



BENTONİT-POLİAKRİLOAMİDOKSİM KOMPOZİTİNE Pb^{2+} ve UO_2^{2+} ADSORPSİYONU

Selçuk Şimşek*, Ulvi Ulusoy

Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 58140-SİVAS

Poliakrilonitril (PAN) ve Bentonit(B)-PAN yapıları, akrilonitril ve akrilonitril ile doyurulmuş bentonit çözeltisinin direk polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. PAN ve B-PAN kompozitine amidoksimeleştirme işlemi uygulanarak poliakriloamidoksime (PAO) ve B-PAO yapıları oluşturulmuştur. Tüm materyallerin yapısal analizleri, FT-IR, XRD ve SEM analiz yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Yapıların adsorpsiyon özellikleri ve adsorpsiyonu etkileyen, iyon derişimi, sıcaklık ve adsorpsiyon süresi gibi faktörler Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonları için araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinin Giles sınıflandırmasında L ve H tipi olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin PAO içerikleri göz önüne alındığında B-PAO kompozitinde saf PAO'ya göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. B'nin PAO yapısına girmesiyle Langmuire Denge sabitinin ($L \text{ mol}^{-1}$) PAO'da Pb^{2+} için 353, UO_2^{2+} için 1980, B-PAO da ise Pb^{2+} için 2180, UO_2^{2+} için 25900 sıralamasında ve anlamlı bir artışa neden olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun entalpi kontrollü olduğu bulunmuştur. Araştırma sonucunda kompozitin yeni bir adsorban olarak iki ve üç değerli katyonların ayrılmasında ve uzaklaştırılmasında pratik ve etkili bir şekilde kullanılacağı bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Poliakrilonitril, Bentonit, Kompozit, Adsorpsiyon, Uranyum, Kurşun

ADSORPTION OF Pb^{2+} , UO_2^{2+} ONTO BENTONITE POLYACRYLAMIDOXIME COMPOSITE

Polyacrylonitril (PAN) and bentonite (B)-PAN composites were prepared by direct polymerization of pure AN and AN saturated suspensions of B. PAN and the composite were subjected to amidoximation procedure to obtain PAO and B-PAO. FT-IR, XRD and SEM were employed to characterize their structures. The sorption dependency of the materials on ion concentration, temperature and kinetics were then investigated for Pb^{2+} and UO_2^{2+} . All isotherms were L and H type of the Giles classification. For both ions, the adsorption capacities of B-PAO composite were higher than that of pure PAO, when the PAO contents of composites were normalized to pure PAO. The introduction of B in to PAO significantly increased the Langmuir equilibrium constants ($L \text{ mol}^{-1}$), so as 353 and 2180 for Pb^{2+} 1980 and 25900 for UO_2^{2+} adsorption onto PAO and B-PAO respectively. The adsorption was enthalpy controlled. The studied features of the composites suggest that these materials should be considered amongst the new adsorbents. It is envisaged that the use of B-PAO composite will provide practicality and effectiveness for separation and removal procedures involving di/trivalent cations.

Keywords: Polyacrylonitrile, Bentonite, Composite, Adsorption, Uranium, Lead

* ssimsek@cumhuriyet.edu.tr

1. GİRİŞ

Endüstri devrimiyle başlayan ve günümüzde de devam eden üretim sürecinde çevre kirliliği ciddi sorun yaratmaktadır. Bu nedenle, atık içindeki metal kirleticiler arasında endüstriyel üretimde yaygın olarak kullanılan ve canlı üzerinde toksik etkili Pb, Co, Fe gibi ağır metaller yanı sıra U ve Th gibi nükleer enerjinin hammaddesi olarak kullanılan nadir metallerin geri kazanımları ayrı bir önem taşımaktadır. Metallerin geri kazanımları veya uzaklaştırılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemler kimyasal çöktürme, zardan süzme (membran filtrasyonu), çözücü özütlemesi (solvent extraction), iyon değişimi ve adsorpsiyondur (katı faza ekstraksiyon). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, kullanım kolaylığı ve maliyet avantajı nedeniyle en tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur [1,2]. Uygun bir adsorban yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek adsorpsiyon hızı, ekonomiklik ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip olmalıdır. Aktif karbon, kil, zeolit ve bazı polimerler yaygın olarak kullanılan adsorbanlar arasında anılmaktadır. Bunlardan, smektit grubu killerden olan montmorilonit/bentonit yüksek su tutma kapasitesi ve ekonomik adsorban özellikleriyle metal adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılırlar ancak adsorpsiyon ve kolon uygulamalarında sulu ortamlardaki agregasyon ve/veya koagülasyonları sonucu istenmeyen türde hidrodinamik özellikler oluşturmaları, bunların kullanımını sınırlayan özelliklerdir. Bir adsorban adayının yüzey modifikasyonu veya birden fazla adayın bileşimi ile oluşturulan melez (hibrit) adsorbanların kullanılması, istenmeyen adsorban özelliklerin giderilmesi için bir seçenektir.

