

**NANOGÖZENEKLİ KOMPOZİTLER İLE SUDAN KROM (VI) İYONUNUN  
UZAKLAŞTIRILMASI**

**ELİF ASLIGÜL ŞENYUVA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MİKRO VE NANOTEKNOLOJİ**

**ANABİLİM DALI**

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2013**

**ANKARA**

Fen Bilimleri Enstitü onayı

---

Prof. Dr. Necip CAMUŐCU

Müdü

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığımı onaylarım.

---

Prof. Dr. Turgut BAŐTUĐ

Anabilim Dalı Başkanı

Elif Aslıgöl ŞENYUVA tarafından hazırlanan NANOGÖZENEKLİ KOMPOZİTLER İLE SUDAN KROM (VI) İYONUNUN UZAKLAŞTIRILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

---

Doç. Dr. Mehmet Sankır

Tez Danışmanı

Tez Jüri Üyeleri

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Zeynep Obalı

Üye : Doç. Dr. Mehmet SANKIR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Seha TİRKEŐ

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Elif Aslıgöl ŞENYUVA

**Üniversitesi** : TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi  
**Enstitüsü** : Fen Bilimleri  
**Anabilim Dalı** : Mikro ve Nanoteknoloji  
**Tez Danışmanı** : Doç. Dr. Mehmet Sankır  
**Tez Türü ve Tarihi** : Yüksek Lisans – Ekim 2013

**Elif Aşlıgül ŞENYUVA**

## **NANOGÖZENEKLI KOMPOZITLER İLE SUDAN KROM (VI) İYONUNUN UZAKLAŞTIRILMASI**

### **ÖZET**

Bu çalışmada Cr(VI) iyonlarını sulu ortamdan uzaklaştırmak için nanofiltrasyon ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılmıştır. Nanofiltrasyon yöntemi için polianilin/poli(akrilonitril-butil akrilat) ve polianilin/poli(akrilonitril-tersiyer butil akrilat) nanogözenekli kompozit membranlar, adsorpsiyon yöntemi için de polianilin/Nafion<sup>TM</sup> ve polianilin/poli(akrilonitril-2etilheksil akrilat) kompozit adsorbanlar hazırlanmıştır. Kompozitlerin kimyasal yapısını doğrulamak için FTIR, yüzey morfolojilerini araştırmak için SEM karakterizasyonları yapılmıştır. Kompozitlerin su tutma kapasiteleri rapor edilmiştir. Nanofiltrasyon deneylerinde hazırlanan membranların sonlu-uç (dead-end) filtrasyon yöntemi ile Cr(VI) tutuşu test edilmiştir. Membranların neredeyse tamamen (%99,9) Cr(VI) tutulumu sağladığı gözlemlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde ise, başlangıç Cr(VI) iyon derişiminin, sıcaklığın ve temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar adsorpsiyonun Langmuir modeline diğer adsorpsiyon modellerinden daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Adsorpsiyon hız sabitlerini belirlemek için sözde birinci dereceden (pseudo-first-order) ve sözde ikinci dereceden (pseudo-second-order) kinetik modeller kullanılmıştır. Kompozitler üzerine Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon kinetiğinin en iyi sözde-ikinci-dereceden kinetik modelle tanımlandığı belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda termodinamik parametreler standard Gibbs serbest enerji ( $\Delta G^0$ ), entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi ( $\Delta S^0$ ) değişimleri hesaplanmıştır. Bu verilerden adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğu sonucuna varılmıştır. Hazırlanan nanogözenekli kompozit membranlar ve kompozit adsorbanlar Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında yüksek performans göstermiştir. Bu çalışma sonucunda kompozitlerin su tutma kapasitesinin Cr(VI) tutma verimi üzerinde gözenekli yapıdan daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Nanogözenekli kompozitler, Cr(VI), Ultra ve nano filtrasyon, Adsorpsiyon

**University** : TOBB University of Economics and Technology  
**Institute** : Institute of Natural and Applied Sciences  
**Science Programme** : Micro and Nanotechnology  
**Supervisor** : Assoc. Prof. Dr. Mehmet Sankır  
**Degree Awarded and Date** : M.Sc. – October 2013

**Elif Aşlıgül ŞENYUVA**

## **NANOPOROUS COMPOSITES FOR CHROMIUM(VI) REMOVAL FROM WATER**

### **ABSTRACT**

In this study, nanofiltration and adsorption methods were used for the removal of Cr(VI) ions from aqueous solution. Polyaniline/poly(acrylonitrile-butyl acrylate) and polyaniline/poly(acrylonitrile-tbutyl acrylate) nanoporous composite membranes were used in nanofiltration experiments. On the other hand, polyaniline/Nafion<sup>TM</sup> and polyaniline/poly(acrylonitrile-2ethylhexyl acrylate) composite adsorbents were prepared for adsorbent study. FTIR analyses was used to clarify the chemical structure. Surface morphology was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). Swelling ratio of composites measurements were reported. In nanofiltration experiments, Cr(VI) rejection were tested by dead-end filtration method. Almost complete Cr(VI) removal (99%) was observed. In batch adsorption experiments, influence of initial Cr(VI) ion concentration, contact time and temperature on adsorption efficiency of adsorbents was investigated. The adsorption isotherm were analyzed by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. The results showed that Langmuir model appear to fit the Cr(VI) adsorption better than other adsorption models. Two kinetic models, pseudo-first-order and pseudo-second-order were used to predict the adsorption rate constants. It was found that kinetic of the adsorption of Cr(VI) ions on composite materials was best described by the pseudo-second-order model. Thermodynamic parameters such as standard Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ), enthalpy ( $\Delta H^0$ ) ve entropy ( $\Delta S^0$ ) change were calculated. The results indicated that Cr(VI) adsorption was spontaneous in nature. Nanoporous composite membranes and composite adsorbents exhibited high performance Cr(VI) removal. Rather than the porosity effect, it can be concluded that swelling ratio of composites were more effective on adsorption process.

**Keywords:** Nanoporous composites, Cr(VI), Ultra and nano filtration, Adsorption

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmaları süresince danışmanlığımı üstlenerek bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarımın gerçekleştirilmesi için gerekli ortamı hazırlayan hocam Doç. Dr. Mehmet Sankır'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda emeği geçen, yardımları ve güler yüzleriyle yanımda olan çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bulunduğum süre içerisinde çalışmalarım için bana laboratuvar ve burs imkanları sunan TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman sevgilerini yüreğimde hissettiğim ve varlıkları ile bana güven veren babam, annem ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
KISALTMALAR	xii
SEMBOL LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Krom İyonu .....	1
1.2. Membran Ayırma Prosesi .....	3
1.2.1. Mikrofiltrasyon .....	6
1.2.2. Ultrafiltrasyon .....	7
1.2.3. Nanofiltrasyon .....	7
1.2.4. Ters Osmoz .....	8
1.3. Adsorpsiyon .....	9
1.3.1. Adsorpsiyon Türleri .....	10
1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	10
1.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....	10
1.3.1.3. İyonik Adsorpsiyon .....	11
1.3.2. Adsorpsiyon İzotermi .....	11

1.3.2.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	12
1.3.2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....	13
1.3.2.3. Dubinin-Raduskevich Adsorpsiyon İzotermi .....	15
1.3.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....	16
1.3.3.1. Sözde-birinci-dereceden Kinetik Model .....	18
1.3.3.2. Sözde-ikinci-dereceden Kinetik Model .....	19
1.3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	20
1.4. Kaynak Özeti .....	21
1.4.1. Nanogözenekli kompozit membrane kullanarak filtrasyon işlemine ilişkin yapılan çalışmalar .....	21
1.4.2. Adsorpsiyon ile sudan ağır metal uzaklaştırılmasına ilişkin yapılan çalışmalar .....	22
1.5. Motivasyon .....	24
2. MATERYAL VE YÖNTEM .....	25
2.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar .....	25
2.2. Membran Hazırlanması .....	25
2.3. Adsorban Hazırlanması .....	26
2.3.1. Polianilin/Nafion <sup>TM</sup> kompozit adsorban hazırlanması .....	26
2.3.2. Polianilin/Poli(akrilonitril-2etilheksil akrilat) kompozit adsorban hazırlanması .....	26
2.4. Krom (VI) Çözeltisi Hazırlanması .....	27
2.5. Sonlu-uç (Dead-end) Filtrasyon Deneyleri .....	27
2.6. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri .....	29



2.7. Krom (VI) İyonlarının Analizi .....	30
2.8. Karakterizasyon Çalışmaları .....	30
2.8.1. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) .....	30
2.8.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	31
2.8.3. Su Tutma Kapasitesi .....	31
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	32
3.1. Nanofiltrasyon Yöntemi .....	32
3.1.1. Nanokompozit Membranların Performansları .....	34
3.1.2. Polianilin Miktarının Cr(VI) Tutulumuna Etkisi .....	36
3.1.3. Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Cr(VI) Tutulumuna Etkisi .....	37
3.2. Kesikli Adsorpsiyon Yöntemi .....	39
3.2.1. Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi .....	41
3.2.2. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi .....	43
3.2.3. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi .....	45
3.2.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	47
3.2.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	47
3.2.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....	49
3.2.4.3. Dubinin – Raduskevich Adsorpsiyon İzotermi .....	51
3.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği .....	51
3.2.5.1. Sözde – birinci – dereceden Kinetik Model .....	52
3.2.5.2. Sözde – ikinci – dereceden Kinetik Model .....	55
3.2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	57

3.3. Karakterizasyon Analizleri .....	58
3.3.1. FTIR Analizi .....	58
3.3.2. SEM görüntüleri .....	61
3.3.3. Su Tutma Kapasitesi .....	65
4. SONUÇ .....	68
KAYNAKLAR .....	71
ÖZGEÇMİŞ .....	74

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Nanokompozit membranların değişen parametrelerde performansları	35
Çizelge 3.2. Adsorpsiyon veriminin sıcaklığa göre değişimi	42
Çizelge 3.3. PANI/Nafion <sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri için Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Langmuir modeline göre elde edilen sabitleri	46
Çizelge 3.4. PANI/Nafion <sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri için Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Freundlich modeline göre elde edilen sabitleri	48
Çizelge 3.5. PANI/Nafion <sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri için Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Dubinin-Raduskevich modeline göre elde edilen sabitleri ve adsorpsiyon enerjileri	51
Çizelge 3.6. PANI/Nafion <sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-birinci-dereceden kinetik modele göre elde edilen hız sabitleri	52
Çizelge 3.7. PANI/Nafion <sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-ikinci-dereceden kinetik modele göre elde edilen hız sabitleri	54
Çizelge 3.8. PANI/Nafion <sup>TM</sup> kompoziti üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik parametreler	57
Çizelge 3.9. PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik parametreler	57
Çizelge 3.10. Kompozitlerin su tutma kapasiteleri	65

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Sulu çözeltilerde bulunabilecek Cr(VI) türleri	2
Şekil 1.2. Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi	4
Şekil 1.3. a) Sonlu-uç (dead-end) filtrasyon b) Çapraz akış filtrasyon	5
Şekil 1.4. Membran ayırma prosesleri, membran gözenek çapı ve süzülen madde arasındaki ilişki	6
Şekil 1.5. Ters osmoz sürecinin şematik gösterimi	9
Şekil 1.6. Adsorpsiyon sürecinde ana basamaklar	17
Şekil 2.1. Membran test ünitesinin şematik gösterimi	28
Şekil 3.1. Katkılanmamış nanokompozit membranlar	33
Şekil 3.2. Katkılanmış nanokompozit membranlar	33
Şekil 3.3. PAN-co-PBA asimetrik membran	34
Şekil 3.4. PANI/PAN-co-PBA ve PANI/PAN-co-PtBA kompozit membranların farklı başlangıç Cr(VI) derişimindeki Cr(VI) tutma verimleri	37
Şekil 3.5. PANI/Nafion <sup>TM</sup> kompozit adsorban	39
Şekil 3.6. Kesikli adsorpsiyon deneylerinin fotoğrafı a) Adsorpsiyon başlamadan önce b) Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra	40
Şekil 3.7. Başlangıç Cr(VI) değişimine bağlı olarak a) Adsorpsiyon verimi b) Adsorpsiyon kapasitesi değişimi	42
Şekil 3.8. a) PANI/Nafion <sup>TM</sup> b) PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti kullanılarak Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (8 mg/L başlangıç Cr(VI) derişimi)	44
Şekil 3.9. Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorpsiyon veriminin temas süresine bağlı olarak değişimi (8 mg/L başlangıç Cr(VI) derişimi, 22°C sıcaklık)	46
Şekil 3.10. Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	

a) 22 °C, b) 35 °C, c) 45 °C	48
Şekil 3.11. Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi a) 22 °C, b) 35 °C, c) 45 °C	50
Şekil 3.12. PANI/Nafion <sup>TM</sup> kompozit ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-birinci-dereceden kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği	54
Şekil 3.13. PANI/PAN-co-P2EHA kompozit ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-birinci-dereceden kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği	54
Şekil 3.14. PANI/Nafion <sup>TM</sup> kompozit ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-ikinci-dereceden kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği	56
Şekil 3.15. PANI/PAN-co-P2EHA kompozit ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-ikinci-dereceden kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği	56
Şekil 3.16. Nafion <sup>TM</sup> kopolimerinin ve Polianilin/Nafion <sup>TM</sup> kompozitinin FT-IR spektrumu	59
Şekil 3.17. Poli(akrilonitril-2etilheksil akrilat) kopolimerinin ve Polianilin/Poli(akrilonitril-2etilheksil akrilat) kompozitinin FT-IR spektrumu	60
Şekil 3.18. SEM görüntüleri a) PANI/Nafion <sup>TM</sup> , b) PANI/PAN-co-P2EHA	62
Şekil 3.19. a) PANI/Nafion <sup>TM</sup> , b) PANI/PAN-co-P2EHA gözenek boyutları	63
Şekil 3.20. PAN-co-PBA membranın kesitsel morfolojisi	64
Şekil 3.21. PANI/Nafion <sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitlerin su tutma dereceleri	65

## KISALTMALAR

### Kısaltmalar

### Açıklama

**DR**

Dubinin- Radushkevich

**FTIR**

Fourier Transform Infrared

**J**

Akış hızı

**Nafion™**

Perflorosulfonik asit

**PAN (88)-co-PBA (12)**

%12 tersiyer butil akrilat içeren akrilonitril kopolimeri

**PAN (88)-co-PtBA (12)**

%12 butil akrilat içeren akrilonitril kopolimeri

**PAN (92)-co-P2EHA (8)**

%8 2-etilhekzil akrilat içeren akrilonitril kopolimeri

**PANI**

Polianilin

**PANI/PAN (88)-co-PBA (12)**

Polianilin/poli(akrilonitril-butil akrilat)

**PANI/PAN (88)-co-PtBA (12)**

Polianilin/poli(akrilonitril-tersiyer butil akrilat)

**PANI/PAN (92)-co-P2EHA (8)**

Polianilin/poli(akrilonitril-2-etilhekzil akrilat)

**RF**

Geri kazanma faktörü

**SEM**

Taramalı Elektron Mikroskobu

**UV**

Ultra Viole

## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$b_L$	Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)
$C_0$	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
$C_{denge}$	Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)
$k_1$	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )
$k_2$	Sözde ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )
$k_F$	Freundlich adsorpsiyon sabiti ( $mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$ )
$n$	Adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabit
$q_{denge}$	Adsorplanmış fazda adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)
$q_t$	Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
$R$	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol)
$R^2$	Korelasyon katsayısı
$T$	Mutlak sıcaklık (K)
$W_R$	Su tutma kapasitesi
$\Delta G^\circ$	Adsorpsiyon serbest enerjisi (kJ/mol)
$\Delta H^\circ$	Adsorpsiyon entalpisi (kJ/mol)
$\Delta S^\circ$	Adsorpsiyon entropisi (J/mol K)
$\epsilon$	Polanyi potansiyeli

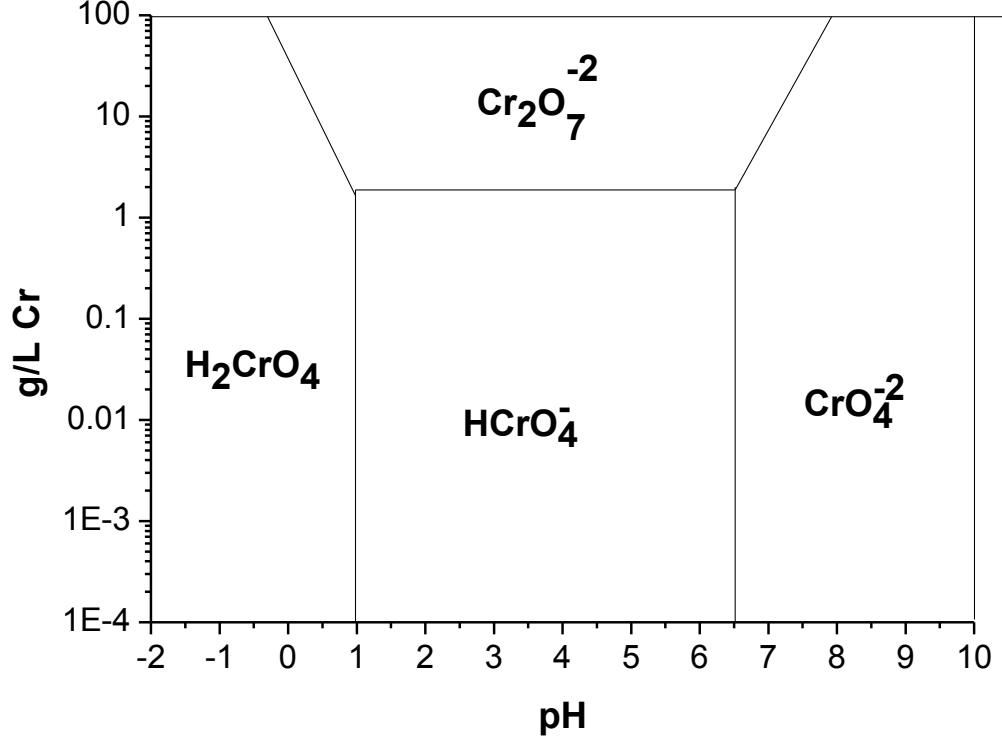
# 1. GİRİŞ

## 1.1. Krom İyonu

Krom, periyodik tabloda VI-B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Krom, kayalar, hayvan, bitki, toprak, volkanik toz ve gazlarda doğal olarak bulunan bir element olup, doğada yaygın olarak Cr(III) ve Cr(VI) formunda bulunur. Bu formlar birbirinden farklı özellikler gösterir. Cr(III) bitki ve hayvan metabolizmasında önemli rol oynar ve insan vücudunda glikoz, protein ve yağ metabolizması için günlük 50-200 mg alınması gereklidir [1]. Öte yandan, Cr(VI) bakteriler, bitkiler ve hayvanlar için zehirleyicidir [2]. Özellikle insanlarda mide, bağırsak, böbrek gibi organlarda çeşitli semptomların ortaya çıkmasına, mutajenik ve kanserojenik etkilere, alerji ve zehirlenmeler gibi çeşitli olumsuzluklara yol açmaktadır.

Cr(VI) sulu çözeltilerde sistemin pH'sına ve Cr(VI) derişimine bağlı olarak farklı türlerde bulunur. pH 7,0'den büyük değerlerde Cr(III) türleri, pH 6,0'dan küçük değerlerde Cr(VI) türleri baskındır [3]. Sulardaki normal pH aralığı içinde  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  iyonları beklenen iyonlardır. Şekil 1.1'de ortamın pH ve derişim değerine göre Cr(VI) iyonunun baskın türleri gösterilmektedir.  $\text{HCrO}_4^-$  sulu çözeltide pH 7,0'ye kadar en kararlı haldedir.  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  türü de düşük pH'larda kararlıdır ve pH artışıyla derişimi azalır.  $\text{CrO}_4^{2-}$  türü yüksek pH'larda kararlıdır.





Şekil 1.1. Sulu çözeltilerde bulunabilecek Cr(VI) türleri [43]

Krom metaline endüstrinin her dalında rastlanmaktadır. Tekstil boyalarında, seramik ve cam sanayinde, fotoğrafçılıkta, metal kaplamada krom ve krom tuzları kullanılmaktadır. Cr(VI) elektro kaplamada, deri tabaklamada, soğutma sularında pompaları korumak için korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır [4]. Dünya Sağlık Örgütü tarafından Cr(VI) iyonunun atık sular için maksimum derişim limiti 0,1 mg/L olarak, içme suları için limit 0,05 mg/L olarak sınırlandırılmıştır [5].

