

Ditiyofosfatlar Kullanılarak Yenilikçi Polisülfon Mikrokapşül Geliştirilmesi ve Ni(II) İyonu Giderim Performansının Belirlenmesi

Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU^{*1}, Esengül KIR², Berrin KIR², Ahmet AYDIN²,
Mahrijemal ORAZOVA², Jennet BAYRIYEVA², Dilnoza YOLDASHOVA², Fatma Nur ÇILGIN²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta

(Alınış / Received: 09.05.2017, Kabul / Accepted: 09.10.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 16.11.2017)

Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon,
Ditiyofosfat,
Mikrokapşül,
Polisülfon,
Ni(II)

Özet: Bu çalışmada, adsorban madde olarak ditiyofosfat türevleri olan amonyum-O,O dibenzilditiyofosfat (L1) ve amonyum- O,O diisobütilditiyofosfat (L2) bileşikler kullanılarak faz inversiyon metodu ile polisülfon mikrokapşüller hazırlanmıştır. Mikrokapşüllerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan polisülfon mikrokapşüllerin sulu çözeltilerdeki Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması kapsamında adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi kesikli sistem kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyona etki eden çözelti pH'sı, temas süresi, adsorban madde miktarı (mikrokapşül miktarı), sıcaklık ve metal çözeltisinin konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının hangi izoterme uyduğunu araştırmak için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Bu deneylerin sonucunda, Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetik özellikleri de incelenmiş ve Ni(II) adsorpsiyonunun Pseudo II. derece kinetik modeline daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Development of Innovative Polysulfone Microcapsule and Determination of Ni (II) Ion Removal Performance by Using Dithiophosphates

Keywords

Adsorption,
Dithiophosphate,
Microcapsules,
Polysulfones,
Ni(II)

Abstract: In this study, polysulfone microcapsules were prepared by phase inversion method using ammonium-O,O dibenzylthiophosphate (L1) and ammonium-O,O diisobutylthiophosphate (L2) compounds, which are dithiophosphate derivatives as adsorbent. Characterization of the microcapsules was investigated using a scanning electron microscope (SEM). Experiments on the adsorption properties of prepared polysulfone microcapsules in the removal of Ni (II) ions in aqueous solutions were carried out by the Batch system. Parameters such as solution pH, adsorption time, amount of adsorbent (amount of microcapsule), temperature and concentration of metal solution were investigated. Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were investigated to analyze the suitability for the adsorption mechanism. As a result of these experiments, it has been found that the adsorption behavior of Ni (II) metal ions is in accordance with Langmuir isotherm. Adsorption kinetics were also evaluated and it was found that Ni(II) adsorption was fitted with Pseudo II. Degree kinetic model.

1. Giriş

Mikrokapşüller 1930'lu yıllardan başlayarak öncelikli olarak ilaç ve matbaa sektöründe kullanılarak hayatımıza girmiştir. Daha sonraki yıllarda hızla gelişen yeni yöntemler ve uygulama alanlarıyla ilaç ve yiyecek sektörünün vazgeçilmez öğeleri haline gelmiştir. Mikrokapşüller ile ana malzemenin korunması ve saklanması sağlanmaktadır.

Mikrokapşülleme, küçük katı partiküller ve sıvı damlacıkların veya sıvı içindeki katı dispersiyonların küçük kapsülleri vermek üzere doğal veya sentetik polimerlerle çevrildiği bir mikro paketleme tekniğidir [1]. Mikrokapşülleme işlemi daha basit bir ifade ile aktif maddelerin mikroskobik kapsüller içerisinde paketlenmesidir [2]. Mikrokapşüllerin boyutları 1 µm-1000 µm arasındadır.

*İlgili yazar: tugbasardohan@sdu.edu.tr

Mikroapsüller, kararlılık, geniş spesifik yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek seçicilik, kolay izolasyon ve minimum organik çözücü kullanımı gibi avantajlara sahip olduğu için ayırma işlemlerinde oldukça fazla uygulama alanı bulmuştur [3, 4].

Son yıllarda, mikroapsüller, ürünlerin raf ömrünün uzatılması, enzim immobilizasyonu, tehlikeli ve toksik madde taşıma özelliklerinin iyileştirilmesi, hoş olmayan lezzetler ve kokuların maskelenmesi, ilaçların kontrollü salımının sağlanması ve bazı toksik metallerin uzaklaştırılması gibi çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [5-7].

Endüstriyel deşarjlardan yeraltı içme suyu kaynaklarına kadar ulaşan ve bu kaynakları kirleten bazı ağır metal iyonlarının bu ortamlardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Nikel ve nikelin bazı bileşikler, metal kaplama tesisleri, paslanmaz çelik sanayi, elektrokaplama, madencilik işlemleri, gübre endüstrileri, metal para işletmeleri, kağıt endüstrisi ve pil üretimi gibi bir çok alanda kullanılmaktadır [8, 9].

İnsanlar solunum yoluyla, içme suyuyla, bazı gıdaların tüketimiyle ya da sigara içilmesiyle nikel maruz kalmaktadır. Nikelin deriye teması ile akciğer, gırtlak ve burun kanserleri ve ayrıca böbrek hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklar ortaya çıkmaktadır [10]. Günlük hayatta kullanılan pek çok metal üründe dayanıklı kaplama malzemesi olarak da nikel kullanıldığından, alerjik duyarlılığı olan kişiler için önemli bir sorun oluşturmaktadır. Bu sorunlar, deride kabarıklık, kızarıklık, leke ve iltihaplar şeklinde olmaktadır. İçme suları için Ni(II) iyonlarının maksimum kirlilik seviyesi $2,0 \times 10^{-2}$ mg/L dir [11].