Bu çalışmanın amacı, Bentonit (B)'in bir sentetik polimer olan poliakrilonitril (PAN) ile bentonit-poliakrilonitril (B-PAN) kompozitinin hazırlanması, PAN'ın yüzeylerinin amidoksim modifikasyonu ile poliakriloamidoksim (PAO) ve bentonit-poliakriloamidoksim (B-PAO) yapılarına dönüştürülmesi, bu yapıların adsorban özelliklerinin Pb²⁺ ve UO₂²⁺ için araştırılmasıdır.

2. DENEYSEL YÖNTEM

2.1 Verilerin Değerlendirilmesi

2.1.1 Adsorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon çalışmalarında ölçülen denge derişimleri kullanılarak, adsorplanan Q miktarları (mol kg⁻¹),

$$Q = \left[\frac{C_i - C_d}{g} \right] \times V$$

Denkliği ile hesaplanmıştır. Burada C_i; adsorplananın başlangıç derişimini (mol L⁻¹), C_d; denge derişimini (molL⁻¹), g; adsorplayıcının kütlesini (kg), V ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır.

Araştırmada, deneysel yolla elde edilen Q-C_d izotermelerinin değerlendirilmesinde sulu çözeltilerden adsorpsiyonların karakterizasyonunda genellikle tercih edilen Langmuir, ve Freundlich modelleri kullanılmıştır.

Bunlardan Langmuir modelinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezler adsorban yüzeyinde homojen dağılmış olup, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi bu merkezlerin dolması anlamına gelen adsorbana özgü şiddet özellikli bir büyüklüktür. Denklik

$$Q = \frac{K_L C_d X_L}{1 + K_L C_d}$$

ile verilir. Burada Q (mol kg⁻¹) her bir denge derişimine (C_d; mol L⁻¹) karşı gelen miktarı, X_L, maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mol Kg⁻¹) ve K_L (L mol⁻¹) ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir denge ifade eden parametredir.

Freundlich modelinde adsorpsiyon, adsorban yüzeyinin heterojen özelliği ile değişir ve denklem

$$Q = X_F C_d^\beta$$

ile verilir. Burada adsorplanan madde miktarı (Q/mol kg⁻¹), adsorpsiyon kapasitesi (X_F) ve yüzey heterojenliği (β, 0<β<1) olarak tanımlanan Freundlich sabitleri ile orantılıdır.

Oluşturulan Q-C_d izotermelerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak bulunan uyumluluk (regresyon) katsayısı 'r' ile denetlenmiştir. Bulunan 'r' değerlerine aşağıdaki t-regresyon testi uygulanmış [3] ve anlamlılık için p<0.01 eşiği seçilmiştir.

$$t = \frac{|r|\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

2.1.2 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon sırasında entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli 'μ', gazın μ=μ⁰+RTln(p/p⁰) kimyasal potansiyeline eşit olacağından

$$\ln(p/p^0) = (\mu - \mu^0)/RT = \Delta G/RT$$

$$\Delta G = RT \ln (p/p^0) = -RT \ln K$$

eşitliği yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında, K= 1/(p/p⁰) ilişkisi vardır. Burada ΔG adsorpsiyon serbest entalpisini

göstermektedir. Yukarıdaki bağıntılar kullanılarak ve seyreltik çözeltiler için basınç yerine derişim (C) alınarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile van't Hoff eşitliği bulunur.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_n = -\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{q_i}{RT^2}$$

Buradaki ΔH adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı (q_i) adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG), adsorpsiyon entalpisi (ΔH) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) arasındaki

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ilişkinin van't Hoff eşitliği ile birleştirilerek düzenlenmesinden ise,

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

denkliği elde edilir. Bu araştırmada, ilgilenilen adsorbana sabit bir derişimden 3 farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon çalışmasından adsorplanan miktar (mol kg^{-1}) ile denge derişimi (mol L^{-1}) arasındaki orandan K değerleri (dağılım katsayısı, L kg^{-1}) hesaplanmış ve bunların $\ln K - 1/T$ doğrusal ilişkisinden yararlanılarak; doğrunun eğim ve kesiminden ΔH ve ΔS hesaplanmıştır. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ilişkisinden de $T=298 \text{ K}$ için ΔG hesaplanmıştır.

