



## Zn(II) iyonlarının piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin poliüre polimeri ile adsorpsiyonu

Çiğdem Özer<sup>1\*</sup>, Füsün Boysan<sup>2</sup>, Eda Ergin<sup>3</sup>, Mustafa İmamoğlu<sup>4</sup>

21.06.2016 Geliş/Received, 21.09.2016 Kabul/Accepted

doi: 10.16984/saufenbilder.00606

### ÖZ

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Zn(II) iyonlarının piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin- poliüre polimeri (PMPPP) üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmasına etkisi incelenen parametreler; pH, temas süresi, PMPPP dozu, Zn(II) başlangıç konsantrasyonudur. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilen Zn(II) adsorpsiyonunun deneysel verileri, tek tabakalı adsorpsiyonu ifade eden Langmuir izotermi ile daha yüksek uyum göstermiştir. Langmuir izotermine göre Zn(II) iyonları için PMPPP'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 119.1 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. PMPPP ile Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği pseudo ikinci derece modeli ile uyumlu bulunmuştur. Zn(II) adsorpsiyonu için termodinamik hesaplar prosesin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** : Zn(II), adsorpsiyon, arıtma, poliamin-poliüre polimeri

## Adsorption of Zn(II) ions with polyamine polyurea polymer modified with pyromellitic dianhydride

### ABSTRACT

In this study, adsorption of Zn(II) ions from aqueous solutions was investigated using polyamine polyurea polymer modified with pyromellitic dianhydride (PMPPP). The parameters on the adsorption studies such as pH, contact time, PMPPP dose and initial concentration of Zn(II) were studied. The experimental data analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models were showed a higher compliance with the Langmuir isotherm representing the monolayer adsorption. Maximum adsorption capacity of PMPPP for Zn (II) ions was calculated to be 119.1 mg g<sup>-1</sup> according to Langmuir isotherm. Adsorption kinetics of Zn(II) ions on PMPPP were found to consistent with second order model. Thermodynamic calculations showed that the process is exothermic and occurs spontaneously.

**Keywords:** Zn(II), adsorption, removal, polyamine polyurea polymer

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sakarya - cozer@sakarya.edu.tr

<sup>2</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sakarya - fboysan@sakarya.edu.tr

<sup>3</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sakarya - eda\_ergin@hotmail.com

<sup>4</sup> Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya - imamoglu@sakarya.edu.tr

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ağır metal kirliliği özellikle endüstriyel açıdan aktif bölgeler başta olmak üzere çevre kirliliğinin önemli bir bölümü haline gelmiştir. Çevrede ağır metallerin birikmesi yeni karşılaşılan bir sorun olmamakla birlikte güncelliğini korumaktadır. Endüstriyel faaliyetlerle ağır metallerin çevrede birikmesi genellikle kirli suların alıcı ortama arıtma yapılmaksızın deşarj edilmesi yoluyla oluşur. Bu nedenle ağır metaller içeren atık sular da bu sorunun en büyük parçalarından biridir. Ekosisteme ve canlılara sayısız zararları olan ağır metaller, metal kaplama tesisleri, gübre, maden, kâğıt, metalürji, madencilik, fosil yakıt, pil, tekstil, seramik ve pestisit gibi modern kimya endüstrilerinden kaynaklanabilmektedir [1]. Ağır metaller arasında yer alan çinko esansiyel bir element olması sebebiyle, eksikliğiyle de fazlalığıyla da insan vücudunda farklı problemlere yol açan bir ikileme sahiptir. Örneğin insanlarda doku sentezi ve embriyo gelişiminde, protein, karbonhidrat, yağ, enerji üretimi ve metabolizmasında, genetik faaliyetlerde, büyüme-gelişme hormonları başta olmak üzere testosteron, tiroid hormonları, insülin ve D vitamini sentezi üzerine etkileri sebebiyle çinko eksikliği insan vücudunda ciddi bozukluklara yol açmaktadır [2], [3]. Dünya sağlık örgütü tarafından belirlenen içme suyunda kabul edilebilir üst konsantrasyon limiti çinko için  $5 \text{ mg L}^{-1}$  olup üzerindeki konsantrasyonlarda çinko toksik kabul edilmektedir [4]. Çinko zehirlenmesinin belirtileri mide bulantısı, kusma, baş ağrısı, iştah kaybı, ishal ve mide ağrısıdır. Ayrıca günlük tavsiye edilen miktar üzerinde devam edilen çinko alımı kandaki bakır hatta demir seviyesini düşürmekte ve bakır eksikliği kansızlık, el ve ayaklarda hissizlik olarak hissedilmekte, önlem alınmadığı durumlarda kalıcı felç gibi ciddi sağlık sorunlarına dahi sebep olabilmektedir [5].

Ağır metal giderimi için filtrasyon ve kimyasal çöktürme [6], iyon değiştirme [7] membran teknolojileri [8] gibi birbirine kıyasla avantaj ve dezavantajları olan birçok metot kullanılmaktadır. Adsorpsiyon ise kolay uygulanabilir olması sebebi ile ağır metal gideriminde en sık kullanılan metotlardan biridir [9], [10].

Literatürde Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon ile giderilmesi konusunda çeşitli çalışmalar mevcuttur. Krishnan ve arkadaşları sülfürlenmiş aktif karbon, Wang ve arkadaşları ise firin cürufu kullanarak yaptıkları çalışmalarda bu adsorbanların Zn(II) adsorplama özelliklerini araştırmışlardır [2], [11]. Aynı amaçla adsorban olarak Sen ve arkadaşları doğal bentonit [4], Ge ve arkadaşları manyetik nanopartikül [12], Monier modifiye kitosan [13], Shukla ve arkadaşları Hindistan cevizi lifi [14], Senthilkumar ve arkadaşları kaju fıstığı

kabuğu [15], Revathi ve arkadaşları Ceralite IR 120 reçinesi [16], Chen ve arkadaşları epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış kitosan [17] kullanarak sulu çözeltilerden Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile giderimini araştırmışlardır.

