



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SICAKLIĞA DUYARLI POLİMERLERİN ADSORPSİYON
İŞLEMLERİNDE KULLANIMININ İNCELENMESİ**

Canan Püren YÜZBAŞIOĞLU

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Hasine KAŞGÖZ**

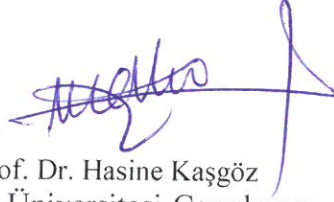
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 27.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. Hasine Kaşgöz
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten Gürdağ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Jale Gülen
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 110M153 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hasine KAŞGÖZ'e gösterdiği her türlü yardım ve destekten dolayı en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, desteklerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı hocalarıma müteşekkirim.

Bilgi ve tecrübeleriyle, ihtiyaç duyduğum her an bana yardımcı olan ve yol gösteren çok değerli Zehra ÖZBAŞ'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Gamze ÇETİN, Pelin AKGÜL ve Gökçen YENİCİ'ye ve isimlerini yazamadığım tüm arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi, yüksek lisansım süresince de maddi ve manevi yardımlarıyla en büyük destekçim olan sevgili annem Hacer ŞAHİN'e, babam Niyazi ŞAHİN'e, ağabeyim Berat Çağatay ŞAHİN'e ve eşim Murat YÜZBAŞIOĞLU'na sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Aramıza katılmasıyla hayatımıza anlam katan, tezimi tamamlama motivasyonumu sağlayan değerli kızım Beril YÜZBAŞIOĞLU'nun varlığına her zaman şükredeceğim.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca vermiş olduğu maddi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tarih girmek için burayı tıklatın.

Canan Püren YÜZBAŞIOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. UYARI-CEVAP POLİMERLERİ	3
2.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Polimerler	4
2.1.1.1. <i>N-İzopropilakrilamid Polimeri</i>	7
2.2. SELÜLOZ.....	9
2.3. ADSORPSİYON.....	10
2.3.1. Adsorpsiyon Türleri.....	10
2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	11
2.3.2.1. <i>Adsorbatın Yapısı</i>	11
2.3.2.2. <i>Adsorbanın Yapısı</i>	11
2.3.2.3. <i>pH</i>	11
2.3.2.4. <i>Sıcaklık</i>	11
2.3.2.5. <i>Karıştırma Hızı</i>	12
2.3.2.6. <i>Temas Süresi</i>	12
2.3.2.7. <i>Başlangıç Adsorbat Derişimi</i>	12
2.4. SICAKLIĞA DUYARLI ADSORPSİYON (TEMPERATURE-SWING ADSORPTION - TSA)	12
2.4.1. TSA'nın Avantajları	13
2.5. SICAKLIĞA DUYARLI POLİMERLERİN ADSORPSİYON İŞLEMLERİNDE KULLANIMINA YÖNELİK LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	13
2.6. AĞIR METAL İYONLARI HAKKINDA GENEL BİLGİ	17
2.7. YÜZEY AKTİF MADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	20

2.7.1.	Noniyonik Yüzey Aktif Maddeleri.....	20
2.7.2.	İyonik Yüzey Aktif Maddeleri	20
2.7.3.	İkiz İyon Yüzey Aktif Maddeler	20
2.8.	SODYUM DODESİL BENZEN SÜLFONAT (SDBS) HAKKINDA GENEL BİLGİ	21
2.8.1.	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat'ın Adsorpsiyon Çalışmalarına Yönelik Literatür Araştırması.....	21
2.9.	BISFENOL-A (BPA) HAKKINDA GENEL BİLGİ	22
2.9.1.	Bisfenol-A'nın Adsorpsiyon Çalışmalarına Yönelik Literatür Araştırması.....	23
2.10.	N-SETİLPİRİDİNYUM KlorÜR (NSPK) HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	24
2.10.1.	N-Setilpiridinyum Klorür'ün Adsorpsiyon Çalışmalarına Yönelik Literatür Araştırması.....	25
3.	MALZEME VE YÖNTEM.....	27
3.1.	KİMYASAL TEKNOLOJİLER	27
3.2.	KULLANILAN CİHAZLAR	27
3.3.	YÖNTEMLER.....	29
3.3.1.	Graft Kopolimerlerin Hazırlanması.....	29
3.3.2.	Graft Yüzdesi (%G) ve Graft Etkinliğinin (G_E) Hesaplanması.....	29
3.3.3.	Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Çalışmaları	30
4.	BULGULAR.....	32
4.1.	SELÜLOZ-NIPAM GRAFT KOPOLİMERLERİ	32
4.1.1.	FTIR Analizleri	32
4.1.2.	XRD Analizleri.....	33
4.1.3.	SEM Analizi	33
4.1.4.	Graft Yüzdesi (%G) ve Graft Etkinliği (G_E %).....	34
4.1.5.	DSC Analizleri	34
4.2.	METAL İYONU ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	35
4.2.1.	Bakır(II) İyonuna ait Çalışmalar.....	35
4.2.1.1.	<i>Adsorpsiyon Sonrası Kopolimerin FTIR Analizi.....</i>	<i>38</i>
4.2.1.2.	<i>Cu(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi</i>	<i>39</i>
4.2.1.3.	<i>Selülozun ve Selüloz-PNIPAM Kopolimerinin Adsorpsiyon Sonrası Fotoğrafları.....</i>	<i>40</i>
4.2.2.	Nikel(II) İyonuna ait Çalışmalar.....	41
4.2.2.1.	<i>Ni(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi</i>	<i>42</i>

4.2.3.	Kurşun(II) İyonuna ait Çalışmalar.....	43
4.2.3.1.	<i>Pb(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi</i>	45
4.2.4.	Kadmiyum(II) İyonuna ait Çalışmalar	46
4.2.4.1.	<i>Cd(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi</i>	47
4.2.5.	Civa(II) İyonuna ait Çalışmalar	48
4.2.5.1.	<i>Hg(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi</i>	49
4.2.6.	Adsorpsiyon – Desorpsiyon Çevrimleri	51
4.3.	ORGANİK BİLEŞİKLERİN ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	52
4.3.1.	SDBS'ye ait Çalışmalar	52
4.3.2.	BPA'ya ait Çalışmalar	56
4.3.3.	NSPK'ya ait Çalışmalar	59
4.3.4.	Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları.....	60
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	61
	KAYNAKLAR.....	68
	ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Uyarıya duyarlı polimerlerin uyarana karşısında gösterdikleri davranışların şematik gösterimi; çizgi - polimer, dikdörtgen - yüzey, daire - hidrojel (Hoffman, 2000).....	3
Şekil 2.2: Polimer çözeltilerinin faz geçiş diyagramları (a) LCST davranışı; (b) UCST davranışı, (ϕ : hacimsel oran, T: sıcaklık) (Ward ve Georgiou, 2011).....	5
Şekil 2.3: Sıcaklığa duyarlı polimerlerin moleküler yapısı (Liu ve Urban, 2010; Roy ve diğ., 2010; Kim ve diğ., 1999; Kim ve diğ., 2003; Yagi ve diğ., 2001; Dai ve diğ., 2009).....	7
Şekil 2.4: PNIPAM hidrojelinin sudaki LCST davranışı (Takemoto ve diğ., 1997).....	7
Şekil 2.5: N-İzopropilakrilamidin (NIPAM) kimyasal yapısı (Scarpa ve diğ., 1967).	8
Şekil 2.6: Selülozun kimyasal yapısı (Young ve Rowell, 1986).	9
Şekil 2.7: Graft kopolimerlerin şematik görünümü.	9
Şekil 2.8: Graft edilmiş, uyarıya duyarlı polimerin şematik gösterimi (Dongxiang ve diğ., 2009).....	10
Şekil 2.9: Gözenekli Silika SBA-15'e graft edilmiş PNIPAM'ın sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon mekanizması (Ding ve diğ., 2017).	17
Şekil 2.10: Yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı (Aydoğan, 2007).	20
Şekil 2.11: SDBS'nin kimyasal yapısı.	21
Şekil 2.12: Bisfenol-A'nın kimyasal yapısı.	23
Şekil 2.13: NSPK'nın kimyasal yapısı.	25
Şekil 4.1: Selüloz, PNIPAM ve graft kopolimerin FTIR spektrumları.....	32
Şekil 4.2: Saf selüloza, PNIPAM'a ve Graft kopolimere ait X-ışını kırınım diyagramları.....	33
Şekil 4.3: (a) PNIPAM ve (b) Selülozun SEM görüntüleri.	33
Şekil 4.4: Graft kopolimerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.5: Graft kopolimer ve selülozun DSC eğrileri.	35

Şekil 4.6: Cu(II):SDBS mol oranı ile tutma kapasitesinin değişimi.	36
Şekil 4.7: 5/10 mmol/L Cu(II):SDBS konsantrasyonu ile gerçekleştirilen denemede Cu(II) tutma kapasitesinin zamanla değişimi.	36
Şekil 4.8: Cu(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.	37
Şekil 4.9: Cu(SDBS) ₂ kompleksinin FTIR spektrumu.	38
Şekil 4.10: Kopolimerin 50:100mmol/L Cu(II):SDBS ile adsorpsiyon prosesinden önceki ve sonraki FTIR spektrumları.	38
Şekil 4.11: Kopolimerin 50:100mmol/L Cu(II):SDBS adsorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri.	39
Şekil 4.12: Kopolimerin 50:100mmol/L Cu(II):SDBS adsorpsiyonu öncesinde (a) ve sonrasında elde edilen EDS spektrumları (b).	40
Şekil 4.13: Yalnızca Cu(II) iyonu ve Cu(II):SDBS çözeltisi ile muamele edilmiş selüloz.	40
Şekil 4.14: Yalnızca Cu(II) iyonu ve Cu(II):SDBS çözeltisi ile muamele edilmiş kopolimer.	41
Şekil 4.15: Ni(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.	41
Şekil 4.16: 50:100mmol/L konsantrasyonunda Ni(II):SDBS ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda tutma kapasitesinin zamanla değişimi.	42
Şekil 4.17: Adsorpsiyondan önceki kopolimere ait SEM görüntüsü (a) ile 50:100mmol/L Ni:SDBS adsorpsiyonundan sonraki farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (b ve c).	42
Şekil 4.18: Ni(II):SDBS adsorplamış kopolimerin EDS spektrumu.	43
Şekil 4.19: Pb(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.	44
Şekil 4.20: 20:40 mmol/L konsantrasyonunda Pb(II):SDBS ile gerçekleştirilen denemede Pb(II) tutma kapasitesinin zamanla değişimi.	44
Şekil 4.21: Kopolimerin adsorpsiyondan önceki (a) ve 20:40mmol/L Pb(II):SDBS adsorpsiyonundan sonraki farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (b ve c).	45
Şekil 4.22: Pb(II):SDBS adsorplamış kopolimerin EDS spektrumu.	45
Şekil 4.23: Cd(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.	46
Şekil 4.24: 20:40mmol/L konsantrasyonunda Cd(II):SDBS ile gerçekleştirilen denemede Cd(II) tutma kapasitesinin zamanla değişimi.	47
Şekil 4.25: Kopolimerin (a) ve 20:40mmol/L Cd(II):SDBS adsorpsiyonundan sonraki farklı büyütmelerdeki (b ve c) SEM görüntüleri.	47

Şekil 4.26: Cd(II):SDBS adsorplamış kopolimerin EDS spektrumu.....	48
Şekil 4.27: Hg(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.....	49
Şekil 4.28: 5:10mmol/L konsantrasyonunda Hg(II):SDBS ile gerçekleştirilen denemede Hg (II) tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	49
Şekil 4.29: Kopolimerin (a) ve 5:10mmol/L Hg(II):SDBS adsorpsiyonundan sonraki farklı büyütmelelerdeki (b ve c) SEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.30: Hg(II):SDBS adsorplamış kopolimerin EDS spektrumu.....	50
Şekil 4.31: Metal iyonu(II):SDBS çözeltisi varlığında gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon denemelerinde her bir metal iyonu tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	51
Şekil 4.32: SDBS kalibrasyon eğrisi.....	53
Şekil 4.33: Graft kopolimerin ve selülozun SDBS tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	54
Şekil 4.34: Başlangıç SDBS konsantrasyonunun kopolimerin SDBS tutma kapasitesine etkisi.....	54
Şekil 4.35: Farklı konsantrasyonlardaki SDBS çözeltileri ile gerçekleştirilen denemelerde SDBS tutma kapasitesinin denge SDBS konsantrasyonu ile değişimi.....	55
Şekil 4.36: Adsorpsiyon sıcaklıklarının SDBS denge adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	55
Şekil 4.37: BPA adsorpsiyon kalibrasyon eğrisi.....	56
Şekil 4.38: Graft kopolimerin ve selülozun BPA tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	56
Şekil 4.39: Başlangıç BPA konsantrasyonunun polimerin BPA tutma kapasitesine etkisi.....	57
Şekil 4.40: Farklı konsantrasyonlardaki BPA çözeltileri ile gerçekleştirilen denemelerde, BPA tutma kapasitesinin BPA denge konsantrasyonu ile değişimi.....	57
Şekil 4.41: Adsorpsiyon sıcaklıklarının BPA denge adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	58
Şekil 4.42: 5 mmol/L BPA konsantrasyonu ile 50°C da gerçekleştirilen denemede BPA tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	58
Şekil 4.43: NSPK adsorpsiyon kalibrasyon eğrisi.....	59
Şekil 4.44: Graft kopolimerin NSPK tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	59
Şekil 4.45: Kopolimerin adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimlerinde SDBS ve BPA tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	60

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Ağır metallerin insan vücudu üzerindeki etkileri (Filiz, 2007).....	17
Tablo 3.1: Kullanılan bazı kimyasalların molekül formülleri ve molekül ağırlıkları.....	27
Tablo 3.2: Selüloz-g-NIPAM kopolimeri sentezinde kullanılan kimyasalların miktarları.	29
Tablo 4.1: Sentezlenen kopolimerin graft yüzdesi ve graft polimerizasyonuna katılan NIPAM yüzdesi.	34
Tablo 4.2: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Cu(II):SDBS konsantrasyonları (mmol/L).....	37
Tablo 4.3: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Ni ve SDBS konsantrasyonları (mmol/L).....	41
Tablo 4.4: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Pb(II) ve SDBS konsantrasyonları (mmol/L).....	43
Tablo 4.5: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Cd ve SDBS konsantrasyonları (mmol/L).....	46
Tablo 4.6: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Hg ve SDBS konsantrasyonları (mmol/L).....	48
Tablo 4.7: Adsorpsiyon - Desorpsiyon çalışmalarında kullanılan metal iyonu:SDBS konsantrasyonları (mmol/L).	51
Tablo 4.8: Adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimlerinde graft kopolimerin metal iyonu tutma kapasitesinin değişimi.	52
Tablo 4.9: Adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimlerinde graft kopolimerin SDBS ve BPA tutma kapasitesinin değişimi.	60

SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
G	: Graft yüzdesi(%)
N	: Elementel analiz sonucunda kopolimerdeki ağırlıkça Azot içeriği
N0	: Elementel analiz sonucunda monomerdeki ağırlıkça Azot içeriği
GE	: Graft etkinliği (%)
Q	: Adsorpsiyon Kapasitesi (mmol/g)
Co	: Başlangıçtaki adsorban konsantrasyonu (mmol/g)
C	: T anındaki adsorban konsantrasyonu (mmol/g)
M	: Polimer miktarı (g)
V	: Çözelti hacmi (L)
°C	: Sıcaklık
t	: Zaman
λ	: Dalga boyu
θ	: Geliş açısı
2θ	: Kırınım açısı

Kısaltmalar	Açıklama
BPA	: Bisfenol-A
CAN	: Seryum Amonyum(IV) Nitrat
EDS	: Enerji Dispersif X-ışını Spektrometresi
LCST	: Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığı
NIPAM	: N-İzopropilakrilamid
NSPK	: N-Setilpiridinyum Klorür
SDBS	: Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
TSA	: Sıcaklığa Bağlı Adsorpsiyon/Desorpsiyon Yöntemi
UCST	: Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı

ÖZET

SICAKLIĞA DUYARLI POLİMERLERİN ADSORPSİYON İŞLEMLERİNDE KULLANIMININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Canan Püren YÜZBAŞIOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hasine KAŞGÖZ

Tez çalışması kapsamında, sıcaklığa duyarlı selüloz esaslı polimerlerin, metal iyonu ve organik bileşiklerin adsorpsiyonundaki etkinlikleri incelenmiştir. Çalışmalarda, sıcaklık, süre, konsantrasyon gibi adsorpsiyon parametrelerinin adsorpsiyon/desorpsiyon işlemleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Bu amaçla selüloz üzerine NIPAM monomerinin graft kopolimerizasyonu, seryum (IV) amonyum nitrat (CAN)-nitrat asidi (HNO₃) başlatıcı çifti kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sıcaklığa duyarlı kopolimer elde edilmiştir. Elde edilen Selüloz-g-NIPAM kopolimerinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu için elementel analiz, FTIR, XRD ve SEM/EDS analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Hem FTIR hem de XRD analizleri sonucunda sentezlenen kopolimerin yapısında NIPAM polimerinin varlığı gözlenmiştir. SEM analizleri sonucunda da graft kopolimerizasyonu sonrasında selülozun üzerinde farklı yapıların oluştuğu ve selülozun morfolojisinin değiştiği görülmüştür. DSC analizlerinde de aşırı kopolimerin sıcaklığa duyarlı olduğu ve 32,4°C'de hacim faz geçişi gösterdiği tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen metal iyonu adsorpsiyon uygulamalarında sıcaklığa duyarlı Selüloz-g-NIPAM kopolimerinin en yüksek metal iyonu tutma kapasitesi Cu(II) iyonunda gözlenirken, adsorpsiyon kapasitesinin Cu(II) > Cd(II) > Ni(II) > Pb(II) sırasıyla azaldığı görülmüştür.

Desorpsiyon işleminde ise Ni(II) ve Cu(II) iyonunun etkili bir şekilde desorbe edildiği gözlenmiştir.

Organik bileşiklerin adsorpsiyon uygulamalarında sıcaklığa duyarlı Selüloz-g-NIPAM kopolimerinin adsorpsiyon kapasitesinin Bisfenol-A > Sodyum dodesil benzen sülfonat sırasıyla olduğu tespit edilmiştir. Desorpsiyon işlemlerinde de hem SDBS hem BPA'nın kopolimerden etkili bir şekilde desorbe edildiği gözlenmiştir. NSPK adsorpsiyon değerleri çok düşük olduğundan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılamamıştır.

Tarih girmek için burayı tıkladın., 92 sayfa.

Anahtar kelimeler: Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemi, sıcaklığa duyarlı polimer, selüloz, poli(N,N-izopropilakrilamid)



SUMMARY

AN INVESTIGATION OF USAGE OF THERMO-SENSITIVE POLYMERS IN ADSORPTION PROCESSES

M.Sc. THESIS

Canan Püren YÜZBAŞIOĞLU

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hasine KAŞGÖZ

Co-Supervisor : Academic Title Name SURNAME

In this thesis studies, adsorption processes of the metal ions and organic compounds were investigated by using temperature sensitive cellulose based polymers. In the studies, the effects of adsorption parameters such as temperature, time and concentration on adsorption/desorption processes were evaluated. For this purpose, the graft copolymerization of cellulose and NIPAM monomer was carried out by gradually using the initiator pair of cerium(IV) ammonium nitrate (CAN)-nitrate acid (HNO₃) at equal time intervals. For the structural and morphological characterization of the cellulose-g-NIPAM copolymers, elemental analysis, FTIR, XRD, SEM / EDS analysis methods were used.

Both the FTIR and XRD analyzes revealed the presence of NIPAM polymer in the copolymer structure. As a result of SEM analysis, it was observed that different structures were formed on cellulose after graft copolymerization and the morphology of cellulose was changed. In the DSC analyzes, it was determined that thermosensitivity property of cellulose was obtained by

the grafted NIPAM polymers and that the graft copolymer showed a volume phase transition at 32.4°C.

In the performed metal ion adsorption applications, the highest metal ion retention capacity of temperature sensitive Cellulose-g-NIPAM copolymer is observed in Cu(II) ion, while the adsorption capacity decreases as Cu(II)>Cd(II)>Ni(II)>Pb(II) respectively. In desorption process, it was observed that Ni(II) and Cu(II) ions were effectively desorbed.

The adsorption capacity of the temperature sensitive Cellulose-g-NIPAM copolymer in organic compound adsorption applications, was found to be high in BPA>SDBS, respectively. In desorption processes, it was observed that both SDBS and BPA were effectively desorbed from the copolymer. Adsorption-desorption studies could not be carried out since NSPK adsorption values were very low.

Tarih girmek için burayı tıklayın., 92 pages.

Keywords: temperature-swing adsorption, temperature sensitive polymer, cellulose, poly(N,N-isopropylacrylamide)

1. GİRİŞ

Endüstriyel gelişimle birlikte toksik etki göstererek insan ve çevreye zarar veren madde miktarı arttığı bilinmektedir. Surfaktanlar, aromatik hidrokarbonlar ve ağır metaller çevre kirliliğine neden olan maddelerden bazılarıdır. Bu toksik maddelerin canlıların hormonal sistemlerinde düzensizliklere sebep olduğu, kanserojen etki gösterdiği ve doğada kolay parçalanmadıklarından yükselen oranda biriktiği bilinmektedir. Zararlı etkileri nedeniyle bu toksik maddelerin çevreden ve özellikle endüstriyel üretim sonucunda oluşan atık sulardan uzaklaştırılması oldukça önemlidir.

Toksik maddelerin atık sulardan uzaklaştırılabilmesi adına birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon da bu yöntemlerden biridir. Sıcaklığa duyarlı polimerlerin bu amaçla kullanımı, öncelikle çevre dostu bir yöntem olması nedeniyle üzerinde yoğun araştırmaların yapılmasına sebep olmaktadır.

Sıcaklığa duyarlı polimerler, buldukları ortamın sıcaklığındaki değişimlere cevap olarak hacim faz değişimi göstermektedir. Bazı sıcaklığa duyarlı polimerler en düşük kritik çözelti sıcaklığının (LCST) altındaki sıcaklıklarda hidrofilik özellik gösterip suda çözünmekte/şişmekte, LCST'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise hidrofobik etkileşimlerden dolayı çökmekte/büzülmektedirler (Taylor ve Cerankowski, 1975). Sıcaklığa duyarlı polimerler ile gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı adsorpsiyon/desorpsiyon yönteminde (Temperature Swing Adsorption, TSA) bu polimerlerin sıcaklık değişimlerine bağlı olarak çözünme/şişme ve çökme/büzülme özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Selüloz doğada bolca bulunan, biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir organik hammaddelerdendir. Uzun zincirli moleküllerin, selüloz iskeletine graft edilmesi ile çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni selülozik kopolimerler elde edilebilmektedir (Gürdağ ve diğ., 1997). Selüloza graft edilen monomerin kimyasal yapısına bağlı olarak, graft kopolimerlere hidrofilik ya da hidrofobik karakter, iyileşen elastikiyet, iyileşen adsorpsiyon özelliği, artan iyon değiştirme kapasitesi gibi yeni özellikler kazandırılabilir.

Bir katı yüzeye sabitlenen sıcaklığa duyarlı polimer zincirlerinin sıcaklık değişimi ile gösterdiği, hidrofiliklikten hidrofobikliğe hacim faz geçişi, polimerin katı yüzeye çökmesine

neden olmaktadır. Bu prensipten yola çıkılarak, sıcaklığa duyarlı N-izopropilakrilamid polimeri selüloza graft edilmiş ve çevreye zararlı olan ağır metal iyonları, aromatik bileşikler ve surfaktanların sulardan uzaklaştırılabilirliği incelenmiştir.

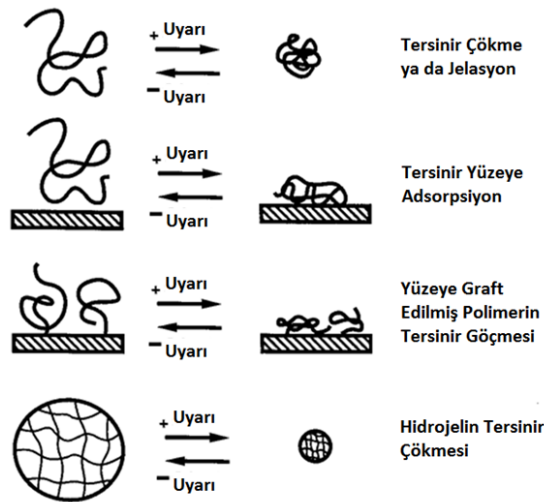
Bu tez kapsamında öncelikle konuyla ilgili genel bilgi ve literatür bilgileri verilmiştir. Malzeme ve yöntem kısmında da kopolimerin sentezi ile adsorpsiyon çalışmalarının yöntemleri ve çalışmalar sırasında kullanılan cihazlarla ilgili bilgiler aktarılmıştır. Bulgular kısmında öncelikle sentezlenen kopolimerin FTIR spektroskopisi, XRD, SEM ve DSC analizlerine yer verilmiş, daha sonra sentezlenen polimerin; Bakır(II), Nikel(II), Kurşun(II), Kadmiyum(II), Civa(II) gibi metal iyonları ve Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat (SDBS), Bisfenol-A (BPA) ve N-Setilpiridinyum Klorür (NSPK) gibi organik bileşiklerin adsorpsiyon çalışmalarına ait analiz sonuçları verilmiştir. Son kısım olan tartışma ve sonuç kısmında ise metal iyonları ile aromatik hidrokarbonlara ait adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri kendi içlerinde karşılaştırılmış ve tez çalışmasında elde edilen kazanımlar ve çalışmanın geliştirilmesi için yapılması gereken araştırmalar ortaya konmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. UYARI-CEVAP POLİMERLERİ

Buldukları ortamdaki değişikliklere, yapılarında meydana gelen değişikliklerle tersinir cevap veren polimerler, uyarı-cevap polimerleri olarak tanımlanır. Bu polimerler, literatürdeki farklı kaynaklarda çevreye/uyarıya duyarlı veya akıllı polimerler olarak da adlandırılmaktadır. Uyarı-cevap polimerleri sıcaklık, çözücüler, pH gibi farklı uyaranlara tepki verebilmektedir. Uyarıya duyarlı polimer sistemlerinin uyarıya cevap olarak değişim göstermesine neden olan, bir seri moleküler mekanizma vardır. Su moleküllerinin bağlanması veya ayrılması, iyonlar arası etkileşimler, zincir hareketliliğinin etkilenmesi gibi mekanizmalar söz konusu polimerlerde uyarıya cevap verme özelliğini tetikleyen mekanizmalardan bazılarıdır. Bu mekanizmalar uyarı-cevap polimerlerdeki değişikliklerin boyutunu ve şeklini etkilemektedir. Uyarıların etkisi ve uyarının miktarı kontrol edilerek uyarıya duyarlı polimerlerin hacimsel faz geçişi davranışı ayarlanabilmektedir (Özen, 2005).

Uyarıya duyarlı polimerler; çözünebilir halde, ara yüzeylerde adsorbe ya da graft edilmiş olarak veya hidrojel olarak birçok farklı karakteristik yapıda sentezlenebilir. Şekil 2.1’de ortamdaki uyaranlara karşı farklı polimer formlarının farklı cevap özellikleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Uyarıya duyarlı polimerlerin uyarı karşısındaki davranışlarının şematik gösterimi; çizgi - polimer, dikdörtgen - yüzey, daire - hidrojel (Hoffman, 2000).

Uyarıya duyarlı polimerler, uyarı türüne göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler (Hoffman, 2000):

Fiziksel uyarılara duyarlı polimerler;

- *Sıcaklığa duyarlı polimerler*
- İyonik şiddete duyarlı polimerler
- Elektrik alana duyarlı polimerler
- Elektromanyetik radyasyona duyarlı polimer
- Işık şiddetine duyarlı polimerler
- Mekanik gerilime duyarlı polimerler
- Manyetik alana duyarlı polimerler
- Çözücülere duyarlı polimer

Kimyasal uyarılara duyarlı polimerler

- pH'a duyarlı polimerler
- Spesifik iyonlara duyarlı polimerler
- Kimyasal ajanlara duyarlı polimerler

Biyolojik uyarılara duyarlı polimerler

- Enzimlere duyarlı polimerler
- Ligandlara duyarlı polimerler
- Diğer biyokimyasal ajanlara duyarlı polimerler

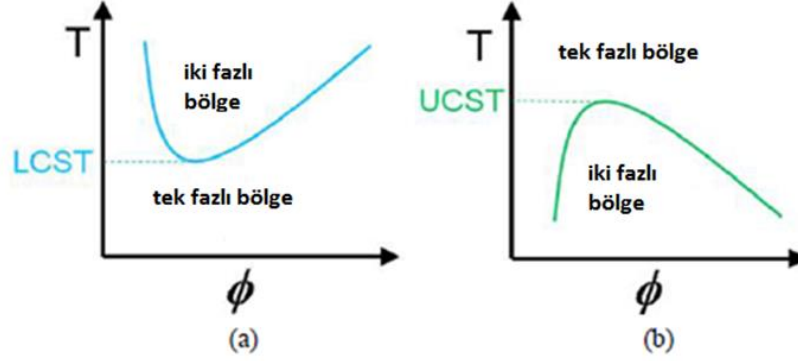
2.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Polimerler

Sıcaklığa duyarlı polimerler, sıcaklık uyarımına maruz kaldıklarında fiziksel değişime uğrarlar. Kolayca kontrol edilebilen koşullar altında bu tür değişiklikler gösterme yeteneği, sıcaklığa duyarlı polimerlerin özellikle ayırma proseslerinde kullanılmasına olanak sağlar.

