T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ÇAPRAZ BAĞLI KİRAL POLİAKRİLAMİT TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ VE Cu(II), Ni(II), Co(II) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

Mutlu CANPOLAT

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Ağustos 2020

T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Mutlu CANPOLAT tarafından yapılan **"Yeni Çapraz Bağlı Kiral Poliakrilamit Türevlerinin Sentezlenmesi Ve Cu(II), Ni(II), Co(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunda Kullanılması"** konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan : Prof. Dr. Giray TOPAL

Üye : Prof. Dr. Birol OTLUDİL

Üye : Prof. Dr. Servet TURAL

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Üye : Prof. Dr. Esvet AKBAŞ

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 28/08/2020

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../…/2020

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında karşılaştığım bütün güçlüklerin aşılmasında beni yönlendiren, öncülük eden ve desteğini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Giray TOPAL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve yol gösteren değerli TİK üyesi hocalarım Prof. Dr. Mehmet KARAKAPLAN ve Prof. Dr. Birol OTLUDİL'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarımın spektroskopik ölçümlerinde ve analizlerinde bana her türlü desteği, yardımı ve ilgiyi esirgemeyen Dicle Üniversitesi Doktora öğrencileri Erdal ERTAŞ'a ve Filiz KOYUNCU'ya teşekkür ediyorum.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi Doktora çalışmalarım boyunca desteğini, sevgisini ve umudunu esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ediyorum.

Tezimi, ZGEF.17.001 nolu proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (DÜBAP)'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR……		I
İÇİNDEKİLER…….....		II
ÖZET…….....		V
ABSTRACT…….....		VI
ÇİZELGE LİSTESİ…….....		VII
ŞEKİL LİSTESİ…….....		VIII
KISALTMA VE SİMGELER……		XIII
1.	**GİRİŞ**…….....	1
2.	**KAYNAK ÖZETLERİ** ……..	5
2.1.	Kiralite Ve Önemi……..……	5
2.1.1.	Kiralitenin Biyolojik Sistemlere Etkileri……..	5
2.1.2.	Enantiyomerik Rezolüsyon……	6
2.1.3.	Kromatografik Metotlar…….	7
2.1.4.	HPLC İle Enantiyomerik Rezolüsyon……..	7
2.2.	Polimerler Hakkında Genel Bilgiler…….....	8
2.3.	Polimerlerin Sınıflandırılması ……..……....	9
2.3.1.	Molekül Yapılarına Göre Polimerler…….……..	9
2.3.1.1.	Homopolimerler…….……....	9
2.3.1.2.	Kopolimerler…….…….……..	9
2.3.2.	Molekül Mimarilerine Göre Polimerler…….……..	10
2.3.3.	Fiziksel Yapılarına Göre Polimerler……..……..……	11
2.3.4.	Oluşum Şekillerine Göre Polimerler……..…….……..	13
2.3.4.1.	Kondensasyon (Yoğunlaşma) Polimerizasyonu…….…...	13
2.3.4.2.	Katılma (Adisyon) Polimerizasyonu…….	14
2.4.	Poliakrilamit Türevleri……..….	17

2.4.1. Akrilat, Metakrilat ve Akrilamit Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar….. 18

2.5. Ağır Metaller……..…….…….. 26

2.5.1. Bakır……..……..…….. 28

2.5.2. Nikel……..……..…….. 28

2.5.3. Kobalt……..…….…. 29

2.6. Adsorpsiyon…….……...…….. 29

2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)……..…….…. 30

2.6.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)……..……..…. 30

2.7. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler……..…….…. 30

2.8. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri……..…….…. 32

2.8.1. Yalancı Birinci Dereceden (Lagergren) Kinetik Model……..…….…. 32

2.8.2. Yalancı İkinci Dereceden (Ho McKay) Kinetik Model……..…….….. 32

2.8.3. Parçacık İçi (Weber ve Morris) Difüzyon Modeli…….…….….. 33

2.8.4. Elovich Modeli……..……...…….. 34

2.9. Adsorpsiyon Çalışmaları……..……...…….. 34

3. MATERYAL ve METOT…… 39

3.1. Materyal……..……..... 39

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler…….…… 39

3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar…….. 39

3.2. Metot…….……..... 40

3.2.1. *N*-(1-feniletil)akrilamit Sentezi …….…… 41

3.2.2. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimerinin Sentezi ……..…….. 42

3.2.3. *N*-akriloil-*L*-triptofan Sentezi ……. 43

3.2.4. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimerinin Sentezi ……..…… 44

3.2.5. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu ……..... 45

3.2.6. Ağır Metaller ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları……..……..……. 45

3.2.6.1. pH'ın Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi……..…….. 46

3.2.6.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi……... 46

3.2.6.3. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi……. 46

3.2.7. Kinetik Verilerin Değerlendirilmesi…….. 46

3.2.8. Desorpsiyon Çalışmaları…… 47

4. BULGULAR VE TARTIŞMA…… 49

4.1. *N*-(1-feniletil)akrilamit Bileşiğine Ait Sonuçlar……..……. 49

4.2. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimerine Ait Sonuçlar……..……. 52

4.3. *N*-akriloil-*L*-triptofan Bileşiğine Ait Sonuçlar…….……. 55

4.4. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimerine Ait Sonuçlar…… 58

4.5. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri İle Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Ve Desorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi……... 61

4.5.1. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) İyonlarının Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri İle Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Çalışmalar……..... 61

4.5.2. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri İle Yapılan Desorpsiyon Çalışmaları……. 73

4.6. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri İle Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Ve Desorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi……..... 74

4.6.1. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) İyonlarının Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri İle Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Çalışmalar…….. 74

4.6.2. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri İle Yapılan Desorpsiyon Çalışmaları……...……... 86

5. SONUÇ VE ÖNERİLER……..... 87

6. KAYNAKLAR……..... 91

ÖZGEÇMİŞ……... 99

ÖZET

YENİ ÇAPRAZ BAĞLI KİRAL POLİAKRİLAMİT TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ VE Cu(II), Ni(II), Co(II) İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

DOKTORA TEZİ

Mutlu CANPOLAT

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2020

Bu çalışmada, öncelikle iki yeni akrilamit monomeri elde edilmiştir. Bunlardan birincisi *N*-(1-feniletil) akrilamit monomeri ikincisi ise *N*-akriloil-*L*-triptofan'dır. Bundan sonra her bir monomerin, çapraz bağlayıcı etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) monomeri ve metil metakrilat (MMA) monomeri ile çapraz bağlı kopolimerleri sentezlendi. Bu sentezlerde başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO), düzenleyici olarak da poivinilalkol (PVAL) kullanıldı. Elde edilen bu çapraz bağlı kopolimerler poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) ve Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan). Sentezlenen monomer ve polimerler FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, katı-NMR, elementel analiz ve TGA/DTA teknikleri ile karakterize edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında, sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) ve poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) çapraz bağlı kopolimerleri ile uzaklaştırılması araştırıldı. Adsorpsiyon verimini etkileyen pH, başlangıç çözelti derişimi ve temas süresi parametreleri araştırıldı. Her üç iyon için kinetik incelemeler yapıldı. Elde edilen kinetik veriler Lagergren, Ho Mc Kay, Weber Morris ve Elovich denklemlerine uygulandı. Her iki çapraz bağlı kopolimer ile yapılan kinetik deneysel veriler bakır, nikel ve kobalt iyonlarının Ho Mc Kay hız denklemine uyduğu gösterildi.

Çalışmanın son kısmında ise, çapraz bağlı kopolimerlere adsorplanan metal iyonlarının desorpsiyonu ve bu kopolimerlerin tekrar kullanılabilirlikleri incelendi.

Anahtar Kelimeler: Akrilamit, Çapraz Bağlı Kopolimer, Adsorpsiyon, Uzaklaştırma, Kinetik, Ho Mc Kay (pseudo-second order), Desorpsiyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NEW CROSS-LINKED CHIRAL POLYACRYLAMIDE DERIVATIVES AND THE USE IN THE ADSORPTION OF Cu(II), Ni(II), Co(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Ph. D. THESIS

Mutlu CANPOLAT

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2020

In this study, two new acrylamide monomers were synthesized first time. One of them is *N*-(1-phenylethyl) acrylamide monomer and the other one is *N*-acryloyl-*L*-tryptophan monomer. After that, the crosslinked copolymers of each monomer with the crosslinking ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) monomer and the methyl methacrylate (MMA) monomer were synthesized. In these syntheses, benzoyl peroxide (BPO) was used as the initiator and poivinylalcohol (PVAL) was used as a regulator. These cross-linked copolymers obtained are poly(EGDMA-c*o*-MMA-*co*-*N*-(1-phenylethyl)acrylamide) and poly(EGDMA-c*o*-MMA-*co*-*N*-acryloyl-*L*-tryptophan). The synthesized monomer and copolymers were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, solid NMR, elemental analysis and TGA/DTA techniques.

In the second stage of the study, It was invastigate to remove Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by poly(EGDMA-*co*-MMA-*co*- *N*-(1-phenylethyl)acrylamide) and poly(EGDMA-*co*-MMA-*co*-*N*-acryloyl-*L*-tryptophan) cross-linked copolymers by adsorption. The pH, initial solution concentration and contact time affecting the adsorption efficiency were invastigated. Kinetic examinations were performed for all three ions. The kinetic data obtained were applied to Lagergren, Ho Mc Kay, Weber Morris and Elovich equations. Kinetic experimental data with both cross-linked copolymers showed that copper, nickel and cobalt ions conform to the Ho Mc Kay velocity equation.

In the last part of the study, desorption of metal ions adsorbed to the cross-linked copolymers and reusability of these copolymers were investigated.

Keywords: Acrylamide, Cross-Linked Copolymer, Adsorption, Removal, Kinetic, Ho Mc Kay (Pseudo-second order), Desorption.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 4.1.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimerinin Elementel Analiz Sonuçları	54
Çizelge 4.2.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimerinin Elementel Analiz Sonuçları	60
Çizelge 4.3.	pH'ın Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri İle Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'ın Adsorpsiyonuna Etkisi	62
Çizelge 4.4.	Başlangıç Derişiminin Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri İle Cu(II), Ni(II) ve Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkisi	63
Çizelge 4.5.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri Üzerine Cu (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler	64
Çizelge 4.6.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri Üzerine Ni (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler	67
Çizelge 4.7.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri Üzerine Co (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler	70
Çizelge 4.8.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimerinin Desorpsiyon Verileri	73
Çizelge 4.9.	pH'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri İle Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'ın Adsorpsiyonuna Etkisi	75
Çizelge 4.10.	Başlangıç Derişiminin Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri ile Cu(II), Ni(II) ve Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkisi	76
Çizelge 4.11.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri Üzerine Cu (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler	77
Çizelge 4.12.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri Üzerine Ni (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler	80
Çizelge 4.13.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri Üzerine Co (II)' nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler	83
Çizelge 4.14.	Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimerinin Desorpsiyon Verileri	86
Çizelge 5.1.	Kopolimerlerin Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması	89

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 2.1.	Amino asidin kiralite özelliği	5
Şekil 2.2.	Laktik asidin enantiyomer çifti	5
Şekil 2.3.	DL aminoasit çiftlerinin kiral enzimlerle etkileşme durumu	6
Şekil 2.4.	Monomerden polimer oluşumu	8
Şekil 2.5.	Polietilen sentezi	9
Şekil 2.6.	Kopolimer türleri	10
Şekil 2.7.	Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri	11
Şekil 2.8.	Amorf polimer şekli	12
Şekil 2.9.	Kristalin polimer şekli	12
Şekil 2.10.	Yarı kristalin polimer şekli	13
Şekil 2.11.	Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması	13
Şekil 2.12.	Benzoil peroksit ısısal parcalanma tepkimesi	16
Şekil 2.13.	Azo-bis-izobutironitril'in ısısal parçalanma tepkimesi	16
Şekil 2.14.	Poli(1-vinilnaftalin-*ko*-metilmetakrilat) sentezi	18
Şekil 2.15.	Metil metakrilat-*N*-sikloheksilmaleimidin kopolimeri sentezi	18
Şekil 2.16.	2-Dimetilamino etilmetakrilat- metakrilat kopolimeri sentezi	19
Şekil 2.17.	*p*-bifenilakrilat-*ko*- metrilmetakrilat kopolimeri	19
Şekil 2.18.	4-Klorofenil akrilat-*ko*-glisidil metakrilat kopolimeri sentezi	19
Şekil 2.19.	2-Hidroksietil metakrilat-*ko*-*t*-bütilakrilat kopolimeri sentezi	20
Şekil 2.20.	Fenakril metakrilat-glisidil metakrilat kopolimeri sentezi	20
Şekil 2.21.	*N*,*N*-dietil-α-floroakrilamit-stiren kopolimeri sentezi	20
Şekil 2.22.	Poliakrilamit sentezi	21
Şekil 2.23.	Poli(*N*-izopropilakrilamit/maleikanhidrit) sentezi	21

Şekil 2.24. Poli(4-nitro fenilakrilat-*ko*-*n*-bütil metakrilat) sentezi 22

Şekil 2.25. Pentaklorofenil metakrilat-akrilonitril kopolimeri 22

Şekil 2.26. 4-Benzoilfenil metakrilat-glisidil metakrilat kopolimeri sentezi 23

Şekil 2.27. Poli(*O*-Fenilen-*ko*-adipikasit) kopolimeri sentezi 23

Şekil 2.28. (Benzofuran-2-il) metilketoksim-*o*-metakrilat-stiren kopolimeri sentezi 23

Şekil 2.29. 2-{[4-(dimetillamino)fenill]amino}-2-oxoetil-2 metakrilat-*ko*-1-[4-(prop-2-in-1-iloxy)fenil]etanone-*o*-metakrilokisime metakrilat kopolimeri sentezi 24

Şekil 2.30. Glisidil metakrilat-stiren kopolimeri sentezi 24

Şekil 2.31. Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metakrilamidhistidin) kopolimeri sentezi 34

Şekil 2.32. Poli(etilenglikol dimetakrilat-*ko*-akrilamit) kopolimeri sentezi 35

Şekil 2.33. Poli(hidroksietilmetakrilat-*N*-metakriloil-*L*-glutamik asit) kopolimeri sentezi 35

Şekil 3.1. *N*-(1-feniletil)akrilamit Sentezi 41

Şekil 3.2. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Sentezi 42

Şekil 3.3. *N*-akriloil-*L*-triptofan Sentezi 43

Şekil 3.4. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Sentezi 44

Şekil 4.1. *N*-(1-feniletil)akrilamit bileşiğinin yapısı 49

Şekil 4.2. *N*-(1-feniletil)akrilamit bileşiğinin IR spektrumu 49

Şekil 4.3. *N*-(1-feniletil)akrilamit bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 50

Şekil 4.4. *N*-(1-feniletil)akrilamit bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 51

Şekil 4.5. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin yapısı 52

Şekil 4.6. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin IR spektrumu 52

Şekil 4.7. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin katı-NMR spektrumu 53

Şekil 4.8. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin TGA/DTA spektrumu 54

Şekil 4.9. *N*-akriloil-*L*-triptofan bileşiğinin yapısı 55

Şekil 4.10. *N*-akriloil-*L*-triptofan bileşiğinin IR spektrumu 55

Şekil 4.11. *N*-akriloil-*L*-triptofan bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu 56

Şekil 4.12. *N*-akriloil-*L*-triptofan bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu 57

Şekil 4.13. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin yapısı 58

Şekil 4.14. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin IR spektrumu 58

Şekil 4.15. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin katı-NMR spektrumu 59

Şekil 4.16. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin TGA/DTA spektrumu 60

Şekil 4.17. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile metal iyonu adsorpsiyonuna pH'ın etkisi grafiği 62

Şekil 4.18. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile metal iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi grafiği 63

Şekil 4.19. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi 64

Şekil 4.20. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 65

Şekil 4.21. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 65

Şekil 4.22. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 66

Şekil 4.23. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi 66

Şekil 4.24. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi 67

Şekil 4.25. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 68

Şekil 4.26. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 68

Şekil 4.27. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 69

Şekil 4.28. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi 69

Şekil 4.29. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi 70

Şekil 4.30. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 71

Şekil 4.31. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 71

Şekil 4.32. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 72

Şekil 4.33. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi 72

Şekil 4.34. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin metal iyonlarını desorpsiyon kapasitesi grafiği 73

Şekil 4.35. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile metal iyonu adsorpsiyonuna pH'ın etkisi grafiği 75

Şekil 4.36. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile metal iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi grafiği 76

Şekil 4.37. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi 77

Şekil 4.38. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 78

Şekil 4.39. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 78

Şekil 4.40. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 79

Şekil 4.41. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi 79

Şekil 4.42. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi 80

Şekil 4.43. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 81

Şekil 4.44. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 81

Şekil 4.45. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 82

Şekil 4.46. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi 82

Şekil 4.47. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi 83

Şekil 4.48. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 84

Şekil 4.49. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 84

Şekil 4.50. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 85

Şekil 4.51. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi 85

Şekil 4.52. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin metal iyonlarını desorpsiyon kapasitesi grafiği 86

KISALTMA VE SİMGELER

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

AIBN : Azo-bis-izobutironitril

BPO : Benzoil peroksit

^{o}C : Santigrat Derece

Ce : Çözünenin çözeltideki denge derişimi (mg/L)

Ci : Çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

DTA : Diferansiyel termal analiz

Dk : Dakika

DSC : Difarensiyel taramalı kalorimetre

EGDMA : Etilen Glikol Dimetakrilat

E.N. : Erime Noktası

G : Gram

GPC : Jel Geçirgenlik Kromatografisi

ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol)

HPLC : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

ln : Doğal logaritma

IR : Infrared Spektroskopisi

k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)

L : Litre

M : Molar

m : Adsorban kütlesi (g)

MMA : Metil metakrilat

mg : Miligram

mL : Mililitre

μm : Mikrometre

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

qe : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

qt : Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

PVAL : Polivinilalkol

R^2 : Kolerasyon katsayısı

ΔS : Entropi değişimi (J/molK)

T : Sıcaklık (°C, K)

t : Zaman (dk)

TEA : Trietilamin

TGA : Termogravimetrik analiz

THF : Tetrahidrofuran

UV-Vis : Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi

V : Çözelti hacmi (L)

ve ark., : Ve arkadaşları

δ : Kimyasal kayma değeri (ppm)

1. GİRİŞ

Su canlılar için hayati önem taşır. Bütün canlı organizmaları, biyolojik yaşamı ve tüm insan faaliyetlerini ayakta tutan sudur. Su kirliliği, çoğu ölümlerin ve salgın hastalıkların nedenleri arasında gösterilmektedir. Günde ortalama 14.000 insan doğrudan ya da dolaylı olarak su kirliliğinin sebep olduğu hastalıklar nedeniyle ölmektedir. Dünyada birçok ülkede bu kirliliğin azaltılması yönünde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Su kirliliğine neden olan kirleticiler arasında çeşitlikleri bakımından organik ve inorganik kimyasal maddeler oldukça önemli yer tutmaktadır. İnorganik su kirleticilerden ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında genel olarak iyon değişimi, kimyasal çökeltme, membran filtrasyonu, elektrokimyasal teknikler, biyolojik işlemler ve adsorpsiyon yer almaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon ucuz ve pratik bir yöntemdir. Bu nedenle endüstriyel atık sulardan adsorpsiyon yoluyla ağır metallerin uzaklaştırılması için çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır (Kurniawan ve ark. 2006).

Poliakrilamit (PAAm), poliakrilik asit (PAAc), poli(*N*-izopropil akrilamit) (PNIPAAm) ve polimetakrilamit (PMAm) gibi akrilatlar farklı yan fonksiyonel gruplar içermeleri nedeniyle metal iyonlarını adsorplama özelliğine sahiptirler. Polimerik adsorbanlarla atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılırlar. Bunun başlıca nedenleri arasında özellikle polimerik adsorbanlarla atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması seçici ve tekrar kullanılabilir olmalısıdır. Azot, oksijen veya kükürt içeren fonksiyonel grupların bulunduğu monomerlerden oluşan polimerler metal iyonlarını adsorplamada oldukça etkili ve seçicidirler. Akrilamit türevleri içeren poliakrilamit kopolimerlerinin de metal iyonlarını bağlama kapasiteleri oldukça seçici ve yüksektir (Kesenci ve ark. 2002, Denizli ve ark. 2003).

Bu nedenle bu çalışmada öncelikle akriloil klorürle *R*-(+)-1-metilbenzilamin ve *L*-triptofan ayrı ayrı Trietilamin (TEA) varlığında Tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içerisinde 24 saat etkileştirilerek *N*-(1-feniletil)akrilamit ve *N*-akriloil-*L*-triptofan kiral monomerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu monomerlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatıldı. Daha sonra elde edilen monomerler inert ortamda ayrı ayrı Etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ve Metil metakrilat (MMA) ile Benzoil peroksit (BPO) polimerizasyon başlatıcısı varlığında toluen içerisinde radikalik kopolimerizasyon yöntemiyle Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-

feniletil)akrilamit) ve Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerleri sentezlendi. Sentezlenen kopolimerlerin yapıları FT-IR, katı-NMR, elementel analiz ve TGA/DTA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Kiral monomer içeren bu kopolimerler öncelikle 22 mikron eleklerle elenerek yüksek basınç altında HPLC boş kolonuna doldurularak farklı fonksiyonel grupları içeren rasemik karışımların ayrılmasında kullanıldı. Kiral polimerik dolgu maddelerinin özelliklerini ve ayırma potansiyelini belirleme çalışmaları yapıldı. Bu amaçla mobil fazın içeriği, pH'ı, tampon çözeltilerin derişimleri, akış hızları, sıcaklıkları gibi parametrelerle optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Ayırma çalışmaları sırasında kolon basıncında ani değişmeler olduğundan elde edilen rezolüsyon sonuçları istenilen düzeyde olmadı. Sonrasında kolon basıncını stabil hale getirmek için 5 mikronluk silikayla kiral kopolimerler farklı oranlarda reflux yapılarak HPLC kolonları hazırlandı. Aynı rasemik bileşiklerle ayrıntılı optimizasyon çalışmalarıyla enantiyomerik rezolüsyon tekrardan çalışıldı. Kolon basıncındaki ani değişimler düzeldi ve stabil hale geldi ama elde edilen rezolüsyon sonuçları istenilen düzeyde olmadığından, sentezlenen bu kopolimerler adsorban olarak sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılasında kullanılabilirlikleri araştırıldı.

