



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ALJİNAT AŞI KOPOLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

**Kimya Mühendisi Eylem YALDIZLI
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Gülten GÜRDAĞ**

Haziran, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 06/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



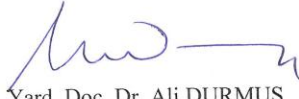
Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Hüseyin DELİSOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yard. Doç. Dr. Ali DURMUŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 6341 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca, bilgi, beceri ve deneyimi ile bana yol gösteren ve yardımcı olan çok değerli hocam Sayın Prof.Dr. Gülten GÜRDAĞ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım, FTIR analizlerindeki yardımlarından dolayı Sayın Dr. Serkan Emik'e, DSC analizlerimdeki yardımlarından dolayı Sayın Yard. Doç. Dr. Ali Durmuş'a ve Nevra Ercan'a, yüksek lisans eğitimim süresince her konuda yardımcı olan SGS-CTS Lab. Departmanı ve Kimyasal Teknolojiler ABD öğretim üye ve yardımcılarına teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bana her konuda destek olan ve varlıklarını her daim hissettiren sevgili öğretmenim Semra ÖZDEN, çok değerli ağabeyim Cavit UĞUR ve eşi Özlem UĞUR'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince yanımda olan ve manevi desteklerinin yanında çalışmalarım sırasında yardımlarını da esirgemeyen sevgili arkadaşım Kimyager Nagihan Kökyar'a, Kimya Yüksek Mühendisi Ertan Doğan, Zehra Özbaş ve Ayça Bal'a, Kimya Mühendisi Koray Yurdakul'a ve Yüksek Kimyager Nazlı Sökmen'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Sait YALDIZLI, annem Güllü YALDIZLI, ablam Özlem ve kardeşim Latif'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2011

Eylem YALDIZLI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ.....	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR..	5
2.1. SODYUM ALJİNAT..	5
2.1.1. Sodyum Aljinat Aşı Kopolimerleri	6
2.2. İTAKONİK ASİT.....	8
2.2.1. İtakonik Asit Aşı Kopolimerleri.....	10
2.3. AŞI KOPOLİMERİZASYONU.....	12
2.4. METAL UZAKLAŞTIRMA	13
3. MALZEME VE YÖNTEM	19
3.1. MALZEMELER	19
3.2. YÖNTEM	19
3.2.1. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Tayini.....	19
3.2.2. Aşı Kopolimeri Sentezi.....	20
3.2.3. Poli(itakonik asid) (PIA) Sentezi.....	20
3.2.4. Graft %'si (gram PIA/ g kopolimer x 100) Tayini	21
3.2.5. Şişme Denge Değeri (ŞDD)	21
3.2.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	22
ile Karakterizasyon.....	

3.2.7.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Çalışmaları.....	22
3.2.8.	X-ışını Kırınım Deseni (XRD) Çalışmaları.....	22
3.2.9.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları.....	22
3.2.10.	Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDS).....	23
3.2.11.	NaAlg-g-PIA Aşı Kopolimeri ve NaAlg ile Metal İyonu Uzaklaştırma Çalışmaları.....	23
3.2.12.	Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları.....	24
3.2.13.	Adsorpsiyon İzotermleri.....	24
3.2.14.	Desorpsiyon Çalışmaları.....	25
4.	BULGULAR	26
4.1.	SODYUM ALJİNAT'IN VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞININ TAYİNİ	26
4.2.	AŞI KOPOLİMERİZASYONU VE ŞİŞME DENGESİ ÇALIŞMALARI	28
4.2.1.	Monomer Konsantrasyonunun Etkisi.....	28
4.2.2.	NaAlg Miktarının Etkisi.....	29
4.2.3.	Çapraz Bağlayıcı Etkisi.....	31
4.2.4.	HNO ₃ Konsantrasyonunun Etkisi.....	33
4.2.5.	CAN Konsantrasyonunun Etkisi.....	34
4.3.	FTIR ANALİZİ SONUÇLARI	35
4.3.1.	NaAlg, IA ve NaAlg-g-PIA'nın FTIR Analizi.....	35
4.3.2.	NaAlg ve Metal İyonu Adsorplamış NaAlg'in FTIR Analizi	37
4.3.3.	NaAlg-g-PIA ve Metal İyonu Adsorplamış NaAlg-g-PIA'nın FTIR Analizi.....	39
4.3.4.	NaAlg-g-PIA ve GA ve HA ile Çapraz Bağlanmış NaAlg-g-PIA'nın FTIR Analizi.....	40
4.4.	DSC ANALİZİ SONUÇLARI	41
4.4.1.	NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın DSC İncelemeleri.....	42
4.4.2.	NaAlg Miktarının NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi.....	43
4.4.3.	IA Miktarının NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi.....	44

4.4.4. Çapraz Bağlayıcı Varlığının NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi.....	45
4.4.5. CAN Konsantrasyonunun NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi.....	48
4.4.6. HNO ₃ Konsantrasyonunun NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi.....	49
4.5. XRD ANALİZİ.....	50
4.6. SEM ve EDS ANALİZİ.....	52
4.7. METAL UZAKLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI	58
4.8. ADSORPSİYON KİNETİĞİ ÇALIŞMALARI.....	69
4.9. DESORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	70
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	72
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Sodyum aljinatın yapısı	5
Şekil 2.2	: PIA'nın potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) başlatıcısı varlığında sulu çözeltide sentezi.....	9
Şekil 4.1	: Farklı konsantrasyonlarda NaAlg çözeltisine ait spesifik ve relatif vizkozite değerlerinin hesaplanmasına ait şekil.....	27
Şekil 4.2	: NaAlg ve IA arasında gerçekleşen aşırı kopolimerizasyonu reaksiyonu.....	30
Şekil 4.3.	: NaAlg'in GA ile çapraz bağlanma mekanizması	32
Şekil 4.4.	: IA, NaAlg ve NaAlg-g-PIA'in FTIR şekli.....	35
Şekil 4.5.	: NaAlg ve Pb(II)/Cu(II) iyonu adsorplamış NaAlg'in FTIR eğrileri. ($[Me^{+2}]$: 400 ppm).....	37
Şekil 4.6.	: NaAlg-g-PIA ve metal iyonu adsorplamış kopolkimerin $[NaAlg-g-PIA-Me(II)]$ 'nin FTIR eğrileri. ($[Me(II)]$:200 ppm, (Me(II): Pb(II) veya Cu(II))......	39
Şekil 4.7.	: NaAlg-g-PIA ve HA ve GA ile çapraz bağlanmış NaAlg-g-PIA'nın FTIR eğrileri.....	40
Şekil 4.8.	: NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın DSC eğrileri.....	42
Şekil 4.9	: NaAlg miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi...	43
Şekil 4.10.	: IA miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.....	44
Şekil 4.11.	: NaAlg'in HA ile çapraz bağlanmasında IA miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.....	45
Şekil 4.12.	: NaAlg'in HA ile çapraz bağlanmasında HA miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.....	46
Şekil 4.13.	: IA'nın GA ile çapraz bağlanmış NaAlg (NaAlg-GA) üzerine aşılmasında GA miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.....	47
Şekil 4.14.	: CAN konsantrasyonunun NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.....	48
Şekil 4.15.	: CAN/HNO ₃ başlatıcı sistemi ile IA'nın NaAlg üzerine aşılmasında HNO ₃ konsantrasyonunun elde edilen kopolimerin termal davranışına etkisi.....	49
Şekil 4.16.	: NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın X-ışını kırınım desenleri.....	50
Şekil 4.17.	: NaAlg ve NaAlg-Me'e ait SEM görüntüleri, a) NaAlg (150 x), b) NaAlg-Me (150 x), c) NaAlg (1000 x), d) NaAlg-Me (1000 x), ve e) NaAlg-Me (2500 x).....	53
Şekil 4.18.	: NaAlg ve metal tutmuş NaAlg (NaAlg-Me)'e ait EDS gfarikleri.....	54
Şekil 4.19.	: NaAlg-g-PIA ve metal tutmuş NaAlg-g-PIA'ya ait SEM	

	görüntüleri, a) NaAlg-g-PIA (150 x), b) NaAlg-g-PIA-Me (150 x), c) NaAlg-g-PIA (1000 x) ve d) NaAlg-g-PIA-Me (1000 x).....	55
Şekil 4.20.	: NaAlg-g-PIA ve NaAlg-g-PIA-Me'nin EDS grafikleri.....	56
Şekil 4.21.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA'a ait SEM görüntüleri; a) NaAlg, b) NaAlg-g-PIA.....	56
Şekil 4.22.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın EDS grafikleri.....	57
Şekil 4.23.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile sulu çözeltiden (600 mg Pb(II)/L) kurşun iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında çözelti pH'nın zamanla değişimi.....	58
Şekil 4.24	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile sulu çözeltiden (600 mg Cu(II)/L) bakır iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında çözelti pH'nın zamanla değişimi.....	58
Şekil 4.25.:	NaAlg ile farklı konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nın konsantrasyona bağlı olarak değişimi.....	60
Şekil 4.26.	: NaAlg ile farklı konsantrasyonlarda Pb(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nın konsantrasyona bağlı olarak değişimi.....	60
Şekil 4.27.	: NaAlg-g-PIA ile farklı konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nın konsantrasyona bağlı olarak değişimi.....	61
Şekil 4.28.	: NaAlg-g-PIA ile farklı konsantrasyonlarda Pb(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nın konsantrasyona bağlı olarak değişimi.....	61
Şekil 4.29.:	NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile yarışmasız ortamda farklı konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltilerinden (25-600 ppm)metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nın konsantrasyona bağlı olarak değişiminin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.30.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile sulu çözeltiden (600 mg Cu(II)/L) bakır iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin zamanla değişimi.....	63
Şekil 4.31.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile sulu çözeltiden (600 mg Pb(II)/L) kurşun iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin zamanla değişimi.....	64
Şekil 4.32	: NaAlg ile sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının yarışmasız ortamda uzaklaştırılmasında adsorbsiyonun değerinin karşılaştırılması.....	65
Şekil 4.33.	: NaAlg-g-PIA ile sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının yarışmasız ortamda uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin karşılaştırılması.....	65
Şekil 4.34.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA polimerleri ile sulu çözeltiden Cu(II) metal iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.....	66
Şekil 4.35.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA polimerleri ile sulu çözeltiden Pb(II) metal iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.....	67
Şekil 4.36.	: NaAlg polimerinin sulu çözeltiden Cu(II) veya Pb(II) metal	

	iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon miktarının metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.....	67
Şekil 4.37.	: NaAlg-g-PIA polimerinin sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) metal iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.....	68

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1.	: Farklı monomerler ile hazırlanan sodyum aljinat aşılı kopolimerleri ve başlatıcı sistemleri.....	6
Tablo 2.2.	: Farklı monomerler üzerine IA'nın aşılınması sonucu oluşan aşılı kopolimerler ve başlatıcı sistemleri.....	10
Tablo 2.3.	: Atık sulardan ağır metal uzaklaştırma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	14
Tablo 4.1.	: Farklı konsantrasyondaki NaAlg çözeltilerine ait ortalama akma süreleri ve viskozite değerleri.....	27
Tablo 4.2.	: IA miktarının graft yüzdesi ve şişme denge değeri üzerine etkisi.....	28
Tablo 4.3.	: NaAlg miktarının graft %'si ve şişme denge değeri üzerine etkisi.....	29
Tablo 4.4.	: GA çapraz bağlayıcısının graft %'si ve şişme denge değeri üzerine etkisi.....	31
Tablo 4.5.	: HA çapraz bağlayıcısının graft %'si ve şişme denge değerine etkisi.....	33
Tablo 4.6.	: HNO ₃ konsantrasyonunun graft %'si ve şişme denge değeri üzerine etkisi.....	33
Tablo 4.7.	: CAN konsantrasyonunun graft %'si ve şişme denge değerine etkisi.....	34
Tablo 4.8.	: NaAlg ve NaAlg-Me'in EDS analizi sonuçları.....	54
Tablo 4.9.	: NaAlg-g-PIA ve NaAlg-g-PIA-Me'nin EDS analizi sonuçları.....	56
Tablo 4.10.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın EDS analizi sonuçları.....	57
Tablo 4.11.	: 600 ppm Cu(II) ve Pb(II) sulu çözeltilerinden 300 dakikalık iyon değişimi sonunda % pH azalması.....	59
Tablo 4.12.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile Cu(II) adsorpsiyonu kinetiğine ait sabitler ([Cu(II)]= 600 ppm, T=293 K).....	69
Tablo 4.13.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile Pb(II) adsorpsiyonu kinetiğine ait sabitler ([Pb(II)]: 600 ppm, T=293 K).....	69
Tablo 4.14.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA için Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri ([Me(II)]: 50,75, 100, 200,300, 400 ve 600 ppm).....	69
Tablo 4.15.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın Cu(II) iyonu desorpsiyonu değerleri.....	70
Tablo 4.16.	: NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın Pb(II) iyonu desorpsiyonu değerleri.....	70

SEMBOL LİSTESİ

NaAlg:	Sodyum Aljinat
IA:	İtakonik Asit
CAN:	Seryum Amonyum Nitrat
GA:	Glutaraldehit
HA:	Hidroksi Apatit
APS:	Amonyum Persülfat
TEMED:	Tetrametiletilendiamine
AAS:	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FTIR:	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
DSC:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
XRD:	X-Işını Kırınım Deseni
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS:	Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi
T_g:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
λ:	Dalga Boyu
PP	Polipropilen
PU	Poliüretan
TBP	Tersiyer butil peroksit
EWC	Denge Su İçeriği
PVA	Polivinil alkol
GMA	Glisidil metakrilat
AAm	Akrilamid

ÖZET

ALJİNAT AŞI KOPOLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ağır metal iyonlarından kaynaklanan çevre kirliliği ve canlıların ağır metal iyonlarına maruz kalışı endüstriyel prosesler ve ürünlerde giderek artan kullanımları nedeniyle son yıllarda artmıştır. Bu nedenle bunların uzaklaştırılması çevre ve insan sağlığı için çok önemlidir. Mevcut 20'den fazla ağır metal arasında insan sağlığı için en zararlı olanları Hg, Cd, Pb, As, Cr, Cu ve Zn'dur. Doğal bir polisakkarit olan sodyum aljinat (Na-Alg), non-toksik, biyoyumlu, biyobozunabilir ve biyoyapışma özelliklerine sahiptir ve atık sulardan ağır metal iyonu ve boya uzaklaştırılması, ısı ve ses izolasyonu ile kontrollü ilaç salım prosesleri gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada sodyum aljinat (NaAlg) üzerine itakonik asit (IA) aşılansak Na-Alg-g-PIA kopolimeri elde edilmiştir. Kopolimerler seryum amonyum nitrat (CAN)/HNO₃ redoks başlatıcı sistemi kullanarak, 30 °C sıcaklıkta, azot gazı atmosferinde, 6 saatlik reaksiyon süresinde hazırlanmıştır. Aşı kopolimerizasyonu üzerine NaAlg, IA, CAN ve HNO₃ konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve en yüksek graft %'sini (%41) sağlayan optimum reaksiyon şartları; 1 g NaAlg için; [IA]=0.24 M, [CAN]=2x10⁻² M ve [HNO₃]=6x10⁻² M olarak tespit edilmiştir. Ayrıca çapraz bağlanmanın da aşı kopolimerizasyonuna etkisi incelenmiş ve bunun için glutaraldehit (GA) ve hidroksiapatit (HA) çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Hazırlanan kopolimer (Na-Alg-g-PIA) yarışmasız ortamda sulu çözeltilerden Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Aşı kopolimerinin metal uzaklaştırma (3,83 mmol Cu(II)/g polimer ve 3,44 mmol Pb(II)/g polimer) kapasitesinin NaAlg'inkinden (2,08 mmol Cu(II)/g polimer ve 1,89 mmol Pb(II)/g polimer) daha yüksek olduğu bulunmuştur. Metal iyonu adsorpsiyonu atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemi ile incelenmiştir. Hazırlanan aşı kopolimerlerinin graft yüzdesi ve destile

sudaki şişme denge değerleri tespit edilmiştir. NaAlg-g-PIA kopolimeri ve metal iyonu adsorblamış NaAlg-g-PIA'nın karakterizasyonu bir başka deyişle metal iyonu adsorpsiyonu, FTIR yöntemi ile de incelenmiştir. Aşı kopolimerin FTIR spektrumunda 1723 cm⁻¹'de tespit edilen bant, IA'ın NaAlg üzerine aşılındığını göstermektedir. Aşı kopolimeri ve NaAlg'in DSC eğrilerinde camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilememiştir. Ayrıca NaAlg ve aşı kopolimeri XRD, SEM ve EDS yöntemi ile karakterize edilmiş ve metal adsorplamış NaAlg ve aşı kopolimerinin rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. SEM ve EDS incelemeleri sırasında, NaAlg-g-PIA kopolimerinin, kopolimerizasyon sırasında kullanılan CAN'dan dolayı Ce⁴⁺ içerdiği ve bu Ce⁴⁺'ün metal iyonu adsorpsiyonu sırasında da tamamen uzaklaşmadığı (Pb²⁺ veya Cu²⁺ ile yer değitirmediği) tespit edilmiştir. NaAlg-g-PIA'nın rejenerasyon yüzdesinin (ortalama %92) NaAlg'inkinden (ortalama % 82)daha yüksek olduğu bulunmuştur. NaAlg'in viskozite ortalama moleköl ağılığı (225000 g/mol) Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: sodyum aljinat, itakonik asit, aşı kopolimerizasyonu, ağır metal uzaklaştırılması.

SUMMARY

THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ALGINATE GRAFT COPOLYMERS

Environmental pollution and the subjection of humans to heavy metals are increasing in recent years due to increase in their uses in various industrial processes and products. For that reason, the removal of heavy metal ions is very important for the environment and human health. Among the heavy metals, which are present, more than 20, the most harmful ones for the human health are Hg, Cd, Pb, As, Cr, Cu and Zn. Sodium alginate (NaAlg) is a natural polysaccharide and in non-toxic, biocompatible, biodegradable and bioadhesive in nature and it can be used in the applications of removal of dye and heavy metal ions from wastewater; the isolation of heat and noise reduction; and controlled drug release processes.

In this study, alginate graft copolymer (NaAlg-g-PIA) was synthesized by the grafting of itaconic acid (IA) onto sodium alginate (NaAlg). The synthesis of graft copolymer was performed in aqueous solution of alginate at 30 °C using CAN/HNO₃ as initiator system, , under nitrogen atmosphere during 6 hours. The effects of NaAlg, IA, CAN ve HNO₃ concentrations on the graft copolymerization were investigated and the optimum reaction condition providing the highest amount of grafting (%41) was determined to be, [IA]=0.24 M, [CAN]= 2×10^{-2} M ve [HNO₃]= 6×10^{-2} M for 1 g NaAlg. In addition the effect of crosslinking on the grafting, glutaraldehyde (GA) and hydroxyapatite (HA) were used as crosslinker. The synthesized graft copolymer (NaAlg-g-PIA) was used in the removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solution under non-competitive conditions. It was determined that the metal adsorption capacity of graft copolymer (3,83 mmol Cu(II)/g polymer and 3,44 mmol Pb(II)/g polymer) is greater than that of NaAlg (2,08 mmol Cu(II)/g polimer ve 1,89 mmol Pb(II)/g polimer). The adsorption of heavy metal ions was investigated by Atomic Absorption Spectrometer (AAS). The

grafting yield and the equilibrium swelling values of NaAlg-g-PIA copolymer in distilled water were also determined. The characterization of NaAlg-g-PIA and metal ion-adsorbed NaAlg-g-PIA copolymer, in other words, the adsorption of metal ion was also investigated by FTIR. FTIR spectra of NaAlg-g-PIA, about 1723 cm^{-1} confirmed the grafting of IA onto NaAlg. Glass transition of both NaAlg and NaAlg-g-PIA could not be determined from their DSC curves. NaAlg-g-PIA was also characterized by XRD, SEM and EDS methods, and the regeneration of metal adsorbed NaAlg and NaAlg-g-PIA was performed. SEM and EDS studies revealed that NaAlg-g-PIA contains Ce^{4+} ions due to CAN used as initiator during the copolymerization, and Ce^{4+} ions can not be removed completely during the metal ion adsorption (this Ce^{4+} ion does not ion-exchange by Pb^{2+} or Cu^{2+} ions). The regeneration percentage of NaAlg-g-PIA (average % 94) was found to be higher than that of NaAlg (average %82). The viscosity average molecular weight of NaAlg was determined (225000 g/mol) by using Ubbelohde viscometer.

Key words: sodium alginate, itaconic acid, grafting, metal removal.

1.GİRİŞ

Son yıllardaki teknolojik gelişmeler yaşam koşullarını eskisine göre çok kolaylaştırmanın yanı sıra çevre kirliliğinde büyük bir artışa neden olmuştur. Endüstriyel proseslerce ağır metal kullanımının artması insan sağlığı açısından ciddi tehlike taşımaktadır. Bundan dolayı ağır metal kirliliğini gidermek için çevre dostu teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır.

Doğal polimerler nontoksik, düşük fiyatı, uygun özellikleri ve biyobozunabilirlikleri nedeniyle son yıllarda kimya mühendisliği, gıda ve ilaç endüstrileri ile tarımda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Polisakkaritler gibi birçok doğal polimer; düşük mekanik dayanım, kontrolsüz su alımı ve mikrobiyal kirlilik gibi dezavantajlara sahiptir. Bu sorunları gidermek için başka polimerlerin aşılması veya karıştırılması ile kimyasal olarak modifiye edilmiş doğal matrisler hazırlanmaktadır. Doğal-sentetik polimer hibrid malzemelerin geliştirilmesi için aşılamanın iyi ve etkin bir yöntem olduğu bilinmektedir. Redoks sistemi varlığında gerçekleştirilen redoks başlatıcılı aşılama, ılıman koşullarda gerçekleştirilir, başlama reaksiyonu için radikal oluşumu substrat üzerinde gerçekleşir ve yan reaksiyon oluşumu minimumdur. Akrilamid, akrilonitril, akrilik asit ve metil metakrilat gibi vinil monomerlerinin redoks başlatıcıları ile selüloz, nişasta gibi doğal polimerler üzerine aşılama reaksiyonu yeni fonksiyonel polimerlerin hazırlanmasında büyük öneme sahiptir [1-2].

Çeşitli endüstrilerce oluşturulan atık sular fazla miktarda toksik ve ağır metal kirliliği içerirler. Hg, Ni, Pb, Cr, Cu, Cd ve Zn gibi ağır metaller insan vücudu için toksik etkiye sahiptirler. Atık sulardan metal iyonu uzaklaştırılmasında; adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, filtrasyon ve membran sistemleri gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin, pahalı ve seyreltik çözeltide düşük etkinliğe sahip olma gibi bazı kısıtlamaları vardır. Bundan dolayı son yıllarda nükleer-kimya, elektrokimya ve hidrometalurji ile çevre korumada iyon bağlama kabiliyetleri nedeniyle metal iyonu bağlayan polimerler üzerine yoğunlaşmıştır [3].

Atıksulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında şimdiye kadar karboksil, sülfonik asit, amin, iminoasetat grupları içeren hem sentetik esaslı polimerler [4-5], hem de yarı doğal selüloz- [6-7], nişasta- [8-9] ve kitosan- [10-11] aşırı kopolimerleri kullanılmıştır.

Pb(II) iyonu otomobil yakıtında bulunması ve egzost gazı içinde havaya yayılması sebebiyle en büyük çevresel kirleticilerdendir [12]. Kurşun; kurşun döküm fabrikası, pil üreticileri, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi, gemi ve bot yakıtları vasıtasıyla suya geçer. Bunun uzaklaştırılması için birçok metot önerilir ve en çok tercih edileni iyon değişimi ve adsorpsiyondur [13].

Cu(II) iyonu üstün özellikleri nedeniyle sanayide birçok alanda kullanılmaktadır. Çeşitli endüstrilerce oluşturulan atık sularda bakır iyonlarının varlığı yer altı ve yer üstü sularında kirliliğe neden olmaktadır [14]. Bakır iyonlarının insan vücuduna aşırı dozda alınması, mukozal tahribata, kılcal damar hasarı, böbrek hasarı ve merkezi sinir sistemi rahatsızlıklarına yol açar [15]. Dünya sağlık örgütü (WHO) ve Hindistan Medikal Araştırma Konseyi'ne göre bakırın sudaki maksimum konsantrasyonu 1 mg/L olmalıdır [16]. Atık sularda bulunan bakır, metal hidroksidi şeklinde çöktürülerek, aktif karbon, ters osmoz, elektrokimyasal arıtma, buharlaştırma ve biyolojik metodlar kullanılarak arıtılabilir. Fakat bu metodlar ekonomik değillerdir ve ayrıca çok yüksek etkinliğe de sahip değillerdir. Bu nedenle atık sulardan bakır iyonlarının uzaklaştırılmasında daha ucuz ve etkinliği daha yüksek olan malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır [14].

Aljinatlar; kahverengi su yosunundan elde edilen, nontoksik, biyoyumlu ve biyobozunabilir özelliklere sahip doğal polimerlerdir. Dallenmamış yapıya sahip aljinat doğal polimerleri β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-guluronik asidin (G) α - ve β - (1→4) glikozid bağı ile bağlanmasıyla meydana gelmişlerdir. Aljinatın yapısındaki M ve G birimleri MM, GG veya MG blokları şeklinde yapıda bulunabilirler ve polimerin kaynağına göre bunların oranları değişebilir [17]. Aljinatlar; karboksilat ($-\text{COO}^-$), eter ($-\text{C-O-C}$) ve alkol ($-\text{OH}$) olmak üzere üç farklı fonksiyonel grup içermektedirler[18]. İki değerlikli metal iyonu çözeltilerinde, aljinatın guluronik bloku ile iki değerlikli metal iyonları (Ca^{+2} ve Ba^{+2}) etkileşime girer. Böylece aljinat jelasyona uğrarak 3 boyutlu ağ yapı oluşturur (egg-box yapısı) [19]. Aljinatın iyon değişimi reaksiyonuyla

çok değerlikli metallere jel oluşturmaları, bunun metal adsorbantı olarak kullanılmasını sağlamıştır [18].

İtakonik asit (IA) iki adet karboksil grubu içeren, ucuz bir vinil monomeridir ve yenilenebilir kaynaklardan "Aspergillus terreus" ile fermantasyonla elde edilmektedir [20]. Hidrofilliği yüksektir ve doğal kaynaklı olması nedeniyle biyobozunabilir özelliktedir. Yapısında karboksilik asit gruplarının varlığı bu monomerin diğer bir avantajıdır. Bu özellikleri sayesinde özel karakteristiklere sahip kopolimer oluşumunu sağlar. IA'nın karboksil gruplarının iyonizasyonu farklı pH değerlerinde ($pK_{a1}=3.85$ ve $pK_{a2}=5.44$) gerçekleşir ve bu gruplar IA'ya metal iyonları ile şelat oluşturmu yeteneği verir [21].

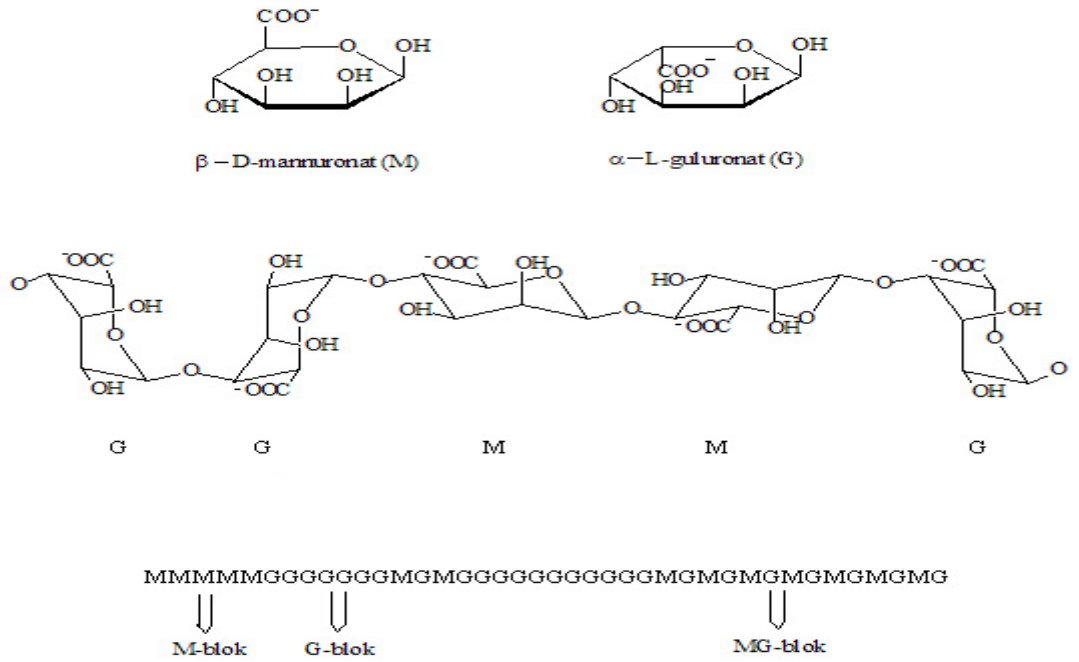
Bu çalışmada Na-aljinat (Na-Alg) üzerine itakonik asidin (IA) aşılması ile elde edilen aljinat aşısı kopolimeri NaAlg-g-PIA sentezlenmiştir. Bu kopolimerin selüloz- ve nişasta-aşısı kopolimerleri gibi diğer yarı doğal aşısı kopolimerlerine kıyasla metal gideriminde kullanılmasının üstünlüğü, aljinatın da fonksiyonel karboksil grupları içermesi ve elde edilecek kopolimerin hem aljinat hem de itakonik asitten gelen fonksiyonel karboksil gruplarını içermesi nedeniyle daha yüksek metal tutma kapasitesine sahip oluşudur. İtakonik asidin akrilik asit, 2-akrilamido-2metilpropan sülfonik asit gibi vinil monomerlerine üstünlüğü ise bir mol başına iki adet fonksiyonel grup içermesidir. NaAlg'in viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak tespit edilmiştir. NaAlg-g-PIA aşısı kopolimeri; inert gaz ortamında; manyetik karıştırıcı kullanarak, sodyum aljinatın sulu çözeltisinde, CAN/HNO₃ başlatıcı sistemi varlığında üç boyunlu bir cam reaktörde sentez edilmiştir. Maksimum miktarda fonksiyonel grup veya IA içeren aşısı kopolimerinin hazırlanmasından sonra, bu polimer Pb(CH₃COOH)₂ ve Cu(CH₃COOH)₂ tuzlarının sulu çözeltisinden yarışmasız ortamda Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmış ve adsorpsiyon reaksiyonu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile incelenmiştir. Adsorbat konsantrasyonları ile sürenin metal iyonu uzaklaştırılmasına etkisi incelenerek aşısı kopolimerin metal iyonu tutma kapasiteleri ve adsorpsiyon kinetiği belirlenmiştir. NaAlg ve NaAlg-g-PIA polimerlerinin karakterizasyonu AAS, FTIR, DSC, XRD, SEM ve EDS yöntemi ile incelenmiş ve hazırlanan aşısı kopolimerlerinin destile sudaki denge şişme değerleri tespit edilmiştir. Metal iyonu adsorplamış NaAlg ve

NaAlg-g-PIA kopolimerleri SEM EDS ve FTIR yöntemleri ile de incelenmiş ve her iki polimerin rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir.

2.GENEL KISIMLAR

2.1.SODYUM ALJİNAT

Sodyum aljinat, doğal kaynaklardan elde edilen β -D-mannuronik asit (M) ve α -L-guluronik asidin (G) (1 \rightarrow 4) glikozid bağı ile bağlanmasıyla meydana gelen düz zincirli polisakkarittir. Alginatlar yapılarındaki MG oranına bağlı olarak farklı özellik gösterirler [22,23]



Şekil 2.1. Sodyum aljinatın yapısı

Aljinatların molekül ağırlıkları 12000-190000 arasında değişmektedir. Hazırlama yönteminin değiştirilmesiyle farklı molekül ağırlığına sahip aljinatlar elde edilmektedir. Aljinik asit suda çözünmezken sodyum aljinat ve diğer aljinat tuzları soğuk suda viskoz çözelti oluşturarak çözünürler[24].