Sıcaklığa duyarlılık özellikleri açısından iki tür polimer vardır;

- Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature – LCST) davranışı gösterenler
- Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı (Upper Critical Solution Temperature – UCST) davranışı gösterenler

LCST ve UCST, polimer ve çözücünün tamamen çözünür olduğu, sırasıyla alt ve üst kritik sıcaklık noktalarıdır. Örneğin LCST davranışı gösteren bir polimerin çözeltisi, kritik sıcaklığın altında şeffaf ve homojen bir görünümdeyken, kritik sıcaklığın üzerinde bulutsu bir görünümdeydir (Ward ve Georgiou, 2011). Şekil 2.2’de LCST ve UCST davranışı gösteren polimerlerin faz geçiş diyagramları verilmiştir.



Şekil 2.2: Polimer çözeltilerinin faz geçiş diyagramları (a) LCST davranışı; (b) UCST davranışı, (ϕ : hacimsel oran, T: sıcaklık) (Ward ve Georgiou, 2011).

Sıcaklığa duyarlı polimerlerden LCST davranışı gösterenler, düşük sıcaklıklarda hidrofilik etkinin baskın olması sonucu sulu çözeltilerde yüksek çözünürlükte olurlar ancak belirli bir sıcaklığın üzerinde hidrofobik gruplar artar ve bunun sonucunda faz oluşturarak polimer çözeltiden ayrılır. Sulu polimer çözeltisinde faz ayrılmasının gözlenmeye başlandığı sıcaklık değeri, bulutlanma sıcaklığı ya da Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature - LCST) olarak adlandırılır.

Sıcaklığa duyarlı polimerlerin LCST davranışları hakkında yapılan farklı çalışmalara göre faz ayırım mekanizması üç basamaktan oluşmaktadır (Taylor ve Cerankowski, 1975);

1. Düşük sıcaklıklarda, polimerdeki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasında oluşmuş kuvvetli hidrojen bağları, polimerin suda çok iyi çözünmesini sağlar.
2. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, hidrofobik yan gruplar arasındaki hidrofobik etkileşimler artarken hidrojen bağları zayıflar.
3. LCST'nin üzerindeki sıcaklıklarda, hidrofobik gruplar arasındaki etkileşimler baskın gelir ve polimer zincirlerinde çökme ile faz ayrılması gözlenir.

Su moleküllerinin, hidrofobik gruplar çevresinde konumlanması, bu grupların su içinde stabilizasyonunu sağlar. Sıcaklık arttığında hidrofobik gruplar etrafındaki su miktarının

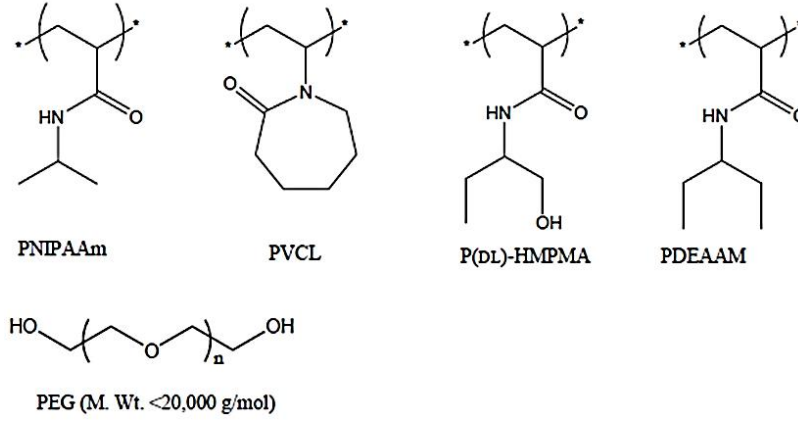
azalması, hidrofobik grupların kararlı yapısını bozar ve polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimleri artar, böylece polimerin hacim faz geçişi gözlenir (Kim ve diğ., 1993).

Sıcaklığa duyarlı bir polimerin LCST değeri, polimerin sentezi sırasındaki komonomer miktarı ve türü (Liu ve Zhu, 1999), çapraz bağlayıcı miktarı (Cho ve diğ., 1999), alkil grubun uzunluğu (Öztürk ve Okay, 2002), düz zincirli polimer çözeltisinin konsantrasyonu (Liu ve Zhu, 1999) ve ısıtma hızı (Liu ve Zhu, 1999) gibi faktörler ile değişmektedir. Sıcaklığa duyarlı polimerdeki hidrofilik grupların miktarı artırılır veya azaltılırsa, polimer çözeltisinin LCST değeri, sırasıyla artar veya azalır. LCST ile ilgili yapılan birçok çalışmada; hidrofobik komonomerlerin katılmasıyla LCST değerinin düştüğü, hidrofilik monomerlerin katılmasıyla da LCST değerinin arttığı gözlemlenmiştir (Priest ve diğ., 1987; Schild, 1992; Kim ve diğ., 1993; Chen ve Hoffman, 1995b; Chen ve Hoffman, 1995c).

Yapılan bir çalışmada, düz zincirli N-sübstitüe akrilamid kopolimerlerinde, komonomer miktarı ile polimerlerin LCST'sinin nasıl etkilendiği araştırılmıştır. N-ter-butylakrilamid (TBA) ve N,N'-dimetilakrilamid (DMA)'den oluşan kopolimerlerde, TBA miktarının molce %20'den %60'a artması ile LCST değerinin yaklaşık 80°C'den 20°C'ye azaldığı belirlenmiştir. Temelde monomerlerin hidrofilik özellikleri DMA>TBA sırasında azalmaktadır. Komonomer miktarı hidrofiliteyi etkilediği için LCST'yi de değiştirmiştir. Bu nedenle yapıda hidrofob komonomer miktarının artışı LCST'yi azaltmıştır (Zhu, ve Liu, 1999).

Bir başka çalışmada, yine N-izopropilakrilamidin, akrilamid, bütül metakrilat, dietilaminoetilmetakrilat ve akrilik asit komonomerleriyle lineer ve çapraz bağlı polimerlerin sentezinde komonomer hidrofilitesi ve yükünün LCST değerinde artış/azalış gözlenmesine sebep olduğu ortaya konmuştur (Kim ve diğ., 1993).

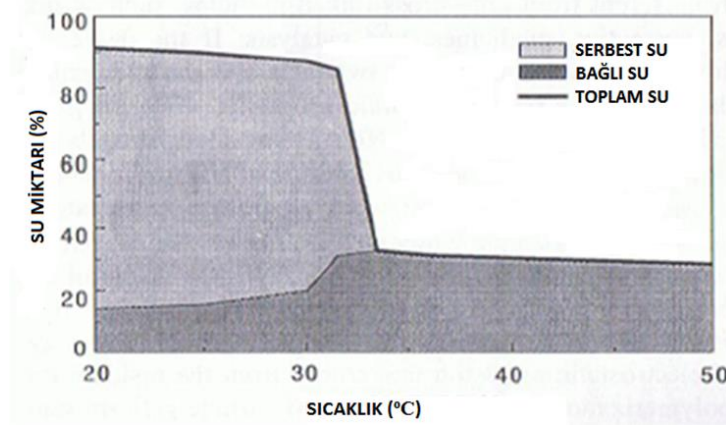
Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), poly(N-vinylcaprolactone) (PVCL), poly(N-(DL)-(1-hydroxymethyl)propylmethacrylamide) (P(DL)-HMPMA), poly(N,N'-diethacrylamide) (PDEAAM) ve polyethylene glycol (PEG) LCST davranışı gösteren polimerlerden bazılarıdır. (Şekil 2.3) Bu polimerlerin LCST'leri sırasıyla 32, 32, 37, 33 ve >90°C'dir.



Şekil 2.3: Sıcaklığa duyarlı polimerlerin moleküler yapısı (Liu ve Urban, 2010; Roy ve diğ., 2010; Kim ve diğ., 1999; Kim ve diğ., 2003; Yagi ve diğ., 2001; Dai ve diğ., 2009).

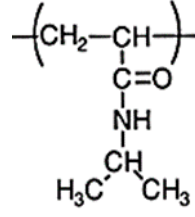
2.1.1.1. N-İzopropilakrilamid Polimeri

N-İzopropilakrilamid (NIPAM) polimeri, son zamanlarda üzerinde en çok çalışılan sıcaklığa duyarlı polimerlerden biridir. Takemoto ve diğ., (1997) tarafından birkaç derecelik sıcaklık değişimiyle çok keskin bir hacim faz geçişi gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 2.4’de sulu ortamda sıcaklığa duyarlı jelin keskin faz geçişi gösterdiği ve sıcaklık arttıkça polimerin büzüldüğü gözlenmektedir.



Şekil 2.4: PNIPAM hidrojelinin sudaki LCST davranışı (Takemoto ve diğ., 1997).

NIPAM’ın kimyasal yapısı şematik olarak Şekil 2.5’de sunulmuştur. NIPAM polimerleri üzerine giderek artan, özellikle 1985’den itibaren ivme kazanan ilginin temel nedeni, bu polimerin sulu ortamlarda gösterdiği sıcaklığa duyarlı tersinir hacim faz geçişidir (Schild, 1992). LCST davranışı gösteren PNIPAM’ın LCST değeri, literatürde ilk defa 1967’de Scarpa ve diğ. (1967) tarafından yaklaşık 31°C olarak rapor edilmiştir.



Şekil 2.5: N-İzopropilakrilamidin (NIPAM) kimyasal yapısı (Scarpa ve diğ., 1967).

P(NIPAM)'ın yapısında hem hidrofobik izopropil (-CH₃) grupları, hem de hidrofilik amid (-NH) grupları bulunmaktadır. Sulu polimer çözeltisinin sıcaklığı azaltıldığında, PNIPAM zincirindeki hidrofilik (-NH) gruplar ve su molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Hidrojen bağlarının oluşması ile polimer zincirleri suda çözünürler. Çözelti sıcaklığı yükseltildiğinde hidrojen bağları zayıflamaya başlar ve hidrofobik gruplar arasındaki etkileşim artarak polimerin suda büzüşmesini sağlar (Öztürk ve Okay, 2002).

Daha önce bahsedildiği gibi yapılan çalışmalarda polimerdeki hidrofobluğun artmasıyla LCST değerinin azalmaktadır (Yuk ve diğ. 1997). PNIPAM'ın LCST değerinin yaklaşık 31°C olması da polimerin önemli ölçüde hidrofobik özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Schild, 1992). Literatürde PNIPAM'ın LCST değerinin hangi koşullarda nasıl değiştiğini inceleyen birçok araştırmaya rastlanmaktadır.

Bu çalışmalardan birinde, N-izopropilakrilamidin, N-hekzadesilakrilamid komonomeri ile kopolimerizasyonu esnasında, molce %1,7 N-hekzadesilakrilamid içeren kopolimerin su içinde çözünürlüğünü tamamen kaybettiği belirlenmiştir (Schild, 1992).

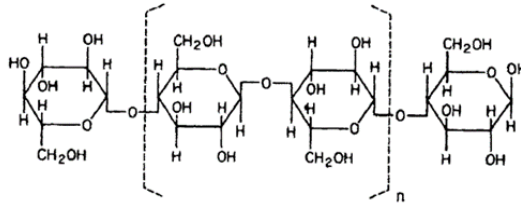
Başka bir çalışmada ise, N-izopropilakrilamid ve akrilamid'den süper gözenekli (NIPAM-co-AAm) hidrojelleri elde edilmiştir. Molce %90 NIPAM ve %10 AAm içeren jelin sıcaklığı 10°C'den 65°C'e arttırıldığı zaman jelin sudaki hacmi 36cm³'den 6.5cm³'e azalmaktadır. Molce %60-70 NIPAM içeren NIPAM-co-AAm jellerinin ise, hidrofilik bir monomer olan akrilamidin, jeldeki artan miktarı nedeniyle sıcaklığa duyarlılıkları azalmaktadır. %90, %80 ve %70 NIPAM içeren jellerin LCST değerleri sırasıyla yaklaşık 42, 53 ve 68°C'dir. PNIPAM homopolimer jelinin LCST değeri ise yaklaşık 32°C olarak tespit edilmiştir (Chen ve diğ., 1999).

Sıcaklık uyararı karşısında gösterdiği tersinir faz geçisi ve LCST'sinin yaklaşık 31-32°C civarında olması nedeniyle PNIPAM birçok uygulamada kullanılmıştır. Bu uygulamalara, ilaç

salım sistemleri (Dai ve diğ., 2009), biyomedikal uygulamalar (Alarcon ve diğ., 2005), ayırma prosesleri (Champ ve diğ., 2000) örnek verilebilir.

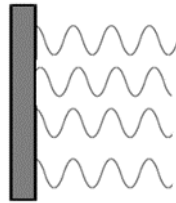
2.2. SELÜLOZ

Selüloz doğada bolca bulunan, biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir organik hammaddelerdendir. Selülozun yapısındaki lineer (1→4)-β-glukoz yapısı ve üç hidroksil grubu, bu hammaddenin polimerik dizayn potansiyeline sahip olmasını sağlar. Şekil 2.6'de selülozun yapısı verilmektedir.



Şekil 2.6: Selülozun kimyasal yapısı (Young ve Rowell, 1986).

Selüloza uzun zincirli moleküller graft edilerek, graft edilen molekülün fiziksel ve kimyasal karakterine bağlı olarak çeşitli özelliklerde selülozik kopolimerler sentezlenebilmektedir (Gürdağ ve diğ., 1997). Selüloza graft edilen molekülün yapısına bağlı olarak, graft kopolimerlere hidrofilik ya da hidrofobik karakter, iyileşen elastikiyet, iyileşen adsorpsiyon özelliği gibi yeni özellikler kazandırılabilir (Stannet ve diğ., 2002). Şekil 2.7'de graft kopolimerin yapısı şematik olarak gösterilmektedir.

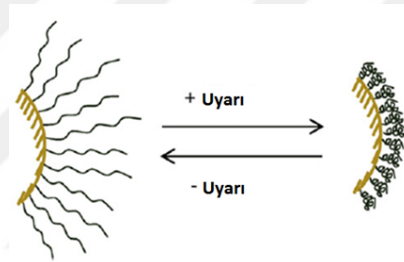


Şekil 2.7: Graft kopolimerlerin şematik görünümü.

Gupta ve Khandekar (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, seryum amonyum nitrat (CAN) - nitrik asit sisteminin başlatıcı olarak kullanıldığı graft kopolimerizasyonu ile, N-izopropilakrilamid-graft-selüloz kopolimeri elde edilmiştir. Elde edilen kopolimerin termal dayanıklılık özelliğinin ve su absorplama özelliğinin iyileştiği ve sıcaklığa duyarlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Bir başka çalışmada yine CAN-Nitrik asit başlatıcı sistemiyle karboksimetilselüloz (CMC) üzerine NIPAM graft edilerek CMC-g-PNIPAM sentezlenmiştir. PNIPAM zincirlerinin, hidrofilik CMC iskeletine graft edilmesiyle, CMC'nin sulu çözeltilerde sıcaklığa duyarlılık özelliği gösterdiği kanıtlanmıştır (Shi ve diğ., 2007).

Sıcaklığa duyarlı polimer zincirleri, bir katı yüzeye sabitlendiğinde, hidrofiliklikten hidrofobikliğe doğru olan sıcaklığa duyarlı hacim faz geçişi, polimerin katı yüzeye çökmesine neden olmaktadır. Örneğin PNIPAM'ın selüloz yüzeyine graft edilmesi sonucu elde edilen kopolimerde, yüzeydeki PNIPAM zincirleri LCST altında uzamış formdayken sıcaklık LCST üzerine çıktığında polimer zincirleri yüzeye toplanmış formda olacaktır. Şekil 2.8'de katı bir yüzey üzerine sabitlenen sıcaklığa duyarlı polimerin sıcaklığa duyarlılık özelliği şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.8: Graft edilmiş, uyarıya duyarlı polimerin şematik gösterimi (Dongxiang ve diğ., 2009).

2.3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyonun tanımı genel olarak, atom, iyon ya da moleküllerin katı yüzeye tutulması, desorpsiyon da yüzeyde adsorplanan maddenin yüzeyden ayrılması olayıdır (Demir ve Yalçın, 2014).

2.3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan ve adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine göre adsorpsiyon farklılaşmaktadır. Üç farklı adsorpsiyon tipi mevcuttur; fiziksel, iyonik ve kimyasal adsorpsiyon. Birçok adsorpsiyonda sıralanan bu üç tip aynı anda ya da art arda gerçekleşir (Demir ve Yalçın, 2014).

- Fiziksel Adsorpsiyon: Tersinir olan bu adsorpsiyon çeşidinde, adsorplayan ile adsorplanan madde arasında etkileşim gösteren zayıf van der Waals bağları gerçekleşir. Adsorplanan madde katı yüzeyinde kimyasal bir bağla tutulmadığından sabit değildir.
- İyonik Adsorpsiyon: Adsorplayan ile adsorplanan maddenin iyonik güçlerine bağlıdır. Elektrostatik çekim ile moleküller katı yüzeyindeki iyonik bölgelere tutunur.
- Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplayan ile adsorplanan maddelerdeki fonksiyonel grupların devreye girmesi ile oluşur. Fonksiyonel gruplar etkileşerek kimyasal bağ oluştururlar. Kimyasal bağ oluşumu nedeni ile adsorpsiyon tersinmezdir ve adsorplanan moleküller hareket edemezler.

2.3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminin oluşumunu ve etkisini değiştiren birçok faktör vardır. Bu faktörlerden bazıları aşağıda listelenmiştir.

2.3.2.1. Adsorbatın Yapısı

Adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri oldukça önemlidir. Adsorbatın çözünürlüğü ile adsorpsiyon miktarı ters orantılıdır. Adsorbatın molekül boyutu adsorplayan maddenin gözenek boyutundan ne kadar küçükse adsorpsiyon miktarı artar. Adsorbatın iyonizasyonu ya da polar özelliği de adsorpsiyon üzerinde etkilidir.

2.3.2.2. Adsorbanın Yapısı

Yukarıda anlatıldığı gibi, adsorplayan maddenin yüzey alanı adsorpsiyon olayında çok önemlidir. Yüzey alanı geniş ve boşluklu yapısı olan bir adsorban, adsorpsiyon için idealdir.

2.3.2.3. pH

Adsorbanın yüzeyindeki elektriksel çekim kuvveti çözeltinin pH'ından etkilendiğinden adsorpsiyon miktarı da pH'dan etkilenmektedir. Bu nedenle iyonların maksimum adsorpsiyon miktarı ortamın pH değerine bağlıdır.

2.3.2.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemleri genellikle ekzotermik reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Ekzotermik reaksiyonla gerçekleşen bir adsorpsiyonda, çözeltinin sıcaklığı azaltıldığında reaksiyon hızının yani adsorpsiyonun da artması beklenmektedir.

2.3.2.5. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon, çözeltilerde serbest haldeki moleküllerin hareket etme ve yayılma hızına göre değişmektedir. Karıştırma hızı çok arttırılırsa serbest haldeki moleküllerin adsorpsiyon işlemine katılması mümkün olmayacak, karıştırma hızı çok düşürülürse sabit duran moleküller çökecektir. Bu nedenle karıştırma hızı optimum değere ayarlanmalıdır.

2.3.2.6. Temas Süresi

Adsorplayan ile adsorplanan arasındaki temas süresi adsorpsiyon miktarı ile ters orantılıdır. Adsorpsiyonun başında adsorbanın yüzey alanının adsorbat ile kaplanması sonucu adsorpsiyon miktarı artacaktır. Temas süresi arttıkça azalan yüzey alanıyla, adsorpsiyon yavaşlayacaktır.

2.3.2.7. Başlangıç Adsorbat Derişimi

Adsorpsiyon işleminin başında birim hacimdeki adsorbat miktarı yüksek olduğundan, adsorplanan molekül miktarı da artacaktır. Zamanla birim hacimdeki adsorbat seviyesi düşeceğinden, adsorpsiyonun da yavaşlaması gerekir.

2.4. SICAKLIĞA DUYARLI ADSORPSİYON (TEMPERATURE-SWING ADSORPTION - TSA)

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Adsorpsiyon uygulamalarından biri, son zamanlarda üzerine araştırmalar yapılan bir yöntem olan Temperatur Swing Adsorption (TSA – Sıcaklığa Duyarlı Adsorpsiyon)'dur.

TSA, çözeltilerden uzaklaştırılmak istenen maddenin adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesinin sıcaklık değişimi ile kontrolüdür. Sıcaklığa duyarlı polimerin LCST altındaki sıcaklıklarda genleşerek adsorbatın polimer içerisine difüzyonu, LCST üstündeki sıcaklıklarda ise difüzyonun adsorbatın büzülen polimer içerisine hapsolmesi mekanizmasıyla gerçekleşir. Böylece ortamdaki adsorbat konsantrasyonu düşürülür.

Farklı ayırma yöntemleri, çözücü ekstraksiyonu, adsorbatın uzaklaştırılması için organik çözücü kullanımı gerektirir. TSA tekniği ile çözücü kullanmadan çözeltilerden adsorbatın ayırma etkinliği iyileştirilmektedir. TSA yöntemi ile, çevreden ve endüstriyel atık sulardan

çevreye zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında enerji tasarrufu sağlandığı gibi, çevre dostu bir proses de yürütülmektedir (Tokuyama ve Kanehara, 2006).

2.4.1. TSA'nın Avantajları

Sıcaklığa Duyarlı Adsorpsiyon yönteminin diğer adsorpsiyon yöntemlerinden farklılaşan noktaları aşağıda sıralanmaktadır (Yamagiwa ve diğ., 2001).

- Adsorbanın rejenerasyonu için yüksek sıcaklık ve organik çözücülere/asit-baz ilavelerine ihtiyaç olmamakta, yalnızca birkaç derecelik sıcaklık değişimi ile sıcaklığa duyarlı polimerlerin rejenerasyonu sağlanmaktadır.
- Adsorpsiyonda kullanılacak olan polimerin kompozisyonu için çok çeşitli monomer seçenekleri vardır. Sıcaklığa duyarlı polimerin, uyarıya duyarlılığı ve hidrofobitesini, sentez sırasında kullanılacak olan bileşenler ile ayarlanabilir. Böylece polimerin farklı adsorpsiyon işlemlerinde kullanıma uygun hale getirilmesi sağlanır.
- Endüstriyel uygulamalarda boşa harcanabilecek olan atık ısının TSA prosesinde enerji kaynağı olarak kullanılması mümkündür.

2.5. SICAKLIĞA DUYARLI POLİMERLERİN ADSORPSİYON İŞLEMLERİNDE KULLANIMINA YÖNELİK LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde NIPAM monomeri esaslı polimerlerin birçok bileşiğin adsorpsiyonunda kullanıldığına dair araştırmalar mevcuttur. PNIPAM'ın sulu çözeltilerde sıcaklığa duyarlı davranış gösteriyor olması, yani LCST altında suyun iyi bir çözücü olması da TSA yönteminde kullanılması için bir avantajdır. Atık sulardan başka bir çözücüye ihtiyaç duymadan adsorpsiyon işleminin gerçekleştirilebilmesi çevreyi korumak adına önemlidir (Yamagiwa ve diğ., 2001).

NIPAM'ın TSA yönteminde kullanılması ile ilgili yapılan bir çalışmada, NIPAM polimerinin, çözeltideki hidrofobik bileşenleri LCST üzerindeki sıcaklıklarda, sıcaklık değişikliklerinin tekrar ettiği bir döngüde adsorpladığı, LCST altındaki sıcaklıklarda ise desorpladığı tespit edilmiştir (Morisada ve diğ., 2008).

Yapılan araştırmalardan bir kısmı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna yöneliktir. Örneğin; Hemvasdukij ve diğ. (2011), NIPAM monomeri ile sülfür grubu içeren 2-(metiltio)etil metakrilat komonomerinin, LCST sıcaklığının altında ve üstündeki sıcaklıklarda jellerini sentezlemişler ve LCST sıcaklığının üzerinde sentezlenen jelin Au(III) iyonu adsorpsiyonunun daha yüksek olduğunu, ancak daha düşük termosensitiviteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Romanski ve diğ. (2012), akriloil ve metakriloil ornitin monomerleri ile NIPAM monomerinin lizin varlığında kopolimerizasyonu ile hidrojeller elde etmişler ve yapıdaki α -amino asit grubuyla Cu(II), Co(II), ve Ca(II) iyonlarının ve fenilalanin adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Bir çalışmada Mizoguchi ve diğ. (2010), NIPAM ve akrilik asit (AA) monomerleri ile düz zincirli poli(NIPAM-co-AA) kopolimerleri sentezlemişler ve Cu(II) iyonunun adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Poli(NIPAM-co-AA) kopolimerinin AA monomeri mol oranı %27,3'ü geçtiğinde sıcaklığa duyarlılık özelliğini kaybettiği, ancak Cu(II) iyonunu adsorplamış olan poli(NIPAM-co-AA) kopolimerinin, AA mol oranı %60 olsa bile sıcaklığa duyarlılık gösterdiğini gözlemişlerdir.

Poli(N-izopropilakrilamid-akrilik asit) hidrojelleri montmorillonit varlığında karboksimetilselüloza aşılanıp elde edilen hidrojellerin Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasındaki performansı incelenmiş olan bir çalışmada, montmorillonit varlığında sentezlenen hidrojelin metal iyonlarını tutma kapasitesinin saf hidrojele oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Özkahraman ve diğ., 2011).

Fosfinik asit grubu içeren hidrofilik sıcaklığa duyarlı kopolimer, akriloiloksipropil n-oktilfosfinik asit (APPO), NIPAM ve tetraetilenglikol dimetakrilat (4G)'nin süspansiyon kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerin ağır metal iyonlarını adsorpsiyonu incelenmiş olup APPO-NIPAM-4G kopolimerinin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonuna karşın Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} ve La^{3+} iyonları adsorpsiyon kapasitesinin daha fazla olduğu gözlenmiştir (Nonaka ve diğ., 2006).

Yamashita ve diğ. (2003), PNIPAM ve poli(sodyum akrilat) (PNaAAc) polimerlerinden sentezlenen IPN jelin, LCST altında Cu(II) iyonu adsorpladığını ve LCST üstünde

kopolimerin yalnızca suyu desorbe ettiğini tespit etmişlerdir. Kopolimer ile Cu(II) iyonu arasında oluşan bağları koparmak amacıyla ise asit kullanılmıştır.

PNIPAM'ın katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle In(III) iyonu adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada, n-oktil fosfat organofosforik ekstraktan olarak kullanılmıştır. Ekstraktanın metal iyonu adsorpsiyonunda hem ayırıcı hem bağlayıcı olarak çift yönlü rol aldığı adsorpsiyonda, In(III) iyonunun yaklaşık %90 oranında ortamdan uzaklaştırıldığı bulunmuştur (Tokuyama ve Iwama, 2009).

Liu ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, gözenekli PNIPAM polimeri, gözenek oluşturuucu PEG-20,000 varlığında serbest radikal redoks kriyopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen polimer ile melaminin, sıcaklığa bağlı olarak sulu çözeltiden TSA yöntemi ile adsorpsiyon ve desorpsiyonu çalışılmıştır. Elde edilen verilere göre sentezlenen gözenekli NIPAM polimeri melaminin sulu ortamdan adsorpsiyonunda kullanılabilir bir polimerdir.

Saitoh ve diğ. (2003) yaptıkları bir çalışmada, farklı şelatlayıcı grup taşıyan farklı yapıdaki sıcaklığa duyarlı polimerler sentezlemiş ve Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının çözeltilerden geri kazanımını incelemişlerdir. PNIPAM-imidazol'ün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başarılı olduğu (yaklaşık %90-100) ancak Cd(II) iyonunda başarısız olduğu tespit edilmiştir (yaklaşık %20). Buna karşın PNIPAM-karboksilik asit polimerinin Cd(II) iyonu geri kazanımında başarılı olurken (yaklaşık %90-100), Co(II) (yaklaşık %60) ve Ni(II) (yaklaşık %30) iyonları için adsorpsiyonun yetersiz olduğu tespit edilmiştir. PNIPAM-iminodiasetik asit kopolimerinin ise tüm metal iyonlarının çözeltilerden geri kazanımı için en uygun polimer olduğu raporlanmıştır (yaklaşık %90-100).

Cu(II) iyonunun kullanıldığı ve NIPAM ile 4-vinilbenzil etilendiamin (VBEDA)'nın moleküler baskılama (MIP) tekniği ile kopolimerize edildiği bir çalışmada TSA yöntemi ile Cu(II) iyonu adsorpsiyonu incelenmiştir. Sentezlenen NIPAM-VBEDA jelinin Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi 0,011mmol/g-kuru jel desorpsiyon kapasitesi ise 0,006mmol/g-kuru jel olarak hesaplanmıştır (Tokuyama ve diğ., 2005).

NIPAM'ın sıcaklığa duyarlı polimer, Cu(II) iyonunun ise hedef iyon olarak kullanıldığı başka bir çalışmada ise N-(4-vinil)benzil etilendiamin şelatlayıcı monomer olarak kullanılmıştır.

MIP tekniği ile sentezlenen mikrojelin Cu(II) iyonu adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 2,4mg-Cu/g-jel olarak bulunmuştur (Kanazawa ve diğ., 2004).