2.1.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamaya yönelik araştırmalar bir sulu fazdan katı faza adsorpsiyonun ikinci dereceden bir kinetik ifade ile açıklanabileceğini kanıtlamıştır [4,5]. İkinci derece ifadesi yalancı ikinci derece adsorpsiyon denklemi olarak da bilinen

$$\frac{t}{Q_d} = \frac{1}{kQ_k^2} + \frac{t}{Q_k}$$

eşitliğidir. Burada Q_d (mol kg^{-1}) herhangi bir t süre (dk) sonunda deneysel hesaplanmış adsorplanan miktarı, k ($\text{mol}^{-1} \text{ kg dk}^{-1}$) ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini ve Q_k (mol kg^{-1}) ise deneylerden bulunan verilerden elde edilen ($t/Q_d - t$) grafiğinin yalancı ikinci derece denkleme uyumundan bulunan adsorpsiyonun sona erdiği durumdaki adsorplanan miktarın kuramsal değerini tanımlamaktadır. Adsorpsiyonun başlangıç hızının 'H' ($\text{mol kg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$) hesaplanmasında ise

$$H = kQ_k^2$$

denklemleri kullanılır.

Weber ve Morris'e [6] (1963) göre hız belirleyen basamağın adsorban parçacıkları içindeki taşınım (intraparticle diffusion) olması durumunda, ' k_i ' parçacık içindeki taşınım hız sabiti olmak üzere

$$Q_d = k_i t^{0.5}$$

denkliğine göre çizilen ($Q_d - t^{0.5}$) grafiğinin orijinden geçen bir doğru vermesi gerekir, aksi takdirde elde edilen grafik iki doğrusal bileşenden oluşur.

2.2. B-PAO Kompozitinin Hazırlanması

B-PAN hazırlamak için bentonit üzerine akrilonitril monomeri eklenmiş, karışım magnetik karıştırıcıda 15 dk karıştırıldıktan sonra akrilonitril fazlası dekantasyon ile alınmıştır. Kalan karışımda bentonit üzerindeki akrilonitril monomeri polimerleştirilerek PAN oluşumu sağlanmıştır. PAN ve B-PAN yapılarındaki siyano grubu içerikleri hesaplanarak amidoksimleştirme işlemi uygulanmıştır. Amidoksim modifikasyonu ile elde edilen poliakriloamidoksim (PAO) ve bentonit-poliakriloamidoksim (B-PAO) yapıları su ile yıkanarak kurutulduktan sonra, tanecik boyutu -100 µm olacak şekilde öğütülüp kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır.