Sodyum aljinatın en önemli özelliklerinden biri de iki değerlikli metal iyonları varlığında jelleşerek üç boyutlu “egg-box” (yumurta-kafes) yapısı oluşturmasıdır. NaAlg’in yalnızca guluronat blokları “egg-box” yapısından sorumludur. Ca^{+2} gibi iki değerlikli metal iyonları ile guluronat blokları arasındaki etkileşim sonucu,

karakteristiği polimere ve hazırlama metoduna dayanan güçlü ve termostabil jeller oluşur [25, 26]. Çapraz bağlanma NaAlg'in sodyum iyonları ile Ca^{+2} iyonları arasındaki iyon değişimi sonucu meydana gelir [27, 28]. NaAlg çapraz bağlanmış sekliyle gıda, dericilik, tekstil, kâğıt, kozmetik sanayinde, tıpta, diş hekimliğinde, organik karışımların ayrılmasında pervaporasyon çalışmalarında, tarımsal uygulamalarda ve eczacılıkta farmasötik teknoloji alanında kullanılmaktadır [29,30].

Aljinatlar; non-toksik, biyoyumlu, biyobozunabilir ve biyoadhezyon özellikleri nedeniyle protein ilaçlar, makromoleküller ve pestisidlerin kapsüllenmesi, hücre ve enzim immobilizasyonu, atık sulardan metal ve boya uzaklaştırılması, ısı ve ses izolasyonu ve kontrollü salım prosesleri gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Yapısında proton alan veya veren gruplar bulundurduğundan pH duyarlı polimer karakteri gösterirler [31,32].

Sodyum aljinat, eczacılık [33, 34], biyomedikal [35] ve tarım [36, 37] alanında önemli uygulama alanına sahiptir. Sodyum aljinat, oldukça viskoz çözelti oluşturduğu için gıda sektöründe katkı maddesi [38] olarak kullanılmaktadır.

2.1.1.Sodyum Aljinat Aşı kopolimerleri

Aljinat ve diğer doğal polisakkaritlere üzerine vinil monomerlerinin aşılınması son zamanlarda büyük önem kazanmıştır. Farklı monomer ve başlatıcı sistemi kullanılarak birçok aşı kopolimeri sentezlenebilir. Literatürlerde bununla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Farklı monomerler ile hazırlanan sodyum aljinat aşı kopolimerleri ve başlatıcı sistemleri.

Aşı Kopolimeri	Başlatıcı Ajan	Referans
NaAlg-g-PIA	Ce^{+4}	Işıklan ve ark. (2009)
NaAlg-g-PAM	Ce^{+4}/HNO_3	Tripathy ve ark. (2000)
NaAlg-g-PDMAM	Potasyum peroksimonosülfat-sorboz	Yadav ve ark. (2010)
NaAlg-g-PVP	Azobisisobutyronitrile	Işıklan ve ark. (2008)
NaAlg-g-PAA	Amonyum persülfat	Yang ve ark. (2009)
NaAlg-g-PIA	Benzoilperoksit	Işıklan ve ark. (2011)
Aljinat-g-2-akrilamidoglikolik asit	Potasyum perksidifosfat/AgNO ₃	Yadav ve ark. (2011)

Işıklan ve arkadaşları [1] NaAlg üzerine IA'i, N₂ atmosferinde sulu çözeltide seryum amonyum nitrat (CAN) redoks başlatıcısı kullanarak NaAlg-g-PIA hazırlamıştır. Aşılama prosesinden önce IA'nın karboksilik asid grupları NaOH ile nötralize edilmiştir. NaAlg aşı kopolimerinin termal stabilitesinin, NaAlg'inkinden daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Tripathy ve arkadaşları [39] Ce⁺⁴/HNO₃ başlatıcı sistemini kullanarak, NaAlg üzerine poliakrilamid aşılamaşlardır. Farklı monomer konsantrasyonu kullanarak aşılama %'si farklı 6 aşı kopolimeri sentezlemişler ve aşı kopolimerinin flokülasyon performansını ticari flokülantlarınkı ile karşılaştırmışlardır. Bu karşılaştırma sonucu aşı kopolimerinin flokülasyon performansının daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Yadav ve arkadaşları [40] ise NaAlg üzerine poli(N,N'-dimetilakrilamid)'in aşılmasını gerçekleştirmişlerdir. Başlatıcı sistemi olarak Potasyum peroksimonosülfat-sorboz redoks çiftinin kullanıldığı reaksiyon sonucu elde edilen aşı kopolimerinin termal davranış, şişme ve flokülasyon özellikleri yönünden NaAlg'dan daha üstün olduğu gözlenmiştir.

Işıklan ve arkadaşları [41] azobisizobutironitril başlatıcısı kullanarak NaAlg üzerine poli(N-vinil-2-pirolidin) aşılarken NaAlg-g-PVP'yi sentezlemişlerdir. Glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlanan aşı kopolimerlerinden anti-enflamatuar ilaç olan indometasinin (IM) kontrollü salımını incelemişler ve GA ile etkileşim süresinin artması, GA konsantrasyonunun, ilaç/polimer oranının artması ile ilaç salımının düştüğünü gözlemişlerdir.

Yang ve arkadaşları [42] amonyum persülfat kullanarak elektrik alana duyarlı NaAlg-g-poli(akrilik asit) (NaAlg-g-PAA) aşı kopolimerini sentezlemişlerdir. NaAlg-g-PAA'nın elektrik alan davranışı ve şişme özellikleri incelenmiş ve sulu NaCl çözeltisinin iyonik kuvvetinin artması ile şişmenin düştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca hidrojellerin yapay kas ve elektrik alana duyarlı kontrollü ilaç salım proseslerinde kullanılabileceği vurgulanmıştır.

Işıklan ve arkadaşları [43] NaAlg üzerine PIA'nın aşı kopolimerizasyonunu benzoil peroksit (BPO) kullanarak da gerçekleştirmiş ve suda çözünebilen aşı kopolimeri elde etmişlerdir. Reaksiyon süresi, sıcaklık, monomer ve başlatıcı konsantrasyonu gibi parametrelerin aşılama verimine etkisi incelenmiş ve % graft ve aşılama etkinliğinin artan sıcaklık, reaksiyon süresi ve IA, BPO miktarının artmasıyla arttığı daha sonra ise azaldığı tespit edilmiştir.

Yadav ve arkadaşları [44] potasyum perksidifosfat/AgNO₃ redoks sistemi ile aljinat-g-2-akrilamidoglikolik asit aşı kopolimerini, sentezlemiş ve bunun şişme kapasitesi, metal uzaklaştırma, flokülasyon ve biyobozunma özelliklerini incelemişlerdir. Sentezlenen aşı kopolimerinin termal stabilitesinin aljinatinkinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca aşı kopolimerinin şişme kapasitesi, metal uzaklaştırma, flokülasyon ve biyobozunma özelliklerinin aljinata göre daha iyi olduğu gözlenmiştir.

2.2 İTAKONİK ASİT

İtakonik (IA) veya metilensüksinik asit yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir. IA non-toksik ve biyobozunabilirdir ve su, etanol, metanol ve asetonda çözünebilen, beyaz, kristalin bir maddedir. IA, ilk olarak sitrik asidin destilasyonu ile elde edilmiştir. 1960 yılından beri endüstriyel olarak glikoz gibi karbohidratların "Aspergillus terreus" ile fermantasyonundan elde edilmektedir [45]. İtakonik asidin yapısında farklı pKa değerine sahip ($p_{Ka1}=3.85$ and $p_{Ka2}= 5.44$) iyonize olabilen iki adet karboksilik asit grubu vardır [46]. IA'nın farklı pH değerlerinde çift iyonizasyonu, ortam pH'nın kontrol edilmesiyle özellikle adsorplanmış ilaç veya diğer adsorbatların basamaklı salımına imkan sağlar. Çift-iyonize karboksil grupları ayrıca belirli şartlar altında şelat oluşumu yeteneği verir [1].

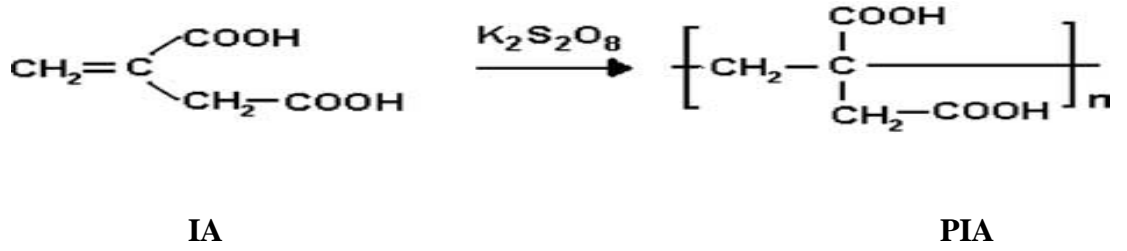
İtakonik asitin homopolimeri olan poli(itakonik asit) (PIA), IA'nın sulu çözeltisinden homopolimerizasyon [47] ile sentezlenir. IA'nın polimerizasyonu için en çok kullanılan başlatıcı potasyum persülfattır (PPS veya K₂S₂O₈) [48].

Ancak IA'nın polimerizasyonunda bazı zorluklar vardır: Birincisi; IA'nın homopolimerizasyonu, zincir transfer ajanı olarak etki eden alilik hidrojen atomları

tarafından engellenir [49]. İkincisi ise; IA'nın homopolimerizasyon hızının pH ve iyonizasyon derecesine bağlı oluşudur [50].

Asidik çözelti içinde persülfat başlatıcısını ilk kez kullanan Marvell ve Shepperd'a [51] göre IA'nın sulu çözeltideki polimerizasyonu çok uzun zaman almaktadır. Ayrıca IA'nın homopolimerizasyonunda sıcaklık engelleyici bir etkiye sahiptir. Çünkü 60 C'nin üstündeki sıcaklıklarda monomer dekarboksilasyonu gerçekleşir [52]. Bu durumu önlemek amacıyla reaksiyon sıcaklığının daha düşük olması sağlanmalıdır. Nagai and Yoshida [53] polimerizasyon hızının pH ile değişimini incelemiş ve polimerizasyon hızının artan pH ile azaldığını pH=12,5 ta 0'a eşit olduğunu bulmuştur.

IA monomeri ve homopolimeri (PIA) Şekil 2.2'de gösterilmiştir:



Şekil 2.2. PIA'nın potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) başlatıcısı varlığında sulu çözeltide sentezi.

İtakonik Asidin Kullanım Alanları:

- İtakonik asid pamuklu kumaşların kırışmasını önlemek amacıyla kullanılabilir. Choi [54] başlatıcı olarak potasyum persülfatın kullanıldığı ortamda pamuklu kumaşı maleik asid ve itakonik asid ile muamele etmiş ve pamuklu kumaşın kırışma dayanımının arttığını gözlemlemiştir.
- IA hidrofilik yapıya sahip olduğundan bazı malzemelerin hidrofilitesini iyileştirmek için kullanılır. Sabaa ve arkadaşları [55] selüloz elyaf üzerine 2002 yılında itakonik asit aşılıyarak, selüloz elyafın hidrofilikliğini arttırmışlardır.

2.2.1. İtakonik Asit Aşı Kopolimerleri

IA'nın vinil monomer olarak kullanıldığı pek çok çalışma Tablo 2.2'te gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Farklı monomerler üzerine IA'nın aşılınması sonucu oluşan aşı kopolimerler ve başlatıcı sistemleri

Aşı Kopolimeri	Başlatıcı Ajan	Referans
Kitin-g-PIA	$K_2S_2O_8$ veya γ -radyasyonu	Mostafa ve ark. (2005)
(IA/AAm)-g-PET	Benzoil peroksit	Coşkun ve ark. (2006)
PNIPAM-g-PIA	^{60}Co -gama ışını	Taşdelen ve ark. (2005)
PVA-g-PIA	CAN/ HNO_3 sistemi	Asman ve ark. (2008)
PP-g-PIA	7 farklı peroksit	Pesetskii ve ark. (2002)
Selüloz-g-PIA	Potasyum persülfat	Sabaa ve ark. (2002)
(IA/AAm)-g-PU	Benzoil peroksit	Pulat ve ark. (2001)

Mostafa ve arkadaşları [56] potasyum persülfat başlatıcısı kullanarak kitin üzerine itakonik asidi aşılamıştır. Karşılaştırma amacıyla aşı kopolimeri γ -radyasyonu ile de sentezlenmiştir. Graft %'sinin 300'e ulaştığı reaksiyonlar sonucu elde edilen aşı kopolimerinin (kitin-g-PIA) termal özelliklerinin kitinden daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Elde edilen aşı kopolimeri, polar ve apolar çözeltilerde çözünmezken iki değerlikli metal iyonları ile kompleks oluşturabilme yeteneğine sahiptir.

Coşkun ve arkadaşları [57] ise poli (etilen tereftalat) üzerine itakonik asit/ akrilamid monomerlerini aynı anda aşılamıştır. Başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı çalışmada, (IA/AAm)-g-PET aşı kopolimerinin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonu adsorpsiyon kapasitesi incelenmiş ve aşı kopolimerin Ni(II) ve Co(II) uzaklaştırma hızının Cu(II) metal iyonu uzaklaştırma hızından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Taşdelen ve arkadaşlarının [58] çalışmasında, sıcaklığa duyarlı poli(N-izopropilakrilamid)'e ^{60}Co -gama ışını kullanılarak hidrofilik karakterli poli(itakonik asit) aşılanmıştır. PNIPAM ile aşı kopolimerin (PNIPAM-g-PIA) ilaç yükleme ve ilaç salım hızları karşılaştırılmış ve aşı kopolimerin özelliklerinin PNIPAM'dan daha üstün olduğu belirlenmiştir.

Asman ve arkadaşları [59] CAN/HNO₃ başlatıcı sistemini kullanarak poli(vinil alkol- itakonik asit) aşırı kopolimerini sentezlemiş ve aşırı kopolimeri ile poli(vinil alkol) (PVA)'nın salisilik asit (SA) salım performanslarını karşılaştırmıştır. PVA-g-PIA'nın SA salım performansının PVA membranından daha düşük olduğu ve aşılama PIA niktarının artışı ile daha da düştüğü tespit edilmiştir.

Polipropilen (PP) üzerine IA ve glisidil metakrilat (GMA)'ın aşılmasını inceleyen Pesetskii ve arkadaşları [60] başlatıcı olarak yedi redoks başlatıcısı (ter-butil peroksit (TBP), dikumil peroksit (DCP), 2,5-dimetil-2,5-di(terbutil peroksi)-hexane, di(ter-butilperoksi-izopropil)-benzen (P-14) vs. kullanmış ve GMA ve IA'nın aşırı kopolimerizasyonu için uygun redoks başlatıcısının di(ter-butilperoksi-izopropil)-benzen (P-14) olduğunu belirlemişlerdir.

Sabaa ve arkadaşları [55] selüloz üzerine IA'in aşılmasını potasyum persülfat başlatıcısı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Başlatıcı ve monomer konsantrasyonu ile sıcaklığın aşırı kopolimerizasyonu üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, aşırı kopolimeri ile selülozun metilen mavisi ve "Remacryl Rot" bazık boyasını adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmış ve aşırı kopolimerinin bazık boya adsorpsiyon kapasitesinin selülozunkinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Pulat ve arkadaşları [61] ise hidrofobik karakterli poliüretanın (PU) su ile ıslanabilirliğini geliştirmek için akrilamid (AAm) ve IA'i benzoilperoksit redoks başlatıcısı varlığında aşılamaştır. Denge su içeriğinin (EWC) tespit edildiği çalışmada PU'nun hidrofilitesinin aşılama yüzdesinin artması ile arttığı sonucuna varılmıştır. Her iki monomer için de optimum reaksiyon şartları; sıcaklık, başlatıcı ve monomer konsantrasyonu için sırasıyla 80 °C, 4x10⁻² M ve 1,5 M olarak tespit edilmiştir.

2.3.AŞI KOPOLİMERİZASYONU

Bir polimerin ana zincirinde zincir sonları dışında zincir boyunca herhangi bir yerde oluşturulan aktif merkeze ikinci bir monomerin bağlanmasıyla oluşan kopolimere aşı (graft) kopolimer adı verilir [62]. Bu aktif merkezler bir serbest radikal olabildiği gibi, anyonik veya katyonik bir merkez ya da kondensasyon polimerleşmesini başlatabilecek bir kimyasal grup olabilir [63-64]

Aşılama doğal-sentetik hibrit malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmede etkili bir yöntemdir. Aşı kopolimerizasyonunda reaktif ara ürünler; kimyasal, fotokimyasal, enzimatik başlatıcılar, yüksek enerji ve radyasyon kullanılarak oluşturulur [65]. Aşı reaksiyonunda oksijenin uzaklaştırılması gerekir, çünkü oksijen radikal polimerizasyonunun etkin inhibitörüdür [66]. İki farklı monomerin kopolimerleşmesinden elde edilen bir rastgele kopolimer, genellikle homopolimerlerinin özellikleri arasında bir davranış gösterirken; bir aşı kopolimer, kendisini oluşturan polimerlerin üstün özelliklerini birleştirir. Bu nedenle aşı kopolimerin polimer kimyasında yeri son derece önemlidir.

Kimyasal başlatıcılı metodlar arasında, redoks başlatıcılı aşılama, ılıman koşullarda gerçekleşmesi ve yan ürün oluşumunun çok az olması nedeniyle en avantajlı metottur [67]. Redoks başlatıcılı aşılama kullanılan birçok vinil monomeri vardır. Literatürde metil metakrilat, stiren, vinil piridin, metil akrilat, vinil asetat, metakrilik asit, akrilonitril vb. birçok vinil monomeri ile yapılmış çalışma vardır [68].

Aljinat üzerine vinil monomerlerinin aşılmasında; seryum (IV) iyonları [69-70], persülfat [71], persülfat ve üre [72] veya tiyüre redoks çifti [73], hidrojen peroksit [74], demir (II) ile hidrojen peroksit çifti (Fenton reaktifi) [75], askorbik asit [76] vb. redoks başlatıcıları kullanılmaktadır. Bunlar arasında Ce^{4+} iyonu, düşük aktivasyon enerjisi ve doğrudan polimer iskeleti üzerinde serbest radikal oluşturması ve oda sıcaklığında dahi saf aşı kopolimeri elde edilebildiği için en çok kullanılan başlatıcıdır [77].

Foto-kimyasal başlatıcılı aşılama yöntemi de sıklıkla kullanılmaktadır. Başlatıcı radikal foto-disosiasyon ile oluşur. Molekül kromoforları, ışığı absorblar ve uyarılmış molekül

reaktif serbest radikallere ayrılır. Radikaller aşı kopolimeri oluşturmak için monomerle reaksiyona girer. Bu yöntemle rejenere selüloz filmlerin üzerine, metakrilik asit, akrilik asit ve türevleri aşılabilir [78-79] Sıklıkla kullanılan fotobaşlatıcılar; uranil nitrat, hidrojen peroksit, benzoin etil eter ve bazı ketonlardır [80-81- 82]

Son yıllarda enzimatik aşılama metodu büyük önem kazanmıştır. Enzimatik aşılama aşılama reaksiyonu bir enzim vasıtasıyla başlatılır [83].

Radyasyon başlatıcılı aşılama geleneksel aşılama metotlarına nazaran kendine özgü özelliklere sahiptir. Örneğin başlangıç için ek koşullar gerekli değildir, homojen ve sıcaklıktan bağımsız başlangıç, polimer oluşumu çapraz bağlama ve sterilizasyon ile birlikte gerçekleşir. Bu teknik alev geciktirici, su geçirmezlik, aşınma dayanımı, selülozun bozunma dayanımını geliştirmek için kullanılır. Bu yöntem aynı zamanda buruşma önleyici ve sıcaklığa duyarlılık özelliği ile birlikte, antibakteriyel ve biyomedikal uygulamalar için de kullanılır [84- 85-86].

2.4.METAL UZAKLAŞTIRMA

Ağır metal; atomik yoğunluğu 6 g cm^{-3} ten fazla olan metal ve metalloid grupları için kullanılan genel bir terimdir. Bu zayıf bir tanımlama olmakla birlikte Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn gibi elementler için genellikle kullanılan bir tanımlamadır. Organik kirleticilerin aksine ağır metaller, kaya diplerinde ve madenlerde oluşurlar ve dolayısıyla bu elementler toprak, su ve canlı organizmalarda birikir.Yıllık kayıtlara göre yılda çok yüksek miktarda ağır metal üretilmektedir. 2004 te yaklaşık olarak 14.500×10^3 ton bakır üretilmiştir [87].

Ağır metaller toksik etkileri nedeniyle atmosferde ve suda kirletici, sağlığı etkileyici sorunlara yol açar. Genellikle Cd, Ni, Cu, Cr, Zn, Co ve Pb gibi metaller çevreye atılmaktadır [88]. Krom genellikle Cr(VI) formunda toksik etki göstermektedir. Cr (III) formunun toksik etkisi yoktur [89]. Canlıların Cr(VI) ile teması solunum yolları kanseri üzerinde büyük etkiye neden olur [90]. Kadmiyumun yüksek konsantrasyonda nefrotoksik etkisi vardır. Uzun süre etkileşimde kemiklere zarar verir [91]. Yüksek civa konsantrasyonu nörodavranışsal bellek bozuklukları ve dikkat bozukluğu, okuma güçlüğü ve hiperaktivite bozukluklarını kapsayan gelişimsel bozukluklara yol

açmaktadır [92]. Yüksek bakır konsantrasyonu güçsüzlük, bezginlik, rehavet ve mideye zarar verdiği gibi iştahsızlığa da yol açmaktadır [93]. Yüksek konsantrasyonda kurşun “ensefalopati” (beyin dokusu hastalığı), davranışsal bozukluklar, böbrek tahribatı, anemi ve üreme sistemi ile ilgili problemlere yol açar [88]

Atık sulardan ağır metal uzaklaştırmak için; kimyasal çöktürme, koagülasyon, membran teknolojisi, elektrolit redüksiyon, iyon değişimi ve adsorbsiyon gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin çeşitli avantaj ve dezavantajları [94-95] Tablo 2.3’te gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Atık sulardan ağır metal uzaklaştırma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları [96]

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal çöktürme	Proses oldukça basittir Metal seçiciliği yoktur Pahalı değildir	Yüksek miktarda metal içeren çamur oluşumu Çamur imha etme ücreti Yüksek bakım ücreti
İyon değişimi	Metal seçicidir Sınırlı pH toleransı Yüksek rejenerasyon	Yüksek başlangıç ücreti Yüksek bakım ücreti
Koagülasyon-Flokülasyon	Bakteriyel inaktivite kabiliyeti Çamur çöktürme su giderme özellikleri iyidir	Kimyasal tüketimi Çamur hacmi oluşumunun artması
Flotasyon (Yüzdürme)	Metal seçicidir Tutma süresinin düşük olması Küçük partiküllerin uzaklaştırılabilmesi	Yüksek başlangıç ücreti Yüksek bakım ve operasyon ücreti
Membran Filtrasyonu	Az miktarda katı atık oluşması Kimyasal tüketiminin az olması Küçük alan gerekliliği Metal seçici olabirliği	Yüksek başlangıç ücreti Yüksek bakım ve operasyon ücreti Membranın kirlenmesi Akış hızının sınırlı olması
Elektrokimyasal Uygulama	Kimyasal gerekmez Kısmen metal seçicidir Aritılan atık su $>2000 \text{ mgdm}^{-3}$	Yüksek başlangıç ücreti Bazı proseslerde H_2 oluşumu Yumak şeklindeki çökeltiler için filtrasyon gerekliliği
Adsorpsiyon	Çok çeşitli kirleticilere uygulanabilirliği Kapasitesinin yüksek olması Kinetiğinin hızlı olması Adsorbent tipine bağlı olarak seçici olması	Performansın adsorbent tipine bağlı olması Sorpisyon kapasitesini arttırmak için kimyasal türevlendirmenin gerekliliği

Bütün bu prosesler içinde atık sulardan ağır metal iyonu uzaklaştırmada adsorbsiyon prosesi en uygun ve en etkin prosestir. Adsorbsiyon prosesi operasyon ve dizayn

esnekliği sağlar ve adsorpsiyon işlemi reversible olduğu için adsorban birçok kez kullanılabilir [96].

Adsorpsiyon işlemi için birçok adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında en yaygın kullanılanı aktif karbondur. Fakat aktif karbon oldukça pahalı bir adsorbandır ve metal iyonu adsorpsiyonundan çok organik bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır [97]. Toksik maddelerin uzaklaştırılmasında daha dűřuk maliyetli ve daha gűvenli metod arayışları iyon değişim mekanizmaları ve kompleks oluşturma ile metal uzaklaştırabilen polimerik ve kopolimerik maddelerin gelişimini sağlamıştır. Bu amaç için kullanılan polimerik malzemelerin çođu reçinelerdir. İyon değiştirici reçineler gibi şişebilen hidrojeller de aynı amaçla kullanılmaktadır.

Aljinik asid yapısında –COOH grubu bulundurduđundan metal kompleksi oluřurmaya yatkındır. Aljinatın iyon deđiřimi reaksiyonu ile çok deđerlikli metallerle jel oluřturması metal adsorbanı olarak kullanılmasını sađlamıřtır. Aljinat kűreleri negatif yűklű olduklarından nűtral ve pozitif yűklű kirleticileri uzaklařtırlar. Yani aljinat kűreleri ile seçimli adsorpsiyon gerçekleřtirilir [98-99].

Chen ve çalıřma arkadařları [100], Cu(II) iyonunun CaAlg izerine adsorpsiyonunu; difűzyon kontrollű model, yűzey kompleksleřmesi yaklařımı ile birleřtirerek farklı pH/iyonik řiddet/Cu(II) iyonu bařlangıç konsantrasyonu/adsorban miktarı řartlarında gerçekleřtirmiřlerdir. Denge alıřmaları, Cu(II) adsorpsiyonu için temel mekanizmanın yűzey kompleksi oluřumu olduđunu gűstermiřtir.

Ibanez ve Umetsu [101], protonlanmıř aljinat kűrelerinin seyreltik sulu ozeltiilerden ađır metal iyonu uzaklařtırma kabiliyetlerini incelemiřlerdir. Absorplanan Cr(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) miktarları sırasıyla 75, 77, 46, 43 ve 35 mg/g kűredir. Kűrelerin metal uzaklařtırma kapasitelerinin ortamın asiditesi ile arttıđı, iyonik řiddet ile azaldıđı gűrűlműřtűr Burada adsorpsiyon iřlemi; aljinatın serbest karboksil gruplarının protonları ile ozeltideki metal iyonları arasındaki iyon deđiřimiyle gerçekleřmiřtir. Bu kűrelerin asidik ortamda kimyasal ve yapısal stabiliteye sahip olduđu gűzlenmiřtir.

Pandey ve çalışma arkadaşları [102], humik asid (HA) içeren kalsiyum aljinat (CaAlg) kürelerini hazırlamışlardır. Cd, Cu, Cr, Ni, Mn, Fe ve Zn ağır metal iyonları içeren atıklar; HA içeren ve içermeyen CaAlg küreleri ve dolgulu kolondan geçirilerek analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; HA içeren CaAlg kürelerinin ağır metal iyonu uzaklaştırılmasında etkin olduğu gözlenmiştir.

Bailey ve çalışma arkadaşları [103], ağaç kabuğu, kitosan, ksantat, zeolit, kil, turba oluşturan yosun, su yosunu, ölü biyokütleler ve diğer maddelerden oluşan potansiyel düşük fiyatlı sorbentlerin metal iyonu uzaklaştırılmasında kullanımını incelemişlerdir. Bu sorbentleri karşılaştırmak çok zor olsa da; zeolit, lignin ve su yosunu gibi birkaç sorbentin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir. Kadmiyum, krom ve civa için en yüksek adsorpsiyon miktarları sırasıyla 1587 mg Pb/g lignin, 795 mg Pb/ kitosan, 1123 mg Hg/g kitosan, 1000 mg Hg/g CPEI pamuk, 76 mg Cr⁺³ /g turba oluşturan yosun, 558 mg Cd/g kitosan ve 215 mg Cd/ g su yosunu şeklinde bulunmuştur.

Atık sulardan ağır metal iyonu uzaklaştırılmasında immobilize sistemlerden de yararlanılmaktadır. Arica ve çalışma arkadaşları [104], yaptıkları çalışmada “*Funalia tragii*” biyokütlesini CaAlg jel kürelerinde tutuklamışlar ve bu jel kürelerini Hg⁺², Cd⁺² ve Zn⁺² iyonlarının biyosorpsiyonu için kullanmışlardır. Metal biyosorpsiyon sırasının Hg⁺²>Cd⁺²> Zn⁺² şeklinde olduğu bulunmuştur. Aljinat-mantar sistemi, HCl (10 mM) çözeltisi ile yıkanarak rejenere edilmiş ve biyosorbentler başlangıç biyosorpsiyon kapasitelerini kaybetmeden 5 adet adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılmıştır. pH yükseldikçe biyosorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

Önal ve çalışma arkadaşları [105], *Chryseomonas luteola* TEM05 hücrelerini alginat ve kitosan kaplı alginat kürelerine kapsüllemişlerdir. Aljinat küreleriyle Cr⁶⁺, Cd²⁺ ve Co²⁺ metal iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan incelemelerde aljinat içine kapsüllenmiş mikroorganizmaların (*Chryseomonas luteola* TEM05) Cr⁶⁺, Cd²⁺ ve Co²⁺ iyonlarına karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuç geleneksel sentetik esaslı iyon değiştirici reçineler yerine doğal esaslı biyomalzemelerin kullanılabilceğini göstermektedir.

Aksu ve çalışma arkadaşları [106], Ca-alginat (CaAlg), agaroz biyopolimerler ve yeşil bir alg olan immobilize *C. vulgaris* kullanarak, Cu^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunu, akış hızı ve başlangıç metal konsantrasyonunun fonksiyonu olarak sürekli çalışan dolgu yatak kolonunda incelemişlerdir. CaAlg ve CaAlg-agaroz sisteminde, Cu(II) adsorpsiyonunun difüzyon ile sınırlı iken; agaroz, agaroz-alg sisteminin hızlı Cu(II) uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. CaAlg ve immobilize *C. vulgaris* ile uzaklaştırılan toplam Cu(II) miktarının, agaroz ve agaroz-*C. vulgaris* sisteminden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Genellikle magnetik taşıyıcı metodlar; biyolojik hücrelerin ayrımı, atık suların arıtılması ve mineral prosesinde kullanılmaktadır. Magnetitler, PO_4^{3-} , Cu^{2+} ve Hg iyonlarını içeren atık suların arıtılmasında çöktürme-adsorpsiyon-koagülasyon düzeninde taşıyıcı olarak kullanılır. Jeon ve çalışma arkadaşları [107], adsorpsiyon prosesinin etkinliğini geliştirmek için demir oksit ve üretilen kapsülleyerek magnetik modifiye aljinik asit (MMA) sentezlemişlerdir. MMA'nın pH 4'te, Pb(II) iyonu adsorpsiyon kapasitesi 1.45 mmol/g kuru jel'dir ve bu değer, geleneksel iyon değiştirici (IR-120+) ve aktif karbonunkinden daha yüksektir. Metal iyonlarının uzaklaştırılması 10 dakika gibi kısa sürede tamamlanmakta olup; MMA'nın Pb^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 1.45 mmol/g kuru jel iken, Cd^{2+} iyonları için 1.05 mmol/g kuru jel'dir.

Kovalent çapraz bağlı CaAlg küreleri, alginatın CaCl_2 çözeltisine damlatılmasıyla hazırlanır. Gotoh ve çalışma arkadaşları [108], CaAlg küreleri ile Cu(II), Mn(II) ve Ca(II) iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemiş ve adsorpsiyonun basamaklı olduğunu adsorpsiyon izotermeleri yardımıyla belirlemiştir. Özellikle düşük konsantrasyonda, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun, Mn(II) ve Ca(II)'den daha fazla olduğu; çapraz bağlı aljinat jeli için metal adsorpsiyonu profilinin, çapraz bağlanmamış kürelerin profiliyle aynı olduğu görülmüştür. Bu bulgu çapraz bağlanma reaksiyonlarının aljinat jel kürelerinin adsorpsiyon karakteristiğini etkilemeden gerçekleştiğini göstermektedir.

