

T.C.
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİKA DESTEKLİ POLİ (2-AMİNOFENOL)' ÜN SENTEZİ VE BOYAR
MADDELERİ ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Aykut DAŞDEMİR

DANIŞMAN: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2018

KİLİS

TEZ ONAYI

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU danışmanlığında, Aykut DAŞDEMİR tarafından hazırlanan " **Silika Destekli Poli(2-Aminofenol)'ün Sentezi ve Boyar Maddeleri Adsorplama Özelliklerinin Araştırılması**" adlı tez çalışması 25/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

**Unvanı, Adı Soyadı
(Kurumu)**

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
(Gaziantep Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD)

Üye

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU
(Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD)

Üye

Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ
(Kilis 7 Aralık Üniv. Muallim Rifat Eğitim Fak. Fen
Bilgisi Eğitimi ABD)

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ... /... / 2018 tarih ve ... /... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Dr. Öğr. Üy. Hülya DEDE

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİLİKA DESTEKLİ POLİ (2-AMİNOFENOL)'ÜN SENTEZİ VE BOYAR MADDELERİ ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Aykut DAŞDEMİR

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Haziran, 2018, Sayfa: 73

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Bu çalışmada silika destekli poli(2-aminofenol) başarılı bir şekilde sentezlendi. Sentezlenen polimer NMR, SEM, FTIR, UV-Vis, TG-DTA ve DTG ile karakterize edildi. Silika destekli poli(2-aminofenol), sulu çözeltiden metilen mavisi ve malaşit yeşili boyar maddelerinin adsorpsiyonu için bir adsorbent olarak kullanıldı. Ayrıca desorpsiyon, izoterm ve termodinamik çalışmalarda gerçekleştirildi. Adsorpsiyon üzerine, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelendi. Malaşit yeşili ve metilen mavisi adsorpsiyonunun artan konsantrasyon ve pH ile arttığı görüldü. Artan sıcaklık ile adsorpsiyonunun malaşit yeşili için azaldığı, metilen mavisi için ise arttığı belirlendi. Tüm deneysel şartlar altında maksimum adsorpsiyonun % 54 ve % 100 arasında olduğu belirlendi. Metilen mavisi için; 0,1 N NaOH, 0,1 N H₂SO₄ ve saf suda desorpsiyonun olmadığı gözlemlendi. 0,1 N HCl de ise desorpsiyonun çok çok düşük olduğu yani % 0,27 olduğu görüldü. Desorpsiyonun % 50 asetik asit-su (v/v) ile % 28,83 olduğu ve % 50 formik asit-su (v/v) ile % 21,68 olduğu belirlendi. Malaşit yeşili için ise 0,1 N NaOH, 0,1 N H₂SO₄, 0,1 N HCl ve saf suda desorpsiyonun çok düşük olduğu görüldü. Desorpsiyonun % 50 asetik asit-su (v/v) ile % 82,51 olduğu ve % 50 formik asit-su (v/v) ile % 38,45 olduğu belirlendi. İzoterm incelemelerine göre, her iki boya için adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu görüldü. Termodinamik

sonuçlardan her iki boya için adsorpsiyonun ΔG^0 değerlerinin negatif olduğu görüldü. ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin metilen mavisi için pozitif, malaşit yeşili için negatif olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Silika destekli poli(2-aminofenol), polimer, malaşit yeşili, metilen mavisi, adsorpsiyon, desorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon termodinamiği.



ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS OF SILICA BASED POLY(2-AMINOPHENOL) AND INVESTIGATION OF ITS ADSORPTIVE PROPERTIES OF DYES

Aykut DAŞDEMİR

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Sciences

Chemistry Program

June, 2018, Page: 73

Supervisor: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Silica-supported poly (2-aminophenol) was successfully synthesized in this work. The synthesized polymer was characterized by NMR, SEM, FTIR, UV-Vis, TG-DTA and DTG. Silica-based poly (2-aminophenol) was used as an adsorbent for the adsorption of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. Effects of the initial dye concentration, the solution pH and temperature on the adsorption were studied as a function of contact time. It was determined that the adsorption increased with increasing concentration and pH for malachite green and methylene blue. It was determined that adsorption decreased with increasing temperature for malachite green and increased for methylene blue. Under all experimental conditions, the maximum adsorption was determined to be between 54% and 100%. For Methylene blue, desorption was not observed in 0.1 N NaOH, 0.1 N H₂SO₄ and pure water. The desorption was seen to be very low (ie, 0.27%) in 0.1 N HCl. Desorption was determined to be 28.83% with 50% acetic acid-water (v / v) and 21.68% with 50% formic acid-water (v / v). For malachite green, the desorption was seen to be very low in 0,1 N NaOH, 0,1 N H₂SO₄, 0,1 N HCl and pure water. The desorption was determined to be 82.51% with 50% acetic acid-water (v / v) and 38.45% with 50% formic acid-water (v / v). According to isotherm studies, it was seen that the adsorption obeyed the Langmuir and Freundlich model for both dyes. From the thermodynamic results it was seen that the

values of ΔG^0 of the adsorption were negative for both dyes. The values of ΔH^0 ve ΔS^0 were determined to be positive for methylene blue, and negative for malachite green.

Key words: Silica supported poly (2-aminofenol), polymer, malachite green, methylene blue, adsorption, desorption, adsorption isotherm, adsorption thermodynamic.



TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesi, çalışmanın yürütülmesi ve yazım aşamasında büyük desteklerini gördüğüm, bilgi ve birikiminden istifade ettiğim danışman hocam sayın Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU' na,

Polimer sentezinde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Esin İSPİR ve Doç. Dr. Hacı Ökkeş DEMİR' e,

NMR çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR' a,

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Evrim BARAN' a, ayrıca bütün kimya bölümü hocalarıma,

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme,

Teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 2014/01/LTP/01 nolu BAP tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler birimine teşekkürlerimi sunarım.

Aykut DAŞDEMİR

KİLİS
Haziran 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	2
2.1. Polimer Türleri.....	2
2.2. Polimerin Sınıflandırılması.....	4
2.2.1. Yapılarına göre	4
2.2.2. Zincir şekillerine göre	4
2.2.3. Monomer çeşitlerine göre.....	4
2.2.4. Kaynağına göre.....	5
2.2.5. Isıl davranışlarına göre.....	5
2.2.6. Sentez yöntemine Göre.....	6
2.3. Fenoller	11
2.4. Polifenoller	12
2.5. Adsorpsiyon	14
2.5.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	16
2.5.1.1. Adsorbentin Tanecik Boyutu ve Yüzey Alanı	16
2.5.1.2. Adsorbent ve Adsorbatın Çözünürlüğü.....	16
2.5.1.3. Çözelti pH'sı.....	17
2.5.1.4. Karıştırma hızı.....	17

2.5.1.5. Sıcaklık.....	17
2.5.2 Adsorpsiyon İzotermi17	17
2.5.2.1. Langmuir İzotermi.....	18
2.5.2.2. Freundlich İzotermi	19
2.5.3. Adsorpsiyon Termodinamiği	19
2.6. Önceki Çalışmalar	20
3. MATERYAL VE METOT.....	28
3.1. Materyal.....	28
3.1.1. Deneylede kullanılan kimyasal maddeler	28
3.1.2. Deneylede kullanılan boyar maddenin özellikleri.....	28
3.1.3. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	30
3.1.4. Deneylede Kullanılan Aletler.....	31
3.2. Metot.....	31
3.2.1. Polimerin sentezlenmesi.....	31
3.2.2. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deneyleleri.....	36
3.2.3. Polimer tarafından adsorplanan boyar madde miktarlarının hesaplanması.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Polimerin Karakterizasyonu	38
4.1.1. SEM Analizi	38
4.1.2. FT-IR Analizi	41
4.1.3. ¹ H-NMR Spektrumu.....	42
4.1.4. TG-DTA ve DTG Eğrileri	44
4.2. Polimer Üzerine Boyar Madde Adsorpsiyonu	46
4.2.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi	46
4.2.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	46

4.2.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi	48
4.2.4. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	52
4.3. Desorpsiyon	55
4.4. İzoterm İncelemeleri	58
4.5. Termodinamik İncelemeler.....	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
6. KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

b	Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg)
C_{ads}	Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_t	Herhangi bir zamanda adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
C_o	Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
m	Silika destekli polimerin gram miktarı (g)
k	Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
M_a	Boyar maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
mg	Miligram
mL	Mililitre
n	Adsorpsiyon şiddeti
nm	Nanometre
Q_o	Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g)'dir.
q_t	Silika destekli polimerin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
PET	Poli(etilen teraftalat)
V	Boyar madde çözeltisinin kullanılan hacmi (L)
x	Adsorplanan boyar maddenin kütlesi (mg)
λ	Boyar maddenin gösterdiği dalga boyu (nm)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimer adının türetilmesi	3
Şekil 2.2. Hidrojen peroksitin radikalleşmesi	6
Şekil 2.3. Benzoil peroksitin radikalleşmesi	7
Şekil 2.4. Katyonik polimerleşme	7
Şekil 2.5. Anyonik polimerleşme	7
Şekil 2.6. Tipik bir kondenzasyon polimerizasyon mekanizması	8
Şekil 2.7. Etilen glikol diasetat oluşum mekanizması	9
Şekil 2.8. Bir diol ve bir dikarboksilik asitten poliester oluşumu	9
Şekil 2.9. Poliesterin oluşum mekanizması	10
Şekil 2.10. Fenol sentezine örnekler	12
Şekil 2.11. Fenolün suda iyonlaşması	13
Şekil 2.12. Fenoksi radikallerin oluşum mekanizması	13
Şekil 2.13. Fenoksi radikallerinden polifenol polimerlerinin oluşum mekanizması	13
Şekil 2.14. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi	14
Şekil 3.1. Malaşit yeşilinin kimyasal yapısı	28
Şekil 3.2 Metilen mavi boyasının kimyasal yapısı	30
Şekil 3.3. Poli(2-aminofenol)'ün sentez düzeneği	32
Şekil 3.4. Poli(2-aminofenol)'ün sentez reaksiyonu	33
Şekil 3.5. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün sentez düzeneği	34
Şekil 3.6. Klorlu aktifleştirilmiş silika jelin sentez reaksiyonu	35
Şekil 3.7. Silika destekli poli(2-aminofenol) sentez reaksiyonu	35
Şekil 4.1. Silika jel	38
Şekil 4.2. Klorla aktifleştirilmiş silika jel	39
Şekil 4.3. Poli(2-aminofenol)	39
Şekil 4.4. Silika destekli poli(2-aminofenol)	40
Şekil 4.5. Silika destekli poli(2-aminofenol)'de metilen mavisinin adsorpsiyonu	40
Şekil 4.6. Silika destekli poli(2-aminofenol)'de malaşit yeşilinin adsorpsiyonu	41
Şekil 4.7. FTIR spektrumları; a) Aktifleştirilmiş silika jel, b) Klorlu aktifleştirilmiş silika jel, c) Poli(2-aminofenol), d) Silika destekli poli(2-aminofenol)	42
Şekil 4.8. Poli(2-aminofenol)'ün ¹ H-NMR spektrumu	43
Şekil 4.9. 2-aminofenol'ün ¹ H-NMR spektrumu	43

Şekil 4.10. Aktifleştirilmiş silika jel TG-DTA ve DTG eğrileri	44
Şekil 4.11. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün TG-DTA ve DTG eğrileri	45
Şekil 4.12. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (T:20 ⁰ C, pH:4,5, w/V: 0,04 g/20 mL)	47
Şekil 4.13. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (T:50 ⁰ C, pH:9, w/V: 0,04 g/20 mL)	47
Şekil 4.14. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi (Co = 25 mg/L T:20 ⁰ C, w/V: 0,04 g/20 mL)	49
Şekil 4.15. Her bir pH da silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin maksimum adsorpsiyonu (Co = 25 mg/L, T:20 ⁰ C, w/V: 0,04 g/20 mL)	50
Şekil 4.16. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi (Co = 25 mg/L, T:20 ⁰ C, w/V: 0,04 g/20 mL)	50
Şekil 4.17. Her bir pH da Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin maksimum adsorpsiyonu (Co = 25 mg/L, T:20 ⁰ C, w/V: 0,04 g/20 mL)	51
Şekil 4.18. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH:4,5, w/V: 0,04 g/20 mL)	52
Şekil 4.19. Her bir sıcaklıkta silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin maksimum adsorpsiyonu (pH:4,5, w/V: 0,04 g/20 mL)	53
Şekil 4.20. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH:9, w/V: 0,04 g/20 mL)	54
Şekil 4.21. Her bir sıcaklıkta silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin maksimum adsorpsiyonu (pH:9, w/V: 0,04 g/20 mL)	55
Şekil 4.22. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyinden malaşit yeşilinin desorpsiyonu (T:20 ⁰ C, w/V: 0,02 g/10 mL)	56
Şekil 4.23. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyinden metilen mavisinin desorpsiyonu (T:20 ⁰ C, w/V: 0,02 g/10 mL)	57
Şekil 4.24. Malaşit yeşilinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	58
Şekil 4.25. Metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	59
Şekil 4.26. Malaşit yeşilinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	60
Şekil 4.27. Metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	60
Şekil 4.28. Malaşit yeşili adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği.....	62
Şekil 4.29. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Malaşit yeşilinin fizikokimyasal özellikleri	29
Çizelge 3.2 Metilen mavisinin fiziksel özellikleri	30
Çizelge 4.1. Malaşit yeşili için Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri	61
Çizelge 4.2. Metilen mavisi için Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri	61
Çizelge 4.3. Malaşit yeşilinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyon un termodinamik parametreleri	62
Çizelge 4.4. Metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyon un termodinamik parametreleri	63



1. GİRİŞ

Polimerler, büyük moleküllerden oluşmuş maddelerdir. Polimerler; hafif, ucuz, kolay şekillendirilebilen maddeler olduğu için çok çeşitli yerlerde kullanıma uygundur. İnert ve korrozyona dayanıklı olduğu için çabuk çabuk bozulma ve dağılmaya uğramazlar. İşte bu özelliğinden dolayı polimerler yalnızca kimyacıların değil; makinacılar, tekstil, endüstri gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (Saçak, 2008).

Polimerik maddeler doğal, sentetik ve yarı sentetik olarak bulunabilmektedir. Doğal polimer maddeler yediğimiz yiyeceklerde, giydiğimiz giyeceklerde, oturduğumuz yapıtlarda, kullandığımız taşıtlarda bulunur ve temel öğeleridir. Bu temel öğelere yün, pamuk, kauçuk, deri, ağaç gibi doğal polimerleri örnek olarak verilebilir. Doğal organik polimerler; selüloz, reçine, proteinler vb. gibi bileşiklerden ibaret olup yapıları son derece karmaşık moleküllerden oluşur. Ayrıca cam, çelik, beton, çimento gibi anorganik polimerler de bulunmaktadır.

Hammadde azlığından, bu hammaddelerin işlenmesindeki zorluklar, ve işlendiğinde talebi karşılamamasından doğan sebepler, ürünlerin mekanik ve fiziksel özelliklerindeki yetersizlikleri ve diğer dezavantajlarından dolayı bu doğal polimerlerin yerini yarı sentetik ve sentetik polimerlere bırakmışlardır.

Tamamen ilk sentetik polimer olan fenol-formaldehit reçineleri ise 1907'de Baekeland tarafından sentezlenmiştir. Bu reçineler Bakelit adıyla anılmıştır ve telefon ahizeleri gibi birçok plastik parçanın üretiminde kullanılmıştır.

Yakın zamanda özellikle poliamid, poliarilamidler, polifenilen gibi üretilen önemli plastikler yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip maddelerdir. Polimerik maddeler yoğunluğu düşük, yüksek ısı özelliği, yalıtkanlık özelliği, korrozyona karşı dirençlilik ve üstün mekanik özelliklerinin yanında düşük fiyatla üretilmelerinden dolayı günlük hayatımızda önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu polimerik maddeler kullanılarak endüstrinin temel maddelerine dönüştürülmekte ve bu sayede istifade edilmektedir (Demir, 2000; Pişkin, 1987).

Ayrıca, polifenoller, optoelektronik (Iwan ve Sek, 2008; Sharma ve ark., 1996) yarı iletken (Mamedov ve ark., 1997), antistatik (Ragimov ve ark., 1997) malzemelerin yapılması gibi bir çok alanda uygulama alanı bulmaktadır. Polifenoller, enzimatik polimerizasyon metodu (Akkara ve ark., 1991; Kobayashi ve Higashimura, 2003), oksidatif polikondenzasyon metodu (Mart, 2006) ve altın iyonlarının altın atomlarına indirgenmesi (Hamamoto ve ark., 2009) gibi değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Oksidatif polikondensasyon yöntemi, süstitüe fenoller ve anilin türevlerinin bir araya gelmesi ile polimerleşme gerçekleşir. Bu metod çeşitli alanlardaki araştırma gruplarının bir hedefi haline gelmiştir (Mamedov ve ark., 1997; Ragimov ve ark., 1997; Mart, 2005; Demir ve ark.,2006; Vural ve ark., 2006).

2. TEORİK BİLGİ

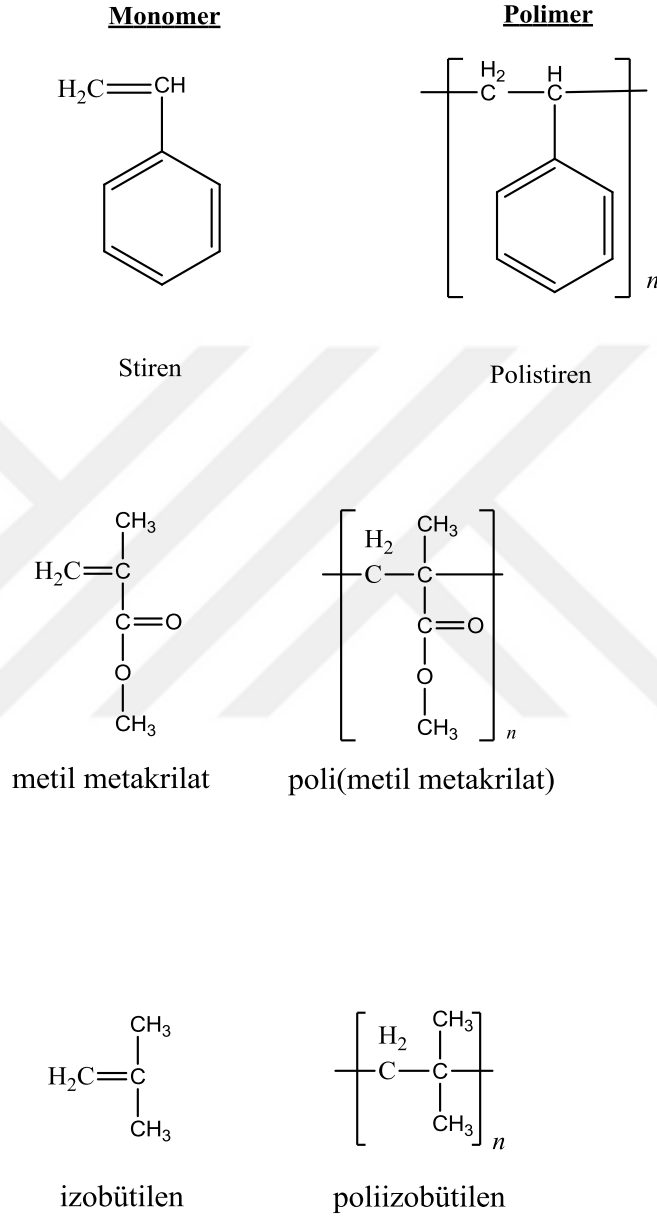
2.1. Polimer Türleri

Monomerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlı küçük mol kütleli kimyasal bileşiklerdir. Monomerler polimerizasyon reaksiyonları ile polimere dönüşürler (Saçak, 2004). Polimerler, az yada çok sayıda monomerin kimyasal bağ oluşturmak suretiyle bir araya gelmesiyle oluşurlar. Az sayıda monomerlerin oluşturduğu polimer düşük molekül ağırlıklı, çok sayıda monomerlerin oluşturduğu polimer ise yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Pişkin, 1987). En küçük polimer türü, tek bir monomer türünden oluşan homopolimerdir. Molekül ağırlığı 500-600 civarında olan düşük molekül ağırlıklı polimerlere oligomer denir. Molekül ağırlığı 10^6 ve üzerinde olan yüksek molekül ağırlıklı polimerlere yüksek polimer denir.

Organik polimerler başta karbon, hidrojen, oksijen ve halojen atomu yapılarında bulunur. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler 'homozincir', farklı atom türlerinden meydana gelmiş ise 'heterozincir' polimerler olarak isimlendirilir.

Başta karbon, hidrojen, oksijen ve halojen atomu yapılarında bulunduran polimerler organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplarda alifatik ve aromatik gibi

sınıflandırılabilirler. Aşağıdaki Şekil 2.1.'de olduğu gibi tekrarlanan grubun kimyasal adının önüne 'poli' ön eki getirilerek hangi polimer ise o polimerin adı türetilir (Saçak, 2004).



Şekil 2.1. Polimer adının türetilmesi.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin farklı özelliklerinden dolayı çeşitli sınıflandırmalar yapılmaktadır (Saçak, 2008).

Bu sınıflandırmaların bazıları aşağıda verilmiştir.

2.2.1. Yapılarına göre:

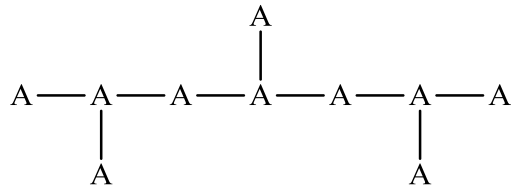
- a) Organik polimerler
- b) İnorganik polimerler

2.2.2. Zincir şekillerine göre:

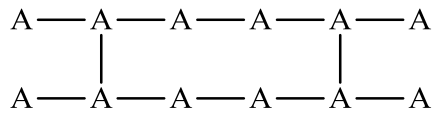
- a) Düz zincirli (Lineer) polimerler



- b) Dallanmış polimerler



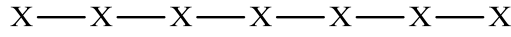
- c) Ağ yapılı polimerler



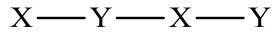
2.2.3. Monomer çeşitlerine göre:

- a) **Homopolimerler:** Tek bir monomerin kovalent bağ sonucu bir araya gelmesi ile

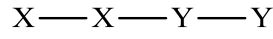
polimerleşme oluşmasına denir.



b) Kopolimerler: İki farklı monomerin bir araya gelmesi ile elde edilirler. Bunlar da üç çeşittir. Ardışık, blok ve rastgele kopolimerler.



ardışık



blok



rastgele

c) Terpolimerler: Üç farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.