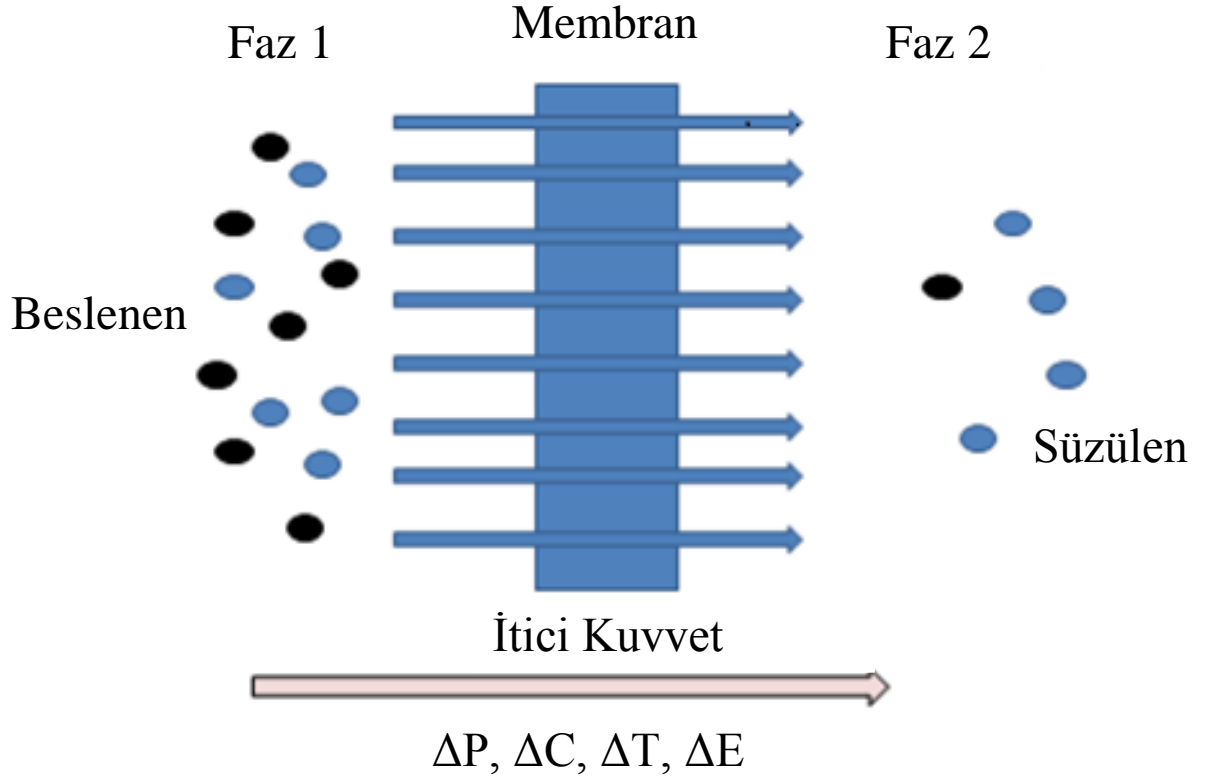
Sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarını uzaklaştırmak için indirgeme, kimyasal çöktürme [6], membran filtrasyonu [7], ters osmoz [8], adsorpsiyon ve iyon değiştirme [9] gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden membran filtrasyon ve adsorpsiyon Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında kolay, verimli ve güvenilir olan yöntemlerdir.

## 1.2. Membran Ayırma Prosesi

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir [10]. Membranlar çok farklı kimyasal doğaya sahip olabilmelerine rağmen simetrik ve asimetric olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Bu iki membran tipi arasındaki fark asimetric membranlarda çapraz kesitinde ve gözenek boyutunda önemli değişimlerin olmasıdır [11].

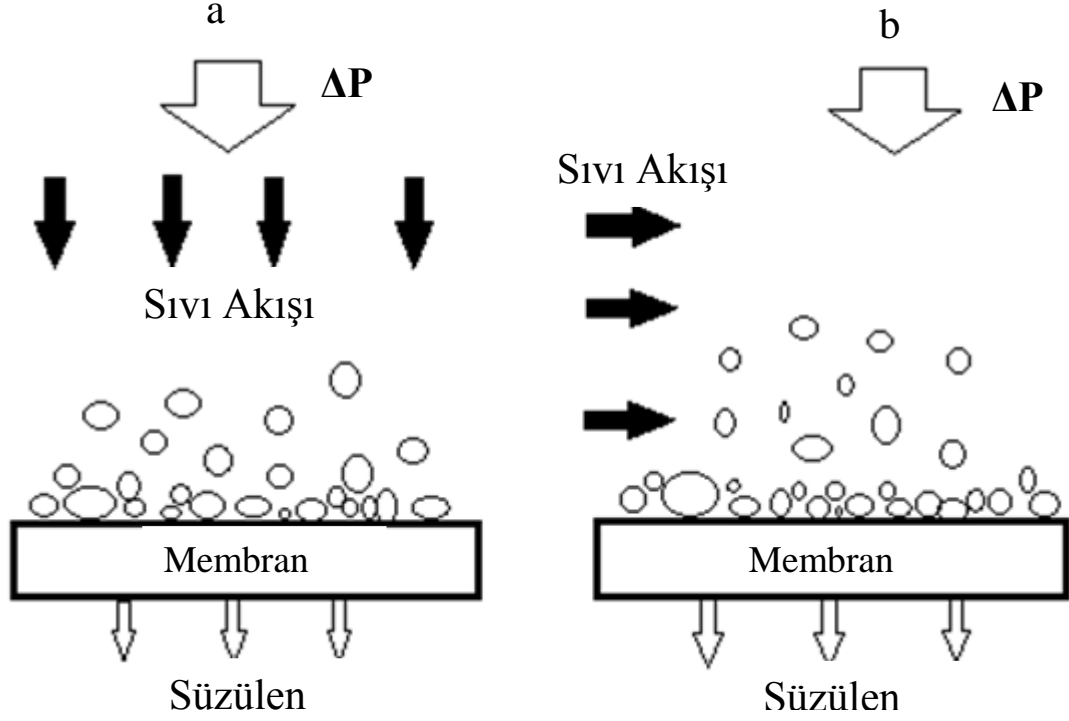
Kompozit membranlar, aktif yüzey tabakası ile destek tabakasının farklı malzemelerden yapıldığı asimetric membranlar olarak tanımlanmaktadır [12]. Bu membranlarda ayırıcı özellikleri yüzey tabakası belirlerken, alt tabaka mekanik destek görevi görür. Ticari proseslerde çoğunlukla bu membranlar tercih edilir. Membranların hazırlanmasında genellikle pirol, anilin, tiyofen, asetilen, parafenilen gibi iletken polimerler kullanılır. İletken polimerler membran teknolojisinde de önemli kullanım alanlarına sahiptirler. İletken polimerler kullanılarak hazırlanan kompozit membranlar arasından iyon değiştirici membranlar yeryüzü sularında nitrat iyonlarının, tuz çözeltisinden tek değerlikli kationların ve atık çözeltilerinden bazı iyonların verimli bir şekilde uzaklaştırılması gibi birçok ayırma ve saflaştırma işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır. Bunun nedeni, ayırma ortamına gerilim uygulayarak iyonların taşınımını kolaylaştırma ve hızlandırmanın mümkün olmasıdır [10].

Membran ayırma prosesinde, çözeltideki bileşenler membranın bir tarafından diğer tarafına basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle geçirilir. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil, ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler [13]. Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil1.2. Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi [43]

İtici kuvvet olarak basınç farkı ile yürütülen membran ayırma proseslerinin iki temel uygulama modu vardır. Bunlardan birincisi, sıvının membran üzerine dikey olarak gönderildiği sonlu-uç (dead-end) filtrasyon yöntemidir. Diğer uygulama yöntemi ise çapraz akış (crossflow) filtrasyondur. Çapraz akış filtrasyon tekniğinde, besleme akımı membrana teğet bir şekilde gözenekli membran duvarlarından yüksek bir hızla geçmesi sağlanır [43]. Genel olarak sonlu-uç (dead-end filtrasyon) kesikli filtrasyon işlemlerinde kullanılır. Bu iki yöntemin şematik gösterimi Şekil 1.3'te verilmiştir.

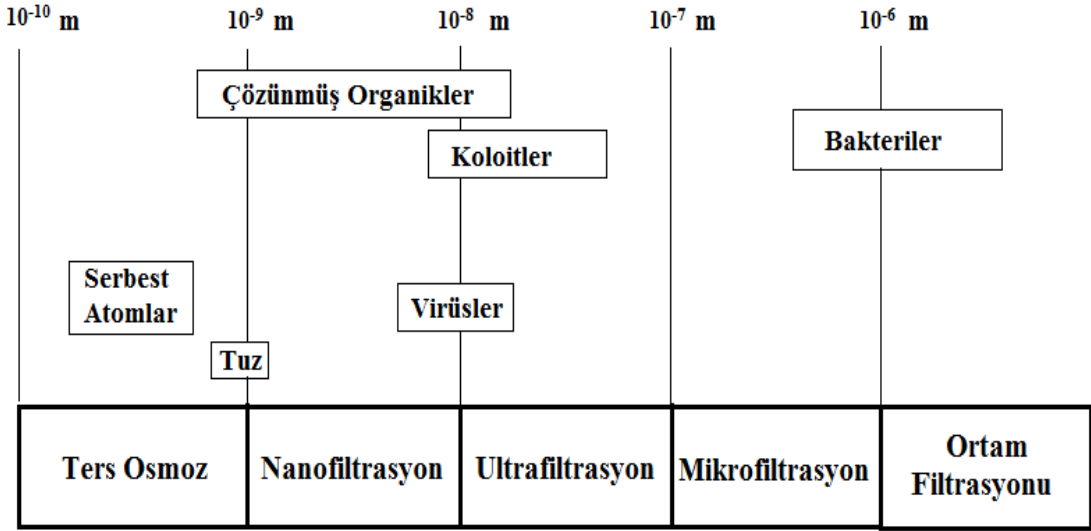


Şekil 1.3. a) Sonlu-uç (dead-end) filtrasyon b) Çapraz akış filtrasyon [43]

Membran ayırma prosesleri geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte hibrid olarak kullanılabilen, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma prosesleridir [10]. Filtrasyon, konsantre etme ve saflaştırma maksadı ile başlıca kimya, petrokimya, çevre, eczacılık, ilaç, gıda, günlük gıdalar, meyve konsantresi, kağıt, tekstil, elektronik olmak üzere pek çok endüstride kullanılır. Mevcut uygulamalar arasında en çok kullanılan membran prosesleri şunlardır [43]:

- Mikrofiltrasyon (MK)
- Ultrafiltrasyon (UF)
- Nanofiltrasyon (NF)
- Ters Osmoz (RO)

Gözenek çapı ve süzülen maddelerin büyüklüğü göz önüne alınarak yöntem belirlenir. Şekil 1.4'te membran ayırma proseslerinin karşılaştırılması gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Membran ayırma prosesleri, membran gözenek çapı ve süzülen madde arasındaki ilişki [43]

Mikrofiltrasyondan ters osmoza gidildikçe ayırmada yük ve kimyasal benzeşme gibi kriterler öne çıkmakta ve dolayısıyla işletme parametrelerinde de değişimler meydana gelmektedir. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon düşük basınçla çalışan membranlardır. Bu yöntemler düşük basınçta yüksek geri kazanım sunduğu halde ters osmoz yüksek basınçlarda dahi düşük geri kazanım göstermektedir [18].

### 1.2.1. Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF) ile  $0,6 \mu\text{m}$ 'den büyük olan partiküller seçici olarak ayrılabilir. Çalışma basıncı  $0,1-0,5$  bar arasında, kullanılan membranın gözenek çapları ise  $0,1 - 10 \mu\text{m}$  aralığında değişmektedir [16]. Mikrofiltrasyon membranların büyük çoğunluğu simetrik yapıdadır. Koloidal süspansiyonların saflaştırılması, protein üretiminde fermentasyon besiyerleri ve steril filtrasyondan primer hücre geri kazanımı, substrattan bakteri ayırma, meyva suyu, bira, şarap berraklaştırma gibi endüstriyel uygulamalar gerçekleştirilebilir [20].

### **1.2.2. Ultrafiltrasyon**

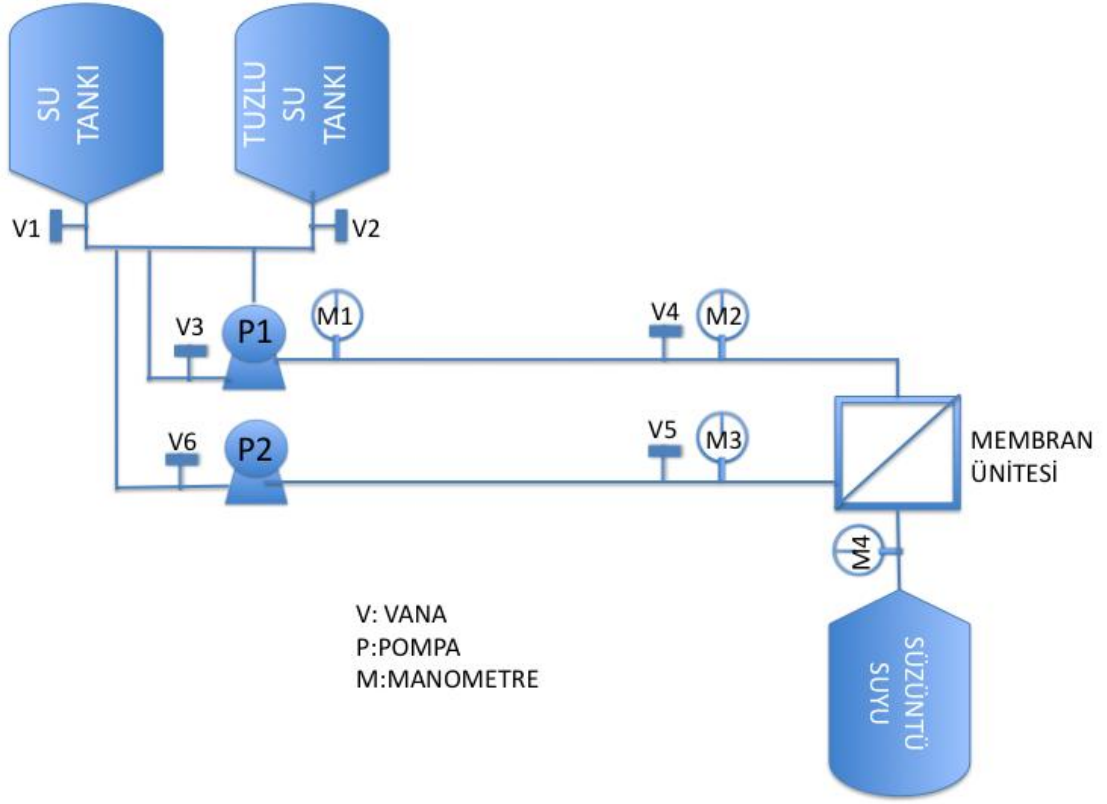
İşletme açısından bu yöntem mikrofiltrasyona benzemekle birlikte, ultrafiltrasyon membranları mikrofiltrasyon membranlarına kıyasla daha gözenekli ve asimetric bir yapıya sahiptir. Bu membranlarda kalınlığı 50 – 250 µm arasında değişen ve geçirgenliği sağlayan ince bir tabaka alt tabaka ile desteklenmiştir. Filtrasyon üst tabakada gerçekleşirken, alt tabaka membrana mekanik kuvvet sağlar. Membran gözenek çapı 0,05-1 nm arasında değişmektedir. Ultrafiltrasyon yöntemi ile 0,1 – 0,01 µm arasındaki partiküller ayrılabilir [16]. Büyük moleküllerin ve koloitlerin ayrılarak saf ürün eldesi veya ürünün derişiklendirilmesi sağlanır. Bu yöntem gıda endüstrisi, biyoteknoloji ve ilaç sanayinde (fermentasyon sıvılarının berraklaştırılması, enzimlerin konsantre edilmesi ve temizlenmesi, hücre eldesi, aktif biyolojik maddelerin eldesi), metal endüstrilerinde (yağ-su emülsiyonlarının ayırımında, boya endüstrilerinde), tekstil endüstrilerinde ve elektronik sanayinde kullanılır. Ultrafiltrasyon prosesi, ters osmoz işleminin öncesinde ön arıtım kademesi olarak da kullanılır [14].

### **1.2.3. Nanofiltrasyon**

Bu yöntem membranların gözenek çapı açısından ters osmoz ile ultrafiltrasyon arasında bulunmaktadır. Nanofiltrasyon ile yaklaşık 0,001 µm'den büyük olan partiküller ayrılabilir. Bu yöntem ile tek değerlikli anyonları olan (monovalent) tuzlar (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) yaklaşık %20-80 oranında uzaklaştırılırken çift değerlikli anyonları olan (divalent) tuzlar %90-98 oranında atılır. Suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasında nanofiltrasyon yöntemi uygulanır [16].

#### 1.2.4. Ters Osmoz

Ters osmoz yaklaşık 0,001  $\mu\text{m}$ 'den daha küçük membran gözenek çapı ile mümkün olan en yüksek seviyede filtrasyon sağlar [17]. Ters osmoz prosesi ile bütün çözünmüş organik ve inorganik türler ayrılabilir. Uçucu olmayan bir maddenin çözeltisi ile çözücü, yalnız çözücüğü geçiren yarı geçirgen bir membran ile ayrılacak olursa, çözücü, çözelti içine geçerek seyrelme eğilimi gösterir. Bu esnada sıvı yükseklikleri arasında fark meydana gelir. Bu yükseklik farkı osmotik basıncın bir göstergesidir. Su seviyesi yüksek (çözelti) tarafa denge basıncından daha büyük bir basınç uygulanırsa çözücü tersine yönde hareket etmeye zorlanır. Bu işleme ters osmoz denir ve yarı geçirgen membran vasıtasıyla bir yanda safsızlıklar diğer tarafta saf çözücü elde edilmiş olur [25]. Grubumuzun kullandığı tipik bir ters osmoz sürecini içeren sistem Şekil 1.5'te şematik olarak gösterilmiştir. Ters osmoz için 20-100 bar arasında değişen yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir [12]. Ters osmoz delikleri ancak elektron mikroskobu ile görülebilen, iyonik alanda çalışan, yaklaşık 200 molekül ağırlığı üzerindeki tüm organik maddeleri filtre edebilen çok hassas bir filtrasyondur. Meyve suyunun berraklaştırılması ve derişiklendirilmesi, deniz suyundan içme suyu eldesi, suyun sertliğinin giderilmesi, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultrasaf su üretimi, ilaç sektöründe kullanılacak kalitede su eldesi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su eldesi ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir [16].



Şekil 1.5. Ters osmoz sürecinin şematik gösterimi

### 1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır [19]. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbat denir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbandır. İyi bir adsorbanın temel özelliği, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır [20].



### **1.3.1. Adsorpsiyon Türleri**

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

#### **1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Adsorban ile adsorbat arasındaki bağ dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşuyorsa adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Van der Waals zayıf etkileşimlerdir. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı derecedendir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyon entalpisinin tipik değeri 2-20 kJ/mol arasındadır [21]. Bu küçük entalpi değişimi bağ parçalanmasına yol açmak için yetersizdir ve yüzey tarafından biçimsel çarpılmaya uğrasa bile fiziksel olarak adsorplanmış bir molekül bu nedenle yapısını korur [22].

#### **1.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir tepkimeden ileri gelir. Uygulamada fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilebilmesi için deneysel çalışma yapılması gerekmektedir. Bu ayırım için gerekli kriterlerden birisi entalpi değişiminin büyüklüğüdür. Kimyasal adsorpsiyona eşlik eden entalpi değişimi, fiziksel adsorpsiyondakinden oldukça büyüktür ve 20-418 kJ/mol arasındadır [21]. İkinci kriter ise sürecin oluşma hızıdır. Genellikle fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre çok daha hızlı gerçekleşir. Üçüncü bir kriter de sıcaklık aralığı veya adsorplanan miktara sıcaklığın etkisidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı sıcaklık artışı ile daima düzenli

olarak azalır. Adsorpsiyon tipleri arasında ayırım yapabilmek için diğler bir kriter ise karakteristik derecesidir. Fiziksel adsorpsiyon karakteristik değıldir, bunun tersi olarak kimyasal adsorpsiyon katının yüzeyinde oluşup, tepkime olasılığı maddelerin doğasına bağılı olduğundan oldukça karakteristiktir ve ancak kimyasal bir bağı oluşursa gerçekleşir [22].

### **1.3.1.3. İyonik Adorpsiyon**

İyonik adsorpsiyon adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka ifade ile adsorban üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değışimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [22].

