KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(ETİLEN GLİKOL DİMETAKRİLAT-N-VİNİL İMİDAZOL) [POLİ(EGDMA-VIM)] KÜRELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN BRILLIANT YELLOW VE BASIC YELLOW 28 ADSORPSİYONU İÇİN KULLANILMASI

BURAK HENDER

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(ETİLEN GLİKOL DİMETAKRİLAT-N-VİNİL İMİDAZOL) [POLİ(EGDMA-VIM)] KÜRELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN BRILLIANT YELLOW VE BASIC YELLOW 28 ADSORPSİYONU İÇİN KULLANILMASI

BURAK HENDER

Prof. Dr. Nalan TEKİN
Danışman,Kocaeli Üni. .....

Prof.Dr. Sibel ZOR
Juri Üyesi, Kocaeli Üni. .....

Doç.Dr.Ali KARA
Juri Üyesi, Uludağ Üni. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 03/01/2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında değerli vaktini, deneyimlerini benimle paylaşan, tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgilerini, manevi desteğini hiç bir zaman esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum tez danışmanım değerli hocam sayın Prof. Dr. Nalan TEKİN' e en içten teşekkürlerimi borç bilirim.

Eğitim hayatımın başlangıcından itibaren her anımda yanımda olan ve özellikle lisans ve yüksek lisans dönemim boyunca desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen, güven ve ilgileriyle bana daima güç katan sevgili annem Sakine HENDER, sevgili babam Nevzat HENDER ve sevgili dostum Tolga ERDOĞAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Stresli çalışma süreçlerimde bana olan desteğini hiç bir zaman esirgemeyen ve varlığıyla bana güç veren değerli Özge BAHÇEKAPILI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak – 2018 Burak HENDER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Çevre Kirliliği 3
1.1.1. Çevre kirliliğinin tanımlanması 3
1.1.2. Çevre kirliliğinin sınıflandırılması 3
1.1.2.1. Fiziksel kirlenme 4
1.1.2.2. Kimyasal kirlenme 4
1.1.2.3. Biyolojik kirlenme 4
1.1.3. Çevre kirliliğinin çeşitleri 4
1.1.3.1. Hava kirliliği 4
1.1.3.2. Toprak kirliliği 4
1.1.3.3. Deniz ve kıyı kirliliği 4
1.1.3.4. Endüstriyel çevre kirliliği 5
1.1.3.5. Su kirliliği 5
1.2. Atık Sular 6
1.2.1. Genel özellikleri ve sınıflandırılması 6
1.3. Tekstil Endüstrisi 7
1.3.1. Tekstil atık sularının zararları ve etkileri 8
1.3.1.1. Boyar maddeler 8
1.3.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması 8
1.3.1.3. Katyonik boyar maddeler ve Basic Yellow 28 9
1.3.1.4. Anonik boyar maddeler ve Brilliant Yellow 10
1.3.2. Tekstil atık sularının arıtım yöntemleri 11
1.3.2.1. Kimyasal yöntemler 11
1.3.2.2. Fiziksel yöntemler 11
1.3.2.3. Biyolojik yöntemler 11
1.4. Adsorpsiyon 11
1.4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon 12
1.4.2. İyonik (değişim) adsorpsiyon 13
1.4.3. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler 13
1.4.4. Adsorpsiyona etki eden faktörler 13
1.4.5. Adsorpsiyon dengesi ve izotermler 14
1.4.6. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri 14
1.4.6.1. Langmuir izotermi 15
1.4.6.2. Freundlich izotermi 16

1.4.7. Adsorpsiyon kinetiği ... 16
1.4.7.1. Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik modeli ... 17
1.4.7.2. Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modeli ... 17
1.4.7.3. Parçacık içi difüzyon ... 17
1.4.8. Adsorpsiyon termodinamiği ... 18
1.5. Elektrokinetik Olaylar ... 18
1.5.1. Elektriksel çift tabaka ... 18
1.5.2. Potansiyel tayin eden iyonlar ... 19
1.5.3. Sıfır yük noktası ... 19
1.5.4. Zeta potansiyeli ve önemi ... 19
1.6. Polimerik Adsorbanlar ... 20
1.6.1. Mikroküreler ... 20
1.6.2. Mikroküre hazırlama yöntemleri ... 20
1.6.3. PVI ... 21
1.7. Çoklu-Doğrusal Regresyon Analizi ... 21
1.8. Literatür Özeti ... 22
2. MALZEME VE YÖNTEM ... 26
2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler ... 26
2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar ... 26
2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar ... 26
2.2. Polimerik Gözenekli Kürelerin [poly(EGDMA-VIM)] Sentezi ve Karakterizasyonu ... 27
2.2.1. Polimerik gözenekli kürelerin [poly(EGDMA-VIM)] sentezi ... 27
2.2.2. Polimerik gözenekli kürelerin [poly(EGDMA-VIM)] karakterizasyonu ... 27
2.3. Adsorpsiyon Deneyleri ... 29
2.3.1. Standart çözelti hazırlanması ... 29
2.4. Tayin Yöntemi ... 30
2.4.1. Brilliant Yellow için kalibrasyon grafiği ... 30
2.4.2. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği ... 30
2.5. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna pH Etkisinin İncelenmesi ... 31
2.6. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Sıcaklık Ve Zaman Etkisinin İncelenmesi ... 31
2.7. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisinin İncelenmesi ... 32
2.8. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin Çoklu-Doğrusal Regrasyon Analizi ... 32
3. BULGULAR VE TARTIŞMA ... 34
3.1. [Poly(EGDMA-VIM)] Kürelerinin Sentezi ... 34
3.2. [Poly(EGDMA-VIM)] Kürelerinin Karakterizasyonu ... 34
3.2.1. Elementel analiz ... 34
3.2.2. FTIR analizi ... 35
3.2.3. SEM analizi ... 35
3.2.4. TEM analizi ... 36
3.2.5. TGA/DTA analizi ... 37
3.2.6. Zeta-potansiyeli analizi ... 37
3.2.7. XRD analizi ... 38

3.2.8. BET analizi 39
3.3. [Poly(EGDMA-VIM)] Kürelerinin Brilliant Yellow Adsorpsiyonu 39
3.3.1. Brilliant Yellow adsorpsiyonuna pH etkisi 39
3.3.2. Brilliant Yellow adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi 40
3.3.3. Brilliant Yellow adsorpsiyonuna zamanın ve sıcaklığın etkisi 41
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği 42
3.5. Parçacık İçi Difüzyon 44
3.6. Adsorpsiyon İzotermleri 46
3.7. Brilliant Yellow Adsorpsiyonu İçin Termodinamik Analiz 48
3.8. [Poly(EGDMA-VIM)] Küreleri Üzerine Adsorplanan Basic Yellow 28 Ve Brilliant Yellow İçin Çoklu-Doğrusal Regresyon 50
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 54
KAYNAKLAR 56
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 61
ÖZGEÇMİŞ 62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Endüstriyel sistemler ve varlıklar 6
Şekil 1.2. Basic Yellow 28'in yapısal formülü 9
Şekil 1.3. Brilliant Yellow'un yapısal formülü 10
Şekil 1.4. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri 19
Şekil 1.5. PVI'nin kimyasal yapısı 21
Şekil 2.1. Brilliant Yellow için kalibrasyon grafiği 30
Şekil 2.2. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği 31
Şekil 3.1. [Poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin hazırlanışı için polimerizasyon mekanizması 34
Şekil 3.2. [Poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin FTIR spektrumu 35
Şekil 3.3. [Poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin SEM görüntüleri 36
Şekil 3.4. [Poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin TEM görüntüleri 36
Şekil 3.5. [Poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin TGA/DTA eğrileri 37
Şekil 3.6. [Poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin Zeta-potansiyel eğrisi 38
Şekil 3.7. [Poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin XRD grafiği 38
Şekil 3.8. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsyionuna pH etkisi 39
Şekil 3.9. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsyionuna adsorban miktarının etkisi 40
Şekil 3.10. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsyionuna zaman ve sıcaklığın etkisi 41
Şekil 3.11. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun 25ºC 'deki yalancı ikinci derece kinetik grafiği 43
Şekil 3.12. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun 35ºC 'deki yalancı ikinci derece kinetik grafiği 44
Şekil 3.13. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun 45ºC 'deki yalancı ikinci derece kinetik grafiği 44
Şekil 3.14. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun a)25ºC b)35ºC ve c)45ºC deki parçacık içi difüzyon grafikleri 45
Şekil 3.15. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun 25ºC deki Langmuir İzoterm grafiği 47
Şekil 3.16. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun 35ºC deki Langmuir İzoterm grafiği 48
Şekil 3.17. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun 45ºC deki Langmuir İzoterm grafiği 48
Şekil 3.18. [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için $\ln K_L$ ve 1/T arasındaki ilişki 49
Şekil 3.19. Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için hesaplanan q_e değerleriyle deneysel olarak belirlenen q_e değerleri arasındaki ilişki 51
Şekil 3.20. Brilliant Yellow adsorpsiyonu için hesaplanan q_e değerleriyle deneysel olarak belirlenen q_e değerleri arasındaki ilişki 53

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Basic Yellow 28'in fiziksel özellikleri 10
Tablo 1.2. Brillant Yellow'un fiziksel özellikleri 11
Tablo 1.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 12
Tablo 2.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar 26
Tablo 2.2. Deneylerde kullanılan cihazlar 26
Tablo 2.3. [Poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin hazırlanması için gereken polimerizasyon şartları 27
Tablo 2.4. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 için deneysel koşullar 33
Tablo 3.1. Polimerik mikroküreleri elemental analiz sonuçları 34
Tablo 3.2. [Poly(EGDMA-VIM)] üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun kinetik parametreleri 42
Tablo 3.3. [Poly(EGDMA-VIM)] üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri 47
Tablo 3.4. [Poly(EGDMA-VIM)] üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ΔH^o, ΔS^o ve a)25^{o}C b)35^{o}C ve c)45^{o}C'de elde edilen değerleri 49
Tablo 3.5. Farklı deneysel koşullarda [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 miktarı 50
Tablo 3.6. Farklı deneysel koşullarda [Poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine adsorplanan Brilliant Yellow miktarları 53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

q_t	: Adsorbanı adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g, mol/g)
m	: Adsorbentin ağırlığı, (g)
C_o	: Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi, (mg/L, mol/L)
C_e	: Adsorbatın denge anındaki (adsorplanmadan) kalan derişimi, (mg/L, mol/L)
K'	: Adsorpsiyon denge sabiti
q_m	: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi, (sabit)
V	: Çözelti hacmi, (L)
ΔH^o	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS^o	: Entropi değişimi, (kJ/mol K)
n	: Enerji ile ilgili Freundlich sabiti
K_F	: Freundlich Eşitliği'ndeki adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
R	: Gaz sabiti, (8,314 J/mol K)
q_t	: Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
pH_{iep}	: İzoelektronik nokta
R^2	: Korelasyon katsayısı
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
T	: Mutlak sıcaklık, (K)
ΔG^o	: Serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
k_1	: Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti
k_2	: Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti
t	: Zaman, (dk)

Kısaltmalar

AIBN	: Azobisisobutironitril
BET	: Branauer-Emmet-Teller
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FTIR:	: Fourier Transform Infrare Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi)
[poly(EGDMA-VIM)]	: Poli (etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol)
PVA	: Poli (vinil alkol)
PVI	: Poly (vinylimidazole), (Polivinilimidazol)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termogravimetrik Analizi

UV-Vis	: Ultraviolet-visible Spectroscopy (Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi)
XRD	: X-Ray Difraction (X Işını Kırınımı)
VIM	: Vinil imidazol

POLİ(ETİLEN GLİKOL DİMETAKRİLAT-N-VİNİL İMİDAZOL) [POLİ(EGDMA-VIM)] KÜRELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN BRILLIANT YELLOW VE BASIC YELLOW 28 ADSORPSİYONU İÇİN KULLANILMASI

ÖZET

Bu çalışmada; poli(etilen glikol dimetakrilat-N-vinil imidazol) [poli(EGDMA-VIM)] küreleri süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenerek Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 uzaklaştırılmasında kullanıldı. [poli(EGDMA-VIM)] küreleri elementel analiz, BET analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), X ışını kırınımı (XRD) analizi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometrisi (FTIR) analizi ve Termogravimetrik analiz/Diferansiyel termal analiz (TGA/DTA) ile karakterize edildi. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin spesifik yüzey alanı 110,3 m^2/g olarak bulundu. Elde edilen polimerik kürelerin tekstil boyalarının gideriminde kullanılabilirliğini araştırmak için; Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 bir model boya olarak kullanıldı. Polimerik kürelerin Brilliant Yellow adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili parametrelerden pH, başlangıç boya derişimi, sıcaklık, zaman ve adsorban miktarının etkisi incelendi. Maksimum giderim Brilliant Yellow için pH 5,0'de gözlendi. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelendi ve sıcaklığın 25ºC'den 45ºC'ye yükselmesiyle Brilliant Yellow adsorpsiyonunun arttığı gözlendi. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin 20 mg/L derişimde ve 45ºC'deki adsorpsiyon kapasitesi 137,72 mg/g olarak belirlendi. Adsorpsiyon izotermleri incelenerek mevcut sistem için 25, 35 ve 45ºC'de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulanabilirlik test edildi. Denge verileri Langmuir modeline uygun bulundu. Ayrıca yalancı (pseudo) 1. derece, yalancı (pseudo) 2. Derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri de adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde kullanıldı. Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi değişimi gibi çeşitli termodinamik parametrelerin hesaplanmasıyla sıcaklık etkisi belirlendi. Bu çalışmada adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlendi. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o), entalpi değişimi (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametrelerin değerleri 25ºC'de sırasıyla -32,78 kJ/mol, 90,89 kJ/mol ve 415,00 J/molK olarak belirlendi. Ayrıca [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 giderimleri üç farklı sıcaklık, adsorban miktarı ve pH parametreleri için çalışılarak elde edilen sonuçlar çoklu-doğrusal regresyon eşitliği kullanılarak değerlendirildi ve hangi parametrenin adsorpsiyon kapasitesini daha çok etkilediği bulundu. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin sulu çözeltilerden etkili bir şekilde boya gideriminde kullanılabileceği bulundu.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Basic Brilliant Yellow, Yellow 28, Etilen Glikol Dimetakrilat, N-vinil İmidazol, Polimerik Küreler.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE-N-VINYL IMIDAZOLE) [POLY(EGDMA-VIM)] BEADS AND USED FOR BRILLIANT YELLOW AND BASIC YELLOW 28 ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

In this study, poly(ethylene glycol dimethacrylate-N-vinyl imidazole) [poly(EGDMA-VIM)] beads were synthesized by suspension polymerization technique and used for Brilliant Yellow and Basic Yellow 28 removal from aqueous solutions. [poly(EGDMA-VIM)] beads were characterized by elemental analysis, BET analysis, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis and Thermogravimetric /Differential Thermal analysis (TGA/DTA). The specific surface area of the [poly(EGDMA-VIM)] beads was found to be 110,3 m^2/g. Brilliant Yellow was used as model dye to investigate the usability of the obtained polymeric beads in textile dye removal. Effects of pH, initial dye concentration, temperature, contact time and adsorbent dosage were investigated as the effective parameters on the adsorption capacities of the polymeric beads. Maximum uptake was obtained for Brilliant Yellow at pH 5,0. The effect of temperature on the adsorption was studied and the adsorption of Brilliant Yellow increased with the rise in temperature from 25 to 45^{o}C. The adsorption capacity of the [poly(EGDMA-VIM)] beads for Brilliant Yellow was found 137,72 mg/g, respectively at 20 mg/L and 45^{o}C. Adsorption kinetics has been tested and the applicability of the Langmuir and Freudlich adsorption isotherms for the present system has been tested at 25, 35 and 45^{o}C. Equilibrium data agreed well with the Langmuir isotherm model. Also pseudo-first-order, pseudo-second order and inte-particle diffusion kinetic models were used to describe the adsorption kinetics. The study of temperature effect was quantified by calculating various thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, enthalpy and entropy changes. In this study, adsorption process was endothermic in nature and spontaneous. The values of thermodynamic parameters such as free energy (ΔG^o), enthalpy (ΔH^o) and entropy (ΔS^o) were determined as -32,78 kJ/mol, 90,89 kJ/mol and 415,00 J/mol K at 25^{o}C, respectively. The adsorption of Brilliant Yellow and Basic Yellow 28 onto [poly(EGDMA-VIM)] beads at three different parameters such as temperature, adsorbent dosage and pH was also studied and obtained results were evaluated by using multi-lineer regression equation and determined to most effective parameter on adsorption capacity. In this study, according to the results, [poly(EGDMA-VIM)] beads were found to efficiently remove dye from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Brilliant Yellow, Basic Yellow 28, Ethylene Glycol Dimethacrylate, N-vinyl Imidazole, Polymeric Spheres.

GİRİŞ

Dünya nüfusundaki sürekli artış ve teknolojik gelişmeler, endüstriyel faaliyetlerin nitelik ve nicelik olarak artmasına yol açmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmadan doğaya salınması sonucu doğada oluşturacağı etkiler önemli ölçüde doğal dengeyi bozabileceği gibi bazı durumlarda da geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Renkli atıksular çoğunlukla endüstriyel faaliyetler sonucu olup, bunların başında ise gıda, tekstil, kâğıt ve deri endüstrisi gelmektedir. Bu endüstrilerden kaynaklanan boyar madde içeren atıksular, toksik yapıları gereği hem insan hem de çevre sağlığı açısından risk taşımaktadır [1-4].

Bu nedenle özellikle tekstil atıksularından boyar maddelerin giderimi oldukça önemlidir. Bunun için literatürde boyar maddelerin atıksulardan giderimi için birçok yöntem önerilmiş ve çalışma planlanmıştır. Atıksulardan boyar maddelerin arıtımları için kullanılan bu yöntemler, doğal ve sentetik malzemelerle iyon değişimi, kimyasal çöktürme, elektrobirikim, membran filtrasyonu, yüzdürme, biyolojik arıtım, koagülasyon-topaklaştırma, adsorpsiyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyonudur [5-10]. Atıksulardan boyar madde giderimi için kullanılan bu teknikler arasından adsorpsiyon, kolay uygulanabilmesi, doğal adsorban malzemelerin kullanımı, ucuz ve etkili bir giderim yöntemi olması, esnek proses koşulları nedeniyle çoğunlukla tercih edilmektedir [11].

Günümüzde polimerler gerek endüstride gerekse günlük hayatta en çok karşımıza çıkan maddelerden biridir. Polimerlerin kullanım alanları gün geçtikçe artmakta ve bu durum polimer üzerine yapılan çalışmalara hız kazandırmaktadır. Farklı alanlarda kullanmak için yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi günümüzde pek çok bilimsel çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Farklı fonksiyonel gruplara sahip çapraz bağlı gözenekli kopolimer mikroküreler reaktif polimerler sınıfına girmekte ve atıksulardan pek çok kirliliğin giderilmesinde adsorban olarak kullanılmaktadır. Özellikle adsorpsiyon işleminden sonra kirliliğin mikrokürelerin yapısından kolaylıkla ayrılabilmesi, yani rejenerasyon işlemini

maliyetinin düşük olması polimerik mikroküreleri defalarca adsorban olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Bu özellik ise adsorban olarak polimerik mikroküreleri olan ilgiyi arttırmaktadır. Son dönemde yapılan çalışmalarda şelatlayıcı polimerler atıksu arıtımında kirliliklere karşı seçici adsorbanlar olarak dikkat çekmektedir. Bu polimerler şelat yapıcı bir monomer ve polimerik matristen oluşmaktadır [12-14].