Dhakala ve çalışma arkadaşları [109] çapraz bağlı pektik asit, aljinik asit ve türevlerinin, Pb(II), Zn(II) ve Cu(II) adsorpsiyon davranışlarını incelemiş ve zayıf asidik katyon değiştirici DIAION WK10 reçinesinininki ile karşılaştırmıştır. Metallerin seçicilik sıralaması $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ şeklinde bulunmuştur. Deneysel sonuçlar kimyasal

olarak modifiye edilmiş polisakkaritlerin Pb(II)'nin ayrılmasında iyon değiştirici reğineden daha etkin olduğunu göstermiştir.

Sebastian ve çalışma arkadaşları [110] poli(akrilik asid)'in (PAA) sodyum tuzunun, modifiye sodyum tuzunun ve çeşitli metal komplekslerinin termogravimetrik analizi ile çeşitli sistemlerin termal zelliklerinin PAA > Ni(II) > Co(II) > Zn(II) > Fe(III) > Cu(II) > PAANa şeklinde azaldığını kaydetmiştir. PAANa tuzunun çeşitli metal iyonlarıyla kompleksleşme sırasının, $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Fe^{+3} > Zn^{+2} > Co^{+2}$ şeklinde olduğu bulunmuştur.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve satın alındıkları firmalar aşağıda liste halinde gösterilmiştir.

- Sodyum aljinat (orta viskoziteli), Sigma
- İtakonik asit (metilensüksinik asit), Merck
- Amonyum seryum (IV) nitrat, Merck
- Nitrat Asidi (%65), Merck
- Bakır (II) asetat monohidrat, Merck
- Kurşun (II) asetat trihidrat, Merck
- Glutaraldehit % 25'lik sulu çözeltisi, Merck
- Hidroksi apatit, Fluka
- Aseton, Merck
- HCl (%37), Merck
- NaOH, J.T. Baker
- Pirogallol, Merck
- Amonyum Persülfat, Riedel-de-Haen
- TEMED, SERVA Elefrophoresis GmbH

3.2.YÖNTEM

3.2.1 Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı Tayini

NaAlg'in ortalama molekül ağırlığını tayin etmek için 0.1 N NaCl çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda , NaAlg çözeltileri hazırlanmıştır. 6 farklı konsantrasyonda (0-0.4 g/dL) hazırlanan NaAlg çözeltilerinin akma süreleri Ubbelohde Viskozimetresi kullanılarak tespit edilmiştir. Her konsantrasyon için 3'er kez ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Aynı çalışma bir de çözücü olarak kullanılan referans çözeltisi (0.1 N NaCl) ile tekrarlanmıştır. Akma süreleri ile spesifik viskozite arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir;

$$\eta_{sp}=(\eta-\eta_0)/\eta_0=(t-t_0)/t_0 \quad (3.1)$$

Burada; η_{sp} spesifik viskozite, η_0 çözücünün, η ise çözeltinin viskozitesi, t_0 çözücünün, t ise çözeltinin akma sürelerini (sn) göstermektedir.

Spesifik viskozite ile intrinsik viskozite arasındaki ilişki şu şekildedir:

$$[\eta]= (\eta_{sp} /C) \quad (3.2)$$

Viskozite ortalama molekül ağırlığı Mark-Houwink-Sakurada denklemi kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\log[\eta] = \log K + a \times \log M_v \quad (3.3)$$

Bu denklemde ; η ; intrinsik viskozite, M_v ; molekül ağırlığı, K ve a ise değerleri polimer ve çözücü ile sistemin sıcaklığına bağlı sabitlerdir.

Bu çalışmada $K=6,9 \cdot 10^{-6}$ ve $a=1,13$ olarak alınmıştır [111].

3.2.2 Aşı Kopolimeri Sentezi

Aşı kopolimerizasyonu; üç boyunlu bir reaktörde bulunan NaAlg'in sulu çözeltisinden 30 dakika süre ile azot gazı geçirdikten sonra, CAN/HNO₃ redoks başlatıcı sistemi ilavesi ile azot gazı akımı altında, bir manyetik karıştırıcı ile karıştırarak 30 °C'da 6 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aşı kopolimer, reaksiyon karışımına soğuk aseton ilavesi ve buz banyosunda bekletilerek karışımdan ayrılmıştır. Faz ayrımı gerçekleştikten sonra üstteki faz dikkatlice dekante edilmiş ve alttaki beyaz renkli çökelti nuçe erleni ve başlığı yardımıyla süzülmüştür. Filtrasyon işlemi uygulandıktan sonra elde edilen çökelti destile su ile iyice yıkandıktan sonra 50 °C'da, etüvde ardından vakum etüvünde 40°C'da kurutulmuştur.

3.2.3 Poli(itakonik asid) (PIA) Sentezi

İtakonik asidin homopolimerizasyonu aşı kopolimerizasyonu ile eşit şartlarda CAN/HNO₃ redoks başlatıcı ile gerçekleştirilmeye çalışılmış, fakat yüksek molekül ağırlıklı homopolimer veya yüksek dönüşüm elde edilemediği için homopolimer çöktürülemediği. Bu sebeple PIA sentezi aşı kopolimerinden farklı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Reaktördeki IA sulu çözeltisinden yarım saat süresince azot gazı geçirilmiş ve daha sonra çözeltiliye IA'nın molce %2'si olacak şekilde amonyum persülfat (APS) redoks başlatıcısı ve APS ile eşit ağırlıkta N,N,N'N'-

tetrametiletilendiamin (TEMED) katalizörü ilave edilmiş ve reaksiyon 50 °C'da 6 saat sürdürülüp bu sürenin sonunda, N₂ gazı geçişi, ısıtma ve karıştırma durdurulmuş ve reaksiyon ertesi gün devam edilmek üzere kapatılmıştır. Ertesi gün N₂ gazı geçişi, ısıtma ve karıştırma başlatılmıştır. Reaksiyonun 2. ve 3. günlerinde yine aynı sıcaklıkta IA'nın molce %1'ne eşit APS ve APS ile aynı ağırlıkta TEMED katalizöründen ilave edilmiştir. Bu şartlar altında reaksiyon 5 gün (30 saat) sürdürülmüş ve çözelti renginin saydamdan sarı saydama döndüğü gözlenmiştir. Homopolimer PIA elde edilen reaksiyon karışımından soğuk aseton ile ayrılmıştır. Reaksiyon sonucunda gravimetrik olarak % 50 verim elde edilmiştir.

3.2.4 Graft %'si (gram PIA/ (gram NaAlg-g-PIA - gram PIA) x 100) Tayini

NaAlg-IA graft kopolimerinde aşılana IA miktarı veya birim miktar NaAlg üzerine aşılana PIA miktarı graft %'si olarak aşağıdaki denklem ile bulunmuştur :

$$\% \text{ Graft} = [(W_{\text{PIA}} / (W_{\text{NaAlg-g-PIA}} - W_{\text{PIA}})) \times 100] \quad (3.4)$$

Bu da belli miktardaki (0,3 g) graft kopolimerin 0.1 M NaOH çözeltisi ile fenol ftalein (FF) indikatörlüğünde titrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. W_{PIA} titrasyonda harcanan NaOH miktarı yardımıyla bulunmuştur. NaOH sarfiyatından titre edilen –COOH grubu miktarı (mol) ve –COOH grubu mol sayısının yarısı NaAlg üzerine aşılana IA mol sayısı olarak hesaplama yapılmıştır.

3.2.5 Şişme Denge Değeri (ŞDD)

Elde edilen aşı kopolimerlerin şişme denge değerleri gravimetrik yöntem ile tayin edilmiştir. Bu amaçla NaOH titrasyonu sonrası elde edilen nötralize aşı kopolimeri, oda sıcaklığında destile suda bekletilerek su absorblamış olan şişmiş jeller tartılmıştır. Şişme denge değeri ;

$$\text{ŞDD}(g \text{ H}_2\text{O}/g_{\text{polimer}}) = (W_{\text{şişmiş}} - W_{\text{kuru}})/W_{\text{kuru}} \quad (3.5)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte W_{şişmiş} ve W_{kuru} sırasıyla şişmiş ve kuru jelin ağırlıklarını göstermektedir.

3.2.6 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile Karakterizasyon

NaAlg substratı, metal adsorblamış NaAlg, IA monomeri, NaAlg-g-PIA graft kopolimeri ve metal adsorblamış NaAlg-g-PIA graft kopolimerinin FTIR (DIGILAB EXCALIBUR-FTS 3000 MX) spektrumları alınarak, hem sentez edilen aşı kopolimeri hem de metal adsorblamış substrat ve aşı kopolimerleri karakterize edilmiştir. Bunun için örnekler homojen olacak şekilde havanda iyice öğütülmüş ve KBr ile 1:200 oranında karıştırılıp havanda öğütülerek tablet basılmış ve FTIR incelemesi yapılmıştır.

3.2.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Çalışmaları

NaAlg, PIA ve sentezlenen tüm aşı kopolimerlerinin (NaAlg-g-PIA) camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) belirlemek amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı kullanılmıştır. DSC analizleri, Seiko ExstarII DSC 6200 cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler alüminyum kröze kullanılarak 7-10 mg ağırlığındaki örneklerle, 10 °C/dak. ısıtma-soğutma hızı ile azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. DSC analizi, örneklerin termal geçmişlerini sıfırlamak amacıyla iki kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. İlk ısıtma işlemi 0 °C'den 175 °C'ye 10 °C/dak ısıtma hızı ile azot atmosferi altında gerçekleştirilmiş ve daha sonra aynı hızla azot atmosferi altında 0 °C'ye soğutulmuştur. Daha sonra örnekler tekrar 0 °C'den 280 °C'ye 10 °C/dak ısıtma hızı ile azot atmosferi altında ısıtılmıştır.

3.2.8 X-ışını Kırınım Deseni (XRD) Çalışmaları

NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın X-ışını kırınım desenleri Rigaku D/Max-2200/PC XRD cihazı ile $2\theta=2-50^\circ$ arasında tarama yapılarak incelenmiştir. XRD çalışması için tüm örnekler havanda iyice öğütülüp toz haline getirilmiştir. XRD ile; PIA aşı zinciri varlığının NaAlg'in kristalinitesi üzerine etkisi incelenmiştir.

3.2.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları

NaAlg ve sentezlenen aşı kopolimeri (NaAlg-g-PIA) ile metal adsorblamış NaAlg (NaAlg-Me) ve NaAlg-g-PIA-Me'nin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bütün örnekler önce vakumda altında kurutulmuş ve yüzeylerinin iletken hale getirilmesi için altın ile kaplanarak SEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir. SEM incelemeleri FEI marka Quanta FEG 450 model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

3.2.10 Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDS)

EDS yöntemi bir örneğin lokal olarak elementel analizi veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir. EDS yönteminde örnek numune; elektron, proton veya X-ışını gibi yüksek enerjili partiküllerin bombardımanına tutulur [112]. EDS ile Berilyum'dan (atom no:4) Uranyuma (atom no: 94) kadar bütün elementlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilmektedir. Kalitatif analiz ile X-ışını bombardımanına tutulan bölgede bulunan elementlerin analizi yapılırken bu elementlerin şiddetlerine bağlı olarak konsantrasyonu kantitatif olarak belirlenir [113].

NaAlg, NaAlg-Me, NaAlg-g-PIA ve NaAlg-g-PIA-Me'nin EDS analizi bölümümüzde bulunan FEI marka Quanta FEG 450 model cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.11 NaAlg-g-PIA Aşı Kopolimeri ve NaAlg ile Metal İyonu Uzaklaştırma Çalışmaları

NaAlg-g-PIA kopolimeri ile sulu çözeltilerden Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılması denemeleri, $Pb(CH_3COOH)_2$ veya $Cu(CH_3COOH)_2$ tuzlarının değişik konsantrasyondaki sulu çözeltilerini kullanarak 0.25-0.5 g polimer ile gerçekleştirilmiştir. ($Pb(CH_3COOH)_2$ 'ın sudaki çözünürlüğünü arttırmak için çözeltilere, konsantrasyona bağlı olarak 0.1-1.2 mL 0,1 N HCl ilave edilmiştir. Değişik metal iyonu konsantrasyonları ile gerçekleştirilen denemelerde, belli zamanlarda, bir manyet ile karıştırılan metal iyonu çözeltisi-polimer karışımından örnek alınarak çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile belirlenmiştir. Çözeltinin başlangıç ve nihai metal iyonu konsantrasyonu, adsorban miktarı ve metal iyonu çözeltisi hacmi değerleri yardımıyla polimerin metal iyonu adsorblama kapasitesi aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır. Hesaplamalarda örnek alımı dolayısı ile oluşan hacim değişimi düzeltilmesi yapılmıştır.

$$\text{Metal İyonu Adsorblama Kapasitesi (mmol Me}^{2+}\text{/g polimer)} = \Sigma (C_i - C_f).V/w \quad (3.6)$$

Yukarıdaki denklemde C_i ve C_f , sırasıyla çözeltideki metal iyonunun başlangıç ve nihai konsantrasyonu; V , metal iyonu çözeltisi hacmi ve w ise adsorban miktarını göstermektedir.

Karşılaştırma amacıyla metal iyonu adsorblama deneyleri adsorban olarak NaAlg kullanarak da gerçekleştirilmiş ve NaAlg ile NaAlg-g-PIA'in metal iyonu adsorpsiyon

kapasiteleri karşılaştırılarak, NaAlg üzerine PIA aşılması ile kazanılan kapasite artışı belirlenmiştir.

3.2.12 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, adsorpsiyon işleminin zamanla değişimini takip etmek amacıyla sabit sıcaklıkta bir seri deneme yapılmıştır. Bunun için 600 ppm Cu(II) ve Pb(II) iyonu çözeltileri NaAlg ve NaAlg-g-PIA üzerine ilave edilerek bir manyet ile karıştırılmış ve bu çözeltilerden belirli sürelerde alınan örneklerde AAS ile metal iyonu konsantrasyonu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğini incelemek amacıyla genel olarak Lagergren ve Weber-Morris eşitliklerinden faydalanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-birinci dereceden kabul edildiğinde, kinetik parametreleri basit Lagergren denkliği kullanılarak elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (3.7)$$

Burada; q_e ve q_t sırasıyla birim kütle başına dengede ve t anında adsorbe edilen miktarı, k_1 ise birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir. $\ln(q_e - q_t)$ ve t arasında grafik çizilerek k_1 ve $\ln q_e$ değerleri tayin edilir. 1. mertebe kinetik için teorik ve deneysel q_e değerlerinin birbirine uymadığı durumlarda adsorpsiyon kinetiği yalancı-ikinci dereceden denklik ile ifade edilir :

$$(t/q_t) = (1/ (k_2 \times q_e^2)) + (t/q_t) \quad (3.8)$$

Burada k_2 yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında kinetiğin yalancı-birinci veya yalancı-ikinci dereceden mi olduğu, R^2 değerleri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılmasından tespit edilmiştir.

3.2.13. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi ile ilgili birçok teori bulunmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Adsorpsiyon izotermi deneysel sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametreliler geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Langmuir ve Freundlich

modelleridir. Langmuir modeli tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyi için kullanılırken, Freundlich modeli heterojen ortamlar için geçerlidir. Farklı konsantrasyonlarda metal iyonu çözeltileri hazırlanarak elde edilen denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$\text{Langmuir Denkliği: } (C_e/Q_e) = (K_L/Q_0) + (C_e/Q_0) \quad (3.9)$$

$$\text{Freundlich Denkliği: } Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (3.10)$$

3.9 ve 3.10 eşitliklerinde C_e ; dengede çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu (mg/L), Q_e dengede adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mmol/g), Q_0 maksimum adsorpsiyona ait bir sabit, K_L ve K_f sırasıyla Langmuir ve Freundlich izotermi denge sabitleri ve $1/n$ ise 0-1 arasında değere sahip olan heterojenlik faktörüdür ve 0'a yaklaştıkça yüzeyde heterojenlik artmaktadır. Langmuir izotermi tek tabakalı kimyasal adsorpsiyonu ve Freundlich izotermi ise heterojen yüzeyleri yani fiziksel adsorpsiyonu ifade etmektedir. Adsorpsiyon işleminin hangi izotermi uyduğu deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{e,t}$, $q_{e,d}$) ve R^2 değeri karşılaştırılması ile tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi incelemeleri için 50, 75, 100, 200, 400 ve 600 ppm Cu(II) ve 75, 100, 200, 300, 400 ve 600 ppm konsantrasyonunda Pb(II) çözeltileri hazırlanmış ve belirli miktar çözeltideki polimer üzerine ilave edilip karıştırılmıştır. 5 saat sonunda Cu(II) ve Pb(II) iyonu konsantrasyonu tayin edilmiştir.

3.2.14.Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışmaları çeşitli konsantrasyonlardaki metal iyonu çözeltilerinden metal adsorplamış NaAlg (NaAlg-Me²⁺) ve NaAlg-g-PIA (NaAlg-g-PIA-Me²⁺) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla metal adsorplamış 0.3 g kuru örnek üzerine örnekler 1 M 50 ml HCl çözeltisi ilave edilerek desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Desorbe olan örnekler süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş ve destile su ile iyice yıkanmıştır. Süzöntüdeki metal iyonu konsantrasyonu AAS ile tespit edilmiştir.

4. BULGULAR

4.1.SODYUM ALJİNAT'IN VİSKOZİTE ORTALAMA MOLEKÜL AĞIRLIĞININ TAYİNİ

Polimerizasyon reaksiyonlarında; reaksiyon ortamındaki monomerler polimer zincirini oluşturmak üzere birbirleriyle tamamen rastlantısal olarak tepkime verirlerken, polimer zincirinin sonlanmaları da tamamen rastlantısal olup, zincirlerdeki monomer birimlerinin sayısı birbirlerinden farklıdır. Bu nedenle ister doğal ister yapay olarak elde edilsin, ortaya çıkan ürün çeşitli molekül ağırlığındaki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu yüzden polimerler için bir molekül ağırlığı dağılımından ve ortalama bir molekül ağırlığından söz edilir. [114].

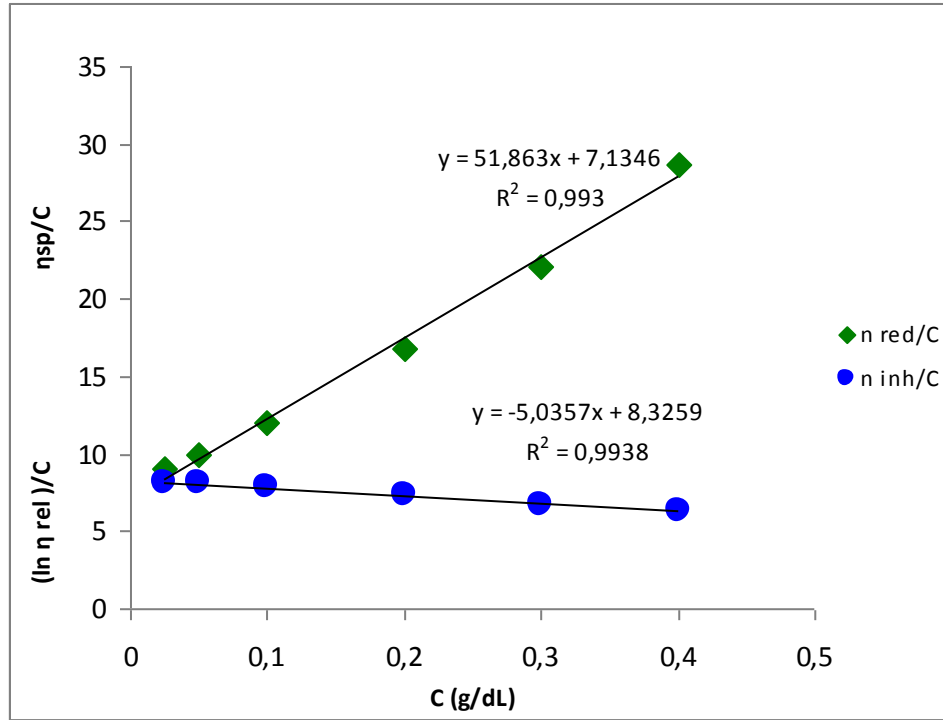
Akkaya ve Uslan [111] NaAlg'in 1 N NaCl çözeltisi içindeki değişik konsantrasyonlarda çözeltilerini hazırlamış ve Ubbelohde vizkozimetresi kullanarak NaAlg'in vizkozite ortalama molekül ağırlığını ($K=6,9 \cdot 10^{-6}$ ve $a=1,13$ olarak alınmış) 15900 olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca gluronik ve mannuronik asit (198 g/mol) gruplarından meydana gelen NaAlg zincirindeki ortalama monomer sayısını 15900'ü 198'e bölerek yaklaşık 80.3 olarak bulmuşlardır. Kullandıkları aljinatın bir zincirinde 80 adet mannuronik ve/veya gluronik asit biriminin varlığı belirlenmiştir.

Sen ve diğ. [115] Ubbelohde vizkozimetresi kullanarak NaAlg ve değişik aşı yüzdesine sahip polimerlerin vizkozite ortalama molekül ağırlıklarını tespit etmişlerdir. NaAlg'in 1 N NaNO_3 çözeltisinde değişik konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak yapılan çalışma sonucu NaAlg'in vizkozite ortalama molekül ağırlığını 194000 g/mol olarak tespit etmişlerdir.

Tablo 4.1. Farklı konsantrasyondaki NaAlg çözeltilerine ait ortalama akma süreleri ve viskozite değerleri.

[NaAlg] (g/dL)	Ortalama Akma Süresi (s)	$\eta_{sp} [(t-t_0)/t_0]$	$\eta_{red} (\eta_{sp}/C)$	$\eta_{rel} [t/t_0]$	$\eta_{inh} [(\ln \eta_{rel})/C]$
0	20.38				
0.025	24.95	0.22	8.98	1.22	8.10
0.050	30.57	0.50	10.00	1.50	8.11
0.100	44.84	1.20	12.03	2.20	7.88
0.200	88.63	3.35	16.74	4.34	7.35
0.300	155.52	6.63	22.10	7.63	6.77
0.400	254.37	11.48	28.10	12.48	6.31

Deneysel çalışma sonucu her bir NaAlg çözeltilisinin ortalama akma süresi ve ilgili bağıntılar kullanılarak viskoziteleri hesaplanmıştır [Tablo 4.1]. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi NaAlg konsantrasyonu arttıkça akma süresinde de artış gözlenmektedir. η_{sp}/C ve C veya $(\ln \eta_{rel})/C$ ile C arasında grafik çizilerek (Şekil 4.1) y eksenini kesim noktasından NaAlg’in viskozite ortalama molekül ağırlığı 225000 g/mol olarak tespit edilmiştir.

**Şekil 4.1.** Farklı konsantrasyonlarda NaAlg çözeltilisine ait spesifik ve relatif viskozite değerlerinin hesaplanmasına ait şekil.

4.2.AŞI KOPOLİMERİZASYONU VE ŞİŞME DENGE ÇALIŞMALARI

Aşı kopolimerizasyonu için optimum reaksiyon şartlarını belirlemek amacıyla NaAlg, IA, CAN ve HNO₃ konsantrasyonunun grafting ve şişme denge değeri üzerine etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

4.2.1.Monomer Konsantrasyonunun Etkisi

Tablo 4.2. IA miktarının graft yüzdesi ve şişme denge değeri üzerine etkisi.

Polimer Kodu*	Graft %'si	Şişme Denge Değeri (g H ₂ O / g polimer)
NaAlg1-IA3	23,1	2,4
NaAlg1-IA4	23,8	11,6
NaAlg1-IA5	28,0	7,8
NaAlg1-IA7	25,0	4,2

Reaksiyon şartları: NaAlg:1 g, CAN: 4×10^{-3} M, HNO₃: 1.6×10^{-2} M, V_{su}=160 mL

*:NaAlg ve IA'dan sonraki rakamlar kopolimerizasyonda kullanılan NaAlg ve IA'nın gram cinsinden miktarlarını göstermektedir.

Diğer tüm değişkenler sabit tutularak monomer konsantrasyonunun aşılama üzerine etkisi Tablo 4.2'de verilmiştir. Reaksiyon ortamında monomer konsantrasyonu artışı ile birlikte graft yüzdesi önce artmış, daha sonra ise azalmıştır. IA miktarının 3 g'dan 5 g'a çıkarıldığı durumda graft % si 23,1'den 28 yükselmiştir. IA miktarı 7 g'a arttırıldığında ise graft yüzdesi 25'e düşmüştür. Bu durum IA miktarının artması ile ortam viskozitesinin artması ve IA'nın aşılama yerine homopolimerizasyona uğramasından kaynaklanabilir. Ayrıca homopolimer oluşumu nedeniyle ortam viskozitesi artar ve IA'nın NaAlg molekülüne difüzyonu zorlaşır. Literatürde monomer konsantrasyonunun artması ile aşılama %'sinin düştüğü çalışmalar mevcuttur [116-117-118-119]. NaAlg üzerine IA'nın aşı kopolimerizasyonu ile elde edilen ürün dallanmış yapıdadır ve NaAlg molekül ağırlığına bağlı olarak suda çözünürken aşı kopolimeri suda çözünmemektedir. Graft yüzdesinin artması ile iyonize olabilen monomer içeriğinin artması sonucu kopolimerin şişme denge değerinin artması beklenmektedir.

Pourjavadi ve çalışma arkadaşları [120] serbest radikal polimerizasyonu ile aljinat-g-poli(akrilik asid)/alümina kompozitini sentezlemiş ve monomer konsantrasyonunun şişme denge değerine etkisini incelemişlerdir. Hidrofilik karakterli AA monomerinin konsantrasyonunun artması ile şişme denge değerinde artış gözlemişlerdir.

Tablo 4.2’de %23,1 ve %23.8 aşılama yüzdesine sahip NaAlg-g-PIA kopolimerinin şişme denge değerlerinin 2.4 ve 11.6 g H₂O / g polimer olduğu görülmektedir. NaAlg üzerine aşılana PIA miktarı %28’e arttığında ise şişme denge değeri 7.8’e düşmüştür. Aşı kopolimerizasyonu sırasında PIA’nın aşılama sıklığı ve aşılana zincirlerin uzunlukları reaksiyondan reaksiyona farklı olabilir. Aynı graft yüzdesine sahip iki kopolimerden biri uzun aşılana yan dalları içerirken, diğeri daha sık aşılana, kısa yan dallar içerebilir. Bu nedenle graft %’leri ile şişme denge değerleri dalgalanma gösterebilir.

4.2.2. NaAlg Miktarının Etkisi

Tablo 4.3. NaAlg miktarının graft %’si ve şişme denge değeri üzerine etkisi.

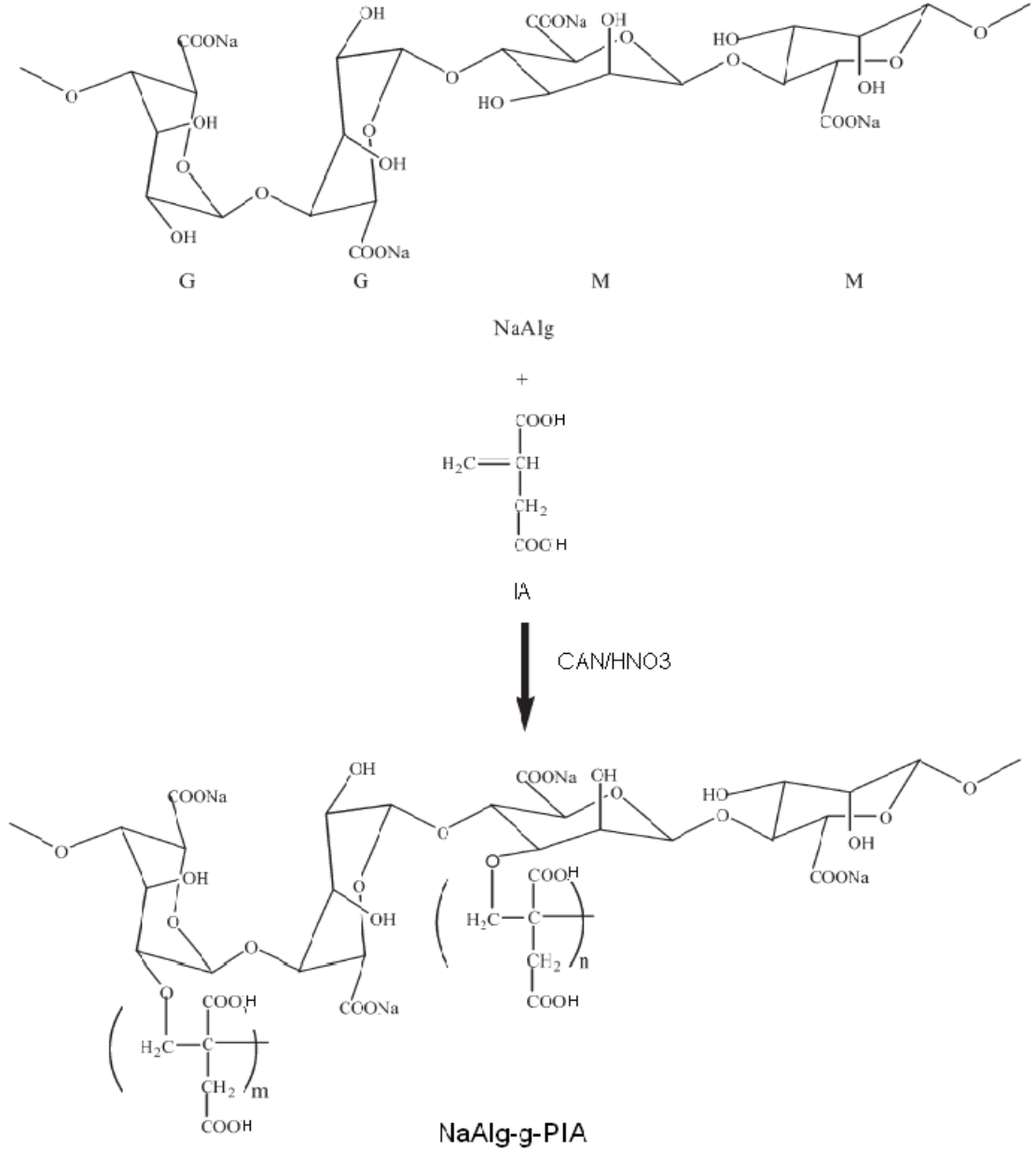
Polimer Kodu	Graft %’si	Şişme Denge Değeri (g H ₂ O / g polimer)
NaAlg1-IA5	28.0	7.80
NaAlg1.5-IA5	23.4	6.21
NaAlg2-IA5	25.5	5.55
NaAlg3-IA5	----	----

Reaksiyon şartları: IA: 5 g ([IA]=0,24 M), CAN: 4×10^{-3} M, HNO₃ : 1.6×10^{-2} M, V_{su}=160 mL

Diğeri değışkenler sabit tutularak NaAlg miktarının aşılama üzerine etkisi Tablo 4.3’ de verilmiştir. Genelde aşı kopolimerizasyonunda substrat (burada NaAlg) miktarının artması ile birim miktar substrat başına düşen başlatıcı (CAN) ve vinil monomeri (IA) miktarı azalır. Substrat olarak NaAlg gibi suda çözünen bir madde kullanıldığında ek olarak viskozite de artar. Bunun sonucunda graft yüzdesinin azalması beklenir. Tablodan da görüldüğü gibi NaAlg miktarı 1 g’dan 0.5 g’lık artışlarla 2 g’a çıkarıldığında graft yüzdesi çok fazla etkilenmemiş ve ortalama %26’lık bir graft yüzdesi elde edilmiştir. NaAlg miktarı 2g’dan 3 g’a çıkarıldığında ise graft ürün elde edilememiştir. Bunun nedeni NaAlg miktarının artması ile ortam viskozitesinin artması ve CAN ile IA’nın hareketliliğinin zorlaşmasıdır.

