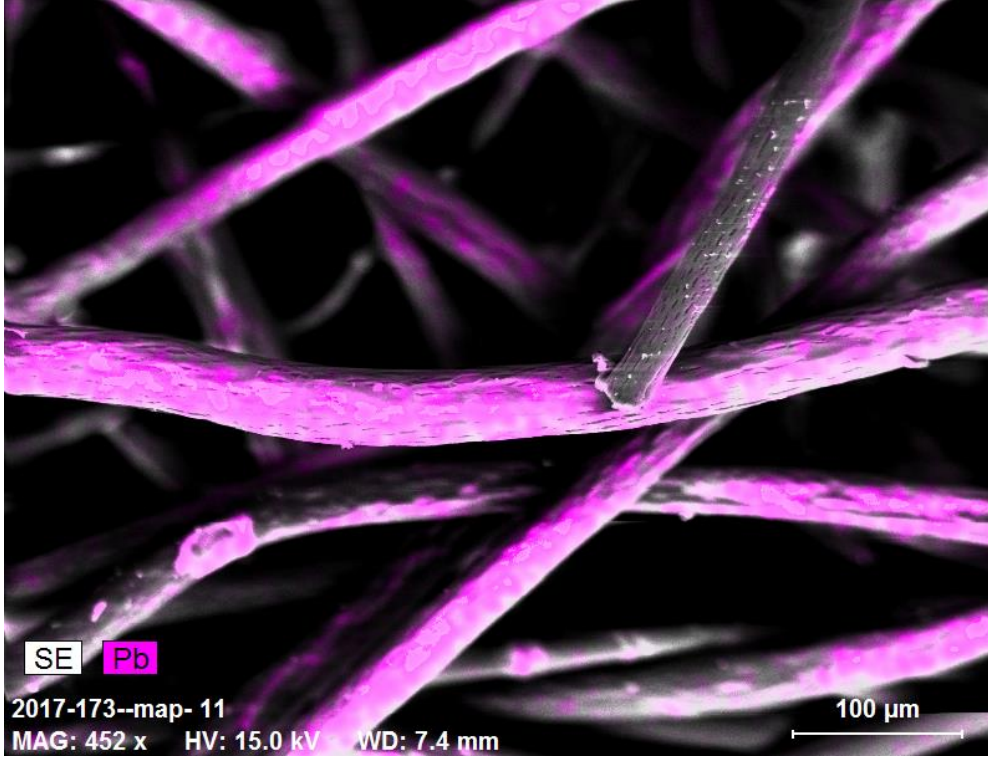


Şekil 82. a) Cr(III) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü, b) Cd(II) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.



Şekil 83. Pb(II) iyonları adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.

Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonu sonrasında yapıların SEM analizleri sonucunda elde edilen 500x ve 1000x'deki SEM görüntüleri incelendiğinde, metal adsorpsiyonu sonrasında PABA-NWF adsorbentlerin yüzeylerinde morfolojik olarak bir bozunma gözlenmediği ve fiziksel yapılarında bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır.

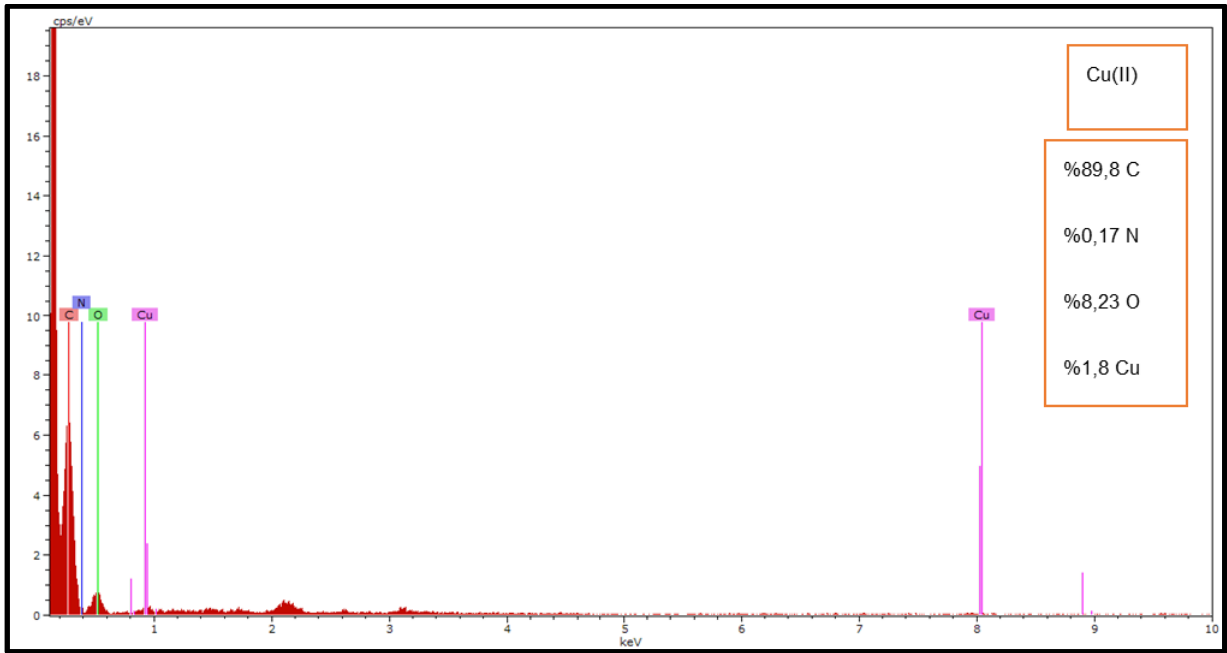


Şekil 84. Pb(II) iyonları adsorplamış PABA-NWF'in SEM-haritalama görüntüsü.