2.2.4. Kaynağına göre:

- a) Doğal polimerler
- b) Sentetik polimerler

2.2.5. Isıl davranışlarına göre:

- a) Termoplastik polimerler
- b) Termosetting polimerler

Termoplastikler ise bunlar doğrusal yapıdadırlar. Isı ve basınç altında yumuşar, akarlar bundan dolayı farklı yapılara şekillendirilebilirler. Her zaman eritilip şekil verilebilir. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir. Onun için “çözücü döküm” gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler. Polimerler son kullanılış yerlerine göre de plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar ve yapıştırıcılar olmak üzere beş ayrı grupta incelenirler (Koyuncu, 2003).

Termosetler ise çapraz bağlı olmasından dolayı çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildi mi ondan sonra ne çözünür nede eritmekle şekillendirilemezler.

2.2.6. Sentez yöntemine göre:

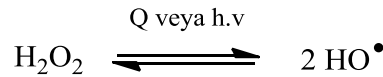
Polimerler sentez yöntemlerine göre iki gruba ayrılır.

- a) Katılma polimerleri
- b) Kondenzasyon polimerleri (Basamaklı Polimerizasyon)

a) Katılma polimerleri

Moleküldeki ikili veya üçlü bağlarından birinin açılarak moleküllerin birbirine zincirleme bağlanması sonucu polimer oluşmasına katılma polimerleşmesi denir. Katılma polimerleşmeleri ise serbest radikal, anyonik ve katyonik ile elde edilebilir. Bu reaksiyonlarda oluşan polimerlerin temel molekülünün kaba formülü ile monomerin kaba formülü aynıdır.

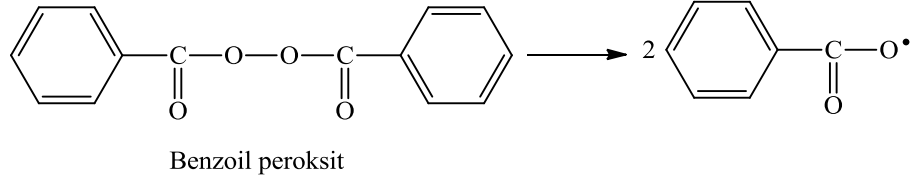
Serbest radikal polimerleşmesi ısı veya ışık ortamında serbest radikal üretilir. Ve üretilen bu serbest radikaller başlatıcı olarak kullanılır ve reaksiyonun polimerleşmesi sağlanır. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi.



Şekil 2.2. Hidrojen peroksitin radikalleşmesi

En çok bilinen serbest radikal polimerleşmesi başlatıcıları peroksitler, hidroperoksitler ve bazı azo bileşiklerdir. Örneğin Şekil 2.3’de benzoil peroksitin radikalleşmesi gösterilmektedir.

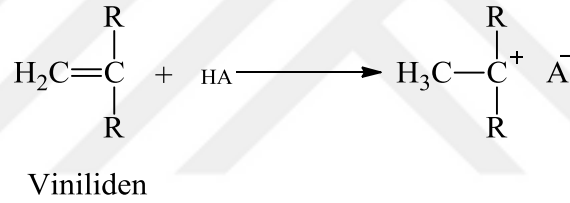
Serbest Radikal



Şekil 2.3. Benzoil peroksitin radikalleşmesi

Katyonik polimerleşmesinde, genellikle karbonyum katyonu üzerinden gerçekleştirilir. Fridel-Grafts katalizörleri (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4) kuvvetli asitler (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4) kullanılır. Şekil 2.4'te vinilidenin kaba olarak katyonik polimerleşmesi görülmektedir.

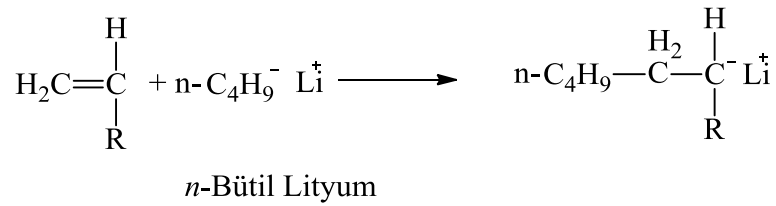
Katyonik



Şekil 2.4. Katyonik polimerleşme

Anyonik polimerleşmede, karbanyon oluşturmak üzere Na, NaH, LiH gibi anyonik katalizörler kullanılır. Stiren, akrilonitril, metilmetakrilat, NaNH_2 katalizörü ortamında anyonik olarak polimerleştirilir. Şekil 2.5'de monomerin n-bütillityum ile anyonik polimerleşmesi görülmektedir.

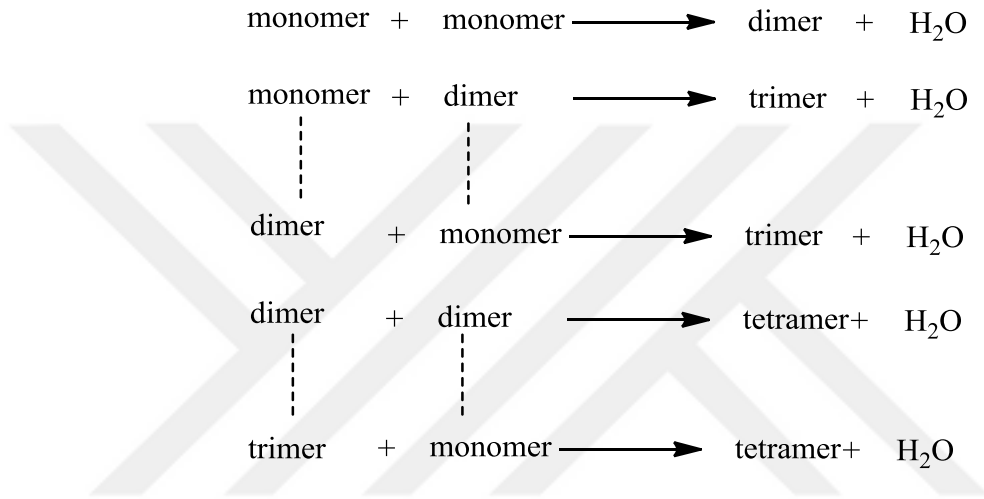
Anyonik



Şekil 2.5. Anyonik polimerleşme

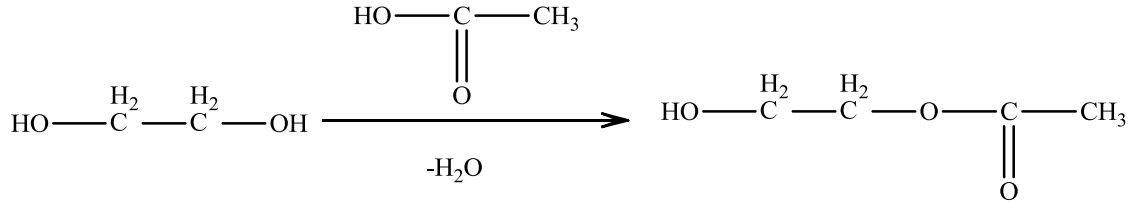
b) Kondenzasyon Polimeri (Basamaklı polimerizasyon)

Kondenzasyon polimeri “basamaklı polimerizasyon” olarak da tanımlanır. Bu tür polimerizasyonda önce monomerler oluşur, sonra iki monomerin birleşmesiyle dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir, trimerler oluşur ve böylece basamak basamak oluşan polimerin zincir boyu uzar.

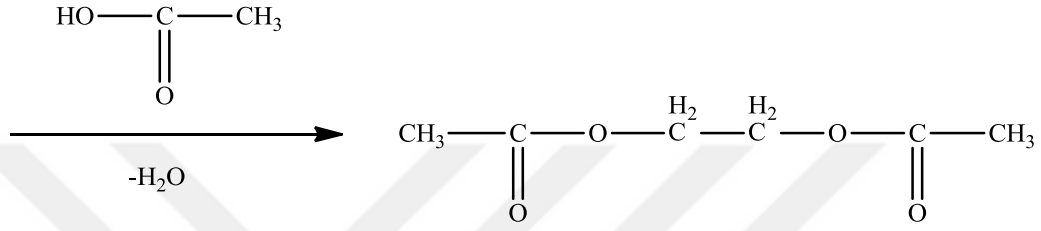


Şekil 2.6. Tipik bir kondenzasyon polimerizasyon mekanizması

Kondenzasyon polimerleri $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ gibi en az iki fonksiyonel grup içeren monomerlerin aralarından H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla oluşurlar. Buna Şekil 2.7’ de gösterilen bifonksiyonel olan etilen glikol ve asetik asit arasındaki kondenzasyon tepkimesi örnek olarak verilebilir.



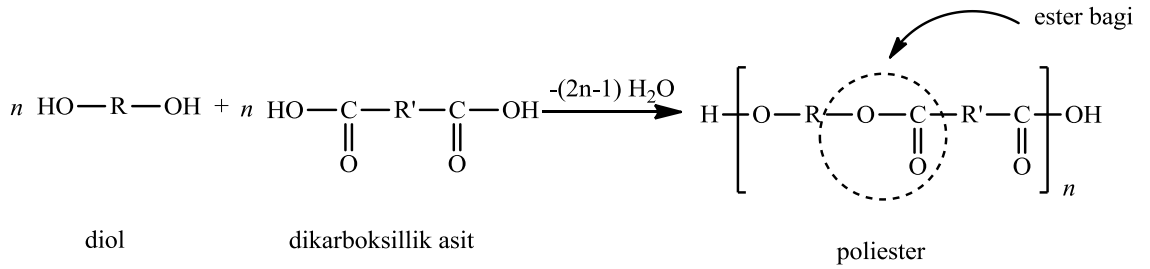
etilen glikol



etilen glikol diasetat

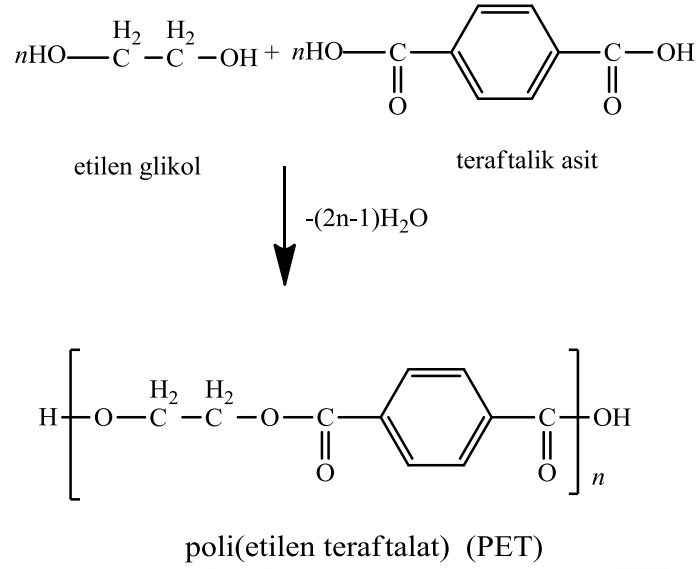
Şekil 2.7. Etilen glikol diasetat oluşum mekanizması

Eğer her ikisinde bifonksiyonel grup olarak seçilirse, bir diol ve bir dikarboksilik asitten poliester oluşumu Şekil 2.8' deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.8. Bir diol ve bir dikarboksilik asitten poliester oluşumu

Örneğin, Etilen glikol ile tereftalaik asitten poli(etilen tereftalat) (PET) oluşumu Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Poliesterin oluşum mekanizması

Polikondensasyon polimerizasyon reaksiyonları hakkında bazı bilgiler aşağıda belirtilmiştir. Bunlar;

1. Polikondensasyon reaksiyonlarında ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona sokulabilir.
2. Bu reaksiyonlarda yüksek mol kütleli polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
3. Polikondensasyon reaksiyonlarında sürekli monomer birleştikleri için dolayısıyla mol kütlesi devamlı artar. Reaksiyon, polimerler en son boylarına ulaşıncaya kadar devam eder.
4. Polikondensasyon reaksiyonlarının başlangıcında monomerler tükenir. Oluşan bu polimerlerin polimerleşme derecesi 10 olursa ortamda % 1'den az monomer kalmış demektir.
5. Polikondensasyon reaksiyonlarının herhangi bir anında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Eğer, polikondensasyon reaksiyonu oksijenli ortamda gerçekleşirse buna oksidatif polikondensasyon denir. Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

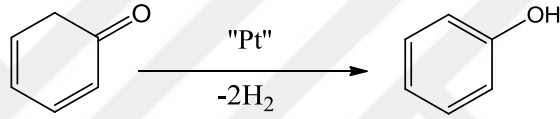
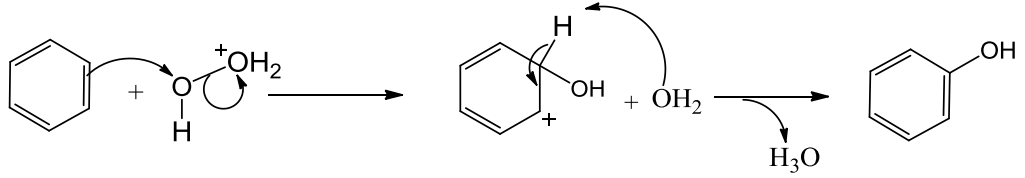
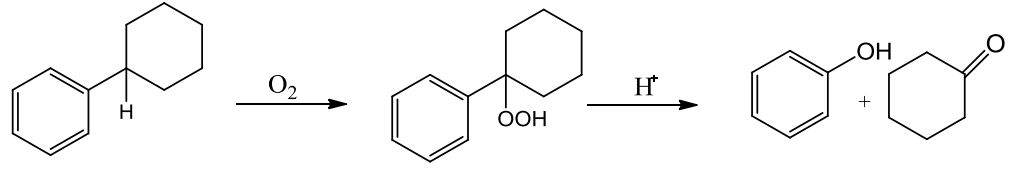
- Oksidatif polikondensasyon tepkimeleri, aromatik bileşiklerle gerçekleşmektedir ve yükseltgen kullanılma zorunluluğu vardır.
- Oksidatif polikondensasyon tepkimelerinde elektron verici yan gruplar monomerin daha çok aktif olmasını sağlar ve bu sayede polimerin verimi yükselir.
- Reaksiyonu ilerlerken yapıdan, H₂O ve HCl vb. küçük moleküllü maddeler ayrılır.
- Oksidatif polikondensasyon tepkimeleri tersinmezdir. Bu yüzden fonksiyonel gruplarla reaksiyona girmezler.

Bu özelliklerden dolayı oksidatif polikondensasyon tepkimeleri bazı yönleriyle katılma, bazı yönleriyle ise polikondensasyon reaksiyonlarına benzer özellikler göstermektedir. Bu nedenle reaksiyon bilimsel kaynaklarda, oksidatif polikondensasyon veya oksidatif polimerizasyon olarak iki şekilde de isimlendirilmektedir.

2.3. Fenoller

Fenoller yapısında fonksiyonel grubu bulundurur. Fenoller çok çeşitli doğal ürünlerde bulunur. Anti-oksidanlar, sentetik ara ürünlerinde, asitte, polimer formlarında, hidrojen bağlarında ve çok çeşitli reaksiyonlara maruz kalarak görev yaparlar. Fenoller, çok sayıda biyolojik aerobik organizma ve organik materyallerin oksidatif bozunmasını engelleyen önemli bir antioksidantlar sınıfını oluşturur. İnsan kan plazmasında, E vitamininin bir bileşeni olarak bilinen tokoferoller, zarar veren peroksi radikallerini (ROO[•]) yakalayabilmesi bugüne kadarki en etkili fenol türevidir olduğu kanıtlanmıştır (Rappoport, 2003).

Fenollerin oluşum mekanizması Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

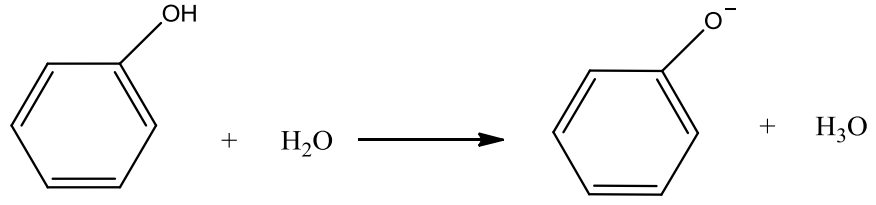


Şekil 2.10. Fenol sentezine örnekler

2.4. Polifenoller

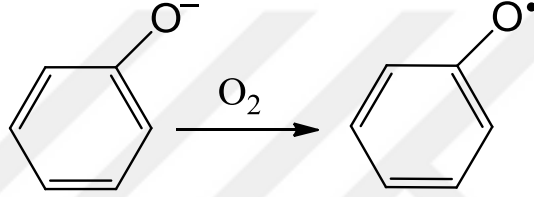
Son yıllarda poliarilenlerin erime ve çözünme özellikleri gösterecek toluen, dimetoksi benzen ve naftalin gibi türevleri üzerinde yapılan araştırmaların sayısı oldukça dikkat çekicidir. Polifenoller, poliarilen polimerlerinin bir grubunu oluşturmaktadır. Polifenoller, elektrokimyasal hücrelerde kullanılması, paramagnetizma ve yarı iletkenlik özellik göstermeleri bakımından bazı yararlı özelliklere sahiptir. Bu nedenle polifenoller geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Wu ve ark., 2010).

Fenoller Şekil 2.11' de görüldüğü gibi suda iyonlaşır ve fenolat anyonlarına dönüşür.



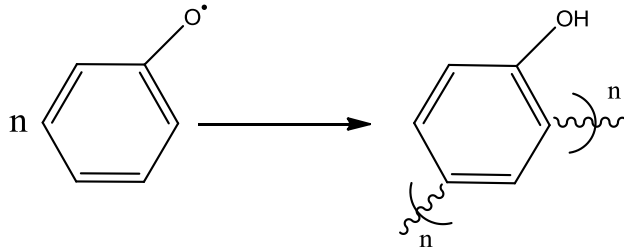
Şekil 2.11. Fenolün suda iyonlaşması

Oluşan fenolat anyonları, oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında fenoksi-radikallere dönüşmektedir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Fenoksi radikallerin oluşum mekanizması

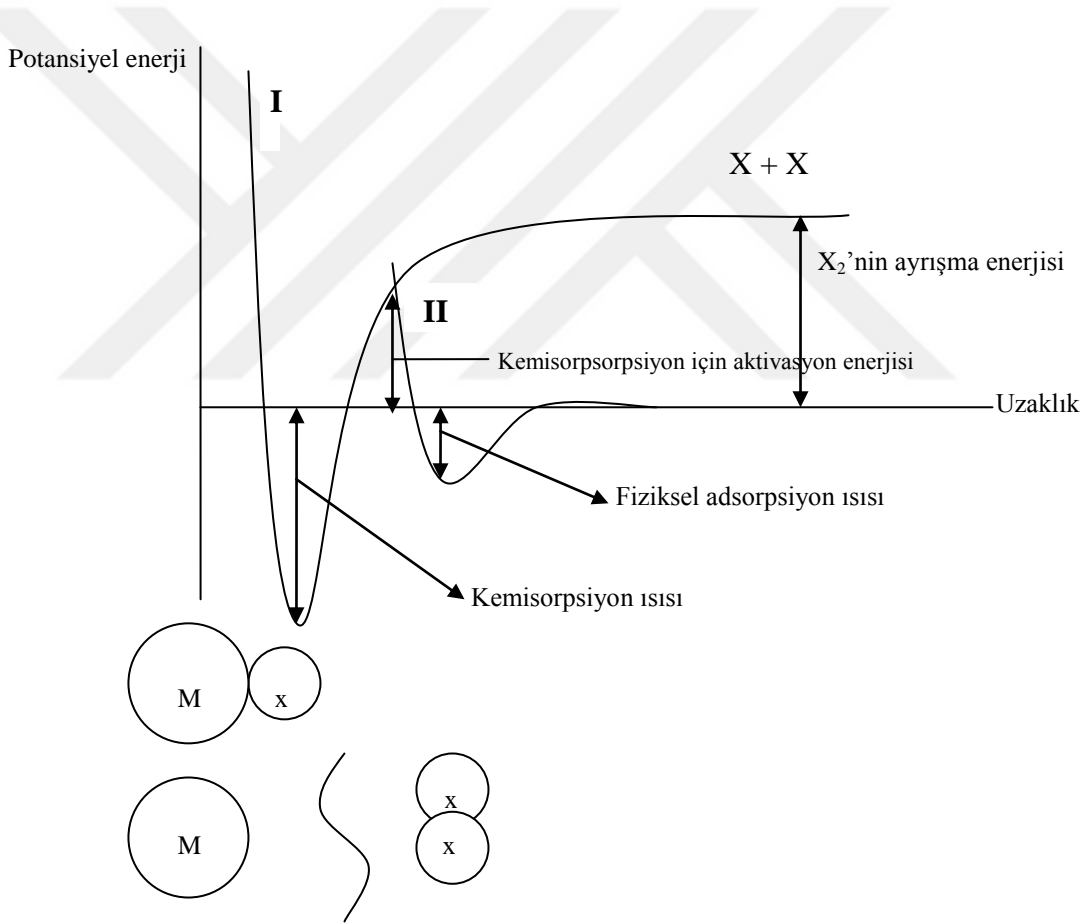
İkinci basamakta fenoksi-radikalleri birleşerek fenol-fenoksi radikallere dönüşmekte ve bu yeni radikaller de birbirleriyle birleşerek trimer ve tetramer oluşturmaktadırlar. Sonraki basamaklarda ise polimerler meydana gelmektedir. Polimerin oluşum mekanizması Şekil 2.13' de verilmiştir.



Şekil 2.13. Fenoksi radikallerinden polifenol polimerlerinin oluşum mekanizması

2.5. Adsorpsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı madde yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Katıya (tutucu maddeye) ‘adsorbent’, adsorbent yüzeyine tutunan maddeye ise ‘adsorbat’ denir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için yüzeyde konsantrasyon değişmesi olarak ta isimlendirilir. Yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki grupta incelenir. Fiziksel adsorpsiyona fisisorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona ise kemisorpsiyon denmektedir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona ait potansiyel enerji diyagramı Şekil 2.14’ te gösterilmiş olup bunlarla ilgili bilgiler aşağıda açıklanmıştır (Smith, 1981).



Şekil 2.14. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi

Şekil 2.14’ te diatomik yapıdaki olan bir M_2 gazının metal üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona maruz kaldığı görülmektedir. Kimyasal adsorpsiyona I-eğrisi işaret

etmekte, fiziksel adsorpsiyona ise II-eğrisi işaret etmektedir. I ve II-eğrilerinin kesim noktaları ise kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan yani fiziksel adsorpsiyondan kimyasal adsorpsiyona geçerken veya tam tersi bir durum söz konusu olduğunda enerjide herhangi bir eşitsizlik olmaksızın geçebilir. Diatomik gazın ayrışması kimyasal adsorpsiyon varlığında gerçekleşir. Bu nedenle uzak mesafelerde, pozitif değerlikli ve aktifleşme enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisi ile karşılaşılır. Fiziksel adsorpsiyon meydana gelmemesi durumunda ise kimyasal adsorpsiyonun adsorpsiyon enerjisi o gazın, adsorplanmış gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşılık gelir (Hazırbulan, 2006).

Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar ise aşağıda sıralanmıştır.

1. Fizisorpsiyonda, adsorbent ya da adsorban madde ile adsorbat molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyonda ise bu moleküller arasında elektron alışverişi, elektron ortaklaşması olduğu için daha kuvvetli bağlarla birbirine bağlanmalar söz konusudur ki bu bağlar kimyasal bağlardır.
2. Fizisorpsiyon çift yönlüdür yani tersinirdir. Bundan dolayı desorpsiyon da meydana gelir. Buna karşılık olarak kemisorpsiyon, kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmezdir.
3. Fizisorpsiyon, adsorbent yüzeyinde belirli yerlerde sabit değildir, adsorbat molekülleri her zaman hareket halinde olduğu için yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kemisorpsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar.
4. Fizisorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kkal/mol' ün altında çıkar. Kemisorpsiyonda 40 kkal/mol' den büyüktür (Smith, 1981).
5. Fizisorpsiyonda çok tabakalı (multilayer) adsorplanmalar görülürken, kemisorpsiyonda adsorplanma tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır.

6. Fizisorpsiyonun oluşabilmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç yokken, kemisorpsiyonun gerçekleşmesi için bu enerjiye ihtiyaç vardır.
7. Sıcaklık arttıkça fizisorpsiyonun hızı, hızlı bir şekilde düşerken, kemisorpsiyonun hızı yükselir.

2.5.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Bir adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbentin yüzey alanı, tanecik boyutu, ortam sıcaklığı, çözelti pH' sı, adsorbatın çözünürlüğü, karıştırma hızı, molekül büyüklüğü gibi çeşitli faktörler adsorpsiyona etki etmektedir. Bunlar aşağıda sırayla açıklanmıştır.

2.5.1.1. Adsorbentin Tanecik Boyutu ve Yüzey Alanı

Bir adsorpsiyon prosesinde adsorbentin yüzey alanının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi oldukça önemlidir. Adsorbentin yüzey alanı ne kadar büyük olursa adsorpsiyon kapasite o ölçüde yüksek olur. Adsorbent partiküllerinin boyutu ile adsorbent yüzeyi arasında ters bir ilişki söz konusudur. Partikül büyüklüğü arttıkça yüzey alanı küçülür. Yani daha küçük partikül boyutuna sahip adsorbent daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle, yüzey alanı büyük partiküller adsorbat molekülleri ile daha fazla temas ederek daha çok adsorpsiyona neden olur.

2.5.1.2. Adsorbent ve Adsorbatın Çözünürlüğü

Bir adsorpsiyon prosesinde adsorbentin çözünmemesi, zararlı bir madde olmaması, ekonomnik olması ve adsorpsiyonu sağlayan aktif bölgelere sahip olması tercih edilir. Adsorbatın ise iyonlaşabilmesi (örneğin boyar maddenin iyonlaşması) ve yüzeye adsorplanması istenir. Ayrıca, adsorbatın çözücü ile kimyasal bir etkileşime girmemesi ve ortamda çözünerek yapısının bozulmaması gerekir.

2.5.1.3. Çözelti pH' ısı

pH, adsorpsiyon olayını etkileyen önemli etmenlerden biridir. Ortamın pH'ısı hem adsorbent yapısını hem de adsorbatın iyonlaşmasını etkiler. Örneğin, düşük pH'lı bir ortamda adsorbent yüzeyi daha pozitif hale gelir ve negatif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu gerçekleşirken, yüksek pH'lı ortamlarda ise adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelir ve bundan dolayı da bu yüzeyde pozitif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu gerçekleşir.

2.5.1.4. Karıştırma Hızı

Ortamın karıştırma hızının, adsorpsiyon hızını etkilediği bilinmektedir. Genellikle artan karıştırma hızının artışı ile adsorpsiyonda artış görülür. Yani karıştırma hızının artması demek adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimin artması ve bunun sonucu olarak da daha fazla adsorpsiyonun olması demektir. Fakat belli bir karıştırma hızından sonra adsorpsiyonda azalmalar söz konusu olabilir. Çünkü maksimum adsorpsiyon için limit bir karıştırma hızının belirlenmesi gerekir.

2.5.1.5. Sıcaklık

Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kritere sahip olup adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir (Wang, 2007). Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonda bir artış söz konusu olursa endotermik adsorpsiyon, eğer bir azalma söz konusu olursa ekzotermik adsorpsiyon meydana gelir. Endotermik adsorpsiyonda adsorpsiyon entalpisi pozitif, ekzotermik adsorpsiyonda ise negatif değerler alır.

2.5.2 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbent kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi birtakım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006).

Bu çalışmada izoterm incelemeleri en yaygın olarak kullanılan ve aşağıda gösterilen Langmuir ve Freundlich modellerine göre gerçekleştirilmiştir.

2.5.2.1. Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıda gösterildiği gibi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır.

1. Adsorbent yüzeyi homojendir ve adsorpsiyon yüzeyde tek tabaka halinde oluşur.
2. Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
3. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.
4. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

Langmuir modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.5.2.1)$$

Bu denklemin lineer hali

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (2.5.2.2)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Burada; C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_e : Polimerin birim kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g), b : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), Q_o : Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g)'dir.

C_e/q_e nin, C_e değerine karşı çizilen lineer grafiğin eğimi $1/Q_o$, kesişimi ise $1/bQ_o$ 'a eşittir. Q_o değeri eğimden, b değeri ise kesişimden hesaplanır.

2.5.2.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi ise genellikle heterojen yüzeyde meydana gelen fiziksel ve tersinir bir adsorpsiyona işaret eder. Bu izoterm, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için de kullanılabilir. Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad (2.5.2.3)$$

bu eşitliğin lineer hali,

$$\ln q_e = \ln k + 1/n \ln C_e \quad (2.5.2.4)$$

şeklinde ifade edilir.

Bu arada, C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_e : Denge anında polimerin birim gramı üzerine adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g), k ve n ise Freundlich izoterm sabitleri olup, k : Adsorpsiyon kapasitesi, n : Adsorpsiyon şiddeti' dir. k ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbent ve adsorbat maddeye bağlıdır. n ' nin değeri 1-10 aralığının da olmalıdır. Denklem 2.5.3 in lineer hali ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir

Burada, $\ln q_e$ ' nin $\ln C_e$ ' ye karşı çizilen doğrusal grafiğin eğiminden n değeri, kesişiminden k değeri hesaplanır.

2.5.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesinin termodinamiği aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır (Acemioğlu, 2004a).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.5.2.5)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R.T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.5.2.6)$$

Burada, ΔG° standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH° standart entalpi ve ΔS° standart entropidir. ΔH° ve ΔS° sırasıyla, eşitlik 2.5.6' ya göre $\ln K_c$ ' ye karşı $1/T$ ' nin çizilen grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır. Eşitlik 2.5.6 Van't Hoff bağıntısı olarak bilinmektedir.

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.5.2.7)$$

şeklinde ifade edilir (Acemioğlu ve Alma, 2001). Burada, C_{ads} denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L), C_e ise denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonudur (mg/L).

2.6. Önceki Çalışmalar

Bu bölümde, polifenoller veya (poli orto-, meta- ve para-(aminofenol) ler, silika katkılı polimerler ve bazı diğer polimerlerin malaşit green ve metilen mavisi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

a) Poli orto-, meta- ve para-, (aminofenol) ile ilgili yapılan çalışmalar:

Kaya ve ark. (2001), yaptıkları bir çalışmada; salisilaldehitin O_2 ve NaOCl ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada her iki yükseltgen için de optimum reaksiyon şartlarını tespit etmişler ve sodyum hipokloritin hava oksijeninden daha aktif olduğunu gözlemlemişlerdir. Oligosalisilaldehiti, salisilaldehitin bazik ortamda 85-100 °C sıcaklıkları arasında sodyum hipoklorit ve hava oksijeni ile reaksiyonu sonucu sentezlemişlerdir.

Kaya ve Bilici (2006), Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında NaOCl, H_2O_2 ve hava oksidantları kullanmışlardır. Bu tür oksidantlar ucuzdur ve kolaylıkla temin edilebilir. Karışımdan kolaylıkla ayrılabilirler. Çalışmada fenoller ve schiff bazı substitüentli fenollerin bu oksidantlar kullanılarak polimerleştiği gösterilmiştir.

Wu ve arkadaşları (2010), Polifenollerin elektrokimyasal hücrelerde kullanılması, paramagnetizma ve yarı iletkenlik özellik göstermeleri bakımından bazı yararlı özelliklere sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Ragimov ve arkadaşları (1997), yaptıkları çalışmada KOH, NaOCl, H₂O₂ ve O₂ varlığında aminofenollerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile yeni polikonjuge oligomerleri (oligoaminofenoller) sentezlemişlerdir ve bunların oluşum kinetiğini, elektriksel iletkenliklerini incelemişlerdir.

Karimi ve arkadaşları (2013), mezoporous silika nanopartikülleri sentezlemişler ve daha sonra bunları elektriksel iletkenliklerini geliştirmek için politiyofen ile modifiye etmişlerdir. Ayrıca platinyum nanopartiküller sentezlemişler ve daha sonra bunları modifiye mezopor silikanın yüzeyine yüklemişlerdir. Böylece elde edilen bu maddelerin karakterizasyonunu, termal analiz (TGA-DTA), elementel analiz, XRD, polarizasyon ve elektrokimyasal ölçümler ile gerçekleştirmişlerdir.

Thenmozhi ve arkadaşları (2014), orto, meta ve para aminofenollerinin oksidatif kimyasal polimerizasyonunu 0-3 °C'de bir oksidant olarak (NH₄)₂S₂O₈ kullanmak suretiyle sulu HCl ortamında gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra sentezlenen bu polimeri elementel analiz, GPC, UV-VIS-NIR, FT-IR, XRD ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

Mart (2002), tarafından yapılan çalışmada 4-hidroksibenzaldehit'in, KOH (bazik) ortamında, H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonundan, oligo-4-hidroksibenzaldehit sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünler H-NMR, FT-IR, UV-Vis, elementel analiz ve termal analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Ayrıca molekül ağırlığı tayini yapılmıştır.

Heli ve Yadegari (2014), poli(2-aminofenol)'ü kompozit materyal yapımında kullanmışlardır. Bunun için poli(2-aminofenol)/grafen nanokompozit materyalini elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Karakterizasyon için elektron-mikroskopu, FTIR, SEM, XRD, dönüşümlü voltmetre(CV) ve elektro-kimyasal impedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Tucceri (2015), poli(2-aminofenol)'ü kullanarak polimer film elektrotlar elde etmiş ve bunların iletkenlik özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada, dönüşümlü voltametre (CV), dönen disk elektro-voltametre ve yüzey rezidans ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca elde edilen poli(2-aminofenol) film elektrotlarının deaktivasyon özellikleri incelenmiştir.

Franco ve arkadaşları (2008), karbon grafit yüzey üzerine 3-aminofenolün elektropolimerizasyonunu yapmışlardır. Elde edilen polimerin bazı özelliklerini araştırmak için SEM, FTIR ve AFM (atomik güç mikroskobu) yöntemlerini kullanmışlardır.

Basu ve arkadaşları (2010), 2-aminofenolü kullanarak shift bazlı ligantları elde etmek suretiyle diargonasyon(IV) komplekslerini elde etmişlerdir. Elde edilen ürünlerin spektroskopik karakterizasyonunu, IR, NMR ve XRD ölçümleri ile gerçekleştirmişlerdir.

Kaya ve Avcı (2012), polifenollerini kullanarak yeni poli(azometin üretan)'ları sentezlemişlerdir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonunu FTIR, UV-Vis, NMR, XRD, TG-DTA ve DSC kullanarak yapmışlardır. Ayrıca elde edilen polimerlerin floresans özelliklerini de incelemişlerdir.

b) Silikanın değişik polimerlerle muamele edilmesiyle ilgili yapılan çalışmalar;

Lee ve Yoo (2016), silika/polimer kompozit malzemelerini sentezleyerek endüstriyel alanlarda uygulamalarını araştırmışlardır. Ayrıca ağır metaller ve boyar maddelerin giderilmesinde ve biyo uygulamalarda kullanılmasını da incelemişlerdir. Elde edilen polimeri SEM, TEM, NMR ve IR ile karakterize etmişlerdir.

Krasucka ve arkadaşları (2015), yüksek gözenekli polimer-silika nanokompozitleri ve silika jelleri, çeşitli kimyasal karakterli organiklerin çapraz bağlı kopolimer reçineleri kullanılarak hazırlamışlardır. Hazırlanan bu polimerlerin SEM ve NMR ile karakterize etmişler.

Jamwal ve arkadaşları (2017), silika nanohibrit malzemeleri sentezleyerek, bunların kirlenmiş su kütlelerinden boyar maddeleri uzaklaştırmak için etkili adsorbentler olarak kullanılabileceğini araştırmışlardır. Boyar madde olarak metilen mavisinin sulu çözeltilerinden giderilmesini incelemişlerdir. Sentezlenen hibrit malzemeleri FTIR, SEM, TEM, EDX, XRD ve UV-Vis ile karakterize etmişlerdir.

Zou ve arkadaşları (2018), poli(2-aminotiazol)-silika nanokompozitlerini sentezlemişlerdir ve bunların morfolojisini (yani yüzey özelliklerini), TEM, SEM, FTIR ve XPS teknikleriyle analiz etmişlerdir.

Lu ve arkadaşları (2018), adenin esaslı poliimit/nanosilika hibrit filmlerini sentezlemişlerdir ve bunların karakterizasyonunu TG-DTG, UV-Vis, SEM, FTIR ve XRD ölçümleri ile gerçekleştirmişlerdir.

c) Farklı polimerler kullanılarak malaşit yeşilinin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar;

Hosseinzadeh ve Ramin (2018), nişasta-grafit-poli(akrilamid)/grafenoksit/hidroksi apatiti bir araya getirerek nanokompozit hidrojel adsorbentini sentezlemişlerdir ve malaşit yeşilini sulu çözeltilerinden uzaklaştırmak için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Bunun yanında polimerin yüzey morfolojisini, kimyasal özelliklerini, FTIR, SEM, TEM, XRD ve TGA ölçümleri ile karakterize etmişlerdir.

Xu ve arkadaşları (2012), vinil-modifiyeli mezopor poli(akrilik asit)/SiO₂ kompozit nanofiber membranları sentezlemişlerdir ve bunların karakterizasyonunu ise FTIR, TEM, SEM, XRD ve UV-Vis ölçümleri ile gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca, sentezlenen bu membranların üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Sekhar ve arkadaşları (2009), malaşit yeşilinin sulu çözeltilerinden uzaklaştırmak için bir biyo-polimeri bir adsorbent olarak kullanmışlardır ve elde edilen polimerin karakterizasyonunu FTIR ve UV-Vis ile gerçekleştirmişlerdir.

Bhattacharyya ve Ray (2014), mikro ve nano boyutlu bentonit dolgulu süper kompozitleri kitosan ve akrilik kopolimerlerin sentetik sudaki boyaların uzaklaştırılması için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Boya olarak malaşit yeşili ve metilen viyoleti kullanmışlardır. Bu polimerleri FTIR, XRD, DTA-TGA, SEM ve UV-Vis yöntemleri ile karakterize etmişlerdir.

Kolya ve Tripathy (2013), 90 °C'de potasyum peroksit sülfat ($K_2S_2O_8$), sulu polimerizasyon tekniğini kullanarak hidroksietil nişasta-g-poli-(N,N-dimetil akrilamid-ko-akrilik asit) aşısı kopolimerlerini sentezlemişlerdir ve sentezlenen bu polimerleri malaşit yeşilinin sulu çözeltileri için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Karakterizasyonunu FTIR, NMR, GPC, TGA/DTG, SEM ve UV-Vis yöntemleri ile analiz etmişlerdir.

Sarkar ve arkadaşları (2014), amilopektin ve poli(akrilik asit)'ten biyolojik olarak parçalanabilen aşısı kopolimerlerini sentezlemişlerdir ve malaşit yeşilinin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Sentezlenen bu polimerlerin FTIR, GPC, SEM ve XRD analizlerini yapmışlardır.

Ghanbery ve Jafarnejad (2017), seryum oksit içeren poliimid nanokompozitlerini kullanarak malaşit yeşilinin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Bu polimerin SEM, FTIR, XRD ve UV-Vis kullanarak karakterizasyonunu incelemişlerdir.

Farhadi ve arkadaşları (2010), moleküler baskılı polimer kullanarak sulu çözeltiden malaşit yeşilinin uzaklaştırılmasını kesikli adsorpsiyon yöntemi ile araştırmışlardır. Adsorpsiyon üzerine çözelti pH' sı, adsorbent dozu ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığın etkilerini incelemişler ve optimizasyon şartlarını belirlemişlerdir. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği, termodinamiği ve izoterm incelemeleri de yapmışlardır. En fazla adsorpsiyonun 313 K' de $416,66 \text{ mg g}^{-1}$ olduğunu tespit etmişler ve adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uyduğunu belirlemişlerdir.

Hussain ve arkadaşları (2015), bir ko-polimerizasyon olan glisidil metakrilat/divinil benzen'i sentezlemişlerdir ve sentezlenen bu polimeri malaşit yeşilinin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için bir adsorbent olarak kullanmışlardır. Bu polimerin karakterizasyonunu ise SEM, XRD, UV-Vis ve FTIR ölçümleri ile gerçekleştirmişlerdir.

d) Farklı polimerler kullanılarak metilen mavisinin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar;

Inbaraj ve Chen (2011), manyetik nanoparçacıkları ile kaplı anyonik biyopolimer poli(c-glutamik asit) sentezlemişler ve bunu metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanarak adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Elde edilen polimeri FTIR, TEM, UV-Vis ve VSM ile karakterize etmişlerdir.

Fradj ve arkadaşları (2014), iki anyonik polielektrolit yani poli(akrilik asit) ve poli(amonyum akrilat) ile metilen mavisinin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasını ultrafiltrasyon yöntemi kullanarak araştırmışlardır. Çalışmada metilen mavisinin uzaklaştırılması üzerine, boyar madde konsantrasyonu, pH, tuz konsantrasyonu, membran basıncı, polielektrolit konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Sonuçta en yüksek metilen mavisi gideriminin % 98 olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisinin ortamdan uzaklaştırılması, anyonik polielektrolit ile katyonik metilen mavisi arasında elektrostatik etkileşimler neticesinde kompleks oluşumu yoluyla gerçekleşmiştir. Boyar madde gideriminin ise artan tuz konsantrasyonu ile azaldığı ve azalan pH ile arttığı belirlenmiştir.

El-Moselhy ve Kamal (2018), yaptıkları çalışmada, güçlü bir asit katyon değiştirici (Purolite® SST60) kullanarak sulu çözeltilerden metilen mavisi boyasının selektif adsorpsiyonu incelemişlerdir. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve partikül içi difüzyon modeline uyduğunu, ayrıca Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve endotermik olarak gerçekleştiğini belirlemişlerdir. En fazla adsorpsiyonun pH=8,5' te meydana geldiğini ve adsorpsiyon denge süresinin 30-60 dakika aralığında olduğunu tespit etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri

incelenmiş olup 288, 293, 298, 303 and 308 K sıcaklıklardaki kapasitelerin sırayla 113 mgg⁻¹, 131 mgg⁻¹, 155 mgg⁻¹, 199 mgg⁻¹ olduğu belirlenmiştir.

Sezer ve arkadaşları (2017), yeni bir koordinasyon polimer olan 2D Zn(II) koordinasyon polimerini sentezlemişlerdir ve elemental analysis, IR spektroskopisi, XRD ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen polimerin lümünesans özelliğini ve metilen mavisini selektif olarak adsorplama özelliği olduğunu tespit etmişlerdir.

Murray ve Örmeci (2018), baskısız polimerleri kullanarak doğal ve atık sulardaki metilen mavisinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Ayrıca, üç farklı aktif karbon kullanarak adsorpsiyon kapasitelerini mukayese etmişlerdir. Metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine doğal sularda ve atık sularda bulunabilen humik asitin etkisini incelemişlerdir.

Huang ve arkadaşları (2017), SiO₂ polimer kompozitlerini sentezlemişlerdir ve bunların karakterizasyonunu FTIR, TEM, TGA ve XPS yöntemleri ile yapmışlardır. Elde edilen polimerin metilen mavisinin adsorpsiyon kabiliyetini araştırmışlardır. Adsorpsiyonun yüksek korelasyon değerleri ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğunu, ayrıca yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu belirlemişlerdir. Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin ise 688,85 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir. Termodinamik incelemelerden ise adsorpsiyonun spontan ve endotermik olduğunu bulmuşlardır.

Novais ve arkadaşları (2018), metilen mavisinin atık sulardan etkili olarak uzaklaştırılması için uçucu kül jeopolimeri adsorbent olarak kullanmışlardır. Metilen mavisinin uzaklaştırılması için jeopolimerin deneysel adsorpsiyon kapasitesini 20,5 mg/g olarak bulmuşlardır. Jeopolimerin 5 kez tekrar kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

Dai ve arkadaşları (2018), metilen mavisinin adsorpsiyonunu geliştirmek için çevre dostu polivinil alkol/karboksimetil selülozu, grafen oksit ve bentonitin güçlendirilmiş hidrojelleri ile bu etkili adsorbentleri hazırlamışlardır. Hazırlanan bu adsorbentlerin karakterizasyonunu FTIR, SEM, XRD, TG ve DSC ölçümleri ile analiz etmişlerdir.

Mittal ve arkadaşları (2015), metilen mavisinin etkili bir şekilde uzaklaştırılması için ko-polimer greftli sakız karaya ve silika hibrit organik-inorganik hidrojel nanokompozit adsorbentlerini sentezlemişlerdir. Karakterizasyonunu FTIR, XRD, SEM ve TEM ölçümleri ile analiz etmişlerdir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen silika destekli poli(2-aminofenol)'ün adsorptif özelliğinin olup olmadığı araştırılmış ve bu amaçla malaşit yeşili ile metilen mavisi boyalarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Literatürde böyle bir çalışmaya rastlanmadığı için bu tez çalışması orijinallik arz etmektedir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

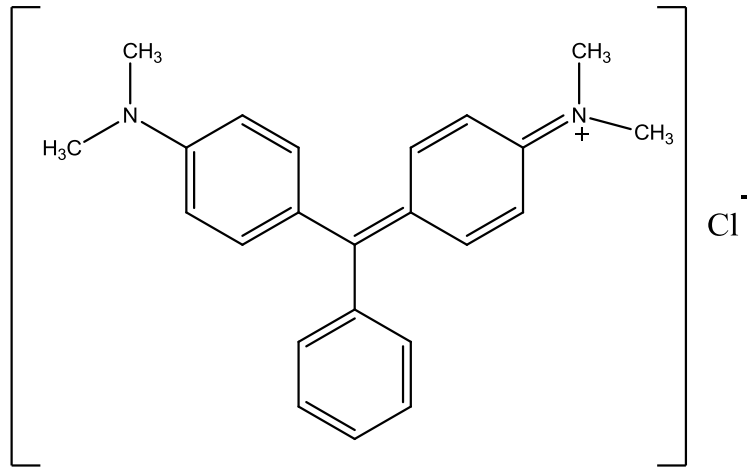
3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

2-Aminofenol, Klorlu silika, Potasyum hidroksit (KOH), Sodyum hipoklorit (NaOCl), Tetra hidrofuran (THF), Hidroklorik asit (HCl), Gümüş nitrat (AgNO₃), Sodyum karbonat (Na₂CO₃), Dietileter (C₄H₁₀O), Hegzan (C₆H₁₂), Malaşit yeşili, Metilen mavisi.