Metal adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmış çok çeşitli doğal ve sentetik adsorbanlar mevcuttur [18]–[20]. Polimerik adsorbanlar, yüzey alanları, metal şelatlama kapasiteleri, tekrar kullanılabilme gibi ileri kimyasal özellikleri sebebi ile metal adsorpsiyonu için çokça tercih edilmektedirler [21].

Bu çalışmada daha önce hazırlanarak çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmış ve etkili adsorplama kapasitesi sergilemiş olan piromellitik dianhidrit ile modifiye edilmiş poliamin-poliüre reçinesi [10], [22], bu kez Zn(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla giderimi incelenmiştir. Kesikli yöntem ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH, adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile Pseudo first order ve second order kinetik modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca Zn(II) adsorpsiyonu termodinamiği de incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHODS)

### 2.1. Cihaz ve Kimyasal Malzemeler (Instruments and Chemical Materials)

Zn(II) konsantrasyonunun belirlenmesi için atomik absorpsiyon spektrometresi (Shimadzu AA-6200, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japon) kullanıldı. Adsorpsiyon deneylerindeki tüm karıştırma işlemleri için sıcaklık kontrollü orbital karıştırıcı (KS4000i, IKA-Werke GmbH, Germany) kullanıldı. Çözeltilerinin pH değerleri, dijital bir pH metre (WTW pH 720) kullanılarak ölçüldü.

Bu çalışmada analitik saflıkta kimyasal reaktifler kullanıldı. Polietilenimin (Lupasol FG), BASF (Ludwigshafen, Almanya) firmasından satın alındı. Toluen diizosiyanat (TDI), dimetilformamid (DMF), piromellitik dianhidrit (PMDA) Merck KGaA (Darmstadt, Almanya) şirketinden temin edildi. Çalışmalarda distile su kullanıldı. Zn(II) çalışma çözeltileri, Merck marka  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  nun gerekli miktarını çözerek hazırlanan  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  stok çözeltisinin günlük olarak seyreltilmesi ile hazırlandı. Çözeltinin pH değerleri  $0,1 \text{ M HCl}$  ve  $\text{NaOH}$  kullanılarak ayarlandı.

Çalışmada adsorban olarak kullanılan poliamin poliüre polimerinin sentezi ve karakterizasyonu daha önceki çalışmada verilmiştir. Kısaca polimer, TDI ve poliaminden çıkılarak sentezlenmiş, ardından piromellitik dianhidrit ile modifiye edilerek hazırlanmıştır. PMPPP'nin karakterizasyonu daha önceki çalışmamızda FTIR spektroskopisi, Termogravimetrik analiz yöntemleri ile yapılmış ek olarak SEM ile yüzey morfolojisi, single point BET sonuçları ile yüzey alanı değerlendirilmesi yapılmıştır [22].

## 2.2. Adsorpsiyon Prosedürü (Adsorption Procedure)

Sentezlenen PMPP polimeri ile Zn(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonu kesikli yöntem ile incelenmiştir. Bu amaçla 50 mL hacmindeki Zn(II) çözeltisinin üzerine 0,050 g PMPPP ilave edilerek elde edilen süspansiyon orbital çalkalayıcıya konulmuş ve belirli bir süre çalkalanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde pH, karıştırma süresi ve Zn(II) başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Çözelti pH'ı 1-7, Zn(II) başlangıç derişimi 50-300mg L<sup>-1</sup> ve karıştırma süresi 30-240 dakika arasında değiştirilmiştir. Karıştırma süresinin sonunda süspansiyon mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ve süzöntüdeki Zn(II) derişimi AAS ile tayin edilmiştir.

Birim adsorban başına adsorplanan Zn(II) miktarı aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (1)$$

Burada  $q_t$ , birim PMPPP ile adsorplanan Zn (II) miktarını,  $m$  PMPPP (g) kütlesini,  $V$  adsorban hacmini  $C_0$  ve  $C_t$  sırasıyla başlangıçta ve  $t$  zamanındaki Zn(II) konsantrasyonunu ifade etmektedir.

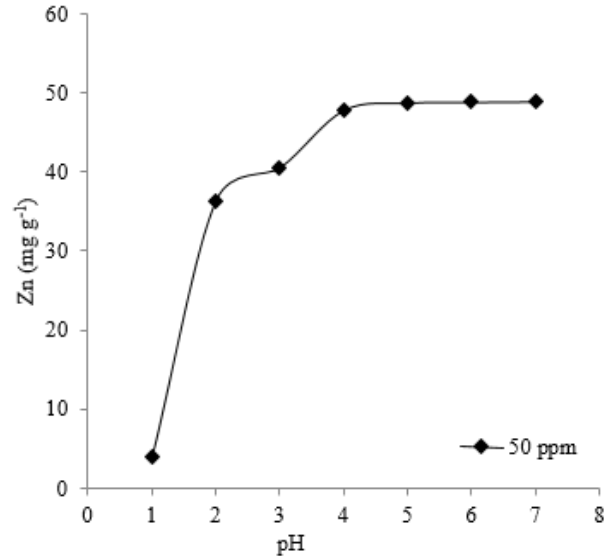
## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (CONCLUSIONS AND DISCUSSION)