Bu çalışmada; poli(etilen glikol dimetakrilat-N-vinil imidazol) [poli(EGDMA-VIM)] küreleri süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenerek Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 uzaklaştırılmasında kullanıldı. Sentezlenen polimerik kürelerin yapısal, morfolojik ve termal özellikleri farklı analiz yöntemleri ile araştırıldı. Seçilen farklı sıcaklık, adsorban miktarı ve çözelti pH'ı gibi parametrelerin adsorplanan boyar madde miktarına olan etkileri çalışıldı. Elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon kinetiği parametreleri belirlendi.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Çevre Kirliliği

Çevrenin doğal yapısının ve bileşiminin bozulması insanlardan kaynaklanmaktadır. Bu ekosistemi bozma eylemleri; kirlenme olarak ifade edilir. İnsan ihtiyaçlarının karşılanması için çeşitli tarım ve endüstriyel madde üretiminin hızla artmasıyla birlikte ekolojik sistemde bozulmalara yol açacak çevre sorunları karşımıza çıkmaktadır. Çevre kirliliği hava, su, toprak kirlenmesiyle başlayıp, insanlığı tehdit ettiği gibi; bitki örtüsü ve hayvan topluluklarının yok olmasını da beraberinde getirdiği için "çevre sorunu" boyutu kazanmıştır. Özellikle nüfus ve endüstrinin yoğun olduğu alanlarda toprak kirlenmesi, hava kirlenmesi ve su kirlenmesi şeklinde çeşitlendirilen çevre kirlenmesiyle karşılaşılmaktadır.

1.1.1. Çevre kirliliğinin tanımlanması

İnsanlar yaşamını devam ettirdiği doğal çevrenin olanaklarını ve kendi geliştirdikleri teknolojileri ile "yapay çevre"yi oluşturmuşlardır. Oluşturulan bu yapay çevrenin koşullarını geliştirirken de devamlı doğal çevre üzerinde yarattıkları baskılar sonucunda kirliliğine neden olmuşlardır [15]. Hava, su ve toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin insan faktörüyle ortaya çıkan ve istenmeyen değişimleri çevre kirlenmesi olarak tanımlanmaktadır [16]. Bilimsel ve teknolojik gelişmeler, sanayileşme, kentleşme ve ekonomik büyüme, tüm canlılara zarar verecek derecede çevreyi ve doğayı kirletmiş ve kirletmeye devam etmektedir.

1.1.2. Çevre kirliliğinin sınıflandırılması

Çevre kirliliği ortaya çıkış durumlarına ve sebep olduğu etkilerin farklılarına göre 3 ana gruba ayrılır.

1.1.2.1. Fiziksel kirlenme

Havanın çeşitli durumlarla veya gazlarla kirlenerek doğal renginin değişmesi gibi hava, su ve toprağın fiziksel özelliklerini etkileyerek, canlı hayatını olumsuz yönde etkileyen bozulma ve değişmelerdir.

1.1.2.2. Kimyasal kirlenme

Verimli tarım arazilerine ya da akarsulara boşaltılan fabrika atıkları ile oluşan metal kirlenmesi doğanın kimyasal özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek bozulmasına neden olur.

1.1.2.3. Biyolojik kirlenme

Tarım bölgelerinde sulama için kanalizasyon suyunun kullanılması sonucu bu sularda bulunan hastalık yapıcı mikroorganizmalar bulundukları ortamları kirleterek, mikrobiyolojik bozulmaya neden olur.

1.1.3. Çevre kirliliği çeşitleri

1.1.3.1. Hava kirliliği

Atmosferde bulunan kirletici gaz, koku, duman, toz ve su buharı gibi etkenlerin miktarlarının yükselmesine hava kirliliği denir. Kirletici atıkların havaya salınım miktarlarının belirli bir düzeye ulaşmasıyla hava kirliliği oluşmaktadır [17].

1.1.3.2. Toprak kirliliği

Toprağın, katı ve sıvı atıklar ile karıştırılması sonucunda fiziksel, kimyasal ve biyolojik dengesinin bozulması olayıdır.

1.1.3.3. Deniz ve kıyı kirliliği

Deniz kirliliği, insan faaliyetleri sonucunda meydana gelmektedir. Bunlar; deniz taşımacılığı ve limanlar, endüstrilerden ve yerleşim yerlerinden denizlere gelen atık su ve atıklar, balık üretme çiftlikleri ve turistik aktivitelerdir [18].

1.1.3.4. Endüstriyel çevre kirliliği

Sanayi kuruluşlarının atıklarını akarsulara, göllere, denizlere, toprağa ve atmosfere bırakması ile meydana gelir. Kimyasal atıklar bu durumu tehlikeli boyutlara taşımaktadır.

1.1.3.5. Su Kirliliği

Suyun kirlenmesi, çevre sistemlerinin en önemlilerindendir. Su Dünya üzerindeki her türlü yaşamı etkileyebilir. Denizler doğanın %94'ünü ve Dünya yüzeyinin üçte ikisini kaplamaktadır. Canlıların yaşamsal faaliyetlerinin %36'sı akarsu ve tatlı gölleri tarafından karşılanmaktadır [16].

Oluştuğu bileşenlere göre su kirliliğini genel olarak aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz:

a) Mikrobiyolojik kirlenme: Halk sağlığı açısından en önemli kirlenme çeşitidir.
b) Organik kirlenme: Alıcı ortamdaki organik madde derişiminin artmasından kaynaklanan kirlenmelerdir.
c) İnorganik kirlenme: Suya eklenen birçok madde kirlenmeye neden olmaktadır.
d) Isıl kirlenme: Alıcı ortamdaki doğal sıcaklığı değiştirecek doğal dengeyi bozan kirlenmedir.

Oldukça fazla nedenden kaynaklı alıcı ortamı kirlenebilir. Bunların en önemlileri:

a) Endüstrilerden kaynaklanan atık sular
b) Yerleşim merkezlerinden atılan evsel atık sular
c) Yerleşim merkezlerinden kaynaklanan yağmur suları
d) Yaygın kirletici kaynaklar
e) Alıcı ortamlara katılan atıklar

İnsan sağlığını tehdit eden yeryüzü kirlilik unsularından en önemlisi su kirliliğidir. Dünya Sağlık Örgütü'nün verilerine göre, tüm hastalıkların %80'nine kirlilik bulaşmış içme suyu sebep olmaktadır. İnsan sağlığının su kirliliğinden etkilenme sebepleri; mikroorganizmalar, parazitler ve toksik maddelerdir. Sularda bulunan kimyasal maddeler, insanlarda fizyolojik ve kronik hastalıklara da neden olabilmektedir.

Ülkemizde çevre kirliliklerini önlemek; canlı ve cansız varlıkları korumak için çeşitli yöntemler mevcuttur.

1988 yılında 19919 sayılı Resmi Gazete'de yer alan "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği"nin yürürlüğe girmesiyle yer altı ve yer üstü su kaynaklarının en iyi biçimde kullanılması ve su kirliliğini önlemesi amaçlanmıştır.

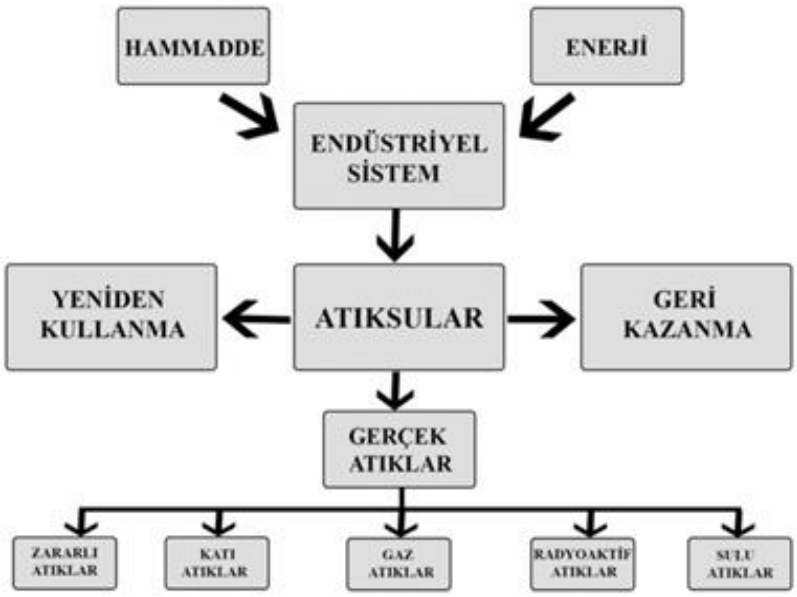
1.2. Atık Sular

Atık sular; evsel, tarımsal ve endüstriyel kullanımlara bağlı kirlenerek özellikleri değişmiş atık sulardır. Anayasa gereği "Atık sular önlemsiz olarak doğaya bırakılamaz".

1.2.1. Genel özellikleri ve sınıflandırılması

Sanayi üretim aşamaları sonucu ortaya çıkan sular endüstriyel atık sulardır. Yerleşim birimlerindeki kullanım sonucu oluşan kirli kanalizasyon suları evsel atık sulardır. Bu kirliliği deterjanlar, organik maddeler ve yağlar oluşturmaktadır.

Özellikle sanayi tesislerinin sızıntı suları ve çöplerden oluşan atık sular endüstriyel nitelikli atık sulardır. Şekil 1.1'de endüstriyel sistemler ve varlıklar verilmiştir [19].



Şekil 1.1. Endüstriyel sistemler ve varlıklar [19]

Suyun sıcaklık, pH, koku, tat, renk vb. fiziksel özelliklerinin değişmesi fiziksel kirliliğe neden olur. Bu fiziksel değişmelerden sıcaklık ve pH, göller ve nehirlerdeki biyolojik ve bitkisel hayatı etkileyen parametrelerdir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını arttırır ve dolayısıyla yüksek sıcaklıkta oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır.

Biyolojik kirlilik, su kaynaklarında organik atıkların etkisiyle üreyen algler, küfler ve bakterilerdir. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijeni tükettikleri için suyun sıcaklığı ekzotermik reaksiyonlar ile yükselteceğinden canlıların yaşaması için gerekli oksijen miktarını düşürürler.

Kimyasal kirlilik, sanayi atıklarının arıtmasız sulara verilmesiyle oluşur. Su içerisinde zamanla ağır metallerin birikmesine sebep olur ve dolayısıyla parçalanması mümkün olan organik maddeler ve inorganik atıklar atık suyu kirletir. Endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerle ekolojik denge bozulabilmektedir ve bu durum geri dönüşü olmayan bir niteliktedir.

Kimyasal kirleticileri üç bölüme ayırabiliriz:

1. Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşikler zamanla parçalanmaz.
2. Değişebilenler: Bazı organik kirleticilerin biyolojik olarak parçalanması sonucu inorganik kararlı maddelere dönüşebilirler.
3. Kalıcılar: Biyolojik birikime yol açan krom, kadmiyum, arsenik, civa gibi metaller ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

1.3. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi atık suları içerdikleri çok çeşitli kimyasal maddelerden ve boyar maddelerden dolayı arıtılması zor olan endüstriyel atık sulardır. Boyar maddeler uzun, birden fazla, çift bağ ve değişik fonksiyonel grup taşıdıkları için biyolojik ayrışabilir özellikleri az olan, dayanaklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Çevresel açıdan taşıdığı bu özellikleri nedeni ile toksik olup, pek çoğu da kanserojendir.

1.3.1. Tekstil atık suların zararları ve etkileri

Tekstil endüstrisi atık sularında yer alan boyar maddeler renk kirliliğinin yanı sıra ışık geçirgenliğini azalttığı için sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini engeller. Bir kısmı sadece suyun renginin değişmesine, tadının ve kokusunun bozulmasına neden olan toksiklerdir.

1.3.1.1. Boyar maddeler

Boyalara renk veren kromofor gruplarına sahip aromatik yapılar kromojenlerdir. Boyar maddeler ışıkta etkileşerek renk izlenimi verebilme yeteneğinden dolayı kromofor (konjuge sistem) yapılı bir moleküldür.

1.3.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler boyama, çözünürlük özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır.

Boyama özelliklerine göre;

- Reaktif Boyar Maddeler
- Direk Boyar Maddeler
- Asit Boyar Maddeler
- Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler
- Sülfür Boyar Maddeler
- Küp Boyar Maddeler
- Mordan Boyar Maddeler
- Metal & Kompleks Boyar Maddeler
- Dispers Boyar Maddeler
- Pigmen Boyar Maddeler
- Anilin Siyahı

olarak sınıflandırılır.

Kimyasal yapılarına göre;

- Azoik Boyar Maddeler

- Nitrozo ve Nitro Boyar Maddeler
- Polimetin Boyar Maddeler
- Aril Metin Boyar Maddeler

olarak sınıflandırılır.

Çözünürlük özelliklerine göre;

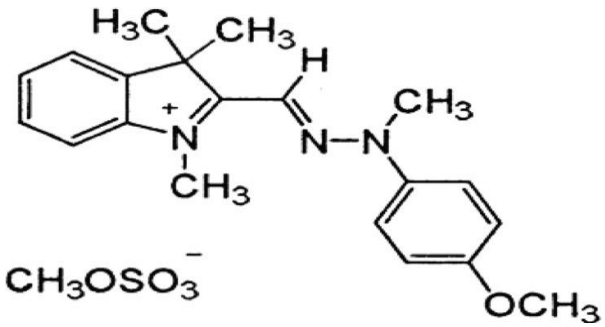
- Suda Çözünen Boyar Maddeler
- Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler
- Substratta Çözünen Boyar Maddeler

olarak sınıflandırılır.

1.3.1.3. Katyonik boyar maddeler ve Basic Yellow 28

Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyar maddelerdir. Yapılarında genellikle amonyum katyonu bulunur. Bazik (proton alan) olarak etki ettikleri için anyonik grup içeren liflere bağlanırlar.

Basic Yellow 28 suda çözünebilen katyonik bir boyadır ve yapısal formülü Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Basic Yellow 28'in yapısal formülü

Basic Yellow 28 pamuk ve poliakrilonitril kumaşların boyanmasında yaygın olarak kullanılan bir boyar maddedir ve böylece genel bir endüstriyel kirleticidir. Bu çalışmada kullanılan Basic Yellow 28'in bazı fiziksel özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

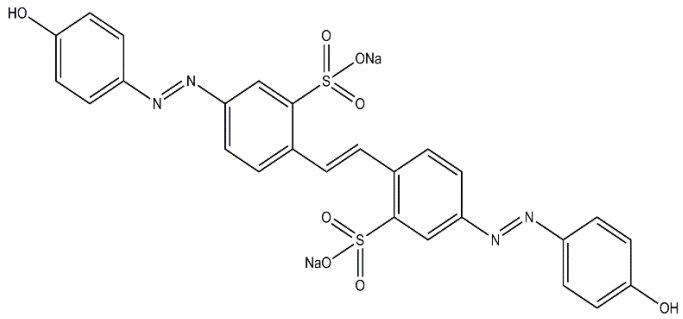
Tablo 1.1. Basic Yellow 28'in fiziksel özellikleri

Ticari Adı	Astrazon Gelb GLE
λ_{max} (nm)	438
Tip	Katyonik
Mol Kütlesi (g/mol)	433,52
Azo grup	1
Çözünürlük	90^0, 80 g/L; 60^0C, 60 g/L; 30^0C, 40 g/L
pH kararlılığı	3-10

1.3.1.4. Anyonik boyar maddeler ve Brilliant Yellow

Molekülüne bağlı anyonik grup taşıyan tüm boyar maddelerdir. Anyonik karakter hidrofil sübstitüent ve sülfonik asit grubundan sağlanmaktadır. Bazı durumlarda karboksilik asit grubu da olabilir. Bu grupların kuvvetli elektrolit özellikleri vardır. Bu nedenle işlem sırasında dissosiye olarak asidik ortam oluşur.

Brilliant Yellow suda çözünebilen anyonik bir azo boyadır ve yapısal formülü Şekil 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3. Brilliant Yellow'un yapısal formülü

Brilliant Yellow naylon, yün ve ipek ipliklerin boyanmasında yaygın olarak kullanılan bir boyar maddedir ve böylece genel bir endüstriyel kirleticidir. Aynı zamanda magnezyum için fotometrik bir indikatör ve polipirol filmlerin elektrokimyasal sentezinde de kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan Brilliant Yellow'un bazı fiziksel özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Brilliant Yellow'un fiziksel özellikleri

Ticari Adı	Astrazon Gelb GLE
λ_{max} (nm)	400
Tip	Anyonik
Mol kütlesi (g/mol)	624,56
Azo grup	2

1.3.2. Tekstil atık sularının arıtım yöntemleri

Aşağıda tekstil atık sularının arıtımında kullanılan bazı yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

1.3.2.1. Kimyasal yöntemler

Atık suyun kalitesinde meydana gelen değişikler, uygulamada kullanılan kimyasal maddelerde ve miktarlarında yapılan değişiklere kolayca uyum sağlaması en büyük avantajlarındandır. Çöktürme, yükseltgenme ve kimyasal flokülasyon bilinen kimyasal yöntemlerdendir.

1.3.2.2. Fiziksel yöntemler

Fiziksel yöntemlerden özellikle adsorpsiyon tekstil atık sularının arıtımında, boya ve pigment gibi renklendiricilerin uzaklaştırılmasında kullanılan kolay uygulanabilir, etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Yaygın olarak kullanılan adsorbanlara aktif karbon, inorganik oksitler, doğal adsorbanlar örnek verilebilir.

1.3.3.3. Biyolojik yöntemler

Mikroorganizma türlerinin birçok boya türünü atık sulardan giderebilme yeteneği ve fiziksel-kimyasal arıtım işlemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması ve çevreye zararlı yan ürünler oluşturmamasından dolayı atık su arıtımlarında tercih edilmektedir.

1.4. Adsorpsiyon

Bir maddenin başka bir madde yüzeyinde ya da iki faz arasındaki ara yüzeyde derişiminin artmasına adsorpsiyon denir. Moleküllerin, çekme kuvvetlerine bağlı olarak temas ettikleri yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanmaktadır [20,21].

Adsorpsiyon olayında adsorplayan katıya adsorban; birikim gösteren maddeye adsorbat denir [22,23].

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için belli koşulların sağlanması gerekmektedir. Bu koşullar; çözünmüş maddelerin adsorplayıcı maddenin etrafındaki çözücü sıvı filminden geçmesi (film difüzyon) ve bu olay sırasında adsorban yüzeyine ve gözeneklerinin iç kısımlarına çözünmüş maddelerin girmeleridir (por difüzyon). Bu iki aşamadan sonra adsorpsiyon işlemi, adsorplayıcı madde üzerine çözünmüş maddenin fiziksel kuvvetlerle bağlanmasıyla sonlanmaktadır [24].

Adsorpsiyon çeşitleri 3 tiptir. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur. Çoğu durumda bu adsorpsiyon çeşitleri arasında kesin bir ayrım yapılamaz ve birlikte veya ard arda oluşurlar [25,26].