Adsorpsiyon çalışmasında öncelikle farklı pH larda çözeltiler kullanılarak adsorpsiyon verimini etkileyen en uygun pH'lar belirlendi. Sonrasında metal iyonları başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkilerini belirlemek için belirlenen pH'larda hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki metal çözeltileri kullanılarak maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği başlangıç derişimleri belirlendi. Daha sonra her bir metal iyonunun her iki adsorbentle etkileşiminin zamana bağlı değişimini gözlemlemek için değişik zamanlarda alınan numunelerde bulunan metal konsantrasyonları belirlenerek elde edilen veriler, yalancı birinci derece (Lagergren), yalancı ikinci derece (Ho Mc Kay), Weber Morris ve Elovich modellerine uygulandı. Bunun sonucunda adsorpsiyonların kinetiğinin hangi modele uyduğu belirlendi.

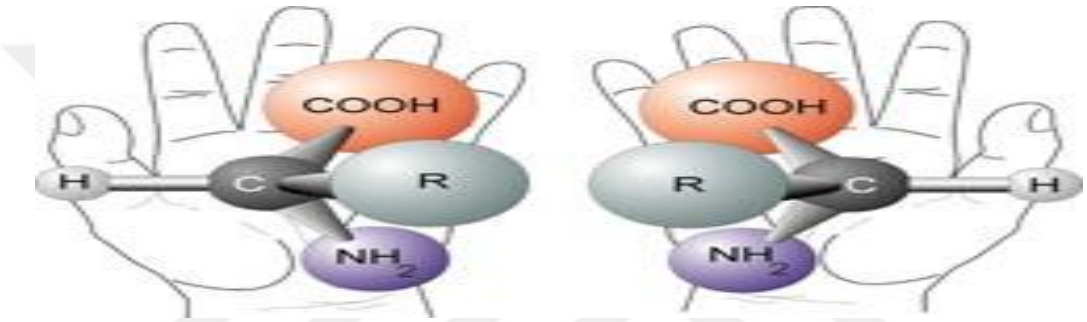
Çalışmanın son kısmında ise kopolimerlerin tekrar kullanılabilirliklerini araştırmak için desorpsiyon çalışmaları yapıldı. Adsorpsiyon çalışmasından sonra metal iyonlarını adsorbe etmiş her iki kopolimer aynı şartlarda ve sürede 0.1 M HNO_3

çözeltisiyle muamele edilerek çözelti ortamına desorbe olan metal iyonlarının miktarları AAS cihazı ile belirlendi ve her iki kopolimerin desorpsiyon kapasitesi bulundu.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

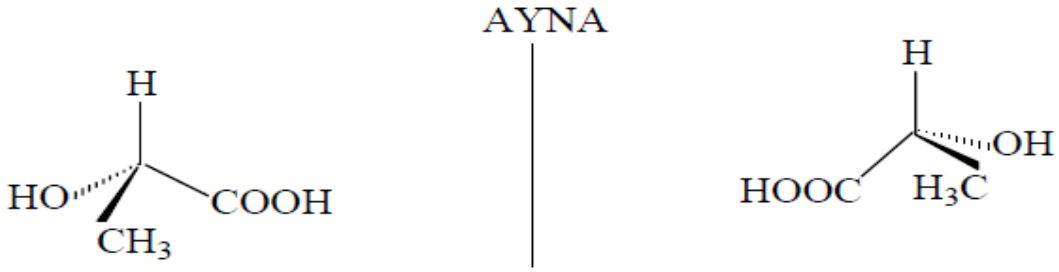
2.1. Kiralite Ve Önemi

Kiralite geometrik bir özelliktir. Kimyada bir molekül ya da iyonun ayna görüntüsü kendisi ile üst üste çakışmıyorsa kiral olarak adlandırılır. Moleküllerin uzaydaki düzenlenmelerinde molekülün ayna görüntüsü üst üste çakışıyorsa molekül akiraldir. Kirallik bulunduğu molekülün bir özelliğidir. Asimetrik merkez içeren molekül kiraldir. Bir molekülde çok sayıda asimetrik merkez bulunabilir (Solomons ve Fryhle 2000). Kiral objelere eller ve ayaklar, moleküllere de en çok bilinen amino asitler örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.1 Aminoasidin kiralite özelliği

Enantiyomer birbirinin ayna görüntüleri olup, üst üste çakışmayan moleküllerdir. Örneğin laktik asit, ayna görüntüsü ile üst üste çakışmayan bir enantiyomer çiftine sahiptir.



Şekil 2.2. Laktik asidin enantiyomer çifti

2.1.1. Kiralitenin Biyolojik Sistemlere Etkileri

Enantiomerler, polarize olmuş ışığı zıt yönlerde döndürmek ve başka kiral bileşiklerle etkileşimleri dışında aynı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptirler.

İki enantiyomer, başka kiral maddelerle etkileşimlerinde farklı kimyasal özellik gösterir. Canlı oraganizmalardaki moleküllerin birçoğu enantiyomer olduğundan kiral bileşikler vücutta veya metabolizmada farklı bir işlevsel özellik kazanır. İlaçların çoğunda enantiyomerlerin her birinin farklı etkisi olduğu için vücuttaki fonksiyonları da farklıdır. Birçok ilacın sadece bir enantiyomeri etkin olarak tedavi etmesine rağmen rasemat olarak tüketilmektedir. Bir ilacın bazen (*R*) izomeri iyileştirici etki gösterirken, (*S*) izomeri biyolojik sistemde onarılması güç hasarlar meydana getirebilir. Örneğin (*S*,*S*)-Etambutol ilacının sentezinde reaktant olarak (*S*)-2-aminobütanol kullanılmaktadır. Fakat (*R*)-2-aminobütanol kullanıldığında ele edilen diğer stereoizomer körlüğe sebep olmaktadır (Sheldon 1992). Antibiyotik olarak kullanılan ibuprofen'in (*S*) izomeri etkinken, (*R*) izomeri etkin değildir. Pensilaminin (*S*) izomeri eklem iltihabı tedavisinde etkili iken, (*R*) izomeri son derece zehirlidir. Bunlar gibi enantiyomerleri farklı etkiler gösteren birçok ilaç günümüzde kullanılmaktadır. Bu nedenle rasemik ilaçların saf enantiyomerlerine ayrılması oldukça hayati öneme sahiptir (Solomons ve Fryhle 2000).



Şekil 2.3. DL aminoasit çiftlerinin kiral enzimlerle etkileşme durumu

2.1.2. Enantiyomerik Rezolüsyon

Rasemik bir karışımın enantiyomerlerine ayrılması işlemine rezolüsyon adı verilir. Enantiyomerlerin rezolüsyonu için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler iki sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar; klasik metot (enzimatik ayırma ve seçici

kristallendirme) ve modern metot (spektroskopik, elektroforetik ve kromatografik) teknolojilerdir (Erdoğan 2014).

2.1.3. Kromatografik Metotlar

İndirek ve direk olmak üzere iki farklı kromatografik metot kullanılmaktadır. Rasemik karışımların enantiyomerlerine indirek ayrılmasında rasemik karışım bir kiral reaktif ile diastereoizomerik tuz kompleksi oluşturur. Diastereomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı olduğundan, akiral kromatografik yöntemlerle birbirlerinden ayrılabilirler. Direk kromatografik metotlar kiral hareketli faz ve kiral sabit faz olarak isimlendirilen kiral selektörlerin kullanımını içermektedir.

Kromatografik metotlarda yürütücü faz olarak gaz kullanılırsa Gaz Kromatografisi, sıvı kullanılırsa Sıvı Kromatografisi olarak sınıflandırılır. Gaz kromatografisinde buharlaştırılan örneğin bileşenleri, hareketli faz ile bir kolona tutturulan sıvı veya katı faz arasında dağılmasıyla ayrılır. Kiral bileşikler genellikle uçucu olmadığı için gaz kromatografisiyle enantiyomerik rezolüsyon çalışmalarında kullanımı yaygın değildir. Rasemik karışımların enantiyomerik rezolüsyonu çalışmalarında en etkili ve en çok kullanılan yöntem Sıvı Kromatografisidir. Sıvı kromatografisi uygulamalarında kullanılan çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Bunlardan yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) en çok kullanılan ve etkili olan yöntemdir.

2.1.3.1. HPLC İle Enantiyomerik Rezolüsyon

Bu kromatografi metodunda hareketli faz sıvı, sabit faz ise çok küçük katı taneciklerden oluşur. Uygun akış hızı sağlamak için, sıvıya birkaç yüz psi'lik yüksek bir basınç uygulanır. HPLC ile rasemik karışımların enantiyomerik rezolüsyonunun diğer sıvı kromatografisi metotlarına göre yüksek hız, hassaslık ve tekrar kullanılabilirlik gibi üstün tarafları vardır. Kiral rezolüsyon çalışmalarının yaklaşık olarak %90'ı HPLC metodu ile yapılmaktadır. Kiral merkezler içeren sabit fazların hemen hemen tamamı HPLC kolonlar için uygundur ve rasemik karışımların rezolüsyonda çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Literatür taraması yapıldığında kiral sabit fazlar hazırlanarak rasemik karışımların enantiyomerik rezolüsyonuyla ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları şu şekildedir.

Erdoğan (2014), protein temelli (CSP-I) ve Pirkle-tip (CSP-II) iki kiral sabit faz sentezleyerek rasemik farmasötik bileşikler olan mandelik asit, metil mandelat, epinefrin, propranolol, ibuprofen, naproxen, treonin, α-feniletilamin ve 3-hidroksibütirik asit gibi bazı bileşikleri belirli oranlarda enantiyomerlerine ayırmayı başarmıştır.

Çakmak (2008), Pirkle–tip sepharose-*4B*-*L*-tirozin-glutamik asit kiral sabit faz oluşturarak biyolojik öneme sahip β-metilfeniletilamin rasemik karışımı enantiyomerlerine ayırmıştır.

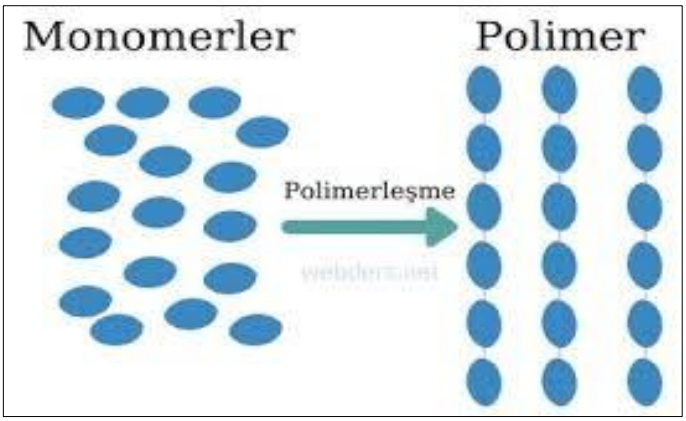
Zhang ve ark. (2000), 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin içeren protein temelli kiral sabit faz hazırladılar ve rac-triptofanı enantiyomerlerine, 13 farklı kiral bileşiği de moleküler olarak ayırdılar.

Natalini ve ark. (2005), kiral selektör olarak *o*-benzil-(*S*)-serin hazırladılar ve bazı aminoasitlerin rezolüsyonunu yüksek verimde gerçekleştirdiler.

Nimura ve ark. (1996), kiral reaktif olarak *o*-ftalaldehit-*N*-asetil-*L*-sistein hazırladılar ve amino asitlerin enantiomerlerinin rezolüsyonunu sağladılar.

2.2. Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Çok sayıda küçük, basit moleküllerin kimyasal bağlarla, az ya da çok düzenli bir biçimde birbirlerine bağlanarak uzun zincirler oluşturmasına polimerleşme adı verilir. Polimerleşme sonucu oluşan uzun zincirli dev moleküllere polimer, yapısal birimlerini oluşturan küçük moleküllere de monomer denir. Polimerlerde bir kimyasal yapı, polimer molekülünde sürekli olarak tekrar eder (Saçak 2004, Saçak 2008).



Şekil 2.4. Monomerden polimer oluşumu

2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler molekül yapılarına göre, molekül mimarilerine göre, fiziksel yapılarına göre ve oluşum şekillerine göre sınıflandırılabilirler.

2.3.1. Molekül Yapılarına Göre Polimerler

Polimerler molekül yapılarına göre homopolimer ve kopolimer olarak sınıflandırılır.

2.3.1.1. Homopolimer

Homopolimer tek bir tip yinelenen birime sahip polimerlerdir. Örneğin polietilen, etilen monomerinin tekrarlanması ile oluşan bir homopolimerdir.



Şekil 2.5. Polietilen sentezi

2.3.1.2. Kopolimer

Zincirlerinde iki veya daha fazla tipte monomerlerden veya aynı fonksiyonelliğe sahip farklı tipte çıkış maddelerinden gelen yapılar bulunduran polimerlerdir. Bu nedenle farklı monomerlerin polimerleştirilmesiyle elde edilirler. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimine göre dört tür kopolimer vardır (Kesim 2002).

Blok kopolimer

Blok kopolimerlerde monomerlerden gelen yapılar polimer zincirinde bloklar halinde yer almasıyla ya da kimyasal yapıları farklı homopolimer zincirlerinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur.

Aşı (Graft) kopolimer

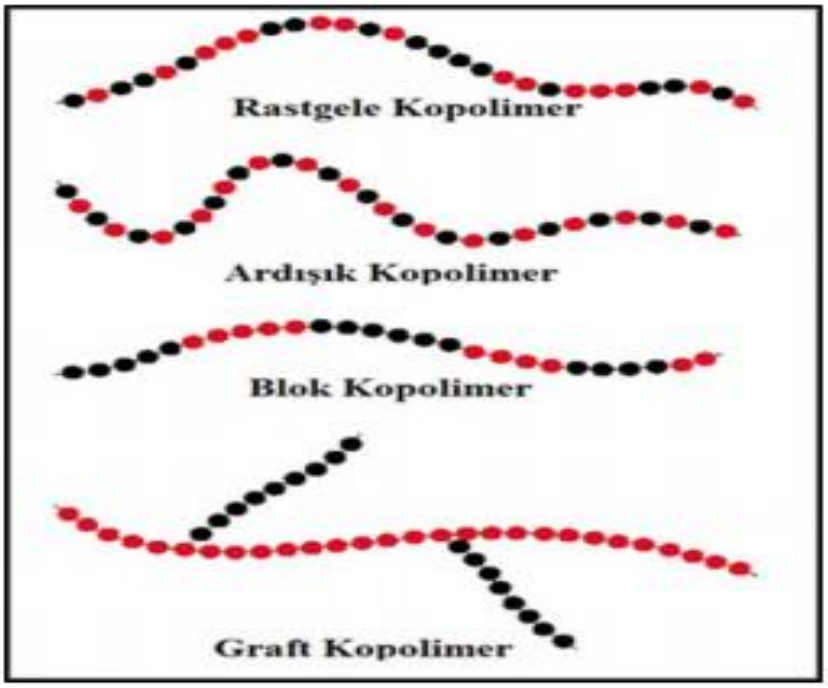
Aşı kopolimerlerinde genellikle bir polimer zincirine başka bir homopolimerin veya kopolimerin zincirleri dallar şeklinde bağlanır.

Ardışık kopolimer

Polimer zincirindeki bir monomerden gelen yapıyı diğer monomerden gelen yapı takip ederek düzenli şekilde ard arda bağlanmasıyla oluşan polimer şeklidir.

Rastgele kopolimer

Rastgele kopolimerde farklı monomerlerden gelen yapılar polimer zincirinde rastgele dağılmışlardır. Zincir boyunca monomerlerin sıralanmalarında belirli bir düzen yoktur.



Şekil 2.6. Kopolimer türleri

2.3.2. Molekül Mimarilerine Göre Polimerler

Polimerler moleküler mimarilerine göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler şeklinde sınıflandırılabilirler.

Doğrusal Polimerler

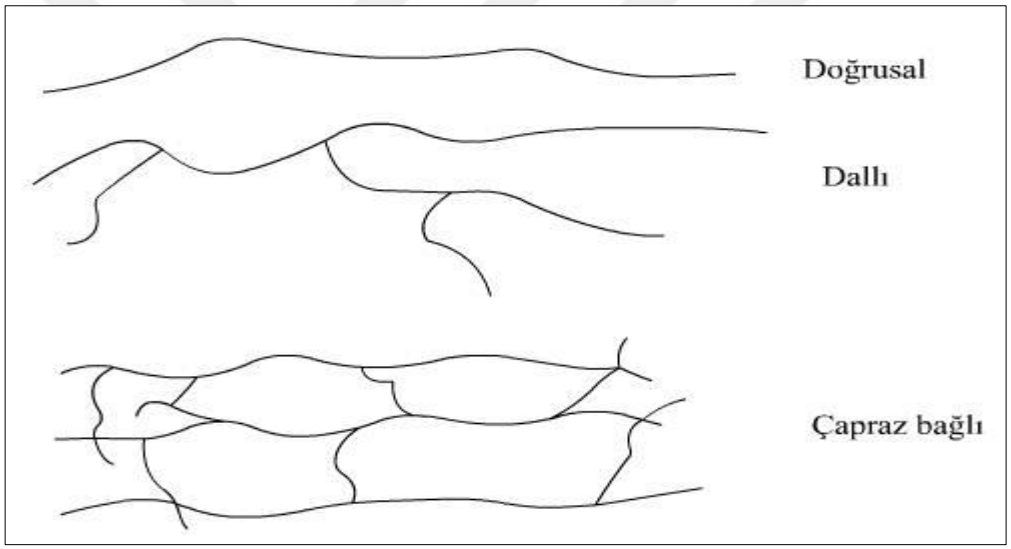
Doğrusal polimerlerde ana zincirler kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir yani hiçbir dallanma yoktur.

Dallanmış polimerler

Genellikle daha kısa polimer zincirlerinin birer dal gibi polimer zincirine bağlandığı polimerlerdir. Polimerin ana zincirinde kendi kimyasal yapısına benzer dal görüntüsünde başka zincirlere kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşur.

Çapraz Bağlı Polimerler

Polimer zincirlerinin birbirlerine küçük bir molekülden gelen yapılar ile bağlanması ile oluşan polimerlerdir. Bu zincirleri birbirine bağlayan yapılara çapraz bağ ve bu bağlanmayı sağlayan maddelere de çapraz bağlayıcı denir. Çapraz bağlı polimerler ise farklı polimer zincirlerinin farklı uzunluklardaki zincir parçaları ile birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan polimerlerdir (Kurt 2008).



Şekil 2.7. Polimer moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma türleri

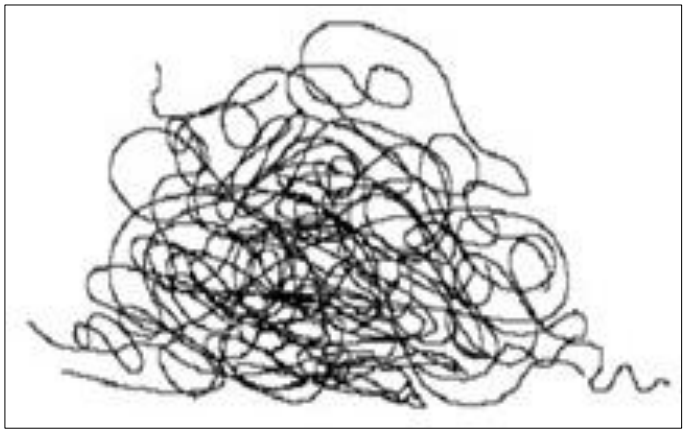
2.3.3. Fiziksel Yapılarına Göre Polimerler

Fiziksel yapılarına göre polimerler amorf, kristalin ve yarı-kristalin olarak sınıflandırılabilirler.

Amorf Polimerler

Amorf polimerlerde polimer zincirleri birbirine karışmış (dolaşmış) halde bulunur. Genellikle yapısında polar gruplara sahip olmayan dallanmış polimerler ve/veya yinelenen birimi düzgün istiflenmeyi (paketlenmeyi) engelleyen yan gruplara

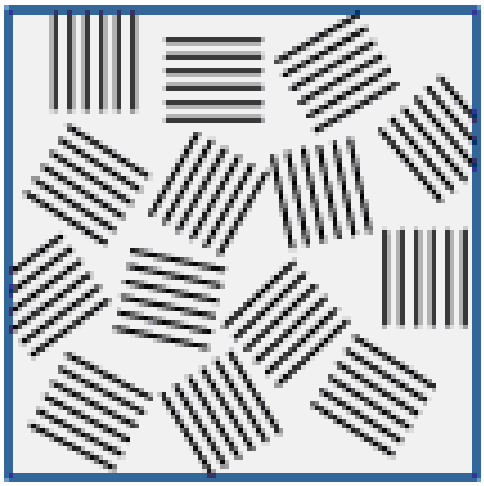
sahip polimerler amorf polimer oluşturma eğilimindedirler. Doğal kauçuk, polistiren, polikarbonat amorf polimerlere örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.8. Amorf polimer şekli

Kristalin Polimerler

Kristalin polimer amorf bölgelere sahip olmayan polimer anlamına gelir. Lineer polietilen, polipropilen kristalin polimerlere örnek olarak verilebilir.

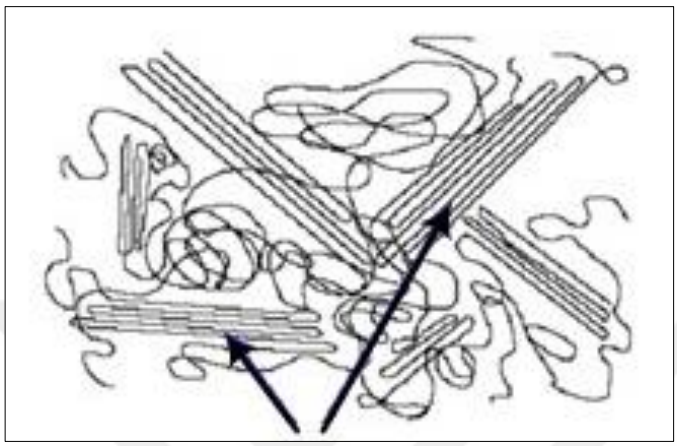


Şekil 2.9. Kristalin polimer şekli

Yarı Kristalin Polimerler

Yapılarında amorf kısımlar ile birlikte, genel kabul gören teoriye göre, polimer zincirlerinin kurdela gibi katlanarak oluşturdukları paketlenmiş (istiflenmiş) kısımlarda bulunduran polimerlerdir. Bu düzenli (paketlenmiş, istiflenmiş) yapılara kristalit denir. Genellikle ana zincirlerinde istiflenmeyi engelleyici yan grup bulundurmayan veya dallanmış polimer yapısında olmayan yüksek yoğunluklu polietilen gibi polimerler ile

ana zincirlerinde polar gruplar bulunduran poliamid (örneğin polikaprolaktam (naylon 6)), poliester benzeri polimerler yarı-kristalin polimerler oluşturur. Bir polimerde kristallenme derecesi ile kristalitlerin boyutu polimerin kimyasal yapısına bağlı olmanın yanında polimeri şekillendirme yöntemine ve şekillendirme sürecindeki soğutma hızına da bağlıdır.