### 3.1. pH Etkisi (Effect of pH)

Sulu çözeltilerden ağır metallerin gideriminde pH önemli bir parametredir. Çünkü adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel grupların iyonlaşması veya protonlanması sulu çözeltinin pH değeri ile yakından ilgilidir [23]. PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonu için optimal pH değerini belirlemek amacıyla değişik pH değerlerine ayarlanmış Zn(II) çözeltilerine 0,050 g PMPPP ilave edilmiş ve elde edilen karışım 120 dakika karıştırılmıştır. Şekil 1 de göröldüğü gibi, Zn(II) adsorpsiyonu pH 1.0'da çok düşüktür. pH'nın 1.0'dan pH 4.0 a artmasıyla hızlıca bir artış açığa çıkmıştır. Zn(II) metalinin adsorpsiyonunda pH 4.0 ve 5.0 arasında küçük artışlar gözlenmiş, daha

yüksek pH'larda ise adsorpsiyon miktarı esasen değişmemiştir. Bu sebeple Zn(II) adsorpsiyonu için, optimal pH değeri 5.0 seçilmiş ve sonraki çalışmalar bu pH değerinde yapılmıştır.

pH artışına bağlı olarak, Zn(II) adsorpsiyonunda gözlemlenen artış şu şekilde yorumlanabilir. Şelatlayıcı ligant içeren polimerlerle yapılan metal adsorpsiyonları bu ligantlar ile metal arasında oluşan şelasyona bağlıdır ve bu şelatlayıcı ligantların çoğu zayıf asidin konjuge bazı olup hidrojen iyonuna güçlü afiniteleri vardır. Bu sebeple de şelasyon pH değişimine önemli derecede bağımlıdır. Asidik çözeltilerdeki polimer yüzeyindeki donör atomlar olan N ve O atomları yüksek konsantrasyondaki hidrojen iyonları ile protonlanacağından dolayı düşük pH'larda Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu azdır. pH artışı ile protonasyondan kurtulan bu gruplar Zn(II) iyonları ile şelat oluşturabilir hale gelmiş, bu sebeple pH artışına bağlı olarak Zn(II) iyonları adsorpsiyonunda artış gözlenmiştir [17], [24]–[26]. Hasanzadeh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH değişiminin etkisinin belirlenebilmesi için çözelti pH'ının 3-9 aralığında değiştiği deneyler yapılmış, artan pH değeri ile Zn(II) iyonlarının adsorplanma yüzdesinin arttığı görölmüştür. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyon yüzdesinin az oluşu benzer şekilde, çözeltideki H<sup>+</sup> iyonlarının yoğunluğu ve bu sebeple polimer yüzeyinde oluşan protonlanma ile açıklanmıştır [26].

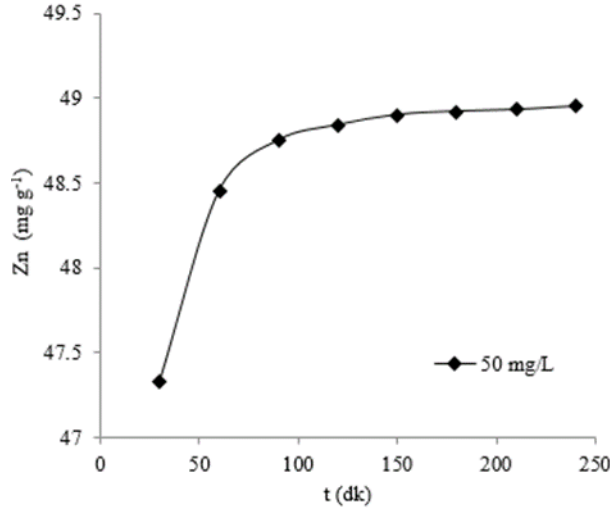


Şekil 1. Değişen pH değerlerinde PMPPP üzerinde Zn(II) adsorpsiyonu (Adsorption of Zn(II) onto PMPPP at varying pH values)

### 3.2. Temas Süresi Etkisi (Effect of Contact Time)

Optimal temas süresini tespit etmek amacıyla, 50 mg L<sup>-1</sup> Zn(II) içeren 50 mL çözeltilere, 0,050 g PMPPP eklenerek elde edilen süspansiyon 30 ile 240 dakika

arasında değişen sürelerde karıştırıldı. Şekil 2 de gösterilen sonuçlardan Zn(II) adsorpsiyonunun temas süresinin artmasıyla arttığı ve bu artışın 120 dakikaya kadar devam ettiği görülmüştür. Bu nedenle Zn(II) iyonlarının PMPPP ile adsorpsiyonunun dengeye gelme süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki deneylerde karıştırma süresi olarak 120 dakika kullanılmıştır. Literatürde de Shukla ve arkadaşlarının [14] Hindistan cevizi lifi kullanarak, Lapwanit ve arkadaşlarının [21] ise şelatlayıcı manyetik kopolimer kullanarak yaptıkları Zn(II) adsorpsiyonu çalışmaları için belirledikleri dengeye gelme süresi bu çalışmada olduğu gibi 120 dakikadır.