3.1.2. Deneyleerde kullanılan boyar maddenin özellikleri

a) Malaşit yeşili

Malaşit yeşili katyonik bir boya olup, sanayide ipek, yün, deri, pamuğu da mordanlandıktan sonra boyamada kullanılır (Sun ve ark., 2008). Malaşit yeşilinin kimyasal yapısı Şekil 3.1' de, IUPAC adı, ticari adları, renk indisi, çözünürlüğü vb gibi fiziksel özellikleri ise Çizelge 1' de verilmiştir.



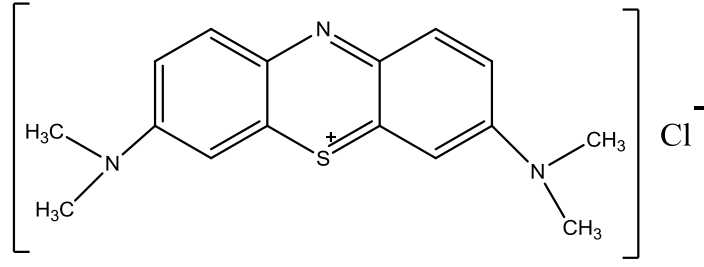
Şekil 3.1. Malaşit yeşilinin kimyasal yapısı

Çizelge 3.1. Malaşit yeşilinin fizikokimyasal özellikleri

Yaygın Adı	Malaşit yeşili
Diğer adları	Aniline green; Basic green 4; Diamond green B; Victoria green B
IUPAC adı	4-[(4-dimetilaminofenil)fenil-metil]- N,Ndimetilanilin
Renk İndisi (C.I.)	42000
Molekül Formülü	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Molekül ağırlığı(g/mol)	364,91
Sudaki Çözünürlüğü(g/L) (25°C' de)	40
Etanoldeki çözünürlüğü	Oldukça fazla
Renk	Yeşil Suda çözüldüğünde yeşil-mavi
pH'a göre Rengi (indikatör özelliği)	pH 2'nin altında sarı pH 2'de yeşil pH 14'de renksiz
λ_{\max} (nm)	617

b) Metilen mavisi

Metilen mavisi sekonder amin grubu ihtiva eden katyonik bir boyadır (Ertaş ve ark., 2010). Bu boya özellikle keten, kenevir gibi lifleri boyamakta kullanılır. Ayrıca az da olsa kağıt, deri boyamada yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde indikatör olarak ta kullanılmaktadır. Metilen mavisinin kimyasal yapısı Şekil 3.2' de IUPAC adı, renk indisi, çözünürlüğü vb gibi fiziksel özellikleri ise Çizelge 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2 Metilen mavisi boyasının kimyasal yapısı

Çizelge 3.2 Metilen mavisinin fiziksel özellikleri

Yaygın Adı	Metilen mavisi
IUPAC adı	(3,7 bis (dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür)
Kimyasal Formülü	$C_{16}H_{18}NSCl \cdot 3H_2O$
Renk indisi	52015
Molekül ağırlığı(g/mol)	373,9
Sudaki Çözünürlüğü(%)	3.55
Alkolde çözünürlük(%)	1.48
Renk	Mavi
pH	Uygulanabilir değil
λ_{max} (nm)	663
Yoğunluğu g/cm^3 (22 $^{\circ}C$)	1,757

3.1.3. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Boyar madde çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 500 ppm'lik (mg/L'lik) stok çözeltisi hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (12,5, 25, 37,5, 50, 62,5, 75, 87,5 ve 100 mg/L) boya çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlandı. Boya çözeltilerinin pH ayarları 0,1 N NaOH ve 0,1 N HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

3.1.4. Deneylerde Kullanılan Aletler

Spektrofotometre (PG Instruments, T80 UV-Visiblespektrofotometre); Boyar maddemizin maksimum dalga boyundaki absorbansını okumak için kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı (WiseTis); Karıştırma hızı, belli sıcaklıklarda adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilmesi için kullanıldı.

pH Metre (CPC-501); Boya çözeltilerin pH ile boya çözeltilerinin ayarlanmasında kullanıldı.

Mikropipet (Microlit); Numunelerin alınmasında kullanıldı.

Santrifüj (Nüve NF 200); Numunelerin içindeki adsorbent çöktürülmesinde kullanıldı.

Analitik Terazı (Precisa, Series XB); Maddelerin daha doğru ve hassas bir şekilde tartılmasında kullanıldı.

Cam Malzemeler; Deneylerde çeşitli ölçümlerde erlen mayerler, beherler, mezürler, pipetler ve santrifüj tüpleri kullanıldı.

3.2. Metot

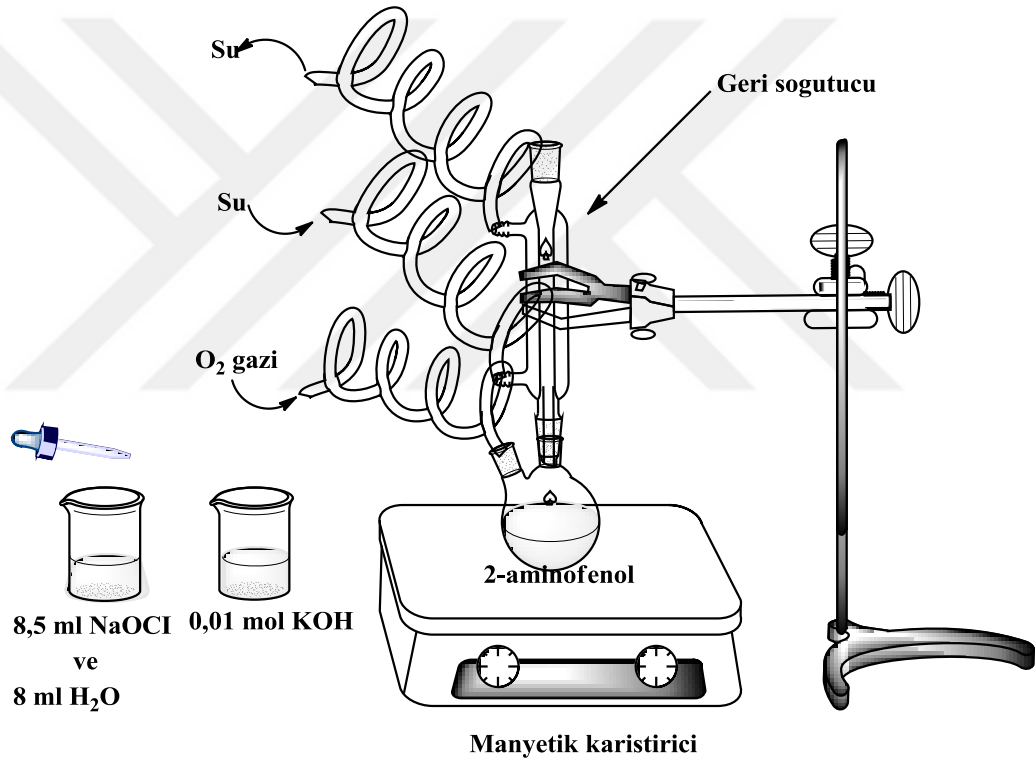
3.2.1. Polimerin sentezlenmesi

Polimer, Poli(2-aminofenol) ve Silika Destekli Poli(2-aminofenol) olmak üzere iki aşamada sentezlendi. Adsorpsiyon işleminde Silika Destekli Poli(2-aminofenol) kullanıldı. Sentez deneyleri aşağıda verilmiştir.

a) Poli(2-aminofenol)'ün Sentezi

Poli(2-aminofenol)'ün sentezi için deneysel düzenek Şekil 3.3' de gösterilmiştir.

0,01 mol (1,0912 g) 2-aminofenol alınarak çift ağızlı bir balona bırakıldı. 0,01 mol KOH (yani 0,56 g KOH) 10 ml saf suda çözülmek suretiyle 1 molar olarak hazırlandı ve balona eklendi. Geri soğutucuya O₂ gazı bağlandı ve 2 saat süreyle O₂ gazı ile muamele edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırma işlemi yapıldı. 70 °C'de termal denge sağlanıncaya kadar bu karıştırma işlemine devam edilir. Termal denge sağlanınca NaOCl + H₂O (8,5 ml NaOCl, 8 ml H₂O) karışımı ile 30 dakika boyunca damla damla balona bırakıldı. Bırakıldıktan sonra 6 saat boyunca karıştırma işlemi sürdürüldü.



Şekil 3.3. Poli(2-aminofenol)'ün sentez düzeneği

6 saat'lik bekleme süresinin sonunda sırasıyla şu işlemler yapıldı;

1) Nötrleştirme; Balondaki karışım bir erlene alındı. Karışım KOH içermesi nedeniyle bazik olduğundan HCl ile pH = 7 olana kadar nötrleştirme işlemi yapıldı. Nötrleştirme işleminden sonra karışım fiziksel olarak alt kısmı kahverengi katı, üst kısmı ise sıvı olmak üzere iki kısma ayrıldı.

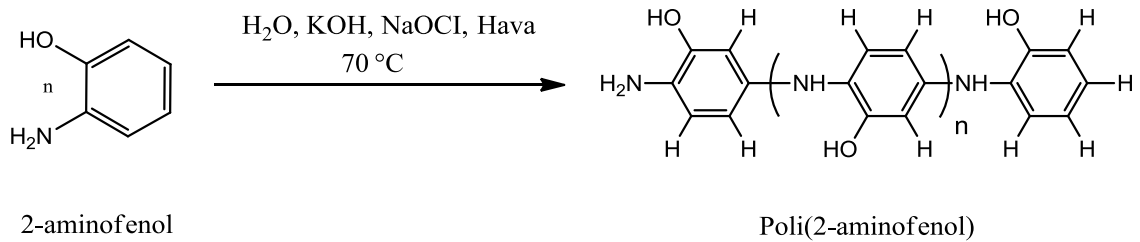
2) Dekantasyon; karışımın üst kısmındaki sıvı döküldü. Katı kısmın üzerine saf su aktarıldı. Tuzlar suda çözündüğünden karıştırma işlemi yapılarak bu karışım bir müddet bekletildi ve üstteki sıvı tekrar döküldü. Bu işlem birkaç defa yapıldı. Tuzun tamamen ayrıştığından emin olmak için en son sıvı kısma AgNO_3 testi uygulandı.

3) AgNO_3 testi: Boş bir tüpe karışımda bulunan sıvı kısmı alındı. Spatül ucu ile biraz AgNO_3 alınıp üzerine ilave edildi ve çalkalandı. Sonuçta herhangi bir çökmenin oluşmadığı görüldü. Bu durum tuzun ortamdaki bittiğine işaret etmektedir. Eğer çökme olursa ortamda tuzun halen mevcut olduğu anlaşılır ve yıkama işlemine devam edilir.

4) Süzme; Hunide süzgeç kağıdı yardımıyla süzme işlemi yapıldı.

5) Kurutma; karışım 80°C de 6-8 saat kadar etüvde kurutuldu.

6) 2-aminofenolün ayrıştırılması; Kurutmadan sonra karışımda bulunan reaksiyona girmemiş 2-aminofenölü reaksiyona giren kısımdan ayırmak için uzaklaştırma işlemi yapıldı. Bu işlem için karışım üzerine 9 ml dietileter ilave edildi ve bagetle karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Dietileter hem karışımdaki polimeri hemde 2-aminofenölü çözmektedir. Daha sonra 3 ml hegzan ilave edildi. Bu ilave neticesinde reaksiyona girmeyen poli(2-aminofenol)'ler çöktü. Üstteki koyu kırmızı renkli olan sıvı döküldü. Dietileter ve hegzan ilavesi işlemleri üstteki sıvı rengi saf su rengine dönüşüncüye kadar tekrarlandı ve katı polimer poli(2-aminofenol) elde edildi. Elde edilen polimer tekrar süzgeç kağıdında süzüldü ve yaklaşık 4-6 saat etüvde kurutuldu. Sentezlenen polimere ait reaksiyon Şekil 3.4' te gösterilmiştir.



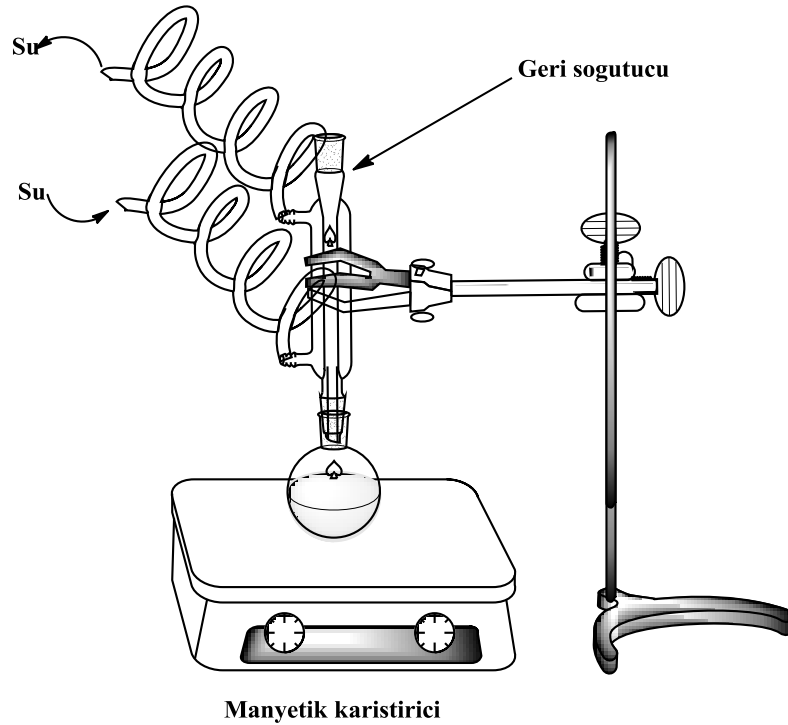
Şekil 3.4. Poli(2-aminofenol)'ün Sentez Reaksiyonu

Şekil 3.4' te de görüldüğü gibi 2-aminofenol' ün sulu bazik ortamda NaOCI ve hava ile oksidatif polikondenzasyonundan sentezlendiği görülmektedir.

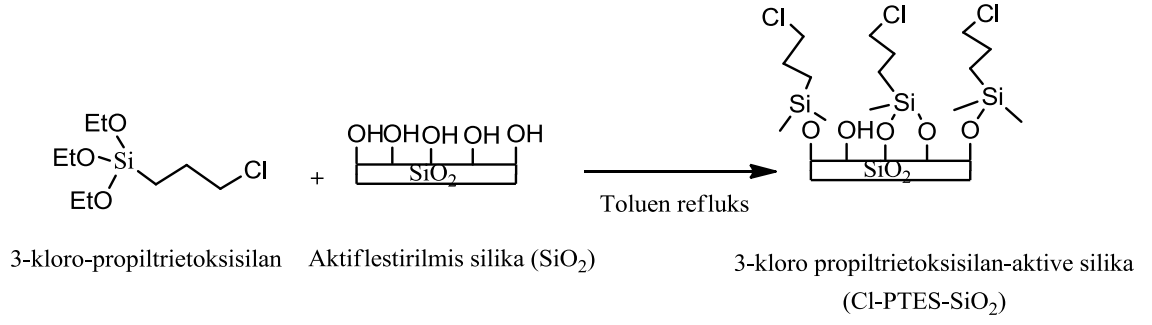
b) Silika Destekli Poli(2-aminofenol)'ün Sentezi

Silika Destekli Poli(2-aminofenol)'ün sentezi için deneysel düzenek Şekil 3.5'te ve reaksiyon mekanizması ise Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

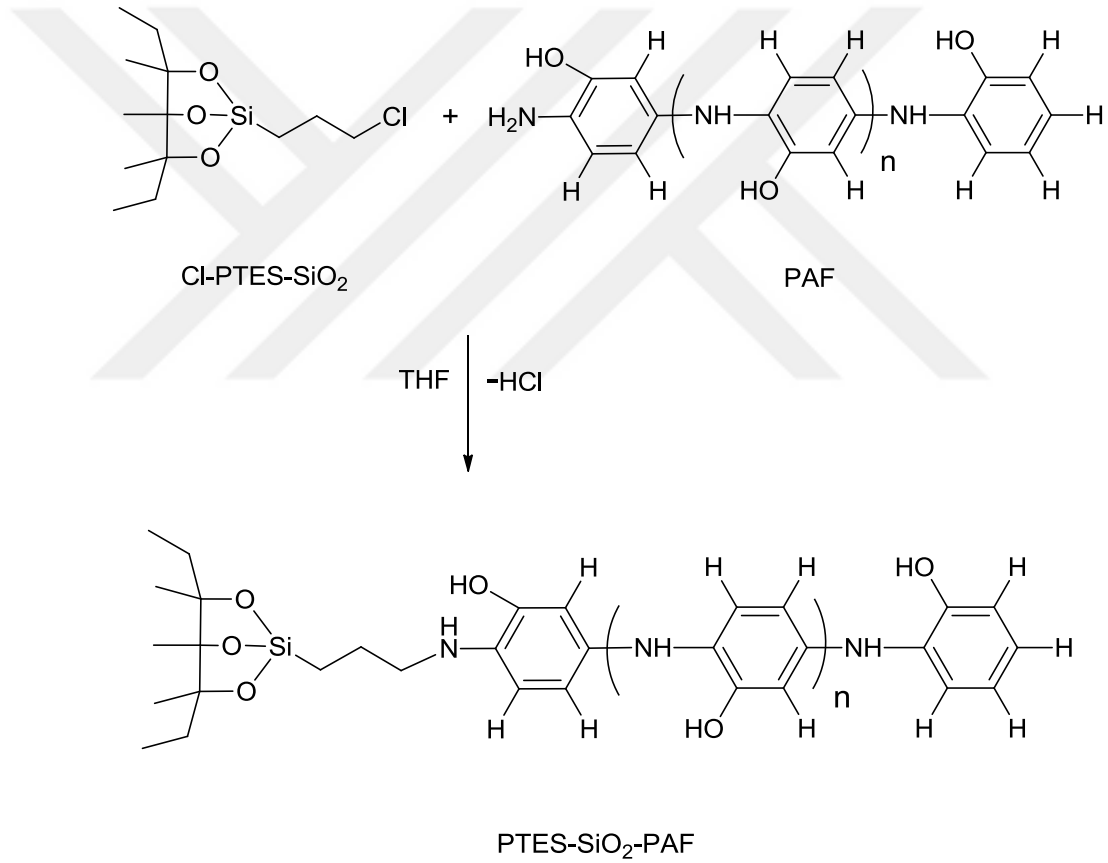
0,109 g poli(2-aminofenol) (0,001 mol) ve 0,240 g klorlu silika tartılarak tek ağızlı bir balona bırakıldı. Üzerine 20 ml tetrahidrofuran (THF) ilave edilerek 70-80 °C'deki bir manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Burada kaynama görüldüğünden itibaren 4 saat işleme devam edildi. Daha sonra karışım bir saat oda sıcaklığında soğumaya bırakıldıktan sonra süzgeç kağıdından süzüldü. Katı kısımda bulunan ve reaksiyona girmeyen poli(2-aminofenol) süzgeç kağıdı üzerinde THF ile çözülerek uzaklaştırıldı. Süzgeç kağıdında kalan madde ise etüvde 70-80 °C' de 4 saat kurutuldu ve böylece silika destekli poli(2-aminofenol) elde edildi.



Şekil 3.5. Silika Destekli Poli(2-aminofenol)'ün sentez düzenek



Şekil 3.6. Klorlu aktifleştirilmiş silika jelin sentez reaksiyonu



Şekil 3.7. Silika destekli poli(2-aminofenol) sentez reaksiyonu

Yukarıda görüldüğü gibi silika destekli poli(2-aminofenol), 3-kloro propiltrioksasilan ile aktive silikanın (Spange, 2000) kondensasyonun reaksiyonundan elde edildi.

3.2.2. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon DeneYleri

Adsorpsiyon deneylerinde, silika destekli poli(2-aminofenol)'ün boyar madde çözeltilisine oranı (w/V) = 0,04 g/20 mL olarak çalışıldı. Deneyler sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 2'şer mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendi. Bu numunelerin absorbansları, UV-Visible spektrofotometrede malaşit yeşili için 617 nm, metilen mavisi içinde 663 nm de ölçüldü. Adsorpsiyonun üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak ayrı ayrı incelendi.

Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için değişik konsantrasyonlarda (12,5, 25, 37,5, 50, 62,5, 75, 87,5 ve 100 mg/L'lik) boyar madde çözeltileri kullanılarak deneyler yapıldı. Malaşit yeşilinin silika destekli poli(2-aminofenol) üzerine adsorpsiyonu her bir konsantrasyon için 20 °C'de ve doğal pH'da (pH = 4,5) gerçekleştirildi. Metilen mavisinde ise silika destekli poli(2-aminofenol) üzerine adsorpsiyonu her bir konsantrasyon için 50 °C'de ve pH=9'da gerçekleştirildi.

Boyar maddelerin silika destekli poli(2-aminofenol) tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, pH 3, 4,5, 7 ve 9'da çalışıldı. pH çalışmaları malaşit yeşili ve metilen mavisi için 20 °C'de ve 25 mg/L konsantrasyonda gerçekleştirildi.

Boyar maddelerin silika destekli poli(2-aminofenol) tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi, metilen mavisi için pH=9 ve 25 mg/L ve malaşit yeşili için ise pH=4,5 ve 25 mg/L baz alınarak 20, 30, 40 ve 50 °C'de çalışıldı.

Desorpsiyon çalışmalarında, malaşit yeşili ve metilen mavisi adsorplanmış silika destekli poli(2-aminofenol)'ün 0,02'şer gramı üzerine sırayla % 50'lik formik asit-su (v/v), % 50'lik asetik asit-su (v/v), 0,1 N HCl, 0,1 N NaOH, 0,1 N H₂SO₄, saf suyun 10' ar mL' si eklenerek 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.

3.2.3. Polimer tarafından adsorplanan boyar madde miktarlarının hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_t(x/m) = (C_0 - C_t) \cdot V/m \quad (3.2.3.1)$$

Burada; q_t : Silika destekli polimerin birim kütlesi başına adsorplanan boyar maddenin mg cinsinden değeri. x : Adsorplanan boyar maddenin kütlesi (mg), m : Silika destekli polimerin kütlesi (g), V : Boyar madde çözeltisinin kullanılan hacmi (L). C_0 : Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_t : Herhangi bir zamanda adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L). Denge durumunda C_t , C_e olarak q_t ise, q_e olarak ifade edilir.