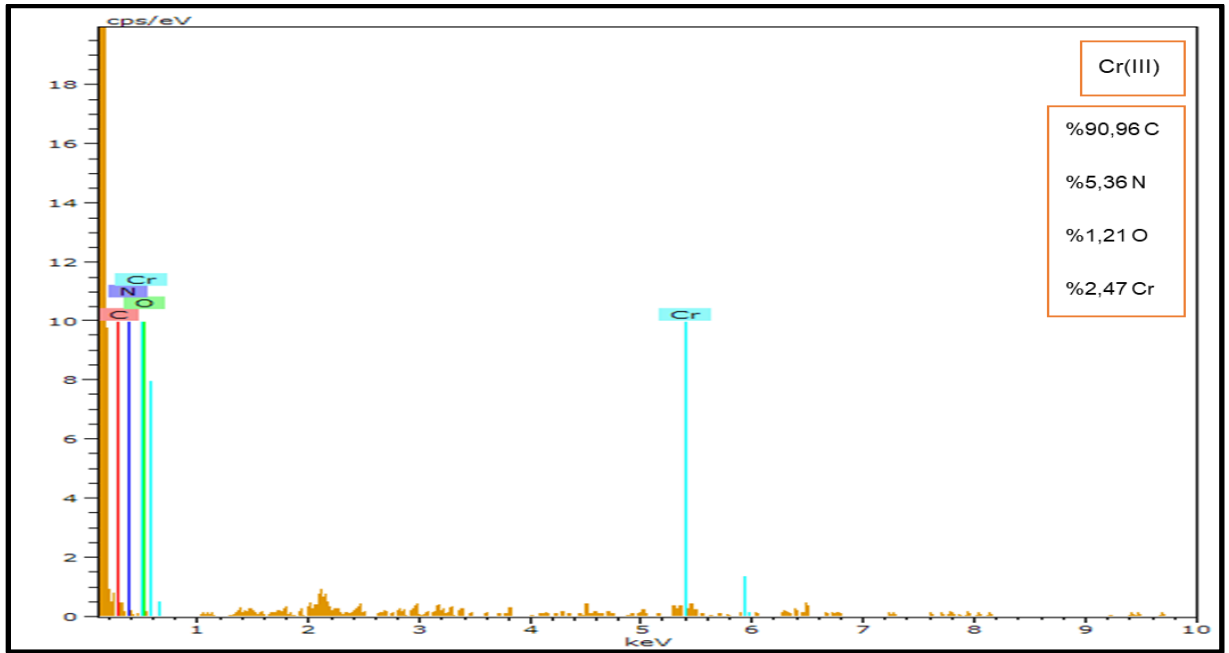
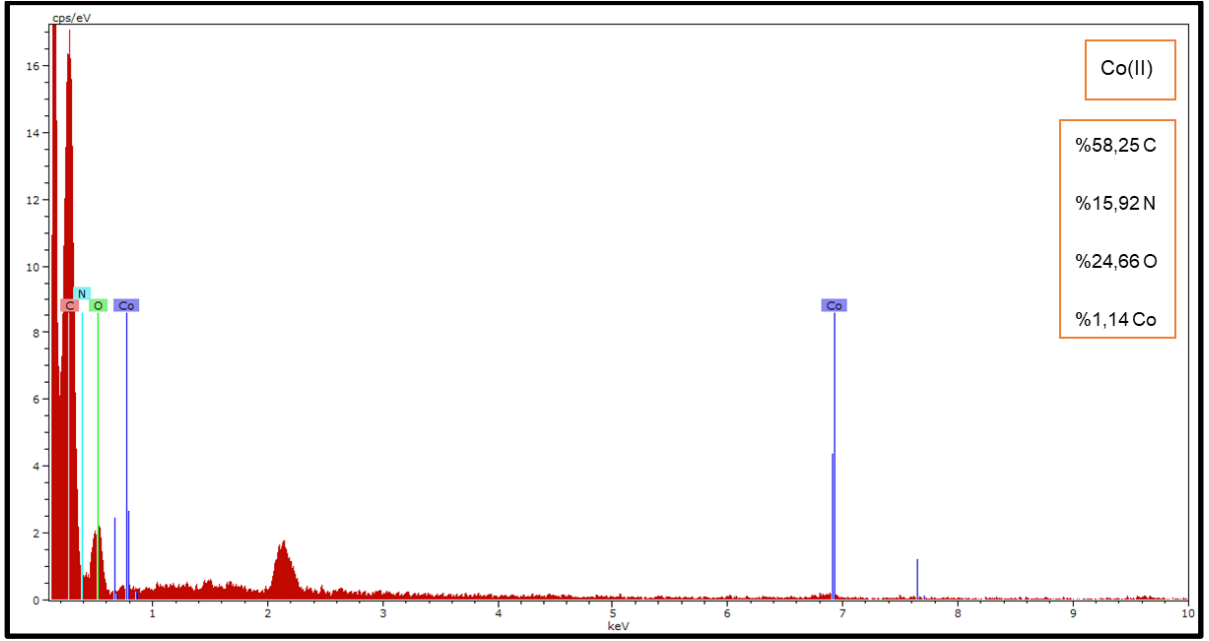
Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonrasında, adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilen; Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) metal iyonları arasında 100 ppm'lik başlangıç derişimlerinden yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonrasında en yüksek adsorpsiyon miktarı olarak 60,01 mg/g adsorbent olarak hesaplanan Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapısının haritalama görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.73' de gösterilen SEM görüntüsünde, PABA-NWF yüzeyine adsorplanan Pb(II) iyonları pembe renk ile belirtilmiştir. Şekil 4.73'de PABA-NWF lifleri üzerinde gerçekleşen Pb(II) adsorpsiyonunun fazla miktarda ve homojen olduğu görülmektedir.

4.6.5. EDX Analizi

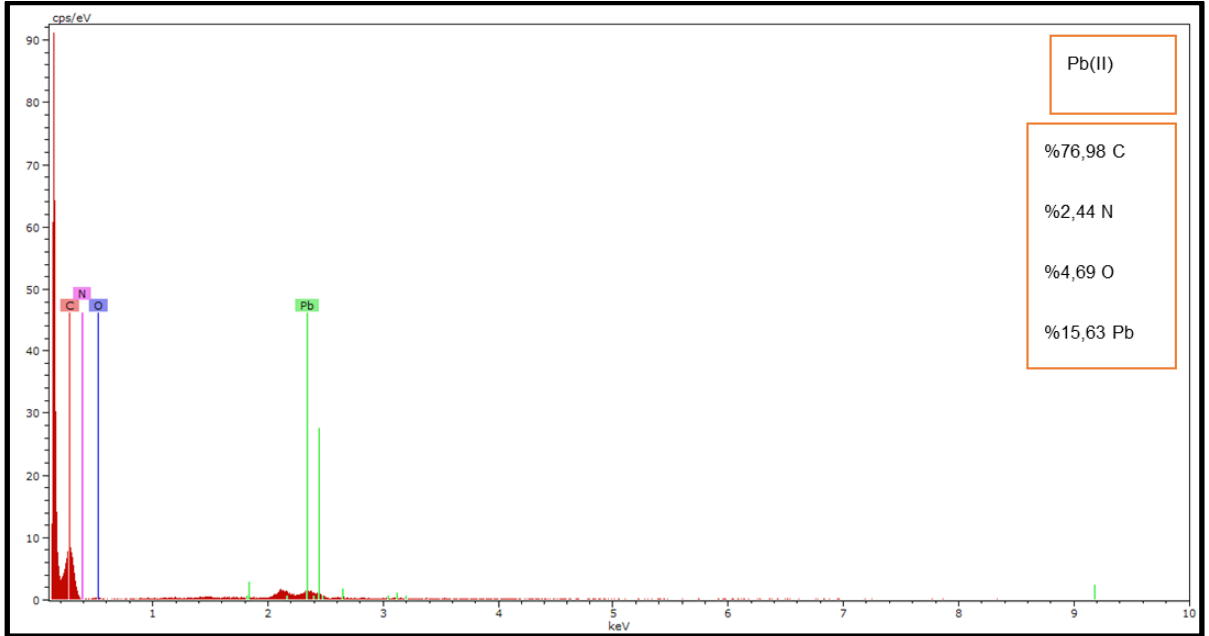
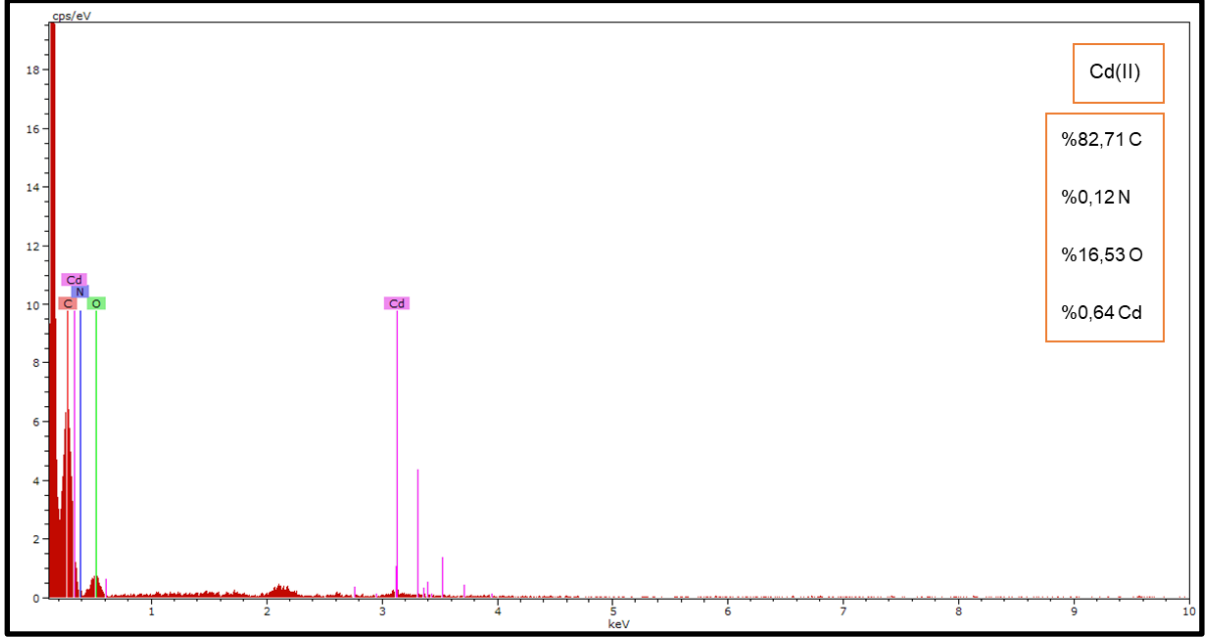
Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II), Pb(II) iyonları adsorpsiyonu sonucu elde edilen yapılarıdaki, elementleri ve yüzde bileşimlerini incelemek üzere PABA-NWF yapısının metal adsorplamış EDX spektrumları incelenmiştir ve Şekil 4.74, Şekil 4.75 ve Şekil 4.76'da verilmiştir. Cu(II)-PABA-NWF 'e ait EDX spektrumunda Cu(II) iyonlarına ait spesifik pik gözlemlenip, yapıda Cu(II) iyonları adsorpsiyonu gerçekleşip %0,6 bileşimde olduğu tespit edilmiştir. Co(II)-PABA-NWF 'e ait EDX spektrumunda Co(II) iyonlarına ait spesifik pikin gözlenmesi Co(II) adsorpsiyonun da gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı şekilde; Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarına ait spesifik piklerin EDX spektrumunda belirgin olması PABA-NWF yapısının Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda başarılı bir adsorbent olduğu görülmektedir. Yapılara ait bileşenlerin yüzde bileşimleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.