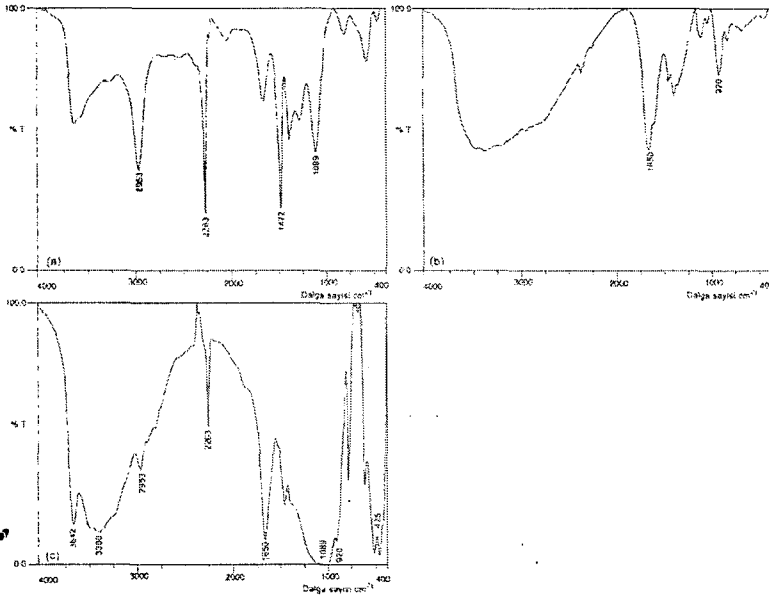
2.3. Pb²⁺ ve UO₂²⁺ Adsorpsiyonu

Tüm adsorpsiyon çalışmalarında 0.1 g adsorban 10 mL ilgilenilen iyon derişimini içeren çözelti ile etkileştirilmiş ve 24 saat bekletildikten sonra denge çözeltisindeki iyon derişimi ölçülmüştür. Bu araştırmalarda başlangıç adsorpsiyon pH'ı çalışılan metal iyonunun kendi ortam pH'ı olarak seçilmiştir.

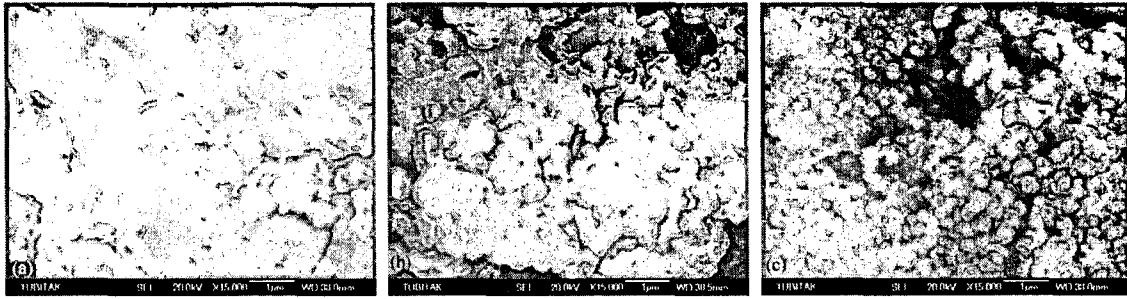
Pb²⁺ ve UO₂²⁺ iyon derişimlerinin saptanması işleminde önce Pb²⁺ için 1.2×10^{-4} - 4.8×10^{-3} mol L⁻¹ (25-1000 ppm) ve UO₂²⁺ için 9.3×10^{-5} - 3.7×10^{-3} mol L⁻¹ (25-1000 ppm) derişim aralığındaki çözeltilerden 50 µL alınarak 3 mL 6.9×10^{-5} molL⁻¹ PAR (pH=8.5 Tris-HCl tamponu) ile karıştırılmış, oluşan renkli kompleksin soğurum değerleri spektrofotometrik yöntemle (UV-VIS spektrofotometre, SHIMADZU, 160 A model, Japonya) Pb²⁺ için 520 nm'de UO₂²⁺ için ise 528 nm'de okunmuştur [7]. Ölçülen soğurum değerlerinden ayar eğrileri çizilmiş ve bu ayar eğrilerinden yararlanarak adsorpsiyon sonrası denge derişimleri saptanmıştır. Yöntemin doğruluğu Pb²⁺ için Arsenazo(III) kompleks oluşumunun UV-Vis spektrofotometrik, UO₂²⁺ için ise γ-spektrometrik [NaI(Tl) dedektör ile kombine maestro yazılım programı içeren] yöntemler ile denetlenmiştir.

3. DENEYSEL SONUÇLAR

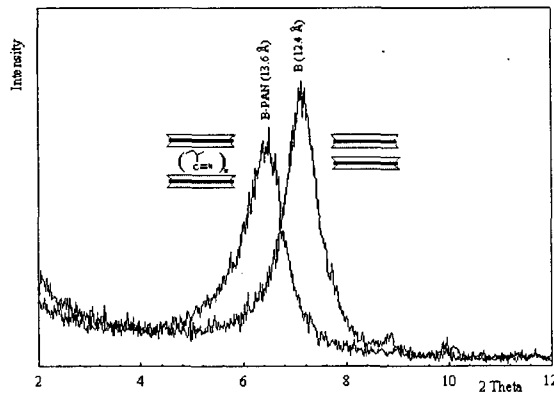
3.1 Yapısal Karakterizasyon



Şekil 1. PAN (a), PAO (b) ve B-PAO (c) yapılarının FT-IR spektrumları



Şekil 2. B (a), PAN (b) ve B-PAN (c) ile ilgili 15000 kat büyültmenin yapıldığı SEM görüntüleri