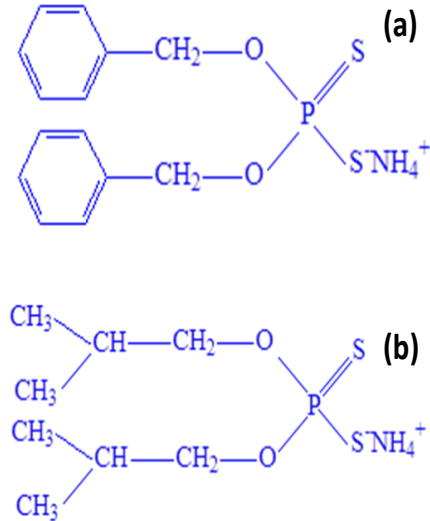
Bu yüzden, nikel miktarı fazla olan endüstriyel atıksular deşarj edilmeden önce Ni(II) iyonlarının bu ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Ni(II) iyonları sulu ortamdan birçok metot (çöktürme, iyon değişimi, membran prosesleri, adsorpsiyon vb.) kullanılarak uzaklaştırılabilir [12-14]. Bu metotlar arasında adsorpsiyon, maliyetinin düşüklüğü ve çevre dostu olması gibi nedenlerden dolayı oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir.

Mikroapsüllerin hazırlanmasında faz dönüşüm, koaservasyon (faz ayrışması), fotoelektrolit çok tabaka ile kapsülasyon, süper kritik akışkanların hızlı genişmesi ile polimer kapsülasyonu, eş-ekstrüksiyon, sprey kurutma, akışkan yataklı teknoloji, eğirme diski, konvansiyonel emülsiyon, süspansiyon, dispersiyon ve polikondenzasyon gibi birçok metot kullanılmaktadır [15-17]. Faz dönüşüm ve manyetik ayırma prosesleri, kolay faz ayırma ve kısa zamanda hazırlanma özellikleri sebebiyle daha çok tercih edilmektedir [18].

Ditiyofosfat $[(RO)_2PS_2]^-$ anyonları; bidentat ligand olarak davranırlar ve pek çok geçiş metali ile koordinasyon bileşiği meydana getirirler. Bu ligandlar, bazı metallere karşı seçiciliğe sahip olduğundan,

metalleri ayırmak üzere solvent ekstraksiyon proseslerinde kullanılan önemli bileşiklerdir. Özellikle organoditiyofosfor türevlerinden bor bileşiklerinin, madeni yağlara katkı maddesi olarak kullanıldığı ve yüzey kaplama gibi geniş çalışma alanına sahip olduğu rapor edilmektedir [19].

Bu çalışmada, ditiyofosfat ligandları (L1 ve L2) ve manyetik Fe_3O_4 nanopartiküllerden faz dönüşüm metodu [20] ile polisülfon mikroapsüller hazırlanmış ve SEM yöntemi kullanılarak yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada kullanılan ligandların yapıları Şekil 1'de verilmiştir. İlk kez bu çalışmada L1 ve L2 ligandları ile polisülfon mikroapsüller hazırlanmıştır. Hazırlanan polisülfon mikroapsüller, sulu çözeltiden Ni(II) iyonlarının kesikli adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması deneylerinde kullanılmıştır. $25^\circ C$ 'de adsorpsiyon izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerine uygulanabilirliği test edilmiştir.



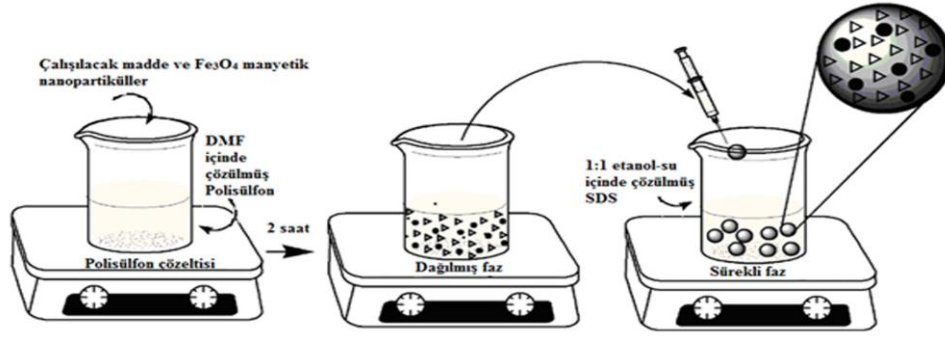
Şekil 1. Ditiyofosfat ligandların yapısı (a) Amonyum-O,O Dibenzyditiyofosfat (L1), (b) Amonyum-O,O Diisobütilditiyofosfat (L2)

2. Materyal ve Metot

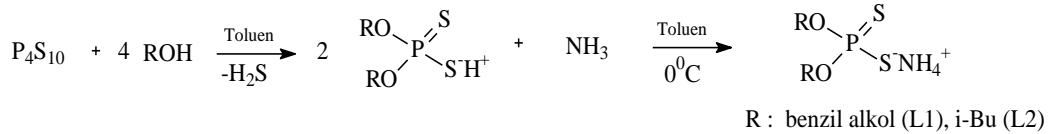
2.1. Manyetik polisülfon mikroapsüllerin hazırlanması

2.1.1. Manyetik nanopartiküllerin hazırlanması

Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller literatürde belirtilen birlikte çöktürme yöntemine göre hazırlanmıştır [21]. Önce, 0,8 M demir(III) klorür ve 0,4 M demir(II) klorür %3'lük 25 mL HCl çözeltisinde çözülmüştür. Hazırlanan karışım içerisine % 5,23'lük NH_3 çözeltisinden 250 mL ilave edilmiş ve karışım yaklaşık 1100 rpm'de 1 saat karıştırılmıştır. 1 saat sonunda karışım süzgeç kağıdından süzümüştür. Amonyum hidroksitinin aşırısının uzaklaştırılması için birkaç kez saf su ile, birkaç kez de metanol ile yıkanmıştır. Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller oda sıcaklığında vakum altında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 2. Polisülfon mikrokapsüllerin hazırlanma prosedürünün şematik gösterimi