Ayrıca sıcaklığa duyarlı polimerlerin metal iyonu adsorpsiyonu yanı sıra farklı yapıdaki bileşiklerin (ilaç bileşikleri, toluen vs. çözücülerin) adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalara da rastlanmıştır. Shamim ve diğ. (2006) yaptığı bir çalışmada, sıcaklığa duyarlı PNIPAM kaplanmış manyetik partiküller Bovine Serum Albumin (BSA) proteini adsorpsiyonunda ve desorpsiyonunda kullanılmıştır. Yüksek pH değerlerinde, elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle proteinin düşük miktarda adsorplandığı ve adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda yapılması ile desorpsiyon veriminin %80'den fazla olduğu bulunmuştur.

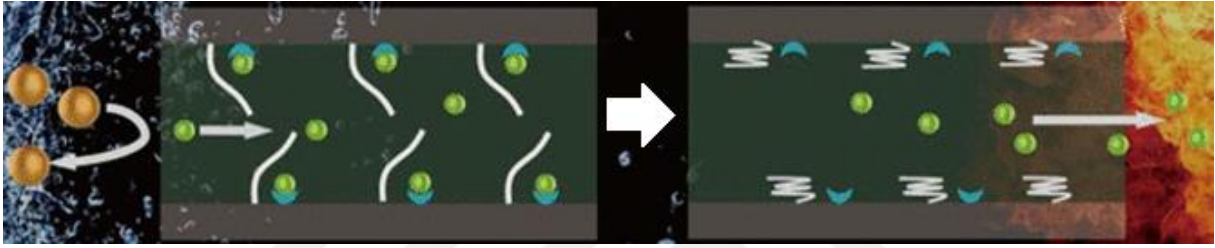
Tokuyama ve diğ. (2007) tarafından su ve toprakta istenmeyen ağır metal-humik asit kompleksinin, lineer yapıdaki noniyonik PNIPAM'a ve kationik bir bileşen ile graft edilmiş NIPAM kopolimerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Metal-Humik asit kompleksinin sıcaklığa bağlı olarak lineer PNIPAM'a adsorplanıp desorplandığı bulunmuştur. Kationik formdaki NIPAM-co-N,N-dimetil amino propil akrilamid (NIPAM-co-DMAPAA) ve NIPAM-co-N,N-dimetil amino propil akrilamid, quaternize metil klorür (NIPAM-co-DMAPAA-Q)'ün HA adsorpsiyonunda daha başarılı olduğu tespit edilmiştir.

NIPAM jeli ile Sodyum stiren sülfat-vinilbenzil trimetilamonyum klorür (SSS-VBTA) jelinin adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada, NIPAM jelinin Bisfenol A (BPA), 4,4'-Bisfenol, 2-Naftol, p-t-Butilfenol, fenol aromatik bileşiklerini LCST altında düşük miktarda adsorplarken, LCST üstünde daha yüksek oranlarda adsorpsiyon gerçekleştirdiği bulunmuştur (Morisada ve diğ. 2008).

Ekici (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, IPN yapıda sentezlenen PNIPAM-karboksimetil selüloz (CMC) hidrojelini sığır serum albüminin (BSA) adsorpsiyonunda kullanılmış ve pH 4.7, ortam sıcaklığı 40°C iken maksimum adsorpsiyon kapasitesi 38.70mg/g olarak tayin edilmiştir.

Bir çalışmada, MIP tekniği ile PNIPAM ve Akrilamid monomerleri, potasyum persulfat başlatıcı, N,N-metiletilen double akrilamid çapraz bağlayıcı, Span-80 surfaktan ve fenol şablon molekül olarak kullanılmış ve sıcaklığa duyarlı hidrojel (T-MIHs) sentezlenmiştir. Elde edilen hidrojel fenolün sudan uzaklaştırılmasında kullanılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 24,4mg/g olarak tayin edilmiştir (Si ve diğ., 2019).

Bir başka çalışmada PNIPAM gözenekli silika SBA-15'in gözenek yüzeyine graft edilmiş ve PNIPAM'ın gözenek boşluğu içinde homojen bir şekilde dağıldığı ve sıcaklık değişimi ile tersinir açılıp kapanabilen anahtarlar gibi davrandığı gözlenmiştir. LCST altındaki adsorpsiyon sıcaklıklarında PNIPAM, su molekülleri ile etkileşimi sonucu uzamakta ve moleküler anahtar olarak adlandırılan yapı kapanmaktadır. Küçük moleküler yapıdaki adsorbatların gözeneklere girmesi, büyük moleküler yapıdakilere kıyasla daha kolay olduğundan, sentezlenen polimerin seçimli adsorpsiyon için uygun olduğu ifade edilmiştir. Şekil 2.9'da sıcaklık değişimi ile gözenekli yapının küçük molekülleri adsorpsiyonu şematize edilmiştir.



Şekil 2.9: Gözenekli Silika SBA-15'e graft edilmiş PNIPAM'ın sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon mekanizması (Ding ve diğ., 2017).

2.6. AĞIR METAL İYONLARI HAKKINDA GENEL BİLGİ

Birçok endüstriyel faaliyette atık sular oluşmakta ve bu atık suların birçoğunda eser miktarda ya da yüksek derişimlerde ağır metaller bulunmaktadır. Doğaya zararlı etki gösteren ağır metallere örnek olarak Bakır, Nikel, Kurşun, Kadmiyum ve Civa gösterilebilir. Bu ağır metaller canlı metabolizmasından atılamadığından birikmekte ve sınır konsantrasyonlar aşıldığında hayati tehlikelere yol açabilmektedir. Bazı ağır metallerin insan vücut sistemlerindeki etkileri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Ağır metallerin insan vücudu üzerindeki etkileri (Filiz, 2007).

Ağır Metal	Etkisi
Hg, Pb, Cu	Merkezi Sinir Sistemi – Beyinde tahribat ve nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek tahribatı
Hg, As	Üreme Sistemi - Doğurganlık
Pb, Cd, As	Kan Dolaşımı – Kan hücresi üretimi azalması/Anemi
Cd, As, Hg, Zn, Cu	Solunum Sistemi – Deformasyon/Bronşit/Akut Zehirlenme
Cd	Solunum Sistemi – Akciğer Kanseri

Ağır metallerin canlılar üzerindeki toksik etkisi düşünüldüğünde bu atık metallerin atık sularından uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Literatür incelemelerinde ağır metal iyonlarının sudan uzaklaştırılmasına yönelik pek çok çalışmaya rastlanmaktadır. Uzaklaştırma için birçok yöntem uygulanmakta olup, özellikle adsorpsiyon, üzerinde en çok çalışılan uygulamalardandır. Ayrıca etkili bir adsorpsiyon için hem yüksek kapasiteli hem de ekonomik adsorbanların geliştirilmesi yönünde çalışmalar mevcuttur. Bu konuda birkaç örnek verilecek olursa;

Tokuyama ve Ishihara'nın (2010) yaptıkları çalışmada; Pt(IV), Au(III), Pd(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA) jeline adsorpsiyonları incelenmiştir. Bu çalışmada, DMAEMA jelinin Pt(IV), Au(III) ve Pd(II) iyonlarını HCl sulu çözeltisinde adsorpladığı ancak Cu(II) ve Ni(II) katyonlarına karşı etkili bir polimer olmadığı raporlanmıştır.

Bir başka çalışmada, tetraetoksisilan ve fonksiyonize edilmiş Trialkoksisilanın kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen polimer, Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Trialkoksisilana dodesilamin kullanılarak, aminopropil ($H_2N(CH_2)_3-$), (amino-etilamino)propil ($H_2N-(CH_2)_2-NH(CH_2)_3$), (2-aminoetilamino)-etilaminopropil ($H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH(CH_2)_3-$), merkaptopropil ($HS-(CH_2)_3-$) fonksiyonel grupları eklenmiştir. Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cr(VI) iyonlarının (amino-etilamino)propil ve (2-aminoetilamino)-etilaminopropil fonksiyonel gruplarına sahip polimerlerce yüksek kapasitelerde adsorplandığı, merkaptopropil fonksiyonel grubu bulunan polimerin ise yüksek Cd(II) adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Aminopropil fonksiyonel gruplu polimerin ise yalnızca düşük miktarlarda Cr(VI) iyonu adsorpladığı gözlenmiştir (Bois ve diğ., 2003).

Şeker pancarı küspesinin Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanıldığı bir çalışmada 0,275mmol/g'la Ni(II) adsorpsiyonu en yüksek kapasiteli bulunmuştur. Pb(II) adsorpsiyonu ise 0,063mmol/g ile çalışmadaki en düşük adsorpsiyon kapasitesidir. Metal iyonu adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması ise Ni(II) > Cd(II) > Zn(II) > Cu(II) > Pb(II) olarak verilmiştir (Reddad ve diğ., 2002).

Abollino ve arkadaşlarının (2003) gerçekleştirdiği bir çalışmada Na-Montmorillonit kiline, farklı ligandlar varlığında Cd(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının

adsorpsiyonu incelenmiştir. Kompleks oluşumunun, metal iyonlarının kile adsorpsiyonuna engel olduğu tespit edilmiştir. Na-Montmorillonit'in toplam kapasitesi incelendiğinde ise iyon adsorpsiyon sıralaması şu şekilde verilmiştir; $Pb(II) = Cd(II) < Cu(II) < Zn(II) < Mn(II) < Ni(II) < Cr(III)$.

Karbon nanotüpleri ile $Cu(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$ ve $Pb(II)$ iyon adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada pH'nın 9 olduğu bir ortamda; karbon nanotüpün metal iyonlarını adsorpsiyon kapasitesinin $Cu(II) > Pb(II) > Co(II) > Zn(II) > Mn(II)$ sırasıyla arttığı tespit edilmiştir (Stafiej ve Pyrzyńska, 2007).

Bir çalışmada N-n-propil akrilamid (NnPAAM) ve (dimetoksi fosforil)metil 2-metilakrilat (MAPC1) ile sentezlenen sıcaklığa duyarlı kopolimerin $Ni(II)$ iyonu adsorpsiyonu incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,52mmol/g olarak tespit edilmiştir. (Graillot ve diğ., 2013)

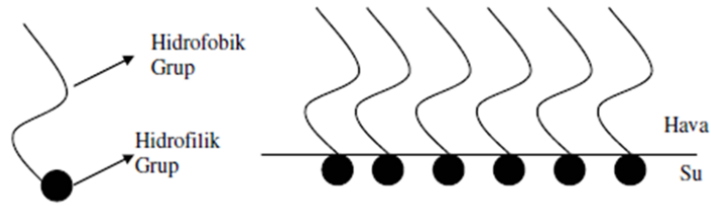
Cheng ve diğ. (2015)'nin PNIPAM-co-akrilamid-co-maleik asit (P(NIPAM-AM-MA)) hidrojelini sentezleyerek $Cu(II)$ iyonu adsorpsiyonunda yaptıkları çalışmada, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25mg/g-kuru hidrojel bulunmuştur.

Başka bir çalışmada, Selüloz-graft-PNIPAM kopolimerinin, sodyum lauril sülfat (SLS) ve dodesil trimetil amonyum klorür (DTAC) surfaktanları varlığında $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Ni(II)$ ve $Cd(II)$ iyonlarını TSA yöntemi ile uzaklaştırma performansının incelenmiştir. Seçimli olmayan ortamda anyonik surfaktan SLS varlığında metal iyonlarının adsorpsiyon oranları $Cd(II) > Cu(II) > Ni(II)$, katyonik surfaktan DTAC varlığında ise $Cu(II) > Cd(II) > Ni(II) > Pb(II)$ olarak tespit edilmiştir (Özbaş ve diğ., 2016).

Yine Özbaş ve diğ. (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, PNIPAM'ın poli(vinil alkol) üzerine aşılması ile elde edilen kopolimerin, Dodesil trimetil amonyum klorür (DTAC)'ün ekstraktant olarak kullanılmasıyla $Cu(II)$, $Ni(II)$ ve $Cd(II)$ iyonlarını uzaklaştırma performansı incelenmiştir. Kopolimerin denge adsorpsiyon değerleri $Cu(II)$, $Ni(II)$ ve $Cd(II)$ iyonları için sırasıyla 0,63mmol/g, 0,72mmol/g, 0,81mmol/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde kopolimerin farkedilir kapasite kaybı olmaksızın tekrarlı kullanılabilirdiği gözlenmiştir.

2.7. YÜZEY AKTİF MADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Kimya endüstrisinde, yüzey aktivitesi, çözme ve ıslatma özelliği gibi özellikleri sebebiyle yüzey aktif maddeler özellikle deterjanlarda olmak üzere, kaplama, biyo-teknoloji, baskı yöntemleri ve manyetik kayıt gibi alanlarda kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı Şekil 2.10'da verilmiştir. Hidrofobik özellikteki kuyruk ve hidrofilik özellikteki baş grupları ile sıvı ara yüzeyine adsorplanıp yüzey gerilimini düşürürler (Aydoğan, 2007).



Şekil 2.10: Yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı (Aydoğan, 2007).

Yapılarındaki baş gruplarının yüklerine göre yüzey aktif maddeler üçe ayrılır;

2.7.1. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeleri

Yapılarındaki baş gruplarında yük bulunmayan yüzey aktif maddelerdir. Noniyonik aktif maddelere polioksietilenli alkil fenoller, polioksietilenli düz zincirli alkoller ve uzun zincirli karboksilik asit esterler örnek verilebilir (Aydoğan, 2007).

2.7.2. İyonik Yüzey Aktif Maddeleri

Yapılarındaki baş gruplarında anyonik veya katyonik iyon bulunur. Bu nedenle ortamın iyon konsantrasyonundan etkilenmektedir. Sodyum dodesil sülfat (SDS) ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) gibi bileşikler anyonik yüzey aktif maddelere, Dodesil trimetil amonyum bromür (DTAB) ve didodesildimetilamonyum bromür (DDAB) bileşikleri de katyonik yüzey aktif maddelere örnektir (Aydoğan, 2007).

2.7.3. İkiz İyon Yüzey Aktif Maddeler

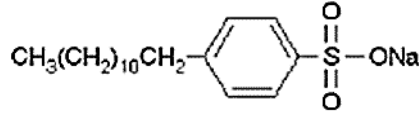
İkiz iyon yüzey aktif maddelerin yapılarındaki baş gruplarında hem negatif hem de pozitif iyon bulunur. Yapılarında pozitif ve negatif yükler sayesinde yüksüzdürler bu nedenle noniyonik yüzey aktif maddelere benzer özelliklere sahiptirler. Örnek olarak da N-alkil

betainler, 3-N-alkilaminopropionik asitler ve N-alkil-(3-iminodipropionik asitleri verilebilir (Aydoğan, 2007).

2.8.SODYUM DODESİL BENZEN SÜLFONAT (SDBS) HAKKINDA GENEL BİLGİ

Deterjan üretiminde olduğu gibi birçok endüstriyel alanda kullanılan SDBS'nin uzun zincirli ve dallanmış yapısı, doğada uzun sürede bozunmasına yol açmakta ve birikime neden olmaktadır (Prats ve diğ., 1997). Doğa ve canlılar üzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle atık suların uzaklaştırılması önemlidir.

SDBS negatif yüklü sülfonat grubuna sahip bir anyonik yüzey aktif maddedir ve kimyasal yapısının şematik gösterimi Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11: SDBS'nin kimyasal yapısı.

2.8.1. Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat'ın Adsorpsiyon Çalışmalarına Yönelik Literatür Araştırması

Taffarel ve Rubuo'nun (2010) yaptığı bir çalışmada zeolit, katyonik surfaktan olan setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilerek anyonik surfaktan olan SDBS adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Modifiye zeolitin, SDBS adsorpsiyonu 30,7mg/g olarak hesaplanmıştır.

Mi-Na ve arkadaşları (2005) krom içeren deri ile anyonik (sodyum dodesil benzen sülfonat, SDBS), katyonik (dodesil trimetil amonyum bromür, DTB) ve noniyonik (Triton X-100, TX-100) surfaktanların adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Araştırma sonucunda krom içeren derinin, anyonik surfaktan adsorpsiyonunda başarılı olduğu bulunmuştur.

Zor'un (2004) yaptığı bir çalışmada ise SDBS'nin aktif karbonda adsorpsiyonuna pH'nın etkisi incelenmiştir. Düşük pH'larda ve surfaktan konsantrasyonlarında aktif karbonun anyonik surfaktan adsorpsiyonunda daha verimli olduğu tespit edilmiştir.

Paria ve arkadaşları (2005) selüloz üzerinde NaDBS (anyonik) ve Triton X-100 (noniyonik) adsorpsiyonunu çalışmışlar. Adsorpsiyon kapasitesi üzerinde elektrolit (CaCl_2 ve KCl) varlığının etkisini incelemişleridir. Anyonik surfaktanın NaDBS'nin adsorpsiyonu monovalent iyon K^+ 'un ya da bivalent iyon Ca^{2+} 'un varlığında artmıştır. Non-iyonik surfaktan Triton X-100'ün adsorpsiyonunda ise tuz varlığının çok fazla etkisi olmamıştır.

Çam ağacı kozalaklarından elde edilen aktif karbon (AC)'un sabit yatak adsorpsiyon kolonunda SDBS adsorpsiyon performansı incelenmiştir. 0,75 oranında Potasyum karbonat ile doyurulmuş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 97,56mg/g tespit edilmiştir (Valizadeh ve diğ., 2016).

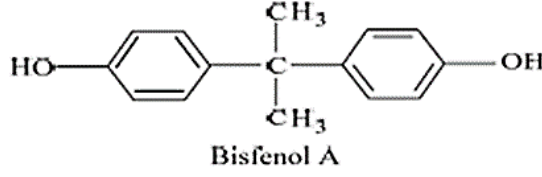
Yüksek oranda birincil amino çapraz bağlı kitosan mikroküreleri (ACMMs)'nin sentezlendiği ve anyonik surfaktan adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada, ACCMMs'nin SDBS adsorpsiyon kapasitesi 1220mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesinin 8 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonrasında %5,7 azaldığı tespit edilmiştir (Zhang ve diğ., 2017).

Başka bir çalışmada SDBS'nin makrogözenekli adsorban reçineleri HP-20 ve HP2MGL ile adsorpsiyonu incelenmiş ve HP20'nin HP2MGL'ye kıyasla daha efektif adsorpsiyon (20dk.dan az bir sürede %90 adsorpsiyon oranı) gösterdiği gözlenmiştir (Kim ve diğ., 2018).

2.9. BISFENOL-A (BPA) HAKKINDA GENEL BİLGİ

Literatür araştırmalarına göre insan bünyesinde birikmekte olan ve endokrin sistemi bozucu etkiye sahip olan Bisfenol-A (BPA)'nın %70'i polikarbonat plastiklerin, %25'i epoksi reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır (Maragou ve diğ., 2006, Tsai, 2006). Epoksi reçineler metal gıda ambalajlarının iç yüzeyinin kaplanmasında (Garcia ve Losada, 2004), Polikarbonatlar ise su şişesi, biberon, saklama kapları, şişe kapakları, PVC pencereler ve iş güvenlik kaskları gibi farklı üretim alanlarında kullanılmaktadır (Matsumoto ve ark., 2003).

Bisfenol-A'nın kimyasal yapısında iki fenol halkası metil köprüsü ile birbirine bağlanmıştır. Şekil 2.12'de Bisfenol-A'nın kimyasal yapısı gösterilmiştir (Kang ve diğ., 2006b).



Şekil 2.12: Bisfenol-A'nın kimyasal yapısı.

Üretim prosesinin ve reaksiyonun verimli gerçekleşmemesi durumunda Bisfenol-A'nın ambalaja konulan gıdaya migrasyonu söz konusudur. Üstelik bazı durumlarda da Bisfenol-A migrasyon sonucu geçtiği gıdadaki bazı bileşikler ile reaksiyona girebilmekte ve zararlı bileşikler oluşabilmektedir (Garcia ve Losada, 2004).

Yapılan birçok çalışmada BPA'nın neden ve nasıl serbest kaldığı ve salındığı incelenmiştir. Yoshida ve diğ. (2001) yaptıkları bir çalışmada, tamamlanmamış epoksi reçine polimerizasyonu nedeniyle serbest kalan Bisfenol-A monomerlerinin salındığını tespit etmişlerdir.

Er ve Sarımehtemoğlu (2011), Bisfenol-A salımının, polimerlerin kısmen hidroliz olması sebebiyle de gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Akyüz ve diğ. (2011) tarafından da ısıya maruz kalan plastik kaplarda Bisfenol-A salımının arttığı raporlanmıştır.

Bu sebeplerle üretim prosesinde reaksiyona girmeden kalan BPA'nın ortamdan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır.

2.9.1. Bisfenol-A'nın Adsorpsiyon Çalışmalarına Yönelik Literatür Araştırması

Morisada ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, NIPAM jeli ile sodyum stiren sülfonat-vinil benzil trimetil amonyum klorür (SSS-VBTA) jelinin adsorpsiyon özellikleri karşılaştırılmıştır. NIPAM jelinin adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 0,04mmol/g iken, SSS-VBTA jelinin adsorpsiyon kapasitesi 0,055mmol/g olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında SSS-VBTA jelinin BPA'yı 298K'de TSA yöntemiyle tekrarlayan şekilde adsorpladığını, 353K'de de desorpladığını bulmuşlardır.

Başka bir araştırmada da BPA adsorpsiyonu, adsorban olarak fosforilize selüloz (PC), katyonik surfaktan olarak setil trimetil amonyum bromid (CTAB)'in kullanıldığı bir sistemde

çalışılmıştır. BPA'nın aromatik alkil grupları ve adsorbanın hidrofobik uçları arasında oluşan hidrofobik etkileşimler ile BPA adsorpsiyonu sağlanmıştır. PC'nin CTAB ile kullanıldığı sorbent sisteminde, BPA'nın maksimum adsorpsiyon miktarı 48,78mg/g olarak hesaplanmıştır (Gong ve diğ., 2009).

Dong ve diğ. (2010) yaptığı çalışmada zeolit modifiye edilerek BPA adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Zeolitin kristal yapısındaki negatif yüklerin varlığı, zeolitin katyonik surfaktanlarla modifiye edilmesini sağlamaktadır. Zeolitin bu özelliği kullanılarak dış yüzeyinde hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) ile çift katmanlı miseller oluşturulmuştur. Böylece BPA'ya afinitesi olmayan zeolitin, surfaktan modifiyeli zeolit (SMZFA) şeklinde modifikasyonu sonucu BPA'yı adsorpladığı tespit edilmiştir.

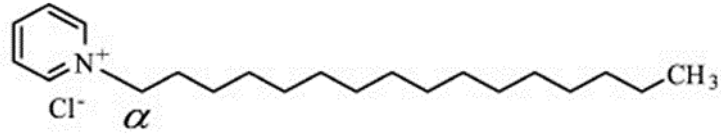
Fenil trietoksilan ve tetraetoksilan'nın ko-kondenzasyonu ile sentezlenen organik-inorganik hibrit gözenekli malzeme (Ph-MS) ile toz aktif karbonun (PAC) BPA adsorpsiyonu incelenmiş ve Ph-MS'nin daha hızlı BPA adsorpsiyonladığı gözlenmiştir. Ayrıca Ph-MS'nin BPA adsorpsiyon kapasitesi 351mg/g olarak tespit edilmiştir (Kim ve diğ., 2011).

Bir çalışmada BPA'nın manyetik indirgenmiş grafin oksit (rGOs) tarafından adsorpsiyonunun ortam sıcaklığı ve pH'a bağlı değişimi incelenmiş ve ortam sıcaklığı 293K, pH 6.5 olduğunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 48.74mg/g olarak tayin edilmiştir (Jin ve diğ., 2015).

2.10. N-SETILPİRİDİNYUM KLORÜR (NSPK) HAKKINDA GENEL BİLGİ

N-setilpiridinyum klorür (NSPK) antiseptik özelliğe sahip olduğundan ağız bakım ürünlerinde, pastil, boğaz spreyi gibi ilaç ürünlerinde kullanılmakta ve bu yolla atık sularla çevreye salınmaktadır (Sreenivasan ve diğ., 2013). Pozitif yüklü yapısından dolayı doğadaki negatif yüklü yüzeylere sıkıca adsorbe olmaktadır. Sürekli maruz kalınması durumunda NSPK, gözlerde ve deride tahrişe ve sinir sistemi ile ilgili problemlere neden olmaktadır (Shrivastava ve Wu, 2007).

NSPK'nın moleküler formülü $C_{21}H_{38}NCl$ 'dir. Şekil 2.13'te NSPK'nın kimyasal yapısı şematik olarak gösterilmiştir (Lide, 2000).



Şekil 2.13: NSPK'nın kimyasal yapısı.

2.10.1.N-Setilpiridinyum Klorür'ün Adsorpsiyon Çalışmalarına Yönelik Literatür Araştırması

Leakril lifleri üzerine NSPK adsorpsiyonu, Espinosa-Jimenez ve Gimenez-Martin (1996) tarafından araştırılmış olup adsorpsiyonun Leakril sülfonat ve sülfat son grupları ve NSPK'nın katyonik grubunun elektrostatik etkileşimi ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Elektrostatik itme kuvvetine karşın NSPK'nın adsorpsiyonunun gerçekleşmesi, NSPK'nın hidrofobik yapısı ve Leakrilin hidrofobik yapısı ile açıklanabilmektedir.

Başka bir çalışmada silika üzerine NSPK adsorpsiyonu çalışılmıştır. Katyonik surfaktan olan NSPK'nın anyonik yüzeye sahip silikaya afinitesi olduğu tespit edilmiş olup adsorpsiyon kapasitesinin maksimum 0,7mmol/g olduğu hesaplanmıştır (Kung ve Hayes, 1992).

Monticone ve diğ. (1994) çalıştığı bir deneyde 2-naftol ve NSPK'nın silika üzerine koadsorpsiyonu incelenmiştir. NSPK'nın silika üzerine adsorpsiyonu ile 2-naftol adsorpsiyonunun paralel ilerlediği gözlenmiştir.

Akrilik kumaş üzerinde NSPK'nın adsorpsiyonu ile antimikrobiyal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, asidik ortamda NSPK'nın akrilik üzerine adsorbe olmadığı, pH 8,5'tan sonra adsorpsiyonun arttığı tespit edilmiştir. pH'ın 12 olduğu ortamda NSPK'nın adsorpsiyonu maksimuma ulaşmakta olup bu değer 1,4mmol/kg olarak hesaplanmıştır. Ancak bu pH'ta akriliğin hidrolizi söz konusu olduğundan pH 11 olarak seçilerek deneylere devam edilmiştir. pH'ın 11 olduğu durumda NSPK adsorpsiyonu 1mmol/kg'dır (Cai ve Sun, 2003).

Granül kömür'ün seyreltik çözeltilerden setilpiridinium klorürü (CPyCl) adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada, belirli koşullarda granül kömürün adsorpsiyon etkinliği yaklaşık %98 olarak tayin edilmiştir. Adsorsiyon etkinliğinin kömür miktarı, çalkalama hızı ve sıcaklığın artmasıyla arttığı tespit edilmiştir (Saleh, 2006).

Duman ve Ayrancı (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada aktif karbon (AC) katyonik surfaktanların uzaklaştırılmasında kullanılmış ve Setilpiridinium klorür'ün 1×10^{-4} M başlangıç konsantrasyonunda sulu çözeltiden uzaklaştırılma oranı %99 olarak tespit edilmiştir.

Setilpiridinyum klorürün pirit yüzeyinde adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,357mmol/g olarak raporlanmıştır (Bae ve diğ., 2012).

Tez çalışmasında da, selüloz üzerine aşılınmış PNIPAM kopolimeri kullanılarak, Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu, metal iyonlarının adsorpsiyonuna yönelik çalışmalar kısmında incelenmiştir. Bunun yanı sıra aromatik bileşik olarak Bisfenol-A seçilmiş ve sıcaklığa duyarlı selüloz-g-PNIPAM kopolimeri ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca, anyonik yapıdaki sodyum dodesil benzen sülfonat ve katyonik yapıdaki N-setilpiridinyum klorür surfaktanları, sıcaklığa duyarlı polimerlerin surfaktan adsorpsiyonu üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla belirlenmiş ve bu farklı yapıdaki surfaktanların adsorpsiyonu ve adsorpsiyon parametrelerinin kapasite üzerindeki etkileri incelenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL TEKNOLOJİLER

Çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler aşağıda listelenmiştir.

- α -Selüloz, kadmiyum asetat dihidrat, nikel (II) asetat tetrahidrat, sodyum dodesil benzen sülfonat, (Sigma-Aldrich ürünleri)
- N-izopropilakrilamid (Acros ürünü)
- Seryum amonyum (IV) nitrat, nitrat asidi, potasyum bromür, bakır nitrat trihidrat, civa (II) asetat ve kurşun asetat trihidrat, N-setilpiridinyum klorür ve Bisfenol-A (Merck ürünleri)
- Amonyum persülfat (Riedel-de Haen ürünü)

Tablo 3.1: Kullanılan bazı kimyasalların molekül formülleri ve molekül ağırlıkları.

Kimyasal Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)
α -Selüloz	$(C_6H_{10}O_5)_n$	$(162,1)n$
N-izopropilakrilamid	$C_6H_{11}NO$	113,16
Seryum amonyum (IV) nitrat	$((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)$	220,16
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	116,2
Bakır nitrat trihidrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241,6
Kadmiyum asetat dihidrat	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	302,52
Nikel (II) asetat tetrahidrat	$Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	248,84
Civa (II)asetat	$Hg(CH_3COO)_2$	318,7
Kurşun (II) asetat trihidrat	$Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$	379,33
Sodyum dodesil benzen sülfonat	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$	348,48
Bisfenol-A	$(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$	228,29
N-setilpiridinyum klorür	$C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$	358,00
Nitrat asidi	HNO_3	63,01

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Tez çalışması sırasındaki tüm tartımlar Radwag AS 220/C/2 marka hassas terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasındaki pH ölçümleri için Thermo-Orion marka 720 A⁺ kullanılmıştır.

