

T.C.  
ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

LİGAND DEĞİŞTİRİCİ MONOLİTİK KATI FAZ  
ÜZERİNDE NİTROANİLİNLERİN ADSORPSİYON  
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

KADİR ŞENLİK

Aralık 2016



T.C.  
ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

LİGAND DEĞİŞTİRİCİ MONOLİTİK KATI FAZ  
ÜZERİNDE NİTROANİLİNLERİN ADSORPSİYON  
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

KADİR ŞENLİK

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Orhan GEZİCİ

Aralık 2016

**Kadir ŞENLİK** tarafından **Doç. Dr. Orhan GEZİCİ** danışmanlığında hazırlanan “**Ligand Değişirici Monolitik Katı Faz Üzerinde Nitroanilinlerin Adsorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : |Doç. Dr. Orhan GEZİCİ  
Ömer Halisdemir Üniversitesi |

Üye : |Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan PEKACAR  
Ömer Halisdemir Üniversitesi |

Üye : |Yrd. Doç. Dr. Gülşah KURT  
Aksaray Üniversitesi |

**ONAY:**

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ....../...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun ....../...../20.... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

**Doç. Dr. Murat BARUT**  
**MÜDÜR V.**

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Kadir Şenlik

## ÖZET

### LİGAND DEĞİŞTİRİCİ MONOLİTİK KATI FAZ ÜZERİNDE NİTROANİLİNLERİN ADSORPSİYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ŞENLİK, Kadir

Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman

: Doç. Dr. Orhan GEZİCİ

Aralık 2016, 58 sayfa

Bu çalışmada, doğal olarak oluşan biyomakromolekülden olan hümik asit (HA) kullanılarak yeni tip bir monolitik adsorbanın sentezi ve bazı nitroanilinlerin adsorpsiyonunda ligand değiştirici adsorban olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Kriyojelleşme yöntemine göre hazırlanan metakrilat esaslı kriyojelin yapısına HA, basit bir işlemle immobilize edilmiştir. Disk şeklinde hazırlanan monolitik adsorban (MLHA), Cu(II) iyonu yüklenerek ligand değiştirici şekle dönüştürülmüştür (Cu-MLHA). Çalışmalarda, analit olarak 2-, 3- ve 4-nitroanilin (yani 2-NA, 3-NA ve 4-NA) kullanılmıştır. Elemental analiz, FTIR, SEM, ve çözünürlük testleri gibi yöntem ve tekniklerle karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. MLHA'ya bağlanan Cu(II) miktarı atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir. Deneysel parametre olarak, adsorpsiyon süresi, nitroanilin türü (2-NA, 3-NA ve 4-NA) ve konsantrasyonun (50–250 mg/L) kapasite üzerine etkisi çalışılmış ve elde edilen veriler izoterm modellemesi temelinde irdelenmiştir. Sonuçlar; gözlenen adsorpsiyon kapasitesinin 3-NA>4-NA>2-NA sırasında azaldığını göstermiştir. Adsorpsiyon karakterinin özellikle 3-NA için Langmuir modeline uyduğu; 2-NA ve 4-NA için ise Freundlich modelinin daha uyumlu olduğu görülmüştür.

*Anahtar Sözcükler:* Adsorpsiyon, Hümik asit, İzoterm, Kriyojel, Ligand-değişim, Monolit, Nitroanilin

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF ADSORPTION BEHAVIOR OF NITROANILINES ON LIGAND EXCHANGER MONOLITHIC SOLID PHASE

ŞENLİK, Kadir

Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor

: Associated Professor Dr. Orhan Gezici

December 2016, 58 pages

In the present study, the synthesis of a new-type adsorbent that is made up of humic acid (HA), which is a biomacromolecule, and its application as a ligand exchanger in adsorption of nitroanilines were studied. HA was immobilized to a methacrylate-based cryogel through an easy process. The monolithic adsorbent (MLHA), which was prepared in a disc form, was converted into a ligand exchanger form by loading of Cu(II) ion (product: *Cu*-MLHA). In the experiments, 2-nitroaniline, 3-nitroaniline, and 4-nitroaniline (i.e. 2-NA, 3-NA, and 4-NA) were used as analytes. The characterization was done by some methods and techniques such as elemental analysis, FTIR, SEM, and solubility tests. The amount of Cu(II) bounded to MLHA was determined by atomic absorption spectroscopy. The effect of some experimental parameters like adsorption time, the type of nitroaniline (i.e. 2-NA, 3-NA, and 4-NA), and the concentration of nitroaniline (i.e. 50-250 mg/L) on adsorption was studied, and the obtained data was scrutinized on the basis of some adsorption isotherm models. The results showed that the observed adsorption capacity decreased in the order of 3-NA>4-NA>2-NA. The adsorption of 3-NA was found to be well described by the Langmuir model, while the Freundlich model was found to fit better to the data of 2-NA and 4-NA.

*Keywords:* Adsorption, Cryogel, Humic acid, Isotherm, Ligand-exchange, Monolith, Nitroaniline

## ÖN SÖZ

Adsorpsiyonla ayırma teknikleri, sundukları verimli ve ucuz yaklaşımlar nedeniyle günümüzde ayırma ve saflaştırma amacıyla sıklıkla tercih edilmektedir. Zararlı türlerin giderimi, değerli türlerin geri kazanımı ve tayinden önce bazı türlerin ön-deriştirilmesi (veya zenginleştirilmesi) adsorpsiyonla ayırma tekniklerinin en çok uygulandığı alanlar olmuştur. Uygulamada hem klasik beher yöntemi hem de kolon tekniklerinin kullanıldığı bilinmektedir. Kullanılan adsorban maddelere bakıldığında, büyük oranda granüler adsorbanların kullanıldığı ve monolitik adsorbanlarla ilgili çalışmaların görece çok daha az olduğu görülmektedir. Bu noktadan hareketle, sunulan bu çalışmada; günümüzün önemli bir kirletici sınıfının üyeleri olan nitroanilinlerin, ligand değiştirici şekle dönüştürülmüş hümik asit esaslı monolitik katı-faz ekstraksiyon diskleri üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir.

Bu vesileyle; yüksek lisansa başlamama vesile olan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan PEKACAR'a katkılarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca; zorlu deney sürecinde desteğini bir an için bile esirgemeyen değerli arkadaşım Sayın İdris GÜVEN'e ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi analizlerinin yürütülmesinde yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Abdullah Taner BİŞGİN'e de sonsuz teşekkürlerimi sunmak isterim.

En büyük arzularından biri, yüksek lisansa başlayıp bitirmem olan ve bu anlamda bana hocalarıma değer vermeyi sürekli olarak salık veren saygıdeğer babam Ömer ŞENLİK ve annem Nadiye ŞENLİK'e şükranlarımı sunarım. Bu süreçte hiçbir desteğini esirgemeyen eşim Kadriye KOCAMAN ŞENLİK'e ve de zaman zaman "*baba sen hala öğrenci misin ne zaman bitireceksin?*" diyerek beni düşünceye sevk eden oğullarım Mehmet Kemal ve Ömer Adil'e ayrıca teşekkür ederim.

Ve son olarak; şuan bu ön sözü yazıyor olabilmeme vesile olan, tez çalışmamamın baştan sona tüm aşamalarında, eksik kaldığım her yerde beni tamamlayan, elindeki bütün imkânları sonuna kadar esirgmeden bana yardımcı olan ve "*bitmez*" derken biteceğine benden çok inanan kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Orhan GEZİCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ÖN SÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGE VE KISALTMALAR .....	xi
BÖLÜM I GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ.....	2
2.1 Ayırma-Saflaştırma ve Adsorpsiyon .....	2
2.2 Nitroanilinler ve Sulu Ortamdan Adsorpsiyonları .....	3
2.3 Hümik Asit ve Hümik Asidin Katı-Sabit Faz Olarak Kullanımı .....	5
2.4 Kriyojelleşme İşlemi ve Kriyojeller .....	7
BÖLÜM III MATERYAL VE METOD .....	10
3.1 Kimyasallar ve Sulu Çözeltiler .....	10
3.2 Makine-Teçhizat.....	12
3.3 Ligand Değiştirici Katı Faz Ekstraksiyon Disklerinin Hazırlanması .....	12
3.4 Karakterizasyon.....	14
3.5 Adsorpsiyon Deneyleri .....	14
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA .....	16
4.1 Karakterizasyon.....	16
4.1.2 Elemental analiz .....	16
4.1.3 FTIR analizleri .....	16
4.1.4 MLHA için çözünürlük testleri .....	18
4.1.5 SEM analizleri.....	18
4.1.6 AAS analizleri.....	20
4.2 Nitroanilinlerin Adsorpsiyonu .....	20
4.2.1 Adsorpsiyon süresinin etkisi .....	21
4.2.2 Başlangıç konsantrasyonunun etkisi .....	23
4.2.3 Adsorpsiyon izoterm modellemesi.....	27

BÖLÜM V SONUÇ .....	50
KAYNAKLAR .....	52
ÖZ GEÇMİŞ .....	58



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4. 1. HA, ML ve MLHA için elemental analiz sonuçları <sup>a</sup> .....	16
Çizelge 4. 2. Nitroanilinler için Langmuir izoterm parametreleri ve model uyumu.....	42
Çizelge 4. 3. Nitroanilinler için Freundlich model parametreleri ve model uyumu .....	42



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Nitroanilinlerin moleküler yapısı.....	5
Şekil 2. 2. Hüyük asit için önerilen bir moleküler yapı.....	6
Şekil 3. 1. Adsorban sentezi için temsili işlem basamakları ve hazırlanan diskler.....	13
Şekil 4. 1. ML ve MLHA için FTIR spektrumları ve karakteristik bantlar.....	17
Şekil 4. 2. ML ve MLHA için SEM imajları.....	19
Şekil 4. 3. <i>Cu</i> -MLHA ile ligand-değişim konseptinin temsili gösterimi .....	21
Şekil 4. 4. Adsorpsiyon süresi ile kapasite arasındaki ilişki.....	22
Şekil 4. 5. 2-NA için konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	24
Şekil 4. 6. 3-NA için konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	25
Şekil 4. 7. 4-NA için konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	26
Şekil 4. 8. 2-NA, 3-NA ve 4-NA için deneysel adsorpsiyon izotermi.....	28
Şekil 4. 9. 2-NA için Scatchard eğrisi .....	31
Şekil 4. 10. 3-NA için Scatchard eğrisi .....	32
Şekil 4. 11. 4-NA için Scatchard eğrisi .....	33
Şekil 4. 12. 2-NA için Langmuir izotermi.....	35
Şekil 4. 13. 3-NA için Langmuir izotermi.....	36
Şekil 4. 14. 4-NA için Langmuir izotermi.....	37
Şekil 4. 15. 2-NA için Freundlich izotermi .....	39
Şekil 4. 16. 3-NA için Freundlich izotermi .....	40
Şekil 4. 17. 4-NA için Freundlich izotermi .....	41
Şekil 4. 18. 2-NA, 3-NA ve 4-NA için bazı rezonans yapıları .....	45
Şekil 4. 19. Nitroanilinler için kaydedilen HPLC kromatogramları .....	47
Şekil 4. 20. Çok bileşenli numuneden elde edilen denge adsorpsiyon kapasiteleri.....	48

## SİMGE VE KISALTMALAR

### Simgeler

$C_o$	Başlangıç molar konsantrasyon
$C_{eq}$	Denge molar konsantrasyon
$K_b$	Langmuir izoterm sabiti; afinite sabiti
$K_f$	Freundlich izoterm sabiti
$n^{-1}$ (veya $1/n$ )	Freundlich heterojenite indeksi
$q_{eq}$	Denge adsorpsiyon kapasitesi
$q_T$	$T$ anındaki adsorpsiyon kapasitesi
$q_m$	Langmuir teorik adsorpsiyon kapasitesi
$r^2$	Lineer regresyon sabiti
$N$	Deneyel nokta sayısı

### Kısaltmalar

APS	Amonyum Persülfat
Cu-MLHA	Cu(II) Yüklenmiş MLHA
C18	Oktadesilsilan Silika Sabit Fazı
dak	Dakika
HA	Hümik Asit
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MBAAm	N,N'-Metilenbisakrilamid
ML	Poly(2-hidroksietilmetakrilat-co-glisidilmetakrilat)
MLHA	Hümik Asit Bağlı Monolitik Kriyojel
NA	Nitroanilin
2-NA	<i>o</i> -nitroanilin
3-NA	<i>m</i> -nitroanilin
4-NA	<i>p</i> -nitroanilin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
TEMED	N,N,N',N'-Tetrametiletan-1,2-Diamin

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Özellikle son yüzyıl içerisinde, teknolojik ilerlemelere paralel olarak, kimyasal üretim miktarında da önemli artışlar kaydedilmiş ve bu da beraberinde önemli oranda çevresel kirliliğe neden olmuştur. Çevresel kirliliğe maruz kalan en önemli ortamlar hiç kuşkusuz doğal su rezervleri olmuştur. Bu nedenle, içme ve kullanım suyunun iyileştirilmesinde verimli ve ucuz yöntem ve tekniklere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesi adsorpsiyonla ayırmadır. Adsorpsiyonla ayırma yönteminde en önemli faktör, kullanılan adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Amaca uygun adsorbanlar geliştirebilmek amacıyla çok sayıda çalışma yürütülmüş ve günümüzde de devam etmektedir. Kullanılan malzemeler arasında, doğal olarak oluşmuş katıların yanı sıra sentetik yapılar da bulunmaktadır. Gerek laboratuvar ve gerekse endüstriyel ölçekte, kapasite ve seçicilik bağlamında verimli adsorbanlara olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır.

Bu çalışmada, doğal olarak oluşan biyomakromoleküllerden olan hümik asit kullanılarak, hümik asit esaslı monolitik bir adsorbanın elde edilmesi, Cu(II) iyonu yüklenerek ligand değiştirici şekle dönüştürülmesi ve sübtitüe nitroanilinlerin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Daha önce, belirtilen çerçevede bir çalışma sunulmamış olup; sentetik polimer ve hümik asit esaslı kompozit bir monolitik kriyojelin adsorban olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi ilginç ve incelenmeye değer bir konu olarak değerlendirilmiştir.

## BÖLÜM II

### GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÖZETİ

#### 2.1 Ayırma-Saflaştırma ve Adsorpsiyon

Termodinamik kabullerin bir gereği olarak; maddenin en kararlı olduğu durum, maksimum düzensizlik ve minimum enerji şartlarında sağlanmaktadır. Düzensizliğin bir ölçüsü olan entropi arttıkça madde daha kararlı bir halde bulunmakta ve bu da karışımları madde için istemli ortamlar haline getirmektedir. Bunun sonucu olarak, yeryüzünde madde genellikle karışım halinde bulunmakta ve saf halde bulunan madde sayısının karışımlardan çok düşük olduğu bilinmektedir.

Günümüzde ayırma ve saflaştırma amacıyla çok sayıda metot ve teknik kullanılmaktadır. Distilasyon, kristallendirme, ekstraksiyon, kromatografi ve membranla ayırma gibi ayırma ve saflaştırma yöntemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kullanılan yöntemlerin temel amacı, ilgilenilen maddeyi daha saf ve tanımlanabilir bir ortama kavuşturmadır. Bu işlem bazen moleküler düzeyde, bazen de daha büyük boyutlarda uygulanabilir.

Kullanılan ayırma-saflaştırma yöntemlerinden belki de en yaygın uygulama alanı bulanı ve de birçok farklı ayırma-saflaştırma yöntem/teknigi ile doğrudan veya dolaylı olarak ilişkilendirilebilen adsorpsiyonla ayırma yöntemleri, sağladıkları verimli ve ucuz yaklaşımlar nedeniyle popülaritesini hiç kaybetmemiştir. Bu yöntemin verimini belirleyen anahtar etmenin genellikle kullanılan adsorban madde olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle, farklı tip ve özelliklerde üretilmiş çok sayıda adsorban madde, değişik özelliklerde kimyasal ve/veya biyolojik öneme sahip türlerin saflaştırma işlemlerinde kullanılmıştır. Bu bağlamda; adsorpsiyonla ayırma tekniklerinin a) kıymetli türlerin geri kazanımı ve b) zararlı türlerin giderimi gibi amaçların yanı sıra, c) spektroskopik tekniklerle tayin edilemeyecek düzeyde seyreltik çözeltilerde bulunan türlerin zenginleştirilmesi gibi amaçlarla da sıklıkla kullanıldığı bilinmektedir. Adsorpsiyonun kullanım amaçlarından bir tanesinin de, sıvı-katı ve gaz-katı ara-yüzeylerinde gerçekleşen etkileşme tiplerinin belirlenmesi ve yorumlanması olduğu görülmektedir. Bu kapsamdaki çalışmalar sadece etkileşme tiplerinin belirlenmesi noktasında yol gösterici olmakla kalmaz, aynı zamanda adsorpsiyon işleminde (ve hatta kromatografik yöntemlerde) uygulanacak deneysel parametrelerin öngörülmesi ve böylece ilgili

işlemin verimliliğini artırılması noktasında da önemli bilgiler sunar. Bu tarz çalışmalar, adsorpsiyon izoterm modellemeleri temelinde yürütülmekte ve türetilen izoterm parametreleri, kullanılan adsorbanın söz konusu işlem için uygun olup-olmadığını değerlendirme noktasında da faydalı olmaktadır. Bunun yanı sıra, adsorpsiyon işleminin tek tabakalı veya çok tabakalı bir bağlanma temelinde yürüdüğünün belirlenmesi ve böylece bağlanma mekanizması hakkında da genel değerlendirmeler yapılabilmesi noktasında da izoterm modellemeleri önem arz etmektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarında genellikle, sulu ortamdan adsorpsiyon üzerinde durulmaktadır. Bunun altında yatan en önemli nedenler hiç kuşkusuz, doğada en çok bulunan çözücünün su olması, suyun birçok türün çözünmesinde iyi bir çözücü olması ve suyun canlılar için elzem bir madde olmasıdır. Yani, kirletilmiş su kaynaklarının ıslahı ve temiz su kaynaklarının da kirletilmesinin önlenmesi noktasında adsorpsiyon ve adsorpsiyonla ilgili teknikler hayati roller üstlenmektedir. Belirtilen bu tarz işlemlerde kullanılacak adsorbanın bazı belli başlı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklerden en bilineni, adsorbanın çalışılan şartlarda çözünmemesi ve bütünlüğünü korumasıdır. Ayrıca, yüksek kapasite ve seçicilik de önemli kriterlerdendir.