Şekil 3. Amonyum-O,O dialkil/diarilditiyofosfat sentezi

2.1.2. Polisülfon mikrokapsüllerin hazırlanması

a) I. Fazın hazırlanması: Polisülfon mikrokapsüller literatürde belirtildiği gibi faz-inversiyon metoduna göre hazırlanmıştır [22]. 1,2 g polisülfon (PSF) 16 mL dimetilformamid (DMF) içerisinde çözülmüştür. Belirli bir miktar çalışılacak madde (L1 ve L2) ve 0,1 g Fe₃O₄ manyetik nanopartikül karışım içine eklenmiş ve karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır (Şekil 2).

b) II. Fazın hazırlanması: % 0,5 sodyum dodesil sülfat (SDS) 1:1 oranında etanol-su karışımı içinde çözülmüştür (Şekil 2).

c) I nolu faz II nolu faz içine ince uçlu bir mikropipet ya da şırınga ile enjekte edilmiştir. Oluşturulan manyetik polisülfon mikrokapsüllerin bir mıknatıs yardımı ile çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Manyetik polisülfon mikrokapsüllerin üzerindeki DMF'nin tamamen uzaklaştırılması için saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra bir gece saf su içinde bekletilmiştir. Son olarak polisülfon mikrokapsüller oda sıcaklığında bir vakum desikatörü içinde kurumaya bırakılmıştır (Şekil 2).

2.2. Ditiyofosfat bileşiklerinin sentezi

Bu çalışmada, literatüre uygun olarak fosfor pentasülfürdimeri (P₄S₁₀) ile stokiometrik orandaki çeşitli alifatik ve aromatik alkollerin reaksiyonundan, [(OR)₂PS₂] kapalı formülüne sahip O,O dialkil/diarilditiyofosforik asitler sentezlenmiştir. Elde edilen O,O dialkil/diarilditiyofosforik asitler kuru amonyak gazı ile muamele edilerek amonyum tuzları halinde ortamdan izole edilmiştir (Şekil 3). İzole edilen bileşiklerin; spektroskopik verileri, literatürle ve önerilen yapı ile uyumludur.

Amonyum-O,O Dibenilditiyofosfat (L1)

Beyaz kristal, (4,02g, 68%), e.n. 116 °C; Elementel analiz; C₁₄H₁₆NO₂PS₂; Teorik%, C:51.36, H:5.54, S:19.5, Bulunan%; C: 51.38, H:5.57, S:18.69

FT-IR (KBr, cm⁻¹); 3107 (νN-H), 3092, 3030 (νAromatik C-H), 2969, 2949 (νAlkil C-H), 1463, 1454 (ν C=C), 1006 ν (ν P-O-C), 695 (ν_{asym} P-S), 561 (ν_{sym} P-S)

³¹P-NMR (DMSO-d₆); δ=115 ppm

Amonyum-O,O Diisobutilditiyofosfat (L2)

Beyaz kristal (3,4 g, 73%) e.n. 155 °C; Elementel analiz; C₈H₂₀NO₂PS₂; Teorik%, C: 37.06, H:8.50, S: 24.70, Bulunan%; C:37.14, H: 8.42, S: 24.89

FT-IR (KBr, cm⁻¹); 3161 (νN-H), 2897, 2873 (νAlkil C-H), 1035 (νP-O-C), 680 (ν_{asym} P-S), 562 (ν_{sym} P-S)

³¹P-NMR (DMSO-d₆); δ=113 ppm

İzole edilen bileşiklerin; spektroskopik verileri, literatürle ve önerilen yapı ile uyumludur [23, 24].

2.3. Polisülfon mikrokapsüller kullanılarak sulu çözeltilerden Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon deneyleri

Bu çalışma kapsamında, Ni(II) iyonlarının sulu çözeltilerden farklı deneysel koşullarda uzaklaştırılması deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç metal konsantrasyonu, pH, adsorban madde miktarı, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri Shel Lab Shaking marka inkübatör kullanılarak 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir parametre için gerekli deney süreci tamamlandıktan sonra çözeltiler süzülüp saf su ile 25 mL ye tamamlandıktan sonra metal analizi Perkin Elmer Optima 2100 DV model ICP-OES cihazıyla yapılmıştır.

2.3.1. Metal konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi

Polisülfon mikrokapsüllerden 0,05 g tartılarak şişelere konulmuştur. 500 mg/L stok Ni(II) iyon çözeltisinden,

50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Ayarlı bu çözeltilerin her birinden 20 mL alınarak şişelere ilave edilmiştir. 25°C'de 5 saat 150 rpm hızda karıştırılmıştır.

2.3.2 pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi

Hazırlanan stok metal çözeltilerinin pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0'a ayarlanmıştır. pH değeri ayarlanan 100 mg/L 20 mL Ni(II) iyon çözeltisi üzerine 0,05 g tartılan adsorbanlar ilave edilerek 25°C'de 5 saat 150 rpm hızda karıştırılmıştır.

2.3.3. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

0,01; 0,05; 0,1; 0,2 ve 0,3 g miktarlarda tartılan adsorbanlar ayrı ayrı şişelendikten sonra pH 7, 100 mg/L konsantrasyonuna sahip 20 mL metal çözeltilerinden üzerlerine ilave edilmiş ve 25°C'de 5 saat 150 rpm hızda karıştırılmıştır.

2.3.4. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 30 dak., 2, 5, 8, 16 ve 24 saatlik temas sürelerinin çalışması planlanmıştır. 0,2 g tartılan adsorbanlar üzerine pH 7, 100 mg/L konsantrasyona sahip Ni(II) iyon çözeltisinden 20 mL ilave edilerek belirtilen zaman dilimlerinde 25°C'de 150 rpm hızda karıştırılmıştır.

2.3.5. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

0,2 g tartılan adsorbanlar şişelenip, pH 7, 100 mg/L konsantrasyona sahip metal çözeltisinden 20 mL ilave edilerek 25°C; 35°C; 50°C ve 60°C'de 5 saat Shel Lab Shaking marka inkübatör kullanılarak karıştırılmıştır.

