

**MANYETİK POLİ (4-VİNİL PİRİDİN- DİVİNİL BENZEN)
POLİMER KÜRELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE CR(VI)
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

Burak SULAYAN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK POLİ (4-VİNİL PİRİDİN- DİVİNİL BENZEN) POLİMER KÜRELERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE CR(VI) ADSORPSİYONUNUN
ARAŞTIRILMASI

Burak SULAYAN

0000-0001-7725-172X

Prof. Dr. Ali KARA
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2023

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAY

Burak SULAYAN tarafından hazırlanan “MANYETİK POLİ (4-VİNİL PİRİDİN-DİVİNİL BENZEN) POLİMER KÜRELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE CR(VI) ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Malzemeler Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali KARA

Başkan : Prof. Dr. Ali KARA
0000-0003-2457-6314
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen - Edebiyat Fakültesi,
Fizikokimya Anabilim Dalı
İmza

Üye : Doç. Dr. Ali MARDANI
0000-0003-0326-5015
Uludağ Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Yapı Malzemesi Anabilim Dalı
İmza

Üye : Prof. Dr. Ender Gökhan GECE
0000-0001-9310-5407
Bursa Teknik Üniversitesi,
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı
İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali KARA
Enstitü Müdürü

.././....

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

.../.../.....

BURAK SULAYAN

TEZ YAYINLANMA

FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Prof. Dr. Ali KARA

.../.../.....

Burak SULAYAN

.../.../.....

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİK POLİ (4-VİNİL PİRİDİN- DİVİNİL BENZEN) POLİMER KÜRELERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE CR(VI) ADSORPSİYONUNUN
ARAŞTIRILMASI

Burak SULAYAN

Bursa Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Polimer Malzemeler Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARA

Sulu çözeltilerden kromun giderilmesini sağlamak amacıyla manyetik poli(4-Vinil Piridin-Divinil Benzen) poli(4VP-DVB) polimer mikroküreleri süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm testi, FT-IR, taramalı elektron mikroskobu (SEM), ESR ve XRD karakterizasyon teknikleri çalışma kapsamında kullanıldı. m-poli(4VP-DVB) mikrokürelerin spesifik yüzey alanı 186 m².g⁻¹ olarak belirlendi. XRD ve ESR karakterizasyon teknikleri ile polimer mikrokürelerin Fe₃O₄ varlığında manyetik özelliğe sahip olduğu gösterildi. FT-IR spektrofotometresi ile polimer mikrokürelerin bağ yapısı açıklandı. Elde edilen polimer mikrokürelerin Cr(VI) adsorpsiyonu üzerinde etkisini araştırmak amaçlı, adsorban üzerinde pH, sıcaklık, konsantrasyon ve zaman parametreleri ile çalışmalar yapıldı. Maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri pH 2'de 54,132 mg/g olarak bulundu. Sıcaklık ve konsantrasyon etkisi çalışmaları 25, 45 ve 65°C'de yürütüldü ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlendi. Farklı izoterm modelleri ayrıca incelenerek, Langmuir izotermi ile adsorpsiyonun uyumlu olduğu belirlendi. Adsorpsiyon verileri yalancı (pseudo) 1. derece, yalancı (pseudo) 2. derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri ile incelendi ve yalancı 2. Dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğu görüldü. ΔS° ΔH° gibi termodinamik parametreler incelenerek ΔG° hesaplaması yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Krom, Polimer Mikroküreler

2023, ix + 78 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF MAGNETIC POLY(4-VINYL PYRIDINE-DIVINYLBENZENE) WITH INVESTIGATION ON CR(VI) ADSORPTION

Burak SULAYAN

Bursa Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Polymer Materials

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARA

Magnetic poly(4-Vinyl Pyridin-Divinyl Benzene) poly(4VP-DVB) polymer microspheres were synthesized for removal of chromium from aqueous solutions by suspension polymerization method. N₂ adsorption/desorption isotherm test, FT-IR, scanning electron microscope (SEM), ESR and XRD characterization techniques were used in the study. The specific surface area of m-poly(4VP-DVB) microspheres were determined as 186 m².g⁻¹. Magnetic properties of polymer microspheres have determined in the presence of Fe₃O₄ by XRD and ESR characterization techniques. The bond structure of polymer microspheres were explained by FT-IR spectrophotometer. pH, temperature, concentration and time parameter studies were carried out to investigate the effect of polymer microspheres on Cr(VI) adsorption. Maximum adsorption capacity values were found as 54,132 mg/g at pH 2. Temperature effect studies were carried out at 25°C, 45°C and 65°C respectively, and adsorption capacity increased with temperature increment. Different isotherm models were used in the study. Langmuir isotherm model was found as compatible. Adsorption models were analyzed with pseudo (pseudo) 1st order, pseudo (pseudo) 2nd order and intraparticle diffusion kinetic models and were found to be compatible with pseudo 2nd order kinetic model. ΔG° was calculated by examining thermodynamic parameters such as ΔS° ΔH°.

Key words: Adsorption, Chromium, Polymeric Microspheres

2023, ix + 78 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan kaçınmayan ve çalışmalarımı her zaman destekleyen danışman hocam Prof. Dr. Ali Kara'ya hem akademik destekleri hem de arkadaşlıklarıyla yüksek lisans sürecimin keyifli geçmesini sağlayan Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarı'nda ki arkadaşlarım Pınar REYHAN, Petek BALCI, Fatma YALIN, Aslı PANDURU, Gözde Koçak MUTLU ve Şeyma YALÇIN'a, tüm eğitim hayatım boyunca beni koşulsuz destekleyen, beni daima anlayışla karşılayan, hayatta ki en büyük şansım anneme ve babama, her zaman yanımda ve bana destek olan, yol arkadaşım, Eşim Arzu TEKAY'a, Her konuda paylaşımına açık olan Polimer Malzemeler Anabilim Dalı Öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Burak SULAYAN

.../.../.....

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Polimerler	5
2.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	8
2.1.1.1. Doğrusal ve Çapraz Bağlı Polimerler.....	9
2.1.2 Polimerlerin Genel Özellikleri.....	10
2.2. Polimerlerin Sentezi	11
2.2.1. Katılma Polimerizasyonu	11
2.2.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu	12
2.3. Polimerizasyon Reaksiyon Teknikleri	13
2.3.1. Kütle (Blok)	14
2.3.2. Çözelti.....	14
2.3.3. Süspansiyon.....	15
2.3.4. Emülsiyon.....	15
2.4. Adsorpsiyon.....	17
2.4.1. Adsorpsiyon Türleri	17
2.4.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	17
2.4.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	17
2.4.1.3. İyonik Adsorpsiyon.....	18
2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	18
2.4.2.1. Çözelti pH'ının Adsorpsiyona Etkisi.....	18
2.4.2.2 Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi.....	18
2.4.2.3. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	19
2.4.2.4. Adsorbant Çözeltisi Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi	19
2.4.2.5. Karıştırma Hızı Etkisi.....	20
2.4.2.6. Adsorbant Özellikleri ve Miktarının Adsorpsiyona Etkisi.	20
2.5. Adsorsiyon İzotermi	20
2.5.1. Lagnumir İzotermi.....	21
2.5.2. Freundlich İzotermi.....	22
2.6. Ağır Metaller	23
2.6.1 Krom.....	24
2.6.2. Cıva	26
2.6.3. Kurşun.....	27
2.6.4. Nikel.....	28
2.7. Moleküler Baskılama Tekniği.....	28
2.7.1. Moleküler baskılama çeşitleri.....	29
2.7.1.1. Kovalent baskılama, avantajları ve dezavantajları	30
2.7.1.2. Kovalent olmayan baskılanma, avantajları ve dezavantajları	30
2.8. Moleküler İyon Baskılama Yöntemi.....	31
2.9. Polimerik Adsorbanlar	32
2.9.1. Şelatlaştırıcı Polimerik Adsorbanlar	32
2.10. Literatür araştırmaları	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	39
3.1 Malzemeler	39

3.2 m-poli (DVB-4-VP) Polimer Mikro Kürelerinin Sentezi.....	39
3.3. Kullanılan Stok Çözeltilerin Hazırlanması.....	41
3.4. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisinin İncelenmesi.....	41
3.5. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi	42
3.6. m-poli (DVB-4-VP) Mikrokürelerinin Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	43
4.1. m-poli (DVB-4-VP) Mikrokürelerin Karakterizasyonu	43
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi Analizi	43
4.1.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi	44
4.1.3 Elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi Analizi ve Manyetik Özelliklerin Belirlenmesi	45
4.1.4 X-Işını Kırınım Analizi.....	46
4.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) - Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) Analizi.....	47
4.2. pH Etkisi	49
4.3. Sıcaklık ve Zaman Etkisi	50
4.4. Cr(VI) Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi.....	51
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği	52
4.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	52
4.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği	55
4.5.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	57
4.6 Adsorpsiyon İzotermi.....	60
4.6.1. Langmuir İzotermi.....	61
4.6.2. Freundlich İzotermi.....	63
4.7 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	64
4.8. Manyetik m-poli(4VP-DVB) mikropartiküllerin Desorpsiyonu ve Tekrar Kullanılabilirliği	66
5.SONUÇ	67
KAYNAKÇA.....	69
ÖZGEÇMİŞ	78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
C_e	Denge halinde sulu çözültide bulunan absorbat konsantrasyonu (mg/L)
C_0	Başlangıç krom konsantrasyonu (mg/L)
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
K_F	Freundlich sabiti olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})
k_i	Partikül İçi Difüzyon Sabiti ($(mg\ g^{-1})\ dk^{-1/2}$)
m	Kullanılan polimerin ağırlığı (g)
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
v	Hazırlanan Krom stok çözültisi hacmi (L),
R^2	Korelasyon Katsayısı
q_e	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_{max}	Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
$1/n$	Adsorpsiyon kuvveti (heterojenlik faktörü)
ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol K)
Kısaltmalar	Açıklama
ATSDR	Toksik Metaller ve Hastalık Kaydı Kuruluşu
BPO	Benzoil Peroksit
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
DVB	Divinil Benzen
PVA	Poli(vinil alkol)
US EPA	A.B.D. Çevre Koruma Ajansı
VOCs	Uçucu Organik Bileşikler
4-VP	4-Vinil Piridin

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Polimerizasyon reaksiyonları ile polimerlerin oluşumunun gösterimi (Baysal 1994).....	5
Şekil 2.2. Zincir şekillerine göre polimerlerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.3 Polimer Zincirlerinin (Moleküllerinin) Basit Gösterimi.....	7
Şekil 2.4 Monomer Moleküllerinin Polimerizasyon Tepkimele4ri İle Birbirine Bağlanarak İri Polimer Moleküllerini oluşturması. (Saçak 2008).....	7
Şekil 2.5. Polimerlerin Zincir Yapıları.....	10
Şekil 2.6. Katılma Polimerizasyon Reaksiyonu Şematik Gösterimi.....	11
Şekil 2.7. Kondenzasyon Polimerizasyonu Şematik Gösterimi.....	12
Şekil 2.8. Emülsiyon Polimerizasyonunun Şematik Gösterimi (Brinson 2008).....	17
Şekil 2.10. İyon baskılama yönteminin, şema şeklinde gösterimi (Dere, 2013).....	31
Şekil 4.1. m-poli (DVB-4-VP) Mikrokürelerin FT-IR Spektrumu.....	44
Şekil 4.2. Polimer Gözenek Boyut Dağılımları.....	44
Şekil 4.3. BET N2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi.....	45
Şekil 4.4. Miknatislanma Eğrisi.....	45
Şekil 4.5. poli(4VP-DVB) Mikrokürelerin XRD Desenleri.....	46
Şekil 4.6. poli(4VP-DVB) Mikrokürelerin XRD Desenleri.....	47
Şekil 4.7. poli(4VP-DVB) Mikrokürelerin SEM-EDS Analizleri.....	48
Şekil 4.8. poli(4VP-DVB) Mikrokürelerin EDS Haritalama Görüntüleri.....	48
Şekil 4.9. m-poli(4VP-DVB) mikrokürelerin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi.....	49
Şekil 4.10. m-poli(4VP-DVB) mikrokürelerin Cr(VI) adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi	50
Şekil 4.11. Tüm Sıcaklıklar İçin m-poli(4VP-DVB) mikrokürelerin Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyon etkisi.....	51
Şekil 4.12. 25°C İçin Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	51
Şekil 4.13. 45°C İçin Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	53
Şekil 4.14. 65°C İçin Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	53
Şekil 4.15. Tüm Sıcaklıklar İçin Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	54
Şekil 4.19. 25°C İçin Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	54
Şekil 4.20. 45°C İçin Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	55
Şekil 4.21. 65°C İçin Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	56
Şekil 4.22. Tüm Sıcaklıklar İçin Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....	56
Şekil 4.23. 25°C İçin Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	57
Şekil 4.24. 45°C İçin Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	58
Şekil 4.25. 65°C İçin Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	58
Şekil 4.26. Tüm Sıcaklıklar İçin Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	59
Şekil 4.27. 25°C İçin Langmuir İzoterm Grafiği.....	61
Şekil 4.28. 45°C İçin Langmuir İzoterm Grafiği.....	61

Şekil 4.29.	65°C İçin Langmuir İzoterm Grafiği.....	62
Şekil 4.30.	25°C İçin Freundlich İzoterm Grafiği.....	63
Şekil 4.31.	45°C İçin Freundlich İzoterm Grafiği.....	63
Şekil 4.32.	65°C İçin Freundlich İzoterm Grafiği.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Polimerizasyon reçetesi.....	41
Çizelge 4.1 m-poli 4VP-DVB mikrokürelerin fiziksel özellikleri.....	45
Çizelge 4.2 Yalancı birinci dereceden kinetik model parametreleri.....	55
Çizelge 4.3 Yalancı ikinci dereceden kinetik model parametreleri.....	57
Çizelge 4.4 Partikül içi difüzyon kinetik model parametreleri.....	60
Çizelge 4.5 Langmuir izoterm sabitleri.....	62
Çizelge 4.6. Freundlich izoterm sabitleri.....	64
Çizelge 4.7. m-poli(4VP-DVB) mikropartiküllerin termodinamik parametreleri.....	65

1. GİRİŞ

Doğada bulunan ağır metallerin insanlar üzerindeki zararlı etkisi birçok endüstride kullanımını önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Sürekli artmakta olan nüfus ve endüstriyel büyüme ile birlikte, ağır metallerin kullanıldığı çeşitli endüstrilerden gelen kirliliklerin deşarj edilmesi nedeniyle çevresel kirliliğin oluşması kaçınılmazdır (Arslan, 2005). Krom metali de bu endüstriyel alanlarda oluşabilen çevresel kirliliklerde olumsuz bir rol oynamaktadır. Krom, deri tabaklama işlemi, elektrokaplama ve boya, boya ve kâğıt üretimi gibi birçok endüstriyel işlemde kullanılan oldukça zehirli bir kirleticidir. Krom insan psikolojisine etki etmesi, besin zincirinde birikmesi ve çeşitli hastalıklara neden olması sebebiyle tehlikelidir (Kara, 2004). Cr(VI), Cr(III) ile karşılaştırıldığında insan ve ekosistem üzerinde genotoksik, mutojenik ve kanserojenik etkilere sahiptir. Cr(VI)'nin çözünürlüğü ise Cr(III)'ten 500 kat, zehirliliği ise 100 kat daha fazladır (Liang 2017). Krom metalinin olası yükseltgenme basamak değerleri için geniş bir aralığı bulunmaktadır. (-2 ile +6, istisnai durumda -4 ve -3 olarak literatürde bildirilmiştir.) Bunlardan ikisi (örneğin; üç değerlikli krom Cr(III) ve Cr(VI) sulu ve susuz ortamlarda kararlıdır. Tüm Cr(VI) çeşitleri, yüksek oranda çözünebilir oksitlerdir (örneğin; Kromat (CrO_4^{2-}), Hidrokromat (HCrO_4^-) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) anyonlarıdır. Cr(VI) anyon türleri biyolojik sistemlerde kanserojen, mutojen ve teratojen gibi davranan güçlü oksidantlardır. Cr(III) anyonları yüksek asidik ($\text{pH} \leq 5$) veya yüksek bazik $14 \geq \text{pH}$ şartlarda çözünürlük (yaklaşık $10 \mu\text{M}$) sergilemektedirler. Bu nedenle Cr(III) iyonları sınırlı biyoyararlanım ve çözünürlüklerinden dolayı düşük zehirliliğe sahiptir (Bayramoğlu 2011). Cr(III), lipid, protein, glikoz metabolizmasını etkili bir şekilde devamlılığını sağladığı için memelilerde gerekli olduğu biyolojik olarak kanıtlanmıştır. Ancak Cr(VI), hücre zarlarından CrO_4^{2-} ve HCrO_4^- olarak yayılabilir ve biyolojik molekülleri oksitleyebilir. Toksik Metaller ve Hastalık Kaydı Kuruluşu (ATSDR), Cr(VI)'yı en tehlikeli 16. Madde olarak sınıflandırmıştır. US EPA (A.B.D Çevre.Koruma Ajansı), Cr(VI)'nın mutojenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı, kirlenmiş su kaynağında kabul edilebilir maksimum miktarını $0.05 \mu\text{g/L}$ olarak belirlemiştir (Kara, 2009). Özellikle hidrometalurji ve ilgili endüstrilerde Cr(VI) vb. ağır metallerin uzaklaştırılması ve yöntemlerin geliştirilmesi ve tekrardan kullanımı ile ilgili birçok araştırmaların yürütülmesi için çaba sarf edilmektedir. Bu teknikler, filtrasyon, kimyasal çöktürme, nötralizasyon, şelatlayıcı iyon değiştirme ve

adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, yüksek verimliliği, kullanım kolaylığı, farklı adsorbentler ile uyumluluğu ve uygun maliyetli olması nedeniyle bu teknikler arasında genelde tercih edilmektedir (Kara, 2004). Basit ve yüksek verimlilikle önemli avantajlara sahip olan adsorpsiyon Cr(VI)'nın atık sulardan uzaklaştırılmasında en yaygın tekniklerden biri olmuştur (Kong, 2021). Aktif karbon, kil minerali, mikrobiyal biyokütle, metal oksitler ve polimerik adsorbanlar Cr(VI) vb. ağır metallerin sulu çözeltilerin uzaklaştırılmasında kullanılan adsorban olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber, son birkaç yıl içerisinde ağır metallerin uzaklaştırılma uygulamalarında polimerik malzemeler ile adsorpsiyon yöntemi, yeni bir teknik olarak ortaya çıkmıştır (Uzun 2006). Şelatlayıcı polimerler ile toksik metallerin giderimi çevresel uygulamalarda büyük bir öneme sahiptir. Etilen diamin katılı poli(etilenimin), amidoksim, akrilamid, ditiyocarbomat, polianili, tiazolidin, reaktif amino asitler Cr(VI) vb. ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılan polimerik adsorbanlardır (Kara, 2009).

Aynı zamanda polimerik adsorbanlara manyetik özellik kazandırılarak, manyetik polimer mikrokürelerin partiküllerden ve polimerin özelliklerden aynı anda faydalanabilmesi, manyetik polimerlerin Cr(VI)'nın adsorpsiyonunda yeni bir araştırma konusu haline getirmiştir. Çünkü, manyetik partiküller, harici bir manyetik alanda hızlı ve kolay bir şekilde ayrılmayı olanak sağlamaktadır. Manyetik polimerik adsorbanlardan tam olarak yararlanabilmek için iyi bir özellikte manyetik taşıyıcı gereklidir. Manyetik polimerleri sentezlemenin 2 temel yolu vardır. İlk yöntem, uygulama yapılacak polimer ile manyetik partiküllerin kaplanması veya kapsüllenmesi iken diğer yöntem ise daha yaygın olarak kullanılan monomer polimerizasyon yöntemidir (Kara, 2015). Endüstriyel atık sulardan anyonik organik boyaların seçimli adsorpsiyonda 4-Vinil Piridin esaslı poliyonik gözenekli mikrokürelerin günümüzde halen kullanılmasının yanı sıra, amin grupları ile kuaternize edilmiş malzemeler Cr(VI)'nın sulu çözeltilerden adsorpsiyon yolu ile gideriminde iyi bir performans gösterdiği ve anyon değiştirici olarak kullanıldığı literatürde bildirilmiştir. Polimerizasyon reçetesine dahil edilen fonksiyonel monomerler yukarıda belirtilen asit baz, elektrostatik etkileşimleri ve hidrojen bağı gibi yollarla adsorbat ile etkileşimlere girebilmekte ve Piridin esaslı monomerlerin kopolimerizasyonu ile adsorpsiyon performansı başlangıç kopolimerinde büyük oranda arttırılabilmektedir. Fonksiyonel monomerler ile birlikte, çözücülerin (por oluşturucu) ayrıca porozite, polarite ve

adsorpsiyon performanslarına büyük etkisi vardır. Pakade vd. (2019); Lee ve Patel; (2022); Wang vd. (2018). Literatürde, uçucu organik bileşiklerin (VOCs) adsorpsiyon performansını arttırabilmek için reçinelerin (monomer) kimyasal modifikasyonu mümkün bir yol olmasıyla beraber bu reçinelerin sentezi için divinilbenzen Divinil Benzen (DVB) monomerleri ile uygun fonksiyonel monomerlerin kopolimerizasyonunun elverişli ve 4-Vinil Piridin monomerinin polar-modifiyeli reçinelerin sentezinde sıklıkla fonksiyonel monomer olarak kullanıldığı bildirilmiştir Wang vd. (2018). Fontanals ve arkadaşları DVB ile kopolimerizasyonun gerçekleşebilmesi için 4-Vinil Piridin (4-VP) kullandılar ve elde ettikleri ağırlıkça %20 oranında 4-VP içeren modifiyeli kopolimerin polar VOCs'lerin sudan katı faz ekstrasyonu uygulamalarında da ayrıca etkili olduğunu gözlemlediler. Wang vd. (2018); Fontanals vd. (2004). Çalışma kapsamında, sentezlenecek manyetik özelliğe sahip sentetik polimer esaslı adsorbanın adsorbe edilecek çözelti içerisinde yüksek yüzey alanı ve poroziteye sahip olması ile fiziksel adsorpsiyon kuvvetinin arttırılması ile birlikte aynı zamanda kimyasal bağ kuvvetini arttırabilmek amaçlı birbirini tamamlayan ve uyumlu fonksiyonel gruplar içeren bir özellikte olması ve ilgili polimerin adsorpsiyon işlemi sonrasında, tekrardan geri kazanımı ve desorpsiyon ortamında bozulmadan mekanik kararlık göstererek birden fazla kullanımı hedeflenmektedir. Polimerin, kararlılığı, rijitliği, sertliği gibi mekanik özelliklerini arttırma ve adsorbana yeni fonksiyonel grupların dahil edilmesi ile adsorbe edilecek çözeltiler içerisinde krom yoğunluğunun azaltılarak seçiciliğin arttırılması ve böylece çalışmadaki özgünlüğün arttırılması hedeflenerek, çapraz bağlayıcı ajan (monomer) (DVB) seçilmiştir. Literatürde, 4-Vinil Piridin (4-VP) monomeri ile DVB monomeri çapraz bağlanarak süspansiyon halde kopolimerizasyon reaksiyonu sonucunda, Cr(VI)'nın adsorpsiyonu amacıyla polimerik mikrokürelerin sentezi ve karakterizasyon çalışmaları ile ilgili akademik bir yayın bulunmamakla beraber, sentezlenecek m-poli (4-VP-DVB) polimer mikro kürelerin manyetik adsorban olarak kullanımı ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Benzer çalışmalarda kullanılan monomer ve çapraz bağlayıcı yalnızca iyon değiştirici reçine sentezi için iyon (anyon) değişimi proseslerinde kullanılmıştır. Bu çalışmada manyetik poli (Divinil benzen-vinil piridin [m-poli (DVB-4-VP)] mikroküreler hazırlanarak Cr(VI) adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sıcaklık, konsantrasyon ve pH gibi fizikokimyasal parametreler incelenmiştir. Sentezlenen polimer mikrokürelerin yüzey

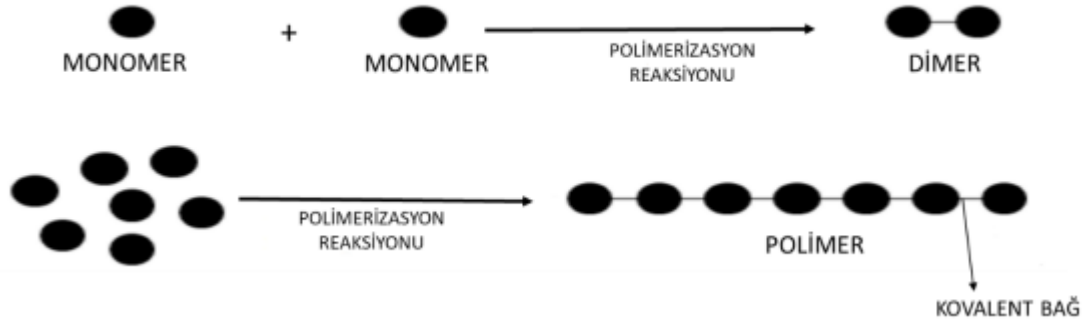
karakterizasyonu uygulamaları için SEM-EDS, polimer mikrokürelerin bağ yapısını açıklayabilmek için FT-IR, polimerlerin manyetik özelliği için elektro ESR, BET polimerin spesifik yüzey alanını belirlemek için, XRD polimer partiküllerde bulunan kristal formların içeriğini belirlemek için karakterizasyon teknikleri olarak kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerler

Polimerler, “monomer ismi verilen çok sayıda bulunan molekülün kimyasal bağlar ile meydana getirdikleri uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı makro yapılar olarak tanımlanmaktadır.” Yunan dilinde poly ile meros sözcüklerinin birleşiminden türemiştir. Birçok defa tekrarlayan birimlerin, birbirlerine kovalent bağlar aracılığı ile bağlanması sonucu meydana getirmiş oldukları yapılar, makromolekül ismi ile de tanımlanabilmektedir (Carraher 2007, Kara 2004).

Tekrarlayan birimler “mer” olarak adlandırılır. Mer, yapısında, “oksijen, karbon, azot, kükürt, hidrojen, fosfor, halojenler” gibi atomları barındırır ve merlerin kovalent bağlar ile bağlanarak meydana getirmiş oldukları bu birimlere de “monomer” ismi verilir. Polimerler, birçok monomerin birbirine bağlanması aracılığı ile meydana gelmektedir. Mer miktarının yükselmesiyle, polimerlerin, fiziki yapılarında değişiklik meydana gelebilmektedir. Bu sebeple, mer sayısı az olan polimerler, sıvı olabiliyor iken, mer sayısı yükseldikçe viskozite ve yoğunluk düzeyi yükseldiğinden katı polimerler elde edilmektedir (Kara 2004, Saçak 2006, Baysal 1994).