### **1.3.2. Adsorpsiyon İzotermi**

Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değışimini gösteren denklemlere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon niteliğı hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon izotermelerini değılendirebilmek için, adsorpsiyon kinetiğı, dengesi ve termodinamiğı esas alınarak çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden en önemli denklemler Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (DR) denklemleridir. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığıının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğıe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur)

izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

### 1.3.2.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi, tek tabakalı adsorpsiyonları açıklamak için kullanılır ve aşağıdaki varsayımlara dayanır [24]:

- Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir.
- Katı yüzeyi homojendir ve enerji bakımından tekdüzedir. Buna göre, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda etkileşim içerisindedir.
- Adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki başka bir moleküle herhangi bir etkileşimde bulunmaz.
- Adsorplanmış moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır.

Langmuir izoterm denklemi şu şekilde tanımlanmaktadır [24].

$$q_{\text{denge}} = \frac{q_m b C_{\text{denge}}}{1 + b C_{\text{denge}}} \quad (1.1)$$

$q_m$  : Adsorplayıcının maksimum yüzey derişimi (mg/g)

$q_{\text{denge}}$  : Adsorplanmış fazda adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

$C_{\text{denge}}$  : Denge de sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

$b$  : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

1.1 eşitliği doğrusallaştırılırsa;

$$\frac{C_{denge}}{q_{denge}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{denge}}{q_m} \quad (1.2)$$

denklemini elde edilir.

$C_{denge}$ 'ye karşı  $\frac{C_{denge}}{q_{denge}}$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $\frac{1}{q_m}$ , y eksenini kesim noktasından ise  $\frac{1}{q_m b}$  bulunur. Burada  $q_m$  değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için ayırma faktörü olarak bilinen boyutsuz  $R_L$  sabiti hesaplanır. Bu değer 0 ile 1 arasında ise adsorpsiyon süreci kendiliğinden gerçekleşir. Ayırma faktörü şu şekilde tanımlanmaktadır [24].

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (1.3)$$

b : Langmuir sabiti

$C_0$  : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi

### 1.3.2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermini

Freundlich izotermini, heterojen yüzey adsorpsiyonunu ve yüzeydeki farklı çekim gücüne sahip alanları ifade eder. Bu izoterme göre daha yüksek bağlanma gücüne sahip alanlar öncelikle adsorbat ile kaplanır, bağlanma gücü yüzey doldukça düşer. Freundlich izotermini üstel bir eşitlik olduğu için, adsorbat derişiminin arttıkça adsorban yüzeyindeki adsorbat derişiminin de arttığı varsayımı üzerine kuruludur.

Genel olarak, ideal adsorpsiyon gösteren sistemler Langmuir modeline uyan sistemlerdir. Adsorbanın yüzeyinin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında meydana gelen etkileşimler sonucu Langmuir denkleminde sapmalar olur. İdeal olmayan sistemler, Freundlich izotermi gibi bazı ampirik izotermlere uyabilirler.

Freundlich izoterm denklemini şu şekilde tanımlanmaktadır [25].

$$q_{\text{denge}} = k_F(C_{\text{denge}})^{1/n} \quad (1.4)$$

$q_{\text{denge}}$  : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

$C_{\text{denge}}$  : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

$k_F$  ve  $n$  : Freundlich izotermi ampirik sabitleri

Bu denklemde eşitliğin her iki yanının logaritması alınarak doğrusal hale getirilerek aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\log q_{\text{denge}} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_{\text{denge}} \quad (1.5)$$

$\log q_{\text{denge}}$ 'nin  $\log C_{\text{denge}}$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log k_F$ , eğimi de  $1/n$  değerini vermektedir. Dolayısıyla bu değerlerden  $n$  ve  $k_F$  sabitleri belirlenebilir.

Freundlich izotermi ampirik sabitleri  $k_F$  adsorpsiyon kapasitesini,  $n$  ise çözelti ve derişim arasındaki çekim derecesini ifade eder. Yüksek  $k_F$  değeri adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu, adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin güçlü olduğunu ifade eder. Adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.  $1/n$  değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur.

### 1.3.2.3. Dubinin-Raduskevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubinin-Raduskevich (D-R) izoterminde adsorpsiyonun gözenekli yüzeyde gerçekleştiği varsayılır. Dolayısıyla adsorpsiyon potansiyeli adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyin gözenek yapısına göre değişkenlik gösterir. Bu açıdan Langmuir izotermine göre daha genel bir izotermdir.

Dubinin-Raduskevich izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır ve bulunan bu enerji değeri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir.

Dubinin-Raduskevich eşitliği şu şekilde tanımlanmaktadır [26].

$$\ln q_{\text{denge}} = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (1.6)$$

$q_{\text{denge}}$  : Denge de adsorplanan madde miktarı (mol/g)

$q_m$  : Teorik doygunluk kapasitesi (mol/g)

$\beta$  : Adsorbatın 1 molü başına adsorpsiyonunun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabit (mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>)

$\varepsilon$  : Polanyi potansiyeli

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_{\text{denge}}} \right) \quad (1.7)$$

Bu denklemde R (J/molK) gaz sabiti ve T (K) mutlak sıcaklıktır.

$\varepsilon^2$ 'ye karşı  $\ln q_{\text{denge}}$  değişimi grafiğinde elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\ln q_m$ , eğimi  $\beta$  değerini vermektedir.

$\beta$ , adsorbatın molekülü başına gerçekleşen adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E ile ilgilidir. Bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (1.8)$$

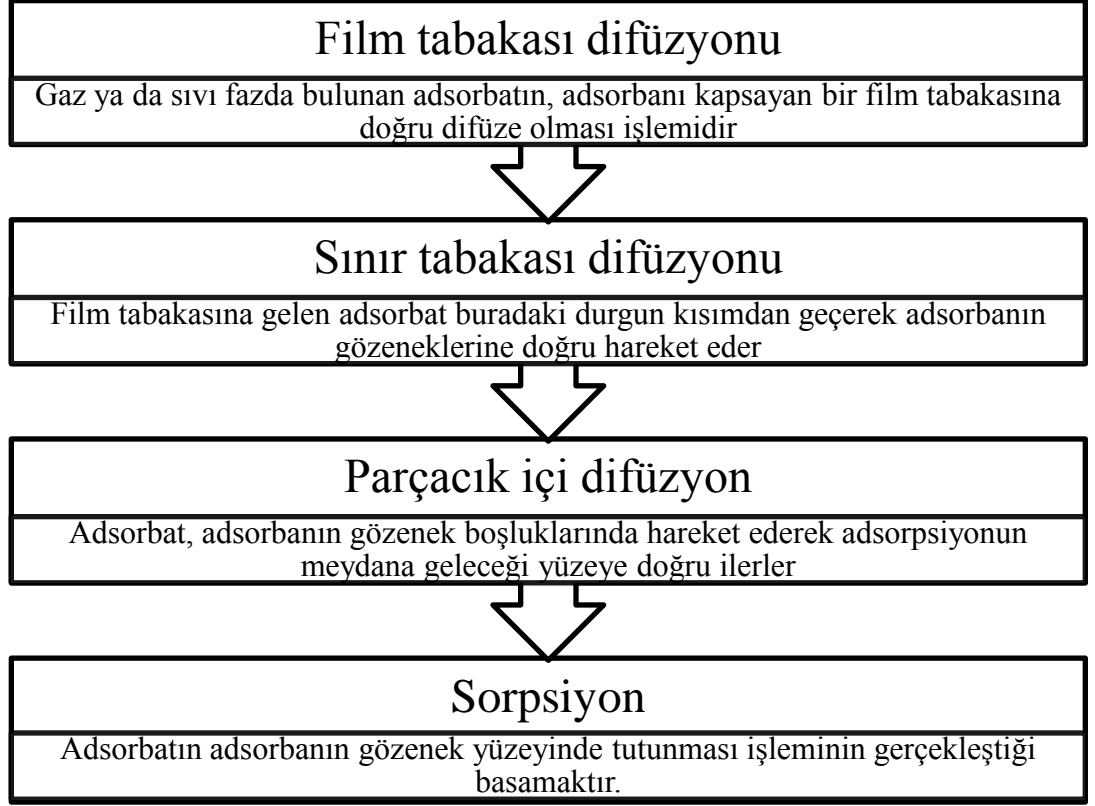
Bu parametre adsorpsiyonda kimyasal-iyon değişimi ya da fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarından hangisinin etkili olduğu hakkında bilgi verir. E değerinin büyüklüğü 8-16 kJ/mol arasında ise kimyasal iyon değişimi, 8,0 kJ/mol'den daha küçük ise fiziksel adsorpsiyon mekanizması söz konusudur [26, 27].

Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli büyüktür. Bu nedenle, Dubinin-Raduskevich izotermine göre gözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolar.

### **1.3.3. Adsorpsiyon Kinetiği**

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi ile adsorbat ile adsorban arasındaki temas süresi olan alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması, dolayısıyla adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi önemli bir adımdır. Bunun yanı sıra, alıkoyma süresini belirlemek, metalin uzaklaştırılması için kurulacak olan sistemin dizaynı için de gereklidir.

Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır. Bu basamaklar Şekil 1.6'da şematize edilmiştir.



Şekil 1.6. Adsorpsiyon sürecinde ana basamaklar [28]

Karıştırma işleminin olmadığı sistemlerde, adsorbanın bulunduğu faz durgun olduğunda, birinci basamak en yavaş, dolayısıyla da adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Fakat akışkan hareket ettirildiğinde yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artar. Dolayısıyla karıştırma olan sistemlerde ilk basamağın adsorpsiyon hızına etkisi yoktur. Son basamak ise normal koşullarda ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleşir ve adsorpsiyon hızını belirlemede ihmal edilebilir. Sonuç olarak, sınır koşullarını ikinci ve üçüncü basamakların belirleyeceği öngörülebilir. İkinci basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, üçüncü basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın üçüncü basamak olduğunu söyleyebiliriz [28, 29].



Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği tepkime derecelerini belirlemek için birçok kinetik model kullanılmaktadır. Lagergren tarafından geliştirilen birinci derece kinetik model ve ikinci derece kinetik model kullanılarak tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilir [29].

### 1.3.3.1. Sözde-birinci-dereceden Kinetik Model

Sözde birinci dereceden yada Lagergren kinetik hız denklemi, katı adsorpsiyon kapasitesine dayanılarak geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan adsorpsiyon hız denklemlerinden biridir. Bu modele göre adsorpsiyon hızı direk olarak başlangıç derişimi ile denge derişimi arasındaki fark ( $q_e - q$ ) olan itme kuvvetiyle orantılıdır.

Sözde birinci dereceden kinetik denklem şu şekilde tanımlanmaktadır [29]

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.9)$$

$q_e$  : Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$q_t$  : Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$k_1$  : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

Sınır koşulları kullanılıp integral alındığında, denklem şu şekilde ifade edilebilir.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.10)$$

$\log(q_e - q)$  değerlerinin  $t$  değerlerine karşı değişimi grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log q_e$ , eğimi de  $k/2,303$  değerini vermektedir. Dolayısıyla bu değerlerden  $q_e$  ve  $k_1$  belirlenebilir.

### 1.3.3.2. Sözde-ikinci-dereceden Kinetik Model

Sözde ikinci dereceden denklem şu şekilde tanımlanmaktadır [30]

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (1.11)$$

Sınır koşulları kullanılıp integral alındığında denklem şu şekilde ifade edilebilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.12)$$

$q_e$  : Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$q_t$  : Herhangi bir zamanda adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$k_2$  : Sözde ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mgdk)

$t/q_t$  değerlerinin  $t$  değerlerine karşı değişimi grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun  $y$  eksenini kesim noktası  $1/k_2 q_e^2$ , eğimi de  $1/q_e$  değerini vermektedir. Dolayısıyla bu değerlerden  $q_e$  ve  $k_2$  belirlenebilir.

### 1.3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Adsorpsiyon prosesinin standart Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), standart entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve standart entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) farklı sıcaklıklardaki veriler yardımıyla çeşitli eşitlikler kullanılarak elde edilebilmektedir [31].

Sıcaklığın denge sabiti üzerindeki etkisi Van't Hoff denklemi yardımıyla, sıcaklığın fonksiyonu olan standart entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi ( $\Delta S^0$ ) değişimi cinsinden de ifade edilebilir:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.13)$$

Eşitlik. integre edildikten sonra şu şekilde ifade edilebilir:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.14)$$

R : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol)

T : Mutlak sıcaklık (K)

K ise adsorpsiyon sisteminin denge sabiti şu şekilde hesaplanabilir:

$$K = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (1.15)$$

$C_{Ae}$  : Denge de adsorban yüzeyine adsorplanmış olan adsorbat derişimi (mg/L)

$C_e$  : Çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)

Standart entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ), çizilen  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K$  grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktası yardımıyla hesaplanabilmektedir [31].

Adsorpsiyon atandart serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), adsorpsiyon entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve adsorpsiyon entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) kullanılarak şu şekilde hesaplanabilir:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.16)$$

Standart Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), adsorpsiyonun kendiliğinden olup oluşmayacağını gösterir ve yüksek negatif değerler elverişli adsorpsiyonu yansıtır. Adsorpsiyonun standart entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ), adsorpsiyon prosesinin ısı alan (endotermik) veya ısı veren (ekzotermik) proses olduğunu gösterir. Negatif değerler ekzotermik, pozitif değerler ise endotermik adsorpsiyonu yansıtır. Adsorpsiyonun standart entropi değişimi ise sistemdeki düzensizliğinin bir göstergesidir. Negatif entropi değişimi değerleri adsorpsiyon sonucunda düzensizliğin azaldığını, pozitif değerler ise düzensizliğin arttığını gösterir.

#### **1.4. Kaynak Özeti**

##### **1.4.1. Nanogözenekli kompozit membran kullanarak filtrasyon ile ilgili yapılan çalışmalar**

Neelakandan vd. [32] poli(metilakrilat-etilen glikol dimetakrilat) kopolimeri mikrogözenekli seramik kullanarak ultrafiltrasyon membran sentezleyerek bu membranın Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Sonuçlar ultrafiltrasyon membranların %68 oranında Cr(VI) uzaklaştırdığını göstermiştir.

Sankır vd. [33] çalışmalarında poliakrilonitril ve polimetilakrilat kullanarak membran sentezlemişlerdir. Çalışmalar, bu membranların sudaki Cr(VI) iyonlarını %99,5 oranında uzaklaştırdığını göstermiştir.

Sachdeva vd. [34] kil destekli karbon membran sentezleyerek bu membran ile rodamin B boyasının uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Karbon membranın kalınlığı 30,0  $\mu\text{m}$  gözenek büyüklüğü 1,8 nm olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu geçirgenliği oldukça fazla olan bu membranın rodamin B boyasının uzaklaştırılmasında %90-100 oranında başarı gösterdiği görölmüştür.

Tasselli vd. [35] yaptıkları çalışmada poliakrilonitril ve farklı fonksiyonel monomerlere sahip kopolimerleri ile membranlar hazırlamışlar ve bu membranlar ile üzüm ve portakal suyundaki narinjini uzaklaştırmışlardır.

#### **1.4.2. Adsorpsiyon ile sudan ağır metal uzaklaştırılmasına ilişkin yapılan çalışmalar**

Thamilarasu vd. [36], Ricinus communis kaynaklı aktifleştirilmiş karbonun Cr(VI) adsorpsiyonunda, kesikli adsorpsiyon yöntemini kullanarak adsorban miktarı, başlangıç adsorbat derişimi, sıcaklık, temas süresi ve pH gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkilerini araştırmışlardır. Adsorpsiyon sonuçları Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler adsorpsiyonun kendiliğinden ilerleyen ve ekzotermik bir süreç olduğunu göstermiştir.

Zhang vd. [37] polianilin farklı miktarlarda hümik asit ile kimyasal prosesi ile polianilin/hümik asit (PANI/HA) kompozit adsorban hazırlamışlardır. Cr(VI) adsorpsiyonu ve desorpsiyonunu araştırmışlardır. Kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlar, adsorpsiyonun 120 dakikada dengeye ulaştığını ve adsorpsiyon hız denkleminin sözde ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir. Denge çalışmalarından elde edilen sonuçlar ise Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich modeline daha uygun olduğunu göstermiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri ve kesikli adsorpsiyon deneyleri PANI/HA kompozitinin 4-7 arasındaki pH değerlerinde stabil olduğunu göstermiştir. X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve zeta potansiyeli ölçümlerinin sonuçlarına dayanarak bir adsorpsiyon mekanizması önerilmiştir.

Gholipour vd. [38] ticari granüler aktifleştirilmiş karbon ile atık sudan Cr(VI) uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Üç farklı sıcaklıkta yürütülen kesikli adsorpsiyon deneylerin sonucunda Cr(VI) tutulumunun sözde ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu göstermişlerdir. Denge çalışmaları, deneysel verilerin Langmuir modeline

uygun olduğunu göstermiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler ise adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ilerleyen ve endotermik olduğunu göstermiştir. Yapılan desorpsiyon çalışmalarıyla Cr(VI) adsorpsiyonunun aynı adsorban ile tekrarlanabilirliğini araştırmışlardır.

Esfandian vd. [39] polianilin ile kaplanmış talaş ile (PAn/SD) sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda, kinetik veriler, Morris-Weber, Lagergren ve sözde yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine uygulandığında, adsorpsiyonun Morris-Weber denklemine uygun olduğu görülmüştür. Langmuir, Freundlich, ve Dubinin-Radushkevick modelleri ile adsorpsiyon kapasitesi, yoğunluğu ve enerjisi bulunmuştur. Denge verileri Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir.

Albadarin vd. [40] düşük maliyetli ham dolomit kullanarak Cr(VI) iyonlarını kesikli adsorpsiyon yöntemi ile sulu ortamdan uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyon üzerinde karıştırma hızının, adsorban miktarının, başlangıç metal derişiminin etkileri incelenmiştir. Optimum temas süresi 96 saat iken maksimum tutulma pH 2,0 değerinde ve 1,0 g/L adsorban ile gözlenmiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyonu olumsuz etkilediği bulunmuştur.

## 1.5. Motivasyon

Son yıllarda artan nüfus artışı ve endüstrileşmeyle birlikte çevre kirliliği gün geçtikçe önemini hissettirmektedir. Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle ağır metaller başta kimya, besin, tekstil, kâğıt ve deri olmak üzere gibi çeşitli endüstrilerde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Endüstriyel atıklardan çevreye sızan toksik ağır metallere biri olan krom(VI) iyonu özellikle dericilik, tekstil ve metal kaplama gibi birçok endüstri dalında rastlanır ve sudaki düşük derişimleri dahi insan sağlığına ciddi ölçüde zarar verebilir. Çevre kirlenmesi, canlıların sağlığı ve sürdürülebilir bir yaşam kalitesi göz önüne alındığında krom metalinin sulu ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem için pek çok yöntemle kullanılmakla birlikte, nanofiltrasyon ve adsorpsiyon yöntemleri arasında en uygun olanlarıdır. Bu bağlamda yapılan çalışmaların ana amacı üretimi kolay, yüksek kinetikli nanogözenekli kompozitler geliştirilmesi ve bu kompozitler kullanılarak sulu ortamdan Cr(VI) gideriminin kinetik ve termodinamik yaklaşımlarla araştırılmasıdır.

## **2. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **2.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar**

Deney sırasında kullanılan N, N-dimetil formamid (DMF) (99,8%), izopropil alkol ve sülfürik asit Acros Organics firmasından sağlanmıştır. Kompozit membran ve adsorban hazırlanmasında kullanılan polianilin emeraldin baz Aldrich firmasından temin edilip deneyler esnasında doğrudan kullanılmıştır. Kompozit adsorban hazırlamak %5 oranında ticari Nafion™ çözeltisi Ion Power Inc. firmasından sağlanmıştır. Krom çözeltilerini hazırlarken kullanılan potasyum dikromat ve krom belirlenmesinde kullanılan 1,5-difenil karbazid ise Merck firmasından sağlanmıştır. Kesikli (batch) yöntemi ile adsorpsiyon deneyleri Heidolph MR 3001K ısıtıcılı karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında Hielscher marka UP400S model ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır. Sulu çözeltilerin pH değerleri WTW marka, Inolab pH730 model pH metre ile ayarlanmıştır. Tartım işleminde Sartorius CP 124S marka hassas terazi kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan ultra saf su ELGA, purelab option-Q cihazı ile temin edilmiştir. Kurutma işlemleri DZF marka 6090 model vakum fırınında yapılmıştır. Nafion™ bazlı kompozit Philips marka IR 250C model UV lambası altında film haline getirilmiştir. Sulu çözeltilerdeki krom derişimleri Perkin Elmer marka Lambda 650S model görünür bölge ve mor ötesi (UV/VIS) spektroskopisi ile saptanmıştır.