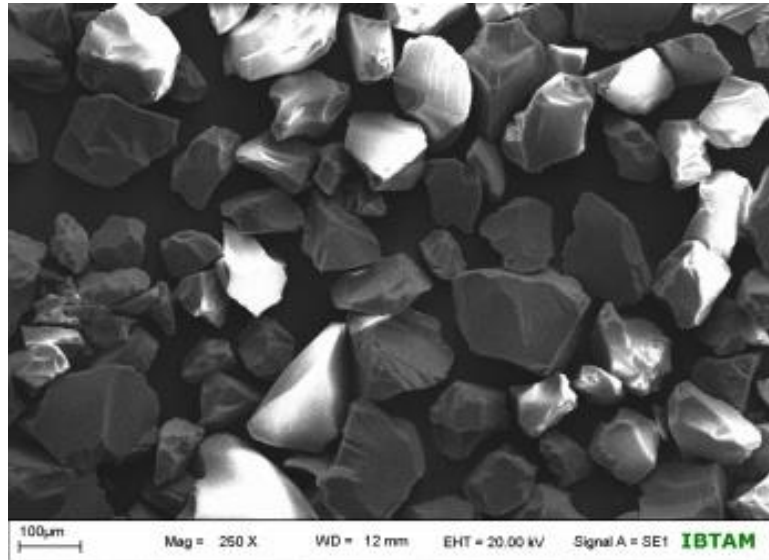
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, silika destekli poli(2-aminofenol) sentezlendi ve bu polimer sulu çözeltiden malaşit yeşili ve metilen mavisinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için bir adsorbent olarak kullanıldı. Bu boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi deneysel olarak incelendi. Diğer taraftan polimerin karakterizasyonu için NMR, SEM, FTIR, TG-DTA ve DTG incelemeleri yapılarak sonuçlar yorumlandı. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirildi.

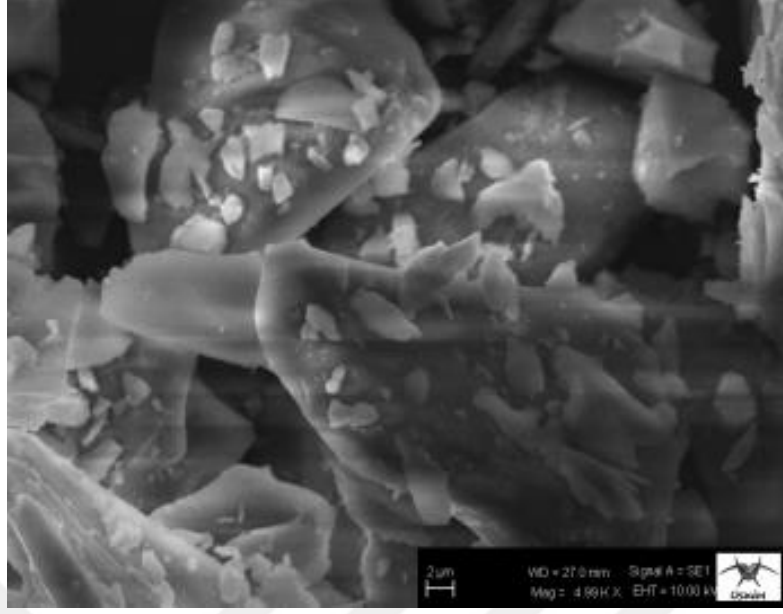
4.1. Polimerin Karakterizasyonu

4.1.1. SEM Analizi

Silika jel, aktifleştirilmiş silika jel (klorlu silan), poli(2-aminofenol) ve silika destekli poli(2-aminofenol)'ün SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1-4.4' te gösterilmiştir. Ayrıca metilen mavisini ve malaşit yeşili adsorplanmış silika destekli poli(2-aminofenol)'ün SEM görüntüleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da gösterilmiştir.

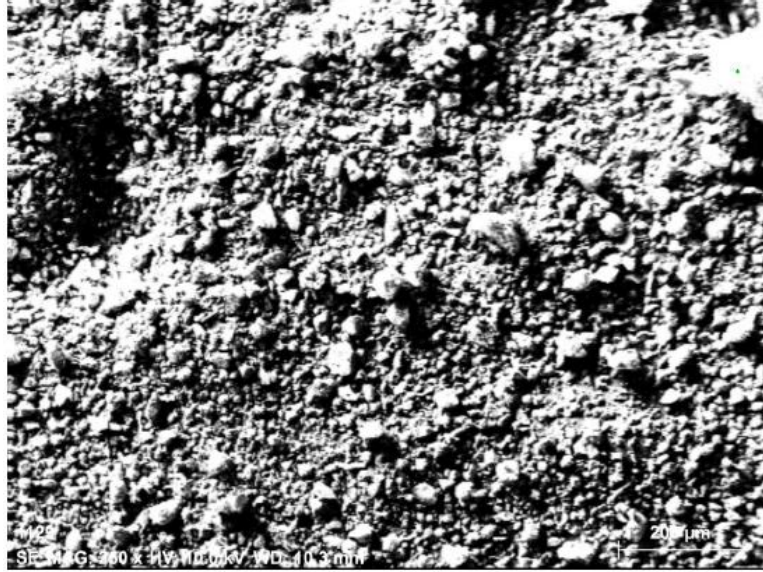


Şekil 4.1. Silika Jel

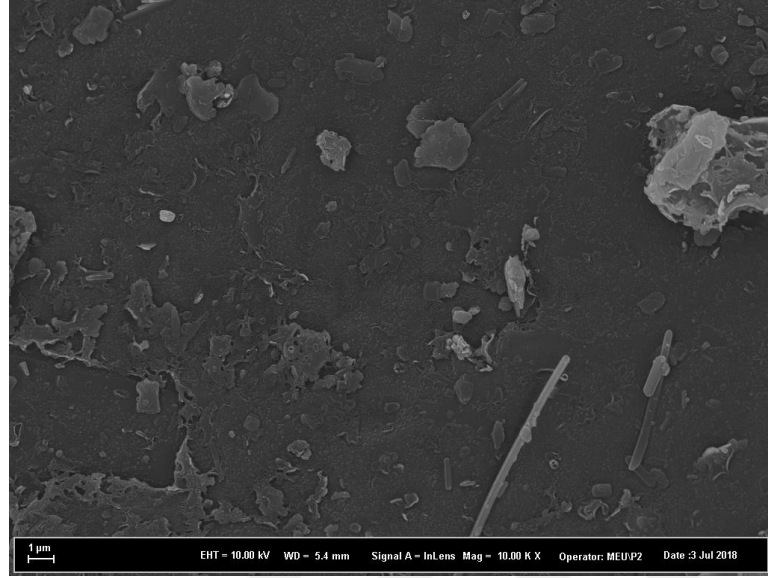


Şekil 4.2. Klorla Aktifleştirilmiş Silika Jel

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' ye dikkat edildiğinde silika jelin yüzeyi temiz görünürken, Şekil 4.2' de klorun silika jelin yüzeyine tutunduğu ve morfolojisinin değiştiği gözlenmektedir.

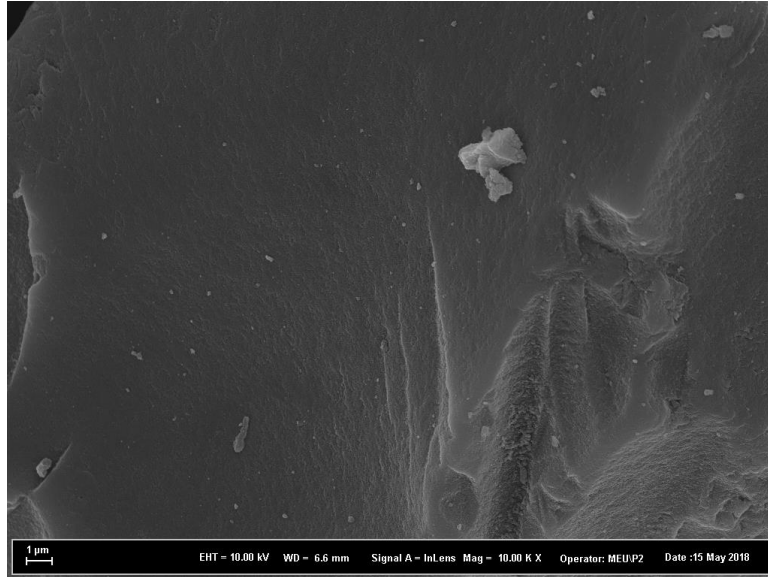


Şekil 4.3. Poli(2-aminofenol)

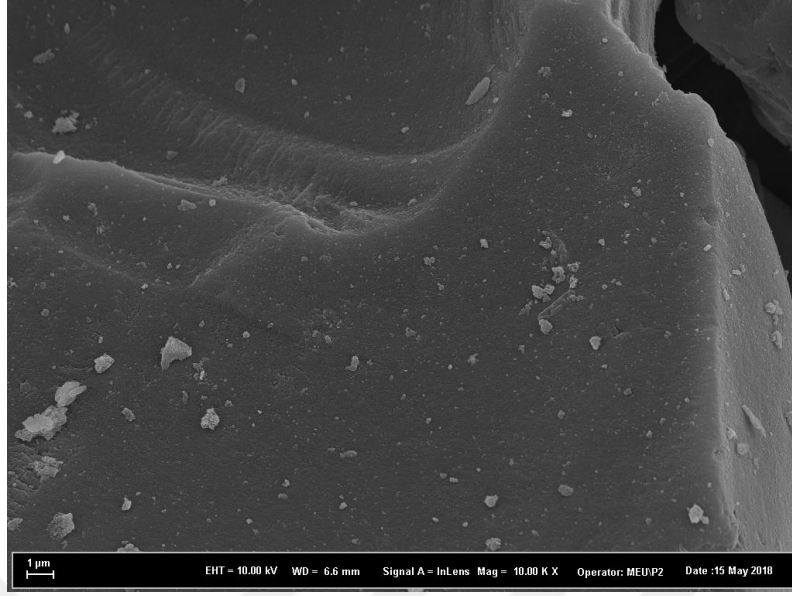


Şekil 4.4. Silika Destekli poli(2-aminofenol)

Şekil 4.4' te gösterilen silika destekli poli(2-aminofenol)'ün SEM görüntüsü incelendiğinde; Şekil 4.2'de görülen klorlu silanın yüzeyinde klorların ayrışarak poli(2-aminofenol)'ün katı destek yüzeyine bağlandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5. Silika destekli poli(2-aminofenol)'de metilen mavisinin adsorpsiyon

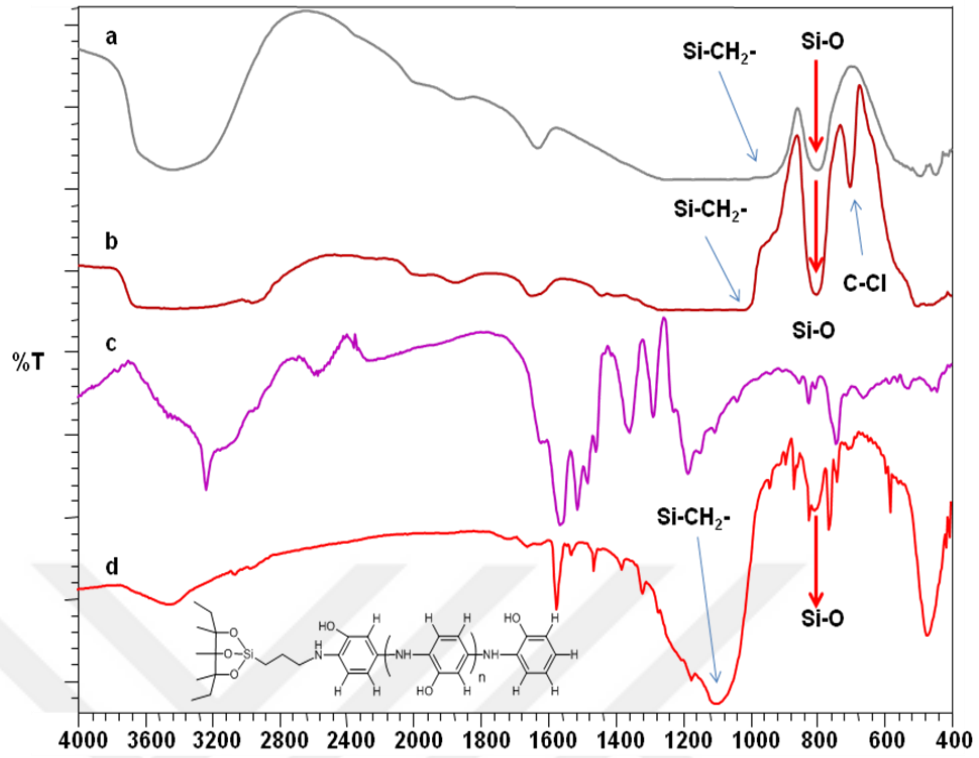


Şekil 4.6. Silika destekli poli(2-aminofenol)'de malaşit yeşilinin adsorpsiyonu

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'ya dikkat edilirse yüzeyin pürüzsüz olduğu ve dolayısıyla metilen mavisi ve malaşit yeşilinin homojen bir şekilde yüzeyde adsorplandığı görülmektedir.

4.1.2. FT-IR Analizi

Aktifleştirilmiş silika Jel, klorlu aktifleştirilmiş silika jel, poli(2-aminofenol), silika destekli poli(2-aminofenol)'ün FT-IR spektrumları Şekil 4.7 gösterilmiştir. Şekil 4.7' de silika jel (a) ve aktifleştirilmiş silika jel (b) yapılarının FTIR spektrumları karşılaştırıldığında her iki yapıda da Si-O bağına ait pikler sırasıyla 796,5 ve 802,3 cm^{-1} de gözlenmektedir. Klorlu aktifleştirilmiş silika jel'de (b), klorlu silanın aktifleştirilmiş silika jele tutunduğunun ispatı ise 702,0 cm^{-1} 'de görülen C-Cl bağına ait bandır.

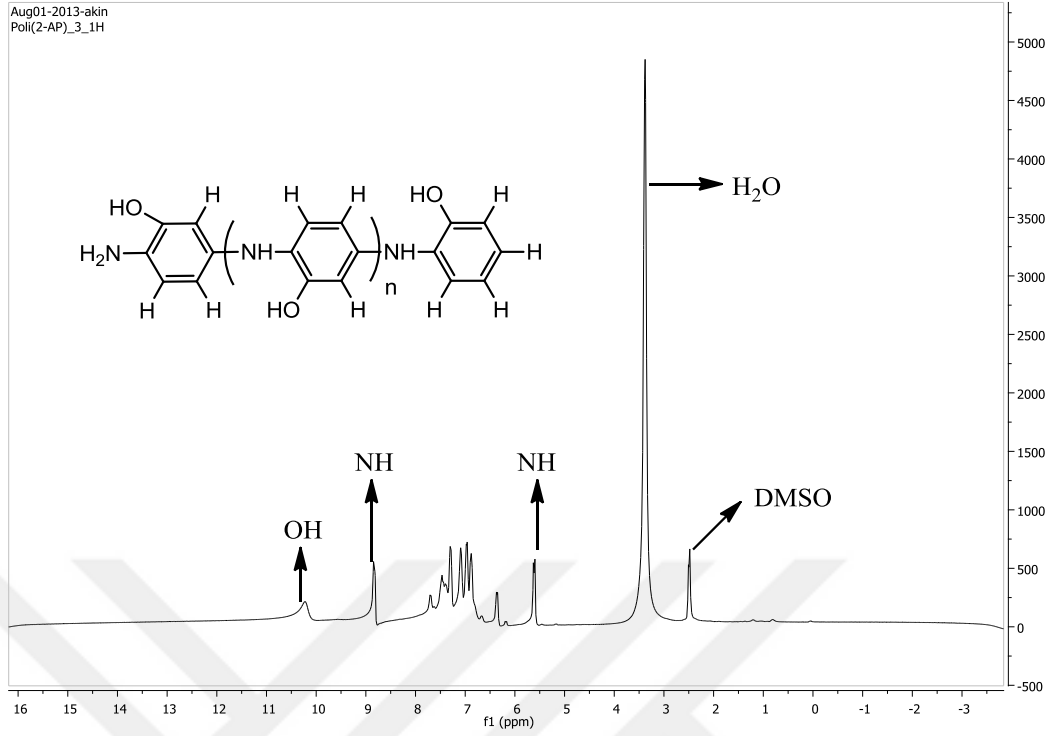


Şekil 4.7. FTIR spektrumları; a) Aktifleştirilmiş Silika Jel, b) Klorlu Aktifleştirilmiş Silika Jel, c) poli(2-aminofenol), d) Silika Destekli poli(2-aminofenol).

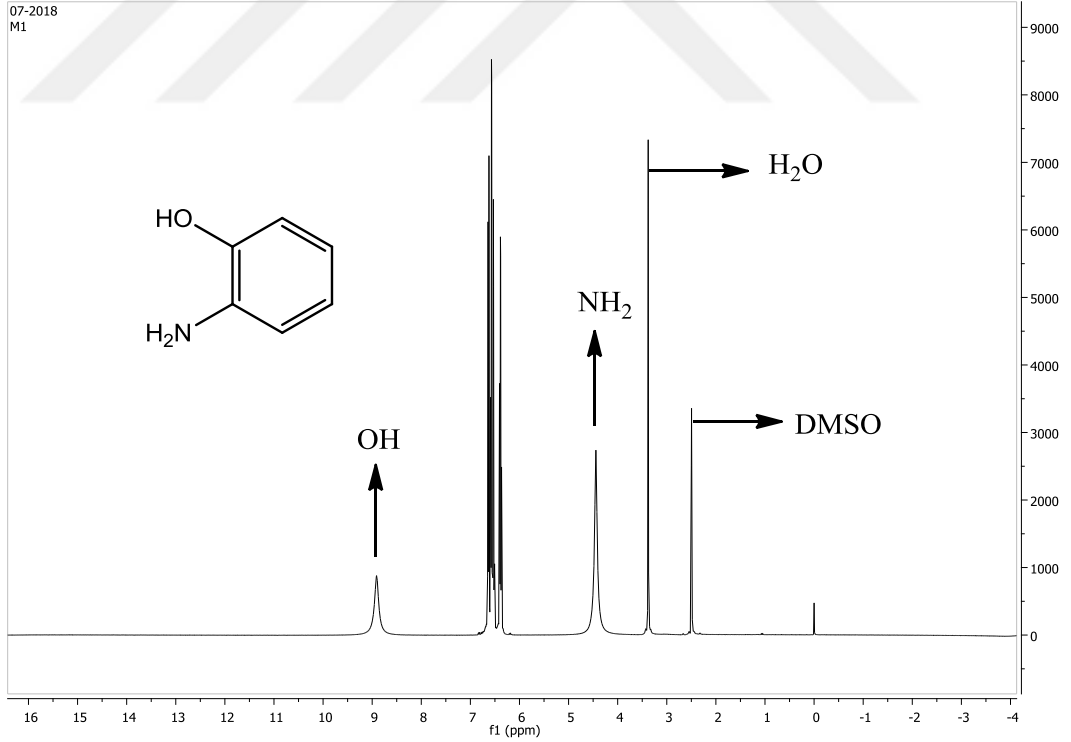
c'deki poli(2-aminofenol)'e ait spektrumda silikanın bağlandığını gösteren herhangi bir pik görülmezken, aktifleştirilmiş silika jel ile poli(2-aminofenol)'ün reaksiyonu sonucunda d spektrumunda 1100 cm^{-1} 'de görülen Si-CH₂ bağına ait band silikanın poli(2-aminofenol)'e bağlandığını göstermektedir.

4.1.3. ¹H-NMR Spektrumu

2-aminofenol' den poli(2-aminofenol)'ün elde edilmesinde, monomerin hangi grup üzerinden bağlanarak polimerleşmeyi oluşturduğunu anlamak için ¹H-NMR spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 4.8 poli(2-aminofenol)'ün ve Şekil 4.9 monomer 2-aminofenol'ün ¹H-NMR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.8. Poli(2-aminofenol)'ün ¹H-NMR spektrumu



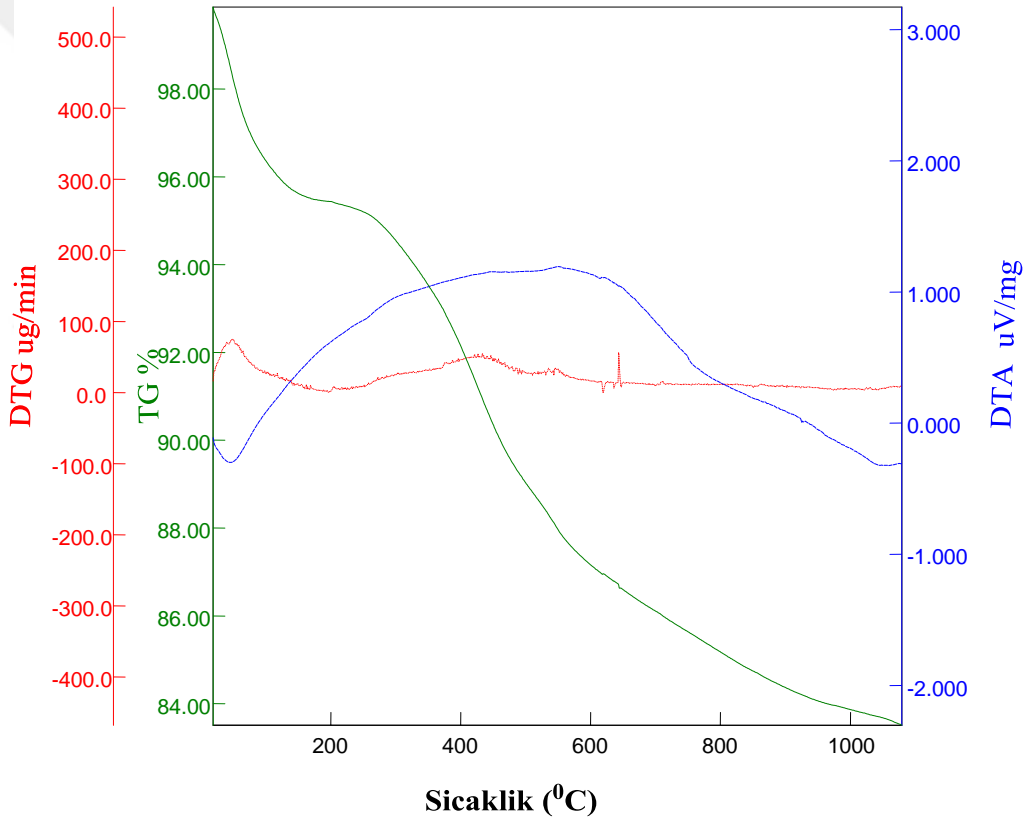
Şekil 4.9. 2-aminofenol'ün ¹H-NMR spektrumu

Monomerde pikler keskin görünür iken, polimerde daha yaygın gözlenmiştir. 6-8 ppm arasında gözlenen aromatik hidrojenlere ait yeni sinyallerin gözlenmesi polimerin yapısını doğrulamaktadır.