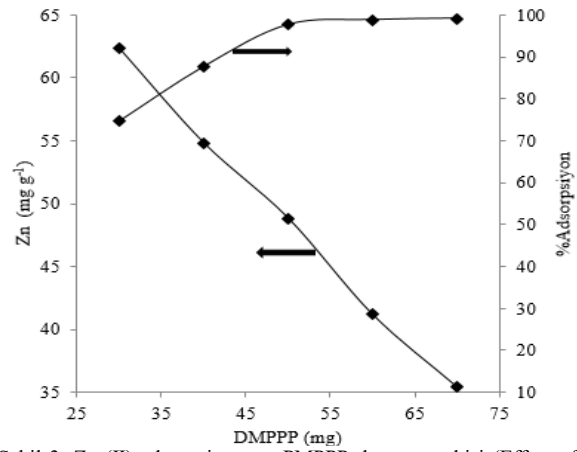


Şekil 2. PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (Effect of contact time on Zn(II) adsorption by PMPPP)

### 3.3. Adsorban Dozu Etkisi (Effect of Adsorbent Dose)

Adsorban dozunun etkisini belirlemek için, 50 mg L<sup>-1</sup> Zn(II) içeren, daha önce belirlenen uygun pH değerindeki çözeltilere 0,03 ile 0,07 g aralığında değişen miktarda PMPPP ilave edilerek, tespit edilen uygun temas süresince karıştırıldı. Adsorban dozu etkisi, adsorpsiyonun çalışmalarının neredeyse tamamında incelenen bir parametre olup bu çalışmada da adsorpsiyon yüzdesi ile birim adsorban başına adsorplanan Zn(II) miktarının adsorban miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 3 de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi PMPPP'nin gramı başına adsorplanan Zn(II) miktarı PMPPP miktarının artmasıyla azalmaktadır. Bulunan bu sonuç literatürle uygundur [27], [28]. Bu azalmanın nedeni, PMPPP kütlesi artırıldığında birim kütlenin adsorplayabileceği Zn(II) miktarının değişmemesidir. PMPPP dozu ile % Zn adsorpsiyonunun arttığı ve bu artışın 0.050 g doz miktarına kadar devam ettiği, bu miktardan sonra % adsorpsiyonun değişmediği görülmektedir. Revathi ve

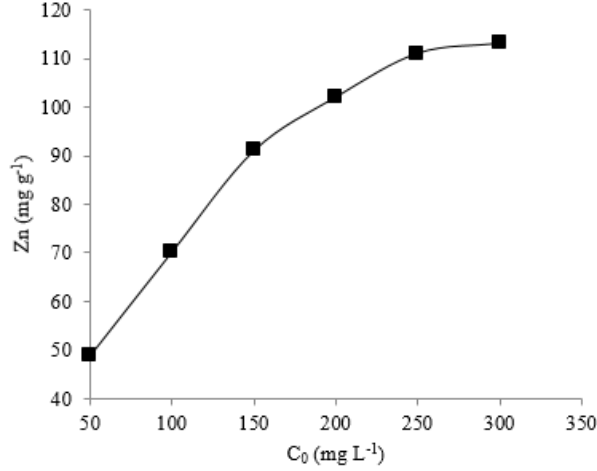
arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada da metal iyonlarının giderim yüzdesi 2 g L<sup>-1</sup> dozuna kadar artan reçine dozu ile belirgin bir artış göstermiş, 2 g L<sup>-1</sup> üzerindeki doz artışının adsorpsiyon yüzdesinde belirgin değişikliğe sebep olmadığı gözlenmiştir. Çünkü adsorban dozunun artması adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanının ve adsorplama bölgelerinin artması anlamına gelmektedir [16]. Bu sebeple adsorplama yüzdesi artış göstermektedir, fakat adsorbanın gramı başına adsorplanan Zn(II) miktarı çözeltideki Zn(II) miktarının sabit olması nedeniyle azalmaktadır. Bu nedenle PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonunun optimal doz değeri olarak 0.050 g seçilmiştir.



Şekil 3. Zn (II) adsorpsiyonuna PMPPP dozunun etkisi (Effect of PMPPP dose on Zn(II) adsorption)

### 3.4. Başlangıç Metal İyonu Konsantrasyonu Etkisi (Effect of Initial Zn(II) Concentration)

Başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir [29]. Zn(II) iyonları başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla, başlangıç konsantrasyonları 50 ile 300 mg L<sup>-1</sup> arasında değişen Zn(II) çözeltileri ile daha önce tespit edilen uygun şartlarda çalışıldı. Adsorplanan Zn(II) iyonlarının miktarı adsorpsiyon dengesi oluşana kadar başlangıç konsantrasyonunun artışına bağlı olarak arttığı görülmektedir (Şekil 4). Fakat adsorplanan Zn(II) miktarı, 250 mg L<sup>-1</sup> başlangıç konsantrasyonundan sonra anlamlı bir değişiklik göstermemiştir. Tekin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 50 mg L<sup>-1</sup> başlangıç metal iyonu konsantrasyonuna kadar adsorpsiyon miktarında artış gözlemlenmişlerdir [30]. Duran ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada adsorpsiyonun doygunluğa eriştiği başlangıç derişiminin 20 mg L<sup>-1</sup> olduğunu ve bu durumun adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma bölgelerinin doygunluğa erişmesi ile açıklanabileceğini rapor etmişlerdir [31].