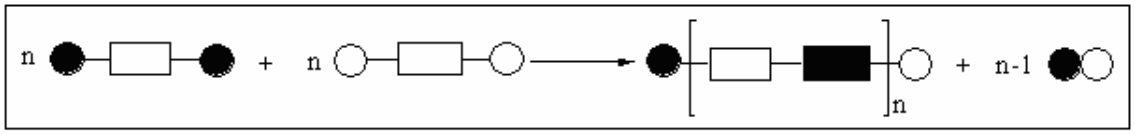
Şekil 2.10. Yarı kristalin polimer şekli

2.3.4. Oluşum Şekillerine Göre Polimerler

Polimerlerin sentezlerinde farklı kimyasal reaksiyonlardan yararlanılır. Bu reaksiyonlar işleyiş mekanizmaları yönünden; kondensasyon (yoğunlaşma) ve katılma (adisyon) polimerizasyonu olmak üzere başlıca 2 grupta incelenebilir.

2.3.4.1. Kondensasyon (Yoğunlaşma) Polimerizasyonu

Kondensasyon polimerleri, farklı fonksiyonel gruplar içeren (–OH, -COOH, -NH_2 gibi) monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak (H_2O, NH_3, HCI vb.) tepkimeye girmesiyle elde edilir. Bu tip polimerleşmede, öncelikle monomerler birleşir ve sonra dimerler oluşur. Daha sonra monomer dimerle birleşerek trimerler oluşur. Böylece polimer zincirinin boyu uzar (Işıkver 2005).



Şekil 2.11. Kondenzasyon polimerinin oluşum mekanizması.

2.3.4.2. Katılma (Adisyon) Polimerizasyonu

Katılma (adisyon) polimerizasyonunda monomer birimleri aktif merkeze teker teker bağlanarak polimer zincirlerini büyütürler. Polimerleşme işlemi boyunca zincir büyüklüğü pek değişmez. Zincir tepkimeleri ile monomer birimleri doğrudan polimer zincirlerine katılırlar (Saçak 2004, Saçak 2008). Katılma polimerizasyonunda Radikalik katılma ve İyonik katılma olmak üzere iki çeşit başlatma yöntemi vardır.

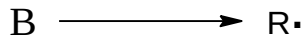
Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bir ya da daha fazla sayıda eşleşmemiş elektron içeren atom ya da gruplara radikal adı verilir. Radikaller katyonik ya da anyonik olmamalarına rağmen eşleşmemiş elektron ve eksik oktetlerinden dolayı oldukça etkin taneciklerdir. Ayrıca yüksek enerjili, kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir. Başlama basamağında monomerler, kimyasal (başlatıcılar, ısı, ışık gibi dış etkenler) ya da fiziksel (UV, radyoaktif ışınlar vb.) yollarla etkinleştirilerek radikallere dönüşürler. Bu amaçla en çok tercih edilen yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilavesidir. Başlatıcılar, ısıyla radikallere ayrışan kararsız maddelerdir. Serbest radikal polimerizasyonu; başlama (initation), büyüme (propagation) ve sonlanma (depropagation) basamaklarından oluşan zincir reaksiyonlarıdır. Polimerik reaksiyonlar radikalik başlatıcılarla yapılır (Fessenden ve Fessenden 1992, Bayrak 2005, Ayaz 2011).

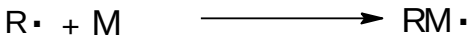
Başlama (initation) Basamağı

Başlatıcının monomer birimine bağlanarak monomer radikalini oluşturmasına başlama basamağı denir.

Başlatıcı olarak ısı ya da ışık etkisiyle kolayca bozunarak ortaklanmamış tek elektron içeren radikalleri verebilen organik moleküller kullanılır. Bunlardan bazıları Benzoil peroksit (BPO), Azo-bis-izobutironitril (AIBN), Di *t*-bütil peroksit, *t*-bütil hidrojen peroksit'tir. Başlatıcı olarak kullanılan organik molekül ısı veya ışık etkisiyle kolayca radikale dönüşür ve monomer birimine bağlanarak aktif merkez oluşturur. B başlatıcı bir molekülü göstermek üzere başlama tepkimesi şeklindeki bir başlatıcı ortamın doğasına bağlı olarak, aşağıdaki şekilde parçalanabilir (Fessenden ve Fessenden 1992, Ayaz 2011).



Başlama basamağında B başlatıcı molekülü R• radikalini oluşturur. Bu radikal ortamda bulunan M monomeriyle etkileşerek ilk monomeri ihtiva eden RM• radikalini oluşturur.



Başlatıcılar ve Özellikleri

Radikalik polimerizasyonun başlama basamağında başlatıcının parçalanarak radikallerin oluşması için belirli bir sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı bu polimerizasyon yönteminde sıcaklık büyük önem taşır. Uygun sıcaklıklar elde edilemediği durumlarda başlatıcı parçalanamaz veya çok az miktarda radikal oluştuğundan polimerizasyon başlamaz. Bu durumun önüne geçebilmek amacıyla başlatıcılar yanında hızlandırıcılar da kullanılmaktadır. Hızlandırıcılar düşük sıcaklıklarda aktif radikallerin oluşmasına yardımcı olarak polimerizasyonda görev alır. Serbest radikal zincir polimerleşme tepkimelerinde en çok organik peroksit bileşikleri ve azo bileşikleri kullanılır (Seven 2006).

Genel olarak kullanılan radikalik başlatıcılar şunlardır:

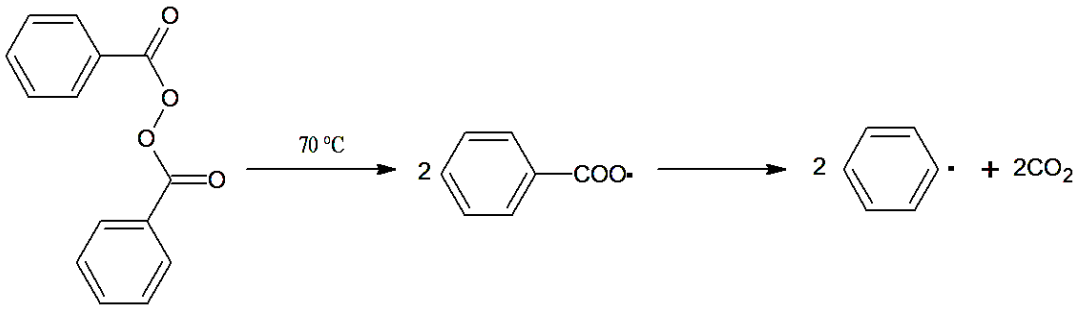
• Peroksit ve hidroperoksitler
• Azo bileşikleri
• Redoks başlatıcılar
• Foto başlatıcılar

Bunlar icerisinde en sık kullanılanları;

• Benzoil peroksit (BPO)
• Azo-bis-izobutironitril (AIBN)

Benzoil Peroksit (BPO)

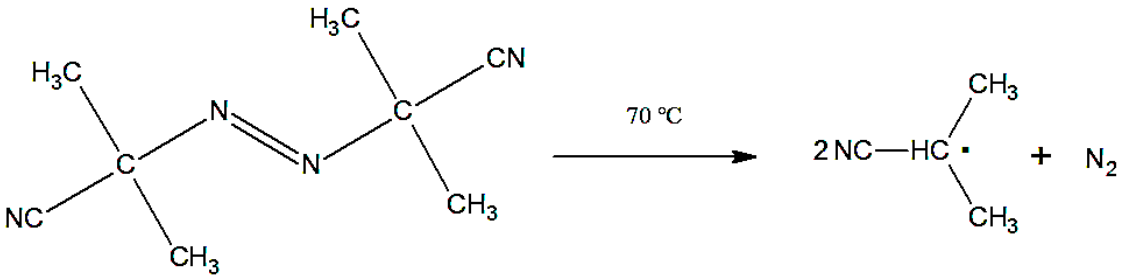
Benzoil peroksit 70°C' de ısıtılınca iki radikal oluşturur. Gerek temel araştırmalarda, gerekse endüstride kimyasal başlatıcılar içerisinde peroksi bileşikleri yer almaktadır. Şekil 2.12'daki benzoilperoksit peroksitlere bir örnektir. Benzoilperoksit 70^{o}C de parçalanır (Seven 2006).



Şekil 2.12. Benzoil peroksit ısısal parcalanma tepkimesi.

Azo-bis-izobutironitril (AIBN)

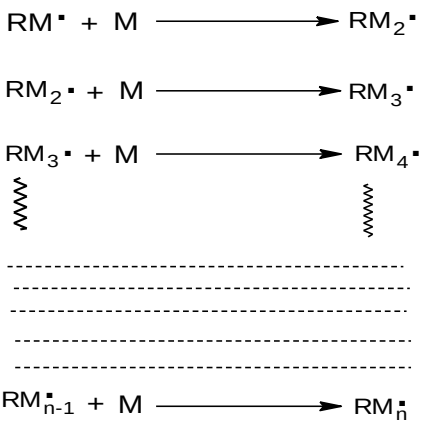
Polimerleşme tepkimelerinde çok sık kullanılan bir başlatıcıdır. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi 70 ^{o}C a kadar ısıtılınca iki radikal oluşturur (Seven 2006).



Şekil 2.13. Azo-bis-izobutironitril'in ısısal parçalanma tepkimesi.

Büyüme (Propagation) Basamağı

Oluşan monomer radikallerine diğer monomer birimleri birer birer bağlanarak polimer zincirlerinin uzaması büyüme (propagation) basamağını oluşturur. Monomer birimleri kısa sürede aktif merkeze bağlanarak, polimer zincirlerinin uzaması sağlanır.



RM_n • : zincirinde n tane monomer birimi bulunduran polimerik radikal.

Sonlanma (Depropagation, Termination) Basamağı

Sonlanma (depropagation) basamağında polimerik radikaller etkinliğini kaybeder ve polimer molekülleri oluşur. Aynı şekilde radikaller de eşleşmemiş elektronlarını başka elektronlarla eşleştirmesiyle radikalik karakterlerini kaybederler.

İyonik Katılma Polimerizasyonu

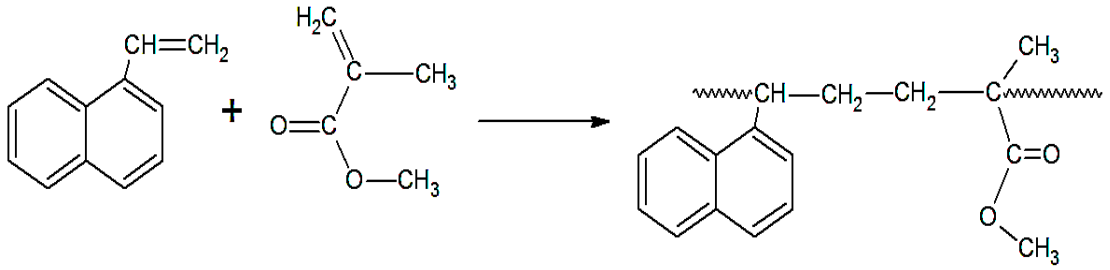
Katılma (adisyon) polimerizasyonunda polimerleşme serbest radikal polimerleşmesi üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyonlar) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de gerçekleşebilir. Monomerlerin hangi mekanizma üzerinden polimerleşebileceği, vinil monomerlerindeki yan gruplara bağlıdır. Monomerin yan grubu; elektron itici ise polimerleşme katyonik, elektron çekici ise anyonik mekanizma üzerinden gerçekleşir. İyonik katılma polimerleşme tepkimeleri de aynı şekilde başlama (initation), büyüme (propagation) ve sonlanma (depropagation) basamakları üzerinden yürür.

2.4. Poliakrilamit Türevleri

Poliakrilamit (PAAm), poliakrilik asit (PAAc), poli(*N*-izopropil akrilamit) (PNIPAAm) ve polimetakrilamit (PMAm) gibi akrilatlar farklı fonksiyonel yan gruplar içerirler. Bu gruplar bulundukları ortamın sıcaklığına, pH ına, iyonik şiddettine ve çözücü bileşimlerine göre farklı özellikler gösterirler. Poliakrilamit türevlerinin bilinen en önemli özellikleri; duyarlı olarak şişme, biyouyumlu olma, metal iyonlarını ve boyarmadde moleküllerini adsorplama gibi özelliklerdir. Ayrıca bu bileşiklerin mekanik dayanımları da oldukça yüksektir. Ayrıca akrilik asit (AAc), metakrilik asit (MAc) ve krotonik asit (CAc) asit gibi bir karboksil gruplu, maleik asit (MaAc) ve mesakonik asit (MeAc) gibi iki karboksil gruplu ve akonitik asit (AcAc) gibi üç karboksil gruplu Akrilik asit (AAc) türevleri ile Akrilamit (AAm) ve türevlerinin kopolimerleri de benzer özelliklere sahiptir. Bu özellikler sözü edilen polimerlerin biyomedikal, biyokimya ve biyoteknoloji alanlarındaki uygulamalarda sıkça kullanılmalarına olanak sağlamıştır (Işıkver 2005).

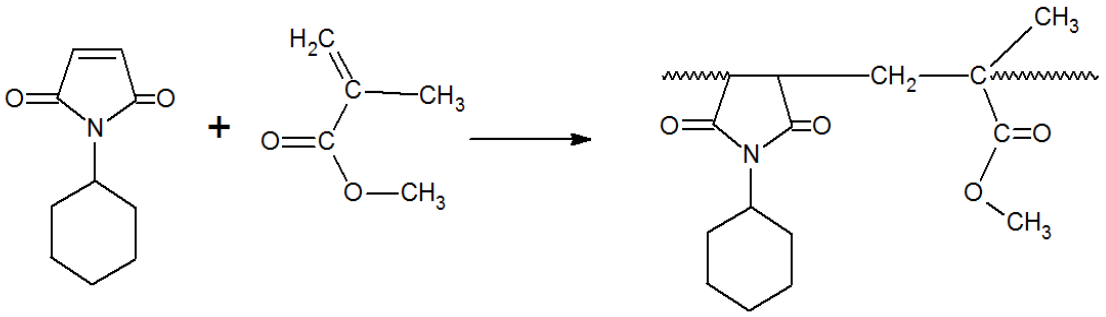
2.4.1. Akrilat, Metakrilat ve Akrilamit Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Braun ve ark. (1989), 1-vinil naftalinin metil metakrilat ile kopolimerini sentezlediler ve yapılarını ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ile karakterize ettiler. Kopolimerin monomer reaktivite oranlarını da Kelen-Tüdos metodunu kullanarak belirlediler.



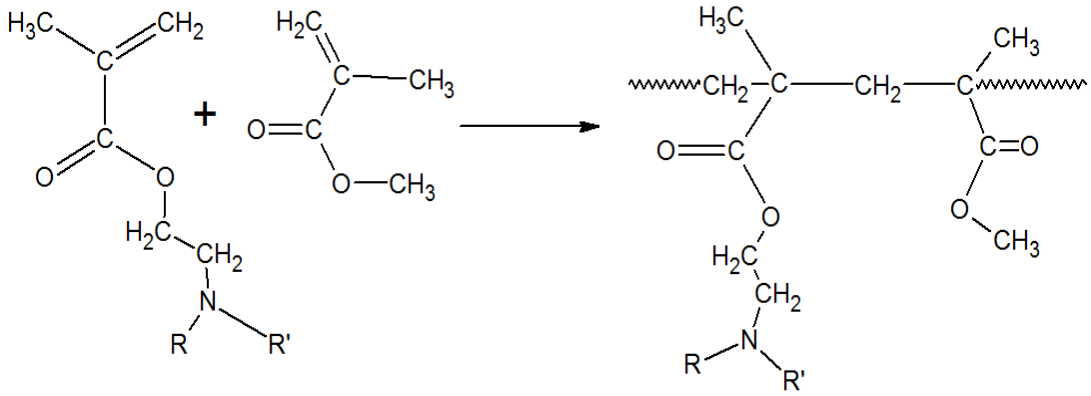
Şekil 2.14. Poli(1-vinilnaftalin-*ko*-metilmetakrilat) sentezi.

Usha ve ark. (1993), metil metakrilat ile *N*-sikloheksilmaleimidin kopolimerlerini sentezlediler ve bu kopolimerin termal kararlılığını incelediler. Kopolimer yapısında *N*-sikloheksilmaleimidin monomerinin miktarı arttıkça termal kararlılığında arttığını gözlemlediler.



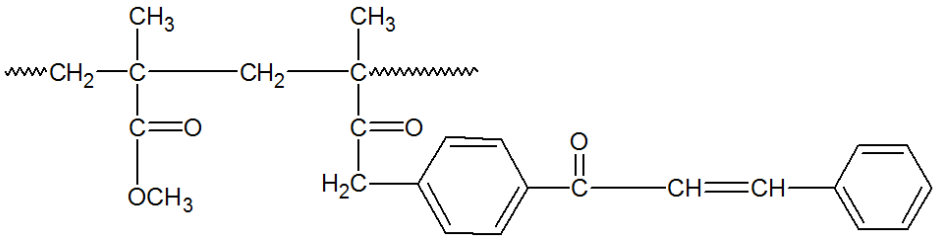
Şekil 2.15. Metil metakrilat-*N*-sikloheksilmaleimidin kopolimeri sentezi.

Camail ve ark. (1995), 2-dimetilamino etilmetakrilat monomerini ve bu monomerle farklı oranlarda metakrilat monomerini etkileştirerek yüksek ve düşük dönüşümlü kopolimerler sentezleyerek monomer reaktivite oranlarını hesapladılar.



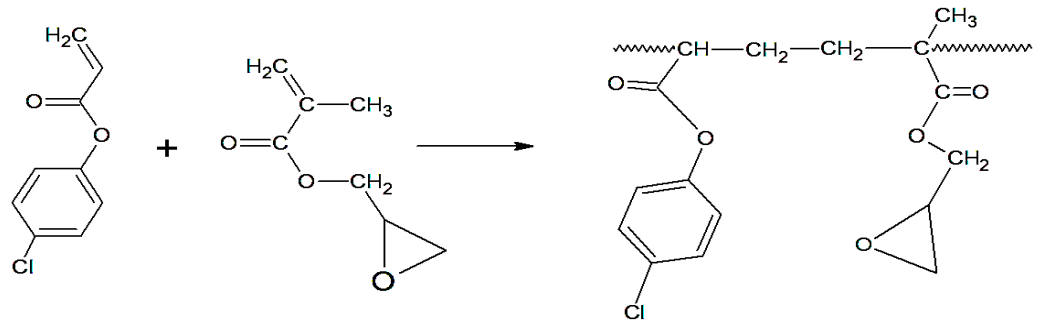
Şekil 2.16. 2-Dimetilamino etilmetakrilat- metakrilat kopolimeri sentezi.

Madheswari ve ark. (1996), metilmetakrilat ile p-bifenilakrilat'in kopolimerlerini sentezlediler ve yapılarını ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve UV spektral yöntemler ile karakterize ettiler. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarını Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile monomer reaktivite oranlarını da Fineman- Ross yöntemiyle belirlediler.



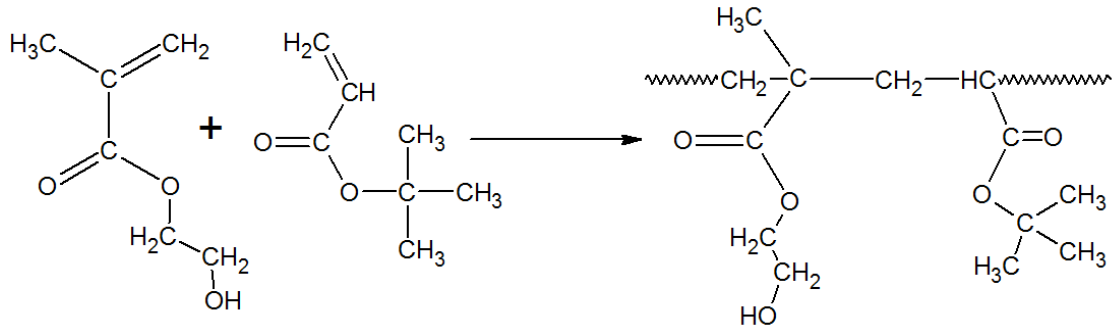
Şekil 2.17. p-Bifenilakrilat-*ko*-metrilmetakrilat kopolimeri

Vijayaraghavan ve ark. (1999), 4-klorofenil akrilat ve glisidil metakrilat monomerlerini etkileştirerek 4-klorofenil akrilat-*co*-glisidil metakrilat kopolimerini sentezlediler. Daha sonra çeşitli analiz yöntemleriyle monomerlerin reaktivite oranlarını hesapladılar.



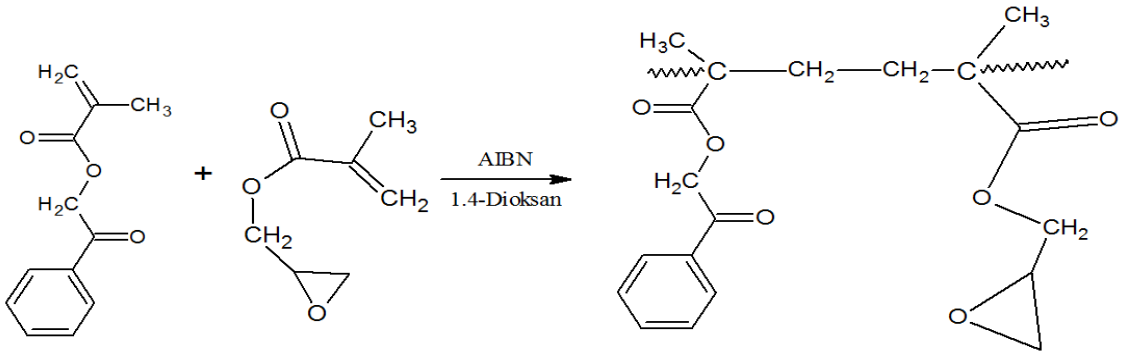
Şekil 2.18. 4-Klorofenil akrilat-*ko*-glisidil metakrilat kopolimeri sentezi.

Martinez ve ark. (2000), 2-hidroksi etil metakrilat ile *t*-bütil akrilat monomerlerini etkileştirerek 2-hidroksietil metakrilat-*ko*-*t*-bütilakrilat kopolimerini sentezlediler. Daha sonra çeşitli analiz yöntemleriyle monomerlerin reaktivite oranlarını hesapladılar.



