

Amidoksimleştirilmiş Yarı-IPN ile Sulu Çözeltilerden Pb²⁺ Giderimi

Demet BAYBAŞ*¹

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, 58140, SIVAS.
(ORCID: 0000-0002-7712-754X)

(Alınış / Received: 01.02.2018, Kabul / Accepted: 21.03.2018,
Online Yayınlanma / Published Online: 15.09.2018)

Anahtar Kelimeler
Adsorpsiyon,
Kurşun,
Yarı-IPN,
Amidoksimleşme

Özet: Bu araştırmanın konusu amidoksimleştirilmiş yarı-içiçe geçmiş ağ yapılı polimerik adsorbanın (y-IPN_a) sulu çözeltiden Pb²⁺ uzaklaştırmada kullanımınıdır. Y-IPN_a, Poli (etilen glikol)'ün akrilonitrildeki çözeltisinin ⁶⁰Co γ-kaynağıyla 14 kGy dozda ışınlanmasıyla hazırlanan yarı-içiçe geçmiş ağ yapısındaki (y-IPN) -CN uçlarının amidoksimleştirilmesiyle hazırlanmıştır. y-IPN ve y-IPN_a yapıları, FT-IR, TGA ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. y-IPN_a'nın adsorban özellikleri Pb²⁺ adsorpsiyonunun pH, derişim, kütle, zaman ve sıcaklık ile değişimi araştırmalarıyla değerlendirilmiştir. 25-2000 ppm başlangıç derişimi aralığında adsorpsiyon izotermi elde edilmiş, 500-2000 ppm aralığında %60'a ulaşan adsorpsiyon gözlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi X_L=678 mg g⁻¹'dir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece tepkime kinetiğine uyduğu gözlenmiş ve yarı ömür 176 dk olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişiminden elde edilen termodinamik veriler (ΔH=59.3 kJ mol⁻¹, ΔS=246.1 J mol⁻¹ K⁻¹, ΔG=-14.0 kJ mol⁻¹) adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Eş molar Al³⁺ iyonu varlığında Pb²⁺ adsorpsiyonunun ≈%60 olduğu gözlendi. Bu sonuç y-IPN_a'nın 2+ değerlikli metallere karşı seçici olduğu ile ilgili bir kanıt olabilir.

Pb²⁺ Removal from Aqueous Solutions by Amidoximized-semi-IPN

Keywords
Adsorption,
Lead,
Semi-IPN,
Amidoximized

Abstract: The subject of this investigation is the use of amidoximized semi-interpenetrating polymer network polymeric adsorbent (s-IPN_a) for removal of Pb²⁺ from aqueous medium. S-IPN_a was prepared from the amidoximation of -CN terminals of the s-IPN obtained by irradiation of Poly (ethylene glycol) in acrylonitrile solution under a dose of 14 kGy with a ⁶⁰Co gamma source. Semi-interpenetrating polymer networks (s-IPN) and modified s-IPN_a structures were characterized by FT-IR, TGA and SEM analysis. The adsorbent properties of s-IPN_a were evaluated

by investigating the change of Pb²⁺ adsorption with pH, concentration, mass, time and temperature. Adsorption isotherms were obtained for 25-2000 ppm concentration range, the adsorption reached up to 60% in 500-2000 ppm interval. The maximum adsorption capacity obtained from the Langmuir adsorption isotherm is $X_L = 678 \text{ mg g}^{-1}$. The adsorption obeyed to pseudo-second order reaction kinetics and half-life was calculated as 176 minutes. Thermodynamics data obtained from the change in adsorption by temperature ($\Delta H=59.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S=246.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta G=-14.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) demonstrated that adsorption is endothermic and spontaneous. The adsorption of Pb²⁺ in presence of equimolar Al³⁺ was ≈ 60 . This result might be considered as a proof for the selectivity of s-IPN_a for divalent cations.

*Sorumlu yazar: dbaybas@cumhuriyet.edu.tr

1. Giriş

Suyun ağır metal iyonlarıyla kirlenmesi, insanlar ve diğer canlılar için ciddi bir sorundur. Kurşun, ağır metaller arasında istenmeyen çevre ve sağlık sorunlarına neden olan en toksik metal iyonudur [1]. Besin zincirine doğrudan girerek, canlı yapısında birikir. Hava, su veya topraktan, doğrudan ya da dolaylı olarak vücuda alınan Pb²⁺, Ca²⁺ ile yarışarak kemiklerde birikir. Kırmızı kan hücreleri tarafından tutularak, yumuşak dokulara, karaciğer, böbrek ve beyne kadar ulaşabilir. Aynı zamanda önemli bir enzim inhibütörüdür. Yüksek derişimlerde ölüme sebep olabilir. Kurşun, akü, kağıt, hamur, madencilik, elektroliz, kurşun eritme ve metalurjik kaplama endüstrilerinin atıkları yoluyla doğrudan suya karışır. Endüstriyel atık sularda kurşun derişimleri 200 - 500 mg L⁻¹'e yaklaşır ve derişim 0.05 - 0.10 mg L⁻¹ seviyesine düşürülmelidir [1].

Ağır metallerin uzaklaştırılmasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ultrafiltrasyon, elektrodializ, ters ozmoz, yüzdürme, topaklanma ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler mevcuttur. Fu ve Wang'ın derleme çalışmasında (2011), 1988-2010 yılları arasında yapılan, yukarıdaki yöntemleri içeren, 185 ağır metal giderim çalışması yer almaktadır [2]. Bu işlemler arasında yüksek verimlilik ve farklı adsorbanların

bulunması nedeniyle genellikle adsorpsiyon tercih edilir.

Özellikle sulu ortamlardan ağır metallerin gideriminde pek çok adsorban kullanılmaktadır. Kurşun gideriminde kullanılan adsorbanlar arasında, çeşitli kabuklardan (fındık, badem vs) elde edilen selülozik tarımsal atıklar, doğal veya modifiye selülozik materyaller, kitosan, ksantan, zeolit, kil, turba yosunu, yosun, ölü biyokütle gibi düşük maliyetli adsorbanlar [3-5] yer almaktadır. Bailey ve arkadaşlarının derlemesinde en yüksek kurşun adsorpsiyonunun lignin ve kitosan için sırasıyla 1587 mg Pb²⁺ g⁻¹ (7.7 mol kg⁻¹) ve 796 mg Pb²⁺ g⁻¹ (3.8 mol kg⁻¹) olduğu görülmektedir [3]. Bunlar dışında literatürde, hidrojel [6], kitosan /türevleri [7], ve pek çok kompozit yapıyı [8, 9] içeren derleme çalışmalara rastlanmaktadır.

İç içe geçmiş polimerik ağ yapılar olarak adlandırılan IPN'ler (Interpenetrating Polymer network) de bu amaçla kullanılan adsorbanlardandır. IPN, en az biri çapraz bağlı iki polimerin ağ yapı oluşturmak üzere bir araya geldiği bileşik yapılardır. IPN'yi oluşturan her bir ağ yapı diğer polimerin varlığında aynı anda oluşturulabileceği gibi sonradan da sentezlenebilir ve sentez şekline göre ardışık veya eş zamanlı IPN adını alır.

Polimerlerden sadece biri çapraz bağlandığında yapı yarı-IPN olarak adlandırılır [10].

Literatürde, IPN yapıların adsorban olarak kullanıldığı çok sayıda çalışma mevcuttur. Örneğin, Hande ve çalışma grubu tarafından, ilk olarak, metakrilik asit (monomer) ile etilen glikol dimetakrilatın (çapraz bağlayıcı) polimerleşmesiyle bir polimer ağ yapı ve kitosan (kompleks monomer) ile tetraetil ortosilikatın (çapraz bağlayıcı) polimerizasyonu ile ikinci bir ağ yapı sentezlenmiştir. Bu baskılı ve baskısız ağ yapılar için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 37.5 ve 10.3 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur [11]. Başka bir çalışmada ise, pH ve sıcaklık kontrollü, nanoselüloz/Poli (2-dimetil amino) etilmetakrilat) IPN hidrojel yapıları sentezlenmiş, bu yapı, Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (kurşun için maksimum adsorpsiyon 81.96 mg g⁻¹) [12].

Bu adsorbanların çoğunda, metal iyonlarına karşı kompleksleşme yeteneğine sahip amino, karboksil, fosforik, imidazolin, tiyoamido ve amidoksim gibi fonksiyonel gruplar mevcuttur. Bunların arasında, amidoksim grupları pekçok ağır metal iyonlarıyla kuvvetli kompleksler oluşturma eğilimindedir [13].

Bu çalışmada Polietilenglikolün (PEG-35000), akrilonitril içindeki çözeltisi Co-60 gama kaynağı ile ışınlanarak y-IPN'ler oluşturulmuştur. Elde edilen adsorbanlar amidoksimleştirilerek (y-IPN_a), sulu çözeltilerden Pb²⁺ adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada; y-IPN'nin hazırlanmasına akrilonitril (AN) çözeltisi ve polietilen glikol (PEG-35000) (Merck, Germany),

amidoksimleştirilmesinde hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) (Merck, Germany) ve NaOH (Merck, Germany) kullanılmıştır. Pb²⁺ stok çözeltileri Pb(NO₃)₂ (Merck, Germany) tuzundan hazırlanmıştır. Araştırmada kullanılan tüm madde, asit ve bazlar analitik saflıkta, kullanılan su ise çift destile sudur.

