

AMİDOKSİME-POLİMER AĞYAPILAR İLE BAKIR(II) İYONU ADSORPSİYONU

Berna Saraçoğlu-Kaya

Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140, SİVAS

berna@cumhuriyet.edu.tr

<https://orcid.org/0000-0003-4706-5146>

Özet- Bu çalışmada polietilen glikol (PEG 35000MA)'ün akrilonitril içerisindeki çözeltisinin gama ışınları ile 14 ve 60kGy'e ışınlaması sonucu elde edilen IPN (İççe-geçmiş Polimer Ağyapı-Interpenetrating Polymer Network)'un hidroksilamin ile amidoksimeleştirilmesi sonucu elde edilen amidoksime-polimer ağyapı (amidoksime-IPN) adsorban olarak sulu ortamdan bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için denenmiştir. Amidoksimeleştirilmiş IPN ile gerçekleştirilen bakır(II) iyonu adsorpsiyonuna pH (2-10) etkisi kesikli sistemde 25°C de incelenmiş, optimum pH değeri 8 olarak bulunmuştur. Atık su pH'ı olan pH=6 ve deniz suyu pH'ı olan pH=8 için yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen denel izotermilerin, Langmuir ve Freundlich izotermine uyumu incelenmiştir. Bakır(II) iyonu derişimi UV-VIS spektrofotometresi ile IPN'in yapı analizleri ise FTIR spektrofotometresi ile saptanmıştır. Karıştırmalı-kesikli sistemde 25°C'de ve pH=8'de, her iki doza ışınlanmış IPN için de 800 mg_{Cu}/g_{IPN}'in üzerinde adsorpsiyon değerlerine ulaşılmıştır. Sonuç olarak amidoksime-IPN'lerin, 25°C'de pH>6'da bakır(II) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması ve geri kazanımı için verimli bir adsorban olarak kullanılabilceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: IPN, amidoksimeleştirme, bakır, adsorpsiyon

AMIDOXIME-POLYMER NETWORKS FOR COPPER (II) ION ADSORPTION

Abstract- In this study, IPN (Interpenetrating Polymer Network) was obtained by irradiating the solution of polyethylene glycol (PEG 35000MA) in acrylonitrile with gamma rays to 14 and 60kGy doses. The amidoxime-polymer network (amidoxime-IPN) obtained by amidoximization of IPN with hydroxylamine was tested for adsorption of copper (II) ions from aqueous media. The effect of pH (2-10) on copper (II) ion adsorption performed with amidoxime-IPN was investigated in batch system at 25 °C and optimum pH value was found to be 8. The compatibility of the experimental isotherms obtained from the adsorption studies for the wastewater pH=6 and the seawater pH=8 to Langmuir and Freundlich isotherms were investigated. UV-VIS spectrophotometer was used for copper (II) concentration and the structure analysis of IPN was determined by FTIR spectrophotometer. Adsorption values above 800 mg_{Cu}/g_{IPN} were reached for both doses irradiated IPN at 25 °C and pH = 8 in the mixed-batch system. As a result, amidoxime-IPNs can be used as an efficient adsorbent for the removal and recovery of copper (II) ions at pH> 6 at 25 °C.

Key words: IPN, amidoximation, copper, adsorption

I. GİRİŞ

Bugün çevre kirliliğinin nedenlerinden biri olan sulu ortamlardaki ağır metaller genellikle maden, metal ve kimya endüstrisi atık sularında bulunur. Zamanla yüzey sularına karışan bu atık suların, ekolojik dengeyi bozduğu ve canlı organizma üzerinde zararlı etkiler bıraktığı gözlenmiştir. Bu ağır metallere bakır, çevre bilimcilerin üzerinde oldukça fazla çalışma yaptığı toksik özelliğe sahip bir ağır metaldir. Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ni (1988) değiştiren Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine (2004, değişiklikler 2008, 2010, 2011, 2012) göre bakırın 1. 2. 3. ve 4. kalite sularında bulunabileceği en yüksek miktarlar Tablo 1'de verilmiştir [1].

Tablo 1. Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine (2004) göre su kalite sularında bakırın bulunabileceği miktar (Su kalite sınıfları, I. Yüksek kaliteli su, II. Az kirlenmiş su, III. Kirlenmiş su, IV. Çok kirlenmiş su)

Su kalite sınıfları	I	II	III	IV
Sıcaklık (°C)	25	25	30	> 30
pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0 dışında
Cu (ppm)	0.02	0.05	0.20	> 0.20

Toksik özelliği nedeniyle sulu ortamlardan uzaklaştırılması gereken bakır(II) iyonu, aynı zamanda sahip olduğu teknolojik önem nedeniyle deniz suyundan (0.01 ppm) geri kazanılma çalışmaları yapılması da gerekli olan bir ağır metaldir. Bu nedenlerle bakır(II) iyonun sulu ortamlardan uzaklaştırılması ve aynı zamanda geri kazanımı için günümüze kadar geliştirilmiş pek çok yöntem vardır.