## **2.2 Nitroanilinler ve Sulu Ortamdan Adsorpsiyonları**

Organik kirleticiler sınıfında yer alan aromatik aminler, sulu ortamda kolaylıkla iyonlaşabilme özellikleri nedeniyle suda çözünebilirler. Azo-boyalarının üretimi, plastik endüstrisi, eczacılık, kâğıt endüstrisi, antioksidanların üretimi, yakıt katkı maddelerinin üretimi ve zirai kimyasalların üretimi gibi birçok sanayi kolunda yaygın bir şekilde kullanılmaları, bu zararlı kimyasalların doğal sulara doğrudan veya dolaylı yollardan karışmasını kaçınılmaz kılmaktadır (Liu vd., 2015; Saupe, 1999; Wang vd., 2014; Wang vd., 2013; Xiao vd., 2014; Zhu vd., 2005). Ayrıca, bu kimyasal grubunun, azo-boyaların anaerobik şartlarda biyolojik olarak bozunması yoluyla da meydana geldikleri bilinmektedir (Khalid vd., 2009). Diğer taraftan aerobik şartlarda biyo-bozunurlukları son derece yavaştır (Saupe, 1999). Yani, doğada son derece kararlı olan bu kimyasallar (Liu vd., 2015) birçok yolla doğal su rezervlerine karışabilme riskine sahiptir.

Aromatik aminlerin sanayide en yaygın kullanılan sınıflarından biri olan nitroanilinler (moleküler yapıları için bkz. Şekil 2. 1) zayıf biyo-bozunurlukları (Saupe, 1999) nedeniyle doğada birikme gibi problemlere yol açabilmektedir (Ding vd., 2012; Xiao

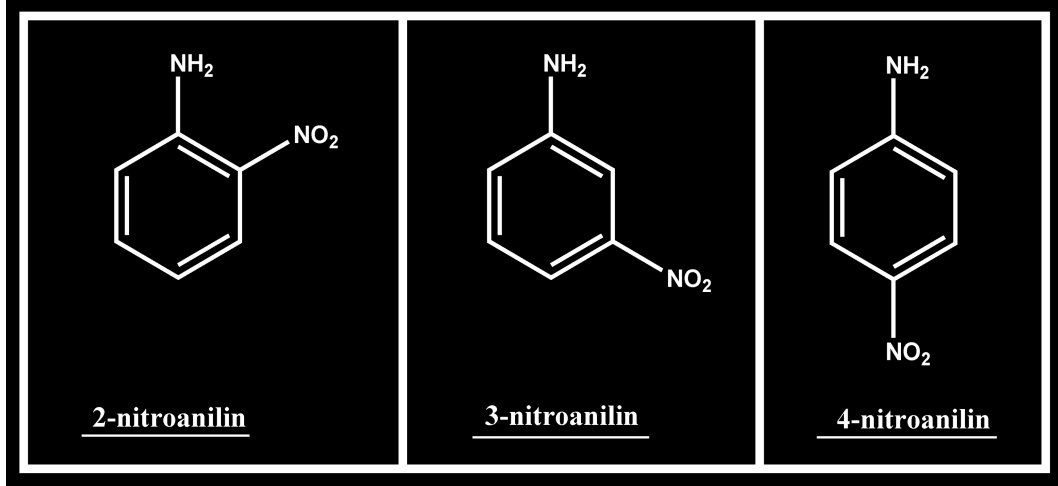


vd., 2014). Toksisiteleri anilinden daha yüksek düzeyde olup, zehirlenme ve ciddi deri hastalıklarına yol açtıkları bilinmektedir (Wang vd., 2014; Wang vd., 2013). Bu nedenle birçok ülkenin sağlık ve çevre kuruluşları tarafından öncelikli kirletici kategorisinde değerlendirmektedir (Salam, 2015; Wang vd., 2013; Xiao vd., 2014). Sudaki çözünürlüğü 2-nitroanilin ve 3-nitroaniline göre daha düşük olan 4-nitroanilin için (800 mg/L) kobaylarla yapılan deneylerden, ölümcül düzeyin 450 mg/kg olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, ısı dayanımı yüksek olan nitroanilinlerin, düşük konsantrasyonlarda dâhi, ciddi sağlık sorunlarına yol açabileceği bilinmektedir (<https://en.wikipedia.org/wiki/4-Nitroaniline>).

Nitroanilinlerin tayininde spektrofotometrik, kromatografik ve elektrokimyasal yöntem ve tekniklerin kullanıldığı bilinmektedir (Wang vd., 2014). Sudaki miktarlarının tayininin yanı sıra, sulu ortamdan giderilmeleri de bir o kadar önem arz eden bu kimyasallar için çeşitli ayırma-safılaştırma yöntemlerinin verimliliği çalışılmıştır. Bu yöntemler arasında bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Warners Schmid vd., 1993), fotokatalitik yükseltgeme/bozlaştırma (Wang vd., 2013), mikroekstraksiyon (Xiao vd., 2011) ve biyodegrasyon (Khalid vd., 2009; Saupe, 1999) gibi yaklaşımları zikretmek mümkündür. Ancak bu yöntemlerin çoğu genellikle yüksek maliyet, ikincil kirleticiler, rejenarasyon sorunları ve düşük verimlilik gibi dezavantajları barındırmaktadır.

Diğer bir ayırma yöntemi olan adsorpsiyon yöntemi genellikle düşük maliyeti ve verimliliği nedeniyle organik kirleticilerin sudan ayrılması için avantajlı bir ayırma-safılaştırma yöntemi olarak kabul görmekte (Xiao vd., 2014) ve bu da yeni adsorbanların geliştirilmesine yönelik birçok araştırmanın yapılmasına zemin hazırlamaktadır.

Literatür araştırmasından aktifleştirilmiş karbon (Li vd., 2009; Liu vd., 2013), altın nanopartikülleri (Ma ve Fang, 2006a; Ma ve Fang, 2006b), polimerler (He vd., 2010; Kaya vd., 2006), aktifleştirilmiş karbon fiberleri (Li vd., 2010) ve kömür (Tarasevich, 2001) gibi adsorbanların nitroanilin adsorpsiyonunda kullanıldığı anlaşılmaktadır.

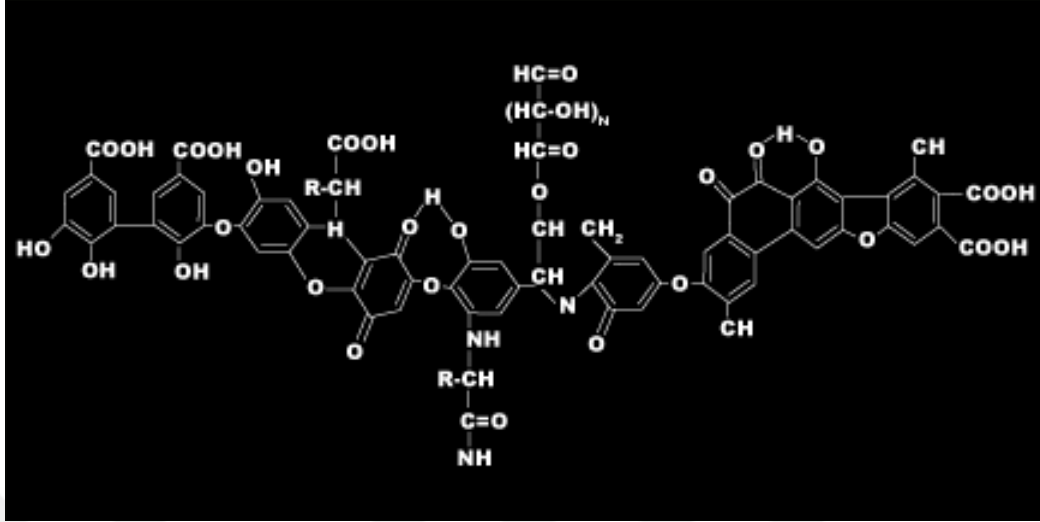


Şekil 2. 1. Nitroanilinlerin moleküler yapısı

### 2.3 Hümik Asit ve Hümik Asidin Katı-Sabit Faz Olarak Kullanımı

Bitkisel kalıntıların zaman içerisinde çevresel faktörler ve mikrobiyal-enzimatik etkiler temelinde bozulması ve daha sonra oluşan küçük molekül ağırlıklı türlerin rasgele bir şekilde re-kondensasyonu ile meydana gelen yüksek molekül ağırlıklı organik maddeler hümik madde olarak tanımlanmaktadır. Bu makromoleküller, doğada bulunan organik maddelerin en büyük kısmını meydana getirmektedir (Tipping, 2002).

Hümik madde fraksiyonları arasında sulu ortamda pH=3'ün üzerinde çözünmeye başlayan fraksiyon olan hümik asit (HA), diğer fraksiyonlara (hümin ve fulvik asit) göre adsorpsiyon işlemlerinde daha çok çalışılmıştır. HA için belirli bir moleküler formül olmamakla beraber, yapısındaki fonksiyonel grupların türü ve özellikleri büyük oranda bilinmektedir. Bazı araştırmacılar tarafından HA için temsilî moleküler yapılar da önerilmiştir (Şekil 2. 2). Yapıdaki fonksiyonel gruplar arasında en belirgin olanları ve adsorpsiyon işlemlerinde en önemli rolü üstlenenleri karboksilik asit ve fenolik hidroksildir (Gezici, 2010).



Şekil 2. 2. Hümik asit için önerilen bir moleküler yapı

HA'nın en çok kullanıldığı ayırma-safılaştırma yöntemlerinin başında adsorpsiyon gelmektedir. Bununla birlikte, HA'nın sulu ortamda sergilediği çözünebilirlik özelliği, katı halde doğrudan kullanımına önemli bir kısıtlama getirmiş ve bu nedenle, HA'nın adsorban olarak kullanılmadan önce uygun bir katıya immobilize edilmesi (*tutuklama*) veya ısı yöntemiyle insolubilizasyonu (*çözünmezleştirme*) gibi yöntemler önerilmiştir. Elde edilen materyallerin en çok metal iyonlarının adsorpsiyonunda (Anirudhan ve Suchithra, 2010; Lin vd., 2011; Seki vd., 1990; Seki ve Suzuki, 1995) kullanıldığı görülmekle birlikte bazı zararlı kimyasalların (Chen vd., 2009), biyolojik öneme sahip türlerin (Bayrakci vd., 2014) ve diğer bazı kimyasalların (Gezici vd., 2016; Vinod ve Anirudhan, 2003; Xu vd., 2013) adsorpsiyonunda da kullanıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, kromatografik işlemlerde de HA esaslı sabit fazlar kullanım alanı bulmuşlardır (Bayrakci vd., 2014; Gezici vd., 2007; Gezici ve Kara, 2011a; Gezici ve Kara, 2011b).

HA'nın ağır metal iyonları ile kuvvetli etkileşimlere girebildiği ve böylece kompleks oluşum mekanizması gibi etkileşimler üzerinden metal iyonlarını bağlayabildiği bilinmektedir. Bu özellik, HA esaslı ayırma ortamlarının ligand-değişim işleminde kullanılabilmesi fikrini doğurmuş ve bu kapsamda bazı çalışmalar yürütülmüştür (Gezici ve Kara, 2011b).

#### **2.4 Kriyojelleşme İşlemi ve Kriyojeller**

Kriyojeller; elde edildikleri monomerlerin hazırlandığı çözeltilerin donma noktasının altında gerçekleştirilen bir polimerleşme işlemi ile elde edilen jeller olarak tarif edilebilir. Çözücü olarak suyun kullanılması durumunda bu işlem sıfırın altındaki sıcaklıklarda (ör. -20 °C) yürütülür ve bu sıcaklıklarda meydana gelen ve yapı içerisinde muntazam bir şekilde dağılan buz kristalleri polimerik duvarlar tarafından sarılır. İşlem tamamlandıktan sonra, buz kristallerinin eritilmesiyle, birbirleriyle bağlantılı, gözenekli bir monolitik yapı elde edilir. Gözenekler, deneysel şartlara bağlı olarak, 10 µm ile birkaç yüz µm gibi çok büyük ebatlarda oluşabilmektedir. Bu nedenle kriyojeller bazen süper makrogözenekli yapılar olarak ifade edilir. Bu özellikleri nedeniyle kriyojeller, proteinler gibi büyük moleküler ağırlığa sahip türlerin kolayca geçebileceği büyüklükte bir ayırma ortamı sunarlar (Lozinsky vd., 2003; Plieva vd., 2004; Yao vd., 2006).

Ayırma ve safılaştırma işlemlerinde yaygın kullanım alanı bulan monolitik kriyojeller, fonksiyonel monomerler kullanılarak farklı türlerin daha yüksek seçicilikle ayrılmasını

mümkün kılabilen ayırma ortamları olarak kullanılabilir. Buna ilaveten, monolitik kriyojeller sentezlendikten sonra uygun kimyasal bileşikler kullanılarak *post-fonksiyonlandırma* işlemlerine dayanan yüzey modifikasyonlarına tabi tutulabilmektedirler. Bu da, farklı özelliklerde kriyojellerin üretilmesi noktasında çok sayıda yaklaşım sunmaktadır. Amaca uygun şekil ve ebatta üretilbilmeleri, katı-faz ekstraksiyonu (SPE) ve kromatografi gibi uygulamalar için uygun katı-sabit fazların üretilmesine olanak tanımaktadır. Bu tarz uygulamalarda kullanılacak kolonun içerisinde üretilmeleri, sentezlendikten sonra doğrudan kullanılabilmelerini de mümkün kılmaktadır. Ayrıca, granüler adsorbanlarda, adsorbanın sıvı fazdan ayrılması noktasında karşılaşılan güçlükler, monolitik kriyojellerde söz konusu değildir. Dolayısıyla, kriyojelleri süspansiyonlarından ayırmada genellikle önemli bir sorunla karşılaşmamaktadır.

Sonuç olarak; monolitik kriyojeller birçok açıdan, verimli ayırma ortamları olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun bir sonucu olarak günümüzde kimya, biyoteknoloji, eczacılık ve tıp gibi ayırma ve saflaştırmaya gereksinim duyulan birçok alanda kullanım alanı bulmuşlardır (Asliyüce vd., 2010; Avcıbaşı vd., 2010; Babac vd., 2006; Bereli vd., 2012; Chen vd., 1995; Erzenin vd., 2011; Gun'ko vd., 2013; Hanora vd., 2005; Kumar vd., 2006; Perçin vd., 2015; Plieva vd., 2007; Wang vd., 2008).

Son zamanlarda yapılan birkaç çalışma hariç (Özkan, 2016; Sargın vd., 2016), HA-kriyojel esaslı monolitik malzemelerin katı/sabit faz olarak kullanılabilirliği ile ilgili çalışmaların neredeyse hiç bulunmadığı ve bu anlamda literatürde önemli bir boşluğun mevcut olduğu görülmektedir. Diğer taraftan; HA'nın monolitik kriyojel yapısına dâhil edilmesi durumunda, herhangi bir *post-fonksiyonlandırma* işlemine gerek kalmaksızın fonksiyonel kriyojeller elde etmek mümkün gözükmemektedir. Yüksek hidrolitik stabilite sergileyen HA-kriyojel esaslı monolitik katı/sabit faz ilk defa kısa bir süre önce hazırlanmış ve protein iyon-değişim kromatografisinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Özkan, 2016). Adı geçen çalışmada önerilen konseptin sadece protein ayırma-saflaştırma işlemlerinde değil, aynı zamanda nitroanilin gibi önemli çevresel kirlenmelerin sulardan giderilmesinde de uygulanabilirliği düşünülmüştür. Bu noktadan hareketle; bu çalışmada, bazı pozisyonel nitroanilin izomerlerinin ligand değiştirici şekle dönüştürülmüş HA-kriyojel esaslı katı faz üzerindeki adsorpsiyon davranışları üzerinde durulmuştur.

Daha önce nitroanilinlerin adsorpsiyonu temelinde yürütülmüş çalışmalara bakıldığında neredeyse tamamının granüler adsorbanlarla yürütüldüğü ve adsorpsiyon işleminde ligand-değişim konseptinin ise neredeyse hiç kullanılmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca; mevcut çalışmalarda, genellikle, 4-nitroanilin üzerinde durulduğu görülmektedir. Dolayısıyla, sunulan bu çalışmada, HA-kriyojel esaslı ligand değiştirici monolitik bir sabit fazın ilk defa bazı nitroanilin izomerlerinin (2-nitroanilin, 3-nitroanilin ve 4-nitroanilin) adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi ve adsorpsiyon davranışlarının irdelenmesi amaçlanmıştır.



## BÖLÜM III

### MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Kimyasallar ve Sulu Çözeltiler

Çalışmalar süresince kullanılan kimyasalların listesi Tablo 3. 1'de verilmiş olup, Aldrich HA hariç diğerleri, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Aldrich HA, literatürde belirtilen ön-saflaştırma işlemine (alkalide çözme ve asitle tekrar çözme) (Gezici vd., 2005) tabi tutulduktan sonra kullanılmıştır. Tüm deneysel işlemler süresince ultrasaf su kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan nitroanilin çözeltileri fosfat tamponunda (20 mM; pH=7,0) hazırlanmıştır. Kromatografik analizler de ilgili tamponlar kullanılarak yürütülmüştür. Tüm kimyasallar analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Tüm çözeltiler, 0,45 µm'lik filtrelerden (Sartorius) süzildükten sonra kullanılmıştır. Kromatografik analizlerde kullanılan nitroanilin çözeltileri ise enjeksiyondan önce 0,20 µm filtrelerden süzülmüştür.