Şekil 4. Başlangıç Zn(II) konsantrasyonunun etkisi (Effect of initial Zn(II) concentration)

### 3.5. İzoterm ve kinetik çalışmaları (Isotherm and kinetic studies)

PMPPP ile Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm çalışmaları Langmuir [32] ve Freundlich [33] izoterm modelleri, hız kontrol mekanizmasının incelenmesi ise

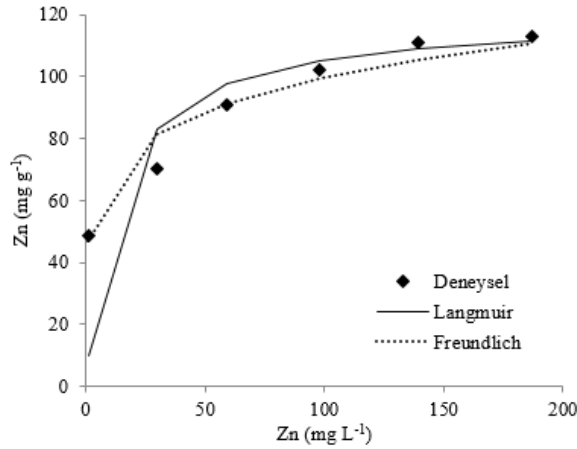
Pseudo first [34] ve second order [35] kinetik modelleri kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan modellere ait eşitlikler ve açıklamalar Tablo 1 de verilmiştir.

Langmuir ve Freundlich izotermine ait karşılaştırmalı grafik Şekil 5 de verilmiştir. Tablo 2' de verilen korelasyon katsayıları mukayese edildiğinde Langmuir izotermi katsayısının bire daha yakın olduğu görülmektedir ve bu nedenle Zn(II) iyonlarının PMPPP üzerinde adsorpsiyonunun verileri Langmuir izotermi ile daha uyumludur.

Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan PMPPP nin Zn(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ ) 119.1 mg g<sup>-1</sup> olup Tablo 3 de literatürde bulunan çeşitli adsorbanlara ait  $q_{max}$  değerleri ile birlikte verilmiştir. Bu adsorbanlar kullanılarak gerçekleştirilen Zn(II) adsorpsiyon çalışmalarının Langmuir izoterm denkleminin uygun olarak hesaplanmış maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldığında PMPPP, Zn(II) iyonları için adsorplama kapasitesi en yüksek adsorbanlardan biridir.

Tablo 1. Uygulanan izoterm ve kinetik modelleri ve eşitlikleri (Applied isotherm and kinetic models and their equations)

Modeller	Eşitlikler	Açıklamalar
Langmuir izotermi	$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e}$	$C_e$ ; çözültide kalan Zn(II) konsantrasyonu (mg L <sup>-1</sup> ), $q_e$ ; adsorplanan Zn(II) miktarı $q_{max}$ ; maximum adsorpsiyon kapasitesi (mg g <sup>-1</sup> ) $K_L$ ; adsorpsiyon sabiti (L mg <sup>-1</sup> )
Freundlich izotermi	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F$ ve $n$ ; Freundlich sabitleri
Pseudo first order kinetiği	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$q_e$ ; denge zamanında adsorplanan Zn(II) miktarı (mg g <sup>-1</sup> )
Pseudo second order kinetiği	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_t$ ; t zamanında adsorplanan Zn(II) miktarı (mg g <sup>-1</sup> ) $k_1$ (min <sup>-1</sup> ); pseudo-first-order hız sabiti $k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ); pseudo-second-order hız sabiti



Şekil 5. Zn(II) adsorpsiyonu için karşılaştırmalı izoterm eğrileri (The comparative isotherm curves of Zn(II) adsorption on PMPPP)

Pseudo first ve second order kinetik modellerine ait grafikler sırasıyla Şekil 6 ve 7 de verilmiştir. Modellere ait eşitlikler yardımıyla hesaplanan kinetik veriler (Tablo 2) incelendiğinde her iki modelin de korelasyon katsayılarının bire yakın olduğu görülmektedir. Fakat pseudo second order modeli tarafından tahmin edilen  $q_e$  değeri ile deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerleri diğer modele göre çok daha yakın olduğu görülmektedir. Fakat pseudo second order modeli tarafından tahmin edilen  $q_e$  değeri ile deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerleri diğer modele göre çok daha yakın olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle Zn(II) iyonlarının PMPPP

üzerinde adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasının Pseudo second order kinetik modeli ile daha iyi açıklanabildiği sonucuna varılmıştır.

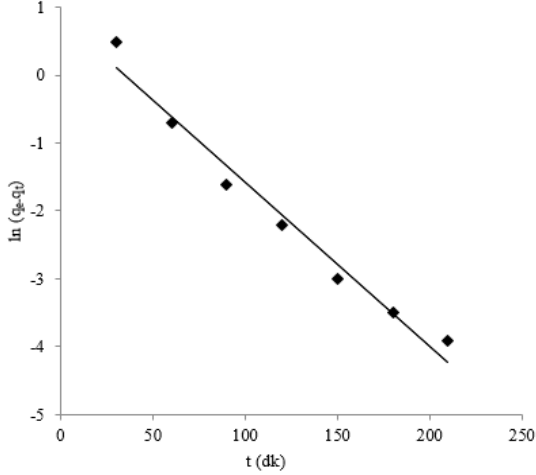
Literatürde de çeşitli araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen Zn(II) adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasının pseudo second order kinetik modeli ile daha iyi açıklanabildiği rapor edilmiştir [2],[11],[15-16].