2.2. Yarı-IPN'lerin Hazırlanması ve Amidoksimleştirilmesi

Adsorban olarak kullanılan ağ yapılar, mol kütlesi 35000 g mol⁻¹ olan poli (etilen glikol)'ün (PEG) akrilonitril (AN) içerisindeki (1/3, kütle/hacim oranında) çözeltisinin γ-ışını ile ışınlanması sonucu elde edilmiştir. Işınlama işlemleri özel cam tüplerde, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi'ndeki (SANAEM) ⁶⁰Co gama-ışın kaynağı (2.4 kGy h⁻¹ ışınlama hızına sahip, ANTHAM-GISB) ile oda sıcaklığında, 14.1 kGy'lik ışınlama dozunda yapılmıştır. Yarı-IPN oluşumunun ışınlama dozuna bağlılığı Güler ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [14]. Elde edilen y-IPN'ler değirmende öğütülerek toz hale getirilmiş, daha sonra (tanecik boyutlarının ve buna bağlı olarak da yüzey alanlarının yaklaşık sabit tutulabilmesi için) gözenek çapı 600 μm'lik elekten geçirilmiştir.

Elde edilen y-IPN'lerin dönüşüm oranlarının [D(%)] belirlenmesi için, belirli kütlesi, (m_{y-IPN})₀, 48 saat dimetil formamidde (DMF) ve 24 saat çift destile suda bekletildikten sonra 40 °C'ta sabit kütleye gelene dek kurutulmuştur (m_{y-IPN})_s.

$$D(\%) = \frac{(m_{IPN})_s}{(m_{IPN})_0} \times 100 \quad (1)$$

Toz y-IPN'ler, yapıdaki nitril grubunun (-CN) hidroksilamin (NH₂OH) ile amidoksim grubuna (HONCNH₂) dönüştürülmesi (AMİDOKSİMLEŞME) işleminden önce, 48 saat süre ile

karıştırılarak, çift destile suda bekletilmiştir. Amidoksimeleşme tepkimesi için, sulu ortamda 20 mg mL⁻¹ derişimli hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) çözeltisi hazırlanmış ve NaOH ile nötr pH'ya getirilmiştir. Bu çözeltinin NH₂OH/CN = 1.5 oranını sağlayacak miktarı, uygun kütledeki toz y-IPN'ye katılmıştır. Homojen ısıtma ve karıştırmanın sağlanması için EYELA NE-1S model döner buharlaştırıcı (rotary evaporatör) kullanılmıştır. 70 °C'de 4 saat karıştırılan y-IPN_a'lar süzülüp yıkanmış, sabit kütleyle gelene kadar 40 °C'ta kurutulmuştur [14].

2.3. Karakterizasyon

y-IPN örneklerinin yapısı ve amidoksimeleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediği FTIR spektrometresi (ATI UNICAM, MATTSON 1000) ile belirlenmiştir. Tüm örneklerin infrared (IR) spektrumu, KBr tuzu içine, %10 öğütülmüş y-IPN örneğinin eklenmesiyle oluşan peletlerle, 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alınmıştır.

Termal Gravimetrik analizler DTG (Shimatzu DT-50) cihazıyla, 25-650 °C aralığında, 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, Azot atmosferinde analiz edilmiştir.

Amidoksimeleşmiş ve amidoksimeleşmemiş yapıların SEM görüntüleri, TESCAN MIRA3 model cihazla alınmıştır.

2.4. Sulu Çözeltiden Pb²⁺ Adsorpsiyonu

y-IPN_a'ların adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amacıyla Pb²⁺ sulu çözeltileri seçilmiş ve adsorpsiyon parametreleri türetilmiştir. Amidoksimeleşmemiş y-IPN'lerin Pb²⁺ adsorpsiyonunun amidoksimeleşmişlere göre çok düşük olduğu ön denemelerle görülmüştür.

Adsorpsiyonun sıcaklıkla ve zamanla değişimi dışındaki tüm araştırmalarda adsorpsiyon sıcaklığı 298 K, adsorpsiyon süresi 24 saattir. Adsorpsiyonun pH ile

değişimi dışındaki deneyler çözelti pH'sında (4.6-6.2) yapılmıştır.

Adsorpsiyon araştırmalarının tümünde kesikli teknik (batch) kullanılmış, Pb²⁺ iyon derişimleri bu iyonun PAR (4-(2-pyridylazo)resorcinol) ile oluşturduğu kompleks derişiminin spektrofotometrik yöntemle ölçülmesiyle saptanmıştır. 0.7 M Tris/HCl tamponunda hazırlanan 3.5x10⁻³ mol L⁻¹ PAR çözeltisine 50 µL denge çözeltisi eklenmiş ve kompleksin absorbansı PAR referansına karşı 520 nm'de ölçülmüştür [15]. Okunan absorbans değerlerinden Pb²⁺ derişimlerine geçişte derişim-absorbans derişiminin doğrusallık gösterdiği derişim aralığı için oluşturulan ayar eğrisi kullanılmıştır.

Adsorpsiyonda optimum koşulların belirlenebilmesi için aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir.

1. Adsorpsiyonun pH ile Değişiminin İncelenmesi: Adsorbanın 0.1'er gramı, HCl ve NaOH kullanılarak başlangıç pH'sı 3.5-6.0 aralığındaki pH'lara ayarlanmış, 10 mL 500 mg L⁻¹ (2.4x10⁻³ mol L⁻¹) Pb²⁺ çözeltileri ile etkileştirilmiş ve denge çözeltilerindeki Pb²⁺ içerikleri belirlenmiştir.

2. Adsorpsiyonun Derişimle Değişiminin İncelenmesi: 0.1 g adsorban 25-2000 mg L⁻¹ (1.2x10⁻⁴ -7.4x10⁻² mol L⁻¹) Pb²⁺ iyon derişimini içeren 10'ar mL çözelti ile etkileştirildikten sonra, denge çözeltilerindeki iyon derişimi ölçülmüştür. Araştırmada adsorpsiyon pH'sı metal iyonunun kendi pH'sı (4.6-6.2) olarak seçilmiştir. Adsorpsiyonun derişimle değişimini gösteren deneysel izotermeler oluşturulmuş ve bunların Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (DR) adsorpsiyon modellerine uyumundan yararlanarak ilgili parametreler türetilmiştir. Adsorban dozu sabit (10 g L⁻¹) kalmak koşuluyla farklı adsorban kütlesi ve çözelti

hacimlerinde adsorpsiyon kapasitesi değerleri ölçülmüştür.

500 mg L⁻¹ (2.4x10⁻³ mol L⁻¹) Pb²⁺ adsorplamış kompozitlerin FTIR spektrumları KBr tekniği kullanılarak alınmış ve kompozitin IR spektrumu ile karşılaştırılmıştır.

3. Adsorpsiyonun Adsorban Kütleyle Değişiminin Araştırılması: 10 mL 500 mg L⁻¹ (2.4x10⁻³ mol L⁻¹) Pb²⁺ çözeltisine 5, 10, 20, 50, 100, 200 ve 300 mg toz y-IPN_a atılmış ve 24 saat sonra dengedeki iyon derişimleri ölçülmüştür.

4. Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin Araştırılması: 0.4 g'lık adsorban üzerine 40 mL 500 mg L⁻¹ Pb²⁺ çözeltisi eklenmiş ve denge çözeltilerindeki iyon derişimlerinin zamanla değişimi, eklemeyi izleyen 48 saat süre boyunca zaman aralıkları ile yapılan 200 µL'lik örneklemelerle izlenmiş, çalışma iki örnekle yapılmıştır. Adsorpsiyonun zamanla değişiminden yararlanarak kinetik parametreler türetilmiştir.

5. Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin Araştırılması: 0.1 g adsorbanlar üzerine 10 mL 500 mg L⁻¹ sabit Pb²⁺ derişimli çözeltiler eklenmiş ve adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi 278, 288, 298, 313 ve 323 K için araştırılmıştır. Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişiminden

adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili parametreler türetilmiştir.

6. Al³⁺ Varlığında Pb²⁺ Adsorpsiyonu: 0.1 g adsorbana, eş molar (2.4x10⁻³ mol L⁻¹) Pb²⁺ ve Al³⁺ içeren 10 mL çözelti eklenmiş, denge çözeltilerindeki Pb²⁺ iyonlarının derişimi ölçülerek, başka iyon varlığının adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Karakterizasyon

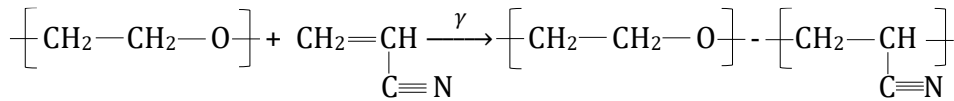
Ağ yapılar (y-IPN)ın oluşum mekanizması Şekil 1'de sunulmuştur.

y-IPN'lerin dönüşüm oranı gravimetrik yöntemle [(1) numaralı eşitlik] %58 olarak bulunmuştur.