**Tablo 3. 1.** Deneysel süreçte kullanılan kimyasallar

<b>Kimyasal</b>	<b>Kaynak</b>	<b>Kullanım amacı</b>
Hüyük asit (HA)	Aldrich	Monolitik diskin fonksiyonlandırılması
Sodyum hidroksit (NaOH)	Sigma	HA'nın saflaştırılması ve pH ayarlama
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	HA'nın saflaştırılması ve pH ayarlama
2-Hidroksietil metakrilat (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> ; HEMA)	Sigma	Adsorban sentezi; Monomer
<i>N,N'</i> -Metilenbisakrilamid (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; MBAAm)	Sigma	Adsorban sentezi; Çapraz bağlayıcı
Amonyum persülfat [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ; APS]	Sigma	Adsorban sentezi; Radikal başlatıcı
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilendiamin (C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ; TEMED)	Sigma	Adsorban sentezi; Katalizör
Etil alkol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	Sigma	Adsorbanın saflaştırılması
Potasyum monohidrojen fosfat (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	Sigma	Tampon çözelti hazırlama
Potasyum dihidrojen fosfat (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	Sigma	Tampon çözelti hazırlama
Bakır(II) nitrat [Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O]	Across	Ligand değiştirici adsorbanın hazırlanması
2-nitroanilin (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 2-NA)	Aldrich	Adsorpsiyon deneyleri; Analit
3-nitroanilin (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 3-NA)	Merck	Adsorpsiyon deneyleri; Analit
4-nitroanilin (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 4-NA)	Merck	Adsorpsiyon deneyleri; Analit



### 3.2 Makine-Teçhizat

Elemental analiz ve FTIR spektroskopisi analizleri Ortadoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi Araştırma Laboratuvarına yaptırılmıştır. C, H ve N elementlerinin hazırlanan monolitlerdeki yüzde içerikleri LECO, CHNS-932 marka/model cihaz ile belirlenmiştir. Fourier Dönüşümlü İnfrared spektroskopisi (FTIR) analizleri, ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-FTIR) tekniği ile elmas kristal kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Perkin-Elmer 400 marka/model cihaz kullanılmış ve spektrumlar  $4 \text{ cm}^{-1}$ 'lik çözünürlükle kaydedilmiştir. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) imajları, Ömer Halisdemir Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda, Zeiss Evo Basic model SEM cihazı kullanılarak kaydedilmiş olup, görüntüler alınmadan önce numuneler platin ile kaplanmış (1,32x10<sup>-2</sup> Pa vakum altında). pH ölçümlerinde, Mettler-Toledo marka kombine pH ölçüm sistemi kullanılmıştır. Soğutma işlemlerinde ise Uğur marka derin dondurucu buzdolabı kullanılmış ve buzdolabının iç sıcaklığı, haricî bir elektronik termometre ile sürekli olarak takip edilmiştir.

Kromatografik analizler süresince Agilent 1260 model 4'lü pompa, degazör, otomatik enjeksiyon sistemi, numune soğutucu, kolon fırını ve UV-VIS detektörden oluşan bir HPLC cihazı kullanılmıştır. Sinyaller Chemstation yazılımı ile kaydedilip işlenmiştir.

HA immobilize edilmiş monolitik kriyojelin (MLHA) çözünürlük testleri UV-VIS. Spektrofotometrik analizler temelinde yürütülmüş olup, bu amaçla PG Instruments T80 marka/model cihaz kullanılmıştır. Ölçümlerde 1,0 mm ışın yoluna sahip kuvarz küvetlerden faydalanılmıştır.

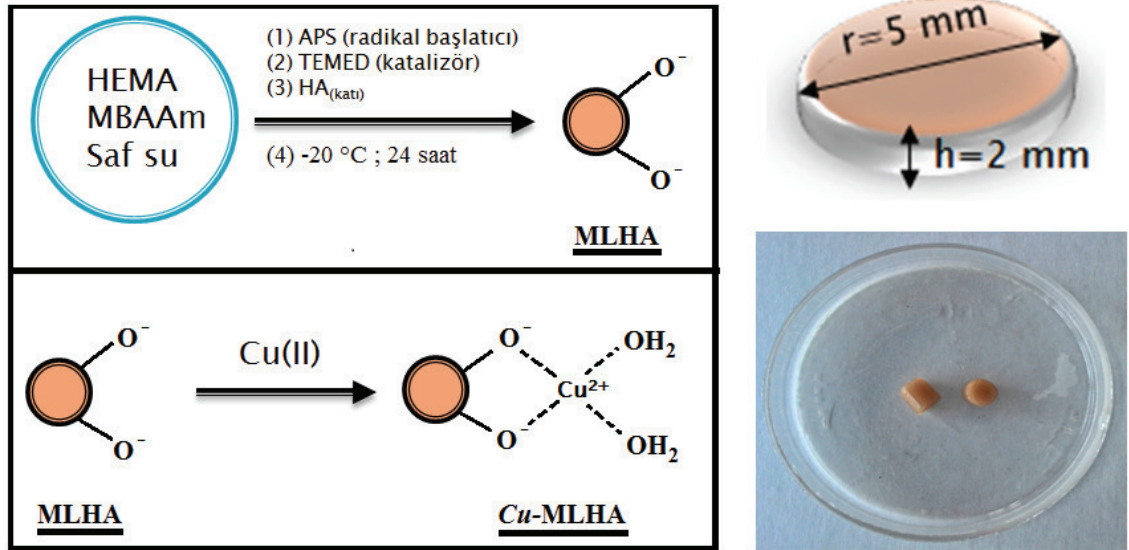
Tüm işlemler süresince Milipore marka cihazdan elde edilen ultrasaf su kullanılmıştır.

### 3.3 Ligand Değiştirici Katı Faz Ekstraksiyon Disklerinin Hazırlanması

MLHA'nın sentezlenmesinde daha önce uygulanabilirliği test edilmiş basit bir yöntem (Özkan, 2016) izlenmiştir. Kriyojelleşme işleminde fonksiyonlandırıcı ligand olarak HA kullanılmıştır. Gazı alınmış 10 mL ultrasaf suda hazırlanmış ve toplamda 0,6 mL HEMA ve 0,10 g MBAAm içeren karışıma 0,02 g APS (radikal başlatıcı) ve 40 µL TEMED (katalizör) eklendi ve buz banyosunda 1 dakika karıştırıldı. Bu karışımın 6,0 mL'sine 0,06 g HA ilave edilip 1,0 dakika karıştırıldıktan sonra elde edilen son karışım uygun ebatta kolonlara ilave edilip -20 °C'deki soğutucuya alındı ve burada 24 saat

bekletildi (ürün: MLHA; Şekil 3. 1). İlk karışımdan kalan 4,0 mL'lik kısım ise HA immobilize edilmemiş kriyojel sentezi için ayrı bir kolona ilave edildi ve soğutucuya alındı (ürün: ML). 24 saat sonunda, kolonların içinde oluşmuş kriyojeller oda sıcaklığında erime işlemi tamamlanincaya kadar bekletildi. Ardından %10'luk (v/v) etil alkol/su karışımı, su, 1,0 M NaCl çözeltisinde hazırlanmış  $1 \times 10^{-3}$  M NaOH ve son olarak da saf su ile yıkanıp kullanıma hazır hale getirildi.

Adsorpsiyon deneylerinde yaklaşık 2 mg ağırlığında ve 5,0x2,0 mm (çap×kalınlık) ebadında *Cu*-MLHA diskleri kullanılmıştır. Bunun için 5,0 mm iç çapa sahip bir kolonda hazırlanan MLHA monoliti 2,0 mm kalınlıktaki diskler şeklinde kesilerek elde edilen 20 adet disk, 0,5 M'lık  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinin 50 mL'si ile 24 saat süreyle oda sıcaklığında etkileştirilerek *Cu*-MLHA şekline dönüştürülmüştür (Şekil 3. 1). Bol miktarda saf su ile yıkanan diskler adsorpsiyon denemelerinde kullanılmıştır. Disklere bağlanan *Cu*(II) miktarı Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ile belirlenmiştir.



Şekil 3. 1. Adsorban sentezi için temsili işlem basamakları ve hazırlanan diskler

### 3.4 Karakterizasyon

Sentezlenen kriyojeller aşağıdaki yöntem ve tekniklerle karakterize edilmiştir:

- a) Elemental analiz
- b) FTIR spektroskopisi
- c) Çözünürlük testleri
- d) SEM analizleri
- e) Disklere bağlanan Cu(II) miktarının belirlenmesi (AAS analizleri)

MLHA'nın elemental bileşimi elemental analiz temelinde belirlenmiş ve yapıdaki temel grupların varlığı da FTIR spektroskopisi ile değerlendirilmiştir. Hazırlanan monolitik malzemenin sulu ortamdaki hidrolitik dayanımı da çözünürlük testleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla, MLHA, 72 saat süreyle bazik çözeltide (pH=11) çalkalanmıştır. Yapıdan ayrılan HA miktarı, süzütünün UV-VIS spektroskopisi kullanılarak analiz edilmesiyle belirlenmiştir (410 nm).

### 3.5 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde yaklaşık 2 mg ağırlığında *Cu*-MLHA diskleri kullanılmıştır. Çalışmalarda aşağıdaki deneysel parametrelerin nitroanilinlerin adsorpsiyon davranışı üzerine etkisi incelenmiştir:

- a) Adsorpsiyon süresi (adsorpsiyon kinetiği),
- b) Başlangıç konsantrasyonu,
- c) Nitroanilin türü (nitro grubunun halkadaki pozisyonu).

Çalışmalarda öncelikle kinetik deneyler yürütülmüş ve böylece denge şartlarına ne kadarlık bir zaman diliminde erişildiği tespit edilmiştir. Bu amaçla yürütölen deneylerde, analit olarak 3-NA kullanılmış ve deneyler pH=7,0'lik fosfat tamponunda (20 mM) hazırlanmış 250 mg/L'lik 3-NA çözeltisi ile yürütölmüştür. Etkileşme süresi 15; 60; 120 ve 1080 dakika olacak şekilde değiştirilmiş ve verilen zaman dilimlerinde 3-NA için elde edilen adsorpsiyon miktarları kaydedilmiştir.

Adsorpsiyon denge süresi belirlendikten sonra, belirlenen süre temelinde, her bir nitroanilin (2-NA, 3-NA ve 4-NA) için başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde, tekli çözeltiler ile çalışılmış ve nitroanilinlerin

başlangıç konsantrasyonları 50-250 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi ile paralel olarak adsorpsiyon izoterm modellemesi de yapılmıştır. Bunun için her bir nitroanilin için elde edilen denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich modelleri temelinde analiz edilmiştir. Ayrıca, nitroanilinlerin adsorban ile etkileşme tiplerini daha detaylı irdeleyebilmek amacıyla, sonuçlar Scatchard eğri analizi ile de desteklenmiştir. Böylece; başlangıç konsantrasyonunun etkisi ve denge adsorpsiyon davranışları detaylı bir şekilde değerlendirilmiş ve ayrıca nitro grubunun aromatik halkadaki pozisyonuna bağlı olarak adsorpsiyon davranışında meydana gelen farklılaşmalar da yorumlanmıştır. Bu kapsamdaki çalışmalarda pH=7,0'lik fosfat tamponunda (20 mM) hazırlanmış nitroanilin çözeltileri kullanılmıştır.

Ayrıca, tüm deneysel aşamalarda şahit analizler yürütülmüş ve veriler üzerinde gerekli düzeltmeler yapılmıştır. Yukarıda belirtilen tüm adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında en az iki tekrar analizi şeklinde yürütülmüş ve değerlendirmelerde ortalama değerler kullanılmıştır.

Adsorpsiyon denemelerinden elde edilen çözeltiler süzme işleminden sonra uygun konsantrasyonlara seyreltilip 0,20 µm'lik şırınga ucu filtrelerden süzöldükten sonra HPLC sisteminde analiz edilmiştir. Bu amaçla, 4,6×150 mm'lik bir C18 kolon kullanılmış ve yürütücü faz olarak da 50:50 (v/v)'lik metanol/fosfat tamponu (20 mM; pH=7,0) karışımı kullanılmıştır. HPLC analizlerinde, hazırlanan nitroanilin çözeltilerinden 20 µL'lik enjeksiyonlar yapılmış ve kolon fırınının sıcaklığı da 25 °C'ye ayarlanmıştır. UV 254 nm'de kaydedilen pikler, Chemstation yazılımı ile işlenmiştir. Her bir analit için hazırlanan kalibrasyon doğruları yardımıyla detektör sinyali ile konsantrasyon arasında ilişki kurulmuştur.

## BÖLÜM IV

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1 Karakterizasyon

##### 4.1.2 Elemental analiz

Çizelge 4. 1’de HA, ML ve MLHA için kaydedilen elemental analiz sonuçları listelenmiştir. Sonuçlar dikkatli bir şekilde incelendiğinde, yapıya HA katıldıktan sonra ML’nin elemental bileşiminde önemli değişimlerin meydana geldiği görülebilir. ML’nin HA’ya göre daha düşük oranda C, H ve N elementlerini içermesi nedeniyle, yapıya HA katıldıktan sonra adı geçen elementlerin MLHA’deki oranlarında bir miktar düşüş gözlenmiştir. Bu elementlerin oranından hareketle MLHA’nın yapısına katılan HA miktarı MLHA’nın gramı başına 45 mg olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4. 1.** HA, ML ve MLHA için elemental analiz sonuçları <sup>a</sup>

	C %	H %	N %
HA	44,3	3,5	1,2
ML	52,0	7,4	2,6
MLHA	51,5	7,3	2,6

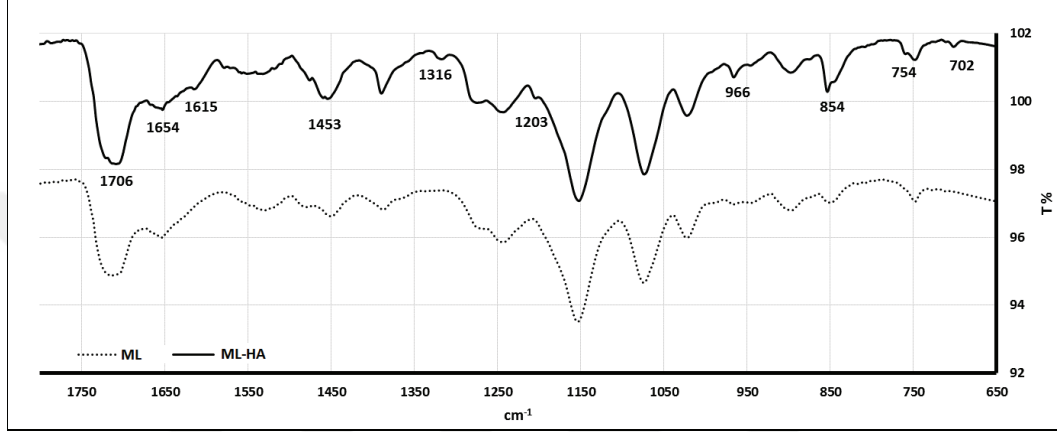
<sup>a</sup> Kuru madde temelinde.

##### 4.1.3 FTIR analizleri

ML ve MLHA için kaydedilen FTIR spektrumları Şekil 4. 1’de verilmiştir. Her iki spektrum karşılaştırıldığında, yapıya HA katılmasıyla ilişkilendirilebilecek en önemli farklılığın hiç kuşkusuz, HA’dan kaynaklanan ve aromatik yapılarla ilişkilendirilen bantlar olduğu söylenebilir (966; 1615  $\text{cm}^{-1}$ ). HA’nın yapısında bol miktarda bulunan ve 1710  $\text{cm}^{-1}$  dolaylarında gözlenmesi beklenen bandın ise 1705  $\text{cm}^{-1}$ ’de çıkan güçlü bandın altında kaldığı düşünülmektedir. Spektrumlarda gözlenen başlıca bantları şu şekilde sıralamak mümkündür:

-OH ve -NH gerilme titreşimleri (3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ ), Alifatik C-H gerilme titreşimleri (2937 ve 2872  $\text{cm}^{-1}$ ), karbonil C=O (1706  $\text{cm}^{-1}$ ), amid C=O (1653  $\text{cm}^{-1}$ ), aromatik C=C

(1615  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3$  antisimetrik deformasyonu ve  $\text{CH}_2$  makaslama (1453  $\text{cm}^{-1}$ ), karboksilat (1390  $\text{cm}^{-1}$ ), eter (1295  $\text{cm}^{-1}$ ), ester (1241, 1153 ve 1074  $\text{cm}^{-1}$ ), primer alkol (1023  $\text{cm}^{-1}$ ) ve karboksilik asit grupları için O-C=O eğilme (702  $\text{cm}^{-1}$ ). Böylece, FTIR spektrumlarından, HA'nın yapıya başarılı bir şekilde immobilize edildiği anlaşılmıştır.



**Şekil 4. 1.** ML ve MLHA için FTIR spektrumları ve karakteristik bantlar

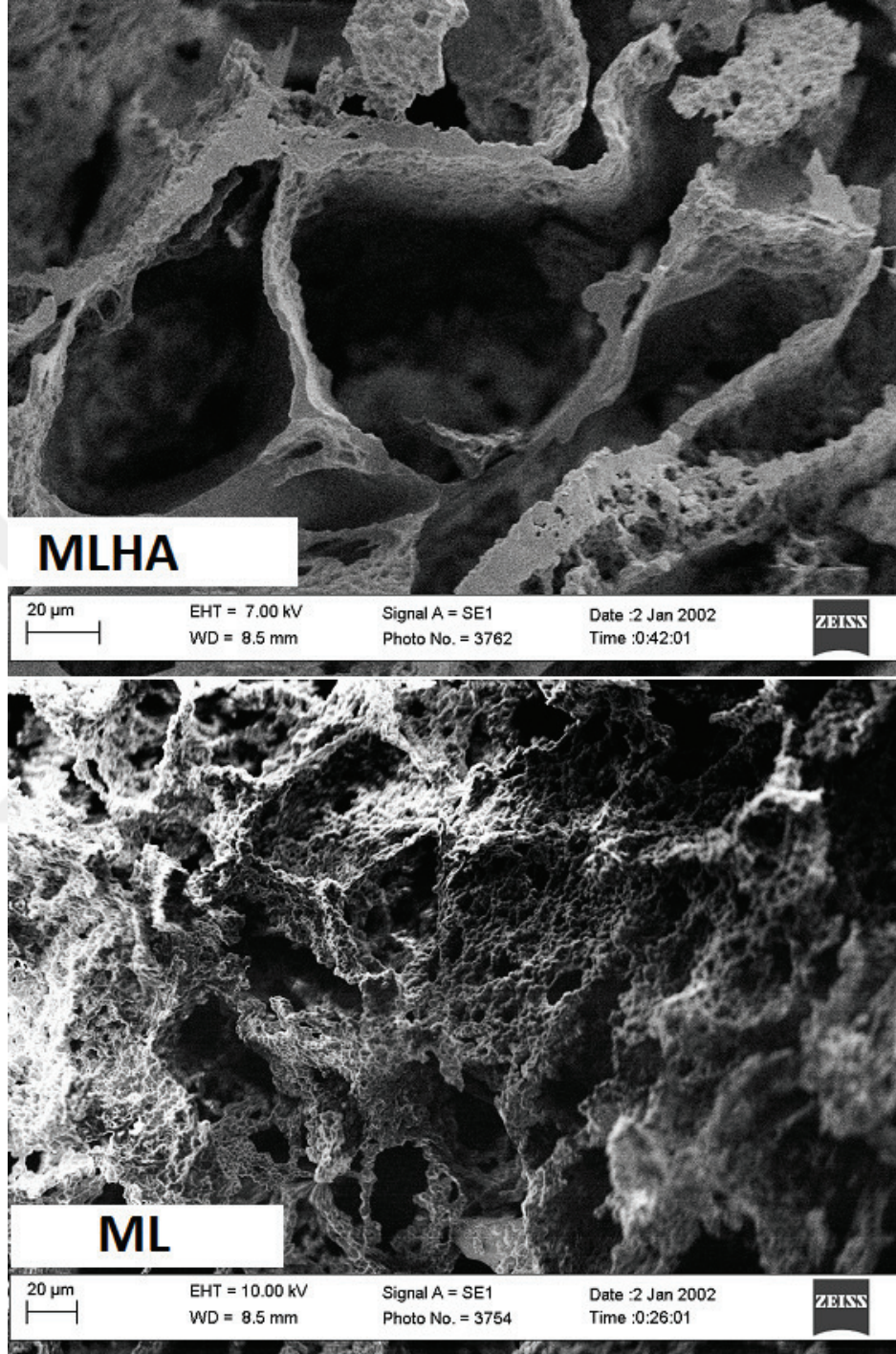
#### 4.1.4 MLHA için çözünürlük testleri

MLHA'nin sulu ortamdaki dayanımı pH=11'de test edilmiştir. Sulu faza geçen HA miktarı UV-Vis. Spektroskopisi ile 410 nm'de tayin edilmiştir. Sonuçlar, belirtilen alkali ortamda adsorbanın 72 saat süreyle yüksek dayanım sergilediğini ve yapıdan ayrılan HA miktarının %5 seviyesinin üstüne çıkmadığını göstermiştir. Bu nedenle MLHA için çalışılan deneysel şartlarda (pH=7,0) herhangi bir çözünme riskinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, gözlenen bu yüksek dayanım, HA'nın kriyojel matriksine kuvvetli etkileşmeler temelinde katılmış olması ile ilişkilendirilmiştir.