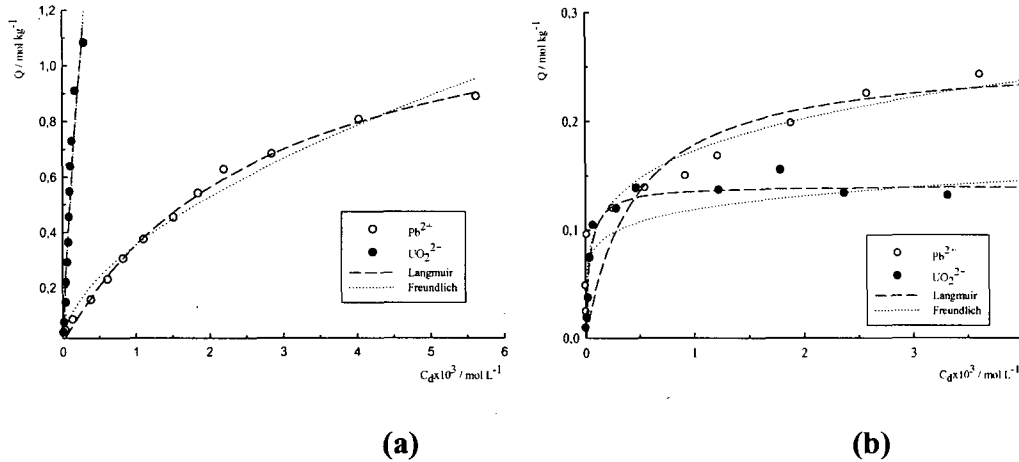


Şekil 3. B ve B-PAN'ın XRD spektrumları

PAN spektrumunda gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ ait 2200 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin PAO ve B-PAO kaybolması veya azalması, buna karşın 1650 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{N}$ ve $900-920 \text{ cm}^{-1}$ 'deki oxim grubundaki $\text{N}-\text{O}$ gerilimlerini tanımlayan piklerin PAO ve B-PAO'da gözlenmesi amidoksimleşme ile ilgili kanıtlardır. B ve PAN ile B-PAN'a ait SEM görüntüleri

kıyaslandığında B-PAN yüzey morfolojisi her iki yapıdan da farklıdır, B-PAN yüzeyi tomurcuklu görümlü (makro-gözenekli) bir morfoloji göstermektedir. B yapısına PAN katılması ile tabakalar arası uzaklık 12.4 Å'dan 13.6 Å'e açılmıştır.

3.2. Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4. Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu (a) PAO, (b) B-PAO

Çizelge 1. PAO ve B-PAO yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonu adsorpsiyon için izotermelerden türetilen Langmuir-Freundlich parametreleri (X_L ; maksimum adsorpsiyon kapasitesi)

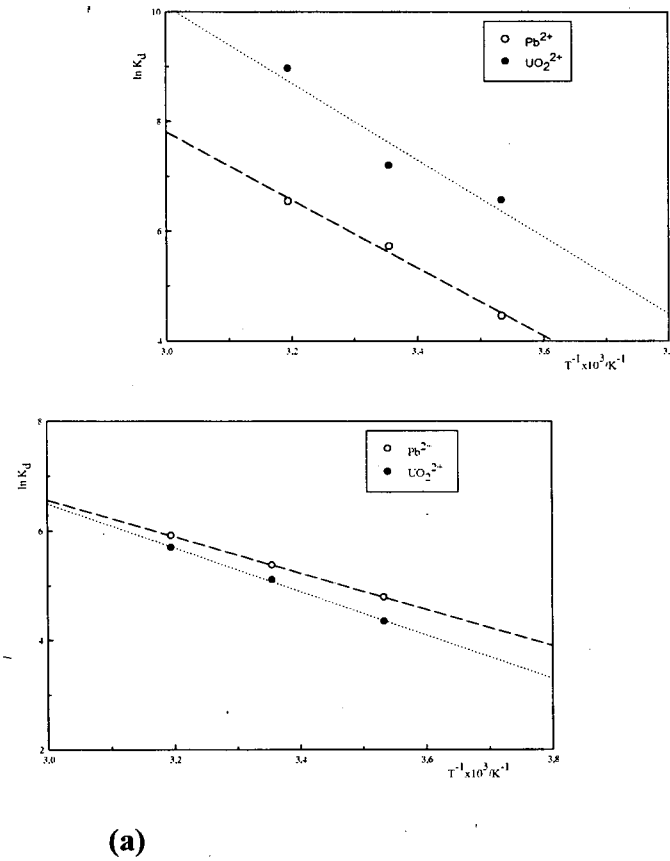
	Langmuir			Freundlich		
	$X_L / \text{mol kg}^{-1}$	$K_L / \text{L mol}^{-1}$	$*R^2$	a	β	$*R^2$
Pb^{2+}						
PAO	0.74	353	0.996	18.5	0.57	0.980
B-PAO	0.26 (1.04)**	2180	0.769	0.83	0.22	0.912
UO_2^{2+}						
PAO	0.31	1980	0.951	870	0.81	0.931
B-PAO	0.14 (0.56)	25900	0.963	0.32	0.15	0.791