Bakır(II) iyonun sulu ortamlardan uzaklaştırılması ve aynı zamanda geri kazanımı için kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon, diğer yöntemlere olan üstünlüğü nedeniyle en çok kullanılan yöntem haline gelmiştir. Araştırmacılar, adsorpsiyon yöntemi için kullanılan pek çok biyolojik, organik ve inorganik kökenli adsorban geliştirmiştir [2-6]. Geliştirilen bu adsorbanların her biri için gözetilen parametreler, bakıra karşı seçici olmaları, adsorbanların düşük derişimdeki iyonları adsorplayabilmeleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları, yenilenebilir ve ekonomik olmaları olarak sıralanabilir. Bu parametrelerin tümünün sağlanması gerekliliği, araştırmacıları yeni polimerik adsorbanlar, başka bir deyişle iyon değiştirici-şelat yapıcı reçineler üzerine yoğunlaştırmıştır. Poliakrilamidoksım reçinelerinin yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve yenilenecek uzun dönem kullanılabilme özelliklerinden dolayı sulu ortamdan ağır metal uzaklaştırılması ve kazanımında uygun bir adsorban olduğu saptanmıştır [7-10].

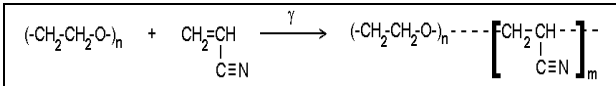
Hem amidoksım grubunu hem de hidrofilik grupları içeren adsorbanlar sadece amidoksım grubunu içerenlere göre çok daha fazla metal tutarlar. Bunun nedeni amidoksım, amid, karboksil ve hidroksil grupları arasında en az hidrofilik olan grubun amidoksım grubu olmasıdır. Adsorpsiyonda hız belirleyen basamak olan sulu çözelti difüzyonu daha hidrofilik olan polimerlere daha hızlı olduğundan su ile birlikte ağır metal alımı hidrofilik grupların türüne ve miktarına göre artar [11-13].

Bu çalışmada, hem suda şişmeyi sağlayan hidrofilik grupları hem de ağır metallerle şelat yapabilen amidoksım grubunu içeren polietilen glikolün (PEG) akrilonitril (AN) içerisindeki çözeltisinin farklı dozlarla ışınlanması ile elde edilen IPN (Interpenetrating Polymer Networks) yapılar amidoksımleştirildikten sonra sulu ortamdan bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Amidoksime-IPN sentezi

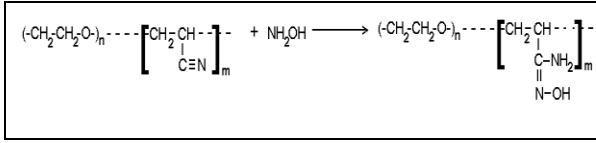
Sulu ortamdan bakır iyonu adsorbanı olarak kullanılmak için geliştirilen amidoksime-IPN (a-IPN) sentezi ışınlama ve amidoksımleştirme olmak üzere iki basamakta gerçekleşmiştir. Işınlama basamağı olan birinci basamakta, polietilen glikolün (PEG) (Merck), akrilonitril (AN) (Merck) içerisindeki çözeltisinin (1/3 m/v oranında) 14 ve 60kGy doza ⁶⁰Co-γ ışın kaynağıyla (5.0kGy/sa ışınlama dozuna sahip TAEK-ANTHAM-GISB-Deneysel amaçlı gama kaynağı) oda sıcaklığında ışınlanması ile IPN¹⁴ ve IPN⁶⁰ elde edilmiştir (Şekil 1) [12,13]. IPN yapının ışınlama dozu ile oluşumu Güler ve ark. tarafından incelenmiştir [11].