#### 4.1.5 SEM analizleri

ML ve MLHA'nın morfolojisi hakkında fikir edinmek amacıyla kaydedilen SEM imajları Şekil 4. 2'te sunulmuştur. İmajlarda görülen en belirgin özellik, kriyojel yapılarının büyük oranda makrogözenekli bir özellik sergilediğidir. Ayrıca, kriyojel matriksine HA immobilize edildikten sonra, gözenek büyüklüğünde belirgin bir artışın olduğu da görülmüştür.

MLHA için kaydedilen SEM imajları, yeni tip adsorbanın kriyojellerde gözlenen tipik bir morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Gözenek yapısının makrogözenekli bir yapı sunması da MLHA'nın tipik bir kriyojel yapısında olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 4. 2. ML ve MLHA için SEM imajları



#### 4.1.6 AAS analizleri

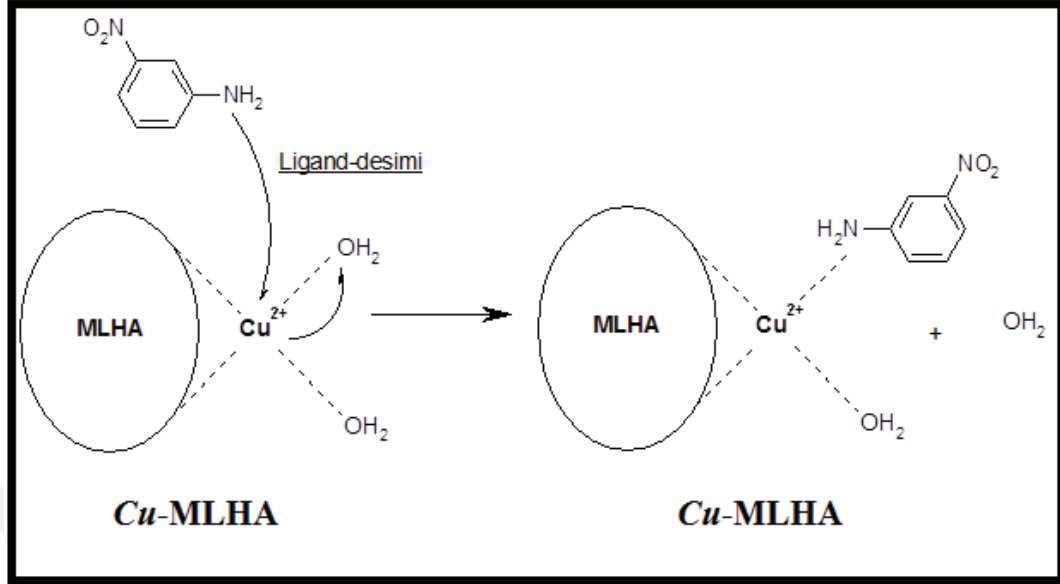
MLHA'nın bağladığı Cu(II) miktarını bulmak için AAS analizleri yürütülmüştür. Bu amaçla lineer aralıkta kalibrasyon doğrusu standart Cu(II) çözeltileri kullanılarak türetilmiş ve lineer regresyon yöntemi ile numunedeki Cu(II) miktarı tayin edilmiştir ( $N=5$ ;  $r^2=0.999$ ;  $y=0.1855x-0.0336$ ). Analiz sonuçlarından, çalışılan monolitik disklerin Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi ortalama olarak  $52 \mu\text{g/disk}$  (*disk başına tutulan Cu(II) miktarı*) olarak hesaplanmıştır. Bu değer, yaklaşık olarak  $24 \text{ mg/g}$ 'a (*adsorbanın gramı başına tutulan Cu(II) miktarı*) tekabül etmektedir. Böylece; Cu(II) iyonlarının MLHA disklerine yüklendiği anlaşılmıştır.

#### 4.2 Nitroanilinlerin Adsorpsiyonu

Cu-MLHA ile yürütölen adsorpsiyon işlemlerinde aşığıdaki parametrelerin etkisi çalışılmıştır:

- a) Adsorpsiyon süresi
- b) Başlangıç konsantrasyonu
- c) Nitroanilin türü

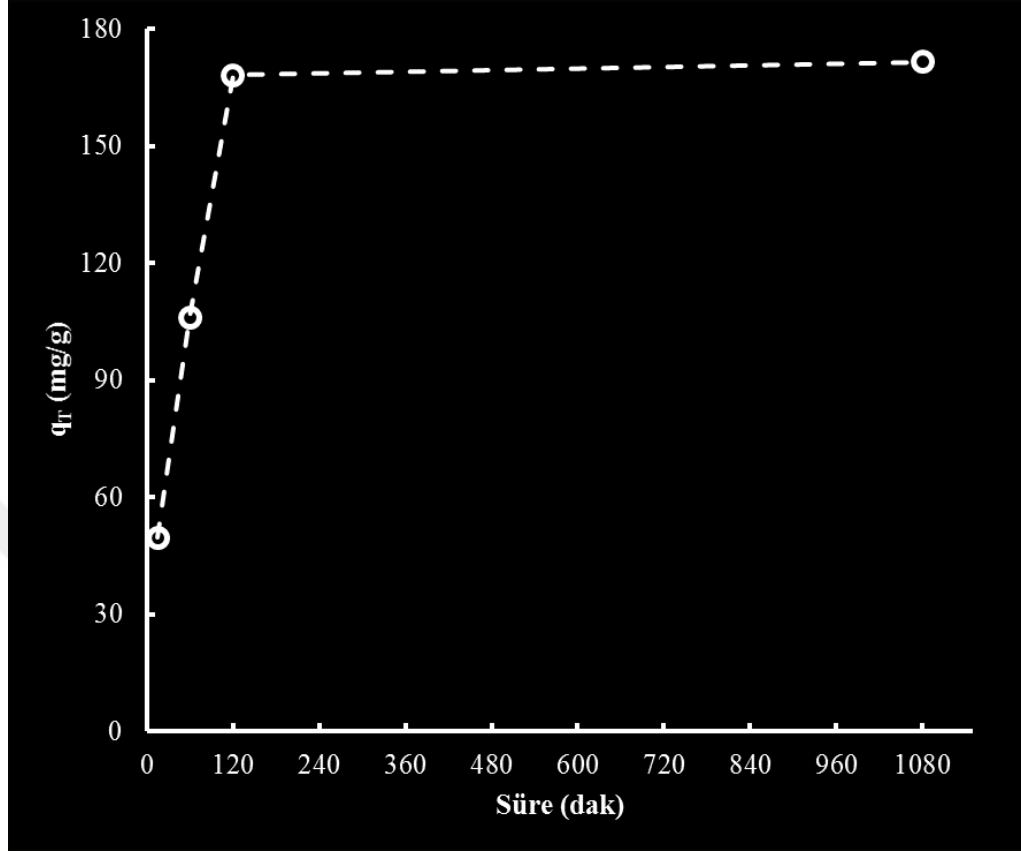
Adsorpsiyon işlemleri ligand-değişim konsepti temelinde yürütölmüş olup, Şekil 4. 3'te temsili olarak gösterilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşığıdaki bölümlerde tartışılmıştır.



Şekil 4. 3. *Cu-MLHA* ile ligand-değişim konseptinin temsili gösterimi

#### 4.2.1 Adsorpsiyon süresinin etkisi

Kinetik etkenler, analitin sulu faz ile adsorban arasındaki dağılıma dengesinin ne kadar sürede oluşacağını belirler. Bu nedenle, adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi, denge adsorpsiyon verilerinin türetilmesi için önem arz etmektedir. Bu kapsamda yürüttüğümüz deneylerden elde edilen veriler Şekil 4. 4'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere denge, ilk 120 dakika içerisinde teessüs etmekte ve işlem 18 saat süreye uzatıldığında, belirlenen adsorpsiyon kapasitesinde sadece %2'lik bir artış gerçekleştiği görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin verimliliği açısından değerlendirildiğinde, işlemi 120 dakikadan daha fazla uzatmanın verimli olmayacağı görülmüş ve bu nedenle sonraki deneyler 120 dakikalık adsorpsiyon denge süresi temelinde yürütülmüştür. 3-NA ile elde edilen bu verilerin, moleküler yapılarındaki benzerlik nedeniyle, 2-NA ve 4-NA için de temel alınabileceği değerlendirilmiş ve sonraki deneyler buna göre yürütülmüştür.

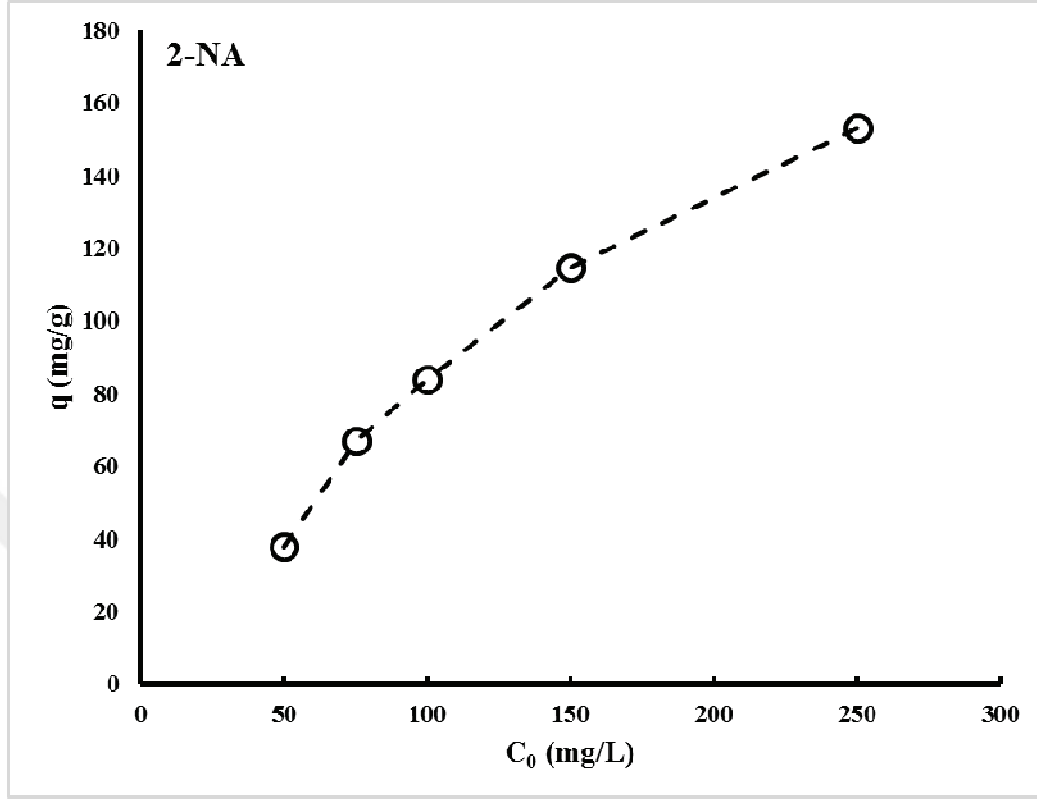


**Şekil 4. 4.** Adsorpsiyon süresi ile kapasite arasındaki ilişki

Adsorpsiyon için deneysel şartlar: Analit: 3-NA (250 mg/L); Çözeltinin hacmi: 15 mL; Adsorpsiyon süresi: 15; 60; 120 ve 1080 dakika; Adsorban miktarı: ~2 mg; Sıcaklık: 25 °C. Tayin şartları: HPLC, C-18 kolon (4,6×150 mm; 5 µm partikül ebadı); Akış hızı: 1,00 mL/dak; Kolon fırını sıcaklığı: 25 °C; Deteksiyon dalga boyu: UV 254 nm

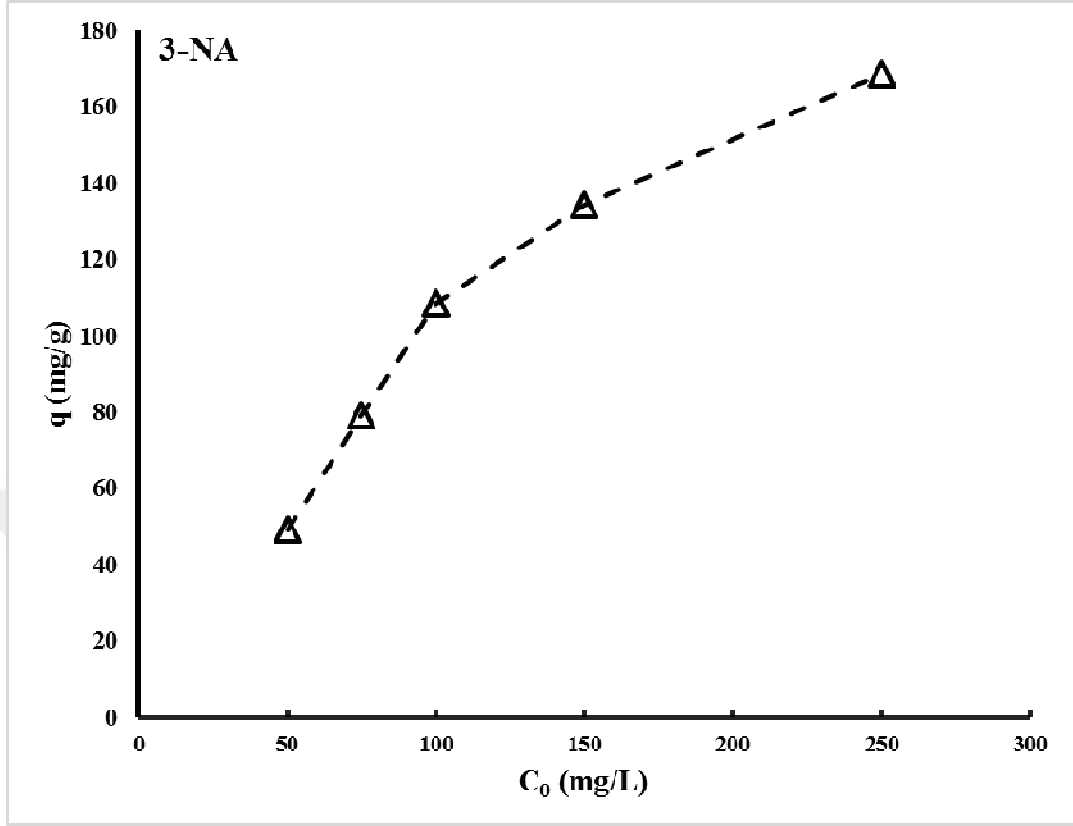
#### 4.2.2 Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Çalışılan nitroanilinler için yürütülen konsantrasyon çalışmalarından, nitroanilin çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4. 5 (2-NA), Şekil 4. 6 (3-NA) ve Şekil 4. 7 (4-NA)'de grafiksel olarak verilmiş olup, başlangıç konsantrasyonu arttırıldıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum, kütle transfer direncine ilişkin kısıtlamaların, yürütücü güç olarak konsantrasyonun etkisiyle aşılmış olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bu, adsorpsiyon çalışmalarında gözlenen tipik bir durum olup, başlangıç konsantrasyonu arttırıldıkça denge adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı sonucuna varılmıştır. Çalışılan tüm nitroanilinler için türetilen şekiller incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesi ile başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu arasında doğrusal olmayan bir ilişkinin olduğu görülebilir. Ayrıca; çalışılan şartlarda, her üç nitroanilin de birbirine yakın adsorpsiyon kapasiteleri sergilediği görülmüş ve bu anlamda bir seçicilikten söz etmenin zor olduğu anlaşılmaktadır. Konsantrasyon ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi daha detaylı bir şekilde irdelemek amacıyla adsorpsiyon izoterm modellemeleri yapılmıştır.