Graft yüzdesi değeri de görülen dalgalanma şişme denge değeri için de söz konusu olup ortalama %26’lık bir graft yüzdeli ürün için şişme denge değeri ortalama 6.5 g H₂O / g polimer’dir ve incelenen aralıkta NaAlg miktarına bağılı değildir. Sonuç olarak orta viskoziteli NaAlg üzerine 30 °C’da, CAN/HNO₃ başlatıcı sistemi ile IA’nın aşılana, 0.24 M IA konsantrasyonunda NaAlg’in 0.5 g’lık artışlarla 1g/160 mL-

2g/160 mL arasında değişmesi ile aşı kopolimerinin graft yüzdesi ve şişme denge değeri hemen hemen etkilenmemiş ve sırasıyla ortalama %26 ve 6.5 g H₂O/g polimer değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.2. NaAlg ve IA arasında gerçekleşen aşı kopolimerizasyonu reaksiyonu

4.2.3.Çapraz Bağlayıcı Etkisi

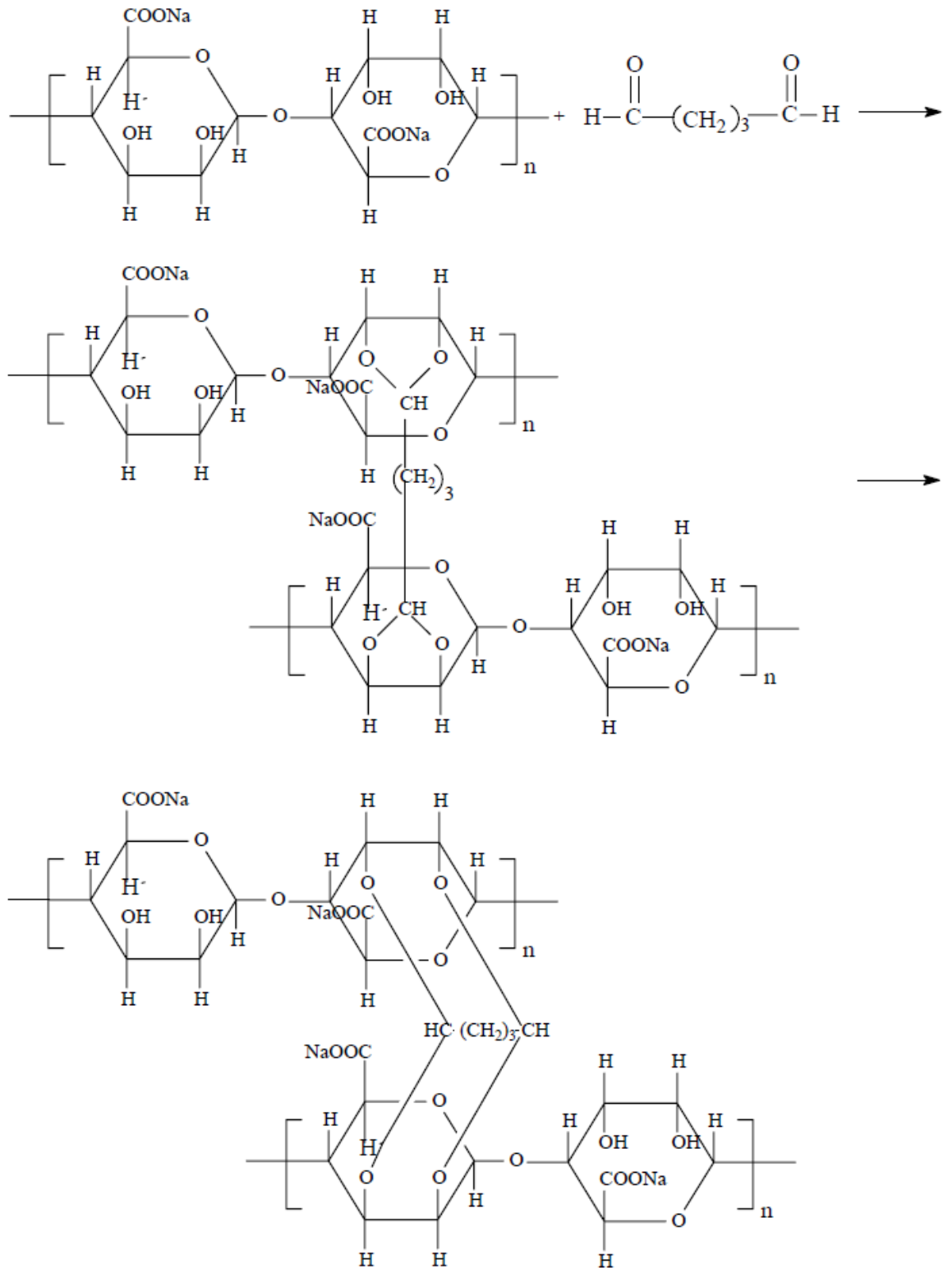
Tablo 4.4. GA çapraz bağlayıcısının graft %'si ve şişme denge değeri üzerine etkisi.

Polimer Kodu	Graft %'si	Şişme Denge Değeri (g H ₂ O / g polimer)
NaAlg1-IA5	28	7.9
NaAlg1-IA5-GA1	23.4	5.5
NaAlg1-IA5-GA2	25.5	3.5
NaAlg1-IA5-GA4	33.4	0.5

Reaksiyon şartları: NaAlg:1 g,IA:5 g, CAN: 4×10^{-3} M, HNO₃: 1.6×10^{-2} M, V_{su}=160 mL

Tablo 4.4'de GA çapraz bağlayıcısının graft %'si ve şişme denge değeri üzerine etkisi gösterilmiştir. 1 mL %25'lik GA çözeltisi ile muamele edilerek çapraz bağlanmış 1g NaAlg üzerine IA aşılandığında graft %'si düz zincirli NaAlg durumunda % 28 iken % 23.4'e düşmüştür. GA miktarının 2'şer kat artması ile graft %'si değerleri %25.5 ve %33.4'e artmıştır. Graft substratın çapraz bağ yoğunluğunun artması graft değerlerini arttırırken, şişme denge değerlerini azaltmıştır.

NaAlg'in GA ile çapraz bağlanmasında yalnızca guluronik asit kısımlarının çapraz bağlanma reaksiyonundan sorumlu olduğu bilinmektedir. [121-26]. Yani GA'nın aldehit gruplarından biri NaAlg'e bağlanırken diğeri boşta kalır. Boşta kalan aldehit grubu bir başka NaAlg zincirini kendisine bağlayabilir. Çapraz bağlanma, NaAlg-GA zinciri ile aşu PIA yan zinciri arasında da olabilir. Bundan dolayı GA miktarı arttıkça G%'de artma gözlenir. Yapıda çapraz bağ yoğunluğu arttıkça bekleneceği gibi şişme denge değeri düşer. Bundan dolayı %G artmasına rağmen şişme denge değeri 5,5 g H₂O/g polimer'den 3,5 g H₂O/g polimer 'e düşmüştür. GA miktarının 2'den 4 katına çıktığı ürün için de aynı durum söz konusudur.



Şekil 4.3. NaAlg'in GA ile çapraz bağlanma mekanizması

Tablo 4.5. HA çapraz bağlayıcısının graft %'si ve şişme denge değerine etkisi.

Polimer Kodu	Graft %'si	Şişme Denge Değeri (g H ₂ O / g polimer)
NaAlgIA5	34.0	7.9
NaAlgIA5-HA0.15	28.3	4.3
NaAlgIA5-HA0.30	23.4	0.9
NaAlgIA7-HA0.15	31.3	2.4

Reaksiyon şartları: NaAlg:1 g,IA:5 g, CAN: 2×10^{-2} M, HNO₃: 1.6×10^{-2} M, Vsu: 160 mL

Tablo 4.5'te HA çapraz bağlayıcısının %G ve şişme denge değeri üzerine etkisi gösterilmiştir. NaAlg ve IA'nın bulunduğu ortama 0,15 g HA çapraz bağlayıcı ilavesi graft %'sini 34'ten 28,3, şişme denge değerini de 7,9 'den 4,3 g H₂O / g polimer'e düşürmüştür. Bunun nedeni GA ile çapraz bağlamada olduğu gibi HA ile NaAlg'in çapraz bağlanma mekanizmasının benzer olmasından kaynaklanmaktadır. HA'daki Ca⁺² iyonu ile NaAlg'in gluronat kısımları reaksiyona girerek iyonik çapraz bağlanmayı gerçekleştirirler. Çapraz bağlanma iki ayrı NaAlg zinciri, bir NaAlg zinciri ile aşı kopolimerin PIA zinciri veya ortamdaki IA monomeri arasında gerçekleşebilir. Aynı IA konsantrasyonunda HA miktarının artması ile graft %'sinin azalması iyonik çapraz bağlanmanın aşı kopolimerizasyonunu engellemesi ile açıklanabilir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması ile birlikte şişme denge değeri 4,3'ten 0,9 g H₂O / g polimer'e düşmüştür. HA miktarının sabit tutulup(0,15 g) IA miktarının 7 g'a çıkarıldığı durumda %G 28,3'ten 31,3'e yükselirken şişme denge değeri 4,3'ten 2,4'e düşmüştür. Ortamda IA miktarının artması ile %G'nin artması beklenen bir durumdur. Şişme denge değerinin graft %'si ile dalgalanması aşılana IA zincir uzunluğunun ve aşılama sıklığının farklı oluşundan kaynaklanabilir.

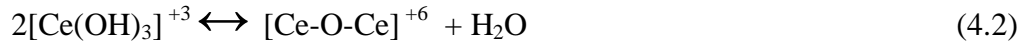
4.2.4. HNO₃ Konsantrasyonunun Etkisi

Tablo 4.6. HNO₃ konsantrasyonunun graft %'si ve şişme denge değeri üzerine etkisi

Polimer Kodu	Graft %'si	Şişme Denge Değeri (g H ₂ O / g polimer)
NaAlgIAHNO ₃ 1,6.10 ⁻²	31.3	5.7
NaAlgIAHNO ₃ 6.10 ⁻²	41.0	2.9
NaAlgIAHNO ₃ 2.10 ⁻¹	33.5	3.7
NaAlgIAHNO ₃ 6.10 ⁻¹	33.8	1.9

Reaksiyon şartları: NaAlg: 1 g, IA 5 g, CAN: 2×10^{-2} M, Vsu: 160 mL

Tablo 4.6’da HNO₃ konsantrasyonunun %G ve şişme denge değeri üzerine etkisi gösterilmiştir. Sharma ve çalışma arkadaşları [122]. başlangıçta katalizör konsantrasyonunun artması ile %G değerinin arttığını, belirli bir HNO₃ konsantrasyonundan sonra graft değerlerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bizim çalışmamızda da HNO₃ konsantrasyonu 1,6.10⁻²’den 6.10⁻² M’a yükseldiğinde graft %’si 31,3’ten 41’e yükselirken, şişme denge değeri de 5,7’den 2,9 g H₂O / g polimer’e düşmüştür. HNO₃ konsantrasyonu 6.10⁻²’den 2.10⁻¹ M’a yükseldiğinde ise %G, 41’den 33,5’e düşmüştür.



Yukarıdaki reaksiyonlara göre seryum iyonu sulu çözeltide Ce⁺⁴, [Ce(OH)₃]⁺³ ve [Ce-Ce]⁺⁶ formunda olabilir. Bu birimlerin miktarı HNO₃ konsantrasyonuna bağlı olarak değişir [123]. Reaksiyonun başında [H⁺] artışı ile [Ce(OH)₃]⁺³ azalır Ce⁺⁴ konsantrasyonu artacağından dolayı %G artar. HNO₃ konsantrasyonunun 6.10⁻² M’dan sonra 2.10⁻¹ ve 6.10⁻¹ M’a artışı graft yüzdesini ortalama % 33,7’ye azaltmıştır. Bunun nedeni muhtemelen yüksek [H⁺] konsantrasyonunda Ce⁺⁴ iyonunun NaAlg üzerinden kopardığı hidrojen ve sonuç olarak aktif merkezlerin azalmasıdır.

4.2.5. CAN Konsantrasyonunun Etkisi

Tablo 4.7. CAN konsantrasyonunun graft %’si ve şişme denge değerine etkisi

Polimer Kodu	Graft %’si	Şişme Denge Değeri (g H ₂ O / g polimer)
NaAlg1-IA5-CAN2.10 ⁻²	41	3
NaAlg1-IA5-CAN4.10 ⁻²	34,8	4,4
NaAlg1-IA5-CAN6.10 ⁻²	24,5	8,0
NaAlg1-IA5-CAN6.10 ⁻² (prop.)	42,6	5,2

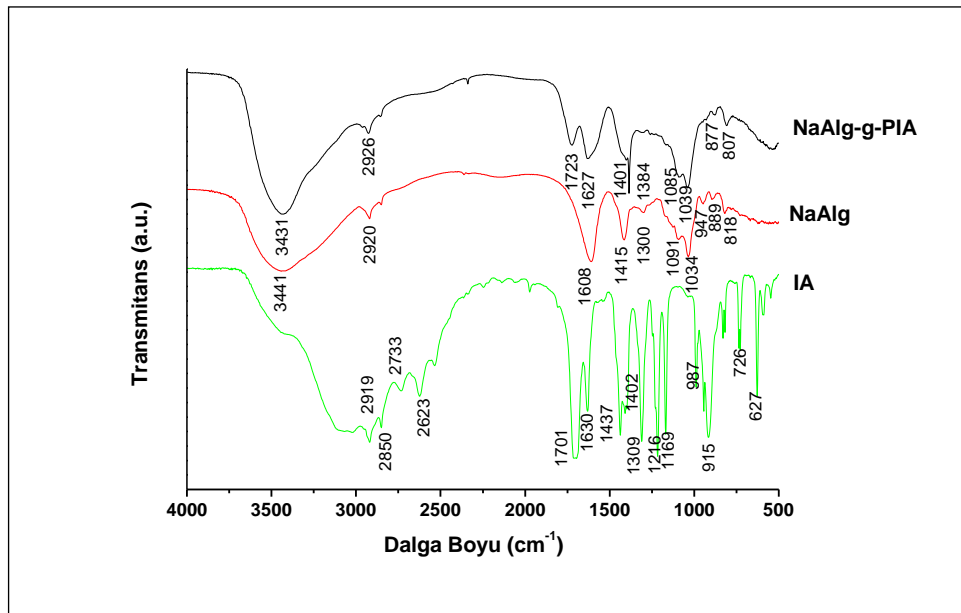
Reaksiyon şartları: NaAlg:1 g, IA:5 g, HNO₃:6x10⁻²M, V_{su}: 160 mL

Tablo 4.7’de CAN konsantrasyonunun %G ve şişme denge değerine etkisi gösterilmiştir. CAN konsantrasyonu 2.10⁻² M’ın 2 ve 3 katına arttığında graft yüzdesi değerleri %41’den %34,8 ve %24,5’e düşmüştür. NaAlg iskeleti üzerinde aktif noktalar oluşturan CAN konsantrasyonunun artması ile aktif nokta sayısının artması beklenir. Başlatıcı miktarının artması ile homopolimerizasyon ve aşırı kopolimerizasyonu hızları

yarışacak düzeye ulaşabilir. Benzer sonuçlar literatürde mevcuttur [124-125]. Şişme denge değeri başlangıçta azalan %G ile azalırken daha sonra artmıştır. Bu durum yine NaAlg üzerine aşılana PIA zincirlerinin farklı uzunlukta ve sıklıkta olmasından kaynakabileceği gibi ölçüm yönteminden de kaynaklanabilir. CAN'ın proporsiyonal kullanılmasının %G ve şişme denge değeri üzerine etkisi incelenmiş ve aynı miktar CAN üç defada ilave edildiğinde % 42,6 graft, bir defada ilave de %24,5 graft değerli aşı kopolimeri elde edilmiştir.

4.3. FTIR ANALİZİ SONUÇLARI

4.3.1. NaAlg, IA ve NaAlg-g-PIA'nın FTIR Analizi



Şekil 4.4. IA, NaAlg ve NaAlg-g-PIA'in FTIR şekli

Şekil 4.4'te IA, NaAlg ve NaAlg-g-PIA'in FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumlarına göre:

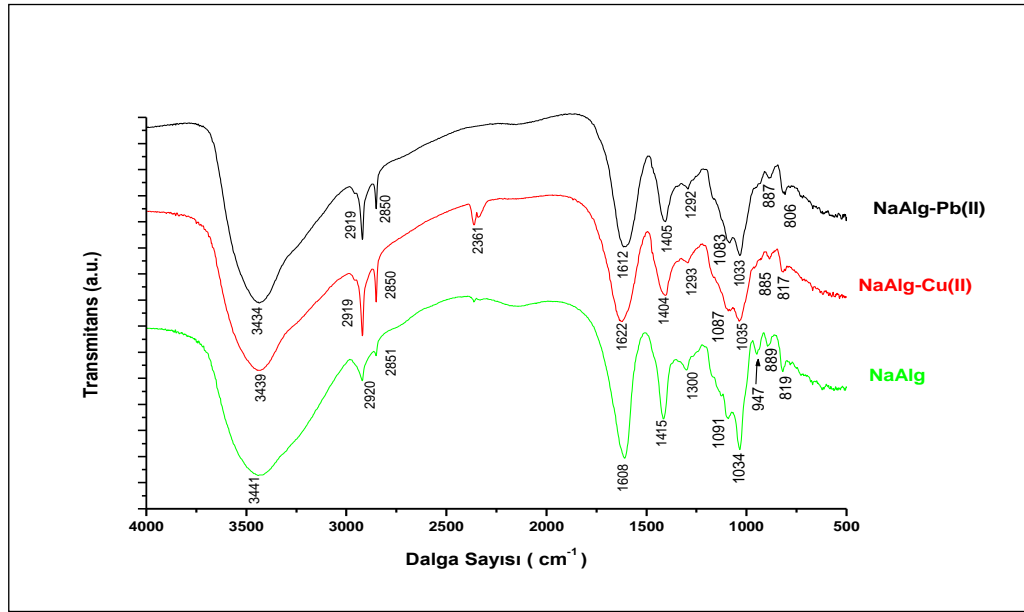
1. IA'nın FTIR spektrumunda $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen iki kademeli yaygın bant hidroksil gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır . Bu aralıkta yüksek frekanstaki bant serbest -OH gruplarının, düşük frekanstaki bant ise hidrojen bağlı -OH gruplarının O-H gerilmesine atfedilebileceği gibi C=C çifte bağındaki C-H gerilme titreşimine de atfedilebilir [126]. IA'nın spektrumunda 1701 cm^{-1} 'deki bant, asit karboniline (C=O) ait gerilme

titreşimine, 1630 cm^{-1} 'deki bant ise C=C çifte bağına (C=C gerilme titreşimine) atfedilmektedir [127]. FTIR spektrumunda 2623 cm^{-1} 'deki bandın ise karboksilik asid grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağına ait olduğu bilinmektedir. Nitekim, Larez ve çalışma arkadaşları [128]. PIA ve IA'nın FTIR spektrumlarında 2610 cm^{-1} civarında görülen bandın karboksilik asid grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağına ait olduğunu belirlemişlerdir. IA'nın FTIR spektrumunda 1437 ve 1402 cm^{-1} 'deki bantlar karbonil grubuna komşu metilen grubundan kaynaklandığı gibi, COO^- gruplarının simetrik gerilme titreşimine de atfedilebilir.

2. Chandia ve ark. [129] NaAlg'in FTIR spektrumunda 947 , 889 ve 818 cm^{-1} deki bantları NaAlg yapısında sırasıyla guluronik asid ve mannuronik asid varlığına atfetmiştir. NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın FTIR spektrumlarında, NaAlg: 818 ve 889 cm^{-1} , NaAlg-g-PIA: 807 , 877 cm^{-1} 'deki bantlar, NaAlg'in yapısındaki guluronik ve mannuronik asit, bir başka deyişle polisakkarit yapısını göstermektedir [130]. NaAlg-g-PIA'nın FTIR spektrumunda NaAlg'inkine göre bir başka değişiklik de NaAlg'in spektrumunda 1608 cm^{-1} 'de görülen $-\text{COO}^-$ (asimetrik) gerilme titreşimine ait bandın NaAlg-g-PIA'nın spektrumunda 1627 cm^{-1} 'e kaymasıdır. NaAlg'in FTIR spektrumunda 3441 cm^{-1} 'de görülen $-\text{OH}$ grubuna ait bant NaAlg-g-PIA'nın spektrumunda 3431 cm^{-1} 'e kaymış, bant şiddeti artmış ve keskinleşmiştir.
3. Aşı kopolimerin (NaAlg-g-PIA) spektrumunda 1723 cm^{-1} 'de bir bandın bulunması, IA'nın NaAlg üzerine aşılandığını, bir başka deyişle kopolimer yapısında itakonik asidin varlığını göstermektedir [130-131].
4. NaAlg'in spektrumunda 1034 ve 1091 cm^{-1} 'deki C-OH gerilme titreşimi bantları [132], kopolimerin spektrumunda 1039 ve 1085 cm^{-1} 'de şiddetleri artmış olarak görülmektedir. Söz konusu bantların şiddetlerinin kopolimerin FTIR spektrumunda artmış olması karboksil grubu içeriğinin artması nedeniyle beklenen bir durumdur.

5. NaAlg'in spektrumunda 1415 cm^{-1} 'deki $-\text{COO}^-$ simetrik gerilme titreşimi bandı, kopolimerin spektrumunda 1401 cm^{-1} 'de görülmektedir. Buna göre bant pozisyonlarında yukarıda listelenen şiddet değişikliklerinin ve kaymaların olması ve yeni bantların ortaya çıkması kopolimer yapısında poli(itakonik asit) (PIA)'in varlığının bir kanıtıdır.

4.3.2. NaAlg ve Metal İyonu Adsorplamış NaAlg'in FTIR Analizi



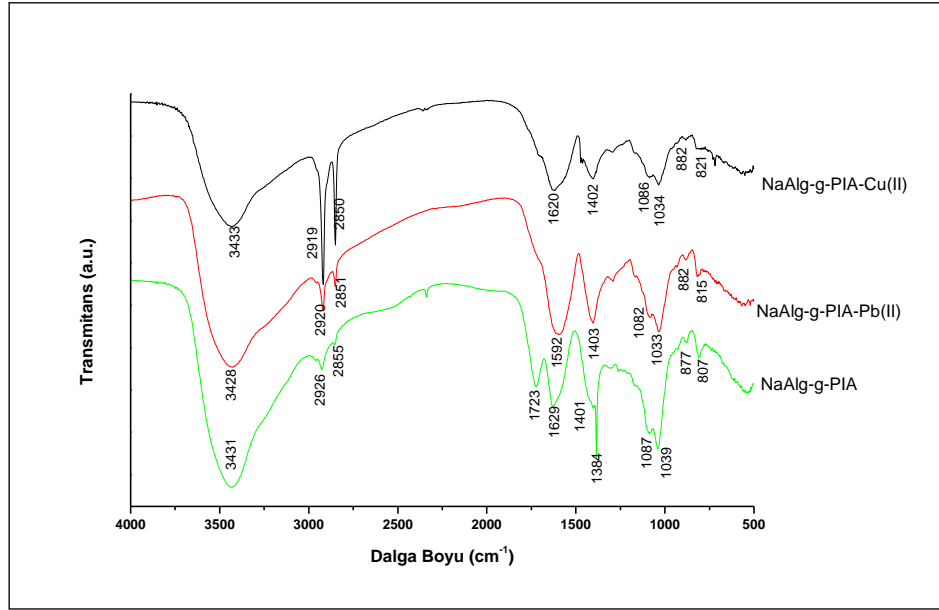
Şekil 4.5. NaAlg ve Pb(II)/Cu(II) iyonu adsorplamış NaAlg'in FTIR eğrileri. ($[\text{Me}^{+2}]$: 400 ppm)

Şekil 4.5'te, NaAlg'in metal iyonu adsorbsiyonu öncesi ve sonrasına ait FTIR spektrumları verilmiştir. Metal iyonu adsorbsiyonu sonrası, NaAlg'in spektrumunda meydana gelen başlıca değişiklikler:

1. Karboksilat grubunun asimetrik gerilmesine ait 1608 cm^{-1} 'deki bandın [120] şiddetinde hafif azalma olmuş ve Cu(II) iyonu adsorbsiyonu sonrası 1622 cm^{-1} 'e, Pb(II) iyonu adsorbsiyonu sonrası 1612 cm^{-1} 'e kaymıştır.
2. 819 cm^{-1} 'de görülen NaAlg'e özgü karakteristik (Na-O) bant [133], Cu(II) iyonu adsorbsiyonu sonrası 817 cm^{-1} 'e ve Pb(II) iyonu adsorbsiyonu sonrası 806 cm^{-1} 'e kaymıştır.

3. NaAlg'in spektrumunda 947 cm^{-1} 'de görünen gluronik ve mannuronik asit yapısına özgü bant metal iyonu adsorpsiyonu sonucunda yok olmuştur.
4. NaAlg'in FTIR spektrumunda 1091 cm^{-1} 'deki C-O-C bağına ait bandın şiddetinde metal iyonu adsorpsiyonu sonrası oldukça belirgin bir artış ve daha düşük dalga sayısına (Cu(II): 1087 cm^{-1} ; Pb(II): 1083 cm^{-1}) kayma meydana gelmiştir.
5. Metal iyonu adsorpsiyonu nedeniyle, bir diğer düşük frekansa bant kayması da karboksilat gruplarının simetrik gerilme titreşimlerine ait 1415 cm^{-1} 'deki bantta [134] meydana gelmiş ve bu bant Cu(II) ve Pb(II) iyonu adsorpsiyonu sonrası sırasıyla 1404 ve 1405 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır.
6. NaAlg'in FTIR spektrumunda 3441 cm^{-1} 'de görülen ve hidroksil grubundan kaynaklanan O-H gerilme titreşimi bandı, Cu(II) ve Pb(II) iyonu adsorpsiyonu sonrası sırasıyla 3439 ve 3434 cm^{-1} 'e kaymış ve ilaveten biraz keskinleşmiştir. C-H gerilme titreşiminden kaynaklanan 2920 ve 2851 cm^{-1} 'deki bantlar Cu(II) ve Pb(II) iyonu adsorpsiyonu sonrası sırasıyla 2919 ve 2850 cm^{-1} 'e kaymış, şiddetlerinin arttığı ve keskinleştiği gözlenmiştir.
7. NaAlg'in FTIR spektrumunda 947 cm^{-1} 'deki bant 1→4 bağına atfedilmektedir. 889 cm^{-1} 'deki bant ise α -L-gulopyranuronik asimetrik halka titreşimini göstermektedir. 818 cm^{-1} 'deki bant mannopyranuronik asid ünitelerinden kaynaklanmaktadır [128].

4.3.3. NaAlg-g-PIA ve Metal İyonu Adsorplamış NaAlg-g-PIA'nın FTIR Analizi



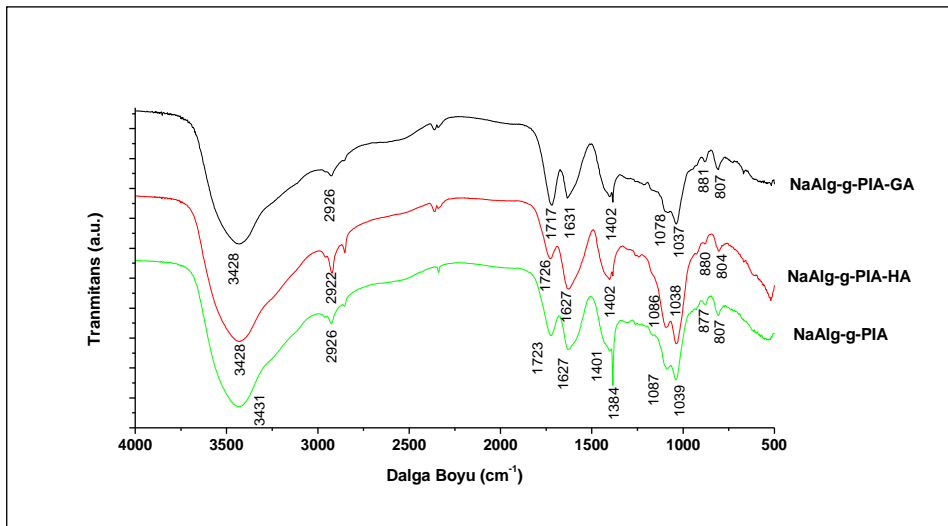
Şekil 4.6. NaAlg-g-PIA ve metaliyonu adsorplamış kopolimerin [NaAlg-g-PIA-Me(II)]'nin FTIR eğrileri. ([Me(II)]:200 ppm, (Me(II): Pb(II) veya Cu(II))

1. Şekil 4.6'da aşu kopolimerinin Pb(II) ve Cu(II) adsorbsiyonu sonrası FTIR spektrumunda 807 cm^{-1} 'deki polisakkarit yapısına ait bant Pb(II) ve Cu(II) iyonları adsorbsiyonu sonrası sırasıyla 815 ve 821 cm^{-1} 'e kaymıştır.
2. Metal adsorplamış kopolimerin FTIR spektrumları incelendiğinde kopolimerin spektrumunda 1723 cm^{-1} 'de görülen asit karboniline ($\nu_{\text{C=O}}$)ait bandın Cu(II) ve Pb(II) adsorbsiyonu sonrası yok olduğu görülmektedir.
3. Kopolimerin FTIR spektrumunda metal iyonu adsorbsiyonundan kaynaklanan bir diğer değişiklik de 1627 cm^{-1} 'de görülen $-\text{COO}^-$ (asimetrik) gerilme titreşimine ait bandın şiddeti artmış ve Pb(II) ve Cu(II) iyonları adsorbsiyonu sonrası sırasıyla 1592 ve 1620 cm^{-1} 'e kaymıştır.
4. $950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan, C-O ve C-O-C gerilme titreşimi ile O-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanan bant şiddeti adsorpsiyon sonrası azalmıştır. Kopolimerde 1039 ve 1087 cm^{-1} 'deki bantlar, Pb(II) iyonu ve Cu(II)

adsorbsiyonu sonrası sırasıyla 1033-1082 ve 1034-1086 cm^{-1} 'e yani NaAlg'de olduğu gibi daha düşük dalga sayısına kaymıştır.

5. Simetrik $-\text{COO}^-$ gerilme titreşimine ait 1401 cm^{-1} 'deki bandın şiddeti, metal iyonu adsorbsiyonu sonrası artmış ve metal iyonu adsorblanmış kopolimerin spektrumunda 1403 (Pb(II)) ve 1402 (Cu(II)) cm^{-1} 'e kaymıştır.
6. Aşı kopolimeri ile metal iyonu adsorbsiyonu sonrası polisakkarit yapısı ile ilgili bantlarda belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

4.3.4. NaAlg-g-PIA ve GA ve HA ile Çapraz Bağlanmış NaAlg-g-PIA'nın FTIR Analizi



Şekil 4.7. NaAlg-g-PIA ve HA ve GA ile çapraz bağlanmış NaAlg-g-PIA'nın FTIR eğrileri.

NaAlg-g-PIA ve HA- ve GA- çapraz bağlı NaAlg-g-PIA'in FTIR eğrileri Şekil 4.7'da gösterilmiştir. HA ile çapraz bağlanmış NaAlg-g-PIA'in FTIR spektrumunda, kopolimerin spektrumundan farklı olarak C-O ve C-O-C gerilme titreşimi ile O-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanan bant (1039 ve 1087 cm^{-1}) şiddetinde artış gözlenmiştir. Benzer artış 3431 cm^{-1} deki O-H gerilme titreşimi bandında da görülmektedir. Çapraz bağlayıcı olarak GA kullanıldığında ise FTIR spektrumundaki en belirgin değişiklik 1717 cm^{-1} deki $\nu_{\text{C=O}}$ bandının şiddetinin artışıdır. Bunun dışındaki başlıca değişiklikler aşağıda sıralanmıştır:

1. NaAlg-g-PIA'nın FTIR spektrumunda 1723 cm^{-1} 'de görülen asit karboniline ait bant HA ve GA ile çapraz bağlanma sonrası sırasıyla 1726 ve 1717 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu şiddet artışı GA'nın aldehit gruplarından kaynaklanmaktadır [135].
2. NaAlg-g-PIA ve HA-GA çapraz bağlı NaAlg-g-PIA'nın FTIR spektrumları karşılaştırıldığında 877 cm^{-1} deki bant HA ve GA ile çapraz bağlanma sonrası sırasıyla 880 ve 881 cm^{-1} 'e kaymıştır. 807 cm^{-1} deki bant ise HA ile çapraz bağlanma sonrası 804 cm^{-1} 'e kayarken ve GA ile çapraz bağlanma sonrası ise kayma gözlenmemiştir.
3. NaAlg-g-PIA'nın FTIR spektrumunda $950-1250\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan ve C-O ve C-O-C gerilme titreşimi ile O-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanan bant HA ile çapraz bağlanma sonrası 1037 cm^{-1} 'e kaymış ve şiddetinde artma gözlenmiştir. GA ile çapraz bağlanma sonrası ise 1037 cm^{-1} 'e kaymıştır.
4. NaAlg-g-PIA FTIR spektrumu incelendiğinde NaAlg-g-PIA'daki karboksilat gruplarının simetrik gerilme titreşimlerine ait 1401 cm^{-1} 'deki bant HA ve GA ile çapraz bağlanma sonrası 1402 ve cm^{-1} 'e kaymıştır.
5. Karboksilat grubunun asimetrik gerilmesine ait 1627 cm^{-1} 'deki bant HA ile çapraz bağlanma sonrası değişmezken GA ile çapraz bağlanma sonrası 1631 cm^{-1} 'e kaymıştır.