Şekil 1. IPN oluşumu için polietilen glikol ve akrilonitril çözeltisinin ışınlama tepkimesi

Amidoksımleştirme basamağı olan ikinci basamakta 14 ve 60kGy doza ışınlanmış IPN¹⁴ ve IPN⁶⁰ yapılarından amidoksime-IPN, a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰, eldesi için IPN yapıdaki CN grubunun molce 1.5 katı hidroksilamin içeren hidroksilamin (NH₂OH) çözeltisi (100 mL, 20mg/mL) kullanılmıştır. Kullanılan hidsoksilamin çözeltisi, hidroksilamin hidroklorür heksahidrat (NH₂OH.HCl.6H₂O) (Aldrich) çözeltisinin NaOH (Merck) ile nötralizasyonu sonucu elde edilmiştir. IPN¹⁴ ve IPN⁶⁰, un hidroksilaminle karıştırmalı-

kesikli bir reaktörde, geri soğutucu altında, nötr ortamda, 70°C'de, 2 saat süreyle, amidoksımleştirilmesi sonucu amidoksime-IPN (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰) yapı oluşturulmuştur (Şekil 2) [11-13].



Şekil 2. IPN yapının amidoksımleştirme tepkimesi sonucu amidoksime-IPN eldesi

Bakır(II) iyonu derişimlerinin ve IPN'lerin yapısal oluşumlarının belirlenmesi

a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰ ile bakır (II) adsorpsiyonu çalışmaları bakır(II) sülfat (CuSO₄.5H₂O) (BDH) ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında çözeltideki bakır(II) iyonu denge derişimleri 802.5nm dalga boyunda taramalı UV-görünür bölge spektrofotometre (Shimadzu UV2601) ile ışınlama (IPN¹⁴ ve IPN⁶⁰) ve ışınlama-amidoksımleştirme (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰) sonrası yapıdaki oluşumlar ise Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (Shimadzu FTIR 8300) ile 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında belirlenmiştir [11]. Yine IPN¹⁴, un yapısal analizi üzerine gerçekleştirilen benzer bir çalışma literatürde yer almaktadır [13].

Bakır(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

Kesikli sistemde oda sıcaklığında ve m_{Cu}/m_{IPN}=0.4 oranında, a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰'lere (5mg) 20mL 100ppm bakır(II) çözeltisinden bakır(II) iyonu adsorpsiyonuna pH'ın etkisi, pH=2-10 aralığında 25°C'de incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucu adsorpsiyon kapasitesi hesaplamaları için Eşitlik 1 kullanılmıştır.

$$Q = [(C_0 - C) \times V] / m \quad (1)$$

Q = IPN tarafından tutulan bakır iyonu miktarı (mg/g)

C₀ = Başlangıç bakır çözeltisindeki bakır iyonu derişimi (mg/L)

C = Adsorpsiyon sonrası bakır çözeltisinde kalan bakır iyonu derişimi (mg/L)

m = IPN miktarı (g)

V = Bakır çözeltisi hacmi (L)

Kesikli ve karıştırmalı-kesikli sistemde bakır(II) iyonu adsorpsiyonu

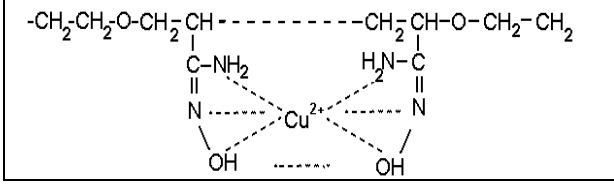
a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰ (5mg) ile bakır(II) iyonu adsorpsiyonu 1000ppm stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmış 20mL'lik 20 ila 1000ppm arasında değişen miktarlarda bakır(II) içeren çözeltilerde kesikli sistemde 25°C'de pH=8 ile pH=6'da 24 saat süreyle, karıştırmalı-kesikli sistemde ise karıştırmalı hızı V=60U/dak olan termostatlı-karıştırmalı su banyosu içinde 25°C'de pH=8'de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucu adsorpsiyon kapasitesi hesaplamaları için Eşitlik 1 kullanılmıştır.

III. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Amidoksime-IPN'lerin şelat mekanizması

Bakır(II) iyonunun, 14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksımleştirilmiş IPN, a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰, örneklerinin yapılarında bulunan amidoksım grubundaki azot atomlarıyla koordine kovalent bağ, oksijen atomlarıyla iyonik bağ yaparak şelat oluşturduğu ve bu yolla metal iyonunun IPN tarafından adsorplandığı düşünölmektedir (Şekil 3). Bu konuyu

destekleyen benzer çalışmalar farklı metal iyonları için literatürde yer almaktadır [14].