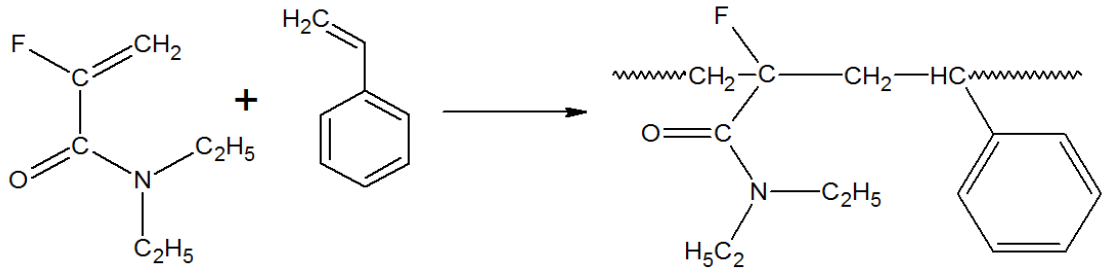
Şekil 2.19. 2-Hidroksietil metakrilat-*ko*-*t*-bütilakrilat kopolimeri sentezi.

Soykan ve ark. (2000), Fenakril metakrilat ile glisidilmetakrilat'ın kopolimerini sentezlediler ve yapılarını ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR ile karakterize ettiler.



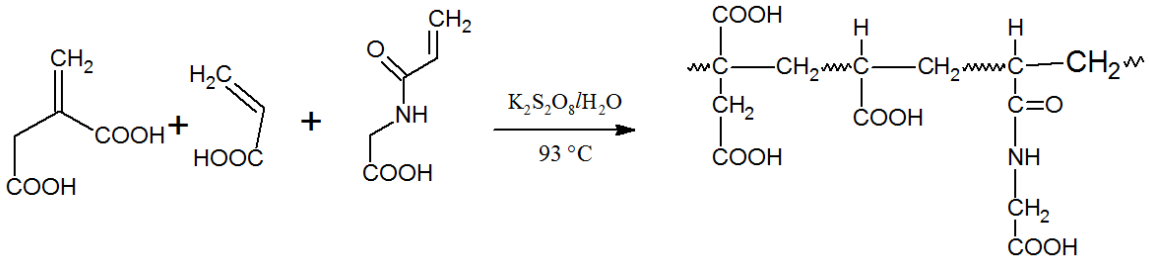
Şekil 2.20. Fenakril metakrilat-glisidil metakrilat kopolimeri sentezi.

Sato ve ark. (2001), *N*,*N*-dietil-*α*-floroakrilamit monomerini sentezlediler ve daha sonra bu monomerin homopolimerini ve stirenle kopolimerini oluşturarak monomer reaktivite oranlarını buldular.



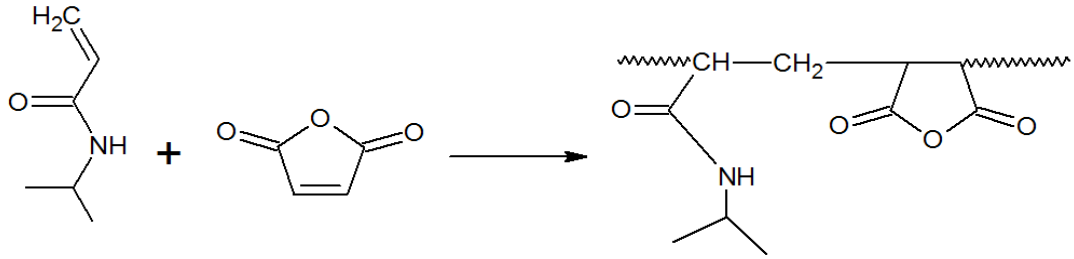
Şekil 2.20. *N*,*N*-dietil-α-floroakrilamit-stiren kopolimeri sentezi

Wu ve ark. (2003), doğal amino asit içeren 6 farklı poliakrilamit türevlerini sentezlediler ve yapılarını çeşitli spektral yöntemler ile karakterize ettiler.



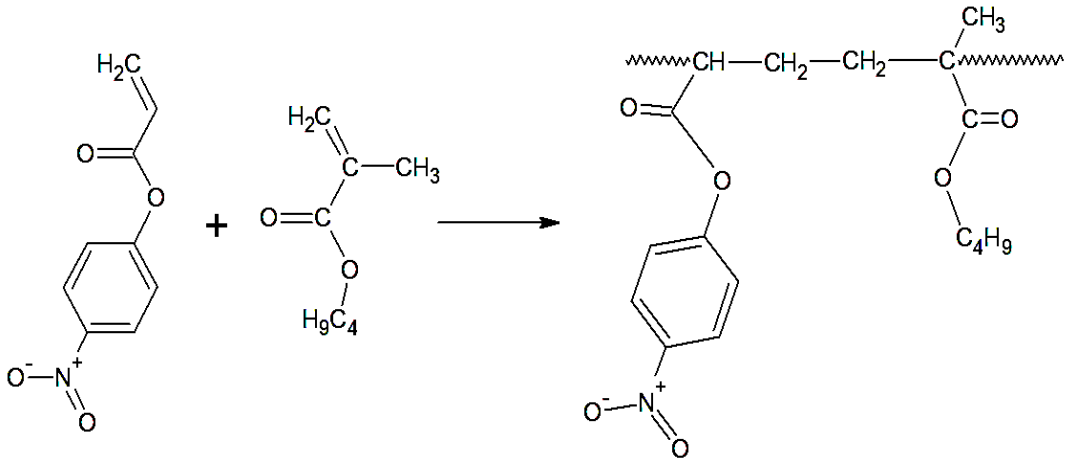
Şekil 2.22. Poliakrilamit sentezi.

Kesim (2002), Poli(*N*-izopropilakrilamit-*ko*-maleik anhidrit) polimerini sentezlediler ve yapısını ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR ile karakterize ettiler. Daha sonra elementel analiz ile kopolimer içeriğinin monomer oranlarını belirlediler. Çalışmanın son kısmında da kopolimere molekül ağırlığı 2000 metoksi uçlu polietilenglikol bağladılar ve FT-IR, ^{1}H-NMR ile bağlanmanın gerçekleştiğini kanıtladılar.



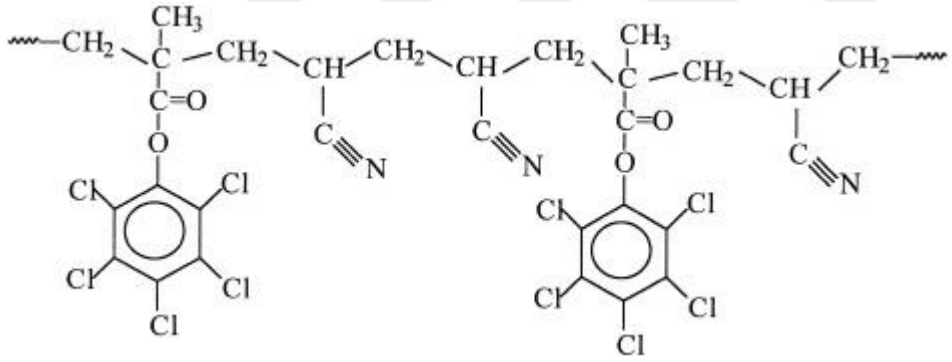
Şekil 2.23. Poli(*N*-izopropilakrilamit/maleikanhidrit) sentezi.

Thamizharasi ve ark. (2003), 4-nitro fenilakrilat ile *n*-bütil metakrilat'ın kopolimerini sentezlediler ve yapısını ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR tekniği ile aydınlattılar. Kelen-Tudos ve Finemann-Ross metodlarını kullanarak reaktivite oranlarını hesapladılar. Polimerlerin molekül ağırlıklarını GPC ile termal özelliklerini de TG-DTA/DSC tekniklerini kullanarak belirlediler.



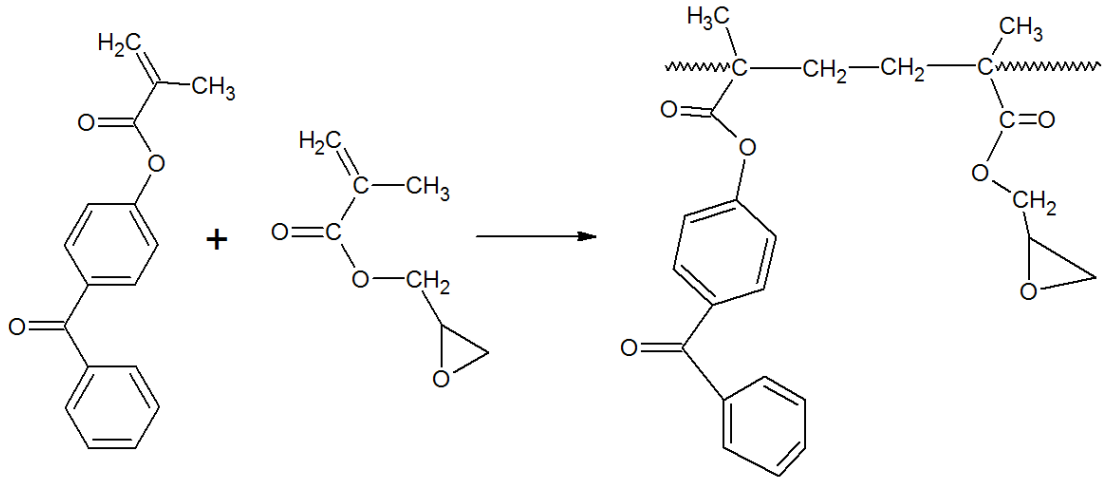
Şekil 2.24. Poli(4-nitro fenilakrilat-*ko*-*n*-bütil metakrilat) sentezi.

Azab (2004), pentaklorfenil metakrilat'ın akrilonitril ile kopolimerini sentezlediler ve yapısını çeşitli spektral yöntemlerle aydınlattılar. Kopolimerin termal özelliğini TGA/DTA ve DSC ile monomer bileşimini de elementel analiz yöntemiyle belirlediler.



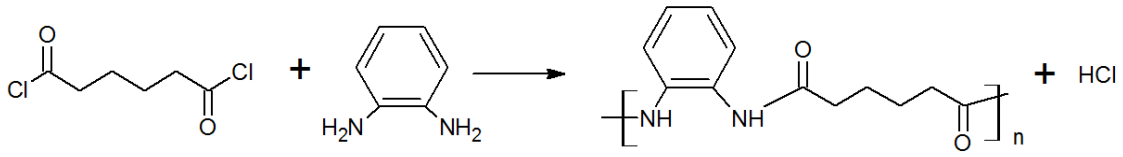
Şekil 2.25. Pentaklorofenil metakrilat-akrilonitril kopolimeri.

Nanjundan ve ark. (2005), 4-benzoilfenil metakrilat bileşiğinin homopolimeri ve glisidil metakrilat ile kopolimeri sentezlediler ve yapılarını spektral yöntemler ile karakterize ettiler. Ayrıca sentezlenen polimerlerin termal özelliklerini, monomer reaktivite oranları ve yapışkanlık özellikleri incelediler.



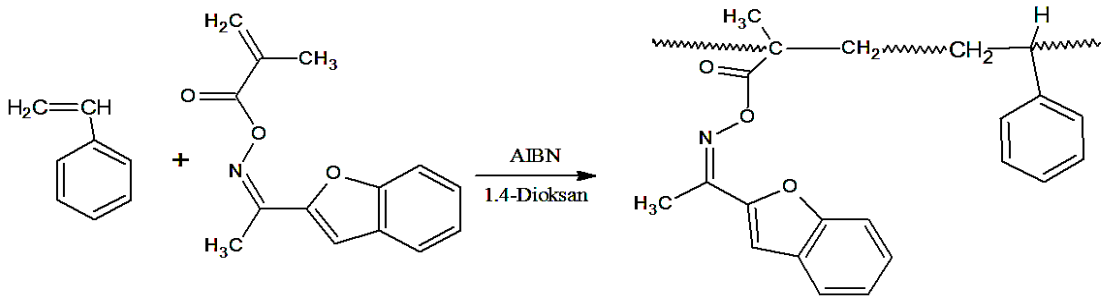
Şekil 2.26. 4-Benzoilfenil metakrilat-glisidil metakrilat kopolimeri sentezi.

Kurt (2008), adipik asit ile *o*-fenilen diamin'in kopolimer sentez yöntemlerini kullanarak, Poli(*o*-Fenilen-*ko*-adipikasit) kopolimerini sentezlediler. Sentezlenen polimerin yapısını elementel analiz, FT-IR, ^{1}H-NMR ve Cosy-NMR ile karaterize ettiler.



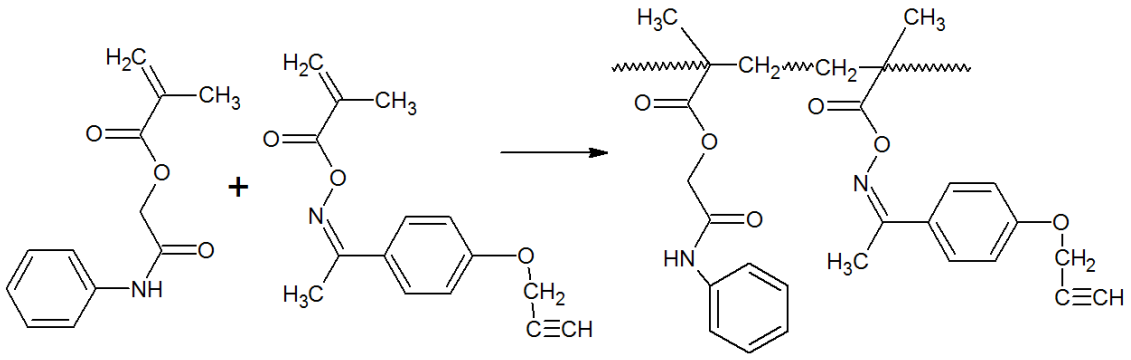
Şekil 2.27. Poli(*o*-Fenilen-*ko*-Adipikasit) kopolimeri sentezi.

Barutçu (2012), (benzofuran-2-il)metilketoksim-*o*-metakrilat monomeri ve (benzofuran-2-il) metilketoksim-*o*-metakrilat-stiren kopolimeri sentezlediler. Sentezlenen monomer ve kopolimerin yapısını FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile karakterize ettiler.



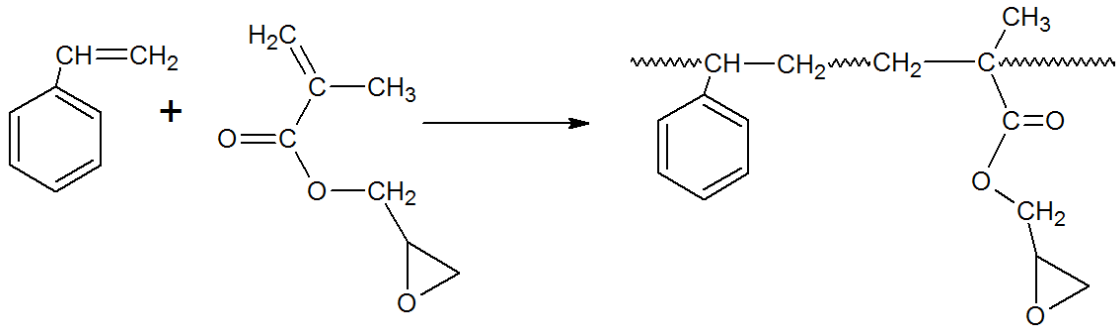
Şekil 2.28. (Benzofuran-2-il) metilketoksim-*o*-metakrilat-stiren kopolimeri sentezi.

Özçakır (2014), tersiyer amin grubu içeren 2-{[4-(dimetillamino)fenill]amino}-2-oxoetil-2 metakrilat (DMPAMA) ve 1-[4-(prop-2-*in*-1-iloxy)fenil]etanone-*o*-metakrilokisime metakrilat (POEMO) monomerlerini sentezlediler. Elde edilen DMPAMA monomeri ile POEMO monomerinin homopolimerlerini ve kopolimerlerini sentezlediler. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapılarını, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve elementel analiz ile karakterize ettiler.



Şekil 2.29. 2-{[4-(dimetillamino)fenill]amino}-2-oxoetil-2-metakrilat-*ko*-1-[4-(prop-2-in-1-iloxy)fenil] etanone-*o*-metakrilokisime metakrilat kopolimeri sentezi.

Coskun ve Yılmaz (2018), Dört farklı bileşimde glisidil metakrilat-striren kopolimerleri sentezleyerek bu kopolimerleri aminlenmiş MWCNT (Multi Wall Carbon Nano Tube) ile reaksiyona soktular. Bu kopolimerlerin ve reaksiyona sokulmuş monomerlerin FT-IR spektrumlarını, ^{1}H-NMR spektrumlarını, SEM görüntülerini incelediler. Sonrasında aminlenmiş MWCNT ile reaksiyona sokulmuş kopolimerler ve orijinal kopolimerlerin termal kararlılıklarını kıyasladılar.



Şekil 2.30. Glisidil metakrilat-stiren kopolimeri sentezi.

Dong ve ark. (1999), farklı oranlarda *N*-siklohekzil maleimit ve metal metakrilat monomerlerinden alarak kopolimerleri sentezlediler ve yapılarını FT-IR, monomer oranlarını da Mayo-Lewis yöntemiyle belirlediler.

Erol (2002), 1,2,3,4-tetrahidronaftalin, 1,3-trisübstitüe siklobütan ketoetil metakrilat monomerlerini ve bu monomerleri içeren kopolimerlerini sentezlediler. Sentezlenen monomer ve kopolimerlerin yapılarını ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile karakterize ettiler. Ayrıca kopolimer bileşimini elementel analiz, monomer reaktivite oranlarını da Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross metodlarını kullanarak belirleyerek, yapılarını spektral yöntemlerle karakterize ettiler.

Patel ve ark. (2003), *N*-vinilpirolidon ile 2,4-diklorfenil metakrilat'ın kopolimerini sentezlediler. Sentezledikleri polimerlerin Finemann-Ross yöntemiyle monomer reaktivite oranlarını, GPC yöntemiyle de polimerlerin molekül ağırlıkları belirlediler. Ayrıca polimerlerin mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal özellikleri araştırdılar.

Soykan ve Erol (2003a), 4-izopropilfenil oksikarbonil metil metakrilat ile akrilonitril ve metil metakrilat'in değişik oranlardaki kopolimerlerini sentezlediler. Sentezlenen polimerlerin yapıları element analiz ve ^{1}H-NMR yöntemleriyle belirlediler. Ayrıca sentezlenen bu polimerlerin viskoziteleri, çözünürlükleri ve termal özelliklerini incelediler.

Soykan ve Erol (2003), 2-[(5-metilizoksazol-3-il)amino]-2-okso-etilmetakrilat, stiren ve metil metakrilat ile farklı oranlardaki kopolimerlerini sentezlediler. Sentezledikleri kopolimerlerin yapılarını ve bileşimlerini element analiz, ^{1}H-NMR ve Finemann-Ross/Kelen-Tudos ile belirlediler. Ayrıca kopolimerlerin termal özelliklerini TGA-DTA / DSC ile belirlediler.

Kavousion ve ark. (2004), farklı oranlarda 2-etilhekzil akrilat ile stiren'in kopolimerlerini sentezlediler. Sentezlenen kopolimerlerin yapısı ^{1}H-NMR ile, monomer reaktivite oranlarını da Mayo-Lewis tekniği ile hesapladılar.

Patel ve ark. (2004), 2,4-diklorfenil metakrilat ile 8-kinolinil metakrilat'ın kopolimerini sentezlediler. Elde ettikleri kopolimerin bileşimini UV-spektroskopisi ile molekül ağırlığını GPC yöntemiyle, termal özelliğini de TGA/DTA ve DSC ile belirlediler. Ayrıca sentezlenen polimerin metal iyonu tutma ve antimikrobiyal

özelliklerini çalıştılar.

Seven (2006), *p*-tolil klorür ile sodyum metakrilat'ın reaksiyonundan öncelikle *p*-tolil metil metakrilat monomerini sentezlediler ve polimerizasyon başlatıcı varlığında radikalik polimerizasyonla *p*-tolil metil metakrilat homopolimerini sentezlediler. Sentezlenen monomer ve polimerin yapılarını FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile karakterize ettiler.

2.5. Ağır Metaller

Özgül ağırlığı 4 g/cm^3'den büyük elementlere ağır metal denir. Ağır metaller organizmaya çeşitli yollarla girmektedir. Organizmaya eser düzeylerde girmeleri bile tehlikeli sonuçlar doğurabilir. Çünkü metabolizmadan dışarı çok zor atıldıkları için zamanla organizmalarda birikerek çok tehlikeli dozlara ulaşabilirler (Farooq ve ark. 2008, Jianlong ve Can 2006). Altmıştan fazla ağır metal vardır fakat en çok rastlananlar; Demir (Fe), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Arsenik (As), Krom (Sn), Bakır (Cu), Çinko (Zn), Civa (Hg), Mangan (Mn), Kadmiyum (Cd), Kurşun (Pb) ve Gümüş (Ag)'dür.