Graft kopolimer sentezi, Velp Arex ve Heidolph MR Hei Standard marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve Selecta Multimatic-95 marka multiple manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen graft kopolimerin kurutulması için vakum etüvü olarak Selecta Vaciotem-T kullanılmıştır.

Karakterizasyon analizleri için;

- Selülozun ve sentezlenen kopolimerin FTIR analizleri, Perkin Elmer marka Precisely Spectrum One model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1/200 oranında KBr ile karıştırılıp öğütülen kuru örnekler 0,1g'lık karışımlar olacak şekilde tablet haline getirilerek FTIR analizine alınmıştır.
- XRD (X-Ray Diffraction) cihazı olarak, güç kapasitesi 200 Vac 3q 20 A/50 Hz. olan Rigaku D/Max-2200/PC markası kullanılmıştır.
- Sentezlenen graft kopolimerin LCST değeri belirlenebilmesi için, Seiko II Exstar 6000 DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) markası kullanılmıştır. Yaklaşık 25mg suda şişen örneklerin analizi, sıcaklığın 10-70°C, ısıtma hızının da 10C/dak olduğu ortamda gerçekleştirilmiştir.
- Selüloz ve aşı kopolimerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) görüntüleri FEI Quanta 450 FEG marka elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır. SEM görüntüleri, vakum etüvünde kurutulmuş örneklerin altın ile kaplanması ve x500, x1000, x4000 ve x8000 kat büyütülmesi ile 1.00-10.00 kV aralığında alınmıştır. Graft kopolimerlere, surfaktan varlığında metal iyonları adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon sonrası örnekler etüvde kurutulup altın kaplanarak EDS (Enerji Dispersif X-ışını Spektrometresi) spektrumları alınmıştır.
- Thermo Finnigan marka Flash EA 1112 model cihaz kullanılarak elementel analizler gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları sırasında Unitronic OR marka karıştırıcı su banyosu kullanılmıştır. Çözeltideki metal iyonu (civa hariç) konsantrasyonlarının tayini için kullanılan AAS (Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi) Perkin Elmer marka Analyst 200 flame/furnace/hidrür spektrofotometredir. Çözeltideki Hg(II) iyonu konsantrasyonu da, Thermo Elemental X Serisi ICP-MS (İndüktif Kaplıng Plazma-Kütle Spektrometresi) cihazı ile tayin edilmiştir.

Organik bileşiklerin (BPA, SDBS ve NSPK) tayinlerinde Perkin Elmer Lambda 35 marka UV/VIS spektrofotometre kullanılmıştır.

3.3. YÖNTEMLER

3.3.1. Graft Kopolimerlerin Hazırlanması

Graft kopolimerizasyonu, seryum (IV) amonyum nitrat (CAN)-nitrat asidi (HNO_3) başlatıcı çiftinin kademeli olarak eşit zaman aralıklarında ilave edilmesi ile gerçekleştirilmiştir (Kaşgöz ve diğ., 2013).

Asit çözeltisi, selüloz ve NIPAM monomeri sırasıyla üç boyunlu cam reaktöre ilave edilerek, 30 dakika boyunca azot gazı altında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmış ve başlatıcının 1/3'lük kısmı eklenmiştir. Kopolimerizasyon 30°C 'de, 10 saat boyunca gerçekleştirilmiş ve kalan başlatıcı da belirli zaman aralıklarında cam reaktöre eklenmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal madde miktarları Tablo 3.2'de verilmiştir. Elde edilen kopolimerler, homopolimer ve safsızlıkların uzaklaştırılması için destile su ile birkaç defa yıkanmış ve akabinde süzülüp, 40°C 'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Elde edilen kopolimerin karakterizasyonu için FTIR, SEM/EDS, DSC, elemental analiz ve XRD ile analizleri gerçekleştirilmiştir.

PNIPAM'ın sentezi için de, NIPAM monomerinin 0,75 M'lık sulu çözeltisi hazırlanmış ve azot gazı geçirilerek, amonyum persülfatın başlatıcı ve N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin da hızlandırıcı olarak kullanıldığı reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonun tamamlanması adına, polimer 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Sentez ürününün karakterizasyonu, varsa safsızlıkların ve reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için destile sudan geçirilip kurutulduktan gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2: Selüloz-g-NIPAM kopolimeri sentezinde kullanılan kimyasalların miktarları.

Kullanılan Kimyasal	Miktarı (g)
Selüloz	3
NIPAM	0,75
CAN	0,985
HNO_3	$2,5 \cdot 10^{-3}$ M'lık çözeltiden 300 mL

3.3.2. Graft Yüzdesi (%G) ve Graft Etkinliğinin (G_E) Hesaplanması

Sentezlenen kopolimerlerin graft yüzdeleri ve etkinlikleri; elementel analiz sonuçlarından hesaplanan azot miktarına (%) göre tespit edilmiştir. Graft yüzdesinin hesaplanması için

aşağıdaki formül kullanılmıştır (Gürdağ ve Kurtuluş, 2010). Formüldeki N ve N₀, elementel analiz sonucuna göre, sırasıyla, kopolimerdeki ve monomerdeki ağırlıkça N (Azot) içeriğidir.

$$(\%G) = (N/N_0) \times 100 \quad (3.1.)$$

Kopolimerin graft etkinliği ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Gupta ve Khandekar, 2003).

$$(\%G_E) = \left(\frac{\text{Grafta katılan monomer miktarı}}{\text{Beslemedeki monomer miktarı}} \right) \cdot 100 \quad (3.2.)$$

3.3.3. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Çalışmaları

Metal iyonu adsorpsiyonu çalışmaları, yaklaşık 0,5g kopolimerin, sodyum dodesil benzen sülfonat ve metal iyonu çözeltisinin dozlanarak önce oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat bekletilmesi ve ardından belirlenen sıcaklığa getirilen su banyosuna alınması ile gerçekleştirilmiştir. Su banyosundaki polimer çözeltisinden belli zaman aralıklarında örnek alınmış ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi yardımıyla metal iyonu konsantrasyonu tayin edilmiştir.

Organik bileşiklerin adsorpsiyon çalışmaları da yine yaklaşık 0,5g kopolimere, organik bileşik çözeltisinin dozlanmasının ardından, önce oda sıcaklığında 24 saat bekletilmesi daha sonra ise 50°C'deki su banyosuna alınması ile gerçekleştirilmiştir. Belli zaman aralıklarında alınmış olan numunelerden UV/VIS spektrofotometre yardımıyla adsorbat konsantrasyonu tayin edilmiştir.

Kopolimerin adsorbat tutma kapasitesi ise aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır (Ju ve diğ., 2009).

$$Q \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (3.3.)$$

C₀= Başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu (mmol/g)

C= t anındaki adsorbat konsantrasyonu (mmol/g)

m= Polimer miktarı (g)

V= Çözelti hacmi (L)

Adsorbat çözeltisi içinde, 50°C’de belli süre bekletilen kopolimerler adsorpsiyon işleminin ardından süzülerek destile suya alınmış ve desorpsiyon işlemleri, 10°C’de bekletilerek yine belli zaman aralıklarında çözeltideki metal iyonu veya organik bileşiklerin konsantrasyonunun yukarıda anlatıldığı şekilde belirlenmesi ile gerçekleştirilmiştir.



4. BULGULAR

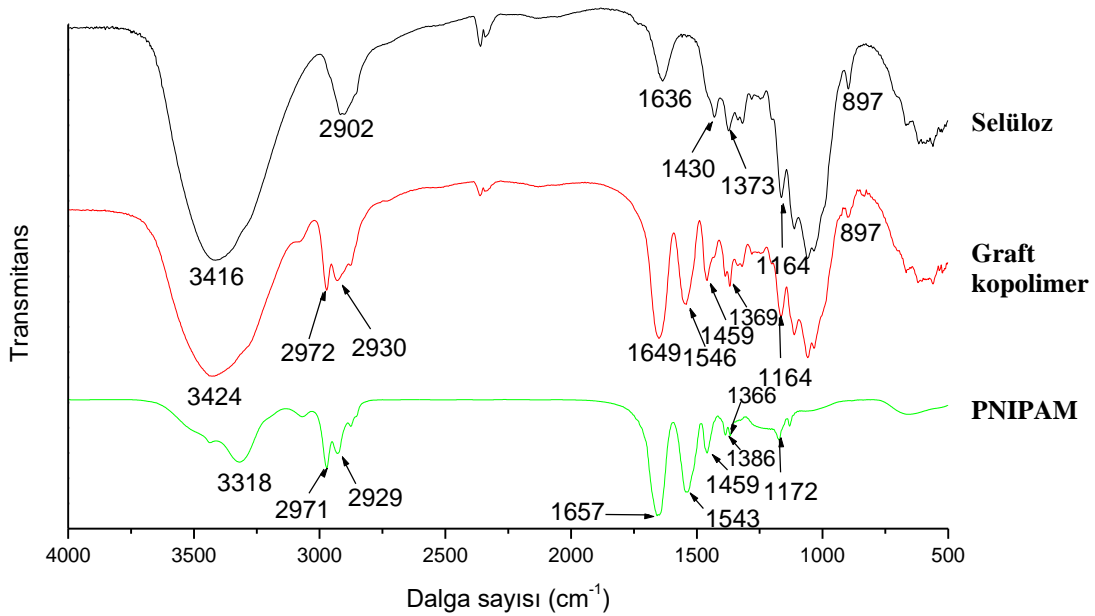
4.1. SELÜLOZ-NIPAM GRAFT KOPOLİMERLERİ

4.1.1. FTIR Analizleri

Selüloz, PNIPAM ve graft kopolimerin FTIR spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir. Selülozun spektrumunda 3400 ve 2900 cm^{-1} ’deki absorpsiyon bantları O-H ve C-H bağlarından kaynaklanmaktadır. 1636 ve 1430 cm^{-1} ’deki bantlar da absorplanan suyun eğilme titreşimi ve H-CH ve O-CH gruplarının düzlem içi eğilme titreşiminden ileri gelmektedir.

PNIPAM’ın spektrumundaki 1657 ve 1543 cm^{-1} ’deki bantlar sırasıyla amid I bandı (C=O) ve amid II bandı (N-H/C-N) bağlarının gerilme titreşiminden oluşmaktadır. İzopropil grubunun [-CH(CH₃)₂] absorpsiyon bandı ise 1366 ve 1386 cm^{-1} ’de gözlenmektedir.

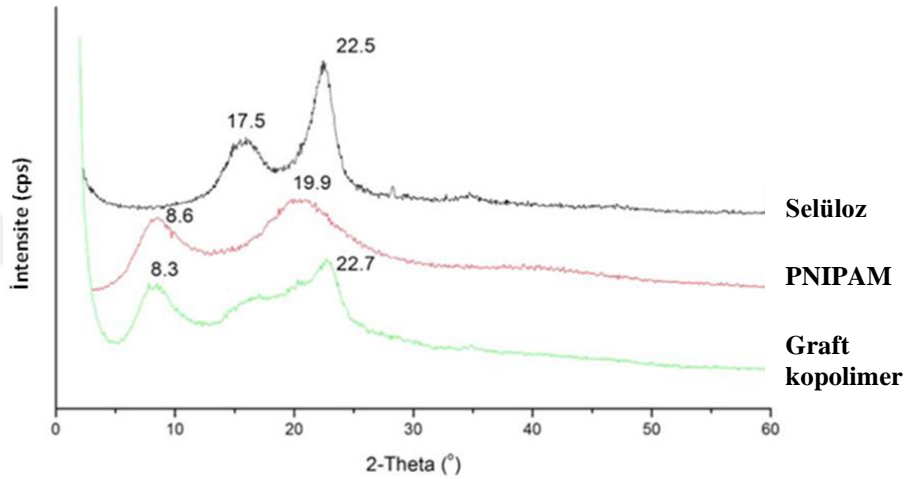
Tüm bu verilere dayanarak 1546 cm^{-1} ’de N-H/C-H bağlarına bağlı olarak oluşan absorpsiyon bandı, graft reaksiyonunun gerçekleştiğini ifade etmektedir.



Şekil 4.1: Selüloz, PNIPAM ve graft kopolimerin FTIR spektrumları.

4.1.2. XRD Analizleri

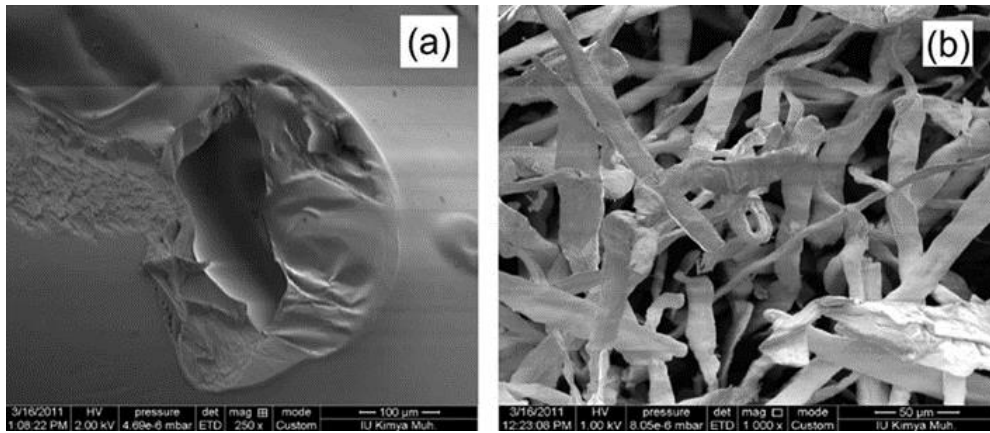
Saf selüloz, Lineer PNIPAM ve graft kopolimerin XRD analizlerinden elde edilen X-ışını spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir. Buna göre; selüloz $2\theta=17,5^\circ$ de ve $2\theta=22,5^\circ$ de pik vermektedir. Benzer şekilde PNIPAM $2\theta=8,6^\circ$ de ve $2\theta=19,9^\circ$ de pik vermektedir. Graft kopolimerin spektrumunda görülen $2\theta=8,3$ ve $2\theta=22,7^\circ$ de piklerinin graft reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2: Saf selüloza, PNIPAM’a ve Graft kopolimere ait X-ışını kırınım diyagramları.

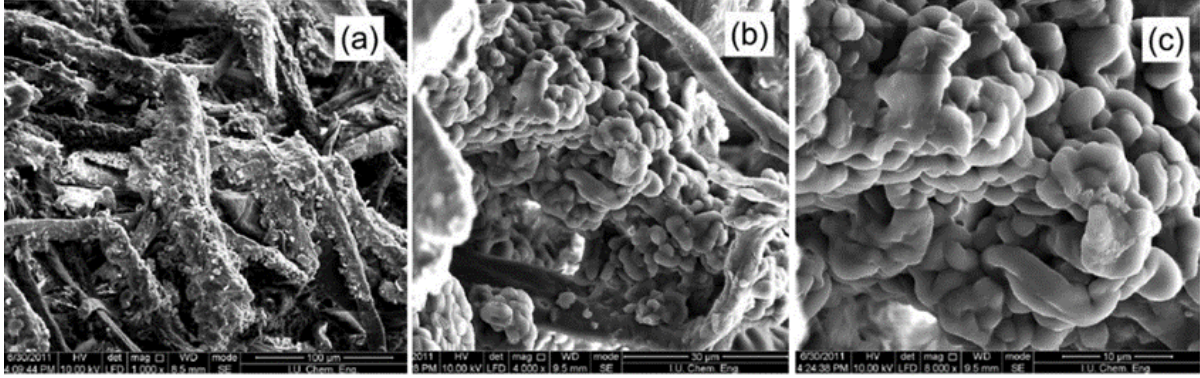
4.1.3. SEM Analizi

Şekil 4.3’deki PNIPAM ve selüloza ait SEM fotoğraflarında; PNIPAM’ın pürüzsüz ve sıkı bir yapıya sahip olduğu, selülozun ise nispeten düz olan lif şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3: (a) PNIPAM ve (b) Selülozun SEM görüntüleri.

Şekil 4.4’de ise kopolimerizasyon sonrası elde edilen aşu kopolimerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntülerde selüloz liflerindeki değişim açıkça gözlenmekte, liflerin üzerinde polimerik yapının oluştuğu ve lif kalınlıklarının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.4:Graft kopolimerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

4.1.4. Graft Yüzdesi (%G) ve Graft Etkinliği (G_E %)

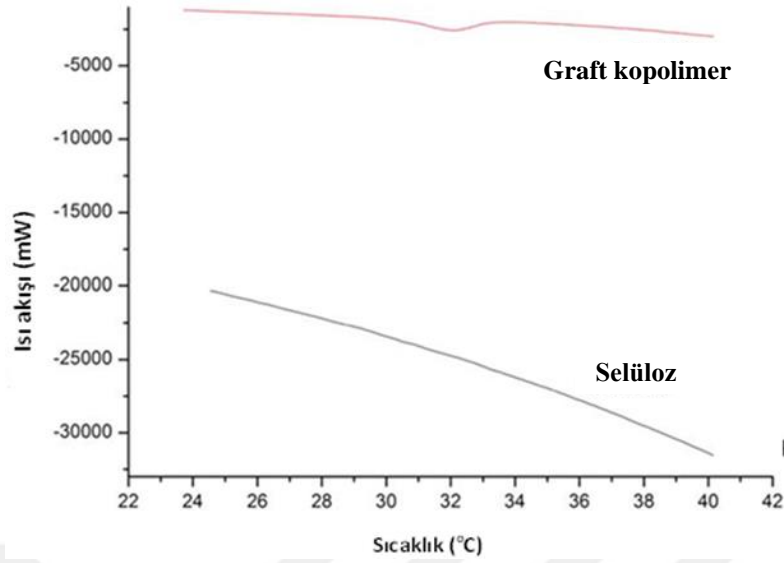
Graft yüzdesi 100g kopolimerdeki PNIPAM içeriğini vermektedir ve kopolimerdeki nitrojen içeriğinin tespiti ile hesaplanmıştır. Sentezlenen kopolimerin graft yüzdesi ve graft polimerizasyonuna katılan NIPAM yüzdesi malzeme ve yöntem kısmında belirtildiği şekilde, elementel analiz değerlerine göre hesaplanmıştır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: Sentezlenen kopolimerin graft yüzdesi ve graft polimerizasyonuna katılan NIPAM yüzdesi.

Azot Miktarı (%)	Graft Yüzdesi (% G)	Graft Etkinliği (G_E %)
8,60	69,5	85,89

4.1.5. DSC Analizleri

Selüloz ve graft kopolimerin destile su varlığında gerçekleştirilen DSC analizleri ile elde edilen veriler Şekil 4.5’de verilmiştir. Selülozda sıcaklık artışı ile birlikte sürekli su kaybı oluştuğu ve herhangi bir faz geçişinin gözlenmediği, kopolimerin ise yaklaşık 32,4°C’de hacim faz geçişi gösterdiği görülmektedir.



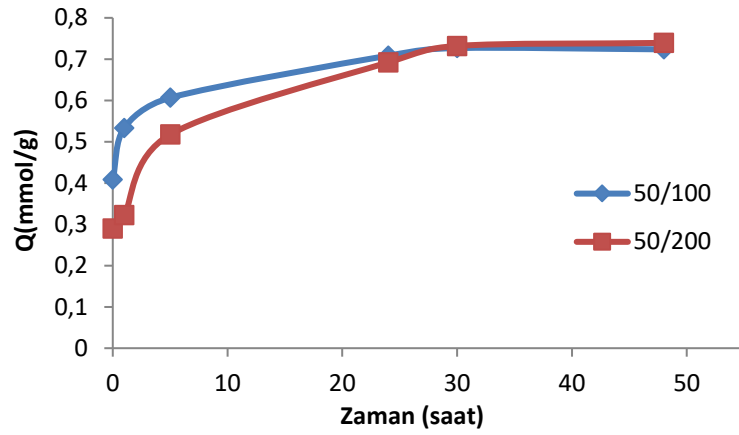
Şekil 4.5: Graft kopolimer ve selülozun DSC eğrileri.

4.2. METAL İYONU ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

4.2.1. Bakır(II) İyonuna ait Çalışmalar

Malzeme ve yöntem kısmında anlatıldığı gibi sentezlenen kopolimer, hazırlanmış olan Cu(II) ve surfaktan olarak kullanılan sodyum dodesil benzen sülfonat çözeltisiyle karıştırılmıştır. Ardından çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş ve önceden 50°C'ye ayarlanmış su banyosuna konulmuştur. Karışımın su banyosuna alındığı an t=0 olarak kabul edilmiştir. Su banyosunda 48 saat boyunca 50°C'de bekletilen çözeltideki adsorplanmayan Cu(II) iyonu konsantrasyonu, belirlenen aralıklarda çözeltiden numune alınarak AAS ile tayin edilmiştir. Yöntemler kısmında açıklandığı gibi, AAS analizi verileriyle kopolimerin Cu(II) iyonu tutma kapasiteleri hesaplanmıştır.

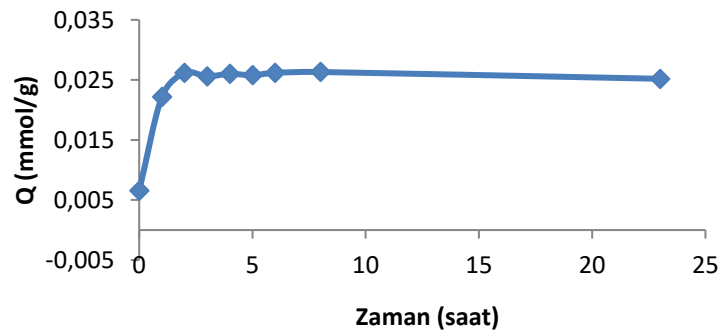
Cu(II):SDBS mol oranı 1:2 (50/100mmol/L) ve 1:4 (50/200mmol/L) olacak şekilde adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilerek metal iyonu:surfaktan konstanstrasyonunun optimum değeri belirlenmiştir. Cu(II):SDBS çözelti konsantrasyonunun 50:100mmol/L'den daha yüksek olduğunda, çözeltide çökelti oluştuğu gözlemlendiğinden Cu(II):SDBS konsantrasyonu 50:100mmol/L ile sınırlandırılmıştır. İki farklı Cu(II):SDBS mol oranı ile yapılan deneylere ait Cu(II) tutma kapasiteleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, Cu(II):SDBS 1:2 mol oranıyla çalışıldığında kopolimer daha hızlı Cu(II) iyonunu adsorplamıştır. Denge durumuna ulaşıldığında ise, her iki mol oranında da neredeyse aynı Cu(II) tutma kapasitesi elde edilmektedir.



Şekil 4.6: Cu(II):SDBS mol oranı ile tutma kapasitesinin değişimi.

Literatür çalışmalarında da benzer şekilde Cu(II):SDBS oranı için optimum değer 1:2 olarak tespit edilmiş ve yine daha yüksek konsantrasyonlarda çalışıldığında kendiliğinden Cu(SDBS)₂ çöktürülmesinin olduğu belirtilmiştir (Tokuyama ve Iwama, 2007; Tokuyama ve Iwama, 2009). Bu verilere dayanarak, Cu(II) iyonu adsorpsiyon çalışmalarında 1:2 mol oranı olacak şekilde Cu(II):surfaktan çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 4.6'da ayrıca polimerin Cu(II) iyonu tutma kapasitesinin zamanla değişimi de görülebilmektedir. Hem 1:2 hem de 1:4 Cu(II):SDBS molar oranlarında yaklaşık 30 saatte dengeye ulaşıldığı ve bu süreden sonra polimerin metal iyonu tutma kapasitesinin artmadığı görülmektedir.

5/10 mmol/L Cu(II):SDBS konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasına ait tutma kapasitesinin zamanla değişim grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Grafikte daha düşük konsantrasyonda, dengeye 2 saat gibi kısa bir sürede ulaşıldığı fakat Cu(II) tutma kapasitesinin daha düşük (0,025 mmol/g) olduğu görülmektedir.



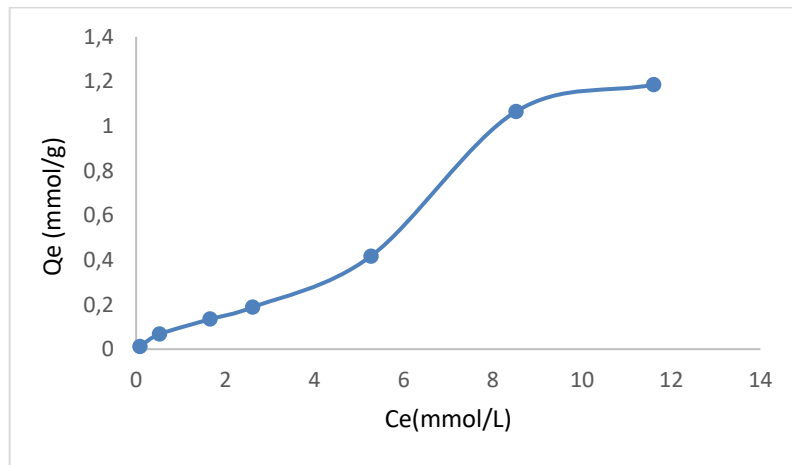
Şekil 4.7: 5/10 mmol/L Cu(II):SDBS konsantrasyonu ile gerçekleştirilen denemede Cu(II) tutma kapasitesinin zamanla değişimi.

Cu(II) iyonunun başlangıç konsantrasyonunun, kopolimerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla, adsorpsiyon denemelerinde farklı konsantrasyonlarda Cu(II):SDBS çözeltileri kullanılmış ve yukarıda açıklanan sebeplerden dolayı denemelerde 1:2 Cu(II):SDBS molar oranında çalışılmıştır. Tablo 4.2’de bu konsantrasyon değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Cu(II):SDBS konsantrasyonları (mmol/L).

Cu(II)	SDBS
0,5	1
2	4
5	10
10	20
20	40
40	80
50	100

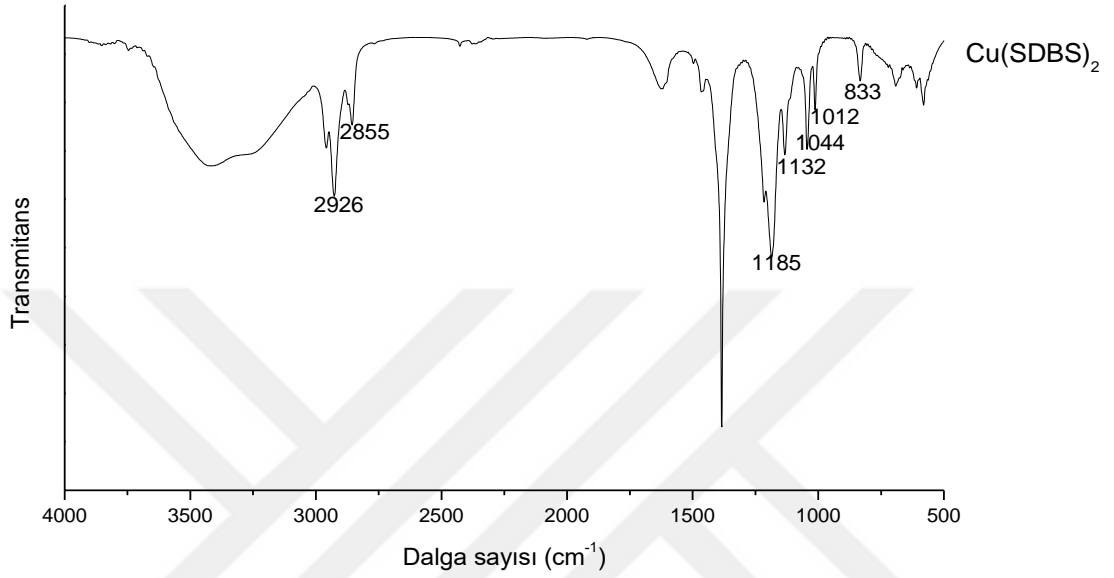
Farklı Cu(II):SDBS konsantrasyonları ile ayrı ayrı gerçekleştirilen denemelere ait verilerle hesaplanan Cu(II) tutma kapasitelerinin, çözeltideki Cu(II) denge konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere başlangıçtaki Cu(II) konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kopolimerin Cu(II) tutma kapasitesi artmaktadır. 40:80mmol/L başlangıç konsantrasyonundan sonraki değerlerde tutma kapasitesindeki artış oranının azaldığı görülmektedir. En yüksek tutma kapasitesi (0,186mmol/g), başlangıç konsantrasyonu 50:100mmol/L olan çözeltinin adsorpsiyon denemesinde tespit edilmiştir ve karakterizasyon analizleri bu konsantrasyonla çalışılan kopolimer üzerinden gerçekleştirilmiştir.