Şekil 2.1. Polimerizasyon reaksiyonları ile polimerlerin oluşumunun gösterimi (Baysal 1994)

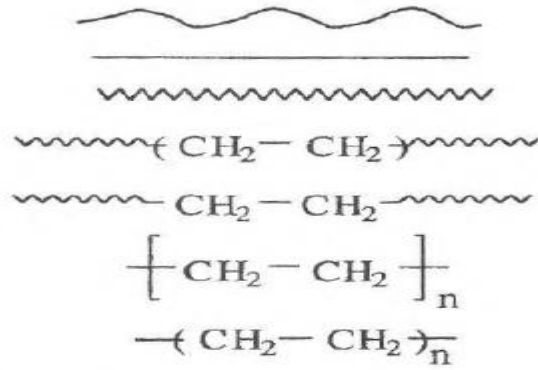
Polimer; “sentetik veyahut doğal” olarak bulunabilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu sonucunda ortaya çıkan polimerlere, yarı sentetik polimer ismi verilmektedir. Laboratuvar ortamında sentezlenen polimerlerin çoğunluğu beş bin ile iki yüz elli bin molekül kütlesi arasında bulunmaktadır (Kurimura ve Kaneko 1996).

Çoğunlukla bir polimerin herhangi bir fiziki niteliğe sahip olabilmesi için, molekül kütlesinin en az yüz dörtün üzerinde bulunması gerekmektedir. Bir polimerde ki monomer sayısı, polimerizasyon derecesi ile ifade edilmektedir. Monomerlerden başlamak üzere, polimer moleküllerinin elde edilmesi sürecine “polimerizasyon reaksiyonları” ismi verilmektedir. Monomerlerin polimerleşmesi için monomerler “aktive edilebilir çift bağa” sahip olmalı ve yapısında fonksiyonel kategoriler bulundurmalarıdır. Çift fonksiyonlu monomerler birleştiklerinde doğrusal polimer, eğer 2’ den fazla fonksiyonel kategori var ise dallanmış ya da çapraz bağlı polimer elde edilebilmektedir (Bkz. Şekil 2.2.) Aynı türden olan monomerlerin bir araya gelmesi ile homopolimer, iki değişik çeşitte ki monomerin polimerleşmesi ile kopolimer, üç ayrı çeşit monomerlerden ise terpolimer elde edilmektedir. Polimerler, yapılarına göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı şeklinde sınıflandırılır. Doğrusal polimerde temel zincir üzerinde, sadece yan kategoriler bulunmaktadır lakin ana zincir ve diğer zincirler arasında kovalent bağlar bulunmamaktadır. Polimerlerin ana zincirleri arasında kovalent bağlar varsa “çapraz bağlı polimerler” meydana gelir. Çapraz bağlanma olayın yüksek olduğunda “ağ yapılı polimer” ortaya çıkar. Ana zincirlere, kimyasal yapıları ile eşdeğer diğer zincirler birbirine bağlanırsa “dallanmış polimerler” elde edilmektedir. (bkz. Şekil 2.5) (Saçak 2006).



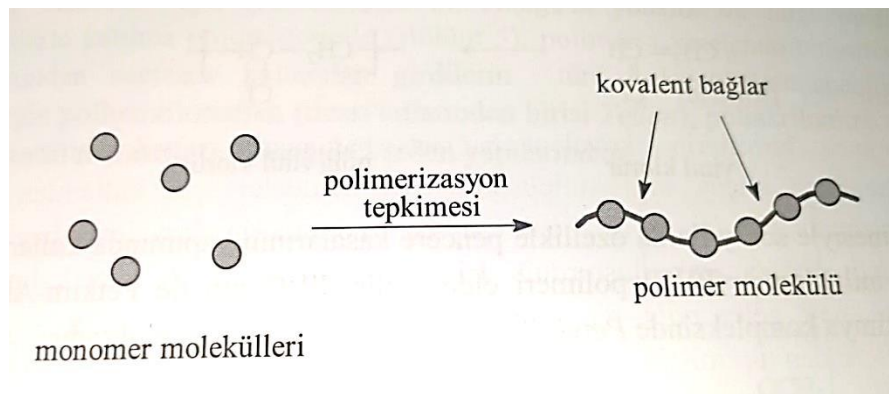
Şekil 2.2. Zincir şekillerine göre polimerlerin sınıflandırılması (Saçak 2008)

Polimer, birden çok küçük molekülün, kovalent bağlar ile birbirlerine bağlanmaları sonucu meydana getirdiği makromoleküllerdir. Monomer olarak bilinen küçük moleküller uygun şartlarda polimerizasyon tepkimesi sonucunda birbirleri ile kimyasal bağ oluştururlar ve polimer moleküllerine dönüşürler. Bir doğrusal polietilen zinciri (molekülü) basitçe şekil 2.3’de gösterilebilir (Saçak 2002).



Şekil 2.3. Polimer zincirlerinin (moleküllerinin) basit gösterimi (Saçak 2008)

Bu büyük moleküller lineer, hafif dallanmış veya yüksek oranda birbirine bağlı olabilir. Polimer molekülünün içerisinde “karbon, azot, oksijen, hidrojen, kükürt, halojenler, fosfor, silisyum” ve buna benzer atomlar, kovalent bağlar ile birbirine bağlanır ve uzunca bir zincir meydana getirirler. Polimer molekülleri, merlerden oluşmaktadır. İki mer bir arada dimerdir ve en küçük polimer moleküldür. Mer sayısı yükseldiçe, polimerin ilk olarak fiziksel özellikleri değişir (gaz → sıvı → katı); örneğin, mer sayısı az olduğunda sıvı halde bulunan polimer, bu sayı yükseldikçe giderek yoğunluğu ve viskozitesi iyice artmış, bir sıvı ve çok yüksek mer sayıları için ise bir katı polimer oluşturabilmektedir (Kara 2004). Polimerizasyon tepkimesi basitçe şekil 2.4.’de belirtilmiştir.



Şekil 2.4 Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleri ile birbirine bağlanarak iri polimer moleküllerini oluşturması (Saçak 2008).

Küçük moleküller, monomer olarak kullanılan bu büyük moleküller için temel yapı taşları olarak kullanılır. Polimer kimyası ile ilgili modern kitaplar, polimer kelimesinin Yunanca çok anlamına gelen "poli" ve parça anlamına gelen "meros" kelimelerinden türetildiğini açıklar. Ardından genellikle, bu terimin çok sayıda birbirine bağlı monomer biriminden oluşan dev moleküller için geçerli olduğu sonucuna varırlar. Aslında bu tanım yanıltıcı olabilmektedir, çünkü tarihsel olarak polimer kelimesi başka nedenlerle türetilmiştir. Polimerlik kavramı aslında başlangıçta moleküllerin aynı ampirik formüllere sahip ancak çok farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olduğu durumlarda uygulanmıştır (Nicholson 2006'dan akt. Saçak, 2008).

2.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Organik ve seramik olarak çeşitlendirilen polimerler metalik olmayan malzemelerden oluşmaktadır. Organik polimerler, plastikler ve elastomerler vb. malzemelerdir. Bunlar metalik olmayan elementlerle karbon (C) elementinden oluşan bileşiklerdir (Akkurt 1991).

Karbon, pamuk ve ahşap gibi selülozik malzemeler polimerlerin temel bileşenleridir. Kömürden, pamuk ve odun esterlerinden ve eterlerinden katran ve aromatik hidrokarbonlar gibi maddeler elde edilebilir. Petrol yan ürünleri metan, etan ve etilen propilen üretebilir. Petrol rafinerilerinin yakınında petrokimya tesisleri inşa etmek, ham maddelerden dolayı fayda sağlar (Akman 1987).

Polimerler, farklı fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Moleküler ağırlık, doğal veya yapay üretim, kimyasal yapı, termal davranış (termoset, termoplastik) ve moleküler zincir dizilerine göre homopolimer veya kopolimer olarak sınıflandırılabilir (Akkurt 1991).

Polimerlerin oluşum mekanizmasına göre sınıflandırılması ilk olarak 1929 yılında Carothers tarafından önerilmiştir. Polimer yapı ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklara göre kondenzasyon polimerleri ve katkı polimerleri olarak ikiye ayrılırlar. Polikondensatlar genellikle çok işlevli monomerler ve sudan oluşur. Etkileşimde küçük gruplar oluşturulur. Bir zincir polimerinin en yaygın örneği, bir diasit ve bir diaminden türetilen monomerlerden yapılan bir poliamiddir (Akt. İskender ve Aksoy, 2021).

Basamaklı polimerler, fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimlerle oluşturulur. Polimer zincirleri yavaş bir hızda kademeli olarak oluşur. Monomerler, dimerler, trimerler, kuaternerler ve son olarak polimerler olmak için diğer monomerlerle reaksiyona girer.

Monomer ile monomer birleşimi dimeri, Dimer ile monomerbirleşimi trimeri, Dimer ile dimer, tetrameri, m-mer ile n-mer ise polimeri oluşturur.

Başlatıcılar tarafından başlatılan reaksiyonlar, polimerizasyona ek olarak başlatma, difüzyon ve sonlandırma adımlarını içerir. İlk adımlar serbest radikaller, anyonlar, katyonlar vs.'dir. Örnekler, kimyasal maddeler veya ısı ve ışık gibi kaynakları içerir (Saçak 2008).

Atomik yapı: fiziksel, kimyasal, termal, elektriksel, manyetik ve optik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Hem mikroskobik hem de makroskobik yapılar bu özellikleri göreceli olarak etkiler, ancak ilgili yapı mekanik özellikler ve kimyasal reaksiyon hızları için daha etkilidir (Saçak 2008).

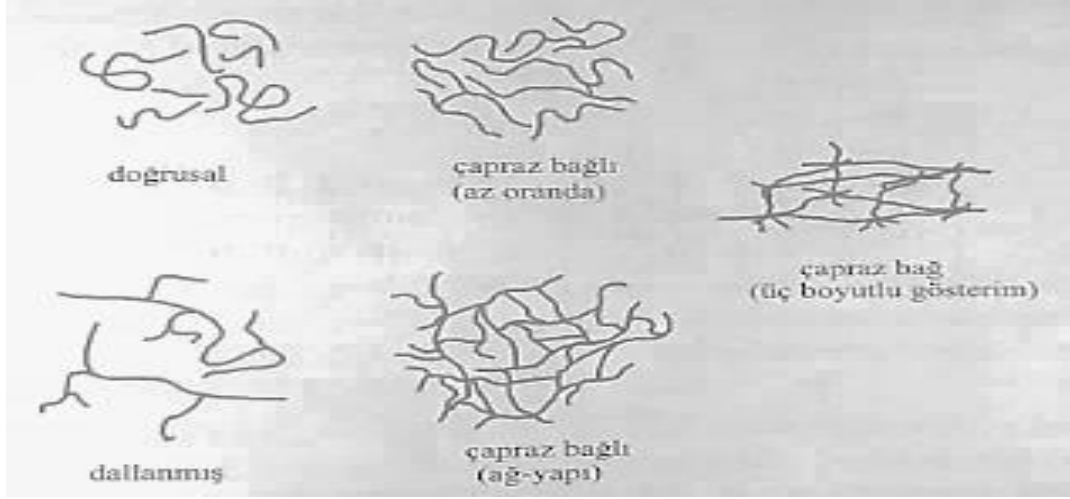
Polimerin atomik yapısını oluşturan bağların elementleri ve bileşimi, nihai ürünün potansiyel özellikleri hakkında bilgi sağlar. Bu sebep ile polimerizasyonda kullanılan bileşiklerin yapı ve özellikleri ile oluşan bağlar ve bu bağlardan miras alınan özellikler polimerin yapısının şekillenmesinde ve ayrıca önemli rol oynayan moleküller arası dizilimin etkilenmesinde oldukça önemlidir (Saçak 2008).

Polimer yapısını oluşturan bağlar iki kategoriye ayrılır: birincil bağlar arasında kovalent bağlar, koordinasyon kovalent bağları ve iyonik bağlar bulunur. Sınıf II bağlar; Dipol etkileşimleri, uyarılmış dipol etkileşimleri, London dispersiyon kuvvetleri ve hidrojen bağıdır (Saçak 2008).

2.1.1.1. Doğrusal ve Çapraz Bağlı Polimerler

Polimerin temelini oluşturan atomlara sadece yan grupların bağlı olduğu polimerlere lineer polimerler denir. Bu polimerlerin omurgası diğer zincirlere kovalent bağlarla bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücüler içinde çözülür ve eritilebilir ve işlenebilir. Bazı polimerlerin ana zinciri diğer zincirlere aynı kimyasal bileşime sahip dallar şeklinde bağlıdır (Saçak 2008). Şekil 2.5'de polimer zincir yapıları belirtilmiş ve

ayrıca polimerlerde çapraz bağların artması sonucu ağ yolu polimerin oluşumu meydana gelebilmektedir.



Şekil 2.5. Polimerlerin zincir yapıları (Saçak 2008).

2.1.2 Polimerlerin Genel Özellikleri

Polimerlerin genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

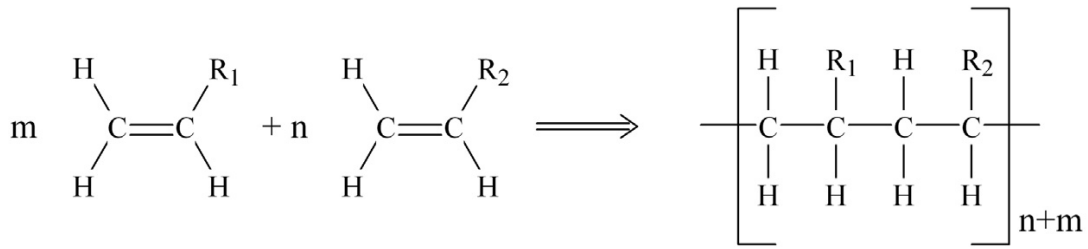
- “Polimerler genelde renksizdirler.
- Plastik maddelerin yüzeylerinin yumuşak olması sebebiyle çizilmeye karşı yüksek dayanıklılık gösteremezler.
- Termoplastikler, sıcaklık ve plastifiyan etkisi ile sertliğini kaybeder.
- Termosetler, dolgu maddeleri aracılığı ile sertleşirler.
- Sıcaklık, termosetlerin sertliğine yüksek derecede etki etmez.
- Plastik malzemeler, ahşap hariç diğer malzemelerden, ağırlık olarak üstündür.
- Ortalama yoğunlukları, $0,9-2,5 \text{ g/cm}^3$ arasında bulunur.
- Ağırlığa dikkat edilmesi gereken alanlarda, plastikler tercih edilirler” (Akkurt 1991).

2.2. Polimerlerin Sentezi

W. H. Carothers, 1929 yılında yaptığı kategorilendirmeye bakıldığında, polimer sentezini; katılma polimerizasyonu ile kondenzasyon polimerizasyonu olarak iki kategoriye ayırdığı görülmektedir (Kara 2004).

2.2.1. Katılma Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu olarak da adlandırılmaktadır. Polimerizasyon, bir monomer çiftli bağı veya halkasını açarak aktif bir merkez oluşturarak başlamaktadır. Aktif merkez oluşumunun ardından aktif merkez reaksiyona girer ve bir monomer birimine bağlanır. Aktif merkezin bağlanması ile bir sonraki uç (terminal) monomer zincirine bağlanır. Her monomer biriminde aktif bir merkez oluşumu sonlandırılana dek hızlı bir biçimde peş peşe birbirlerine bağlanır ve bir polimer zinciri oluşturulmaktadır.



Şekil 2.6. Katılma polimerizasyon reaksiyonu şematik gösterimi (Saçak 2008)

Katılma polimerizasyonu başlama, yayılma ve büyüme reaksiyonları olarak 3 adıma ayrılabilir:

1. Başlama: Başlama reaksiyonu bir monomer molekülünde serbest radikal, iyon ve polimer katalizör bağı gibi aktif merkezlerin üretilmesini kapsamaktadır.

2. Yayılma: Yayılma reaksiyonu polimer zincirlerinin büyümesi için monomer birimlerinin eş zamanlı şekilde zincirlere katılması ve aktif merkezlere transfer edilmesidir.

3. Sonlanma: Büyümeye (yayılmaya) devam eden bir monomer zinciri üzerindeki aktif merkezi artık reaksiyona giremeyen ölü bir polimer zincirin yaratılması adıımıdır.

Katılma reaksiyonlarının mekanik detayları aktif merkezin karakteristik özelliğine bağlı olmasına rağmen farklı tüm aktif merkezler arasında yaygın 3 kilit karakteristik özellik vardır;

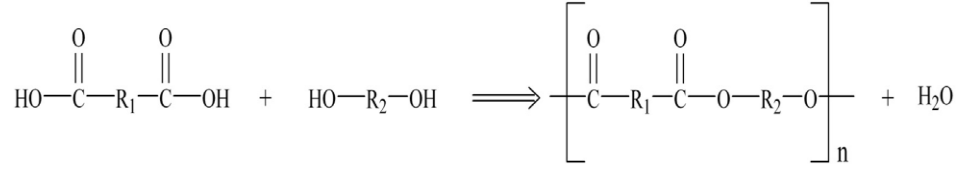
İlk olarak, büyüme başlatıldığında polimer zincir uzunluğu, reaksiyon sürecinden bağımsızdır, bu yüzden reaksiyon sürecinin artışı polimer zincir miktarını artırırken, polimer zincirlerin uzunluğu artmamaktadır. İkincisi, aktif merkezin (başlatma) üretilmesi tüm reaksiyonun hızını belirlemektedir, bu sebeple polimer çözeltisi, reaksiyona girmeyen başlatıcı çeşit ve polimer zincirlerinde oluşmaktadır, ara veya büyüyen başka ürün bir meydana gelmeyecektir. Üçüncüsü ise, monomerin kimyasal yapısı, çoğu durumda polimer zincirinin katılma reaksiyonu ile sentezlendiğini belirlemek için kullanılan polimer zincirinde değişiklik olmadan kalmaktadır (Narain, 2020).

Bu nedenle, polimerizasyon zincir reaksiyonuna ek olarak, polimer makromoleküllerini oluşturmak için polimer moleküllerine doğrudan monomerler eklenir. Zincirin taşıyıcıları iyonik (anyonlar ve katyonlar), eşleşmemiş elektronlara sahip reaktif türler veya serbest radikaller olabilir. Kararsız bileşiklerin ayrışması serbest radikalleri oluşturur (Kurbanova ve ark. 1998).

2.2.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu

“Adım Polimerizasyonu” veya Basamaklı Polimerizasyon olarak da adlandırılmaktadır. Kondenzasyon polimerizasyon ve reaksiyonları, fonksiyonel kategorileri bulunan iki molekülün arasından küçük bir molekül koparak birleşme ile gerçekleşmektedir. Genelde kondenzasyon reaksiyonlarına katılan moleküller birleşme esnasında –OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonlar grupları ortamda bulundurur ve kondenzasyon reaksiyonu sırasında H₂O, HCl NH₃ gibi moleküller açığa çıkmaktadır. Belirli bir plastiğin eldesi için kullanılan polimerizasyon prosesini anlamak, plastik malzemenin niteliği hakkında ışık tutabilir. Örnek verilecek olursa, kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen plastikler su açığa çıkarır yüksek sıcaklıkta suya maruz bırakıldığında bu polimer malzemelerin kimyasal bileşenleri bozulabilir (degrade hale gelebilir). Polietilen tereftalat (PET) gibi polimerler, asidik bazik ve hatta nötr ortamlara maruz

bırakıldığında polimer zincirlerini ayırabilen hidroliz adı verilen reaksiyonlar ile bozulabilmektedir (McKeen 2019).



Şekil 2.7. Kondenzasyon polimerizasyonu şematik gösterimi (Saçak 2008)

Kondenzasyon polimerizasyonu, “-OH, -NH₂, -COOH, gibi fonksiyonel kategorilerin iki veya ikiden çok sayıda bulunduran, çoklu fonksiyona sahip monomerlerin, amitleşme ve esterleşme gibi tepkimeler sonucu ortaya çıkan polimerizasyon türüdür (Pişkin 1987, Erbakov 2005). Buradaki en önemli nokta; Monomerin birden fazla fonksiyonel grubu vardır. Polikondensasyon reaksiyonunda, polimerin moleküler ağırlığı reaksiyon süreci boyunca sürekli olarak artar ve reaksiyon süreci boyunca sistemde çeşitli moleküler karışımlar bulunur. Bu durum; bu, çoklu yoğunlaştırma ve çoklu toplama arasındaki temel farklardan biridir. (Saçak 2008, Kara 2004).

2.3. Polimerizasyon Reaksiyon Teknikleri

Polimerizasyon reaksiyonu ekzotermik olduğundan polimerin termal iletkenliği düşüktür, bu nedenle ortam sıcaklığını kontrol etmek çok zordur. Bu durum, özel önlemler alınması gereken endüstriyel ölçekte polimer üretimi için önemli sorunlar yaratmaktadır. Diğer bir durum ise molekül ağırlığının artmasından dolayı ortamın viskozitesinin sürekli artmasıdır. Polimerizasyon işlemindeki farklı reaksiyon mekanizmaları nedeniyle, uygun polimerizasyon yöntemini seçmek için önce sıcaklık, reaksiyon hızı ve büyüme yoğunluğu gibi koşullar iyice düşünülmelidir. Bunun gerçekleşebilmesi için polimerizasyon tepkimelerinde, polimerlerin oluşum şekillerine bağlı olarak 4 çeşit süreç kullanılmaktadır.

- “Çözelti Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu
- Kütle (Blok) Polimerizasyonu

- Süspansiyon Polimerizasyonu”

Genel olarak bu teknikler de homojen polimerizasyon ve heterojen polimerizasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Monomer, başlatıcı, solvent ve diğer katkı maddeleri homopolimerizasyonda aynı fazda iken heterojen polimerizasyonda bunlardan birisi farklı fazlardadır. Emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu heterojen polimerizasyon prosesleriyken, toplu polimerizasyon ve çözelti polimerizasyonu homojen polimerizasyonlardır. Süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu prosesleri esas olarak mikro küreler üretmek için kullanılır (Kurbanova ve ark. 1997).

2.3.1. Kütle (Blok)

Kütle polimerizasyonunda kesikli (Batch) sistemler araştırma laboratuvar süreçleri için uygun iken, yüksek miktarda üretilen polimerler için sürekli sistemler tercih edilmektedir. Kondenzasyon veya katılma polimerizasyonu gibi basamaklı polimerizasyon reaksiyonları oldukça yavaş ve çoğunlukla bu reaksiyonlarda kütle polimerizasyonu uygulanmaktadır. Kütle polimerizasyonu, genellikle zincir polimerizasyonları kütle fazında gerçekleşen proseslerde reaksiyon kontrol zorlukları sebebiyle uygulanmamaktadır. Katılma polimerizasyonlarında gerçekleşen reaksiyonlar endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Bu nedenle polimerler bozunabilir, yüksek sıcaklık etkisinden dolayı ısı çıktısına sebebiyet vererek tehlike arz edebilmektedir (Brinson 2008).

Blok polimerizasyonda, yabancı maddeler nadiren reaksiyon ortamına girer, bu nedenle oluşan polimeri ayırmak kolaydır. Bu şekilde çok saf polimerler sentezlenebilir.

2.3.2. Çözelti

Başlangıçta, reaksiyon ortamı bir monomer, bir çözücü madde ile bir başlatıcı madde içerir. Polimerizasyon sırasında monomerler, zincir transferleri olmadan uygun bir çözücü içinde polimerleştirilir. Bir solvent bir reaksiyon ortamında seyreltildiğinde viskoziteyi düşürür, karışmayı kolaylaştırır ve daha verimli ısı akmasını sağlar. Kullanılan çözücü, monomeri ve başlatıcı maddeyi çözebilirse homojen bir ortamda

polimerizasyon işlemi başlamış olur. Bu yöntem; homojen bir çözeltinin polimerizasyonudur. Çözücü monomeri çözer ama polimeri çözmez ise polimer toz ya da granül halde kalır ve ortamda çözünmez. Ortamın homojenliğinden söz edilemez ve bu duruma heterojen çözelti polimerizasyonu denir. Bu polimerizasyon çeşitinde solvent seçimi oldukça önemlidir.

Çözelti polimerizasyonu ile ilgili en önemli avantaj, sıcaklık kontrolü sorununu çözüm getirmesidir. Çözücünün etkisi ile, ortam viskozitesi düşüğe geçer ve sıcaklık kontrolü rahatlıkla sağlanır. Çözelti polimerizasyonunun dezavantajı ise çözücü varlığında polimerizasyon hızının azalması ve çözücüyle meydana gelebilecek bu reaksiyon sonucunda molekül ağırlığında azalma ortaya çıkmasıdır. Ek olarak, elde edilmiş olan polimerlerin, çözücü ortamdan ayrılma işlemi farklı maliyete sahiptir (Kara 2004, Baysal 1994).

2.3.3. Süspansiyon

Günümüzde birçok ticari polimer, süspansiyon polimerizasyonu ile üretilebilmektedir. Birçok doymamış monomeri polimerize etmek için kullanılan heterojen bir polimerizasyon tekniğidir (Marck ve ark. 1985). Süspansiyon yöntemini tarihte defa kez Hoffman ve Delbruch 1909 yılında bulmuş ve geliştirmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu, monomer içerisinde çözülebilen bir başlatıcıyla başlatılır (Machado ve ark. 2000). Monomerler, sulu ortamda süspansiyon halinde damlacıklar halinde bulunurlar ve birbirleriyle karışmayan iki ayrı faz oluşturmak için sürekli karışırlar. Bu asılı damlacıklarda polimerizasyon meydana gelir. Dispersiyon ortamı olarak genellikle su kullanılır ve su fazı ısı transferini daha kolay gerçekleştirebilir. Katı-sıvı damlacıklarının birbirine yapışmasına engel olmak ve çevresel kararlılığı güçlendirmek için sürekli karıştırma ve süspansiyon ajanları kullanılmaktadır (Elias 1977).