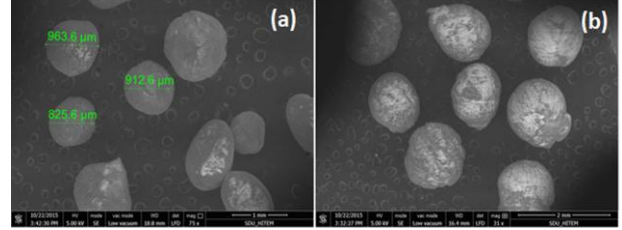
3. Bulgular

Çalışma kapsamında ilk olarak adsorban madde olarak manyetik özelliğe sahip olan polisülfon mikrokapsüller hazırlanmıştır. Çalışılan adsorbanların karakterizasyonu SEM ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu adsorban maddelerin Ni(II) iyonunu adsorplama özelliği incelenmiştir. Adsorpsiyon parametreleri olan metal konsantrasyonu, pH, adsorban madde miktarı, temas süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir.

Adsorbanlara ait Ni(II) iyonu için adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetik verileri de değerlendirilmiştir. Deneylerde hesaplanan R^2 değerleri %95 güven seviyesinde regresyon programı kullanılarak hesaplanmıştır.

3.1. Polisülfon mikrokapsüllerin karakterizasyonu

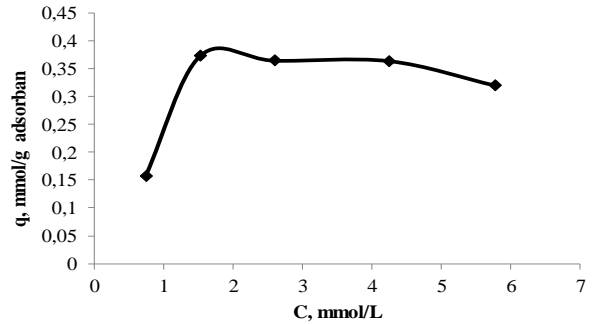
Mikrokapsüllerin karakterizasyonu için SEM görüntülerinden yararlanılmıştır. Şekil 4'te L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi elde edilen polisülfon mikrokapsüller mikron seviyesindedir.



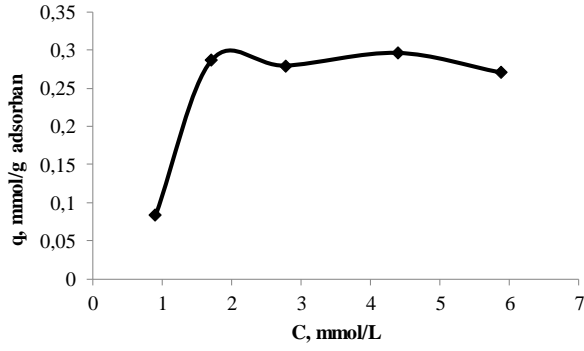
Şekil 4. Mikrokapsüllerin SEM görüntüsü, L1-polisülfon mikrokapsülleri, (b) L2-polisülfon mikrokapsülleri

3.2. Metal konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Ni(II) iyon çözeltileri adsorban olarak kullanılan polisülfon mikrokapsüller ile muamele edilerek, metal konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinebilmek için metal çözeltisinden çeşitli derişimlerde alınarak denemeler yapılmıştır. Şekil 5 ve Şekil 6' da, sırasıyla L1-polisülfon mikrokapsül ve L2-polisülfon mikrokapsül adsorban maddelerinin, çeşitli derişimlerdeki Ni(II) metal iyonunu adsorplama kapasiteleri verilmiştir. Konsantrasyon artışıyla adsorpsiyonun arttığı fakat belli bir derişimden sonra, adsorban maddenin metal iyonu adsorplama kapasitesi dolduğundan derişimin artmasının adsorpsiyonu etkilemediği görülmektedir. Çalışma 25°C'de, 0,05 g adsorban madde kullanılarak, 5 saat karıştırmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Denge çözelti fazında kalan nikel(II) iyon miktarındaki maksimum değer her iki adsorban için 100 mg/L olarak bulunmuştur. 100 mg/L konsantrasyondaki Ni(II) iyonunu adsorplamada L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüller için maksimum adsorpsiyon sırasıyla % 32 ve %25 olarak hesaplanmıştır.



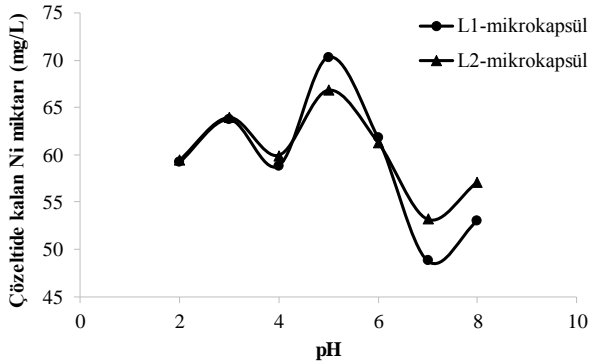
Şekil 5. L1-polisülfon mikrokapsülün Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi, (50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L)



Şekil 6. L2-polisülfon mikrokapsülün Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi, (50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L)

3.3. pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi

L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerin, Ni(II) iyonunu adsorplamaları farklı pH değerlerinde incelenmiştir. pH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkisini gözlemlemek için yapılan çalışmada çözeltinin başlangıç pH'sı 2-8 arasında değiştirilmiştir. Çalışma 25°C'de, 100 mg/L Ni(II) iyonu ve 0,05 g adsorban madde kullanılarak, 5 saat karıştırmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Adsorbanların ortam pH'sından etkilendikleri Şekil 7'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi deney sonucunda çözeltide kalan Ni(II) iyonunun miktarları göz önüne alındığında pH 7'de her iki polisülfon mikrokapsülün de daha fazla Ni(II) iyonlarını adsorpladığı görülmektedir. Bu nedenle optimum pH olarak 7 seçilmiştir.