### **2.2. Membran Hazırlanması**

Polianilin kompozit membran hazırlamak için öncelikle 0,12 gram polianilin hassas terazide tartılmış ve 8,0 gram 1,5 dimetil formamid içinde yaklaşık 24 saat kadar mekanik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışıma 1,1 gram kopolimer eklenmiş ve bir sonraki güne kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bir sonraki gün, polimer karışımı oda sıcaklığında pürüzsüz cam kalıp üzerine dökülüp izopropil alkol içinde bir saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra,



kopolimer membrane izopropil alkol içinde alınıp yaklaşık 24 boyunca suyun içinde tutulmuştur. Bir sonraki gün, kompozit membran 1,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde iki saat bekletilerek katkılanmıştır.

### **2.3. Adsorban Hazırlanması**

#### **2.3.1. Polianilin/Nafion™ kompozit adsorban hazırlanması**

Nafion™ bazlı kompozit adsorban hazırlamak için 30,0 gram %5 oranında Nafion™ çözeltisi hassas terazide tartılmış ve içerisine 0,12 gram polianilin eklenmiştir. Bu karışım ultrasonik homojenizatörde 15 dakika tutularak karışması sağlanmıştır. Polimer karışımı pürüzsüz cam kalıp üzerine dökülüp UV lambası altında film oluşturulmuştur. Hazırlanan filmler 80 °C vakum fırınında kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra kompozit filmler sıvı azot içinde parçalanarak partikül haline getirilmiştir. Son olarak pH değeri 2,0 olan 1,0 litre sülfürik asit çözeltisinde karıştırılarak süzülmüş ve tekrar vakum fırınına alınarak 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

#### **2.3.2. Polianilin/Poli(akrilonitril-2etilheksil akrilat) kompozit adsorban hazırlanması**

Akrilonitril bazlı kompozit adsorban hazırlamak için 0,12 gram polianilin hassas terazide tartılmış ve 8,0 gram 1,5 dimetil formamid içinde bir sonraki güne kadar mekanik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışıma 1,1 gram kopolimer eklenmiş ve ertesine güne kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bir sonraki gün, polimer karışımı oda sıcaklığında pürüzsüz cam kalıp üzerine dökülüp izopropil alkol içinde bir saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra, kompozit membran izopropil alkol içinde alınıp yaklaşık 24 saat boyunca kadar suyun içinde tutulmuştur. Bir sonraki gün, kopolimer membrane 1,0 M sülfürik asit çözeltisi içinde iki saat bekletilerek katkılanmıştır. Hazırlanan kompozit membranlar 60 °C sıcaklıktaki vakum fırınında kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra kompozit membranlar sıvı içinde

parçalanarak partikül haline getirilmiştir. Son olarak pH değeri 2,0 olan 1,0 litre sülfürik asit çözeltisinde karıştırılarak süzölmüş ve tekrar vakum fırınına alınarak 60°C sıcaklıkta kurutulmuştur.

#### **2.4. Krom (VI) Çözeltisi Hazırlanması**

Potasyum dikromat ultra saf su içinde çözümlerek 100 ve 250 mg/L derişimlerinde birer litrelik çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltilerinin pH değeri, sülfürik asit kullanılarak pH metre ile istenen değere ayarlanmıştır. Deney çalışmalarında bu stok çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak istenen derişimlerde krom çözeltileri hazırlanmıştır.

#### **2.5. Sonlu-uç (Dead-end) Filtrasyon Deneyleri**

Sonlu-uç filtrasyon deneyleri, 689,5 kPa sabit basınçta Sterlitech™ HP 4750 model Dead-end filtrasyon ünitesi kullanılarak yürütölmüştür. Test edilen membranlar 50,0 mm çapında ve 8,1 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahiptir. Membran test ünitesinin şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.

Membran testlerinde besleme çözeltileri, 50 ve 250 mg/L derişimindeki Cr(VI) çözeltilerinden 10,0 mL hacminde alınarak hazırlanmıştır. Testler boyunca süzöntü akımlarından Cr(VI) ölçümleri için örnekler alınmış ve 1,5 difenil karbazit yöntemine [44] göre çözeltideki Cr(VI) derişimleri saptanmıştır. Elde edilen veriler, aşğıdaki formüllere göre değerlendirilmiştir.

Akış hızı (L/m<sup>2</sup>h) değeri aşğıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

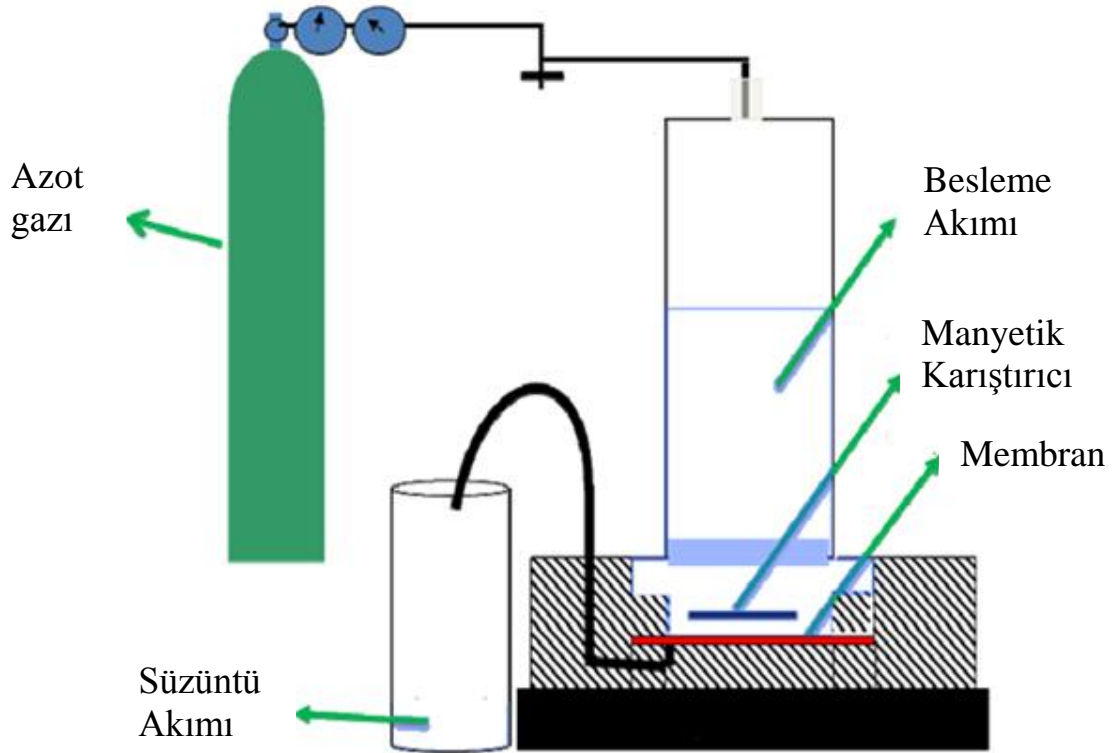
$$J = \frac{V}{At} \quad (2.1)$$

Burada V besleme çözeltisinin hacmi (L), A membranın etkin yüzey alanı (m<sup>2</sup>) ve t zaman aralığıdır (saat).

Krom tutma verimi (rejeksiyon) (%) membran ayırma prosesinde giderilen Cr(VI) miktarını belirten terimdir ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (2.2)$$

Burada C<sub>f</sub> ve C<sub>p</sub> sırasıyla besleme ve süzüntü akımındaki Cr(VI) derişimidir.



Şekil 2.1. Membran test ünitesinin şematik gösterimi [33, 43]

## 2.6. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli adsorpsiyon deneyleri, 100 mL cam şişelerin içerisinde 50,0 mL krom çözeltisi ve 5,0 mg adsorban kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozit malzeme kullanılmıştır. Bütün adsorpsiyon deneyleri magnetik ısıtıcılı karıştırıcıda ve 150 devir/dakika karıştırma hızında yürütülmüştür. Krom derişimleri adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce tayin edilmiştir ve 100 ve 250 mg/L konsantrasyonlarında stok çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak ayarlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri sülfürik asit kullanılarak 2,0 değerinde sabitlenmiştir. Belirlenen sıcaklıkta adsorpsiyon için belirlenen süre tamamlandığında çözelti 0,45 µm filtre ile süzölmüş ve 1,5 difenil karbazit ile verdiği renkli kompleks yardımı ile süzölen örneklere kalan krom iyonu derişimi UV/VIS spektroskopisi ile 540 nm dalga boyunda analiz edilerek belirlenmiştir. Elde edilen veriler, aşığıdaki formöllere göre değerlendirilmiştir.

% Adsorpsiyon verim değerleri aşığıdaki formöle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon Verimi (\%)} = \frac{(C_i - C_s)}{C_i} \times 100 \quad (2.3)$$

Burada,  $C_i$  başlangıçta çözeltilerdeki krom derişimi (mg/L),  $C_s$  adsorpsiyondan sonra çözeltilerde kalan krom derişimini (mg/L) göstermektedir.

Uzaklaştırılan krom miktarı aşığıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.4)$$

$q_t$  : giderilen kurşun miktarı (mg/g)

$C_0$  : kromun başlangıçtaki derişimi (mg/L)

$C_f$  : kromun adsorpsiyon sonrasındaki derişimi (mg/L)

V : çözeltili hacmi (L)

m : adsorban miktarı (g)

## 2.7. Cr(VI) İyonlarının Analizi

Membran filtrasyon ve adsorpsiyon deneyleri sonunda difenil karbazit yöntemi [44] ile çözeltilerde kalan Cr(VI) iyonlarının analizi yapıldı. Bu yöntem 1,5 difenil karbazit ile Cr(VI) türleri kompleksleştirerek UV-visible spektrometre ile Cr(VI) tayinlerinin yapılması esasına dayanır.

Bu yöntemi uygulamak için 0,25 g 1,5 difenil karbazit alınıp, 50,0 mL asetonda çözülerek renkli şişede saklandı. Daha sonra analiz edilecek numuneler 100 mL'lik balon jöjelere alınarak 0,25 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eklenip asidik hale getirildi ve distile su eklenerek hacimleri tamamlandı. Üzerine hazırlanan difenil karbazid çözeltilisinden 2,0 mL eklendi. 10 dakika beklendikten sonra UV-visible spektrometresinde 540 nm'de absorbansları okundu. Böylece kalibrasyon metoduna göre örneklerdeki Cr(VI) miktarı tayin edildi.

## 2.8. Karakterizasyon Çalışmaları

### 2.8.1. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

Nafion<sup>TM</sup> filmi, polianilin/Nafion<sup>TM</sup> kompoziti, poli(akrilonitril-2-etilheksil akrilat) kopolimerinin ve bu kopolimer ile yapılan polianilin/poli(akrilonitril-2-etilheksil akrilat) kompozit adsorbanın kimyasal yapıları ve bileşimlerindeki fonksiyonel gruplar FTIR analizleri ile incelenmiştir. FTIR analizleri Perkin Elmer Spectrum100 FTIR spektroskopisi ile 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu aralığında yapılmıştır.

### 2.8.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Hazırlanan polianilin/Nafion<sup>TM</sup> ve polianilin/poli(akrilonitril-2-etilheksil akrilat) kompozit adsorbanların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri QUANTA 400F Field Emission cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM analizinde kullanılan örnekler 2,0 nm kalınlığında Au/Pd ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi Quorum Tech CA7625 Polaron cihazı ile Ar gazı ortamında yapılmıştır.

### 2.8.3. Su Tutma Kapasitesi

Su tutma kapasitesi kullanılan malzemeleri karşılaştırmak açısından önemli bir özelliktir. Adsorbanların su tutma kapasiteleri belirlemek için, kompozitler film haline getirilmiş ve bir gece boyunca 110 °C sıcaklıkta kurutma fırınında kurutulduktan sonra filmlerin kuru ağırlığı ( $W_1$ ) belirlenmiştir. Daha sonra kompozit filmler, oda sıcaklığında saf suda bir gün bekletilmiş ve kurutma kağıdı yardımıyla yüzey suyu da alındıktan sonra ağırlığı ( $W_2$ ) belirlenmiştir. Ölçümler üç örnekle yürütülmüş, deneyler sonunda bu üç örnekten alınan sonucun ortalaması alınmıştır. Su tutma kapasitesi, ( $W_R$ ) ıslak membran ağırlığı ile kuru membran ağırlığı arasındaki farkın kuru membran ağırlığına bölünmesi ile aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$W_R(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2.5)$$

Şişme derecesi ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$q = \frac{W_2}{W_1} \quad (2.6)$$

Burada  $W_2$  ıslak membran ağırlığı,  $W_1$  kuru membran ağırlığıdır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sulu çözeltilerden krom iyonlarının nanofiltrasyon ve kesikli adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması amacı ile hazırlanan sistemler test edilmiştir. Sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

#### 3.1. Nanofiltrasyon Yöntemi

Nanofiltrasyon deneylerinde, başlangıç krom derişimi, kompozit membrandaki polianilin miktarı ve kopolimerin krom tutulumuna etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar ile akış hızı ( $L/m^2h$ ) ve geri kazanım faktörü değerleri hesaplanmıştır.

Nanofiltrasyon yöntemi için polianilin/poli(akrilonitril-butil akrilat) (PANI/PAN-co-PBA) ve polianilin/poli(akrilonitril-terseyer butil akrilat) (PANI/PAN-co-PtBA) nanokompozit membranları hazırlanmıştır. Daha sonra, hazırlanan nanokompozit membranlar asit çözeltisi içinde katkılanmıştır. Şekil 3.1 nanokompozit membranların katkılama işleminden önceki halini, Şekil 3.2 ise katkılama işleminden sonraki halini göstermektedir. Katkılanmadan önce mavi renkte olan membranların asit çözeltisine batırıldıktan sonra yeşil renk aldığı gözlenmiştir. Bu renk değişimi, membranların elektriği iletmeyen emeraldin baz formundan elektrik iletkenliği olan emeraldin tuz formuna geçtiğini göstermiştir. Polianilin'in nanokompozit membran üzerindeki etkisini araştırmak için poli(akrilonitril-butil akrilat) kopolimeri kompozit yapmadan membran haline getirildi. Şekil 3.3 PAN-co-PBA asimetrik membranı göstermektedir.



Şekil 3.1. Katkılanmamış nanokompozit membranlar



Şekil 3.2. Katkılanmış nanokompozit membranlar





Şekil 3.3. PAN-co-PBA asimetric membran

### 3.1.1. Nanokompozit Membranların Performansları

Sonlu-uç filtrasyon yöntemi ile PANI/PAN-co-PBA ve PANI/PAN-co-PtBA nanokompozit membranların performansları 50 ve 250 mg/L başlangıç Cr(VI) derişimlerine sahip besleme çözeltileri ile farklı polianilin oranlarına sahip nanokompozit membranlar hazırlanarak test edilmiştir. Deneyle sonucunda hesaplanan saf su akış değerleri, süzüntü akış değerleri ve krom tutulum verimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, poli(akrilonitril-butil akrilat) kopolimeri ile hazırlanan membranın poli(akrilonitril-tersiyer butil akrilat) kopolimeri ile hazırlanan membrana kıyasla daha iyi krom tutulumu sağladığı fakat daha düşük su akısına sahip olduğunu gösterdi.

Çizelge 3.1. Nanokompozit membranların değişen parametrelerde performansları

Nanokompozit Membran	Polianilin Oranı (%)	Su Akışı (L/m <sup>2</sup> h)	Cr(VI) (mg/L)	Süzüntü Akışı (L/m <sup>2</sup> h)	Cr(VI) Tutma Verimi (%)
<b>PANI/PAN-co-PBA</b>	10	5,5	50	37,3	99,9
			250	79,8	57,1
	20	1,2	50	7,4	99,9
			250	33,9	65,3
<b>PANI/PAN-co-PtBA</b>	10	1709	50	1139,6	89,5
			250	1343,6	48,6

### 3.1.2. Polianilin Miktarının Krom Tutulumuna Etkisi

İletken polimerler membran teknolojisinde de önemli kullanım alanlarına sahiptirler. Kompozit membranlar için en çok kullanılan iletken polimerlerden biri olan polianilin krom tutulumuna etkisi araştırılmıştır. Bunun için öncelikle poli(akrilonitril-butil akrilat) ve poli(akrilonitril-tersiyer butil akrilat) kopolimerleri polianilin ile katkılanmadan membran olarak hazırlanmış ve sonlu-uç filtrasyon yöntemi ile krom tutulum testleri uygulanmıştır. Fakat membranların krom tutulumu sağlayamadıkları gözlenmiştir.

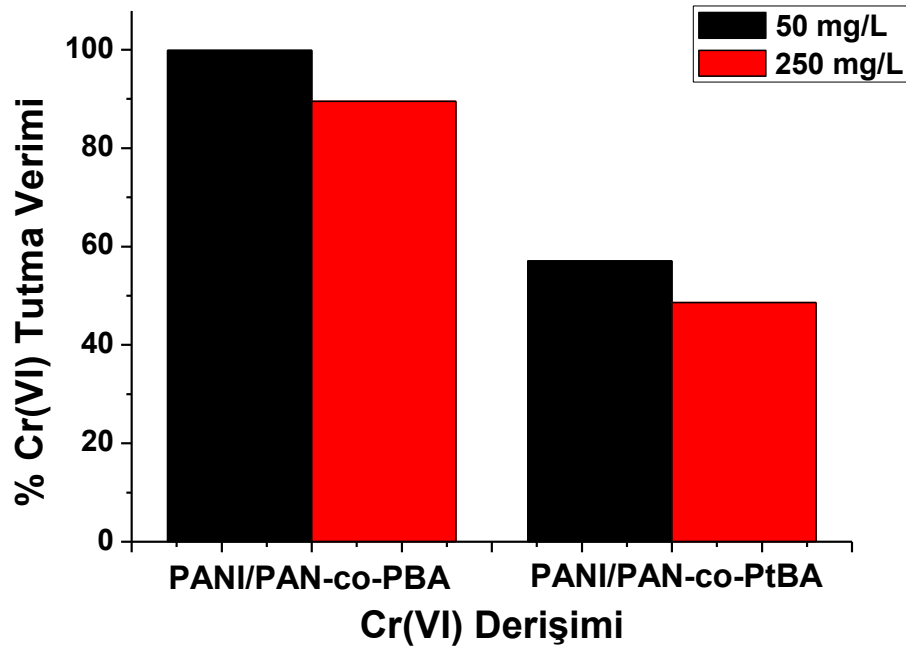
Daha sonra, poli(akrilonitril-butil akrilat) kopolimeri ile %10 ve %20 oranında polianilin miktarına sahip iki nanokompozit membran hazırlanmıştır. PAN-co-PBA kopolimerinin tercih edilme sebebi PANI ile kompozitinde neredeyse tamamen krom tutulumu sağlamasıdır (Çizelge 3.1).

Sonuçlar incelendiğinde, 250 mg/L Cr(VI) derişimindeki besleme çözeltisinden polianilin miktarı %10 oranında olan membran %57,1 verimle Cr(VI) uzaklaştırdığı görülmektedir. Polianilin miktarı %20'ye çıkarıldığında ise verimin %65,3'e yükseldiği görülmüştür.

Deneyler sonunda kompozit membrandaki polianilin miktarının krom tutulumunda verimi üzerinde büyük etkisinin olduğu ve verimi arttırdığı gözlenmiştir. Polianilin, yapısındaki fonksiyonel gruplar sayesinde Cr(VI) iyonlarını ile etkileşime girdiği ve membrana hidrofilik özellik kazandırdığı bilinmektedir [37, 39, 45]. Bu özellikler ile su taşınımını dolayısıyla akışı kolaylaştırır ve Cr(VI) iyonlarının tutulumunu sağlar. Cr(VI) uzaklaştırma verimindeki artış bu nedene bağlanabilir.

### 3.1.3. Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Cr(VI) Tutulumuna Etkisi

Besleme çözeltilisindeki başlangıç krom derişiminin krom tutulumuna etkisini araştırmak için %10 polianilin oranına sahip PANI/PAN-co-PBA ve PANI/PAN-co-PtBA membranları kullanılarak 50 ve 250 mg/L başlangıç krom derişimlerinde besleme çözeltileri ile sonlu uç filtrasyon deneyleri yürütülmüştür. Şekil 3.4'te membranların krom tutma verimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.4. PANI/PAN-co-PBA ve PANI/PAN-co-PtBA kompozit membranların farklı başlangıç Cr(VI) derişimlerinde Cr(VI) tutma verimleri

Grafik incelendiğinde PANI/PAN-co-PBA kompozit membranının %95-99 aralıında giderim sağladığı bulunmuştur. Buna karşılık PANI/PAN-co-PtBA kompozit membranın Cr(VI) giderim verimi %55-60 aralıında kaldığı görülmüştür.