Şekil 85. Cu(II) adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait EDX spektrumları.



Şekil 86. Co(II) ve Cr(III) adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait EDX spektrumları.



Şekil 87. Cd(II) ve Pb(II) adsorplamış PABA-NWF yapılarına ait EDX spektrumları.

Çizelge 4.17. EDX analizi ile belirlenmiş yüzeydeki elementlerin bileşimi.

Örnek	Elementlerin Bileşimi (%Kütle)			
	Karbon	Oksijen	Azot	Metal İyon
PABA-NWF	84,63	4,14	11,23	
Cu(II)- PABA- NWF	89,8	8,23	0,17	1,8
Co(II)- PABA- NWF	58,25	24,66	15,92	1,14
Cr(III)- PABA- NWF	90,96	1,21	5,36	2,47
Cd(II)- PABA- NWF	82,71	16,53	0,12	0,64
Pb(II)- PABA- NWF	76,98	4,69	2,44	15,63

5. SONUÇLAR

- ❖ Bu tez çalışmasında plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonu kullanılarak, NWF yapılara GMA aşılama, sonrasında GMA-g-NWF yapılar üzerine PABA modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.
- ❖ PABA-NWF hazırlayabilmek için ilk önce plazma sistemi kullanılarak, plazma sisteminin optimum şartları belirlenerek NWF yapılar üzerinde radikalik aktif türler oluşturulmuştur. Sonrasında GMA monomerinin NWF yapılara aşı polimerizasyonu ile aşılama ve aşılama polimer zincirindeki epoksi halkasının açılması ile yapıya PABA modifiye edilmesi sağlanmıştır.
- ❖ Optimum plazma işlem koşullarını tayin etmek üzere, uygulanan plazma gücü ve plazma işlem süresi gibi farklı parametreler kullanılarak optimum plazma şartları belirlenmiştir. Plazma işleminde uygulanan güç değerinin aşılama derecesine etkisi incelenmiştir, plazma ile muamele edilmiş NWF yapılarda plazma gücünün artışı aşılama derecesinde arttığı gözlenmiştir. Gücün artması ile aşılama derecesinin artışı takip edildiğinde 70 W üzerinde güç uygulanan yapılarda fiziksel deformasyon gözlemlendiği için en uygun plazma çalışma şartları; Ar-plazma kullanılarak, 0.2 mbar plazma basıncı ve 70 watt güç uygulanarak, 60 saniye süren işlem süresince plazmaya muamele edilmiş NWF yapıların kullanılması uygun bulunmuştur.
- ❖ NWF yapıların GMA aşılama çalışmaları sırasında; GMA başlangıç derişimi, aşılama reaksiyon sıcaklığı ve aşılama reaksiyon süresi incelenmiştir. Farklı derişimlerde (%2, %3, %4, %5, %10, %15, %15 m/m) hazırlanan emülsiyon çözeltileri, 40 °C reaksiyon sıcaklığı ve 4 saat süreyle aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir ve % GMA başlangıç derişimi artışıyla aşılama derecesinin de arttığı gözlenmiştir.
- ❖ Optimum aşılama sıcaklığını tespit etmek için %4 GMA derişimi kullanılarak 30°C, 40°C, 50°C, 60°C ve 70 °C olmak üzere beş değişik aşılama sıcaklığında, 4 saat süreyle aşılama gerçekleştirilmiştir. Aşılama derecesinin sıcaklıkla arttığı ancak yüksek sıcaklıklarda yapının bozunmaya uğradığı gözlenmiştir.

- ❖ Aşılama reaksiyon süresi 1 saat ile 4 saat arasında çalışılmış ve aşılama reaksiyon süresinin artmasıyla aşılama derecesinin de arttığı gözlenmiştir.
- ❖ Tüm bu çalışmalar değerlendirilerek optimum aşılama reaksiyon koşulları olarak %4 GMA derişimi seçilip, aşılama reaksiyon sıcaklığı olarak 40 °C belirlenmiş ve aşılama reaksiyon süresi 2 saat olarak tespit edilmiştir.
- ❖ GMA-g-NWF yapılar PABA ile modifiye edilmiş ve %80 (2.15 mmol PABA/g adsorbent) dönüşüm gerçekleştiği hesaplanmıştır.
- ❖ PABA-NWF yapılar kullanılarak Cu(II), Co(II), Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu sistemlerden adsorpsiyon çalışmaları yapılmış, adsorpsiyon çalışmaları pH, adsorpsiyon kinetiği, başlangıç derişimi ve reaksiyon sıcaklığı etkisi olarak incelenmiştir.
- ❖ Sulu çözeltilerden Cu(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH değerinin 5,00 olduğu, adsorpsiyonun yaklaşık 3 saatte dengeye ulaşıldığı ve 100 ppm Cu(II) çözeltisinden adsorpsiyon miktarının 36,44 mg Cu(II)/g adsorbent olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Cu(II) adsorplamış PABA- NWF yapıların 30 mL %3 HNO₃ kullanılarak yapılan desorpsiyon çalışmalarında, yapılan 5 döngü sonrasında adsorpsiyon miktarında azalma olmadığı gözlenmiştir.
- ❖ Co(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH değerinin 5,00 olduğu, adsorpsiyonun yaklaşık 4 saatte dengeye ulaştığı ve 100 ppm Co(II) çözeltisinden adsorpsiyon miktarının 34,15 mg Co(II)/g adsorbent olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Co(II) adsorplamış PABA- NWF yapıların 30 mL %3 HNO₃ kullanılarak yapılan desorpsiyon çalışmalarında, yapılan 5 döngü sonrasında adsorpsiyon miktarında azalma olmadığı gözlenmiştir.
- ❖ Cr(III) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH değerinin 5,00 olduğu, adsorpsiyonun yaklaşık 4 saatte dengeye geldiği ve 100 ppm Cr(III) çözeltisinden adsorpsiyon miktarının 29,15 mg Cr(III)/g adsorbent olduğu tespit edilmiştir.