Tablo 2. PMPPP üzerinde Zn(II) adsorpsiyonu için izoterm ve kinetik sabitler (Parameters of isotherm and kinetic models for Zn(II) adsorption onto PMPPP)

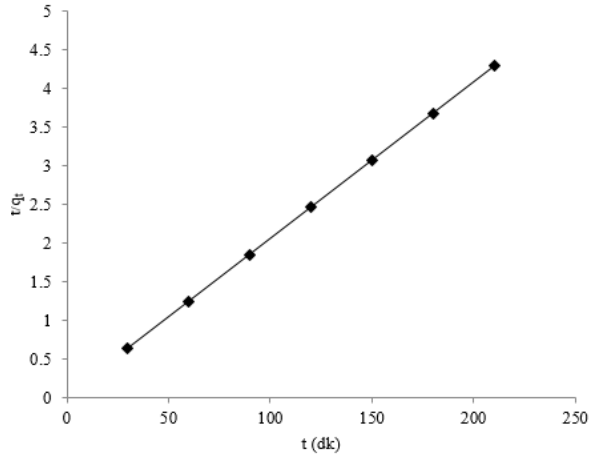
Model	Parametre	Değer
Langmuir izotermi	$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	119.05
	$K_L$ ( $L\ mg^{-1}$ )	0.08
	$r^2$	0.99
Freundlich izotermi	$K_f$ ( $mg\ g^{-1}$ )	45.49
	$n$	5.90
	$r^2$	0.95
Pseudo first order kinetiği	$q_{e\ exp}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	48.95
	$k_1 \times 10$ ( $min^{-1}$ )	0.24
	$q_{e\ cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	2.28
	$r^2$	0.97
Pseudo second order kinetiği	$q_{e\ exp}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	48.95
	$k_2 \times 10$ ( $min^{-1}$ )	0.21
	$q_{e\ cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	49.30
	$r^2$	1.00

Tablo 3. Literatürde Zn(II) adsorpsiyonunda kullanılmış çeşitli sorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırması (Comparison of maximum adsorption capacities ( $q_{max}$ ) of various sorbents for Zn(II) reported in the literature)

Adsorban	$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$C_0$ aralığı ( $mg\ L^{-1}$ )	Çözelti pH'ı	Kaynak
Bentonit	68.5	10-90	6.6	[4]
Fırın külü (cüruf)	14.9	0-300	7.0	[11]
Polimer modifiye manyetik nanopartikülleri	43.4	20-450	5.5	[12]
Kükürtlenmiş aktif karbon	147.0	50-1000	6.5	[2]
Aktif karbon küspe	88.7	50-1000	6.5	[2]
Modifiye kitosan-tiyol gliseraldehit schiff bazı	52.0	10-400	5.0	[13]
Modifiye hindistan cevizi lifi	7.9	38-213	5.9	[14]
Kaju fıstığı kabuğu	25.0	10-50	5.0	[15]
Ceralite IR 120	105.1	50-250	4.0	[16]
Epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış kitosan	10.2	0-15	6.0	[17]
PMPPP	119.1	50-300	5.0	Bu çalışma



Şekil 6. PMPPP üzerinde Zn(II) adsorpsiyonuna ait pseudo first order kinetik modeli (Pseudo first order kinetic model plots of Zn(II) adsorption on PMPPP)



Şekil 7. PMPPP üzerinde Zn(II) adsorpsiyonuna ait pseudo second order kinetik modeli (Pseudo second order kinetic model plots of Zn(II) adsorption on PMPPP)

### 3.6. Termodinamik Çalışmalar (Thermodynamic Studies)

PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisinin belirlenebilmesi amacı ile 100 mg L<sup>-1</sup> başlangıç konsantrasyonundaki Zn(II) çözeltileri kullanılarak 298, 308, 318, 328 K sıcaklıklarında çalışmalar yapılmıştır ve elde edilen sıcaklık etkisi değerleri ile çizilen grafik Şekil 8 de verilmiştir. Termodinamik parametreler olan ΔG (Gibbs serbest enerji değişimi), ΔH (Entalpi değişimi) ve ΔS (Entropi değişimi) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır [36].

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

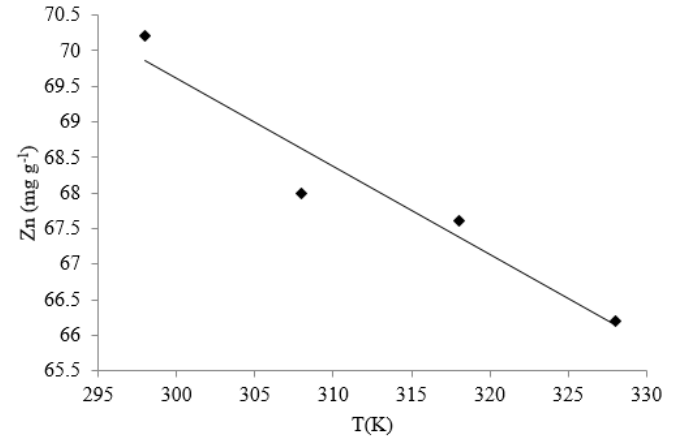
$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

Bu denklemlerde  $R$ , üniversal gaz sabiti,  $T$  ise Kelvin cinsinden sıcaklığı ifade etmektedir.  $K$  ise dağılım katsayısı olup adsorplanan Zn(II) derişiminin çözeltide kalan Zn(II) derişimine oranıdır.  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri  $\ln K$  ya karşılık  $1/T$  değerleri ile çizilen grafik yardımı ile belirlenmiştir. Tüm termodinamik parametreler Tablo 4 de verilmiştir.  $\Delta H$  negatif değerleri adsorpsiyon prosesinin sırasıyla ekzotermik olduğunu,  $\Delta G$ 'nin negatif olması prosesin spontane gerçekleştiğini ve  $\Delta S$ 'in negatif değeri ise proses boyunca azalan rastgeleliği göstermektedir [1], [4], [37]. Monier [13] gibi Sen ve arkadaşları [4] da çalışmalarında Zn(II) adsorpsiyon miktarının artan sıcaklık ile azaldığını gözlemlemiş, reaksiyonların ekzotermik özellikte olduğunu belirtmişlerdir.