Daha önce grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda, t-butil grubuna sahip akrilonitril tabanlı kopolimerlerin butil grubuna sahip kopolimerlere göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerine sahip oldukları (yaklaşık 20 °C daha yüksek) anlaşılmıştır. Bu sonuç, t-butil grubuna sahip zincirlerin mobilitelerinin butil grubuna sahip zincirlere göre daha yavaş olduğunu düşündürmektedir. Bir başka ifadeyle, t-butil grubuna sahip kopolimerler, butil grubuna sahip kopolimerlere göre daha hacimli bir yapıya sahiptir. Dolayısıyla bu kopolimerlerin polianilin ile moleküler seviyede çok iyi karışamadıkları düşünülmektedir. Cr(VI) tutulumu göz önüne alındığında bu karışamama probleminin çok ciddi performans kayıplarına yol açtığı düşünülmektedir.

### 3.2.Kesikli Adsorpsiyon Yöntemi

Kesikli adsorpsiyon yöntemi için polianilin/Nafion<sup>TM</sup> ve polianilin/poli(akrilonitril-2-etilhekzil akrilat) (PANI/PAN-co-P2EHA) kompozit adsorbanlar hazırlanmıştır. Şekil 3.5'te PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompozit adsorbanının fotoğrafı görülmektedir. Hazırlanan kompozitler FTIR ve SEM ile karakterize edilmiş ve kompozitlerin su tutma kapasiteleri belirlenmiştir.



Şekil 3.5. PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompozit adsorban

Kesikli adsorpsiyon deneylerinde ise, 150 devir/dakika sabit karıştırma hızı ve sabit pH 2,0 değerinde, PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitlerinin krom iyonu tutulumuna başlangıç krom derişimi, zaman ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar herhangi bir t anında ve dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan krom miktarı ( $q$ ,  $q_e$ ) ve adsorplanmadan kalan krom derişimi ( $C$ ,  $C_e$ ) cinsinden ifade edilmiştir. Elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Redushkevich adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği modellenerek, derişim ve sıcaklığa bağlı olarak kinetik sabitler hesaplanmıştır. Sistemin termodinamik sabitleri ise termodinamik eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.



**(a)**

**(b)**

Şekil 3.6. Kesikli adsorpsiyon deneylerinin fotoğrafı a) Adsorpsiyon başlamadan önce  
b) Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra

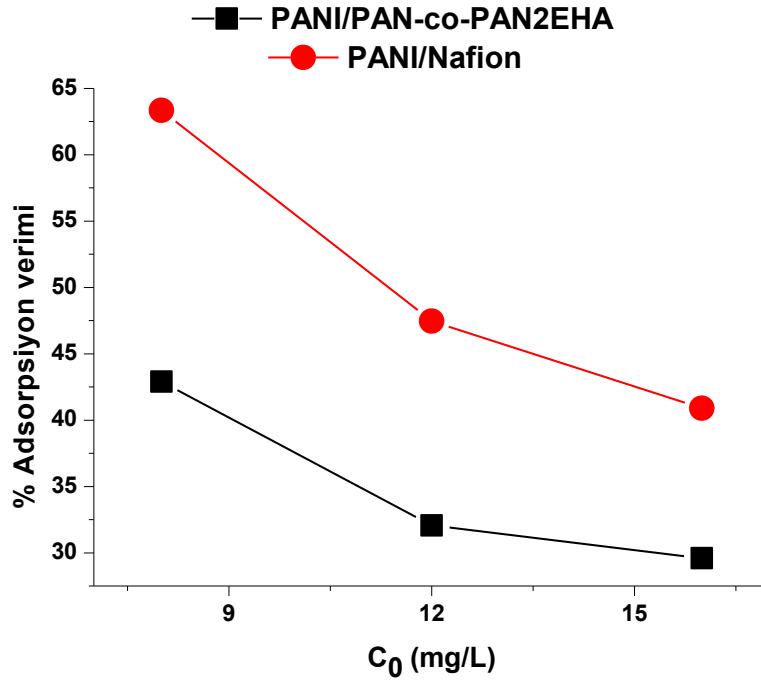
### 3.2.1. Başlangıç Cr(VI) Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Başlangıç Cr(VI) iyon derişiminin adsorpsiyon kapasitesine ve adsorpsiyon verimine etkisi, sabit pH değeri olan 2,0'de ve 22°C sıcaklıkta 8, 12 ve 16 mg/L başlangıç krom derişimlerine sahip 50 mL çözeltilerde, her iki adsorban için de 5,0 mg kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar başlangıç Cr(VI) derişim değerlerine karşı yüzde adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleriyle Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

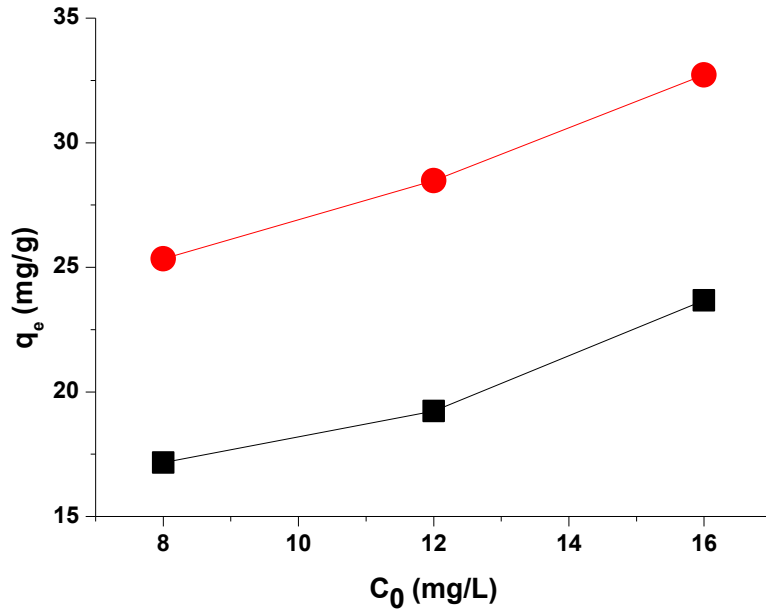
Şekil 3.6 incelendiğinde, PANI/Nafion™ adsorbanı kullanılarak yapılan deneylerde, başlangıç Cr(VI) derişimi 8 mg/L iken adsorpsiyon verimi %63,34, adsorpsiyon kapasitesi 25,34 mg/g olarak hesaplanmıştır. Başlangıç Cr(VI) derişimi 16 mg/L olduğunda ise verimin %40,90 değerine düştüğü, adsorpsiyon veriminin ise artarak 32,72 mg/g değerini aldığı gözlenmiştir. Diğer taraftan PANI/PAN-co-P2EHA adsorbanı kullanılarak yapılan deneylerde, başlangıç Cr(VI) derişimi 8 mg/L iken adsorpsiyon veriminin %42,90, adsorpsiyon kapasitesinin 17,16 mg/g olduğu görülmüştür. 16 mg/L derişimindeki Cr(VI) iyonlarıyla yapılan deneylerde ise maksimum adsorpsiyonun %29,59, adsorpsiyon kapasitesinin ise 23,67 mg/g olduğu gözlenmiştir. Bu değerler, başlangıç Cr(VI) derişimindeki artışın adsorpsiyon verimini düşürdüğü, buna karşılık adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını göstermektedir.

Başlangıçtaki Cr(VI) derişiminin artmasıyla birlikte adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanındaki krom iyonlarının sayısı da artar. Bu durum, sulu çözeltideki metal iyonları ve katı yüzey arasındaki kütle transferi direncine karşı koyacak itici kuvveti de artırır. Bu durum adsorpsiyon verimini düşürmüş olabilir. Diğer yandan, başlangıç Cr(VI) derişimindeki artışla birlikte sulu çözeltideki krom iyonlarının sayısı artar. Adsorpsiyon kapasitesindeki artış bu nedene bağlanabilir.





(a)



(b)

Şekil 3.7. Başlangıç Cr(VI) değişimine bağlı olarak a) Adsorpsiyon verimi  
b) Adsorpsiyon kapasitesi değişimi

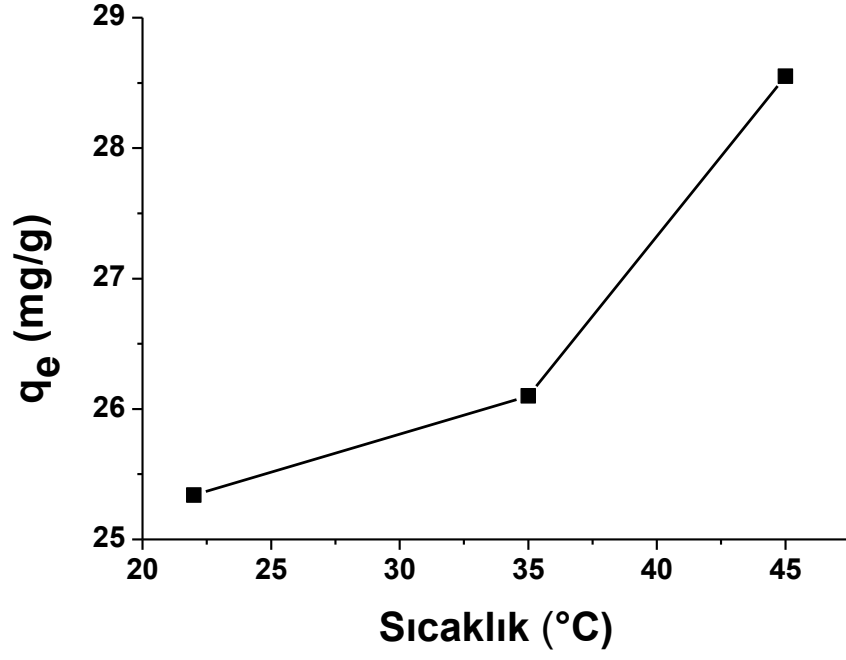
Ayrıca, Şekil 3.6 incelendiğinde PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompozitinin adsorpsiyon veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin aynı şartlarda yürütülen deneylerde PANI/PAN-co-P2EHA kompozitinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar Cr(VI) iyonlarının PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompoziti üzerine adsorpsiyonunun daha yüksek verimle gerçekleştiğini kanıtlar.

### 3.2.2. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

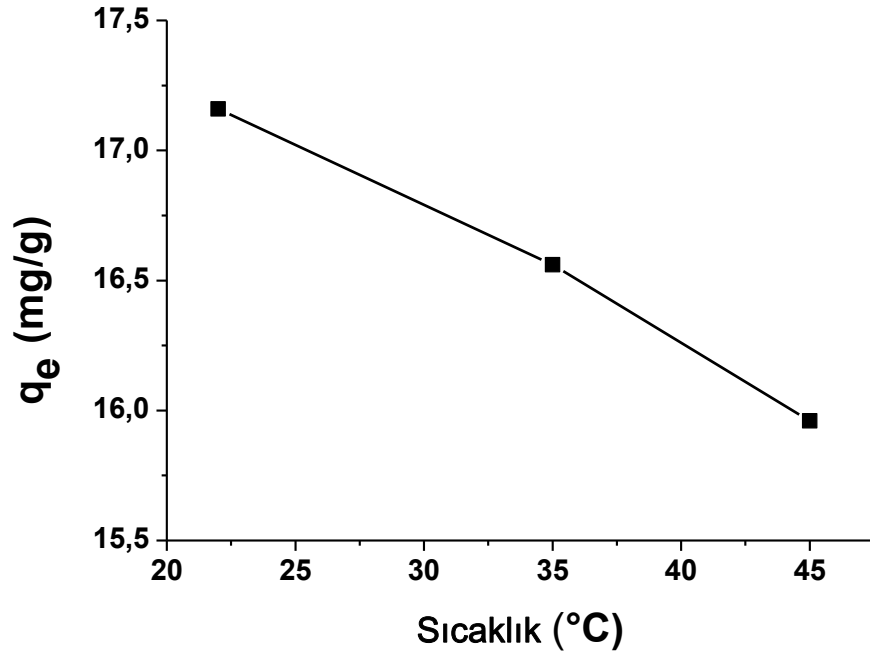
Sıcaklığın, Cr(VI) iyonunun PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri üzerine adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu amaçla sabit pH değeri olan 2,0'de ve 8 mg/L başlangıç Cr(VI) derişiminde hazırlanan 50 mL çözeltiler ile, 22, 35 ve 45°C sıcaklıklara ayarlanmış su banyolu karıştırıcılarda adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür.

Çizelge 3.2. Adsorpsiyon verimi ve kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi

Sıcaklık (°C)	PANI/Nafion <sup>TM</sup>	PANI/PAN-co-P2EHA
	Adsorpsiyon Verimi (%)	Adsorpsiyon Verimi (%)
22	63,34	42,90
35	65,26	41,40
45	71,38	39,90



(a)



(b)

Şekil 3.8. a) PANI/Nafion™ b) PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti kullanılarak Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (8 mg/L başlangıç Cr(VI) derişimi)

Adsorbanların adsorpsiyon verimlerinin sıcaklığa bağlı değişimini veren Şekil 3.7'deki grafik incelendiğinde, sıcaklık arttıkça PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompozitinin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Çizelge 3.2'deki verilerden görüldüğü gibi, 22°C sıcaklıkta 25,34 mg/g olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitesi değeri, sıcaklığın 45°C'ye çıkarılmasıyla birlikte 28,55 mg/g olarak belirlenmiştir. Buna karşılık, 22°C sıcaklıkta krom adsorpsiyonu için PANI/PAN-co-P2EHA kompozitinin adsorpsiyon verimi 11,27 mg/g iken 45°C sıcaklıkta 10,83 mg/g değerine düştüğü görülmüştür. Bu durum, PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompoziti ile gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin endotermik, PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti ile gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olarak yürüdüğünü kanıtlamıştır.

### **3.2.3. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi**

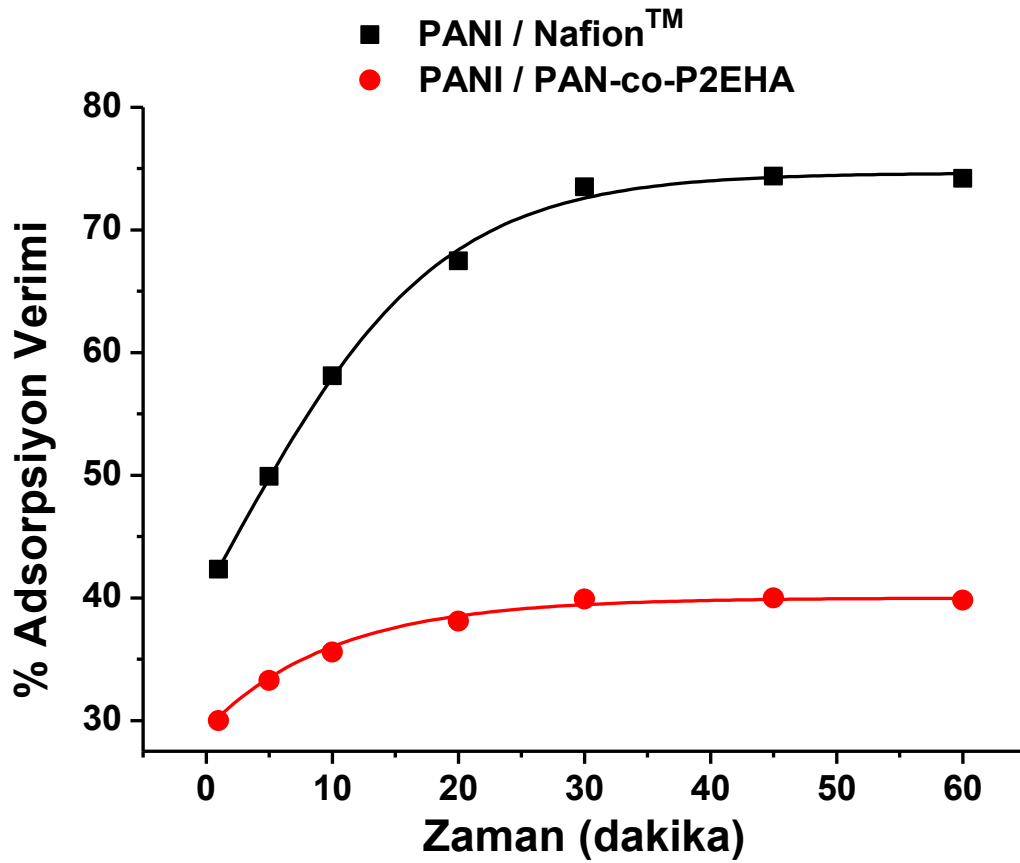
Temas süresinin adsorpsiyon üzerinde etkisini incelemek amacıyla, adsorpsiyon deneyleri 8 mg/L başlangıç krom derişiminde hazırlanan 50 mL çözeltiler için 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dakikalık dilimler belirlenmiştir. Deneyler 22°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İki adsorban için elde edilen sonuçlar zamana karşılık yüzde adsorpsiyon verimi değerleriyle grafiklendirilmiştir.

Şekil 3.8'deki grafik incelendiğinde Cr(VI) tutulumunda başlangıçta hızlı bir artış olduğu fakat zaman geçtikçe adsorpsiyon denge durumuna yaklaştıkça yavaşlayarak sabitlendiği ve dengeye ulaştığı gözlenmektedir.

Adsorpsiyon çözünenin akışkan fazdan bir katı yüzey üzerine kütle aktarımını içeren bir prosestir. Sürecin ilk aşamalarında adsorban ile adsorbat arasındaki boş alanlar daha fazladır. Bu durum derişim gradyanını artırır ve kütle transferi daha kolay gerçekleşir. Dolayısıyla adsorpsiyon prosesi hızlı bir şekilde ilerler. Cr(VI) tutulmasında hızlı artış bu nedene bağlanabilir. Belli bir zaman sonra adsorpsiyon olayı gerçekleştikçe adsorban

üzerinde adsorbat birikir ve boş alanlar azalır, belli bir değere ulaştıktan sonra süreç durur.

Temas süresinin adsorpsiyona etkisinin araştırıldığı bu çalışmalar sonucunda PANI/Nafion™ kompozitinin 30 dakikada dengeye ulaşırken, PANI/PAN-co-P2EHA kompozitinin 10 dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, aynı koşullar altında PANI/Nafion™ kompozitinin PANI/PAN-co-P2EHA kompozitine göre daha yüksek adsorpsiyon verimine sahip olduğu görülmektedir. PANI/Nafion™ kompoziti üzerine Cr(VI) tutunması miktar olarak daha fazla ve dolayısıyla dengeye ulaşma süresinin daha uzun sürdüğü anlaşılmaktadır.



Şekil 3.9 Cr(VI) adsorpsiyonu için adsorpsiyon veriminin temas süresine bağlı olarak değişimi (8 mg/L başlangıç Cr(VI) derişimi, 22°C sıcaklık)

### 3.2.4. Adsorpsiyon izotermi

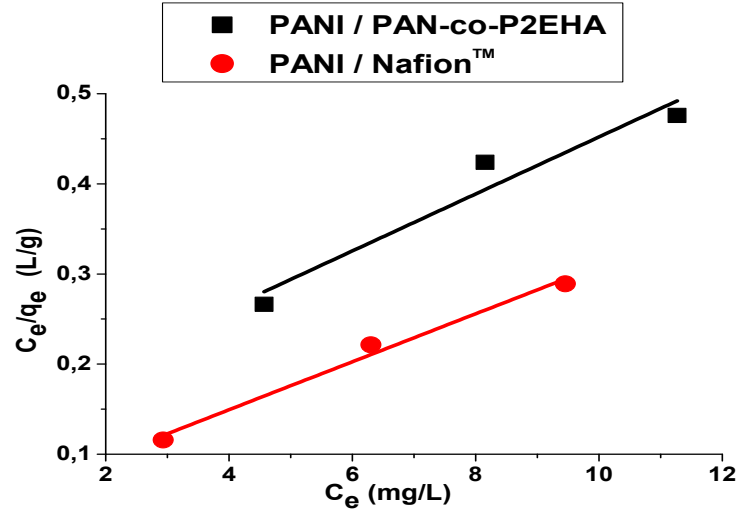
Adsorpsiyon izotermi, elde edilen denge derişimi değerleri ve adsorpsiyon kapasitesi değerlerinden faydalanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermi, 22, 35 ve 45°C sıcaklıklarında 8, 12 ve 16 mg/L başlangıç Cr(VI) derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler ile analiz edilmiştir.