* Adsorpsiyon parametrelerinin Langmuir ve Freundlich modellerine istatistiksel uyumu $p < 0.01$ eşğinde anlamlıdır

** Miktarlar B-PAO (1/4) yapısının içerdığı PAO içeriğine göre normalize edilmiştir

Elde edilen izoterm görünümünün, her iki adsorbanın da Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarına yüksek ilgisi (high affinity) olduğu ve adsorpsiyonun kimyasal nitelik gösterdiği anlamını taşıyan Giles sınıflandırmasına göre L ve H tipte olduğu bulunmuştur [8]. Deneysel adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumundan hesaplanan parametreler Çizelge 1'de sunulmuştur. Langmuir modelinden bulunan 'tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri, X_L ' kıyaslandığında sıralamanın $Pb^{2+} > UO_2^{2+}$ olarak PAO>B-PAO özellik gösterdiği görülür. Adsorpsiyonun enerjetik olarak istemliliğinin ölçüsü olan K_L değerleri kıyaslandığında B-PAO>PAO sıralamasında ve özellikle UO_2^{2+} için olmak üzere B-PAO lehine çok büyük bir artış olduğu görülmüştür. Bu durum, PAO'da metal iyonu ile kompleks oluşturmaya uygun amidoksim uçlarının her ikisi de güçlü Lewis asidi özellikteki Pb^{2+} ve UO_2^{2+} için çekiciliğinin B yapısında var olan Al-O ve Si-O uçlarının elektronegativite nedenli katkısı ile daha artması olarak yorumlanmıştır.

3.3. Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi



Şekil 5. Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu (a) PAO, (b) B-PAO

Çizelge 2. PAO ve B-PAO yapılarına Pb^{2+} and UO_2^{2+} adsorpsiyonunu ile ilgili termodinamik parametreler

$\Delta H/ kJ mol^{-1}$

$\Delta S/ J mol^{-1} K^{-1}$

$\Delta G/ kJ mol^{-1}$

R^2

Pb²⁺

PAO	54.9	247	-18.8	0.899
-----	------	-----	-------	-------

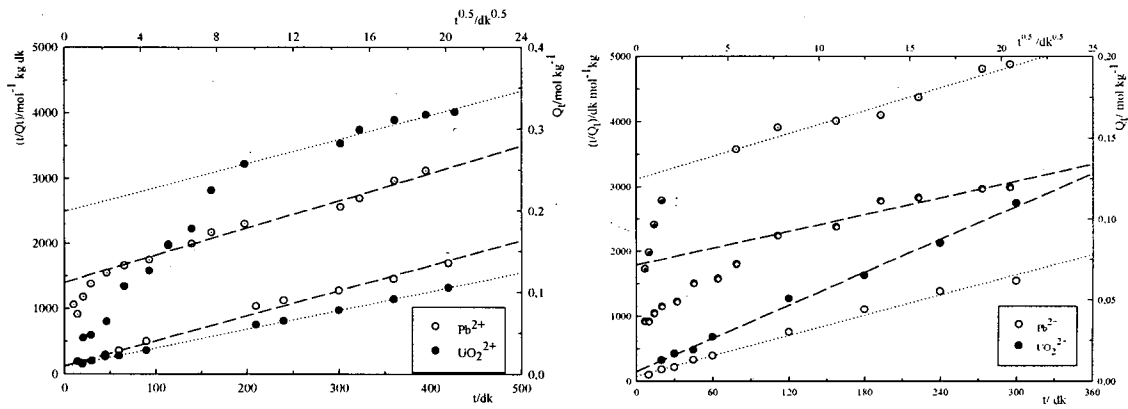
PAO-B	27.6	137	-13.3	0.999
-------	------	-----	-------	-------