Şekil 4.8’ de 5,5 ve 9 ppm civarında gözlenen ilave sinyaller ise polimerdeki –NH gruplarına ait olup polimerleşmenin olduğunu göstermektedir.

4.1.4 TG-DTA ve DTG Eğrileri

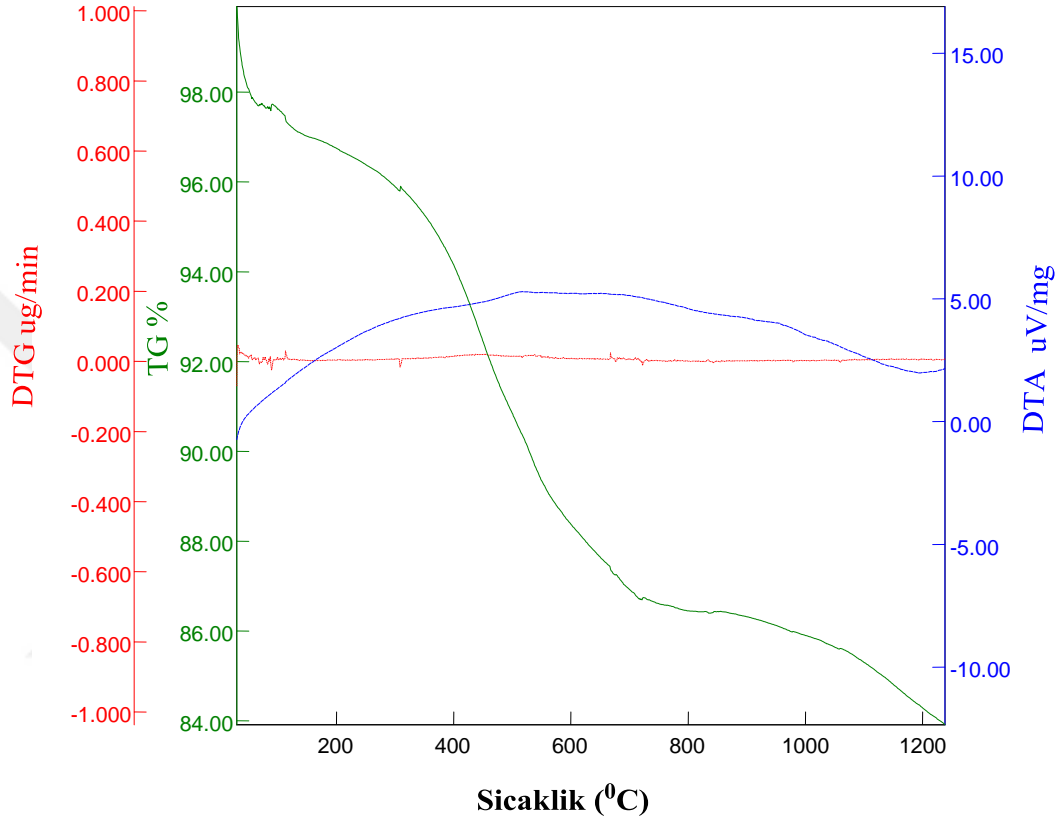
Aktifleştirilmiş silika jel ve silika destekli poli(2-aminofenol)’ün TG-DTA ve DTG eğrileri şekil 4.10 ve şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Aktifleştirilmiş Silika Jel TG-DTA ve DTG eğrileri

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi aktifleştirilmiş silika jelin TG-Sıcaklık eğrileri incelendiğinde 200 °C'de yaklaşık % 5'lik, 1000 °C'de ise yaklaşık % 16'lık bir madde kaybı olduğu görülmektedir. Bu da aktifleştirilmiş silika jelin dayanıklı olduğunu

ispatlamaktadır. DTG-Sıcaklık eğrileri incelendiğinde aktifleştirilmiş silika jelin yaklaşık 60 mikrogram civarında bir değişim söz konusudur. Dolayısıyla aktifleştirilmiş klorlu silika jelin sıcaklığa dayanıklı olduğu gözükmektedir.



Şekil 4.11. Silika Destekli poli(2-aminofenol)'ün TG-DTA ve DTG eğrileri

Şekil 4.11'e dikkat edilirse silika destekli poli(2-aminofenol) TG-Sıcaklık eğrileri incelendiğinde 200 °C'de yaklaşık % 3'lük, 1000 °C'de ise yaklaşık %14'lük bir madde kaybı olduğu görülmektedir. 1200 °C'de ise % 15,5 lik bir bozunma gerçekleşmiştir. Silika Destekli poli(2-aminofenol)'ün aktifleştirilmiş silika jelle oranla daha düşük kütle kaybına uğradığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta bu kadar az bir bozunmanın olması polimerin dayanıklı olduğunu ispatlamaktadır. DTG-Sıcaklık eğrileri incelendiğinde silika destekli poli(2-aminofenol) yaklaşık 20-30 mikrogram aralığında bir değişim söz

konusudur. Dolayısıyla polimerin aktifleştirilmiş silika jele oranla termal dayanımının daha yüksek olduğu ispatlanmaktadır.

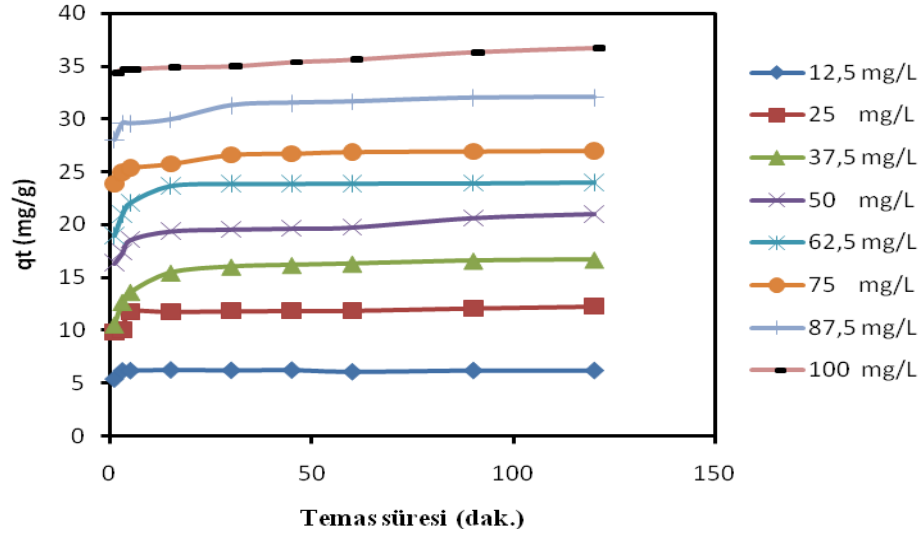
4.2. Polimer Üzerine Boyar Madde Adsorpsiyonu

4.2.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi

Silika destekli poli(2-aminofenol) kullanılarak malaşit yeşili ve metilen mavisinin sulu ortamdan adsorpsiyon ile uzaklaştırılması; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklığı gibi deneysel şartlar altında çeşitli zaman aralıklarının da (1, 3, 5, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120. dak) incelendi. 120. dakikada dengeye ulaşıldı. Elde edilen bulgular sırasıyla aşağıda şekillerde gösterildi.

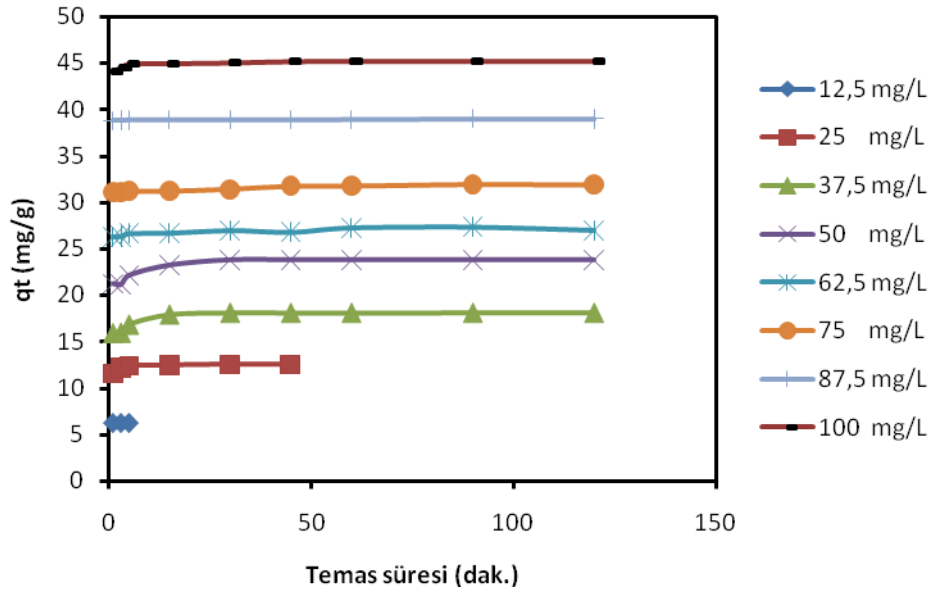
4.2.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi 20 °C'de ve doğal pH'da (pH=4,5'te), metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi ise 50 °C'de ve pH=9'da incelendi. Polimerin gramı başına adsorplanan malaşit yeşili ve metilen mavisi miktarının (q_t) zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyonla değişimi Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi tüm konsantrasyonlar için hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş ve zaman ilerledikçe adsorpsiyon tedrici olarak devam etmiş ve 120. dakikada adsorplanan boya miktarı en yüksek değerine ulaşmıştır. Örneğin birinci dakikada 12,5, 25, 37,5, 50, 62,5, 75, 87,5, ve 100 ppm lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları için adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar maddenin miktarları sırasıyla, 5,407 mg/g (% 86,512), 9,8215 mg/g (% 78,572), 10,466 mg/g (% 55,818), 16,3375 mg/g (% 65,350), 18,9215 mg/g (% 60,548), 23,8425 mg/g (% 63,580), 28,0455 mg/g (% 64,104), 34,383 mg/g (% 68,766) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (T:20⁰C, pH:4,5, w/V: 0,04 g/20 mL)

120. dakikadaki 12,5, 25, 37,5, 50, 62,5, 75, 87,5 ve 100 mg/mL lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları için polimerin gramı başına adsorplanan boyar maddenin miktarları ise sırasıyla, 6,194 mg/g (%99,104), 12,2795 mg/g (%98,236), 16,6755 mg/g (%88,936), 20,995 mg/g (%83,98), 23,966 mg/g (%76,691), 26,9855 mg/g (%71,961), 32,0625 mg/g (%73,2857) ve 36,7405 mg/g (%73,481) olduğu belirlenmiştir.

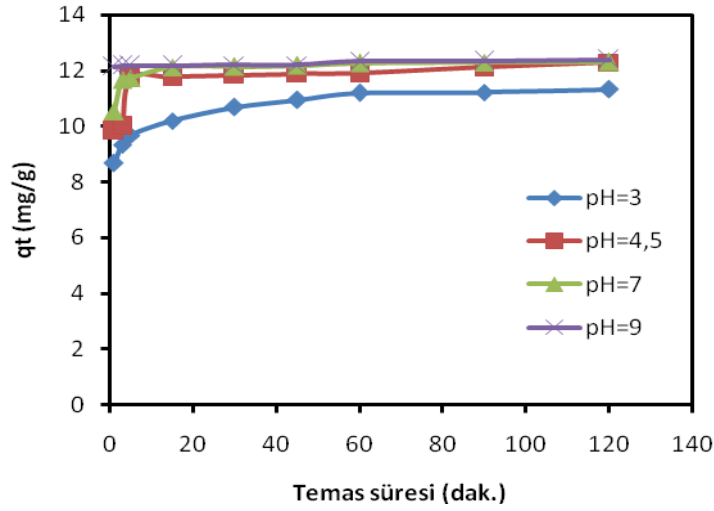


Şekil 4.13. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine Metilen mavisinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi (T:50⁰C, pH:9, w/V: 0,04 g/20 mL)

Şekil 4.13' te görüldüğü gibi tüm konsantrasyonlar için hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş ve zaman ilerledikçe adsorpsiyon tedrici olarak devam etmiş ve 120. dakikada adsorplanan boya miktarı en yüksek değerine ulaşmıştır. Örneğin birinci dakikada 12.5, 25, 37.5, 50, 62.5, 75, 87,5, ve 100 mg/L' lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları için polimerin gramı başına adsorplanan boyar maddenin miktarları sırasıyla, 6,25 mg/g (%100), 11,52 mg/g (%92,16), 15,929 mg/g (%84,955), 21,23 mg/g (%84,92), 26,2845 mg/g (%84,11), 31,085 mg/g (%82,893), 38,775 mg/g (%88,629), 44,0845 mg/g (%88,169) olarak belirlenmiştir. 120. dakikadaki 12.5, 25, 37.5, 50, 62.5, 75, 87.5, ve 100 ppm lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları için polimerin gramı başına adsorplanan boyar maddenin miktarları ise sırasıyla, 6,25 mg/g (%100), 12,5 mg/g (%100), 18,066 mg/g (%96,352), 23,78 mg/g (%95,12), 26,9775 mg/g (%86,328), 31,8645 mg/g (84,972), 38,963 mg/g (%89,058), 45,1845 mg/g (%90,369) olduğu belirlenmiştir.

4.2.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

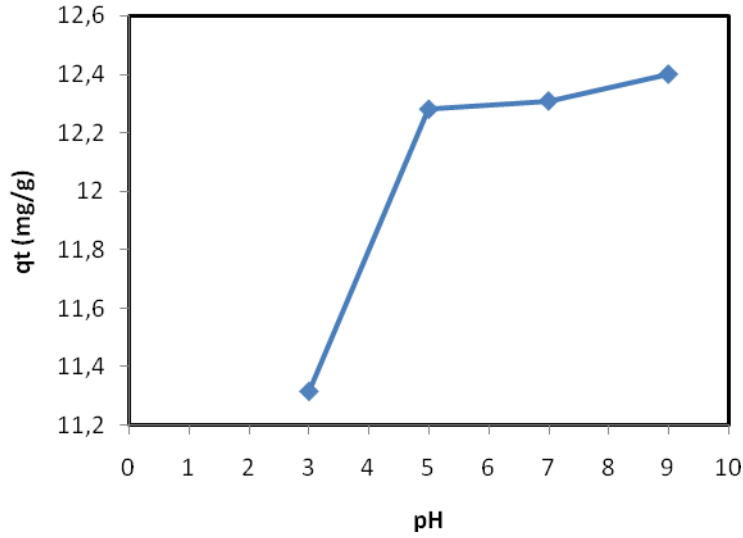
Silika destekli poli(2-aminofenol) kullanılarak malaşit yeşili ve metilen mavisinin adsorpsiyonunda pH' nın etkisi, her iki boya içinde 25 mg/L' lik başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve 20 °C baz alınarak incelendi. Malaşit yeşili ve metilen mavisinin zamana bağlı olarak farklı pH değerlerindeki adsorbent gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 4.14 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Ayrıca malaşit yeşili ve metilen mavisinin pH'a göre 120. dakikada adsorbent gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları maksimum olarak Şekil 4.15 ve Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekil 4.14' te görüldüğü gibi pH'nın adsorpsiyon üzerine önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür. Şekle dikkat edilirse pH'nın artması ile adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Tüm pH lar için ilk dakikalardan itibaren yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiş ve daha sonra adsorpsiyon tedrici olarak devam etmiş ve 120. dakikada maksimum adsorpsiyonun elde edildiği görülmüştür. Örneğin 1. dakikada pH 3, 4,5, 7 ve 9' da adsorbent gramı başına adsorplanan boyar madde miktarlarının sırasıyla 8,679 mg/g (%69,432), 9,821 mg/g (%78,572), 10,532 mg/g (%84,256) ve 12,200 mg/g (%97,604) olduğu bulunmuştur.



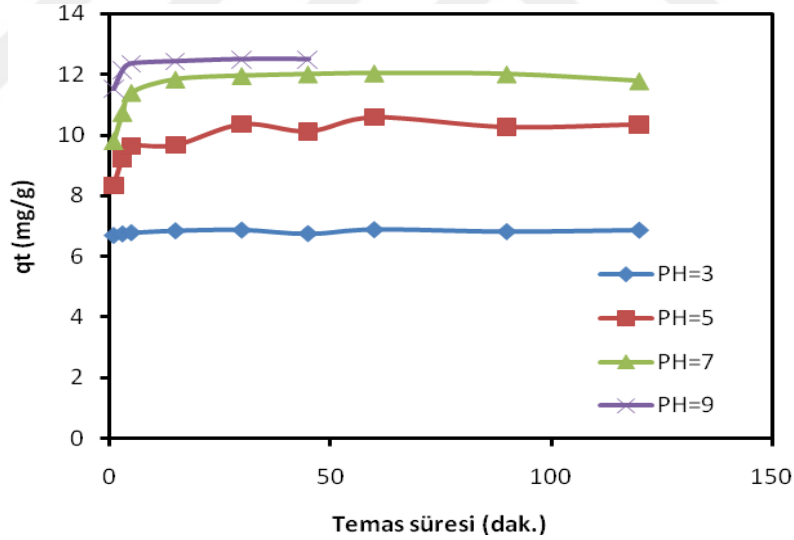
Şekil 4.14. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T: 20^\circ\text{C}$, $w/V: 0,04 \text{ g/20 mL}$)

120. dakikadaki maksimum değerler ise pH 3, 4,5, 7 ve 9 için sırasıyla 11,318 mg/g (% 90,544), 12,2795 mg/g (% 98,236), 12,3075 mg/g (% 98,46) ve 12,399 mg/g (% 99,192) olarak belirlenmiştir. Bu değerlere dikkat edilirse pH=3' ten pH=9' a artan pH ile adsorpsiyonun artmasının nedeni yüksek pH' larda ortama salınan fazlaca OH⁻ iyonlarından dolayı adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelmekte ve pozitif yüklü malaşit yeşilinin molekülleri ile arasında elektostatik çekme kuvvetlerinin artmasına atfedilebilir. Bu da adsorplanan boya miktarının artmasına neden olmaktadır.

Her bir pH da silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin maksimum adsorpsiyonu Şekil 4.15' te gösterilmiştir. Şekil 4.15' te görüldüğü gibi en düşük adsorpsiyon pH = 3' te en fazla adsorpsiyon pH = 9' da gözlenmiştir. pH = 3' ten sonra adsorpsiyonun artışının yavaş olduğu görülmüştür. Örneğin pH = 3' te maksimum adsorpsiyon 11,318 mg/g (% 90,544) iken pH = 4,5, 7 ve 9 için sırasıyla 12,2795 mg/g (% 98,236), 12,3075 mg/g (% 98,46) ve 12,399 mg/g (% 99,192) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.15. Her bir pH da silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin maksimum adsorpsiyonu ($C_0 = 25$ mg/L, $T: 20^{\circ}\text{C}$, w/V: 0,04 g/20 mL).

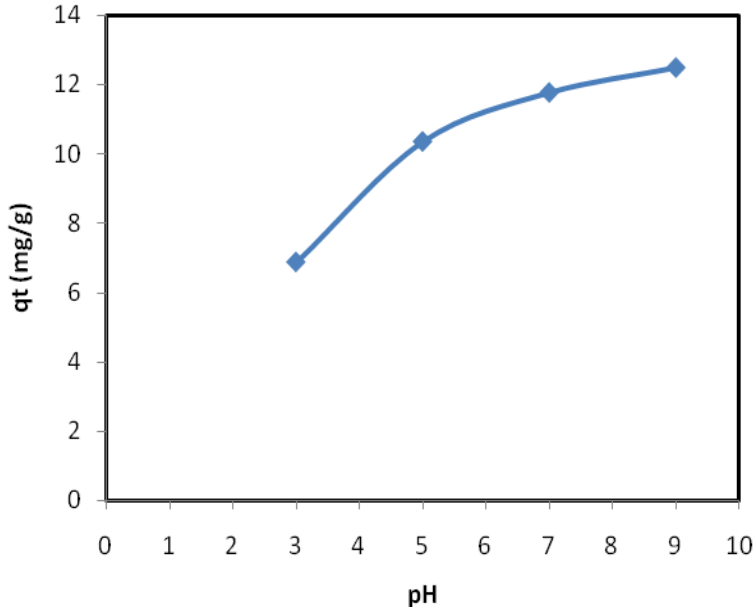


Şekil 4.16. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi ($C_0 = 25$ mg/L, $T: 20^{\circ}\text{C}$, w/V: 0,04 g/20 mL)

Şekil 4.16' da görüldüğü gibi pH'nın adsorpsiyon üzerine önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür. Şekle dikkat edilirse pH=3 ten pH=9'a artan pH ile adsorpsiyonun önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Tüm pH lar için ilk dakikalardan itibaren yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiş ve daha sonra adsorpsiyon tedrici olarak devam etmiş ve 120.

dakikada maksimum adsorpsiyonun değerine ulaşılmıştır. Örneğin 1. dakikada pH 3, 5, 7 ve 9' da adsorbentın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarlarının sırasıyla 6,686 mg/g (% 53,492), 8,344 mg/g (% 66,752), 9,805 mg/g (% 78,444) ve 11,52 mg/g (% 92,16) olduğu bulunmuştur. 120. dakikadaki maksimum değerler ise pH 3, 5, 7 ve 9 için sırasıyla 6,865 mg/g (% 54,924), 10,360 mg/g (% 82,880), 11,778 mg/g (% 94,228) ve 12,4975 mg/g (% 99,98) olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden anlaşıldığı üzere, malaşit yeşili adsorpsiyonunda olduğu gibi pH=3' ten pH=9' a artan pH ile adsorpsiyonda görülen artmanın nedeni, daha yüksek pH ortamlarında daha fazla bulunan OH⁻ iyonlarından dolayı daha negatif hale gelen adsorbent yüzeyi ile pozitif yüklü metilen mavisi molekülleri arasında elektostatik çekme kuvvetlerinin artmasına atfedilebilir. Bu da adsorplanan boya miktarının artmasına neden olmaktadır.

Her bir pH da Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin maksimum adsorpsiyonu Şekil 4.17' de gösterilmiştir.