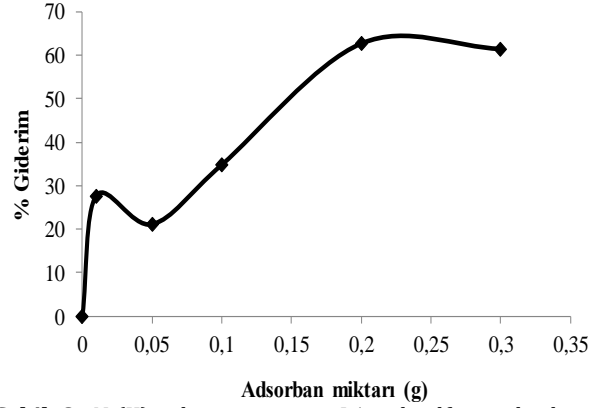


Şekil 7. L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerin Ni(II) adsorpsiyonunda pH'nın etkisi (pH: 2-8)

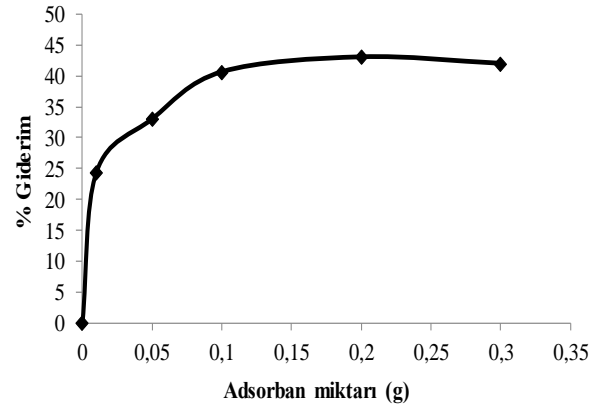
3.4. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

Adsorban madde miktarı orantılı olarak artırılarak bunun adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 25°C de, pH 7 de, 100 mg/L Ni(II) iyon çözeltisinden 20 mL alınarak farklı miktarlarda adsorban madde ile 5 saat karıştırılmak suretiyle muameleye tabi tutulmuştur. Sırasıyla Şekil 8 ve Şekil 9'da L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerin miktarlarındaki artışın, metal iyonunun adsorpsiyonuna etkisi görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi adsorban madde miktarı artarken adsorpsiyon artmakta ve belli bir plato değerinde sabit kalmaktadır. Bu plato değerinden sonra

adsorban madde miktarındaki artış adsorpsiyon kapasitesini etkilememektedir. 0,2 g adsorban madde miktarı 100 mg/L Ni(II) iyonu çözeltisi için doygunluğa ulaştığı adsorpsiyon miktarını sağlamıştır. Bu da çalışmalar için optimum adsorban madde miktarının 0,2 g olacağını göstermektedir.



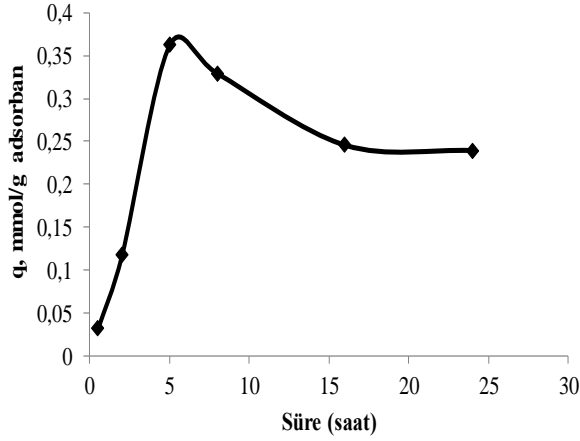
Şekil 8. Ni(II) adsorpsiyonuna L1-polisülfon mikrokapsül adsorban madde miktarının etkisi (0,01; 0,05; 0,1; 0,2 ve 0,3 g)



Şekil 9. Ni(II) adsorpsiyonuna L2-polisülfon mikrokapsül adsorban madde miktarının etkisi

3.5. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Yapılan bu çalışmada temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenerek, optimum sürenin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla 20 mL 100 mg/L pH 7 deki Ni(II) iyon çözeltisi, 0,2 g tartılan adsorbanlar üzerine eklenerek, 30 dakika ile 24 saat arasındaki sürelerde inkübatörde karıştırılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 10'da görüldüğü gibi temas süresinin artmasıyla adsorpsiyonun arttığı fakat belli bir değerden sonra sabit kaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşabilmesi için gereken bir süre vardır. Sistem dengeye ulaşana kadar temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon artmış fakat sistem dengeye ulaştıktan sonra temas süresindeki artış tutulan iyon miktarında önemli bir artışa sebep olmamıştır. Çalışmalarımızda da 5 saatten sonra adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış olmadığı görülmüştür. Bu verilere dayanarak optimum temas süresinin her iki tür mikrokapsül için 5 saat olması uygun görülmüştür.



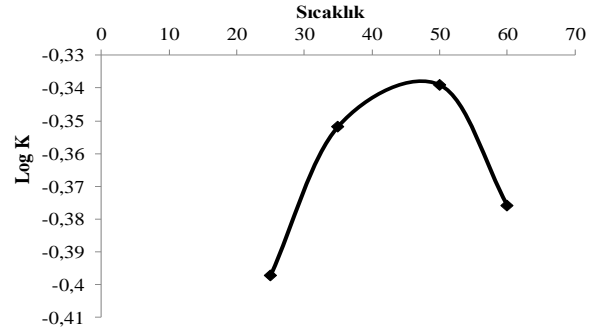
Şekil 10. L1-polsülfon mikrokapsülün Ni(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (t: 0.5, 2, 5, 8, 16, 24 saat)