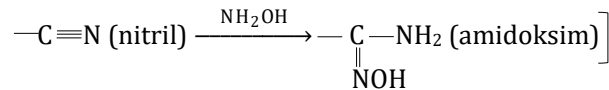
3.1.1. FTIR Analizi

y-IPN'in ve aşağıdaki tepkime (Şekil 2) sonucu oluşan amidoksimeleşmiş ağ yapıların (y-IPN_a) IR spektrumları Şekil 3'de görülmektedir.

y-IPN'nin spektrumunda dalga sayısı 2246 cm⁻¹ olarak gözlenen pik, AN'den kaynaklanan, nitril (C≡N) grubunun karakteristik gerilme bandıdır [13, 16]. Meghana ve Vidya Prabhakar'ın çalışmalarında (2017) PEG 35000'in FTIR spektrumu incelenmiştir.



Şekil 1. İç içe geçmiş ağ yapıların (y-IPN) oluşum mekanizması



Şekil 2. Amidoksimeleşmiş yarı iç içe geçmiş ağ yapıların (y-IPN_a) oluşum mekanizması

Bu çalışmada belirtilen, birincil alkol, ve alifatik -OH grubunun karakteristik absorpsiyon pikleri 1115 cm⁻¹ ve 3520 cm⁻¹'de görülmektedir [17]. 966 cm⁻¹ ve 849 cm⁻¹'deki keskin bantlar C-C gerilmesine bağlıdır. 1462 cm⁻¹'de CH₂ titreşim, 1288 cm⁻¹'de PEG yapısındaki C-O germe titreşim bantları bulunmaktadır [18]. 2890 cm⁻¹'de gösterilen absorpsiyon piki PAN ve PEG yapılarında mevcut olan C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Tüm bu veriler y-IPN'in PEG-AN karışımı bir yapı olduğunun göstergesidir.

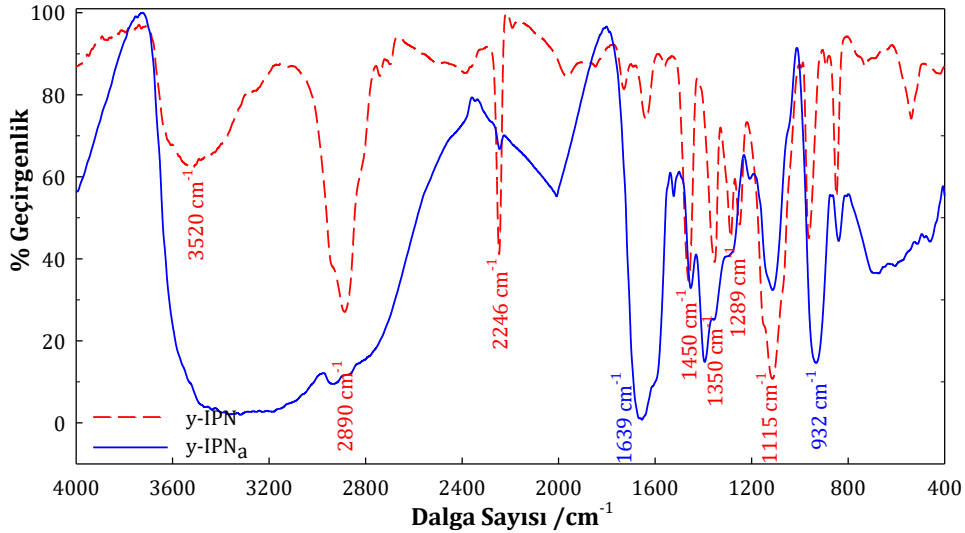
Şekil 3'de y-IPN_a ve y-IPN'nin spektrumları karşılaştırıldığında, y-IPN'de görülen 1450 ve 2246 cm⁻¹'de nitril grubunun (-C≡N) karakteristik gerilme bandlarının amidoksimeleşmeyle yok denecek kadar küçüldüğü görülmektedir. 2400-3800 cm⁻¹'deki bantların şeklinde görülen değişiklik amidoksimeleşme sonrası oluşan NH₂ ve OH gruplarındaki hidrojen bağlarını göstermektedir. Ek olarak 1639 cm⁻¹'deki C=N grubu ve 932 cm⁻¹'deki N-O grubu bantlarındaki belirgin artış

amidoksimeleşmenin diğer kanıtlarıdır [13, 14, 16, 19].

3.1.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Ağ yapının karakterizasyonu ve termal kararlılığının analizi için yapılan termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4'de görülmektedir.

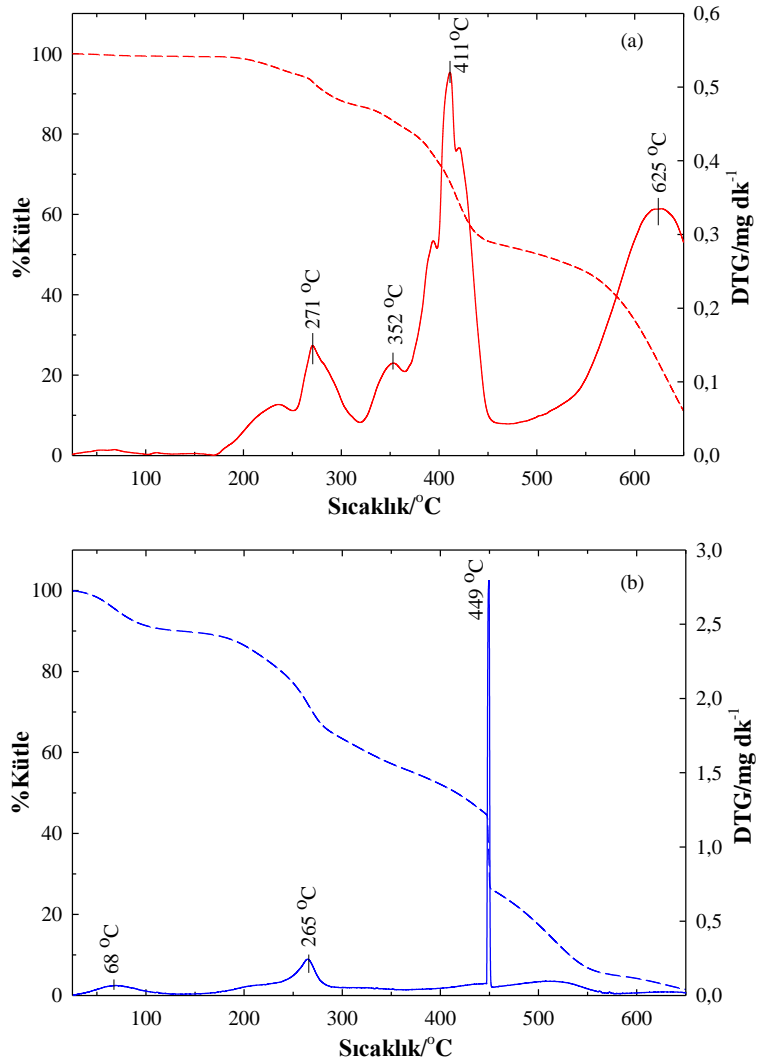
Şekil 4.a'dan da görülebileceği gibi y-IPN 25-200 °C sıcaklık aralığında (~ %1 kütle kaybı) kararlıdır. Amidoksimeleşmemiş ağ yapı üç basamaklı bozunma eğrisi gösterir. 1. Basamakta (25-300 °C), %13'lük kütle kaybının y-IPN tarafından adsorplanan suya bağlı olduğu düşünülmektedir. 2. Bozunma basamağı 300-470 °C aralığında görülmektedir. Termal bozunma sıcaklığı 411 °C, kütle kaybı %35'tir. Bu kaybın, nitril gruplarının halkalı yapı oluşturması ve NH₃ ve HCN gibi küçük moleküllerin salınması nedeniyle olduğu literatürler tarafından da desteklenmektedir [20, 21]. Saf PEG ve PAN, 300-450 °C aralığında tek basamaklı bozunma eğrileri gösterirler.



Şekil 3. Amidoksimeleşmiş (y-IPN_a) ve amidoksimeleşmemiş (y-IPN) ağ yapıların FTIR spektrumları

Pan ve arkadaşlarının çalışmasında bu durum PEG için %95, PAN için %50 kütle kaybı ile karakterize edilmiştir [21]. Bu durum y-IPN'lerin PEG ve PAN'ın karışımından oluşan yeni bir yapı olduğunun kanıtıdır. 625 °C'de maksimum veren 3. Bozunma basamağında ise (470-650 °C) polimer yapılarından oligomer çıkışlarının olduğu ve yapının tümüyle bozunduğu düşünülmektedir. y-IPN'in 25-650 °C arasındaki toplam kütle kaybı %89'dur. Şekil 4.b.'de ise amidoksimeleştirilmiş y-IPN'in TG ve DTG eğrileri görülmektedir.