1.4.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbatın, adsorban yüzeyine tutunması fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle oluşur. Tablo 1.3'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılmıştır.

Tablo 1.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Walls kuvvetleri etkilidir.	Adsorbat ve adsorban molekülleri arasında kuvvetli kimyasal bağlar etkilidir.
Elektron alış verişi veya elektron paylaşımı yoktur.	Elektron alış verişi ya da elektron paylaşımı vardır.
Reaksiyon tamamen tersinir.	Reaksiyon tersinmezdir.
Adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmıştır ve yüzeyde hareketlidir.	Kimyasal bağlardan dolayı adsorbat molekülleri yüzeyinde hareket etmezler.
Adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol (41,84 kJ/mol)'den daha düşüktür.	Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol (167,36 kJ/mol)'den daha büyüktür.
Ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez.	Ekstra bir aktivasyon enerjisi gereklidir.
Düşük sıcaklıkta bile gerçekleşebilir.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.
Adsorpsiyon hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde azalır. Reaksiyon çok tabakalıdır.	Adsorpsiyon hızı sıcaklık arttıkça artmaktadır. Reaksiyon tek tabakalıdır.

1.4.2. İyonik (değişim) adsorpsiyon

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olur. Bu olayda, zıt elektrik yüklerindeki adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir.

1.4.3. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler

Atık su ve içme suyu arıtımında kullanılan katı-sıvı adsorpsiyonu aşağıdaki amaçlar için de kullanılmaktadır [24]:

- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Toplam organik karbon (TOK) ve klor ihtiyacının azaltılması,
- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin sudan uzaklaştırılması,
- Pestisitler arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilir ve arıtılmadan tesislerden çıkarlar. Bu maddelerin alıcı sulara gitmesini önlemek için üçüncül arıtma olarak,
- Klor giderme amacı ile kullanılır [28].

1.4.4. Adsorpsiyona etki eden faktörler

i) pH: Organik asitler düşük pH değerinde daha fazla adsorbe olurlar. Organik bazlar ise yüksek pH'larda daha iyi adsorplanırlar [29].

ii) Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir. Adsorpsiyon kapasitesi azalan sıcaklıkla artar. Açığa çıkan ısı miktarları kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde, fiziksel adsorpsiyonda ise yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesindedir.

iii)Karıştırma hızı: Karıştırma hızı arttıkça, adsorban ve adsorbat moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından adsorpsiyon hızı artar. Karıştırma hızının fazla olması adsorban ile adsorbat arasındaki bağı bozar ve bu nedenle belli bir karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır.

iv)Adsorbanın özelliği: Adsorbanın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, parçacıklı yapıya ve gözenekli dağılıma sahip olması istenen bir durumdur. Adsorplama kapasitesinin parçacık boyutunun azalması ile arttığı belirtilmiştir [18].

v) Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri: Hidrofilik yapıya sahip inorganik bileşikler genellikle az, hidrofobik maddeler daha çok adsorplanır. Fakat kolay çözünebilen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olabilir ve zayıf çözülebilen birçok bileşik de zor adsorbe olabilir [30]. Dolayısıyla suda çözünebilme durumu adsorpsiyon olayında farklı sonuçlar göstermektedir.

1.4.5. Adsorpsiyon dengesi ve izotermeler

Adsorpsiyon, yüzeyde tutunan çözünen derişimi çözeltide kalan çözünen derişimi ile dengeye ulaşıncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilir ve böylece adsorpsiyon izotermi elde edilir. Sabit sıcaklıkta Eşitlik (1.1) ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \qquad (1.1)$$

Eşitlikte q_e, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g); C_o , adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L); C_e, adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L); V, çözelti hacmi (L) ve m, adsorban ağırlığı (g)'dır.

Adsorpsiyon izotermleri,

- Adsorplanacak madde ile adsorbanın etkileşimi için denge şartlarını gösterir.
- Sabit bir sıcaklık için çizilir.
- Deneysel veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2'nin 0,95'ten büyük olduğu) bir veya daha fazla izoterm çeşitleri adsorpsiyon için en uygunları olmaktadır.
- Kesikli ya da sürekli olarak çalışmaktadır.

1.4.6. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri

Birçok araştırmacı farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır [31]. Bunlar içerisinde en çok kullanulanları Langmuir ve Freundlich izotermleridir.

1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi
2. Freundlich Adsorpsiyon izotermi
3. BET Adsorpsiyon İzotermi
4. Temkin Adsorpsiyon İzotermi
5. Harkins-Jura Adsorpsiyon İzotermi
6. Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzotermi
7. Dubinin-Kaganer Adsorpsiyon İzotermi
8. Polonyi Adsoprsiyon İzotermi
9. Kiselev Adsorpsiyon İzotermi
10. De Boer-Lippens Adsorpsiyon İzotermi
11. Sylgin-Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

1.4.6.1. Langmuir izotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır. Adsorban yüzeyinde adsorplanan moleküller doygun tek bir tabaka oluştururlar. Bu durum tüm adsorban yüzeyinin kaplandığını gösterir. Yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır ve bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyindedir Langmuir modeli, Eşitlik (1.2) ve (1.3) ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{1.2}$$

Langmuir uygun denkleminin doğrusal şekli Eşitlik (1.3) ile ifade edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{1.3}$$

Eşitlikte q_m, adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi. (mg adsorplanan/g adsorban); K_L, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı, adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirine olan yakınlıklarıyla alakalı Langmuir sabiti (L/mg , L/mol); q_e, birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (g/g) ve C_e, adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L). Langmuir izotermine uyan adsorpsiyon olayı C_e/q_e'nin C_e'ye karşı grafiği; eğimi $1/q_m$ ve kesimi $1/q_mK_L$ olan düz bir doğru verecektir [27, 32, 33].

1.4.6.2. Freundlich izotermi

Genellikle Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eder. Kirletici derişiminin artması ile dengede adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Freundlich izotermi Eşitlik (1.4) ile ifade edilir;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{1.4}$$

Eşitlikte q_e, birim adsorplanan madde ağırlığı başına adsorblanmış madde miktarı (g/g); K_F, adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (L/g); n, enerji ile ilgili sabit; C_e, adsorplanan maddenin çözeltideki kalan derişimi'dir (mg/L). Freundlich denkleminin lineerize edilmesi ile Eşitlik (1.5) ile ifade edilir;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{1.5}$$

Freundlich izoterminde $\ln C_e$'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde, eğitim 1/n ve kesim de $\ln K_F$ değerlerini verir.

1.4.7. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile aktif adsorbat-adsorban temas süresi bulunur. Çözeltideki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması birkaç ana basamağı içerebilir [34] :

1. Adsorpsiyon işleminde belli bir hareket söz konusu olduğundan çoğunlukla ihmal edilen; gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat moleküllerinin, adsorbatı kaplayan bir film tabakasına difüzyonu.
2. Film tabakasına ulaşan adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
3. Tanecik içi difüzyon yani adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareketiyle adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu.
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon)

Adsorbanın bulunduğu faz eğer hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu durumda akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve adsorpsiyon hızı artar. 4. basamak çok hızlı olacağından ölçülemez ve ilk basamakta iyi bir karışım söz konusu olduğundan dolayı adsorpsiyon hızını 2. ve 3. basamaklar belirler.

1.4.7.1. Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik modeli

Lagergren'in pseudo birinci derece kinetik modeli Eşitlik (1.6) ile verilmiştir [35];

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2{,}303 \quad (1.6)$$

Eşitlikte k_1, yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dk); t, zaman (dk); q_e, dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve q_t, herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'dir. $\log(q_e-q_t)$ 'ye karşı t grafiğe geçirildiğinde kesim noktası $\log q_e$ değerini; eğim ise $k_1/2{,}303$ değerini verir.

1.4.7.2. Yalancı (pseudo) İkinci Derece Kinetik Modeli

Pseudo ikinci derece kinetik modeli Eşitlik (1.7) ile ifade edilmektedir [36] ;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{q}{k^2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.7)$$

Eşitlikte k_2, yalancı ikinci derece hız sabiti ((g/mg)/dk); q_e, dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve q_t, herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'dir. t/q_t'ye karşı t grafiğe geçirildiğinde kesim noktası $1/k_2.q_e^2$'yi; eğim ise $1/q_e$ değerini vermektedir.

1.4.7.3. Partikül içi difüzyon modeli

Birçok işlemde hız belirleyici basamak olan parçacık içi difüzyon işlemi ile adsorbat molekülleri, çözeltiden katı faza taşınırlar. Bu olasılık parçacık içi difüzyon modeliyle açıklanmaktadır. Partikül içi difüzyon modeli Eşitlik (1.8) ile ifade edilmektedir;

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (1.8)$$

Eşilikte q_t, herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); C, ekstrapolasyon değeri ve sınır tabaka hakkında bilgi verir ve K_{dif}, parçacık içi difüzyon hız sabitidir ((mg/g)/$dk^{1/2}$). Bu model için q_t'ye karşı $t^{1/2}$ grafiğe geçirildiğinde eğim k_{dif} değerini; y ekseninde kesim noktası C değerini veren düz bir doğru olmaktadır.

1.4.8. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basıçta kendiliğinden gerçekleşir ve ΔG^o (serbest enerji değişimi) negatif işaretlidir. ΔH^o'ın negatif değerleri adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif değerleri endotermik olduğunu gösterir. ΔS^o'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışını göstermektedir. ΔH^o ve ΔS^o değerlerini bulmak için kullanılan van't Hoff denklemi Eşitlik (1.9) ile ifade edilmektedir;

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1.9)$$

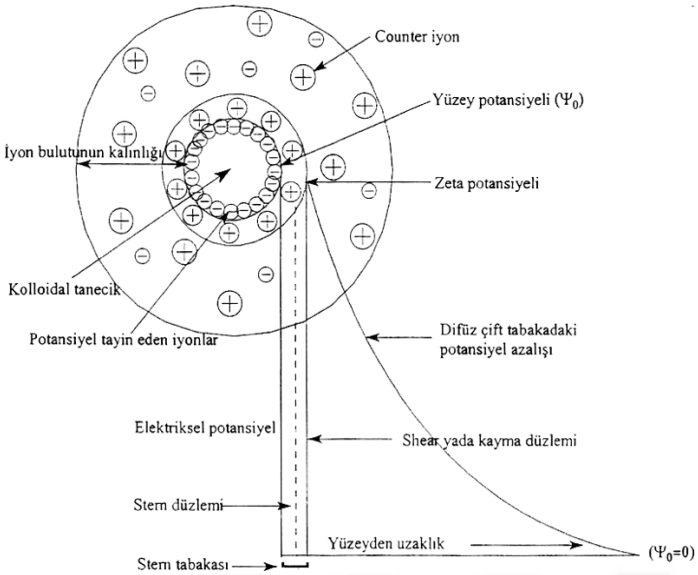
1/T değerine karşı $\ln K_L$ grafiğe geçirildiğinde eğim ΔH^o'ı ve y ekseninde kesim noktası ΔS^o'ı vermektedir. Her bir sıcaklık için ΔG^o değerini belirlemek için Eşitlik (1.10) eşitliği kullanılır.

$$\Delta G^o = -KT \ln K_L \quad (1.10)$$

1.5. Elektrokinetik Olaylar

1.5.1. Elektriksel Çift Tabaka

Kolloidal taneciklerin yüzeyinde bulunan yük oluşumunu, tanecik yüzeyindeki asidik veya bazik grupların ayrışması veya çözeltiden yüklü bir grubun adsorpsiyonunu içeren mekanizmalar ortaya çıkabilir. Çözeltideki zıt yüklü iyonlar ile taneciğin yükü eş değer miktarlarda dengelenir. Bu zıt yüklü iyonların difüzyon bulutu taneciklerin etrafında toplanırlar ve tanecik yüzeyinin zıt yüklü iyonlarla difüzlenerek kaplanması sonucu oluşan bu tabakaya elektriksel çift tabaka adı verilir. Elektriksel çift tabaka çözelti ile temas eden kolloidal taneciklerin ve diğer taneciklerin davranışlarının yanı sıra bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklamaktadır. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri Şekil 1.4'de verilmektedir [37-40].



Şekil 1.4. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri [37]

1.5.2. Potansiyel tayin eden iyonlar

Potansiyel tayin eden iyonlar; yüzey elektrik yükünü belirleyen ve değiştiren iyonlardır [39,41]. Bu iyonlar H^+ ve OH^- iyonları, mineral yüzeyindeki iyonlar, toplayıcı iyonlar veya mineral yüzeyindeki iyonlar ile kompleks oluşturabilen iyonlar olabilir [39].

1.5.3. Sıfır yük noktası

Farklı derişimdeki aynı elektrolit çözeltisinin yüzey yükü ve pH değerlerinin birbiriyle kesişim noktasına sıfır yük noktası adı verilir. Yüzey yükü, destekleyici elektrolit derişiminde sadece bu noktada bağımsızdır. Katılar için geçerlidir. Nötralleşme ısısı ve inversiyon ısısı gibi yüzey termodinamik özellikleriyle de alakalıdır [39].

1.5.4. Zeta potansiyeli ve önemi

Zeta potansiyeli Shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir. Tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın başlangıcındaki büyüklüğünü belirlemek için önemlidir Kolloidal sistemlerin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki potansiyelin veya elektriksel yükün belirlenmesini sağlar. Daima yüzey potansiyelinden küçüktür [39]. Sıfır olduğu noktadaki pH, izoelektronik nokta (pH_{iep}) olarak tanımlanır [39,41].

1.6. Polimerik adsorbanlar

Şelat yapıcı reçineler olarak da bilinen polimerik adsorbanlar, sulu ortamdan kirliliklerin gideriminde sıkça kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra; endüstriyel atık sulardan değerli metallerin ayrıştırılmasında, kazanılmasında ve saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik adsorbanların avantajları [42,43];

- Kimyasal olarak kararlı polimerlerin ana zincir olarak kullanabilirliği,
- Metal ve boyar madde adsorplanmasını arttırıcı etkisi olan adsorplanacak metal ve boyar maddeye özgü birçok fonksiyonel grubun kullanılabilmesi,
- Fonksiyonel grupların miktarını denetleme kolaylığı,
- Adsorpsiyon ortamına karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık göstermeleri,
- Yeterli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları,
- Metali ve boyar maddeyi hızlı ve seçici bir şekilde adsorplayabilmeleri,
- Desorplama işlemlerinde kullanılan asitler ve bazlar gibi kimyasal maddelere karşı olan yüksek kararlılıkları,
- Yenilenebilir olmaları.

1.6.1. Mikroküreler

Mikroküreler; birkaç μm civarlarında çap dağılımına sahip, etkin maddeyi moleküler parçacıklar halinde taşıyan katı, küresel veya mikro taşıyıcılardır.

1.6.2. Mikroküre hazırlama yöntemleri

Mikroküre hazırlamak için kullanılan pek çok yöntem vardır. Bu yöntemler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- Çözücü buharlaştırma yöntemi
- Emülsiyon çözücü difüzyon yöntemi
- Polimerizasyon yöntemi

Mikroküre hazırlanırken;

- Etkin maddenin ve polimerin özellikleri,
- Mikrokürenin tanecik büyüklüğü dağılımı,

- Etkin madde ve mikrokürenin stabilitesi,
- Etkin madde ve polimer ilişkisi

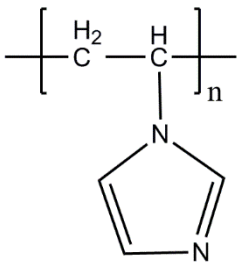
gibi değişkenler dikkate alınmalıdır.

1.6.3. Poli(vinilimidazol) (PVI)

Zayıf bazik bir polielektrolit olan PVI'nın endüstriyel uygulanabilirliği fazladır. Polielektrolitler genellikle, kolloidal parçacıkların dağılımını dengelemek için kullanılır ve flokulant ajan olarak etki ederler. PVI aşağıdaki özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir [44];

- Sentezi ve saflaştırılması oldukça kolaydır.
- Kontrollü kuaternizasyon işlemi pH'dan bağımsız, sürekli bir pozitif yük yoğunluğu oluşturabilir.
- Kesin bir molekül ağırlığına sahiptir.
- Kobalt (II) ve Bakır (II) gibi metalik iyonlarla imidazol grupları kompleks oluşturabilir.

PVI'nın kimyasal yapısı Şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5. PVI'nin kimyasal yapısı

1.7.Çoklu-Doğrusal Regresyon Analizi

Regresyon analizi, aralarında sebep-sonuç ilişkisi bulunan iki veya daha fazla değişken arasındaki ilişkiyi belirlemek ve bu ilişkiyi kullanarak o konu ile ilgili tahminler ya da kestirimler yapabilmek amacıyla yapılır. Bu analiz tekniğinde iki (basit regresyon) veya daha fazla değişken (çoklu regresyon) arasındaki ilişkiyi açıklamak için

matematiksel bir model kullanılır ve bu model regresyon modeli olarak adlandırılır. Parametrelerin (katsayıların) tahmin edilmesinde bir regresyon modeli oluşturulurken genelde en küçük kareler ve en büyük olabilirlik teknikleri olarak bilinen iki yaklaşımdan birisi kullanılır. Regresyon analizi, bilinen bulgulardan, bilinmeyen gelecekteki olaylarla ilgili tahminler yapılmasına izin verir. Çoklu-doğrusal regresyon analizi bir bağımlı değişken ile bununla ilişkisi olan bir dizi bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için yapılan bir analizdir. Bu analizin uygulanmasındaki temel amaçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Bağımlı bir değişken üzerinde etkisi olan bir dizi bağımsız değişken ile bu bağımlı değişken arasındaki ilişkileri açıklayan bir model ortaya koymak,
2. Bir değişken üzerinde etkisi olan bir dizi değişkenin etkilerinin derecelerini ve bu değişkendeki değişimi açıklamada önceliklerini belirlemek,
3. Bir değişken üzerinde etkisi olan bir dizi değişkenin etkilerinin en uygun değerlerini içeren ilişkiler denklemini ortaya koyarak, istenmeyen etkileri kontrol etmek, istenen etkileri belirginleştirmek.

Standart yöntemde değişkenlerin tümü birden modele dahil edilir. Burada amaç bütün bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişken üzerindeki ortak etkisini inceleyebilmektir. Bu çalışmada polimerik kürelerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri bağımlı değişken, sıcaklık, adsorban miktarı ve pH ise bağımsız değişken olarak değerlendirilmiştir.

1.8. Literatür Özeti

Reza P. ve Seyed J.F., [45] yaptıkları çalışmada, altıgen mazo-gözenekli bir laktat dehidrogenaz sentezlemişler ve anyonik azo boyar maddesi Brilliant Yellow'un adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmışlardır. Adsorpsiyon işleminin pH'a bağlı olduğunu ve en yüksek değerinin pH 6'da gerçekleştiğini gözlemişlerdir. Adsorpsiyon işlemi sonucu elde edilen deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğunu gözlemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 115 mg/g olduğunu ve adsorpsiyon işleminin kinetik açıdan pseudo-ikinci derece kinetik modeline uyduğunu tespit etmişlerdir. Tüm sıcaklıklarda $\Delta G°$'nin negatif değerli olduğunu ve bu durumunda adsorpsiyon

işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini; ayrıca adsorpsiyonun endotermik olduğunu ΔH°'ın pozitif değerinden gözlemişlerdir.