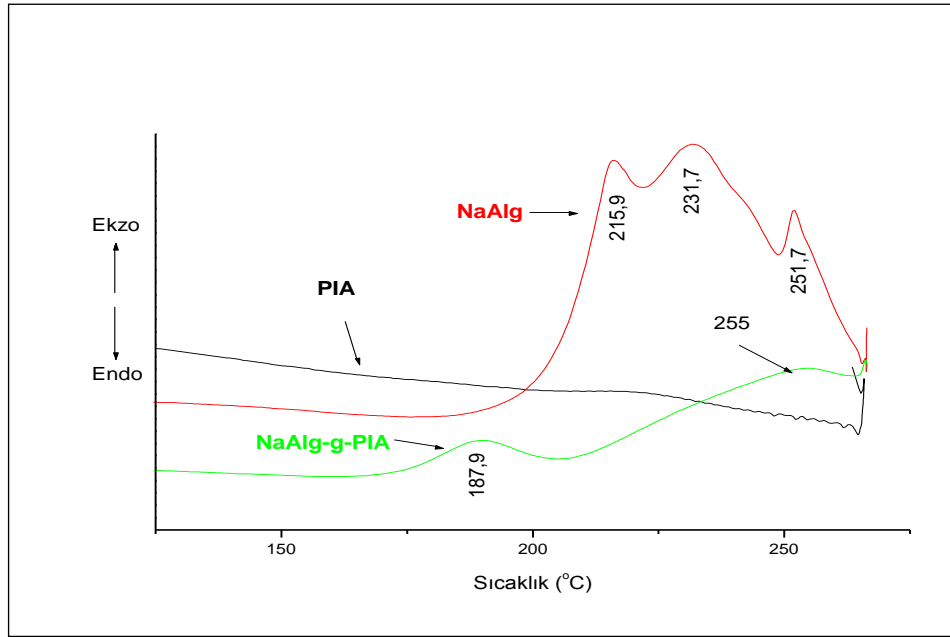
4.4. DSC ANALİZİ SONUÇLARI

DSC; incelenen malzemeye ait bir fiziksel özelliğin, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede soğurulan ya da açığa çıkan ısının belirlendiği bir termal analiz yöntemidir. DSC'nin temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. Genel olarak yüksek sıcaklıklarda dehidrasyon, depolimerizasyon ve bozunma meydana gelir ve H_2O , CO , CH_4 ve NH_3 çıkışı ile birlikte ekzotermik pikler ortaya çıkar. Yapı ve fonksiyonel gruplardaki farklılıklar farklı bozunma yolları ve farklı ürünlerin oluşumuna neden olur. Karboksilat

grubunun termal ayrılması ve polisakkarit zincirinden CO₂ uzaklaşması muhtemel termal geçiş mekanizmalarıdır [136].

T_g; zincir segmentlerinin hareketini tanımlamak için kullanılır. NaAlg; α ve β konfigürasyonuna sahip, her tekrar biriminde iki hidroksil grubu ve bir karboksilat grubu içerir. NaAlg'in yapısındaki bu gruplar çok güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparlar. Bu nedenle NaAlg'in T_g'si yüksektir [137].

4.4.1. NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın DSC İncelemeleri



Şekil 4.8. NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın DSC eğrileri.

NaAlg'in T_g'sini tespit etmek zor olsa da [138] bazı çalışmalarda belirtilmiştir. Miure ve arkadaşları [139] NaAlg'in T_g'sini 119 °C, Mruthyunjaya Swamy ve arkadaşları [140] ise 80.6 °C olarak tespit etmişlerdir. Zohuriaan ve çalışma arkadaşları [141], NaAlg'in DSC eğrisinde tepe noktası 90.1°C olan bir endotermik pik ile tepe noktaları 244,8 (% 38,9 ağırlık kaybı) ve 403 °C (% 17 ağırlık kaybı) olan iki ekzoterm tespit etmişlerdir. Soares ve çalışma arkadaşları NaAlg'in N₂ gazı atmosferinde ısıtma hızına bağlı olarak 240-260 °C arasında bozunduğunu ve tepe noktası 250,6 °C olan ve % 46,4'lük ağırlık kaybına karşılık gelen bir ekzoterm varlığını tespit etmişlerdir [142].

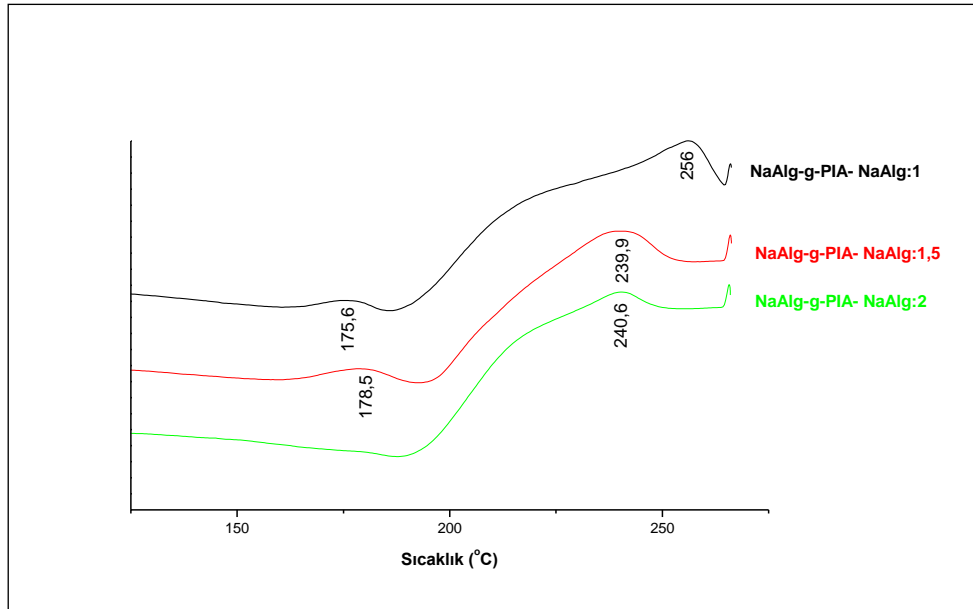
Şekil 4.8'de NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın DSC eğrileri verilmiştir. NaAlg'in DSC eğrisinde erimeye karşılık gelen bir endoterm gözlenmemiş olup; tepe noktaları 215,9,

231.7 ve 252.1 °C olan ve bozunmaya karşılık gelen üçlü bir ekzoterm tespit edilmiştir. İncelenen sıcaklık aralığında; PIA'nın DSC eğrisinde bozunmaya karşılık gelen bir ekzoterm tespit edilememiştir. Kopolimerin DSC eğrisinde ise tepe noktaları 187.9 °C ve yaklaşık 255 °C olan iki ekzotermik pikin varlığı tespit edilmiştir.

Coşkun ve çalışma arkadaşları [143]. PIA'nın bozunmaya ait DSC termogramı çok yaygın olduğu için PIA'nın camsı geçiş sıcaklığını ölçememiş ve PIA'nın termal stabilitesinin çok düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Şekil 4.8'de PIA'nın yapıya katılması ile 187.9 °C'de ekzotermik bir pik ortaya çıkmıştır. NaAlg-g-PIA'nın DSC eğrisinde görülen diğer bir değişiklik; NaAlg'in DSC eğrisinde bulunan 215.9, 231.7 ve 252.1 °C'de bulunan üçlü ekzoterm yerini kopolimerde 254.4 °C'de yaygın bir ekzoterm bırakmış olmasıdır.

4.4.2. NaAlg Miktarının NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi

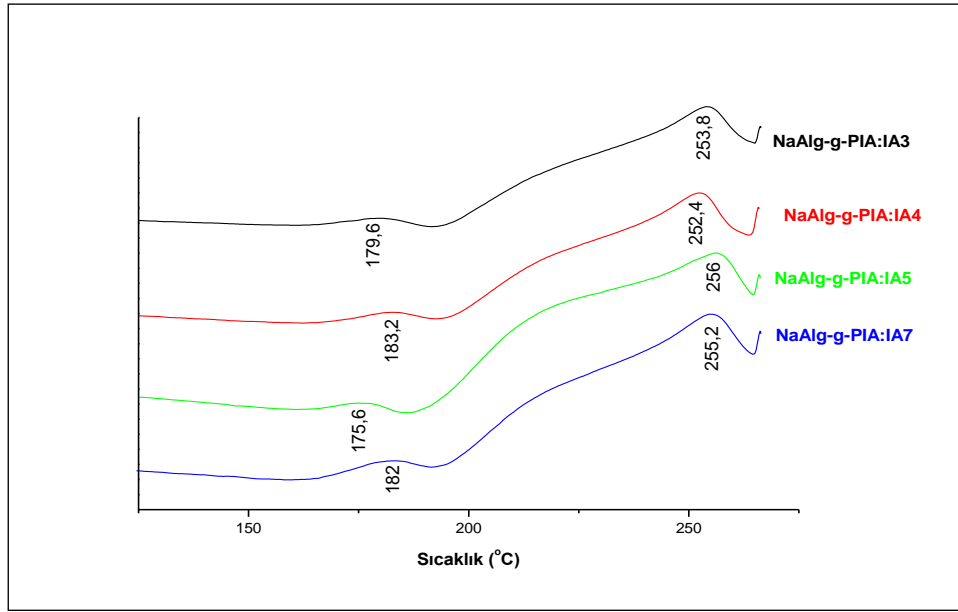


Şekil 4.9. NaAlg miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.

Aşı kopolimerizasyonu sırasında NaAlg miktarının, oluşan NaAlg-g-PIA kopolimerinin termal davranışı üzerine etkisi Şekil 4,9'da verilmiştir. Meydana gelen başlıca değişiklikler; 1 g NaAlg kullanılarak sentezlenen NaAlg-g-PIA'nın DSC eğrisinde

görülen 175.6 ve 256 °C'deki ekzotermik tepelerin 1.5 NaAlg için 178.5 ve 239.9 °C'ye kayması, 2 g NaAlg ile sentezlenen kopolimerin DSC eğrisinde ise 240.6 °C'de tek bir ekzotermin görülmesidir. İki ayrı kopolimerde 175.6 ve 178.5 °C'deki ekzotermik bantların NaAlg miktarının artması ile yok olması yapıdaki NaAlg'in artışı ile birim NaAlg başına düşen IA miktarının azalmasından ve söz konusu iki bantın aşılana PIA'dan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

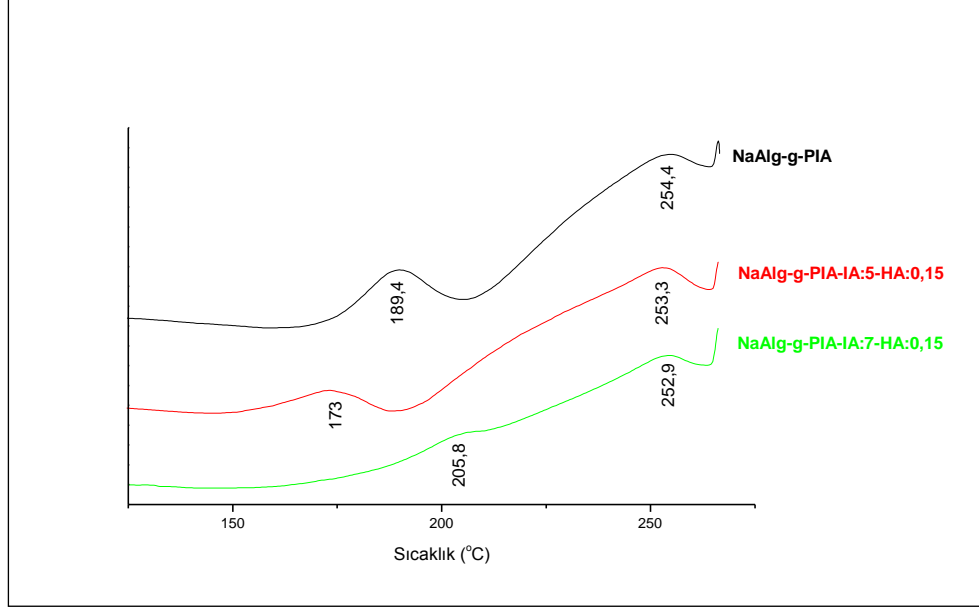
4.4.3. IA Miktarının NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.10. IA miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.

Şekil 4.10'da 1 g NaAlg başına farklı miktarlarda IA (3, 4, 5 ve 7 g) kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin (NaAlg-g-PIA) DSC eğrileri verilmiştir. IA miktarının 3 g'dan 4, 5 ve 7 g'a çıkmasıyla 179,6 ve 253,8 °C'de görülen ekzotermikler sırasıyla 183,2 - 252,4, 175,6-256 ve 182-255,2 °C, 'ye kaymıştır. Bu durum, NaAlg üzerine aşılana PIA yan zincirlerinin uzunluklarının ve aşılama sıklığının farklı oluşlarına atfedilebilir.

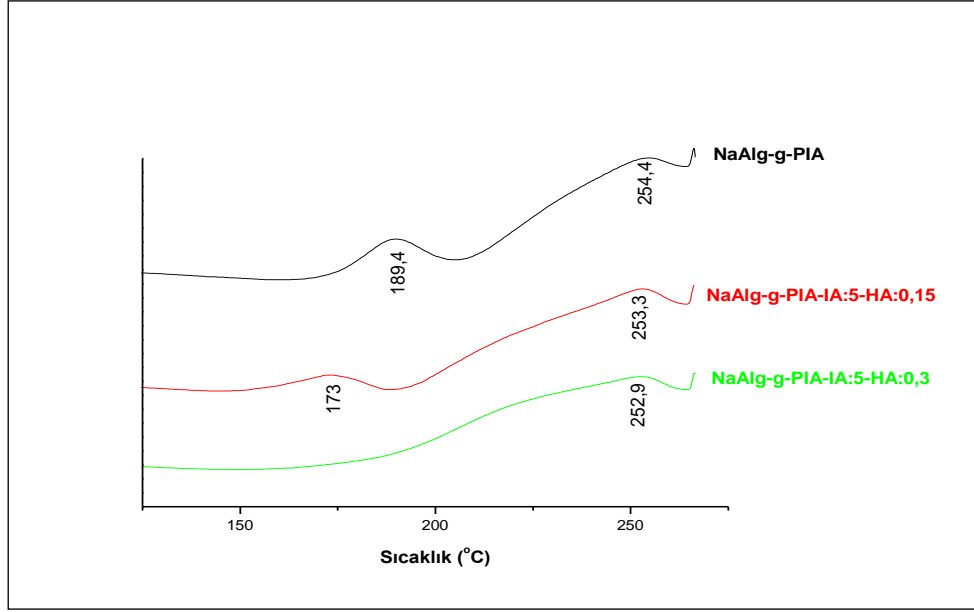
4.4.4.Çapraz Bağlayıcı Varlığının NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.11. NaAlg'in HA ile çapraz bağlanmasında IA miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.

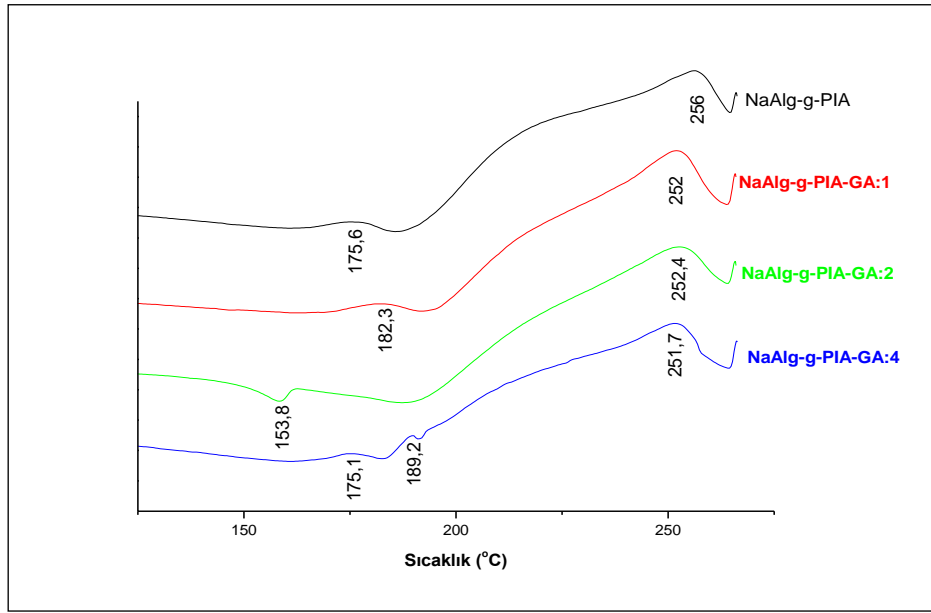
NaAlg'in HA ile çapraz bağlanmasında çapraz bağlayıcı varlığının ve IA miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Çapraz bağlayıcının yapıya katılması sonucu kopolimerin DSC eğrisinde 189,4 ve 254,4 °C görülen ekzotermik tepeler, daha düşük sıcaklıklara (173 ve 253,3 °C) kaymışlardır. Bu durum iyonik çapraz bağlı kopolimerin bozunma mekanizmasının farklı olmasından kaynaklanabilir. Aynı çapraz bağlayıcı (HA) miktarında IA miktarının artması aşırı PIA zincirlerine atfedilen ekzoterm sıcaklığını daha yüksek bir değere (205,8 °C) kaydırırken NaAlg'in bozunma sıcaklığında ise belirgin bir değişiklik olmamıştır.

NaAlg'in bozunmasına atfedilen daha yüksek sıcaklıktaki (253,3 °C) tepe, IA miktarının artışı ile daha düşük sıcaklığa (252,9 °C) kaymıştır. Sonuç olarak aynı IA miktarında aşılamanın HA varlığında gerçekleştirilmesi elde edilen çapraz bağlı kopolimerin bozunma sıcaklıklarını düşürmüştür. Bu bulgu çapraz bağlanmanın iyonik oluşuna atfedilebilir.



Şekil 4.12. NaAlg'in HA ile çapraz bağlanmasında HA miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.

Çapraz bağlayıcı (HA) miktarının NaAlg-g-PIA'nın DSC eğrisine etkisinin gösterildiği Şekil 4.7'de çapraz bağlayıcı varlığında kopolimerin DSC eğrisinde 189,4 ve 254,4 °C'de görülen ekzotermeler daha düşük sıcaklığa; sırasıyla 173 ve 253,3 °C'ye kaymışlardır. Çapraz bağlayıcı miktarının 2 katına çıkarıldığı durumda ise düşük sıcaklıktaki ekzoterm yok olmuş ve yüksek sıcaklıktaki ekzoterm 252,9 °C'ye düşmüştür.

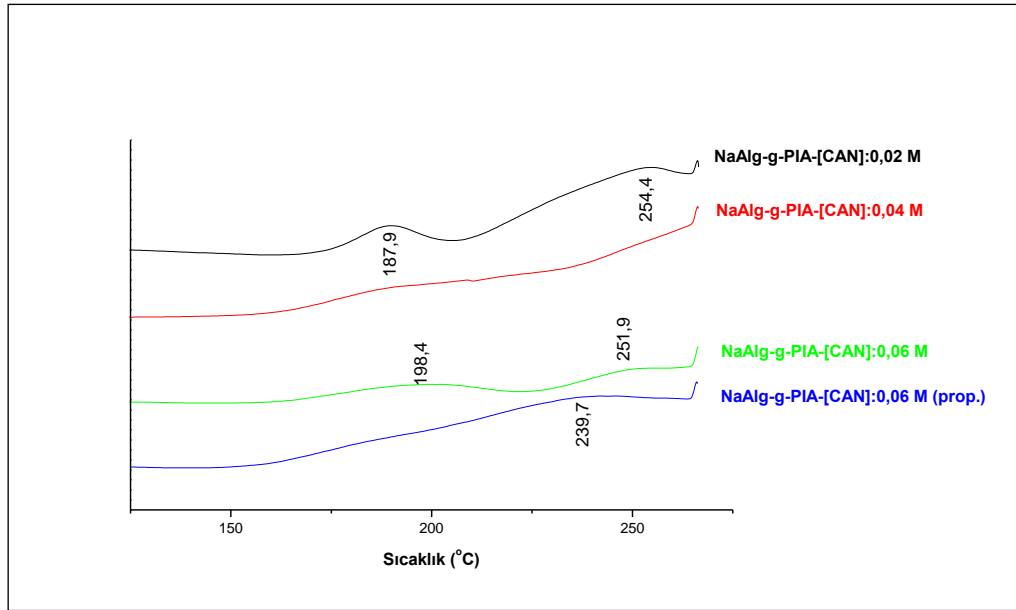


Şekil 4.13. IA'nın GA ile çapraz bağlanmış NaAlg (NaAlgGA) üzerine aşılmasında GA miktarının NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.

NaAlg-g-PIA ve GA çapraz bağlı NaAlg esaslı kopolimerler karşılaştırıldığında; kopolimerin DSC eğrisinde 175.6 ve 256 °C'de görülen ekzotermier NaAlg'in GA ile çapraz bağlanması sonrası sırasıyla 182,3 ve 252 °C'ye kaymıştır. GA miktarının 2 katına çıkarılması durumunda; NaAlg-g-PIAGA:2'nin DSC eğrisinde 153,8 °C'de bir endoterm ve 252,4 °C'da bir ekzoterm gözlenmiştir. 4 katı GA kullanıldığında ise 175,1, 189,2 ve 251,7 °C'de üç ekzoterm tespit edilmiştir.

Bir önceki şekilde (Şekil 4.12) HA ile iyonik çapraz bağlanmanın incelenen aralıkta bozunma sıcaklıklarını genel olarak düşürdüğü gözlenmişti. Kovalent çapraz bağlanmanın bozunma sıcaklıklarını yükseltmesi beklenmekle birlikte GA ile çapraz bağlanmada da ana zincirin bozunma sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Bu durum çapraz bağlanma sonrası oluşan bağların karakterine atfedilebilir.

4.4.5. CAN Konsantrasyonunun NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi

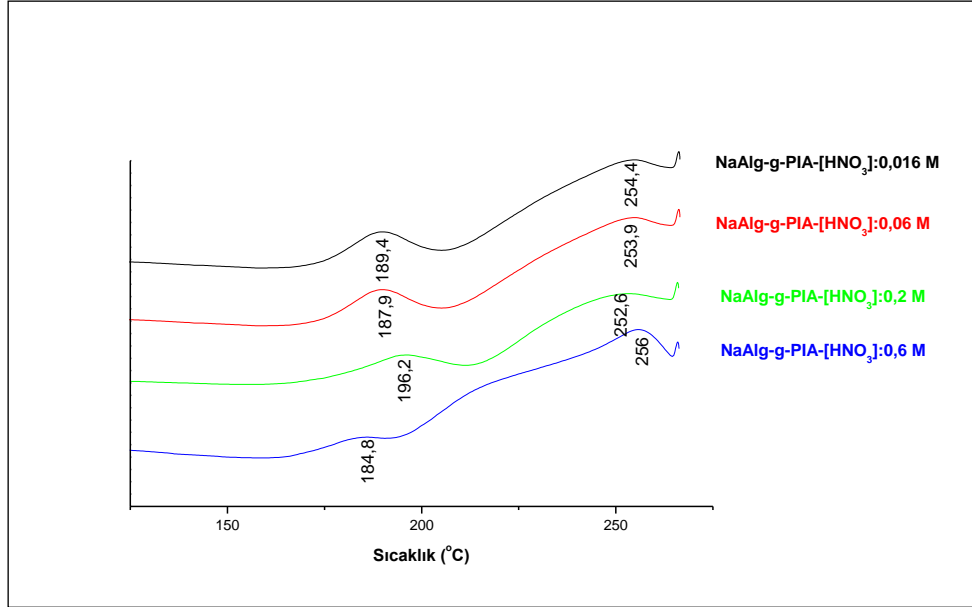


Şekil 4.14 CAN konsantrasyonunun NaAlg-g-PIA'nın termal davranışına etkisi.

Şekil 4.14'te NaAlg-g-PIA'nın termal davranışı üzerine CAN konsantrasyonunun etkisi gösterilmiştir. Graft %'nin en yüksek olduğu (%41) kopolimere ([CAN]=0.02 M) ait olan DSC eğrisinde 187.9 ve 254.4 °C'de yaygın iki ekzoterm gözlenirken [CAN]=0.04 M olduğu durumda ise bozunmanın 150 °C civarında başladığını gösteren yaygın bir ekzoterm gözlenmiştir. CAN konsantrasyonunun 0,06 M olduğu durumda ise tepe noktaları 198,4 ve 251,9 °C 'de olan 2 yaygın ekzoterm tespit edilmiştir. CAN'ın aynı konsantrasyonda 3 kademede ilave edildiği durumda ise 239,7 °C 'de yaygın bir ekzoterm görülmektedir.

Bilindiği gibi aynı NaAlg ve IA konsantrasyonlarında CAN konsantrasyonunun artması, NaAlg üzerinde fazla sayıda aşılama noktası oluşumu ve bunun sonucunda daha düşük molekül ağırlıklı veya kısa PIA yan zincirleri oluşumuna yol açar. Başlatıcı miktarının artması yan zincir ve ana zincirin bozunmasına atfedilen ekzotermilerin incelenen ısıtma hızı ve sıcaklık aralığında belirginliğini kaybetmesine yol açmıştır.

4.4.6. HNO₃ Konsantrasyonunun NaAlg-g-PIA'nın Termal Davranışına Etkisinin İncelenmesi

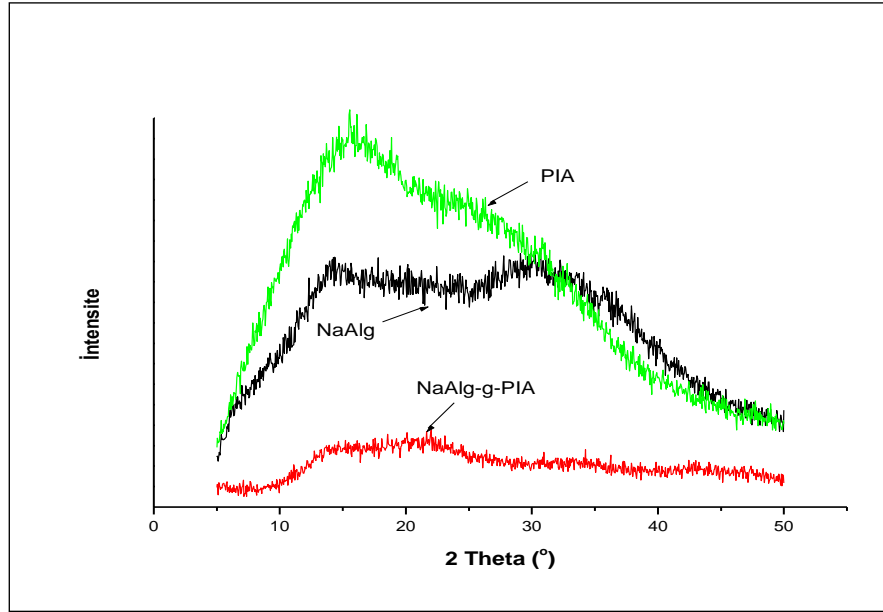


Şekil 4.15. CAN/HNO₃ başlatıcı sistemi ile IA'nın NaAlg üzerine aşılmasında HNO₃ konsantrasyonunun elde edilen kopolimerin termal davranışına etkisi.

Şekil 4.15'de [HNO₃]'un 0.016 M olduğu durumda elde edilen kopolimerin DSC eğrisinde 184.9 ve 254.4 °C'de 2 ekzoterm gözlenirken 0.06 M'a çıkarılması ile bu bantlar sırasıyla 187.9 ve 253.9 °C'ye düşmüştür. HNO₃ konsantrasyonunun 0.2 ve 0.6 M olduğu durumlarda ise bu ekzotermiler sırasıyla 196,2-252,6 ve 184,8-256 °C'de ortaya çıkmışlardır.

Genel olarak HNO₃ konsantrasyonunun artışının, elde edilen kopolimerin bozunma sıcaklıklarını azalttığı söylenebilir.

4.5. X- XRD ANALİZİ



Şekil 4.16. NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın X-ışını kırınım desenleri.

Katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan kırınım (XRD) yöntemlerinin temelinde, her kristalin kendine özgü bir atomik yapısının olması ve bu yapının x-ışını kırınımı yönteminde x-ışınlarını yansıtmasından ileri gelen özyapısal bir kırınım dokusu oluşturmaları yatar. Bu özyapısal kırınım dokusunun her bir kristal için parmak izi niteliğinde eşsiz ve tanımlayıcı olması kırınımına neden olan yapının belirlenmesini sağlar.

XRD yalnızca malzemenin kristalinitesi hakkında bilgi vermez, aynı zamanda polimer zincir tabakaları arasındaki mesafenin tanımlanmasında da kullanılır. Yapılan incelemelere göre yapıda meydana gelen değişiklikler sonucunda bileşiklerin kristalinitesinde ve polimer zincir tabakaları arasındaki mesafede değişim olur [144].

Şekil 4.16 NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın $2\theta=2-50^\circ$ arasındaki X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. PIA'nın $2\theta=22,46^\circ$ de yaygın bir pik verdiği ve amorf bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir [145]. NaAlg'in de $2\theta=14^\circ$ ve 23° civarında 2 karakteristik pik verdiği bilinmektedir [146] Yeni bir kimyasal yapının oluşması morfolojiyi, morfolojinin değişmesi de kristaliniteyi değiştirir. [147-148-149-150].

Zhu ve çalışma arkadaşları [151] NaAlg'in $2\theta=13,5^\circ$ de yaygın bir pik ve $2\theta=22,4^\circ$ ve 29° de ise 2 belirgin pik verdiğini tespit etmiştir. Yapıya PVA'nın katılması ile kristalinite düşme gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda yapıda amorf bölgelerin ve zincir esnekliğinin arttığı ve böylece ilaç gibi küçük moleküllerin taşınmasının kolaylaştığı sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.16'da verilen bu çalışmaya ait kırınım desenlerine göre PIA, $2\theta=15,5^\circ$ ve $25,8^\circ$ de ilki nispeten daha keskin olan iki yaygın pik vermiştir. NaAlg'in ise $2\theta=16,4^\circ$ ve $29,1^\circ$ lerde pik verdiği gözlenmektedir. PIA'nın NaAlg üzerine aşılması sonucu aşılı kopolimerin X-ışını kırınım deseninde sadece amorf yapıya özgü yaygın bir omuz gözlenmiştir. Bu durum aşılı kopolimerin amorf bir yapıda olduğunun göstergesidir. Graft ürün oluşurken IA'nın yapıya katılması ile NaAlg zincirleri arasındaki H-bağı etkileşimleri ortadan kalkar veya azalır. Böylece kristalinite azalır ve amorf yapılar meydana gelir.