25-650 °C arasındaki toplam kütle kaybı %99'dur. 25-255 °C aralığında y-IPN sadece %5 kütle kaybederken, y-IPN_a'daki kayıp %24'tür. Amidoksimeleşmenin y-IPN yapısının termal kararlılığı olumsuz yönde etkilediği, termal bozunma eğrisinin dört basamaktan oluşmasından da görülebilir. Bu değişiklik yapıda C≡N gruplarının amidoksim gruplarıyla yer değiştirmesinden kaynaklanır. Şahiner ve arkadaşlarının çalışmalarında (1999), saf ve amidoksimeleşmiş PAN için de benzer durumla karşılaşmaktadır [22].

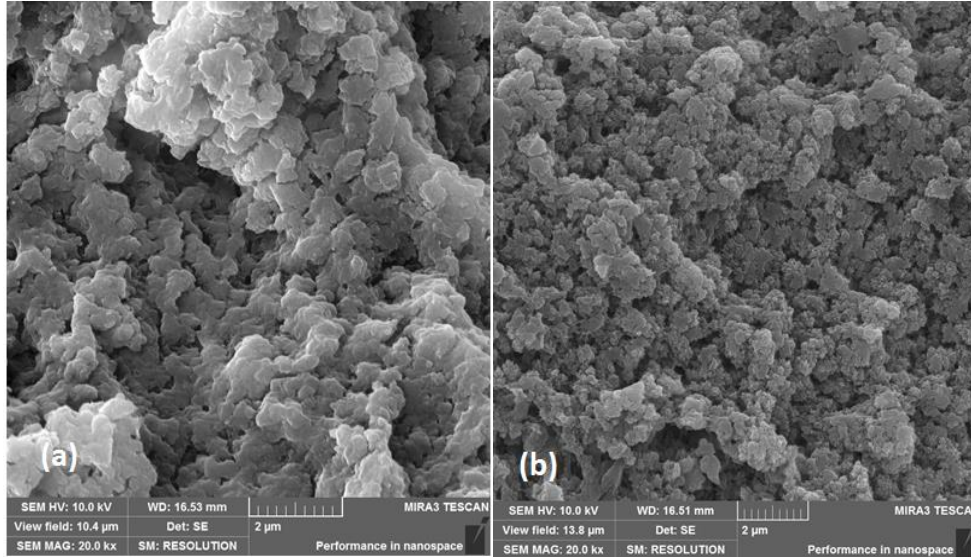


Şekil 4. (a) y-IPN, (b) y-IPN_a'nın termal bozunma eğrileri

Sonuç olarak ısıl analiz sonuçları, y-IPN'in PEG ve PAN'ın dağılımından oluşan yeni bir yapı olduğu ve amidoksimeleşmenin yapıyı termal olarak kararsız hale getirdiği söylenebilir.

3.1.3. SEM Analizleri

y-IPN'lerin yüzey morfolojisinin araştırılması için çekilen taramalı elektron mikroskop (Scanning Electron Microscopy, SEM) fotoğrafları Şekil 5'de görülmektedir. SEM mikrografları incelendiğinde amidoksimeleşme sürecinin gözenek sayısında artışa sebep olduğu söylenebilir.



Şekil 5. (a) y-IPN, (b) y-IPN_a'nın SEM görüntüleri

3.2.1. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi: y-IPN_a ağ yapısına Pb²⁺ adsorpsiyonun pH ile (3.5-6.0) değişim grafiği Şekil 6'de sunulmuştur.

pH<3.5'da y-IPN_a yapısı bozunmakta ve jelleşmektedir. pH>6'ya ise kurşunun hidroksitler halinde çökmesi nedeniyle çıkılamamıştır.

3.2. Adsorpsiyon

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

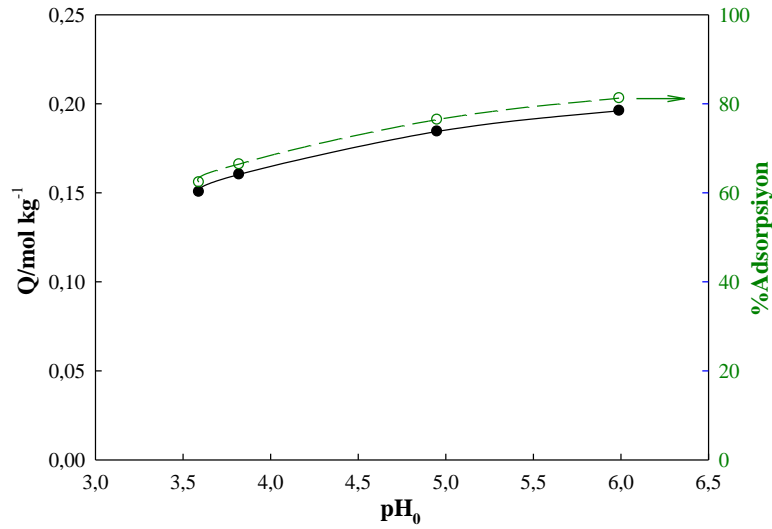
$$Q = \left[(C_i - C_d) \times \frac{V}{m} \right] \quad (2)$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada C_i; adsorplanan türün başlangıç derişimini (mol L⁻¹), C_d; denge derişimini (mol L⁻¹), m; adsorplayıcının kütlesini (kg), V ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır.

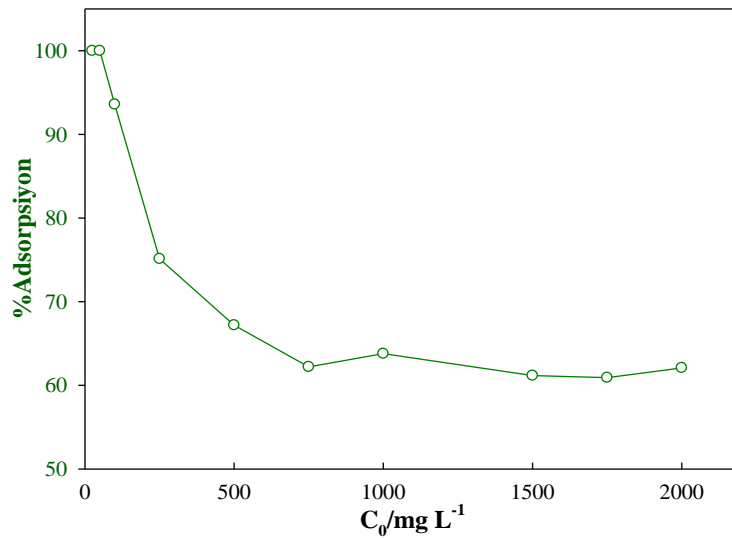
Grafikten de görüleceği gibi, adsorplanan miktar artan pH ile artmaktadır. Bu artış, amidoksimeleşme grubunun (-C(NH₂)=N-OH) amfoterik özelliğe sahip olmasıyla açıklanabilir. Düşük pH değerlerinde -NH₂ ve -OH gruplarının protonlanması sonucu adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin adsorban özelliğini kaybetmesi, adsorplanan miktarı azaltacak yönde etki etmektedir. pH artışıyla H⁺ iyonlarının derişimi

azalacak, amino ve hidroksil gruplarının protonlanması azalacaktır. Bunun sonucu metal iyonlarının adsorban yüzeyine adsorpsiyon olasılığı artacaktır. Bunun yanında bazik ortamda -OH gruplarının proton kaybıyla -O⁻ oluşturması sonucu, adsorbanın metal iyonuna ilgisi

artacaktır. Bu durum, adsorpsiyonun, amin ve hidroksil grupları ile elektrostatik etkileşim sonucu kompleks oluşumuna dayalı olduğunu kanıtlar niteliktedir [23].



Şekil 6. Adsorpsiyonun başlangıç pH'sı ile değişimi (Adsorban dozu=10 g L⁻¹, C₀=500 mg L⁻¹, 24 saat, 25 °C)



Şekil 7. Pb²⁺ adsorpsiyonunun başlangıç derişimiyle değişimi (Adsorban dozu=10 g L⁻¹, C₀=25-2000 mg L⁻¹, 24 saat, 25 °C, çözelti pH'sı)

3.2.2. Adsorpsiyona Derişimin Etkisi: İzotermeler

Adsorpsiyonun, Pb²⁺ derişimiyle değişimi Şekil 7'de görölmektedir. 750 ppm (3.6x10⁻³ mol L⁻¹) ve daha büyük derişimlerde, 10 g L⁻¹ adsorban dozuyula, %60 adsorpsiyon gözlenmektedir.

Deneyssel yolla elde edilen izotermeler, aşağıda sırasıyla açıklanan Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

- Langmuir eşitliğinde

$$Q = \frac{K_L C_d X_L}{(1 + K_L C_d)} \quad (3)$$

K_L (L mol⁻¹) dağılım katsayısı olarak da bilinen bir denge ifadesi tanımlanırken, X_L; aktif merkezlerin dolması anlamına gelen adsorbana özgü şiddet özellikte bir büyüklük olan adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

- Freundlich modelinde

$$Q = X_F C_d^\beta \quad (4)$$

adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_F ve adsorban yüzey heterojenliği olarak tanımlanan ve değeri β ile ilgili olup aralarında üstel bir ilişki gösterir. β değeri 1'e yaklaştığında sistem, tersinmez (non-reversible) izoterme yaklaşır.