Mithat Ç. ve Reyhan Ö., [46] yaptıkları çalışmada, tekstil atık sularından boyar madde gideriminde polimerlerden yararlanmışlardır. Basic Yellow 28 katyonik boyar maddesi, ticari olarak üretilen perflorkarbon esaslı polimer ile farklı koşullarda giderilmiştir. Boyar maddenin bu polimer ile pH 7,0 ve 45°C'de 100 dakika sonunda nerdeyse tamamen renksizleştirildiği gözlenmiştir.

Deniz B. ve Nalan T., [47] yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden Brilliant Yellow boyar maddesinin sepiyolit ile adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Sıcaklık, çözeltinin başlangıç pH'ı ve dispersiyon iyonik kuvvet parametlerini değerlendirmişlerdir. Elde edilen veriler adsorpsiyonun başarılı olduğunu göstermiştir.

Muhammed A., [48] çalışmasında Remazol Brilliant Yellow (RBY) boyar maddesinin adsorpsiyonu için adsorban olarak karbonize edilmiş yeşil çay kullanmıştır. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Deneysel sonuçların pseudo-ikinci derecede kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada boyar maddeyi uzaklaştırmak için kullanılan adsorbanın olumlu sonuçlar vermesi ve düşük maliyetli olması kullanılabilirliğini göstermiştir.

Ismail I.F., [49] Cibacron Brillant Yellow maddesini sulu solüsyonlardan düşük maliyetli kahve kabuklarından faydalanarak gidermek için deneysel şartlar oluşturmuştur. Başlangıç CBY derişimi, adsorban kütlesi, pH, sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda arındırma işleminin pH'a bağlı olduğunu ve en etkili olduğu pH değerinin 2,0 olduğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmanın termodinamik parametreleri incelenmiş ve adsorpsiyon işleminin endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Eder C.L., [50] çalışmasında anyonik boyar madde giderimi için, pozitif yüklü 1,4,-diazoniabisiklo[2.2.2] grubu içeren bir silseskioksan silika adsorbanı kullanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH değeri ve adsorban miktarının etkileri gözlenmiştir. Deneysel verilerin parçacık içi difüzyon kinetik modeline; Langmuir, Freundlich ve

Redlich-Peterson izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 54 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Allok M., [51] anyonik azo boyar maddesi Brilliant Yellow'un sulu çözeltilerden potansiyel adsorban olarak tavuk tüyleri kullanılarak uzaklaştırılmasını amaçlamıştır. Bu çalışmada UV spektrofotometresi adsorpsiyon sonucu çözeltide kalan boya miktarını belirlemek amacı ile kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemine etki eden pH, sıcaklık, derişim ve adsorban miktarı gibi parametreler çalışılmıştır. Deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyum sağladığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorbanın oldukça iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği belirlenmiştir.

Türkan K., [52] katyonik boyar madde Basic Yellow 28'in klinopliolit ve XAD-4 üzerine adsorpsiyonunu araştırmıştır. Deneysel verilerin izoterm modellerinden Langmuir ve Freundlich modellerine uygun olduğu gözlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi Q_o, sırasıyla 20, 30 ve 40°C'de klinoptilolit için 59,6, 52,9 ve 56,7 mg/g olarak bulunmuştur. Amberlit için düşük adsorpsiyon kapasiteleri elde edildiği gözlenmiştir.

Jean P.B., [53] Basic Yellow 28 boyar maddesinin humik asitler ile adsorpsiyonunu incelemiştir. Üç adsorban araştırılmıştır: pillared kil ve iki sentetik dihrojen demir oksit (Goethite ve HFO). Bu çalışmanın pH aralığında, adsorbanın yüzey yükü pilliared kil için pozitif iken, hidroksitler için pH değeri artıldığında (pH>9) pozitiften negatife değiştiği gözlenmiştir. Freundlich denklemi kullanılarak adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde pH değerinin 3,0'dan 9,0'a yükselmesiyle adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Bu artış FE-SMPM ve demir oksihidroksitlere karşı HA adsorpsiyon kapasitelerini azaltmıştır.

Asım O., [54] bor atıklarının (BW), Basic Yellow 28 (BY 28) ve Basic Red 46 (BR 46) adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Denge adsorpsiyon izotermleri ve kinetikleri araştırılmıştır. BY 28 ve BR 46'nın BW üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu gözlenmiştir. BW'nin bazik boyar maddeler için sıcaklık artışıyla yüksek adsorpsiyon gösterdiği belirlenmiştir. BY 28 ve BR 46'ın sırasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin 75,00 ve 74,73 mg/g ve aktivasyon enerjilerinin sırasıyla BY 28 ve BR 46 için 15,23 kj/mol ve 18,15 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Yapılan detaylı literatür taraması sonucu [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin kullanılmasıyla sulu çözeltilerden Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin uzaklaştırldığı bir çalışmaya tasrtlanmamış olması bu çalışma için ana hedefimizi oluşturmuştur.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler

2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar ve temin edildikleri firmalar Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edilen Firma
Brilliant Yellow	Acros
Basic Yellow 28	Yerel Tekstil Firması, Bursa
Hidroklorik Asit	Merck
Sodyum Hidroksit	Merck
Azobisisobutironitril (AIBN)	Merck
Poli (vinilalkol) (PVA)	Merck
Toluen	Merck
N-vinil İmidazol (VIM)	Merck
Etilen Glikol Dimetakrilat (EGDMA)	Merck
Etil Alkol	Merck

Deneysel çalışmalarda stok çözeltilerin hazırlanması ve istenilen derişimde çözeltilerin hazırlanması için stok çözeltilerin seyreltilmesi işlemleri için destile su kullanılmıştır.

2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan cihazlar ve marka ve modelleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	**Üretici ve Model**
UV-Vis Spektrofotometre	Shimadzu UV-2450 UV–vis
pH-metre	Hanna pH 211 Microprocessor pH-meter
Isıtmalı Manyetik karıştırıcı	IKA CMAG HS7 model
Vakum etüvü	NÜVE EV 018 model

2.2. Polimerik Gözenekli Kürelerin ([poly(EGDMA-VIM)]) Sentezi ve Karakterizasyonu

2.2.1. Polimerik gözenekli kürelerin ([poly(EGDMA-VIM)]) sentezi

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve vinil imidazol (VIM)'ün süspansiyon polimerizasyonu için azobisisobutironitril (AIBN) başlatıcı, poli(vinil alkol) (PVA) stabilizatör ve toluen gözenek oluşturmak amacı ile çözücü olarak kullanıldı. Kürelerin hazırlanması için gereken polimerizasyon şartları Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Kürelerin hazırlanması için gereken polimerizasyon şartları

Polimerizasyon şartları	Sürekli faz	Sulu dağıtıcı faz	Organik faz
Reaktör hacmi:100 mL	Destile su: 50mL	EGDMA: 6mL	VIM : 3 mL
Sıcaklık,zaman ve karıştırma hızı: 70^oC (400rpm, 4saat) 90^0C (600rpm, 2saat)	PVA : 200 mg	Toluen : 4 mL	AIBN : 100 mg

Sürekli faz, saf su içerisinde PVA'ün çözülmesiyle hazırlandı. Dağıtıcı faz için ise, EGDMA ve toluen oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldı. Bu işlemden sonra VIM ve AIBN homojen hale gelmiş organik fazda çözüldü. Organik faz, karışımın 400 rpm'de manyetik olarak karıştırılmasıyla dış ortamdan yalıtılmış bir polimerizasyon rektöründe sulu ortam içinde dağıtıldı. Polimerizasyon rektörü içinde bulunan karışım 4 saat 70°C'de ısıtıldı ve daha sonra 90°C'de 600 rpm'lik karıştırma hızında 2 saat bekletildi. Polimerizasyon işlemi sonucunda elde edilen küreler ilk önce aşırı etil alkol daha sonra ise aşırı saf su ile yıkanarak reaksiyona girmeden kalan monomer ve çözücünün uzaklaşması sağlandı. Hazırlanan küreler vakum etüvünde 50°C'de kurutuldu ve daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere saklandı [55].

2.2.2. Polimerik gözenekli kürelerin ([poly(EGDMA-VIM)]) karakterizasyonu

Sentezlenen kürelerin gözeneklilik analizi N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm tekniği ile spesifik yüzey alanları ise çok noktalı BET cihazı ile belirlendi. Kürelerin gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları, ortalama boyutları ve boyut dağılımları uygun

analizler ile belirlendi. Sentezlenen kürelerin yapısal özellikleri FTIR ve XRD analizleri ile araştırıldı. Kürelerin yüzey morfolojileri ve içsel yapıları SEM ve TEM analizleri ile belirlendi. VIM katılımının derecesini belirleyebilmek için elementel analiz kullanıldı. Sentezlenen kürelerin termal özelliklerinin belirlenebilmesi için TGA/DTA analizleri gerçekleştirildi. Sentezlenen küreler sulu çözeltilerden boyar madde giderimi için deneneceğinden kürelerin zeta potansiyel ölçümlerinden izoelektrik noktaları belirlendi.

Sentezlenen [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin yapısındaki VIM miktarının belirlenmesi için elementel analiz metodu kullanıldı (Leco Elementel Analizör, CHNS-932,ABD). Yakma işlemi sonucunda polimerik kürede karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) miktarı belirlendi.

[poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin spesifik yüzey alanları N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm tekniği ile incelendi. Polimerik kürelerin spesifik yüzey alanı küreler kuru halde iken; çok nokta Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile belirlendi (Quantachrome Corporation, Autosorb-6,ABD). Mikrokürelerin bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi olarak tanımlanan toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı BJH (Barrett-JoynerHalenda) modeli ile tespit edildi.

[poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin spesifik yüzey alanları N_2 adsorpsiyon/desoprsiyon izoterm tekniği ile incelendi. Polimerik kürelerin spesifik yüzey alanı küreler kuru halde iken; çok nokta Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile belirlendi (Quantachrome Corporation, Autosorb-6,ABD). Mikrokürelerin bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi olarak tanımlanan gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı BJH (Barret-JoynerHalenda) modeli ile tespit edildi.

[poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) (QUANTA 400F Field Emission) ile incelendi. Bu işlemde yüzeyin iletken hale getirilmesi için polimerik kürelerin yüzeyi vakum altında 200 Å kalınlığında metalik altın ile kaplandı.

[poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin yapısal karakterizasyonları, Fourier dönüşümlü infared spektoroskopisi (FTIR) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerik kürelerin titreşim absorpsiyon spektrumları (400-600

cm^{-1}) bir Bruker Tensor 27 spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Spektrumlar oda sıcaklığında, 2 cm^{-1} çözünürlükte, 16 kez taranarak ve elmas ATR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kürelerin X-ışını kırınım desenleri (XRD) CuKα ışıması (Rigaku Ultima-IV, ABD), λ=0,154 nm kullanılarak 2θ=5–70° aralığında ve 1°/dakika tarama hızında kaydedilmiştir.

[poly(EDGMA-VIM)] kürelerinin termal karakterizasyonları Steram Labsys Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG/DT) kullanılarak hava atmosferinde, 25–950°C aralığında 10°C/dakika tarama hızında belirlendi.

Sentezlenen [poly(EGDMA-VIM) kürelerinin zeta potansiyelleri ve izoelektrik noktaları Zeta-sizer (MALVERN Nano ZS90, Malvern Mastersizer 2000) kullanılarak pH 2–11 aralığında belirlendi.

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin [poly(EDGMA-VIM)] kürelerine adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, adsorpsiyona etki eden, ortam sıcaklığı, çözelti pH'sı, adsorban miktarı gibi faktörleri incelemek için tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin standart çözeltileri kullanılmıştır. Deneysel koşullar değiştirilerek adsorpsiyon kapasitelerinin en fazla olduğu durum ve optimum koşullar tespit edilmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştıktan sonra çözeltide kalan boya derişimini belirlemek için UV-Vis spektrometre kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen deneysel verilere Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri uygulanmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği hakkında bilgiler edinmek için deney sonuçlarından faydalanılmıştır.

2.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması

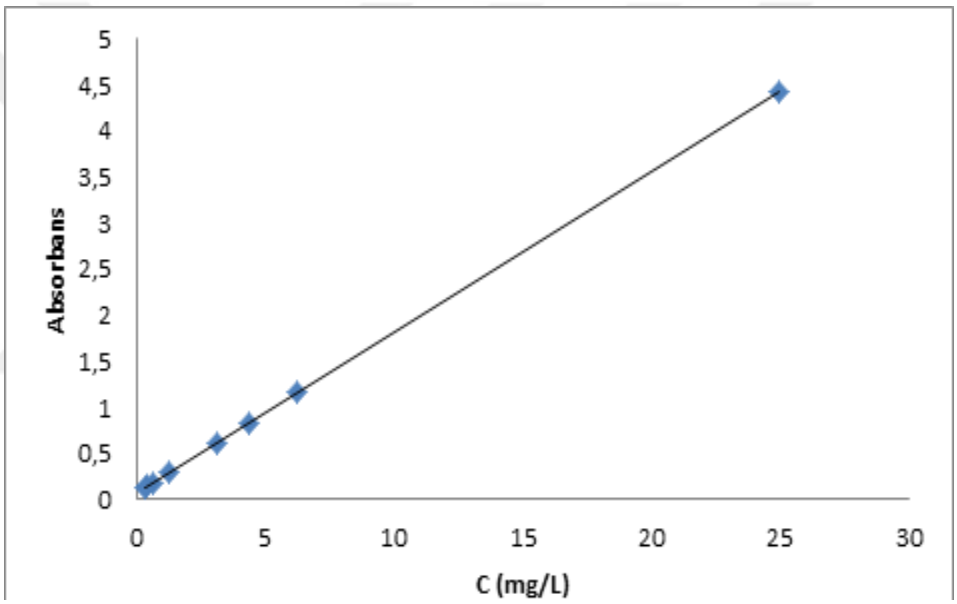
Standart çözeltilerin hazırlanması için Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 boyar maddelerinin destile su kullanılarak hazırlanan 100 mg/L stok çözeltileri seyreltilerek

kullanılmıştır. Stok çözeltilerden istenilen derişimlerde örnekler UV-Vis spektrofotometresinde analiz edilerek kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

2.4. Tayin Yöntemi

2.4.1. Brilliant Yellow için kalibrasyon grafiği

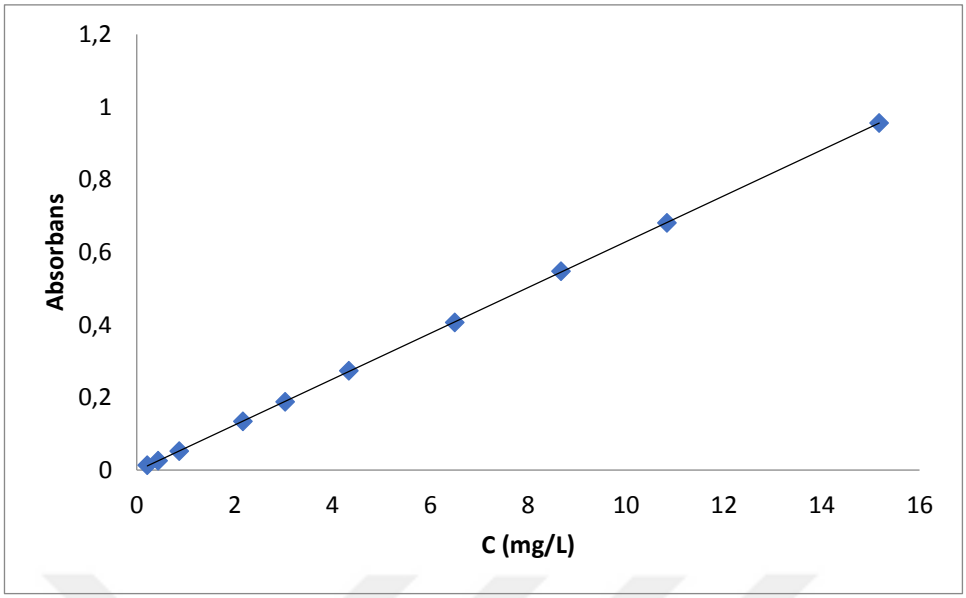
Adsorpsiyon işleminde sistem dengeye ulaştıktan sonra çözeltide kalan boyar madde derişimlerinin belirlenmesi için UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır. Brilliant Yellow için kalibrasyon grafiği Şekil 2.1'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiği Brilliant Yellow için λ_{max}=400 nm'de çizilmiştir.



Şekil 2.1. Brilliant Yellow için kalibrasyon grafiği

2.4.2. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği

Adsorpsiyon işleminde sistem dengeye ulaştıktan sonra çözeltide kalan boyar madde derişimlerinin belirlenmesi için UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği Şekil 2.2'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiği Basic Yellow 28 için λ_{max}=438 nm'de çizilmiştir.



Şekil 2.2. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği

2.5. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna pH Etkisinin İncelenmesi

Adsorban miktarı, sıcaklık, zaman ve derişim sabit tutularak farklı başlangıç pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırıldı. Stok Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 çözeltilerinden seyreltme yoluyla 20 mg/L derişimde ve 50 mL hacimde numuneler hazırlandı. 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak başlangıç pH aralığı Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 için 5,0–9,0 olacak şekilde ± 0,1 birim duyarlılıkla pH-metre ile ayarlandı. pH'ı ayarlanan 50 mL'lik çözeltilere 10 mg [poly(EGDMA-VIM)] küreleri ilave edildi, beherlerin üzeri parafilm ile kapatıldı. Çalkalamalı su banyosunda 25°C'de 150 rpm'de adsorpsiyon dengeye ulaşıncaya kadar çalkalandı. Belirli zaman aralıklarında 2 mL'lik örnekler alınarak şırınga ucu filtre yardımı ile süzülerek çözeltide kalan boya miktarı UV-Vis spektrofotometresiyle belirlendi.

2.6. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisinin İncelenmesi

[poly(EGDMA-VIM)] kürelerine Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi 25, 35 ve 45°C'de incelendi. Tüm sıcaklıklardaki adsorpsiyon incelemesi için ısıtmalı magnetik karıştırıcı kullanıldı.

Sıcaklık ve zaman incelemesinin birlikte yürütüldüğü deneylerde 50 mg [poly(EGDMA-VIM)] küreleri belirtilen sıcaklıklarda, optimum pH'da, 10 mg/L konsantrasyonda ve 50 mL hacimdeki boyar madde çözeltileriyle muamele edilerek adsorpsiyon dengeye gelinceye kadar izlendi. Başlangıç çözeltileri ve işlem sonrası süzüntüler, çözeltide kalan boyar madde derişiminin belirlenebilmesi için UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edildi. Sıcaklığın ve zamanın Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna etkisi değerlendirildi. Bu verilerden yararlanarak [poly(EGDMA-VIM)] kürelerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik bağlantıları türetilerek grafikleri çizildi ve değerlendirildi.

2.7. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

5, 10, 15 ve 20 mg tartılan [poly(EDGMA-VIM)] küreleri ayrı ayrı beherlere konularak optimum pH'da, 20 mg/L derişimde, 50 mL boyar madde çözeltileriyle 25°C de adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşıncaya kadar magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. Filtreleme işleminin ardından dengede çözeltide kalan boyar madde derişimleri belirlenerek adsorpsiyon verimi değerlendirildi.