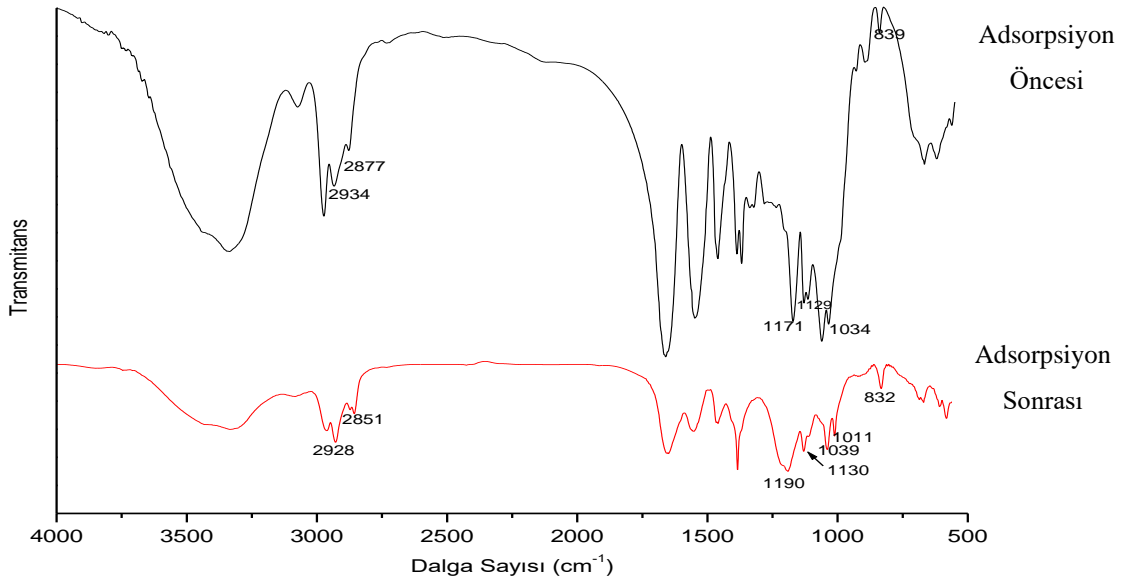
Şekil 4.8: Cu(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.

4.2.1.1. Adsorpsiyon Sonrası Kopolimerin FTIR Analizi

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da sırasıyla $\text{Cu}(\text{SDBS})_2$ kompleksinin ve adsorpsiyon sonrası kopolimerin FTIR spektrumları verilmiştir. Kopolimerin adsorpsiyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları da karşılaştırabilmek amacıyla Şekil 4.10'da tekrar verilmiştir.



Şekil 4.9: $\text{Cu}(\text{SDBS})_2$ kompleksinin FTIR spektrumu.

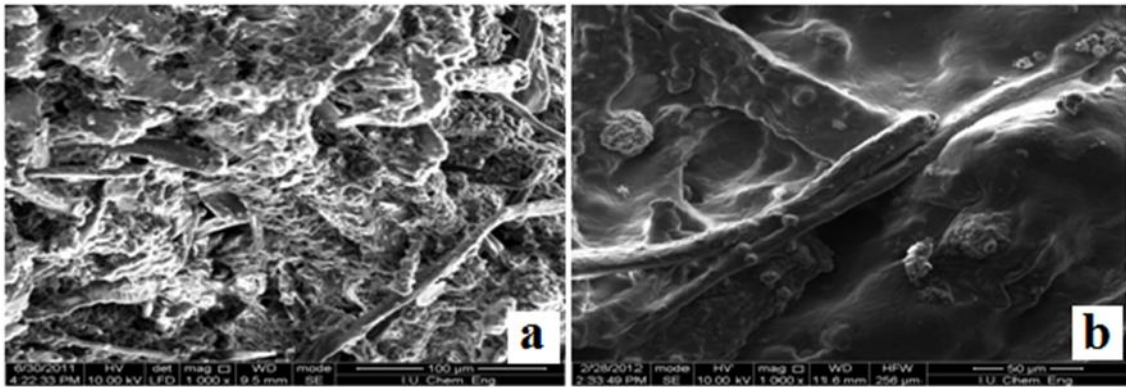


Şekil 4.10: Kopolimerin 50:100mmol/L $\text{Cu}(\text{II})$:SDBS ile adsorpsiyon prosesinden önceki ve sonraki FTIR spektrumları.

Cu(SDBS)₂ kompleksine ve kopolimere ait FTIR spektrumları incelendiğinde, surfaktana ait birçok pikin kopolimerin yapısından ileri gelen piklerle aynı bölgede yer aldığı görülmektedir. Adsorpsiyon sonrası kopolimerin FTIR spektrumunda bahsi geçen piklerde kaymalar olduğu görülmektedir. Detaylı incelenecek olursa, kopolimerin ait 2934 ve 2877cm⁻¹ dalga boyundaki pikler, Cu(SDBS)₂ kompleksinin spektrumunda 2926 ve 2855cm⁻¹'de görülen –CH gerilme titreşimleri ile etkileşimde bulunmuş ve bu pikler 2928 ve 2851cm⁻¹'e kaymıştır (Tan ve diğ., 2008). SDBS'ye ait sülfonat gruplarının titreşim bantları ile girişim yapan, kopolimere ait 1171, 1129, 1034 ve 839cm⁻¹'deki dalga boyları, 1190, 1130, 1039 ve 832cm⁻¹ dalga boyuna kaymıştır. Ayrıca kopolimerin spektrumunda bulunmayan, fakat adsorpsiyondan sonra 1011cm⁻¹'de ortaya çıkan pikin, yapıya katılan Cu(SDBS)₂ kompleksindeki SO₃ grubuna ait 1012cm⁻¹'deki pikten kaynaklandığı düşünülmektedir (Cheng ve diğ., 2006; Bouradaa ve diğ., 2008; Wang ve diğ., 2005).

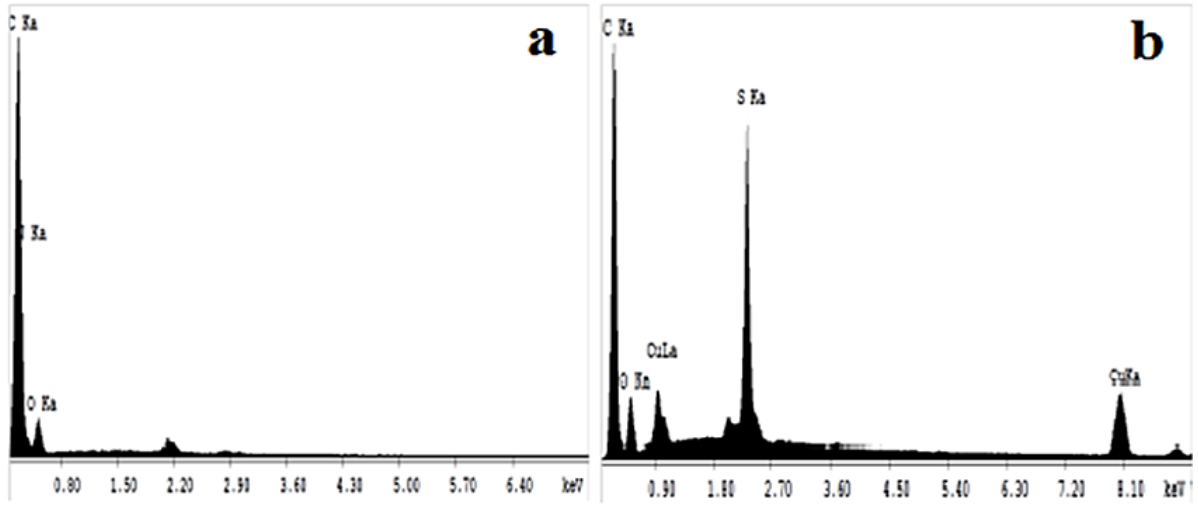
4.2.1.2. Cu(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi

Selüloz-g-NIPAM kopolimerinin, adsorpsiyon öncesi ile adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Görüntüler yan yana kıyaslandığında, adsorpsiyondan sonraki kopolimerin yüzeyindeki değişiklik belirgindir. Kopolimer yüzeyinin bir tabaka ile kaplandığı yer yer topaklar oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.11: Kopolimerin 50:100mmol/L Cu(II):SDBS adsorpsiyonu öncesi (a) ve sonrası (b) SEM görüntüleri.

Kopolimerin adsorpsiyondan önceki ve sonraki hallerine ait EDS spektrumları Şekil 4.12'de verilmiştir. Kopolimer morfolojisinde tespit edilen topaklar üzerinden yapılan tayinlerde, topakların Cu ve S içerdiği belirlendiğinden adsorpsiyonun gerçekleştiği kanısına varılmıştır.



Şekil 4.12: Kopolimerin 50:100mmol/L Cu(II):SDBS adsorpsiyonu öncesinde (a) ve sonrasında elde edilen EDS spektrumları (b).

4.2.1.3. Selülozün ve Selüloz-PNIPAM Kopolimerinin Adsorpsiyon Sonrası Fotoğrafları

Adsorpsiyon denemeleri sırasında, hem selüloz hem kopolimer ayrı ayrı sadece Cu(II) ve sadece Cu(II):SDBS içeren çözeltilerle dozlanmış ve yöntemler kısmında açıklanan adsorpsiyon işlemine alınmıştır. Adsorpsiyon prosesi sonrasında selüloz ve kopolimer vakum etüvünde kurutulmuş ve fotoğrafları çekilmiştir.

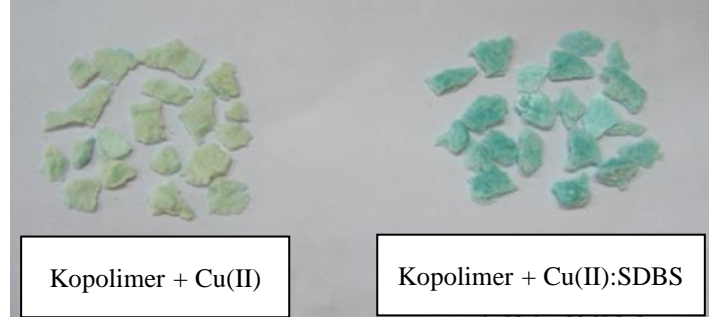
Şekil 4.13'te adsorpsiyon işlemlerinden sonraki selülozun fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraflardan da görüleceği üzere sadece Cu(II) ve sadece Cu(II):SDBS çözeltisi ile dozlanan selülozda fiziksel olarak bir farklılık bulunmamaktadır.



Şekil 4.13: Yalnızca Cu(II) iyonu ve Cu(II):SDBS çözeltisi ile muamele edilmiş selüloz.

Şekil 4.14'te de aynı şekilde sadece Cu(II) iyonu ve sadece Cu(II):SDBS çözeltisi ile dozlanmış kopolimerin fotoğrafları verilmiştir. Sadece Cu(II) iyonu ile dozlanan kopolimerin renginde bir değişiklik gözlenmezken, surfaktan varlığında Cu(II) ile muamele edilen

kopolimerin renginde değişiklik olduğu, maviye boyandığı yani Cu(II) iyonunu adsorpladığı gözlenmektedir.



Şekil 4.14: Yalnızca Cu(II) iyonu ve Cu(II):SDBS çözeltisi ile muamele edilmiş kopolimer.

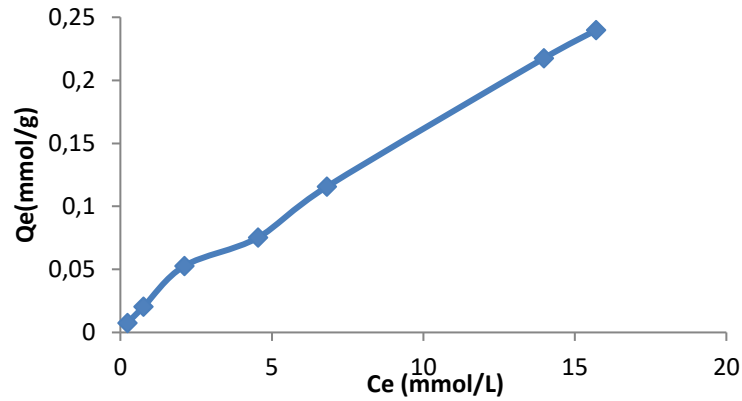
4.2.2. Nikel(II) İyonuna ait Çalışmalar

Ni(II) iyonunun adsorpsiyonunun incelendiği denemelerde Tablo 4.3’de listelenen Ni(II):SDBS konsantrasyonlarında çalışılmıştır.

Tablo 4.3: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Ni ve SDBS konsantrasyonları (mmol/L).

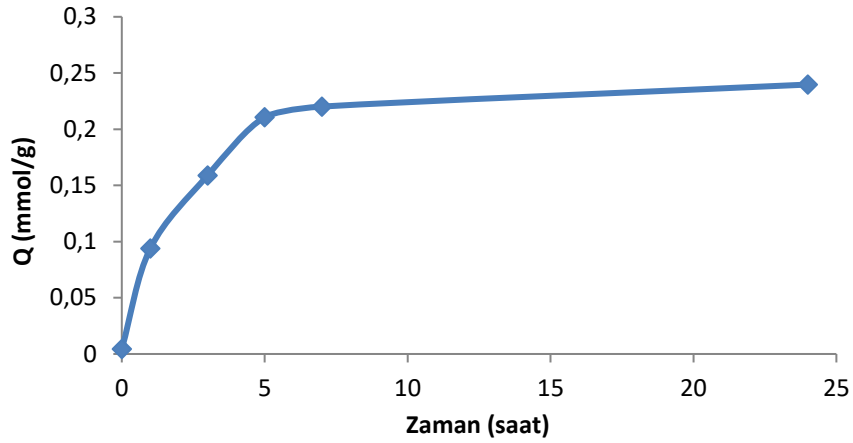
Ni(II)	SDBS
0,5	1
2	4
5	10
10	20
20	40
40	80
50	100

Farklı başlangıç Ni(II):SDBS konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda en yüksek tutma kapasitesi 50:100mmol/L’de elde edilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15: Ni(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.

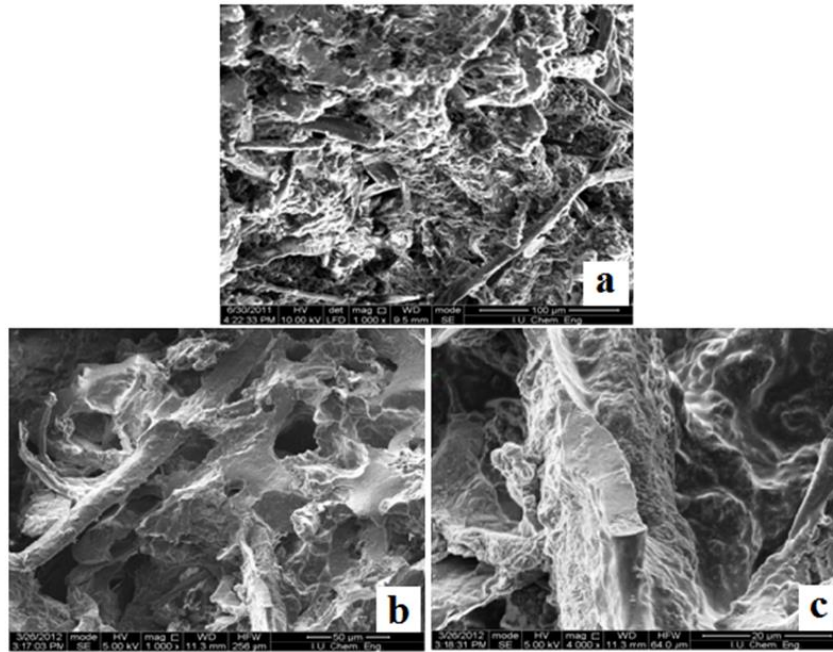
50:100mol/l Ni(II):SDBS konsantrasyonunda gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde tutma kapasitesinin zamanla değişimi Şekil 4.16’da verilmiştir. Adsorpsiyonun hemen hemen 5 saatte dengeye ulaştığı ve yaklaşık 0.24mmol/g tutma kapasitesi elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.16: 50:100mmol/L konsantrasyonunda Ni(II):SDBS ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda tutma kapasitesinin zamanla değişimi.

4.2.2.1. Ni(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi

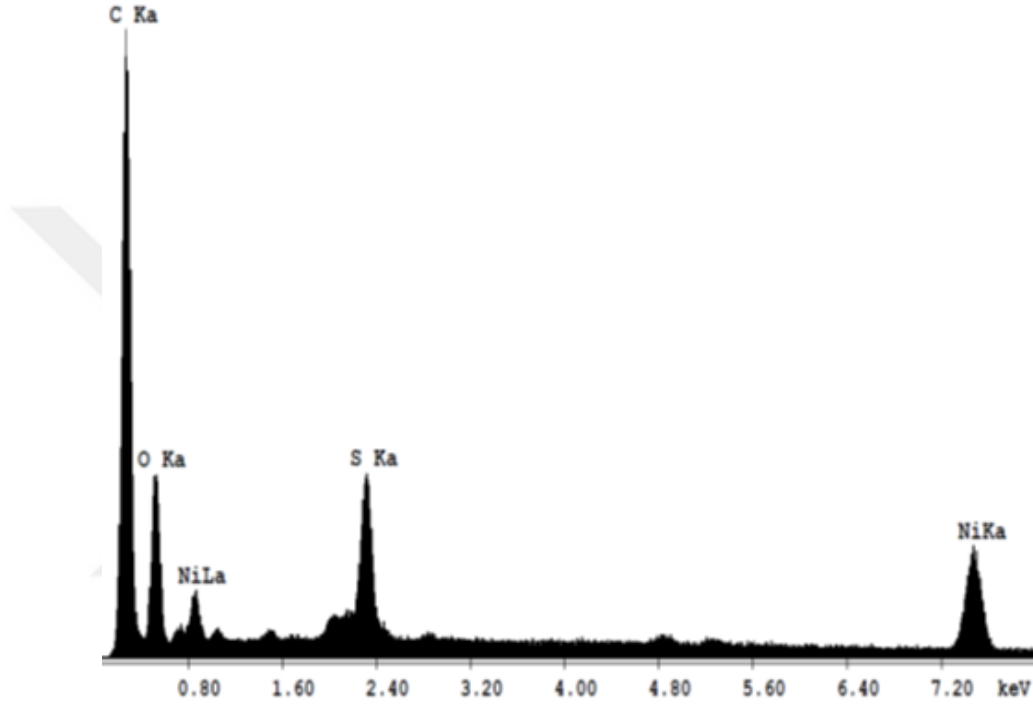
Selüloz-g-NIPAM kopolimerinin, adsorpsiyon öncesi ile adsorpsiyon sonrası farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17: Adsorpsiyondan önceki kopolimere ait SEM görüntüsü (a) ile 50:100mmol/L Ni:SDBS adsorpsiyonundan sonraki farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri (b ve c).

Görüntüler karşılaştırıldığında, Ni(II):SDBS adsorpsiyonundan sonra kopolimerin yüzeyinin bir miktar düzgünleştiği görülmektedir.

Kopolimerin adsorpsiyondan önceki ve sonraki hallerine ait EDS spektrumları Şekil 4.18’de verilmiştir. EDS spektrumunda, kopolimerin adsorpsiyon sonrasında Ni ve S elementlerini tuttuğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.18: Ni(II):SDBS adsorplamış kopolimerin EDS spektrumu.

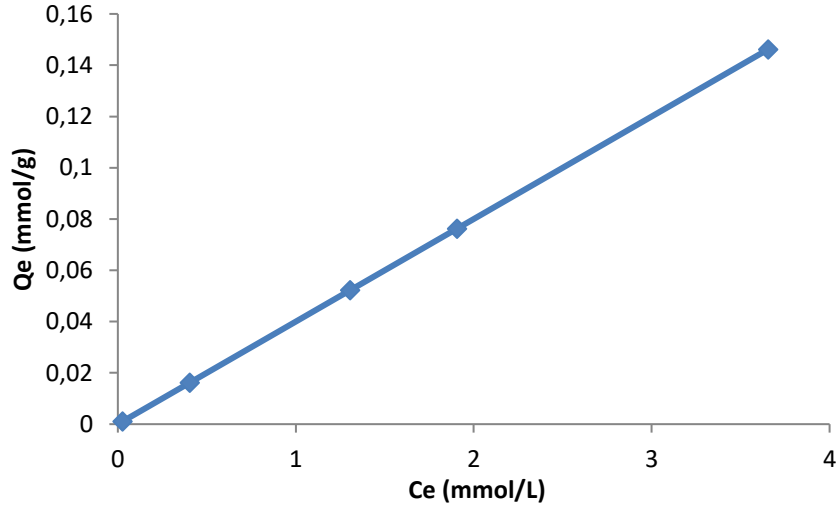
4.2.3. Kurşun(II) İyonuna ait Çalışmalar

Pb(II):SDBS ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde çalışılan konsantrasyon oranları Tablo 4.4’te verilmiştir. Fakat Pb(II):SDBS çözeltisinin 20:40mmol/L konsantrasyonundan daha yüksek değerlerde, çökelti oluşurması sebebiyle, Pb(II) iyonunun adsorpsiyon çalışmaları 20:40mmol/L konsantrasyonunda sınırlandırılmıştır.

Tablo 4.4: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Pb(II) ve SDBS konsantrasyonları (mmol/L).

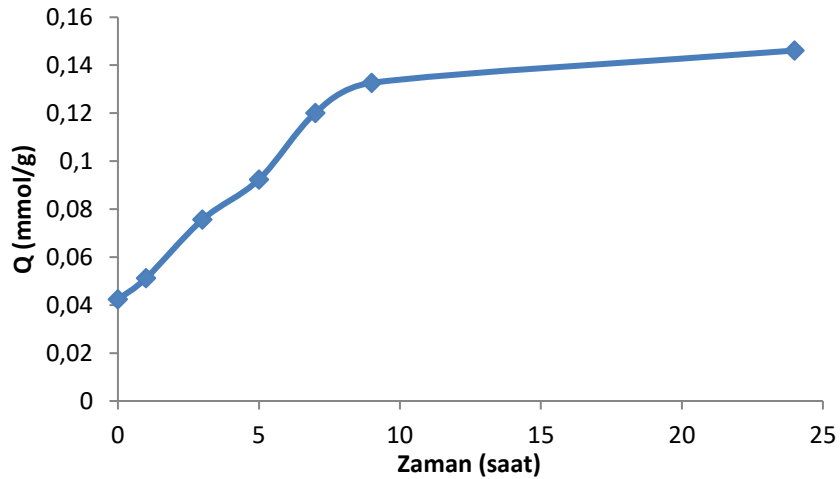
Pb(II)	SDBS
0,5	1
2	4
5	10
10	20
20	40

Farklı başlangıç Pb(II):SDBS konstantrasyonları ile yapılan çalışmalarda, çözelti konsantrasyonu arttıkça tutma kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. En yüksek tutma kapasitesi de 20:40mmol/L’de elde edilmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: Pb(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.

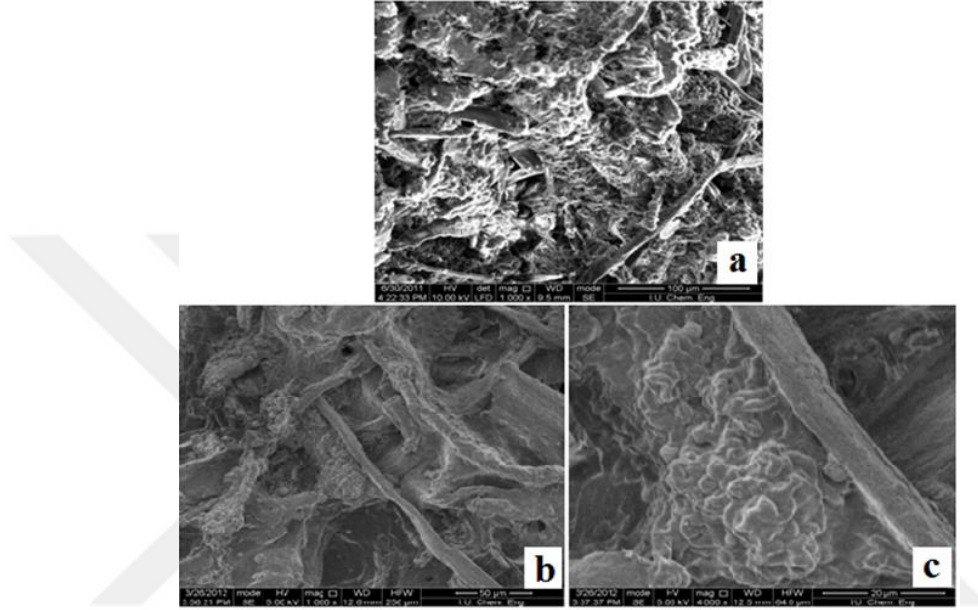
Başlangıç Pb(II):SDBS konsantrasyonunun 20:40mmol/L olduğu adsorpsiyon denemesine ait tutma kapasitesinin zamanla değişimi grafiğinde (Şekil 4.20), yaklaşık 9 saatte tutma kapasitesinin yaklaşık %90 oranında dengeye yaklaştığı, denge adsorpsiyon kapasitesinin de yaklaşık 0.1461mmol/g olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20: 20:40 mmol/L konsantrasyonunda Pb(II):SDBS ile gerçekleştirilen denemede Pb(II) tutma kapasitesinin zamanla değişimi.

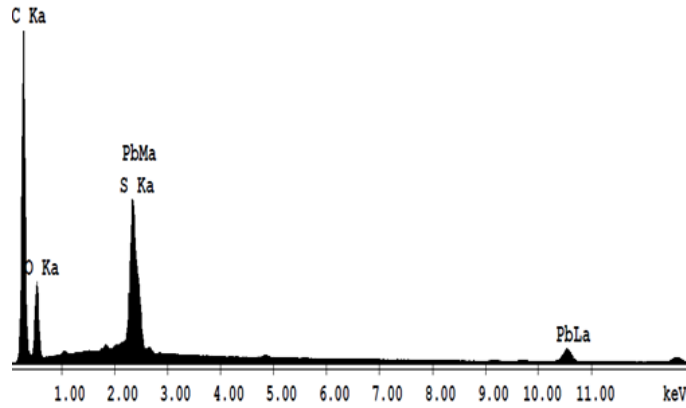
4.2.3.1. Pb(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi

Şekil 4.21’de Selüloz-g-NIPAM kopolimerinin, adsorpsiyon öncesi ile adsorpsiyon sonrası farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler karşılaştırıldığında, Pb(II):SDBS adsorpsiyonundan sonra kopolimerin yüzeyinde değişiklik olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21: Kopolimerin adsorpsiyondan önceki (a) ve 20:40mmol/L Pb(II):SDBS adsorpsiyonundan sonraki farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (b ve c).

Kopolimerin adsorpsiyondan önceki ve sonraki hallerine ait EDS spektrumları Şekil 4.22’de verilmiştir. EDS spektrumunda, kopolimerin adsorpsiyon sonrasında Pb ve S elementlerini tuttuğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.22: Pb(II):SDBS adsorplamış kopolimerin EDS spektrumu.

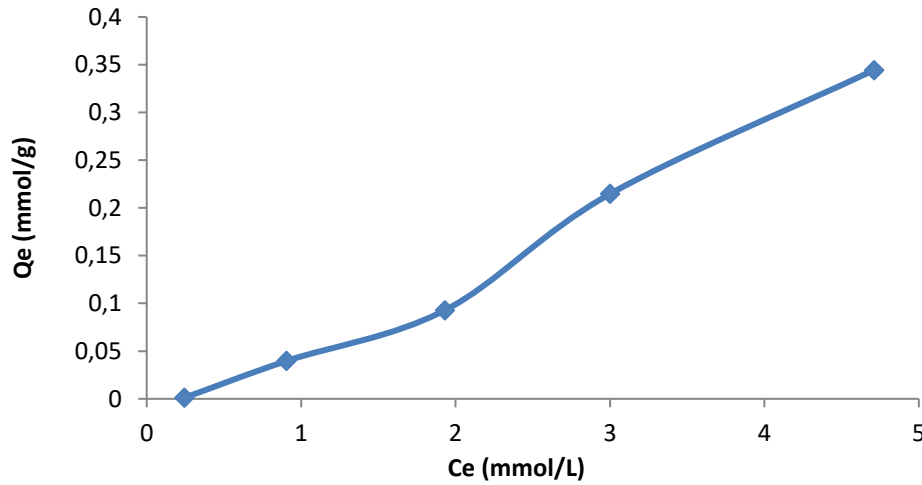
4.2.4. Kadmiyum(II) İyonuna ait Çalışmalar

Cd(II):SDBS ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde çalışılan konsantrasyon oranları Tablo 4.5'te verilmiştir. Çalışmalar sırasında Cd(II):SDBS çözeltisinin 20:40mmol/L konsantrasyonundan daha yüksek değerlerde Cd(SDBS)₂ çökeltisi oluşturması sebebiyle Cd(II) iyonunun adsorpsiyon çalışmaları 20:40mmol/L konsantrasyonunda sınırlandırılmıştır.

Tablo 4.5: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Cd ve SDDBS konsantrasyonları (mmol/L).

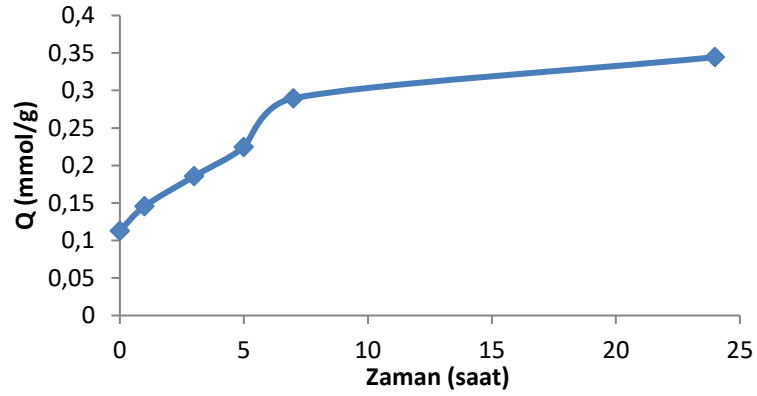
Cd(II)	SDDBS
0,5	1
2	4
5	10
10	20
20	40

Farklı başlangıç Cd(II):SDDBS konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda, çözelti konsantrasyonu arttıkça tutma kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. En yüksek tutma kapasitesi de 20:40mmol/L'de elde edilmiştir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23: Cd(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.