- Dubinin-Radushkevich (DR) denkleminde

$$Q = X_{DR} e^{-(K_{DR} \epsilon^2)} \quad (5)$$

adsorplanan Q miktarı (mol kg⁻¹), adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan X_{DR}, aktivite katsayısı K_{DR} (mol² K J⁻²) ve Polanyi potansiyeli (ε) ile ilgilidir.

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right) \quad (6)$$

ile verilen Polanyi denkleğinde görölen K_{DR} ile 1 mol iyonun sonsuz uzaklıktan katı yüzeyine getirilebilmesi için gerekli olan enerji olarak tanımlanan ortalama adsorpsiyon enerjisi E (J mol⁻¹) arasında ise;

$$E = (2K_{DR})^{-0.5} \quad (7)$$

eşitliği ile verilen bir ilişki vardır. D-R izotermi adsorbanın gözenekli yapısıyla ilgilidir ve adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir.

Adsorbanın bu modellere uyumu Şekil 8'de, türetilen parametreler ise Tablo 1'de sunulmuştur. Şekil 8(a)'dan da göröldüğü gibi izoterm Giles sınıflandırmasına göre L1'dir.

Tablo 1 incelendiğinde, en yüksek R² değeri Freundlich modelinde gözlenmektedir. Freundlich parametresi β < 1 olması adsorbanın kurşuna ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. Ayrıca n_F=1/β değeri yüzey heterojenliği olarak ifade edilir ve Giles sınıflaması ile ilişkilidir. n_F < 1 ise izoterm S tipi, n_F=1 ise C tipi ve n_F > 1 ise L tipine karşılıık gelir [24]. Deneyde n_F=1.2, izoterm Giles sınıflandırmasına göre L tipidir.

Tablo 2'de Langmuir adsorpsiyon kapasitesi Pb²⁺ adsorpsiyonunda kullanılan diğer y-IPN adsorbanlarla karşılaştırılmıştır. Göröldüğü gibi y-IPN_a'nın adsorpsiyon kapasitesi, tabloda yer alan adsorbanların tümünden daha yüksektir.

Adsorbanın adsorpsiyon için verimliliği, izotermelerin Langmuir modeline uyumundan bulunan K_L (L mol⁻¹) dağılım katsayısını da içeren boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi (R_L) olarak da adlandırılan bir sabitin değerlendirilmesi ile açıklanmıştır.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (8)$$

R_L sabiti, ilgilenilen iyonun en yüksek (2000 ppm, 8.6x10⁻³ mol L⁻¹) başlangıç derişimi (C₀) için 0.64 olarak hesaplanmıştır (Tablo 1). Bu değerin 0<R_L<1.0 olması adsorbanın verimli (kullanışlı) olduğunu gösterir [25].

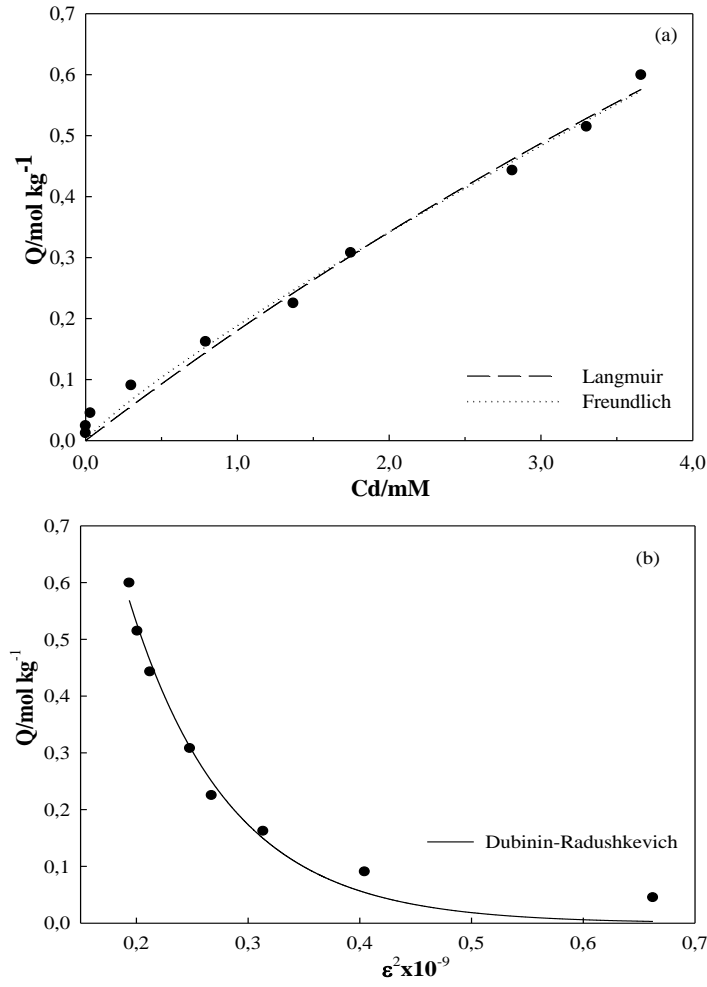
Araştırması yapılan adsorbanın kullanılabilirliği, ilgilenilen iyonu C₀ (mol L⁻¹) başlangıç derişiminde içeren, V (L) hacimli bir çözeltiyi, C_d (mol L⁻¹) derişime arıtmak için gerekli olan adsorban kütlesi (W; g) hesaplanarak değerlendirilmiş, ilgili hesaplamalar için Langmuir denkleğini de içeren aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_d}{\left(\frac{K_L X_L C_d}{1 + K_L C_d}\right)} \quad (9)$$

Tablo 3'den de görüleceği gibi geri kazanım için gerekli adsorban kütleleri oldukça düşüktür [26]. X_L ve K_L değerlerinin büyüklüğüne bağlı olarak adsorban kütleleri (aynı bir giderim

yüzdesi için) birbirine yakın çıkmıştır. Bu sonuç, y-IPN_a'nın yüksek derişimli atıkların gideriminde ya da yüksek derişimli rezervlerden kurşun kazanımında daha kullanışlı bir adsorban olduğunu gösterir.

Adsorpsiyonun gerçekleşmesine ek kanıt olarak, adsorbanın saf ve 500 ppm (2.4x10⁻³ mol L⁻¹) başlangıç derişiminde Pb²⁺ içeren çözeltiden Pb adsorplamış hallerindeki FT-IR spektrumları, eşit deneysel koşullarda alınmış ve Şekil 8'de karşılaştırılmıştır. Farkların daha net görülebilmesi için spektrumun grup frekans bölgesinin bir bölümü çıkarılmıştır. Şekil 8 incelendiğinde, Pb²⁺ adsorpsiyonunun spektrumun genelindeki bantlarda bir zemin artışına neden olduğu, ancak spektrum üzerinde işaretlenen bantlarda belirgin küçülmeler olduğu görülebilir. 1639 cm⁻¹'deki -C=N ve 1115 cm⁻¹'deki -NH₂ bantlarındaki değişim Pb²⁺'nın amidoksim gurupları üzerinden bağlandığını düşündürmektedir.



Şekil 8. Adsorpsiyon izotermi; (a) Langmuir ve Freundlich, (b) Dubinin-Radushkevich izotermi

Tablo 1. y-IPN_a'ya Pb²⁺ adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumundan türetilen parametreler

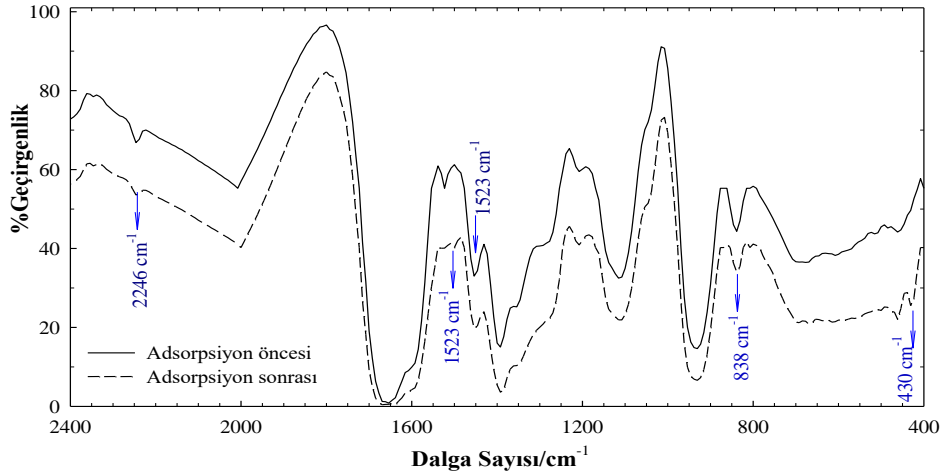
	$X_L / \text{mol kg}^{-1}$	K_L / Lmol^{-1}	R_L	R^2
Langmuir:	3.27	58.36	0.64	0.988
Freundlich:	X_F 69.63	B 0.86		R^2 0.990
Dubinin-Radushkevich:	X_{DR} 4.94	$-K_{DR} \times 10^9$ 11.16	$E_{DR} / \text{kJ mol}^{-1}$ 6.69	R^2 0.982