2.3.4. Emülsiyon

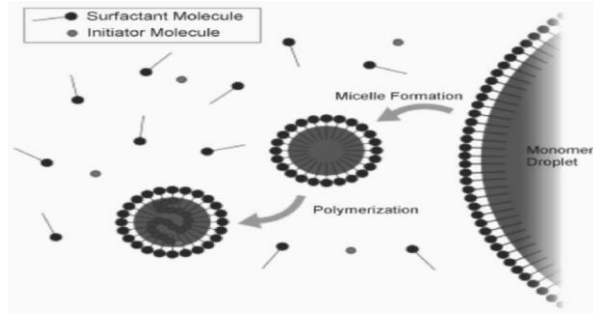
Uygun emülgatörler kullanılarak su içinde ince bölünmüş monomerlerin polimerizasyonu için bir tekniktir. Bu yöntemde, suda çözünür bir yüzey, aktif madde ve bir başlatıcı su içerisinde bulunmaktadır. Reaksiyon ortamının sürekli karıştırılması, monomerlerin ufak parçacıklar şeklinde dağılmasını sağlar. Emülsiyon

polimerizasyonunda, polimerizasyon yüzey aktif maddelerden oluşan misellerde gerçekleşir (Nomura ve ark. 1993).

Oluşan bu yüzey aktif maddeler hidrofobik uç içe ve hidrofilik uç dışa doğru olacak şekilde yönlendirilir. Bir sürfaktan molekülü, bir hidrofobik monomer damlacığı etrafında toplanır; Hidrofobik ucu monomere ve hidrofilik ucu suya doğru işaret eder. Böylece monomer-su ara yüzeyinde çökelen yüzey aktif olan maddeler, damlacıkların birbirine yapışmasını engeller ve kararlı emülsiyonlar oluşturur. Yüzey aktif maddeler, kritik misel konsantrasyonu (CMC) olarak adlandırılan belirli bir konsantrasyonun üzerinde miseller oluşturur (Nomura ve ark. 1993).

CMC konsantrasyonunun altında polimerizasyon gözlenmedi. Oluşturulan miselin hidrofobik kısmı, monomerin hidrofobik kısmı ile etkileşime girdiğinde, monomer miselin içine girerek yapının şişmesine neden olur. Ayrıca miseller dengeleyici görevi görerek emülsiyonların bozulmasını engeller. Tipik olarak suda çözünür iyonik başlatıcılar, emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılır. Polimerizasyonun ilk aşamasında, çekirdeklenme olarak bilinen misel oluşumu meydana gelir (Nomura ve ark. 1993).

Monomerler bu damlacıkların dışında tutulur. Çekirdeklenme sulu faz ile başlamakta ve burada meydana gelen radiküler yapı, polaritenin azalması nedeniyle misellere nüfuz etmektedir. İkinci adımda, polimerizasyon, monomerlerin sulu fazdan misellere difüze edilmesiyle başlar. Bu hareketin reaksiyon hızı çok yavaştır. Son adımda, tüm misellerin monomerleri ile polimerizasyon tamamlanır. Oluşan miseller aynı büyüklükte olup, polimerizasyon sonunda elde edilen mikroküreler aynı büyüklükte olmuştur. Bu nedenle, emülsiyon polimerizasyonu ile oluşturulan partikül boyutu dağılımı çok küçüktür. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra emülsiyonu ortamdaki uzak tutabilmek için iyon değıştiren reçineler kullanılır (Hunkeler ve ark. 1992).



Şekil 2.8. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi (Brinson 2008)

Emülsiyon polimerizasyonu, mikroküreler üretmek için en yaygın olarak kullanılan “heterojen polimerizasyon” tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonu ile 0,05 ile 5 μm boyutlarında polimer mikro küreler elde edilmekteyken, emülsiyon polimerizasyonunda 1 μm 'den daha da büyük boyutlarda mikro küre elde edilememektedir.

2.4. Adsorpsiyon

2.4.1. Adsorpsiyon Türleri

Bu bölümde adsorpsiyon türleri ile ilgili literatür bilgisine yer verilmiştir.

2.4.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın adsorbentin yüzey kısmına yalnızca alçak çekim gücünden veya Van der Waals etkileşimleri yollarıyla adsorbe olması yoluyla oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatlar ve adsorbentler arasında oluşan zayıf bağları içerdiği için genelde hızlı ve geri dönüşümlü olarak meydana gelmektedirler. Bu sayede, adsorpsiyon bağları kolaylıkla oluşmaktadır ve aynı anda kırılmaya uğramaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, alçak adsorpsiyon sıcaklığında oluşmaktadır ve çok katmanlıdır (Saçak, 2008).

2.4.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon

Kemisorpsiyon adsorban molekülleri ile adsorbanın yüzeyi arasındaki kimyasal reaksiyonların sonucudur. Kimyasal adsorpsiyon işlemi genellikle yavaştır ve adsorban ile adsorban arasında güçlü bağların oluşumunu içerdiğinden geri döndürülemez. (Salih

2017). Kemisorpsiyon tek tabakalı adsorpsiyondur ve adsorpsiyon hızı artan sıcaklıkla artar. Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleşir (Saçak, 2008).

2.4.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Bir adsorbent ve bir adsorban arasındaki zıt yüklerin çekilmesiyle oluşur. Diğer bir deyişle, iyonik adsorbanların adsorban yüzeyinin yüklü bölgelerine elektrostatik şekilde bağlanmasıyla oluşur. Bu durumda, adsorban ve adsorbanların yük miktarı ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Küçük çaplı iyonlar ve yüklü iyonlar daha iyi emilir. Katı adsorbanlar üzerinde adsorbe edilen parçacıklar kimyasal, fiziksel veya iyonik yöntemler ile bağlanabilirler. Üç tür adsorpsiyonun özellikleri değişik olmasına karşın, birçoğu zaman kimyasal adsorpsiyon, ayrışma adsorpsiyonu ve iyon adsorpsiyonunu ayırt etmek zordur. Yani bu tür adsorpsiyonlar aynı ortamda bir arada gerçekleşebilir. Bu nedenle homojen bir adsorpsiyon prosesinin seyrini belirlemek zordur çünkü adsorpsiyonda bu üç koşul sıklıkla bir arada gözlenir (Özkan 2005, Yörükoğulları 1997).

2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen önemli parametreler aşağıda açıklanmıştır. Adsorbanın özellikleri, pH, sıcaklık, adsorbatın yapısı, karıştırma hızı, adsorpsiyon süresi, adsorban miktarı, basınç, yüzey gerilimi ve iyonik şiddet gibi birçok parametreye bağlıdır.

2.4.2.1. Çözelti pH'nın Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en mühim hususlardan biri, çözeltinin pH Değeri'dir. pH Değeri'ndeki değişme adsorban moleküllerinin iyonlaşma derecesinde ve adsorbent yüzeyinin özelliklerinin değişimine sebep olmaktadır (Yagub vd. 2014).

2.4.2.2 Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Temas süresi arttıkça adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşim artar. Bu durum adsorpsiyonu artırır ve adsorpsiyon dengesi kurulana kadar devam eder.

2.4.2.2.Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklık adsorpsiyon işlemini önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon işlemi endotermik ya da ekzotermik olabilir. Endotermik tepkimelerde sıcaklığın artmasıyla adsorbat molekülleri daha hızlı hareket eder ve adsorban porlarına doğru difüzyon artışı olabilir. Endotermik tepkimelerde sıcaklığın artmasıyla adsorbat molekülleri daha hızlı hareket eder ve adsorbanın gözeneklerine (por) doğru difüzyon artışı olabilir. Bu durumda adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığa bağlı bir artış gösterir (Kumar ve ark. 2018). Sıcaklık artışı adsorbat ile adsorban yüzeyi üzerindeki etkin bölgelerin kuvvetlerini azaltarak adsorpsiyon kapasitesini azaltıcı bir etki yapabilir. Ekzotermik tepkimelerde ise sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin azalmasının nedeni adsorban üzerindeki etkin bölgelerin ve adsorbat arasındaki kuvvetlerin zayıflamasından kaynaklanabildiği ve kimyasal adsorpsiyon artan sıcaklık değerine bağlı olarak artar, fiziksel adsorpsiyon ise düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Ofomaja ve ark. 2007).

Sıcaklığın etkisi önemli bir fizikokimyasal parametredir çünkü sıcaklık adsorbent adsorpsiyon hacmini değiştirir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon miktarı artıyorsa, bu adsorpsiyon endotermik bir süreçtir. Bu durumda sıcaklığın artması boya moleküllerinin hareketliliğinin artmasına ve aktif adsorpsiyon bölgelerinin sayısında artışa neden olabilir. Adsorpsiyon kapasitesi azalan sıcaklıkla artıyorsa, bu adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorblanan miktarın azalmasına bağlı olarak adsorbent yüzeyine etki eden adsorpsiyon ve desorpsiyon kuvvetlerinin azaldığı bildirilmiştir. (Yagub vd. 2014).

2.4.2.3.Adsorbant Çözeltisi Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorban miktarı sabit miktarda tutularak ve adsorbatın başlangıç derişimleri değiştirilerek, adsorban yüzey üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinin hangi derişimlerde doygunluğa ulaştığı ve denge elde edildiği önemlidir. Adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğundan kaynaklı olarak adsorbatın başlangıç derişiminin arttırılması adsorpsiyonda azaltıcı bir etkiye sebep olabilir. Adsorbatın başlangıç derişiminin düşük olduğu durumlarda adsorban yüzeyinde kullanılmayan etkin bölgeler olacaktır ve

adsorbatın başlangıç derişimi arttıkça bu etkin bölgeler doygunluğa ulaşarak adsorpsiyon etkinliğini azaltıcı bir etki yapabildiği bildirilmiştir. (Yagub vd. 2014).

2.4.2.4. Karıştırma Hızı Etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinde genel olarak karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış olur. Çünkü karıştırma hızındaki artış adsorban ve adsorbat moleküllerinin etkileşiminin artışına neden olur ve tutunma hızı ve miktarında artış olabilir (Salleh ve ark., 2011; Kannan ve ark., 2001; Eren ve ark., 2006).

2.4.2.5. Adsorbant Özellikleri ve Miktarının Adsorpsiyona Etkisi.

Adsorban miktarı, çalışma koşulları altında belirli bir miktardaki adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir parametredir. Genel olarak, artan sorbent dozu ile boya çıkarma yüzdesi artar. Çünkü adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon kenarlarının sayısı adsorban miktarındaki artışla artacaktır. Boyanın adsorpsiyon kapasitesinin ekonomik olarak belirlenebilmesi için adsorban miktarının etkisi, boyanın en az miktarda adsorbent ile adsorplanması durumunda boyanın adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermektedir (Yagub vd. 2014).

2.5. Adsorsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması bakımından oldukça önemlidir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık koşulları altında çözültideki adsorplanmış türlerin denge miktarı ile adsorbe edilmemiş türlerin konsantrasyonu arasındaki dengedir (Dursun 2006). Adsorpsiyon izotermi, adsorban-adsorban oranı, adsorpsiyon kapasitesi ve bir adsorbanın gözenekliliği gibi kavramlar hakkında bilgi sağlar. Adsorbentler tarafından boya tutunum miktarı, aşağıda bulunan denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmaktadır (Yagub vd. 2014).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)v}{m} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikteki veriler aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır,

q_e , Adsorplanan Maddenin denge durumunda adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ,

c_0 , başlangıç krom konsantrasyonu (mg/L),

c_e , dengede halinde çözültide bulunan absorbat konsantrasyonu (mg/L),

v , krom çözültisi hacmi (L),

m , kullanılan polimerin ağırlığı (g)

En yaygın adsorpsiyon izotermi için iki önemli matematiksel model vardır, bunlar Langmuir ve Freundlich modelleridir (Zhu vd. 2013). Bunlardan başka, BET, Harkins-Jura, Temkin, Frunkin, Halsey ve Henderson, Redlich-peterson gibi adsorpsiyon izoterm modelleri de vardır.

2.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, Irving Langmuir tarafından kemisorpsiyon için geliştirilen ilk yüzey izotermidir. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, adsorpsiyonun adsorbanın tanımlanmış düzgün kenarlarında meydana geldiğini varsayar ve tek tabakalı adsorpsiyon birçok adsorpsiyon işleminde başarıyla kullanılmıştır (Yagup 2014). Langmuir izoterminin denklem 2.2'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{k_L q_{max} c_e}{1 + k_L c_e} \quad (2.2)$$

Denklem lineer forma dönüştürülmesi durumunda aşağıdaki denklem 2.3. elde edilir.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikteki veriler, aşağıdaki tanımlanmıştır.

K_L , Langmuir izoterm sabiti (L/mg),

q_{max} , adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

2.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermal modeline göre yapılan adsorpsiyon deneylerinde, belirli bir adsorban miktarı için artan adsorban konsantrasyonu ile adsorban türlerinin miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Adsorbe edilen türlerin miktarının daha sonra adsorban yüzeyinin doygunluğu ile yavaşça arttığı gözlemlendi. Bu fark matematiksel olarak Freundlich izotermal modeli ile temsil edilir. Freundlich izotermal modeli, adsorpsiyon işleminin üstel bir enerji dağılımı ile adsorpsiyon kenarında heterojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiğini varsayarak tanımlanır (Li vd. 2017). Freundlich izoterminin denklem 2.4'te verilmiştir.

$$q_e = k_F c_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Denklem lineer forma dönüştürülürse aşağıda bulunan denklem 2.5 elde edilir.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.5)$$

Bu eşitlikteki veriler aşağıdaki tanımlanmıştır.

“ c_e , dengede bulunan krom konsantrasyonu (mg/L)

q_e , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

K_F , Freundlich sabiti olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g)

n , adsorpsiyon yoğunluğu

$1/n$ adsorpsiyonunu kuvveti (heterojenlik faktörü)”

Freundlich izoterm modeli için,

Eğer $1/n > 2$ ise, genelde zayıf adsorpsiyon olduğunu belirtmektedir.

Eğer $0,1 < 1/n < 0,5$ ise, adsorbentin rahatlıkla adsorplandığını belirtmektedir (Zhu vd. 2013).

2.6. Ağır Metaller

Ağır metaller, periyodik element tablosundaki en büyük grup olan geçiş elementi grubunun bir parçasıdır. Bu grup, kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, çinko, molibden, vanadyum, alüminyum, arsenik, kalay ve manganez dahil altmıştan fazla metal içerir. Bu elementler genellikle topraklarda karbonatlar, oksitler, silikatlar ve sülfidler gibi kararlı bileşikler olarak doğal olarak bulunur veya silikatlarda tutulur.

Ağır metal kirliliği günümüz dünyasında acilen çözülmesi gereken en ciddi çevre sorunlarından biridir. Artan sanayileşme ile birlikte ağır metallerin sebep olduğu kirlilik arttıkça, biyolojik döngünün dengesi bozulmaktadır. Ağır metaller, organik madde gibi ortamda parçalanmazlar, bu nedenle ortamda birikirler. Ağır metallerin toprakta ve suda birikmesi çevre ve hayvan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Zamanla, bir organizmanın dokularındaki artan ağır metal konsantrasyonları, organizmada bir takım sağlık problemlerine sebep olabilir. Öte yandan, topraktaki ağır metaller toprak mikroplarını yok ederek zamanla sayılarını ve biyolojik aktivitelerini azaltabilir (Khan ve ark. 2009).

Ağır metal terimi, genel olarak yoğunluğu 5 g/cm^3 ' ten fazla olan metal maddeler için kullanılır. Krom, Cıva, kurşun, kadmiyum, demir, bakır, selenyum, baryum gibi birçok element ağır metal olarak adlandırılırlar. Ağır metaller doğada genellikle, bileşik halinde bulunurlar (Sarkar, 2002). Ağır metaller, uzun süreden beri zararlı kirleticiler olarak kabul görmektedirler. Ağır metal iyonları, bıraktığı kalıcı etkiler münsebetiyle canlı sistemleri ve çevre sağlığı bakımından önemlidir ve belirli bir sınırı, değerinin üzerinde son derece toksik etki gösterirler (Gadd ve Griffiths, 1978).

Cıva, kadmiyum ve kurşun gibi toksik ağır metallerin canlı organizmalar üzerinde bilinen hiçbir yararlı etkisi yoktur. Bu tarz ağır metaller insan vücudunda birikme özelliği gösterirler ve birikimleri zaman içinde ciddi hasarlara yol açabilmektedir (Friis, 2007). Örneğin kurşun, düşük miktarlarda bile merkezi sinir sistemini böbrekleri ve kan hücrelerini etkileyebilir ve aşırı alındığında komaya ve hatta ölüme neden olabilir. Kurşun sinir sisteminin gelişmesine etki ederek, kalıcı öğrenme ve davranış bozukluklarına neden olarak çocuklar ve doğmamış bebeklerde daha da toksik etki göstermektedir. Ağır metaller insan vücuduna; sindirim, solunum ve deri yolu ile giriş yapmaktadır. Yapılan çalışmalar ağır metal etkilenimi yaşayanlarda; davranış

bozuklukları, sinirsel iletişim düzensizlikleri ve söz konusu bozukluk ve düzensizliklerle birlikte seyreden birçok metabolizma sorunlarının görülebildiğini ortaya koymuştur. Etkilenimin yaşandığı ağır metalin türüne göre, çeşitli sakatlıklar ve organların görevini yapamaması gibi ciddi sağlık sorunları da yaşanabilmektedir (Mehta, 2004).

Ağır metaller günlük üretim süreçlerinin yan etkisi olarak, çevreye yüksek miktarda salınılmaktadırlar. Daha da önemlisi, bu tür ağır metallerin organik moleküller ile yaptıkları bağlar, bu ağır metallerin besin zinciri içerisine girmesine ve birikimli olarak döngüde kalmasına neden olmaktadır. Örneğin cıva iyonunun (Hg^{+2}) biyometilasyonu sonucu oluşan metil cıva, oldukça yüksek dereceli bir nörotoksindir ve deniz memelilerinin ve balıkların dokusunda birikerek gıda zincirine dâhil olur (Clarkson vd., 2003). Bu nedenle, bu tarz ağır metallerin, sudan elde edilen besin maddelerinin güvenliğini değerlendirmek üzere rutin bir şekilde nehirlerden, büyük su kaynaklarından ve denizlerden alınan numunelerde tayin edilmesi ve çevresel takibin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ağır metal kirliliği içeren atık sular;

- Maden işletmeleri
- Metal endüstrileri
- Diğer metal kaplama ve otomotiv endüstrilerinden kaynaklanmaktadır.

2.6.1 Krom

Krom, hayvan, kayalar, toprak, bitki, volkanik toz ve gazlarda bulunan bir elementtir ve çevrede birkaç formda bulunabilir. Bunların en yaygını; “ CrO , Cr^{+3} , Cr^{+6} ” dır. Çelik, alaşım, metal işleri, krom üretiminde ve korozyon kontrol maddesi olarak kullanılır. Ayrıca boya, tuğla ve deri endüstrilerinde gıda koruyucu olarak kullanılır. Farklı krom türlerinin organizmalar üzerinde farklı toksik etkileri vardır (ATSDR, 2003). 3 ana şekilde (Cr^0 , Cr^{+3} , Cr^{+6}) bulunabilen krom bileşikleri tatsız ve kokusuzdur. Sadece Cr^{+3} bileşikleri vücut için diyetle eser miktarlarda alınması gerekli elementlerdir. Vücudun diğer krom formlarına ihtiyacı yoktur. Krom parçacıkları havada on güne kadar kalabilir. Toprak parçacıklarına iyi yapışır. dibe çöker ve az miktarda yer altı suyuna karışabilir. Hava, su ve yiyeceklerin solunması yoluyla vücut tarafından emilebilir. Cr^{+3} birçok meyve, sebze, et, bira mayası ve taze tahıllarda doğal olarak bulunur. Farklı

işleme, depolama ve pişirme yöntemleri, gıdaların krom içeriğini değiştirebilir. Paslanmaz çelik teneke kutularda ve pişirme kaplarında saklanan asitli yiyecekler, paslanmaz çelik kaplar nedeniyle yüksek miktarda krom içerebilir. Dünya Sağlık Örgütü, yüksek dozda kromun solunmasının akciğer kanseri riskini artırdığını ve kromun su ve yiyeceklerle alınmasının mide ülserlerine, böbrek ve karaciğer hastalıklarına ve hatta ölüme neden olabileceğini bildiriyor. Çok sayıda literatür, kromun kanserojen özelliklerini bildirmiştir. “Cr (VI) mutajenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı A grubu insan kanserojen maddesidir (Bianchi ve Levis, 1984).

Daha önceden yapılmış olan çalışmalarda, oksidasyona bağlı olarak, kromun biyolojik etkileri araştırılmış ve şu sonuçlara ulaşılmıştır. Cr(VI) çoğu organizmalar için toksikken Cr(III) daha az toksiktir. Cr(VI) bileşikleri, Cr(III) bileşiklerine oranla daha yüksek çözünürlüğe sahip ve biyolojik bulunurlukları daha yüksektir. Kotas ve Stasicka (2000), krom, biyolojik varlığı ve hareketi kadar toksisitesinin de kimyasal formuna bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Cr(VI), Cr(III)’e oranla, gerek güçlü oksidatif potansiyeli ve gerekse de hücre membranında kolayca difüze olması sebebiyle biyolojik sistemler üzerinde toksik etkiler göstermişlerdir (Dirilgen ve Doğan, 2002).

Bununla birlikte, atopik dermatit, cilt ülserasyonu, mukoza zarı tahrişi, nazal septum, renal tübül nekrozu ve artan solunum yolu enfeksiyonu gibi birçok sağlık riski vardır. Hekzavalent krom toksik ve mutajenikken, trivalent krom, besin ile ilgili bir formdur. Kromun, hem kuvvetli bir epitel tahrişe sebep olduğu hem de bireyin karsinogeni olduğu kabul edilmiştir. Aksine, Cr(III), hayvan fizyolojisinde de esansiyel özellikte bir element ve glukoz ve yağ metabolizmasında önemli role sahiptir. Kromun biyotoksitesisi, asıl olarak biyofilmlerden geçebilme ve oksitlenme kabiliyetine bağlıdır (NAS, 1974).

Cr(VI) bazı topraklarda oldukça hareketlidir ve insanlar da dahil olmak üzere suda yaşayan ve karada yaşayan organizmalar için Cr(VI) kontaminasyonu kaçınılmaz olabilir. Eser miktarda krom, insan ve hayvan gıdalarının önemli bir bileşenidir. Glikoz metabolizması ile ilişkilidir. Krom, insülinin hücrelere bağlanmasını artırarak insülinin etkisini geliştirir ve düzenler. Kromun ayrıca hayvansal yağ metabolizmasının önemli bir bileşeni olduğu bilinmektedir. Kroma uzun süreli maruz kalma, memelilerde kansere, teratojeniteye, düşüklere ve erken ölüme neden olabilir (Kiilunen, 1994).

Cr(VI)'nın canlı hücrelerde ciddi hasara neden olduğu gösterilmiş olsa da, Cr(III) nispeten düşük çözünürlüğü sebebi ile diğerlerine oranlar toksikliği daha azdır. Aynı zamanda, botanik çalışmalar, Cr(III)'ün, Cr(VI)'dan daha yüksek konsantrasyonda canlı halde olan dokularda çok ciddi hasara neden olabileceğini göstermiştir (Cervantes ve ark., 2001). Pratt (1966)' a göre düşük krom konsantrasyonu bitkilerin büyümesini etkilemektedir. Bununla birlikte bitkilerde kromun beslenme konusunda esansiyel bileşen olmadığı, net bir şekilde gösterilmiştir.

2.6.2. Cıva

Cıva kardiyovasküler, solunum, gastrointestinal, hematolojik, bağışıklık ve üreme sistemleri de dahil olmak üzere birçok vücut sistemi ve böbreklerde zarara sebep olduğu bilinen bir nörotoksindir. Cıva iyonlarının çevrede (özellikle su içerisinde) eser miktarda olsa bile tayin edilmesi bu iyonların düşük derişimlerde bile yüksek toksikliğe sahip olması nedeniyle çok önemlidir. Cıva (Hg); karaciğer, beyin ve kalp kasları gibi organlarda birikerek, yüksek toksikliği nedeniyle yaşayan organizmalarda ölümcül sonuçlara neden olur (Chao vd. 2012). Cıva, buharı oldukça zehirli olan bir elementtir ve bütün bileşikleri zehirlidir. Element halindeki cıva, inorganik cıva ve metil cıva doğal sulu ortamlarda cıvanın en önemli üç formudur. Aşırı derecede yüksek toksikliği nedeniyle metil cıva en önemli kirleticilerden biridir. Cıva iyonunun (Hg^{+2}) biyometilasyonu sonucu oluşan metil cıva, oldukça yüksek dereceli bir nörotoksindir (Clarkson vd. 2003). Cıva genellikle inorganik kaynaklı cıva olarak salınır ve bu bileşenler partikül halinde olabildiği gibi organik maddelerle bağlanmış da olabilirler. Cıva (I) iyonları, $2(Hg^+)$ genellikle inorganik bileşiklerle birleşirler ve metillenmezler. Buna karşılık Cıva (II) iyonları, (Hg^{+2}), organik ve inorganik ligandların her ikisi ile de birleşik oluşturabilirler ve metillenebilirler. Cıva bileşikleri kolayca bakteri, plankton, balık ve diğer deniz memelileri tarafından tüketilip bu canlıların dokularında birikerek biyolojik döngü yoluyla gıda zincirine dahil olurlar.

İnsan vücuduna giren son derece zehirli ve yaygın bir kirletici olan cıva iyonları (Hg^{+2}) beyin hasarı, böbrek yetmezliği, mitoz yetmezliği ve sinir sistemi bozuklukları gibi bir dizi ciddi sağlık sorunlarına neden olabilirler (Sekowski vd., 1997) Örneğin; Dragone ve arkadaşlarının (2009) yaptığı bir çalışmada cıva iyonları nedeniyle insan hücre

solunumunun inhibe olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, özellikle sulu ortamlarda ve gıda kaynaklarında cıva iyonu tespiti için etkili ve hızlı bir yöntem gereklidir. Bu tarz ağır metallerin, sudan elde edilen besin maddelerinin güvenliğini değerlendirmek üzere rutin bir şekilde nehirlerden, büyük su kaynaklarından ve denizlerden alınan numunelerde tayin edilmesi ve çevresel takibin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Sulu ortamlarda cıva iyonu derişiminin ölçümü çevresel zararın belirlenmesinde ve iyileştirme girişimlerinin başarılı olmasında büyük önem taşımaktadır. Çevre ve sağlık açısından son derece olumsuz etkisi olan cıva ve bileşikleri birçok alanda kullanılmaktadır. Bu tarz ağır metaller günlük üretim süreçlerinin yan etkisi olarak, çevreye yüksek miktarda salınır. Hg^{+2} iyonları, temel olarak kömür ile çalışan termik elektrik santrallerinden, okyanussal veya volkanik emisyonlardan, altın madenciliğinden ve atıkların yakılması fosil yakıt yakma ve kimyasal üretim de dahil endüstriyel kaynaklı kirlenmiş doğal sular neden olmaktadır (Chu ve Porcella, 1995; Nolan ve Lippard, 2008). US EPA halkı korumak için içme sularındaki Hg^{+2} üst limitini 2 ppb (10 nM) olarak belirlemiştir (US EPA, 2001).