3.6. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Adsorpsiyon işlemi sıcaklığa bağlı olarak endotermik ve ekzotermik olarak değişir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir parametredir, adsorpsiyon hızını ve miktarını etkilemektedir. Bir denge karışımının sıcaklığının artırılması denge konumunu endotermik tepkime yönüne, sıcaklığın azaltılması ise ekzotermik tepkime yönüne kaydırır. Sıcaklığın denge üzerindeki etkisi denge sabiti değerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenirken, termodinamik denge sabiti (K) hesaplanmış [25] ve sıcaklığa karşı logK değeri grafiğe geçirilerek gerekli yorumlamalar yapılmıştır (Şekil 11). Bu amaçla, dört farklı sıcaklık seçilerek (25, 35, 50, 60 °C) sıcaklığın Ni(II) iyonunun adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 11’de görüldüğü gibi L1-polisülfon mikrokapsül adsorbanının Ni(II) iyonlarını adsorplaması sıcaklıkla artmıştır. Buradan adsorban için adsorpsiyon işleminin endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiği görülmektedir. 50 °C’de adsorpsiyon % 31 ile maksimum değerdedir. Şekil 11’den de görüldüğü gibi 50°C’nin üzerine çıkıldığında adsorpsiyon kapasitesinde azalma meydana gelmiştir. Adsorpsiyon miktarındaki azalmanın, sıcaklığa bağlı olarak adsorbanın yapısındaki bozulmadan meydana geldiği düşünülmektedir. Bu durum mikrokapsüller ile Ni(II) iyonu arasındaki kinetik enerjinin artması ve Ni(II) iyonunun mikrokapsüller tarafından etkili bir şekilde adsorbe olamaması şeklinde açıklanabilir [26].

3.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek ve adsorpsiyonun karakteristik özelliklerini yorumlamak için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi için C_e/q_e ’ye karşı C_e grafiğe geçirilerek eğim noktasından A_s adsorpsiyon kapasitesi, kesim noktasından ise K adsorpsiyon enerjisi bulunmuştur. Freundlich adsorpsiyon izotermi için log q ya karşı log C grafiği çizilerek eğimden n yüzey bağlanma enerjisi sabiti, kesimden Kf adsorpsiyon enerjisi sabiti bulunmuştur [27].



Şekil 11. L1-polisülfon mikrokapsülün Ni(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

3.7.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, homojen yüzeye sahip tek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir. Bu izoterm, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve tutulan moleküllerin hareketsiz kaldığını kabul etmektedir [27]. Tablo 1’de L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerin Ni(II) iyonunun adsorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri verilmiştir.

Tabloda; A_s (mmol/g) adsorpsiyon kapasitesini, K_b (L/mmol) adsorpsiyon enerji sabitini, R^2 korelasyon katsayısını ifade etmektedir. Tablo 1’de görüldüğü gibi Langmuir izotermine büyük oranda uyum vardır. R^2 değerleri 1’e yakın bulunmuştur. Bu sonuç Ni(II) iyonunun, adsorbanlar üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğunu göstermektedir. Deneysel verilerin Langmuir izotermine uygun olması, L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerin yüzeyinin homojen bir yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü Langmuir izotermi yüzeyin homojen olduğunu kabul etmektedir.

3.7.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi daha çok heterojen sistemleri tanımlamakta kullanılır. Yüzey heterojenliği veya adsorpsiyon yoğunluğunun ölçüsü olarak Freundlich denklemindeki “n” sabiti kullanılır. Freundlich denkleminde elde edilen $1/n$ genel olarak 0-1 arasında değerler alır ve bu değerler sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojen olduğu veya adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı bilinir [27]. Tablo 2’de L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerinin Ni(II) iyonunun adsorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri verilmiştir.

Tabloda görüldüğü gibi her iki adsorban için R^2 değerleri 1’e yakın değildir. Bu sonuç, prosesin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olmadığını göstermektedir. Korelasyon katsayısının sıfıra daha yakın olması bu prosesin Freundlich adsorpsiyon izoterminden ziyade Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının Freundlich izotermine uygun olmamasının L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerin yüzeyinin homojen olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 1. Adsorbanların Ni(II) iyonlarını adsorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri

| Langmuir Adsorpsiyon İzotermi | | | | |
|-------------------------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|
| İyon | Adsorban | K _b | A _s | R ² |
| Ni(II) | L1-Polisülfon mikrokapsül | 2,6342 | 0,3086 | 0,9889 |
| | L2-Polisülfon mikrokapsül | 6,9834 | 0,2710 | 0,9920 |

Tabloda; A_s= adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g), K_b = adsorpsiyon enerji sabiti (L/mmol), R² = korelasyon katsayısını ifade etmektedir.

Tablo 2. Adsorbanların Ni(II) iyonlarını adsorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri

| Freundlich Adsorpsiyon İzotermi | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------|----------------|--------|----------------|--------|
| İyon | Adsorban | K _f | N | R ² | 1/n |
| Ni(II) | L1-Polisülfon mikrokapsül | 4,9946 | 1,6992 | 0,6854 | 0,5885 |
| | L2-Polisülfon mikrokapsül | 7,3131 | 2,1381 | 0,5321 | 0,4677 |

Tabloda; K_f (mmol/g adsorban) adsorpsiyon kapasitesi ve n ampirik sabitleri, R² korelasyon katsayısını ifade etmektedir.

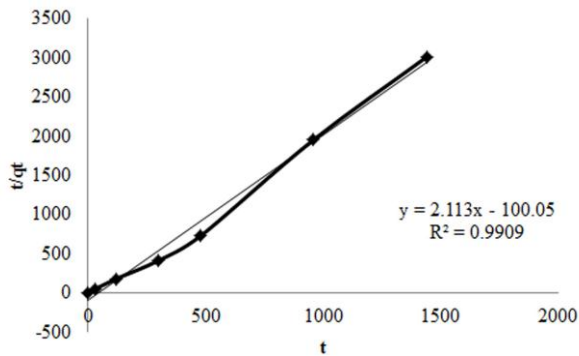
Tablo 3. L1-polisülfon mikrokapsüllerinin Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için I. ve II. derece Pseudo kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

| 1. Dereceden Pseudo Denklemi | | | | 2. Dereceden Pseudo Denklemi | | |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------|------------------------------|-----------------------------|----------------|
| q (deneysel) | k ₁ | q _e (hesaplanan) | R ² | k ₂ | q _e (hesaplanan) | R ² |
| 0,4417 | 6,91.10 ⁻⁵ | 4,1606 | 0,1133 | 0,0446 | 0,4733 | 0,9909 |

q= mg/g, k₁= min⁻¹, q_e= mg/g, k₂=g/mg.min, R² = korelasyon katsayısı

3.8. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon sistemlerini oluştururken en önemli parametreler sistem kinetiği tarafından kontrol edilen, adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon süresidir [28]. Bu nedenle adsorpsiyon prosesinin kinetik karakterini aydınlatabilmek için kinetik parametreler belirlenerek, kinetik sabitler hesaplanmalıdır. Kinetik denemeler optimum koşullarda (pH 7; 100 mg/L Ni(II); 0,2 g adsorban madde; 5 saat; 50°C sıcaklık) gerçekleştirilmiştir. Elde ettiğimiz verilere göre hesaplanan ikinci derece reaksiyon hız sabitlerine ait grafikler ve veriler aşağıdaki gibidir. Şekil 12'de L1-polisülfon mikrokapsülleri için II. mertebeden Pseudo grafiği verilmiştir.