- ❖ Cr(III) adsorplamış PABA- NWF yapıların 30 mL %3 HNO₃ kullanılarak yapılan desorpsiyon çalışmalarında, yapılan 5 döngü sonrasında adsorpsiyon miktarında azalma olmadığı gözlenmiştir.
- ❖ Cd(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında en uygun pH değerinin 5,00 olduğu, adsorpsiyonun yaklaşık 4,5 saatte dengeye ulaşıldığı ve 100 ppm Cd(II) çözeltisinden adsorpsiyon miktarının 40,56 mg Cd(II)/g adsorbent olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Cd(II) adsorplamış PABA- NWF yapıların 30 mL %3 HNO₃ kullanılarak yapılan desorpsiyon çalışmalarında, yapılan 5 döngü sonrasında adsorpsiyon miktarında azalma olmadığı gözlenmiştir.
- ❖ Pb(II) iyonları adsorpsiyon çalışmalarında en uygun pH değerinin 5,00 olduğu, adsorpsiyonun yaklaşık 3 saatte dengeye ulaştığı ve 100 ppm Pb(II) çözeltisinden adsorpsiyon miktarının 60,01 mg Pb(II)/g adsorbent olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Pb(II) adsorplamış PABA- NWF yapıların 30 mL %3 HNO₃ kullanılarak yapılan desorpsiyon çalışmalarında, yapılan 5 döngü sonrasında adsorpsiyon miktarında azalma olmadığı gözlenmiştir.
- ❖ Elde edilen PABA-NWF yapıların desorpsiyon çalışmaları sonrasında tekrar kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ NWF, GMA-NWF, PABA-NWF ve metal adsorplamış PABA-NWF yapılarının FT-IR, SEM, EDX, XPS, Elementel analiz ve TGA ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Fred Lee, G., Jones-Lee, A., Municipal Solid Waste Landfills—Water Quality Issues, *Water Encyclopedia*, 2, 163-169, **2005**.
- [2] Seko, N., Tamada, M., Yoshii, F., Current status of adsorbent for metal ions with radiation grafting and crosslinking techniques, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 236, 21-29, **2005**.
- [3] Momodu, M., Anyakora, C., Heavy metal contamination of ground water: The Surulere case study, *Res J Environ Earth Sci*, 2, 39-43, **2010**.
- [4] Mendie, U., The theory and practice of clean water production for domestic and industrial use: Purified and package water, *Lagos: Lacto-Medals Publishers*, **2005**.
- [5] McMurry, J., Fay, R., Hydrogen, oxygen and water, *McMurry Fay Chemistry. KP Hamann,(Ed.). 4th Edn. New Jersey: Pearson Education*, 575-599, **2004**.
- [6] Sharma, S. K., Petrusovski, B., Heijman, B., Schippers, J. C., Prediction of iron (II) breakthrough in adsorptive filters under anoxic conditions, *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 52, 529-544, **2003**.
- [7] Duffus, J. H., Heavy metals” a meaningless term, *Pure Appl. Chem*, 74, 793-807, **2002**.
- [8] Vodela, J., Renden, J., Lenz, S., WH, Mchel-Henney and BW Kemppainen,“Drinking Water Contaminants,” *Poultry Science*, 76, 1474-1492, **1997**.
- [9] Marcovecchio, J. E., Botté, S. E., Freije, R. H., Heavy metals, major metals, trace elements, *Handbook of water analysis*, 2, 275-311, **2007**.
- [10] Freedman, B., *Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses*: Elsevier, 1995.
- [11] Eilbeck, W. J., Mattock, G., Chemical processes in waste water treatment, *Ellis Horwood Ltd. Chichester, Sussex*, p.331, **1987**.
- [12] Babel, S., Kurniawan, T. A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials*, 97, 219-243, **2003**.
- [13] Wang, S.-G., Gong, W.-X., Liu, X.-W., Yao, Y.-W., Gao, B.-Y., Yue, Q.-Y., Removal of lead (II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, 58, 17-23, **2007**.
- [14] Bourbigot, S., Jama, C., Le Bras, M., Delobel, R., Dessaux, O., Goudmand, P., New approach to flame retardancy using plasma assisted surface polymerisation techniques, *Polymer degradation and stability*, 66, 153-155, **1999**.
- [15] Quédé, A., Jama, C., Supiot, P., Le Bras, M., Delobel, R., Dessaux, O., Goudmand, P., Elaboration of fire retardant coatings on polyamide-6 using

- a cold plasma polymerization process, *Surface and Coatings technology*, 151, 424-428, **2002**.
- [16] Friedrich, J., Mechanisms of plasma polymerization—reviewed from a chemical point of view, *Plasma Processes and Polymers*, 8, 783-802, **2011**.
- [17] Suzuki, M., Kishida, A., Iwata, H., Ikada, Y., Graft copolymerization of acrylamide onto a polyethylene surface pretreated with glow discharge, *Macromolecules*, 19, 1804-1808, **1986**.
- [18] Yang, G., Kang, E., Neoh, K., Thermal and electroless deposition of copper on poly (tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films modified by surface graft copolymerization, *IEEE transactions on advanced packaging*, 25, 365-373, **2002**.
- [19] Thapa, K., UNESCO-IHE INSTITUTE FOR WATER EDUCATION, **2009**.
- [20] Asami, T., Kubota, M., Orikasa, K., Distribution of different fractions of cadmium, zinc, lead, and copper in unpolluted and polluted soils, *Water, Air, and Soil Pollution*, 83, 187-194, **1995**.
- [21] Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Timur, S., Metalurji, İ., Metallerin çevresel etkileri-III, *Metalurji Dergisi*, 138, 64-71, **2004**.
- [22] Stumm, W., Morgan, J. J., Aquatic Chemistry, 3rd, *A Wiley-Interscience Publication*, 149-152, **1996**.
- [23] De Gregori, I., Pinochet, H., Gras, N., Muñoz, L., Variability of cadmium, copper and zinc levels in molluscs and associated sediments from Chile, *Environmental Pollution*, 92, 359-368, **1996**.
- [24] Clark, J. W., Viessman, W., Water supply and pollution control, *Water supply and pollution control*, International Textbook Company **1969**.
- [25] Akkaş, C., "Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Kazanımı," Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [26] Yalcin, H., Guru, M., Su Teknolojisi, *Palme Yayıncılık, Ankara (in Turkish)*, **2002**.
- [27] Özmen, F., Kavaklı, P. A., Güven, O., Removal of phosphate by using copper-loaded poly (N-vinylimidazole) hydrogels as polymeric ligand exchanger, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 613-619, **2011**.
- [28] Sayılı, M., Akman, Z., Tarımsal uygulamalar ve çevreye olan etkileri, *Ekoloji*, 12, 28-32, **1994**.
- [29] Kotaś, J., Stasicka, Z., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental pollution*, 107, 263-283, **2000**.
- [30] Gonzalez, A. R., Ndung'u, K., Flegal, A., Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands Aquifer, California, *Environmental science & technology*, 39, 5505-5511, **2005**.
- [31] Yang, L., Chen, J. P., Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified Sargassum sp, *Bioresource Technology*, 99, 297-307, **2008**.
- [32] Jørgensen, S. E., Modelling the distribution and effect of heavy metals in an aquatic ecosystem, *Ecological Modelling*, 6, 199-222, **1979**.

- [33] Aydın, M., Özcan, S., Sezen, S., Ağır Metallerin Doğal Killerle Uzaklaştırılması. 1, *Ulusal Çevre Kongresi*, 13-15, **2004**.
- [34] O'Reilly, S. E., Hochella Jr, M. F., Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4471-4487, **2003**.
- [35] Abdus-Salam, N., Adekola, F., The influence of pH and adsorbent concentration on adsorption of lead and zinc on a natural goethite, *African Journal of science and technology*, 6, **2005**.
- [36] Tunali, S., Akar, T., Özcan, A. S., Kiran, I., Özcan, A., Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, *Separation and Purification Technology*, 47, 105-112, **2006**.
- [37] Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R., Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, *Bioresource technology*, 70, 95-104, **1999**.
- [38] Ake, C. L., Mayura, K., Huebner, H., Bratton, G. R., Phillips, T. D., Development of porous clay-based composites for the sorption of lead from water, *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 63, 459-475, **2001**.
- [39] Moore, J. W., Ramamoorthy, S., *Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [40] Organization, W. H., *Guidelines for drinking-water quality: recommendations* vol. 1: World Health Organization, 2004.
- [41] Özcan, A. S., Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun (II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, 12, 85-97, **2010**.
- [42] Kiewiet, A., Ma, W.-c., Effect of pH and calcium on lead and cadmium uptake by earthworms in water, *Ecotoxicology and environmental safety*, 21, 32-37, **1991**.
- [43] Habashi, F., "Handbook of extractive metallurgy, volume," ed: WILEY-VCH, Federal republic of Germany, 1997.
- [44] Sibley, S. F., *Flow studies for recycling metal commodities in the United States* vol. 1196: US Dept. of the Interior, US Geological Survey, 2004.
- [45] Blanchflower, W. J., Cannavan, A., Kennedy, D. G., Determination of trace amounts of cobalt in feed grains and forages by solvent extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analyst*, 115, 1323-1325, **1990**.
- [46] Kendrick, M. J., *Metals in biological systems*: Ellis horwood ltd, 1992.
- [47] Mertz, W., Morris, E. R., Smith, J. C., Udomkesmalee, E., Fields, M., Levander, O. A., Anderson, R. A., Trace elements in the elderly, *Nutrition, aging, and the elderly*, Springer195-244, **1989**.
- [48] EDITION, F., CHEMICAL TECHNOLOGY, **1947**.