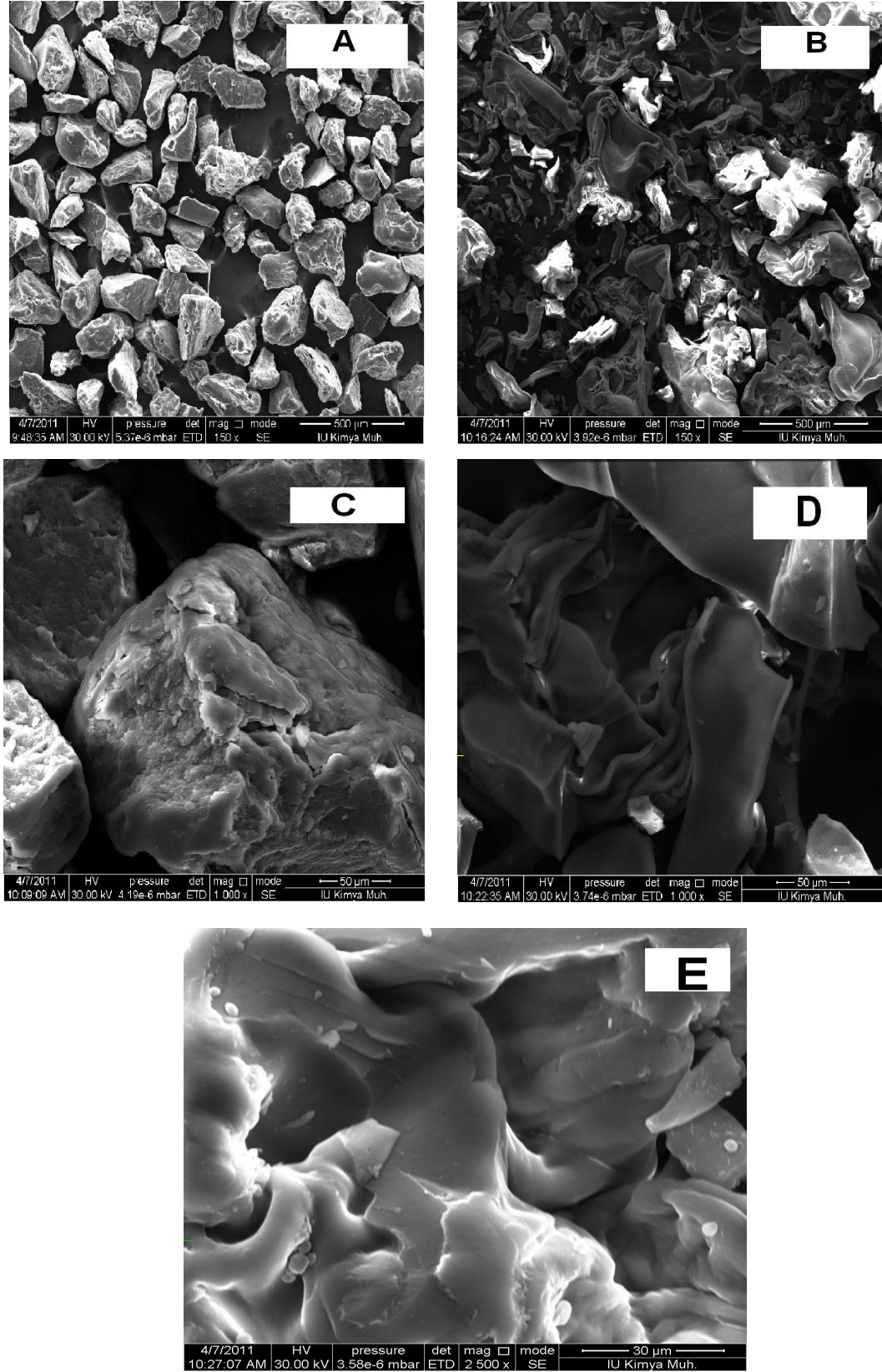
4.6. SEM ve EDS ANALİZİ

Wang ve diğ. [152] NaAlg'in poli(akrilat) ile aşı kopolimer oluşturması sonrası yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla NaAlg-g-PNaA ve NaAlg-g-PNaA/PVP ve yarı IPN süper absorban hidrojellerin (SAH) SEM görüntüleri incelemişler ve NaAlg-g-PNaA'nın düzgün ve yoğun bir yüzeye sahipken, NaAlg-g-PNaA/PVP yarı-IPN SAH'in ise sıkışık olmayan düzensiz yüzeye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. NaAlg ile yapılan bir diğer çalışmada Kahya ve diğ.[153] NaAlg ve NaAlg/PVA blendinin SEM görüntüsü incelemiş ve NaAlg'in daha düzgün bir yüzeye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

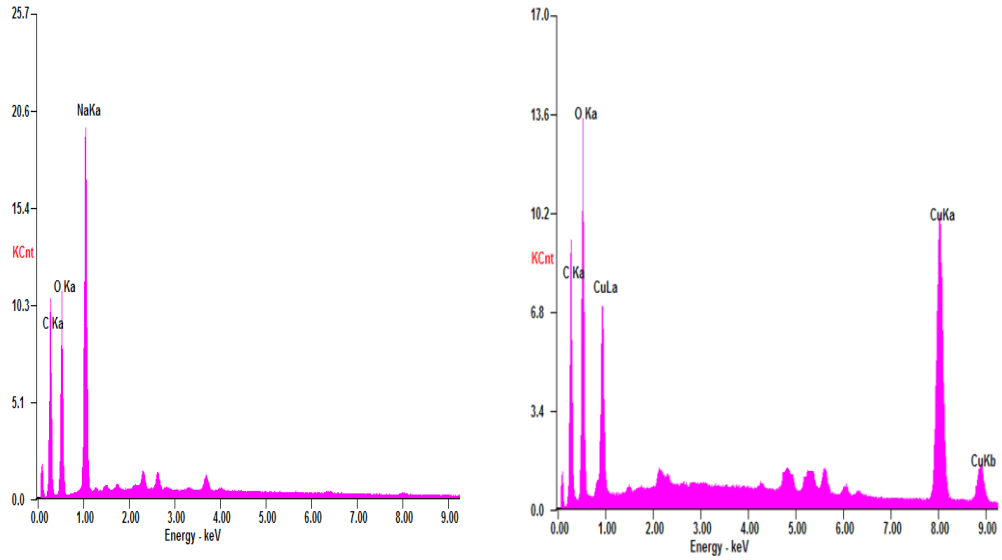
Metal iyonu adsorblamış ve adsorblamamış NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın farklı büyütme ölçekleri kullanılarak alınan SEM görüntüler sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.19'da sunulmuştur. SEM fotoğrafları, aşı kopolimerizasyonu veya metal uzaklaştırma sonucunda yüzeyde meydana gelen değişiklikler hakkında fikir vermektedir. NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın EDS görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.18ve Şekil 4.20'de verilmiştir.

Şekil 4.17 'de NaAlg ve metal tutmuş NaAlg'e ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM incelemelerinde metal uzaklaştırma sonrası NaAlg'in yüzeyinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Şekil 4.18'de NaAlg'in metal uzaklaştırma öncesi ve sonrası yapısında bulunan elementler görülmektedir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi metal uzaklaştırma öncesi yapıda bulunan sodyumlar (Na^+ iyonu) metal uzaklaştırma sonrasında tamamıyla bakır (II) iyonları ile yer değiştirmiştir. NaAlg ve NaAlg-Me'nin yapısında bulunan Na^+ ve Cu^{+2} 'nin ağırlıkça yüzdeleri Tablo 4.8'da verilmiştir.



Şekil 4.17. NaAlg ve NaAlg-Me'e ait SEM görüntüleri, a) NaAlg (150 x), b) NaAlg-Me (150 x), c) NaAlg (1000 x), d) NaAlg-Me (1000 x), ve e) NaAlg-Me (2500 x).

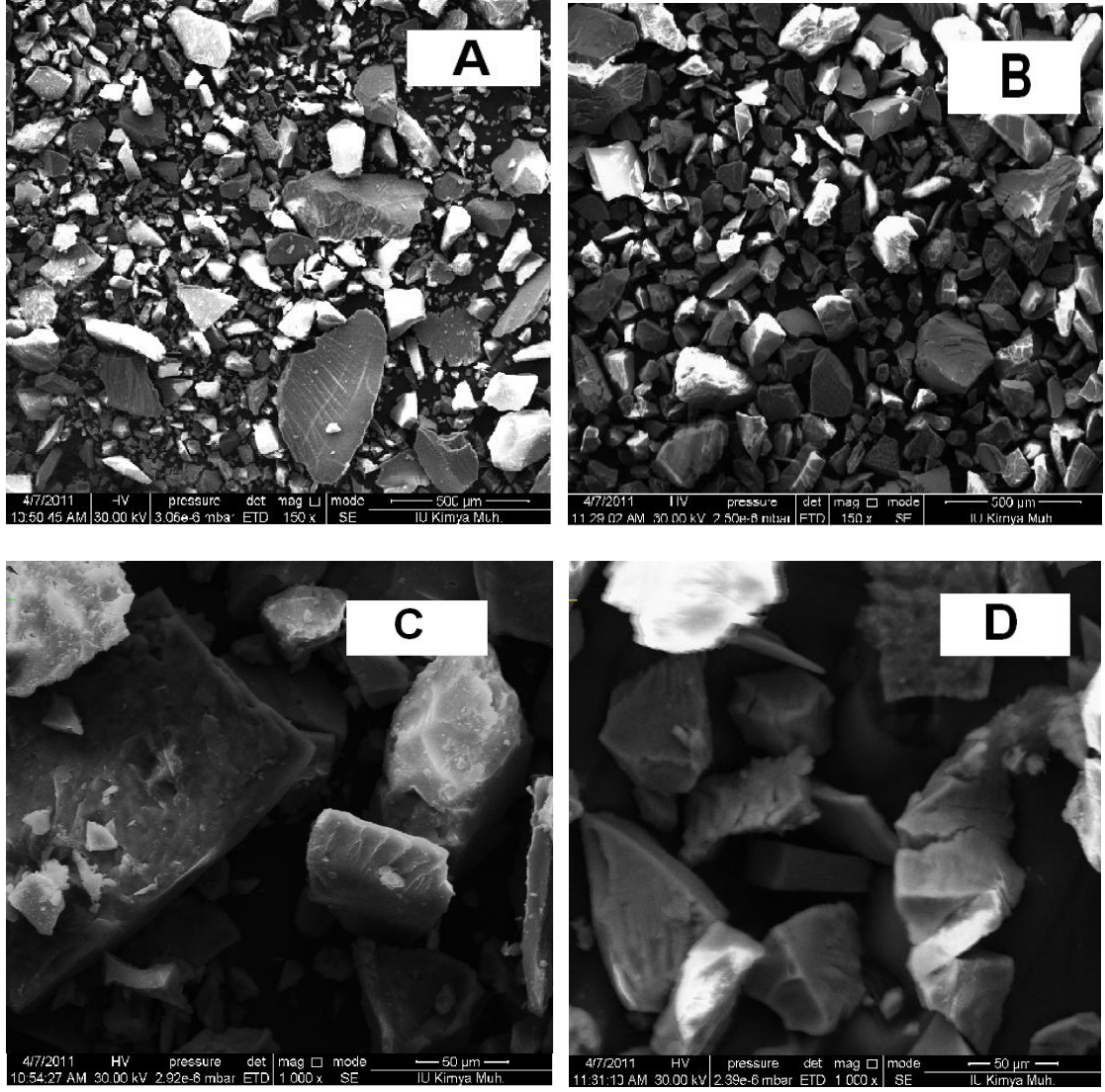


Şekil 4.18. NaAlg ve metal tutmuş NaAlg (NaAlg-Me)'e ait EDS grafikleri.

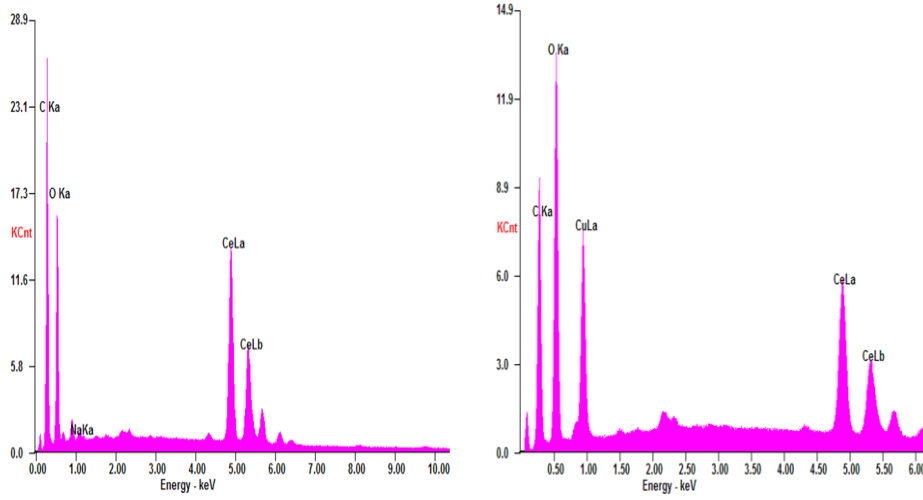
Tablo 4.8. NaAlg ve NaAlg-Me 'in EDS analizi sonuçları.

Örnek	Element	% Ağırlık
NaAlg	Na	22,80
NaAlg-Me	Cu	23,42

NaAlg-g-PIA ve metal tutmuş NaAlg-g-PIA'ya ait SEM görüntüleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi metal uzaklaştırma sonrası aşı kopolimerinin yüzeyinde bir değişiklik olmamıştır. Aşı kopolimerinin EDS analizi sonucu seryum iyonlarının yapıdan ayrılmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.20). Aşı kopolimerinin yapısında bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri ise Tablo 4.9'daki gibidir. Şekil 4.20 ve Tablo 4.9'da da görüldüğü gibi aşı kopolimerinin yapısında bulunan Ce(IV) iyonlarının metal uzaklaştırma sonrasında da yapıda kaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.19. NaAlg-g-PIA ve metal tutmuş NaAlg-g-PIA'ya ait SEM görüntüleri, a) NaAlg-g-PIA (150 x), b) NaAlg-g-PIA-Me (150 x), c) NaAlg-g-PIA (1000 x) ve d) NaAlg-g-PIA-Me (1000 x)

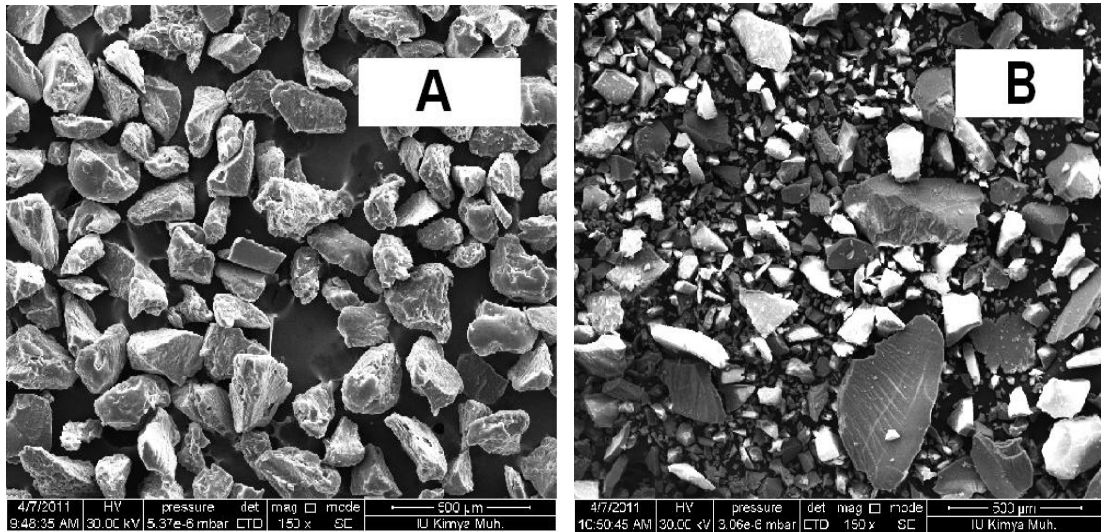


Şekil 4.20. NaAlg-g-PIA ve NaAlg-g-PIA-Me'nin EDS grafikleri.

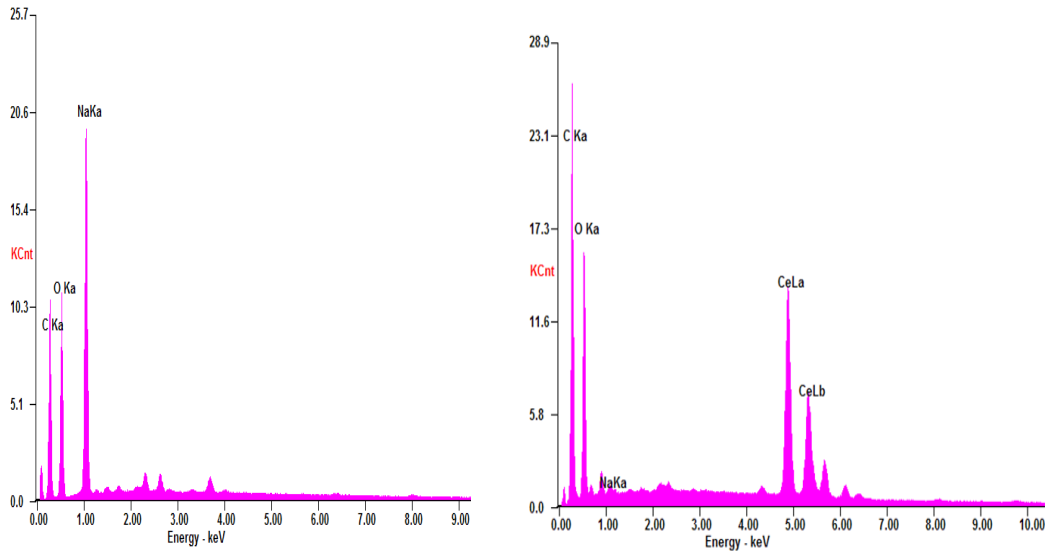
Tablo 4.9. NaAlg-g-PIA ve NaAlg-g-PIA-Me'nin EDS analizi sonuçları.

Örnek	Element	% Ağırlık
NaAlg-g-PIA	Na	0.11
	Ce	27.50
NaAlg-g-PIA-Me	Cu	16.85
	Ce	9.46

Şekil 4.21'de ise NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.21'de görüldüğü gibi NaAlg üniform bir yapıya sahipken aşu kopolimeri daha az üniform bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.21. NaAlg ve NaAlg-g-PIA'a ait SEM görüntüleri; A) NaAlg, B) NaAlg-g-PIA.



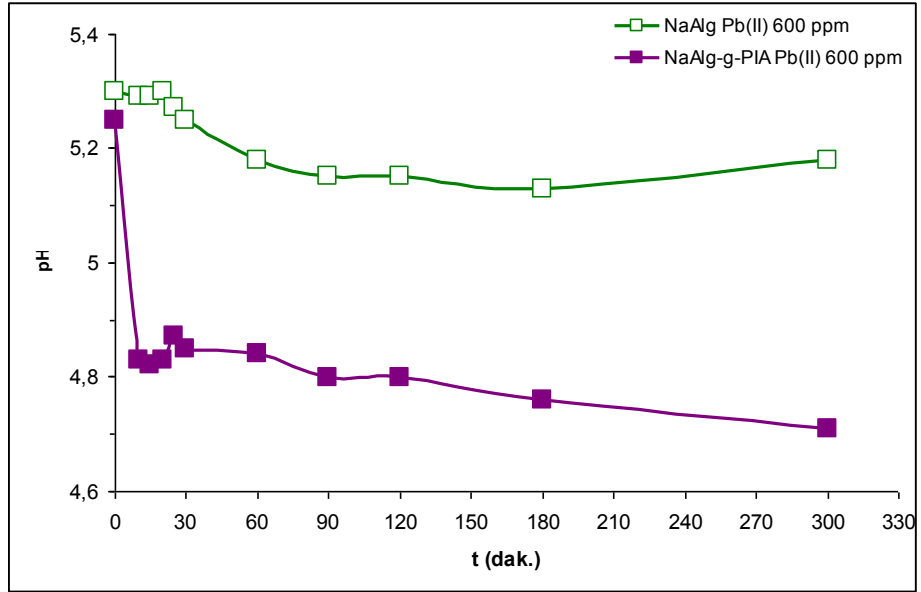
Şekil 4.22. NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın EDS grafikleri.

Tablo 4.10. NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın EDS analizi sonuçları.

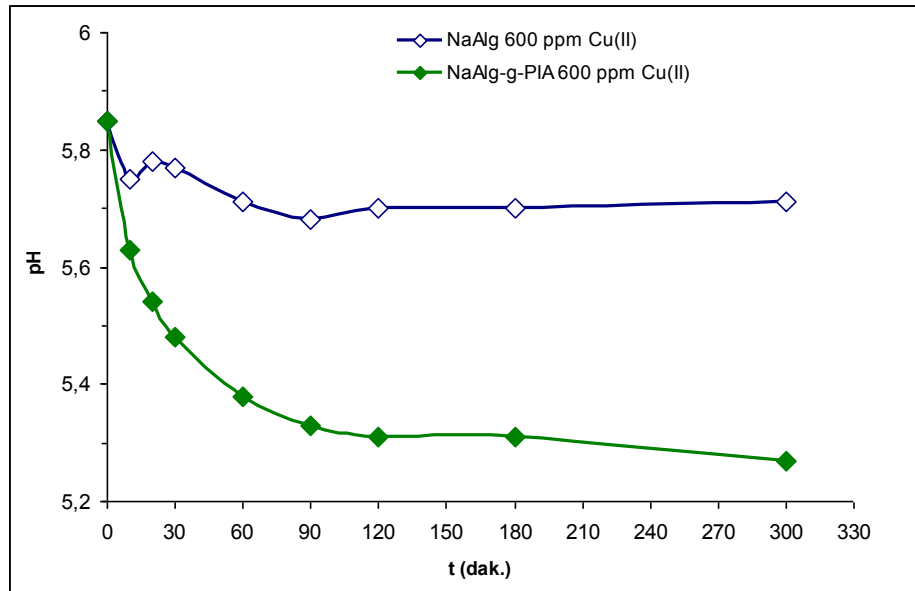
Örnek	Element	% Ağırlık
NaAlg	Na	22.80
NaAlg-g-PIA	Na	0.11
	Ce	27.50

Şekil 4.22'te NaAlg ve NaAlg-g-PIA'a ait EDS görüntüleri verilmiştir. EDS grafiklerinden NaAlg'in yapısında bulunan Na^+ iyonlarının aşılama sonrası hemen hemen tamamının Ce(IV) ile yer değiştirdiği gözlenmiştir. Tablo 4.10'de görüldüğü gibi NaAlg'in yapısında ağırlıkça % 22.80 sodyum varken bu miktar aşılama sonrası ağırlıkça % 0.11'e düşmüştür. Bu da aşılama sırasında kullanılan CAN'daki Ce^{+4} iyonlarının bir kısmının NaAlg'deki Na^+ iyonları ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Şimdiye kadar çalışmaların az bir kısmında [154] CAN'ın etki mekanizması gösterilmiş, Ce^{+4} iyonlarının NaAlg'in $-\text{COONa}$ grupları ile iyon değişimi sonucunda aşılı kopolimerinde Ce^{+4} iyonunun varlığı ilk kez bu çalışmada tespit edilmiştir.

4.7. METAL UZAKLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI

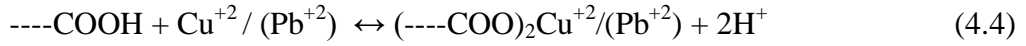


Şekil 4.23. NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile sulu çözülden (600 mg Pb(II)/L) kurşun iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında çözelti pH'nın zamanla değişimi.



Şekil 4.24 NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile sulu çözülden (600 mg Cu(II)/L) bakır iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında çözelti pH'nın zamanla değişimi.

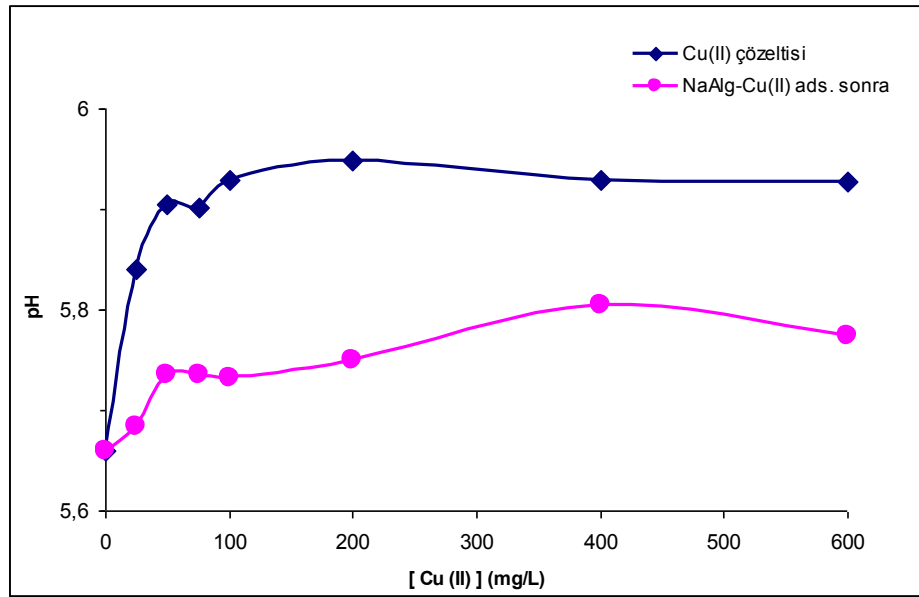
Şekil 4.23 ve 4.24'te 600 mg/L kurşun veya bakır iyonu içeren çözeltilerden yarışmasız ortamda metal iyonu uzaklaştırılmasında ortam pH'nın zamanla değişimi görülmektedir. Her iki grafikte adsorban olarak NaAlg kullanıldığında pH'daki azalmanın çözeltilere Na^+ iyonlarının verilmesi nedeniyle bekleneceği gibi oldukça az olduğu, buna karşılık kopolimer ile metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nın daha fazla düştüğü (asitliğin arttığı) görülmektedir. Bilindiği gibi karboksil ve sülfonik asit fonksiyonel grupları içeren polimerler ile metal iyonu uzaklaştırılmasında iyon değişimi gerçekleşmekte (denklem 4.4) ve bunun sonucu ortama verilen H^+ iyonları nedeniyle pH düşmektedir [155].



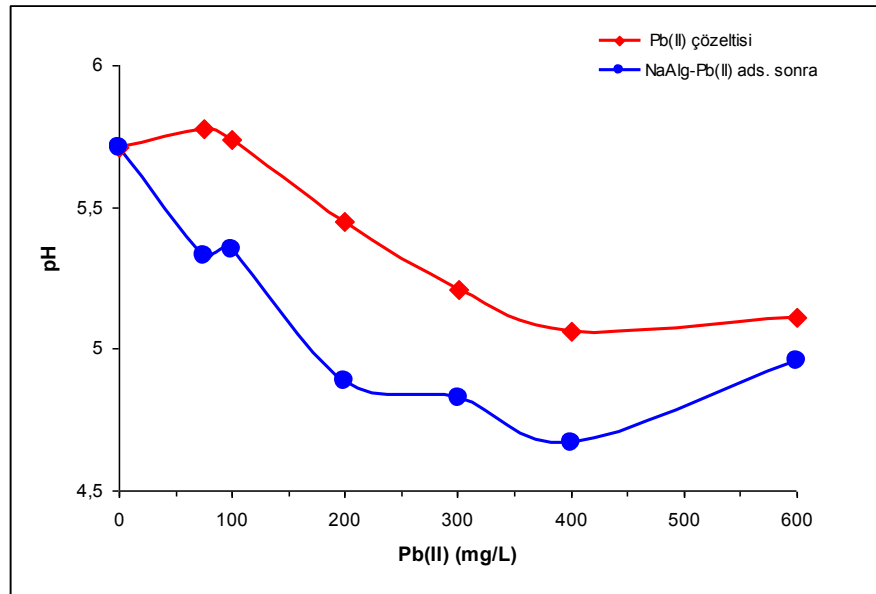
NaAlg ve NaAlg-g-PIA kullanılarak 600 mg/L kurşun veya bakır iyonu içeren çözeltilerden yarışmasız ortamda 300 dakika süresince iyon değişim sonunda % pH azalması Tablo 4.11'de verilmiştir. Tablo 4.11'deki sonuçlara göre NaAlg veya NaAlg-g-PIA kopolimeri ile Cu(II) ve Pb(II) iyonu uzaklaştırılmasında sırasıyla ortalama %2,4 ve %10'luk pH azalması gerçekleşmekte ve adsorplanan iyonlara göre (Cu^{+2} ve Pb^{+2}) bir farklanmanın olmadığı görülmektedir.

Tablo 4.11. 600 ppm Cu(II) ve Pb(II) sulu çözeltilerinden 300 dakikalık iyon değişimi sonunda % pH azalması.

Adsorban Madde	pH Azalması (%)	
	Cu(II)	Pb(II)
NaAlg	2,56	2,26
NaAlg-g-PIA	9,91	10,29



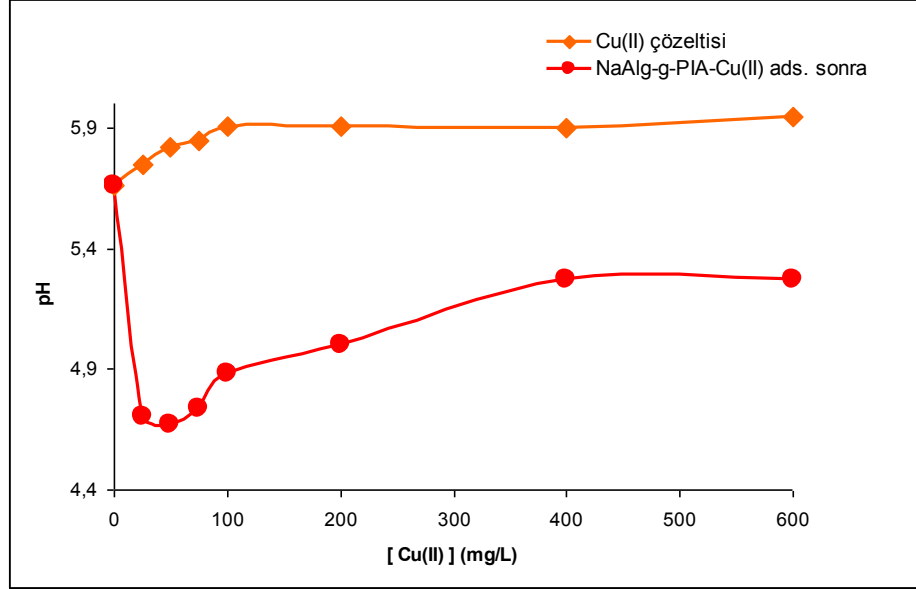
Şekil 4.25. NaAlg ile farklı konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nın konsantrasyona bağlı olarak değişimi.



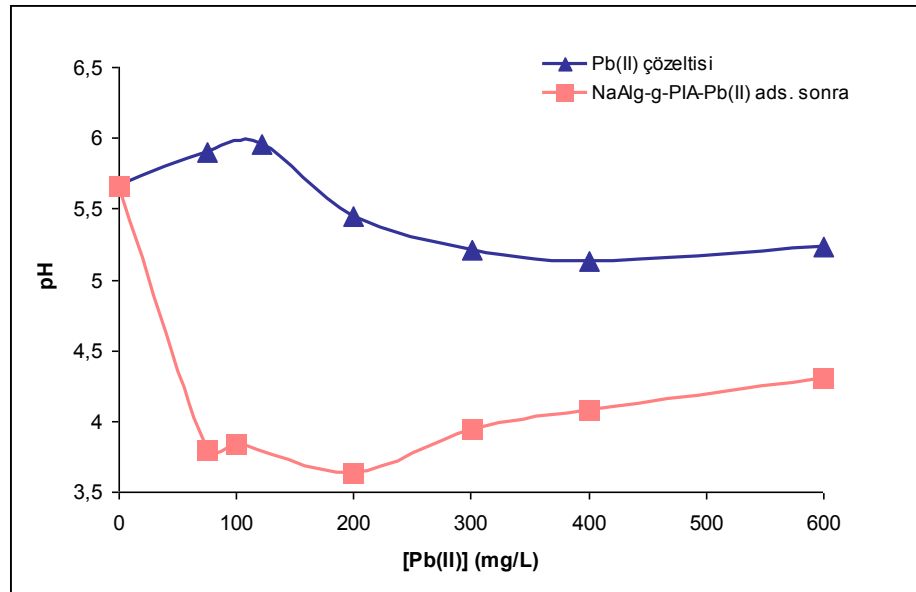
Şekil 4.26. NaAlg ile farklı konsantrasyonlarda Pb(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nın konsantrasyona bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.25 ve 4.26'de NaAlg ile farklı konsantrasyonlarda Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nın metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi verilmiştir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi metal iyonu adsorbsiyonu sonrası metal iyonu çözeltisi pH'ında zamanla azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni metal iyonu çözeltilerinde bulunan Cu(II) veya Pb(II) iyonları ile

NaAlg'de bulunan Na^+ iyonlarının değişimidir. Ortama Na^+ iyonu verildiğinden dolayı çok büyük bir pH değişimi gözlenmemiştir. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisinde konsantrasyon artışı ile tuzun tam çözünmesini sağlamak için daha fazla 1 N HCl çözeltisi ilave edildiğinden pH, konsantrasyon ile azalmıştır.