Tablo 2. Kurşun adsorpsiyonunda kullanılan diğer bazı amidoksimleştirilmiş yapılar, kesikli yöntemle Langmuir izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve deney koşulları

Adsorbanlar	X _L /mol kg ⁻¹	Doz/g L ⁻¹	pH	T/K	t/saat	Kaynak
Amidoksim-modifiye poliakrilonitril (PAN-oksim) nanofiberler	1.27	6.7	Çözelti pH'sı	298	96	[13]
Poliakrilamidoksim ile modifiye Bentonit ve zeolit yapıları (PAO, B-PAO, Z-PAO)	0.74, 1.04, 1.60	10	3-5	298	24	[15]
Amidoksim şelatlayıcı reçine (PAO-AM)	1.8	1	5.6	298	2	[23]
Amidoksimleştirilmiş bakteriyel selüloz (Am-BC)	0.92	2	5	298	3	[27]
Kompozit material (PAN-Na-Y-zeolite)	0.354	1	4	298	1.5	[28]
y-IPN _a	3.27	10	4-6	298	24	Bu çalışma

Tablo 3. 0.1, 10, 100 ve 1000 ppm Pb²⁺ içeren 1L'lik çözeltilerden %50, %90 ve %95 Pb²⁺ giderimi için gerekli adsorban miktarları

C ₀ /ppm	(W/V)/g L ⁻¹		
	%50	%90	%95
0.1	5.2	47.2	99.6
10	5.2	47.2	99.6
100	5.3	47.3	99.7
1000	6.0	48.5	101.0

**Şekil 8.** Pb²⁺ adsorpsiyonundan önce ve sonra y-IPN_a FTIR spektrumları

3.2.3. Adsorpsiyon Adsorban Kütle-şiyle Değişimi:

Adsorban kütlesinin, y-IPN_a üzerine Pb²⁺ adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, deneyler, 5-300 mg arasında değişen adsorban miktarları ve 10 mL Pb²⁺ çözeltisi ile gerçekleştirildi (Şekil 9). Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi, adsorban dozu (adsorban kütlesi/Pb²⁺ çözelti hacmi) arttıkça artmaktadır. 1 L metal çözeltisi için 10 g adsorban kütlesi ile bile oldukça yüksek adsorban kütlesi gözlenmektedir (bkz Tablo1). Doz artırıldığında maksimum adsorban kapasitesi daha da artacaktır.

3.2.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi:

Adsorpsiyonun zamanla değişiminin incelenmesi amacıyla Şekil 10'da görülen grafik çizilmiştir. Bu grafik kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği ile

ilgili değerlendirmelerde yalancı (pseudo) birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uyum kanıtlanmıştır.

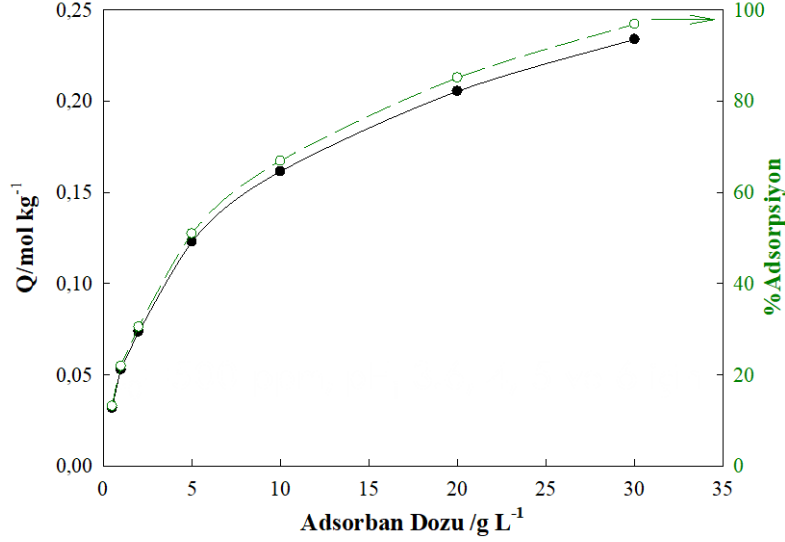
Yalancı birinci derece adsorpsiyon denklemi olarak adlandırılan Lagergren Denklemi;

$$Q_t = Q_d(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

Yalancı ikinci derece adsorpsiyon denklemi olarak da adlandırılan ikinci derece hız ifadesi

$$Q_t = \frac{Q_d^2 k_2 t}{1 + Q_d k_2 t} \quad (11)$$

Doğrusal olmayan eşitlikler ile verilir. Burada Q_t ve Q_d (mol kg⁻¹) herhangi bir t ve denge anında tutunan iyon miktarıdır. k_1 (dk⁻¹) ve k_2 (mol kg dk⁻¹), sırasıyla birinci ve ikinci dereceden hız sabitlerini gösterir.



Şekil 9. Pb²⁺ adsorpsiyonunun adsorban dozu ile değişimi (C₀=500 mg L⁻¹, 24 saat, 25 °C, çözelti pH'sı)

Bu modellerde bulunacak Q_d değeri adsorpsiyonun denge durumunda adsorplanan teorik miktarı tanımlamaktadır. Deneysel olarak ulaşılan denge durumundaki en yüksek Q_m değerleri ile Q_d değerlerinin birbirilerine yakınlığı adsorpsiyonun izlenme süresinin yeterli olup olmadığını gösteren bir ölçüttür.

Adsorpsiyonun yalancı birinci derece modeli için başlangıç hızı (H; mol kg⁻¹ dk⁻¹) ve yarılanma süreleri t_{1/2} (dk) hesaplamalarında sırasıyla (12) ve (13),

$$H_1 = k_1 Q_d \quad (12)$$

$$(t_{1/2})_1 = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (13)$$

yalancı ikinci derece modeli için (14) ve (15)

$$H_2 = k_2 Q_d^2 \quad (14)$$

$$(t_{1/2})_2 = \frac{1}{k_2 Q_d} = \frac{Q_d}{H_2} \quad (15)$$

denklemleri kullanılmıştır [29].

Adsorban içerisine difüzyonla taşınım (intraparticle diffusion), adsorpsiyon sürecinin bir parçasıdır ve Weber-Morris denkliği olarak bilinen, 'k_i' difüzyon hızını göstermek üzere;

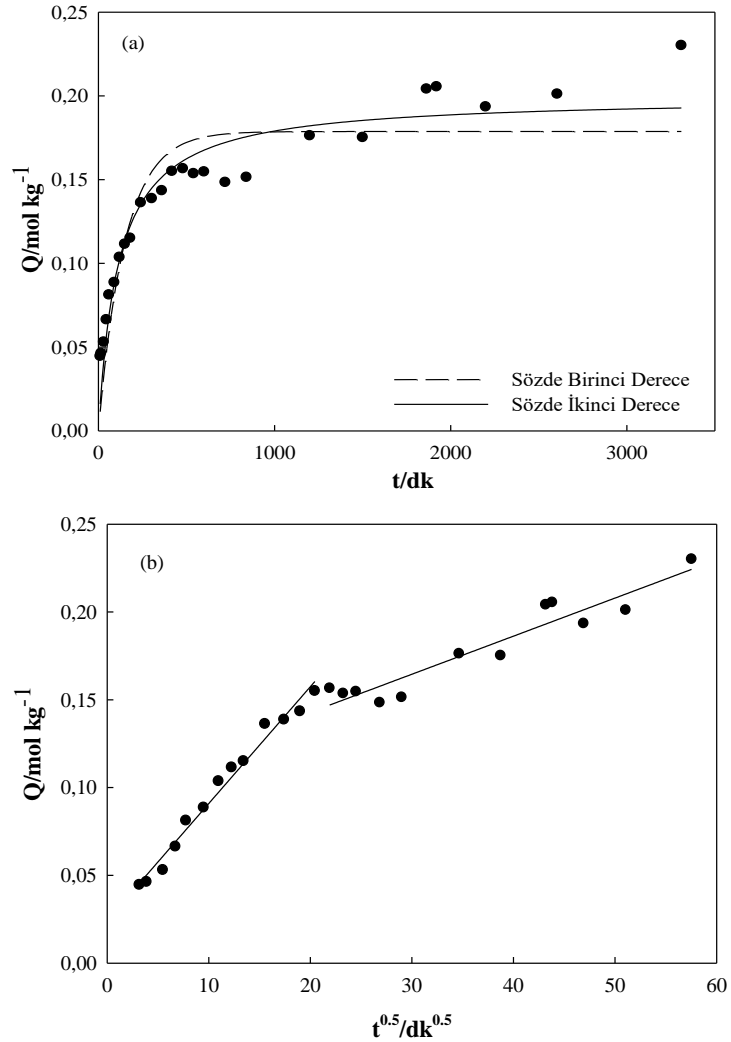
$$Q_t = k_i t^{0.5} \quad (16)$$

model denklemiyle ifade edilir.