- [49] Jones, R. D., Summerville, D. A., Basolo, F., Synthetic oxygen carriers related to biological systems, *Chemical Reviews*, 79, 139-179, **1979**.
- [50] Martell, A. E., Calvin, M., Chemistry of the Metal Chelate Compounds Prentice-Hall, New York, **1952**.
- [51] Bailles, R., Calvin, M., The oxygen-carrying synthetic chelate compounds. VII, *Preparation. J. Am. Chem. Soc*, 69, 1886-1889, **1947**.
- [52] Niederhoffer, E. C., Timmons, J. H., Martell, A. E., Thermodynamics of oxygen binding in natural and synthetic dioxygen complexes, *Chemical Reviews*, 84, 137-203, **1984**.
- [53] Krishnan, K. A., Anirudhan, T., Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies, *Water Sa*, 29, 147-156, **2003**.
- [54] Monsefi, M., Alaei, S., Moradshahi, A., Rohani, L., Cadmium-induced infertility in male mice, *Environmental toxicology*, 25, 94-102, **2010**.
- [55] Kabata-Pendias, A., *Trace elements in soils and plants*: CRC press, 2010.
- [56] Baldwin, D. R., Marshall, W. J., Heavy metal poisoning and its laboratory investigation, *Annals of clinical biochemistry*, 36, 267-300, **1999**.
- [57] Hassan, M. J., Shao, G., Zhang, G., Influence of cadmium toxicity on growth and antioxidant enzyme activity in rice cultivars with different grain cadmium accumulation, *Journal of plant nutrition*, 28, 1259-1270, **2005**.
- [58] KÖLELİ, N., KANTAR, C., Fosfat kayası, fosforik asit ve fosforlu gübrelerdeki toksik ağır metal (Cd, Pb, Ni, As) konsantrasyonu, *Ekoloji*, 14, 1-5, **2005**.
- [59] Oliver, M., Soil and human health: a review, *European Journal of Soil Science*, 48, 573-592, **1997**.
- [60] Kimaiga, D. O., "EVALUATION OF PLECTRANTHUS BARBATUS AS A POTENTIAL VEGETABLE TANNING AGENT IN NYAMIRA COUNTY, KENYA," University of Nairobi, 2016.
- [61] Adepoju-Bello, A., Ojomolade, O., Ayoola, G., Coker, H., Quantitative analysis of some toxic metals in domestic water obtained from Lagos metropolis, *The Nig. J. Pharm*, 42, 57-60, **2009**.
- [62] Huo, X., Peng, L., Xu, X., Zheng, L., Qiu, B., Qi, Z., Zhang, B., Han, D., Piao, Z., Elevated blood lead levels of children in Guiyu, an electronic waste recycling town in China, *Environmental Health Perspectives*, 115, p.1113, **2007**.
- [63] Adepoju-Bello, A. A., Alabi, O., Heavy metals: A review, *The Nig. J. Pharm*, 37, 41-45, **2005**.
- [64] Duman, O., "Doğal nano killer ile atıksulardan Zn⁺² ve Pb⁺² ağır metallerinin giderilmesi," Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [65] Eccles, H., Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?, *Trends in biotechnology*, 17, 462-465, **1999**.

- [66] O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T. F., Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresource technology*, 99, 6709-6724, **2008**.
- [67] Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., Metalurji, İ., Metallerin çevresel etkileri-II, *Metalurji Dergisi*, 137, 46-51, **2004**.
- [68] Metcalf, Eddy, Burton, F. L., Stensel, H. D., Tchobanoglous, G., *Wastewater engineering: treatment and reuse*: McGraw Hill, 2003.
- [69] Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H., *Wastewater engineering, Management*, 7, 1-4, **1991**.
- [70] Tchobanoglous, G., Angelakis, A. N., Technologies for wastewater treatment appropriate for reuse: potential for applications in Greece, *Water science and technology*, 33, 15-24, **1996**.
- [71] Aksu, Z., Sag, Y., Kutsal, T., A comparative study of the adsorption of chromium (VI) ions to *C. vulgaris* and *Z. ramigera*, *Environmental Technology*, 11, 33-40, **1990**.
- [72] Sheoran, A., Sheoran, V., Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review, *Minerals engineering*, 19, 105-116, **2006**.
- [73] Cui, J., Forssberg, E., Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, *Journal of hazardous materials*, 99, 243-263, **2003**.
- [74] Rainbow, P. S., Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, 31, 183-192, **1995**.
- [75] Kumar, R., Khan, M. A., Haq, N., Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 1000-1035, **2014**.
- [76] Bhatnagar, A., Kumar, E., Ion exchange technology: a promising approach for anions removal from water, *Ion Exchange Technology II*, Springer413-434, **2012**.
- [77] Kumar, S., Jain, S., History, introduction, and kinetics of ion exchange materials, *Journal of Chemistry*, 2013, **2013**.
- [78] Hyun, J., A new approach to characterize crystallinity by observing the mobility of plasma treated polymer surfaces, *Polymer*, 42, 6473-6477, **2001**.
- [79] Yang, F., Zhang, S., Yang, D., Jian, X., Preparation and characterization of polypiperazine amide/PPESK hollow fiber composite nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 301, 85-92, **2007**.
- [80] Mondal, P., Majumder, C., Mohanty, B., Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments, *Journal of Hazardous materials*, 137, 464-479, **2006**.
- [81] Pal, B., Granular ferric hydroxide for elimination of arsenic from drinking water, *Technologies for arsenic removal from drinking water*, 59-68, **2001**.
- [82] Petrushevski, B., Boere, J., Shahidullah, S., Sharma, S., Schippers, J., Adsorbent-based point-of-use system for arsenic removal in rural areas,

- Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 51, 135-144, **2002**.
- [83] Cooney, D. O., *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC press, 1998.
- [84] Soleimani, M., Ghaderi, S., Afshar, M. G., Soleimani, S., Synthesis of molecularly imprinted polymer as a sorbent for solid phase extraction of bovine albumin from whey, milk, urine and serum, *Microchemical Journal*, 100, 1-7, **2012**.
- [85] Aziz, H. A., Adlan, M. N., Ariffin, K. S., Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone, *Bioresource technology*, 99, 1578-1583, **2008**.
- [86] Leung, W. C., Wong, M.-F., Chua, H., Lo, W., Yu, P., Leung, C., Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater, *Water science and technology*, 41, 233-240, **2000**.
- [87] Lo, W., Chua, H., Lam, K.-H., Bi, S.-P., A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass, *Chemosphere*, 39, 2723-2736, **1999**.
- [88] Tsuneda, S., Saito, K., Mitsuhashi, H., Sugo, T., Novel ion-exchange membranes for electrodialysis prepared by radiation-induced graft polymerization, *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 3659-3663, **1995**.
- [89] Wang, S., Peng, Y., Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24, **2010**.
- [90] Grande, C. A., Advances in pressure swing adsorption for gas separation, *ISRN Chemical Engineering*, 2012, **2012**.
- [91] Lai, C., Chen, C.-Y., Shih, P., Hsia, T., Competitive adsorption of copper and lead ions on an iron-coated sand from water, *Water science and Technology*, 42, 149-154, **2000**.
- [92] Salifu, A., *Fluoride Removal from Groundwater by Adsorption Technology*: CRC Press, 2017.
- [93] Al-Ghouti, M., Khraisheh, M., Allen, S., Ahmad, M., The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *Journal of Environmental Management*, 69, 229-238, **2003**.
- [94] Weber, W. J., *Physicochemical processes for water quality control*: Wiley Interscience, 1972.
- [95] Choong, T. S., Chuah, T., Robiah, Y., Koay, F. G., Azni, I., Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*, 217, 139-166, **2007**.
- [96] Bergmann, C. P., Machado, F. M., *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*: Springer, 2016.
- [97] Do, D. D., *Adsorption analysis: equilibria and kinetics* vol. 2: Imperial college press London, 1998.

- [98] Bansal, R. C., Goyal, M., *Activated carbon adsorption*: CRC press, 2005.
- [99] Crini, G., Badot, P.-M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress in polymer science*, 33, 399-447, **2008**.
- [100] Dotto, G. L., Sharma, S. K., Pinto, L. A., Biosorption of organic dyes: research opportunities and challenges, *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater: Research Trends and Applications*, 295-329, **2015**.
- [101] Uwamariya, V., *Adsorptive removal of heavy metals from groundwater by iron oxide based adsorbents*: IHE Delft Institute for Water Education, 2013.
- [102] Ng, J., Cheung, W., McKay, G., Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*, 52, 1021-1030, **2003**.
- [103] Sarvanane, R., Sundararajan, T., Reddy, S., Studies of the removal of heavy metals from waste water using chemically modified low cost adsorbents, *J. Ind. Pub. Health Eng*, 18, 46-55, **1998**.
- [104] Aksu, Z., Gülen, H., Binary biosorption of iron (III) and iron (III)-cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus*: modelling of synergistic interaction, *Process Biochemistry*, 38, 161-173, **2002**.
- [105] Tiwari, D., Promod, K., Mishra, A., Singh, R., Srivastav, R., Removal of toxic metals from electroplating industries (effect of pH on removal by adsorption), *Indian Journal of Environmental Health*, 31, 120-124, **1989**.
- [106] Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., Adrian, D. D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water research*, 33, 2469-2479, **1999**.
- [107] Schiewer, S., Patil, S. B., Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics, *Bioresource Technology*, 99, 1896-1903, **2008**.
- [108] Aksu, Z., Calik, A., Dursun, A., Demircan, Z., Biosorption of iron (III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms, *Process Biochemistry*, 34, 483-491, **1999**.
- [109] Rao, M., Parwate, A., Bhole, A., Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash, *Waste management*, 22, 821-830, **2002**.
- [110] Wong, Y., Szeto, Y., Cheung, W., McKay, G., Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses, *Process biochemistry*, 39, 695-704, **2004**.
- [111] Aksu, Z., Yener, J., A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents, *Waste management*, 21, 695-702, **2001**.
- [112] Hayes, K. F., Papelis, C., Leckie, J. O., Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 125, 717-726, **1988**.
- [113] Afkhami, A., Moosavi, R., Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 398-403, **2010**.