2.6.3. Kurşun

Kurşun, ağır metaller arasında çevresel kirliliğe en çok sebep olan elementtir. Her durumda yüksek toksisite taşıdığı kabul edilmektedir. Akaryakıt yakılması ve benzer yollarla atmosfere salınan kurşun, yağmur suyuna karışarak tekrar yeryüzüne dönmekte ve insan sağlığını etkilemektedir. Kurşun vücudumuza solunum sistemi ve sindirim sistemi yoluyla girebilmektedir. Çeşitli yollardan insan vücuduna giren kurşun, kan dolaşımı ile vücuda dağılmakta ve vücutta depolanmaktadır. Kurşun, duyu ve motor sinirlerini olumsuz etkileyerek beyin hasarlarına sebep olur. Ayrıca zaman içinde vücutta depolanan kurşunun salınımı sonucu böbrek harabiyeti yaşanması da beklenen bir sonuç olarak kabul edilmektedir. Çocukluk döneminde kaydedilen kurşun etkilenimlerinin, etkilenen çocukların zekâ seviyelerinde düşüşler ile karakterize süreçlere sebep olduğu belirtilmiştir. Kurşunun hamile kadınlarda fetüse, emziren kadınlarda anne sütüne geçerek etkilenime sebep olabildiği bilinmektedir (Lilis, 2007).

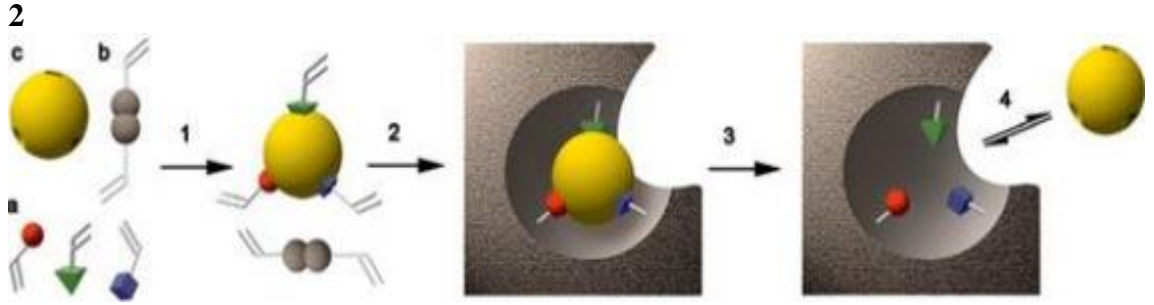
2.6.4. Nikel

Bitkisel yağların hidrojenasyon işleminde ana kirlilik kaynaklarından biridir. Alınan nikelin çoğu vücut tarafından emilmeden atılır ve bazı nikeller akciğerler, bağırsaklar ve cilt gibi dokularda birikebilir. Nikel, vücuttaki RNA gibi moleküllere güçlü bir şekilde bağlanabilir. Alet ve ekipmanların yanı sıra belirli gıdaların üretim süreçleri de nikel kontaminasyon düzeylerini etkileyebilir; örneğin, tahılın öğütülmüş olması ya da öğütülmesi bunların nikel içeriğini azaltır ve pişirme işlemi artırır. Rusya'daki nikel rafinerilerinde yapılan bir çalışmada, yüksek oranda mide ve akciğer kanseri tespit edilmiştir (Vural, 1993; Schaumlöffel, 2012).

2.7. Moleküler Baskılama Tekniği

Moleküler baskılama terimi, bir antikör veya bir substrat gibi bir karşılıklı tanıma mekanizmasını bir polimer yapısına uygulama yöntemidir. Moleküler tanımda, hedef molekülün etrafına kenetlenerek, belirli tanıma bölgeleri olan taramalı bir matrise dönüştürülebilir. Hedef, molekülün matristen uzaklaştırılmasıyla oluşan boşluk, hedef molekül için uygun boyutta, şekilde ve fonksiyonda olabilir. Aynı zamanda, matris moleküllerini polimere bağlayabilen seçici polimerler mevcuttur (Behl vd. 2010). Moleküler baskılı polimerler (MPI), yüksek mekanik özellikleri, ısı direnci, basınç direnci, fiziksel dayanıklılığı ve asitler, bazlar, metal iyonları ve organik çözücüler gibi ortamlardaki yüksek kararlılıkları sebebiyle de daha avantajlı olabilmektedir.

Moleküler baskılı polimerler temel olarak çapraz bağlı monomerlerin ve hedef moleküllerin bir başlatıcı kullanılarak polimerleştirilmesiyle sentezlenir. Moleküler baskılı polimerler için hedef moleküller gereklidir. Moleküler baskı polimerizasyonu aşağıda gösterilmiştir. Bu polimerizasyon üç temel terimle açıklanmaktadır. Prekompleksleme, şablon moleküllerin polimerizasyonu ve uzaklaştırılmasıdır.



Şekil. 2.9. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi

Polimerizasyon işlemlerinde çapraz bağlayıcı ve uygun başlatıcıların oranlarına bağlı olarak reaksiyon karışımı polimerize edilir. . Moleküler baskılama yönteminin morfolojisini belirleyen faktör, çapraz bağlayıcılardır. Çapraz bağlayıcılar, spesifik baskılı alanları stabilize ederek polimerlere güç verir. Üretim yöntemlerinden biri olan radikal kopolimerizasyonda başlatıcının durumu polimerizasyon sürecine etki eder. Monomer ve şablon arasındaki kovalent olmayan etkileşimler, başlatma için kullanılan yüksek sıcaklıklar tarafından bozulabilir. Bu sebeple, UV ışığı ile fotobaşlatma düşük sıcaklıklarda uygulanabilir. Ek olarak, başlatıcı yoksa başlatmak için UV emici monomerler kullanılabilir (Behl vd. 2010).

2.7.1. Moleküler baskılama çeşitleri

Moleküler baskı varyantlarına iki tür yaklaşım mevcuttur. Wulff ve diğerleri (1977) tarafından yapılan bir çalışmada, kovalent bir yaklaşımı göstermektedir. Bu çalışmada, monomer örüntü yapıları, polimerizasyondan önce tersinir kovalent bağlarla oluşturulmaktadır ve polimerin şekil olarak tanınması bu bağın varlığına veya yokluğuna bağlıdır. Bu tip bir bağlantı ile, polimerizasyon ılımlı koşullar altında kolayca parçalanabilir olmalı, ancak aynı zamanda yeterince kararlı olmalıdır (Xie, 2011).

Başka bir bağlanma türü, Mosbach ve diğerleri (2006) tarafından sunulan kovalent olmayan yaklaşımdır. Bu tür bağların bağlanma enerjisi, kovalent bağlara kıyasla zayıftır. Bununla birlikte, zayıf etkileşimler, iki varlık birden fazla ekleme noktası olarak mevcut olduğunda güçlü bağlanma ile sonuçlanır. Çoklu kovalent olmayan zayıf kuvvetlerin birikmesi, iki varlık arasında çok yüksek bağlayıcı kuvvetler yaratıyor gibi

görülmektedir. Bu bağ türü, kovalent tipte olduğu gibi önce kovalent tipin sentezlenmesini gerektirmez. Yani polimerizasyondan sonra kalıp basit bir işlemle polimerden ayrılabilir (Bellin vd. 2006.).

Bu tip bağlama, kullanım kolaylığı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Başka bir tip, sahte moleküler baskılamadır. Bu yöntemde, spesifik çevresel hormonlar veya aktif maddeler için reseptörler üretilir. Her iki şablon molekül de bu yöntemle üretilen moleküler damgalama türünde oldukça toksiktir ve bu da yeterli hedef moleküllerin sentezlenmesini zorlaştırır. Bu nedenle, doğrudan moleküler baskılama, kovalent ve kovalent olmayan konjugasyonlardan daha az basittir (Zhao, 2013).

2.7.1.1.Kovalent baskılama, avantajları ve dezavantajları

Kovalent baskılamanın avantajları arasında, moleküler baskılama işlemi, monomer-şablon eşleniği stabil ve stokiyometrik olduğundan nispeten iyi tanımlanmıştır. Konjugatlar, kovalent bağlar yoluyla oluşturulur ve farklı polimerizasyon kullanılmak üzere yeterince kararlıdır. Dezavantajlardan bazıları şunlardır: Monomer-şablon konjugatlarının sentezi genellikle sentezlenmesi zor ve pahalıdır. Mevcut tersinir kovalent bağların sayısı sınırlıdır. Kovalent bağların oluşumunu ve kırılmasını içerdiklerinden, hedef molekülün bağlanması ve ayrışması yavaştır (Zhao, 2013).

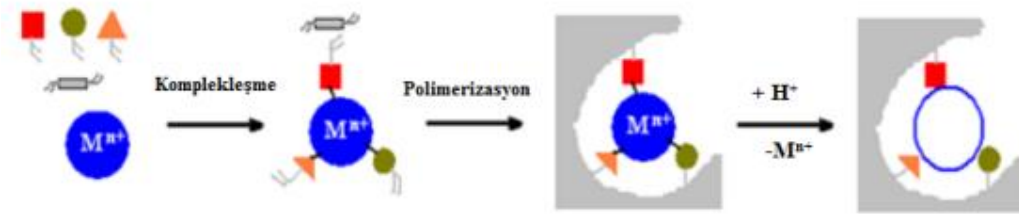
2.7.1.2.Kovalent olmayan baskılama, avantajları ve dezavantajları

Kovalent olmayan konjugasyonun bazı faydaları, kovalent monomer-hedef molekül konjugatlarının gereksiz sentezini içerir. Hedef moleküller, kovalent olmayan etkileşimlerle sadece zayıf bağlanarak ve çok yumuşak şartlar altında polimerden basit bir şekilde çıkarılabilir. Kovalent olmayan etkileşimler, hedef moleküllerin hızlı bağlanması ve ayrışması gibi avantajlar sunar. Dezavantajlardan bazıları şunlardır: Yazdırma işlemi, kovalent bağlamadan daha az kesindir (monomer-şablon bağlama değişkendir ve stokiyometrik değildir). Karışımda kovalent olmayan adüktlerin oluşumunu teşvik etmek için polimerizasyon koşulları dikkatli bir şekilde seçilmelidir (Zhao, 2013).

2.8. Moleküler İyon Baskılama Yöntemi

Nihai baskılama tekniği genellikle geçiş metallerinin metal ligandlarla etkileşerek yapı içinde boşluklar bırakarak şelatlar oluşturduğu bir tekniktir. Metal seçiciliğinin yüksek olması nedeniyle bu yöntemin amacı ekstraksiyon ve kantifikasyon gibi işlemlerin uygulanmasını zorlaştırmaktır. Bu zor durumlar sebebiyle, iyon baskılama teknikleri geliştirilmiş ve son 10 yılda en yaygın olan tekniklerden birisi haline gelmiştir. Bu teknik, genelde analitik kimya bölümlerinde çalışan bilim adamları tarafından tercih edilmektedir. İyon baskılamanın moleküler baskılamadan farklı bir özelliği, geçiş metallerinin genellikle iyon baskılama için hedef iyonlar olarak kullanılmasıdır. 1976 yılında bu teknolojiyi ilk geliştiren Nishide ve arkadaşları polimer yapıyı ve metal içeren alkan gruplarını bir çapraz bağlama maddesi ile polimerleştirdiler. Ayrıca iyon baskılama için kullanılan en önemli malzemeler ligandlardır. Ligandın rolü, bu bölgelerden metalik bağ ile oluşan bölgeleri yıkayarak mevcut olanlardan seçici olan boşluklar yaratmaktır. İyon baskılama, metal-ligand etkileşimlerini (koordinasyon kimyası) içerirken, moleküler baskı, hidrojen bağını ve van der Waals etkileşimlerini içerir (Sözen, 2014).

İyon baskılama tekniği basittir, ucuzdur, elde edilen kalıp imalat yönteminin büyük hafıza etkisi nedeniyle yüksek seçiciliğe sahiptir ve bağlı metallerin koordinasyon sayısına ve boyutuna göre yeniden kablolanabilir. Ayrıca pH, sıcaklık, basınç değişimleri, asit ve alkalilere karşı oldukça dirençli, ömrü uzun olan malzemedir (Özkara, vd., 2011; Rammika, vd., 2011).



Şekil 2.10. İyon baskılama yönteminin, şema şeklinde gösterimi (Dere 2013).

2.9. Polimerik Adsorbanlar

Karışımlardaki maddeleri bileşenlerine ayırmanın birçok zorluğu vardır. Özellikle sanayi sektöründe organik kirleticilerin uzaklaştırılması oldukça pahalı ve emek yoğun bir süreçtir. Adsorpsiyon işlemi bilinen diğer ayırma tekniklerine göre daha etkili ve hızlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle toksik ve kanserojen atıkların uzaklaştırılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini ayırma işleminin, ne kadar kaliteli olduğunu belirlemektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon sürecinde yüksek verim elde etmek için geliştirilmiş adsorbanlara ihtiyaç vardır.

Adsorban olarak aktif karbon, selüloz, kitin, kitosan, kil, pomza, bazı boksitler, fosfojips, uçucu kül, üleksit, silika jel ve yüksek adsorpsiyon kapasiteli polimerler tercih edilir. İyi bir sorbent, yüksek yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe sahip olmalıdır (Yang 2003). Doğal sorbentler kolayca bulunabilmesine ve düşük maliyetli olmasına rağmen, günümüzde sentetik polimerik sorbentler giderek daha fazla kullanılmaktadır.

- Bunun başlıca nedenleri:
- “Polimerik adsorbanlar, istenen fonksiyonel kategorileri içerecek biçimde basit bir şekilde modifikasyon yapılırlar.
- Yüzey alanı, gözenekliliği ve gözenek boyutunun kontrol edilebilirler.
- Farklı kombinasyonlarda hazırlanabilmeleri,
- Giderim etkinlikleri arttırır ve kolay rejenere edilebilirlerdir.
- Mekanik dayanıklılıkları yüksektir
- Fiziksel ve kimyasal olarak daha kararlı bir yapıya sahiptirler.
- Adsorbata özgü spesifik uzaklaştırmada oldukça başarılıdır” (Kara 2004).

2.9.1. Şelatlayıcı Polimerik Adsorbanlar

Adsorpsiyon, ağır metalleri uzaklaştırmak için etkili bir yöntem olup, polimerin adsorban olarak yaygın kullanımınıdır. Şelatlayıcı polimer sorbentlerin spesifik ve hızlı bir kompleks oluşturması ve yeniden kullanılabilirliği, metallerin seçici ayırma yoluyla çıkarılmasına izin verir (Uzun ve ark. 2009). Şelatlama özelliğine sahip şelatlayıcı polimerik adsorbanlar, bir destek ağı ve bu yapıya bağlı olan fonksiyonel kategorilerden

oluşmaktadır. Metal ayırma işleminde en sık tercih edilen adsorbanlardan biridir. Ağır metal adsorpsiyon işlemi sırasında, çözeltilerdeki metal iyonları ve şelatlayıcı polimerin fonksiyonel grupları kompleksler oluşturabilir. Şelat oluşturabilen kategoriler genelde oksijen, nitrojen ve kükürt atomu içerir. Azot, birincil, ikincil ve üçüncül aminler, nitrolar, azolar, diazolar, nitriller, amidler ve diğer gruplar olarak bulunur. Bu gruplara sahip polimerler, uygun koşullar altında metal türlerini şelatlar ve metallerin sulu bir ortamdan uzaklaştırılması, metalin tipine ve polimerin şelatlama kabiliyetine bağlıdır.

Birden fazla fonksiyonel grup içeren şelatlayıcı polimerler için fonksiyonel grup tayini, sert ve yumuşak asit bazları kavramına dayanır. Şelatlar, Pearson asit ve bazların sert, yumuşak veya ara asit-bazlar olarak sınıflandırılmasında yer alan sertlik ve esneklik kavramlarına göre oluşturulabilir. Şelatlayıcı polimerler oksijen, kükürt ve nitrojen gibi atomları içerdiklerinden genellikle baziktirler. Pearson'un sınıflandırmasına göre, oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip polimerlerin sert bazlar, kükürt içeren fonksiyonel gruplara sahip polimerlerin yumuşak bazlar ve nitrojen içeren fonksiyonel gruplara sahip polimerlerin ara bazlar olduğu görülmektedir. Şelatlayıcı polimer sert bir baz içeriyorsa, kategorik olarak sert veya ara asitler şeklinde asidik özelliklere sahip metallerle ve yumuşak bazlar içeriyorsa yumuşak veya orta asit metallerle ve ayrıca yumuşak ile şelatlanabilir. Ara bazlar içerirler. Ağır metalleri uzaklaştırma amacıyla bir şelatlaştırıcı polimerik adsorban oluşturulmak istendiğinde, ağır metalin hangi sınıfa dahil olduğu göz önünde bulundurularak polimerin fonksiyonel kategorilerinin belli olması sağlanmalıdır (Kara 2004, Demirbel 2011).

2.10. Literatür araştırmaları

Kong ve arkadaşları (2021) adsorpsiyon yöntemi Cr(VI)'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yüksek elektron demet aşırı polimeriyonu ile PP malzeme esaslı 2-(dimetilaminamino) etil metakrilat (DMAEMA) lifleri iyon baskılama tekniği ile adsorbent olarak sentezlemişlerdir. Polimerizasyon reaksiyonu 70°C'de 6 saat boyunca sürekli bir sistemde sürdürülmüştür. Çalışma sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156.5 mg/g, pH 2 ile 7 aralığında Cr(VI)'nın uzaklaştırılma hızı % 91.5'den büyük olması iyon baskılı polimerin geniş bir çalışma aralığında olduğunu göstermiştir. pH 3'te maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. İyon baskılı polimerin

hazırlanmasında 65°C optimum değer olarak seçilmiş ve daha düşük çapraz bağlama sıcaklık değerlerinde düşük adsorpsiyon kapasite değerleri elde etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları 100 ml çözeltide 5 ila 400 ppm Cr(VI) iyon konsantrasyon değerlerinde gerçekleştirilmiş ve stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{NO}_3^-$ ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ stok çözeltileri için bağıl seçicilik katsayıları 36,7, 39.9 ve 1,49 değerlerinin 1'den daha büyük olması Cr(VI) iyonuna karşı yüksek seçicilikte olduğunu göstermiş ve en az 5 adsorpsiyon çevriminin ardından adsorpsiyon kapasitesinde önemli derecede bir azalma görülmemiş ve oldukça uygun ve kararlı bir rejenerasyon özelliği göstermiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunun olası mekanizmaları FTIR, TG, SEM, XPS ve Zeta potansiyel karakterizasyon teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Sentezlenen polimerde ki fonksiyonel gruplar FTIR ile analiz edilmiştir. Sentezlenen polimerin yüzey morfolojik özellikleri SEM ile analiz edilmiştir. Sentezlenen polimerin termal kararlılık özelliği ise termogravimetrik analiz (TG) ile analiz edilmiştir. PP numunelerin polimer yüzeyde kimyasal bileşen özellikleri XPS ile değerlendirilmiştir.

Bayramoğlu ve arkadaşları (2011) Cr (VI) anyonlarına karşı yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesine sahip Cr (VI) iyon baskılı bir ko-polimer sentezlemişlerdir. Çalışmada, 4-Vinil piridin (4-VP) metal iyonlarına karşı yüksek affiniteye sahip olması nedeniyle komplekstirici monomer, 2-hidroksietil metakrilat komonomer Etilen (HEMA) Glikol Dimetakrilat (EGDMA) ise çapraz bağlayıcı olarak kullanılarak UV ışık ile uyarılmış radikal polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin hazırlanmasında sırasıyla 0,1:1,9:1,0 (IIP1) ve 0,3:1,7:1,0 (IIP2) olmak üzere iki farklı 4-VP: HEMA: EGDMA oranı kullanılmıştır. IIP2, IIP1 polimer formülasyonu ile karşılaştırıldığında Cr(VI) anyonlarına karşı daha duyarlı olması nedeniyle çalışma IIP2 tip polimer ile çalışma yürütülmüştür. Polimerizasyon reaksiyonu, 25°C sıcaklıkta 15 dakika boyunca yürütülerek dengeye ulaşmış ve sistemden 10 dakika boyunca azot gazının geçirilmesinin ardından 2 saat boyunca UV ışınımına maruz bırakılarak tamamlanmıştır. BET, SEM/EDX, FTIR karakterizasyon teknikleri çalışmada kullanılmıştır. Cr(VI) baskılı polimerin IR spektrumlarında, 1600 cm^{-1} bandında yeni bir pik gözlemlenmiş ve bu bandın Cr(VI) anyonları ile sentezlenen polimerin 4-piridin grupları arasında kompleksleştirme işlemine sonra açığa çıkan absorpsiyon piki olarak belirlenmiştir. CR(VI) anyonlarının adsorpsiyon çalışmaları 20 ila 400 konsantrasyonlarında ve pH 2-8 aralıklarında gerçekleştirilmiş ve başlangıç

konsantrasyon ve pH etkisinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu, anyon konsantrasyonuna bağlı olarak 200 ppm doyumluk değerine ulaşınca kadar adsorpsiyon kapasitesinde ki artış devam etmiştir. pH 2,0-4.0 yüksek asidik ortamlarda çok yüksek adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiş pH 5.0'ın ardından sentezlenen tüm polimerler için adsorpsiyon kapasitesinde hızlı bir düşüş gözlemlenmiştir. II2 polimer partiküllerinin Cr(VI) anyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitesinin Cr(III) ve Ni(II) iyonlarına göre sırasıyla 13.8 ve 11.7 kat daha fazla olduğunu belirlenmiş ve böylece poli(VP-HEMA) polimerini yüksek seçicilikte ve Cr(VI) iyonlarına karşı oldukça duyarlı bir şekilde sentezlemeyi başarmışlardır.

Kara ve arkadaşları; Cr(VI) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla Poli(etilen glikol dimetkrilat-1-vinil-1,2,4-triazol) [poly(EGDMA-VTAZ)] mikrokürelerini çapraz bağlayıcı ajan etilen glikoldimetkrilat (EGDMA), 1-vinil-1.2.4-triazol (VTAZ) ile kopolimerize ederek boncuk formunda triazol monomerinden şelatlayıcı bir adsorban hazırlamışlardır. poli(EGDMA-VTAZ) polimerik mikroküreler, süspanسیون polimerizasyon tekniği ile üretilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu, 4 saat boyunca 70°C'ye ısıtılmış ve polimerizasyon işlemi 80°C sıcaklıkta 600 rpm karıştırma hızında 2 saat boyunca sürekli bir sistemde yürütülmüşlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarını farklı temas sürelerinin adsorpsiyona etkisi, Cr(VI) konsantrasyonu miktarları, pH ve sıcaklık parametreleri esas alınarak gerçekleştirilmişlerdir. Adsorbe edilen Cr (VI) miktarı, konsantrasyon artışı, pH ve sıcaklık düşüşü ile artmıştır. 2.0 ila 5.0 pH değerleri arasında çalışılmıştır. pH 5.0'a yükseltildiğinde adsorpsiyon kapasitesi 42.95'ten 2.55 mg g⁻¹'e düşmüştür. Sıcaklık 25°C'den 65°C'ye yükseltildiğinde ise adsorban miktarı 42.78'den 32.32 mg/g⁻¹'a düşmüştür. Sıcaklık etkisi, Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi değişiklikleri gibi değişik termodinamik parametreler kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda Cr (VI)'nın farklı sıcaklıklarda dağılım katsayısı 10⁻² ila 10⁻¹ dm³ g⁻¹ arasında bularak bu sonuç ile etkili bir adsorban sentezlendiğini göstermişlerdir. Cr(VI) başlangıç konsantrasyonunun polimer boncukları üzerinde olan etkisini belirlemek için 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, and 600 mg/dm³ değerlerde 25°C, 35°C, 50°C ve 60°C çalışmalar yapılmıştır. Farklı kinetik ve denge koşullarında Cr(VI)'nin sulu çözeltilerden boncuklar üzerinde ki adsorpsiyonu ayrıca açıklanmıştır. Çalışma sonucunda 240 dakika içerisinde yüksek adsorpsiyon hızına erişilmiş ve adsorpsiyon denge süresinin 240 dakika olması

sonucunda, denge süresinin sıcaklıktan bağımsız olduğu göstermiştir. Çeşitli sıcaklıklarda taneler arası difüzyon hız sabiti bulunmuş, Langmuir izoterm modeli Freundlich izoterm modelinden daha uyumlu olduğu görünmüştür.

Kara ve arkadaşları; harici manyetik alanla başarılı bir şekilde Cr(VI)'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile giderimini sağlayabilmek amaçlı manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat (EG)- 4-vinilfenil boronik asit (VPBA)), [m-poli(EG-VPBA)] mikrokürelerini süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlemişler ve güçlü manyetik özelliği, yüksek kimyasal kararlılık ve biyouyumluluk avantajlarından dolayı manyetik malzeme olarak (Fe_3O_4) nanopartiküllerini, çapraz bağlayıcı ajan olarak VPBA kullanmışlardır. Çalışmalarında ayrıca, EG, çapraz bağlayıcı ajan VPBA ile kopolimerize edilerek süspansiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. pH'm Cr(VI) adsorpsiyonuna olan etkisi incelenerek ve Cr(VI)'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için en uygun pH 2 olarak belirlenmiş ve pH değerlerinin düşmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç Cr(VI) konsantrasyon değerlerini 200 mg/L ila 1000 g/l olarak belirlemişler ve bu aralıkta Cr(VI) konsantrasyonunun artışıyla mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesinin 30.14 mg/g'dan 711.2 mg/g'a arttığını belirlemişlerdir. Beşinci adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün ardından adsorpsiyon kapasitesinde yalnızca %6 oranında bir düşüş gözlemlenmiştir. TGA, XRD, SEM, FTIR, ESR, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm karakterizasyon teknikleri bu çalışmada kullanılmıştır. Yürütülen Kinetik, izotermal ve termodinamik analizlerde, Langmuir İzoterm ve Dubinin-Radushkovich izoterm modellerinin Freundlich izoterm modeline göre daha uyumlu olduğunu, kinetik model çalışmalarında ise pseudo ikinci derece kinetik modelde deneysel sonuçlar ile en iyi korelasyonun sağlandığı görülmüştür. Kara vd. (2015).