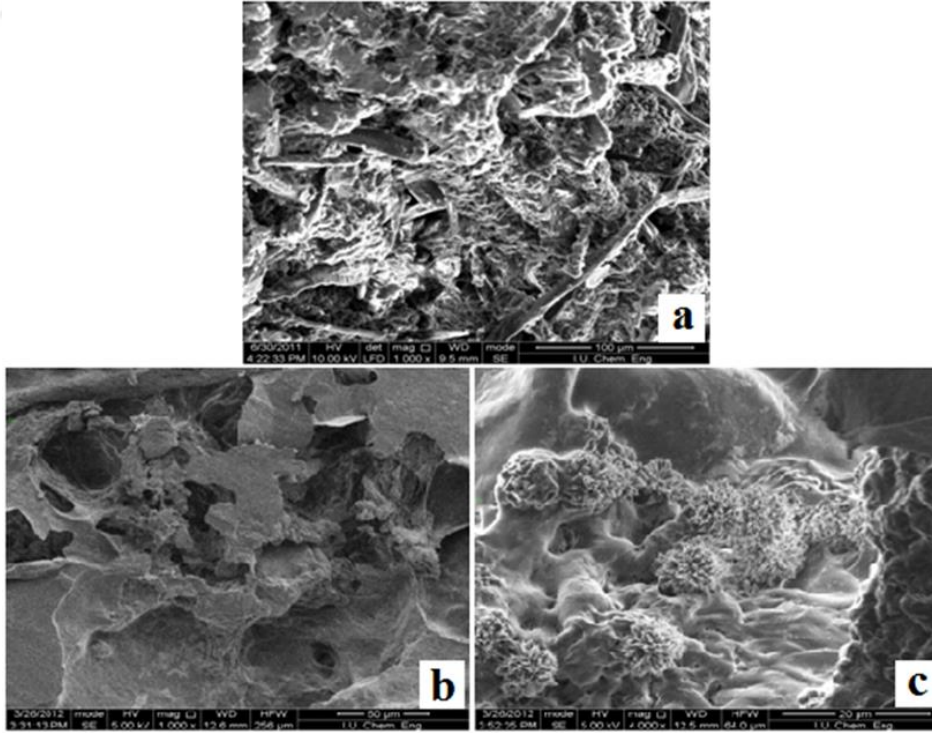
Başlangıç Cd(II):SDDBS konsantrasyonunun 20:40mmol/L olduğu adsorpsiyon denemesine ait tutma kapasitesinin zamanla değişimi grafiğinde (Şekil 4.24), yaklaşık 7 saatte tutma kapasitesinin yaklaşık %84 oranında dengeye yaklaştığı, denge adsorpsiyon kapasitesinin de yaklaşık 0.344mmol/g olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24: 20:40mmol/L konsantrasyonunda Cd(II):SDBS ile gerçekleştirilen denemede Cd(II) tutma kapasitesinin zamanla değişimi.

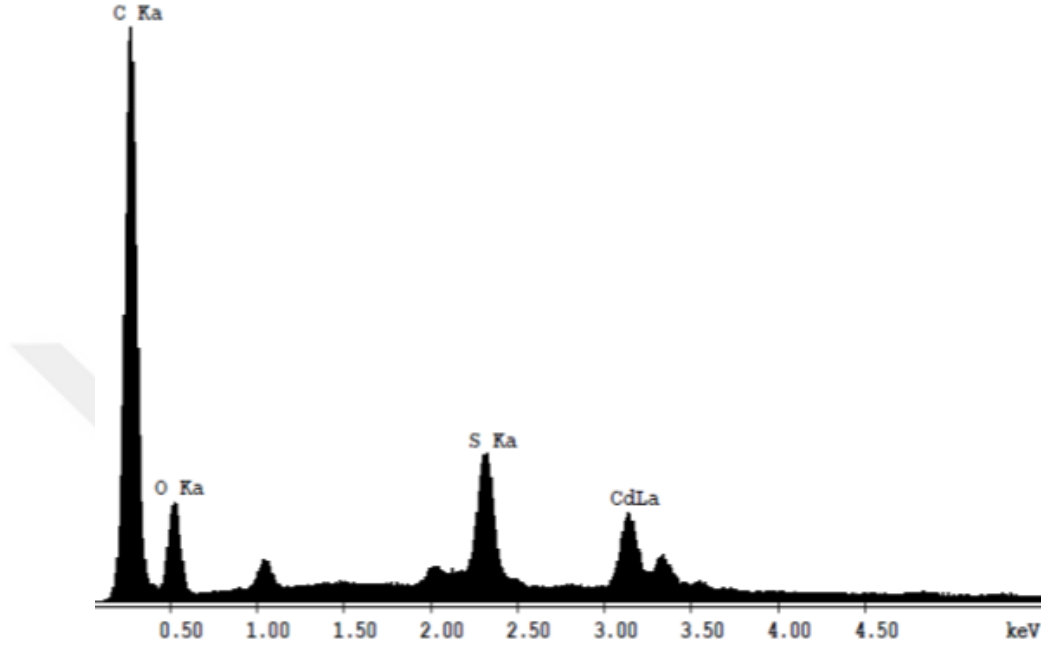
4.2.4.1. Cd(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi

Şekil 4.25’de Selüloz-g-NIPAM kopolimerinin, adsorpsiyon öncesi ile adsorpsiyon sonrası farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler karşılaştırıldığında, Cd(II):SDBS adsorpsiyonundan sonra kopolimerin yüzeyindeki belirgin değişiklik görülmektedir. Kopolimer yüzeyinin düzgünleştiği ve yüzeyde oluşan topak yoğunlukları dikkat çekmektedir.



Şekil 4.25: Kopolimerin (a) ve 20:40mmol/L Cd(II):SDBS adsorpsiyonundan sonraki farklı büyütmelelerdeki (b ve c) SEM görüntüleri.

Kopolimerin adsorpsiyondan önceki ve sonraki hallerine ait EDS spektrumları Şekil 4.26'da verilmiştir. Kopolimer morfolojisinde tespit edilen topaklar üzerinden yapılan tayinlerde, topakların Cu ve S içerdiği belirlendiğinden adsorpsiyonun gerçekleştiği kanısına varılmıştır.



Şekil 4.26: Cd(II):SDBS adsorplamış kopolimerin EDS spektrumu.

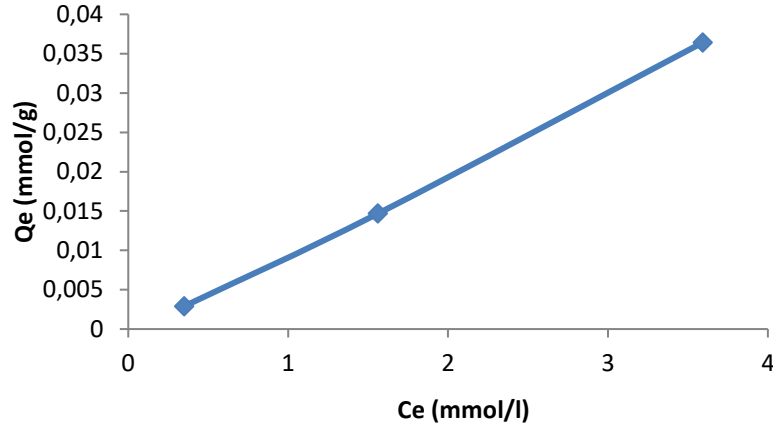
4.2.5. Civa(II) İyonuna ait Çalışmalar

Hg(II):SDBS ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde çalışılan konsantrasyon oranları Tablo 4.6'da verilmiştir. Çalışmalar sırasında Hg(II):SDBS çözeltisinin 5:10mmol/L konsantrasyonundan daha yüksek değerlerde turuncu Hg(SDBS)₂ çökeltisi oluşturması sebebiyle Hg(II) iyonunun adsorpsiyon çalışmaları 5:10mmol/L konsantrasyonunda sınırlandırılmıştır.

Tablo 4.6: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Hg ve SDBS konsantrasyonları (mmol/L).

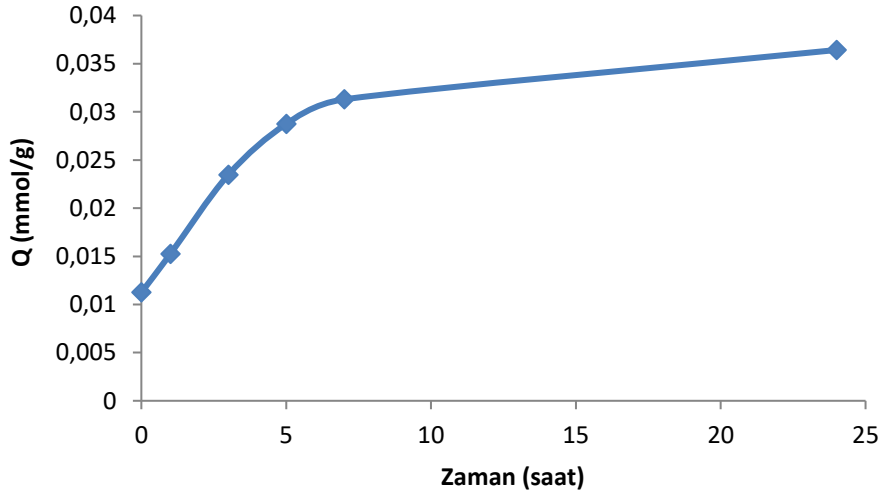
Hg(II)	SDBS
0,5	1
2	4
5	10

Farklı başlangıç Hg(II):SDBS konsantrasyonları ile yapılan çalışmalarda, çözelti konsantrasyonu arttıkça tutma kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. En yüksek tutma kapasitesi de 5:10mmol/L'de elde edilmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27: Hg(II) iyonu denge konsantrasyonu değişimi ile kapasitenin değişimi.

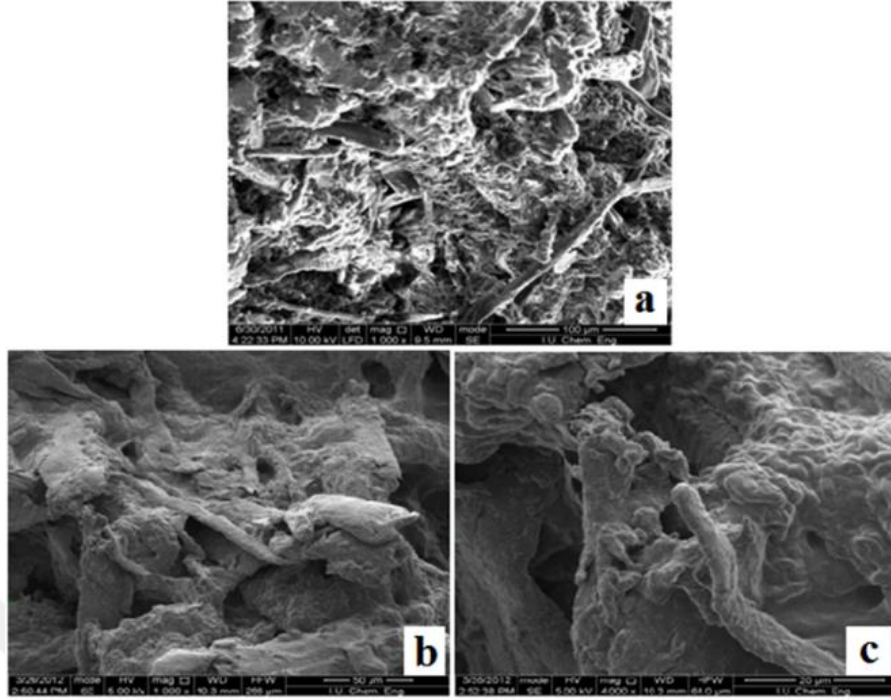
Başlangıç Hg(II):SDBS konsantrasyonunun 05:10mmol/L olduğu adsorpsiyon denemesine ait tutma kapasitesinin zamanla değişimi grafiğinde (Şekil 4.28), yaklaşık 7 saatte tutma kapasitesinin yaklaşık %86 oranında dengeye yaklaştığı, denge adsorpsiyon kapasitesinin de yaklaşık 0.036mmol/g olduğu görülmektedir.



Şekil 4.28: 5:10mmol/L konsantrasyonunda Hg(II):SDBS ile gerçekleştirilen denemede Hg (II) tutma kapasitesinin zamanla değişimi.

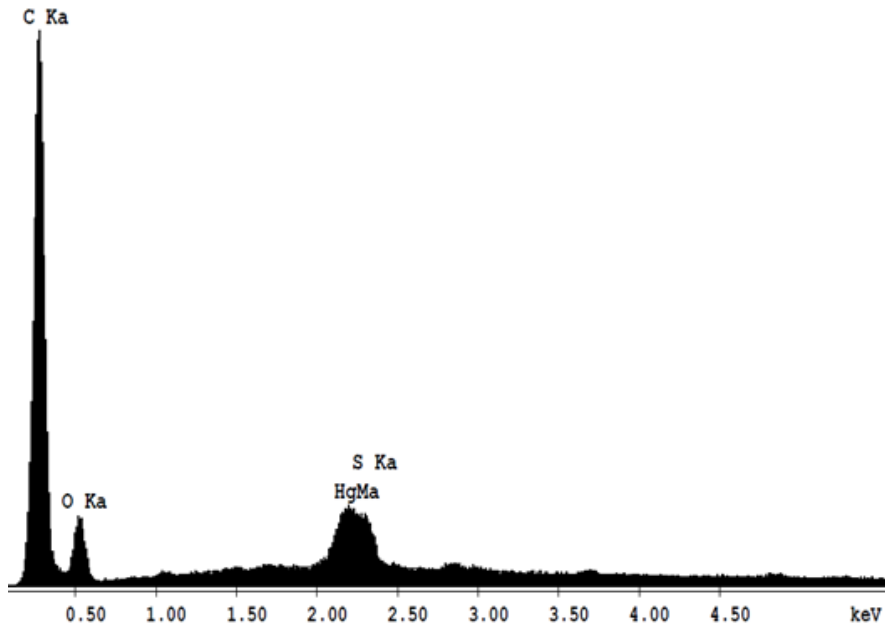
4.2.5.1. Hg(II):SDBS Çözeltisi ile Muamele Edilen Kopolimerin SEM/EDS Analizi

Şekil 4.29'da Selüloz-g-NIPAM kopolimerinin, adsorpsiyon öncesi ile adsorpsiyon sonrası farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler karşılaştırıldığında, Hg(II):SDBS adsorpsiyonundan sonra kopolimer yüzeyinin bir tabaka ile kaplandığı görülmektedir.



Şekil 4.29: Kopolimerin (a) ve 5:10mmol/L Hg(II):SDBS adsorpsiyonundan sonraki farklı büyütmelelerdeki (b ve c) SEM görüntüleri.

Kopolimerin adsorpsiyondan önceki ve sonraki hallerine ait EDS spektrumları Şekil 4.30'da verilmiştir. EDS spektrumunda görülen Hg ve S elementlerinin varlığı adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



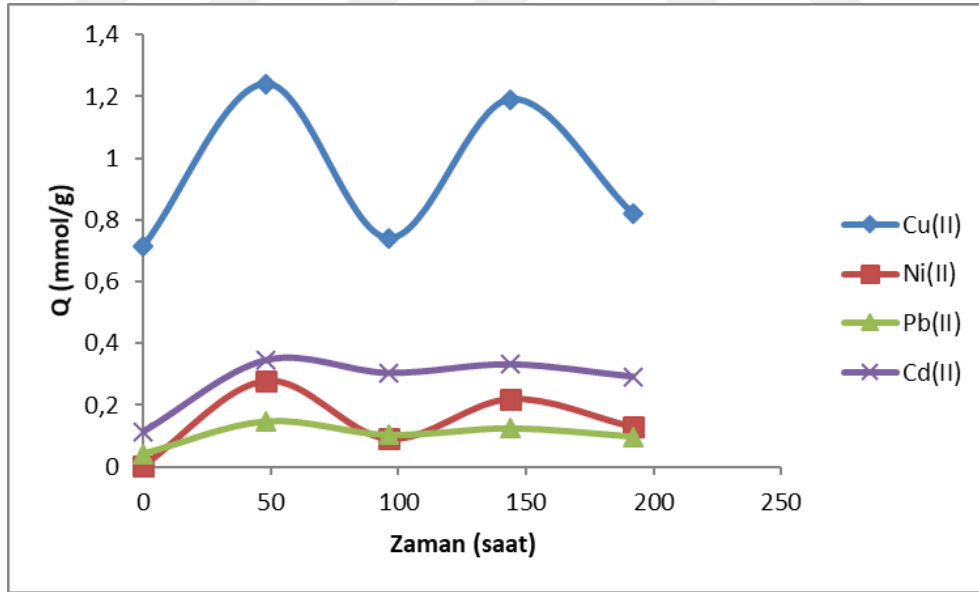
Şekil 4.30: Hg(II):SDBS adsorplamış kopolimerin EDS spektrumu.

4.2.6. Adsorpsiyon – Desorpsiyon Çevrimleri

Her bir metal iyonu için Tablo 4.7’de verilen konsantrasyonda metal iyonu:SDBS çözeltileri hazırlanmıştır. Öncelikle 48 saate kadar 50°C da kopolimere adsorpsiyon gerçekleştirilmiş, takiben 10°C’de destile su içine alınan örneklerde 96 saate kadar desorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Daha sonra örnekler tekrar metal iyonu:SDBS çözeltisi içerisine alınarak 50°C da 2.adsorpsiyon 144. saate kadar gerçekleştirilmiştir. Takiben yine destile su içine alınan örneklerde 192. saate kadar 10°C da desorpsiyon işlemi tekrarlanmıştır. Denge zamanında alınan örneklerde metal iyonu konsantrasyonları tayin edilerek her bir metal iyonu için tutma kapasitesinin zamanla değişimi Şekil 4.31’de bir arada verilmiştir.

Tablo 4.7: Adsorpsiyon - Desorpsiyon çalışmalarında kullanılan metal iyonu:SDBS konsantrasyonları (mmol/L).

	Metal konsantrasyonu	SDBS konsantrasyonu
Cu(II)	50	100
Ni(II)	50	100
Pb(II)	20	40
Cd(II)	20	40



Şekil 4.31: Metal iyonu(SDBS çözeltisi varlığında gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon denemelerinde her bir metal iyonu tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.

Şekil 4.31’de görüldüğü gibi, en yüksek metal iyonu tutma kapasitesi Cu(II) iyonunda gözlenirken sırasıyla Cu(II) > Cd(II) > Ni(II) > Pb(II) şeklinde azalmaktadır. Şekil 4.31’deki veriler değerlendirme kolaylığı olması açısından Tablo 4.8’de toplu şekilde verilmiş ve her iki çevrim için de desorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.8: Adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimlerinde graft kopolimerin metal iyonu tutma kapasitesinin değişimi.

	1.Ads. Q(mmol/g)	1.Des. Q(mmol/g)	%Des.	2.Ads. Q(mmol/g)	2.Des. Q(mmol/g)	%Des.
Cu(II)	1,24	0,74	40,32	1,19	0,82	31,09
Ni(II)	0,28	0,09	67,86	0,22	0,13	40,91
Pb(II)	0,15	0,1	33,33	0,12	0,09	25,00
Cd(II)	0,35	0,30	14,29	0,33	0,29	12,12

Desorpsiyon işleminde ise Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının diğer iyonlara göre daha etkili bir şekilde desorbe edildiği tespit edilmiştir. Her iki çevrimde de Ni(II) iyonunun desorpsiyon yüzdesinin en yüksek olduğu (1. ve 2. desorpsiyonda sırası ile %67,86 ve %40,91) görülmektedir. Ancak ikinci adsorpsiyonda Ni(II) iyonu tutma kapasitesinin düştüğü gözlenmektedir. Bunun yanı sıra diğer iyonlarda daha düşük desorpsiyon yüzdesi gözlenmekle birlikte, ikinci adsorpsiyonda ilk metal iyonu tutma kapasitesi değerlerine hemen hemen ulaşıldığı gözlenmektedir.

Hg(II) iyonu ile yapılan denemelerde diğer iyonlara nazaran oldukça düşük adsorpsiyon kapasitesi (0.036mmol/g) elde edilmiş ve desorpsiyon işlemlerinde de %9 civarında desorpsiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Oldukça düşük miktarlarda Hg(II) iyonunun tutulması sebebiyle ikinci adsorpsiyon çevrimlerinde deneysel hata olasılığının çok yüksek olmasından dolayı Hg(II) iyonunun adsorpsiyon çevrimlerinde elde edilen veriler değerlendirilmemiştir.

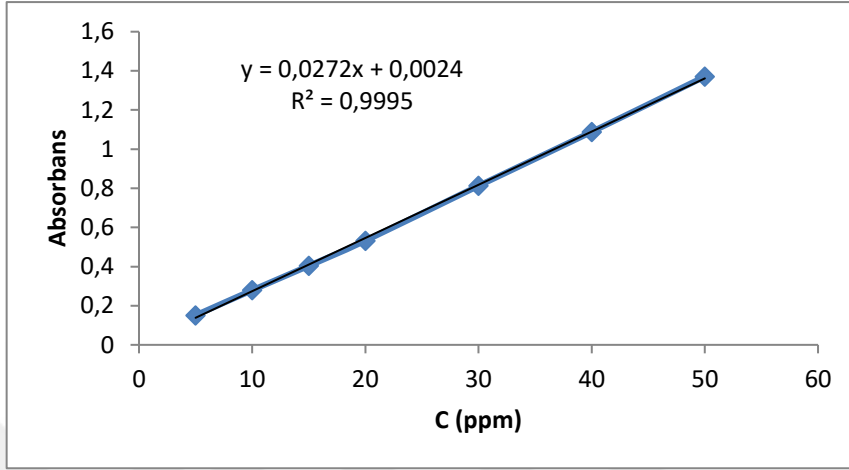
4.3. ORGANİK BİLEŞİKLERİN ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Organik bileşiklerin graft kopolimerle adsorpsiyon çalışmaları; malzeme ve yöntem bölümünde anlatıldığı gibi yaklaşık 0,5g kopolimere önceden hazırlanmış olan organik bileşik çözeltisinin dozlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon denemeleri esnasında belli zaman aralıklarında alınmış olan numunelerden UV/VIS spektrofotometre yardımıyla ortamda adsorplanmadan kalan adsorban konsantrasyonu yöntemler kısmında anlatıldığı şekilde tayin edilmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

4.3.1. SDBS'ye ait Çalışmalar

SDBS ile gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinde öncelikle farklı konsantrasyonlardaki (5, 10, 15, 20, 30, 40 ve 50mg/l) SDBS çözeltileri hazırlanmış ve spektrofotometrede

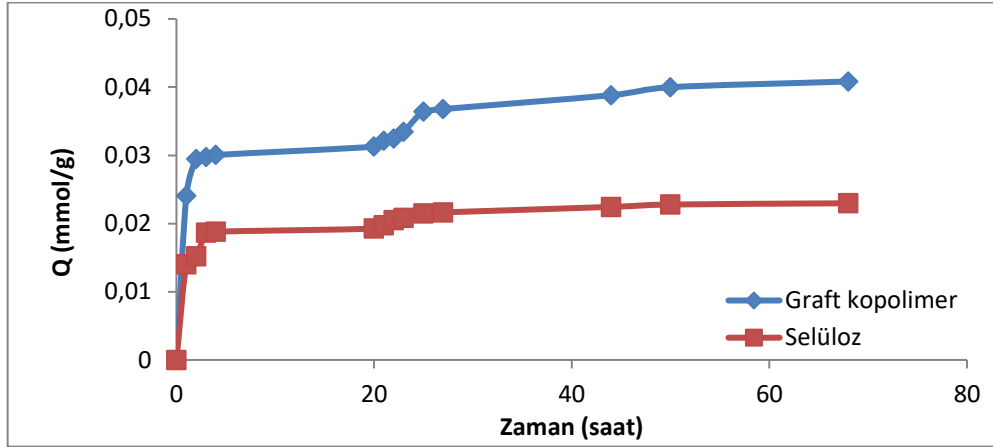
223nm’de ölçülen maksimum absorbans değerleri kullanılarak SDBS kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Şekil 4.32’de SDBS adsorpsiyon denemelerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.32: SDBS kalibrasyon eğrisi.

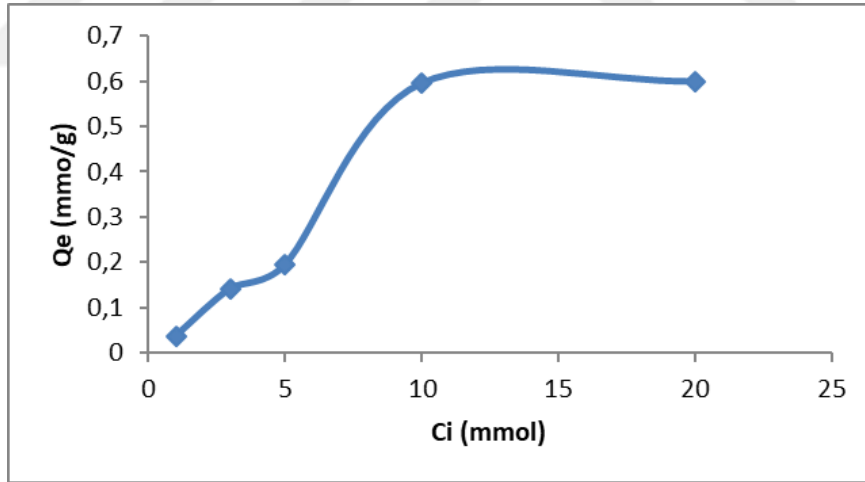
SDBS’nin selüloz ve graft kopolimer üzerine adsorpsiyonunu incelemek üzere; yaklaşık 0,5g saf selüloza ve 0,5g graft kopolimere, 200ppm’lik (0,57mmol/L) SDBS çözeltisinden ayrı ayrı dozlanmıştır. Dozlanan polimer ve selüloz çözeltileri oda sıcaklığında bekletildikten sonra 50°C’deki su banyosuna alınmış ve zamana bağlı olarak alınan örneklerde SDBS konsantrasyonu tayinleri yapılmış ve örneklerin SDBS tutma kapasiteleri hesaplanmıştır.

Şekil 4.33’te sırasıyla graft kopolimerin ve selülozun; SDBS tutma kapasitelerinin zamana bağlı grafiği verilmiştir. Her iki örnekte de yaklaşık 48 saat civarında adsorpsiyon dengeye gelmiş ve graft kopolimerin selüloza oranla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.



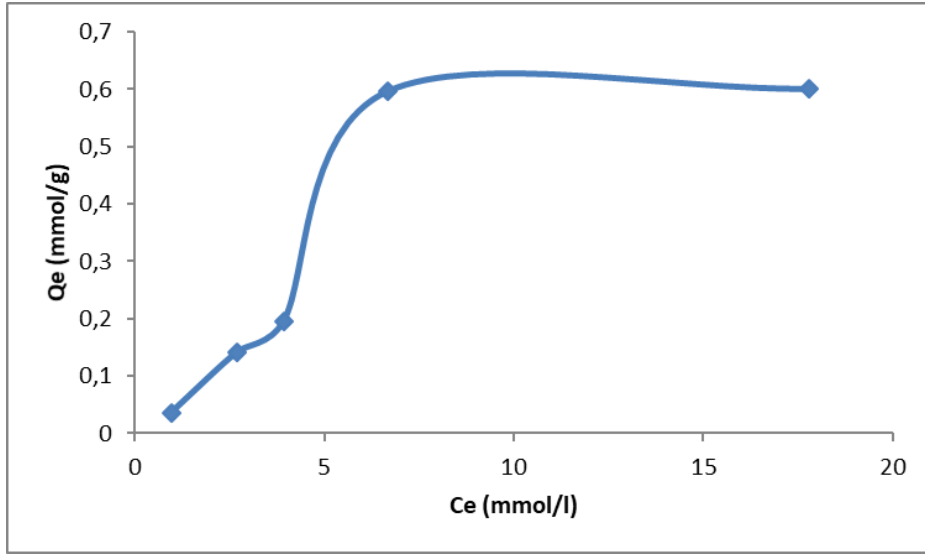
Şekil 4.33: Graft kopolimerin ve selülozun SDBS tutma kapasitesinin zamanla değişimi.

SDBS başlangıç konsantrasyonunun kopolimerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla SDBS'nin 1, 3, 5, 10 ve 20mmol konsantrasyonundaki çözeltileri 0,5g kopolimere dozlanmıştır. Her bir konsantrasyon için dengedeki kapasite değeri bulunmuş ve gerek başlangıç SDBS konsantrasyonu ve gerekse de denge SDBS konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de verilmiştir.