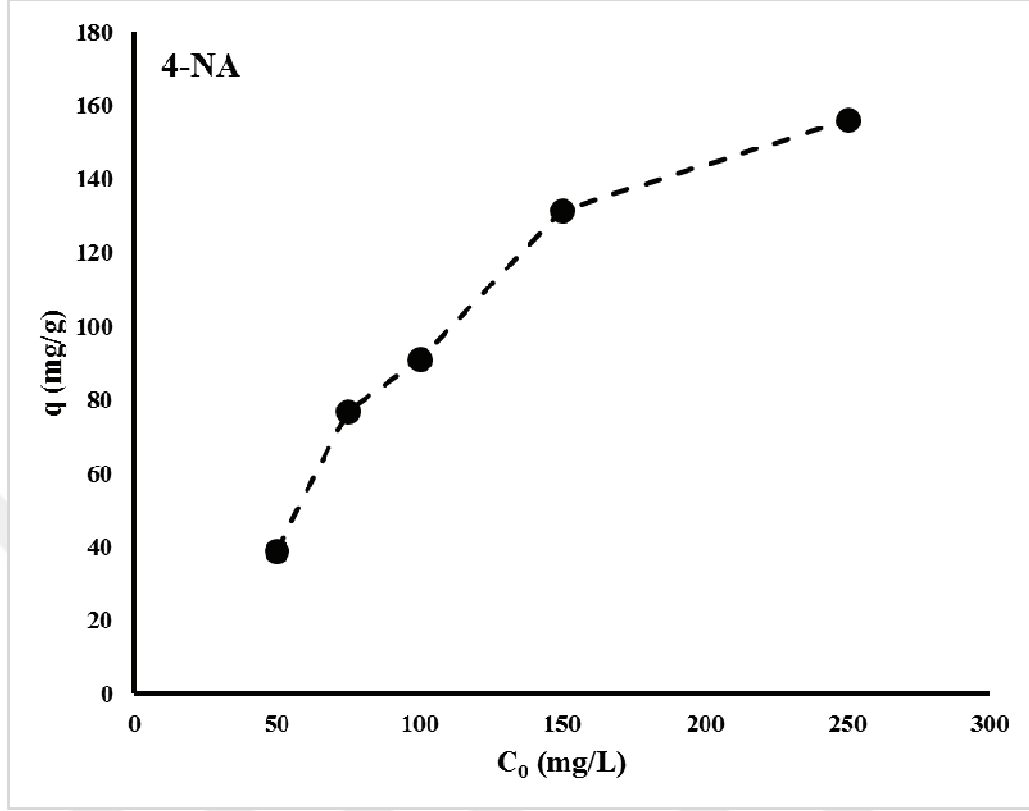
Şekil 4. 5. 2-NA için konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Adsorpsiyon için deneysel şartlar: Analit: 2-NA (250 mg/L); Çözeltinin hacmi: 15 mL; Adsorpsiyon süresi: 120 dak; Adsorban miktarı: 2 mg; pH=7.0; Sıcaklık: 25 °C. Tayin şartları: HPLC, C-18 kolon (4,6×150 mm; 5 µm partikül ebadı); Akış hızı: 1,00 mL/dak; Kolon fırını sıcaklığı: 25 °C; Deteksiyon dalga boyu: UV 254 nm



Şekil 4. 6. 3-NA için konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Adsorpsiyon için deneysel şartlar: Analit: 3-NA (250 mg/L); Çözeltinin hacmi: 15 mL; Adsorpsiyon süresi: 120 dak; Adsorban miktarı: 2 mg; pH=7.0; Sıcaklık: 25 °C. Tayin şartları: HPLC, C-18 kolon (4,6×150 mm; 5 µm partikül ebadı); Akış hızı: 1,00 mL/dak; Kolon fırını sıcaklığı: 25 °C; Deteksiyon dalga boyu: UV 254 nm



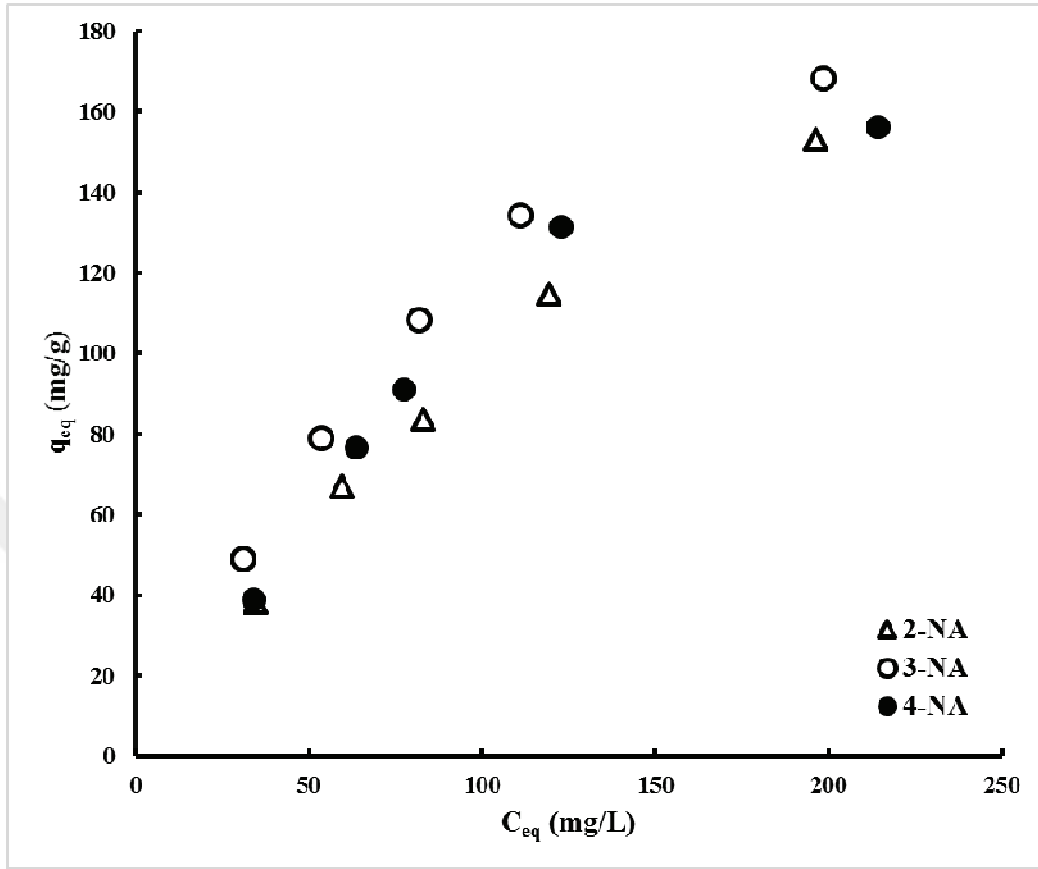
**Şekil 4. 7.** 4-NA için konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Adsorpsiyon için deneysel şartlar: Analit: 4-NA (250 mg/L); Çözeltinin hacmi: 15 mL; Adsorpsiyon süresi: 120 dak; Adsorban miktarı: 2 mg; pH=7.0; Sıcaklık: 25 °C. Tayin şartları: HPLC, C-18 kolon (4,6×150 mm; 5 µm partikül ebadı); Akış hızı: 1,00 mL/dak; Kolon fırını sıcaklığı: 25 °C; Deteksiyon dalga boyu: UV 254 nm

### 4.2.3 Adsorpsiyon izoterm modellemesi

Denge konsantrasyonu ( $C_{eq}$ ) ile denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{eq}$ ) arasındaki ilişki Şekil 4. 8'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Veriler incelendiğinde, denge konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde de artış gözlemlendiği görülmekte ve özellikle 3-NA için adsorpsiyon kapasitesinin konsantrasyon artışıyla paralel olarak sabitlenmeye doğru meylettiği görülmektedir. Bu durum, Langmuir (Langmuir, 1916) tipi tutulmalara uygun bir davranış olmakla beraber daha kapsamlı bir değerlendirme yapılabilmesi için adsorpsiyon izoterm modellemelerinin yapılması gerekmektedir. Bu amaçla, her bir nitroanilin için Langmuir (Langmuir, 1916) ve Freundlich (Freundlich, 1906) modellerinin uyumunun irdelenmesi ve verilerin Scatchard (Scatchard, 1949) eğri analizi ile değerlendirilmesinin uygun olacağı düşünülmüştür.





Şekil 4. 8. 2-NA, 3-NA ve 4-NA için deneysel adsorpsiyon izotermi

Langmuir modeli, tek tabakalı adsorpsiyonun öngörüldüğü ve bağlanmaların gerçekleştiği bölgeler için homojen bir enerji dağılımının önerildiği bir yaklaşım sunmaktadır. Bağlanmanın gerçekleştiği bölgelerin sınırlı sayıda olduğu kabul edilir ve bu bölgelere bağlanan moleküller arasında etkileşme olmadığı düşünülür. Ayrıca, Langmuir modeline göre, adsorpsiyon işlemi yüzeye önceden tutulan analit moleküllerinden etkilenmez ve adsorpsiyon işlemi için teorik bir doygunluk kapasitesi ( $q_m$ ) söz konusudur. Langmuir modeli ile sunulan diğer bir parametre ise adsorbanın analite karşı sergilediği afinite ile ilişkili olup, genellikle “*afinite sabiti*” veya “*bağlanma sabiti*” ( $K_b$ ) olarak ifade edilir. Langmuir modeli aşağıdaki matematiksel ifade ile gösterilir (Gezici ve Ayar, 2009):

$$q_{eq} = \frac{q_m K_b C_{eq}}{1 + K_b C_{eq}} \quad (4.1)$$

Langmuir modeli için klasik matematiksel ifade yukarıda verilmiş olmakla beraber, uygulamada bu ifadenin lineer formları sıklıkla kullanılır. Bu formlardan bazıları aşağıda verilmiştir (Chen, 2015):

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m K_b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (4.2)$$

$$\frac{q_{eq}}{C_{eq}} = q_m K_b - K_b q_{eq} \quad (4.3)$$

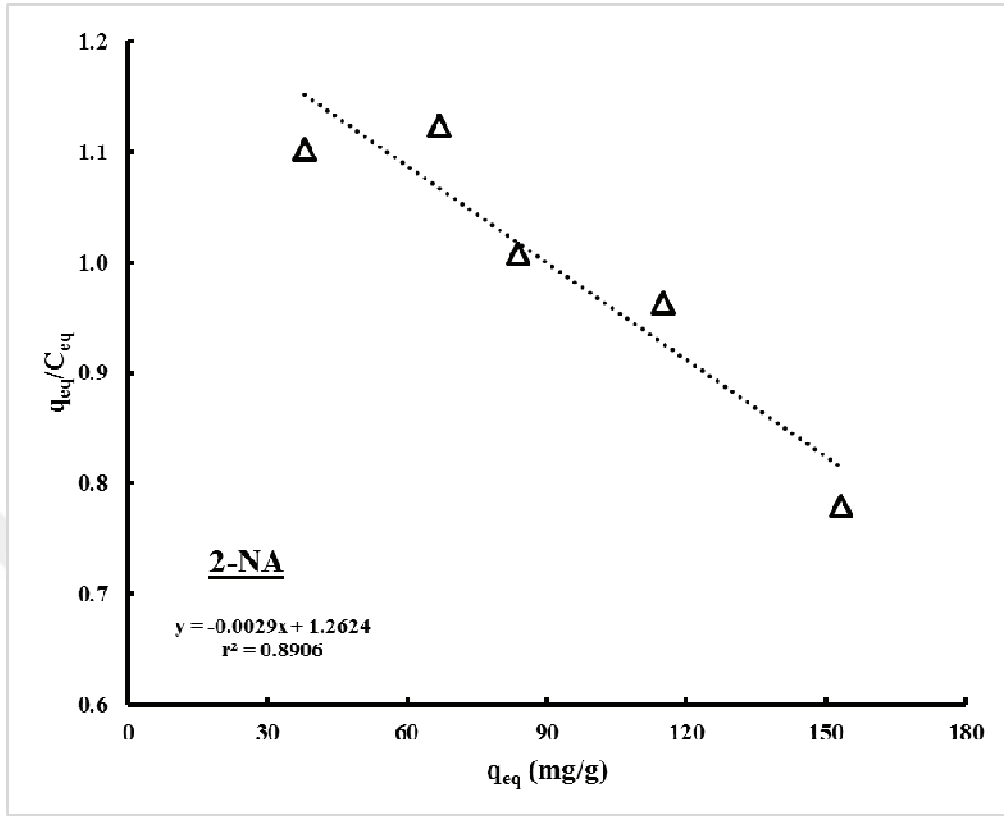
Bu matematiksel transformasyonlardan ikincisi Scatchard transformasyonu olarak bilinir ve özellikle farklı tip bağlanmaların analizini görselleştirme noktasında kolaylık sağlar. Yani, Scatchard koordinatları ( $q/C$ 'ye karşı  $q$ ) üzerinde elde edilen negatif eğime sahip bir doğru, adsorpsiyon işleminin tek tip bir bağlanma üzerinden gerçekleştiğini; diğer taraftan negatif eğime sahip iki doğrunun gözlenmesi ise farklı afinitelere sahip iki tip bağlanmanın varlığı hakkında fikir sunar. Scatchard eğrisinin pozitif eğime sahip olması durumunda ise bağlanmanın Langmuir tipi tutulmalara uygun bir davranış sergilemediği ile ilgili önemli bir dayanak elde edilmiş olur (Gezici ve Ayar, 2009).

Adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde yaygın bir şekilde kullanılan bir diğer lineer olmayan izoterm modeli ise Freundlich (Freundlich, 1906) modelidir. Bu izoterm

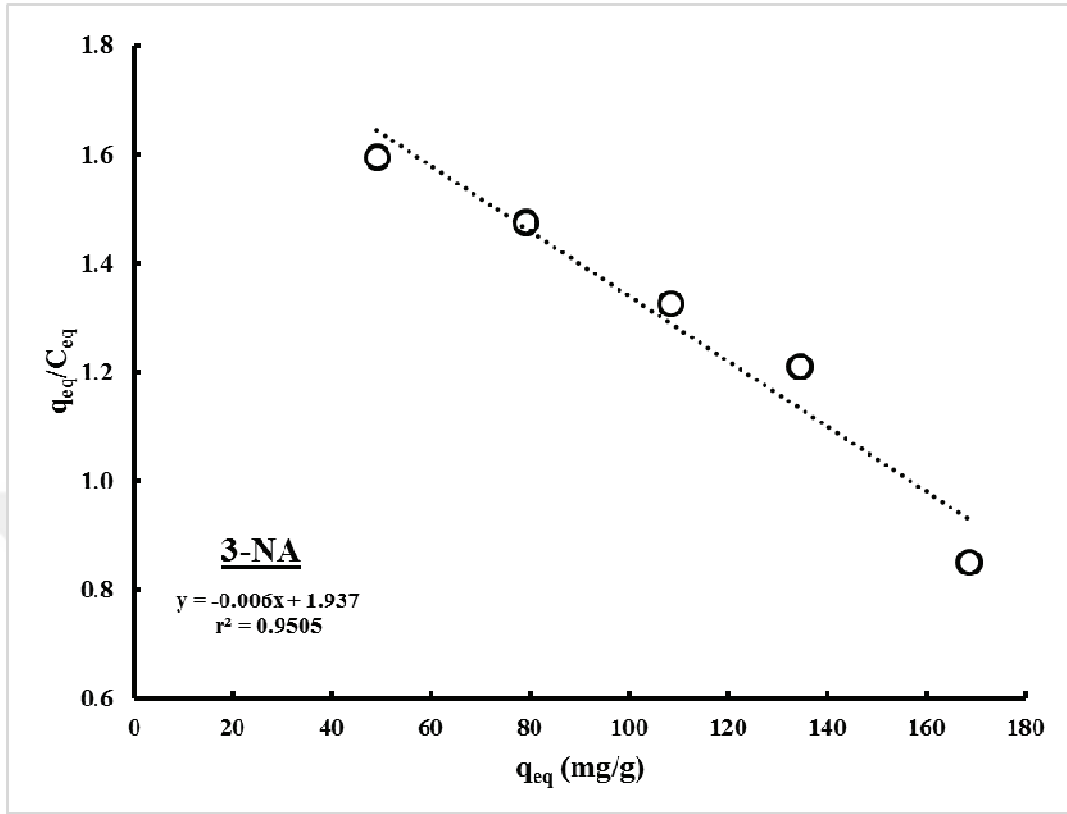
modeli, Langmuir modelinden farklı olarak, adsorpsiyonun gerçekleştiği bağlanma bölgelerinin heterojen olabileceği esasına dayanır. Freundlich modelinde çok tabakalı (*multilayer*) adsorpsiyon söz konusu olabilir ve ayrıca Langmuir modelinden farklı olarak teorik bir adsorpsiyon kapasitesinden de söz edilmez. Bu modelin en önemli özelliklerinden bir tanesi, deneysel verilere iyi uyum sağlamasıdır. Ayrıca, bu izoterm modelinin matematiksel ifadesinde yer alan  $1/n$  “heterojenlik indeksi” olarak ifade edilir. Bu indeksin değeri  $0 < 1/n < 1$  aralığında olduğu zaman, ilgili adsorpsiyon işleminin faydalı olduğu düşünülür (Gezici ve Ayar, 2009). Freundlich modelindeki bu değer “1” olması durumunda ise ifade lineer bir izoterm modeline dönüşür. Freundlich modelinde yer alan  $K_f$  sabiti, hem afinite hem de kapasite ile ilgili nicelikleri içinde barındırıp, modelin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (4.4)$$

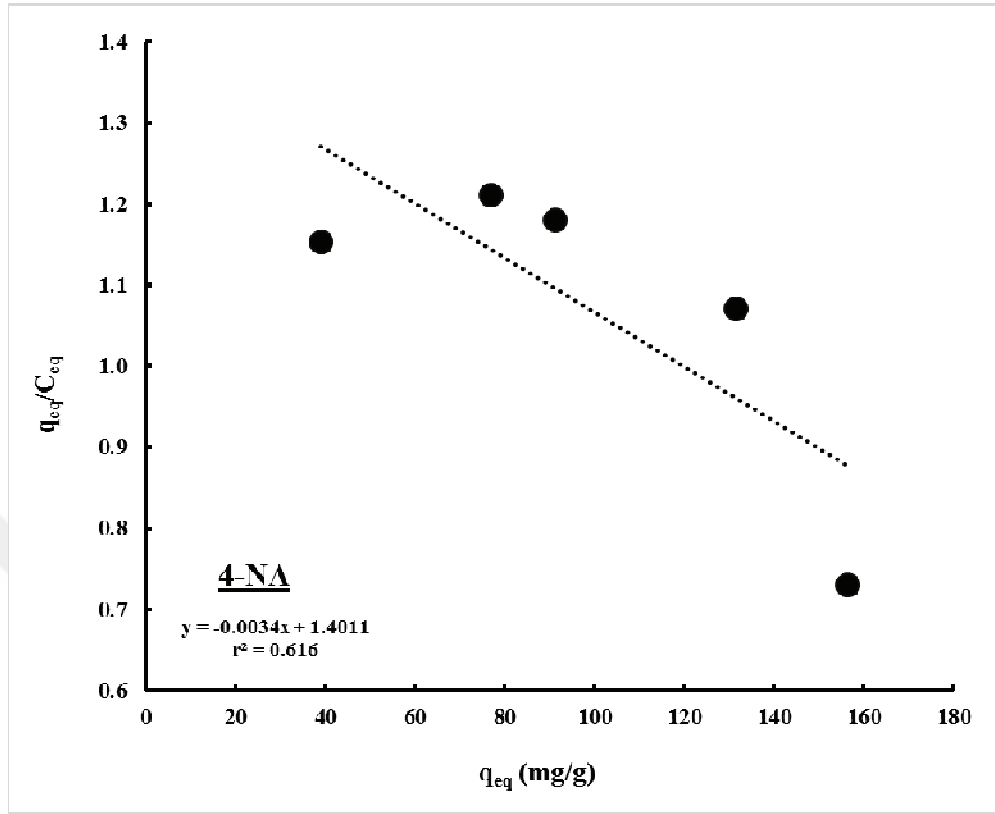
Çalışılan nitroanilinler için izoterm modellemesi öncelikle Scatchard eğri analizi temelinde yapılmış ve böylece denge adsorpsiyon verilerinin Scatchard koordinatları üzerinde görselleştirilmesi hedeflenmiştir. Nitroanilinlerin Scatchard eğrileri (Şekil 4. 9, Şekil 4. 10, Şekil 4. 11) incelendiğinde, Scatchard eğrisinin lineerliğinden hareketle, çalışılan nitroanilinler arasında 3-NA'nın Langmuir tipi bağlanmalara daha uygun bir davranış sergilediği görülebilir. 2-NA ve 4-NA'ya ait Scatchard eğrilerinin lineerlikten saptığı (ve özellikle 4-NA'da bu sapmanın çok belirgin olduğu) şekillerden açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum 2-NA ve 4-NA'nın adsorpsiyon davranışlarının Langmuir tipi bağlanmalara uygun bir davranış sergilememiş olması ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4. 9. 2-NA için Scatchard eğrisi