#### 3.2.4.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

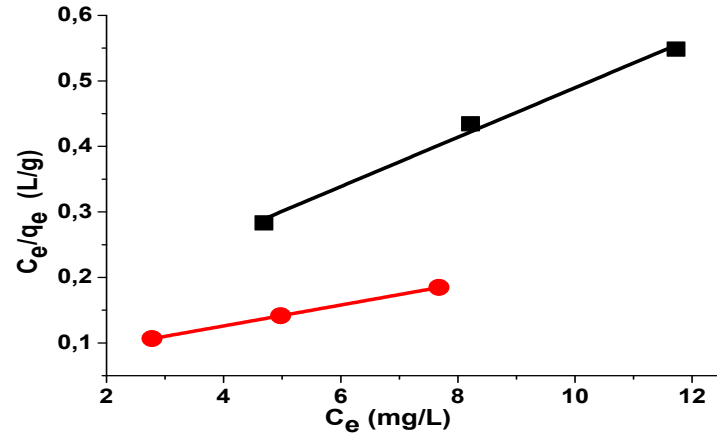
PANI/Nafion™ ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitlerine Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 3.9'da gösterilmektedir. Bu modele ait adsorpsiyon sabitleri,  $Q_0$  ve  $b_L$ , Eşitlik 1.2'ye göre hesaplanmış ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. PANI/Nafion™ ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri için Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Langmuir modeline göre elde edilen sabitleri

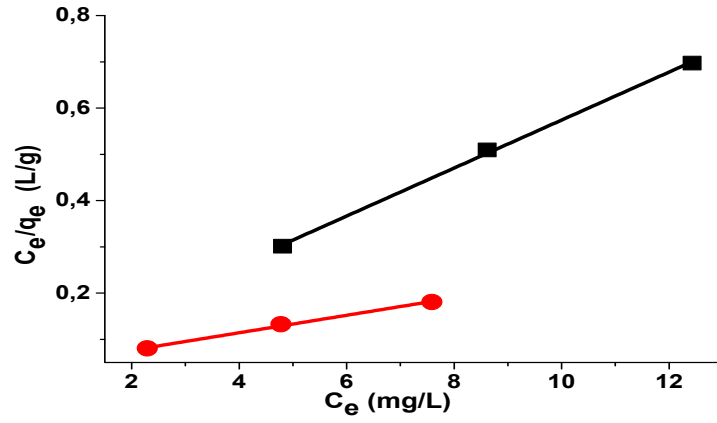
Sıcaklık (°C)	PANI/Nafion™				PANI/PAN-co-P2EHA			
	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$b_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$b_L$ (L/mg)	$R_L$
22	0,988	38,46	0,62	$0 < R_L < 1$	0,942	32,26	0,22	$0 < R_L < 1$
35	0,999	66,67	0,24	$0 < R_L < 1$	0,993	27,03	0,33	$0 < R_L < 1$
45	0,996	55,56	0,47	$0 < R_L < 1$	0,999	19,61	0,93	$0 < R_L < 1$



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.10. Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi a) 22 °C b) 35 °C c) 45 °C

$K_L$  sabiti kullanılarak ve Eşitlik 1.3'e göre hesaplanan  $R_L$  değerlerinin  $0 < R_L < 1$  aralığında çıkması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir.

Maksimum adsorplama kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti  $Q_0$  değerleri incelendiğinde, PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompoziti için  $Q_0$  değerlerinin sıcaklık artışıyla arttığı, buna karşılık PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti için bu değerlerin sıcaklık artışıyla azaldığı görülmektedir. Bu durum, Cr(VI) iyonlarının PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompoziti üzerine adsorpsiyonunun endotermik, PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti için bu prosesinin ise ekzotermik gerçekleştiğini kanıtlar.

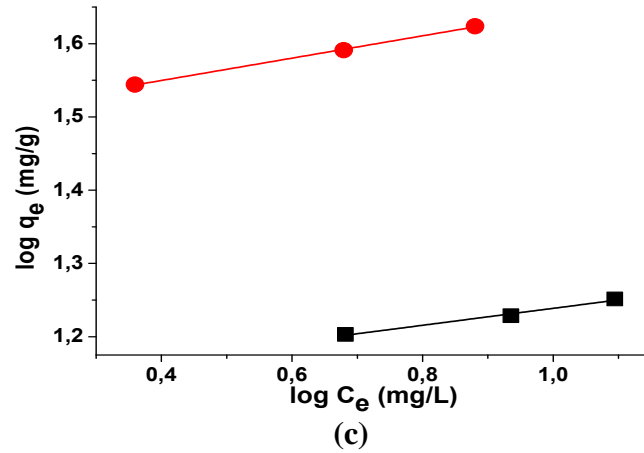
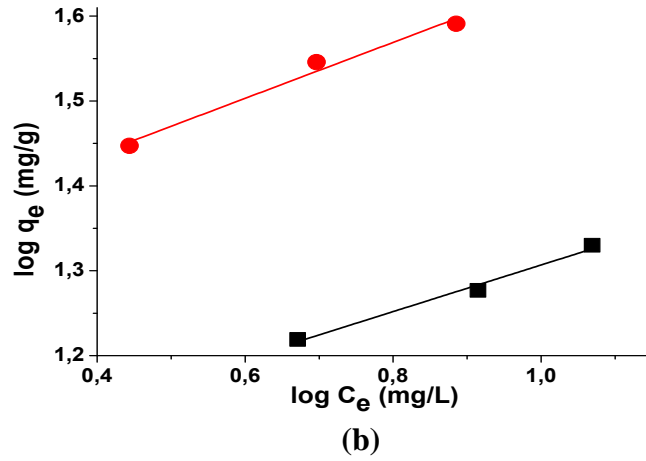
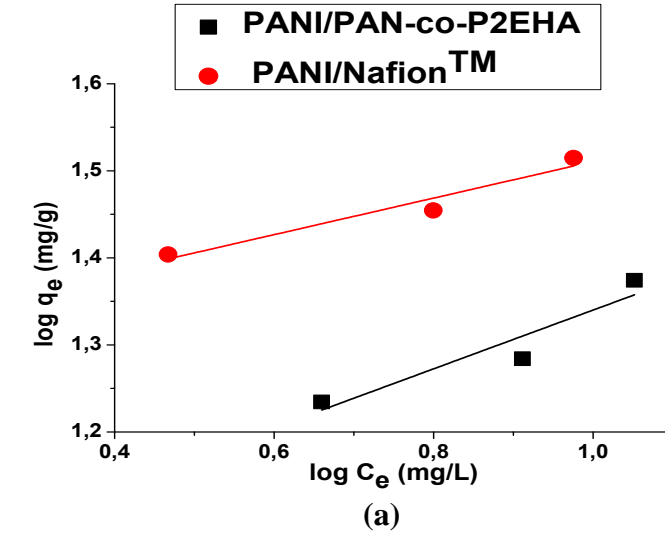
### 3.2.4.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitlerine Cr(VI) adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Bu modele ait adsorpsiyon sabitleri,  $k_F$  ve  $n$ , Eşitlik 1.5 kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri için Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Freundlich modeline göre elde edilen sabitleri

Sıcaklık (°C)	PANI/Nafion <sup>TM</sup>			PANI/PAN-co-P2EHA		
	$R^2$	$k_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$	$k_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	$n$
22	0,950	19,98	4,78	0,896	10,05	2,65
35	0,983	20,2	3,03	0,988	10,76	3,65
45	0,979	30,81	6,58	0,989	13,27	8,69





Şekil 3.11. Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi a) 22 °C b) 35 °C c) 45 °C

Freundlich sabiti olan  $n$  değerlerine baktığımızda tüm sıcaklıklarda 1'den küçük değerler olduğu görölmektedir. Bu durum adsorpsiyonun tercih edilir olduğunu ifade eder. PANI/Nafion™ kompoziti için hesaplanan adsorpsiyon sabiti  $k_F$  değerlerinin PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti için hesaplanan  $k_F$  değerlerinden büyük olması, PANI/Nafion™ kompozitinin PANI/PAN-co-P2EHA kompozitine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir.

İzoterm modellerine uyumluluk karşılaştırıldığında elde edilen korelasyon katsayıları Langmuir izoterm modelinde daha yüksek olduğundan dolayı her iki kompozit ile yapılan adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum gösterdiği görölmüştür. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum göstermesi, adsorban yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir eğitliği, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder.

#### **3.2.4.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi**

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli farklı sıcaklıklarda Cr(VI) iyonlarının PANI/Nafion™ ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri üzerine adsorpsiyonu için uygulanmış ve Eğitlik 1.6, Eğitlik 1.7 ve Eğitlik 1.8 kullanılarak bu proseslerin adsorpsiyon enerjisi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.5. PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri için Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Dubinin-Raduskevich modeline göre elde edilen sabitleri ve adsorpsiyon enerjileri

Sıcaklık (°C)	PANI/Nafion <sup>TM</sup>			PANI/PAN-co-P2EHA		
	q <sub>s</sub> (mg/g)	β (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	E (kJ/mol)	q <sub>s</sub> (mg/g)	β (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	E (kJ/mol)
22	32,1	5,0x10 <sup>-7</sup>	1,0	21,2	5,0x10 <sup>-7</sup>	1,0
35	44,0	9,0x10 <sup>-7</sup>	1,0	20,1	5,0x10 <sup>-7</sup>	1,0
45	42,3	5,0x10 <sup>-7</sup>	0,7	17,7	4,0x10 <sup>-7</sup>	1,1

Çizelge 3.5'te Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterminde uygulanarak bulunan sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değerlerinin PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompoziti için 0,7-1,0 kJ/mol, PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti için 1,0–1,1 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir. 8,0 ile 16,0 kJ/mol aralığındaki adsorpsiyon enerjisi değerleri prosesin iyon değiştirme karakterinde olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bu çalışmada krom uzaklaştırması her iki kompozit için iyon değişimi olmayıp fiziksel adsorpsiyon olayı daha baskındır.

### 3.2.5. Adsorpsiyon kinetiği

PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitlerinin üzerine Cr(VI) adsorpsiyon prosesinin kinetiğinin incelenmesi amacıyla 22°C sıcaklıkta, 8, 12 ve 16 mg/L başlangıç derişimlerinde çözeltilerin 1, 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika zaman dilimleri içindeki adsorpsiyonundan elde edilen veriler, sözde-birinci-dereceden ve sözde-ikinci-dereceden kinetik modeller ile değerlendirilmiştir.

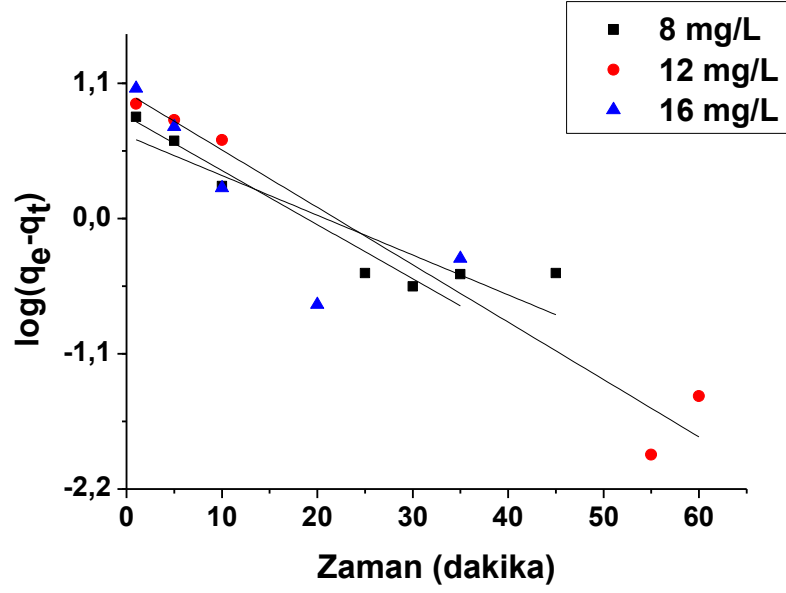
### 3.2.5.1. Sözde-birinci-dereceden Kinetik Modeller

Her iki kompozit için farklı başlangıç derişimlerinde Cr(VI) adsorpsiyonuna ait sözde-birinci-dereceden hız grafikleri Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de gösterilmektedir. Doğruların eğim ve kesim noktalarından Eşitlik 1.10’a göre bulunan  $q_e$  ve  $k_1$  değerleri ile korelasyon katsayıları ise Çizelge 3.6’da verilmektedir.

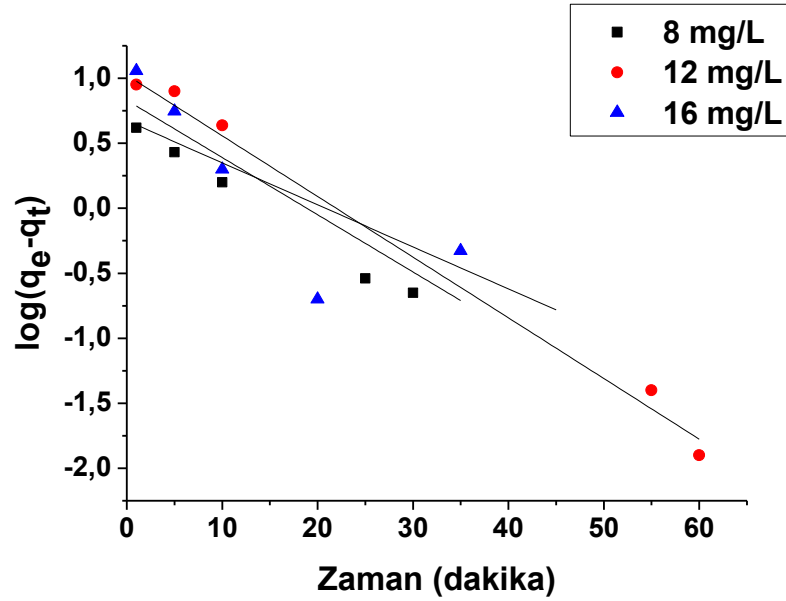
Çizelge 3.6. PANI/Nafion™ ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-birinci-dereceden kinetik modele göre elde edilen hız sabitleri

$C_0$ (mg/L)	PANI/Nafion™				PANI/PAN-co-P2EHA			
	$q_e$ (exp) (mg/g)	$q_e$ (cal) (mg/g)	$k_1$ (1/dk)	$R^2$	$q_e$ (exp) (mg/g)	$q_e$ (cal) (mg/g)	$k_1$ (1/dk)	$R^2$
8	25,34	3,56	0,08	0,908	17,16	1,96	0,07	0,838
12	28,48	3,90	0,10	0,861	19,23	2,78	0,10	0,965
16	32,72	3,18	0,06	0,976	23,67	2,29	0,10	0,679

Çizelge 3.6’da görüldüğü gibi, her iki kompozit için sözde-birinci-dereceden kinetik denkleminde elde edilen korelasyon katsayıları 1,0 değerine yakın değildir. Grafiğin eğiminden hesaplanan ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade eden  $q_e$  değerleri, deneysel olarak bulunan değerler ile karşılaştırıldığında birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar adsorpsiyon prosesinin her iki kompozit için sözde-birinci-dereceden kinetik modele büyük bir çoğunlukla uymadığını gösterir.



Şekil 3.12. PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompozit ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-birinci-dereceden kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği



Şekil 3.13. PANI/PAN-co-P2EHA kompozit ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-birinci-dereceden kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği

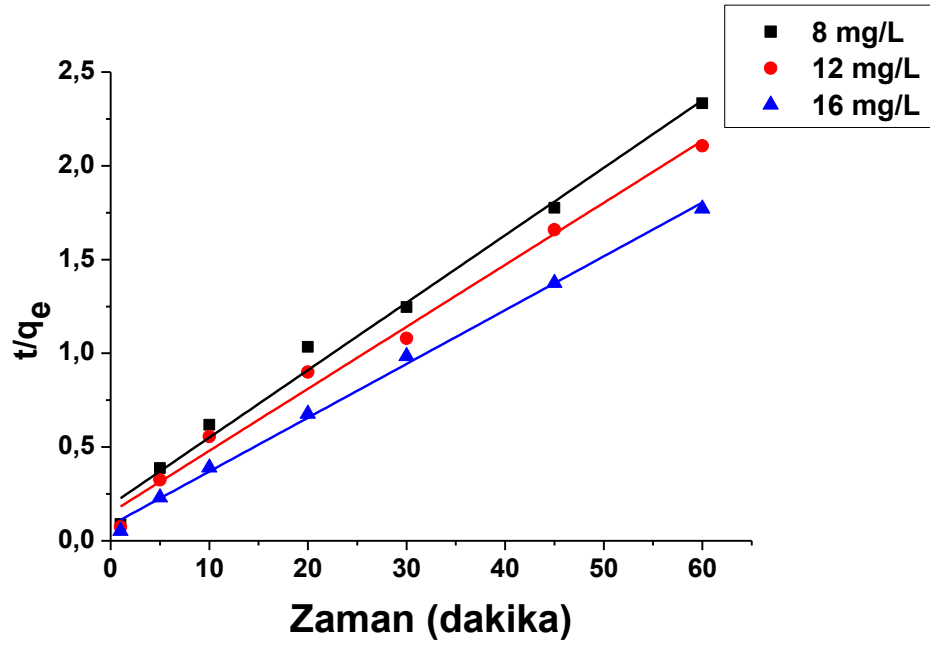
### 3.2.5.2. Sözde-ikinci-dereceden Kinetik Modeller

Her iki kompozit için farklı başlangıç derişimlerinde Cr(VI) adsorpsiyonuna ait sözde-birinci-dereceden hız grafikleri Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te gösterilmektedir. Doğruların eğim ve kesim noktalarından Eşitlik 1.12'ye göre bulunan  $q_e$  ve  $k_1$  değerleri ile korelasyon katsayıları ise Çizelge 3.7'de verilmektedir.

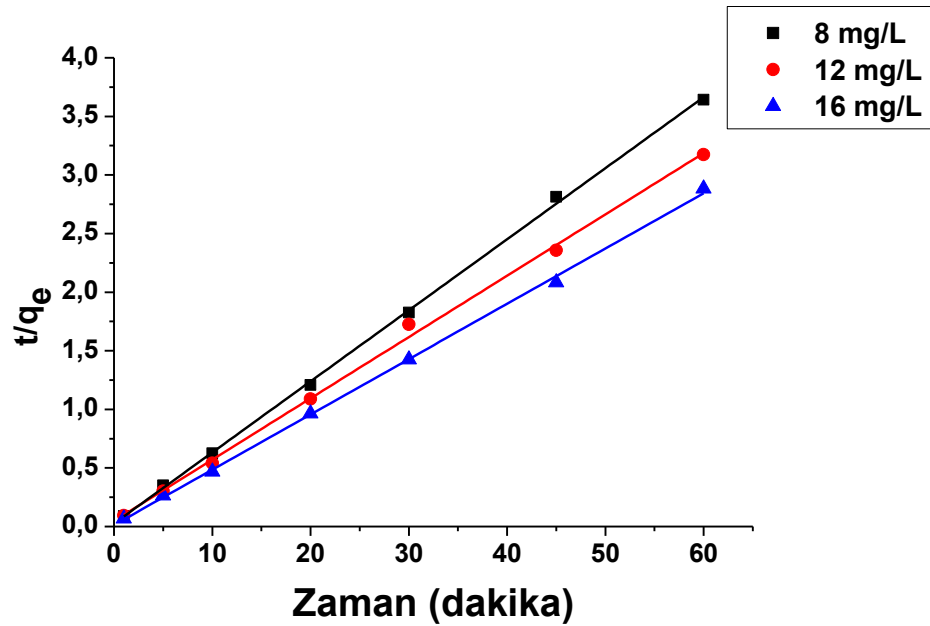
Çizelge 3.7. PANI/Nafion™ ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-ikinci-dereceden kinetik modele göre elde edilen hız sabitleri

$C_0$ (mg/L)	PANI/Nafion™				PANI/PAN-co-P2EHA			
	$q_e$ (exp) (mg/g)	$q_e$ (cal) (mg/g)	$k_1$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (exp) (mg/g)	$q_e$ (cal) (mg/g)	$k_1$ (g mg <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> )	$R^2$
8	25,34	27,78	0,006	0,989	17,16	17,54	0,05	0,999
12	28,48	30,30	0,007	0,990	19,23	20,41	0,03	0,996
16	32,72	35,71	0,009	0,997	23,67	24,39	0,04	0,999

Elde edilen sonuçlara göre her iki kompozit için korelasyon katsayısı olan  $R^2$  değeri bütün başlangıç derişimlerinde 0,990-0,999 değerleri arasındadır. Bunun yanı sıra, grafiğin eğiminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi,  $q_e$ , değerlerinin deneysel olarak bulunan değerler ile birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyon kinetiğinin her iki kompozit için sözde-ikinci-dereceden modele uygun olduğu söylenebilir. Ek olarak, maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri karşılaştırıldığında, PANI/Nafion™ kompozitinin PANI/PAN-co-P2EHA kompozitine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu açıkça görülebilmektedir.