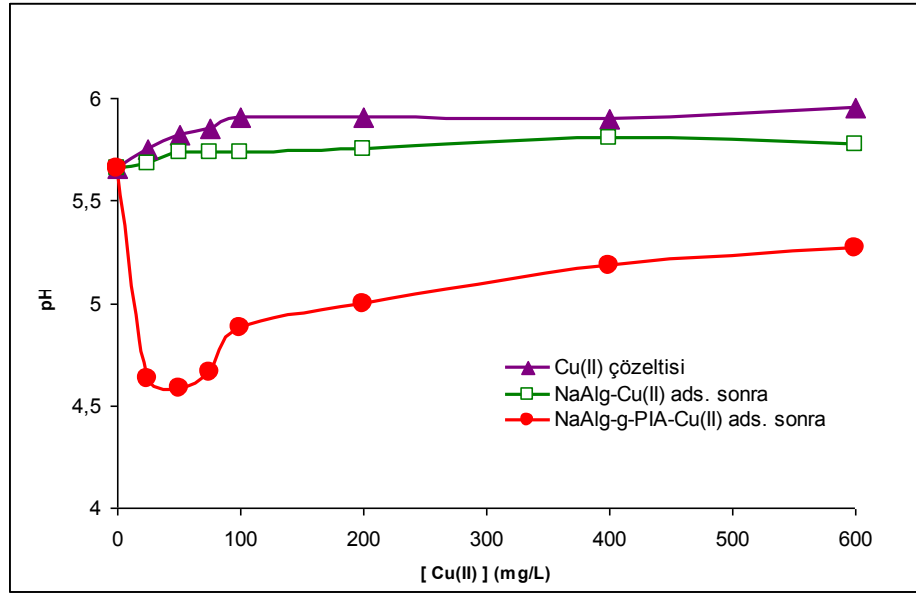


Şekil 4.27. NaAlg-g-PIA ile farklı konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nin konsantrasyona bağlı olarak değişimi.



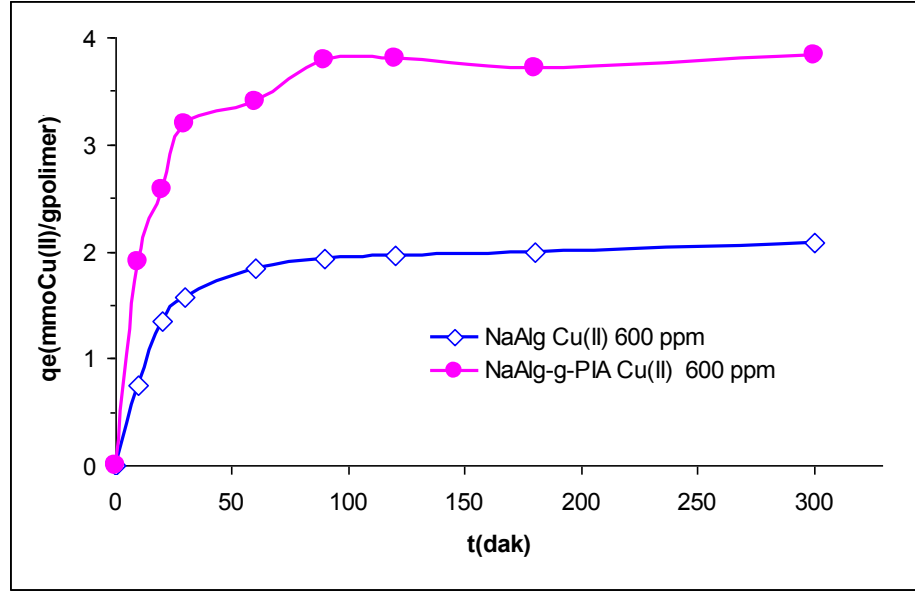
Şekil 4.28. NaAlg-g-PIA ile farklı konsantrasyonlarda Pb(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'nin konsantrasyona bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.27 ve 4.28’de ise adsorban olarak NaAlg-g-PIA’nın kullanılması durumunda farklı konsantrasyonlarda Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH’ın metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Kopolimer ile metal iyonu uzaklaştırılmasında aşırı kopolimerin yapısında bulunan H⁺ iyonları ile çözeltideki Cu(II) veya Pb(II) iyonları yer değiştirdiğinden pH değişimi daha belirgindir.



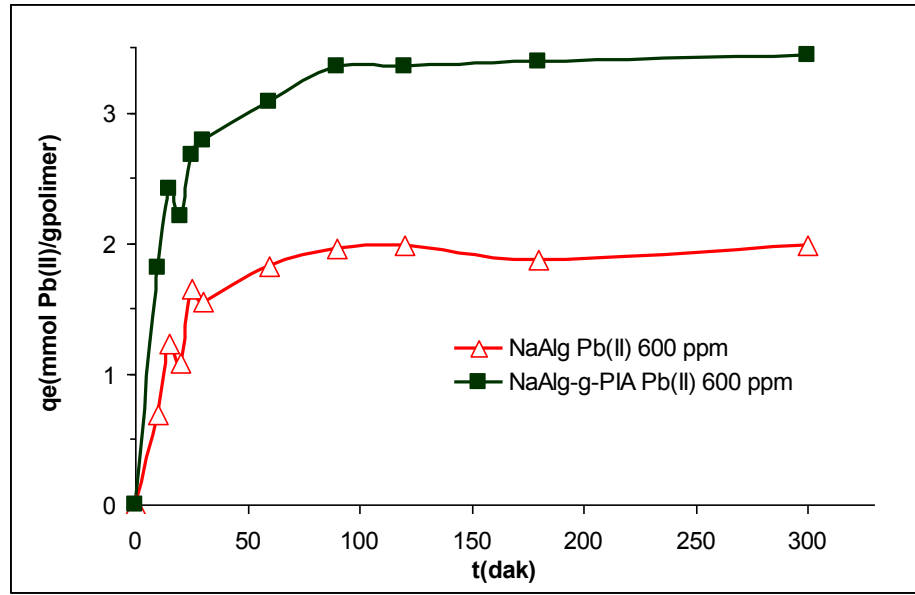
Şekil 4.29. NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile yarışmasız ortamda farklı konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltilerinden (25-600 ppm)metal iyonu uzaklaştırılmasında pH'ın konsantrasyona bağlı olarak değişiminin karşılaştırılması.

Adsorban olarak NaAlg ve NaAlg-g-PIA kullanıldığı durumda, farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) çözeltilerinden metal iyonu uzaklaştırılmasında pH değişiminin metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak değişiminin karşılaştırıldığı Şekil 4.29'da görüldüğü gibi NaAlg ile metal iyonu adsorbsiyonu sonrası pH hemen hemen değişmemişken aşırı kopolimeri ile pH değişimi daha belirgindir.



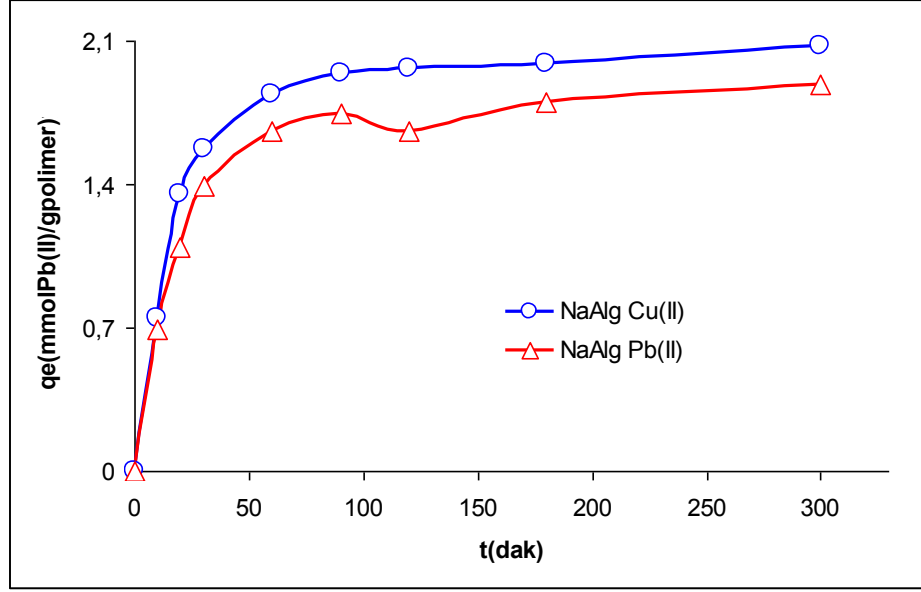
Şekil 4.30. NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile sulu çözümlerden (600 mg Cu(II)/L) bakır iyonlarının yarışmaz uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin zamanla değişimi.

Şekil 4.30'da NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile sulu çözümlerden (600 mg Cu(II)/L) bakır iyonlarının uzaklaştırılmasında, adsorbsiyon değerlerinin zamanla değişimi görülmektedir. NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında bakır iyonu tutma değerleri karşılaştırıldığında, kopolimerin bakır iyonu tutma değerlerinin (3,83 mmol Cu(II)/g polimer) belirgin bir şekilde NaAlg'in bakır iyonu tutma değerlerinden (2,08 mmol Cu(II)/g polimer) daha yüksek olduğu görülmektedir. NaAlg-g-PIA'nın fonksiyonel grup sayısı NaAlg'den daha fazla olduğu için metal uzaklaştırma kapasitesinin yüksek olması beklenen bir durumdur.



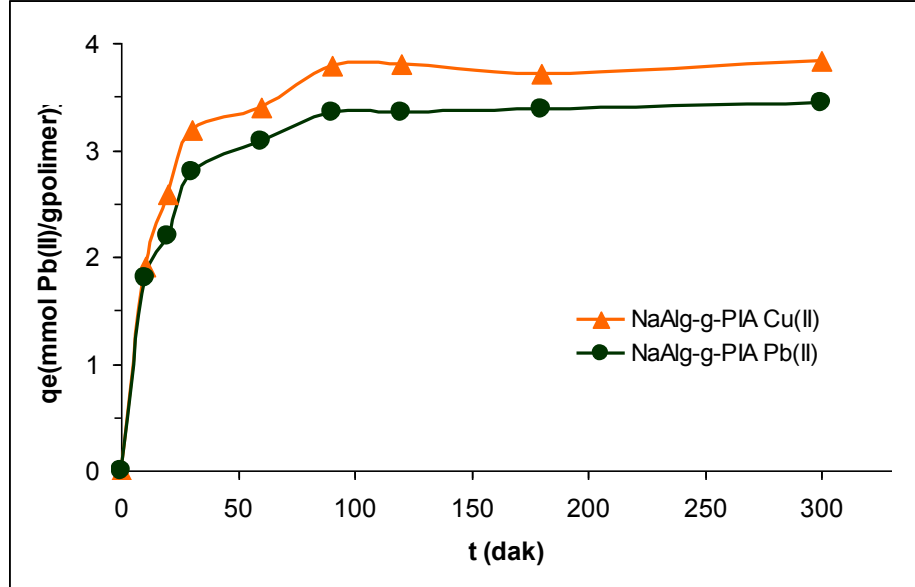
Şekil 4.31. NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile sulu çözeltiden (600 mg Pb(II)/L) kurşun iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin zamanla değişimi.

NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile kurşun asetat sulu çözeltisinden (600 mg Pb(II)/L) kurşun iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.31’de gösterilmiştir. NaAlg-g-PIA’nın Pb(II) uzaklaştırma kapasitesi (3,44 mmol Pb(II)/g polimer) NaAlg’in adsorbsiyon kapasitesinden (1,89 mmol Pb(II)/g polimer) daha yüksektir. Aşı kopolimerin adsorpsiyon kapasitesinin daha fazla oluşu, NaAlg üzerine adsorplanan PIA yan zincirindeki karboksil grupları nedeniyle adsorpsiyona katılan fonksiyonel grup miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.



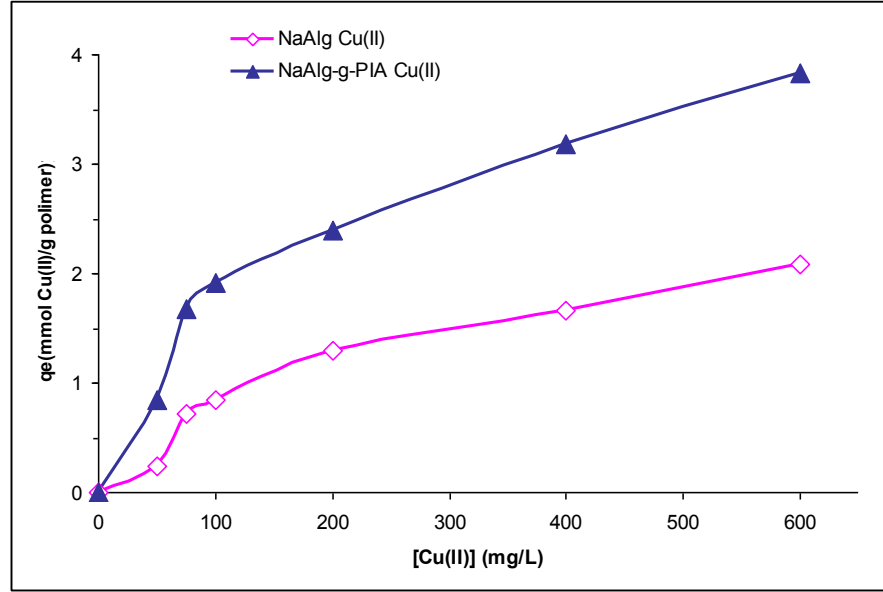
Şekil 4.32 NaAlg ile sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının yarışmasız ortamda uzaklaştırılmasında adsorbsiyonun değerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.32’de NaAlg’in sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını yarışmasız ortamda uzaklaştırma kapasitesi karşılaştırılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi NaAlg’in Cu(II) iyonlarını uzaklaştırma kapasitesi Pb(II) iyonlarını uzaklaştırma kapasitesinden biraz daha yüksektir. Yani NaAlg Cu(II) iyonlarına karşı daha seçimlidir.



Şekil 4.33. NaAlg-g-PIA ile sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının yarışmasız ortamda uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin karşılaştırılması.

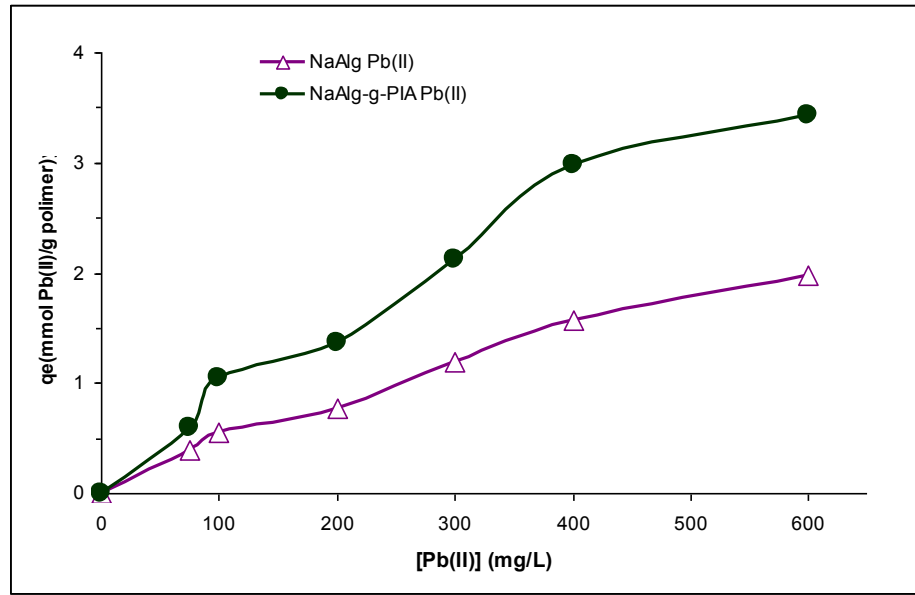
Şekil 4.33'te NaAlg-g-PIA'in sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını yarışmasız ortamda uzaklaştırma performansı karşılaştırılmıştır. NaAlg-g-PIA'nın sulu çözeltiden Cu(II) veya Pb(II) iyonu uzaklaştırma kapasiteleri arasında büyük bir fark olmamakla birlikte Cu(II) iyonu uzaklaştırma performansı Pb(II) uzaklaştırma kapasitesinde biraz daha fazladır.



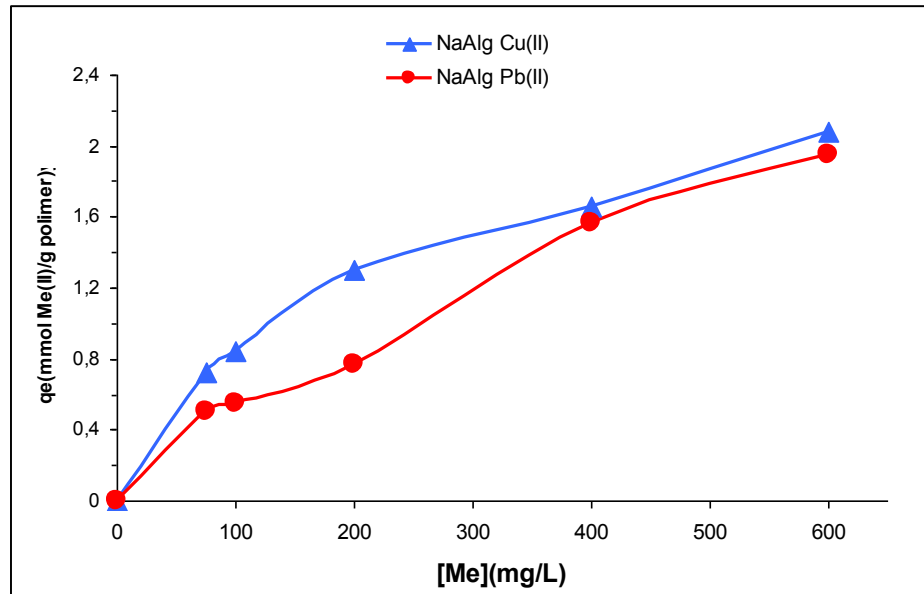
Şekil 4.34. NaAlg ve NaAlg-g-PIA polimerleri ile sulu çözeltiden Cu(II) metal iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorpsiyon değerlerinin metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.

Şekil 4.34 ve 4.35'de değişik konsantrasyonlarda Pb(II) ve Cu(II) iyonu içeren çözeltilerden (50-600 ppm), NaAlg ve NaAlg-g-PIA polimerleri ile metal iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorpsiyon değerlerinin çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi NaAlg-g-PIA'nın Cu(II) ve Pb(II) uzaklaştırma kapasitesi NaAlg'inkinden yüksektir.

Çözeltideki metal iyonu konsantrasyonunun artması ile beklendiği gibi adsorplanan metal iyonu miktarı artmıştır. 600 mg/L metal iyonu konsantrasyonunda sodyum aljinat ve aşu kopolimerin adsorpsiyon kapasiteleri arasında Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonları için kopolimer lehine sırasıyla 1,84 ve 1,82 kat fark tespit edilmiştir.



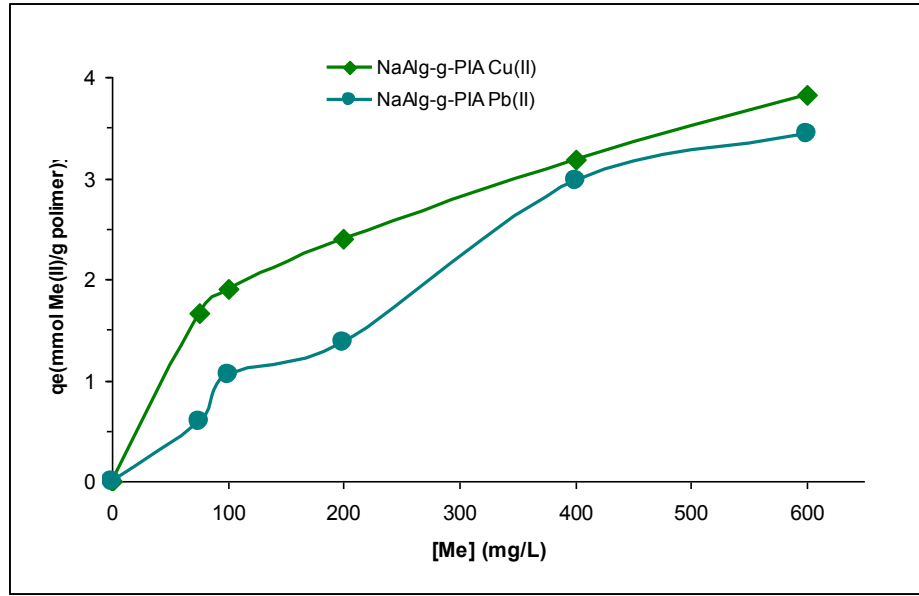
Şekil 4.35. NaAlg ve NaAlg-g-PIA polimerleri ile sulu çözeltiden Pb(II) metal iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon değerlerinin metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 4.36. NaAlg polimerinin sulu çözeltiden Cu(II) veya Pb(II) metal iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorbsiyon miktarının metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.

Şekil 4.36'de NaAlg'in metal iyonu uzaklaştırma performansının, metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Ortamda metal iyonu konsantrasyonu

arttıkça adsorblanan metal iyonu miktarı doygunluğa ulaşıncaya kadar artar daha sonra sabit kalır [14]. 400 mg/L metal iyonu konsantrasyonuna kadar adsorblanan metal iyonu miktarında çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu ile hızlı bir artış olmuş ancak bu değerden sonra artış biraz azalmıştır. Ortalama %2,4'lük pH azalması değerinden de görüleceği gibi özellikle 400 ve 600 mg/L gibi yüksek metal iyonu konsantrasyonunda NaAlg tarafından yarışmasız ortamda adsorplanan Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonu miktarları hemen hemen aynıdır.



Şekil 4.37. NaAlg-g-PIA polimerinin sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) metal iyonlarının yarışmasız uzaklaştırılmasında adsorpsiyon değerlerinin metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.

Şekil 4.37'de NaAlg-g-PIA'in metal iyonu uzaklaştırma değerinin, metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir. Şekil 10'da görüldüğü gibi metal iyonu başlangıç konsantrasyonu 400 mg/L değerine kadar arttıkça NaAlg-g-PIA'nın metal iyonu adsorplama performansı hızlı bir şekilde artmış, bu değerden sonra artış azalmıştır. Aşı kopolimerinin Pb^{+2} iyonu uzaklaştırma kapasitesinin Cu^{+2} 'ye göre çok az düşük olması iyon çapının yüksek olmasına bağlanabilir. Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının iyon yarıçapları sırasıyla 0,072 ve 0,120 nm'dir [8].

4.8.ADSORPSİYON KİNETİĞİ ÇALIŞMALARI

Tablo 4.12 ve 4.13’de NaAlg ve NaAlg-g-PIA’nın sırasıyla Cu(II) ve Pb(II) iyonu adsorpsiyonu kinetiğine ait sabitler verilmiştir. Her iki polimer için de regresyon katsayılarının karşılaştırılmasından adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci dereceden olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.12. NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile Cu(II) adsorpsiyonu kinetiğine ait sabitler ([Cu(II)]= 600 ppm, T=293 K)

Polimer	q _{ed} (mmol/g)	Yalancı-Birinci Dereceden		Yalancı-İkinci Dereceden		
		k ₁ (dak ⁻¹)	R ²	k ₂ (gmmol ⁻¹ dak ⁻¹)	q _{et} (mmol/g)	R ²
NaAlg	2,08	0,0173	0,8450	0,0349	2,17	0,9991
NaAlg-g-PIA	3,83	0,0246	0,6653	0,0305	3,94	0,9995

Tablo 4.13. NaAlg ve NaAlg-g-PIA ile Pb(II) adsorpsiyonu kinetiğine ait sabitler ([Pb(II)]: 600 ppm, T=293 K)

Polimer	q _{ed} (mmol/g)	Yalancı-Birinci Dereceden		Yalancı-İkinci Dereceden		
		k ₁ (dak ⁻¹)	R ²	k ₂ (gmmol ⁻¹ dak ⁻¹)	q _{et} (mmol/g)	R ²
NaAlg	1,98	0,0230	0,5790	0,0444	2,04	0,9964
NaAlg-g-PIA	3,44	0,0229	0,8944	0,0330	3,55	0,9996

Tablo 4.14. NaAlg ve NaAlg-g-PIA için Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri ([Me(II)]: 50,75, 100, 200,300, 400 ve 600 ppm)

Polimer ve Adsorplanan Metal İyonu	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	K _L (mmol/L)	Q _o (mmol/g)	R ²	K _f (mmolL/g)	1/n	R ²
NaAlg-Cu(II)	322,70	3,25	0,7880	0,0370	0,66	0,7104
NaAlg-g-PIA – Cu(II)	65,19	4,08	0,9799	0,4400	0,35	0,7837
NaAlg-Pb(II)	189,12	2,74	0,9299	0,0877	0,51	0,7945
NaAlg-g-PIA – Pb(II)	67,71	3,68	0,9420	0,3800	0,39	0,7212

Tablo 4.14’te NaAlg ve NaAlg-g-PIA için Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri verilmiştir. NaAlg ve NaAlg-g-PIA’nın Langmuir İzotermi regresyon katsayısı (R²) Freundlich İzotermi regresyon katsayısından (R²) büyüktür. Tablodan da görüldüğü gibi deneysel sonuçlar Langmuir izoterm eşitliğine oldukça uygundur.

4.9.DESORPSİYON ÇALIŞMALARI

Tablo 4.15. NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın Cu(II) iyonu desorbsiyonu değerleri.

	C (ppm)	q_e (mmol Cu ⁺² /g polimer)	Desorbe edilen miktar (mmol Cu ⁺² /g polimer)	Desorbe edilen Cu(II) %
NaAlg	50	0,24	0,18	72
	75	0,72	0,45	63
	100	0,84	0,80	95
	200	1,30	1,07	82
	400	1,66	1,55	93
	600	2,08	1,95	94
NaAlg-g-PIA	50	0,85	0,80	94
	75	1,67	1,67	100
	100	1,94	1,92	99
	200	2,40	2,04	85
	400	3,18	3,05	96
	600	3,83	3,85	100

Tablo 4.16. NaAlg ve NaAlg-g-PIA'nın Pb(II) iyonu desorbsiyonu değerleri.

	C (ppm)	q_e (mmol Pb ⁺² /g polimer)	Desorbe edilen miktar (mmol Pb ⁺² /g polimer)	Desorbe edilen Pb(II) %
NaAlg	75	0,50	0,30	60
	100	0,55	0,42	76
	200	0,77	0,68	88
	300	1,20	1,09	91
	400	1,57	1,16	74
	600	1,98	1,03	52
NaAlg-g-PIA	75	0,60	0,44	73
	100	1,05	1,08	100
	200	1,37	1,20	88
	300	2,13	2,14	100
	400	2,98	2,73	92
	600	3,44	3,24	94

Desorbsiyon işlemi adsorblanan metallerin geri kazanılması ve adsorbanın tekrar kullanılabilmesi açısından önem taşımaktadır. [14]. Adsorban maddelerin tekrar kullanılabilirliğini kontrol etmek amacıyla çeşitli çalışmalarda [156, 157] adsorbsiyon-desorbsiyon işlemi birkaç kez tekrarlanmış ve adsorbsiyon kapasitesinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Papageorgiou ve çalışma arkadaşları [156] kalsiyum aljinat ile sulu çözeltiden Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını uzaklaştırmış ve metal tutmuş küreleri 450 mL, 0,1 M HCl kullanarak desorbe etmiş ve desorpsiyon değerinin % 97'den daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Desorbsiyon işlemi, metal iyonu adsorplamış sodyum aljinat ve aşı kopolimerin 1 M HCl çözeltisi içinde oda sıcaklığında 24 saat süre karıştırılarak bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Metal adsorplamış NaAlg ve NaAlg-g-PIA kullanılarak adsorbe edilen Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanım miktarları ve desorbsiyon yüzdeleri Tablo 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. Her iki tabloda da görüldüğü gibi NaAlg-g-PIA'nın metal iyonu desorpsiyon %'si NaAlg'ın metal iyonu desorpsiyon %'sinden daha yüksektir.

Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarını adsorplamış sodyum aljinattan ortalama metal iyonu desorpsiyon değerleri sırasıyla ortalama %83 ve % 80 olarak belirlenmiştir. Metal adsorplamış aşı kopolimerinden Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonu desorpsiyon %'leri sırasıyla ortalama 96 ve 92 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç graft kopolimerin tekrar kullanılabilirliğinin bir göstergesidir.

5) TARTIŞMA VE SONUÇ

NaAlg üzerine IA aşılansarak NaAlg-g-PIA'nın sentezlendiği bu çalışmada NaAlg, IA, CAN ve HNO₃ konsantrasyonunun aşı reaksiyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen aşı kopolimeri şişme denge değeri tayini, FTIR, DSC, XRD ve SEM EDS metodları ile karakterize edilmiştir. NaAlg'in viskozite ortalama molekül ağırlığı tayini Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak 225000 g/mol olarak tespit edilmiştir.

NaAlg miktarının artışı ile graft yüzdesinde düşüş gözlenirken genel olarak IA, HNO₃ ve CAN konsantrasyonunun artışı ile graft yüzdesi artmış fakat daha yüksek konsantrasyonlarda graft yüzdesinde literatür bilgileri ile uyumlu olarak azalma gözlenmiştir.

Çapraz bağlayıcıların graft yüzdesi üzerine etkisi incelenmiş ve GA ve HA ile çapraz bağlanma sonrası graft yüzdesinde önce düşüş gözlenmiştir. GA konsantrasyonunun artışı ile graft yüzdesi artarken HA konsantrasyonunun artışı ile graft yüzdesinin düştüğü gözlenmiştir. Bu durum GA ve HA'nın çapraz bağlanma mekanizmalarının farklı olmasından kaynaklanabilir.

Yapılan incelemeler sonucunda %41'lik graft yüzdesini sağlayan optimum reaksiyon şartları 1 g NaAlg için; [IA]=0.24 M, [CAN]=2x10⁻² M ve [HNO₃]=6x10⁻² M olarak tespit edilmiştir.

Sentezlenen aşı kopolimerlerinin destile suda şişme denge değeri tayinleri de yapılmış olup NaAlg miktarının aşı kopolimerinin şişme denge değerini hemen hemen değiştirmedeği gözlenirken diğer parametrelerin değişmesi şişme denge değerlerinde dalgalanmalar meydana getirmiştir. Bu durum NaAlg zerine aşılanan PIA yan zincir uzunluğu ve sıklığının farklı olmasına atfedilmiştir.

GA ve HA ile çapraz bağlanmış NaAlg-g-PIA aşı kopolimerlerinin şişme denge değerlerinin çapraz bağ yoğunluğunun artışı ile bekleneceği gibi azaldığı gözlenmiştir.