**Şekil 12.** L1-polisülfon mikrokapsülün Ni(II) iyonu için II. mertebeden Pseudo grafiği

Deneysel olarak elde edilen veriler lineer olarak çözümlenip Pseudo I. ve II. dereceden kinetik modellerine uygulanmıştır. Bunun sonucunda elde edilen q_e değeri ile k₁ ve k₂ değerlerinin uyumlulukları incelenmiştir. Bulunan bu değerler Tablo 3'te verilmiştir.

L1-polisülfon mikrokapsülün Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için verilen I. ve II. dereceden Pseudo reaksiyon kinetik değerleri incelendiğinde (Tablo 3), R² değerlerinin II. derece reaksiyon kinetiği için daha

yüksek çıktığı ve 1'e daha yakın olduğu görülmüştür. Buna ek olarak q_e değerleri ile deneysel olarak hesaplanan q_e değerlerinin Pseudo II. derece kinetik modelinde birbirine daha yakın olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar adsorpsiyonun Pseudo II. derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir. Wang vd. (2010), yaptıkları çalışmada q_e(deneysel), q_e(hesaplanan) ve R² değerlerini Pseudo II. derece kinetik modeline uygun olduğunu bulmuşlardır. Bu doğrultuda adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiği sonucuna varmışlardır [29]. Bu literatürde bulunan sonuçların, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

4. Tartışma ve Sonuç

L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerin SEM görüntülerinde görüldüğü gibi elde edilen mikrokapsüller mikron seviyesindedir. L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüller için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla % 32 ve %25 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametreler (pH, adsorban madde miktarı, temas süresi, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonu vb.) incelenmiştir,

- Deney sonucunda çözeltide kalan Ni(II) iyonunun miktarları göz önüne alındığında pH 7'de her iki mikrokapsülün de daha fazla Ni(II) iyonlarını adsorpladığı görülmektedir (Şekil 7) Bu nedenle optimum pH olarak 7 seçilmiştir.
- 0,2 g'dan sonra adsorban madde miktarındaki artış adsorpsiyon kapasitesini etkilememektedir (Şekil 8 ve Şekil 9).
- Çalışmamızda 5 saatten sonra adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış olmadığı görülmüştür (Şekil 10).
- Her iki tür mikrokapsül için de 50 °C'de adsorpsiyon maksimum değerdedir (Şekil 11).

Tablo 4. Ni(II) iyonları için L1 ve L2-polisülfon mikrokapsüllerinin ve farklı adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

| Adsorban | pH | Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) | Referans |
|----------------------------------|---------|---|--------------|
| Doğal bentonit | 3,0 | 4,32 | [30] |
| Koyun gübresi atıkları | 6,5 | 7,20 | [31] |
| Ekmek mayası | 6,75 | 9,01 | [32] |
| Turba yosunu | 7,0 | 9,18 | [33] |
| Serisit mineralli boncuklar | 7,5 | 10,74 | [34] |
| <i>Thuja orientalis</i> kozalağı | 4,0 | 12,42 | [35] |
| Kitosan/Selüloz | 5,8 | 13,21 | [36] |
| Turba | 4,5-5,0 | 14,69 | [37] |
| L1-polisülfon mikrokapsül | 7,0 | 18,11 (0,3086 mmol/g) | Bu çalışmada |
| L2-polisülfon mikrokapsül | 7,0 | 15,91 (0,2710 mmol/g) | Bu çalışmada |

• Tablo 1 ve Tablo 2'deki veriler incelendiğinde Langmuir adsorpsiyon izotermine ait R^2 değerinin nispeten 1'e yakın olduğu görülmektedir.

• Adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve adsorpsiyon işleminin Pseudo II. derece kinetik modeline daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmamızda L1- mikrokapsül ve L2-mikrokapsül kullanılarak maksimum Ni(II) adsorpsiyon kapasitesi değerleri, literatürde farklı adsorban maddeler ile yapılmış adsorpsiyon deney sonuçları ile kıyaslanmıştır (Tablo 4). Sonuçlar incelendiğinde çalışmamızda elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin ilgili literatür değerlerinden daha yüksek sonuçlar verdiği görülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma TUBİTAK 2209-Üniversite Öğrencileri Yurt İçi/Yurt Dışı Araştırma Projeleri Destekleme Programı tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Güllük Demirel, M. 1993. Salbutamol Sülfat Mikrokapsülleri Üzerinde Çalışmalar. Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59s, Eskişehir.
- [2] Övez, B. 1992. Mikrokapsül Yapımı. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 152s, İzmir.
- [3] Yang, W. W., Luo, G. S., Gong, X. C. 2005. Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336. Separation and Purification Technology, 43 (2005), 175–182.
- [4] Illanes, C. O., Ochoa, N. A., Marchese, J. 2008. Kinetic sorption of Cr(VI) into solvent impregnated porous microspheres. Chemical Engineering Journal, 136 (2008), 92–98.
- [5] Nishihama, S., Sakaguchi, N., Hirai, T., Komasa, I. 2002. Extraction and separation of rare earth metals using microcapsules containing bis(2-ethylhexyl) phosphinic acid. Hydrometallurgy, 64 (2002), 35–42.