Birçok farklı kaynaktan ağır metaller içeren atıklar genellikle tortulara adsorbe olarak toprağa karışır ve uzun mesafelere taşınabilir. Ağır metal açısından zengin çamurlar, toprak suyundaki gibi yüzey suyunu kirletir. Ağır metaller, topraktaki organik maddelerle daha güçlü bir şekilde bir araya gelir. Ağır metal depolama, pH'ı düşük topraklarda daha çok görülür. Bu topraklarda yetişen bitkilerde, bitki köklerinden meyvelerine kadar bütün bölgeler ağır metaller içerebilir. Toprağın metal içeriğinin artması bitkinin fizyolojik fonksiyonlarını etkileyerek, istenmeyen besinlerin oluşmasına ve vitaminler gibi aktif maddelerin bozulmasına neden olur (Karataş ve ark. 2006). Bu olay, hayatta kalmak için bitkilere bağlı olan hayvanlar için çok tehlikelidir. Hayvanlar tarafından tüketilen ağır metallerin miktarı ve hayvan dokusundaki ağır metallerin dozu da artar. Bu nedenle, büyükbaş hayvanlarda, özellikle böbreklerde normalden daha fazla miktarda ağır metaller olabilir. Yüksek tansiyon, karaciğer hasarı, sinirlilik ve beyin hasarı gibi rahatsızlıklar normal değerlerden daha fazla ağır metal alan hayvanlarda görülebilir. Topraktaki organik bileşenlerin ayrıştırılmasında etkin olan solucanlar ve çeşitli mikroorganizmalar da ağır metal kirlenmesinden oldukça etkilenirler. Bu organizmaların eser düzeylerde bile metal kirlenmesinden etkilenmesi, toprak yapısında ve bütün ekosistemde tehlikeli bir etkiye sahip olacaktır. Ağır

metallerin etkinliği su ekosisteminde daha yüksektir. Çünkü sulardaki ağır metaller, midye, karides, balık gibi deniz canlılarının vücutlarında daha fazla birikebilir. Balıkların solungaçlarında, kanında ve dokularında birikmesi çok tehlikeli toksik etki oluşturur. Ekosistem aracılığıyla ağır metallerin taşınması sırasında insan vücuduna toz, kirlenmiş içme suyu ve yiyecek olarak su tüketimi, işçilerle direk temas, hayvansal ve bitkisel gıdalar tüketimi gibi çeşitli yollarla girebilir (Cambra ve ark. 1999, Dursun 2005). Bununla birlikte, insanlarda en önemli bulaşıcılık besin zinciridir. Ağır metaller bakımından zengin besinler, insan vücudundaki ağır metallerin konsantrasyonunu artırabilir. Bu yiyeceklerden bazıları; karaciğer, mantarlar, midyeler, balıklar, ıstakozlar ve yosunlardır. Ağır metaller önce karaciğere kan yoluyla taşınır. Orada kompleks bileşikler oluşturmak ve böbreklere ulaşmak için proteinlere bağlanırlar. Bu önemli proteinler böbrek hasarına yol açar. Ağır metal kirliliğinin artan uygarlık düzeyi ile artması, tüm canlıları tehdit ediyor. Bu nedenle, özellikle içme suyu kaynaklarında, tarım topraklarında, gıda maddelerinde ve hatta atık sularda ağır metaller düzeyinde kısıtlayıcı düzenlemeler getirilmiştir. Bölgeye göre belirlenecek olan kirlilik alanına göre belirlenecek tür ve türüne göre tespiti yapılmalıdır. Bilinen yöntemler arasında daha ucuz ve kullanışlı olanlar tercih edilir. (Dursun 2005).

Madencilik, elektronik gibi birçok endüstri ağır metal içeriği yüksek olan atıklar oluşturmaktadır. Bu endüstriyel atıklar genellikle su kaynaklarının ağır metaller ile kirlenmesinden sorumludur. Su ortamında bulunan bu kirleticiler, sudaki organizmalar tarafından kolayca temizlenir ve besin zinciri tarafından yayılır (Carvalho ve ark. 2008).

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler arasında kimyasal çökeltme, iyon değişimi, elektrokimyasal teknikler, membran filtrasyonu, biyolojik işlemler ve adsorpsiyon yer alır (Tümsek ve Karabacakoğlu 2012).

Bu yöntemler arasında adsorpsiyon ucuz ve kolay bir yöntemdir. Bu nedenle endüstriyel atık sulardan adsorpsiyon yoluyla ağır metallerin uzaklaştırılması için çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, sentezlenen poliakrilamit adsorbentlerinin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarını adsorplama kapasitesindeki değişimin aydınlatılması ve adsorpsiyon sürecine etki eden parametrelerin etkilerinin araştırılmasıdır. Bu amaç çerçevesinde, sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonu

sürecine etki eden pH, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve temas süresi parametreleri incelenerek en uygun çalışma koşullarını belirlenmeye ve adsorpsiyon tepkime kinetiği araştırılmaya çalışılmıştır.

2.5.1. Bakır

Bakır (Cu) atom numarası 29, atom ağırlığı 63.57 g/mol, özgül ağırlığı 11.34 g/cm^3 'dir. Özgül ağırlığı 4 g/cm³'den daha büyük olduğundan ağır metaller sınıfındadır (Kiaune ve Singhasemanon 2011, Favier 1998). Bakır hava yoluyla, yiyecekle, su ile yada bakır içeren materyallerle temas edildiğinde organizmaya girebilir (Alkış 2011). Bakır vücut fizyolojisi bakımından ve metabolizmalardaki tepkimelerde çok önemlidir. Bakır'ın insan vücudundaki derişimi birkaç mg/L'den 100 mg/L'ye kadar değişir.

Bakırla ilgili zehirlenmelerin birçoğu ağız yoluyla gerçekleşmektedir. Bakır, dokularda birikir ve konsantrasyonu kritik seviyeye çıktığında toksik etki gösterir. Bu metalle zehirlenmelerde özellikle karaciğerlerde, böbreklerde ve birçok dokularda patolojik değişimler oluştuğu bilinir (Alkış 2011). Bu nedenle bakır'ın sağlık açısından olumsuz etkileri olabileceğinden tespit edilmesi ve uzaklaştırılması çok önemlidir (Stern ve ark. 2007).

2.5.2. Nikel

Nikel (Ni) atom numarası 28, atom ağırlığı 58.69 g/mol, özgül ağırlığı 8.91 g/cm^3'dir. Özgül ağırlığı 4 g/cm³'den büyük olmasından dolayı ağır metaller sınıfındadır. Nikel, göksel kayaların bileşiminde kobalt ve demir ile birlikte bulunur. En önemli mineralleri; nikelit [NiAs], mineralit [NiS], pentlantid [(NiFe) S] ve garniyerit [(Ni,Mg)SiO_3.x H_2O] tir (Vieiraa ve ark. 2010). Son elli yılda, topraktaki nikel miktarında, özellikle kömürün yakılmasından oluşan kül atıklarının ve kentsel atıksu arıtma çamurlarının boşaltılmasıyla bir artış olmuştur (Bhattacharyya ve Gupta 2006). Nikel çoğunlukla sulu ortamlarda Ni(II) iyonları şeklinde bulunur. Canlılar için nörotoksik ve kanserojen etkileri vardır. Ayrıca şehir havası genellikle 0.03-0.12 μg/m^3 Ni'e sahiptir ve ciğerlere alınan günlük miktar 0.3-1.2 μg civarındadır (Öz 2012).

İnsanlar inhalasyon, su, yiyecek ya da sigara içilmesi ile nikele maruz kalmaktadır. Nikel kireçli toprakla, suyla ya da direk deriye temas ettiğinde organizmaya girebilir. İnsan vücudu aşırı dozda nikel ile temas ettiğinde insan sağlığı

için tehlikeli olabilir. Akciğer, prostat ve boğaz kanserleri riskini arttırır. Akciğerin tıkanması, solunum yetmezliği, astım ve kronik bronşit gibi rahatsızlıklara neden olabilir (Öztürk 2014). Sulu çözeltilerdeki kabul edilebilir Ni (II) konsantrasyonu 0.02 mg/L'dir (Krishnan ve ark. 2011). Bu etkilerinden dolayı tespiti ve uzaklaştırılması oldukça önemlidir.

2.5.3. Kobalt

Kobalt (Co) atom numarası 27, atom ağırlığı 58.93 g/mol, özgül ağırlığı 7.75 g/cm^3'dir. Özgül ağırlığı 4 g/cm³'den büyük olmasından dolayı ağır metaller sınıfındadır. Yeryüzünde bulunan kobalt yaklaşık 20mg/kg iken deniz suyunda bulunan kobalt kontrasyonu 5.10-6 mg/L olarak belirlenmiştir. Kobalt derişimleri en fazla mafik ve ultramafik volkanik kayaçlarda bulunmaktadır (Okudan 2009).

Kobalt insan sağlığı için çok önemlidir. Örneğin vücudumuz için çok önemli olan B12 vitamini kobalt içerir. Kobalt eksikliğinde alyuvarlar tekrardan oluşamaz. Ayrıca kobalt damarların genişlemesini sağlayarak tıkanıklık ve tansiyon gibi rahatsızlıkları engeller. Fakat diğer ağır metallerde olduğu gibi gerekli miktarın üzerinde alınması ya da vücuda girmesi çok tehlikelidir. Kobalt zehirlenmesi körlüğe, sağırlığa, kalp yetmezliği gibi hastalıklara yol açabilir. Kobaltın insan üzerinde kanser yapıcı etkisi de vardır. Bunun nedeni kobalt (II) DNA yarıklanmasında guanin yerine timine, adenin yerine ise sitozine bağlanmaktadır. Kobaltın da bu etkilerinden dolayı tespiti ve uzaklaştırılması oldukça önemlidir (Bal 2019).

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyine adsorplanan maddenin tutunması olayına denir. Adsorpsiyonda yüzeye tutunan maddeye adsorbat, molekül ya da iyonları yüzeyinde tutan maddelere de adsorban denir. Katı-sıvı ya da katı-gaz adsorpsiyon işleminde vander waals kuvvetleri etkilidir. Adsorpsiyonun etkinliği adsorban yüzeyinde bulunan gruplar ile çözeltideki iyonlar arasındaki çekim kuvvetine bağlıdır.

Adsorpsiyon çalışmalarında atık su arıtma, ağır metallerin uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımındaki CO, CO_2, SO_2 gibi yabancı maddelerin uzaklaştırılması, sıvı veya gaz karışımlarından istemeyen maddelerin, kokuların ve renklerin giderilmesi gibi uygulamalar vardır (Lasheen ve ark. 2012).

Adsorban ile adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvvetine bağlı olmak üzere 2 tür adsorpsiyon çeşidi vardır. Bunlar; fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon).

2.6.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Adsorban-adsorbat mokelülleri arasındaki etkileşimlerde zayıf vander waals kuvveti, dipol-dipol ve hidrojen bağları etkindir. Bu yüzden Fizisorpsiyon ile gerçekleşen adsorpsiyonda adsorban ile adsorbat arasında hiç bir şekilde elektron paylaşımı meydana gelmez. Bu nedenle adsorbe olan bir adsorbat sıcaklık arttırılarak veya basınç azaltılarak rahatlıkla desorbe olabilir yani işlem tersinirdir. Katı yüzeyinde yüksek konsantrasyondaki moleküller adsorban üzerinde gevşek bir tabaka oluşturup hareketli bir şekilde kalırlar bu durumda katı yüzeyden diğer faza geçebilirler (Dinçer 2007).

2.6.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Adsorban ile adsorbat molekülleri zayıf bağlarla (Van der Walls, dipol-dipol ve hidrojen bağı) değil iyonik ya da kovalent gibi güçlü bağlarla birbirine bağlanır. Yapılan işlem esnasında, adsorbat'ın elektronik yapısı büyük oranda değişir. Adsorban'ın yüzeylerinde monomoleküler tabakalar oluşur. Bu kaplanma adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi doldurulur. Kemisorpsiyon, kimyasal reaksiyonlarla gerçekleştirilen geri dönüşümsüz bir işlem olup, adsorban ve adsorbat moleküllerin kimyasal yapısını değiştirir. Bu nedenle, kullanılan adsorban veya adsorbatın geri kazanımı yoktur (Sarıkaya 2004). Kimyasal adsorpsiyonun enerjisi, fiziksel adsorpsiyonun enerjisinden yüksektir. Kimyasal olarak adsorbe edilen moleküller, yüzeyde serbest harekete sahip değildir. Kimyasal adsorpsiyon oranı fiziksel adsorpsiyondan daha aşağı olmuştur. Kimyasal adsorpsiyon prosesleri belirli aktivasyon enerjisiyle ve bu nedenle belirli bir minimum sıcaklığın üzerinde bir sıcaklıkla karakterize edildiğinden, reaksiyon hızla gelişir (Üstün 2005).

2.7. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon etkinliği; ortamın pH'sı, ortamın sıcaklığı, adsorbatın özelliği, adsorbanın yapısı, adsorbatın konsantrasyonu, temas süresi gibi etmenlere bağlıdır.

pH: Ortamın pH'sı adsorpsiyon olayını etkileyen önemli etmenlerdendir. Aynı zamanda, adsorbanın ilgisini artırarak veya azaltarak adsorpsiyon kapasitesini de etkiler (Baylan 2013). Ortamdaki proton (H^+) iyonu artıkça pH azalır ve adsorbat ile proton (H^+) iyonu arasında bir yarışma meydana gelir. Adsorban yüzeyi negatif(-) iken pozitif (+) olmaya başlar. Böylece pozitif yüklü iyonlar adsorplanmaz. Yani pH artıkça yüzey negatif olmaya başlar, böylece adsorpsiyon kapasitesi artar.

Ortamın sıcaklığı: Adsorpsiyonu verimini etkileyen faktörlerden birisi de ortamın sıcaklığıdır. Adsorpsiyon entalpisi ekzotermik ise sıcaklık artıkça adsorpsiyon verimi azalır, endotermik ise; sıcaklık artıkça adsorpsiyon verimi artar.

Adsorbatın Özelliği: Adsorbatın gözenek yapısı, adsorpsiyon mekanizmasını yönlendiren daha farklı ve önemli parametredir. Çözünürlük ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters orantı vardır. Adsorbat moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, hidrofilik oluşum da olduğu zaman, moleküllerin çözelti ortamına ve adsorbanın yüzeyine daha az ilgisi vardır. Yani aynı ortamdaki hidrofilik bir malzeme, hidrofobik malzemeden daha az adsorbe edileceğini kanıtlar. Katı adsorban yüzeyine farklı gruplardan oluşan bir molekülün bağlanması, sadece moleküldeki hidrofobik uçlarla gerçekleştirilebilir (Baylan 2013).

Adsorbanın yapısı: Adsorpsiyon etkinliğini etkileyen en önemli faktörlerden birisi de adsorbanın yapısıdır. Adsorban, adsorpsiyon ortamında kararlı bir yapıya sahip olmalı ve çözücü ile kimyasal reaksiyona girmemelidir. Çevreden uzaklaştırılması veya geri dönüştürülmesi istenen moleküller için yüksek seçicilik göstermelidir (Baylan 2013). Adsorpsiyon kapasitesi özellikle adsorbanın yüzey alanına ve fizikokimyasal yapısına bağlıdır. Bu nedenle adsorban yüzey alanının büyük, partikül boyutunun da küçük olması istenir. Ayrıca gözenekli ve yapısında önemli fonksiyonel gruplar bulunduranlar daha çok tercih edilmektedir.

Adsorbatın Konsantrasyonu: Adsorsiyon veriminde adsorbatın konsantrasyonu çok önemlidir. Başlangıç konsantrasyonu yüksek çözeltilerin dengeye gelmesi daha uzunken düşük konstrasyonlarda bu süre kısalır (Güneş 2018).

Temas Süresi: Adsorpsiyon etkinliği adsorban ile adsorbat arasındaki temas süresine de bağlıdır. Adsorpsiyon verimi genellikle ilk temasta yüksek olur ve süre

arttıkça adsorpsiyon hızında azalma görülür. Temas süresinde dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon miktarında çok fazla değişiklik görülmez (Güneş 2018).

2.8. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon olayı zamana bağlı olarak gelişen bir süreçtir. Adsorpsiyon kinetiğinde, adsorban ile adsorbat arasında denge temas süresi vardır. Denge temas süresi adsorbanın adsorbat ile doyduğu ana kadar geçen süredir ve bu süre adsorpsiyon hızı ile orantılıdır.

Adsorpsiyon olayının hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirleyen farklı kinetik modelleri mevcuttur. Bunlardan bazıları Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, Partikül İçi Difüzyon Modeli ve Elovich Modeli'dir.

2.8.1. Yalancı Birinci Dereceden (Lagergren) Kinetik Model

Yalancı birinci derece kinetik model 1898 yılında Lagergren tarafından öne sürülmüştür.

Bu doğrusal denklem;

$\ln(q_e-q_t) = -k_1 t + \ln q_e$ şeklindedir.

Burada ;

qe; denge anında adsorbanın gram başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

qt; herhangi bir anda adsorbanın gram başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

k_1; adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

t; temas süresi

t'ye karşı **ln(qe-qt)** nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden **k_1**, kayma değerinden ise **qe** değeri hesaplanır (Güneş 2018).

2.8.2. Yalancı İkinci Dereceden (Ho McKay) Kinetik Model

Adsorpsiyon olaylarının çoğunda Lagergren hız denklemi denge temas süresinin tüm zaman aralıklarına uymayıp genellikle ilk 20-30 dakikasına uyarken Pseudo ikinci derece hız denklemi denge temas süresinin her anına uygulanabilir.

Pseudo ikinci derece hız denkleminde adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın üzerinde bulunan aktif gözenek sayısı ile orantılıdır (Çalışkan 2018, Ho ve McKay 1998a, Ho ve McKay 1999).

Bu denklem;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) x\ t$$ şeklindedir.

Burada;

qe; denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

qt; herhangi bir anda adsorbanın gram başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

k_2; adsorpsiyon hız sabiti (g/mgdk)

t; temas süresi

t'ye karşı **t/qt**'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden **qe**, kayma değerinden ise **k_2** değeri hesaplanır.

2.8.3. Parçacık İçi (Weber ve Morris) Difüzyon Modeli

Difüzyon mekanizmalarının yalancı birinci veya ikinci dereceden denklemlerle tam olarak açıklanmadığı durumlarda parçacık içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılır.

Bu adsorpsiyon sürecinde difüzyonun yürütücü kuvveti çok önemlidir. Yürütücü kuvvet; genellikle kullanılan adsorbatın derişimi ile değişmektedir. Derişim arttıkça yürütücü kuvvet de artar ve böylelikle difüzyon oranı da artmış olur.

Weber ve Morris difüzyon modeli şu şekilde açıklanabilir (Çalışkan 2018, Ho ve McKay 1998).

qt =ki x √t+C şeklindendir.

Burada;

C; sınır tabakasının kalınlığı

ki; Parçacık içi difüzyon oranı ($mg/gdk^{1/2}$)

qt; herhangi bir anda adsorbanın gram başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

$t^{1/2}$; yarı zaman ($dk^{1/2}$)

$t^{1/2}$'ye karşı **qt**'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden **ki**, kayma değerinden ise **C** değeri hesaplanır.

2.8.4. Elovich Modeli

Chien ve Clayton adlı bilim insanları tarafından kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak için 1980 de öne sürülmüştür (Chien ve Clayton 1980).

Doğrusal Elovich Denklemi;

qt =βln(αβ)+βInt şeklindedir.

Burada ;

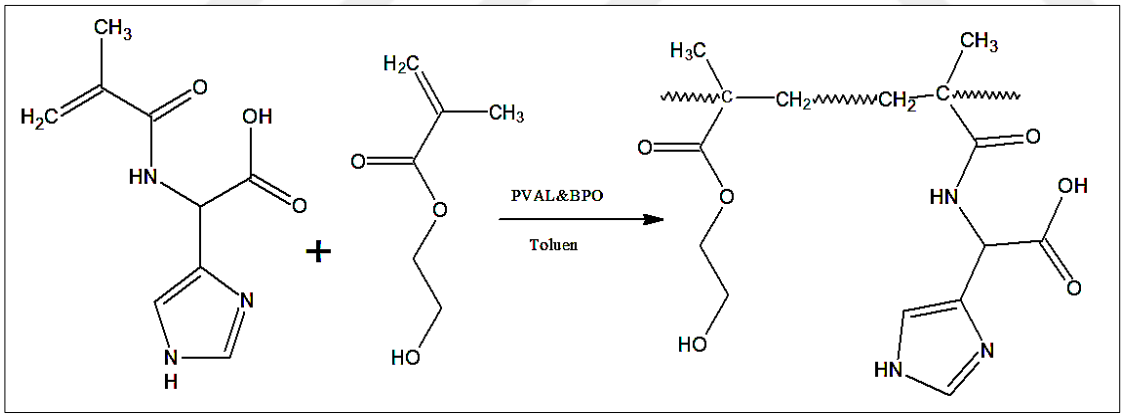
α; başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/gdk)

β; desorsiyon hız sabiti (g/mg)

qt'ye karşı **lnt**'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden **β**, kayma değerinden ise **α** değeri hesaplanarak bulunur.

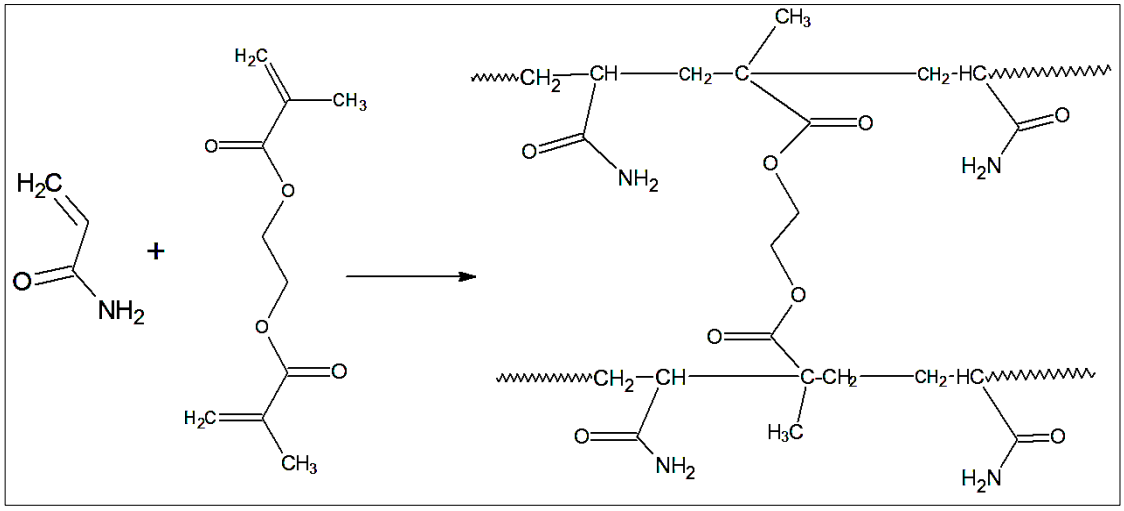
2.9. Adsorpsiyon Çalışmaları

Say ve ark. (2002), poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metakrilamidhistidin) kopolimerini sentezleyerek, sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullandılar ve sentezlenen bu kopolimerin birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonu miktarının (mg/g) 122.7 mg Cu(II) olduğunu buldular.