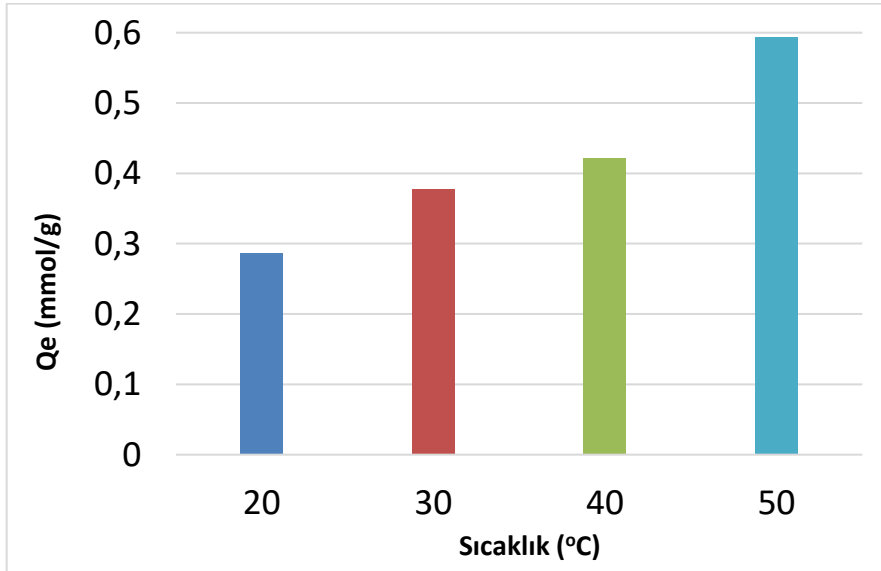
Şekil 4.34: Başlangıç SDBS konsantrasyonunun kopolimerin SDBS tutma kapasitesine etkisi.

Her iki şekilde de SDBS konsantrasyonunun artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, 10mmol/l konsantrasyonundaki çözeltiden sonra ise doygunluk değerine ulaşıldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.35: Farklı konsantrasyonlardaki SDBS çözeltileri ile gerçekleştirilen denemelerde SDBS tutma kapasitesinin denge SDBS konsantrasyonu ile değişimi.

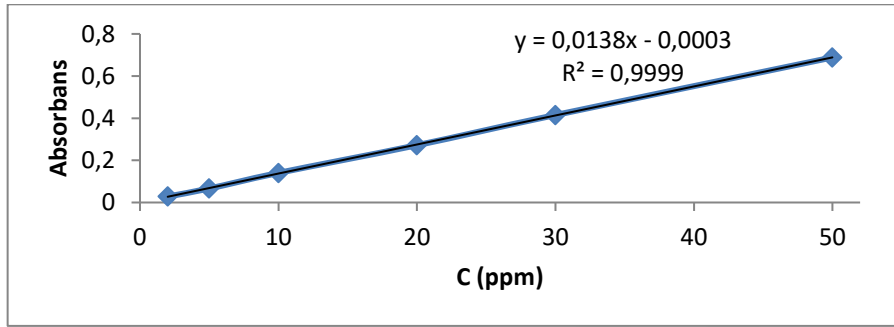
Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelendiği deneylerde ise, 10mmol/L konsantrasyonundaki SDBS çözeltisi 0,5g polimere dozlanmış ve adsorpsiyon 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.36'da ortam sıcaklığının artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerine 50°C'da yapılan denemede ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 4.36: Adsorpsiyon sıcaklıklarının SDBS denge adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

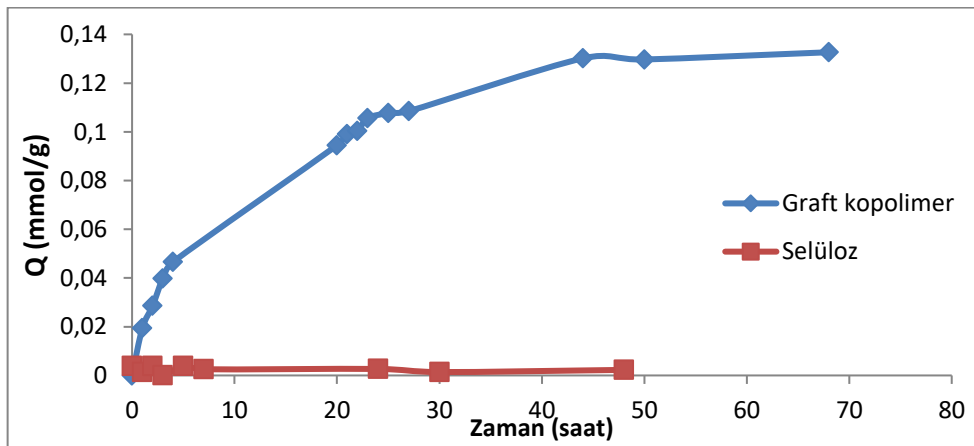
4.3.2. BPA'ya ait Çalışmalar

Kopolimer üzerinde BPA adsorpsiyonunu incelemek için öncelikle farklı konsantrasyonlardaki (2, 5, 10, 20, 30 ve 50mg/l) BPA çözeltileri hazırlanmış, 275nm'de maksimum absorbans değerleri ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. (Şekil 4.37)



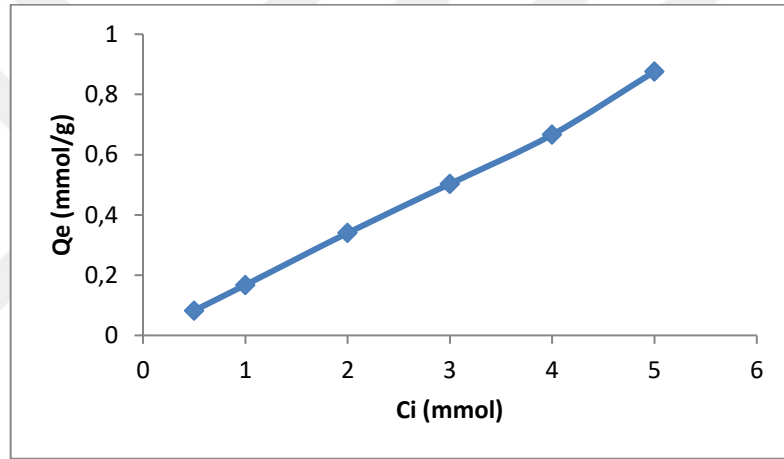
Şekil 4.37: BPA adsorpsiyon kalibrasyon eğrisi.

BPA'nın selüloz ve graft kopolimer üzerinde adsorpsiyonunu incelemek amacıyla, yaklaşık 0,5g saf selüloz ve 0,5g graft kopolimere, 200ppm'lik (0,88mmol/L) BPA çözeltisinden ayrı ayrı 100ml dozlanmıştır. Dozlanan polimer 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 50°C'deki su banyosuna alınmış ve zamana bağlı alınan örneklerde BPA konsantrasyonu tayin edilerek örneklerin BPA tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Şekil 4.38'de de graft kopolimer ile selülozun; BPA tutma kapasitelerinin zamana bağlı değişimi verilmiştir. Selülozun BPA tutma kapasitesinin oldukça düşük olduğu (0.002mmol/g), graft kopolimerde ise daha yüksek (0.132mmol/g) tutma kapasitesi ve tutma kapasitesinin yaklaşık 30 saatte dengeye geldiği görülmektedir.

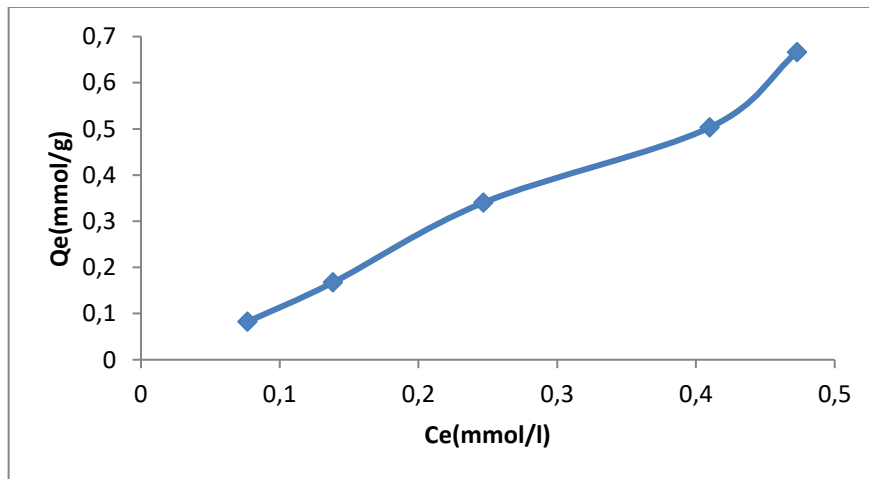


Şekil 4.38: Graft kopolimerin ve selülozun BPA tutma kapasitesinin zamanla değişimi.

Başlangıç BPA konsantrasyonunun graft kopolimerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 0,5, 1, 2, 3, 4 ve 5mmol/l konsantrasyonundaki BPA çözeltileri hazırlanmış ve kopolimer üzerine dozlanmış, 50°C’de adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.39 ve Şekil 4.40’da kopolimerin adsorpsiyon kapasitesinin, sırasıyla farklı başlangıç BPA ve denge BPA konsantrasyonları ile değişimi verilmiştir. Şekil 4.39’da görüldüğü üzere 5mmol/l konsantrasyonundaki çözelti ile gerçekleştirilen denemede en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri elde edilmiştir, bununla birlikte başlangıç BPA konsantrasyonunun artışı ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ancak 5mmol/l değerinden daha yüksek konsantrasyondaki çözeltilerde BPA çözünmemektedir. Dolayısıyla BPA konsantrasyonu 5mmol/l değeri ile sınırlandırılmıştır.

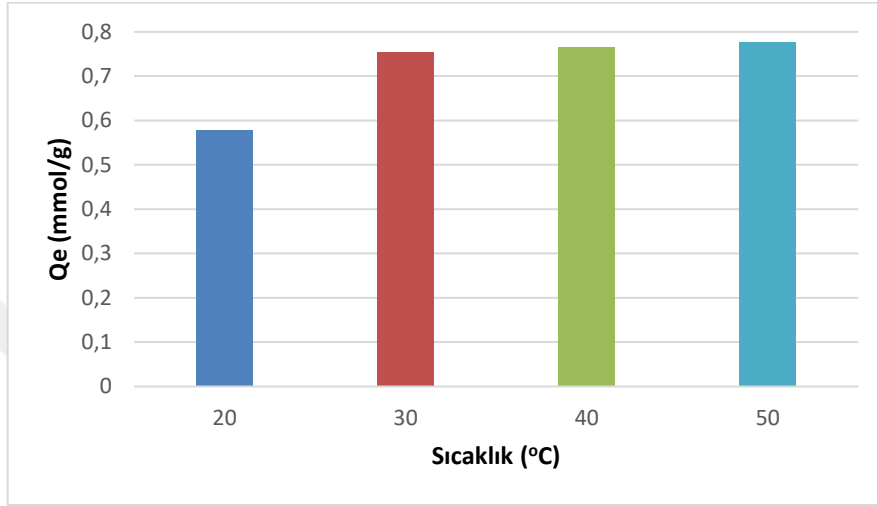


Şekil 4.39: Başlangıç BPA konsantrasyonunun polimerin BPA tutma kapasitesine etkisi.



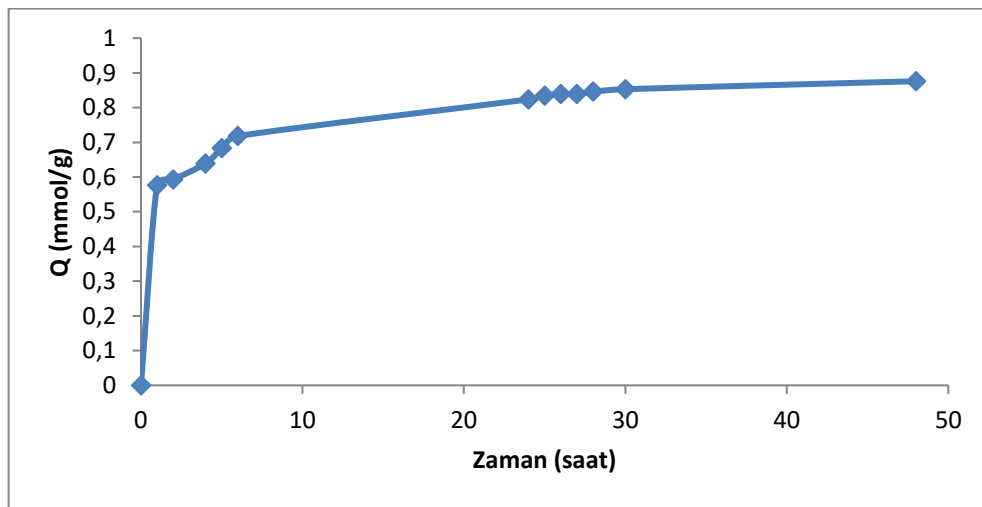
Şekil 4.40: Farklı konsantrasyonlardaki BPA çözeltileri ile gerçekleştirilen denemelerde, BPA tutma kapasitesinin BPA denge konsantrasyonu ile değişimi.

Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelendiği deneylerde ise, 5mmol/l konsantrasyonundaki BPA çözeltisi 0,5g polimere dozlanmış ve adsorpsiyon 20, 30, 40 ve 50°C'lik sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığının 20°C dan 30°C'a arttırılması ile kopolimerin tutma kapasitesinin oldukça arttığı ancak daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında artış oranının oldukça azaldığı görülmektedir (Şekil 4.41).



Şekil 4.41: Adsorpsiyon sıcaklıklarının BPA denge adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

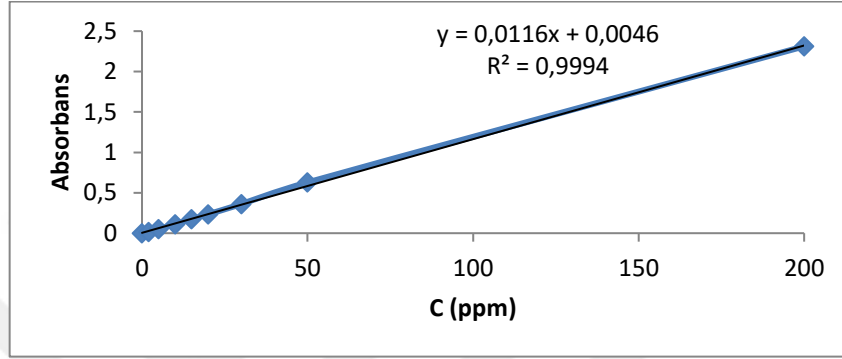
5mmol/L BPA çözeltisi ile 50°C da gerçekleştirilen denemeden elde edilen tutma kapasitesinin zamanla değişimi Şekil 4.42'de verilmiştir. Burada da polimerin BPA tutma kapasitesinin yaklaşık 30 saat sonra dengeye ulaştığı gözlenmektedir.



Şekil 4.42: 5 mmol/L BPA konsantrasyonu ile 50°C da gerçekleştirilen denemede BPA tutma kapasitesinin zamanla değişimi.

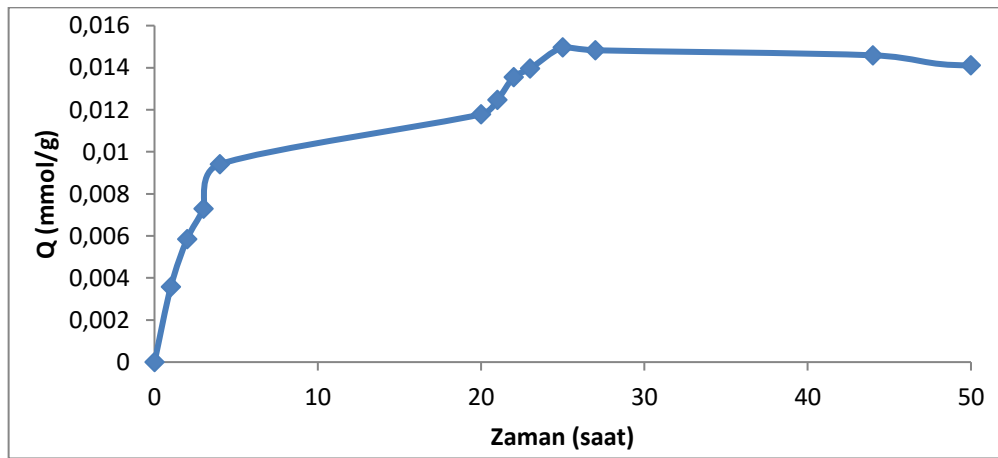
4.3.3. NSPK'ya ait Çalışmalar

NSPK'nın graft kopolimer üzerinde adsorpsiyonunu incelemek amacıyla öncelikle farklı konsantrasyonlardaki (2, 5, 10, 15, 20, 30, 50 ve 200mg/L) NSPK çözeltileri hazırlanmış ve UV/VIS spektrofotometresinde 260nm'de maksimum absorbands değerleri ölçülmüş ve Şekil 4.43'te verilen kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 4.43: NSPK adsorpsiyon kalibrasyon eğrisi.

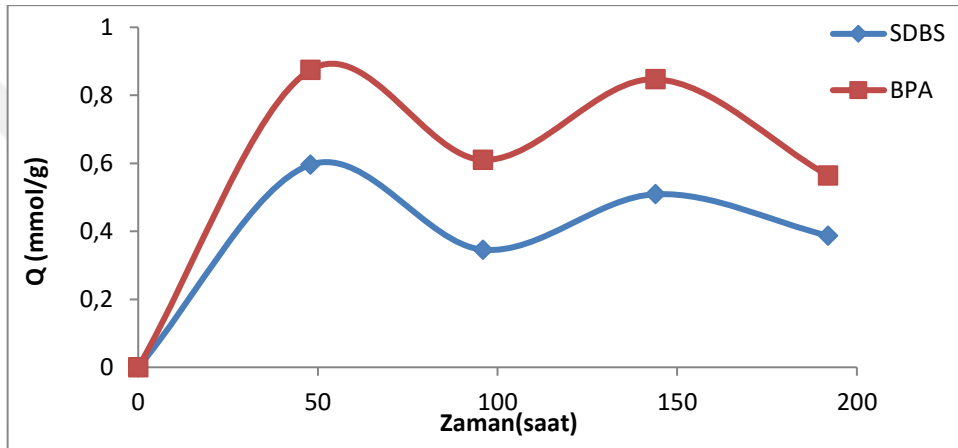
Adsorpsiyon denemesinde, 200mg/l (0,56mmol/L) konsantrasyonundaki NSPK çözeltilisine yaklaşık 0.5g polimer dozlanmış, 50°C'da belli zaman aralıklarında alınan örneklerde NSPK tayini yapılmış ve kapasite hesaplanmıştır. Şekil 4.44'de graft kopolimerin NSPK adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi verilmiştir. Yaklaşık 5 saatte kapasitenin dengeye ulaştığı, ancak 0.015mmol/g gibi oldukça düşük adsorpsiyon kapasitesi değeri elde edildiği tespit edilmiştir. Bu sebeple farklı sıcaklık ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki NSPK çözeltileri ile adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 4.44: Graft kopolimerin NSPK tutma kapasitesinin zamanla değişimi.

4.3.4. Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları

Metal iyonu tutma çalışmalarına benzer şekilde gerek SDBS ve gerekse de BPA bileşiklerinin öncelikle 50°C'de 48 saate kadar adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, ardından 10°C'de destile su içine alınan örneklerde 96 saate kadar desorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Daha sonra örnekler tekrar SDBS veya BPA çözeltisi içerisine alınarak 50°C'de 2. adsorpsiyon 144. saate kadar gerçekleştirilmiştir. Takiben destile su içine alınan örneklerde 192. saate kadar 10°C da desorpsiyon işlemi tekrarlanmıştır. Gerçekleştirilen denemelere ait veriler Şekil 4.45'te verilmiştir.



Şekil 4.45: Kopolimerin adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimlerinde SDBS ve BPA tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.

Şekil 4.45'deki veriler, Tablo 4.9'da karşılaştırma kolaylığı olması açısından tekrar verilmiş ve her bir çevrim sonrasında % desorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.9: Adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimlerinde graft kopolimerin SDBS ve BPA tutma kapasitesinin değişimi.

	1.Ads. Q(mmol/g)	1.Des. Q(mmol/g)	%Des.	2.Ads. Q(mmol/g)	2.Des. Q(mmol/g)	%Des.
SDBS	0,59	0,35	40,68	0,51	0,39	23,53
BPA	0,88	0,61	30,68	0,85	0,56	34,12

Veriler incelendiğinde, kopolimerin BPA tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu ve her iki çevrimde de BPA desorpsiyon yüzdesinin %31-34 arasında değiştiği görülmektedir. SDBS adsorpsiyonunda ise 1. desorpsiyon sonrasında %40,68 desorpsiyon yüzdesi elde edilirken, bu değer 2. desorpsiyon sonrasında %23,53'e düşmektedir. Gerek SDBS gerekse de BPA adsorpsiyonunda 2. adsorpsiyonda da ilk kapasite değerlerine yakın değerler elde edilmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma ile sunulan yüksek lisans tezinde sıcaklığa duyarlı selüloz esaslı polimer kullanılarak, bu polimerlerin metal iyonu ve organik bileşiklerin adsorpsiyonundaki etkinlikleri incelenmiştir. Çalışmalarda, sıcaklık, zaman ve başlangıç adsorban konsantrasyonu gibi adsorpsiyon parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan ve NIPAM monomerlerinin selüloza aşılması ile sentezlenen kopolimerin yapısında NIPAM polimerinin varlığı hem FTIR hem de XRD analizleri ile ortaya konmuştur. SEM analizleri ile de graft kopolimerizasyonu sonrasında selülozun üzerinde farklı yapıların oluştuğu ve morfolojisinin değiştiği görülmüştür. DSC analizlerinde selüloza, üzerine graft edilen NIPAM polimeri ile sıcaklığa duyarlılık özelliğinin kazandırıldığı ve böylece graft kopolimerin 32,4°C’de hacim faz geçişi gösterdiği tespit edilmiştir.

Ayrıca çalışmalar sırasında sentezlenen ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan graft kopolimerin (N) azot içeriği %8,60’dır. Literatür incelemesiyle, selüloz-NIPAM kopolimerleri ile ilgili bir çalışmada CAN-HNO₃ başlatıcı sistemi kullanılarak radikal polimerizasyon gerçekleştirilmiş ve en yüksek N (azot) içeriği %5,06 olarak bulunmuştur (Gupta ve Khandekar, 2003). Yukarıda açıklanan veriler doğrultusunda elde edilen selüloz-g-NIPAM kopolimerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği ifade edilebilir.

Adsorpsiyon çalışmalarında, sentezlenen kopolimer ile öncelikle Cu(II) iyonu tutma kapasitesi incelenmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde optimum Cu(II):surfaktan molar oranı 1:2 olarak bulunmuştur. Bu molar orana sadık kalarak, farklı Cu(II) iyonu konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Cu(II):SDBS çözelti konsantrasyonunun 50:100mmol/L’den daha yüksek olduğunda, çözeltilde çökelti oluştuğu gözlemlendiğinden Cu(II):SDBS konsantrasyonu 50:100mmol/L ile sınırlandırılmıştır. Cu(II) konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kopolimerin Cu(II) tutma kapasitesi artmaktadır. 40:80mmol/L başlangıç konsantrasyonundan sonraki değerlerde tutma kapasitesindeki artış oranının azaldığı görülmektedir. En yüksek tutma kapasitesi, başlangıç konsantrasyonu 50:100mmol/L olan çözeltinin adsorpsiyon denemesinde tespit edilmiştir. Selüloz-NIPAM

kopolimerinin ve Cu(II):SDBS (50:100mmol/L) adsorpsiyonundan sonraki halinin FTIR, SEM ve EDS analizleri karşılaştırıldığında, adsorpsiyon sonrasında kopolimerin yapısında belirgin bir değişiklik olduğu gözlenmiştir.

Adsorpsiyon denemelerinde, optimum Ni(II):surfaktan molar oranı 1:2 kullanılarak, farklı Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini gözlenmiştir. 50:100mmol/L konsantrasyonundan daha yüksek değerlerde, Ni(II):SDBS çözeltisinde kendiliğinden çökelti oluşturduğundan çalışmalara 50:100mmol/L konsantrasyonu ile devam edilmiştir. Ni(II) başlangıç konsantrasyonunun artışı ile Ni(II) iyonu tutma kapasitesinin arttığı, en yüksek kapasite değerinin de (0.24mmol/g) başlangıç konsantrasyonu 50:100mmol/L olan çözeltideki adsorpsiyon prosesinde elde edildiği gözlenmiştir. Ni(II):SDBS çözeltisi ile muamele edilen kopolimerin SEM/EDS analizlerinde Selüloz-NIPAM kopolimerinin ve Ni(II):SDBS (50:100mmol/L) adsorpsiyonundan sonraki halinin SEM analizleri incelendiğinde, adsorpsiyon sonrasında polimerin yüzey morfolojisinde değişiklik olduğu, yüzeyinin bir miktar düzleştiği gözlenmiştir. Benzer şekilde EDS analizlerinde adsorpsiyon sonrası, kopolimerin yapısında Ni ve S elementlerinin mevcut olduğu tespit edilmiştir.

Pb(II) adsorpsiyon çalışmalarında konsantrasyonu 20:40mmol/L değerinden yüksek çözeltilerde, Pb(SDBS)₂ kompleksi kendiliğinden çöktüğünden 20:40mmol/L üzerindeki Pb(II):SDBS çözeltileri ile çalışılmamıştır. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen en yüksek kapasite değeri (0.146mmol/g) 20:40mmol/L Pb(II):SDBS konsantrasyonunda elde edilmiştir. Selüloz-NIPAM kopolimerinin adsorpsiyon önceki ve sonraki halinin SEM ve EDS analizlerinde, kopolimerin yapısında gerçekleşen değişiklikler tespit edilebilmiştir.

Cd(II) iyonu ile yapılan denemelerde Pb(II) iyonuna benzer şekilde 20:40mmol/L değerinden yüksek Cd(II):SDBS çözeltilerinde Cd(SDBS)₂ kompleksi kendiliğinden çöktüğünden, denemeler 20:40mmol/l konsantrasyonu ile sınırlandırılmıştır. Çalışmalarda elde edilen en yüksek kapasite (0.344mmol/g) 20:40mmol/L Cd(II):SDBS konsantrasyonunda elde edilmiştir. Diğer metal iyonlarına benzer şekilde SEM analizlerinde kopolimer yapısında değişiklikler gözlenmiş, ayrıca polimerin bazı bölgelerinde topakların oluştuğu tespit edilmiştir. Topaklar üzerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinde topakların Cd:SDBS kompleksi olduğu görülmüştür.

Hg(II) iyonu ile gerçekleştirilen denemelerde Hg(II):SDBS konsantrasyonunun 5:10mmol/L den yüksek olduğu konsantrasyonlarda turuncu renkli Hg(II):SDBS kompleksinin çöktüğü gözlenmiştir. Bu nedenle Hg(II) iyonu adsorpsiyonu ile gerçekleştirilen denemelerde Hg:SDBS konsantrasyonu 5:10mmol/L olarak sınırlandırılmıştır. Çalışmalarda elde edilen en yüksek kapasite (0.031mmol/g) 5:10mmol/L Hg(II):SDBS konsantrasyonunda elde edilmiştir. SEM görüntülerinde Selüloz-NIPAM kopolimerinin adsorpsiyon sonrasında yüzeyinin bir tabaka ile kaplandığı görülmüştür. Benzer şekilde EDS spektrumu da kopolimer yüzeyinde Hg ve S elementlerine rastlanmıştır.

Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimleri için yapılan zamana bağlı çalışmalarda, en yüksek metal iyonu tutma kapasitesi Cu(II) iyonunda gözlenmiş ve adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla Cu(II) > Cd(II) > Ni(II) > Pb(II) şeklinde azaldığı tespit edilmiştir.

Desorpsiyon işleminde ise Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının diğer iyonlara göre daha etkili bir şekilde desorbe edildiği tespit edilmiştir. Her iki çevrimde de Ni(II) iyonunun desorpsiyon yüzdesinin en yüksek olduğu, ancak ikinci adsorpsiyonda Ni(II) iyonu tutma kapasitesinin düştüğü gözlenmektedir. Bunun yanı sıra diğer iyonlarda daha düşük desorpsiyon yüzdesi gözlenmekle birlikte ikinci adsorpsiyonda ilk metal iyonu tutma kapasitesi değerlerine hemen hemen ulaşıldığı gözlenmektedir.

Hg(II) iyonu ile yapılan denemelerde diğer iyonlara nazaran oldukça düşük adsorpsiyon kapasitesi (0.036mmol/g) elde edilmiş ve desorpsiyon işlemlerinde de %9 civarında desorpsiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Oldukça düşük miktarlarda Hg(II) iyonunun tutulması sebebiyle ikinci adsorpsiyon çevrimlerinde deneysel hata olasılığının çok yüksek olmasından dolayı Hg(II) iyonunun adsorpsiyon çevrimlerinde elde edilen veriler değerlendirilmemiştir.

SDBS ile yapılan çalışmalarda, graft kopolimer ile saf selülozun SDBS adsorpsiyonu karşılaştırıldığında, graft kopolimerin adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Bu da selüloz yapısına katılan NIPAM'ın SDBS adsorpsiyonunda etkili olduğuna işaret etmektedir. Graft kopolimere dozlanan SDSBS çözeltisinin optimum konsantrasyonu 10mmol/L olarak tespit edilmiştir. Bu konsantrasyonda adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve sıcaklık artışı

ile adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon miktarı 50°C'de yaklaşık 48 saatlik dengeye ulaşma süresi sonunda 0,59mmol/g olarak tayin edilmiştir.

BPA ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında saf selülozun adsorpsiyon kapasitesinin neredeyse sıfır olduğu, graft kopolimerde ise adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Graft kopolimere dozlanan BPA çözeltisinin 5mmol/L'den yüksek olduğu durumlarda BPA'nın çözünmediği tespit edildiğinden ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 5mmol/L'de elde edildiğinden sıcaklık etkisinin incelenmesi çalışmalarında bu konsantrasyonda çalışılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 50°C'de 30 saatlik dengeye ulaşma süresi sonunda 0,88mmol/g'dır.