Tablo 4'de tüm bu parametreler ve modellere uyumu gösteren regresyon katsayıları verilmiştir. R²'ler incelediğinde, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece modele yüksek uyum gösterdiği görülmektedir. Bu uyum, deneysel olarak ulaşılan Q_m (son 5 deneyin ortalaması ve standart sapması 0.207±0.014) ile modellerden hesaplanan Q_d değerlerinin yaklaşık aynı değeri veriyor olması ile de sabittir.

Tablo 4. Kinetik parametreler

Kinetik Modeller	Parametreler	
Yalancı Birinci Derece	$k_1 \times 10^3$ (dk ⁻¹)	6.61
	Q_d (mol kg ⁻¹)	0.18
	$H_1 \times 10^3$ (mol kg ⁻¹ min ⁻¹)	1.18
	$(t_{1/2})_1$ (min)	105
	R^2	0.824
Yalancı İkinci Derece	$k_2 \times 10^2$ (kg mol ⁻¹ dk ⁻¹)	4.41
	Q_d (mol kg ⁻¹)	0.20
	$H_2 \times 10^3$ (mol kg ⁻¹ dk ⁻¹)	1.75
	$(t_{1/2})_2$ (dk)	114
	R^2	0.916
Weber Morris	$k_i \times 10^3$ (mol kg ⁻¹ dk ^{-0.5})	2.17
	R^2	0.901



Şekil 10. (a) Adsorpsiyon kinetiği modelleri, (b) Weber-Morris kinetik model (Adsorban dozu=10 g L⁻¹, C₀=500 mg L⁻¹, 25 °C, çözelti pH'sı)

Her iki kinetik modelden türetilen adsorpsiyon başlangıç hızları (H) ve bunlardan hesaplanan yarılanma süreleri (t_{1/2}), adsorpsiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 10.(b), Weber-Morris modelinin açıklamasını doğrulamaktadır.

Adsorbatın adsorban üzerine adsorpsiyonu iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci basamak daha hızlı gerçekleşen (hız sabiti 6,55x10⁻³ mol kg⁻¹ dk^{-0.5}) sınır tabakası ve/veya katı yüzey üzerine adsorpsiyon yoluyla kütle transferi, ikinci ve daha yavaş basamak (hız sabiti 2,17x10⁻³ mol kg⁻¹ dk^{-0.5}) ise parçacık içine difüzyondan oluşmaktadır. Parçacık içine difüzyon; ağ yapının dış yüzeyinden metal iyonlarının, gözenek difüzyonu veya parçacık içi difüzyon mekanizması vasıtasıyla adsorbanın iç boşluklarına veya gözeneklerine aktarılması olarak tanımlanabilir [23].

3.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi:

Şekil 11(a)'da metal adsorpsiyonun sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir.

Termodinamik parametrelerin türetilmesi için, her bir sıcaklık için,

$$K_d = \frac{Q}{c_d} \quad (17)$$

ile tanımlanan dağılım katsayıları (K_d) saptanmış, lnK_d-1/T grafiği (Şekil 11(b), R²=0,892) çizilmiştir.

$$\ln K = -\left(\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (19)$$

van't Hoff ve Gibbs-Helmholtz denklemleri kullanılarak adsorpsiyon

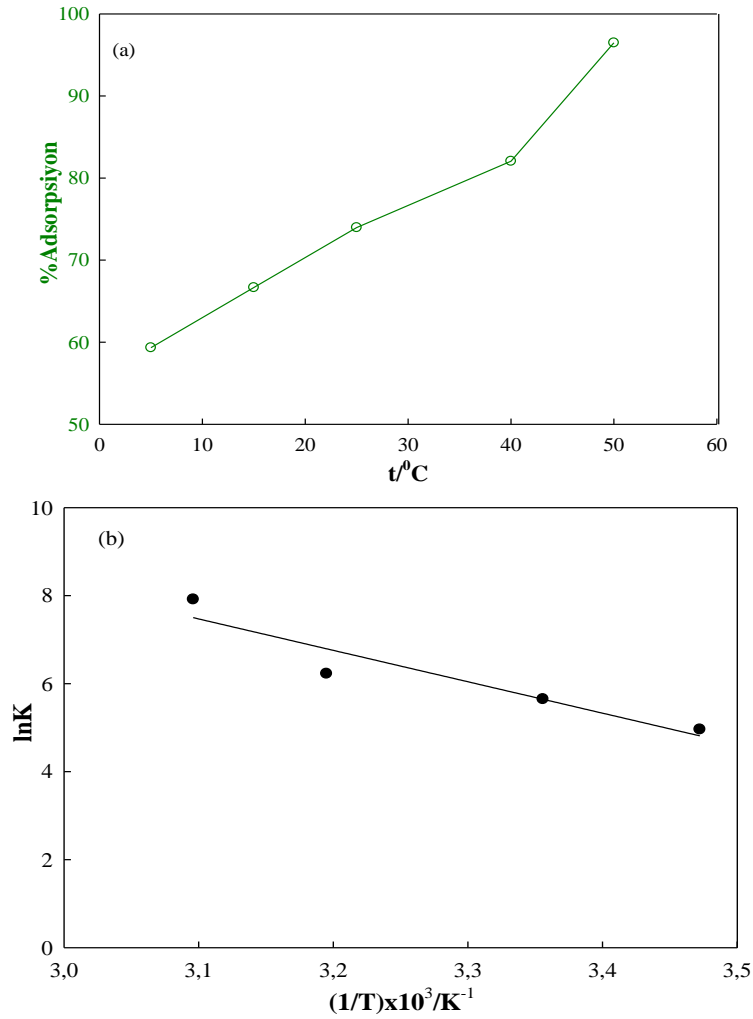
entalpisi ΔH=59.4 kJ mol⁻¹, entropisi ΔS=246 J mol⁻¹ K⁻¹ ve adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG=-14.0 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametrelerden, tüm adsorpsiyon sürecinin endotermik, entropi artımlı ve kendiliğinden olduğu görülmektedir.

Itodo ve Itodo (2010) tarafından yorumlandığı gibi, adsorpsiyonun niteliği hakkında bilgi verici olan E_{DR} değerinin <8 kJ mol⁻¹ olması (6.7 kJ mol⁻¹, Tablo 1) adsorpsiyonun elektrostatik etkileşim kaynaklı olduğunu göstermektedir [30].

3.2.6. Başka İyon Varlığında Pb²⁺ Adsorpsiyonu

Adsorbanın Pb²⁺'ya seçici olduğunu söyleyebilmek için 2 değerlikli başka iyonların varlığında da deney yapmak gerekir. Ön denemelerde Ni, Cu, Zn, Co varlığında Pb adsorpsiyonu ölçülmeye çalışılmıştır. Ancak bu türler PAR ile Pb²⁺ pikine yakın dalga boyunda (Ni²⁺ 495 nm, Cu²⁺ 510 nm, Zn²⁺ 495 nm, Co²⁺ 504 nm) adsorpsiyon pikleri vermiş, Pb²⁺ ile girişim nedeniyle ölçüm alınamamıştır. Atomik adsorpsiyon spektroskopisi gibi başka bir yöntemle diğer iki değerlikli metallerin yanında kurşun adsorpsiyonu çalışılabilir.

Farklı değerliğe sahip iyonlara örnek olarak canlılar için toksik olduğu bilinen Al³⁺ seçilmiştir. Eş molar (2.4x10⁻³ mol L⁻¹) Pb²⁺ ve Al³⁺ içeren çözeltiden y-IPN_a üzerine kurşun adsorpsiyonu ölçülmüştür. Pb²⁺ adsorpsiyonu, eşmolar Al³⁺ iyonu varlığında %67'den %57'ye düşmüştür. Bu sonuç, adsorbanın 2+ değerlikli metallere, 3+ değerlikli olanlardan daha ilgili olduğunu gösterebilir.



Şekil 11. Pb²⁺ adsorpsiyonunun (a) sıcaklıkla değişimi (b) van't Hoff denklemine uyumu (Adsorban dozu=10 g L⁻¹, C₀=500 mg L⁻¹, 24 saat, çözelti pH'sı)

4. Tartışma ve Sonuç

Adsorban karakterizasyonu sonuçları, y-IPN'in PEG ve AN yapılarından oluşan yeni bir yapı olduğunu ve amidoksimleşmenin gerçekleştiğini göstermiştir.

Pb²⁺ adsorpsiyonu için adsorpsiyonun pH, derişim, adsorban dozu, zaman ve sıcaklıkla değişimi için elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri; pH=6, C₀<750 mg L⁻¹ (3.6x10⁻³ mol L⁻¹), adsorban dozu<30 g L⁻¹, adsorpsiyon

süresi yaklaşık 4 saat, sıcaklık 50 °C koşullarında ölçülmüştür.