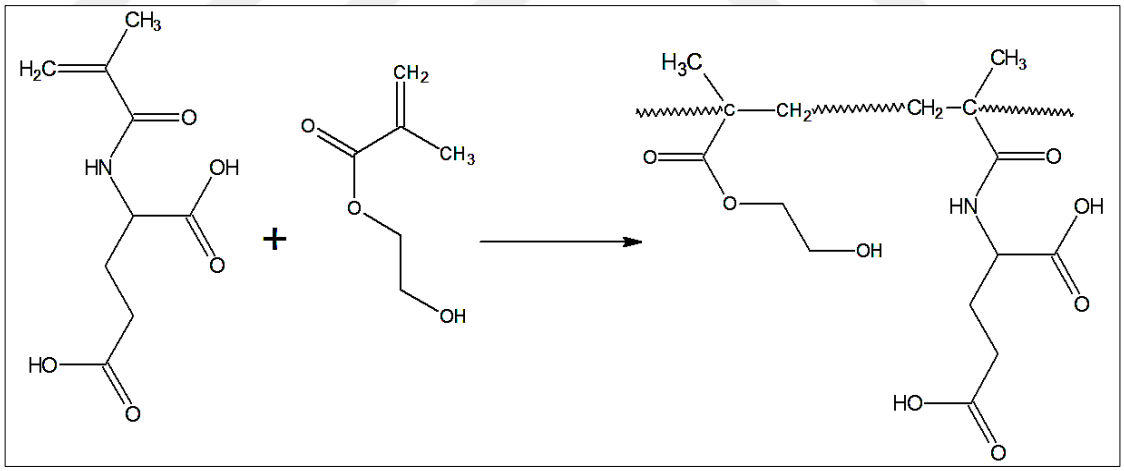
Şekil 2.31. Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metakrilamidhistidin) kopolimeri sentezi.

Kesenci ve ark. (2002), poli(etilenglikol dimetakrilat-*ko*-akrilamit) kopolimerini sentezleyerek, sulu çözeltilerden bazı ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullandılar. Yapılan çalışmalar sonucunda çalışılan ağır metal iyonlarının poli(etilenglikol dimetakrilat-*ko*-akrilamit) ile adsorpsiyon kapasite (mg/g) sıralamasının Pb(II) > Cd(II) > Hg(II) olduğunu buldular.



Şekil 2.32. Poli(etilenglikol dimetakrilat-*ko*-akrilamit) kopolimeri sentezi.

Denizli ve ark. (2005), poli(hidroksietilmetakrilat-*N*-metakriloil-*L*-glutamik asit) kopolimerini sentezleyerek karakterize ettiler. Sonrasında sentezlenen bu kopolimeri sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullandılar. Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda bu kopolimerin birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonu miktarının (mg/g) 348 mg Pb(II) olduğunu buldular.



Şekil 2.33. Poli(hidroksietilmetakrilat-*N*-metakriloil-*L*-glutamik asit) kopolimeri sentezi.

Yavuz ve ark. (2003), adsorban olarak kaolin kullanarak Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Mn(II) metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını çalıştılar. Maksimum tek tabaka kapasitesi 0.919 mg/g Co(II) iyonu olduğunu belirlediler. ΔG°, ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreler hesapladılar.

Bhattacharyya ve Gupta (2009), Asit ile aktive edilmiş kaolinitin Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) ve Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini incelediler. Yapılan çalışmalar neticesinde adsorpsiyon kapasitelerinin Cd(II): 11.4 mg/g; Co(II): 12.1 mg/g; Cu(II): 10.1 mg/g; Pb(II): 12.1 mg/g ve Ni(II): 11.9 mg/g olduğunu buldular.

Bal (2019), Klorit ihtiva eden killeri adsorban olarak sulu çözeltilerden Co(II) ve Cd(II) İyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmıştır. Kinetik deneysel verilerin Co(II) ve Cd(II) iyonları için Ho-McKay hız denklemine uyduklarını korelasyon katsayılarını hesaplayarak bulmuştur. İzoterm verilerini Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R modellerine uygulamış ve 298 K, 308 K ve 318 K'deki Langmuir tek tabaka kapasiteleri Co(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 19.96, 12.73 ve 23.98 mg Co(II)/g kil ve 25.12, 26.52, 25 mg Cd(II)/g kil olarak hesaplamıştır.

Buldağ (2018), Doğal klorit kili kullanarak sulu çözeltilerden Ni (II) ve Mn (II) iyonlarını uzaklaştırma çalışmaları yapmıştır. Öncelikle adsorpsiyonu etkileyen sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametreleri incelemiştir. Daha sonra çalışmalarda elde edilen verileri Lagergren, Ho Mc Kay, Weber Morris ve Elovich denklemlerine uygulamıştır. Kinetik deneysel veriler sonucunda Cd (II) ve Co (II) iyonları için Ho-McKay hız denklemine uyduğunu korelasyon katsayılarıyla bulmuştur. Çalışmalarının son kısmında ise İzoterm verilerini Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R modellerine uygulamıştır. 298 K, 308 K ve 318 K'deki Langmuir tek tabaka kapasitelerinin Mn (II) ve Ni (II) iyonları için sırasıyla 6.70, 7.53 ve 9.97 mg Mn/g kil ve 5.69, 12.03, 14.26 mgNi/g kil olarak hesaplamıştır.

Lasheen ve ark. (2012), Kimyasallarla modifiye edilmiş portakal kabuğunu kullanarak Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda ve desorpsiyonunda kullanılabilirliğini araştırdılar. Yapılan çalışmalarla 4 kez adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünde bile modifiye edilmiş portakal kabuğunun adsorpsiyon veriminin yaklaşık %90 olduğunu buldular.

Kubilay ve ark. (2007), doğal bentonit kili ile sulu çözeltiden Cu(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelediler. İzoterm verilerini Langmuir, Freundlich ve DKR modellerine uyguladılar. Bentonit kilinin tek tabaka kapasitesinin 20^{o}C de pH 3,5,7,9 da sırayla 6.78, 8.67, 9.91 ve 16.86 olduğunu buldular.

Güzel ve ark. (2008), sıcakıkla modifiye edilmiş havuç kalıntılarının sulu çözeltilerden Mn (II), Ni (II), Co (II) ve Cu (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliklerini çalıştılar. Çalışmada denge temas sürelerini belirlediler ve farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik verilerin Lagergren denklemine uyduğunu buldular. Devamında adsorpsiyonla ilgili hız sabitlerini belirlediler ve Arrhenius denklemine uygulayarak, aktivasyon enerjilerini (Ea) hesapladılar. Ayrıca herbir ağır metalin farklı sıcaklıkta adsorpsiyonu için izotermleri de çalıştılar ve Langmuir izotermine uyduğunu belirlediler.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Akriloil klorür (Sigma-Aldrich)
2. Trietilamin (TEA) (Merck)
3. *R*-(+)-1-metilbenzilamin (Sigma-Aldrich)
4. *L*-Triptofan (Sigma-Aldrich)
5. Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Sigma-Aldrich)
6. Benzoil peroksit (BPO) (Sigma-Aldrich)
7. Metil metakrilat (MMA) (Sigma-Aldrich)
8. Tetrahidrofuran (THF) (Sigma-Aldrich)
9. Polivinilalkol (PVAL) (Sigma-Aldrich)
10. Etanol (Sigma-Aldrich)
11. Toluen (Sigma-Aldrich)
12. Petrol eteri (Sigma-Aldrich)
13. Nikel (II) nitrat hekzahidrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) (Merck)
14. Bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) (Merck)
15. Kobalt (II) nitrat hekzahidrat ($Co(NO_3)_2.\ 6.H_2O$) (Merck)
16. HCI, NaOH, HNO_3 (Merck)

3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Akrilamit monomerlerinin, kopolimerlerin sentezlerinde ve karakterizasyon işlemlerinde, adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarında aşağıdaki alet ve cihazlar kullanılmıştır.

1. FT-IR Spektrofotometresi (Perkin Elmer Precisely Spectrum One), Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Bölümü
2. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrofotometresi (Bruker AV-400) Dicle Üniv. Fen Fak. Kimya Bölümü / İnönü Üniv. Fen Fak. Kimya Bölümü.
3. Katı-NMR Spektrofotometre (Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB) ODTÜ Merkezi Laboratuvarı
4. Elementel analiz (CHNS-O Analyzer), Batman Üniversitesi Gıda Analiz

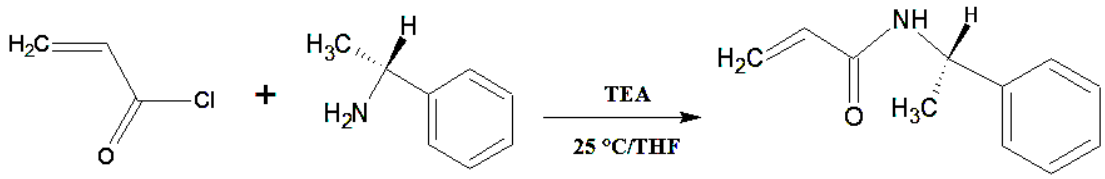
Laboratuvarı

5. Erime noktası tayin cihazı (Barnstead Electrothermal 9100), Dicle Üniv. Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü.
6. Etüv (Protherm), Dicle Üniv. Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü
7. pH Metre (Thermo Scientific), Batman Üniversitesi Gıda Analiz Laboratuvarı
8. Ultra Deiyonize Saf Su Cihazı (Sartorius Arium Comfort), Dicle Üniv. Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü
9. TGA/DTA (Perkin Elmer Thermal Gravimetric Analyser), Dicle Üniv. Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBTAM).
10. Magnetik Karıştırıcı (IKA C-Mag HS-7), Dicle Üniv. Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü
11. Su Banyosu (WiseBath), Batman Üniversitesi Gıda Analiz Laboratuvarı
12. Sirkülatör (SELECTA Unitronic Or), Batman Üniversitesi TBMYO Kimya ve Kimyasal İşleme Bölümü Laboratuvarı
13. Evaporatör (Heidolph Laborato 4001 Efficient), Dicle Üniv. Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Bölümü
14. Hassas Terazi (KERN ABT 220-5DM) Batman Üniversitesi TBMYO Kimya ve Kimyasal İşleme Bölümü Laboratuvarı

3.2. Metot

Bu çalışmada öncelikle iki yeni kiral akrilamit monomeri sentezlendi. Sulu çözeltiden bazı ağır metallerin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılmak üzere sentezlenen akrilamit monomerlerinin kopolimerleri sentezlendi. Sentezlerin her aşamasında karakterizasyon işlemleri yapıldı. Ardından adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

3.2.1. *N*-(1-feniletil)akrilamit Sentezi



Şekil 3.1. *N*-(1-feniletil)akrilamit sentezi

1.6 mL (0.02 mol) akriloil klorür ile 2.6 mL (0.02 mol) *R*-(+)-1-metilbenzilamin 150 mL THF içinde 2.8 mL (0.02 mol) TEA ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Oluşan tuz çökelekleri süzüldü ve süzüntüye saf su eklenerek sentezlenen ürün çöktürüldü. Daha sonra çöken beyaz renkli katı madde süzülerek etanolde kristallendirildi. (**E.N**=91 ^{o}C / **m**=3.1 gr / **Verim**: %89)

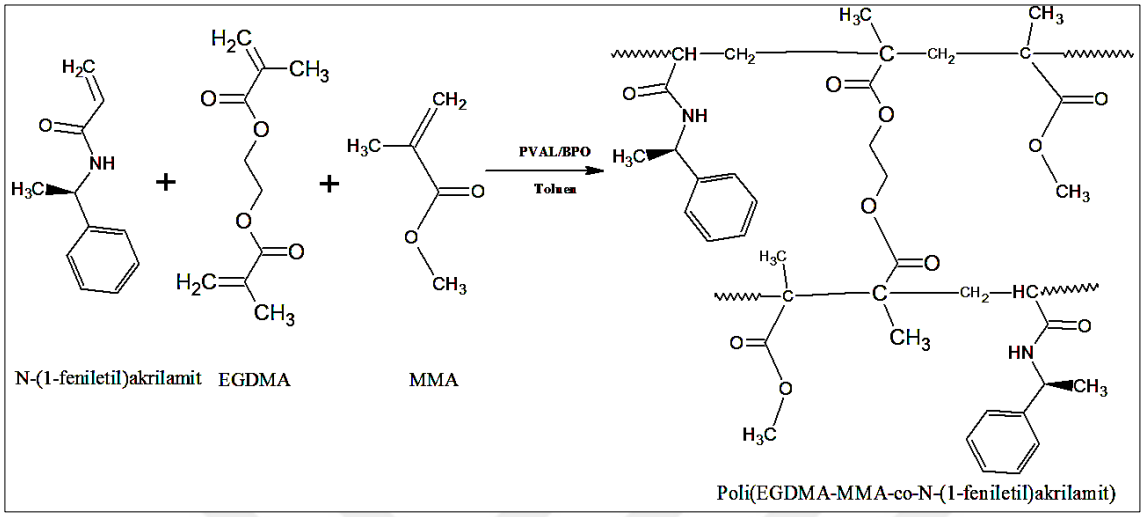
FT-IR (cm^{-1}): 3284 cm^{-1} υ(N-H), 3030 cm^{-1} υ (vinilik =C-H), 1652 cm^{-1} υ (C=O), 1623 cm^{-1} υ (vinilik C=C).

^{1}H-NMR δ ppm: 1.5 d (3H), 5.20-5.27 m (1H), 5.64-5.68 m (1H), 5.85 bs (1H), 6.06-6.14 m (1H), 6.29-6.34 m (1H), 7.27-7.37 m (5H) **çözücü:** $CDCI_3$

^{13}C-NMR δ ppm: 21.58 / 48.8 / 126.29 / 126.72 / 127.50 / 128.74 / 130.82 / 142.92 / 164.54 **çözücü:** $CDCI_3$

Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.2 de, ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.3 de, ^{13}C-NMR spektrumu da Şekil 4.4 de verilmiştir.

3.2.2. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimerinin Sentezi



Şekil 3.2. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Sentezi

İki boyunlu balon içerisine 20 mL toluen, 6 mL (56mmol) MMA, 8 mL (42mmol) EGDMA ve 1.2 gr (7mmol) *N*-(1-feniletil)akrilamit alınarak manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Devamında sistemden N_2 gazı geçirildi ve üzerine polimerizasyon başlatıcı olarak 100 mg BPO ilave edildi. Sonra bir beher içerisinde 100 mg civarında PVAL alınarak 50 mL deiyonize suda çözüldü ve karışımın üzerine ilave edildi. Daha sonra manyetik karıştırıcıya kontakt termometre takılarak yağ banyosunda 4 saat 65 ^{o}C de 2 saat 90 ^{o}C de karıştırılarak polimerizasyon gerçekleştirildi.

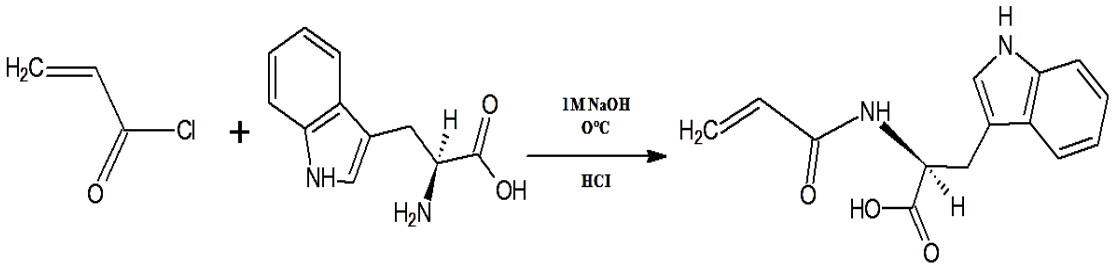
Polimerizasyon gerçekleştirildikten sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sentezlenen kopolimer öncelikle trompta süzüldü. Sonrasında süzülen kopolimer etil alkolle bir behere alınarak, 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak tekrar süzüldü ve birkaç kez etil alkol ile birkaç kez de deiyonize suyla kopolimer yıkandı. Daha sonra iyice saflaştırılan kopolimerin trompta süzme işlemi yapıldı ve 24 saat boyunca 50 ^{0}C'de vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. (**E.N**>350 ^{o}C / **m**= 14.7 gr / **Verim**: % 96)

FT-IR (cm^{-1}): 2945 cm^{-1} υ(Alifatik ve Aromatik C-H), 1722 cm^{-1} υ (C=O), 1241 cm^{-1} υ (C-O) 1134 cm^{-1} υ (C-N).

Katı-NMR δ ppm: Yaklaşık olarak; 0-50 (Doymuş C), 120-140 (Ar-C) ve 160-180 (C=O)

Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.6 da, Katı-NMR spektrumu Şekil 4.7 de, TGA/DTA spektrumu Şekil 4.8 de ve elementel analiz sonuçları çizelge 4.1 de verilmiştir.

3.2.3. *N*-akriloil-*L*-triptofan Sentezi



Şekil 3.3. *N*-akriloil-*L*-triptofan Sentezi

250 ml hacimli bir beher içerisine 0.01 mol (2.04gr) *L*-triptofan alındı ve çözününceye kadar üzerine 1M NaOH çözeltisi ilave edildi. Sonra karışım buz banyosunda 0 ^{o}C ye kadar soğutuldu ve üzerine 0.01 mol (0.8 mL) akriloil klorür eklenerek karışım 2 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım konsantre HCI çözeltisiyle pH sı 2 ye düşürülerek asitlendirildi ve katı maddenin çöktüğü gözlendi. Bir gece bu şekilde bekletildi ve çöken katı madde trompta süzülerek, eter, alkol ve saf su ile yıkanarak saflaştırıldı. (**E.N**=165-167 ^{o}C / **m**=1.9 gr / **Verim**=%74)

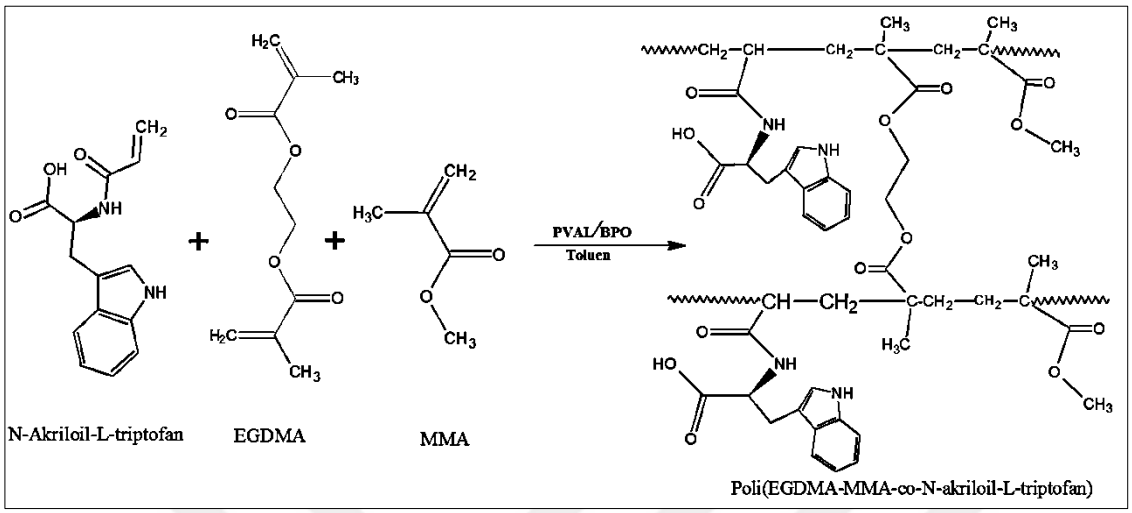
FT-IR (cm^{-1}): 3413 cm^{-1} υ(N-H), 3037 cm^{-1} υ (vinilik =C-H), 1710 cm^{-1} υ (C=O), 1649 cm^{-1} υ (vinilik C=C).

^{1}H-NMR δ ppm: 0.9-1.10 m (2H) 2.44-2.50 m (1H), 3.43-3.46 m (1H), 3.84-3.93 m (2H), 4.8-5.33 (5H) **Çözücü**: DMSO-D6.

^{13}C-NMR δ ppm: 24.60 / 51.59 / 107.09/ 109.71 / 116.22 / 117.17 / 119.76 / 121.93 / 124.84/126.04/127.29/133.94/165.61/172.82 **Çözücü**: DMSO-D6.

Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.10 da, ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.11 de, ^{13}C-NMR spektrumu da Şekil 4.12 de verilmiştir.

3.2.4. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimerinin Sentezi



Şekil 3.4. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Sentezi

İki boyunlu balon içerisine 20 mL toluen, 6 mL (56mmol) MMA, 8 mL (42mmol) EGDMA ve 1.8 g (7mmol) *N*-Akriloil-*L*-triptofan alınarak manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Devamında sistemden N_2 gazı geçirildi ve üzerine polimerizasyon başlatıcı olarak 100 mg BPO ilave edildi. Sonra bir beher içerisinde 100 mg civarında PVAL alınarak 50 mL deiyonize suda çözüldü ve karışımın üzerine ilave edildi. Daha sonra manyetik karıştırıcıya kontakt termometre takılarak yağ banyosunda 4 saat 65 ^oC de 2 saat 90 ^oC de karıştırılarak polimerizasyon gerçekleştirildi.

Polimerizasyon gerçekleştirildikten sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sentezlenen kopolimer öncelikle trompta süzüldü. Sonrasında süzülen kopolimer etil alkolle bir behere alınarak, 1 saat oda sıcaklığında karıştırılarak tekrar süzüldü ve birkaç kez etil alkol ile birkaç kez de deiyonize suyla kopolimer yıkandı. Daha sonra iyice saflaştırılan kopolimerin trompta süzme işlemi yapıldı ve 24 saat boyunca 50 ^0C'de vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. (**E.N**>350 ^oC / **m**= 13.1 gr / **Verim**: % 83)

FT-IR (cm^{-1}): 2952 cm^{-1} υ(Alifatik ve Aromatik C-H), 1723 cm^{-1} υ (C=O), 1247 cm^{-1} υ (C-O), 1142 cm^{-1} υ (C-N).

Katı-NMR δ ppm: Yaklaşık olarak; 0-60 (Doymuş C), 105-135 (Ar-C) ve 165-175 (C=O)

Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.14 de, Katı-NMR spektrumu Şekil 4.15 de, TGA/DTA spektrumu Şekil 4.16 da ve elementel analiz sonuçları çizelge 4.2 de verilmiştir.

3.2.5. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyon işlemleri Dicle, Batman, İnönü Üniversiteleri ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi merkezi laboratuvarlarında bulunan FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR Katı-NMR, elementel analiz ve TGA/DTA cihazları ile yapıldı.

3.2.6. Ağır Metaller ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen adsorbanlarla sulu çözeltiden ağır metallerin adsorpsiyonuna yönelik deneyler için ilk önce ağır metallerin 1000 mg L^{-1} (ppm)'lik stok çözeltileri hazırlandı: Hazırlanan 1000 ppm'lik bu çözeltiler daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere farklı derişimlere seyreltilerek kullanıldı.