2.8. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin Çoklu-Doğrusal Regresyon Analizi

Her iki boyar madde için de çoklu-doğrusal regresyon analizi 25, 35 ve 45°C olmak üzere üç farklı sıcaklık; pH 5, 7 ve 9 olmak üzere üç farklı pH ve 10, 20 ve 30 mg olmak üzere üç farklı adsorban miktarı için 9 farklı adsorpsiyon deneyi koşullarında gerçekleştirilmiştir. 9 deneme her üç parametrenin de aynı anda değiştirildiği koşullarda gerçekleştirilmiş ve [poly(EDGMA-VIM)] küreleri üzerine adsorplanan Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 miktarları deneysel olarak belirlenmiştir. Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 için 9 farklı deneysel koşul Tablo 2.4'de verilmiştir.

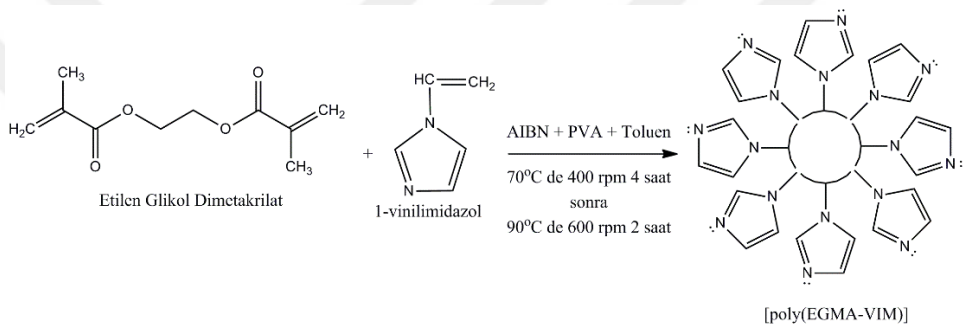
Tablo 2.4. Brilliant Yelow ve Basic Yellow 28 için deneysel koşullar

DeneyNo	**Deneysel Parametreler**		
	Adsorban Miktarı	**Sıcaklık**	**pH**
1	10	25 °C	5
2	10	35 °C	7
3	10	45 °C	9
4	20	25 °C	7
5	20	35 °C	9
6	20	45 °C	5
7	30	25 °C	9
8	30	35 °C	5
9	30	45 °C	7

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. [poly(EGDMA-VIM)] Kürelerinin Sentezi

Poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) [poly(EGDMA-VIM)] küreleri etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve n-vinil imidazol (VIM)'ün kopolimerizasyonu ile hazırlandı. Polimerik kürelerin hazırlanışı için önerilen polimerizasyon şeması Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin hazırlanışı için polimerizasyon mekanizması

3.2. [poly(EGDMA-VIM)] Kürelerinin Karakterizasyonu

3.2.1. Elementel analiz

Sentezlenen [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin; VIM miktarının belirlenmesi için elementel analiz yöntemi kullanıldı. Polimerik kürelerin elementel analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Polimerik mikroküreleri elementel analiz sonuçları

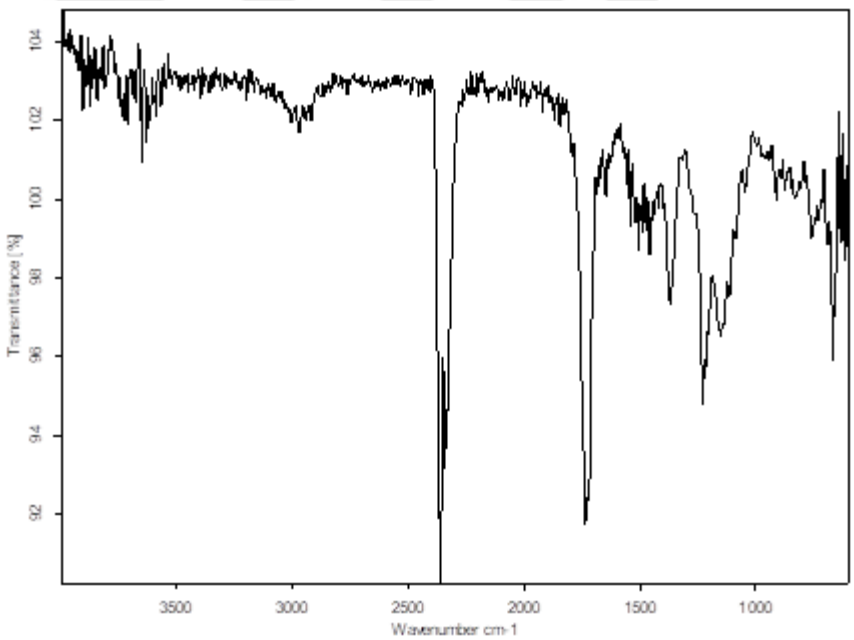
	%C	%H	%N
[poly(EGDMA-VIM)]	58,74	7,41	0,80

Polimerizasyon işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddelerden sadece başlatıcı olarak kullanılan AIBN'nin yapısında N bulunmaktadır. İşlem için kullanılan AIBN'nin miktarı elde edilen ürün miktarı yanında oldukça düşüktür. Bu nedenle elementel analiz sonucunda [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin yapısında bulunan

%0,80 N içeriğinin çok büyük bir bölümü VIM monomerinden yapıya katılmasından kaynaklanmaktadır.

3.2.2. FTIR analizi

Sentezlenen [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin FTIR spektrumu Şekil 3.2'de verilmiştir. FTIR spektrumunda 3115 cm^{-1} ve 2970 cm^{-1} bantları sırasıyla C–H (halka) ve C–H (zincir) gerilmeleri ile ilişkilidir [56]. 1499 cm^{-1}, 911 cm^{-1} ve 824 cm^{-1} görülen bantlar sırasıyla imidazol halkasındaki C=N ve C=C gerilmeleridir. 669 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı gerilme titreşimini göstermektedir [57]. Karbonil piki 1736 cm^{-1}'de gözlenmiştir ve 1153 cm^{-1}'deki pik ise EGDMA'nın C–O titreşimi ile ilişkilidir [58]. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin FTIR spektrumundan elde edilen sonuçlar EGDMA ve VIM için karakteristik pikleri içermektedir. Bu durum ise [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

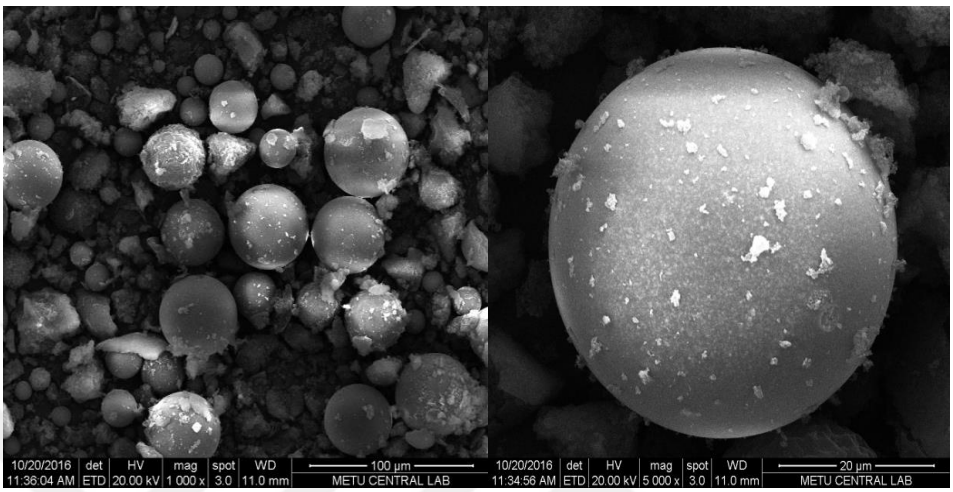


Şekil 3.2. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin FTIR spektrumu

3.2.3. SEM analizi

[poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin yüzey morfolojileri SEM analizi ile araştırılmış ve polimerik kürelerin SEM fotoğrafları Şekil 3.3'de verilmiştir. Şekil 3.3'den görüldüğü gibi sentezlenen kürelerin çapları yaklaşık 50 μm civarındadır. Ayrıca polimerizasyon

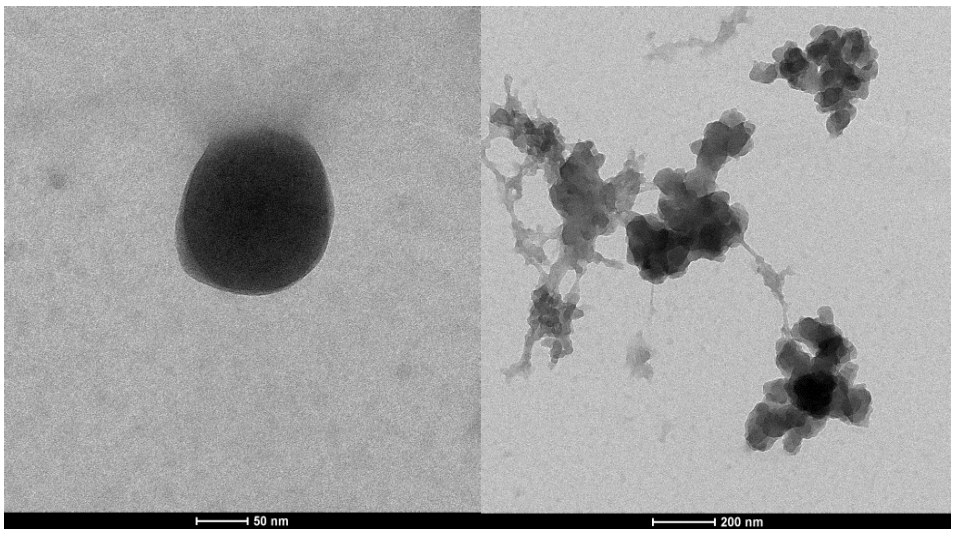
işlemi süresince oluşan gözenekler nedeni ile kürelerin yüzeylerinin pürüzlü olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin farklı boyutlara sahip olduğu da SEM fotoğraflarından görülmektedir. Bu durum TEM analizi sonucu nano boyuta sahip polimerik kürelerin belirlenmesi ile doğrulanmıştır.



Şekil 3.3. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin SEM görüntüleri

3.2.4. TEM analizi

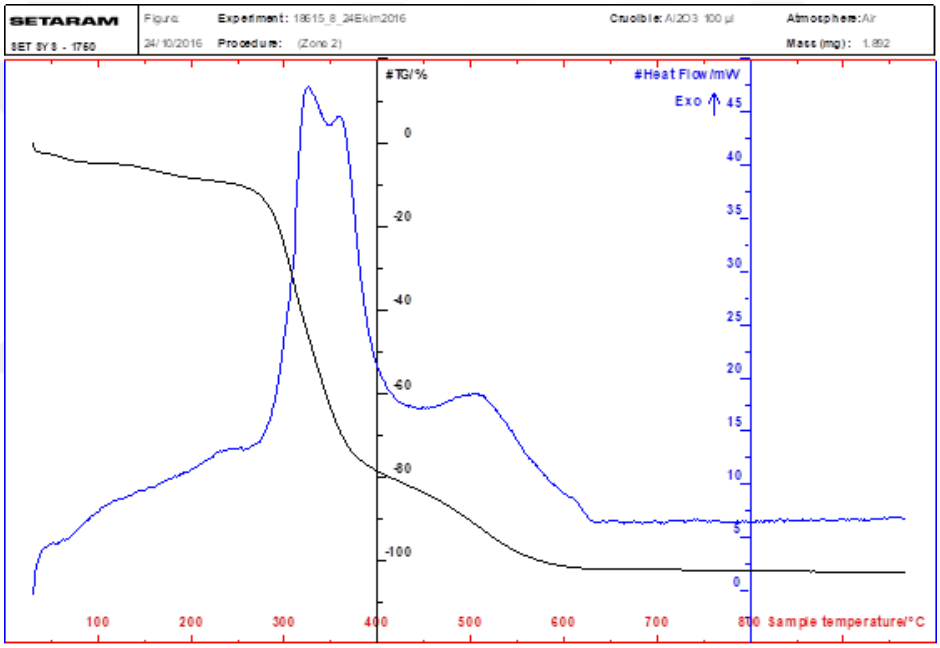
Sentezlenen [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin morfolojik özellikleri TEM analizi ile belirlenmiş ve TEM görüntüleri Şekil 3.4'de verilmiştir. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi polimerik kürelerin çapları 150 nm'ye kadar çıkabilmektedir. Bazı kürelerin bir araya toplanarak topaklaşma oluşturduğu da yine görülmektedir.



Şekil 3.4. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin TEM görüntüleri

3.2.5. TGA/DTA analizi

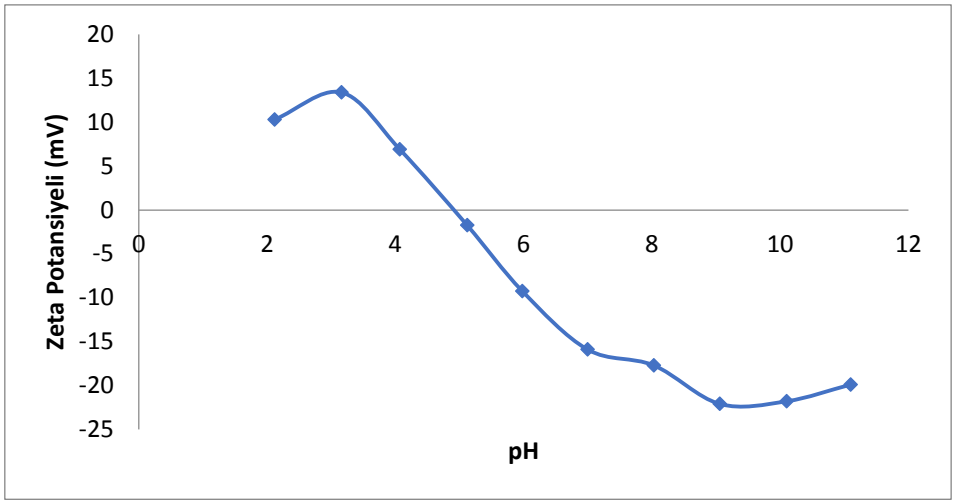
Sentezlenen [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin ısısal özellikleri TGA/DTA analizleri ile belirlenmiş ve termogramlar Şekil 3.5'de verilmiştir. Şekil 3.5'den polimerik kürelerin bozunmasının iki adımda gerçekleşen bir işlem olduğu görülmektedir. Birinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlendiği sıcaklık türev eğrisinden 316°C olarak belirlenmiştir. İkinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlendiği sıcaklık ise türev eğrisinden 513°C olarak belirlenmiştir. Polimerik kürelerin bozunma işlemi yaklaşık 295°C'den başlamakta ve 630°C'de sonlanmaktadır.



Şekil 3.5. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin TGA/DTA eğrileri

3.2.6. Zeta-Potansiyeli analizi

Sentezlenen [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin yüzey yüklerinin belirlenmesi amacı ile farklı pH'larda Zeta-potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.6'da verilmiştir.

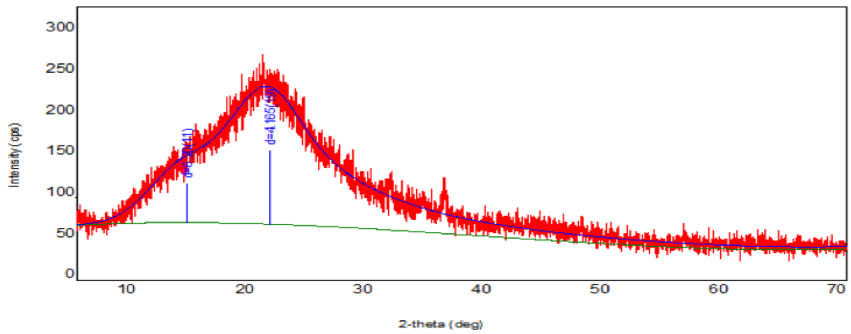


Şekil 3.6. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin Zeta-potansiyel eğrisi

Şekil 3.6'dan görüldüğü gibi polimerik kürelerin izoelektrik noktası yaklaşık pH 5 olarak belirlenmiştir. Bu noktanın altındaki pH aralığında kürelerin yüzey yükü pozitif, üstündeki pH'larda ise pozitiftir. Brilliant Yellow'un anyonik bir boya olması sebebi ile [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin yüzey yükünün pozitif olduğu pH 5'in altında pH'larda daha fazla adsorplanacağı, tam aksine Basic Yellow 28'in ise katyonik bir boya olduğu için pH 5'in üzerindeki pH'larda daha çok adsorplanacağı beklenmektedir.

3.2.7. XRD analizi

Sentezlenen [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin yapısal karakterizasyonu XRD analizi ile gerçekleştirilmiştir ve kırınım deseni Şekil 3.7'de gösterilmiştir. XRD spektrumunda geniş tek bir pikin bulunması polimerik kürelerin yapısının amorf olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.7. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin XRD grafiği

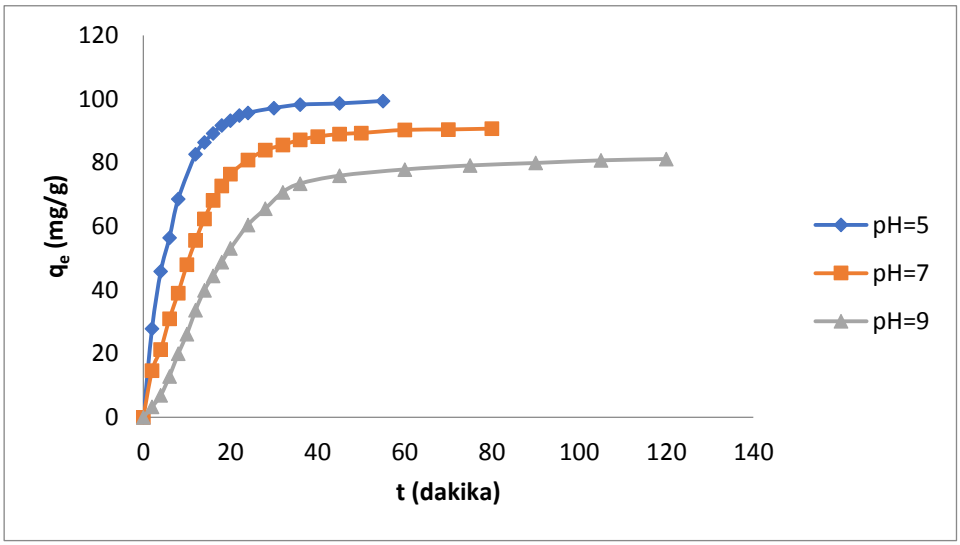
3.2.8. BET analizi

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon metodunun sonuçlarına göre [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin spesifik yüzey alanları 110,3 m^2/g olarak bulunmuştur.

3.3. Poly [EGDMA-VIM] Kürelerine Brilliant Yellow Adsorpsiyonu

3.3.1. Brilliant Yellow adsorpsiyonuna pH etkisi

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirleyen, iyonlaşma derecesini, adsorbanın yüzey yükünü ve adsorplanan türleri etkileyen bir faktördür. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerinde Brilliant Yellow boyar madde adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisinin incelenmesi pH 5–9 aralığında yapılan deneylerle belirlenmiştir. Yapılan deneylerde [poly(EGDMA-VIM)] kürelerine maksimum Brilliant Yellow adsorpsiyonu pH 5,0'de gözlenmiştir. Polimerik kürelere adsorbe olan Brilliant Yellow miktarı ile çözeltinin başlangıç pH'ı arasındaki ilişki Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Boyar madde çözeltisinin başlangıç pH değeri 5,0'den 9,0'ya çıkarıldığında; adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe olan Brilliant Yellow miktarının azaldığı belirlenmiştir.