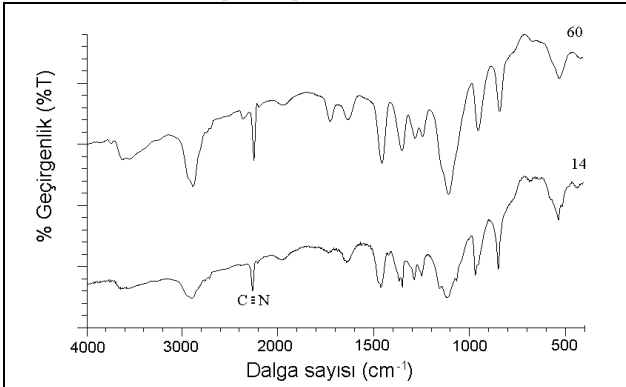


Şekil 3. Amidoksimeleştirilmiş IPN'nin bakır(II) iyonu ile oluşturduğu düşünülen şelat yapı.

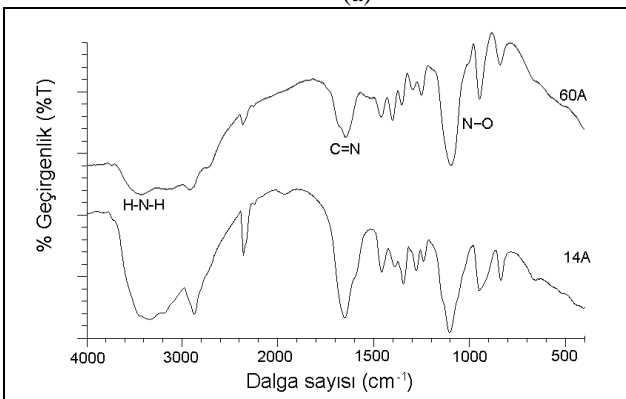
IPN'lerin yapı analizi

PEG-AN çözeltisinin 14 ve 60kGy doza ışınlanması sonucunda elde edilen IPN¹⁴ ve IPN⁶⁰'lerin FTIR spektrumunda gözlenen, 2242cm⁻¹ piki nitril(C≡N)'in gerilme bandıdır [11-13] ve artan ışınma dozu ile pik şiddeti artar. 1100cm⁻¹ deki pik ve iki yanında simetrik olarak yer alan pikler ise polimer zincirinin [-CH₂-CH₂-] oluşumunu göstermektedir (parmak izi bölgesi) (Şekil 4a'da 14 ve 60 spektrumları).

14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN'ler a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰ için alınan FTIR spektrumlarında H-N-H(3360-3390cm⁻¹), N-O (940cm⁻¹) ve C=N(1652cm⁻¹) pikleri, nitril(C≡N) grubunun hidroksilaminle tepkimesi sonucunda amidoksim grubuna dönüştüğünü göstermektedir (Şekil 4b'de 14A ve 60A spektrumları) Bu konuda yapılan çalışmaların detaylı tanımlamaları literatürde yer alan kaynaklar ile desteklenmektedir [11-13].



(a)



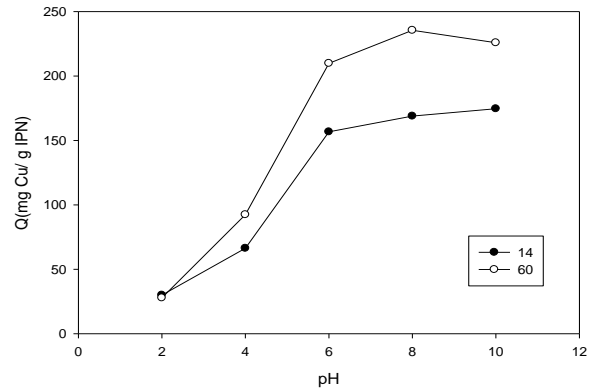
(b)

Şekil 4. 14 ve 60kGy doza (a) ışınlanmış PEG-AN örnekleri; IPN¹⁴ ve IPN⁶⁰ (sırasıyla 14 ve 60) (b) ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN örnekleri; a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰ (sırasıyla 14A ve 60A) için FTIR spektrumları.