- **Bakır çözeltisi**: 1000 mg L^{-1} (ppm)'lik stok çözelti hazırlamak için 3.802 g $Cu(NO_{3)2}.3H_2O$ tartılarak 1 L'lik balon jojede saf suyla çözüldükten sonra hacmi 1 L'ye tamamlandı.
- **Nikel Çözeltisi**: 1000 mg L^{-1} (ppm)'lik stok çözelti hazırlamak için 4.955 g $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ tartılarak 1 L'lik balon jojede saf suyla çözüldükten sonra hacmi 1 L'ye tamamlandı.
- **Kobalt Çözeltisi***:* 1000 mg L^{-1} (ppm)'lik stok çözelti hazırlamak için 4.938 g $Co(NO_3)_2$. $6H_2O$ tartılarak 1 L'lik balon jojede saf suyla çözüldükten sonra hacmi 1 L'ye tamamlandı.

Adsorpsiyon deneyleri çalkalama yöntemiyle yapıldı. Çalkalama sonucunda çözeltilerde adsorplanmadan geriye kalan ağır metal konsantrasyonu Dicle Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Eğitimi Laboratuvarın'nda bulunan AAS cihazı ile belirlendi. Adsorplanan madde miktarı aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$\mathbf{q_e}=\frac{(Co-Ce)V}{m}$$

Burada;

$\mathbf{q_e}$: birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

$\mathbf{C_0}$: çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e: çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

V: çözeltinin hacmi (L)

m: adsorbent miktarı (g) olarak verilmektedir.

3.2.6.1. pH'ın Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

Metal iyonlarının çözünürlüğü pH'a bağlı olarak değişir. Çalıştığımız metal iyonları pH 7'den sonra çökmeye başladığından dolayı adsorpsiyon deneylerimizde ortam PH'ı 2-7 aralığında değiştirilmiştir. Adsorpsiyona pH'ın etkisini belirlemek için değişik pH'larda stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmış 100 mg L^{-1}'lik metal çözeltilerinden 20'şer mL alınarak 0.05 g adsorbanla çalkalayıcıda 25 ^{o}C de 90 dk çalkalandı. Çözeltiler 90 dk boyunca çalkalandıktan sonra adsorplanmadan kalan metal iyonları konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlendi. Çözeltilerin pH'larını ayarlamak için 0.1 M HCI ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanıldı.

3.2.6.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

Sentezlenen adsorbanlarla çalışılan metal iyonları başlangıç derişimlerinin adsorpsiyonun etkisini belirlemek için stok çözeltilerden pH 6'da hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki metal çözeltilerinden 20'şer mL alınıp üzerine 0.05 g adsorban ilave edilerek çalkalayıcıda 25 ^{o}C de 90 dk çalkalandı. Çözeltiler 90 dk boyunca çalkalandıktan sonra adsorplanmadan kalan metal iyonları konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlenerek maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği başlangıç derişimleri belirlendi.

3.2.6.3. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisinin Belirlenmesi

Her bir metal iyonunun her iki adsorbanla etkileşiminin zamana bağlı değişimini gözlemlemek için 10-90 dakika aralığı seçilmiştir. pH 6 da 1000 mg L^{-1}'lik metal çözeltilerinden 20'şer mL alınıp üzerine 0.05 g adsorban ilave edildi. Değişik zamanlarda alınan numunelerde bulunan metal konsantrasyonları Alevli AAS cihazı ile belirlendi. Cihazdan elde edilen C_e değerleri yardımıyla adsorplanan miktarlar (q_e) hesaplanarak doygunluğa ulaştığı adsorpsiyon süreleri belirlendi.

3.2.7. Kinetik Verilerin Değerlendirilmesi

Adsorban adsorbat etkileşim süreleri de çalışıldıktan sonra elde edilen veriler, yalancı birinci (Lagergren) derece, yalancı ikinci derece (Ho Mc Kay), Weber Morris ve

Elovich modellerine uygulandı. Bunun sonucunda adsorpsiyonların kinetiğinin hangi modele uyduğu belirlendi ve uyduğu denklemden elde edilen hız sabitleri hesaplandı.

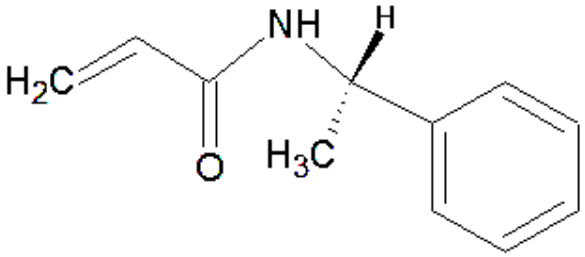
3.2.8. Desorpsiyon Çalışmaları

Çapraz bağlı poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) ve poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerlerin tekrar kullanılabilirliklerini araştırmak için desorpsiyon çalışmaları yapıldı. Adsorpsiyon çalışmasından sonra metal iyonlarını adsorbe etmiş kopolimerler 0.1 M HNO_3 çözeltisiyle muamele edilmiştir. Daha sonra aşağıdaki denklem kullanılarak her bir kopolimerin desorpsiyon kapasitesi belirlendi.

$$\textbf{Desorpsiyon oranı}(\%) = \frac{\text{Desorbe edilen metal iyonu miktarı [qt(mg/g)]}}{\text{Adsorbe edilen metal iyonu miktarı [qt(mg/g)]}} \text{x} 100$$

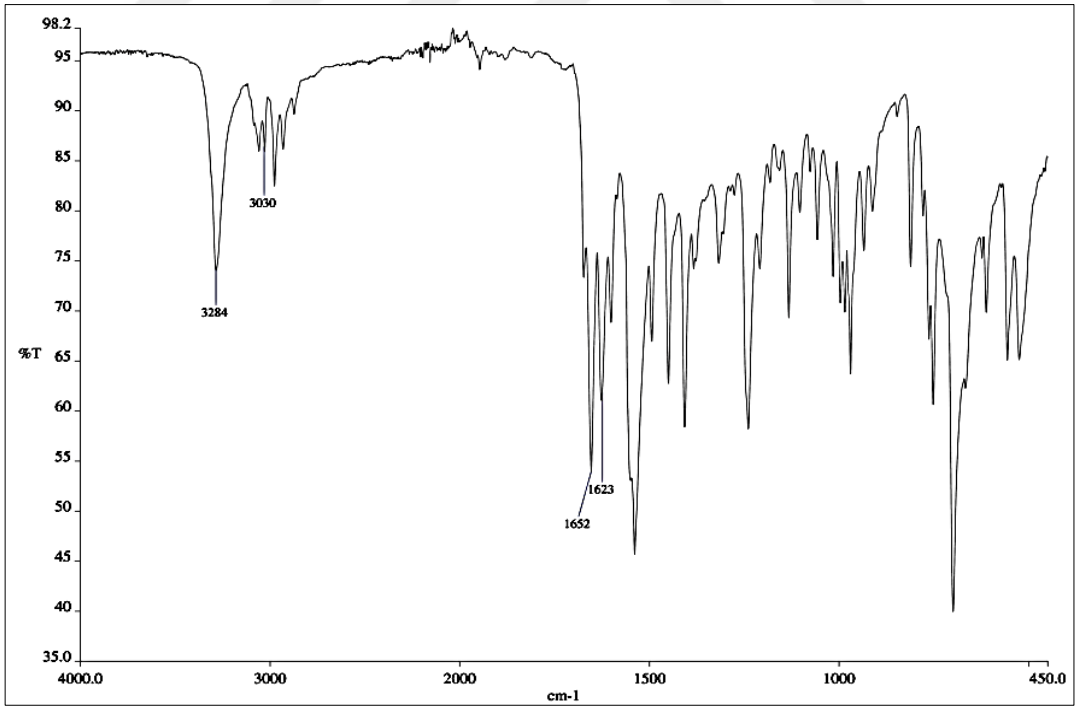
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. *N*-(1-feniletil)akrilamit Bileşiğine Ait Sonuçlar



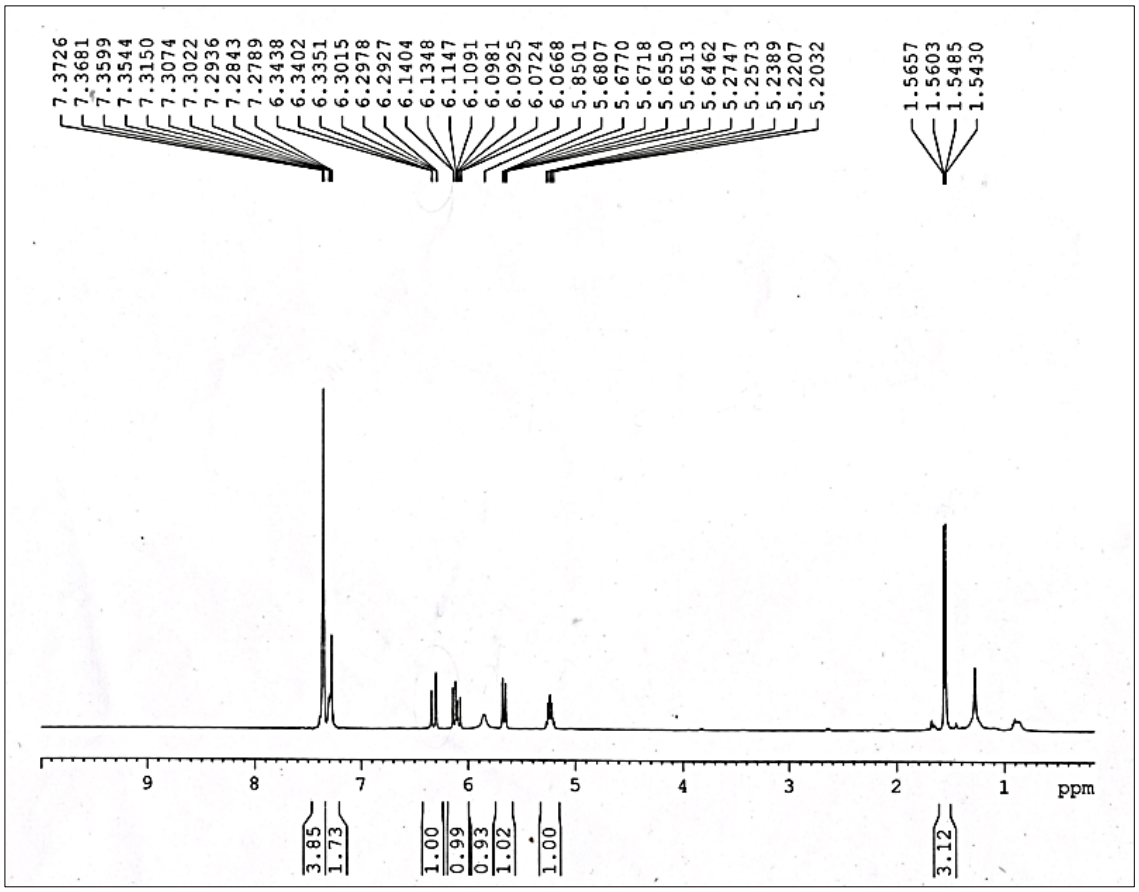
Şekil 4.1. *N*-(1-feniletil)akrilamit bileşiğinin yapısı

IR Spektrum Sonuçları: 3284 cm^{-1} N-H gerilmesi, 3030 cm^{-1} vinilik =C-H gerilme, 1652 cm^{-1} C=O gerilme ve özellikle 1623 cm^{-1} H_2C=C- gerilme titreşim bandları karakteristiktir. IR spektrumundaki bu durum şu şekilde açıklanabilir; *N*-(1-feniletil)akrilamit bileşiğinde gözlenen 3284 cm^{-1} N-H gerilmesi ve 3030 cm^{-1} vinilik =C-H gerilme amitleşme tepkimesinin gerçekleştiği ve bileşiğin büyük olasılıkla oluştuğunu göstermektedir.



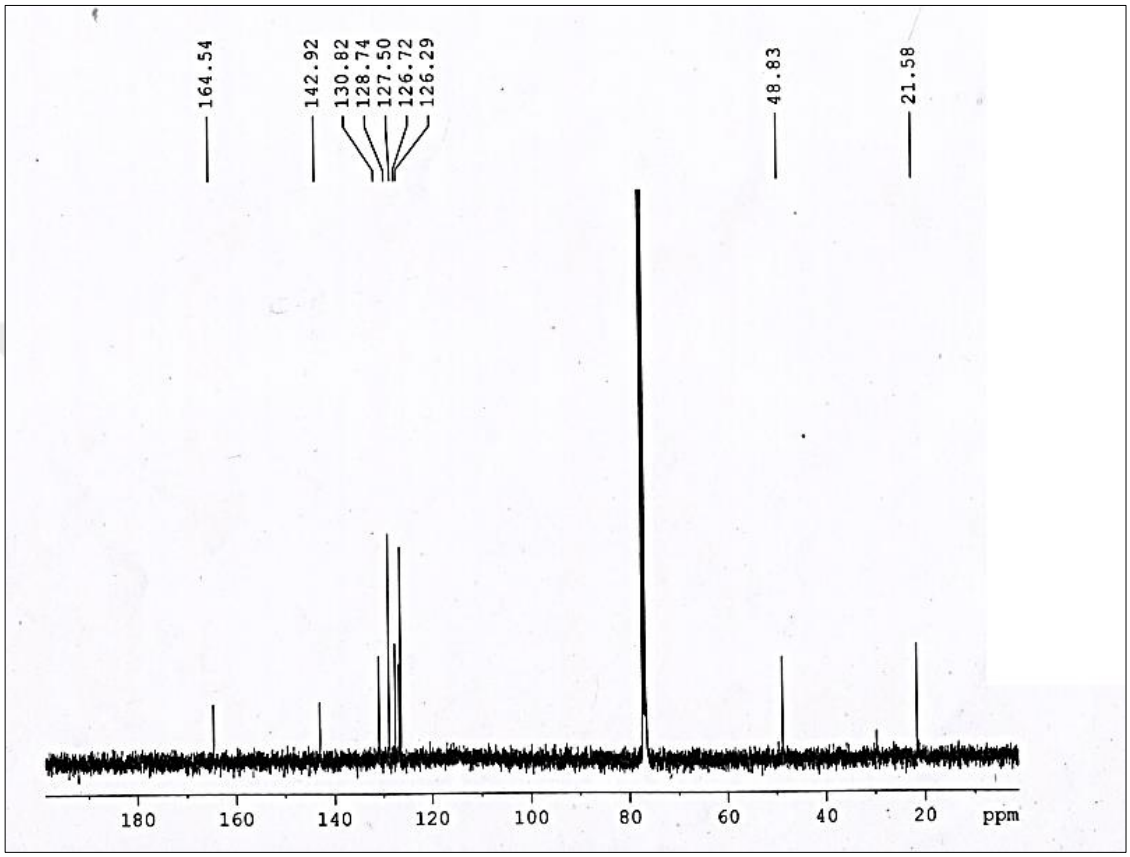
Şekil 4.2. *N*-(1-feniletil)akrilamit bileşiğinin IR spektrumu

^{1}H NMR Spektrum Sonuçları: δ=1.5 ppm'de görülen dublet pik $–CH_3$ grubuna, 5.20-5.27 ppm/ 5.64-5.68 ppm/ 5.85 ppm multiplet pikler $–CH=CH_2$ grubuna, 6.06-6.14 ppm multiplet pik –C-H grubuna ve 6.29-6.34 ppm multiplet pik ise N-H grubuna ait proton sinyalleridir. 7.27-7.37 ppm aralığındaki çoklu pikler ise Ar-H pikleridir. ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde özellikle vinilik bölgedeki proton pikleri yapıyı destekler niteliktedir.



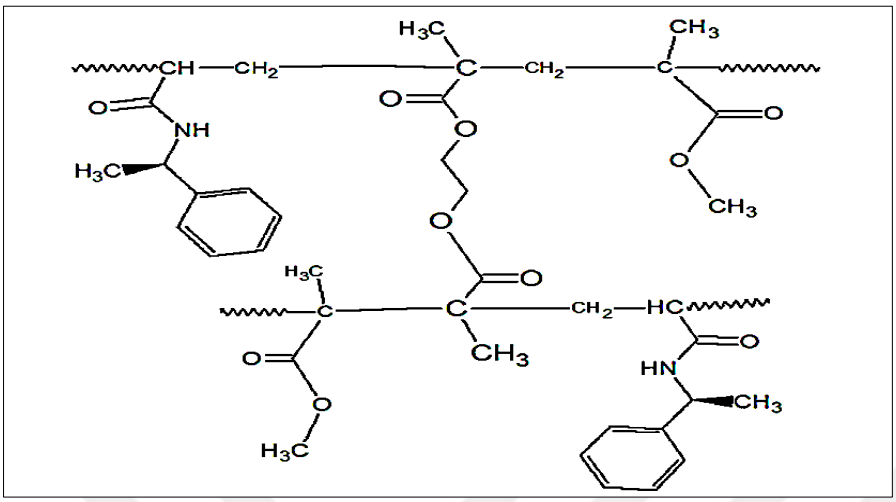
Şekil 4.3. *N*-(1-feniletil)akrilamit bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{13}C NMR Spektrum Sonuçları: 21.58 ve 48.83 ppm'deki pikler alifatik C atomlarına, 126.29 **ve** 126.72 ppm'deki pikler vinilik C atomlarına, 127, 128, 130 ve 142 ppm'deki pikler Ar-C atomlarına ve 164.54 ppm'deki pik ise –C=O grubundaki karbon atomuna ait piklerdir.



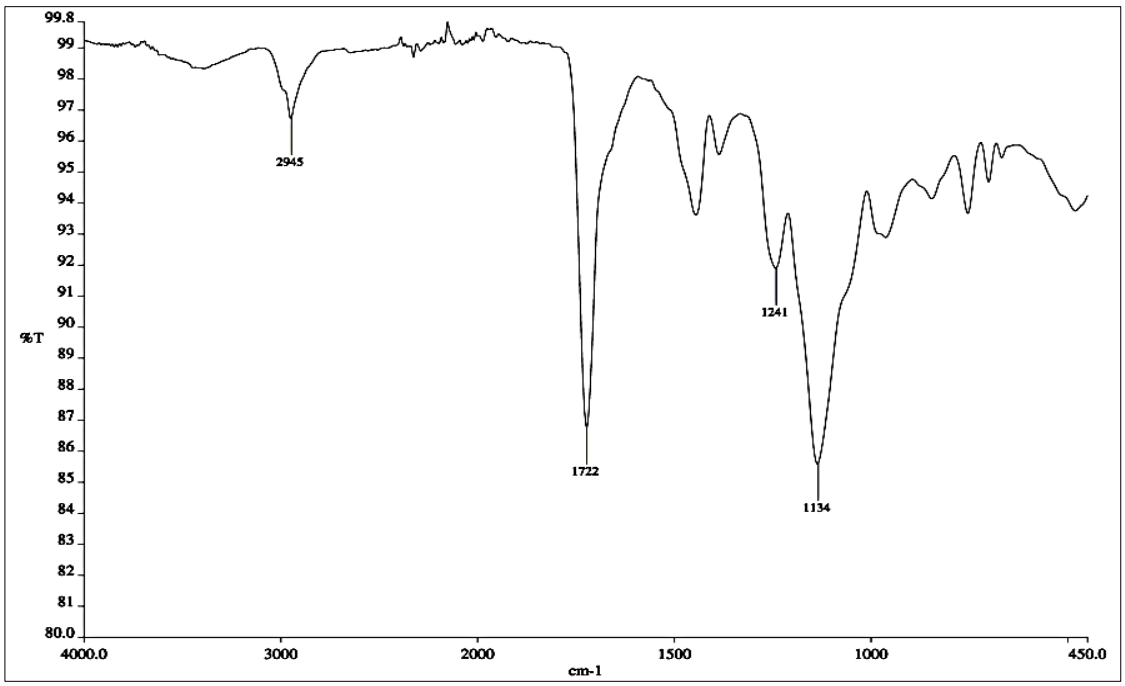
Şekil 4.4. *N*-(1-feniletil)akrilamit bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

4.2. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimerine Ait Sonuçlar



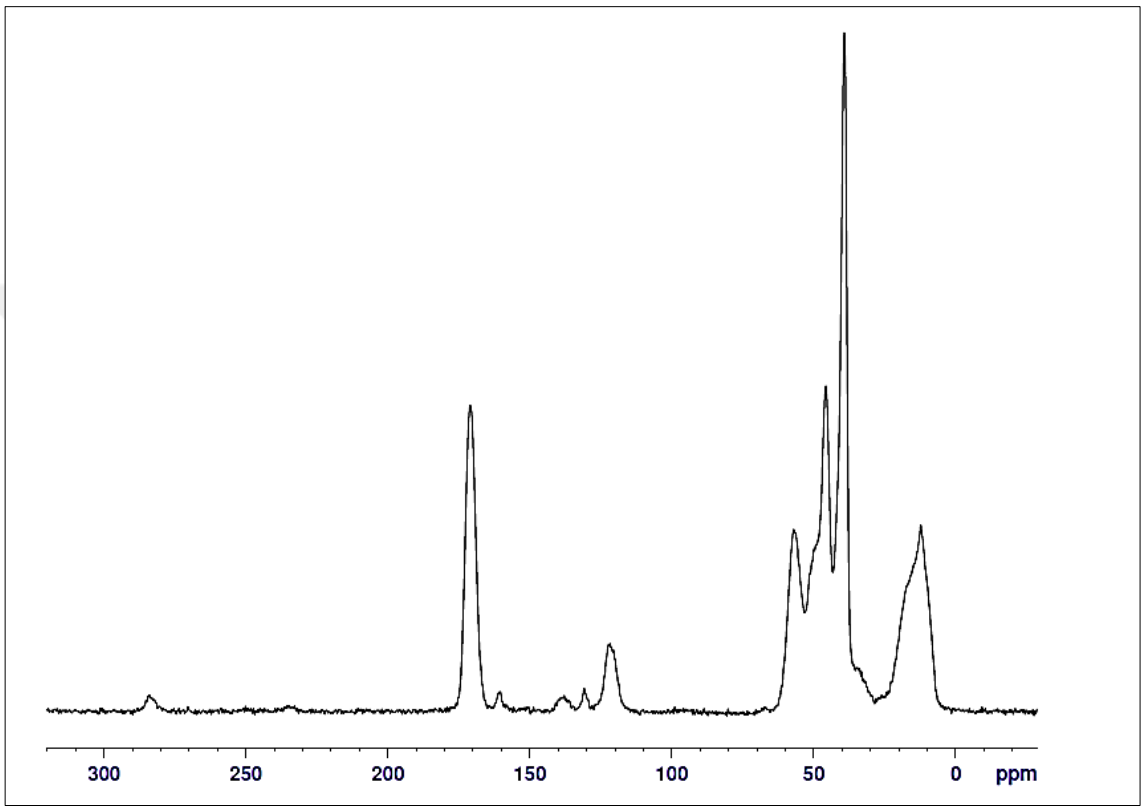
Şekil 4.5. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin yapısı

IR Spektrum Sonuçları: 2945 cm^{-1} alifatik ve aromatik C-H gerilme, 1722 cm^{-1} C=O gerilme, 1241 cm^{-1} ester C-O gerilme ve 1134 cm^{-1} C-N gerilme titreşim bandları karakteristiktir. IR spektrumu incelendiğinde N-(1-feniletil)akrilamit monomerinde gözlenen 3030 cm^{-1} vinilik =C-H gerilme ve 1623 cm^{-1} H_2C=C- gerilme titreşim bantlarının kaybolması, ayrıca 1241 cm^{-1} Ester C-O gerilme titreşimi ve 1722 cm^{-1} C=O gerilme titreşimleri kopolimerin büyük olasılıkla oluştuğunu göstermektedir.