Diğer çinko adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalara örnek vermek gerekirse, Ramos ve diğerleri (2002), çinko iyonlarının sulu ortamda çeşitli ticari aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonunu araştırmıştır. C, F400, F-300 ve Centaur HSL'nin her birisi için, çinko adsorpsiyon izotermi, kesikli adsorpsiyon yoluyla meydana getirilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, üç tipe göre C markalı aktif karbon hemen hemen üç kat daha yüksek adsorpsiyon meydana getirmiştir. Adsorpsiyon izotermi, PH bağıllığı gözlenmiş ve yapılan denemelerde pH 2,0 değerinin altında

olduğunda adsorpsiyonun gerçekleşmediği ve 3'ten 7'ye kadar yükseltildiği görülmüştür.

Benzer bir araştırmada, demir bazlı bir nanosorbent ile çinkonun sudan uzaklaştırılması sağlanmıştır (Deliyanni, 2007). İnorganik bir adsorban olarak sentetik nanokristalin akajenit kullanan çalışmalar, adsorban miktarının, çinko iyon konsantrasyonunun, pH'ın, iyonik kuvvetin ve sıcaklığın proses üzerindeki etkilerini araştırmıştır.

Başka bir çalışmada, katı faz ekstraksiyonu için moleküler baskılama yöntemi ile üretilen bir çinko iyonu baskılı polimer tercih edilmiştir (Zhao, 2007). Bu amaçla 8-AOQ, EGDMA ile kopolimerize edildi ve başlatıcı olarak AIBN kullanıldı. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3,9 mg/g olarak tespit edilmiştir. Ortam pH'ının ve akış hızının adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırıldı. Ayrıca, Zn^{+2} iyonunun Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'ye seçiciliği araştırılmıştır.

Shek ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada (2009), çinkonun uzaklaştırması için iyon değiştirici reçine tercih edilmiştir. Tercih edilen reçinenin denge değiştirme kapasitesi 2.7 mmol/g tespit edilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson kullanılarak deneysel verilerin analizi yapılmış ve en uygun olanı Redlich-Peterson olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği değişik modellerin kullanılmasıyla ifade edilmeye çalışılmış ve en sağlam korelasyonu kemisorpsiyon sürecini öneren, Elovich modeli ile gösterdiğini tespit etmitlerdir.

2011'de yapılan bir araştırmada, sentezi yapılan hidrokalamit maddesi ile sulu çözeltilerden çinko iyonu uzaklaştırılmış ve prosesi doğrulamak için Visual MINTEQ yazılımı tercih edilmiştir. (Liu, 2011). Sonuç olarak çinko uzaklaştırma kapasiteleri SO_4^{-2} için 7,34; NO_3^{-} için 6,72 ve Cl^{-} için 7,57 mmol L⁻¹ tespit edilmiştir. Çalışma, hidrokalamitin çinko için etkili bir adsorbent olduğunu kanıtlamış ve bu ispatın Visual MINTEQ ile doğruluğu ortaya konmuştur.

Güncel bir araştırmada ise, DVB ile çapraz bağlı durumda bulunan polistiren bir yapıya sahip Purolite C-100 ticari adlı reçine ile çinko iyonu uzaklaştırılması deneyi yapılmıştır (Abdelwahab, 2013). Başlangıçta çinko iyonu konsantrasyonu, rotasyon hızı ve sıcaklık gibi farklı parametreler incelenmiş ve adsorpsiyon prosesinin Elovich eşitliğine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Aynı yıl İran'da yapılan bir araştırma, nano gözenek boyutunda iyon baskılı polimerlerin sentezini, bunların katı faz ekstraksiyonunda kullanımını ve çeşitli matrislerden çinko iyonlarının uzaklaştırılmasını araştırmıştır (Shakerian, 2012). Ligand olarak 8-hidroksikinolin kullanılarak ve çinko ile bir prekompleks oluşturularak, karışıma diğer monomerler ilave edilerek EGDMA ile çapraz bağlı polistiren yapılar elde edilmiştir. Asit ekstraksiyonu ile çinkonun çıkarılması, seçici olarak ayrılabilir bir polimer vermiştir. Burada diğer yöntemlere göre bazı sakıncalar vardır çünkü adsorpsiyon polimerizasyona katılmayan makromoleküler yapı içinde bulunan ligandlar yani trap yöntemi ile gerçekleşmiştir. Polimerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 2,73 mg/g olduğu bulunmuştur. Multisimplex kullanılarak bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu yöntem, çinko belirlemek için çeşitli su, tahıl ve sertifikalı referans numunelere başarıyla uygulanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Polimer kürelerin sentezi ve Cr(VI) adsorpsiyon deneysel çalışmalarında Nitrik Asit, Sodyum Hidroksit, Divil Benzen (DVB, Çapraz Bağlayıcı), Poli (Vinil Alkol) (PVA; MA: 72.000, %98 Hidrolize), Manyetit (Fe_3O_4 , 20-30 nm çapında),Toluen (Gözenek Oluşturucu),Etil Alkol, UV- vis (Hach Lange Dr 5000) Spektrofotometresi, 4-Vinil Piridin (4-VP, Monomer),Benzoil Peroksit (BPO, Başlatıcı) materyalleri Kullanılmıştır.

3.2 m-poli (DVB-4-VP) Polimer Mikro Kürelerinin Sentezi

Günümüzde birçok ticari polimerlerin üretiminde kullanılan, doymamış monomerlerin bu yöntem ile çapraz bağlanarak polimerleşebilmesi nedeniyle m-poli(4-VP-DVB) mikrokürelerin sentezinde süspansiyon polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, monomer, çözücü, çarpaz bağlayıcı, başlatıcı ve diğer katkı malzemeleri, organik faz ve dispersiyon fazı olmak üzere 2 ayrı fazda bulunması sebebiyle kullanılan heterojen polimerizasyon tekniğidir. Bu yöntem ile polimerizasyon reaksiyonunun monomerlerde çözülebilen bir başlatıcı ile başlatılmaktadır Machado vd. (2000). Süspansiyon polimerizasyon yönteminde ortam viskozitesinin düşük olması, sıcaklık kontrolünün kolay yapılabilir, molekül ağırlığı dağılımında homojenlik sağlanabilmesi, polimerizasyon reaksiyonunun küçük damlalar içerisinde gerçekleşmesinden dolayı açığa çıkan reaksiyon ısısının kolay şekilde ortamdan uzaklaştırılabilmesi gibi avantajları bulunmaktadır Elias (1977). Bununla birlikte, bu polimerizasyon işlemini kullanırken dikkate alınması gereken bir husus, polimerlerin agregatlar oluşturmak için birbirine yapışmasını önlemektir. Monomerlerin yaklaşık olarak %20'lik bir bölümü polimere dönüştüğü zaman, reaksiyon ortamı çok daha yoğun bir hal almaktadır. Bunun sonucunda yapışma ve çökme gibi problemler oluşabilmekte ve askıda çamur denilen agregalar oluşabilmektedir. Gereken tedbirler alınmaz ise, parçacıklar birbirine yapışacak ve topaklanarak bloklu bir çökelti oluşturacaktır. Bunu önlemek için ortama stabilizatörler eklenmelidir Kara (2004). Bu çalışmada PVA kullanılarak polimerizasyon ortamına stabilizör olarak dahil edilmiştir.

Sentez aşamasında, 4-Vinil Piridin (4-VP) fonksiyonel monomeri kullanılarak, DVB monomeri ile çapraz bağlanması sonucunda, 4-VP-co-DVB kopolimerinin, süspansiyon polimerizasyon sonucu m-poli (4-VP-DVB) elde edilen polimer mikro kürelerin Cr(VI) iyonlarının asidik sulu çözeltilerden gideriminde uygulanmak üzere sentetik polimer esaslı manyetik adsorban olarak kullanılmıştır. Polimerik adsorbanlara harici bir şekilde manyetik alan uygulanması durumunda asidik sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda ağır metallerin kolay bir şekilde ayrılabilmesi ve bu sayede çözeltilerde ikincil bir kirlilik bırakmaması nedeniyle ekolojik olması, desorpsiyon ortamında yüksek geri dönüştürülebilirliğe sahip olması ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde birkaç kez tekrardan kullanılabilmesi, adsorpsiyon dengesine ulaşılmasının ardından adsorbanın geri kazanımının kolay olabilmesi, adsorpsiyon kapasitesini ve polimerik adsorbanın kararlılığını daha fazla güçlendirebilmek ve bu özellikleri sentezlenen m-poli (4-VP-DVB) mikrokürelere kazandırabilmek amacıyla Manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri kopolimer malzeme içerisine katılarak süspansiyon polimerizasyonu ile polimer malzemeye manyetik özelliğin kazandırılması hedeflenmiştir (Lee, 2022).

Çalışma kapsamında, Silindirik pydrex camdan yapılan polimerizasyon reaktöründe, manyetik karıştırıcı ile sağlanan mekanik hareket sayesinde sürekli karıştırma halinde olan batch sistemde dispersiyon fazının hazırlanması için DVB çapraz bağlayıcı, 4-VP monomer ve tolüen ise sentezlenecek polimerde gözenek oluşturucu olarak kullanılmıştır. Dispersiyon fazının hazırlanmasının ardından, 0,5 g manyetit reaksiyon ortamına ilave edilerek organik faz ile karıştırılmıştır.

Polimerizasyon reaksiyonu $75^{\circ}C$ 'de 400 rpm hızda 2 saat boyunca ve ardından 3 saat boyunca 550 rpm karıştırma hızında uygulanmıştır. Bu sürenin ardından dekantasyon işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen mikroküreler, yüzeyde herhangi bir kontaminasyonun birikmesini önlemek ve polimerizasyon süresince tepkimeye girmeyen monomer ve çözücüü uzaklaştırabilmek için su ve etil alkol karışımı bir yıkama çözeltilisinde 1 gün boyunca bekletilmiştir. Yıkama işlemi tamamlanınca, kalan partiküller $50^{\circ}C$ sıcaklığa ayarlanmış vakum etüvde 2 gün boyunca kurutulmuştur.

Çizelge 3.1. Polimerizasyon reçetesi

Polimerizasyon Koşulları	Sulu Dispersiyon Fazı	Organik Faz
Reaktör Hacmi: 100 ml Karıştırma Hızı: 2 saat 400 rpm ardından 3 saat boyunca 550 rpm. Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi: 2 saat boyunca 75°C ardından 3 saat boyunca 85°C	PVA : 0,2 ml 4-VP : 3,25 ml Toluen: 10 ml Manyetit (Fe ₃ O ₄): 0,5g Karıştırma Süresi: 15 Dakika Distile Su: 50 ml:	DVB: 4,25 ml BPO: 0,1g

3.3. Kullanılan Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Yapılan deneylerde, Cr(VI) iyonunun, sulu çözeltilerinin hazırlanabilmesi için K₂Cr₂O₇ katısı kullanılmıştır. UV Spektrofotometre cihazı ile yapılan analizler aracılığı ile Cr(VI) çözeltisi için başlangıç 1000 ppm derişimde çözelti hazırlanmıştır. Stok çözelti başlangıçta belirli bir derişimde hazırlanarak, diğer seyreltik çözeltilerin hazırlanmasında bu çözeltilerden referans alınarak distile su aracılığı ile azaltma uygulanmıştır. Adsorpsiyona, pH etkisinin incelenmesinin ardından, adsorpsiyon miktarının en yüksek olduğu pH değerinde belirtilen miktarlarda çözeltiler hazır hale getirilmiş ve bu seyreltmelerde belirlenen P_H değerinde ki su ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin P_H değerinin belirlenmesi, pH Metre kullanarak, pH değışimleri seyreltik 1M HNO₃ ve 1M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlama yapılmıştır.

3.4. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisinin İncelenmesi

m-poli (DVB-4-VP) Cr(VI) iyonlarına adsorpsiyonuna pH etkisi ilk olarak çözeltilerden 50 ml alınarak pH aralığı Cr(VI) stok çözeltileri için 2,3,4,5,6 değerlerde çalışmalar yapılmıştır. Ardından belirlenen optimum pH değerinde Cr(VI) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.5. Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi

Belirlenen en uygun pH değerinde, zaman parametreleri 10,20,30,60,120,180,240 ve 300 dakikalarda incelenmiştir. Hazırlanan numuneler 50 mL erlenlere alınarak 50 mL saf su içerisine sentezlenen m-poli (DVB-4-VP) mikroküreleri eklenmiş ve belirtilen değerlerinde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deney süresince belirtilen zaman aralıklarında numunelerden 5'er ml örnek alınarak su banyosunda belirli sürede polimer mikrokürelerin çökmesi sağlanarak, UV-vis spektrofotometrisi ile adsorbe edilen Cr(VI) iyonlarının başlangıç absorbans değerleri belirlenmiştir. Bu veriler sayesinde adsorpsiyon işlemlerinin dengeye ulaştığı zaman parametreleri belirlenmiştir.

3.6. m-poli (DVB-4-VP) Mikrokürelerinin Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Sentezlenen m-poli (DVB-4-VP) mikrokürelerinin adsorpsiyon kapasitesi denklem 3.1 yardımı ile adsorbentin birim hacimde adsorplayabildiği maksimum adsorbat miktarı belirlenebilmektedir.

$$Q = [(C_0 - C_e) \times V] / M_p \quad (3.1)$$

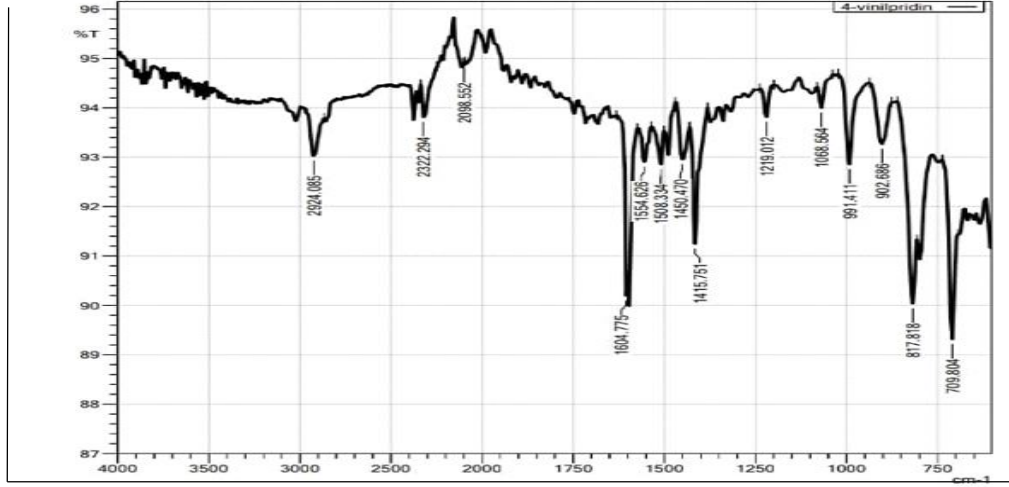
1. Q (mg/g): Adsorpsiyon Kapasitesi:
2. C₀ (mg/L): Başlangıçta ki Cr(VI) iyonu derişimi
3. C_e(mg/L): Adsorpsiyon sonrası Cr(VI) iyon derişimi
4. V(ml) : Cr(VI) çözeltisinin hacmi
5. M_p (g) : m-poli (DVB-4-VP) polimer mikrokürelerinin miktarı

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. m-poli (DVB-4-VP) Mikrokürelerin Karakterizasyonu

4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi Analizi

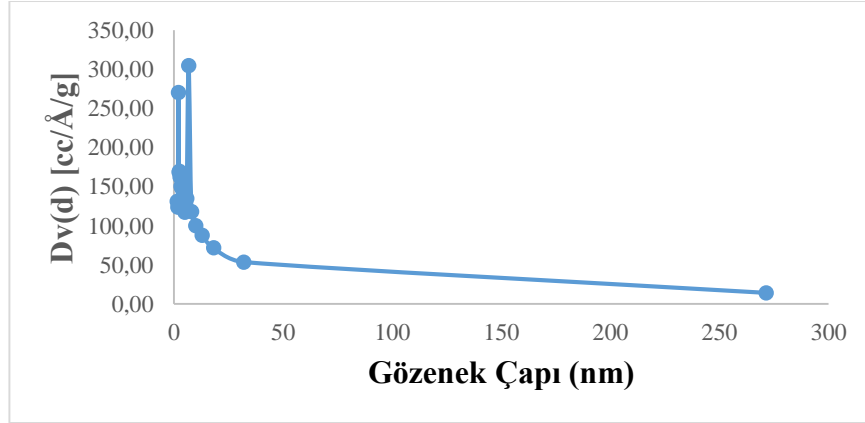
m-poli (DVB-4-VP) Mikrokürelerin FT-IR analizi 400-4000 cm^{-1} frekans aralığında gerçekleştirilmiş ve sentezlenen polimer mikrokürelerin FT-IR Spektrumu şekil 4.1'de belirtilmiştir. 1604, 1508, 1415, 817 cm^{-1} frekans değerleri, pridil gruplarına ait C=C and C=N bağ içerikli adsorpsiyon pikleri ile ilişkilendirilmiştir. 991, 1068 cm^{-1} frekans değerleri, pridil gruplarına ait C-H bağlarının düzlemsel ve düzlem dışı eğilme titreşim frekansları pikleri olarak tanımlanmıştır. Kopolimerizasyon aşamasında 4VP miktarının artırılması ile pik yoğunluklarının arttığı literatürde bildirilmiştir. Neagu ve Mikhalovsky (2010). Bu sonuç ile 4-VP, DVB ile başarılı bir şekilde kopolimerize edilerek başarılı bir şekilde polimer boncuklara dahil edilmiş ve polimerin kimyasal yapısı doğrulanmıştır. 2924 cm^{-1} titreşim frekans değerinde beliren absorpsiyon piki aromatik halkada bulunan C-H bağ grubuna atfedilmiştir. Spektrumda 817 cm^{-1} frekansta gözlemlenen titreşim, kopolimerin disüstitüe aromatik halkalarına atfedilmiştir. 2924 ve 1415 cm^{-1} titreşim frekansında gözlemlenen adsorpsiyon pikleri etil grubunun veya alifatik zincirin CH_2 fonksiyonel grubuna atfedilmiştir Maksin vd. (2012).



Şekil 4.1. m-poli (DVB-4-VP) mikrokürelerin FT-IR Spektrumu

4.1.2. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi

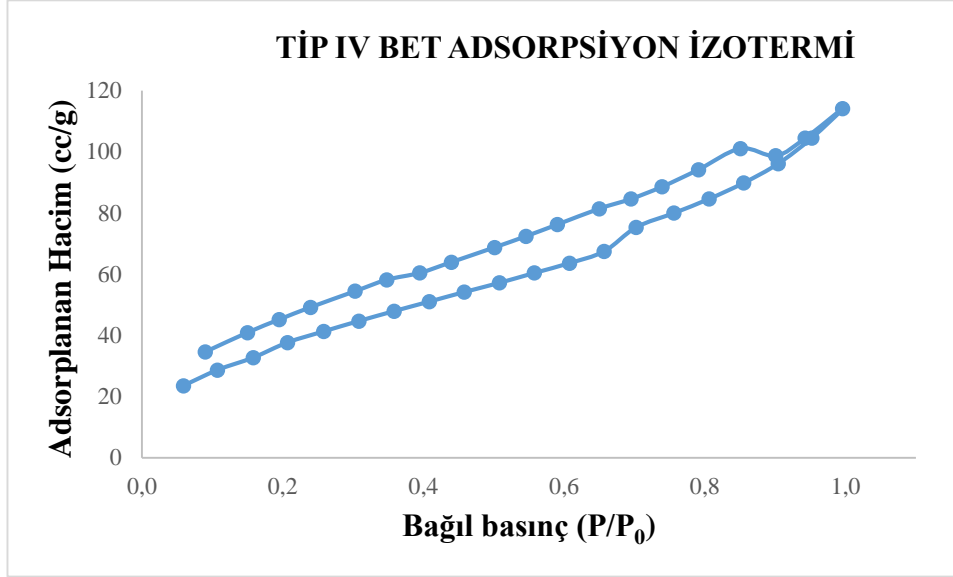
Polimer mikrokürelerin spesifik yüzey alanı belirlenmesi, kuru halde bulunan mikrokürelerin çok noktalı yüzey alanı analizi ile sağlanmıştır. Partiküllerin yaklaşık ortalama boyları N₂ adsorpsiyon/desorpsiyonu izoterm tekniği sayesinde mikrokürelerin toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı Barret-Joyner-Halenda (BJH) modeli aracılığı ile belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Polimer gözenek boyut dağılımları

poli(4VP-DVB) polimer mikrokürelerin spesifik yüzey alanları BET analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.3'te N₂ Adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği verilmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon BET izotermi tip-IV izoterm olarak sınıflandırılmaktadır. Tip-

IV izotermi doygunluk basıncına yakın bölgelerde basınç eksenine paralel seyretmektedir.



Şekil 4.3. BET N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

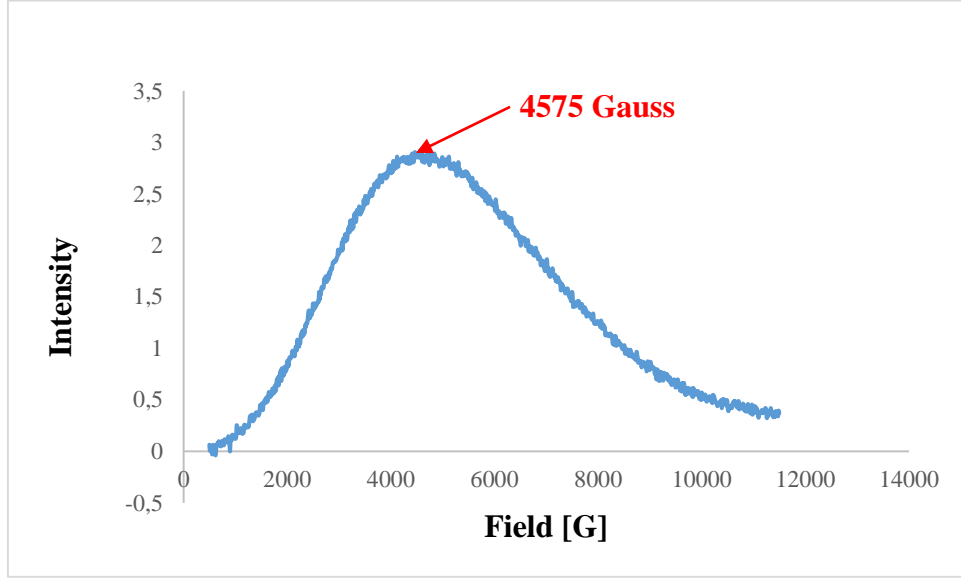
Çizelge 4.1. m-poli 4VP-DVB Mikrokürelerin fiziksel özellikleri

Numune	BET Yüzey Alanı (m ² .g ⁻¹)	Gözenek Hacmi (cm ³ g ⁻¹)	Gözenek Boyutu (nm)
m-poli (4VP-DVB)	186	194,1	2,019

4.1.3 Elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi Analizi ve Manyetik Özelliklerin Belirlenmesi

Manyetik özellik gösteren polimer malzemelerin mıknatıslanma özelliği, polimerizasyon reçetesine dahil edilen bileşenin türüne bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Manyetik alan artması ile manyetik duyarlılık artmakta ve bir süre sonra manyetik alan artmaya devam ettiğinde doyum noktasına ulaşarak maksimum mıknatıslanma göstermekte ve daha şiddetli bir manyetik akı oluşmamaktadır. Şekil 4.4'te m-poli(4VP-DVB) mikrokürelerin yapısındaki manyetit varlığı ESR spektrumu ile ayrıca doğrulanarak manyetik alana karşı manyetit pikinin şiddeti 4575 Gauss olarak

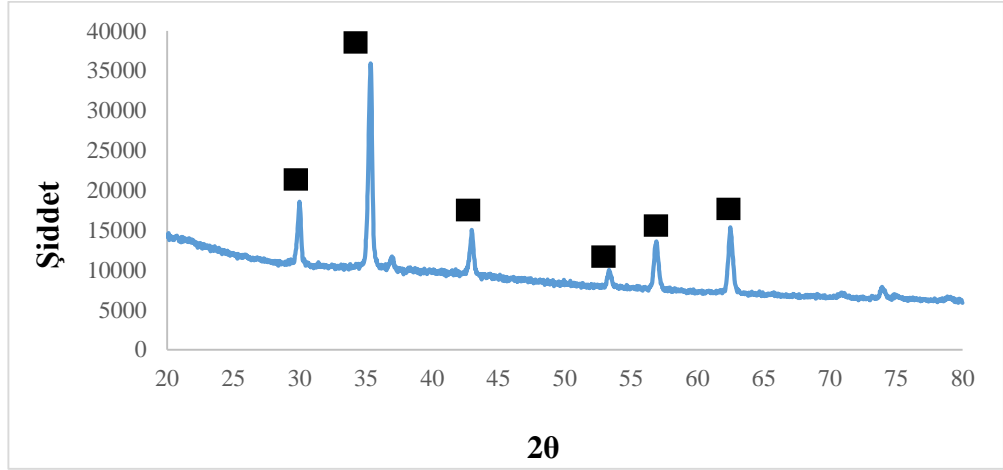
belirlenmiştir. Manyetik özellik göstermeyen polimer malzemelerin bu şartlarda mıknatıslanamayacağını kesinlikle unutmamak gerekir (Kara vd, 2009).



Şekil 4.4. Mıknatıslanma Eğrisi

4.1.4 X-Işını Kırınım Analizi

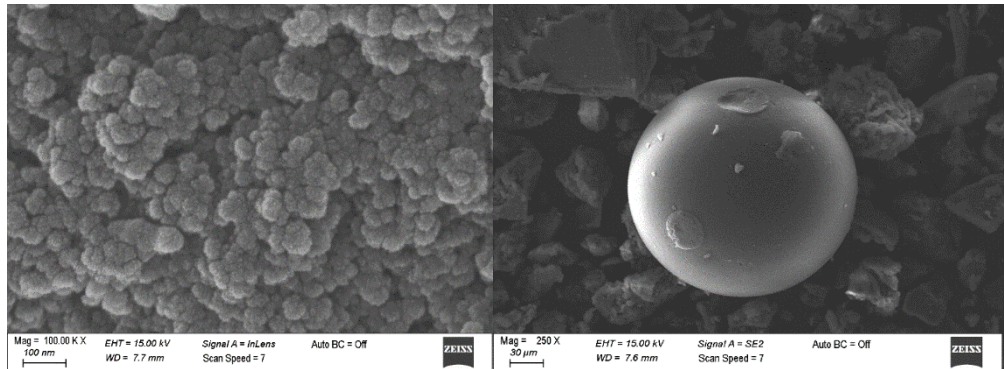
Fe₃O₄ nanopartikülleri, X-Ray ışını kırınım desenleri kullanılarak kristal formları karakterize edilerek Şekil 4.5'te gösterilmiştir. 30.14°, 35.51°, 43.08°, 53.57°, 56.96°,62.62° de açık bir şekilde beliren 6 adet kırınım piklerinin standart Fe₃O₄ kırınım verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir Zhao vd. (2018).