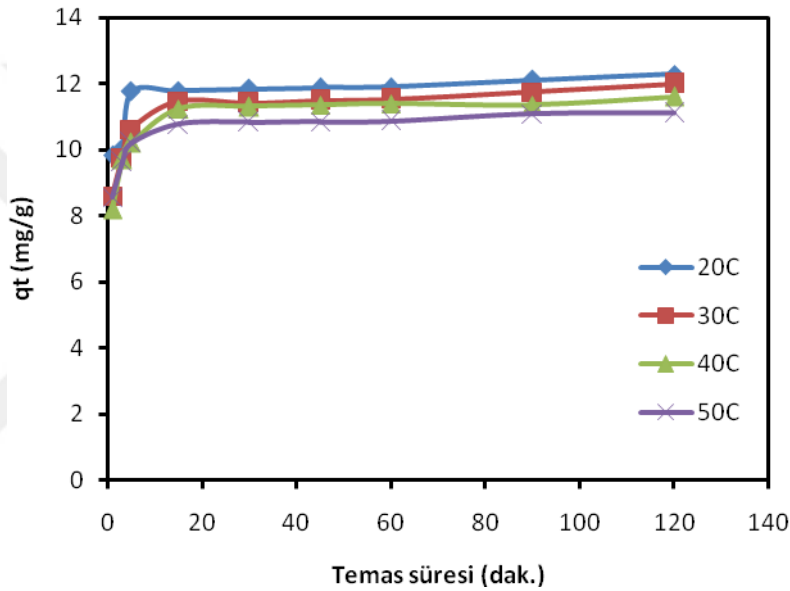


Şekil 4.17. Her bir pH da Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin maksimum adsorpsiyonu ($C_0 = 25$ mg/L, $T:20^{\circ}\text{C}$, w/V: 0,04 g/20 mL)

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi pH' ın adsorpsiyon üzerine önemli bir etkisinin olduğu görülmüştür. Örneğin pH = 3' te maksimum adsorpsiyon 6,865 mg/g (% 54,924), iken pH = 9 da 12,4975 mg/g (% 99,98) olarak belirlenmiştir.

4.2.4. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ve pH = 4,5' te incelenirken metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunda ve pH = 9' da incelendi. Malaşit yeşilinin zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklardaki adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 4.18' gösterilmiştir.

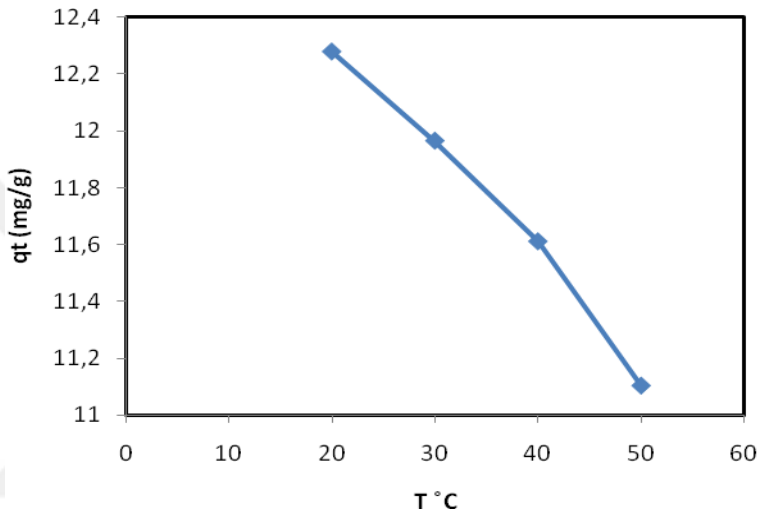


Şekil 4.18. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH:4,5, w/V: 0,04 g/20 mL)

Şekil 4.18 silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini göstermektedir. Konsantrasyon ve pH etkisinde olduğu gibi tüm sıcaklıklar için ilk dakikalardan itibaren yüksek adsorpsiyon verimi gözlenmiştir. Daha sonra ise adsorpsiyonun tedrici olarak devam ettiği ve 120. dakikada maksimum seviyeye ulaştığı görülmüştür. Örneğin 1. dakikada 20, 30, 40 ve 50 °C' de adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları sırasıyla 9,821 mg/g (% 78,572), 8,592 mg/g (% 68,736), 8,184 mg/g (%65,476) ve 8,553 mg/g (% 68,424) olarak belirlenmiştir. 120. dakikadaki maksimum değerlerin ise 20, 30, 40 ve 50 °C için

sırasıyla 12,2795 mg/g (% 98,236), 11,996 mg/g (% 95,968), 11,612 mg/g (% 92,896) ve 11,1045 mg/g (% 88,836) olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlere dikkat edilirse sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun azaldığı gözlenmiştir.

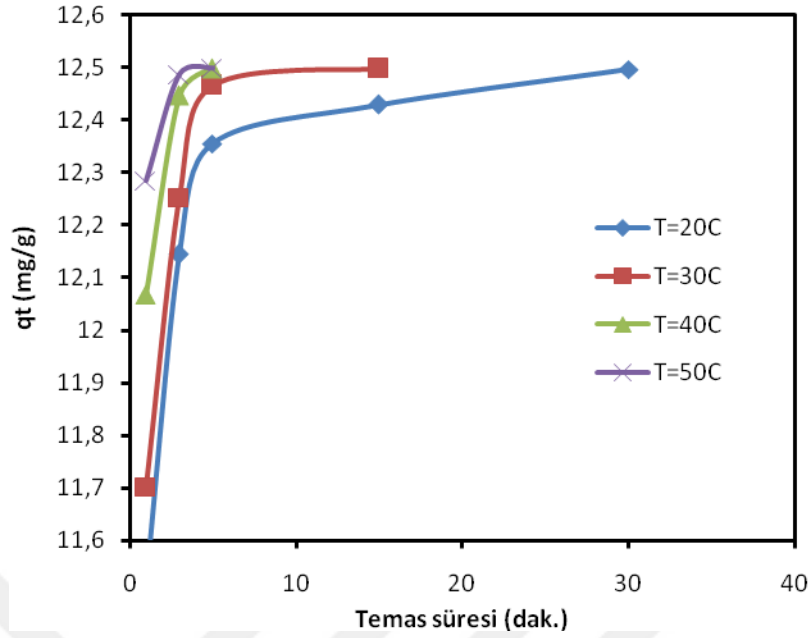
Her bir sıcaklıkta silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin maksimum adsorpsiyonu ise Şekil 4.19' da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Her bir sıcaklıkta silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine malaşit yeşilinin maksimum adsorpsiyonu (pH:4,5, w/V: 0,04 g/20 mL)

Şekil 4.19' da görüldüğü gibi sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin 20 °C de en yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin 20 °C de maksimum adsorpsiyon 12,2795 mg/g (% 98,236), iken 30, 40 ve 50 °C' için giderek azalmış ve sırasıyla 11,996 mg/g (% 95,968), 11,612 mg/g (% 92,896) ve 11,1045 mg/g (% 88,836) olarak tespit edilmiştir. Maksimum % adsorpsiyonun 20 °C de % 98,236 iken 50 °C de % 88,836' ya düştüğü görülmektedir.

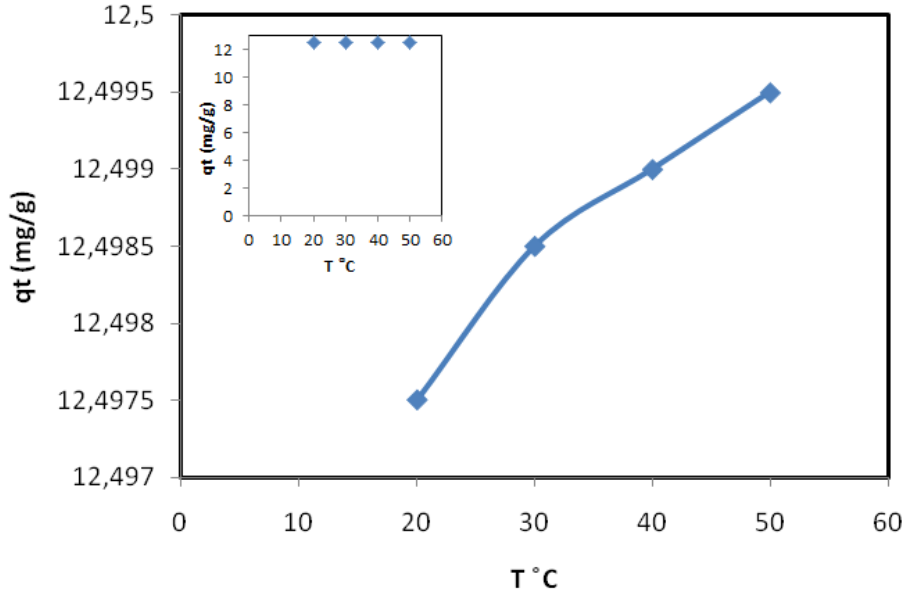
Metilen mavisinin ise zamana bağlı olarak farklı sıcaklıklardaki adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 4.20' de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH:9, w/V: 0,04 g/20 mL)

Şekil 4.20 silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyona 20 °C' de 30. dakikada ve 30 °C' 15. Dakikakada, 40 ve 50 °C' de 5. ulaşıldığı görüldü. 1. dakikada 20, 30, 40 ve 50 °C' de adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları sırasıyla 11,528 mg/g (% 92,228), 11,702 mg/g (% 93,616), 12,068 mg/g (% 96,548), ve 12,284 mg/g (%98,276) olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon değerlerin ise 20, 30, 40 ve 50 °C' için sırasıyla 12,4975 mg/g (% 99,98), 12,4985 mg/g (% 99,988), 12,499 mg/g (% 99,992), ve 12,4995 mg/g (% 99,996) olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlere dikkat edilirse sıcaklıklar arasında adsorplanan miktarların birbiriyle hemen hemen aynı olduğu ve sıcaklık artışının adsorpsiyon üzerine bir etki etmediği gözlenmiştir. Sadece daha yüksek sıcaklıkta daha kısa sürede maksimu adsorpsiyon değerine ulaşıldığı görülmektedir.

Her bir sıcaklıkta silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin maksimum adsorpsiyonu Şekil 4.21' de gösterilmiştir.

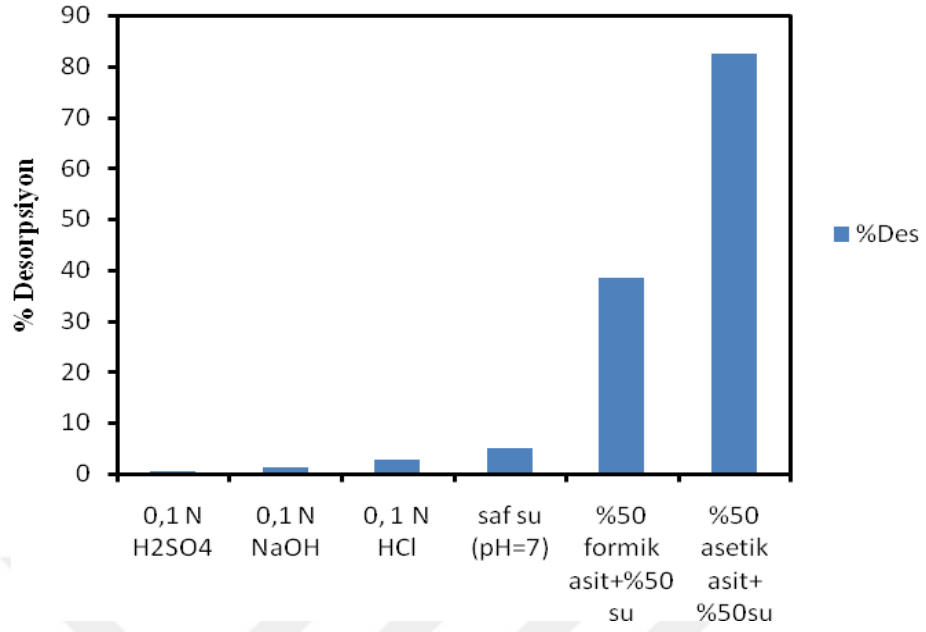


Şekil 4.21. Her bir sıcaklıkta silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyine metilen mavisinin maksimum adsorpsiyonu (pH:9, w/V: 0,04 g/20 mL)

Şekil 4.21' de görüldüğü gibi 20, 30, 40 ve 50 °C' de adsorbentin gramı başına adsorplanan maksimum değerlerinin sırasıyla 12,4975 mg/g, 12,4985 mg/g, 12,499 mg/g ve 12,4995 mg/g olduğu belirlenmiştir. 20, 30, 40 ve 50 °C' de % adsorpsiyon değerleri ise sırasıyla % 99,98, % 99,988, % 99,992, ve % 99,996 olarak bulunmuştur. Bu değerlerden anlaşıldığı üzere maksimum adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin pek olmadığı görülmektedir. Çünkü, 20 ve 50 °C arasındaki değerler hemen hemen aynıdır.

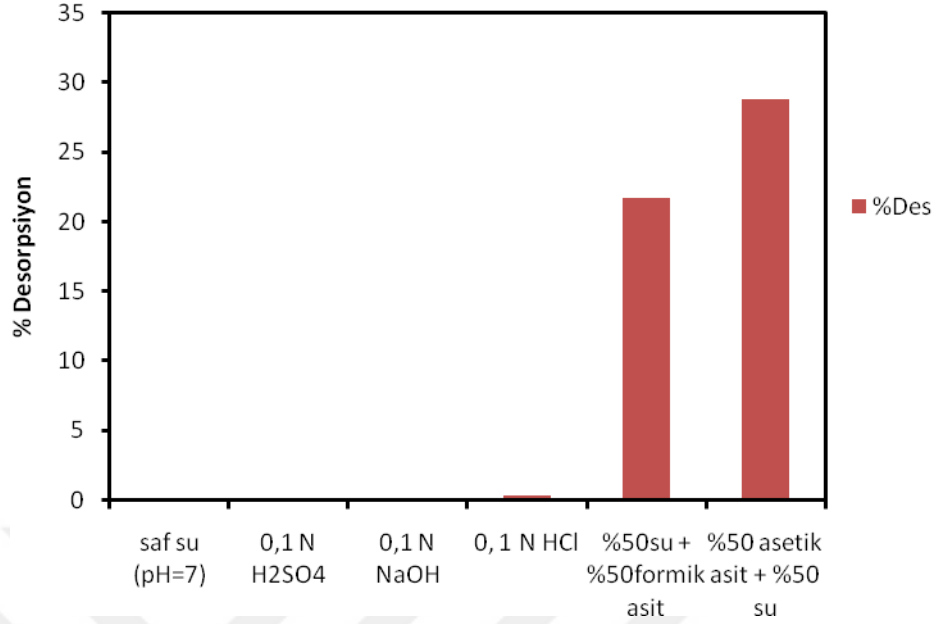
4.3. Desorpsiyon

Silika destekli poli(2-aminofenol)' ün yüzeyinden malaşit yeşili ve metilen mavisinin desorpsiyonunu incelemek için saf su (pH = 7), % 50'lik asetik asit-su (v/v), % 50' lik formik asit-su (v/v), 0,1 N HCl, 0,1 N NaOH ve 0,1N H₂SO₄ çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden 10' ar mL alınıp, 20 °C sıcaklıkta 0,02' şer gram malaşit yeşili adsorplamış silika destekli poli(2-aminofenol) eklenerek 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak desorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Desorpsiyona ait bulgular Şekil 4.22 ve bulgular Şekil 4.23' de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Silika destekli poli(2-aminofenol)' ün yüzeyinden malaşit yeşilinin desorpsiyonu (T:20⁰C, w/V: 0,02 g/10 mL)

Şekil 4.22 incelendiğinde en fazla desorpsiyonun % 50'lik asetik asit-su(v/v) varlığında % 82,51 ve % 50'lik formik asit-su(v/v) varlığında % 38,44 olarak meydana geldiği görülmüştür. Saf suda (pH = 7), 0,1 N HCl, 0,1 N NaOH ve 0,1 N H₂SO₄ varlıklarında ise desorpsiyonun çok düşük olduğu, desorpsiyonların sırasıyla %5,09, % 2,82, % 1,29 ve % 0,41 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara dikkat edilirse bir mineral asit olan HCl ve H₂SO₄ ile desorpsiyonun % 2,82 ve % 0,41' lik düşük bir değere sahip olması malaşit yeşili ile silika destekli poli(2-aminofenol) arasında bir iyon değişim mekanizmasının söz konusu olmadığı söylenebilir. NaOH ortamında desorpsiyonun % 1,29 olması boyar maddenin polimer yüzeyinde kuvvetli bağlarla adsorplandığına atfedilebilir. Ayrıca saf su (pH = 7) ile desorpsiyonun çok düşük görülmesi (% 5,09) malaşit yeşili ile silika destekli poli(2-aminofenol) arasında muhtemelen kimyasal bir aktivasyonun olabileceğine işaret etmektedir. Diğer taraftan desorpsiyonun % 50'lik asetik asit-su(v/v) ve % 50 formik asit-su varlığında ise % 82,51 ve % 38,44 olarak meydana gelmiş olması yüzeyde kimyasal bir aktivasyonun olabileceğini teyit etmektedir (Acemioğlu, 2004b).

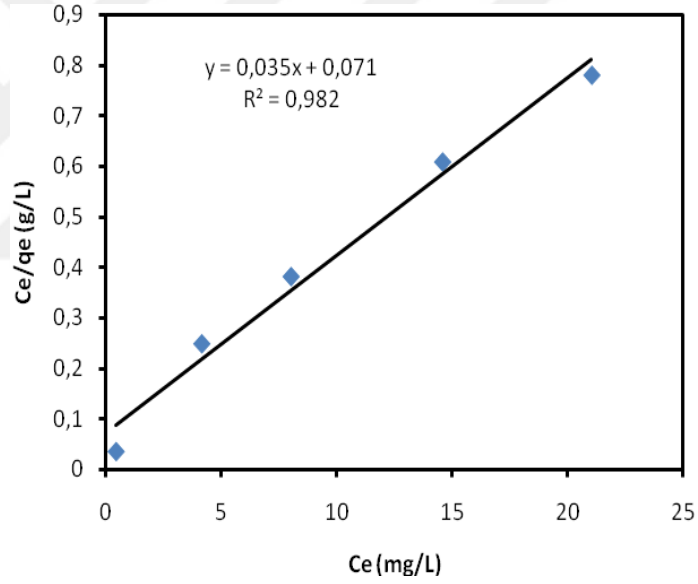


Şekil 4.23. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün yüzeyinden metilen mavisinin desorpsiyonu (T:20⁰C, w/V: 0,02 g/10 mL)

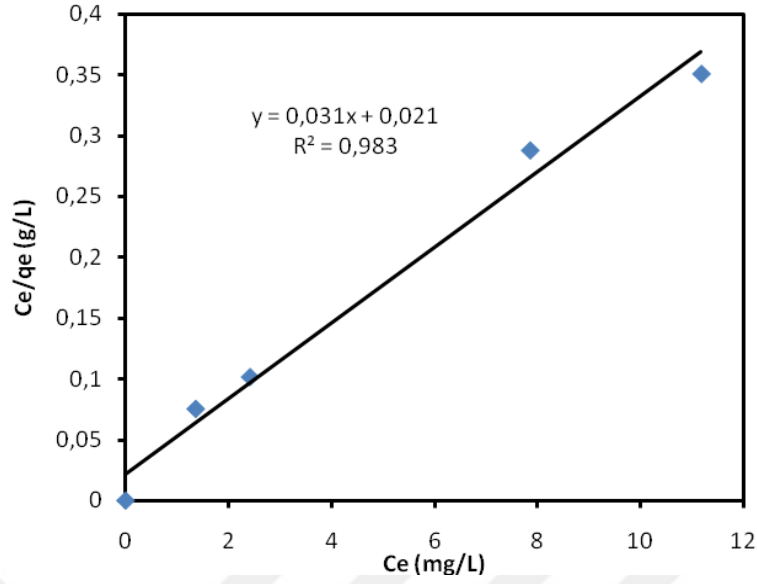
Şekil 4.23 incelendiğinde en fazla desorpsiyonun % 50'lik asetikasit-su(v/v) varlığında % 28,83 ve %50'lik formikasit-su(v/v) varlığında % 21,66 olarak meydana geldiği görülmüştür. Saf suda (pH=7), 0,1 N HCl, 0,1 N NaOH ve 0,1 N H₂SO₄ varlıklarında ise desorpsiyonun çok düşük olduğu ve bazılarında desorpsiyonun meydana gelmediği görülmüştür. Desorpsiyonun 0,1 N HCl varlığında % 0,27 olduğu görülürken saf suda (pH=7), 0,1 N NaOH ve 0,1 N H₂SO₄ mevcudiyetinde ise % 0 olarak meydana geldiği belirlenmiştir. Bu sonuçlara dikkat edilirse bir mineral asit olan HCl ve H₂SO₄ ile desorpsiyonun % 0,27 ve % 0'lık düşük bir değere sahip olması metilen mavisi ile silika destekli poli(2-aminofenol) arasında bir iyon değişim mekanizmasının söz konusu olmadığı söylenebilir. NaOH ortamında desorpsiyonun olmaması boyar maddenin polimer yüzeyinde kuvvetli bağlarla adsorplandığına atfedilebilir. Ayrıca saf su(pH = 7) ile desorpsiyonun görülmemesi (% 0) metilen mavisi ile silika destekli poli(2-aminofenol) arasında muhtemelen kimyasal bir aktivasyonun olabileceğine işaret etmektedir. Diğer taraftan desorpsiyonun % 50'lik asetikasit-su(v/v) ve %50 formikasit-su varlığında ise % 28,83 ve % 21,66 olarak meydana gelmiş olması yüzeyde kimyasal bir aktivasyonun olabileceğini teyit etmektedir (Acemioğlu, 2004b).

4.4. İzoterm İncelemeleri

Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine malaşit yeşili ve metilen mavisinin adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelendi. Silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine malaşit yeşilinin adsorpsiyon izoterm incelemeleri farklı başlangıç konsantrasyonlar da (25, 37,5, 50, 62,5, ve 75 mg/L), 20 °C' de ve pH = 4,5'te incelenirken, silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine metilen mavisinin ise adsorpsiyon izoterm incelemeleri farklı başlangıç konsantrasyonlar da (25, 37,5, 50, 62,5, ve 75 mg/L) 50 °C' de ve pH=9'da incelendi. Elde edilen izotermeler sırasıyla Şekil 4.24–4.27' de gösterilmiştir. İzoterm sabitleri ise Çizelge 4.1 ve 4.2' de gösterilmiştir.