Bakır(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN'ler, a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰, ile bakır(II) iyonu adsorpsiyonunun (Q) pH ile değişimi daha önceki bir çalışmada denenmiş ve optimum pH değeri 8 olarak bulunmuştur [15]. Bu değişimin grafiği Şekil 5'de görülmektedir. Burada görüldüğü üzere pH artışı ile

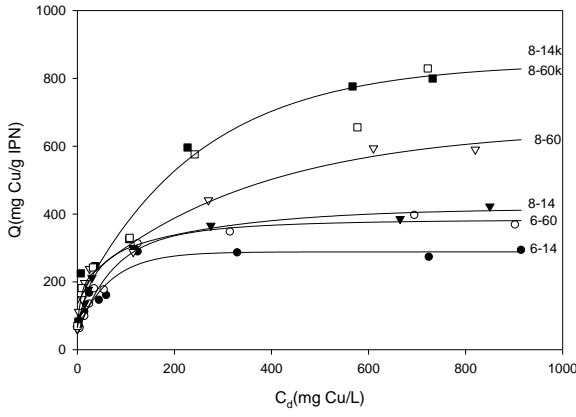
adsorplanan bakır miktarı artmakta ve en yüksek bakır(II) iyonu adsorpsiyonu değerlerine 25°C'de ve pH=8'de ulaşılmaktadır. Bunun nedeninin pH artışıyla ortamdaki -OH gruplarının artması sonucu amino gruplarındaki protonlanmanın azalması adsorbanın metal iyonuna ilgisinin artması veya elektrostatik etkileşimin artışının kompleks oluşumunu artırdığı düşünülmektedir ve bunun literatür ile desteklendiği görülmektedir [16]. a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰ örneklerinin bakır(II) iyonu adsorpsiyonunun (Q) pH ile değişiminden görüldüğü üzere en yüksek bakır(II) iyonu adsorpsiyonu değerlerine 25°C de 60 kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş a-IPN⁶⁰ ile ulaşılmıştır. Q değerleri pH 2-6 arasında hızlanarak pH=6'da yaklaşık 210 mg Cu/g IPN değerine kadar artmış, pH=6'nin üzerinde artış yavaşlayarak yaklaşık 240 mg Cu/g IPN değerine yükselmiştir.



Şekil 5. 14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰) örneklerinin bakır(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

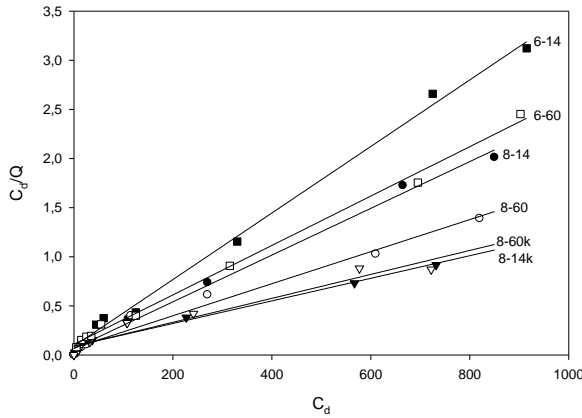
Kesikli ve karıştırmalı-kesikli sistemlerde bakır(II) iyonu adsorpsiyonu

14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN'lerin (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰) kesikli (pH=6 ve 8) ve karıştırmalı-kesikli(pH=8) sistemlerde elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi Şekil 6'de görülmektedir. a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰'lerin her ikisi için de 25 C pH=8 de karıştırmalı-kesikli sistemde elde edilen adsorpsiyon değeri 800mg Cu/g IPN miktarının üzerindedir. Kesikli sisteme göre karıştırmalı-kesikli sistemde elde edilen değerin daha yüksek olmasındaki neden karıştırma ile adsorpsiyonda etkili bir özellik olan difüzyonun artırılmış olmasıdır. IPN yapı içerisine adsorplanan bakır miktarının difüzyon artışı ile artması adsorpsiyon miktarının da artmasına neden olmuştur. Literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde poliakrilamid bazlı yarı-IPN kriojeller ve nanoselüloz/Polü(2-(dimetil amino)etil metakrilat) IPN Hidrojeller ile elde edilen en yüksek bakır adsorpsiyonu sırasıyla 108.6 mg/g (1.71 mmol/g) [16] ve 217 mg/g [17] iken yine iyon baskılanmış-IPN yapılarında bu değer 40.64 mg/g (0.64 mmol/g)'dir [18].



Şekil 6. 14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN'lerin (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰) pH=6 ve 8 de kesikli sistemde ve pH=8 de karıştırılmalı-kesikli(k) sistemlerde elde edilen adsorpsiyon izotermi