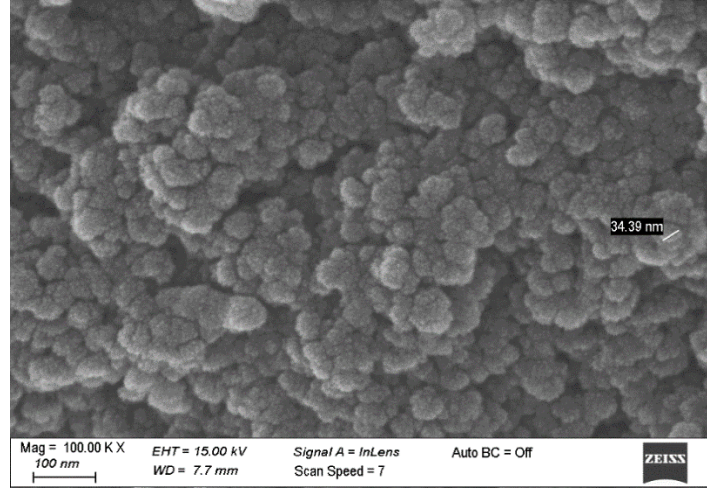
Şekil 4.5. poli(4VP-DVB) Mikrokürelerin XRD desenleri

4.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) - Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) Analizi

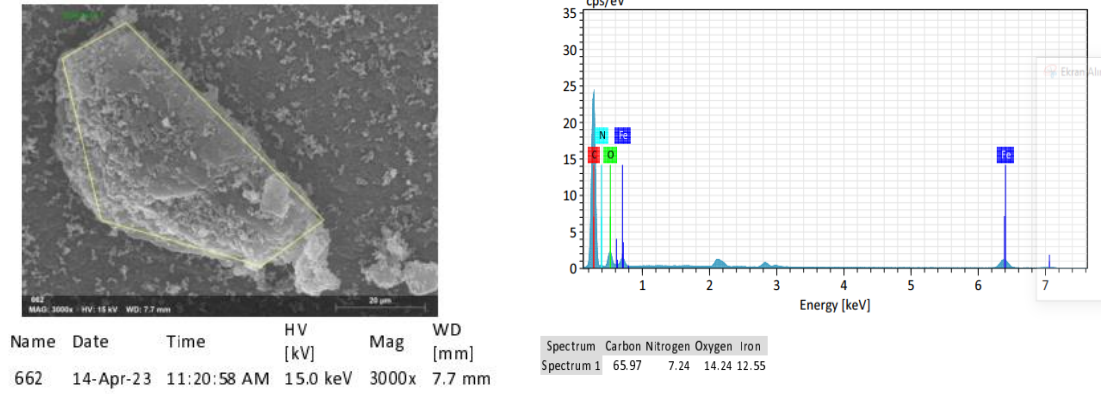
Manyetik m-poli(4VP-DVB) polimerik mikropartiküllerin yüzey morfolojik yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntülenerek incelenmiştir. Polimerik mikroküreler ilk olarak altın-paladyum ile kaplanmış ve ardından taramalı mikroskop tarafından mikrokürelere gönderilen elektron demeti ile oluşan etkileşim sonucu açığa çıkan ışınlar ile yüzey görüntüleri açığa çıkmıştır. Şekil 4.6'da SEM görüntüleri, piridin polimerik matrisinin sentez aşamasında gözenek oluşturucu ajan olarak kullanılan tolüen ile ilişkilendirilen 4-Vinil Piridin içerikli polimer malzemenin gözenekli yapısı açık bir şekilde görülmektedir Neagu ve Mikhalovsky (2010). Polimer mikropartiküllerin küresel biçimde elde edildiği ancak bazı bölgelerin kısmen deformasyona uğradığı gözlemlenmiştir. Gözenek boyut dağılımının görüntülerde çoğunlukla homojen bir biçimde olduğu görülmektedir. Şekil 4.7 ve 4.8'de Polimer



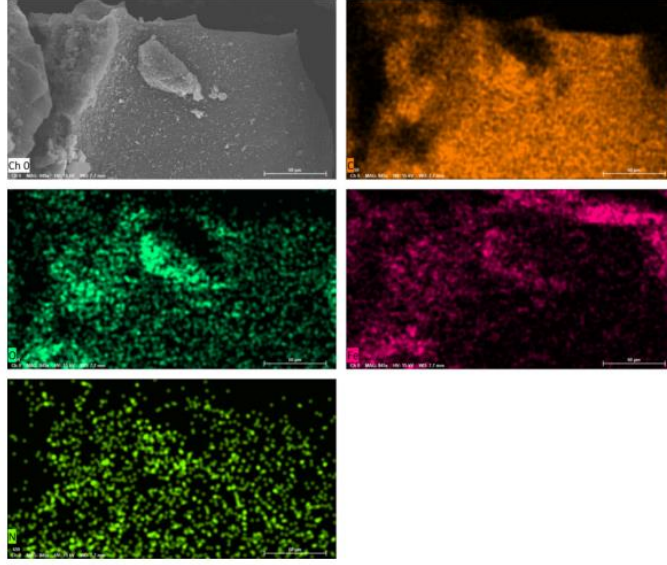
mikrokürelerin SEM-EDS Haritalama analizleri yapılmış ve yüzey yapısında bulunan atomların % dağılımları fotoğraflar ile haritalanarak ağılımı açık bir şekilde belirtilmiş ve % Fe analizi ile Fe₃O₄ varlığı sayesinde polimerik mikropartikül yapısında manyetik özellik ayrıca doğrulanmıştır.



Şekil 4.6. poli(4VP-DVB) mikrokürelerin SEM görüntüleri



Şekil 4.7. poli(4VP-DVB) mikrokürelerin SEM-EDS analizleri

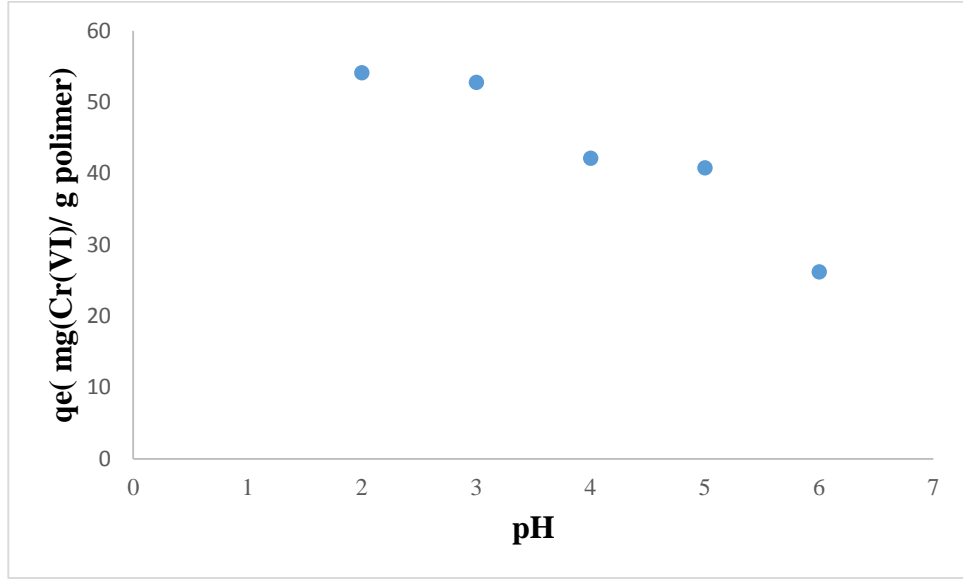


Şekil 4.8. poli(4VP-DVB) Mikrokürelerin EDS haritalama görüntüleri

4.2. pH Etkisi

pH 6'nın üzerindeki bazik çözeltilerde, CrO_3^- , tetrahedral CrO_4^{2-} sarı renkte kromat formunu oluşturur. pH 2 ile 6 arasında tetrahedral sarı kromat iyonu CrO_4^{2-} ile ve turuncu-kırmızı dikromat iyonu Cr_2O_7^- iyonu ile denge halindedir. pH 1'in altında yüksek asidik ortamında esas tür olan H_2CrO_4 meydana gelmektedir.

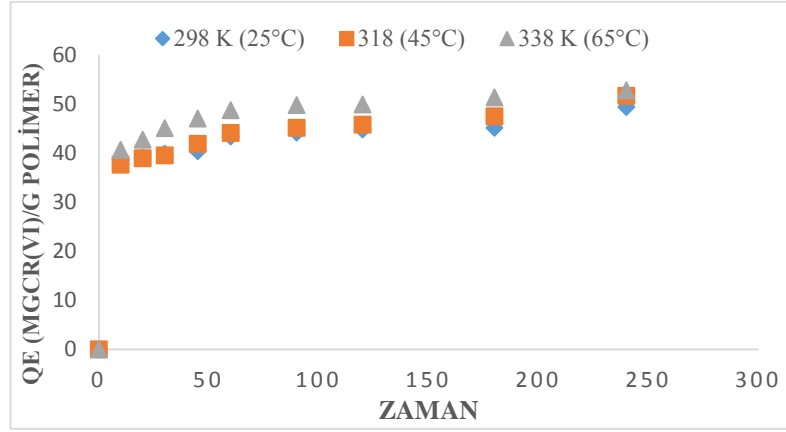
4-Vinil Piridin Hidrofilik bir benzen halkasına sahiptir, analit ile monomer arasında hidroksil grupları arasında hidrojen bağları, aktif iyonların negatif yükleri ile ligand arasında gerçekleşen iyonik bağlar gibi çoklu moleküler arası etkileşimler gerçekleşmektedir. Bu etkileşimler sonucu pH 6'dan sonra dikromat iyonlarının yüksüz bir formda bulunması sonucu elektrostatik bir itme kuvveti açığa çıkar ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun engellenmesine neden olmaktadır. pH 6'dan sonra alkali çözeltilerde 4-Vinil Piridin monomerinde negatif yüklerin artması sonucunda elektrostatik etkileşim azalmakta ve adsorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana gelmektedir.



Şekil 4.9. m-poli(4VP-DVB) mikrokürelerin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi

4.3. Sıcaklık ve Zaman Etkisi

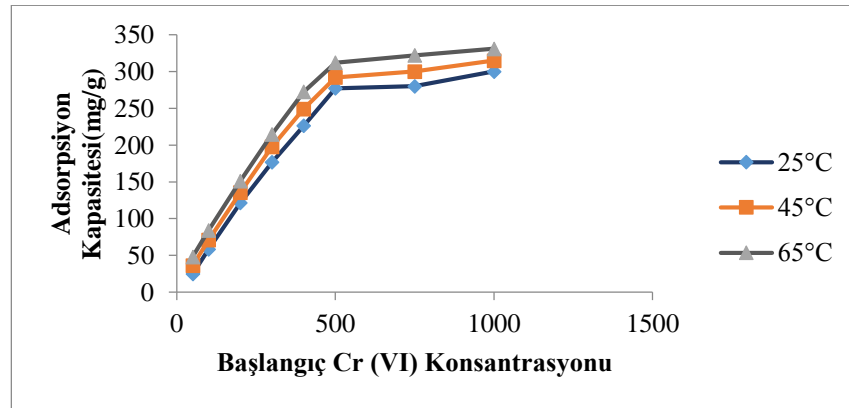
Şekil 4.10'da manyetik m-poli(4VP-DVB) mikropartiküllerin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi gösterilmektedir. 10,20,30,45,60 90,120,180,240 ve 24 saat zaman aralıkları ile 25°C ila 65°C sıcaklık değerleri arasında deneysel çalışma yürütülmüştür. 24 saat içerisinde tüm çalışma sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmüş, 25°C'de 24 saat sonra adsorpsiyon kapasitesi 64,66 mg/g değerden 232,04 mg/g değere, 45°C sıcaklıkta 171,068 mg/g 287,185 mg/g değere yükseldi ve son olarak, 65°C sıcaklıkta ise 24 saat sonra adsorpsiyon kapasitesi 201,36 mg/g değerden 307,767 mg/g değere yükselebilmıştır. Bu sonuçlar ile 24 saat sürenin ardından farklı çalışma sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasitesinde artış olmasına rağmen, 45°C üzerindeki sıcaklık değerlerinde sıcaklık arttıkça Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması ve adsorpsiyon kapasitesinde kaydadeğer bir artış gözlemlenmemiştir. Sıcaklık zaman deneylerinde 400 ppm stok çözeltiler hazırlanarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. m-poli(4VP-DVB) polimer mikrokürelerin Cr(VI) iyon içerikli sulu çözeltilerin gideriminde 20-40°C çalışma sıcaklıklarının uygun olduğu ve önerildiği literatürde ayrıca belirtilmektedir Neagu ve Mikhalovsky (2010).



Şekil 4.10. m-poli(4VP-DVB) mikrokürelerin Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi

4.4. Cr(VI) Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Sentezlenen manyetik m-poli(4VP-DVB) mikropartiküllerin Cr(VI) adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonuna etkisini araştırmak amaçlı 25°C 45°C ve 65°C sıcaklıklarda olmak üzere 50,100,200,300,400 ve 500 ppm çözeltilerde deneysel çalışmalar yürütüldü ve hazırlanan stok çözeltiler 4 saat boyunca laboratuvar ortamında bekletilerek başlangıç konsantrasyon etkisi incelendi. 500 ppm'den yüksek konsantrasyon değerlerinde gerçekleşen adsorpsiyonlarda maksimum adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılarak doygunluğa erişilerek adsorpsiyon dengesi elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Tüm Sıcaklıklar için m-poli(4VP-DVB) mikrokürelerin Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyon etkisi

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller Cr(VI) adsorpsiyonunun temas süresinin araştırılmasından faydalanmak için kullanılmaktadır Sivaraman vd.(2022).

m-poli(4VP-DVB) manyetik mikropartiküllerin Cr (VI) adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak açıklanmış ve aşağıdaki şekil ve çizelgelerde kinetik parametreler her bir deneysel çalışma sıcaklıkları için ayrı ve bir arada gösterilmiştir. Elde edilen verilere ve grafiklere bağlı olarak m-poli(4VP-DVB) mikropartiküllerin Cr(VI) adsorpsiyonu korelasyon katsayısı (R^2) en yüksek yalancı 2. Dereceden Adsorpsiyon Kinetik modeli ile uyumlu olduğu saptanmıştır.

4.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

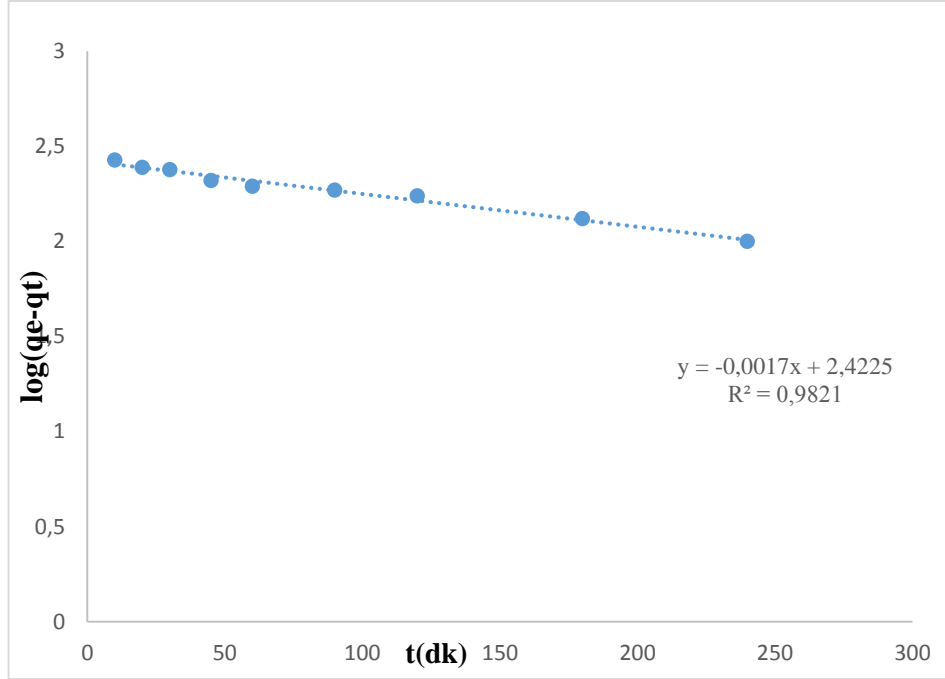
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (4.1)$$

q_t , (mg/g) herhangi bir t anında adsorbe edilen Cr(VI) miktarı,

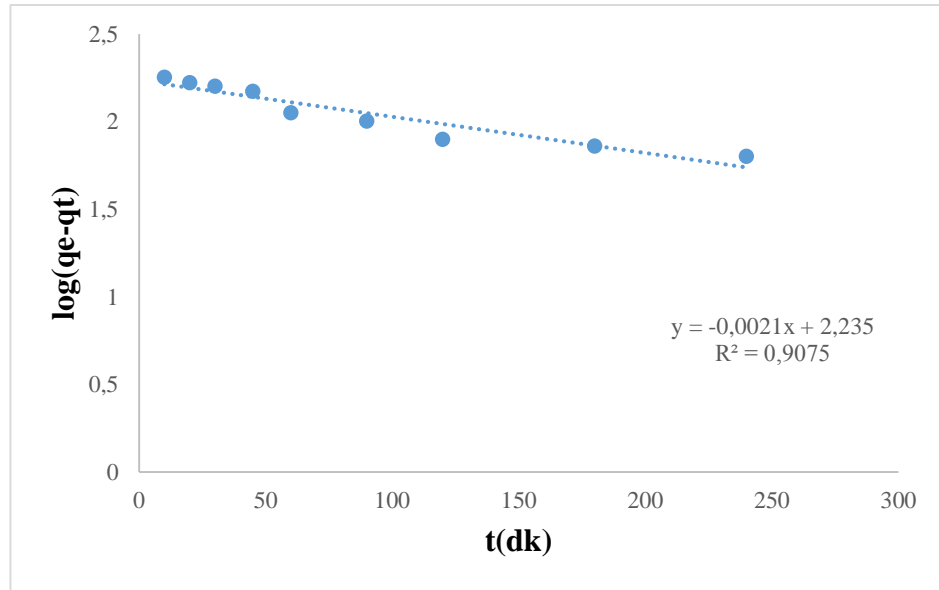
q_e , (mg/g) denge anında adsorbe edilen Cr(VI) miktarı,

k_1 , (dk^{-1}) yalancı birinci dereceden hız sabiti,

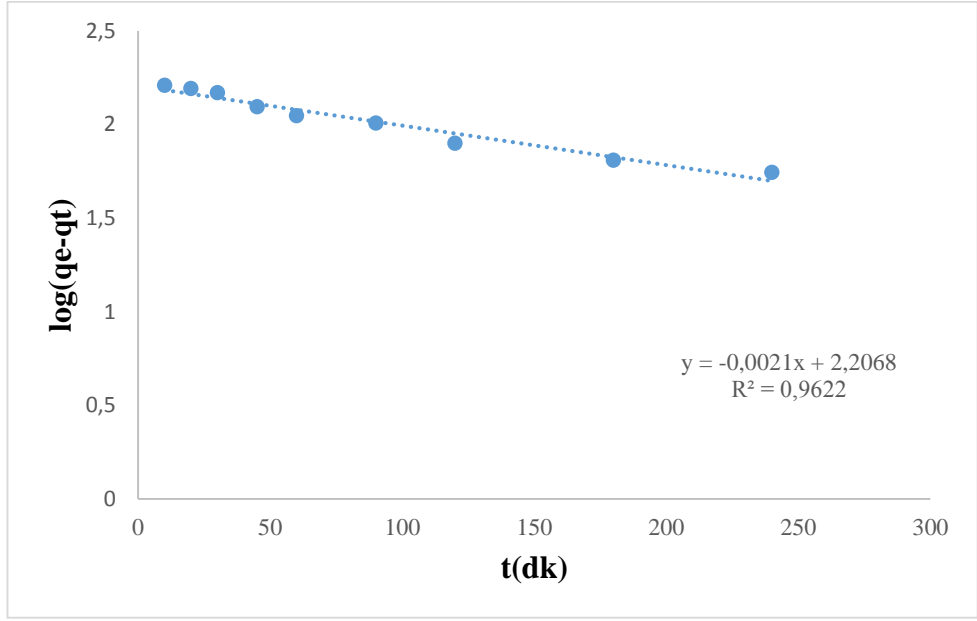
t, (dk) süredir.



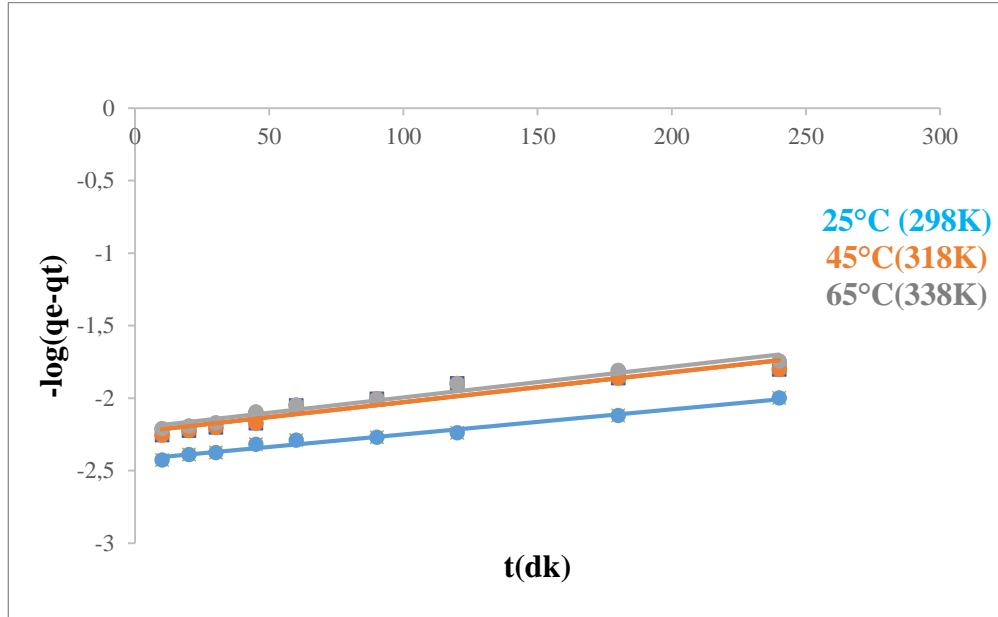
Şekil 4.12. 25°C için yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.13. 45°C için yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.14. 65°C için yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.15. Tüm sıcaklıklar için yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 4.2. Yalancı birinci dereceden kinetik model parametreleri

Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg g ⁻¹)	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli		
		$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	R ²
298	331,84	3,915	264,540	0.982
318	350,48	4,893	171,791	0.907
338	363,3	4,893	160,990	0.962

4.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Ho ve McKay tarafından 1999 yılında öne sürülmüştür Sivaraman vd.(2022).

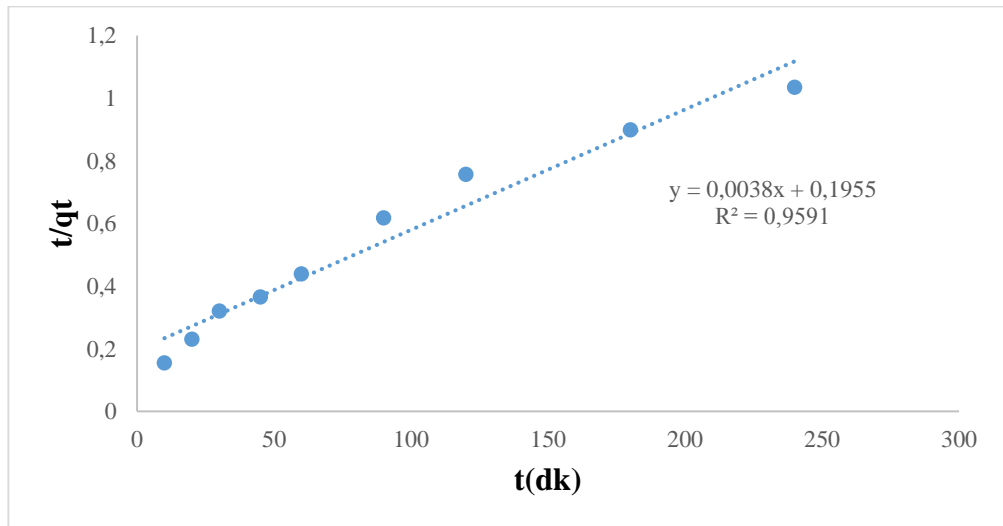
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.2)$$

q_t , (mg/g) t (dk) anındaki adsorpsiyon kapasitesi,

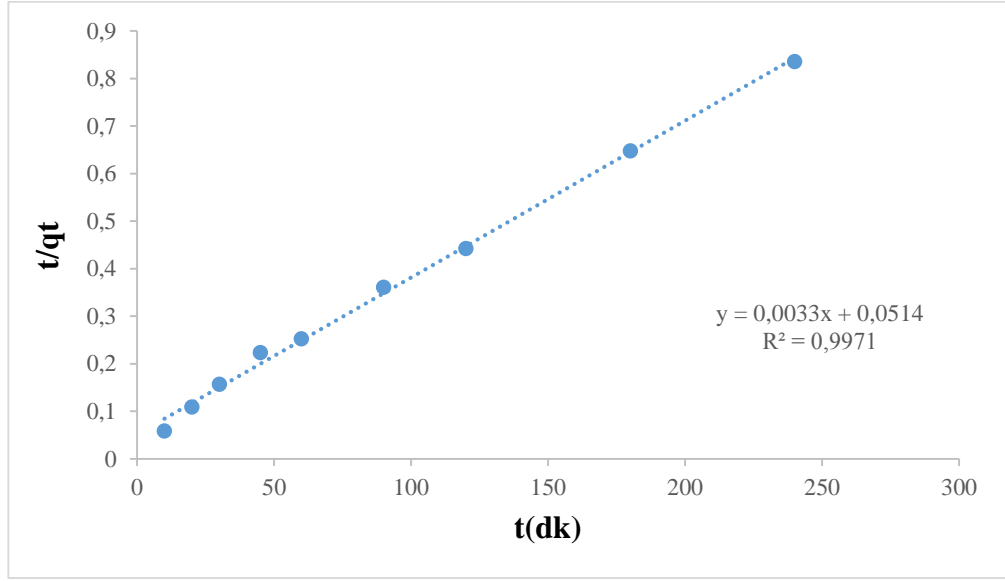
q_e , (mg/g) denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi,

k_2 , (g mg⁻¹) dk⁻¹) yalancı ikinci dereceden hız sabiti,

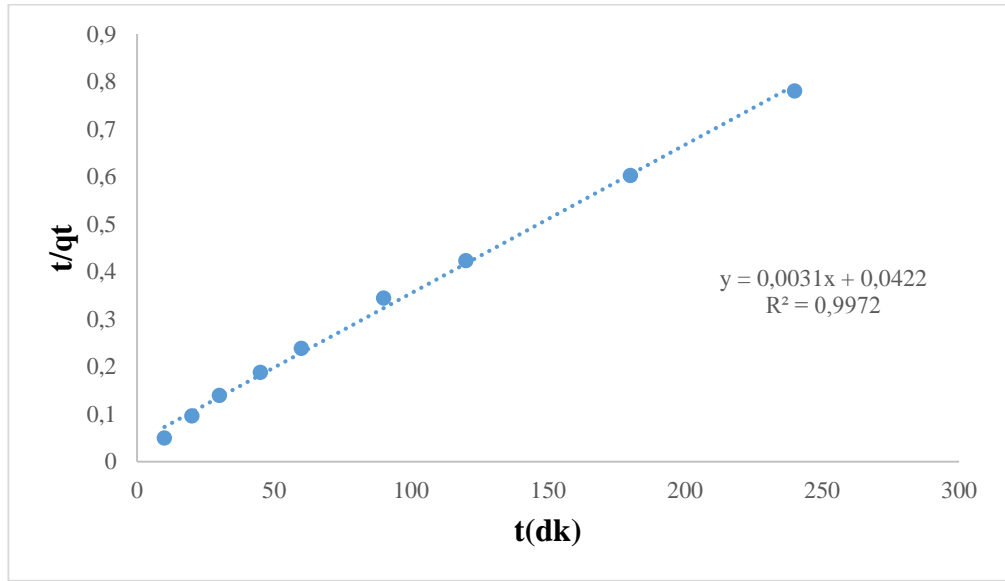
t, (dk) zamandır.