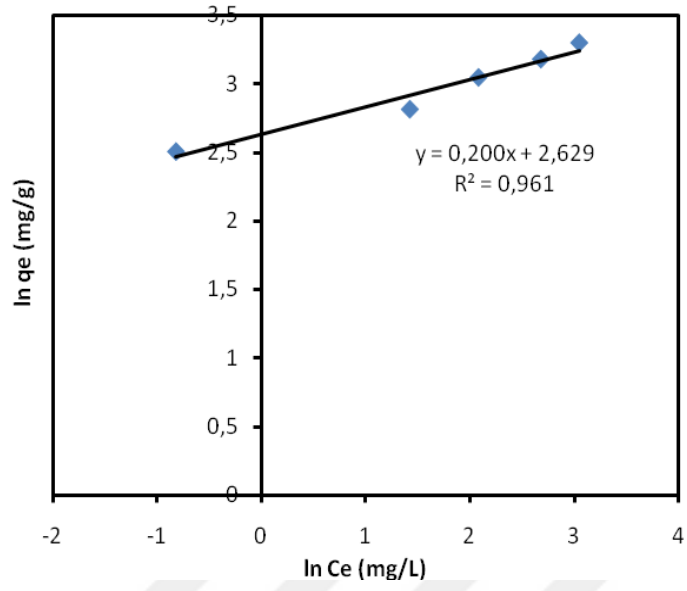
Şekil 4.24. Malaşit yeşilinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi



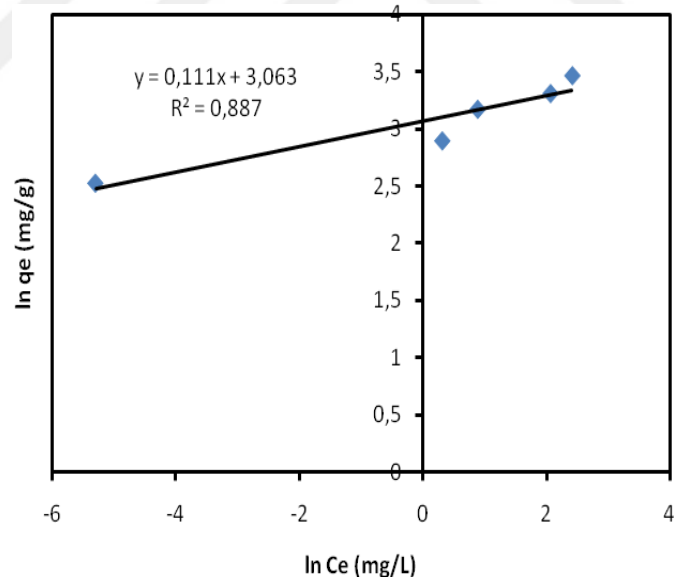
Şekil 4.25. Metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25' te görüldüğü gibi malaşit yeşili ve metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunda sırasıyla 0,982 ve 0.983 'lük korelasyon değerleriyle Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyması adsorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığına işaret etmektedir. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 değerleri malaşit yeşili ve metilen mavisi için sırasıyla, $Q_0 = 28,57$ mg/g ve $Q_0 = 32,154$ mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değerleri ise malaşit yeşili ve metilen mavisi için sırasıyla, $b = 0,49$ L/mg ve $b = 1,46$ L/mg olarak bulunmuştur.

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27' de görüldüğü gibi malaşit yeşili ve metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol)' ün üzerine adsorpsiyonunda sırasıyla 0,961 ve 0.887' lik korelasyon değerleriyle edilmiş olup, malaşit yeşilinin Freundlich izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür.



Şekil 4.26. Malaşit yeşilinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



Şekil 4.27. Metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması aynı zamanda yüzeyin heterojen özelliğe sahip olabildiğine ve adsorpsiyonun fiziksel olarak da meydana gelebildiğine işaret

etmektedir. Freundlich sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k değerleri malaşit yeşili ve metilen mavisi için sırasıyla, $k = 13,85$ mg/g ve $k = 21,40$ mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değerleri ise, malaşit yeşili ve metilen mavisi için sırasıyla, $n = 5$ g/L ve $n = 8,953$ g/L olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Malaşit yeşili için Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri

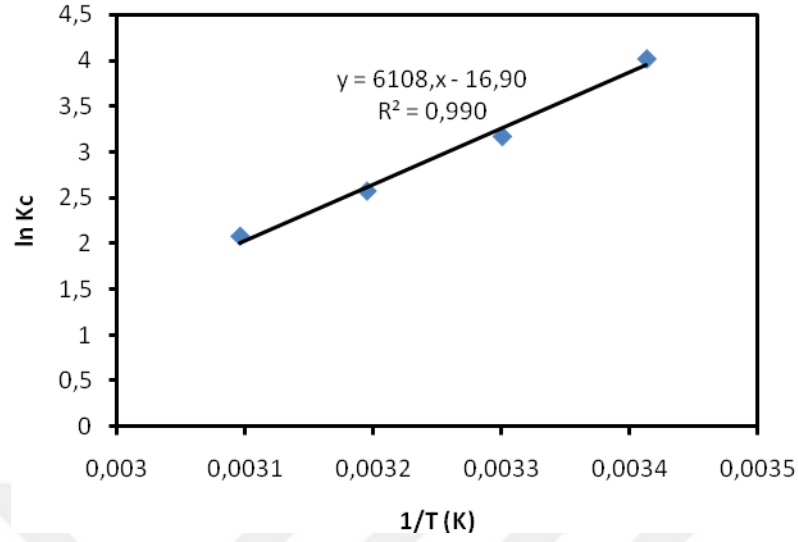
Langmuir		Freundlich	
b	0,49	n	5
Q _o	28,57	k	13,85
R ²	0,982	R ²	0,961

Çizelge 4.2. Metilen mavisi için Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri

Langmuir		Freundlich	
b	1,46	n	8,953
Q _o	32,154	k	21,40
R ²	0,983	R ²	0,887

4.5. Termodinamik İncelemeler

Malaşit yeşili ve metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonları için termodinamik incelemeler eşitlik 2.5.5 ve 2.5.6' ya göre yapıldı. Eşitlik 2.5.6' ya göre elde edilen Van't Hoff grafikleri malaşit yeşili ve metilen mavisi için sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te gösterilmiştir. ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Van't Hoff grafiğinin sırasıyla eğim ve kayma noktasından hesaplandı. ΔG^0 değerleri ise eşitlik 2.5.5'ten hesaplandı. Elde edilen tüm termodinamik parametreler Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4' te verilmiştir.

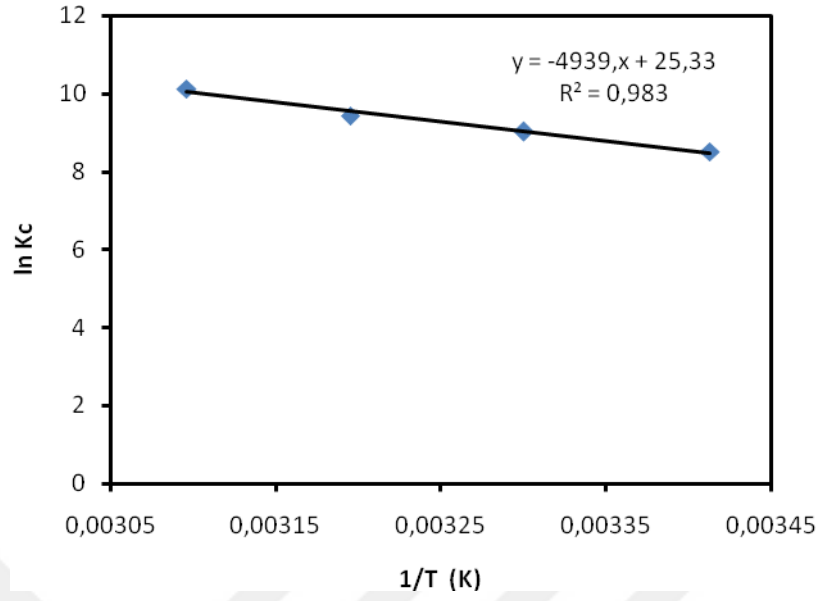


Şekil 4.28. Malaşit yeşili adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği

Çizelge 4.3. Malaşit yeşilinin silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	K _c	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (j/mol K)
20	55,69	-9,79		
30	23,80	-7,98		
40	13,08	-6,69	-50,79	-140,608
50	7,96	-5,56		

Çizelge 4.3' te görüldüğü gibi, silika destekli poli(2-aminofenol)'ün üzerine adsorpsiyonun serbest enerji değişimi (ΔG^0) tüm sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişiminin negatif olması adsorpsiyon olayının istemli olarak kendiliğinden (spontaneous) olduğuna işaret etmektedir. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi değerleri (ΔH^0) negatif olarak bulunmuştur. ΔH^0 değerinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun göstergesidir. Standart entropi değerleri (ΔS^0) ise negatif olarak bulunmuştur. ΔS^0 değerinin negatif olması ise adsorbent ile boyar madde arasında hızlı bir etkileşiminin olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.29. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği

Çizelge 4.4. Metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol) üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

Sıcaklık (°C)	K_c	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (j/mol K)
20	4999	-20,75		
30	8332	-22,74		
40	12499	-24,54	41,07	210,635
50	24999	-27,19		

Çizelge 4.4' te görüldüğü gibi, metilen mavisinin silika destekli poli(2-aminofenol) üzerine adsorpsiyonunun serbest enerji değişimi (ΔG^0), malaşit yeşilinde olduğu gibi tüm sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur ve adsorpsiyonun istemli olarak kendiliğinden (spontaneous) olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon standart entalpisi (ΔH^0) ve standart entropi değeri (ΔS^0) pozitif olarak bulunmuştur. ΔH^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğuna, standart entropi değerlerinin (ΔS^0) pozitif olması ise adsorbent ile boyar madde arasında yapısal bir değişimin olabileceğine işaret etmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, silika destekli poli(2-aminofenol) başarılı bir şekilde sentezlenmiş olup, polimerin karakterizasyonu NMR, SEM, FTIR, UV-vis, TG-DTA ve DTG analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu polimerin boyar maddelere karşı adsorptif özelliğinin olup olmadığını belirlemek için katyonik boyalardan malaşit yeşili ve metilen mavisinin adsorpsiyonu araştırılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde polimer üzerine boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ayrıca desorpsiyon, izoterm ve termodinamik çalışmalar da yapılmıştır. Deneyler sonucunda malaşit yeşili ve metilen mavisi için adsorpsiyonun artan konsantrasyon ve pH ile arttığı, artan sıcaklık ile adsorpsiyonun malaşit yeşili için azalırken, metilen mavisi için arttığı görülmüştür.

Desorpsiyon çalışmalarının sonucunda ise adsorplanan malaşit yeşilinin desorpsiyonunun 0,1 N NaOH, 0,1 N H₂SO₄, 0,1 N HCl ve saf suda çok düşük olduğu, % 50 asetik asit-su (v/v) ortamında % 82,51 ve % 50 formik asit-su (v/v) ortamında % 38,45 olduğu görülmüştür. Metilen mavisinde ise 0,1 N NaOH, 0,1 N H₂SO₄ ve saf suda desorpsiyonun olmadığı, 0,1 N HCl de ise desorpsiyonun çok çok düşük olduğu yani % 0,27, % 50 asetik asit-su (v/v) ile % 28,83 olduğu ve % 50 formik asit-su (v/v) ile % 21,68 olduğu görülmüştür.

İzoterm incelemelerine göre, malaşit yeşili ve metilen mavisinin polimer üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu, sadece malaşit yeşilinin ise Freundlich izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Termodinamik incelemelerine göre; malaşit yeşilinin polimer üzerine adsorpsiyonu için ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin negatif olduğu, metilen mavisi için ise ΔG^0 değerlerinin negatif, ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin ise pozitif olduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışma sonucunda silika destekli poli (2-aminofenol)' ün malaşit yeşili ve metilen mavisi için adsorptif özelliğe sahip olduğu belirlendi. Bu nedenle sentezlenen bu polimerin diğer katyonik boyaların adsorpsiyonu için de bir adsorbent olarak kullanılabileceği kanaatine varıldı.



6. KAYNAKLAR

Acemioğlu, B., Alma, M. H., 2001. Equilibrium studies on adsorption of Cu (II) from aqueous solution onto cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science* 243, 81-84.

Acemioğlu, B., 2004a. Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pinebark wastes. *Bioresource Technology* 93, 99-102.

Acemioğlu, B., 2004b. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 274, 371-379.

Akkara, J. A., Senecal, K. J., Kaplan, D. L., 1991. Synthesis and characterization of polymers produced by horseradish peroxidase in dioxane. *Journal of Polymer Science Pata-Polymer Chemistry* 29, 1561-1574.

Basu, S., Gupta, G., Das, B., Rao K. M., 2010. Neutral penta-coordinated diorganotin(IV) complexes derived from orthoaminophenol Schiff bases: Synthesis, characterization and molecular structures. *Journal of Organometallic Chemistry* 695, 2098-2104.

Bhattacharyya, R., Ray, S. K., 2014. Micro- and nano-sized bentonite filled composite superabsorbents of chitosan and acrylic copolymer for removal of synthetic dyes from water. *Applied Clay Science* 101, 510-520.

Dai, H., Huang, Y., Huang, H., 2018. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. *Carbohydrate Polymers* 185, 1-11.

Demir, H. Ö., "O-tolilazometinifenolün Oksidatif Kondensasyon Reaksiyonu ve Ürünlerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2000.

Demir, H. Ö., Kaya, İ., Saçak, M., 2006. Synthesis and characterization of a pyridine-containing Schiff base oligomer. *Chemical Bulletin* 55, 1852-1855.

El-Moselhy M. M., Kamal, S. M., 2018. Selective removal and preconcentration of methylene blue from polluted water using cation exchange polymeric material. *Groundwater for Sustainable Development* 6, 6-13.

Ertas, M., Acemioğlu, B., Alma, M. H., Usta, M., 2010. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials* 183, 421–427.

Farhadi, K., Matin, A. A., Hashemi, P., 2010. Removal of malachite green from aqueous solutions using molecularly imprinted polymer. *Desalination and Water Treatment* 24, 1-3.

Fradj, A. B., Hamouda, S. B., Ouni, H., Lafi, R., Gzara, L., Hafiane, A., 2014. Removal of methylene blue from aqueous solutions by poly(acrylic acid) and poly(ammonium acrylate) assisted ultrafiltration. *Separation and Purification Technology* 133, 76–81.

Franco, D. L., Afonso, A. S., Vieira, S. N., Ferreira, L. F., Gonçalves, R. A., Brito-Madurro, A. G., Madurro, J. M., 2008. Electropolymerization of 3-aminophenol on carbon graphite surface: Electric and morphologic properties. *Materials Chemistry and Physics* 107, 404–409.

Ghanbary, F., Jafarnejad, E., 2017. Removal of malachite green from the aqueous solutions using polyimide nanocomposite containing cerium oxide as adsorbent. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 12, 1675–1681.

Hamamoto, K., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., 2009. Polymerization of phenol derivatives by the reduction of gold ions to gold metal. *Reactive & Functional Polymers* 69, 694-697.

Hazırbulan, S., “Zeytin Kara suyunun İleri Oksidasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması”, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

Heli, H., Yadegari, H., 2014. Poly(ortho-aminophenol)/graphene nanocomposite as an efficient supercapacitor electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 713, 103-111.

Hosseinzadeh, H., Ramin, S., 2018. Fabrication of starch-graft-poly(acrylamide)/grapheneoxide/hydroxyapatite nanocomposite hydrogel adsorbent for removal of malachite green dye from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules* 106, 101–115.

Huang, Q., Liu, M., Chen, J., Wan, Q., Tian, J., Huang, L., Jiang, R., Deng, F., Wen, Y., Zhang, X., 2017. Marrying the mussel inspired chemistry and Kabachnik–Fields reaction for preparation of SiO₂ polymer composites and enhancement removal of methylene blue. *Applied Surface Science* 422, 17-27.

Husaaïn, D., Najam-ul-Haq, M., Saeed, A., Jabeen, F., Athar, M., Ashiq, M. N., 2015. Synthesis of poly GMA/DVB and its application for the removal of Malachite Green from aqueous medium by adsorption process. *Desalination and Water Treatment* 53, 9.

Inbaraj, B. S., Chen, B. H., 2011. Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(L-glutamic acid). *Bioresource Technology* 102, 8868–8876.

Iwan, A., Sek, D., 2008. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Progress in Polymer Science* 33, 289-345.

Jamwal, H. S., Kumari, S., Chauhan, G. S., Reddy, N. S., Ahn, J. H., 2017. Silica-polymer hybrid materials as methylene blue adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 103–113.

Kaya, İ., Vilayetoğlu, A. R., Mart, H., 2001. The Synthesis and properties of oligosalicyl aldehyde and its Schiff base oligomers. *Polymer* 42, 4859-4865.

Kaya, İ., Bilici, A., 2006. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity and Band Gap of Oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. *Synthetic Metals* 156, 736-744.

Kaya, İ., Avcı, A., 2012. Synthesis, characterization, and thermal stability of novel poly(azomethine-urethane)s and polyphenol derivatives derived from 2,4-dihydroxy benzaldehyde and toluene-2,4-diisocyanate. *Materials Chemistry and Physics* 133, 269-277

Kertmen, M., “Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması”. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

Kobayashi, S., Higashimura, H., 2003. Oxidative polymerization of phenols revisited. *Progress in Polymer Science* 28, 1015-1048.

Kolya, H., Tripathy, T., 2013. Hydroxyethyl Starch-g-Poly-(N,N-dimethylacrylamide-co-acrylic acid): An efficient dye removing agent. *European Polymer Journal* 49, 4265–4275.

Kovacic, P., Kyriakis, A., 1962. Polymerisation of benzene to p-polyphenyl. *Tetrahedron Letters* 11, 467-469.

Koyuncu, S., “Oligo-N-4-aminopiridinil salisilaldimin'in oksidatif polikondenzasyon ile sentezi ve özelliklerinin belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Çanakkale, s.78, 2003.

Krasucka, P., Stefaniak, W., Kierys, A., Goworek, J., 2015. Polymer–silica composites and silicas produced by high-temperature degradation of organic component. *Thermochimica Acta* 615, 43–50.

Lee, D. W., Yoo, B. R., 2016. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 38, 1–12.

Lu, Z., Hu, J. H., Chen, C., Peng, W. F., Liu, Z. Z., Liu, Y., Zeng, K., Yang, G., 2018. Preparation and characterization of adenine-based polyimide/nano-silica hybrid films. *European Polymer Journal* 102, 209–218.

Mamedov, B. A., Vidadi, Yu. A., Alieva, D. N., Ragimov, A. V., 1997. Paramagnetism and electrical conductivity centre relation in semiconductor oligoresorcinol. *Polymer International* 43, 126-128.

Mart, H., Oksidatif Polikondenzasyon Metodu ile Yeni Tip Oligomerin Sentezi ve Karakterizasyonu (Doktora Tezi). Nigde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nigde, s. 34-35, 2002.

Mart, H., 2005. Oligo-ortho-chloroazomethinephenol and its metal complexes: Synthesis, characterization, antimicrobial and thermal properties. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry* 42, 1197-1206.

Mart, H., 2006. Oxidative polycondensation reaction. *Designed Monomers and Polymers* 9, 551-588.

Mittal, H., Maity, A., Ray, S. S., 2015. Synthesis of co-polymer-grafted gum karaya and silica hybrid organic–inorganic hydrogel nanocomposite for the highly effective removal of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 279, 166-179.

Murray, A., Örmeci, B., 2018. Competitive effects of humic acid and wastewater on adsorption of Methylene Blue dye by activated carbon and non-imprinted polymers. *Journal of Environmental Sciences* 66, 310-317.

Novais, R. M., Ascensão, G., Tobaldi, D. M., Seabra, M. P., Labrincha, J. A., 2018. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. *Journal of Cleaner Production* 171, 783-794.

Pişkin, E., 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş*. 195 s.1999. İnkılâp Kitapevi, Ankara. Mühendislik Polimerleri II. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, s. 53-65.

Ragimov, A. V., Mamedov, B. A., Gasanova, S. G., 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer International* 43, 343-346.

Rappoport, Z., 2003. *The chemistry of Phenols*. ISBN: 0-471-49737-1, John Wiley & Sons, Ltd., Jerusalem.

Saçak, M., 2004. *Polimer Kimyası*. 2. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.

Saçak, M., 2008. *Polimer Kimyası* 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

Sarkar, A. K., Pal, A., Ghorai, S., Mandre, N. R., Pal, S., 2014. Efficient removal of malachite green dye using biodegradable graftcopolymer derived from amylopectin and poly(acrylic acid). *Carbohydrate Polymers* 111, 108–115.

Sekhar, C. P., Kalidhasan, S., Rajesh, V., Rajesh, N., 2009. Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Chemosphere* 77, 842–847.

Sezer, G. G., Yeşilel, O. Z., Şahin, O., Arslanoğlu, H., Erucar, İ., 2017. Facile synthesis of 2D Zn(II) coordination polymer and its crystal structure, selective removal of methylene blue and molecular simulations. *Journal of Molecular Structure* 1143, 355-361.

Sharma, G. D., Sandogaker, S. G., Roy, M. S., 1996. Electrical and photoelectrical properties of poly(phenyl azomethine furane) thin films devices. *Thin Solid Films* 278, 129-134.

Smith, J. M., 1981. Chemical Engineering Kinetics. Mcgraw-Hill International Book, London.

Spange, S., 2000. Silica surface modification by cationic polymerization and carbenium intermediates. Prog. Polym. Sci. 25, 781–849.

Sun, X., Wong, S., Liu, X., Gong, W., Bao, N., Gao, B., Zhang, H., 2008. Biosorption Of Malachite Green From Aqueous Solutions Onto Aerobic Granules: Kinetic On Equilibrium Studies, Bioresource Technology 99, 3475- 3483.

Thenmozhi, G., Arockiasamy, P., Jaya, S. R., 2014. Isomers of Poly Aminophenol: Chemical Synthesis, Characterization, and Its Corrosion Protection Aspect on Mild Steel in 1M HCl. International Journal of Electrochemistry, Article NO: 961617, s.11.

Tucceri, R., 2015. Deactivation of poly(o-aminophenol) film electrodes by storage without use in the supporting electrolyte solution and its comparison with other deactivation processes. Journal of Electroanalytical Chemistry 739, 58-65.

Vural, U. S., Mart, H., Demir, H. Ö., Sarıöz, O., Muradoğlu, V., Koç, M. C., 2006. Synthesis and characterization of thermally stable oligomer-metal complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II) and cobalt(II) derived from oligo-*p* nitrophenylazomethine phenol. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia 20, 219-226.

Zou, H., Wu, D., Sun, H., Chen, S., Wang, X., 2018. Poly(2-aminothiazole)-silica nanocomposite particles: Synthesis and morphology control. Applied Surface Science 436, 1083–1092.

Xu, R., Jia, M., Zhang, Y., Li, F., 2012. Sorption of malachite green on vinyl-modified mesoporous poly(acrylic acid)/SiO₂ composite nanofiber membranes. Microporous and Mesoporous Materials 149, 111–118.

Wang, S., Li, H., 2007. Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments* 72, 308-314.

Wu, G., Cai, X., Lin, X., Yui, H., 2010. Heterogeneous distribution of magnetic nanoparticles in reactive polymer blends. *Reactive and Functional Polymers* 70, 732-737.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aykut DAŞDEMİR
Doğum Yeri : AĞRI
Doğum Tarihi : 18/10/1989
E posta : aykut_04-79@hotmail.com
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Okul, başlama ve mezuniyet yılı, şehir) :

Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2008-2012, Kilis

Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2012-2018, Kilis