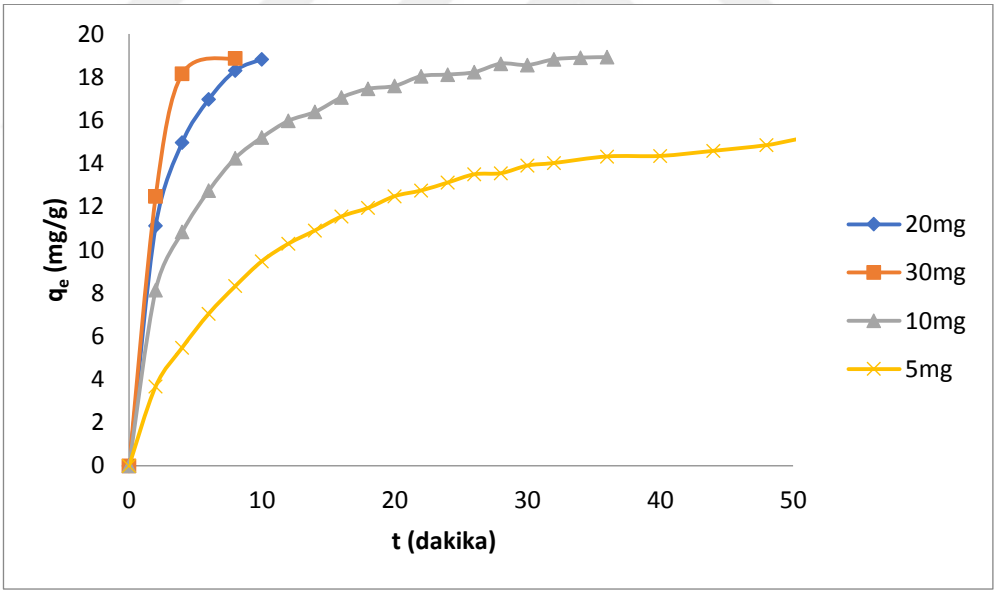
Şekil 3.8. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonuna pH etkisi

Asidik pH değerlerinde, [poly(EGDMA-VIM)] kürelerindeki imidazol grupları pozitif yüklüdür. Ayrıca [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin izoelektrik noktası, zeta-

potansiyeli – pH grafiğinden de görülebileceği gibi yaklaşık pH 5 olarak belirlenmiştir ve bu noktanın altındaki pH aralığında kürelerin yüzey yükü pozitiftir. Bu durum ise anyonik bir boya olan Brilliant Yellow ile [poly(EGDMA-VIM)] küreleri arasında elektrostatik çekime neden olmaktadır. İzoelektrik noktanın üzerindeki pH'larda ise yüzey yükünün negatif olması sebebi ile Brilliant Yellow adsorpsiyonu azalmaktadır.

3.3.2. Brilliant Yellow adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının yetersiz olması veya gereğinden daha fazla olması adsorpsiyon işlemi için istenmeyen durumlardır. Adsorban miktarının yetersiz olduğu durumlarda adsorpsiyon işlemi etkin bir şekilde gerçekleşmez. Adsorban miktarının fazla olması durumunda ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu nedenle poly[EGDMA-VIM] küreleri üzerine Brilliant Yellow boyar maddesinin adsorpsiyonu işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 3.9 'da Brilliant Yellow için adsorpsiyona adsorban miktarının etkisi grafik olarak verilmiştir.



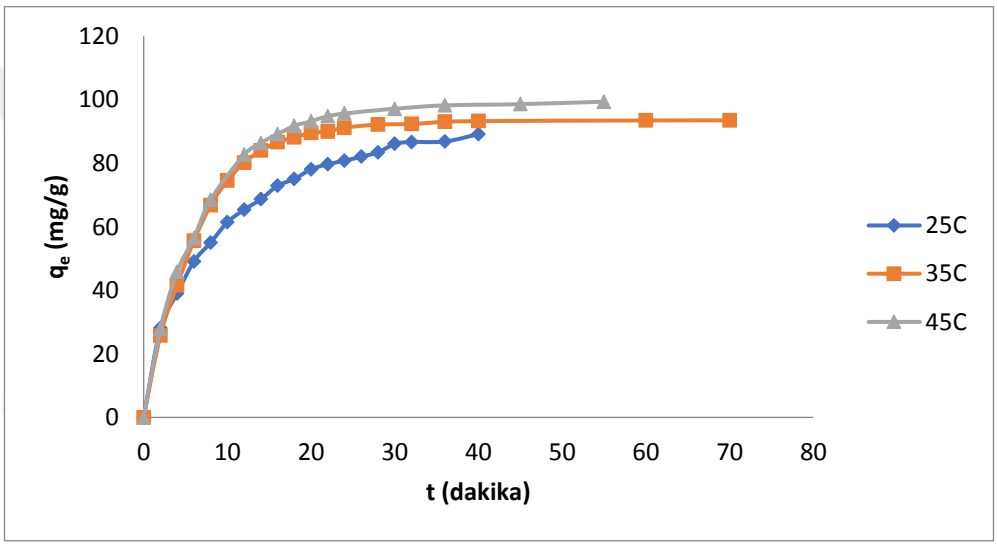
Şekil 3.9. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Şekil 3.9 'dan görüldüğü gibi adsorban miktarı 5 mg'dan 30 mg'a çıkarıldığında birim kütle başına adsorplanan Brilliant Yellow miktarı da artmaktadır. Bu durumun nedeni polimerik kürelerin ortamdaki miktarının artmasıyla Brilliant Yellow'un poly[EGDMA-VIM] küreleri üzerinde adsorplanabileceği aktif sitelerin sayısının artmasıdır. Ancak polimerik kürelerin miktarı 20 mg ve 30 mg olduğunda boyar

maddenin adsorpsiyonu 10 dakika gibi çok kısa bir süre içinde tamamlanmaktadır. Bu kısa süre ise adsorpsiyon işlemi için yeterince verinin toplanamamasına ve izoterm ve kinetik hesaplamaların yapılamamasına neden olmuştur. Bu nedenle optimum adsorban miktarı 10 mg olarak seçilmiştir.

3.3.3. Brilliant Yellow adsorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi

Brilliant Yellow boyar maddesinin [poly(EGDMA-VIM)] üzerine adsorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Şekil 3.10'da Brilliant Yellow adsorpsiyonu için zaman ve sıcaklığın etkisini göstermektedir.



Şekil 3.10. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi

Şekil 3.10'dan görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla [poly(EGDMA-VIM)] küresinin 1 gramı başına adsorplanan Brilliant Yellow miktarında az da olsa bir artış görülmektedir. Sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye çıkarılmasıyla Brilliant Yellow adsorpsiyonu 88,19 mg/g değerinden 99,40 mg/g değerine yükselmiştir. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin imidazol grupları tüm sıcaklıklarda bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır ancak; bu grupların protonlanma derecesi yüksek sıcaklıklarda azaldığı için yüksek sıcaklıklarda Brilliant Yellow bağlanma kapasitesi biraz artış göstermektedir. Ancak deneysel çalışmalar Brilliant Yellow adsorpsiyonu zamanı üzerinde sıcaklığın etkisinin az olduğunu göstermektedir. [59].

Adsorpsiyona zamanın etkisi incelendiğinde ise; 25°C'de ilk 30 dakikada, 35 ve 45 °C'de ise ilk 20 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu fakat zaman geçtikçe adsorpsiyonun belli bir değere ulaştıktan sonra çok yavaşlayarak sabitlendiği gözlenmektedir. Tüm sıcaklıklarda denge süresinin yaklaşık 50 dakika olması bu zamanın sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermektedir.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

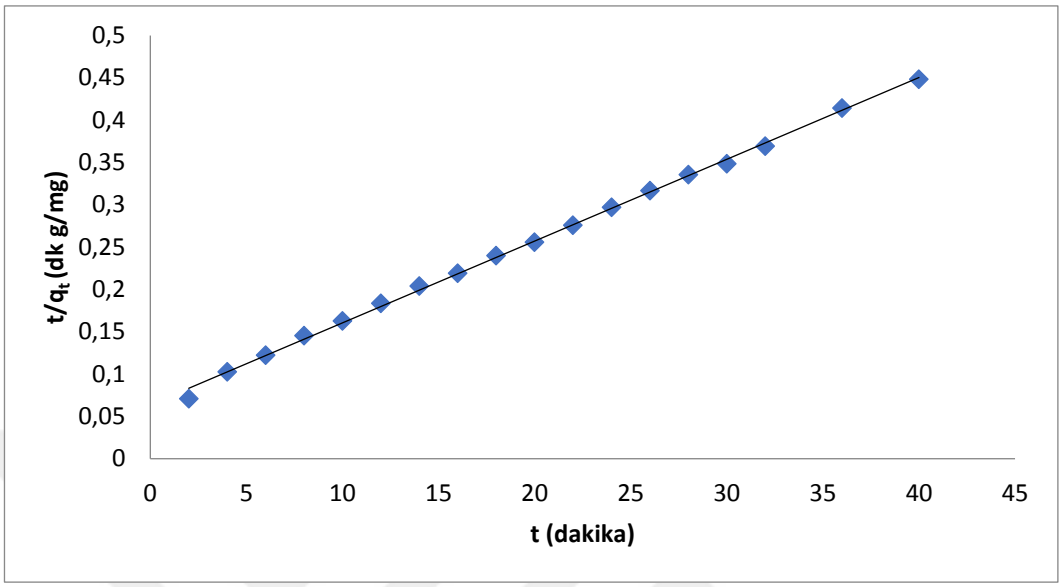
Deneysel veriler; pH 5,0 ve 10 mg adsorban derişiminde, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda ve 150 rpm karıştırma hızında ısıtmalı manyetik karıştırıcı ile belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik model eşitlikleri kullanılarak değerlendirilmiş ve kinetik eşitliklerde yer alan ilgili sabitler belirlenmiştir. Brilliant Yellow adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Poly[EGDMA-VIM] üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

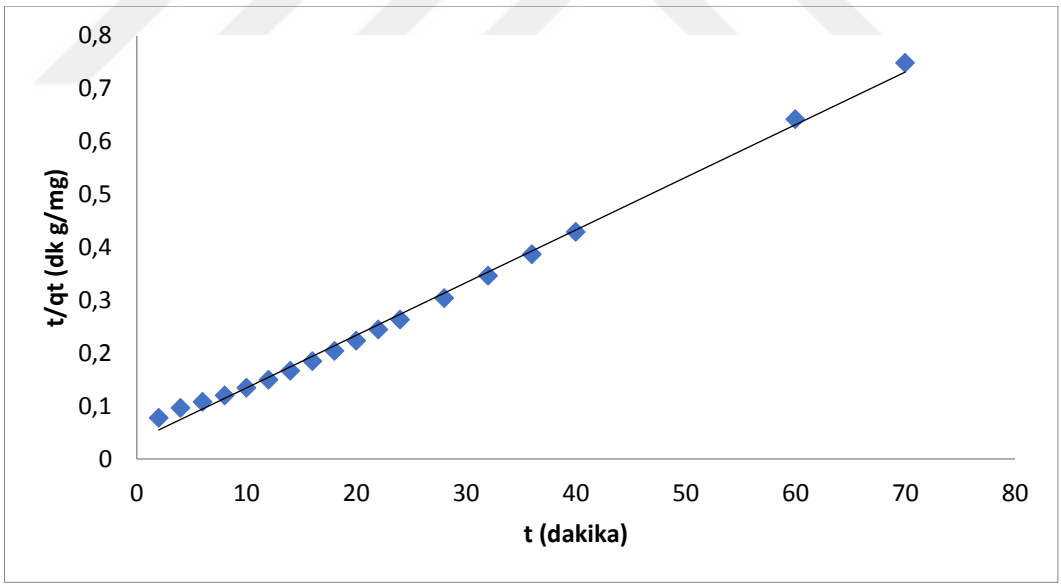
Kinetik Modelleri	Parametreler	25°C	35°C	45°C
Yalancı 1.Mertebe Kinetik Model	k_1 (1/min)	0,9970	0,1494	0,1139
	q_e (mg/g)	79,5114	87,4791	73,3102
	R^2	0,9869	0,9966	0,9737
Yalancı 2.Mertebe Kinetik Model	k_2 (g/mg.min)	0,0015	0,0028	0,0020
	q_e (mg/g)	103,0928	101,0101	109,8901
	R^2	0,9987	0,9960	0,9963
Parçacık İçi Difüzyon	k_{int} [mg(g.min$^{1/2}$)$^{-1}$	13,7200	10,6790	13,5730
	R^2	0,9437	0,7102	0,8125
	$k_{int,1}$	17,872	23,769	22,767
	$k_{int,2}$	6,0558	1,3811	1,9094

Adsorpsiyon işleminin hangi kinetik modele uyduğunu belirlemek için 2 ölçüt vardır. Bunlar regresyon katsayısı ve hesaplanan qe değerleridir. Tablo 3.2'de belirtildiği gibi R^2 değerlerinin 0,99'dan büyük olması ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel qe değerlerine çok yakın olması adsorpsiyonun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermektedir. [poly(EGDMA-VIM)] üzerine Brilliant Yellow

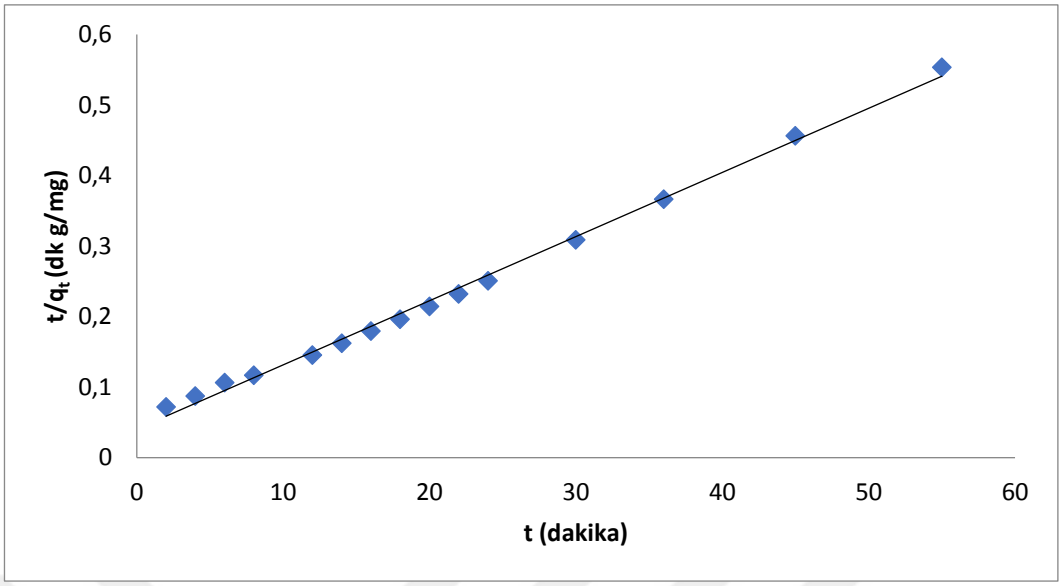
adsorpsiyonu için 25, 35 ve 45°C'de yalancı ikinci derece kinetik grafikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.11. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun 25°C'deki yalancı ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 3.12. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun 35°C'deki yalancı ikinci derece kinetik grafiği



Şekil 3.13. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun c) 45°C'deki yalancı ikinci derece kinetik grafiği

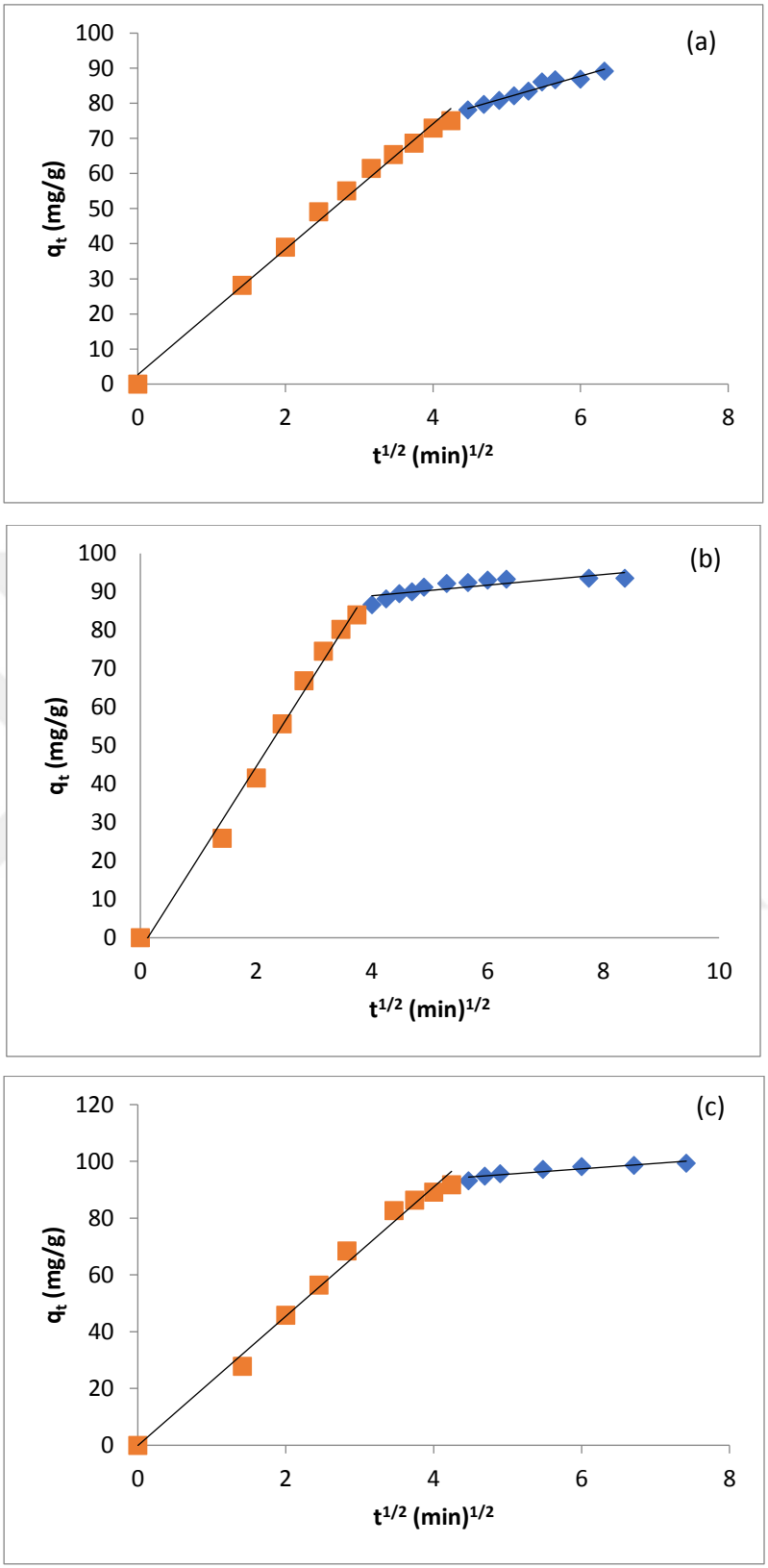
3.5. Parçacık İçi Difüzyon

Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modeller difüzyon mekanizmasını tanımlamak için kullanılamazlar [60]. Böylece bu çalışmada elde edilen kinetik sonuçlara parçacık içi difüzyon modeli uygulanmıştır. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri hayli gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu tür adsorbanlar için hız belirliyici basamak parçacık içi difüzyonu kapsar. Parçacık içi difüzyon ard arda gerçekleşen üç basamak ile tanımlanır:

1. Dış (veya) film difüzyonu olarak da bilinen moleküler difüzyon vasıtasıyla adsorbanın dış yüzeyine yoğun çözeltiden adsorbatın taşınımı,
2. Parçacıkların yüzeyinden iç sitelere adsorbatın taşınımı veya iç difüzyon,
3. Aktif sitelerden gözeneklerin iç yüzeylerine katı parçacıklarının adsorpsiyonu

Adsorpsiyon işleminin ortalama hızı en yavaş basamak ile kontrol edilir ve bu basamağa hız belirleyici basamak denir. Batch sisteminde hız belirleyici basamağın doğası katının ve adsorbanın özelliklerinden yararlanılarak belirlenebilir. Parçacık içi difüzyon olasılığının olduğu bir adsorpsiyon sisteminde bu basamak hız belirleyici basamak olabilir [61, 62].