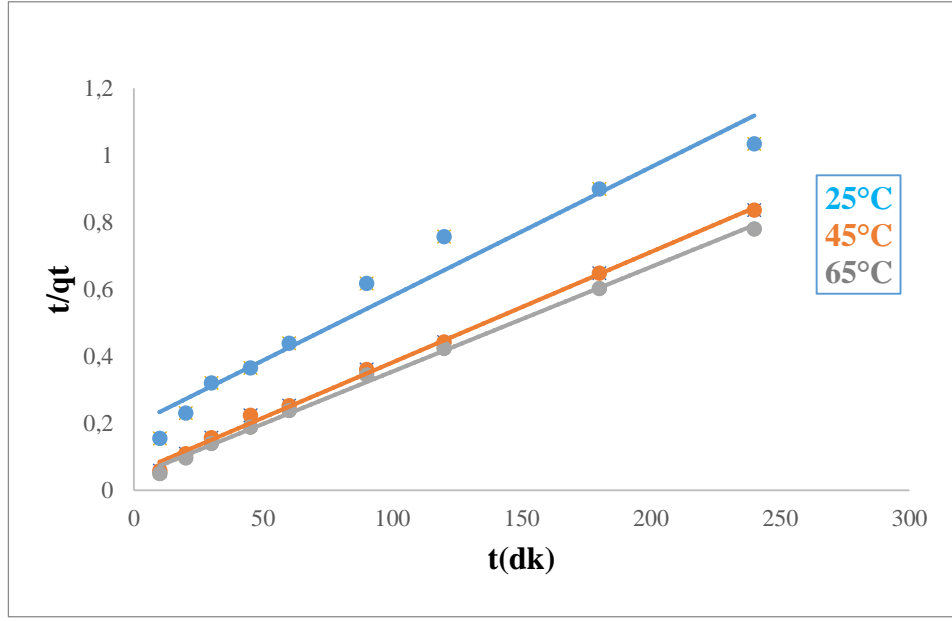
Şekil 4.19. 25°C için yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.20. 45°C için yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.21. 65°C için yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.22. Tüm Sıcaklıklar İçin Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

Çizelge 4.3. Yalancı ikinci dereceden kinetik model parametreleri

Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg g ⁻¹)	Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli		
		$k_2 \times 10^3$ (min ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	R ²
298	331,840	0,074	263,157	0.959
318	350,480	0,212	303,030	0.997
338	363,301	0,228	322,580	0.997

4.5.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Difüzyon mekanizmasını daha detaylı bir şekilde incelemek için partikül içi difüzyon modeli benimsenmiştir. Partikül içi Difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından 1963 yılında öne sürülmüştür Sivaraman vd.(2022).

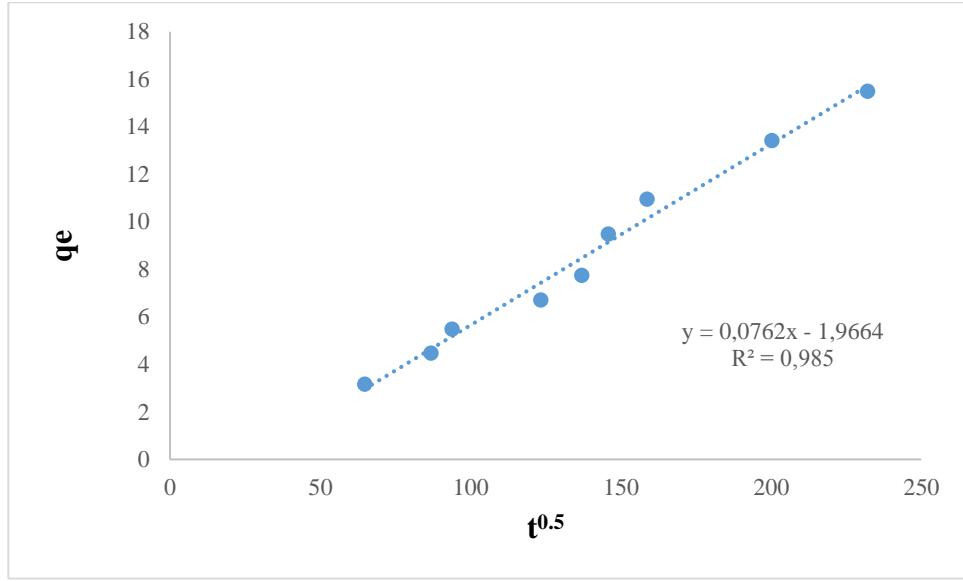
$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (4.3)$$

q_t (mg/g) t (dk) anındaki adsorpsiyon kapasitesi,

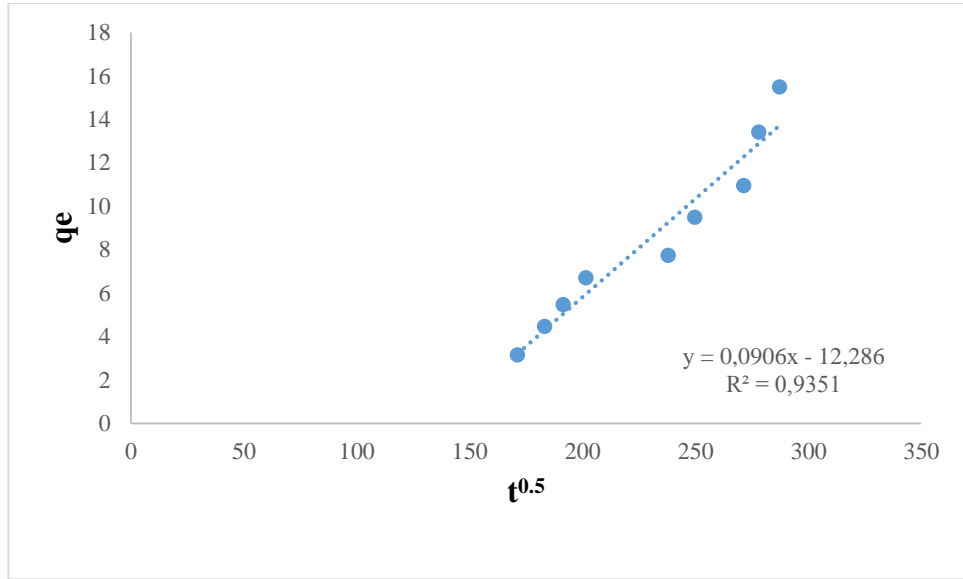
q_e (mg/g) denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi,

k_i ((mg g⁻¹) dk^{-1/2}) partikül içi difüzyon hız sabiti,

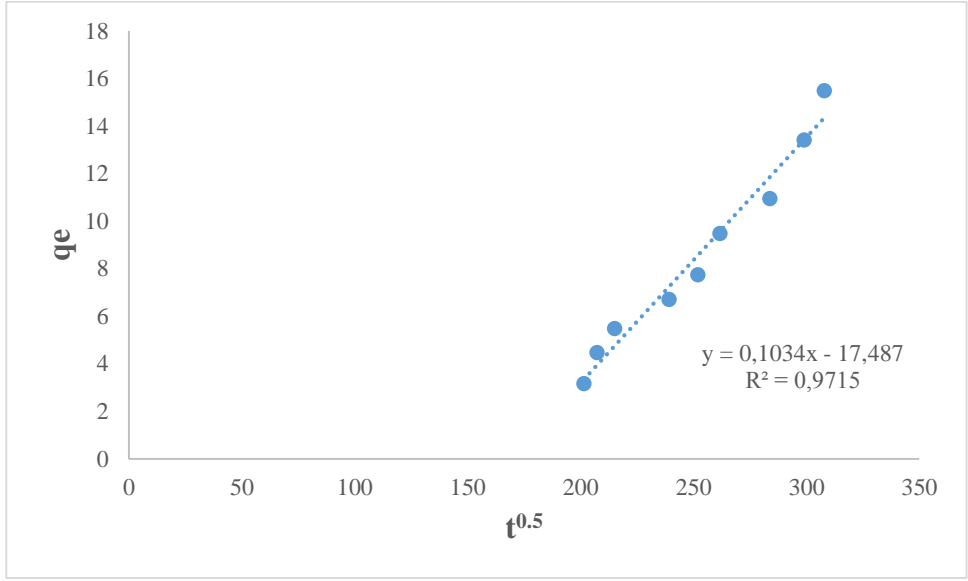
t (dk) zamandır.



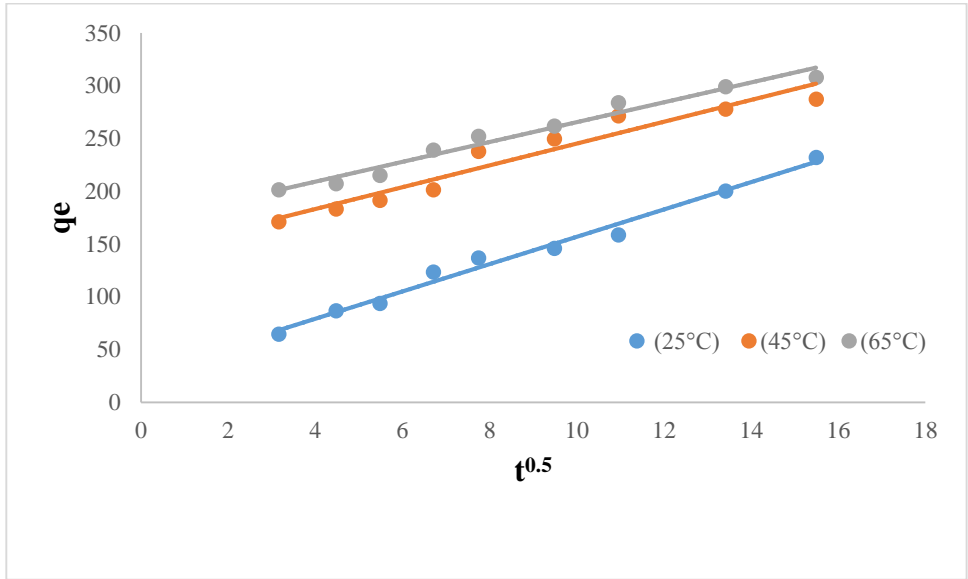
Şekil 4.23. 25°C için partikül içi difüzyon modeli



Şekil 4.24. 45°C için partikül içi difüzyon modeli



Şekil 4.25. 65°C için partikül içi difüzyon modeli



Şekil 4.26. Tüm sıcaklıklar için partikül içi difüzyon modeli

Çizelge 4.4. Partikül içi difüzyon kinetik model parametreleri

Sıcaklık (K)	Partikül İçi Difüzyon Modeli	
	$k_i \times 10^2$ ((mg g ⁻¹) min ^{-0.5})	R ²
293	76,2	0.985
318	90,6	0.935
338	103,4	0.972

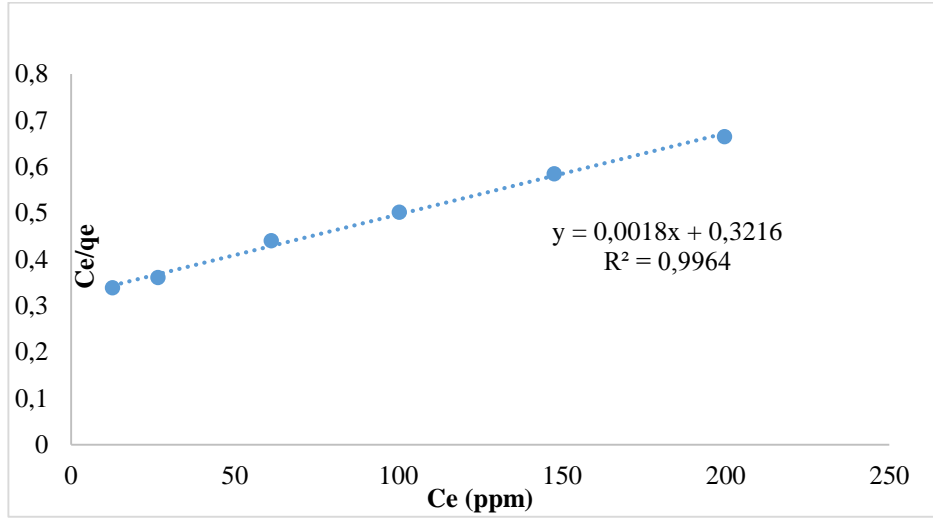
4.6 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, yalnızca adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmesinin yanı sıra, aynı zamanda adsorbat ile adsorbent arasında nasıl bir etkileşim gerçekleştiğini tanımlamaktadır.

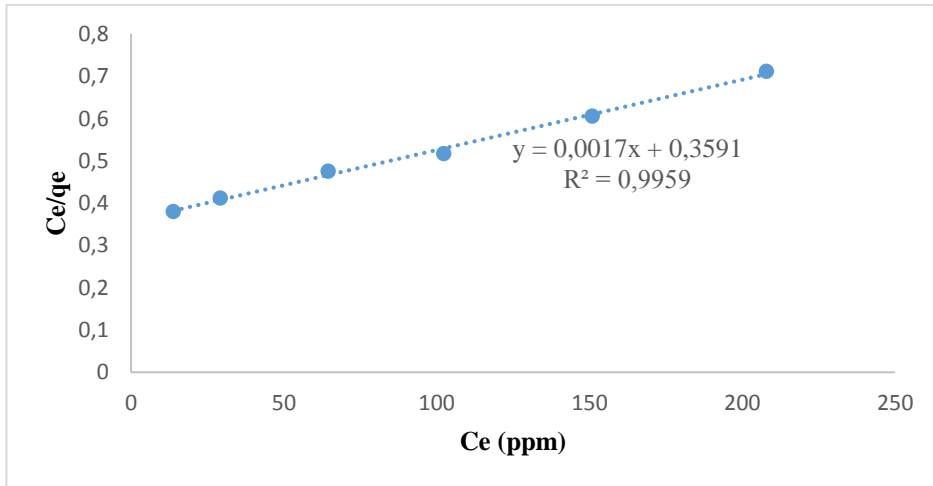
Adsorbent üzerinde adsorbe olan Cr(VI) iyonları ile denge halinde sulu fazda kalan Cr(VI) iyonları arasındaki ilişki Cr(VI) iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarının adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği gibi adsorpsiyon denge izoterm analizleri ile de gözlemlenebilir.

Bu ilişki ile adsorpsiyon kapasitesinin çözeltide bulunan Cr(VI) iyonlarının denge konsantrasyonu ile beraberinde arttığı ve bir sürenin ardından adsorbanın doygunluğuna ulaşarak adsorpsiyon kapasitesinde kaydadeğer bir artış olmadığını göstermektedir. Langmuir modeli, adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmadan adsorpsiyon gerçekleştiğinde monomoleküler bir tabakanın oluştuğunu varsaymaktadır Kara vd. (2015). Elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin sonucunda Langmuir izoterminin m-poli(4VP-DVB) mikropartikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunda uyumlu olduğu açıklanmıştır. Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29 Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de ilgili izoterm grafiklerinden faydalanarak izoterm denklemleri ortaya çıkmış ve Çizelge 4.5 Çizelge 4.6 adsorpsiyon izoterm sabitleri özetlenmiştir.

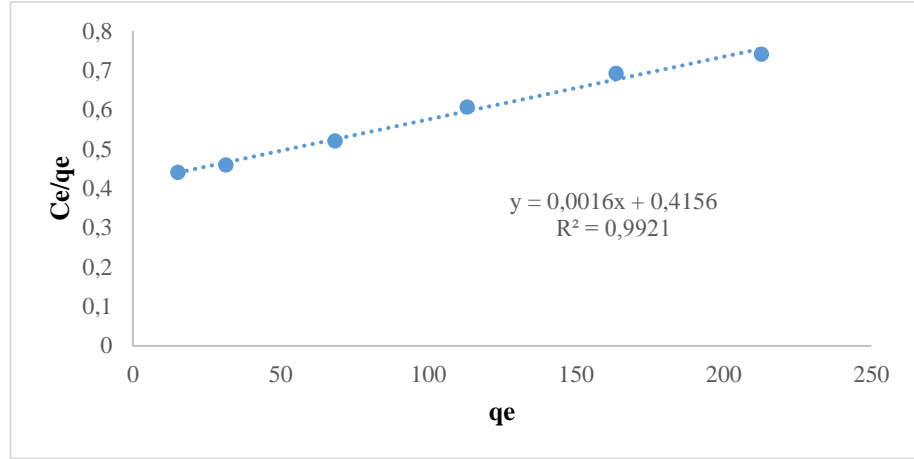
4.6.1. Langmuir İzotermi



Şekil 4.27. 65°C için langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.28. 45°C için Langmuir izoterm grafiği

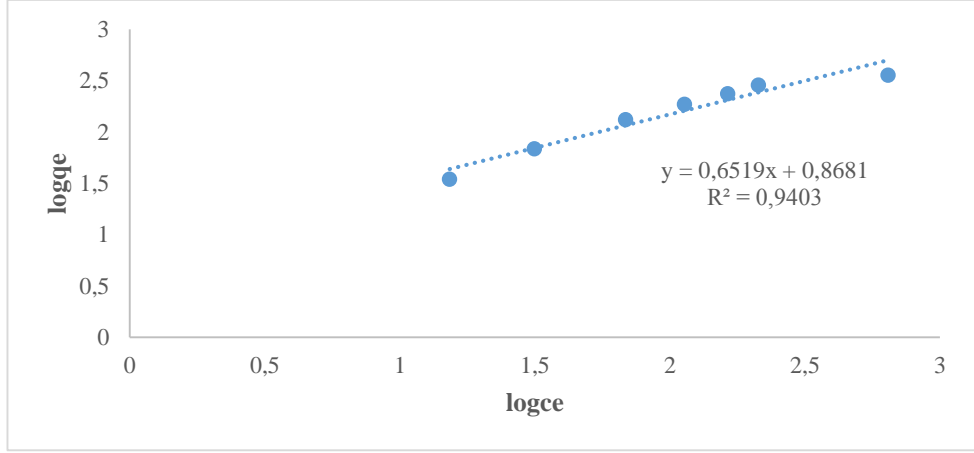


Şekil 4.29. 25°C için Langmuir izoterm grafiği

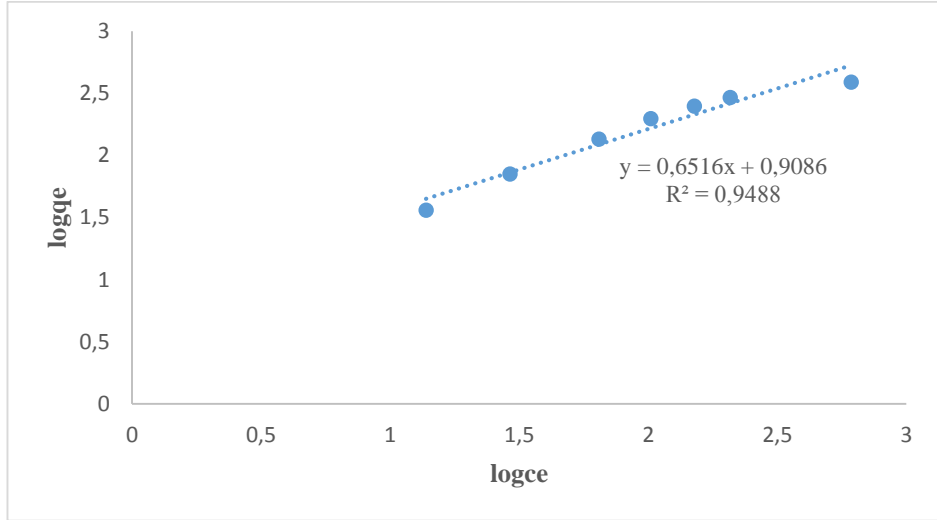
Çizelge 4.5. Langmuir izoterm sabitleri

Sıcaklık (K)	Langmuir İzoterm Sabitleri			
	$K_L \times 10^4$	Q_L	R^2	R_L
	(L mg ⁻¹)	(mg g ⁻¹)		
293	4,926	555,556	0,992	0,99-0,74
318	6,104	588,235	0,996	0,99-0,72
338	6,649	625,261	0,992	0,98-0,70

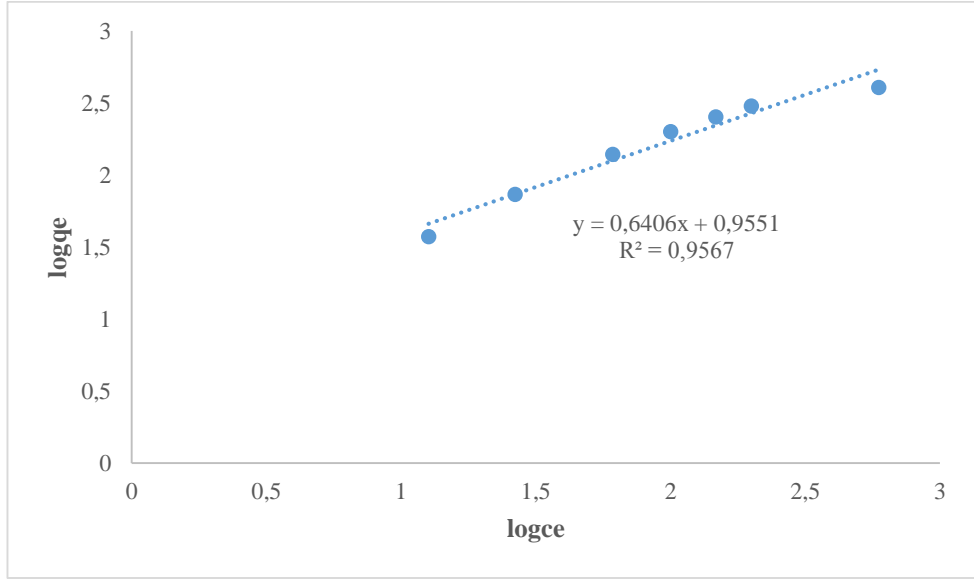
4.6.2. Freundlich İzotermi



Şekil 4.30. 25°C için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.31. 45°C için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.32. 65°C için Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 4.6. Freundlich izoterm sabitleri

Sıcaklık (K)	Freundlich İzoterm Sabitleri		
	K_F ($\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2
293	9,017	1,534	0,940
318	8,102	1,535	0,949
338	39,610	1,561	0,957

4.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Denge sabiti (KL) ile birlikte sıcaklık bağlantısı Van't Hoff denklemi ile açıklanır. Bu ilişki denklem 4.4'te belirtilmiştir. Entalpi değişimi (ΔH , kJ/mol) ve entropi değişimi (ΔS , J/mol/K) Cr(VI) adsorpsiyon termodinamik parametrelerini belirlemek için kullanılmaktadır. T ise mutlak sıcaklık (K), R ise ideal gaz sabitidir. Çizelge 4.7'de termodinamik adsorpsiyon sabitleri özetlenmiştir.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.4)$$

Bu denklemde T mutlak sıcaklık (K), R gaz sabitidir (J/mol/K)

Gibbs serbest enerji değişimini açıklayan bağlantı denklem 4.5'teki gibidir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.5)$$

m-poli(4VP-DVB) mikropartiküllerinin Cr (VI) adsorpsiyonunu ifade eden termodinamik parametreler çizelge 4.6'da açıklanmıştır. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi artışı arasında doğru bir ilişki olması ve ΔH^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyon olayının endotermik bir doğada gerçekleşmesinin sonucu olarak belirtilebilir. ΔS^0 sonucunun pozitif olması ise adsorban ile adsorbat arasındaki düzensizliğin artmasından kaynaklıdır. ΔG^0 sonuçlarının negatif olması Cr(VI) fiziksel adsorpsiyon reaksiyonunun istemsiz bir şekilde gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere 2 tiptir. Fiziksel adsorpsiyonu reaksiyonunu açıklayan Gibbs Serbest Enerji değişiminin -20 ila 0 kJ mol⁻¹ arasında gerçekleşirken Kimyasal adsorpsiyon reaksiyonları -80 ila 400 kJ mol⁻¹ arasında gerçekleşmektedir.

Sıcaklığa bağlı Gibbs Serbest Enerji değişimindeki sonuçlara bağlı olarak sentezlenen m-poli(4VP-DVB) mikropartiküllerin Cr(VI) adsorpsiyonu kimyasal etki yoluyla gerçekleşen fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir Özcan vd.(2007).