Şekil 3.14. PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompozit ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-ikinci-dereceden kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği



Şekil 3.15. PANI/PAN-co-P2EHA kompozit ile yapılan Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı başlangıç derişimlerinde sözde-ikinci-dereceden kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği

### 3.2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

22, 35 ve 45°C sıcaklık değerlerinde Cr(VI) iyonlarının PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri üzerine adsorpsiyon prosesi için standart Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve standart entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) hesaplanmıştır.

Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında K sabiti Eşitlik 1.15'e göre hesaplandıktan sonra,  $\ln K$ 'nın  $1/T$ 'ye karşı grafiğinin eğiminden  $\Delta H^\circ$ , kesim noktasından ise  $\Delta S^\circ$  değeri belirlenmiştir. Bulunan değerler izelge 3.8 ve izelge 3.9'da verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, adsorpsiyon prosesi süresince serbest enerji değişimlerinin, her iki kompozit için tüm sıcaklıklarda negatif değerlerde olduğu görülmektedir. Bu durum Cr(VI) adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen istemli bir olay olduğunu göstermektedir. PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompoziti ile gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin pozitif bulunan serbest entalpi değişimi değerinden yola çıkılarak endotermik bir süreç olduğu, diğer taraftan PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti ile gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin negatif serbest entalpi değişimi değerinden yola çıkılarak ekzotermik bir süreç olduğu sonucuna varılmıştır.

Standart Gibbs serbest enerji değişimi göz önüne alındığında, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında eşik değerleri -40,0 kJ/mol olarak bilinir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyonda genellikle, tepkime entalpisi için üst limit 80,0 kJ/mol ve kimyasal adsorpsiyonda ise 80 - 400 kJ/mol olmaktadır [42]. Çizelge incelendiğinde, hesaplanan  $\Delta G^\circ$  ve  $\Delta H^\circ$  değerlerinden Cr(VI) iyonlarının PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitleri yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir.



Çizelge 3.8. PANI/Nafion™ kompoziti üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik parametreler

T(°C)	K	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/K/mol)
22	1,72	-1,34	11,95	44,77
35	1,87	-1,61		
45	2,49	-2,42		

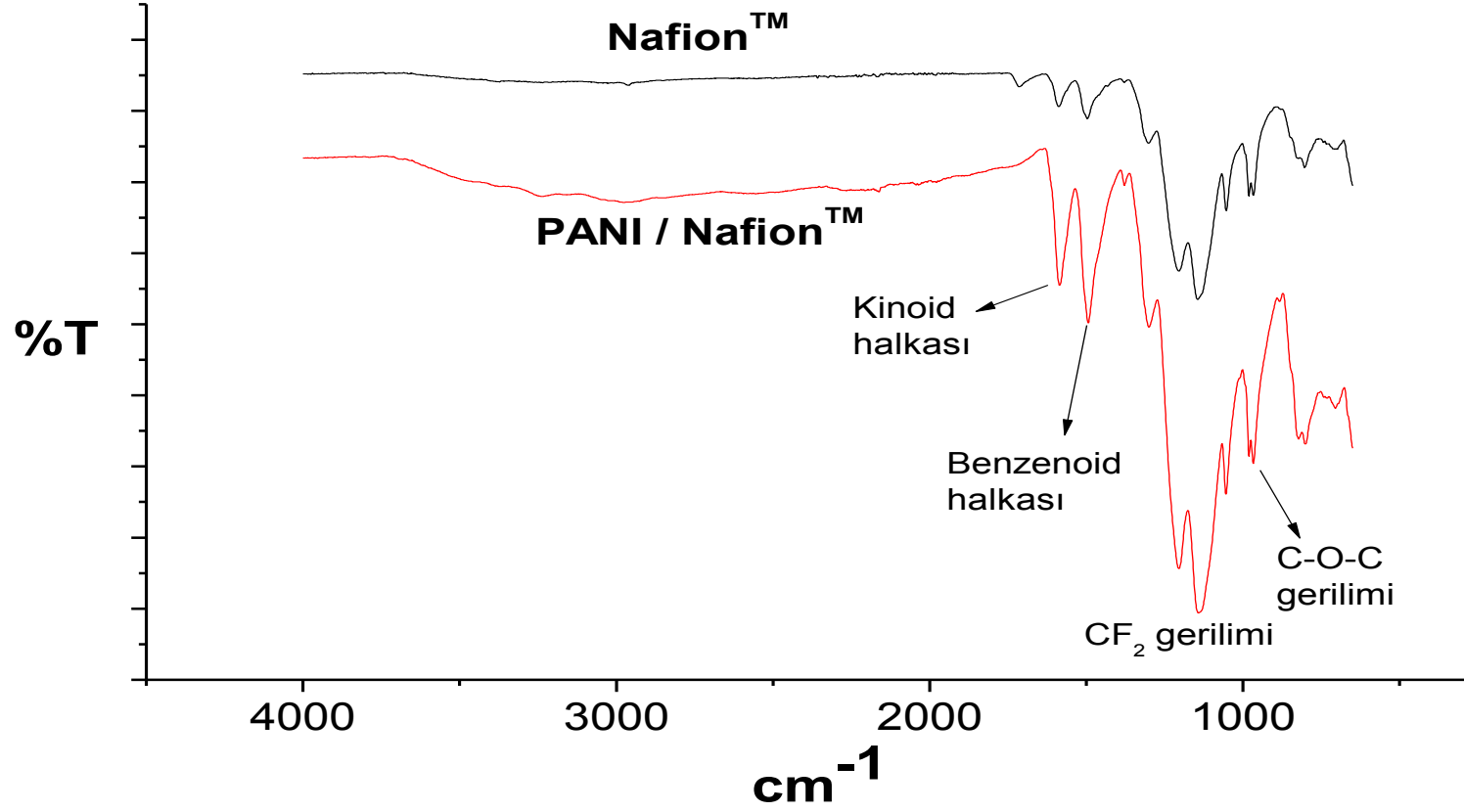
Çizelge 3.9. PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda termodinamik parametreler

T(°C)	K	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/K/mol)
22	1,29	-0,627	-3,00	-8,05
35	1,23	-0,522		
45	1,18	-0,442		

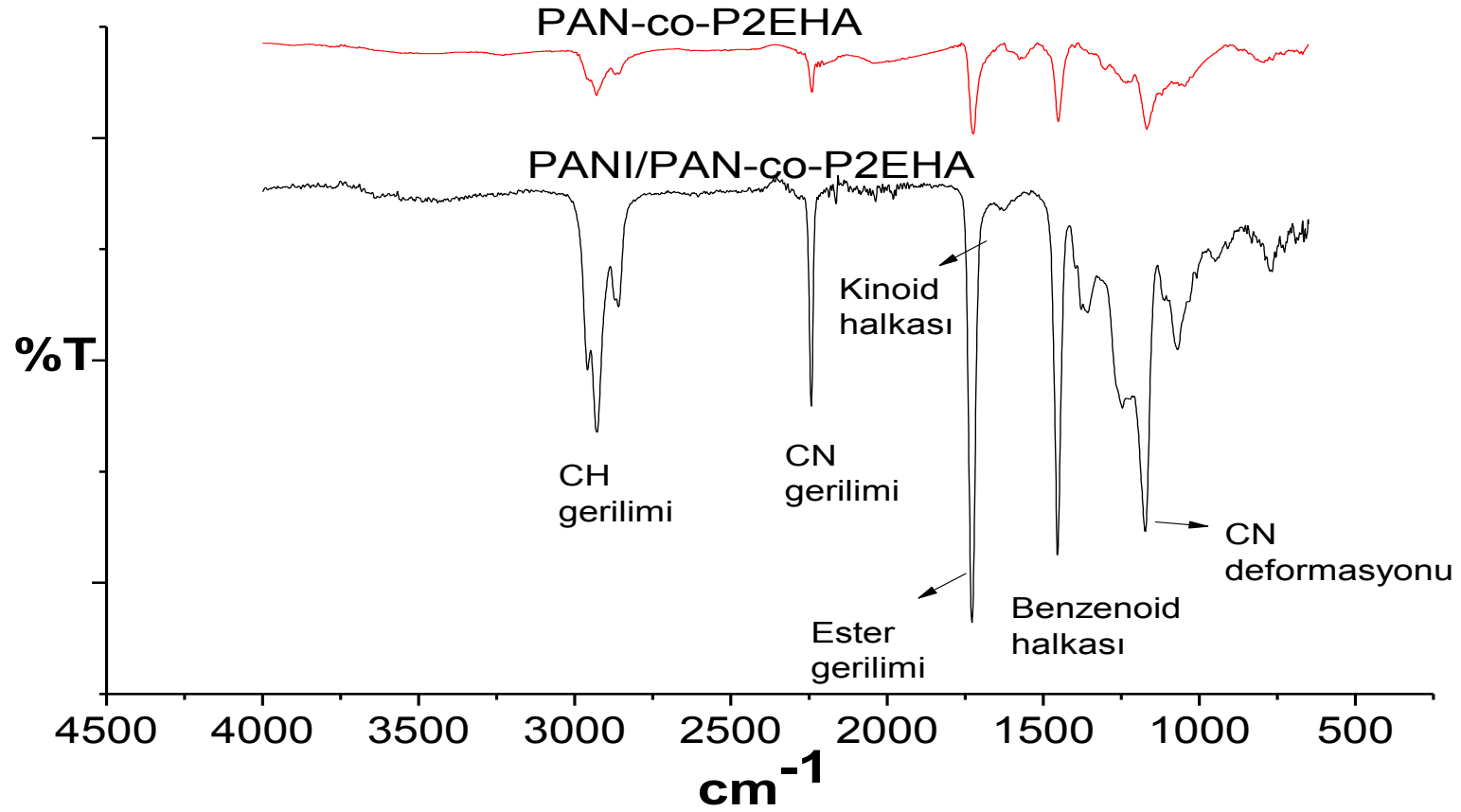
### 3.3. Karakterizasyon Analizleri

#### 3.3.1. FTIR Analizi

Nafion™, poli(akrilonitril-2etilheksil akrilat) kopolimerlerinin ve polianilin/Nafion™ ve polianilin-poli(akrilonitril-2etilheksil akrilat) kompozitlerinin kimyasal yapıları, bileşimlerdeki fonksiyonel grupların varlığı gibi değişimler FT-IR spektroskopisinde incelenmiş ve pik şiddetleri yorumlanmıştır. Kopolimer ve kompozitlerin pik şiddetleri ve değişimleri Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da gösterilmektedir.



Şekil 3.16. Nafion™ kopolimerinin ve Polianilin/Nafion™ kompozitinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.17. Poli(akrilonitril-2etilheksil akrilat) kopolimerinin ve Polianilin/Poli(akrilonitril-2etilheksil akrilat) kompozitinin FT-IR spektrumu

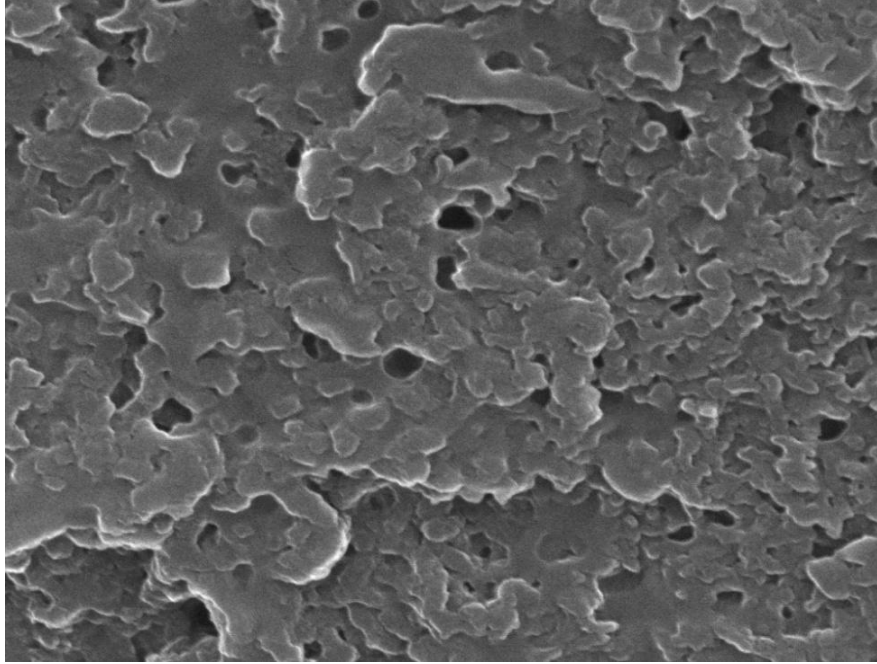
Şekil 3.15'deki spektrum incelendiğinde, Nafion™ kopolimerinin karakteristik pikleri olan simetrik ve asitmerik CF<sub>2</sub> gerilmesi sırasıyla 1142 ve 1208 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmektedir. Spektrumda, 1059 cm<sup>-1</sup>'de sülfon gerilmesi, 962 cm<sup>-1</sup>'de ise eter bağına karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Buna karşılık 1451 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik polianilinin benzenoid halkasının, 1615 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise polianilinin kinoid halkasının varlığından ileri gelmektedir.

Şekil 3.16 incelendiğinde, PAN-co-2EHA kopolimerine ait alifatik CH ve CN gerilimleri sırasıyla 2923 ve 2329 cm<sup>-1</sup>'de varlığını gösterir. Kopolimerde metil akrilattaki ester gerilimleri 1728 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Polianilinin ana karakteristik pikleri olan kinoid ve benzenoid halkaları sırasıyla 1643 cm<sup>-1</sup>'de ve 1597 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 1322 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise polianilindeki CN grubunun açılma deformasyonunu işaret eder.

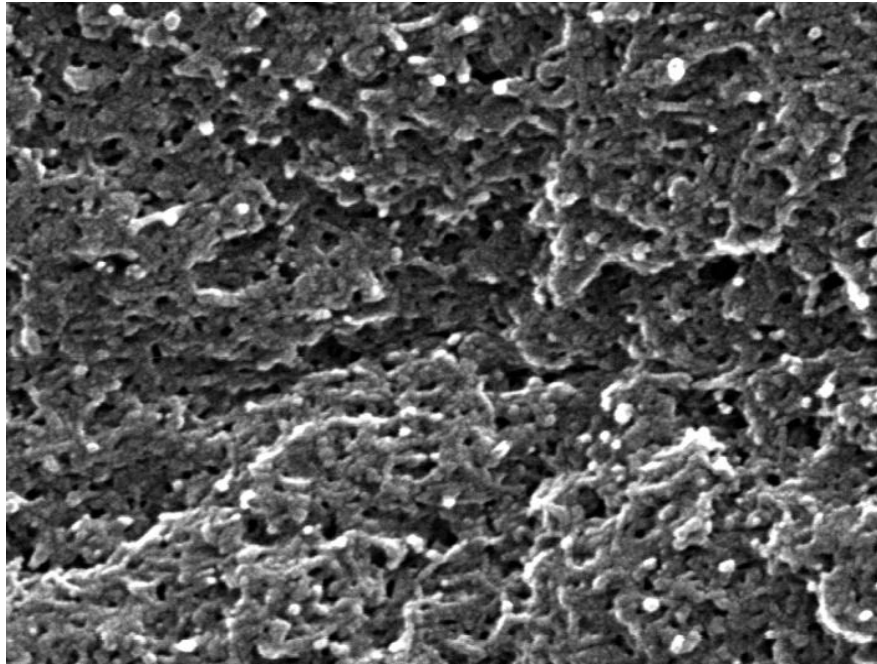
### 3.3.2. SEM Görüntüleri

Adsorban olarak kullanılmak üzere hazırlanan PANI/Nafion™ ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de verilmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde, PANI/PAN-co-P2EHA kompozitinin PANI/Nafion™ kompozitine göre daha homojen ve sık bir gözenek yapısına sahip olduğu görülebilmektedir. PANI/PAN-co-P2EHA kompozitinin 33-56 nm aralığında, PANI/Nafion™ kompozitinin ise 80-170 nm aralığında değişen gözenek çapına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu morfolojik farklılığın kompozitlerin elde edildiği kopolimerlerin farklı yapısal özelliklere sahip olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

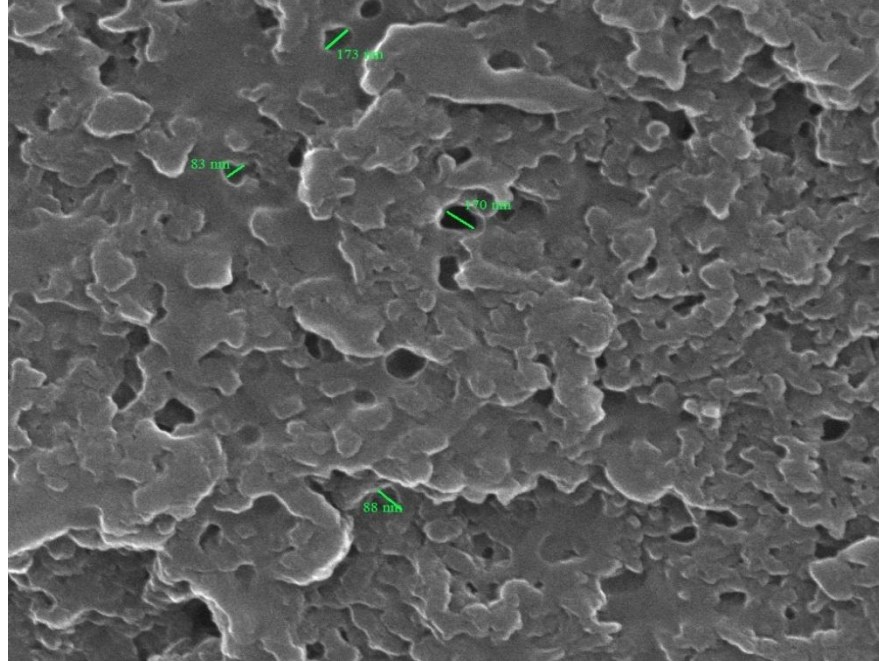


(a)

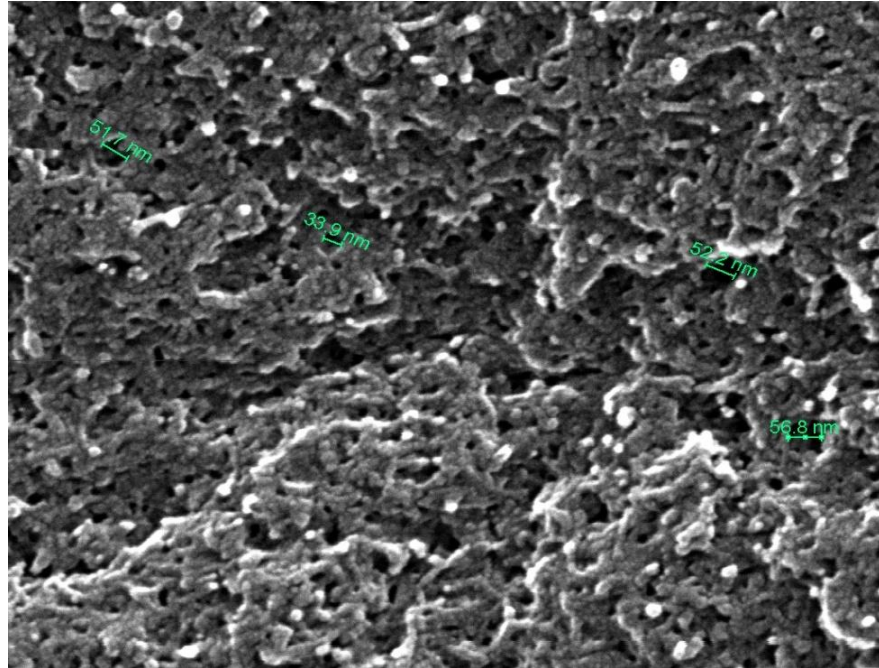


(b)

Şekil 3.18. SEM görüntüleri a) PANI/Nafion™ b) PANI/PAN-co-P2EHA



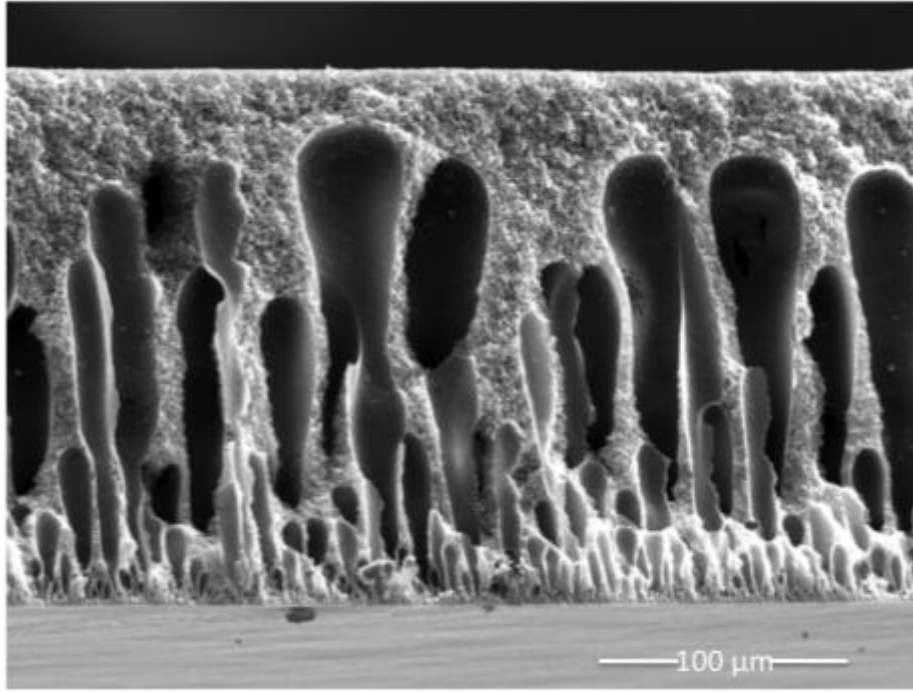
(a)



(b)

Şekil 3.19. a) PANI/Nafion<sup>TM</sup> b) PANI/PAN-co-P2EHA gözenek boyutları

Nanokompozit membran hazırlarken kullanılan PAN-co-PBA kopolimeri ile herhangi bir katkılama yapmadan membran hazırlanmış ve yüzey morfolojisini incelemek için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 3.19 PAN-co-PBA membranının kesitsel morfolojisini göstermektedir.