Dündar ve arkadaşlarının çalışmasında (2012) çeşitli endüstriyel atıklarda ağır metal derişimleri belirlenmiştir. Buna göre deri sanayiindeki atıklarda 75.4-107.1, tekstilde 52.9-68.8, kaplamada 26.3-343.8 ve otomotiv sanayiinde 44.3-68.8 ng mL⁻¹ (x10⁻³ ppm) kurşun tespit edilmiştir [31]. Derişimi 0.1 ppm olan 1 L atıktan Pb²⁺'yi %95 oranında adsorplamak için gerekli amidoksimleşmiş ağ yapı miktarı

yaklaşık 100 g'dır. Adsorbanlar atık giderimi dışında maden rezervlerinden kurşun kazanımında da kullanılabilirler. y-IPN_a için bunun söylenebilmesi için seçicilik ve geri kazanım deneylerinin yapılması gerekir. Amidoksimeleşmiş adsorbanların olumsuz özelliği, aktif uçların hidroliz olması nedeniyle tekrar kullanılabilir olmamasıdır. Bu durum literatür bilgileri ve ön denemelerle teyid edilmiştir.

y-IPN_a'nın maksimum Pb²⁺ adsorpsiyonu miktarı kg adsorban başına 3.3 mol yani 678 g'dır. Bu oran diğer amidoksimeleşmiş adsorbanlarla karşılaştırıldığında oldukça yüksektir.

Deneysel sonuçlar doğrultusunda amidoksimeleşmiş y-IPN'nin Pb²⁺ adsorpsiyonu için oldukça verimli bir adsorban olduğu söylenebilir.

Kaynakça

- [1] Giri, T.K., Verma, D., Tripathi, D.K. 2015. Effect of Adsorption Parameters on Biosorption of Pb⁺⁺ Ions from Aqueous Solution by Poly (Acrylamide)-Grafted Kappa-Carrageenan, *Polymer Bulletin*, Cilt 72, s. 1625-1646. DOI: 10.1007/s00289-015-1357-9
- [2] Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review, *Journal of Environmental Management*. Cilt 92, s. 407-18. Doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- [3] Bailey, S.E., Olin, T., Bricka, R.M., Adrian, D.D. 1999. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, *Water Research*. Cilt. 33, s. 2469-2479
- [4] Malik, D.S., Jain, C.K., Yadav, A.K. 2017. Removal of Heavy Metals from Emerging Cellulosic Low-Cost Adsorbents: A Review, *Applied Water Science*, Cilt 7:2113-2136. DOI 10.1007/s13201-016-0401-8
- [5] Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. 2008. Agricultural Waste Material as Potential Adsorbent for Sequestering Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions – A review. *Bioresource Technology*. Cilt 99, s. 6017-6027. Doi:10.1016/j.biortech.2007.11.064
- [6] Chen, Q., Zhu, L., Zhao, C., Zheng, J. 2012. Hydrogels for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution, *Journal of Environmental and Analytical Toxicology*, Cilt 2, doi: 10.4172/2161-0525.S2-001.
- [7] Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Juang, R.-S. 2010. A Review and Experimental Verification of Using Chitosan and Its Derivatives as Adsorbents for Selected Heavy Metals. *Journal of Environmental Management*, Cilt 91. S. 298-806. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.10.018
- [8] Peng, W., Li, H., Liu, Y., Song, S. 2017. A Review on Heavy Metal Ions Adsorption from Water by Graphene Oxide and Its Composites, *Journal of Molecular Liquids*. Cilt 230. S. 496-504. Doi: 10.1016/j.molliq.2017.01.064
- [9] Uddin, M.K. 2017. A Review on The Adsorption of Heavy Metals by Clay Minerals, with Special Focus on The Past Decade, *Chemical Engineering Journal*. Cilt 308. S. 438-462.
- [10] Sperling, L.H. 1981. *Interpenetrating polymer networks and related materials*. Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1981, SPRINGER SCIENCE & BUSINESS MEDIA. New York NY: Plenum Press; 2012. 265s.
- [11] Hande, P.E., Kamble, S., Samui, A.B., Kulkarni, P.S. 2016. Chitosan-Based Lead Ion-Imprinted Interpenetrating Polymer Network by Simultaneous Polymerization for Selective Extraction of Lead(II), *Industrial and Engineering*

- Chemistry Research. Cilt 55. S. 3668-3678.
- [12] Li, J., Xu, Z., Wu, W., Jing, Y., Dai, H., Fang, G. 2018. 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*. Cilt 538. S. 474-480.
- [13] Saeed, K., Haider, S., Oh, T.J., Park, S.Y. 2008. Preparation of Almidoxime-Modified Polyacrylo Nitrile (PAN-Oxime) Nanofibers and Their Applications to Metal Ions Adsorption. *Journal of Membran Science*. Cilt: 322. S. 400-405. Doi: 10.1016/j.memsci.2008.05.062
- [14] Güler, H., Şahiner, N., Ayçık, G.A., Güven, O. 1997. Development of Novel Adsorbent Materials for Recovery and Enrichment of Uranium from Aqueous Media, *Journal of Applied Polymer Science*. Cilt 66. s. 2475-2480.
- [15] Şimşek, S., Ulusoy, U., 2012. Uranium and Lead Adsorption onto Bentonite and Zeolite Modified with Polyacrylamidoxime, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Cilt 292. S. 41-51. DOI 10.1007/s10967-011-1415-1.
- [16] Nilchi, A., Babalou, A.A., Rafiee, R., Sid Kalal, H. 2008. Adsorption Properties of Amidoxime Resins for Separation of Metal Ions from Aqueous Systems. *Reactive & Functional Polymers*. Cilt 68. S. 1665-1670.
- [17] Meghana, D. Vidya Pradhakar, K. 2017. Polyethylene Glycol Conjugates of Paclitaxel as Prodrugs by Simple Technique such as Solvent Evaporation, *International Research Journal of Pharmacy*, Cilt 8. S. 109-112. Doi: 10.7897/2230-8407.086106
- [18] Polu, A.R. Kumar R., 2011. Impedance Spectroscopy and FTIR Studies of PEG-Based Polymer Electrolytes, *E-Journal of Chemistry*, Cilt 8, S. 347-353.
- [19] Metwally, S. S., Ayoub, R. R., Aly, H. F. 2013. Amidoximation of Cyano Group for Chelating Ion Exchange of Some Heavy Metal Ions From Wastewater. *Separation Science and Technology*. Cilt 48. S. 1830-1840. DOI:10.1080/01496395.2012.755697
- [20] Sarier, N., Arat, R., Menciloglu, Y., Önder, E., Boz, E.C., Oguz, O. 2016. Production of PEG Grafted PAN Copolymers and Their Electrospun nanowebs as Novel Thermal Energy Storage Materials. *Thermochimica Acta*. Cilt 643. S. 83-93. Doi.org/10.1016/j.tca.2016.10.002
- [21] Pan, W., Sun, Y. Chen, Y. 2012. Preparation of Polyacrylonitrile and Polyethyleneglycol Blend Fibers Through Electrospinning, *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 6, 1-2, (2012), 230-234.
- [22] Şahiner, N., Pekel, N., Güven, O. 1999. Radiation Synthesis, Characterization and Amidoximation of *N* vinyl-2-Pyrrolidone/acrylonitrile Interpenetrating Polymer Networks, *Reactive & Functional Polymers*. Cilt 39. S.139-146.
- [23] Shaaban, A.F., Fadel, D.A., Mahmoud, A.A., Elkomy, M.A., Elbahy, S.M. 2014. Synthesis of A New Chelating Resin Bearing Amidoxime Group for Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) by Batch and Fixed-Bed Column Methods, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Cilt 2. D632-641. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.001>

- [24] Saraydın, D., Işıkver, Y., Karadağ, E. 2017. Adsorption of Phenazine Dyes Using Poly(hydroxamic acid) Hydrogels from Aqueous Solutions, *Polymer Engineering and Science*. DOI 10.1002/pen.24574.
- [25] Weber, T.W., Chakravot, R.K. 1974. Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbents. *American Institute of Chemical Engineers*. Cilt 20. S. 228–238.
- [26] Baybaş, D., Ulusoy, U. 2011. Polyacrylamide–Clinoptilolite/Y-Zeolite Composites: Characterization and Adsorptive Features for Terbium. *Journal of Hazardous Materials*. Cilt 187. S. 241–249. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.014
- [27] Chen, S., Shen, W., Yu, F., Wang, H. 2009. Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ onto Amidoximated Bacterial Cellulose, *Polymer Bulletin*. Cilt 63. S. 283–297. DOI 10.1007/s00289-009-0088-1
- [28] Elwakeel, K.Z., El-Bindary, A.A., Kouta, E.Y., Guibal, E. 2018. Functionalization of Polyacrylonitrile/Na-Y-Zeolite Composite with Amidoxime Groups for The Sorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Metal Ions, *Chemical Engineering Journal*. Cilt 332. S. 727-736. Doi: 10.1016/j.cej.2017.09.091
- [29] Ho, Y.-S. 2006. Review of Second-Order Models for Adsorption Systems, *Journal of Hazardous Materials*. Cilt B136. S. 681–689. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043
- [30] Itodo A.U., ITODO H.U. (2010). Sorption Energies Estimation Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms, *Life Science Journal*, Cilt 7, S: 31-39
- [31] Dündar, M.Ş., Altundağ, H., Kaygalbudak, S., Şar, V., Acar, A. 2012. Çeşitli Endüstriyel Atık Sularda Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi, *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*. Cilt 16. S. 6-12.