Table 4. PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri (Thermodynamic parameters for Zn(II) adsorption on the PMPPP)

$T$ (°C)	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K) <sup>a</sup>	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
298	-2.12		
308	-1.93	-8.66	-4.67
318	-1.94		
328	-1.83		

<sup>a</sup> Measured between 298 and 328 K



Şekil 8. PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (Effect of temperature on Zn(II) adsorption on PMPPP)

### 4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonu için optimal pH değerini belirlemek amacıyla 1 ile 7 aralığında değişen pH değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Zn(II) adsorpsiyonunun sulu çözeltinin pH değerinden etkilendiği ve optimum pH değerinin 5.0 olduğu tespit edilmiştir. 30 ile 240 dakika arasında değişen sürelerde adsorpsiyon yapılmış, optimal temas süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorban dozunun etkisini

belirlemek için 0,03 ile 0,07 g aralığında değişen miktarlarda PMPPP ile denemeler yapılmış, 0,05 gram PMPPP miktarından sonra adsorpsiyon yüzdesinde önemli artış gözlenmemiştir. Başlangıç konsantrasyonu etkisi çalışmalarından PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonunun denge değerinin 250 mg L<sup>-1</sup> olduğu sonucuna varılmıştır.

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri için korelasyon katsayıları sırasıyla 0,99 ve 0,95 olarak hesaplanmıştır. PMPPP ile Zn(II) adsorpsiyonu her iki modele de uyum gözlenmekle birlikte Langmuir izotermi ile daha uyumlu bulunmuştur. PMPPP nin Zn(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ ) 119,1 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Yapılan literatür karşılaştırmasından da anlaşılacağı gibi PMPPP nin Zn(II) iyonlarını adsorplama kapasitesi oldukça tatmin edicidir. Zn(II) iyonlarının PMPPP üzerinde adsorpsiyonunun kinetik mekanizması en iyi Pseudo second order kinetik modeli ile ifade edilmiştir. Termodinamik parametrelerden  $\Delta H$  ve  $\Delta G$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyon prosesinin sırasıyla ekzotermik olduğunun ve spontane gerçekleştiğinin,  $\Delta S$ 'in negatif değeri ise proses boyunca azalan rastgeleliğin göstergesidir. Bu çalışma göstermiştir ki PMPPP, Zn(II) metalinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için kullanılabilir alternatif bir adsorbandır.

Not: Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerinin 2015-50-01-045 nolu projesi ile desteklenmiş olup, IV. Eser Analiz Kongresinde (Sakarya, 2016) sunulmuştur.

#### KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] A. Abdolali, H. H. Ngo, W. Guo, S. Lu, S.-S. Chen, N. C. Nguyen, X. Zhang, J. Wang, and Y. Wu. (2016 Jan.). A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Sci. Total Environ.* [Online]. 542, pp. 603–11. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715309116>
- [2] K. A. Krishnan, K. G. Sreejalekshmi, V. Vimexen, and V. Dev. (2016 Feb.). Evaluation of adsorption properties of sulphurised activated carbon for the effective and economically viable removal of Zn(II) from aqueous solutions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* [Online]. 124, pp. 418–25. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651315301652>
- [3] A. Abbas, A. M. Al-Amer, T. Laoui, M. Almarri, M. Nasser, M. Khraishah, and M. A. Atieh. (2015 Nov.). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications, *Sep. Purif. Technol.* [Online] 157, pp. 141–161. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615303622>
- [4] T. K. Sen and D. Gomez (2011). Adsorption of zinc (Zn<sup>2+</sup>) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination.* [Online] 267, pp. 286–294. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.041>
- [5] J. Nriagu (2007). Zinc Toxicity in Humans, *Elsevier Sci. ExtraNet* [Online]. Available: [http://www.extranet.elsevier.com/homepage\\_about/mrwd/nvrn/Zinc Toxicity in Humans.pdf](http://www.extranet.elsevier.com/homepage_about/mrwd/nvrn/Zinc%20Toxicity%20in%20Humans.pdf)
- [6] Y. Huang, D. Wu, X. Wang, W. Huang, D. Lawless, and X. Feng. (2016 Jan.). Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation, *Sep. Purif. Technol.* [Online]. 158, pp. 124–136. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615303774>
- [7] Z. Wan, L. Xu, and J. Wang (2016 Jan.). Treatment of spent radioactive anionic exchange resins using Fenton-like oxidation process, *Chem. Eng. J.* [Online]. 284, pp. 733–740. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715012413>
- [8] R. S. Hebbar, A. M. Isloor, K. Ananda, and A. F. Ismail (2015 Nov.). Fabrication of polydopamine functionalized halloysite nanotube/polyetherimide membranes for heavy metal removal, *J. Mater. Chem. A.* [Online]. 4, pp. 764–774. Available: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/TA/C5TA09281G> <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA09281G>
- [9] S. Sivrikaya, S. Albayrak, M. Imamoglu, A. Gundogdu, C. Duran, and H. Yildiz. (2012 Dec.). Dehydrated hazelnut husk carbon: a novel sorbent for removal of Ni(II) ions from aqueous solution, *Desalin. Water Treat.* [Online]. 50, pp. 2–13. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2012.708234>
- [10] C. Ozer, F. Boysan, and M. Imamoglu (2015 May.). Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions onto polyamine-polyurea polymer modified with pyromellitic dianhydride: kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Desalin. Water Treat.* [Online]. 57(24), 11173–11183. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2015.1043653>
- [11] Z. Wang, G. Huang, C. An, L. Chen, and J. Liu (2016 Jan.). Removal of copper, zinc and