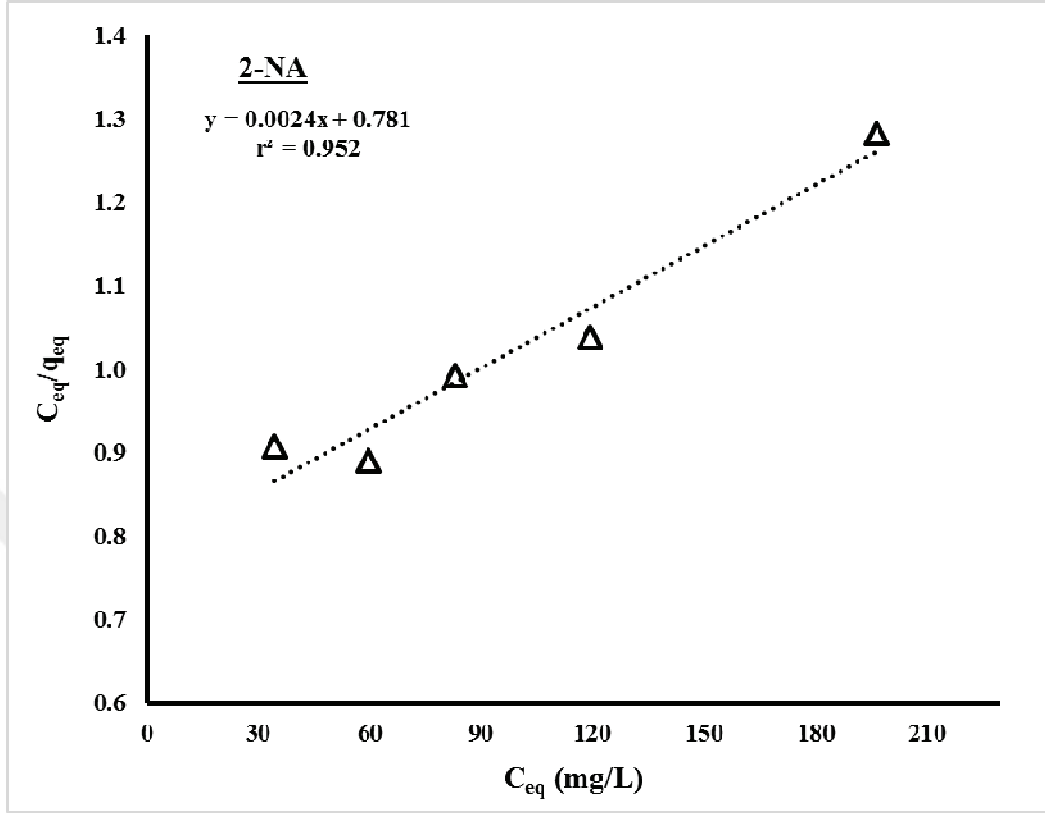


Şekil 4. 10. 3-NA için Scatchard eğrisi



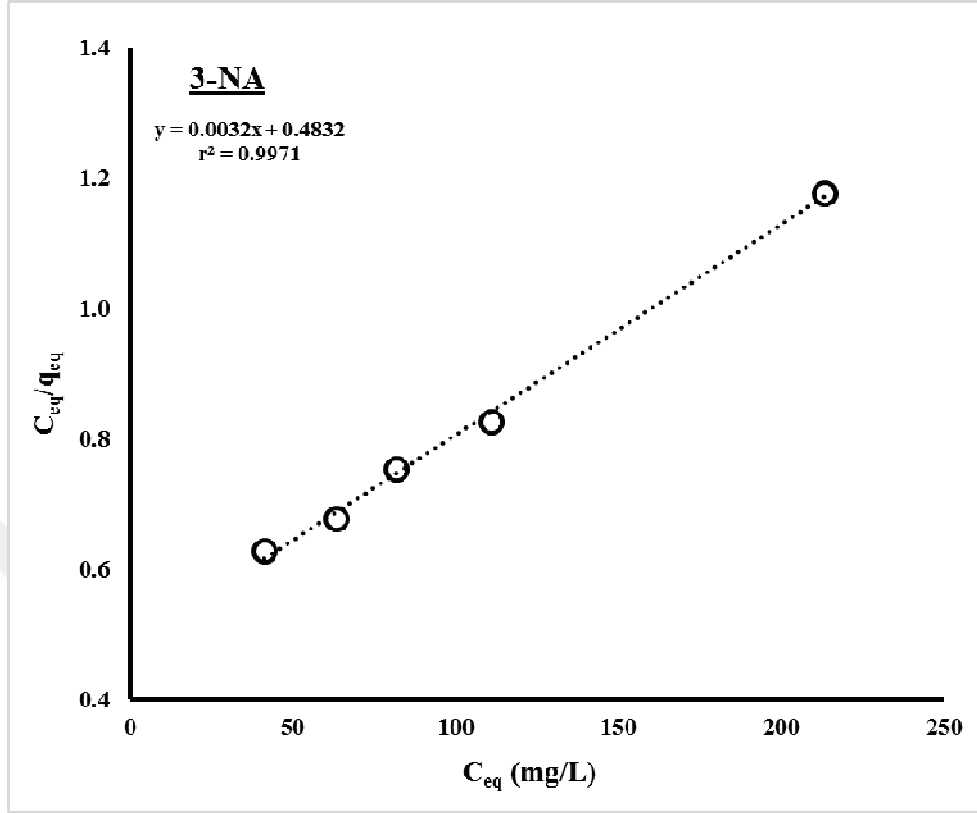
Şekil 4. 11. 4-NA için Scatchard eğrisi

2-NA, 3-NA ve 4-NA'nın adsorpsiyon denge verilerini  $C/q - C$  koordinatları üzerinde analiz etmek ve böylece Langmuir modelinin uyumunu farklı bir matematiksel transformasyon temelinde değerlendirmek amacıyla türetilen grafikler Şekil 4. 12, Şekil 4. 13 ve Şekil 4. 14'te verilmiştir. Model parametreleri ve model uyumu da Çizelge 4. 2'de verilmiştir. Görüldüğü üzere, Scatchard eğri analizinde olduğu gibi, 3-NA için elde edilen verilerin Langmuir tipi bağlanmalara daha uyumlu bir davranış sergilemektedir. Diğer taraftan, 2-NA için elde edilen veriler de 0,95'in üzerinde bir regresyon ile kısmen de olsa Langmuir tipi bağlanmalarla izah edilebilecek bir dağılım sergilemiştir. Fakat, 4-NA'nın Langmuir modeline uyum sağlamadığı hem Scatchard eğri analizi ile, hem de Langmuir modelinin en yaygın kullanılan matematiksel transformasyonu ile teyit edilmiştir.



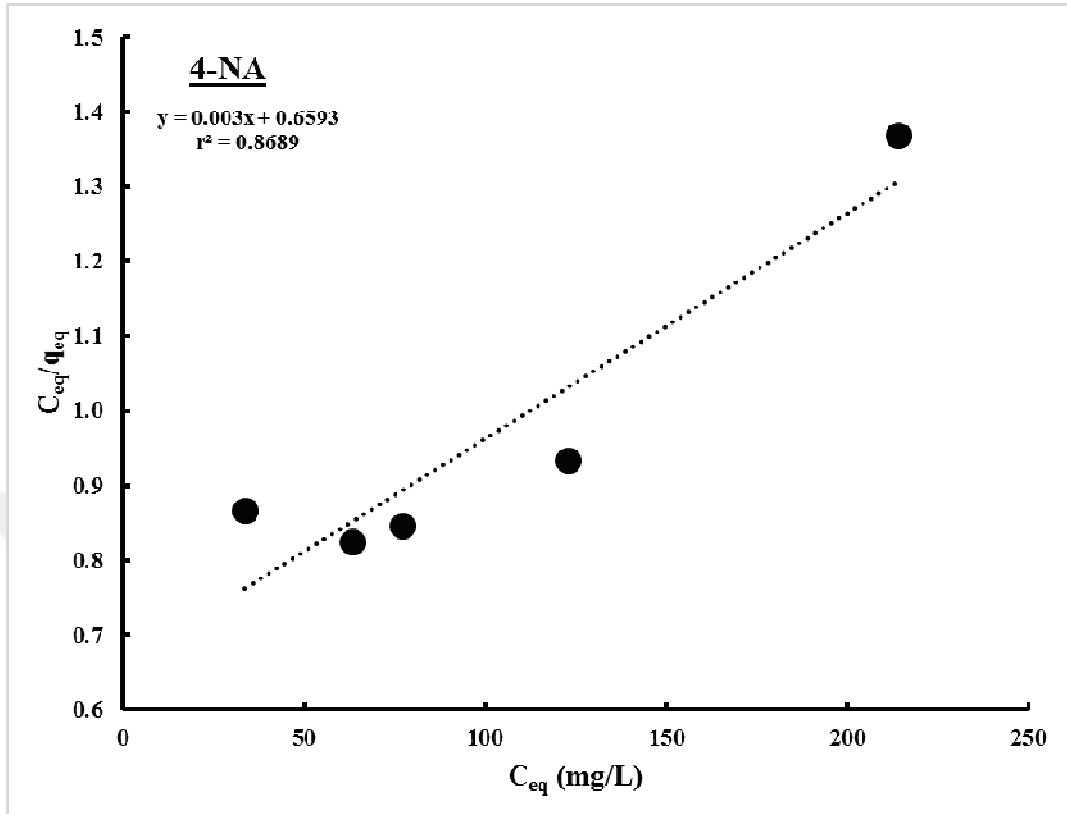
Şekil 4. 12. 2-NA için Langmuir izotermi  
İzoterm parametreleri:  $K_b=3,07$  L/g;  $q_m=416,7$  mg/g





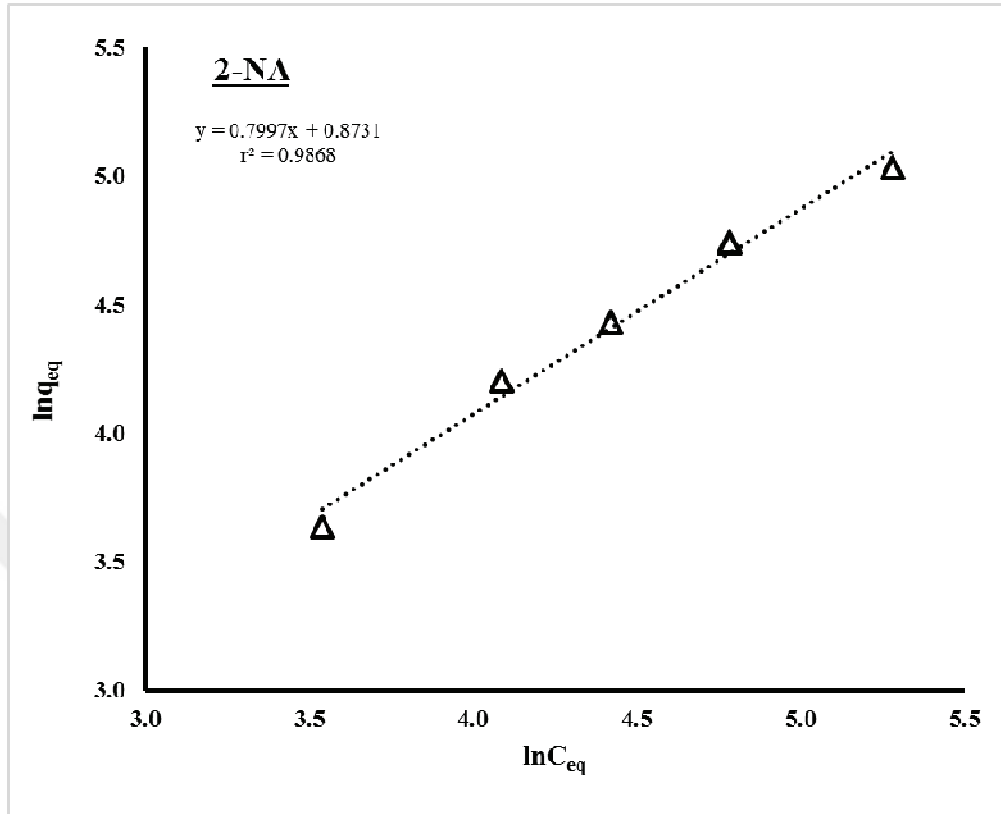
Şekil 4. 13. 3-NA için Langmuir izotermi

İzoterm parametreleri:  $K_b=6,62$  L/g;  $q_m=312,5$  mg/g

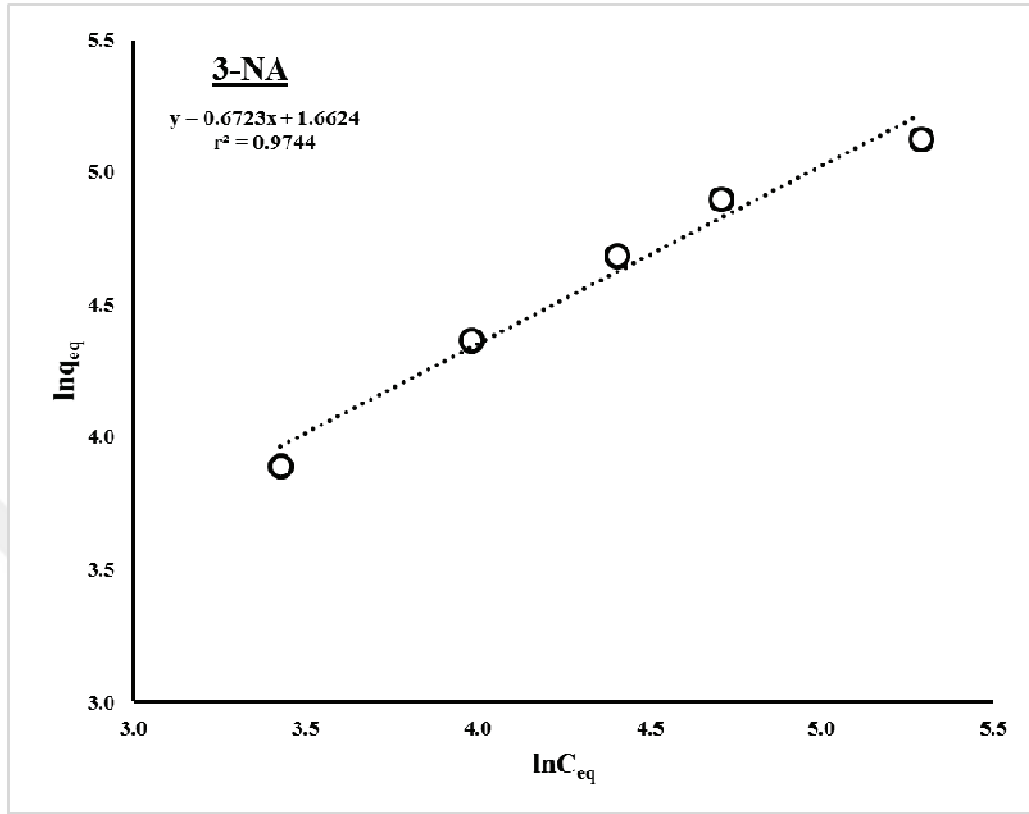


Şekil 4. 14. 4-NA için Langmuir izotermi  
 İzoterm parametreleri:  $K_b=4,55$  L/g;  $q_m=333,3$  mg/g

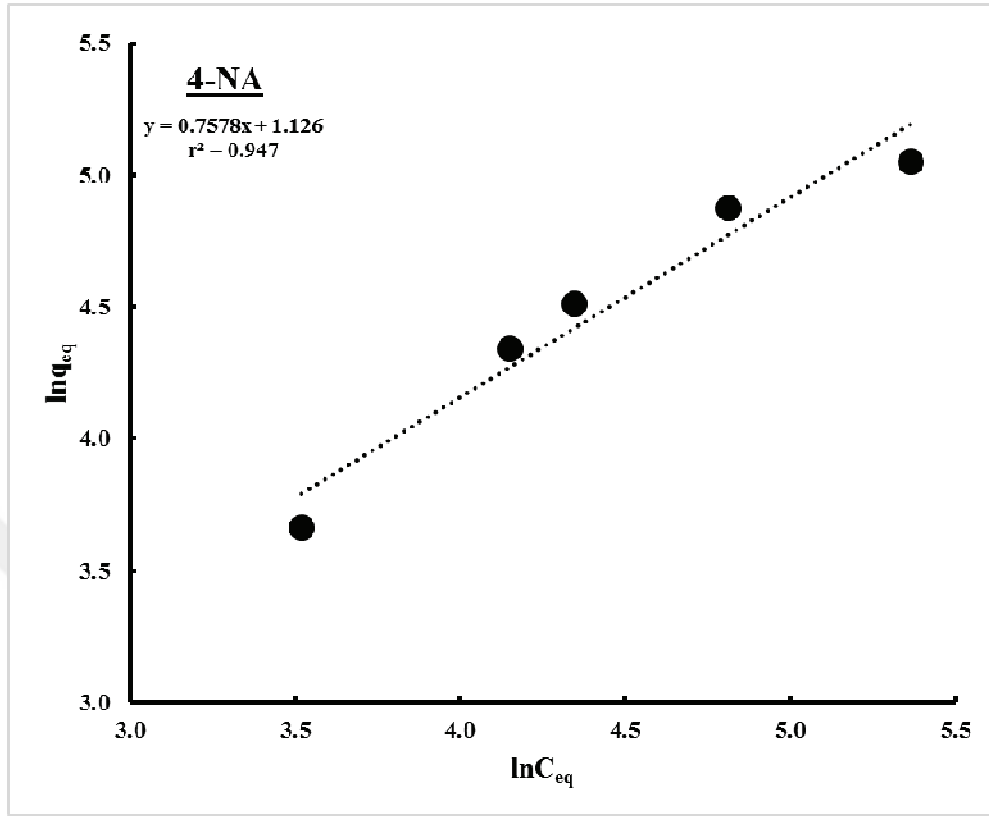
2-NA ve 4-NA'nın Langmuir modeline daha düşük düzeyde uyum sağlamış olması, bağlanmaların, ligand-değişim mekanizmasından ziyade daha düşük düzeyde seçiciliğe sahip etkileşimler temelinde gerçekleşmiş olabileceğini düşündürmüştür. Bu noktadan hareketle, denge adsorpsiyon verilerinin Freundlich modeline uyumunun da analiz edilmesinin uygun olacağı düşünülmüştür. Çalışılan üç nitroanilin için elde edilen Freundlich izotermi Şekil 4. 15, Şekil 4. 16 ve Şekil 4. 17'de sunulmuştur. Freundlich modelinin genel özelliklerinden biri olarak, modelin elde edilen deneysel verilere makul düzeyde uyum sağladığı görülmektedir. Bu sonucun Langmuir modelinden elde edilen sonuçlarla birlikte değerlendirilebilmesi için heterojenlik indeksi temelinde bir değerlendirmenin uygun olacağı düşünülmüştür. Freundlich izoterminden hesaplanan  $1/n$  değerlerinin (Çizelge 4. 3) 0 ile 1 arasında hesaplanmış olması ilgili adsorpsiyon işlemlerinin faydalı birer işlem olduğunu düşündürmüştür. Yani, Freundlich izoterm modeli temelinde elde edilen sonuçlardan, modelin her üç nitroanilin denge adsorpsiyon verilerine uyum sağladığı ve ilgili adsorpsiyon işlemlerinin de faydalı birer işlem olduğu sonucuna varılmıştır.