UO₂²⁺

PAO	52.4	223	-13.9	0.992
-----	------	-----	-------	-------

PAO-B	33.4	154	-12.6	0.998
-------	------	-----	-------	-------

Çizelge 2'deki entalpi değişim değerleri bu araştırma için adsorpsiyonu, ısı alan, $\Delta H > 0$ (Endotermik), süreç olarak tanımlamaktadır. Bu araştırmanın konusu olan iyonların PAO ve B-PAO'ya adsorplanan miktarının artan sıcaklıkla artması, sonuç olarak bu adsorpsiyonun entalpi kontrollü bir süreç olduğunu göstermiştir [9]. Entropi değişimi de entalpide olduğu gibi beklenen dışında pozitif değerli, $\Delta S > 0$ olarak bulunmuştur. İdeal gaz adsorpsiyonunda gaz moleküllerinin katı faz yüzeyinde daha düzenli bir yapıya geçişi nedenli entropi değişimi negatif ($\Delta S < 0$) değerlidir. Bu araştırma için $\Delta S > 0$ bulgusu; iyonların katı fazda daha düzenli bir yapıya geçiyor olmasına rağmen, bir bütün olarak adsorpsiyon süreci sonucu katı-çözelti ara yüzeyindeki entropi değişimi olarak açıklanmıştır. Adsorpsiyon serbest entalpi değişimi (ΔG) beklenildiği gibi sürecin kendiliğinden olduğunu tanımlayan negatif değerli olarak bulunmuştur. Olayın adsorbanlara göre istemlilik derecesi PAO lehine ve $Pb^{2+} > UO_2^{2+}$ olarak bulunmuştur.

3.4. Adsorpsiyonunun Kinetik İncelenmesi

Şekil 3.24: Pb²⁺ ve UO₂²⁺ adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ifadesine (Doğrusal, t-Q_t) ve parçacık içine difüzyon modeline (Hiperbolik, t^{0.5}-Q) uyumu (a) PAO, (b) B-PAO

Çizelge 3. PAO ve B-PAO yapılarına Pb²⁺ and UO₂²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik hız parametreleri

$kx10^2 / \text{mol}^{-1} \text{kg min}^{-1}$	$Q_k / \text{mol kg}^{-1}$	$Q_d / \text{mol kg}^{-1}$	$Hx10^3 / \text{mol kg}^{-1} \text{min}$	R^2
---	----------------------------	----------------------------	--	-------

Pb²⁺					
PAO	5.7	0.24	0.25	3.3	0.988
B-PAO	3.2	0.18	0.19	1.0	0.990
UO₂²⁺					
PAO	12	0.34	0.32	14	0.996
B-PAO	1.4	0.12	0.12	0.2	0.991

* İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon, p<0.01

Çizelge 4. PAO ve B-PAO yapılarına Pb²⁺ and UO₂²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun parçacık içerisine difüzyon hız parametreleri

<u>k_ix10³/mol kg⁻¹min^{0.5}</u>		<u>*R²</u>
Pb²⁺		
PAO	6.7	0.937
B-PAO	3.3	0.958
UO₂²⁺		
PAO	6.2	0.968
B-PAO	2.6	0.920

* İstatistiksel olarak anlamlı korelasyon, p<0.01

Çizelgeden de görüldüğü gibi deneysel veriler hem yalancı ikinci derece [4] hem de Weber-Morris (1963) [6] modellerine uyumu istatistiksel olarak oldukça anlamlıdır (p<0.01), bu uyum deneysel olarak ulaşılan Q_d ile modelden hesaplanan Q_k değerlerinin yaklaşık aynı değeri veriyor olması ile sabittir. Weber-Morris modelinden hesaplanan parçacık içerisine difüzyon hızları da ikinci derece kinetik parametrelerle paralellik göstermektedir. İkinci derece hız denkleminde mükemmel uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi (birincisi adsorban yüzeyine hızlı taşınım, ikincisi ise parçacık içine taşınım ilgili) birlikte değerlendirilmesinden; adsorpsiyonun derişime bağlı, kimyasal olduğu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğu sonucuna varılmıştır [4, 5].