Şekil 3.14'de görüldüğü gibi 25, 35 ve 45 °C'de q_t'nin $t^{1/2}$'ye karşı çizilen grafiğikleri farklı eğimli iki doğrusal bölge içermektedir. Parçacık içi difüzyon katsayıları için hesaplanan $k_{int,1}$ ve $k_{int,2}$ değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.14. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun a) 25 ºC b) 35 ºC ve c) 45ºC'deki parçacık içi difüzyon grafikleri

q_t'nin $t^{1/2}$'ye karşı çizilen çok doğrusallı grafikleri adsorpsiyon işleminin iki veya daha fazla basamak içerdiğini göstermektedir. Parçacık içi difüzyon grafiğinde görülen iki basamak, adsorpsiyon işleminin ilk önce yüzey adsorpsiyonu şeklinde gerçekleştiğini daha sonra ise parçacık içi difüzyon ile devam ettiğini ifade etmektedir. Grafiklerde yer alan ilk eğri sınır tabaka etkisi, ikinci düz kısım ise parçacık içi veya gözenek içi difüzyon sebebiyledir. Grafiğin ilk kısmı için belirlenen $k_{int,1}$ değerleri daha yüksek olduğu için bu basamak hız belirleyici basamak olamaz. Grafiğin ikinci düz kısmının eğimi ise $k_{int,2}$ değerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Doğruların kesim noktaları ise sınır tabaka etkisini yansıtmaktadır.

Kesim değerleri sınır tabakasının kalınlığı hakkında bir bilgi verir; belirlenen daha büyük kesim değerleri hız belirleyici basamağa yüzey adsorpsiyonunun katkısının daha büyük olduğunu göstermektedir [63,64]. Başlangıçta Brilliant Yellow molekülleri [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin dış yüzeyine adsorplanırlar ve böylece adsorpsiyon hızı oldukça yüksektir. Dış yüzey üzerine adsopsiyon doygunluğa ulaştığı zaman Brilliant Yellow molekülleri [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin gözeneklerine girmeye başlar ve kürelerin iç yüzeyine adsorbe olurlar. Çözeltideki Brilliant Yellow derişiminin azalması ile birlikte difüzyon hızı difüzyon işlemi son denge aşamasına ulaşıncaya kadar azalmaya devam eder. Böylece bu çalışmada adsorpsiyon işlemi için hız belirleyici basamak daha düşük $k_{int,2}$ değerlerinden dolayı parçacık içi difüzyondur.

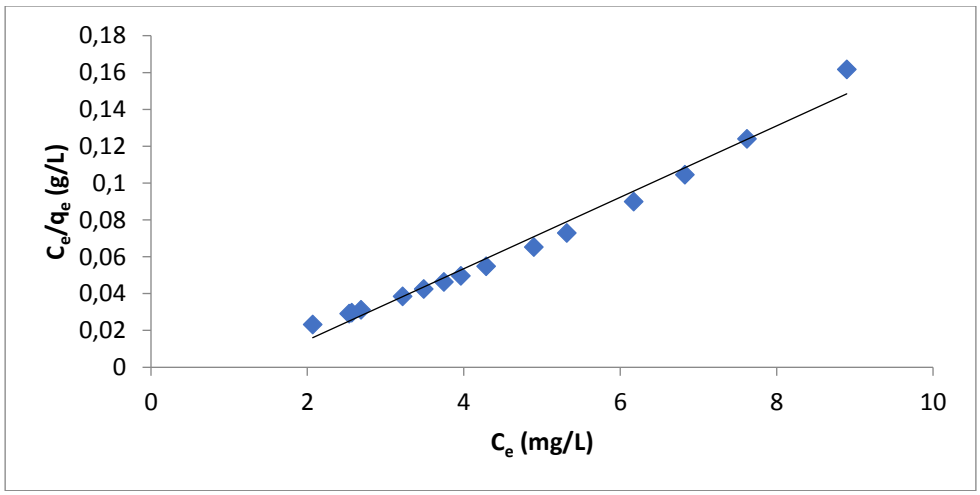
3.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak [poly(EGDMA-VIM)]'nın Brilliant Yellow adsorpsiyon kapasitesini analiz etmek amacıyla Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermleri seçildi ve bu izotermlerin eşitlikleri kullanılarak izoterm sabitleri hesaplandı. Brilliant Yellow için bu izoterm sabitleri ve R^2 değerleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

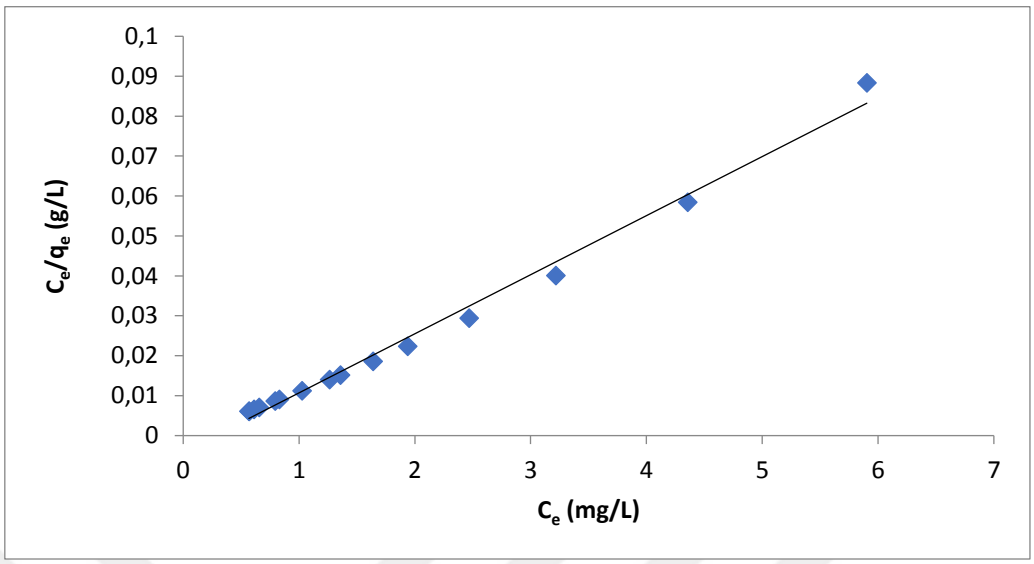
Tablo 3.3. [poly(EGDMA-VIM)] üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

İzoterm	Parametreler	25°C	35°C	45°C
Langmuir İzotermi	q_m (mg/g)	128,3088	132,1186	137,7166
	K_L (L/mg)	0,3247	1,8461	4,8409
	R^2	0,9859	0,9964	0,9988
Freundlich İzotermi	k_f (L/mg)	118,6289	90,1252	94,2452
	n	3,2072	8,3893	14,2653
	R^2	0,9317	0,8688	0,8804

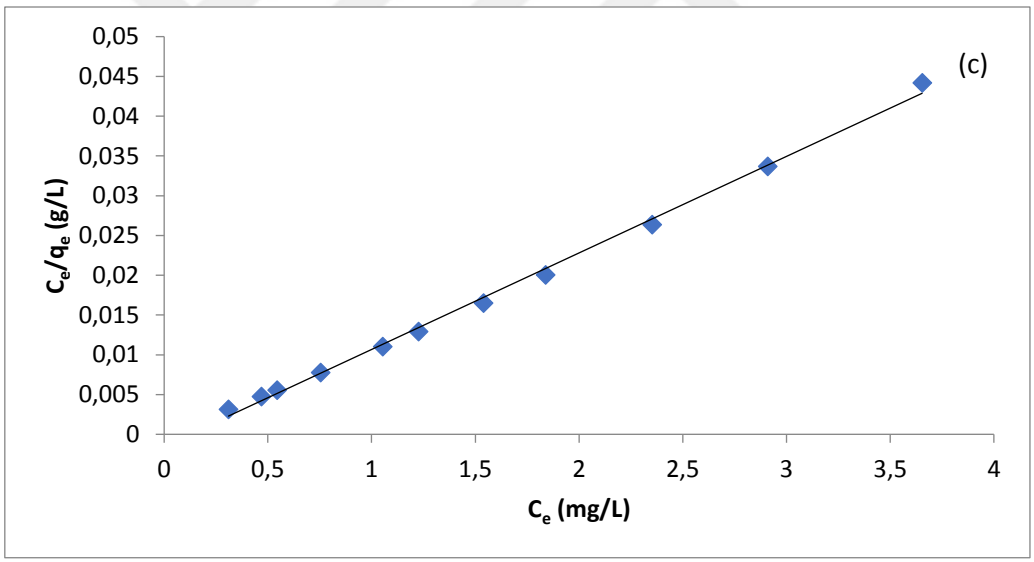
Tablo 3.3'de verilen sonuçlar sırasıyla Langmuir ve Freundlich, izoterm sabitleri; Eşitlik (1.3) ve Eşitlik (1.5) kullanılarak elde edilmiştir. R^2 değerleri (korelasyon sabitleri) en küçük kareler metodundan hesaplanmıştır. Tablo 3.3'de görüldüğü gibi, R^2 değerlerinin tamamının diğerlerinden daha yüksek olması nedeniyle, adsorpsiyon işlemini en iyi temsil eden izotermin Langmuir İzoterssmi olduğu sonucuna varılmıştır. Langmuir izoterm modeli tek tabakalı adsorpsiyon için önerilmiştir ve adsorban yüzeyinin homojen olduğu ve eş enerjili aktif sitelerin varlığını kabul etmektedir. 25, 35 ve 45 °C'de çizilen adsorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 3.15, Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de verilmiştir (Sadece Langmuir izoterm eğrileri gösterilmiştir).



Şekil 3.15. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için 25°C 'deki Langmuir izoterm grafiği



Şekil 3.16. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için 35°C 'deki Langmuir izoterm grafiği

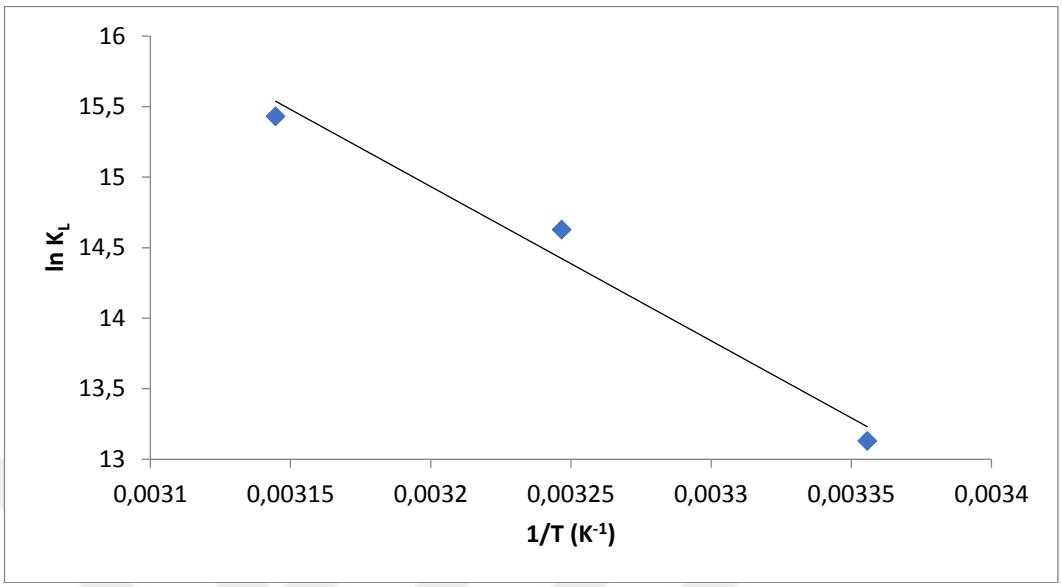


Şekil 3.17. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için 45°C'deki Langmuir izoterm grafiği

3.7. Brilliant Yellow Adsorpsiyonu İçin Termodinamik Analiz

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi katı-sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinin, yürütücü kuvvetlerinin ve mekanizmalarının kilit noktasıdır. Eşitlik (1.15) kullanılarak, 1/T 'ye karşı $\ln K_L$ grafiği çizildiğinde, doğrunun eğiminden yararlanarak ΔH^o ve kesim noktasından yararlanarak da ΔS^o değeri hesaplanabilir. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi amacı ile çizilen grafik Şekil 3.18'te

gösterilmiştir. Tablo 3.4'de ise grafik yardımı ile bulunan ΔH^o ve ΔS^o değerleri ile üç farklı sıcaklık için hesaplanan ΔG^o değerleri verilmiştir.



Şekil 3.18. [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunda $\ln K_L$ ile 1/T arasındaki ilişki

Tablo 3.4. [poly(EGDMA-VIM)] üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu için ΔH^o, ΔS^o ve a) 25 ^oC b) 35 ^oC ve c) 45 ^oC'de elde edilen ΔG^o değerleri

T	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o (J/mol)	ΔG^o (kJ/mol)
298	90,889	415,0016	-32,782
308			-36,932
318			-41,082

Pozitif ΔH^o değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu belirtmektedir. Brilliant Yellow adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi araştırıldığında ortam sıcaklığının artması ile adsorplanan boyar madde miktarının arttığı bulunmuştur. Pozitif ΔS^o değerleri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzeyindeki düzensizliğin artışını göstermektedir. Yüzeydeki veya polar olmayan çözünen maddelerin çevresindeki suyun tekrar düzenlenmesi veya tekrar yönelmesi entropi için elverişsizdir. Böylece var olan su yapısı bozulur ve çevredeki su molekülleri yeni ve daha düzensiz bir yapıya sahip olur. [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin Brilliant Yellow adsorpsiyonu sonucu olarak boyar madde çevresindeki su moleküllerinin sayısı azalır ve böylece su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Bu nedenle ΔS^o'nin pozitif değeri adsorpsiyon

süresince katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Negatif ΔG^o değerleri [poly(EGDMA-VIM)] kürelerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun termodinamik olarak mümkün olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Çalışmamızda hesaplanan ΔG^o değerleri adsorpsiyonun çoğunlukla fiziksel olduğunu ancak bu fiziksel adsorpsiyonun zayıf kimyasal bir etki tarafından güçlendirildiğini göstermektedir.

3.8. [poly(EDGMA-VIM)] küreleri üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 ve Brilliant Yellow için Çoklu-Doğrusal Regresyon Analizi

Çoklu-doğrusal regresyon analizi için 9 farklı adsorpsiyon deneyi 3 farklı sıcaklık (25, 35 ve 45ºC), pH (5, 7 ve 9) ve adsorban miktarı (10, 20 ve 30 mg) için her üç parametrenin de aynı anda değiştirildiği koşullarda gerçekleştirilmiştir. [poly(EDGMA-VIM)] küreleri üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 ve Brilliant Yellow miktarları deneysel olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Basic Yellow 28 için Tablo 3.5'te ve Brilliant Yellow için ise Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.5. Farklı deneysel koşullarda Poly(EGDMA-VIM) küreleri üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 miktarları

DeneyNo	**PARAMETRELER**			
	Adsorban Miktarı	**Sıcaklık**	**pH**	**q_e**
1	10	25 °C	5	50,81500
2	10	35 °C	7	95,02000
3	10	45 °C	9	108,33000
4	20	25 °C	7	33,42455
5	20	35 °C	9	48,69182
6	20	45 °C	5	44,03567
7	30	25 °C	9	23,28158
8	30	35 °C	5	30,34616
9	30	45 °C	7	31,73458

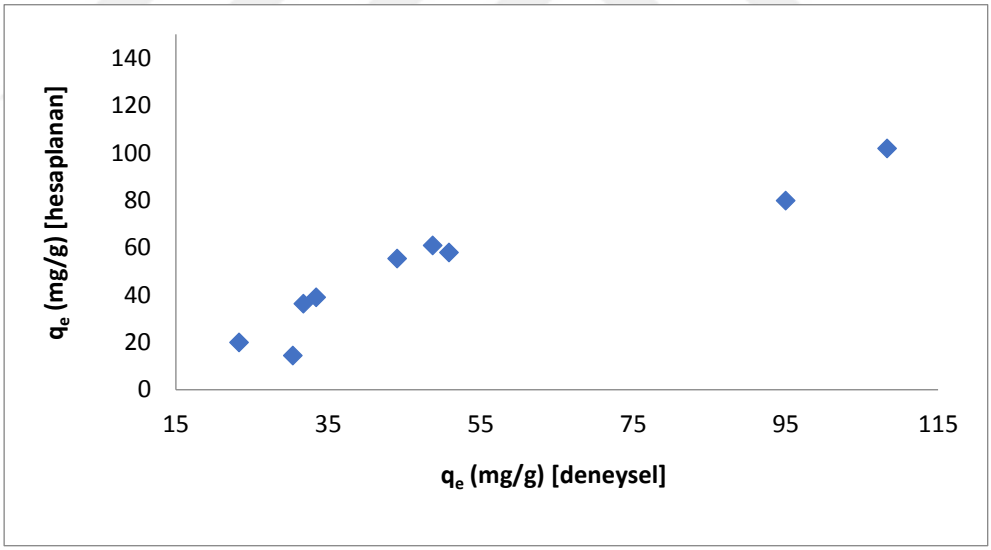
Çoklu doğrusal regresyonun kullanılması ile [poly(EDGMA-VIM)] küreleri üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu Eşitlik (1.11)'de açıklandı.

q_e=31,1931-2,8134(adsorban miktarı)+1,2763(sıcaklık)α+4,5922(pH) (1.11)

Bu eşitlik adsorban miktarı, sıcaklık ve pH gibi deneysel değişkenlerin Basic Yellow 28'in adsorpsiyonuna nasıl etki ettiğini açıklamaktadır. Deneysel parametrelerin önünde yer alan hesaplanan katsayıların büyüklükleri parametrelerin adsorplanan madde miktarını ne ölçüde etkilediğini belirlemektedir. Çözeltilerin başlangıç pH'ları

adsorplanan madde miktarı üzerine en büyük etkiye sahiptir. Onu adsorban miktarı ve sıcaklık izlemektedir. Bu eşitlikte pozitif parametre katsayıları bu parametrelerde meydana gelecek artış ile q_e değerlerinin de artacağını, negatif katsayılar ise parametreler azalırken qe değerlerinin artacağını ifade eder. [poly(EDGMA-VIM)] küreleri üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 miktarları bu eşitliğe göre adsorban miktarı arttıkça azalmakta ve sıcaklık ve pH arttıkça artmaktadır.