- [114] Tian, Y., Wu, M., Lin, X., Huang, P., Huang, Y., Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption, *Journal of hazardous materials*, 193, 10-16, **2011**.
- [115] Freundlich, H., Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem*, 57, 1100-1107, **1906**.
- [116] Das, N., Recovery of precious metals through biosorption—a review, *Hydrometallurgy*, 103, 180-189, **2010**.
- [117] Weber, T. W., Chakravorti, R. K., Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE Journal*, 20, 228-238, **1974**.
- [118] Weber Jr, W. J., DiGiano, F. A., Process dynamics in environmental systems, *JOHN WILEY & SONS, INC., NEW YORK, NY(USA)*. 1996., **1996**.
- [119] Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A. S., Gerçel, H. F., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 253, 4843-4852, **2007**.
- [120] Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., Schulin, R., Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites, *Environmental Science & Technology*, 39, 4606-4613, **2005**.
- [121] Smith, L. R., Holsen, T. M., Ibay, N. C., Block, R. M., De Leon, A. B., Studies on the acute toxicity of fluoride ion to stickleback, fathead minnow, and rainbow trout, *Chemosphere*, 14, 1383-1389, **1985**.
- [122] Ebadi, A., Mohammadzadeh, J. S. S., Khudiev, A., What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?, *Adsorption*, 15, 65-73, **2009**.
- [123] Giles, C. H., MacEwan, T., Nakhwa, S., Smith, D., 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of the chemical society (resumed)*, 3973-3993, **1960**.
- [124] Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J. F., Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models, *Environmental Science & Technology*, 28, 38-46, **1994**.
- [125] Irani, M., Amjadi, M., Mousavian, M. A., Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite, *Chemical Engineering Journal*, 178, 317-323, **2011**.
- [126] Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E., Ozkan, T., Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water Sa*, 30, 533-539, **2004**.
- [127] Alkan, M., Kalay, B., Doğan, M., Demirbaş, Ö., Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 867-876, **2008**.

- [128] Mellouk, S., Belhakem, A., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., Khelifa, A., Cu (II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, *Journal of colloid and interface science*, 360, 716-724, **2011**.
- [129] Weng, C.-H., Tsai, C.-Z., Chu, S.-H., Sharma, Y. C., Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay, *Separation and Purification Technology*, 54, 187-197, **2007**.
- [130] Komy, Z. R., Shaker, A. M., Heggy, S. E., El-Sayed, M. E., Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid, *Chemosphere*, 99, 117-124, **2014**.
- [131] Yu, Y., Shapter, J. G., Popelka-Filcoff, R., Bennett, J. W., Ellis, A. V., Copper removal using bio-inspired polydopamine coated natural zeolites, *Journal of hazardous materials*, 273, 174-182, **2014**.
- [132] Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresource technology*, 96, 1518-1521, **2005**.
- [133] Saha, R., Mukherjee, K., Saha, I., Ghosh, A., Ghosh, S. K., Saha, B., Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (Citrus limetta) peel, *Research on Chemical Intermediates*, 39, 2245-2257, **2013**.
- [134] Yan, G., Viraraghavan, T., Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*, *Water research*, 37, 4486-4496, **2003**.
- [135] Feng, N., Guo, X., Liang, S., Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1286-1292, **2009**.
- [136] Özçimen, D., Ersoy-Meriçboyu, A., Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1118-1125, **2009**.
- [137] Bulut, Y., Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 160-166, **2007**.
- [138] Venkatesan, G., Senthilnathan, U., Rajam, S., Cadmium removal from aqueous solutions using hybrid eucalyptus wood based activated carbon: adsorption batch studies, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 195-200, **2014**.
- [139] Uchimiya, M., Lima, I. M., Thomas Klasson, K., Chang, S., Wartelle, L. H., Rodgers, J. E., Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil, *Journal of agricultural and food chemistry*, 58, 5538-5544, **2010**.
- [140] Agouborde, L., Navia, R., Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes, *Journal of hazardous materials*, 167, 536-544, **2009**.
- [141] Mukherjee, A., Gupta, B., Radiation-induced graft copolymerization of methacrylic acid onto polypropylene fibers. I. Effect of synthesis conditions, *Journal of applied polymer science*, 30, 2643-2653, **1985**.
- [142] Leuchs, O., *Das Klassifizieren von Hochpolymeren*: Plenum Press, 1968.

- [143] Van Krevelen, D. W., Te Nijenhuis, K., *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*: Elsevier, 2009.
- [144] Michaels, A. S., Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange, *Industrial & Engineering Chemistry*, 44, 1922-1930, **1952**.
- [145] Nasef, M. M., Saidi, H., Structure of polyethylene-graft-polystyrene sulfonic acid membranes prepared by radiation-induced grafting, *International Journal of Polymeric Materials*, 53, 1027-1043, **2004**.
- [146] Zu, J.-H., Wei, Y.-Z., Ye, M.-S., Tang, F.-D., He, L.-F., Liu, R.-Q., Preparation of a new anion exchanger by pre-irradiation grafting technique and its adsorptive removal of rhenium (VII) as analogue to Tc-99, *Nucl. Sci. Techn*, 26, p.S10302, **2015**.
- [147] Gupta, B., Chapiro, A., Preparation of ion-exchange membranes by grafting acrylic acid into pre-irradiated polymer films—1. Grafting into polyethylene, *European polymer journal*, 25, 1137-1143, **1989**.
- [148] Liu, L., Li, W., Liu, Q., Recent development of antifouling polymers: structure, evaluation, and biomedical applications in nano/micro-structures, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 6, 599-614, **2014**.
- [149] Antochshuk, V., Olkhovyk, O., Jaroniec, M., Park, I.-S., Ryoo, R., Benzoylthiourea-modified mesoporous silica for mercury (II) removal, *Langmuir*, 19, 3031-3034, **2003**.
- [150] Ünlü, N., Ersoz, M., Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 272-280, **2006**.
- [151] Jiang, J.-Q., Ashekuzzaman, S., Development of novel inorganic adsorbent for water treatment, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1, 191-199, **2012**.
- [152] Zouboulis, A., Kydros, K., Matis, K., Flotation of powdered activated carbon with adsorbed gold (I)-thiourea complex, *Hydrometallurgy*, 36, 39-51, **1994**.
- [153] Le Leuch, L., Badosz, T., The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons, *Carbon*, 45, 568-578, **2007**.
- [154] Burtovyy, O., Klep, V., Chen, H. C., Hu, R. K., Lin, C. C., Luzinov, I., Hydrophobic modification of polymer surfaces via “grafting to” approach, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 46, 137-154, **2007**.
- [155] KARAHAN, A. G. H. A., DEMİR, A. G. A., ÖZDOĞAN, E., ÖKTEM, T., SEVENTEKİN, N., TEKSTİL MALZEMELERİNİN YÜZEY MODİFİKASYONLARINDA KULLANILAN BAZI YÖNTEMLER, **2007**.
- [156] Garbassi, F., Morra, M., Occhiello, E., Garbassi, F., *Polymer surfaces: from physics to technology*: Wiley Chichester, 1998.
- [157] Matthews, S. R., Plasma aided finishing of textile materials, **2005**.