- cadmium ions through adsorption on water-quenched blast furnace slag. *Desalin. Water Treat.* [Online]. pp. 1–14. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2015.1135084>
- [12] F. Ge, M.-M. Li, H. Ye, and B.-X. Zhao. (2012 Apr.). Effective removal of heavy metal ions  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* [Online]. 211–212, pp. 366–72. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22209322>
- [13] M. Monier. (2012 Apr.). Adsorption of  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde Schiff's base. *Int. J. Biol. Macromol.* [Online]. 50(3), pp. 773–81. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813011004430>
- [14] S. R. Shukla, R. S. Pai, and A. D. Shendarkar. (2006 Jan.). Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres, *Sep. Purif. Technol.* [Online]. 47(3), pp. 141–147. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605002066>
- [15] P. Senthilkumar, S. Ramalingam, R. V. Abhinaya, S. D. Kirupha, T. Vidhyadevi, and S. Sivanesan (2012). Adsorption equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design of zinc(II) ions onto cashew nut shell, *Can. J. Chem. Eng.* 90(4), pp. 973–982
- [16] M. Revathi, M. Saravanan, A. B. Chiya, and M. Velan. (2012). Removal of copper, nickel, and zinc ions from electroplating rinse Water, *Clean - Soil, Air, Water.* 40(1), pp. 66–79
- [17] A.H. Chen, S.C. Liu, C.Y. Chen, and C.Y. Chen. (2008 Jun.). Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *J. Hazard. Mater.* [Online]. 154, pp. 184–91. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407014240>
- [18] P. Z. Ray and H. J. Shipley. (2015). Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review, *RSC Adv.* [Online]. 5(38), pp. 29885–29907. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA02714D>
- [19] K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 140(2), pp. 114–131
- [20] F. Fu and Q. Wang. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* [Online]. 92(3), pp. 407–418. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- [21] S. Lapwanit, T. Trakulsujaritchook, and P. Na Nongkhai. (2015 Dec.). Chelating magnetic copolymer composite modified by click reaction for removal of heavy metal ions from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* [Online]. 289, pp. 286–295. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715017453>
- [22] C. Ozer, F. Boysan, M. Imamoglu, and S. Z. Yildiz. (2014 Nov.). Adsorption of Cd(II) ions onto polyamine-polyurea polymer modified with pyromellitic dianhydride, *Desalin. Water Treat.* [Online]. 57(6), pp. 2787–2798. Available: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.983176>
- [23] Z. A. AL-Othman, R. Ali, and M. Naushad. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* [Online]. 184, pp. 238–247. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.048>
- [24] G. Z. Kyzas, P. I. Sifaka, E. G. Pavlidou, K. J. Chrissafis, and D. N. Bikiaris. (2015 Jan.). Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures, *Chem. Eng. J.* [Online]. 259, pp. 438–448. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714010730>
- [25] G. Rao, C. Lu, and F. Su. (2007 Dec.). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review, *Sep. Purif. Technol.* [Online]. 58(1) pp. 224–231. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586606004163>
- [26] R. Hasanzadeh, P. N. Moghadam, N. Samadi, and S. Asri-Rezaei. (2013 Feb.). Removal of heavy-metal ions from aqueous solution with nano-chelating resins based on poly(styrene- alt - maleic anhydride), *J. Appl. Polym. Sci.* [Online]. 127(4) pp. 2875–2883. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.36793>
- [27] Y. Wang, L. Zhu, H. Jiang, F. Hu, and X. Shen. (2016 Jan.). Application of longan shell as non-conventional low-cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142516300427>
- [28] L. Lin, Y. Lin, C. Li, D. Wu, and H. Kong. (2016

- Jan.). Synthesis of zeolite/hydrous metal oxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water, *Int. J. Miner. Process.* [Online]. 148, pp. 32–40. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751616300096>
- [29] Ihsanullah, F. A. Al-Khaldi, B. Abusharkh, M. Khaled, M. A. Atieh, M. S. Nasser, T. Laoui, T. A. Saleh, S. Agarwal, I. Tyagi, and V. K. Gupta. (2015). Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents, *J. Mol. Liq.* [Online]. 204, pp. 255–263. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732215000446>
- [30] K. Tekin, M. K. Akalin, L. Uzun, S. Karagöz, S. Bektaş, and A. Denizli. (2015). Adsorption of Pb(II) and Cd(II) Ions onto Dye-Attached Sawdust, *CLEAN - Soil, Air, Water* [Online]. 43(9999), pp. 1–6. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/clen.201500222>
- [31] A. Duran, M. Soylak, and S. A. Tuncel. (2008 Jun.). Poly(vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal. *J. Hazard. Mater.* [Online]. 155, pp. 114–20. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407016652>
- [32] I. Langmuir (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, pp. 1361–403
- [33] H. M. F. Freundlich. (1906). Über Die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, 57, no. A, pp. 385–470
- [34] S. Lagergren. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Hand.*, 24(4) pp. 1–39
- [35] Y. Ho and G. McKay. (1999 Jul.). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* [Online]. 34(5), pp. 451–465. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959298001125>
- [36] K. C. Bedin, A. C. Martins, A. L. Cazetta, O. Pezoti, and V. C. Almeida. (2016 Feb.). KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal, *Chem. Eng. J.* [Online]. 286, pp. 476–484. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715015120>
- [37] M. Peydayesh and A. Rahbar-Kelishami. (2015 Jan.). Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Ind. Eng. Chem.* [Online]. 21, pp. 1014–1019. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14002597>