NSPK adsorpsiyon çalışmalarında 0,56mmol/L konsantrasyonundaki NSPK çözeltisi dozlanmış ve 0,015mmol/g gibi oldukça düşük adsorpsiyon kapasitesi değeri elde edilmiştir. Bu sebeple farklı sıcaklıklarda ve farklı başlangıç konsantrasyonundaki NSPK çözeltileri ile adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmemiştir.

SDBS ve BPA'nın adsorpsiyon desorpsiyon çevrimlerinin incelenmesi için yapılan çalışma neticesinde, kopolimerin BPA tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bununla birlikte her iki çevrimde de BPA desorpsiyon yüzdesinin %31-34 arasında değiştiği gözlenmektedir. SDBS adsorpsiyonunda ise 1. desorpsiyon sonrasında %40,68 desorpsiyon yüzdesi elde edilirken, bu değer 2. desorpsiyon sonrasında %23,53 değerine düşmektedir. Hem SDBS hem de BPA adsorpsiyonunda 2. adsorpsiyonda da ilk kapasite değerlerine yakın değerler elde edilmektedir.

Sıcaklığa duyarlı polimerlerin metal iyonu uzaklaştırmada kullanıldığı literatür çalışmaları incelendiğinde, polimerin tutma kapasitesinin genellikle polimerin şişme özelliğine, fonksiyonel gruplarının yapısına göre değiştiği tespit edilmiştir. Örneğin, Tokuyama ve Iwama (2007) tarafından yapılan bir çalışmada P(NIPAM) hidrojel sentezlenmiş ve farklı surfaktanlar varlığında gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu denemelerinde yaklaşık 0.009mmol/g Cu(II) tutma kapasitesi değeri elde etmişlerdir.

Yine Tokuyama ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, NIPAM monomeri ile 4-(vinilbenzil) etilendiamin monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen kopolimerik jel için 0.013mmol/g Cu(II) tutma kapasitesi değeri bulunmuştur.

Nonaka ve diğ. (2006) ise, NIPAM monomerinin akrililoksipropil fosfinik asit ile lineer kopolimerini sentezlemişler ve elde edilen polimerde 20-55°C arasında LCST davranışı gözlenmediğini ancak 30°C da yaklaşık 0.4mmol/g Cu(II) tutma kapasitesi değeri elde ettiklerini ifade etmişlerdir.

Yamashita ve diğ. (2003) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise, PNIPAM ve P(NaAAc) (polisodyum akrilat) polimerlerinden IPN yapısında jeller hazırlanmış ve oda sıcaklığında yaklaşık 0.14mmol/g Cu(II) iyonu tutarken 50°C da metal iyonunu tutmadığını bulmuşlardır.

Cheng ve diğ. (2015)'nin PNIPAM-co-akrilamid-co-maleik asit (P(NIPAM-AM-MA)) hidrojelini sentezleyerek Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda yaptıkları çalışmada, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25mg/g-kuru hidrojel (0,393mmol/g-kuru jel) bulunmuştur.

Akrililoksipropil fosfonik asit (APPA) ve N-isopropylacrylamide (NIPAM)'in kopolimerizasyonu ile elde edilen kopolimer Sm^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonları adsorpsiyonunda incelenmiş ve maksimum Ni(II) adsorpsiyonu; APPA–NIPAAm molar oranlarının 40:60 olduğu ve çözelti pH'ının 7 olduğu durumda yaklaşık 0,4mmol/g olarak bulunmuştur (Nonaka ve diğ., 2003).

Bir çalışmada N-n-propil akrilamid (NnPAAM) ve (dimetoksi fosforil)metil 2-metilakrilat (MAPC1) ile sentezlenen sıcaklığa duyarlı kopolimerin Ni(II) iyonu adsorpsiyonu incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,52mmol/g olarak tespit edilmiştir. (Graillot ve diğ., 2013)

Başka bir çalışmada, Selüloz-graft-PNIPAM kopolimerinin, sodyum lauril sülfat (SLS) ve dodesil trimetil amonyum klorür (DTAC) surfaktanları varlığında Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarını TSA yöntemi ile uzaklaştırma performansının incelenmiştir. Seçimli olmayan ortamda anyonik surfaktan SLS varlığında metal iyonlarının adsorpsiyon oranları Cd(II) (1,39 mmol/g) >Cu(II) (1,06 mmol/g) >Ni(II) (1,03 mmol/g) katyonik surfaktan DTAC varlığında ise Cu(II) (1,01 mmol/g) >Cd(II) (0,85 mmol/g) >Ni(II) (0,43mmol/g) >Pb(II) (0,36mmol/g) olarak tespit edilmiştir (Özbaş ve diğ., 2016).

Yine Özbaş ve diğ. (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, PNIPAM'ın poli(vinil alkol) ile çapraz bağlanması ile sentezlenen kopolimer, Dodesil trimetil amonyum klorür

(DTAC)'ün ekstraktant olarak kullanılmasıyla Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarını uzaklaştırılma performansı incelenmiştir. Kopolimerin denge adsorpsiyon değerleri Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 0,63mmol/g, 0,72mmol/g, 0,81mmol/g olarak tespit edilmiştir.

Taffarel ve Rubuo'nun (2010) yaptığı bir çalışmada zeolit, katyonik surfaktan olan setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilerek anyonik surfaktan olan SDBS adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Modifiye zeolitin, SDBS adsorpsiyonu 30,7mg/g (yaklaşık 0,089mmol/g) olarak hesaplanmıştır.

Çam ağacı kozalaklarından elde edilen aktif karbon (AC) SDBS'nin sabit yatak adsorpsiyon kolonunda adsorpsiyon performansı incelenmiştir. %75 Potasyum karbonat ile doyurulmuş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 97,56mg/g g (yaklaşık 0,28mmol/g) tespit edilmiştir (Valizadeh ve diğ., 2016).

Morisada ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada da NIPAM jeli ile SSS-VBTA jelinin adsorpsiyon özellikleri karşılaştırılmıştır. NIPAM jelinin BPA adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 0,04mmol/g, SSS-VBTA jelinin BPA adsorpsiyon kapasitesi ise 0,055mmol/g olarak hesaplanmıştır.

Başka bir araştırmada da BPA adsorpsiyonu, adsorbent olarak fosforilize selüloz (PC), katyonik surfaktan olarak setil trimetil amonyum bromid (CTAB)'in kullanıldığı bir sistemde çalışılmıştır. BPA'nın aromatik alkil grupları ve adsorbentin hidrofobik uçları arasında oluşan hidrofobik etkileşimler ile BPA adsorpsiyonu sağlanmıştır. PC'nin CTAB ile kullanıldığı sorbent sisteminde, BPA'nın maksimum adsorpsiyon miktarı 48,78mg/g (yaklaşık 0,21mmol/g) olarak hesaplanmıştır (Gong ve diğ., 2009).

Bir çalışmada BPA'nın manyetik indirgenmiş grafin oksit (rGOs) tarafından adsorpsiyonunun ortam sıcaklığı ve pH'a bağlı değişimi incelenmiş ve ortam sıcaklığı 293K, pH 6.5 olduğunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 48.74mg/g (yaklaşık 0,21mmol/g) olarak tayin edilmiştir (Jin ve diğ., 2015).

Sıcaklığa duyarlı polimerlerle ilgili literatür çalışmaları değerlendirildiğinde, polimerin yapısındaki fonksiyonel grup miktarı ile metal iyonu adsorpsiyonunun doğru orantılı olduğu fakat sıcaklık uyarısına karşı duyarlılığının ters orantılı olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak, adsorpsiyon işlemlerinde fonksiyonel gruplarla oluşturulan kompleksler aracılığı ile

adsorpsiyon sağlanmaktadır. Dolayısıyla polimerin rejenarasyonu için asit/baz çözeltilerinin kullanılması gerekmektedir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen graft kopolimerin sıcaklık uyarana duyarlılık göstermesi, LCST değerinin PNIPAM'ınkine yakın olması, Cu(II), SDBS ve BPA adsorpsiyon kapasitesinin literatür çalışmalarına kıyasla yüksek olması, selüloz-g-NIPAM kopolimerlerinin adsorpsiyon proseslerinde kullanımı noktasında umutlandırmaktadır. Aşı kopolimerlerin içerdiği fonksiyonel grubun yapısına ve miktarına göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon kapasiteleri kontrol edilebilmektedir. Bu nedenle ileride selüloz-g-NIPAM kopolimerinin, farklı metal iyonları ya da bileşiklerin adsorpsiyon/desorpsiyon proseslerinde kullanımının detaylandırılması ve adsorpsiyona etki eden parametrelerin incelenmesinin yeni teknolojilerin geliştirilmesi açısından avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca tez çalışmasında elde edilen veriler ile gerek metal iyonu gerekse de organik bileşiklerin adsorpsiyon izotermelerinin ve kinetik çalışmaların ortaya konması ile literatürdeki boşluğun doldurulması öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Research*, 37(7), 1619-1627.
- Akyüz, S., Yarat, A., Egil, E., 2011, Bisfenol-A içerikli dental materyallere güncel yaklaşım, *Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1(3), 190-195.
- Alarcon, H.C., Pennadam S., Alexander C., 2005, Stimuli responsive polymers for biomedical applications, *Chemical Society Reviews*, 34, 276-285.
- Aydoğan, N., 2007, Yüzey aktif madde karışımları: Sinerji ve kimyasal proseslere uygulamaları, *TÜBİTAK Projesi (MAG 265)*.
- Bartnik, F.G. and Wingen, F., 1979, Percutaneous absorption of dodecyl-trimethylammonium bromide, a cationic surfactant, in the rat, *Food and Cosmetics Toxicology*, 17(6), 633-637.
- Bois, L., Bonhomme, A., Ribes, A., Pais, B., Raffin, G., Tessier, F., 2003, Functionalized silica for heavy metal ions adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 221(1-3), 221-230.
- Bouraada, M, Lafjah, M., Ouali, M.S., Menorval, L.C., 2008, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 911-918.
- Cai, Z. and Sun, G., 2003, Antimicrobial finishing of acrilan fabrics with cetylpyridinium chloride, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 243-247.
- Champ, S., Xue, W. and Huglin, M. B., , 2000, Concentrating aqueous solutions of water soluble polymers by thermoreversible swelling of poly[(N-isopropylacrylamide)-co-(acrylic acid)] hydrogels, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201(9), 931 - 940.
- Chen, G.H. and Hoffman, A.S., 1995a, Temperature induced phase transition behaviors of random vs. graft copolymers of N-isopropylacrylamid and acrylic acid, *Macromol Rapid Commun*, 16, 175-182.
- Chen, G.H. and Hoffman, A.S., 1995b, Temperature and pH-sensitive graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transition over a wide range of pHs, *Nature*, 373, 49-52.
- Chen, G.H. and Hoffman, A.S., 1995c, Temperature and pH-sensitive random and graft copolymers for drug delivery, *21st Annual Meeting of the Society for Biomaterials, San Francisco, CA, March 18-22*, 139-140.

- Chen, J., Park, H. and Park, K., 1999, Synthesis of superporous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, *Journal of Biomedical Materials Research*, 44, 53-62.
- Cheng J., Shan G., Pan P., Temperature and pH-dependent swelling and copper(II) adsorption of poly(Nisopropylacrylamide) copolymer hydrogel, *The Royal Society of Chem*, 2015, 5:62091-62100.
- Cheng, X., Zhang, X., Yin, H., Wang, A., Xu, Y., 2006, Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper, *Applied Surface Science*, 253, 2727–2732.
- Cho, S.H., Jhon, M.S. and Yuk, S.H., 1999, Temperature-sensitive swelling behaviour of polymer gel composed of poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylate) and its copolymers, *European Polymer Journal*, 35, 1841-1845.
- Dai, S., Ravi, P. And Tam, K. C., 2009, Thermo-and photo-responsive polymeric systems, *Soft matter*, 5, 2513-2533.
- Demir, E., ve Yalçın, H., 2014, Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79.
- Ding J., Zhu J., Li Y., Liu X. And Sun L., 2017, Smart Adsorbents Functionalized with Thermoresponsive Polymers for Selective Adsorption and Energy-Saving Regeneration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56 (15), pp 4341–4349.
- Dong, Y., Wu, D., Chen, X., Lin, Y., 2010, Adsorption of Bisphenol A fromw by surfactant-modified Zeolite, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 348, 585–590.
- Dongxiang L., Qiang H., Junbai L., 2009, Smart core/shell nanocomposites: Intelligent polymers modified gold nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 149, 28–38.
- Duman O., Ayrancı E., 2010, Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 359-367.
- Ekici S., 2011, Intelligent poly(N-isopropylacrylamide)-carboxymethyl cellulose full interpenetrating polymeric networks for protein adsorption studies, *J Mater Sci.*, 46:2843–2850.
- Er, B. ve Sarımeahmetoğlu, B., 2009, Süt endüstrisinde mikrobiyel enzim kullanımı, *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi*, 80(1), 25-30.
- Espinosa-Jimenez, M. and Gimenez-Martin, E., 1996, The sorption of N-cetylpyridinium chloride on Lead fibers: Electrokinetic properties, *Acta Polymers*, 47, 181-187.
- Filiz, E., 2007, *Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Garcia, R.S. and Losada, P.P., 2004, Determination of bisphenol A diglycidyl ether and its hydrolysis and chlorohydroxy derivatives by liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1032, 37–43.
- Gong, R., Guo, P., Chen, J., Huang, F., 2009, Removing Bisphenol A from aqueous solution by Phosphorylated Cotton in the Presence of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, *Environmental Engineering Science*, 26(10), 1561-1566.
- Gupta, K. C. and Khandekar, K., 2003, Temperature-responsive cellulose by ceric(IV) ion-initiated graft copolymerization of N-isopropylacrylamide, *Biomacromolecules*, 4(3), 758–765.
- Gürdağ, G. and Kurtuluş, B., 2010, Synthesis and characterization of novel Poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N'-dimethylaminoethyl methacrylate sulfate) Hydrogels, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(24), 12675–12684.
- Gürdağ, G., Yaşar, M., Gürkaynak, M., 1997, Graft copolymerization of Acrylic Acid on Cellulose: Reaction kinetics of copolymerization, *A. J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 929–934.
- Graillet A., Djenadi S., Faur C., Bouyer D., Monge S., Robin JJ., 2013, Removal of metal ions from aqueous effluents involving new thermosensitive polymeric sorbent, *Water Sci Tehnol.*, 67:1181.
- Hemvasdukij, S., Ngeontae, W., Imyim, A., 2011, Sulfur containing poly(N-isopropylacrylamide) copolymer hydrogels for thermosensitive extraction of gold(III) ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 3098–3108.
- Hoffman, A.S., 2000, Bioconjugates of intelligent polymers and recognition proteins for use in diagnostics and affinity separations, *Clinical Chemistry*, 46(9), 1478-1486.
- Jin Z., Wang X., Sun Y., Ai Y., Wang X., 2015, Adsorption of 4-n-Nonylphenol and Bisphenol-A on Magnetic Reduced Graphene Oxides: A Combined Experimental and Theoretical Studies, *Environ. Sci. Technol.*, 49 (15), 9168–9175.
- Ju, X., Zhang, S., Zhou, M., Xie, R., Yang, L., Chu, L., 2009, Novel heavy-metal adsorption material: ion-recognition P(NIPAM-co-BCAm) hydrogels for removal of lead(II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 114–118.
- Kanazawa, R., Mori, K., Tokuyama, H., Sakohara, S., 2004, Preparation of thermosensitive microgel adsorbent for quick adsorption of heavy metal ions by a temperature change, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37(6), 804-807.
- Kang, J.H., Kondo, F., Katayama, Y., 2006b, Human exposure to Bisphenol A, *Toxicology*, 226, 79–89.
- Kasgöz, H., Özbaş, Z., Esen, E., Şahin, C.P., Gürdağ, G., 2013, Removal of Copper(II) ions with a thermoresponsive Cellulose-g-Poly(N-isopropyl acrylamide) copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 4440-4448.

- Kim, S.W., Bae, Y.H. and Feil, H., 1993, Effect of comonomer hydrophilicity and ionization on the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide copolymers, *Macromolecules*, 26, 2496-2500.
- Kim, E., Choi, Y.K. and Lee, M.H., 1999, Photoinduced refractive index change of a photochromic diarylethene polymer, *Macromolecules*, 32, 4855-4860.
- Kim, M.S., Marugana, H., Kawat, T. and Irie, M., 2003, Refractive index changes of amorphous diarylethenes containing 2,4-Diphenylphenyl substituents, *Chem. Mater.*, 15, 4539-4543.
- Kim J., Kim D., Gwon Y.J., Lee K., Lee T.S., 2018, Removal of Sodium Dodecylbenzenesulfonate by Macroporous Adsorbent Resins, *Materials*, 11(8):1324.
- Kim Y., Lee B., Kwang-Ho C., Choi S., 2011, Selective adsorption of bisphenol A by organic-inorganic hybrid mesoporous silicas, *Microporous and Mesoporous Materials*, 138(1-3), 184-190.
- Kung, K.H. and Hayes, K.F., 1992, Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide and Cetylpyridinium Chloride on Silica, *Langmuir*, 9, 263-267.
- Lide, DR (ed.), 2000, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition, CRC Press LLC, Boca Raton: FL, 3-301.
- Liu, H.Y. and Zhu, X.X., 1999, Lower critical solution temperatures of N-substituted acrylamide copolymers in aqueous solutions, *Polymer*, 40, 6985-6990.
- Liu, M., Liu, H., Bai, L., Liu, Y., Cheng, J., Yang, G., 2011, Temperature swing adsorption of melamine on thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) cyrogels, *Journal Mater Sci.*, 46, 4820-4825.
- Liu, F. and Urban, M. W., 2010, Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers, *Progress in Polymer Science*, 35, 3-23.
- Maragou, N.C., Lampi, E.N., Thomaidis, N.S., Koupparis, M.A., 2006, Determination of Bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A.*, 1129, 165-173.
- Matsumoto, A., Kunugita, N., Kitagawa, K., Isse, T., Oyama, T., Foureman, G.L., Morita, M., Kawamoto, T., 2003, Bisphenol A levels in human urine, *Environmental Health Perspectives*, 111(1), 101-104.
- Mi-Na, Z., Xue-Pin, L., Bi, S., 2005, Adsorption of surfactants on Chromium Leather waste, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 90, 1-6.
- Mizoguchi, K., Ida, J., Matsuyama, T., Yamamoto, H., 2010, Straight-chained thermo-responsive polymer with high chelating group content for heavy metal ion recovery, *Sep. Purif. Technol.*, 75, 69-75.

- Monticone, V., Mannebach, M.H., Treiner, C., 1994, Coadsorption of 2-Naphthol and Cetylpyridinium Chloride at a Silicflater Interface in relation with the micellar solubilization effect, *Langmuir*, 10, 2395-2398.
- Morisada, S., Suzuki, H., Emura, S., Hirokawa, Y., Nakano Y., 2008, Temperature-swing adsorption of aromatic compounds in water using polyampholyte gel, *Adsorption*, 14(2), 621–628.
- Nonaka, T., Hanada, Y., Watanabe, T., Ogata, T., Kurihara, S., 2003, Formation of thermosensitive water-soluble copolymers with Phosphinic Acid groups and the thermosensitivity of the copolymers and copolymer/metal complexes, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 116–125.
- Nonaka, T., Yasunaga, A., Ogata, T., Kurihara, S., 2006, Formation of thermosensitive copolymer beads having phosphinic acid groups and adsorption ability for metal ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 99(2), 449–460.
- Özbaş Z., Demir S., Kasgoz H., 2018, Adsorption Studies of PVA Based Thermosensitive Polymers in Heavy Metal Removal, *J Polymer Environ*, 26:2096-2106.
- Özbaş Z., Şahin C.P., Esen E., Gürdağ G., Kasgoz H., 2016, The effect of extractant on the removal of heavy metal ions by thermoresponsive cellulose graft copolymer, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4:1948-1954.
- Özen, K.U., 2005, *Sıcaklığa duyarlı formda kopolimer sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özkahraman, B., Acar, I., Emik, S., 2011, Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions using CMC based thermoresponsive nanocomposite hydrogel, *Clean – Soil, Air, Water* 2011, 39 (7), 658–664
- Öztürk, V. and Okay, O., 2002, Temperature sensitive poly(N-t-butyl acrylamide-coacrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behavior, *Polymer*, 43, 5017-5026.
- Paria, S., Manohar, C., Kartic, C.K., 2005, Adsorption of anionic and non-ionic surfactants on a cellulosic surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252(2–3), 221–229.
- Prats, D., Ruiz, F., Vazquez, B., Rodriguez-Pastor, M., 1997, Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion, a comparative study. *Water Research*, 31(8), 1925-1930.
- Priest, J.H., Murray, S.L., Nelson, R.J. and Hoffman, A.S., 1987, Reversible polymeric gels and related systems, *ACS Symposium, Series 350, In Russo P., Ed., Washington DC*, ACS, Chapter 18, 55.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and Le Cloirec, P., 2002, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Environmental Science Technology*, 36(9), 2067-2073.

- Romanski, J., Karbarz, M., Pyrzynska, K., Jurczak, J., Stojek, Z., 2012, Polymeric hydrogels modified with ornithine and lysine: Sorption and release of metal cations and amino acids, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 542–550.
- Roy, D., Cambre, J.N. and Sumerlin, B.S., 2010, Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials, *Journal of Polymer Science*, 35, 278–301.
- Rykowska, I. and Wasiak, W., 2006, Properties, threats and methods of analysis of Bisphenol A and its derivatives, *Acta Chromatographica*, 16, 7-27.
- Saitoh, T., Satoh, F., Hiraide, M., 2003, Concentration of heavy metal ions in water using thermoresponsive chelating polymer, *Talanta*, 61, 811-817.
- Saleh M.M., 2006, On the removal of cationic surfactants from dilute streams by granular charcoal, *Water Research*, 40, 1052-1060.
- Scarpa, J.S., Mueller, D.D. and Klotz, I.M., 1967, Slow hydrogen-deuterium exchange in a non- α -helical polyamide, *Journal of American Chemical Society*, 89, 6024-6030.
- Schild, H.G., 1992, Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application, *Progress in Polymer Science*, 17, 163-249.
- Shamim, N., Hong, L., Hidajat, K., Uddin, M.S., 2006, Thermosensitive-polymer-coated magnetic nanoparticles: Adsorption and desorption of Bovine Serum Albumin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 1-8.
- Shi, H-Y.; Zhang, L-M.; Ma, Y-Q. and Yi, J-Z. J., 2007, Synthesis and characterization of water-soluble Cellulose derivatives with thermo- and pH-sensitive functional groups, *Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, 44(10), 1109-1113.
- Shrivastava, K. and Wu, H.F., 2007, A Rapid, Sensitive and effective quantitative method for simultaneous determination of Cationic surfactant mixtures from river and Municipal waste water by direct combination of single drop microextraction with AP-MALDI mass spectrometry, *Journal Of Mass Spectrometry*, 42, 1637-1644.
- Si Z., Yu P., Dong Y., Lu Y., Tan Z., Yu X., Zhao R. And Yan Y., 2019, Thermo-Responsive Molecularly Imprinted Hydrogels for Selective Adsorption and Controlled Release of Phenol From Aqueous Solution, *Frontiers in Chemistry*, doi: 10.3389/fchem.2018.00674.
- Sreenivasan, P.K., Haraszthy, V.I. ve Zambon, J.J., 2013, Antimicrobial efficacy of 5% cetylpyridinium chloride mouthrinses, *Letters in Applied Microbiology*, 56, 14-20.
- Stafiej, A. and Pyrzynska, K., 2007, Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, 58, 49–52.
- Stannett, V. T., Fanta, G. F., Daone, W. M., and Chatterjee, P. K., 2002, Polymer grafted cellulose and starch. in P. K. Chatterjee, & B. S. Gupta (Eds.), *Absorbent technology* (pp. 323–347). Elsevier Science B.V.

- Sungjun B., Mannan M.B., Lee W., 2012, Adsorption of cationic cetylpyridinium chloride on pyrite surface, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1482-1488.
- Taffarel, S.R. and Rubio, J., 2010, Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB, *Minerals Engineering*, 23(10), 771–779.
- Takemoto, K., Ottenbrite, R. and Kamachi, M., 1997, *Functional Monomers and Polymers*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Tan, X., Fang, M., Chen, C., Yu, S., Wang, X., 2008, Counterion effects of nickel and sodium dodecylbenzene sulfonate adsorption to multiwalled carbon nanotubes in aqueous solution, *Carbon*, 46, 174–1750.
- Taylor, L.D. and Cerankowski, L.D., 1975, Preparation of films exhibiting a balanced temperature dependence to permeation by aqueous solutions—a study of lower consolute behavior, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 13(11), 2551- 2570.
- Tokuyama, H., Hisaeda, J., Nii, S., Sakohara, S., 2007, Removal of heavy metal ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers, *Separation and Purification Technology*, 71, 83-88.
- Tokuyama, H. and Ishihara, N., 2010, Temperature-swing adsorption of precious metal ions onto poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) gel, *Reactive & Functional Polymers*, 70, 610–615.
- Tokuyama, H. and Iwama, T., 2007, Temperature-swing solid-phase extraction of heavy metals on a poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel, *Langmuir*, 23, 13104-13108.
- Tokuyama, H. and Iwama, T., 2009, Solid-phase extraction of indium(III) ions onto thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide), *Separation and Purification Technology*, 68, 417–421
- Tokuyama, H., Kanazawa, R., Sakohara, S., 2005, Equilibrium and kinetics for temperature swing adsorption of a target metal on molecular imprinted thermosensitive gel adsorbents, *Separation and Purification Technology*, 44, 152–159.
- Tokuyama, H. and Kanehara, A., 2006, Temperature swing adsorption of gold(III) ions on poly(N-isopropylacrylamide) gel, *Reactive and Functional Polymers*, 67(2),136-143.
- Tsai, W.T., 2006, Human health risk on environmental exposure to bisphenol-A: A Review, *Journal of Environmental Science and Health Part C*, 24, 225-255.
- Valizadeh S., Younesi H., Bahramifar N., 2016, Highly mesoporous K₂CO₃ and KOH/activated carbon for SDBS removal from water samples: Batch and fixed-bed column adsorption process, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 6:1-13.

- Wang, B., Zhang, H., Evans, D.G., Duan, X., 2005, Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 190–196.
- Ward, M.A. and Georgiou, T.K., 2011, Thermoresponsive polymers for biomedical applications, *Polymers*, 3, 1215-1242.
- Yagi, K., Soong, C.F. and Irie, M., 2001, Synthesis of fluorescent diarylethenes having a 2,4,5-triphenylimidazole chromophore, *J. Org. Chem.*, 66, 5419-5423.
- Yamagiwa, K., Komi, T., Yoshida, M., Ohkawa, A. and Iida, T., 2001, Temperature-swing adsorption of nonionic surfactant with photo-crosslinked polymeric gel., *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34, 1171–1176.
- Yamashita, K., Nishimura, T. and Nango, M., 2003, Preparation of IPN-type stimuli-Responsive heavy-Metal-Ion adsorbent gel, *Polymers for Advanced Technologies*, 14, 189-194.
- Yoshida, T., Horie, M., Hoshino, Y., Nakazawa, H., 2001, Determination Of Bisphenol A in Canned Vegetables And Fruit By High Performance Liquid Chromatography, *Food Additives And Contaminants*, 18, 69-75.
- Young, R. A. and Rowell, R. M., 1986, *Cellulose, Structure, Modification and Hydrolysis*, John Wiley & Sons, NY, p.91.
- Yuk, S.H., Cho, S.H. and Lee, S.H., 1997, pH/temperature-responsive polymer composed of poly((N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate-co-ethylacrylamide), *Macromolecules*, 30, 6856-6859.
- Zhang C., Wen H., Huang Y., Shi W., 2017, Adsorption of anionic surfactants from aqueous solution by high content of primary amino crosslinked chitosan microspheres, *International Journal of Biological Macromolecules*, 97:635-641.
- Zhu, X.X. and Liu, H.Y., 1999, Lower critical temperatures of N-substituted acrylamide copolymers in aqueous solutions, *Polymer*, 40, 6985-6990.
- Zor, S., 2004, Investigation of the adsorption of anionic surfactants at different pH values by means of active carbon and the kinetics of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.*, 69(1), 25–32.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Canan Püren YÜZBAŞIOĞLU
Doğum Yeri	Giresun
Doğum Tarihi	19.08.1988
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	+90 506 846 11 88
E-Posta Adresi	cananyuzbasioglu@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	30.06.2010

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler
Mezuniyet Yılı	Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz.

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı Adı
Programı	Program Adı

Makale ve Bildiriler	
Şahin, C.P., Esen, E., Özbaş, Z., Gürdağ, G., Kaşgöz*, H., 2012, A Green Technology for the Removal of Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions, <i>International Conference on Recycling and Reuse</i>	
Kasgöz, H., Özbaş, Z., Esen, E., Şahin, C.P., Gürdağ, G., 2013, Removal of Copper(II) Ions with a Thermoresponsive Cellulose-g-Poly(N-isopropyl acrylamide) Copolymer, <i>Journal of Applied Polymer Science</i> ,130, 4440-4448.	
Özbaş Z., Şahin C.P., Esen E., Gürdağ G., Kasgoz H., 2016, The effect of extractant on the removal of heavy metal ions by thermoresponsive cellulose graft copolymer, <i>JournalofEnvironmentalChemicalEngineering</i> , 4:1948-1954.	