- [158] Dorai, R., Kushner, M. J., A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, p.666, **2003**.
- [159] Carneiro, N. M. R. D. A., Souto, A. P. G. D. V., Prinz, E., Förster, F., "Continuous and Semi-Continuous Treatment of Textile Materials Integrating Corona Discharge," ed: Google Patents, 2009.
- [160] Waddell, W. H., Evans, L. R., Gillick, J. G., Shuttleworth, D., Polymer surface modification, *Rubber chemistry and technology*, 65, 687-696, **1992**.
- [161] Jang, J., Jeong, Y., Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O₃ irradiation, *Dyes and Pigments*, 69, 137-143, **2006**.
- [162] Jagur-Grodzinski, J., *Heterogeneous modification of polymers*: John Wiley & Sons, 1997.
- [163] Drzal, L. T., Dontula, N., Schalek, R. L., Bhurke, A. S., Rich, M. J., Fisher, L. M., Xie, M., "Method for treatment of surfaces with ultraviolet light," ed: Google Patents, 2003.
- [164] Buijsen, P. F. A., Electron beam induced cationic polymerization with onium salts, **1996**.
- [165] Stannett, V., Walsh, W., Bittencourt, E., Liepins, R., Surles, J., Chemical modification of fibers and fabrics with high-energy radiation.[Radiation grafting of various phosphorous-and bromine-containing vinyl monomers to polyester, cotton, and mixtures to impart fire resistance], *J. Appl. Polym. Sci.:(United States)*, 31, **1977**.
- [166] Dargaville, T. R., "Studies of the Radiation Chemistry and Grafting of a Fluoropolymer," University of Queensland, 2002.
- [167] ALAM, T. M., CELINA, M. C., ASSINK, R. A., CLOUGH, R. L., GILLEN, K. T., "¹⁷O NMR investigation of oxidative degradation in polymers under gamma-irradiation," Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US); Sandia National Labs., Livermore, CA (US)2000.
- [168] Mosbach, K., Danielsson, B., An enzyme thermistor, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Enzymology*, 364, 140-145, **1974**.
- [169] Radetić, M., Jocić, D., Jovančić, P., Trajković, R., Petrović, Z. L., The Effect of Low-Temperature Plasma Pretreatment on Wool Printing, *Textile Chemist & Colorist & American Dyestuff Reporter*, 32, **2000**.
- [170] De Geyter, N., Morent, R., Leys, C., Surface modification of a polyester non-woven with a dielectric barrier discharge in air at medium pressure, *Surface and Coatings Technology*, 201, 2460-2466, **2006**.
- [171] Ichimaru, S., *Statistical plasma physics, Volume II: Condensed plasmas*: CRC Press, 2018.
- [172] AÇIKEL, S. M., KAYGUSUZ, M., LEATHER SURFACE FUNCTIONALIZATION BY PLASMA APPLICATION, *ACADEMIC RESEARCHES IN ARCHITECTURE, ENGINEERING PLANNING AND DESIGN*, p.143.
- [173] Akan, T., Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri, *Elektronik Çağdaş Fizik Dergisi, Çağdaş Fizik-e*, 4, **2006**.

- [174] Wafa, D., Breidt, F., Gawish, S., Matthews, S., Donohue, K., Roe, R., Bourham, M., Atmospheric plasma-aided biocidal finishes for nonwoven polypropylene fabrics. II. Functionality of synthesized fabrics, *Journal of applied polymer science*, 103, 1911-1917, **2007**.
- [175] FEIZI KHANGHAH, M., "PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE ELDE EDİLEN NANO BOYUTLARDA POLİANİLİN İNCE FİLMLEİNİN, ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI," 2014.
- [176] Shi, L., Characterization of the flame retardancy of EVA copolymer by plasma grafting of acrylic acid, *European polymer journal*, 36, 2611-2615, **2000**.
- [177] Ryu, J., Wakida, T., Takagishi, T., Effect of corona discharge on the surface of wool and its application to printing, *Textile Research Journal*, 61, 595-601, **1991**.
- [178] Shenton, M., Lovell-Hoare, M., Stevens, G., Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, p.2754, **2001**.
- [179] Heise, M., Neff, W., Franken, O., Muranyi, P., Wunderlich, J., Sterilization of polymer foils with dielectric barrier discharges at atmospheric pressure, *Plasmas and polymers*, 9, 23-33, **2004**.
- [180] Prasad, A., Novel effects in garment processing and value added finishes, *J. Text. Assoc*, 68, 39-42, **2007**.
- [181] Cheng, C., Liye, Z., Zhan, R.-J., Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet, *Surface and Coatings Technology*, 200, 6659-6665, **2006**.
- [182] Grill, A., *Cold plasma in materials fabrication* vol. 151: IEEE Press, New York, 1994.
- [183] Shaker, M., Kamel, I., Ko, F., Song, J. W., Improvement of the interfacial adhesion between Kevlar fiber and resin by using RF plasma, *Journal of Composites, Technology and Research*, 18, 249-255, **1996**.
- [184] Poletti, G., Orsini, F., Raffaele-Addamo, A., Riccardi, C., Selli, E., Cold plasma treatment of PET fabrics: AFM surface morphology characterisation, *Applied surface science*, 219, 311-316, **2003**.
- [185] Sun, D., Stylios, G., Fabric surface properties affected by low temperature plasma treatment, *Journal of materials processing technology*, 173, 172-177, **2006**.
- [186] Canup, L., Non aqueous treatment of fabrics utilizing plasmas, **2000**.
- [187] Feitor, M., Costa, T. d. C., Alves Jr, C., Bezerra, C., EVALUATION OF THE AIR AGING MEDIA OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) IN OXYGEN PLASMA.
- [188] Verschuren, J., Kiekens, P., Gas flow around and through textile structures during plasma treatment, *AUTEX Research Journal*, 5, 154-161, **2005**.
- [189] Shenton, M., Stevens, G., Wright, N., Duan, X., Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure nonequilibrium

- plasmas and comparisons with vacuum plasmas, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 95-109, **2002**.
- [190] Dai, X. J., Church, J. S., Huson, M. G., Pulsed plasma polymerization of hexamethyldisiloxane onto wool: Control of moisture vapor transmission rate and surface adhesion, *Plasma processes and polymers*, 6, 139-147, **2009**.
- [191] Roth, J. R., *Industrial Plasma Engineering: Volume 2-Applications to Nonthermal Plasma Processing* vol. 2: CRC press, 2001.
- [192] Deo, H., Gotmare, V., Acrylonitrile monomer grafting on gray cotton to impart high water absorbency, *Journal of applied polymer science*, 72, 887-894, **1999**.
- [193] Sharma, V., Daruwalla, E., Crosslinking of Cotton Through Graft Copolymerization, *Textile Research Journal*, 46, 398-405, **1976**.
- [194] Sharma, T., Aggarwal, S., Sharma, A., Kumar, S., Kanjilal, D., Deshpande, S., Goyal, P., Effect of nitrogen ion implantation on the optical and structural characteristics of CR-39 polymer, *Journal of Applied Physics*, 102, p.063527, **2007**.
- [195] Hegazy, E. S. A., El-Assy, N. B., Rabie, A. G. M., Ishigaki, I., Okamoto, J., Kinetic study of preirradiation grafting of acrylic acid onto poly (tetrafluoroethylene-perfluorovinyl ether) copolymer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 22, 597-604, **1984**.
- [196] Liu, F., Zhu, B.-K., Xu, Y.-Y., Improving the hydrophilicity of poly (vinylidene fluoride) porous membranes by electron beam initiated surface grafting of AA/SSS binary monomers, *Applied Surface Science*, 253, 2096-2101, **2006**.
- [197] Gruber, H., Photoinitiators for free radical polymerization, *Progress in polymer Science*, 17, 953-1044, **1992**.
- [198] Liu, Q., Zhu, Z., Yang, X., Chen, X., Song, Y., Temperature-sensitive porous membrane production through radiation co-grafting of NIPAAm on/in PVDF porous membrane, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 707-713, **2007**.
- [199] Taniguchi, M., Pieracci, J., Samsonoff, W. A., Belfort, G., UV-assisted graft polymerization of synthetic membranes: mechanistic studies, *Chemistry of materials*, 15, 3805-3812, **2003**.
- [200] Irwan, G. S., Kuroda, S. I., Kubota, H., Kondo, T., Photografting of methacrylic acid on polyethylene film: Effect of mixed solvents consisting of water and organic solvent, *Journal of applied polymer science*, 83, 2454-2461, **2002**.
- [201] Bhattacharya, A., Ray, P., Basic features and techniques, *Polymer grafting and crosslinking*, p.7, **2009**.
- [202] Rohr, T., Ogletree, D. F., Svec, F., Fréchet, J. M., Surface functionalization of thermoplastic polymers for the fabrication of microfluidic devices by photoinitiated grafting, *Advanced Functional Materials*, 13, 264-270, **2003**.