NaAlg, PIA ve NaAlg-g-PIA'nın DSC eğrileri incelenmiş fakat camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilememiştir. NaAlg, IA, CAN ve HNO₃ konsantrasyonunun aşırı kopolimerinin termal davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. NaAlg'in DSC eğrisinde bozunmaya karşılık gelen ve tepe noktaları 215.9, 231.7 ve 251.7 °C olan üçlü bir ekzoterm tespit edilmiştir. NaAlg-g-PIA aşırı kopolimerinin DSC eğrisinde ise ilki 175-205 °C arasında besleme bileşimine bağlı olarak ve muhtemelen PIA yan zincirinden kaynaklanan bir ekzoterm varlığı ile ikincisi NaAlg'in bozunmasına atfedilen üçlü ekzoterm 240-256 °C arasında tek bir ekzoterm olarak ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

Aşırı kopolimerinin XRD incelemelerinde, sadece amorf yapıya özgü yaygın bir omuza sahip olduğu gözlenmiştir. NaAlg-g-PIA'nın FTIR spektrumunda 1723 cm⁻¹'de bir bandın bulunması yapıda IA'nın varlığını göstermektedir. Metal tutmuş (NaAlg-g-PIA-Me) 'nin FTIR spektrumunda ise 1723 cm⁻¹'deki asit karboniline ait bandın yok olduğu tespit edilmiştir.

NaAlg ve aşırı kopolimerinin SEM incelemesinde NaAlg'in aşırı kopolimerinden daha uniform bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. SEM EDS incelemesinde NaAlg'deki Na⁺ ile CAN'daki Ce⁴⁺'ün tamamen yer değiştirdiği, ancak metal iyonu adsorpsiyonu sırasında Ce⁴⁺-Cu²⁺/Pb²⁺ yer değişiminin tamamen gerçekleşmediği ve bir miktar Ce⁴⁺'nin hala mevcut olduğu tespit edilmiştir.

Metal iyonu adsorpsiyonu metal iyonu çözelti konsantrasyonu ve süreye bağlı olarak incelenmiştir. Metal iyonu konsantrasyonunun artışı ile adsorplanan metal iyonu miktarının arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği incelemesi sonucu her iki adsorban için adsorpsiyon kinetiğinin "yalancı-ikinci dereceden" olduğu ve adsorpsiyon işleminin Langmuir İzotermi'ne uygun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca NaAlg-g-PIA'nın metal adsorpsiyonu kapasitesinin NaAlg'inkinden 1.8 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Metal iyonu adsorplamış NaAlg ve aşırı kopolimerinin rejenerasyon çalışmaları yapılmış ve aşırı kopolimerinin rejenerasyon %'sinin (ortalama %94) NaAlg'inkinden (ortalama %82) daha yüksek olduğu ve NaAlg-g-PIA'nın adsorban olarak defalarca kullanılabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak NaAlg üzerine mol başına iki adet $-COOH$ grubu içeren IA'nın aşılınması ile amaçlanan hem yüksek adsorpsiyon kapasiteli hem de yüksek oranda rejenere edilebilen aşı kopolimeri sentezi hedefine ulaşılmıştır. Sonraki çalışmada aynı başlatıcı sistemi ile graft substratı olarak doğal birer polimer olan selüloz, kitosan ve sodyum aljinatın; vinil monomeri olarak da akrilik asit ve itakonik asidin kullanımı ile elde edilecek aşı kopolimerlerinin metal iyonu ve boyar madde uzaklaştırma kapasiteleri karşılaştırılacaktır.

KAYNAKLAR

1. ISIKLAN, N., KURSUN, F., INAL, M., 2009, Graft Copolymerization of Itaconic Acid onto Sodium Alginate Using Ceric Ammonium Nitrate as Initiator, *Inc. J Appl Polym Sci.*, 114, 40-48.
2. GURDAG, G., YASAR, M., GURKAYNAK, M.A., 1997, Graft copolymerization of acrylic acid on cellulose: Reaction kinetics of copolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66 (5), 929-934.
3. MAXIM, K., VALERI, K., YURI, K., 2008, Comparative equilibrium studies of sorption of Pb(II) ions by sodium and calcium alginate, *Journal of Environmental Sciences*, 20, 827-831.
4. ROCHER, V., SIAUGUE, J.M., CABUIL, V., BEE, A., 2008, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads, *Water Research*, 42, 1290-1298.
5. RIVAS, B.L., VILLEGAS, S., RUF, B., 2006, Synthesis of water-insoluble functional copolymers containing amide, amine, and carboxylic acid groups and their metal-ion-uptake properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, 3266-3274.
6. LIU, C., RENBI, B., HONG, L., 2006, Diethylenetriamine-grafted poly(glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption, *J. Colloid Interf. Sci.*, 303, 99-108.
7. GUCLU, G., GURDAG, G., OZGUMUS, S., 2003, Competitive removal of heavy metal ions by cellulose graft copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 2034-2039.
8. ÇAVUŞ, S., GÜRDAĞ, G., YAŞAR, M., GÜÇLÜ, K., GÜRKAYNAK, M.A., 2006, The competitive heavy metal removal by hydroxyethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) copolymer and its sodium salt: The effect of copper content on the adsorption capacity, *Polym. Bull.*, 57, 445-456.
9. KHALIL, M.I., FARAG, S., 1998, Utilization of some starch derivatives in heavy metal ions removal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 45-50.
10. KELES, S., GÜÇLÜ, G., 2006, Competitive removal of heavy metal ions by starch-graft-acrylic acid copolymers, *Polym. Plast. Technol.*, 45, 365-371.
11. NGAH, W.S.W., KAMARI, A., KOAY, Y.J., 2004, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads, *Int. J. Biol. Macromol.*, 34, 155-161.
12. SUN, S.L., WANG A.Q., 2006, Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions, *J. Hazard. Mater.*, B131, 103-111.
13. RAWAT, N.S., RANJANA, SINGH, D., 1991, Characteristic adsorption of aqueous Pb(II) in bituminous coal, *Indian J. Environ. Prot.*, 13(3), 193-197.
14. GUPTAA, S.S., BHATTACHARYYA, K.G., 2005, Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II), *Applied Clay Science*, 30, 199-208.
15. HO, Y.S., OFOMAJA, A.E., 2006, Kinetic studies of copper ion adsorption on palm kernel fibre, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1796-1802.
16. CAMP R.T., 1964, *Water and its Impurities*, 2nd Ed. Reinhold, New York.
17. RAO C.S., 1992, *Environmental Pollution Control Engineering*, Wiley Eastern Limited, New Delhi, 313-329.
18. PATHAK, T.S., KIM, J.S., LEE, S.J., BAEK, D.J., PAENG, K.J., 2008, Preparation of Alginic Acid and Metal Alginate from Algae and their Comparative Study, *J. Polym. Environ.*, 16, 198-204.

19. JANG, L.K., NGOYEN, D., GEESEY, G.G., 1995, Selectivity of alginate gel for Cu vs Co, *Water Res.*, 29(1), 307-313.
20. KRISHNAMOORTHY, S., MAL, D., SINGH, R.P., 2007, Characterization of graft copolymer based on polyacrylamide and dextran, *Carbohydrate Polymers*, 69, 371-377
21. TAŞDELEN, B., KAYAMAN-APOHAN, N., MİSİRLİ, Z., GÜVEN, O., BAYSAL, B.M., 2005, Preparation, characterization, and drug-release properties of poly(*N*-isopropylacrylamide) microspheres having poly(itaconic acid) graft chains, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 1115-1124.
22. BAJPAI, S.K., TANKHIWALE, R., 2006, Investigation of water uptake behavior and stability of calcium alginate/chitosan bi-polymeric beads: Part-1, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 645-658.
23. CHING, A.L., LIEW, C.V., CHAN, L.W., HENG, P.W.S., 2008, Modifying matrix micro-environmental pH to achieve sustained drug release from highly laminating alginate matrices, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 33, 361-370.
24. KELCO, A., 1992, Alginate products for scientific water control, *Division of Merck & Co. Inc.*, Third ed., England, 193-212.
25. FUNDUEANU, G., NASTRUZZI, C., CARPOV, A., DESBRIERES, J., RINAUDO, M., 1999, Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods, *Biomaterials*, 20, 1427-1435.
26. GRANT, G.T., MORRIS, E.R., REES, D.A., SMITH, P.J.C., THOM, D., 1973, Biological Interaction Between Polysaccharides and Divalent Cations: the Egg Box Model, *FEBS Lett.*, 32, 195-198.
27. BELITZ, H.D., GROSCH, W., 1999, *Food Chemistry*. Berlin: Springer. 992.
28. WALDMAN, A.S., SCHECHINGER, L., GOVINDARAJOO, G., NOWICK, J.S., PIGNOLET, L.H., 1998, The alginate demonstration: polymers, food science, and ion Exchange, *Journal of Chemical Education*, 75(11), 1430-1431.
29. DURSUN, O., 2005, *İndometasinin, gluteralehit ile çapraz bağlanmış NaAlg ve poli(vinil alkol)/NaAlg mikrokürelerden kontrollü salımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
30. LIU, Y., YANG, L., LI, J., 2005, Grafting of methyl methacrylate onto sodium alginate initiated by potassium ditelluratoargentate(III), *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 1688-1694.
31. PATHAK, T.S., KIM, J.S., LEE, S.J., BAEK, D.J., PAENG, K.J., 2008, *J. Polym. Environ.*, 16, 198-204.
32. SEIFERT, D.B., PHILLIPS, J.A., 1997, *Biotechnol. Prog.*, 13, 569-576.
33. BADWAN, A.A., ABUMALOOH, A., SALLAM, E., ABUHALAF, A., JAWAN, O., 1985, A sustained release drug delivery system using calcium alginate beads, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 11, 239-256.
34. RENKEN, A., HUNKELER, D., 2007, Polyvinylamine-based capsules: A mechanistic study of the formation using alginate and cellulose sulphate, *Journal of Microencapsulation*, 24, 323-336.
35. YOSHIOKA, T., TSURU, K., HAYAKAWA, S., OSAKA, A., 2003, Preparation of alginic acid layers on stainless-steel substrates for biomedical applications, *Biomaterials*, 24, 2088-2894.
36. LOHMANN, D.D, 1992, Biodegradable polymers and additives in agricultural controlled release systems, *In J. Kopecek (Ed.). Proc. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Matre*, 19, 170-171.

37. TSUJI, K., 1995, *Handbook of biodegradable plastics: Applications to pesticide slow release systems*, In Y. Dohi (Ed.) 556-566, Tokyo: MTS.
38. MARTINSEN, A., SKJAK-BRAEK, G., SMIDSRØD, O., 1989, Alginate as immobilization material. I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beads, *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 79-89.
39. TRIPATHY, T., KARAMAKAR, N.C., SINGH, R.P., 2001, Development of Novel Polymeric Flocculant Based on Grafted Sodium Alginate for the Treatment of Coal Mine Wastewater, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 375-382.
40. YADAV, M., SAND, A., BEHARI, K., 2010, Synthesis And Characterization Of Graft Copolymer (Alginate-G- Poly(N,N-Dimethylacrylamide), *Chinese Journal of Polymer Science*, 28(5), 673-683.
41. İŞIKLAN, N., İNAL, M., YİĞİTOĞLU, M., 2008, Synthesis and Characterization of Poly(N-Vinyl-2- Pyrrolidone) Grafted Sodium Alginate Hydrogel Beads for the Controlled Release of Indomethacin, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 481-493.
42. YANG, S., LIU, G., CHENG, Y.G., ZHENG, Y., 2009, Electroresponsive Behavior of Sodium Alginate-g-Poly(acrylic acid) Hydrogel Under DC Electric Field, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46, 1078-1082.
43. İŞIKLAN, N., KURŞUN, F., İNAL, M., 2010, Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide, *Carbohydrate Polymers*, 79, 665-672.
44. YADAV, M., MISHRA, D.K., SAND, A., BEHARI, K., 2011, Modification of alginate through the grafting of 2-acrylamidoglycolic acid and study of physicochemical properties in terms of swelling capacity, metal ion sorption, flocculation and biodegradability, *Carbohydrate Polymers*, 84, 83-89.
45. *Itaconic acid*, [http://en.wikipedia.org/wiki/Itaconic acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Itaconic_acid). [Ziyaret Tarihi:15 Nisan 2011]
46. WEAST, R.C., 1972, *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed.; Chemical Rubber Co.: Cleveland, OH.
47. LAREZ, C., CANELON, F., MILLAN, E., KATIME, I., 2002, Interpolymeric complexes of poly(itaconic acid) and chitosan, *Polym. Bull.*, 48, 361-366.
48. LOCK, M.R., EL-AASER, M.S., KLEIN, A., VANDERHOFF, J.W., 1990, Investigation of the persulfate/itaconic acid interaction and implications for emulsion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 2129-2140.
49. MARVEL C.S., SHEPHERD T.H., 1959, Polymerization reactions of itaconic acid and some of its derivatives, *J. Org. Chem.*, 24, 599-605.
50. TATE B.E., 1967, Polymerization of itaconic acid and derivatives, *Adv. Polym. Sci.*, 5, 214-232.
51. MARVELL, C.S., SHEPPERD, T.H., 1959, *J. Am. Chem. Soc.*, 24, 599.
52. BRAUN, D., EL SAYED, I.A.A., 1966, *Makromol Chem.*, 96, 100-121.
53. NAGAI, S., YOSHIDA, K., 1960, *Chem High Polym Jpn*, 17, 746.
54. CHOI, H.M., 1992, Nonformaldehyde polymerization-crosslinking treatment of cotton fabrics for improved strength retention, *Textile research journal*, 62, 614-618.
55. SAABA, M.W., MOKHTAR, S.M., 2002, Chemical Induced Graft Copolymerization of Itaconic Acid onto Cellulose Fibers, *Polym. Test.*, 21, 337-343.

56. MOSTAFA, T., NAGUIB, H., SABAA M., MOKHTAR, S., 2005, Graft copolymerization of itaconic acid onto chitin and its properties, *Polym. Int.*, 54, 221-225.
57. COŞKUN, R., SOYKAN, C., SAÇAK, M., 2006, Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 599-608.
58. TAŞDELEN, B., KAYAMAN-APOHAN, N., MISIRLI, Z., GÜVEN, O., BAYSAL, B.M., 2005, Preparation, Characterization, and Drug-Release Properties of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microspheres Having Poly(Itaconic Acid) Graft Chains, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 1115-1124.
59. ASMAN, G., ŞANLI, O., TUNCEL, D., 2008, In Vitro Release of Salicylic Acid through Poly(vinylalcohol-g-itaconic acid) Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 3291-3299.
60. PESETSKII, S.S., JURKOWSKI, B., MAKARENKO, O.A., 2002, Free Radical Grafting of Itaconic Acid and Glycidyl Methacrylate onto PP Initiated by Organic Peroxides, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 64-72.
61. PULAT, M., BABAYİĞİT, D., 2001, Surface modification of PU membranes by graft copolymerization with acrylamide and itaconic acid monomers, *Polymer Testing*, 20, 209-216.
62. SAÇAK, M., 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara.
63. ARSLAN, M., 2000, *Cu(II) iyonlarının 4-vinil piridin asılanmış poli (etilen teraftalat) lifler üzerine adsorpsiyon özelliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi.
64. COŞKUN, R., 2003, *Benzoil peroksit yardımıyla poli(etilen teraftalat) (PET) lifler üzerine akril amid/itakonik asit monomer karışımının ası kopolimerizasyonu*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
65. BHATTACHARYA, A., MISRA, B.N., 2004, Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 767-814.
66. WOJNAROVITS, L., FÖLDVARY, C.M., TAKACS, E., 2010, Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: A review, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 848-862.
67. LIU, Y., YANG, L., LI, J., SHI, Z., 2005, Grafting of Methyl Methacrylate onto Sodium Alginate Initiated by Potassium Ditelluratoargentate(III), *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 1688-1694.
68. LIANG, J., NI, P., ZHANG, M., YU, Z., 2004, Graft Copolymerization of (Dimethylamino)Ethyl Methacrylate onto Chitosan Initiated by Ceric Ammonium Nitrate, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 41(6), 685-696.
69. SHAH, S.B., PATEL, C.P., TRIVEDI, H.C., 1994, *Angew. Makromol. Chem.*, 214, 75.
70. SHAH, S.B., PATEL, C.P., TRIVEDI, H.C., 1994, *High Perform. Polym.*, 6, 193.
71. RADHAKRISHNAN, N., LAKSHMINARAYANA, Y., DEVI, S.U., SRINIVASAN, K.S.V., 1994, Studies on the Graft Copolymerization of Acrylonitrile Onto Sodium Alginate, *J. Macromol. Sci. Part A*, 31(5), 581-591.
72. WU, G.S., HOU, S.Z., CHEN, Y.Q., 1993, *Yingyong Huaxue*, 10, 51.
73. WU, G.S., LI, S.Z., WU, Z.P., 1995, *Shiyong Huagong*, 24, 793.
74. BLAIR, H. S., LAI, K.M., 1982, *Polymer*, 23, 1838.

75. SHAH, S.B., PATEL, C.P., TRIVEDI, H.C., 1994, Fenton's reagent-initiated graft copolymerization of acrylonitrile onto sodium alginate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51(8), 1421-1426.
76. WANG, S.X., SUN, H.W., LIU, Y.H., 1996, *J. Hebei Univ. Nat. Sci. Ed.*, 16, 24.
77. ATHAWALE V.D., VIDYAGUARI, 1998, *Starch /Stärke*, 50(10), 426-431.
78. KUBOTA, H., SUKA, I.G., KURODA, S.I., KONDO, T., 2001, Introduction of stimuli- responsive polymers into regenerated cellulose films by means of photo grafting, *Eur. Polym. J.*, 37, 1367-1372.
79. IRWAN, G.S., AOYAMA, Y., KURODA, S.I., KUBOTA, H., KONDO, T., 2004, Characteristics of acrylic acid-grafted polyethylene prepared by photografting using mixed solvents consisting of water and organic solvent, *Eur. Polym. J.*, 40, 171-179.
80. SHUKLA, S.R., ATHALYE, A.R., 1994, Graft-copolymerization of glycidyl methacrylate onto cotton cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 279-288.
81. KUBOTA, H., SHIGEHISA, Y., 1995, Introduction of amidoxime groups into cellulose and its ability to adsorb metal ions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 147-151.
82. KHAN, F., 2004, Photoinduced graft-copolymer synthesis and characterization of methacrylic acid onto natural biodegradable lignocellulose fiber, *Biomacromolecules*, 5, 1078-1088.
83. COSNIER, S., FOLOGEA, D., SZUNERITS, S., MARKS, R.S., 2000, Poly(dicarbazole-N- hydroxysuccinimide) film: a new polymer for the reagentless grafting of enzymes and redox mediators, *Electrochem. Commun.*, 2, 827-831.
84. KUMAR, V., BHARDWAY, Y.K., RAWAT, K.P., SABHARWAL, S., 2005, Radiation-induced grafting of vinylbenzyltrimethylammonium chloride (VBT) onto cotton fabric and study of its anti-bacterial activities, *Radiat. Phys. Chem.*, 73, 175-182.
85. GOEL, N.K., RAO, M.S., KUMAR, V., BHARDWAJ, Y.K., CHAUDHARI, C.V., DUBEY, K.A., SABHARWAL, S., 2009, Synthesis of antibacterial cotton fabric by radiation- induced grafting of [2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (MAETC) onto cotton, *Radiat. Phys. Chem.*, 78, 399-406.
86. ROY, D., SEMSARILAR, M., GUTHRIE, J.T., PERRIER, S., 2009, Cellulose modification by polymer grafting: a review, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2046-2064.
87. US Geological Survey, 2004, *Minerals commodity summaries*, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity>.
88. PAGLIUCA, A., MUFTI, G.J., 1990, Lead Poisoning: an age-old problem, *British Medical Journal*, 300, 830.
89. ROWBOTHAM, A.L., LEVY, L.S., SHUKER, L.K., 2000, Chromium in the environment: an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects, *Journal of Toxicology and Environmental Health B*, 3, 145-178.
90. IARC, 1990, Chromium, Nickel and Welding. International Agency for Research on Cancer, *Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans*, 49, Lyon.
91. FRIBERG, L.I., 1985, Rationale of biological monitoring of chemicals with special reference to metals, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 46(11), 633-642.

92. WEISS, B., LANDRIGAN, P.J., 2000, The developing brain and the environment: an introduction, *Environmental Health Perspectives*, 108, 373-374.
93. THEOPHANIDES, T., ANASTASSOPOULOU, J., 2002, Copper and carcinogenesis, critical reviews, *Oncology/Haematology*, 42(1), 57-64.
94. KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W.H., BABEL, S., 2006, Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83-98.
95. WANG, Y.H., LIN, S.H., JUANG, R.S., 2003, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 102(2-3), 291-302.
96. O'CONNELL, D.W., BIRKINSHAW, C., O'DWYER, T.F., 2008, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresource Technology*, 99, 6709-6724.
97. O'COONEY, D., 1998, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 9-25.
98. CİFCİ, C., POLAT, S., 2009, *Pure and Applied Chemistry*, 46, 682-687.
99. CHEN, P., LIE, D., WANG, L., WU, S., ZHANG, B., 2002, Dried waste activated sludge as biosorbents for metal removal: adsorptive characterization and prevention of organic leaching, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 657-662.
100. CHEN, J., TENDEYONG, F., YIACOUMI, S., 1997, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1433-1439.
101. IBANEZ, J.P., UMETSU, Y., 2002, Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake, *Hydrometallurgy*, 64, 89-99.
102. PANDEY, A.K., PANDEY, S.D., MISRA, V., 2002, Removal of Toxic Metals from Leachates from Hazardous Solid Wastes and Reduction of Toxicity to Microtox by the Use of Calcium Alginate Beads Containing Humic Acid, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52, 92-96.
103. BAILEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA, R.M., ADRIAN, D.D., 1999, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Wat. Res.*, 33(11), 2469-2479.
104. ARICA, M.Y., BAYRAMOGLU, G., YILMAZ, M., BEKTAS, S., GENÇ, Ö., 2004, Biosorption of Hg^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*, *Journal of Hazardous Materials*, B109, 191-199.
105. ONAL, S., BAYSAL, S.H., OZDEMİR, G., 2007, Studies on the applicability of alginate-entrapped *Chryseomonas luteola* TEM 05 for heavy metal biosorption, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 417-420.
106. AKSU, Z., EGRETLİ, G., KUTSAL, T., 1998, A comparative study of copper(II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column, *Process Biochemistry*, 33(4), 393-400.
107. JEON, C., NAH, I.W., HWANG, K.Y., 2007, Adsorption of heavy metals using magnetically modified alginic acid, *Hydrometallurgy*, 86, 140-146.
108. GOTOH, T., MATSUSHIMA, K., KIKUCH, K.I., 2004, Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads, *Chemosphere*, 55(1), 57-64.
109. DHAKALA, P., GHIMIREA, K.N., INOUE, K., YANO, M., MAKINO, K., 2005, Acidic polysaccharide gels for selective adsorption of lead (II) ion, *Separation and Purification Technology*, 42, 219-225.

110. SEBASTIAN, N., GEORGE, B., MATHEW, B., 1998, Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies, *Polymer Degradation and Stability*, 60, 371-375.
111. AKKAYA, A., USLAN, A.H., 2010, Sequential immobilization of urease to glycidyl methacrylate grafted sodium alginate, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 67, 195-201.
112. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy. [Ziyaret Tarihi: Mayıs 2011]
113. *Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*.
114. http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/molekuler_agirliklar.htm [Ziyaret Tarihi: . Mayıs 2011]
115. SEN, G., SINGH, R.P., PAL, S., 2010, Microwave-Initiated Synthesis of Polyacrylamide Grafted Sodium Alginate: Synthesis and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 63-71.
116. MOSTAFA, T.B., NAGUIB, H.F., SABAA, M.W., MOKHTAR, S.M., 2005, Graft copolymerization of itaconic acid onto chitin and its properties, *Polym. Int.*, 54(1), 221-225.
117. BEHARI, K., PANDEY, P.K., KUMAR, R., TAUNK, K., 2001, Graft copolymerization of acrylamide onto xanthan gum, *Carbohydr. Polym.*, 46, 185-189.
118. BANERJEE, J., KUMAR, R., SRIVASTAVA, A., BEHARI, K., 2006, Graft copolymerization of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonic acid onto carboxymethylcellulose (sodium salt) using bromate/thiourea redox pair, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100(1), 26-34.
119. MOKHTAR, S.M., MOSTAPHA, T.B., SABAA, M.W., *J. Polym. Plastics Technol. Eng.*, in press.
120. POURJAVADI, A., FARHADPOUR, B., SEIDI, F., 2008, Synthesis and Investigation of Swelling Behavior of Grafted Alginate/Alumina Superabsorbent Composite, *Starch/Stärke*, 60, 457-466.
121. FUNDUEANU, G., NASTRUZZI, C., CARPOV, A., DESBRIERES, J., RINAUDO, M., 1999, Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods, *biomaterials*, 20, 1427-1435.
122. SHARMA, B.R., KUMAR, V., SONI, P.L., 2003, Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto *Cassia tora* Gum with Ceric Ammonium Nitrate–Nitric Acid as a Redox Initiator Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 129-136.
123. SOOD, D.S., KISHORE, J., MISRA, B.N., 1985, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 22, 263.
124. VIJAYAKUMAR, M.T., REDDY, C.R., JOSEPH, K.T., 1985, Grafting of poly(glycidyl methacrylate) onto alginic acid, *Eur. Polym. J.*, 21(4), 415-419.
125. VARMA, L.K., SINGH, O.P., SANDLE, N.K., 1983, *Angew. Makromol. Chem.*, 119, 183.
126. ERDİNÇ, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler.
127. LHREZ, C., CANELON, V.F., MILLHN, E., PERDOMO G., KATIME, I., 2002, New results on the polymerisation of the itaconic acid in aqueous medium, *Polymer Bulletin*, 49, 119-126.
128. SUGAMA, T., COOK, M., 2000, Poly(itaconic acid)-modified chitosan coatings for mitigating corrosion of aluminum substrates, *Progress in Organic Coatings*, 38, 79-87.

129. CHANDIA, N.P, MATSUHIRO, B. , VASQUEZ, A. E. 2001, Alginic acids in *Lessonia trabeculate*, characterization by formic acid hydrolysis and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymer*, 46, 81–87
130. SABAA, M.W., MOKHTAR, S.M., 2002, Chemically induced graft copolymerization of itaconic acid onto cellulose fibers, *Polymer Testing*, 21, 337-343.
131. NAGUIB, H.F., 2002, Chemically Induced Graft Copolymerization of Itaconic Acid onto Sisal Fibers, *Journal of Polymer Research*, 9, 207-211.
132. WANG, W., WANG, A., 2010, Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly(sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone, *Carbohydrate Polymers*, 80(4), 1028-1036.
133. SOLPAN, D., TORUN, M., GUVEN, O., 2008, The usability of (sodium alginate/acrylamide) semi-interpenetrating polymer networks on removal of some textile dyes, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, 108(6), 3787-3795.
134. DAIA, Y.N., LIA, P., ZHANGC, J.P., WANGC, A.Q., WEI, Q., 2008, A Novel pH Sensitive *N*-Succinyl Chitosan/Alginate Hydrogel Bead for Nifedipine Delivery, *Biopharm. Drug Dispos.*, 29, 173-184.
135. YEOM, C.K., LEE, K.H., 1998, Characterization of Sodium Alginate Membrane Crosslinked with Glutaraldehyde in Pervaporation Separation, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 209-219.
136. ZOHURIAAN, SHOKROLAHI, F., 2004, Thermal studies on natural and modified gums, *Polymer Testing*, 23, 575-579.
137. MRUTHYUNJAYA SWAMY, M.J., RAMARAJ, T.M., SIDDARAMAIAH, B., 2010, Sodium Alginate and Poly(ethylene glycol) Blends: Thermal and Morphological Behaviors, *J. of Macromolecular Science, Part A; Pure and Applied Chemistry*, 47, 877-881.
138. ÇAYKARA, T., DEMİRCİ, S., KONTOĞLU, Ö., 2007, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 46, 737-741.
139. MIURA, K., KIMURA, N., SUZUKI, H., MIYASHITA, Y., NISHIO, Y., 1999, Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinyl alcohol) crosslinked with calcium tetraborate, *Carbohydrate Polymer*, 39, 139-144.
140. MRUTHYUNJAYA SWAMY, M.J., RAMARAJ, T.M., SIDDARAMAIAH, B., 2009, Thermal and morphological properties of SA/HPMC blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112(4), 2235-2240.
141. ZOHURIAAN, SHOKROLAHI, F., 2004, Thermal studies on natural and modified gums, *Polymer Testing*, 23, 575–579.
142. SOARES, J.P., SANTOS, J.E., CHIERICE, G.O., CAVALHEIRO, E.T.G., 2004, Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt, *Electica*, 29(2), 53-56.
143. COŞKUN, R., SOYKAN, C., DELİBAS, A., 2006, Study of free-radical copolymerization of itaconic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and their metal chelates, *European Polymer Journal*, 42, 625–637.
144. KALYANI, S., SMITHA, B., SRIDHAR, S., KRISHNAIAH, A., 2006, Blend membranes of sodium alginate and hydroxyethylcellulose for pervaporation-based enrichment of t-butyl alcohol , *Carbohydrate Polymers*, 64, 425-432.
145. MISHRA, R.K., RAY, A.R., 2011, Synthesis and Characterization of Poly{N-[3- (dimethylamino) propyl] methacrylamide-co-itaconic acid} Hydrogels for Drug Delivery, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 3199-3206.

146. YANG, G., ZHANG, L.N., PENG, T., ZHONG, W., 2000, Effects of Ca^{2+} Bridge cross-linking on structure and pervaporation of cellulose/alginate blend membranes, *Journal of Membrane Science*, 175, 53.
147. DONG, Z., WANG, Q., DU, Y., 2006, Alginate/gelatin blend films and their properties for drug controlled release, *Journal of Membrane Science*, 280, 37-44.
148. KANTI, P., SRIGOWRI, K., MADHURI, J., SMITHA, B., SRIDHAR, S., 2004, Dehydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodium alginate by pervaporation, *Separation and Purification Technology*, 40, 259-266.
149. SMITHA, B., SRIDHAR, S., KHAN, A.A., 2005, Chitosan–sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes, *European Polymer Journal*, 41, 1859-1866.
150. HUA, S., MA, H., LI, X., YANG, H., WANG, A., 2010, pH-sensitive sodium alginate/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads prepared by combined Ca^{+2} crosslinking and freeze-thawing cycles for controlled release of diclofenac sodium, *International Journal of Biological Macromolecules*, 46, 517-523.
151. ZHU, T., LUO, Y., LIN, Y., LI, Q., YU, P., ZENG, M., 2010, Study of pervaporation for dehydration of caprolactam through blend NaAlg–poly(vinyl pyrrolidone) membranes on PAN supports, *Separation and Purification Technology*, 74, 242-252.
152. WANGA, W., WANG, A., 2010, Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly(sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone, *Carbohydrate Polymers*, 80, 1028-1036.
153. KAHYA, S., KONDOLOT SOLAK, E., ŞANLI, O., 2010, Sodium alginate/poly(vinyl alcohol) alloy membranes for the pervaporation, vapour permeation and vapour permeation with temperature difference separation of dimethylformamide/water mixtures: A comparative study, *Vacuum*, 84, 1092-1102.
154. GOYAL, P., KUMAR, V., SHARMA, P., 2008, Graft Copolymerization of Acrylamide onto Tamarind Kernel Powder in the Presence of Ceric ion, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3696-3701.
155. ÇAVUŞ, S., GÜRDAĞ, G., YAŞAR, M., GÜÇLÜ, K., GÜRKAYNAK, M.A., 2006, The competitive heavy metal removal by hydroxyethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) copolymer and its sodium salt: The effect of copper content on the adsorption capacity, *Polym. Bull.*, 57, 445-456.
156. PAPAGEORGIU, E.P., KOUVELOU, F.K., KATSAROS, 2008, Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu^{+2} and Cd^{+2} from dilute aqueous metal solutions, *Desalination*, 224, 293-306.
157. CHENA, J.H., LI, G.P., LIUB, Q.L., NIA, J.C., WUA, W.B., LIN, J.M., 2010, Cr(III) ionic imprinted polyvinyl alcohol/sodium alginate (PVA/SA) porous composite membranes for selective adsorption of Cr(III) ions, *Chemical Engineering Journal*, 165, 465-473.

ÖZGEÇMİŞ

1986 Bingöl doğumluyum. 2003 yılında Barbaros Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimime başladım. 2005-2009 yılları arasında Kimya Mühendisliği Bölümü'nde çift ana dal yaptım. 2008 yılında Kimya Bölümü'nden mezun olduktan sonra Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım. 2010 Nisan ayından bu yana SGS adlı firmada "Tüketici Ürünleri Bölümü"nde çalışmaktayım.