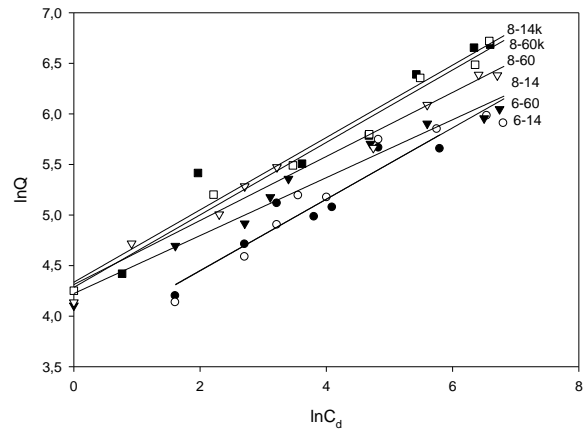
14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş-IPN'lerin (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰) deneysel olarak elde edilen izotermlerinden Langmuir (Şekil 7) ve Freundlich (Şekil 8) izotermi çizilmiş ve katsayıları hesaplanmıştır (Tablo 2 ve 3). Sonuçlara bakıldığında Langmuir izotermi için R² değerleri kesikli sistem için ortalama 0.99 iken karıştırılmalı kesikli sistem için 0.95 ve üzeridir. Bu sonuç bize kesikli sistemin Langmuir modeline daha uyumlu olduğunu gösterir [16]. Ayrıca en yüksek adsorpsiyon değeri, Q_m karıştırılmalı-kesikli sistem için a-IPN¹⁴'de 870 mg Cu/g IPN iken a-IPN⁶⁰ için 820 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu değerler ışınlama dozundaki düşüş ile çapraz bağlanmanın azalması ve şişme özelliğinin arttığını ve adsorpsiyonun daha ziyade şişme nedeniyle gerçekleştiğini göstermektedir [11].



Şekil 7. 14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰)'lerin pH=6 ve 8 de kesikli sistemde ve pH=8 de kesikli ve karıştırılmalı-kesikli(k) sistemde elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi
Langmuir Denklemi: $C_d/Q = 1/K_L Q_m + C_d/Q_m$
Q= Adsorbanın dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g);
C_d= Dengede çözeltideki çözünmüş bakır miktarı (mg/L);
Q_m= Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g);
K_L = Adsorpsiyon denge sabiti (L/mg); K_L =k_a/k_d;
k_ave k_d= Adsorpsiyon ve desorpsiyon tepkimelerinin hız sabitleri

Tablo 2. Şekil 7'de verilen 14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰)'lerin pH=6 ve 8 de kesikli sistemde ve pH=8 de kesikli ve karıştırılmalı-kesikli(k*) sistemde elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi katsayıları

PH-doza	Q _m	K _L	R ²
6-14	295.0	0.038	0.99
6-60	397.8	0.023	0.99
8-14	420.0	0.037	0.99
8-60	613.0	0.023	0.98
8-14k*	870.0	0.013	0.97
8-60k*	820.0	0.014	0.95



Şekil 8. 14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰)'lerin pH=6 ve 8 de kesikli sistemde ve pH=8 de kesikli ve karıştırılmalı-kesikli(k) sistemde elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi
Freundlich Denklemi: $\ln Q = \ln K_F + n^{-1} \ln C_d$
Q= Adsorbanın dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g);
C_d= Dengede çözeltideki çözünmüş bakır miktarı (mg/L);
K_F ve n = Adsorban ve adsorplanana özgü sabitler
Çözümlerden adsorpsiyon için n⁻¹<1 hali uygundur.

Tablo 3. Şekil 8'de verilen 14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰)'lerin pH=6 ve 8 de kesikli sistemde ve pH=8 de kesikli ve karıştırılmalı-kesikli(k*) sistemde elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayıları

pH-doza	K _F	n ⁻¹	R ²
6-14	42.06	0.354	0.90
6-60	42.31	0.352	0.93
8-14	68.24	0.287	0.97
8-60	74.59	0.317	0.98
8-14k*	76.32	0.358	0.94
8-60k*	72.53	0.358	0.99

Adsorpsiyon eğrileri adsorban ile adsorplananın kimyasal bağlarla bağlandığını ve kimyasal adsorpsiyonun oluştuğunu göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izotermine uyumu gösteren R² değerleri incelendiğinde (Tablo 2 ve 3) deneysel verilerin kesikli sistemde her iki doz ve pH için Langmuir izotermine daha çok uyduğu, karıştırılmalı-kesikli sistemde ise Freundlich izotermine daha çok uyduğu görülmektedir. Çözümlerden adsorpsiyonda daha geçerli olan Freundlich izotermine uygunluk karıştırılmalı kesikli sistemde de vurgulamaktadır. Literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde poliakrilamid bazlı yarı-IPN kriojeller için R² değerleri langmuir modeli için 0.946 iken freundlich modeli için 0.999 olarak bulunmuş ve K_F ve n değeri sırasıyla 0.062 (mol/g) ve 1.47 olarak hesaplanmıştır. Nanoselüloz/Poli(2-(dimetil amino)etil metakrilat) IPN Hidrojeller ile elde edilen R² değerleri Langmuir modeli için 0.999 iken Freundlich modeli için 0.968 olarak bulunmuş ve Q_m, K_F ve n değerleri sırasıyla 217.39 mg/g, 11.97 ve 1.81 olarak bildirilmiştir [17].