- [203] Kato, K., Uchida, E., Kang, E.-T., Uyama, Y., Ikada, Y., Polymer surface with graft chains, *Progress in Polymer Science*, 28, 209-259, **2003**.
- [204] Kavaklı, P. A., Seko, N., Tamada, M., Güven, O., Radiation-induced graft polymerization of glycidyl methacrylate onto PE/PP nonwoven fabric and its modification toward enhanced amidoximation, *Journal of applied polymer science*, 105, 1551-1558, **2007**.
- [205] Bhattacharya, A., Misra, B., Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications, *Progress in polymer science*, 29, 767-814, **2004**.
- [206] Saito, K., Ito, M., Yamagishi, H., Furusaki, S., Sugo, T., Okamoto, J., Novel hollow fiber membrane for the removal of metal ion during permeation: preparation by radiation-induced cograftering of a crosslinking agent with reactive monomer, *Industrial & engineering chemistry research*, 28, 1808-1812, **1989**.
- [207] Kavaklı, P. A., Kavaklı, C., Güven, O., Preparation of quaternized dimethylaminoethylmethacrylate grafted nonwoven fabric for the removal of phosphate, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 233-237, **2010**.
- [208] Chen, J., Wu, Z., Yang, L., Zhang, Q., Sun, J., Shi, Y., Xia, L., Kaetsu, I., Grafting copolymerization of N, N-dimethylacrylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) onto preirradiated polypropylene films, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1367-1370, **2007**.
- [209] Kavaklı, P. A., Uzun, C., Güven, O., Synthesis, characterization and amidoximation of a novel polymer: poly (N, N'-dipropionitrile acrylamide), *Reactive and Functional Polymers*, 61, 245-254, **2004**.
- [210] Kawakita, H., Uezu, K., Tsuneda, S., Saito, K., Tamada, M., Sugo, T., Recovery of Sb (V) using a functional-ligand-containing porous hollow-fiber membrane prepared by radiation-induced graft polymerization, *Hydrometallurgy*, 81, 190-196, **2006**.
- [211] Selambakkannu, S., Nor, A. F. O., Siti, F. M., Optimization of process parameter for graft copolymerization of glycidyl methacrylate onto delignified banana fibers.
- [212] Gancarz, I., Poźniak, G., Bryjak, M., Frankiewicz, A., Modification of polysulfone membranes. 2. Plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid, *Acta polymerica*, 50, 317-326, **1999**.
- [213] Lee, Y. M., Shim, J. K., Preparation of pH/temperature responsive polymer membrane by plasma polymerization and its riboflavin permeation, *Polymer*, 38, 1227-1232, **1997**.
- [214] Lawler, J., Charlesby, A., Grafting of acrylic acid onto polyethylene using radiation as initiator, *Radiation Physics and Chemistry* (1977), 15, 595-602, **1980**.
- [215] Dénes, F., Macoveanu, M. M., Negulescu, I., Surface modification and grafting of natural and synthetic fibres and fabrics under cold plasma conditions, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 8, 17-36, **1984**.

- [216] Barsbay, M., Güven, O., RAFT mediated grafting of poly (acrylic acid)(PAA) from polyethylene/polypropylene (PE/PP) nonwoven fabric via preirradiation, *Polymer*, 54, 4838-4848, **2013**.
- [217] Abidi, N., Hequet, E., Cotton fabric graft copolymerization using microwave plasma. I. Universal attenuated total reflectance–FTIR study, *Journal of applied polymer science*, 93, 145-154, **2004**.
- [218] Anand, K., Rajan, A. J., Narayanan, K., Bapu, B., The Impact of Plasma Treatment As A Sustainable and Green Technology on The Supply Chain Management of The Spinning Mills, *International Journal of Applied Engineering Research*, 10, 30463-30470, **2015**.
- [219] Zou, X., Kang, E., Neoh, K., Adhesion enhancement of evaporated copper on HDPE surface modified by plasma polymerization of glycidyl methacrylate, *Polymer Engineering & Science*, 41, 1752-1761, **2001**.
- [220] Liu, H., Yu, M., Deng, B., Li, L., Jiang, H., Li, J., Pre-irradiation induced emulsion graft polymerization of acrylonitrile onto polyethylene nonwoven fabric, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 93-96, **2012**.
- [221] Liu, H., Yu, M., Ma, H., Wang, Z., Li, L., Li, J., Pre-irradiation induced emulsion co-graft polymerization of acrylonitrile and acrylic acid onto a polyethylene nonwoven fabric, *Radiation Physics and Chemistry*, 94, 129-132, **2014**.
- [222] Korpayev, S., Kavaklı, C., Çolak, Ş., Kavaklı, P. A., Preparation and characterization of ethylenediamine modified glycidyl methacrylate-grafted nonwoven cotton fabric adsorbent, *Cellulose*, 25, 813-828, **2018**.
- [223] Biniś, D., Włochowicz, A., Biniś, W., Selected Properties of Wool Treated by Low–Temperature Plasma, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 12, p.46, **2004**.
- [224] Yasuda, T., Gazicki, M., Yasuda, H., "Effects of glow discharges on fibers and fabrics," in *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 1984.
- [225] Jin, J.-c., Lu, W., Dai, J.-j., Study on the Dyeing Behaviors of Low Temperature Glow Discharge Treated Wool, *JOURNAL-DONG HUA UNIVERSITY-ENGLISH EDITION*-, 19, 12-15, **2002**.
- [226] Kan, C., Chan, K., Yuen, C., Surface characterization of low temperature plasma treated wool fiber, *Fibers and Polymers*, 5, 52-58, **2004**.
- [227] Segura, T., Burillo, G., Radiation modification of silicone rubber with glycidylmethacrylate, *Radiation Physics and Chemistry*, 91, 101-107, **2013**.
- [228] Ma, J., Shi, L., Xu, J., Preliminary study on pyrolysis of polymethylsilsesquioxane by FT-IR and XPS, **2002**.
- [229] Wilkie, C. A., TGA/FTIR: an extremely useful technique for studying polymer degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 66, 301-306, **1999**.
- [230] Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N., Fontan, E., Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147, 213-224, **2002**.

- [231] Stamm, M., Polymer surface and interface characterization techniques, *Polymer Surfaces and Interfaces*, Springer 1-16, **2008**.
- [232] Waste, U. S. E. P. A. O. o. S., Response, E., *Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water*. US Environmental Protection Agency, 2002.
- [233] Crini, G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in polymer science*, 30, 38-70, **2005**.
- [234] Molina, R., Jovančić, P., Jocić, D., Bertran, E., Erra, P., Surface characterization of keratin fibres treated by water vapour plasma, *Surface and interface analysis*, 35, 128-135, **2003**.
- [235] Wang, C. C., Chen, C. Y., Chang, C. Y., Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application, *Journal of applied polymer science*, 84, 1353-1362, **2002**.
- [236] Shibi, I., Anirudhan, T., Adsorption of Co (II) by a carboxylate-functionalized polyacrylamide grafted lignocellulosics, *Chemosphere*, 58, 1117-1126, **2005**.
- [237] Li, Y.-H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y., Xu, C., Wu, D., Wei, B., Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 41, 2787-2792, **2003**.
- [238] Sabela, M. I., Kunene, K., Kanchi, S., Xhakaza, N. M., Bathinapatla, A., Mdluli, P., Sharma, D., Bisetty, K., Removal of copper (II) from wastewater using green vegetable waste derived activated carbon: An approach to equilibrium and kinetic study, *Arabian Journal of Chemistry*, **2016**.
- [239] Özcan, A. S., Gök, Ö., Özcan, A., Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, *Journal of Hazardous materials*, 161, 499-509, **2009**.
- [240] Kabwadza-Corner, P., Johan, E., Matsue, N., Ph dependence of lead adsorption on zeolites, *Journal of Environmental Protection*, 6, p.45, **2015**.
- [241] Barsbay, M., Kavaklı, P. A., Güven, O., Removal of phosphate using copper-loaded polymeric ligand exchanger prepared by radiation grafting of polypropylene/polyethylene (PP/PE) nonwoven fabric, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 227-232, **2010**.
- [242] Wan, N., Fatinathan, S., Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Management*, 91, 958-969, **2010**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı :Fulya Özmen
Doğum Yeri :Ankara
Doğum Tarihi :31.01.1979
Medeni Hali :Bekar
E-posta :fulyaozmen@hotmail.com
Adres :Ankara

Eğitim

Lise :Ayrancı Lisesi
Lisans :Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans :Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce - İyi seviyede

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 11/06/2018

Tez Başlığı / Konusu AŞILANMIŞ DOKUMASIZ KUMAŞ ADSORBENTLERİN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 167 sayfalık kısmına ilişkin, 11/06/2018 tarihinde ~~şahım~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: FULYA ÖZMEN

Öğrenci No: N09240765

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: DOKTORA

Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof.Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

(Unvan, Ad Soyad, İmza)