Çizelge 4.7. m-poli(4VP-DVB) mikropartiküllerin termodinamik parametreleri

Sıcaklık (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
293	-8,0349	6,327	47,293
318	-9,141	6,327	47,293
338	-9,956	6,327	47,293

4.8. Manyetik m-poli(4VP-DVB) mikropartiküllerin Desorpsiyonu ve Tekrar Kullanılabilirliği

Bir adsorbanın adsorpsiyon prosesinde kullanılması, yalnızca adsorplama kapasitesine bağlı olmamakla birlikte, aynı zamanda adsorbanın ne kadar iyi bir rejenere edilebileceğine ve tekrar kullanılabilirliğine de bağlıdır. Bir adsorbanın tekrarlı şekilde kullanılabilmesi için, adsorbe edilen Cr(VI) vb. metal iyonlarının uygun koşullar altında kolayca desorbe edilmesi gerekmektedir.

Desorpsiyon deneyleri, m-poli(4VP-DVB) mikropartikülleri, 0,01 M, 0,1M ve 1M NaOH çözeltileri ile 4 saat boyunca temasının ardından %desorpsiyon hesabı yapıldı. Tekrar kullanılabilirlik adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçlarına bağlı olarak en iyi adsorpsiyon verimi mikropartiküllerin 1M NaOH ile teması sonucu gözlemlendi. Adsorpsiyon verimi 3 tekrar sonucunda %6 azaldığı gözlemlenmiştir. % Desorpsiyon hesabı denklem 4.6'ya göre yapılmıştır.

$$\text{Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon Ortamına Salınan Cr miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan Cr(VI)iyon miktarı}} \times 100 \quad (4.6)$$

5. SONUÇ

Manyetik özelliğe sahip m-poli(4VP-DVB) mikrokürelerin sentezinde 4-Vinil Piridin monomer, Divinil Benzen çapraz bağlayıcı, poli(vinil alkol) stabilizör, benzoil peroksit, başlatıcı olarak polimerizasyon reçetesinde dahil edilerek süspansiyon polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Fe₃O₄ nanopartiküller varlığında mikrokürelere manyetik özellik kazandırılmış, ESR ve XRD karakterizasyon teknikleri ile mikrokürelere manyetit varlığı ayrıca doğrulanmıştır. Mikrokürelerin spesifik yüzey alanı 186 m².g⁻¹ belirlendi, TİP IV. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm modelinin polimer mikroküreler gözenek yapısı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Mikrokürelere dahil edilen fonksiyonel grup ve bağ içerikli FT-IR spektrofotometresi ile açıklanmıştır. Sentezlenen polimer mikrokürelerin krom içerikli sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla pH ve sıcaklık etkisi araştırılmış, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 2'de 54,132 mg/g olarak bulundu pH 6'dan sonra alkali çözeltilerde 4-Vinil Piridin monomerinde negatif yüklerin artması sonucunda elektrostatik etkileşim azalmakta ve adsorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana geldiği, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonda sıcaklık etkisi deneysel çalışmaları sırasıyla 25°C,45°C ve 65°C sıcaklıklarda yürütülmüş, 24 saat sürenin ardından yapılan ölçüm sonuçlarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasite sonuçları sırasıyla 64,66 mg/g değerden 232,04 mg/g değere, 45°C sıcaklıkta 171,068 mg/g 287,185 mg/g değere yükseldi ve son olarak, 65°C sıcaklıkta ise 24 saat sonra adsorpsiyon kapasitesi 201,36 mg/g değerden 307,767 mg/g'a yükseldi. Bu sonuçlar ile 24 saat sürenin ardından farklı çalışma sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasitesinde artış olmasına rağmen, 45°C üzerindeki sıcaklık değerlerinde sıcaklık arttıkça Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması ve adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir yükselme görülmemiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunun konsantrasyona üzerindeki etkisini çalışmalarında, 500 ppm'den yüksek konsantrasyon değerlerinde gerçekleşen adsorpsiyonlarda maksimum adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmış ve bir süre doygunluğa erişilerek adsorpsiyon dengesi sağlanmıştır. Adsorpsiyon olayı, kinetik, termodinamik parametreler incelenerek açıklanmıştır. Yalancı (pseudo) birinci, yalancı (pseudo) ikinci ve partikül içi difüzyon modelleri incelenmiş ve korelasyon katsayısı (R²)'nin en yüksek olduğu

Langmuir İzoterm modeli Cr(VI) adsorpsiyonu ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi artışı arasında doğru bir ilişki olması ve ΔH^0 değerinin pozitif sonuçta olması adsorpsiyon olayının endotermik bir doğada gerçekleşmesinin sonucudur. ΔS^0 sonucunun pozitif olması ise adsorban ile adsorbat arasındaki düzensizliğin artmasından kaynaklıdır. Buna bağlı olarak, ΔG^0 sonuçlarının negatif olması Cr(VI) fiziksel adsorpsiyon reaksiyonunun istemsiz bir şekilde gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

KAYNAKÇA

- Abdelwahab, O.; Amin, N.K.; El-Ashtoukhy, E.S. (2013). Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin. *Chem. Eng. Res. Des.*, 91: 165-173.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2013).
- Akkurt S., (1991). *Plastik Malzeme Bilgisi*. Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Akman, M.S., (1987). *Yapı Malzemesi*. İTÜ Yayınevi, İstanbul
- Anon. (1974). Medical and Biological effects of pollutants: chromium. *National Academy Press, Washington*.
- Arslan, H. (2009) *Yerfistiği Kabuğunun Lindan ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması*, Doktora tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin 174 s.
- Arslan, M. (2005). Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Poly(4-vinyl pyridine) Beads, *Journal of Applied Polymer Science*, 101(5):2865 – 2870
- Bağda, E. (1976). *Polimer Kimyası*. Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart, pp: 65-71.
- Bayramoğlu, G. (2011). “Synthesis of Cr(VI)-imprinted poly(4-vinyl pyridine-co-hydroxyethyl methacrylate) particles: Its adsorption propensity to Cr(VI)”, *Journal of Hazardous Materials*, 187, 213-221 s.
- Baysal, B. (1994). *Polimer Kimyası*. ODTÜ Basım İşliğı, Ankara, 332 s.
- Behl, M. and Lendlein, A. (2010). Triple-shape polymers, *Journal of materials chemistry, C Vol. 20 (17)*, pp: 3335-3345.
- Bellin, I., Kelch, S., Langer, R., and Lendlein, A. (2006). Polymeric triple-shape materials, *Proceedings of the National Academy of Sciences, C Vol. 103 (48)*, pp: 18043-18047.
- Bianchi, V., ve A. G. Levis. (1984). *Mechanisms of chromium genotoxicity. Toxicological and Environmental Chemistry* 9: 1–25.
- Brinson HF. (2008) *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity an Introduction*, Springer, pp: 149-151
- Carraher, C. E. (2007). *Seymour/Carraher’s Polymer Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 186

Cervantes C, Campos-García J, Devars S, Gutiérrez-Corona F, Loza-Tavera H, Torres-Guzmán JC, Moreno-Sánchez R. (2001). *Interactions of chromium with microorganisms and plants. FEMS Microbiol Rev.* May;25(3):335-47. doi: 10.1111/j.1574-6976.2001.tb00581.x. PMID: 11348688.

Chao, C.H., Wu, C.S., Huang, C.C., Liang, J.C., Wang, H.T., Tang, P.T., Lin, L.Y., Ko, F.H. (2012). *A rapid and portable sensor based on protein-modified gold nanoparticle probes and lateral flow assay for naked eye detection of mercury ion, Microelectronic Engineering*, 97; 294-296.

Chu, P., Porcella, D.B. (1995). *Water Air Soil Pollut.* 80, 135–144.

Clarkson, T.W., Magos, L., Myers, G.J., Engl, N., Med, J. (2003). The Toxicology Mercury-Current Exposures and Clinical Manifestations, *The New England Journal of Medicine*, 349:1731-7.

Darrin, M. (1956). Chromium compounds-Their industrial use, p. 251–262. In M. J. Udy (ed.), *Chromium. Reinhold, New York*.

Dawood, S., Şen, TK ve Phan, C. (2014). Atık biyokütle çam kozalaklarından yeni aktif karbonun sentezi ve karakterizasyonu ve adsorpsiyon yoluyla kongo kırmızısı boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında uygulanması. *Su, Hava ve Toprak Kirliliği*, 225 (1), 1-16.

Deliyanni, E.A.; Peleka, E.N.; Matis, K.A. (2007). Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent. *J. Hazard Mater.*, 141: 176- 184.

Demirbel, E. 2011. *Manyetik Poli(Divinilbenzen-N-Vinil İmidazol) Mikrokürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonları Adsorpsiyonunun Fizikokimyasal Parametrelerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

Dere, N. (2013). *Cu²⁺ baskılanmış polimerler ve potansiyometrik mikrosensör uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 98s.

Dirilgen, N., Doğan, F., (2002). Speciation of Chromium in the Presence of Copper and Zines and Their Combined Toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53: 397-403

Dragone, R., Frazzoli, C., Grappelli, C., Campanella, L. (2009). A new respirometric endpoint-based biosensor to assess the relative toxicity of chemicals on immobilized human cells *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72 (1), 273– 279.

Dursun A Y (2006) A comparative study on determination of the equilibrium kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochemical Engineering Journal*, 28: 187–195.

Elias, M. (1977). John Wiley & Sons, New York, pp: 331-348.

Erbakov, E. (2005). *Polimer kimyası ve polimer teknolojisi lisans ders notları*. Cumhuriyet Üniversitesi, Bursa, 147 s.

Eren, Z., & Acar, F. N. (2006). Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, 194(1-3), 1-10

Fanous, A., Weiss, W., Görg, A., Jacob, F., Parlar (2008). A proteome analysis of the cadmium and mercury response in *Corynebacterium glutamicum*. *Proteomics* 8 (23–24), 4976–4986

Federal Register, (2004), Occupational Safety and Health Administration. Occupational Exposure to Hexavalent Chromium. *69 Federal Register* 59404. October 4, 2004.

Fontanals, N., Puig, P., Galià, M., Marcé, R.M. Borrull, F. 2004. “New hydrophilic polymeric resin based on 4-vinylpyridine-divinylbenzene for solid-phase extraction of polar compounds from water”, *J. Chromatogr. A*, 1035(2), 281–284.

Friis, RH. (2007). Essentials of environmental health Essential public health. *Jones & Bartlett Learning. Sudbury*.

Gadd, G.M, Griffiths, A.J. (1978). Microorganisms and heavy metal toxicity, *Microbial Ecology*, 4; 303-317.

Gohre, V. and Paszkowski, U. (2006) Contribution of arbuscular mycorrhizal symbiosis to heavy metal phytoremediation. *Planta*, 223, 1115-1122.

Hall, E.A.H. (1990). Biosensors. Ch: 1 biosensors in context, *Open university Press*, İngiltere, s;3-30

Hartford, W. H. (1979). Chromium compounds, p. 82-120. In Encyclopedia of chemical technology. *John Wiley & Sons, New York*

Hunkeler, D. and Hamielec, A.-E. 1992. Heterophase Synthesis of Acrylic Water Soluble Polymers, Polyelectrolyte Gels Properties, Preparation and Applications. *American Chemical Society*, 107-120.

İskender, E. & Aksoy, A. (2021). Nanokil/Polimer/Bitüm Nanokompozit Hazırlama Yönteminin Asfalt Karışım Performansı Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması. *Teknik Dergi*, 32 (3), 10885-10906. DOI: 10.18400/tekderg.686346

Jennifer W. Sekowski, Linda H. Malkas, Yuetong Wei, Robert J. Hickey, (1997). Mercuric Ion Inhibits the Activity and Fidelity of the Human Cell DNA Synthesome, *Toxicology and Applied Pharmacology*, Volume 145, Issue 2, Pages 268-276

Kannan, N. ve Sundaram, MM (2001). Çeşitli karbonlar üzerinde adsorpsiyon yoluyla metilen mavisinin uzaklaştırılmasının kinetiği ve mekanizması- karşılaştırmalı bir çalışma. *Boyalarda ve pigmentler*, 51 (1), 25-40.

Kara (2015). Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 286: 612-623

Kara, A. (2004). *Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve İyon Seçimliliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

Kara, A. (2009). Adsorption of Cr(VI) ions onto poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1,2,4-triazole), *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 948-955

Kara, A., Osman, B. Yavuz, H., Beşirli, N., Denizli, A. (2005). Immobilization of amylase on Cu²⁺ chelated poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) matrix via adsorption, *Reactive & Functional Polymers*, 62, 61–68

Kaufman SM, Elzay RP, Irish EF. (1970). Styloid Process Variation: Radiologic and Clinical Study. *Arch Otolaryngol.* ;91(5):460–463. doi:10.1001/archotol.1970.00770040654013

Kiilunen, M., (1994). *Occupational exposure to chromium and nichel in Finland and its estimation by biological monitoring*. Doctoral thesis, Kuopio Universty Publications C, Natural and Environmental Sciences, 17.

Kim, DW., Suh, BC., Shim, MS. *et al.* (2013). Texture Evolution in Mg-Zn-Ca Alloy Sheets. *Metall Mater Trans A* 44, 2950–2961. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1674-2>

Kong Z, (2021). Synthesis of a new ion-imprinted polymer for selective Cr(VI) adsorption from aqueous solutions effectively and rapidly, *Journal of Colloid and Interface Science*, 588: 749-760

Kotaś J, Stasicka Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ Pollut. Mar*;107(3):263-83. doi: 10.1016/s0269-7491(99)00168-2. PMID: 15092973.

Kumar, PS, Varjani, SJ ve Suganya, S. (2018). Ultrasonik destekli nanoparçacık yığınlı aktif karbon kullanılarak boya atık suyunun arıtılması: kinetik ve izoterm modelleme. *Bioresource Teknolojisi*, 250, 716-722.

Kurbanova R, Okudan A, Mirzaoğlu R, Kurbanov S, Karataş İ, Ersöz M, Özcan E, Ahmedova G, Pamuk V (1998). Effects of the functionals groups of polystyrene on its adhesion improvoment and corrsion resistance. *Journal of Adhesion Science ond Technology* 12(9): 947–955.

Kurimura, Y. and Kaneko, M. (1996). *Metal-Polymer Complexes*, ed. Salamone, *Poymeric materials encyclopedia*, 6 (M-O): 4149-4155.

Langard, S. (1980). *Metals in the environment*, p. 111–132. Academic Press, New York.

Lee, J., Patel, Rajkumar. 2022. "Wastewater Treatment by Polymeric Microspheres: A Review", *Polymers (Basel)*, 14(9), 1890.

Li Q, Li Y, Ma X, Du Q, Sui K, Wang D, Wang C, Li H and Xia Y (2017) Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water. *Chemical Engineering Journal* 316:623–630.

Liang Q, (2017).Fast and selective removal of Cr(VI) from aqueous solutions by a novel magnetic Cr(VI) ion-imprinted polymer, *Journal of Molecular Liquids*, 24: 767-774

Lilis, R., Valciukas, JA., Kon, S., Sarkosi, L., Campbell, C., Selikoff, IJ. (2007). Assessment of lead health hazards in a body shop of an automobile assembly plant. *American Journal of Industrial Medicine*. 3(1), 33–51

M. Shamsipur, H. R. Rajabi, O. Khani, V.Vatanpour, (2013). High-performance pure and Fe³⁺-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation, *Journal of Hazardous Materials, Volumes* 250–251, Pages 370-378, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.007>.

Machado, R.A.F., Pinto, J.C.,Araújo, P.H.H, ve Bozlan, A., (2000). Mathematical Modelling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization. *Brazilian Journal Chemical Engineering*, 17: 4-7.

Maksin, D.D., . Kljajević, S.O, Đolić M.B., Marković, J.P. Ekmešić B.M. (2012) Kinetic modeling of heavy metal sorption by vinyl pyridine based copolymer. *Hem. Ind* 66 (6): 795–804.

Marck, H.F and Gaylord, N.G. (1985). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, ed. Mac. Grow Hill, John Willey & Sons, New York, pp: 765-787.

McKeen, L. W. (2019). The effect of UV light and weather on plastics and elastomers. *William Andrew:1-3*

Mehta, P. (2004). *An Introduction to Quality Assurance for the Retailers*. iUniverse. Lincoln NE.

Mertz, W. (1969). *Chromium occurrence and function in biological systems*. *Physiol. Rev.* 49: 163–167.

Mosbach K., Zhang H, Ye L, (2006). Non-covalent molecular imprinting with emphasis on its application in separation and drug development. *J Mol Recognit. Jul-Aug;19(4):248-59. doi: 10.1002/jmr.793. PMID: 16924655*.

NAS, (National Academy of Science), (1974), In Chromium, National Research Council, Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants. *National Academy of Sciences, Washington, DC. Page 155*.

Neagu, V., Mikhalovsky, S. 2010. "Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly(4-vinylpyridines)", *Journal of Hazardous Materials* 183, 533–540.

Nishide, H., Deguchi, J., Tsuchida, E. (1976). *Selective Adsorption Of Metal Ions On Crosslinked Poly(Vinylpyridine) Resin Prepared With A Metal Ion As A Template*. Chem. Lett., 5: 169-174.

Nolan, E.M., Lippard, S.J. (2008). Chem. Rev. 108, 3443–3480.

Nomura, M., Ikoma, J. and Fujita, K. (1993). Kinetics and mechanisms of emulsion polymerization initiated by oil-soluble initiators. Kinetic modeling of unseeded emulsion polymerization of styrene initiated by 2,2'-azobisisobutyronitrile. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31: 2103-2113.

Odian, G. (1991). *Principles of Polymerization. A Wiley-Interscience Publication*, New York, USA, 42

Ofomaja, A. E., & Ho, Y. S. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments*, 74(1), 60-66.

Ofomaja, A. E., Ho, Y. S. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes and Pigments* 74: 60-66. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.014>

Khan, S., Farooq, R., Shahbaz, S., Khan, M.A., Sadique, M. (2009). Health Risk Assessment of Heavy Metals for Population via Consumption of Vegetables. *World Appl Sci J*, 6 (12), 1602-1606.

Osman B., Kara A., Uzun L., Beşirli N., Denizli A. (2005). Vinyl imidazole carrying metal-chelated beads for reversible use in yeast invertase adsorption. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 37(1-6): 88-94.

Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., & Özcan, A. S. (2007). Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1–2), 173–179. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.06.138>

Özkahraman, B.; Acar, I.; Güçlü, K; Güçlü, G. (2011). Synthesis of Zn(II) Ion Imprinted Polymeric Adsorbent for Selective Removal of Zinc from Aqueous Solutions. *Polym-Plast. Technol. Eng.*, 50: 216-219.

Özkan, Y. (2005). *Tanik Asitle Modifiye Edilmiş Mineral Kökenli Bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.

Özkan, Y. (2005). *Tanik Asitle Modifiye Edilmiş Mineral Kökenli Bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.

Özkara, S.; Andaç, M.; Karakoç, V.; Say, R. ve Denizli, A. (2011). Ion-imprinted PHEMA based monolith for the removal of Fe³⁺ ions from aqueous solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 120: 1829-1836.

Pakade, V.E., Tavengwa, N.T., Madikizela, L.M. 2019. "Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods", *RSC Advances*, 9, 26142-26164.

Patel S and Hota G (2014) Adsorptive removal of malachite green dye by functionalized electrospun PAN nanofibers membrane. *Fibers and Polymers*, 15: 2272–2282.

Pişkin, E. 1987. *Polimer teknolojisine giriş*, İnkılap Kitabevi, 412 s.

Prasad, B. B.; Jauhari, D.; Verma, A. (2013). A dual-ion imprinted polymer embedded in sol-gel matrix for the ultra trace simultaneous analysis of cadmium and copper. *Talanta*, 120: 398-407.

Pratt, P.F. (1966) Chromium. In: Chapman, H.D., Ed., Diagnostic Criteria for Plants and Soils, *Quality Printing Co. Inc., Abilene*, 136-141.

Q. Liu, Y. Li, J. Zhang, Y. Chi, X. Ruan, J. Liu, G. Qian (2011). Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite, *Chemical Engineering Journal*, Volume 175, Pages 33-38, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.022>.

R. Narain, (2020) *Polymer Science and Nanotechnology*, Elsevier, Amsterdam, 1st edn, 31-32.

Ralph T. Yang, (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Johned Wiled and Sons Inc. Canada.

Rammika, M.; Darko, G., Torto, N. (2011). Incorporation of Ni(II)- dimethylglyoxime ionimprinted polymer into electrospun polysulphone nanofibre for the determination of Ni(II) ions from aqueous samples. *Water SA*, 37: 539-546.

Ramos, R.; Jacome, L.A; Barron, M.; Rubio, L.F.; Coronado, R.M. (2002). Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 90: 27-38.

Saçak, M. (2002). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 483s.

Saçak, M. (2006). *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara, s. 2-10

Saçak, M., 2008. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.

Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-1

Sarkar, B. (2002). *Heavy Metals in the Environment*. Marcel Dekker, Inc. New York.

Schaumlöffel, D.J (2012). Trace Nickel species: analysis and toxic effects. *Elem Med Biol*.

Sekowski, J.W., Malkas, L.H., Wei, Y., Hickey, R.J. (1997). Toxicol. Appl. *Pharmacol.* 145, 268–276.

Shakerian, F.; Dadfarnia, S.; Shabani, A.M.H. (2012). Synthesis and application of nano-pore size ion imprinted polymer for solid phase extraction and determination of zinc in different matrices. *Food Chem.*, 134: 488-493.

Shamsipur, M.;Rajabi, H. R.; Pourmortazavi, S. M.; Roushani, M. (2013). Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive determination of zinc ions in different matrices. *Spectrochim. Acta, Part A*, 117: 24-33.

Shek, T.; Ma, A.; Lee, V.; McKay, G. (2009). Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. *Chem. Eng. J.*, 146: 63-70.

Sözen, E. (2014). Zn(II) iyon baskılanmış polimer ve analitik uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 87s.

Thirumoorthy K and Krishna S K (2020) Removal of cationic and anionic dyes from aqueous phase by ball clay-manganese dioxide nanocomposites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (1): 103582.

US EPA, (2001). Mercury Update: Impact of Fish Advisories. EPA Fact Sheet EPA823-F-01-011. EPA, Office of Water: Washington, DC.

Uzun, L., Kara, A., Osman, B., Yılmaz, E., Beşirli, N., Denizli, A. (2009). Removal of Heavy Metal ions by Magnetic Beads Containing Triazole Groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 2246-2253.

Vural, H., (1993). Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. *Çevre Dergisi* 8: 3-8.

Wang, X., Zhang, T., Wang, X., Huang, J. (2018). 4-Vinylpyridine-modified post-cross-linked resins and their adsorption of phenol and Rhodamine B, *Journal of Colloid and Interface Science*, 531, 394–403.

Xie, T. (2011). Recent advances in polymer shape memory, *Polymer, C Vol. 52 (22)*, pp: 4985- 5000.

Yagub M T, Sen T K, Afroze S and Ang H M (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 172–184.

Yassi, A., ve E. Nieboer. (1988). *Carcinogenicity of chromium compounds*, p. 443–496. In J. O. Nriagu and E. Nieboer (eds.), *Chromium in natural and human environments*. John Wiley and Sons, New York.

Yörükoğulları, E. (1997). Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, *Anadolu Üniversitesi Yayınları, No 988, Fen Fakültesi Yayınları: No:7, Eskişehir.*

Yücel, E., Yılmaz, G., Hatipoğlu, A. (2009). Ecotoxicological effects of some different heavy metal compounds' (Cd, Pb and Cu) concentrations on the seed germination, growth of seedling and mitotic cell division of *Salvia candidissima* subsp. *Occidentalis*, *Internatonal Conference on Plants & Environmental Pollution, 77, Kayseri, Turkey.*

Zhang, Z. & Kong, J. (2011). Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials. 193: 325–329.*

Zhao, J.; Han, B.; Zhang, Y.; Wang, D. (2007). Synthesis of Zn (II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application. *Anal. Chim. Acta, 603: 87-92.*

Zhao, Q., Behl, M., and Lendlein, A. (2013). Shape-memory polymers with multiple transitions: complex actively moving polymers, *Soft Matter, C Vol. 9 (6), pp: 1744-1755.*

Zhao, Q., Zhao H., Yang, X., Zhang, H., Dong, A., Wang, J., Li, B. (2018). Selective recognition and fast enrichment of anthocyanins by dummy molecularly imprinted magnetic nanoparticles. *Journal of Chromatography A, 1572:9-19.*

Zhu, X., Zheng, Y., Chen, Z., Chen, Q., Gao, B. ve Yu, S., (2013). Removal of Reactive Dye From Textile Effluent through Submerged Filtration Using Hollow Fiber Composite Nanofiltration Membrane. *Desalination and Water Treatment, 51 (31-33), 6101-6109.*

ÖZGEÇMİŞ

- Adı Soyadı : Burak SULAYAN
- Doğum Yeri ve Tarihi :
- Yabancı Dil : İngilizce
- Eğitim Durumu
- Lise : Bursa Nilüfer Fatih Lisesi 2009-2013
- Lisans : Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü, 2013-2018
- Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı, 2020-2023
- Çalıştığı Kurumlar : DOPLAS PLASTİK TEKNOLOJİLERİ SANAYİ
TİCARET A.Ş.
- ÇİMTAŞ HASSAS İŞLEME SANAYİ VE TİC. LTD.
ŞTİ.
- BLS Birleşik Lastik A.Ş.
- İletişim (e posta) :
- Yayımları :
- SULAYAN, B., KARA. A. (2022). INVESTIGATION OF THE EFFECT OF PH FOR THE ADSORPTION OF AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING CR(VI) WITH CROSS-LINKED POLYMER BEADS. 4th International Anatolian Congress on Multidisciplinary Scientific Research - II, (s.513-518) ISBN: 978-625-6404-80-9
- Sulayan, B., Doplas Plastik Teknolojileri San. Tic. A.Ş. (2021). USBIK 2021 Çevrimiçi Uluslararası Fen Bilimleri Kongresi. Elektrolitik Krom Kaplama Uygulamalarında Abs Malzeme Üzerinde Pd İçermeyen Tekniklerle Yüzey Akivasyonunun Elde Edilmesi (2021). (S.69-78) ISBN: 978-605-70776-0-8
- SULAYAN, B., ERPEK, S., CANBAZ, G., Doplas Plastik Teknolojileri San. Tic. A.Ş.(2021)Yüzey Aşındırma Kaplama Banyolarında Üç değerli Kromun Olumsuz Etkisi. 10.Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi. (s.24-32) ISBN : 978-625-7813-67-9