IV. TARTIŞMA

14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN'lerle kesikli (pH=6 ve 8) ve karıştırılmalı-kesikli (pH=8) sistemlerde elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi (Şekil 6) elde edilen en yüksek bakır(II) adsorpsiyonu değerleri Tablo 4'de görülmektedir.

Tablo 4. 14 ve 60kGy doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN (a-IPN¹⁴ ve a-IPN⁶⁰)'lerin kesikli (pH=6 ve 8) ve karıştırmalı-kesikli (pH=8) sistemlerde deneysel izotermelerden (Q_{md}) ve Langmuir izotermelerinden (Q_{ml}) elde edilen en yüksek bakır(II) iyonu adsorpsiyonu değerleri

Sistem	pH	Q _{md} (mg _{Cu} /g _{IPN})		Q _{ml} (mg _{Cu} /g _{IPN})	
		14kGy	60kGy	14kGy	60kGy
Kesikli	6	293	390	295	398
Kesikli	8	422	593	420	613
Karıştırmalı-kesikli	8	800	829	870	820

Her adsorpsiyon sistemi için de 60kGy doza ışınlanmış IPN'lerin adsorpsiyonunun 14kGy'e göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Artan ışınlama dozu ile IPN oluşumu yüzdesi ile birlikte IPN'deki çapraz bağlanma miktarı da artmaktadır. Dönüşüm oranındaki artış etkin adsorplama merkezlerinin sayısında artışa neden olduğundan bakır(II) iyonu adsorpsiyonunda bir artışla, çapraz bağlanmadaki artış ise IPNlerin şişmelerinde azalmaya neden olduğundan bakır(II) iyonu adsorpsiyonunda bir azalmayla sonuçlanmaktadır. Bakır(II) iyonu adsorpsiyonunda, bu parametrelerden dönüşüm yüzdesi çapraz bağlanma oranına üstün geldiğinden doz artışı ile bakır(II) iyonu adsorpsiyonu artmaktadır.

14 ve 60kGy'e ışınlanmış IPNler için kesikli (pH=6 ve 8) ve karıştırmalı-kesikli (pH=8) sistemlerde elde edilen en yüksek adsorpsiyon değerleri pH=8 için daha yüksektir. Bunun nedeni ortam pH'ının artışıyla IPN'deki amidoksimeleşmemiş nitril gruplarının hidrolize uğrayarak karboksilik asit grubuna dönüşmesi ve böylece yapıdaki hidrofilik grup artışının IPNlerin şişmelerini ve buna bağlı olarak da bakır(II) iyonu adsorpsiyonunu artırmasıdır.

14 ve 60kGy'de ışınlanmış IPNler için kesikli (pH=6 ve 8) ve karıştırmalı-kesikli (pH=8) sistemlerde elde edilen adsorpsiyon değerleri karıştırmalı-kesikli sistem için en yüksektir. Bunun nedeni karıştırmalı sistemde bakır(II) iyonları ile adsorbanın daha çok temas etmesi ve karıştırma etkisinin bakır(II) iyonlarının difüzyon hızını ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyonunu artırmasıdır.

V. SONUÇ

Bakır'ın uzaklaştırılması ya da geri kazanımı için, her iki doza ışınlanmış ve amidoksimeleştirilmiş IPN'nin kullanımı oda sıcaklığında pH=8'de karıştırmalı-kesikli sistemde gerçekleştirildiğinde yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılacaktır.

Şu ana kadar geliştirilmiş olan adsorbanlar içinde bu çalışmada kullanılan amidoksimeleştirilmiş IPN tanelerinin en önemli üstünlüğü düşük derişimlerdeki metal iyonlarının adsorpsiyonu için geliştirilmiş olmasıdır. Bu çalışmada da en yüksek adsorplama yüzdesine (%100) 20 ppm gibi düşük bir bakır(II) başlangıç çözeltisi derişiminde ulaşılmıştır.