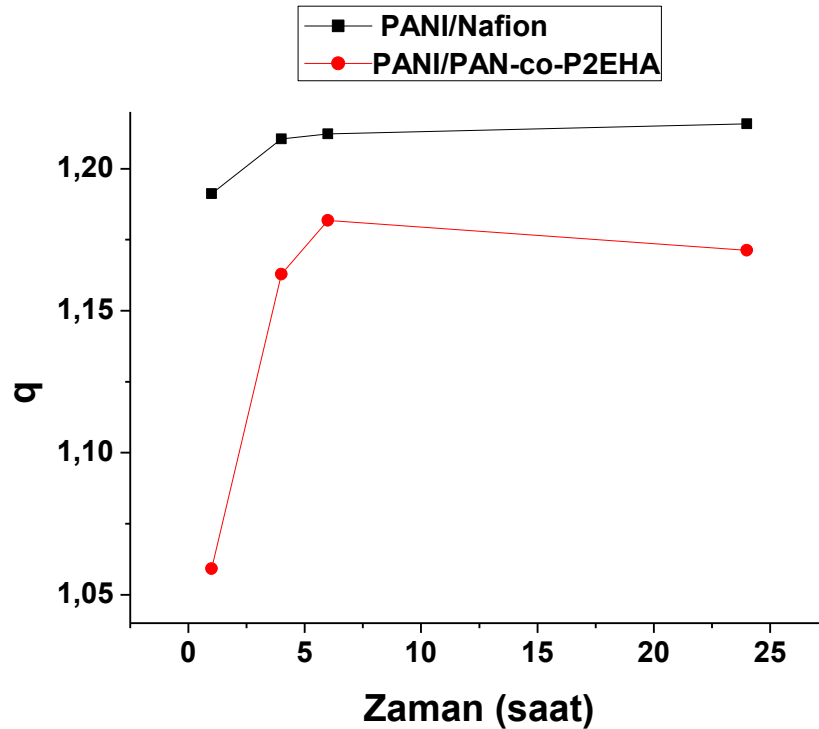
Şekil 3.20. PAN-co-PBA membranının kesitsel morfolojisi [45]

PAN-co-PBA membranı ile sonlu-uç filtrasyon yöntemi kullanılarak krom tutulum testleri uygulanmıştır. Fakat membranın krom tutulumu sağlayamamış gözenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, membranın birbirinden farklı kavitelere sahip heterojen yüzeyi bu sonucun nedeni olarak yorumlanmıştır. Ayrıca kesit morfolojisinde görüldüğü üzere gözenek boyutu yaklaşık 250 μm'ye kadar çıkmaktadır. Bu büyükte gözenek boyutuna sahip membranın Cr(VI) iyonu tutulumu için elverişsiz olduğu anlaşılmıştır.

### 3.3.3. Su Tutma Kapasiteleri

Su tutma kapasitesi, nanokompozitlerin proton iletkenliğini doğrudan etkileyen bir parametredir. Kullanılan yöntemlerde, su molekülleri taşıyıcı rol üstlendiği için nanokompozitlerin şişme özelliği göstermeden belirli miktar su tutması beklenir [29]. Diğer taraftan aşırı su tutulumu membranda boyut değişimine neden olabilir. Bu nedenle, kontrol edilen su tutma kapasitesi nanokompozit malzemelerin Cr(VI) tutulumunda performanslarını belirleyen önemli bir özellik olduğu düşünülebilir.

PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitlerinin kuru ve ıslak tartımlarından hesaplanan su tutma kapasiteleri Çizelge 3.10'da verilmiştir. Ayrıca kompozitlerin su tutma dereceleri Eşitlik 2.6'ya göre hesaplanmış ve zamana karşılık grafikleri Şekil 3.20'de gösterilmiştir.



Şekil 3.21. PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-co-P2EHA kompozitlerin su tutma dereceleri



Çizelge 3.10. Kompozitlerin su tutma kapasiteleri

<b>Kompozit</b>	<b>Su Tutma Kapasitesi (%)</b>
PANI/Nafion™	26,5
PANI/PAN-co-P2EHA	10,1

Sonuçlar incelendiğinde kompozitlerin maksimum su tutma seviyesine 4-6 saat içerisinde ulaştığı görülmüştür. Sentezlenen kompozitlerden PANI/Nafion™ kompozitinin su tutma kapasitesi %26,5, PANI/PAN-co-P2EHA kompozitinin kapasitesi ise %10,1 olarak belirlenmiştir.

Su tuma kapasiteleri arasındaki farkın membranların matrisini oluşturan kopolimerlerin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nafion, iyonomer olarak adlandırılan, iyonik özelliklere sahip ilk sentetik polimer olup perfulorosulfonik asit membranlar sınıfına girer. Hidrofobik politetrafuloroetilen tipi omurgaya (backbone) sahip olan Nafion, zincir sonlarında sulfonik asit ( $\text{SO}_3\text{H}^+$ ) grupları bulundurur. Sulu ortamda sulfonik asit grubundaki  $\text{H}^+$  iyonları hareketli hale gelirken negatif sulfon ( $\text{SO}_3^-$ ) iyonları zincirde hareketsiz kalır. Pozitif iyonlar  $\text{SO}_3^-$  grupları arasında hareket ederken iyon iletkenliğini sağlamış olur [46]. Bir membran için su tutma kapasitesi ne kadar fazla ise iletkenliğin ve dolayısıyla taşınımın da fazla olması beklenir.

Kullanılan iki nanokompozit için Cr(VI) uzaklaştırma verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri göz önüne alındığında PANI/Nafion™ kompozitinin daha az gözenekli bir yapıya sahip olmasına rağmen daha yüksek su tutma kapasitesi, bu kompozitin Cr(VI) uzaklaştırmada daha etkili olduğunu göstermiştir.

Dolayısıyla, her ikisi de gözenekli yapıya sahip olan asimetric PAN-co-PBA membranı ile PANI/PAN-co-PBA kompozit membranının Cr(VI) uzaklaştırma performansları değerlendirildiğinde, polianilin'in içeriğindeki fonksiyonel gruplar sayesinde Cr(VI)

tutulunda etkili olduğu anlaşılmıştır. Her ikisi de aynı miktarda polianilin içeren PANI/Nafion<sup>TM</sup> ve PANI/PAN-coP2EHA kompozitlerinin Cr(VI) tutma performansları değerlendirildiğinde ise su tutma kapasitesinin gözenek yapısından daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun suyun taşıyıcı özelliği ile ilgili olduğu düşünölmektedir.

#### 4. SONUÇ

Sunulan tez çalışmasında, sudan Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için nanofiltrasyon ve adsorpsiyon olmak üzere iki farklı yöntem önerilmiştir. Bu yöntemlerde kullanılmak üzere yeni kompozitler geliştirilmesi ve Cr(VI) uzaklaştırma işleminin kinetik ve termodinamik olarak araştırılması amaçlanmıştır.

Poli(akrilonitril-butil akrilat) ve Poli(akrilonitril-terciyer butil akrilat) kopolimerleri iletken bir polimer olan polianilin ile nanogözenekli kompozit membranlar haline getirilmiştir. Bu membranların Cr(VI) uzaklaştırma testleri sonlu-uç (dead-end) filtrasyon sistemi kullanılarak yapılmıştır. Kompozit membrandaki polianilin miktarının Cr(VI) giderimi üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla öncelikle kullanılan kopolimerden biri olan PAN-co-PBA asimetrik membranı hazırlanmıştır. Asimetrik membran Cr(VI) uzaklaştırmada başarısız olduğu görülmüştür. Daha sonra, PAN-co-PBA ve PAN-co-tPBA kopolimerleri ile çeşitli polianilin oranına sahip membranlar hazırlanarak test edilmiştir. Testler sonucunda kompozit membrandaki polianilin miktarının artmasıyla Cr(VI) gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. Başlangıç Cr(VI) derişiminin süzöntü akımı üzerine etkisini araştırma amacıyla 50 mg/L ve 250 mg/L olmak üzere iki farklı derişime sahip Cr(VI) çözeltileri besleme akımı olarak kullanılmıştır. Bu araştırmaların sonunda, membranların 50 mg/L derişimindeki Cr(VI) çözeltisindeki Cr(VI) iyonlarını verimli bir şekilde uzaklaştırdığı fakat derişim 250 mg/L değerine çıktığında bu verimin düştüğü görülmüştür.

Cr(VI) giderim verimini arttırmak ve Cr(VI) uzaklaştırılması işlemini kinetik ve termodinamik olarak incelemek amacıyla adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır.

Adsorpsiyon yönteminde adsorban olarak kullanılmak üzere polianilin/Nafion<sup>TM</sup> ve polianilin/poli(akrilonitril-2-etilheksil akrilat) kompozitler hazırlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri üç farklı sıcaklıkta ve üç farklı başlangıç Cr(VI) derişimi

kullanılarak yürütülmüştür. Bu deneyler sonunda sıcaklık artışının PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompozitinin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı, diğer taraftan PANI/PAN-co-P2EHA kompozitinin adsorpsiyon kapasitesini azalttığı görülmüştür. Başlangıç Cr(VI) derişimindeki artış ise kompozitlerin adsorpsiyon verimini azaltmakla birlikte adsorpsiyon kapasitelerini arttırmıştır.

Deneylerde elde edilen veriler kullanılarak Cr(VI) uzaklaştırma prosesi kinetik olarak incelenmiştir. Bu bağlamda verilerin sözde-birinci-dereceden ve sözde-ikinci-dereceden kinetik modele uygunluğu araştırılmıştır. Analizler kompozitler üzerine Cr(VI) adsorpsiyon sürecinin sözde-ikinci-dereceden yürüyen bir süreç olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyon prosesi için yapılan izoterm çalışmaları kapsamında elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduskevich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Sonuçlar, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğunu göstermiştir. Bu, adsorpsiyon prosesinin homojen bir yüzey üzerine gerçekleştiğini işaret eder. Dubinin-Raduskevich modeli ile hesaplanan adsorpsiyon enerjisi değerleri ise bize gerçekleşen her iki adsorpsiyon sürecinin de fiziksel olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyon olayı elde edilen verilerin Van't Hoff denkleminde uygulanmasıyla termodinamik olarak da incelenmiştir. Elde edilen negatif Gibbs serbest enerji değişimi değerleri adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermiştir. Polianilin/Nafion<sup>TM</sup> kompoziti üzerine gerçekleşen adsorpsiyon sonucu pozitif serbest entalpi değişimi değeri bulunmuştur. Bu sonuç bize, adsorpsiyonun endotermik gerçekleşen bir süreç olduğunu kanıtlamıştır. Diğer taraftan PANI/PAN-co-P2EHA kompoziti üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun bulunan negatif entalpi değişimi değerinden ekzotermik gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermiştir.

Kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değeri sonucunda PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompozitinin PANI/PAN-co-P2EHA kompozitine kıyasla Cr(VI) gideriminde daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Kompozit adsorbanların FTIR ve SEM yöntemleri ile kimyasal ve morfolojik yapısı incelendiğinde PANI/PAN-co-P2EHA kompozitinin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kompozitlerin su tutma kapasiteleri araştırıldığında ise PANI/Nafion<sup>TM</sup> kompozitinin daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Bu sonuçlar ışığında, gözenekli yapıya sahip kompozitler arasında içeriğindeki polianilin miktarı Cr(VI) uzaklaştırma verimi üzerinde büyük ölçüde etkili olduğu sonucuna varılmıştır. İçeriğinde aynı miktarda polianilin içeren kompozitler arasında ise Cr(VI) uzaklaştırma verimini belirleyen faktörün büyük ölçüde kompozitlerin su tutma kapasitesi olduğu sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Donais, M. K., Henry, R., Rettberg, T., Chromium speciation using an automated liquid handling system with inductively coupled plasma—mass spectrometric detection, *Talanta*, 49(5), 1045-1050, 1999.
- [2] Acar, F. N., Malkoc, E., The removal of chromium (VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L, *Bioresource Technology*, 94(1), 13-15, 2004.
- [3] Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M. F. C. F., Forster, C. F., Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant *Myriophyllum spicatum*, *Process Biochemistry*, 39(2), 179-183, 2003.
- [4] Mondal, B. C., Das, D., Das, A. K., Synthesis and characterization of a new resin functionalized with 2-naphthol-3, 6-disulfonic acid and its application for the speciation of chromium in natural water, *Talanta*, 56(1), 145-152, 2002.
- [5] World Health Organization, *Guidelines for Drinking Water Quality, Recommendation*, vol. 1, World Health Organization (WHO), Geneva, 1993.
- [6] Che L., Ye-Qing L., Bao-Lin D., Catalysis of manganese(II) on chromium(VI), *Pedosphere* 17(3), 318-323, 2007.
- [7] Bohdziewicz J., Removal of chromium ions (VI) from underground water in the hybrid complexation-ultrafiltration process, *Desalination* 129, 227–235, 2000.
- [8] Okamoto Y., Nomura Y., Iwamaru K., High preconcentration of ultra-trace metal ions by liquid-liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes, *Microchemical Journal* 65, 341–346, 2000.
- [9] Li L., Dong J., Nenoff T.M., Lee R., Desalination by reverse osmosis using MFI zeolite membranes, *Journal of Membrane Science* 170, 309, 2004.
- [10] Salt, Y., Dinçer, S., An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes, *Sigma*, 4, 2006.
- [11] Osada, Y., Nakagawa, T., *Membrane Science and Technology*, CRC Press, 1992.
- [12] Khulbe, K. C., Feng, C. Y., Matsuura, Takeshi, *Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy*, Springer US.
- [13] Cardew, P.T., Le, M.S., *Membrane Processes: A Technology Guide*, Athenacum Press Ltd., Chapters 1-5, England, 1998.
- [14] Judd, S. Jefferson, B., *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Reuse*, Elsevier, UK, 14-74, 2003.
- [15] Rosenberg, M., Current and future applications for membrane processes in the dairy industry. *Trends in Food Science & Technology*, 6(1), 12-19, 1995.
- [16] Singh, R., *Industrial Membrane Separation Processes*, Chemtech, 4, 33-44, 1998.
- [17] Cheremisinoff, N.P., *Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies*, Butterworth-Heinemann, USA, 2002.
- [18] Ho, W. W., Sirkar, K. K., *Membrane Handbook*. Springer US, 1992.
- [19] Erkut, E., Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2008.
- [20] Karadağ, A., Endüstriyel atık sulardan bazı metal iyonlarının biyoadsorbent

- kullanarak giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, 2008.
- [21] Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H., Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 473-482, 2009.
- [22] Kayacan S., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2007.
- [23] Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W., Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochemistry* 37, 1421-1430, 2002.
- [24] Langmuir I, *Journal of American Chemical Society*, 40, 1368, 1918.
- [25] Freundlich, H. M. F., Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry* 57(385), 292, 1906.
- [26] Dubinin M.M., The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, *Chemical Reviews* 60, 235-241, 1960
- [27] Hobson J.P., Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure, *The Journal of Physical Chemistry*, 1969.
- [28] Ho, Y. S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465, 1999.
- [29] Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39, 1898.
- [30] Basibuyuk, M., Forster, C. F., An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38(9), 1311-1316, 2003.
- [31] Ho, Y. S., McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 115-124, 1998.
- [32] Neelakandan, C., Pugazhenthii, G., Kumar, A., Preparation of NO modified PMMA-EGDM composite membrane for the recovery of chromium (VI), *European Polymer Journal*, 39(12), 2383-2391, 2003.
- [33] Sankır, M., Bozkır, S., Aran, B., Preparation and performance analysis of novel nanocomposite copolymer membranes for Cr (VI) removal from aqueous solutions, *Desalination*, 251(1), 131-136, 2010.
- [34] Sachdeva, S., Kumar, A., Preparation of nanoporous composite carbon membrane for separation of rhodamine B dye, *Journal of Membrane Science*, 329(1), 2-10, 2009.
- [35] Tasselli, F., Donato, L., Drioli, E., Evaluation of molecularly imprinted membranes based on different acrylic copolymers, *Journal of Membrane Science*, 320(1), 167-172, 2008.
- [36] Thamilarasu, P., Karunakaran, K., Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on removal of Cr (VI) by activated carbon prepared from *Ricinus communis* seed shell, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(1), 9-18, 2013.

- [37] Li, Q., Sun, L., Zhang, Y., Qian, Y., Zhai, J., Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II) and Cr (VI) by polyaniline/humic acid composite, *Desalination*, 266(1), 188-194, 2011.
- [38] Gholipour, M., Hashemipour, H., Mollashahi, M., Hexavalent chromium removal from aqueous solution via adsorption on granular activated carbon: Adsorption, desorption, modeling and simulation studies, 2006.
- [39] Esfandian, H., Jafari, M., Alizadeh, M., Rahmati, H. T., Katal, R., Synthesis of polyaniline nanocomposite and its application for chromium removal from aqueous solution, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 18(4), 250-260, 2012.
- [40] Albadarin, A. B., Al-Muhtaseb, A. A. H., Al-Laqtah, N. A., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N., Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts, *Chemical Engineering Journal*, 169(1), 20-30, 2011.
- [41] Annadurai, G., Ling, L. Y., Lee, J. F., Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 337-346, 2008.
- [42] Atkins P.W., *Concepts in Physical Chemistry*, 1995.
- [43] Bozkır, S., Preparation And Performance Analysis Of Acrylonitrile Based Nanocomposite Membranes For Chromium (VI) Removal From Aqueous Solutions, *Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojileri*, Ankara, 2010.
- [44] Cleseri L.S., Greenberg A.E., Trusells R.R., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed., American Public Health Association, Washington, 1989.
- [45] Aran B., Preparation of high performance acrylonitrile copolymers, *Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojileri*, Ankara, 2009.
- [46] Ho W.S., Sirkar K.K., *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 236–237, 1992.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞENYUVA, Elif Aslıgül  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 03.08.1988 Adana  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 (312) 292 43 92  
Faks : 0 (312) 292 43 72  
e-mail : easenyuvaetu.edu.tr

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2011
Yüksek Lisans	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	2013

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2013	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayımlar

Şenyuva E.A., Semiz L., Sankır M., Nanoporous composites for chromium(VI) recovery from water: a kinetic and thermodynamic approach, Advanced Materials World Congress (September 16-19), Çeşme Altın Yunus - İzmir, TURKEY, 2013: 112

Semiz L., Senyuva E.A., Sankır M., Highly chlorine tolerant polymeric coatings for reverse osmosis membranes, Advanced Materials World Congress (September 16-19), Çeşme Altın Yunus - İzmir, TURKEY, 2013: 65