**Şekil 4. 15.** 2-NA için Freundlich izotermini  
İzoterm parametreleri:  $K_f = 2,39$ ;  $1/n = 0,80$



**Şekil 4. 16.** 3-NA için Freundlich izotermi  
İzoterm parametreleri:  $K_f = 1,96$ ;  $1/n = 0,67$



**Şekil 4. 17.** 4-NA için Freundlich izotermini  
İzoterm parametreleri:  $K_f = 3,08$ ;  $1/n = 0,76$

**Çizelge 4. 2.** Nitroanilinler için Langmuir izoterm parametreleri ve model uyumu

<i>Nitroanilinler</i>	<b>Langmuir model parametreleri</b>		<b>Lineer regresyon</b>
	$K_b$ (L/g)	$q_m$ (mg/g)	$r^2$
2-NA	3,07	416,7	0,952
3-NA	6,62	312,5	0,997
4-NA	4,55	333,3	0,869

**Çizelge 4. 3.** Nitroanilinler için Freundlich model parametreleri ve model uyumu

<i>Nitroanilinler</i>	<b>Freundlich model parametreleri</b>		<b>Lineer regresyon</b>
	$K_f$	$1/n$	$r^2$
2-NA	2,39	0,80	0,987
3-NA	1,96	0,67	0,974
4-NA	3,08	0,76	0,947

Çalışılan adsorpsiyon izotermelerinin, bağlanma mekanizması hakkında kesin bir bilgi sunamayacağı ve sadece bağlanmanın mekanizmasını öngörme noktasında makul değerlendirmeler yapmayı mümkün kılacağı gerçeği de göz önünde bulundurularak aşağıdaki değerlendirmeleri yapmak mümkündür:

Adsorpsiyonda birden fazla etkileşmenin rol alabilmesi, fakat bunlardan bir tanesinin diğerlerine göre daha baskın bir karakter sergilemesi mümkündür. Özellikle maddenin doğası itibarıyla van der Waals tipi etkileşmelerin, genellikle, çalışılan türün polaritesinden bağımsız olarak adsorpsiyon işleminde rol alabildiği bilinmektedir. Bu nedenle, bu tür etkileşmeler spesifik olmayan etkileşmeler olarak nitelendirilir. Diğer taraftan, ligand-değişim gibi etkileşmeler daha spesifik etkileşmeler olarak değerlendirilir. Bu etkileşmelerden hangisinin daha baskın olduğuna bağlı olarak çalışılan türün adsorpsiyon davranışı Langmuir veya Langmuir olmayan bağlanmalar temelinde izah edilir.

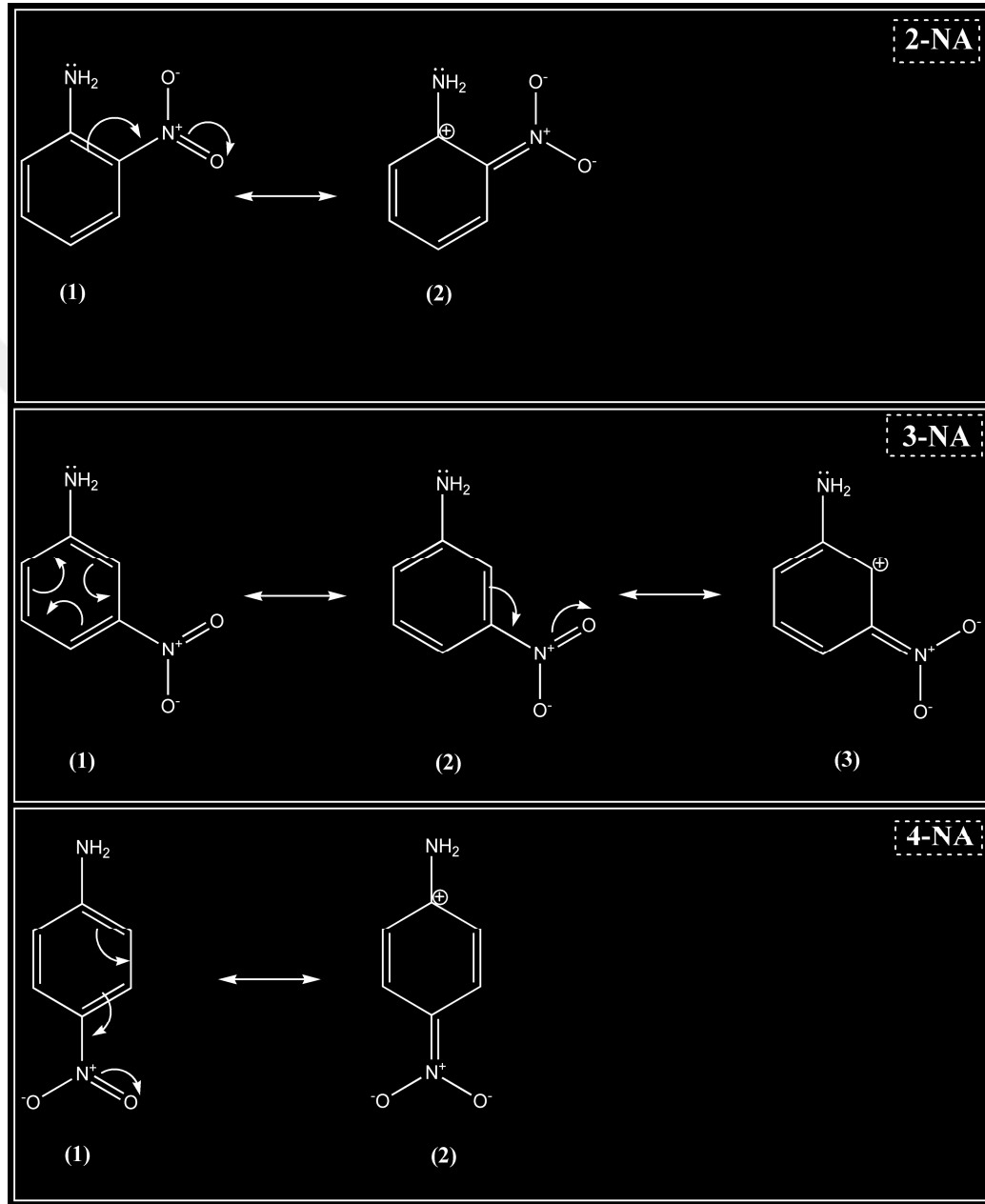
Deneysel çalışmalarımızda incelediğimiz nitroanilinlerin adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich modellemeleri temelinde kolektif bir değerlendirmeye tabi tutulduğunda, 3-NA'nın *Cu*-MLHA katı fazına adsorpsiyon davranışının büyük oranda Langmuir tipi bağlanmalara uyum sağladığı görülmüştür. 2-NA ve 4-NA için yapılan değerlendirmelerde ise Freundlich modelinin daha uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Gözlenen bu durum ilginç olmakla beraber, bu durumun her bir nitroanilin rezonans yapıları (Şekil 4. 18) temelinde izah edilebilir olduğu görülmüştür. Nitroanilinlerin *Cu*(II) immobilize edilmiş *Cu*-MLHA katı fazı ile ligand-değişim mekanizması temelinde etkileşmesi temel alındığında,  $-NH_2$  grubunun ligand karakterini belirleyen temel etmen, azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftinin aromatik halkaya delokalizasyonu olacaktır. Yani nitro grubunun rezonans ve indüktif etki yoluyla elektron çekme özelliği nedeniyle çalışılan nitroanilinlerin ligand karakterinin aniline göre biraz daha düşük olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, nitro grubunun  $-NH_2$  grubuna göre halkadaki pozisyonuna da bağlı olarak rezonans ve indüktif etkinin düzeylerinde farklılaşmaların olması da beklenir. Nitekim, 2-NA ve 4-NA'nın 2. rezonans yapılarına bakıldığında, azot atomuna bağlı karbon atomu üzerindeki pozitif yükün, her iki nitroanilin ligand karakterini azaltma yönünde bir etki doğurduğunu söylemek mümkündür. Diğer taraftan, 3-NA'nın tüm olası rezonans yapılarının hiç birinde, azot atomuna bağlı karbon atomu pozitif yüklü bir şekilde bulunmamakta ve bunun da 3-



NA'nın 2-NA ve 3-NA'ya kıyasla daha güçlü bir ligand karakteri sergilemesiyle sonuçlanacağı düşünülmüştür. Nitekim, deneysel adsorpsiyon verilerinden de 3-NA'nın ligand değiştirici katı faza (*Cu-MLHA*) daha yüksek düzeyde adsorbe olduğu görülmüştür. Buradan, van der Waals ve hidrojen bağı oluşumu gibi etkilerin yanı sıra daha yüksek düzeyde olması beklenen ligand-değişim mekanizmasının da etkisiyle, 3-NA'nın gözlenen adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek çıkmış olabileceği düşünülmektedir. Yani, nitro grubunun rezonans yoluyla molekülün ligand karakteri üzerine yukarıda belirtilen etkisi, adsorpsiyon kapasitelerindeki farklılaşmaları izah ediyor gözükmemektedir.

Fakat, 4-NA'nın 2-NA'ya göre sergilediği daha yüksek adsorpsiyonu rezonans etkisiyle izah etmek zordur; çünkü her iki bileşiğin 2 numaralı rezonans yapıları  $-NH_2$  grubunun ligand karakterini azaltma yönünde etki etmektedir. Nitro grubunun aromatik halka üzerinde  $-NH_2$  grubuna daha yakın olduğu 2-NA'da nitro grubunun indüktif etkiyle bileşiğin ligand karakterini 4-NA'ya göre daha fazla düşürmesi beklenir. Yani, rezonans ve indüktif etkinin bir sonucu olarak 2-NA'nın, çalışılan türler arasında en az adsorbe olan bileşik olduğu görülmüş ve kaydedilen deneysel adsorpsiyon kapasitesi sıralaması (3-NA>4-NA>2-NA) ile ligand gücündeki artış (3-NA>4-NA>2-NA) arasında anlaşılabilir bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca; 3-NA'da olduğu gibi, 2-NA ve 4-NA'nın adsorpsiyonunda ligand-değişim mekanizmasının yanı sıra van der Waals ve hidrojen bağı oluşumu gibi etkilerin de rol almış olabileceği düşünülmüştür. Bu noktadan hareketle, nitro grubunun rezonans ve indüktif etkiyle 2-NA ve 4-NA'nın ligand karakterini düşürücü etkisinin bir sonucu olarak ligand-değişim mekanizması temelindeki adsorpsiyon kapasitelerinin düştüğü düşünülmüştür. Bu nedenle, çalışılan her üç nitroanilin türü için ligand-değişim, van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağı oluşumu mekanizmalarının rol aldığı, fakat 3-NA'da ligand-değişim mekanizmasının daha baskın olduğu sonucuna varılmıştır. 2-NA ve 4-NA'da ise diğer iki spesifik olmayan mekanizma temelindeki bağlanmaların ligand-değişim mekanizmasından daha etkin olduğu düşünülmüştür. Son olarak; 2-NA ve 4-NA için Langmuir modelinden türetilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 3-NA'ya göre daha yüksek olması, ilk iki türün Langmuir modeline daha düşük düzeyde bir uyum sergilemiş olması ve dolayısıyla türetilen model parametrelerindeki hata düzeyinin yüksek olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, deneysel adsorpsiyon kapasiteleri temelindeki değerlendirmelerin daha makul olacağı sonucuna varılmıştır. Nitekim; Şekil 4. 8'de

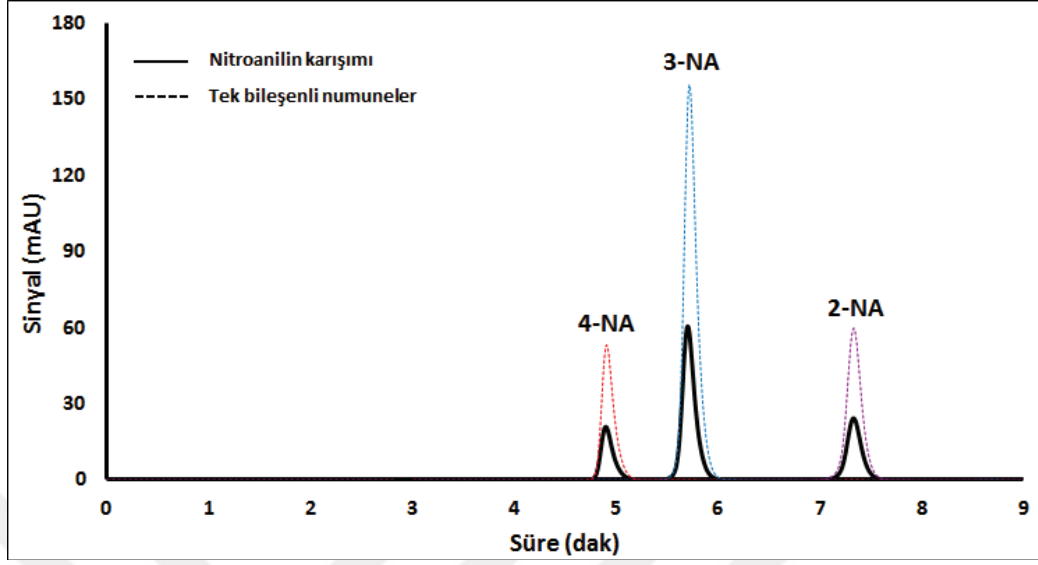
görüldüğü gibi gözlenen adsorpsiyon kapasiteleri bakımından en yüksek değer 3-NA için elde edilmiştir.



Şekil 4. 18. 2-NA, 3-NA ve 4-NA için bazı rezonans yapıları

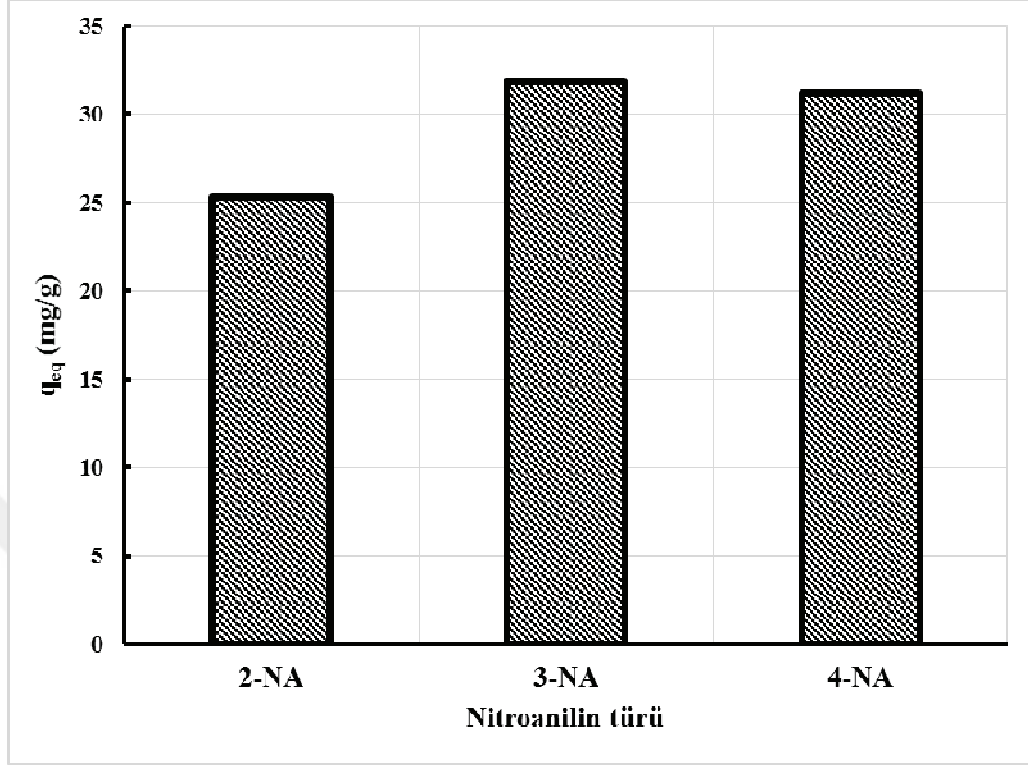
Her üç nitroanilin ligand değiştirici katı faza adsorpsiyonu hakkında daha detaylı fikir edinmek amacıyla, 3 bileşenli çözeltilerden yarışmalı adsorpsiyon kapasiteleri de incelenmiştir. Çalışmalarda, kullanılan nitroanilin karışımındaki türlerin konsantrasyonu ters faz kromatografi şartlarında belirlenmiş ve bu amaçla baseline ayırmanın elde edildiği kromatogramlar (Şekil 4. 19) temelinde hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen verilerin Şekil 4. 20, yukarıda verilen tek bileşenli çözeltilerden elde edilen sonuçlarla uyumlu bir şekilde olduğu görülmüştür. Bu bağlamda, çok bileşenli çözeltilerden adsorpsiyona ilişkin kapasitelere bakıldığında (Şekil 4. 20), tek bileşenli çözeltilerden elde edilen verilerle (Şekil 4. 8) uyumlu bir sıra gözlenmiştir.