Bu çalışma, amidoksime-IPN'lerin pH>6 olan atık suların bakır(II) giderimi ve pH=8.3 olan deniz suyundan bakır(II) kazanımı için uygun olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1]. O. Ögenler, S. Okuyaz., "Türkiye'de Suyun Durumu Hakkında Kısa Bir Değerlendirme", *Lokman Hekim Dergisi*, vol. 7(3), pp. 178-186, 2017.

[2]. S. Al-Asheh, F. Banat, F. Mohai, "Sorption of Cu and Ni by Spent Animal Bones", *Chemosphere*, vol. 139(12) pp. 2087-2096, 1999.

[3]. H.A. Ali, E. Ribhi, "Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite Tuff.", *J. Chem. Tech. Biotech.*, vol. 69 pp.27-34, 1997.

[4]. N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, "Biosorption of Heavy Metals", *Res. J Chem. Environ.*, vol. 7(4), pp. 71-79. 2003.

[5]. P. Ricou, I. Leayer, P. Leclairec, "Influence of pH on Removal of Heavy Metallic Cations by Fly-Ash in Aqueous Solution", *Env. Tech.*, vol. 19 pp. 1005-1016, 1998.

[6]. Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., "Heavy Metal Uptake from Aqueous Solutions by Cork and Yohimbe Bark Wastes", *J.Che. Tech. Biotech.*, 2000;75:812-816.

[7]. Astheimer, L., Schenk, H.J., Witte, E.G and Schwochau, K., "Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater. 2. The accumulation of uranium from seawater by resins containing amidoxime and imidoxime functional groups", *Sep. Sci. Technol.*, 1983;18:307-339.

[8]. Egawa, H., Nanaka, T., Nakayama, M., "Influence of Crosslinking and Porosity on the Uranium Adsorption of Macroreticular Chelating Resin Containing Amidoxime Groups", *J.Macromolecular Sci. Chem.*, 1988; 25(10-11):1407-1425.

[9]. Schenk, H.J., Astheimer, L., Witte, E.G and Schwochau, K., "Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater. 1. Assessment of key parameters and screening studies of sorber materials", *Sep. Sci. Technol.*, 1982;17:1293-1308.

[10]. Coutinho, F.M.B., Rezende, S.M., Barbosa, C.C.R., "Influence of the morphological structure of macroreticular amidoxime resins on their complexation capacity", *Reactive & Functional Polymers*, 2001;49:235-248.

[11]. Güler, H., Şahiner, N., Ayçık, G. A., Güven, O., "Development of Novel Adsorbent Metals For Recovery and Enrichment or Uranium From Aqueous Media", *Journal of Applied Polymer Science*, 1997;66:2475-2480.

[12]. Baybaş, D., Güler, R., Güler, H., Ayçık G.A., "Amidoksimeleştirilmiş Ağ Yapılı Bir Polimerin (IPN) 228Ac3+, 212Pb2+, 212Bi3+, 208TI+ ve UO22+ İçin Adsorban Özelliklerinin İncelenmesi" *C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2010; 31(1):43-54

[13]. Baybaş, D. "Amidoksimeleştirilmiş Yarı-IPN ile Sulu Çözeltilerden Pb2+ Giderimi". *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2018; 20: 776-796

[14]. Wiechert, A.I., Liao, W., Hong, E.K., Halbert, C.E., Yiacoumi, S., Saito, T., Tsouris, C., "Influence of hydrophilic groups and metal-ion adsorption on polymer-chain conformation of amidoxime-based uranium adsorbents", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018;524:399-408

[15]. B. Çağlayan, G. Yılmaz, Y. Işık, H. Güler, "Yeni Bir Polimerik Adsorban İle Sulu Ortamdan Bakır(Iı) İyonu Adsorpsiyonunun Ph İle Değişiminin İncelenmesi," *Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar I. Kongresi*, 2003, D-005.

[16]. Wang, J., Liu, F., "Enhanced and selective adsorption of heavy metal ions on ion-imprinted simultaneous interpenetrating network hydrogels", *Designed Monomers and Polymers*, 2014;17: 19-25.

- [17]. Li, J., Xu, Z., Wu, W., Jing, Y., Dai, H., Fang, G.,
“Nanocellulose/Poly(2-(dimethyl amino)ethyl
methacrylate) Interpenetrating Polymer Network
Hydrogels for Removal of Pb(II) and Cu(II) Ions”,
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and
Engineering Aspects.*, 2018;538:474-480
- [18]. Wang, J., Ding, L., Wei, J., Liu F., “Adsorption of
copper ions by ion-imprinted simultaneous
interpenetrating network hydrogel: Thermodynamics,
morphology and mechanism” *Applied Surface Science*,
2014;305:412-418