Bulunan hız sabiti, başlangıç hızı ve parçacık içerisine taşınım hız değerleri her iki iyon için de PAO>B-PAO sıralamasındadır. Burada da PAO'ya olan ilginin diğerlerine göre daha yüksek bulunması çarpıcıdır; B-PAO melez yapısına adsorpsiyon hızı PAO'ya göre azalmıştır. Bu durum araştırması yapılan melez adsorban aleyhine görünse de, iyon

adsorplanmış PAO asidik çözeltilerde hidroliz olarak amidoksim özelliğini kaybetmekte iken B-PAO yapıları bu tür çözeltilere direnç göstermekte yapısal özelliği değişmeden tekrar kullanılabilir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

B ve PAN bileşenleri ile oluşturulan B-PAN'ın FT-IR, XRD spektrumları ve SEM görüntülerinin yapısal karakterizasyon için kıyaslanmaları sonucu PAN'ın B yapısına katılarak melez yapılar oluşturdukları B'de tabakalar arası açılma olarak saptanmış, SEM görüntülerindeki morfolojik değişim izleri ise bunun kanıtı olarak değerlendirilmiştir. PAN bileşenli bu melez yapılardaki -CN uçlarının amidoksim dönüşürdüğü bunlar ile PAO, B-PAO'nun FT-IR spektrumlarının kıyaslaması ile kanıtlanmıştır. B-PAO ve Z-PAO yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiş ve bunun sonucu olarak her iki iyon ve yapılar için adsorpsiyonun pH=1-3 aralığında artan pH ile arttığı saptanmıştır. Bu da araştırma sürecinde izlenen iyonların çözeltilerindeki kendi pH değerlerinde çalışmanın doğruluğunu göstermiştir.

PAO ve B-PAO yapılarına Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyon çalışmaları sonucunda oluşturulan izotermelerin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu gösterilmiş, her iki modelden de maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin birbirini doğrular nitelikte olduğu saptanmış, kapasiteler PAO temelinde kıyaslandığında ise $Pb^{2+}>UO_2^{2+}$ olmak üzere B-PAO>PAO sıralamasında bulunmuştur. İyonların yapılara olan adsorpsiyon ilgisi PAO modifikasyonu ile birlikte anlamlı bir şekilde artmıştır. PAO ve B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi araştırılmasından, bir bütün olarak adsorpsiyon sürecinin endotermik (ısı alan) ve artan entropi özelliklerini taşıdığı ancak negatif değerli serbest entalpi değerleri ile kendiliğinden yürüdüğü sonuçları bulunmuştur. PAO ve B-PAO'ya Pb^{2+} ve UO_2^{2+} adsorpsiyonu kinetiğinin araştırılması sonuçları adsorpsiyon sürecinin hem yalancı ikinci dereceden kinetik modele hem de Weber-Morris modeline uyduğunu göstermiştir. Her iki modelden de elde edilen hız sabitleri, her iki iyon için de PAO>B-PAO sıralamasında bulunmuştur. Modellerle ilgili sonuçların kıyaslanmasından ise adsorpsiyon hızını belirleyen basamağın kimyasal adsorpsiyon olduğu görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

- [1] Wang, Y.H., Lin, S.H., Juang, R.S., 2003. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low cost adsorbents, *J. Hazard. Mat.*, B102, 291-302
- [2] Gou, X., Zhang, S., Shan, X.Q., 2007, Adsorption of metal ions on lignin, *J. Hazard. Mat.*, , doi:10.1016/j.hazmat.2007.05.065
- [3] Miller, C.J., Miller, J.N., 1988. *Statistics For Analytical Chemistry 2.*, Ellis Horwood Limited, England
- [4] Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochemistry*, 34, 451-465
- [5] Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., Mitric, M., 2006. Removal of Co^{2+} from aqueous by hydroxyapatite: *Water Research* , 40, 2267-2274
- [6] Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-60.
- [7] Thompson, S.W., Byrne, R.H., 1988. Indicator ligands in metal complexation studies: role of 4-(2-pyridylazo) resorcinol in europium carbonate equilibrium investigations, *Anal. Chem.*, 60, 19-22
- [8] Giles, C., D'Silva, A. P., Easton, I.A., 1974. A General Treatment and Classification of The Solute Adsorption Isotherms, *J. Colloid and Interface Soc.*, 47, 3, 766-778
- [9] Atun, G., Hisarlı, G.; Tunçay, M., 1998. Adsorption of safranin-O on hydrophilic and hydrophobic glass surfaces, *Coll Surf.*, 143, 27-33