- [6] Maciulyte, S., Gutauskienė, G., Niedritis, J., Kochane, T., Budriene, S. 2017. PVA and various diisocyanates based poly(urethane-urea) microcapsules for encapsulation of enzyme in water/butyl acetate emulsion: synthesis and study. Chemija, 28 (2017), 74-84.
- [7] Dubey, R., Shami, T. C., Rao, K.U.B. 2009. Microencapsulation Technology and Applications. Defence Science Journal, 59 (2009), 82-95.
- [8] Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C. 2001. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. Separation and Purification Technology, 24 (2001), 497-505.
- [9] Eser, A., Tirtom, V. N., Aydemir, T., Becerik, S., Dinçer, A. 2012. Removal of nickel(II) ions by histidine modified chitosan beads. Chemical Engineering Journal, 210 (2012), 590-596.
- [10] Kasprzak, K. S., Sunderman, F. W., Salnikow, K. 2003. Nickel Carcinogenesis. Mutation Research, 533 (2003), 67-97.
- [11] Kwon, T. N.; Jeon, C. 2013. Adsorption characteristics of sericite for nickel ions from industrial waste water. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19 (2013), 68–72.
- [12] Irani, M., Keshtkar, A. R., Mousavian, M. A. 2011. Removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution by PVA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane. Chemical Engineering Journal, 175 (2011), 251-259.
- [13] Otremska, P., Gega, J. 2012. Separation of Nickel (II) and Cadmium(II) with Ion-Exchange Process. Separation Science and Technology, 47 (2012), 1345-1349.
- [14] Osinska, M. 2017. Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel (II) ions from aqueous solutions using carbon gels. Journal of sol-gel science and technology, 81 (2017), 678-692.
- [15] Gouin, S. 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends.

- Trends in Food Science & Technology, 15 (2004), 330-347.
- [16] Desgouilles, S., Vauthier, C., Bazile, D., Vacus, J., Grossiord, J. L., Veillard, M., Couvreur, P. 2003. The design of nanoparticles obtained by solvent evaporation: A comprehensive study. *Langmuir*, 19 (2003), 9504-9510.
- [17] Deveci, S. S., Basal, G. 2009. Preparation of PCM microcapsules by complex coacervation of silk fibroin and chitosan. *Colloid and Polymer Science*, 287 (2009), 1455-1467.
- [18] Kim, K. S., Lee, J. Y., Park, B. J., Sung, J. H., Chin, I., Choi, H. J., Lee, J. H. 2006. Synthesis and characteristics of microcapsules containing electrophoretic particle suspensions. *Colloid and Polymer Science*, 284 (2006), 813-816.
- [19] Gray, I. P., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D. 2004. Synthesis and Structure of $[An(RO)PS_2]$ -Complexes. *Dalton Transactions*, 16 (2004), 2477-2486.
- [20] Liu, X., Yin, J., Zhu, L., Zhao, G., Zhang, H. 2011. Evaluation of a magnetic polysulfone microcapsule containing organic modified montmorillonite as a novel solid-phase extraction sorbent with chlorophenols as model compounds. *Talanta*, 85 (2011), 2451-2457.
- [21] Liu, X., Guan, Y., Liu, H., Ma, Z., Yang, Y., Wu, X. 2005. Preparation and characterization of magnetic polymer nanospheres with high protein binding capacity. *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, 293 (2005), 111-118.
- [22] Yin, J., Chen, R., Ji, Y., Zhao, C., Zhao, G., Zhang, H. 2010. Adsorption of phenols by magnetic polysulfone microcapsules containing tributyl phosphate. *Chemical Engineering Journal*, 157 (2010), 466-474.
- [23] Shah, F. U. 2011. Designed Boron Chemistry for Tribological Systems. Luleå University of Technology, Doctoral Thesis, 52s, Sweden.
- [24] Wang, Y., Ren, T., Li, J. S. 2010. Tribological Studies of A Novel Borate Ester Containing Benzothiazole-2-yl and Disulfide Groups as Multifunctional Additive. *Tribology International*, 43 (2010), 1048-1053.
- [25] Khan, A. A., Singh, R. P. 1997. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H^+ , Na^+ and Ca^{2+} forms. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 24, (1997), 33-42.
- [26] Wambu, E. W., Onindo, C. O., Ambusso, W., Muthakia, G. K. 2012. Removal of Fluoride from Aqueous Solutions by Adsorption Using a Siliceous Mineral of a Kenyan Origin. *Clean-Soil, Air, Water*, 41 (2012), 340-348.
- [27] Demirbaş, Ö. 2006. Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 213s, Balıkesir.
- [28] Chabani, M., Amrane S., Bensmaili, A. 2006. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 125 (2006), 111-117.
- [29] Wang, X. S., Li, Y., Huang, L. P., Chen, J. 2010. Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions by *Staphylococcus aureus* Biomass. *Clean-Soil, Air, Water*, 38 (2010), 500-505.
- [30] Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cetisli, H. 2005. Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 (2005), 43-52.
- [31] Al-Rub, F. A. A., Kandah, M., Aldabaibeh, N. 2002. Nickel Removal from Aqueous Solutions Using Sheep Manure Wastes. *Engineering in Life Sciences*, 2 (2002), 111-116.
- [32] Padmavathy, V. 2008. Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*, 99 (2008), 3100-3109.
- [33] Ho, Y. S., John Wase, D. A., Forster, C. F. 1995. Batch Nickel Removal from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat. *Water Research*, 29 (1995), 1327-1332.
- [34] Jeon C., Cha, J. H. 2015. Removal of nickel ions from industrial wastewater using immobilized sericite beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24 (2015), 107-112.
- [35] Malkoc, E. 2006. Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006), 899-908.
- [36] Sun, X., Peng, B., Ji, Y., Chen, J., Li, D. 2009. Chitosan(Chitin)/Cellulose Composite Biosorbents Prepared Using Ionic Liquid for Heavy Metal Ions Adsorption. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 55 (2009), 2062-2069.
- [37] Viraraghavan, T., Dronamraju, M. M. 1993. Removal of Copper, Nickel and Zinc from Wastewater by Adsorption Using Feat. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 28 (1993), 1261-1276.