**Şekil 4. 19.** Nitroanilinler için kaydedilen HPLC kromatogramları

Kolon: C18 (150×4,6 mm; 5 µm partikül çapı); Hareketli faz: MeOH + Fosfat tamponu (20 mM; pH=6) (50:50; v/v); Akış hızı: 1,00 mL/dak; Deteksiyon: 254 nm.



**Şekil 4. 20.** Çok bileşenli numuneden elde edilen denge adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorpsiyon verilerinin türetildiği deneysel şartlar: 25 °C’de, pH=7.0 (fosfat tamponu 20 mM), Her bir türün başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L; Etkileşme süresi: 120 dak. Her bir türün konsantrasyonu HPLC ile ters faz sıvı kromatografi şartlarında izokratik elüsyonla elde edilmiştir. Kolon: C18 (150×4,6 mm; 5 µm); 254 nm; 25 °C.

Literatürde nitroanilinlerin adsorpsiyonuna dair elde edilen bazı verilerle kıyaslandığında, *Cu-MLHA*'nın yakın değerlerde bir adsorpsiyon kapasitesi sunduğu görülebilir.

Nitekim, yüksek yüzey alanlı nanografen ile 50 mg/L'lik 4-NA başlangıç konsantrasyonunda 22,8 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (25 °C) (Salam, 2015). Bu değer, *Cu-MLHA* kullanılarak 4-NA için benzer şartlarda elde edilen değer (40 mg/g) neredeyse yarısı kadardır.

Bir diğer çalışmada ise hiper çapraz bağlı polimerlik bir adsorban kullanılarak 4-NA adsorpsiyonu incelenmiş ve 20 mg/L'lik denge konsantrasyonunda 50 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (30 °C) (Xiao vd., 2014). Aynı denge konsantrasyonunda, *Cu-MLHA*'nin adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olacağı görülmüştür (bkz. Şekil 4. 8).

Benzer şekilde partiküler nanoporöz bir adsorbanla 50 mg/L'lik denge konsantrasyonunda (25 °C), 2-NA, 3-NA ve 4-NA için elde edilen kapasite değerleri sırasıyla 50 mg/g, 90 mg/g ve 60 mg/g dolaylarında bulunmuştur (Al-Bayati, 2014).

Elde edilen literatür değerleri ile kıyaslandığında, *Cu-MLHA*'nin adsorpsiyon kapasitesi temelinde orta bir karakter sergilediği anlaşılmaktadır. Hazırlama kolaylığı ve kullanılan kimyasal miktarının az olması gibi hususlar göz önünde bulundurulduğunda, *Cu-MLHA*'nin nitroanilinlerin sulu ortamdan adsorpsiyonu için tercih edilebilir bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

## BÖLÜM V

### SONUÇ

Hüyük asit-kriyojel esaslı monolitik katı-faz ekstraksiyon disklerine (MLHA) Cu(II) iyonları yüklenerek elde edilen ligand değiştirici adsorban, Cu-MLHA, önemli bir ekolojik risk teşkil eden nitroanilin pozisyonel izomerlerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Herhangi bir *post*-fonksiyonlandırma ve *post*-immobilizasyon yöntemi kullanmaksızın kriyojel yapısına dâhil edilen HA, Cu(II) iyonlarının kolayca immobilize edilebileceği bir ortam oluşturmuştur. Böylece, fonksiyonel bir monolitik katı faz hem az miktarda monomer kullanılarak hazırlanmış ve hem de kimyasal işlem basamakları azaltılmıştır.

Hazırlanan ligand değiştirici katı faz ekstraksiyon diskleri 2-NA, 3-NA ve 4-NA'nın sulu ortamdan adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Sonuçlar, nitro grubunun aromatik halkadaki pozisyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon şeklinin değiştiğini göstermiştir. Yapılan adsorpsiyon izoterm modellemelerinden, Freundlich modelinin 2-NA ve 4-NA'nın denge adsorpsiyon verilerine daha uyumlu olduğunu göstermiş; 3-NA'nın denge adsorpsiyon verileri ise daha çok Langmuir modeli temelinde bir uyum sergilemiştir. Söz konusu husus Scatchard eğri analizi ile de desteklenmiştir. Gözlenen bu farklılaşma, elektron çekici özelliğe sahip nitro grubunun rezonans ve indüktif etkisine atfedilmiştir. Bunun bir sonucu olarak, *orto* ve *para* pozisyonlarında yer alan nitro grubunun 2-NA ve 4-NA'nın ligand karakterini azaltıcı yönde bir etkiye yol açtığı; *meta* pozisyonunda bulunduğu 3-NA durumunda ise ligand karakterindeki düşüşün daha az olduğu ve adsorpsiyon kapasitelerinin de buna uygun bir değişim sergilediği düşünülmüştür. Hem tek bileşenli hem de 3 bileşenli nitroanilinlerle yürütölen tüm deneysel çalışmalardan, gözlenen denge adsorpsiyon kapasitesinin 3-NA>4-NA>2-NA sırasında azaldığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, Cu-MLHA'nın nitroanilin pozisyonel izomerleri için uygun bir katı faz olduğu görölmüştür. Nitroanilin türevleri için literatürdeki çalışmalara yakın denge adsorpsiyon kapasitelerinin elde edilmiş olması, hazırlama kolaylığı ve sulu fazdan ayırmada herhangi bir sorunla karşılaşılması gibi hususlar nedeniyle Cu-MLHA'nın, nitroanilin türevlerinin gideriminde verimli ve ucuz bir adsorban olarak önerilebileceği düşünülmüştür. Co(II), Ni(II) ve Zn(II) gibi metal iyonları yüklenerek farklı şekillere

dönüştürülebileceği ve böylece farklı tip kimyasal türler için kapasite ve seçicilik özelliklerinin de değiştirilebileceği düşünülürse, MLHA'nın ligand-değişim temelindeki ayırma-safılaştırma işlemlerinde esneklik sergileyeceği anlaşılmaktadır. Bu hususların başka çalışmalarda incelenmesiyle hümit asit esaslı monolitik kriyojellerin adsorban özelliklerinin daha iyi anlaşılması mümkün olabilecektir.





## KAYNAKLAR

Al-Bayati, T.M., "Removal of Aniline and Nitro-Substituted Aniline from Wastewater by Particulate Nanoporous MCM-48", *Part. Sci. Technol.* 32, 616–623, 2014.

Anirudhan, T.S. and Suchithra, P.S., "Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling", *Chem. Eng. J.* 156, 146–156, 2010.

Asliyüce, S., Bereli, N., Uzun, L., Onur, M.A., Say, R. and Denizli, A., "Ion-imprinted supermacroporous cryogel, for in vitro removal of iron out of human plasma with beta thalassemia", *Sep. Purif. Technol.* 73, 243–249, 2010.

Avcıbaşı, N., Uygun, M., Çorman, M.E., Akgöl, S. and Denizli, A., "Application of supermacroporous monolithic hydrophobic cryogel in capturing of albumin", *Appl. Biochem. Biotechnol.* 162, 2232–2243, 2010.

Babac, C., Yavuz, H., Galaev, I.Y., Pişkin, E. and Denizli, A., "Binding of antibodies to concanavalin A-modified monolithic cryogel", *React. Funct. Polym.* 66, 1263–1271, 2006.

Bayrakci, M., Gezici, O., Bas, S.Z., Ozmen, M. and Maltas, E., "Novel humic acid-bonded magnetite nanoparticles for protein immobilization", *Mater. Sci. Eng. C* 42, 546–552, 2014.

Bereli, N., Türkmen, D., Köse, K. and Denizli, A., "Glutamic acid containing supermacroporous poly(hydroxyethyl methacrylate) cryogel disks for UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> removal", *Mater. Sci. Eng. C* 32, 2052–2059, 2012.

Chen, H., Berndtsson, R., Ma, M. and Zhu, K., "Characterization of insolubilized humic acid and its sorption behaviors", *Environ. Geol.* 57, 1847–1853, 2009.

Chen, J., Jo, S. and Park, K., "Polysaccharide hydrogels for protein drug delivery", *Carbohydr. Polym.* 28, 69–76, 1995.

Chen, X., "Modeling of experimental adsorption isotherm data", *Inf.* 6, 14–22, 2015.

Ding, L., Li, Q., Zhou, D., Cui, H., Tang, R. and Zhai, J., "Copolymerization of aniline with m-nitroaniline and removal of m-nitroaniline from aqueous solutions using a polyaniline-modified electrode: A comparative study", *Electrochim. Acta.* 77, 302–308, 2012.

Erzengin, M., Ünlü, N. and Odabasi, M., "A novel adsorbent for protein chromatography: Supermacroporous monolithic cryogel embedded with Cu<sup>2+</sup>-attached sporopollenin particles", *J. Chromatogr. A.* 1218, 484–490, 2011.

Freundlich, H.M.F., "Über die Adsorption in Lösungen", *Zeitschrift für Phys. Chemie.* 57, 385–470, 1906.

Gezici, O., Akış Enjeksiyon – Kromatografik Yöntemlerle İmmobilize Hüyük Asidin Sabit Faz Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, s. 1-14, 2010.

Gezici, O. and Ayar, A., "Stepwise frontal analysis to derive equilibrium sorption data for copper and aniline on functionalized sporopollenin", *Clean - Soil, Air, Water.* 37, 349–354, 2009.

Gezici, O., Guven, I., Özcan, F., Ertul, S. and Bayrakci, M., "Humic-makeup approach for simultaneous functionalization of polyacrylonitrile nanofibers during electrospinning process, and dye adsorption study", *Soft Mater.* 14, 278–287, 2016.

Gezici, O. and Kara, H., "Towards multimodal HPLC separations on humic acid-bonded aminopropyl silica: RPLC and HILIC behavior", *Talanta* 85, 1472–1482, 2011a.

Gezici, O. and Kara, H., "Towards multimodal HPLC separations on humic acid-bonded aminopropyl silica: RPLC and LEC behavior", *Talanta* 85, 2405–2410, 2011b.

Gezici, O., Kara, H., Ayar, A. and Topkafa, M., "Sorption behavior of Cu(II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings", *Sep. Purif. Technol.* 55, 132–139, 2007.

Gezici, O., Kara, H., Ersöz, M. and Abali, Y., "The sorption behavior of a nickel-insolubilized humic acid system in a column arrangement", *J. Colloid Interface Sci.*

292, 381–391, 2005.

Gun'ko, V.M., Savina, I.N. and Mikhailovsky, S.V., "Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterisation", *Adv. Colloid Interface Sci.* 187–188, 1–46, 2013.

Hanora, A., Plieva, F.M., Hedström, M., Galaev, I.Y. and Mattiasson, B., "Capture of bacterial endotoxins using a supermacroporous monolithic matrix with immobilized polyethyleneimine, lysozyme or polymyxin B", *J. Biotechnol.* 118, 421–433, 2005.

He, C., Huang, K. and Huang, J., "Surface modification on a hyper-cross-linked polymeric adsorbent by multiple phenolic hydroxyl groups to be used as a specific adsorbent for adsorptive removal of p-nitroaniline from aqueous solution", *J. Colloid Interface Sci.* 342, 462–466, 2010.

Kaya, Y., Vergili, I., Gönder, Z.B. and Barlas, H., "Investigation of organic matter removal from waters with adsorption polymers", *Fresenius Environ. Bull.* 15, 437–440, 2006.

Khalid, A., Arshad, M. and Crowley, D.E., "Biodegradation potential of pure and mixed bacterial cultures for removal of 4-nitroaniline from textile dye wastewater", *Water Res.* 43, 1110–1116, 2009.

Kumar, A., Bansal, V., Andersson, J., Roychoudhury, P.K. and Mattiasson, B., "Supermacroporous cryogel matrix for integrated protein isolation: Immobilized metal affinity chromatographic purification of urokinase from cell culture broth of a human kidney cell line", *J. Chromatogr. A* 1103, 35–42, 2006.

Langmuir, I., "The constitution and fundamental properties of solids and liquids", *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295, 1916.

Li, K., Li, Y. and Zheng, Z., "Kinetics and mechanism studies of p-nitroaniline adsorption on activated carbon fibers prepared from cotton stalk by NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> activation and subsequent gasification with steam", *J. Hazard. Mater.* 178, 553–559, 2010.

Li, K., Zheng, Z., Huang, X., Zhao, G., Feng, J. and Zhang, J., "Equilibrium, kinetic and

thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fibre", *J. Hazard. Mater.* 166, 213–220, 2009.

Lin, J., Zhan, Y. and Zhu, Z., "Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 384, 9–16, 2011.

Liu, J., Li, Y. and Li, K., "Optimization of preparation of microporous activated carbon with high surface area from *Spartina alterniflora* and its p-nitroaniline adsorption characteristics", *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 389–397, 2013.

Liu, X., Zhao, T., Cheng, H., Zhu, C., Li, S. and Cui, P., "In-situ synthesis of nanomagnetites on poly(amidoamine)-modified graphite oxides and their novel catalytic performances towards the degradation of p-nitroaniline", *Appl. Surf. Sci.* 327, 226–232, 2015.

Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y., Plieva, F.M., Savina, I.N., Jungvid, H. and Mattiasson, B., "Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest", *Trends in Biotechnology* 21, 445–451, 2003.

Ma, W. and Fang, Y., "Experimental (FT-IR) and theoretical (DFT) studies on the adsorption behavior of p-nitroaniline (PNA) on gold nanoparticales", *J. Nanoparticle Res.* 8, 761–767, 2006a.

Ma, W. and Fang, Y., "Experimental (SERS) and theoretical (DFT) studies on the adsorption of p-, m-, and o-nitroaniline on gold nanoparticles", *J. Colloid Interface Sci.* 303, 1–8, 2006b.

Özkan, A.E., Hümik Madde Esaslı Monolitik Kriyojellerin Hazırlanması ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 2016.

Perçin, I., Khalaf, R., Brand, B., Morbidelli, M. and Gezici, O., "Strong cation-exchange chromatography of proteins on a sulfoalkylated monolithic cryogel", *J. Chromatogr. A* 1386, 13–21, 2015.

Plieva, F.M., Galaev, I.Y. ve Mattiasson, B., "Macroporous gels prepared at subzero

temperatures as novel materials for chromatography of particulate-containing fluids and cell culture applications", *Journal of Separation Science* 30, 1657–1671, 2007.

Plieva, F.M., Savina, I.N., Deraz, S., Andersson, J., Galaev, I.Y. and Mattiasson, B., "Characterization of supermacroporous monolithic polyacrylamide based matrices designed for chromatography of bioparticles", *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 807, 129–137, 2004.

Salam, M.A., "Adsorption of nitroaniline onto high surface area nanographene", *J. Ind. Eng. Chem.* 28, 67–72, 2015.

Sargin, İ., Arslan, G. and Erzenin, M., "Interactions of bovine serum albumin with humic acid – Cu ( II ) aggregates in poly ( hydroxyethylmethacrylate ) cryogel column", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 63, 101–106, 2016.

Saupe, A., "High-rate biodegradation of 3-and 4-nitroaniline", *Chemosphere* 39, 2325–2346, 1999.

Scatchard, G., "The Attractions of Proteins for Small Molecules and Ions", *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51, 660–672, 1949.

Seki, H. and Suzuki, A., "Adsorption of Heavy-Metal Ions Onto Insolubilized Humic-Acid", *J. Colloid Interface Sci.* 171, 490–494, 1995.

Seki, H., Suzuki, A. and Kashiki, I., "Adsorption of lead ions on immobilized humic acid", *J. Colloid Interface Sci.* 134, 59–65, 1990.

Tarasevich, Y.I., "Porous structure and adsorption properties of natural porous coal", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 176, 267–272, 2001.

Tipping, E., "Cation Binding by Humic Substances", *Cambridge University Press*, West Nyack, NY, USA, 2002.

Vinod, V.P. and Anirudhan, T.S., "Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay", *Water. Air. Soil Pollut.* 150, 193–217, 2003.

Wang, H., Jiang, H., Song, N., Liu, X. and Jia, Q., "Application of cloud point methodology to the determination of nitroanilines in natural water", *Korean J. Chem.*

*Eng.* 31, 2261–2265, 2014.

Wang, L., Shen, S., He, X., Yun, J., Yao, K. and Yao, S.J., "Adsorption and elution behaviors of bovine serum albumin in metal-chelated affinity cryogel beds", *Biochem. Eng. J.* 42, 237–242, 2008.

Wang, Y., Zhang, Y.N., Zhao, G., Wu, M., Li, M., Li, D., Zhang, Y. and Zhang, Y., "Electrosorptive photocatalytic degradation of highly concentrated p-nitroaniline with TiO<sub>2</sub> nanorod-clusters/carbon aerogel electrode under visible light", *Sep. Purif. Technol.* 104, 229–237, 2013.

Warnerschmid, D., Hoshi, S. and Armstrong, D.W., "Removal of Organic-Compounds from Water Via Cloud-Point Extraction with Permethy Hydroxypropyl-Beta-Cyclodextrin", *Sep. Sci. Technol.* 28, 1009–1018, 1993.

Xiao, G., Wen, R., Wei, D. and Wu, D., "Effects of the steric hindrance of micropores in the hyper-cross-linked polymeric adsorbent on the adsorption of p-nitroaniline in aqueous solution", *J. Hazard. Mater.* 280, 97–103, 2014.

Xiao, P., Bao, C., Jia, Q., Su, R., Zhou, W. and Jia, J., "Determination of nitroanilines in hair dye using polymer monolith microextraction coupled with HPLC", *J. Sep. Sci.* 34, 675–680, 2011.

Xu, D., Gu, C., and Chen, X., "Adsorption and Removal of Acid Red 3R from Aqueous Solution Using Flocculent Humic Acid Isolated from Lignite", *Procedia Environ. Sci.* 18, 127–134, 2013.

Yao, K., Yun, J., Shen, S., Wang, L., He, X. and Yu, X., "Characterization of a novel continuous supermacroporous monolithic cryogel embedded with nanoparticles for protein chromatography", *J. Chromatogr. A* 1109, 103–110, 2006.

Zhu, L., Lou, B., Yang, K. and Chen, B., "Effects of ionizable organic compounds in different species on the sorption of p-nitroaniline to sediment", *Water Res.* 39, 281–288, 2005.

## ÖZ GEÇMİŞ

Kadir ŞENLİK, 26.06.1984 tarihinde Niğde’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Niğde’nin Bor ilçesinde tamamladı. 2003 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden Temmuz 2007’de mezun oldu. 2010 yılından bu yana ALKA San. İnş. ve Tic. A.Ş. ‘de kimyager olarak çalışmaktadır. 2008 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Evli ve 2 çocuk babasıdır.