Eşitlik (1.11)'nin kullanılması ile hesaplanan q_e değerleriyle deneysel olarak belirlenen qe değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19. Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için hesaplanan q_e değerleriyle deneysel olarak belirlenen q_e değerleri arasındaki ilişki

Tablo 3.6. Farklı deneysel koşullarda Poly(EGDMA-VIM) küreleri üzerine adsorplanan Brilliant Yellow miktarları

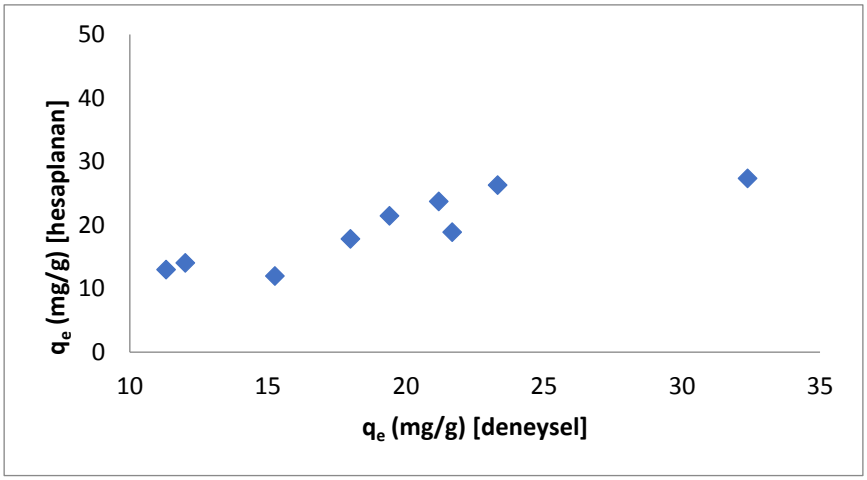
DeneyNo	PARAMETRELER			
	Adsorban Miktarı	**Sıcaklık**	**pH**	**q_e**
1	10	25 °C	5	21,18632
2	10	35 °C	7	21,67787
3	10	45 °C	9	12,00701
4	20	25 °C	7	17,99313
5	20	35 °C	9	11,31209
6	20	45 °C	5	32,37838
7	30	25 °C	9	15,24943
8	30	35 °C	5	23,32366
9	30	45 °C	7	19,39845

Çoklu–doğrusal regresyonun kullanılması ile [poly(EDGMA-VIM)] küreleri üzerine Brilliant Yellow adsorpsiyonu aşağıdaki eşitlikle açıklandı.

$$q_e=35,2545-0,0517(\text{adsorban miktarı})+0,1559(\text{sıcaklık})\alpha-3,19332(\text{pH}) \quad (1.12)$$

Bu eşitlik adsorban miktarı, sıcaklık ve pH gibi deneysel değişkenlerin Brilliant Yellow'un adsorpsiyonuna nasıl etki ettiğini açıklamaktadır. Deneysel parametrelerin önünde yer alan hesaplanan katsayıların büyüklükleri parametrelerin adsorplanan madde miktarını ne ölçüde etkilediğini belirlemektedir. Çözeltilerin başlangıç pH'ları adsorplanan madde miktarı üzerine en büyük etkiye sahiptir. Onu sıcaklık ve adsorban miktarı izlemektedir. Basic Yellow 28 adsorpsiyonundan farklı olarak Brilliant Yellow adsorpsiyonunda sıcaklık ve adsorban miktarının adsorplanan madde miktarı üerine etkisi eşitlikteki bu parametrelerin önündeki katsayıların küçük olması göz önüne alındığında oldukça azdır. Bu eşitlikte pozitif parametre katsayıları bu parametrelerde meydana gelecek artış ile qe değerlerinin artacağını, negatif katsayılar ise parametreler azalırken qe değerlerinin artacağını ifade eder. [poly(EDGMA-VIM)] küreleri üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 miktarları bu eşitliğe göre adsorban miktarı ve sıcaklık arttıkça artmakta, pH arttıkça ise azalmaktadır. Bu sonuçlar ise deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile uyum göstermektedir.

Eşitlik (1.12)'nin kullanılması ile hesaplanan q_e değerleriyle deneysel olarak belirlenen q_e değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 3.20 'de verilmiştir.



Şekil 3.20. Brilliant Yellow adsorpsiyonu için hesaplanan q_e değerleriyle deneysel olarak belirlenen q_e değerleri arasındaki ilişki

4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

[poly(EGDMA-VIM)] küreleri; etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve N-vinil imidazolun (VIM), başlatıcı 2,2'-azobisizobütironitril (AIBN) ve stabilizör poli(vinil alkol) varlığında süspansiyon polimerizasyonuyla sentezlenmiştir.

[poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin spesifik yüzey alanı BET yöntemiyle 110,3 m^2/g olarak belirlenmiştir.

[poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin Brilliant Yellow adsorpsiyonunda pH değerleri 5,0-9,0 arasında değiştirilmiştir. Ortam pH'sı arttıkça adsorplanan boyar madde miktarının azaldığı bulunmuştur.

Ortam sıcaklığı arttıkça [poly(EGDMA-VIM)] küreleri üzerinde adsorplanan Brilliant Yellow miktarı artmıştır. Bu ise adsorpsiyon işleminin endotermik bir olay olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) gibi termodinamik parametrelerin değerleri 25°C'de sırasıyla -32,78 kJ/mol, 90,89 kJ/mol ve 415,00 J/molK olarak belirlendi. Negatif serbest enerji değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Pozitif ΔS^o değerleri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Deneysel adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermleri kullanılarak incelenmiş ve [poly(EGDMA-VIM)] küreleriyle Brilliant Yellow adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir modeline uyması [poly(EGDMA-VIM)] küreleri yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağıldığını yani yüzeyin homojen olduğunu ortaya koymaktadır.

Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeller deneysel adsorpsiyon verilerine uygulanmış ve yalancı ikinci mertebe için belirlenen regresyon katsayısının yalancı birinci derece kinetik modelin regresyon katsayısına

göre daha büyük olduğu, böylece [poly(EGDMA-VIM)] kürelerine Brilliant Yellow adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğunu belirlenmiştir.

Parçacık içi difüzyon kinetik modeli deneysel adsorpsiyon verilerine uygulanmış ve adsorpsiyon işleminin iki basamaklı bir mekanizma üzerinden gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi için hız belirleyici basamağın ise [poly(EGDMA-VIM)] kürelerinin iç kısımlarına boyar madde moleküllerinin adsorplandığı parçacık içi difüzyon basamağı olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyona etki eden parametrelerin araştırılması sonucunda; Brilliant Yellow için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 45°C sıcaklık, 10 mg adsorbent miktarı ve pH 5 şartlarında; Basic Yellow 28 için ise 45°C sıcaklık, 10 mg adsorbent miktarı ve pH 9 şartlarında belirlenmiştir.

Çoklu-doğrusal regresyon eşitliği kullanılarak adsorban miktarı, sıcaklık ve pH gibi deneysel değişkenlerin Basic Yellow 28'in adsorpsiyonuna nasıl etki ettiği belirlenmiştir. [poly(EDGMA-VIM)] küreleri üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 miktarları elde edilen eşitliğe göre adsorban miktarı arttıkça azalmakta ve sıcaklık ve pH arttıkça artmaktadır.

Çoklu-doğrusal regresyon eşitliği kullanılarak adsorban miktarı, sıcaklık ve pH gibi deneysel değişkenlerin Brilliant Yellow'un adsorpsiyonuna nasıl etki ettiği belirlenmiştir. [poly(EDGMA-VIM)] küreleri üzerine adsorplanan Brilliant Yellow miktarları elde edilen eşitliğe göre pH arttıkça azalmakta ve sıcaklık ve adsorban miktarı arttıkça artmaktadır.

Deneysel işlemler sonucun elde edilen veriler sentezlenen poly[ethylene alycol dimethyl methacrylate-n-vinylimidazole) [poly(EGDMA-VIM] kürelerinin, sulu çözeltilerden boyar madde giderimi için potansiyel bir adsorban olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

[1] Weng C.H., Pan Y.F., Adsorpstion of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay., *J.Hazard, Mater*, 2007, **144**, 355-362.

[2] Weng C.H., Pan Y.F., Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash, *Colloids Suf, A: Physicochem, Eng. Aspects*, 2006, **274**, 154-162.

[3] Deniz B., Nalan T., Mahir A., Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design, *Applied Clay Science*, 2010, **50**, 315-321.

[4] Nalan T., Akif Ş., Deniz B., Process modeling and thermodynamics and kinetics of Basic Yellow 28 adsorption onto sepiolite, *Desalination and Water Treatment*, 2015, **54**, 2023-2035.

[5] Ozdemir C., Oden M.K., Sahinkaya S., Güçlü D., The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127, *Color Technol*, 2011, **127**(4), 268-273.

[6] Muthukumar M., Selvakumar N., Decoloration of acid dye effluent with ozone: Effect of pH, salt concentration and treatment time, *Color Technol*, 2006, **121**, 7-12.

[7] Şahinkaya S., COD and color removal from synthetic textile wastewater by untrasound assisted electro-Fenton oxidation process, *J. Ind. and Eng. Chem*, 2013, **19** (2), 601-605.

[8] Alaton I.A., Kabdaslı I., Hanbaba D. and Kuybu E., Electrocoagulation of real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes, *J. Hazard, Mater*, 2008, **150**, 166-173.

[9] Beltran-Heradia J., Martin J.S., Azo dye removal by Moringa oleifera seed extract coagulation, *Color Technol*., 2008, **24**, 310-317.

[10] Işık M., Sponza D.T., *Separation and Purification Tech*., 2008, **60**, 64.

[11] Forgacs E., Serhatı T., Oros G., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ, Int*., 2004, **30,** 953-971.

[12] Kara A., Adsorption of Cr (VI) ions onto poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-vinil-1,2,4,-triazol), *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **114**, 948-955.

[13] Uzun L., Kara A., Osman B., Yılmaz E., Beşirli N., Denizli A., Removal of Heavy-Metal Ions by Magnetic Beads Containing Triazole Chelating Groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **114**, 2246-2253.

[14] Uzun L., Kara A., Tüzmen N., Karabakan A., Beşirli N., Denizli A., Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-

vinyl-1,2,4-triazole) copolymer beads for environmental application, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **102**, 4276-4283.

[15] Akgün S., Sanayileşme Sürecinde Çevre Kalitesine Verilen Önem: Firmaların Yaklaşımları, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2006, 201197.

[16] Ertürk H., *Çevre Bilimlerine Giriş*, Vipaş A.Ş., Bursa, 1998.

[17] Altuğ F., *Çevre Sorunları*, Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yay., Bursa, 1990.

[18] Anonim, *Türkiye'nin Çevre Sorunları*, Türkiye Çevre Vakfı, Ankara, 2003.

[19] Ahmet S.S., Atık sulardan boyar maddelerin adsorsiyon yöntemi ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2012, 322664.

[20] Ateş A., Otomotiv Endüstirisinde Atık Sularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi, Doktora Tezi, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya Üniversitesi, 2006.

[21] Aksu Z., Gönen F., Atık sularda İkili Ağır Metal ve Fenol-Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonun Karşılaştırılmalı Olarak İncelenmesi, *TÜBİTAK*-TDABÇAĞ 1987097, 2000.

[22] Ekmekyapar F., Bakır ve Kurşun İyonlarının Cladonia Rangiformis Hoffm. Gle. Biyorsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum, 2004, 155569.

[23] Kayacan S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2007, 213801.

[24] Damla M., Adsorpsiyon ve Biyorsorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum, 2011.

[25] Ross S., Oliver J.P., *On Physcal Adsorpstion*, John Wiley And Sons, USA, 1964.

[26] Hassler, J.W., *Purification with activated carbon*: Chemical Publishing Co., USA, 1974.

[27] Beyhan M., Atık Çamurlar ve Eve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003, 139792.

[28] Şengül F., Küçükgül Y.E., *Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler*, Müh. Mim. Fak. Yayın Bürosu, İzmir, 1998.

[29] Weber J.R., *Physicochemical Proceses for Water Quality Control*, Wiley-Intersience, USA, 1972.

[30] Weber W.J., Morris J.C., *Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution*, J. San. Engt. Diy., 1964, **89**, 31-39.

[31] Bektaş N., Engin G., Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Genel Amaçlı İzoterm Modellerinin İncelenmesi, *CEVKOS*, Gebze, 2006.

[32] Rubin A.J., Mercan D.L., Adsorption of Inorganik Solid-Liquid Interface, *M.A. Anderson and A.J. Rubin Eds.*, 1981, **1**, 295-348.

[33] House J.E., *Principles of chemical kinetics,* Wm.C.Brown Publishers, *Dubuque,* USA, 1997.

[34] Mathews A.P., Weber *W.J., AlChe symp*. Ser., 1976, **73**, 91-98.

[35] Lagergen S., Zur theorie der sogennannten Adsorpstion gel oster stoffe, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens*, 1898, **25**(4), 1-39.

[36] Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second-order model for sorpstion proceses, *Process Biochemistry*, 1999, **34**, 451-465.

[37] Hunter R.S., Zeta potential in colloid science: principles and applications Academic Press, London, 1981.

[38] Doğan M., Sulu ortamda Perlit'in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2001, 112640.

[39] Kelly E.G., Spottiswood D.J., *in Introduction to Mineral Processing,* Wiley, New York, 1982.

[40] Yurdanur A., Farklı Kil Yüzeylerine Çeşitli Polimerlerin Adsorpsiyonu ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, KOU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli, 2009, 259382.

[41] Hunter R.J., *Introduction to Modern Colloid Science,* Oxford University Press, New York, 1999.

[42] Karataş M, Cu (II) incorporated magnetic metal complexing beads for human igG seperation in magnetically stabillized fluidized bed(msfb) system, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2005.

[43] Atalay N., Ni(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 2007, 202029.

[44] Tekin N., Kadıncı E., Demirbaş Ö., Alkan M., Kara A., Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **206**, 472-479.

[45] Reza P., Seyed J.F., Synthesis of hexogonal mesoporus MgAl LDH nanoplatelts adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow, 2017.

[46] Mithat Ç., Reyhan Ö., Decolorization of Basic Yellow 28 with Polimerik Adsorbent, Yalova University, Faculty of Engineering, Polymer Engineering Department, Yalova, 2015.

[47] Deniz B. Nalan T., Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design, Kocaeli University, Facult of Science and Arts, Chemistry, Kocaeli, 2010.

[48] Muhammed A., Carbonized green tea dregdge, a potential adsorbent for removal of remazol Brilliant Yellow dye, *J.Mater. Environ. Sci*., 2012, **3**(1), 149-156.

[49] Ismail I.F., Nedal A.F., Removal of Cibacron Brilliant Yellow 3G-P Dye from Aqueous Solutions using Coffee Husks as Non-Convetional Low-Cost Sorbent Hashemite University, *World Academy of Science*, 2012, **70**, 6-10.

[50] Eder C.L., Silica grafted with a silsesquioxane containin the positivelty charged 1,4-diazoniavicylo[2.2.2] octane group used as adsorbent for anionic dye removal, Desalination, 2010, **258**, 128-135.

[51] Allok M, Evaluation of adsorption characteristics of anionic azo dye Brilliant Yellow onto hen feathers in aqueous solutions., Environ Sci. Pollut Res., 2012, **19**, 2438-2447

[52] Turkan K, Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite, *Journal of Colloid and Interface Science,* 2006, **294**, 255-264.

[53] Jean P.B., Omar B., Michel B., Benamar C., Faiza Z., Influence of humic acids on the adsorptions of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared clay and two Hydrous Ferric Oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **395**, 212-216.

[54] Asım O., Necip A., Equilibrium and kinetics adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red by a boron industry waste, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**, 148-156.

[55] Kara A., Uzun L., Beşirli N., Denizli A., Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) deads for heavy metal removal, *Journal of Hazardous Metarials*, 2004, **2016B**, 93-99,

[56] Unal H.I., Erol O., Gumus O.Y., Quaternized-poly(N-vinylimidazole)/montmorillonitenanocomposite; Synthesis, characterization and electrokineticproperties. Colloids and Surfaces A: *Physicochem. Eng. Aspects*., 2014, **442**, 132-138.

[57] Chen Z., Yang J., Yin D., Li Y., Wu S., Lu J., Wang J., Fabrication of poly(1-vinylimidazole)/mordenite grafting membarene with high pervaporation performance for the dehydration of acetic acid., *J. Member Sci*., 2010, **349**, 175-182.

[58] Lokman U., Ali K., Nalan T., Abdülkerim K., Necati B., Adil D., Synthesisand Characterization of Poly (ethyle glycol dimethacrylate-1-vinyl-1,2,4- triazole) Copolymer Beads for Heavy-Metal Removal, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **102**, 4276-4283.

[59] Moussavi G., Barkbin B., Biosorption of chromium (VI) frım industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **162**, 893-900.

[60] Weber W.J., Morris J.C., Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutant from wastewater by adsorption, *Proceedings of 1st International Conference on Water Pollution Symposium*, Pergamon Press, Oxford, 1962.

[61] Cheung W.H., Szeto Y.S., McKay G., Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresour. Technol*., 2007, **98**, 2897–2904.

[62] Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.*, 2009, **153**, 1–8.

[63] Bajpai A.K., Vishwakarma N., Adsorption of polyvinylalcohol onto Fuller's earth surfaces. *Colloids Surf. A,* 2003**, 220**, 117–130.

[64] Jain C.K., Sharma M.K., Adsorption of cadmium on bed sediments of River Hindon: adsorption models and kinetics. *Water Air Soil Pollut*, 2002, **137**, 1–19.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] Tekin N., **Hender B.**, Kara A., Adsorption of Basic Yellow 28 Onto Polymeric Hydrogel Microbeads From Aqueous Solutions, *ISEEP 2017, VII. International Symposium on Ecology And Environmental Problems*, Çanakkale, Turkey, 04-07 October 2017.

[2] **Hender B.**, Tekin N., Kara A., Polimerik Mikroküre Sentezi, Karakterizasyonu ve Boyar Madde Giderimi İçin Kullanılması, *USK 2017, XV. Ulusal Spektroskopi Kongresi*, Yalova, Türkiye, 17-19 Mayıs 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul'un Göztepe ilçesinde doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimi İstanbul'da tamamladı. 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazandı. 2011 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2014 yılında İstanbul'da bulunan Altın Kaplamacı firmasında önce Kimyager pozisyonunda işe başladı ve daha sonra pozisyon değişikliğiyle Üretim sorumlusu görevine getirildi. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2017 yılının Kasım ayında Altın Kaplamacı firmasından ayrılarak, 2018 yılının Ocak ayında Erco Ece Boya firmasında Ar-Ge Mühendisi olarak işe başladı.