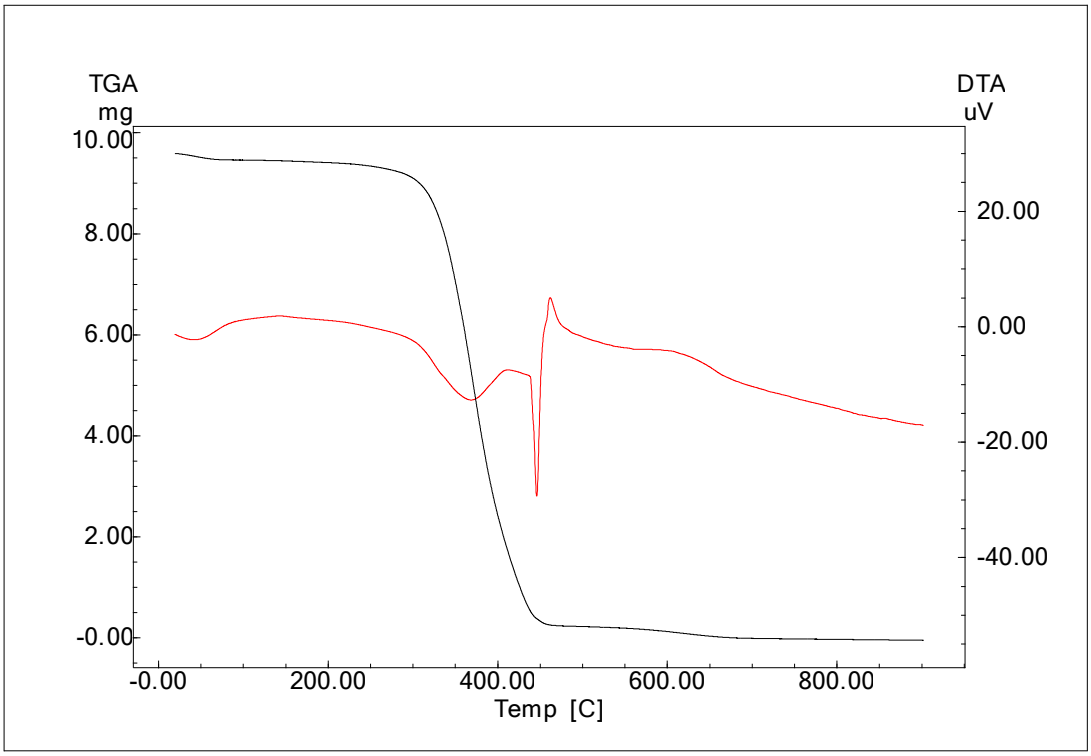
Şekil 4.6. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin IR spektrumu

Katı-NMR Sonuçları: Yaklaşık olarak δ: 0-50 (Doymuş C), δ: 120-140 (Ar-C) ve δ: 160-180 (C=O) pikleri gözlenmiştir. Katı NMR spektrumunda gözlenen bu pikler incelendiğinde özelikle 50-100 ppm aralığında vinilik C piklerinin gözlenmemesi ve 0-50 ppm aralığındaki doymuş C pik alanının artması polimerleşmenin geçekleştiğini işaret etmektedir.



Şekil 4.7. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin katı-NMR spektrumu

TGA/DTA Sonuçları: Çapraz bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri 1 aşamada erimeden bozunmaya başladığı sıcaklığının yaklaşık olarak 336 °C olduğu görülmektedir. Ayrıca DTA eğrisinde Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinde 450 °C'de endotermik pik gözlendi. TGA/DTA verileri incelendiğinde kopolimerin termal bozunmaya karşı direncinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.



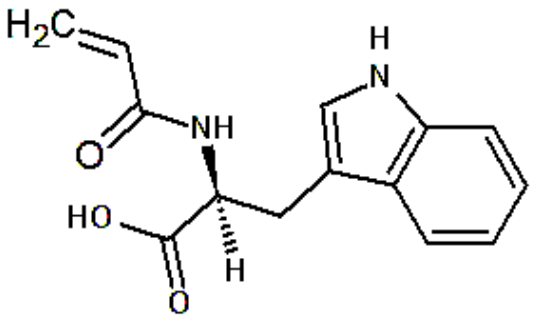
Şekil 4.8. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin TGA/DTA spektrumu

Elementel Analiz Sonuçları: Kopolimer yapısındaki azot (%0.63) yalnızca *N*-(1-feniletil)akrilamit monomerinden geldiğinden elementel analiz sonucundan yapılan hesaplamayla akrilamit monomerin tamamının polimer zincirine takıldığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4.1. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimerinin Elementel Analiz Sonuçları

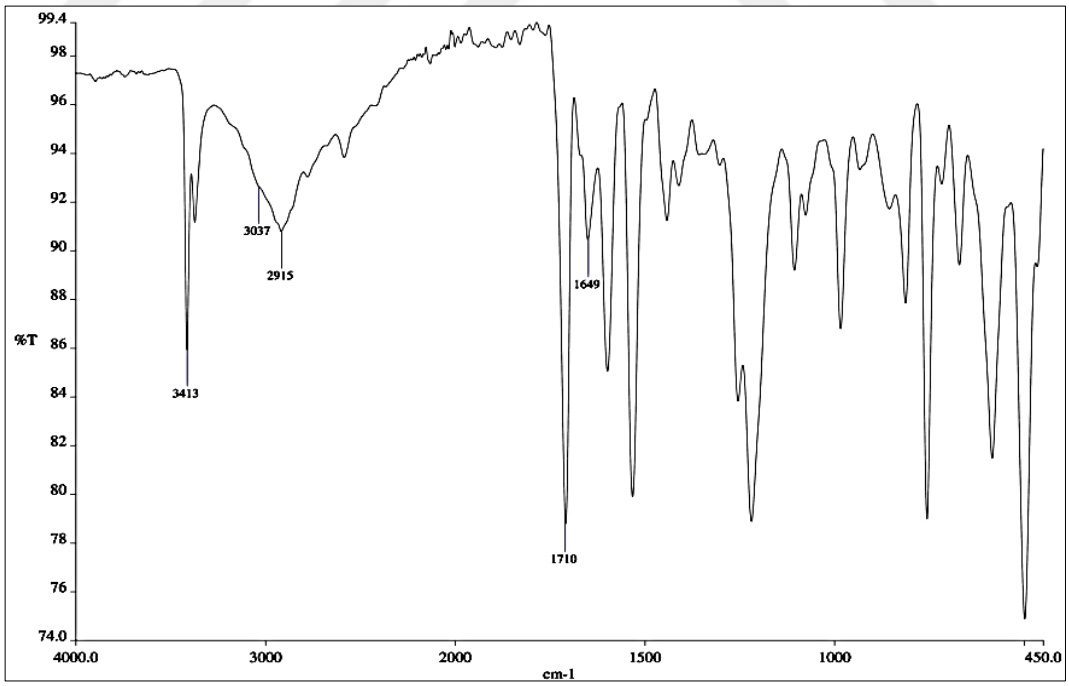
% N	%C	% H	%O	*N*-(1-feniletil)akrilamit monomerinin takılma oranı (%)
0.63	60.73	7.55	30.94	97.4

4.3. *N*-akriloil-*L*-triptofan Bileşiğine Ait Sonuçlar



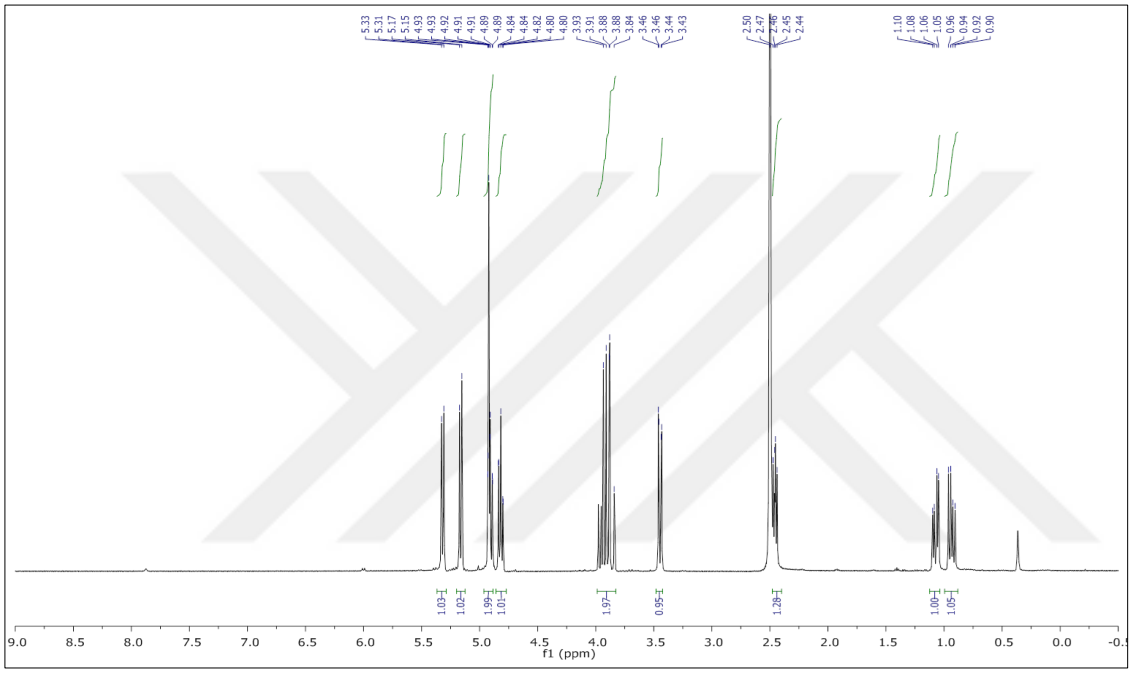
Şekil 4.9. *N*-akriloil-*L*-triptofan bileşiğinin yapısı

IR Spektrum Sonuçları: 3413 cm^{-1} N-H gerilmesi, 3037 cm^{-1} vinilik =C-H gerilme, 1710 cm^{-1} C=O gerilme ve 1649 cm^{-1} H_2C=C- gerilme titreşim bandları karakteristiktir. IR spektrumundaki bu durum şu şekilde açıklanabilir; *N*-akriloil-*L*-triptofan bileşiğinde gözlenen 3413 cm-1 N-H gerilmesi, 3037 cm^{-1} vinilik =C-H gerilme, 1710 cm^{-1} C=O gerilme ve 1649 cm^{-1} H_2C=C- gerilme amitleşme tepkimesinin gerçekleştiği ve bileşiğin büyük olasılıkla oluştuğunu göstermektedir.



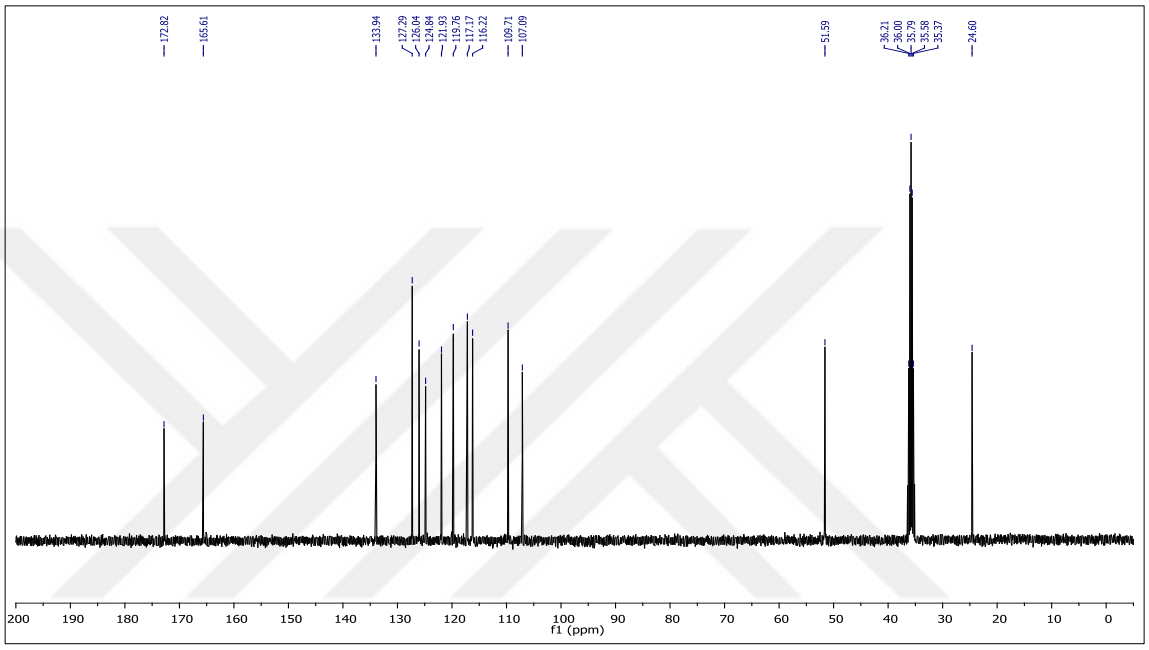
Şekil 4.10. *N*-akriloil-*L*-triptofan bileşiğinin IR spektrumu

^{1}H NMR Spektrum Sonuçları: δ=0.90-1.10 ppm'de görülen multiplet pikler–CH_2 grubuna, 3.43-3.46 ppm/ 3.84-3.88 ppm/ 3.91-3.93 ppm multiplet pikler –CH=CH_2 grubuna, 2.44-2.50 ppm multiplet pik –C-H grubuna, yaklaşık 6.00 ppm multiplet pik N-H grubuna ve yaklaşık 7.8 ppm pik ise –O-H grubuna ait protonların sinyalleridir. 4.80-5.33 ppm aralığındaki çoklu pikler ise Ar-H ait protonların sinyalleridir. ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde özellikle vinilik bölgedeki proton pikleri yapıyı destekler niteliktedir.



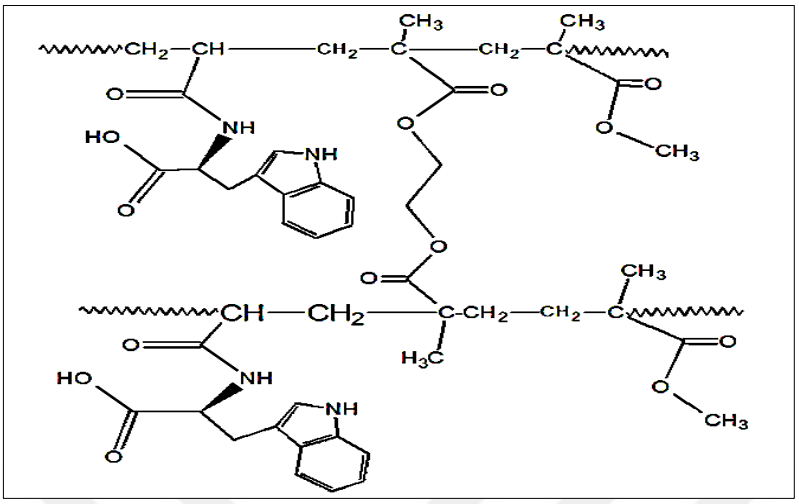
Şekil 4.11. *N*-akriloil-*L*-triptofan bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

^{13}C NMR Spektrum Sonuçları: 24.60 ppm'deki pik $-CH_2$ karbon atomuna, 51.59 ppm'deki pik -CH karbon atomuna, 107.09 ppm'deki pik $=CH_2$ karbon atomuna, 109.71 ppm'deki pik =CH karbon atomuna, 116.22 / 117.17 / 119.76 / 121.93 / 124.84 / 126.04 / 127.29 / 133.94 ppm'deki pikler Ar-C atomlarına, 165.61 ve 172.82 ppm'deki pikler ise –C=O grupları karbon atomlarına ait piklerdir. ^{13}C-NMR spektrumuna bakıldığında bileşiğin oluştuğu gözlenmektedir.



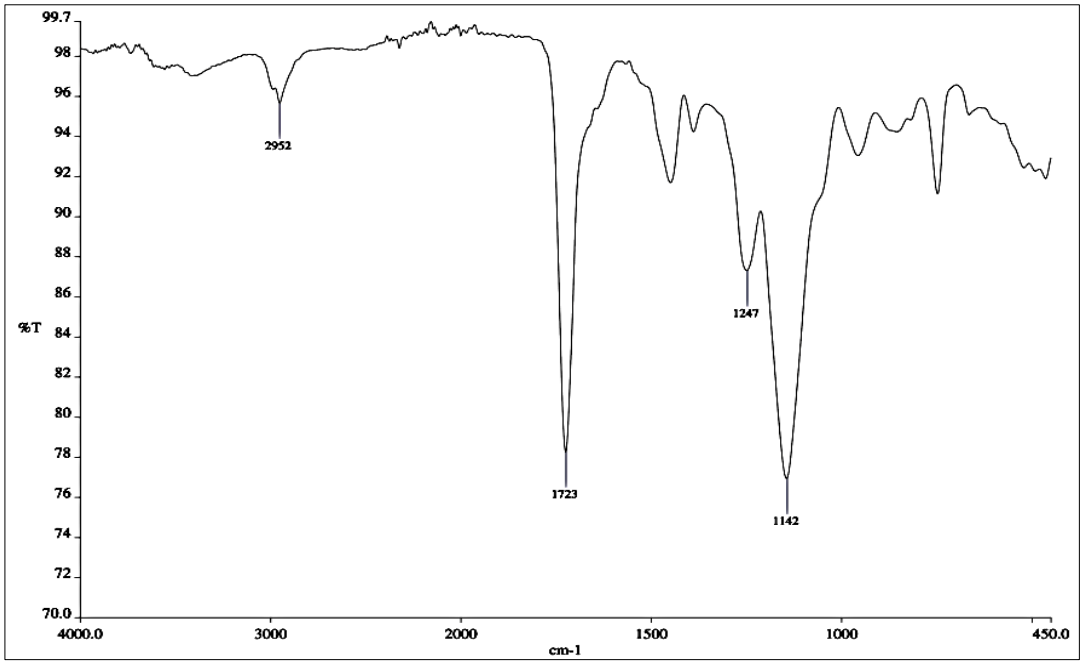
Şekil 4.12. *N*-akriloil-*L*-triptofan bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

4.4. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimerine Ait Sonuçlar



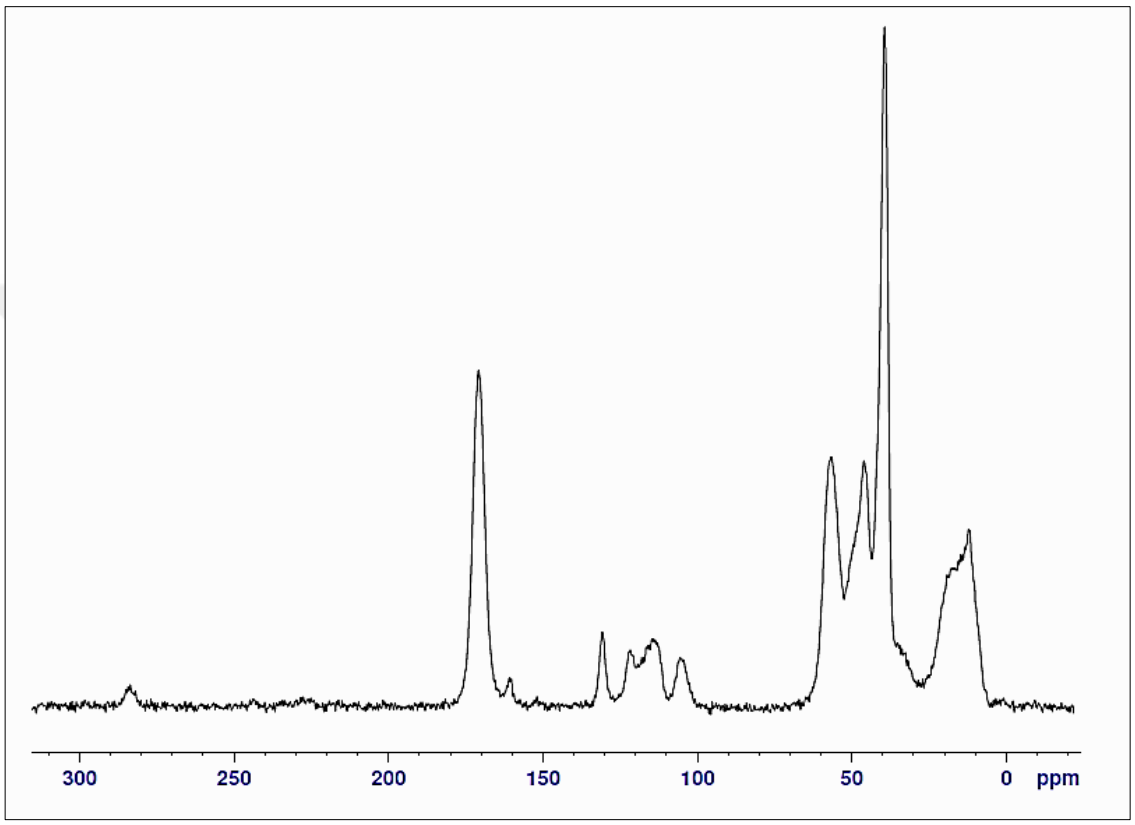
Şekil 4.13. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin yapısı

IR Spektrum Sonuçları: 2952 cm^{-1} alifatik ve aromatik C-H gerilme, 1723 cm^{-1} C=O gerilme, 1247 cm^{-1} ester C-O gerilme ve 1142 cm^{-1} C-N gerilme titreşim bandları karakteristiktir. IR spektrumu incelendiğinde *N*-akriloil-*L*-triptofan monomerinde gözlenen 3037 cm^{-1} vinilik =C-H gerilme ve 1649 cm^{-1} H_2C=C- gerilme titreşim bantlarının kaybolması, ayrıca 1247 cm^{-1} Ester C-O gerilme titreşimi ve 1723 cm^{-1} C=O gerilme titreşimleri kopolimerin büyük olasılıkla oluştuğunu göstermektedir.



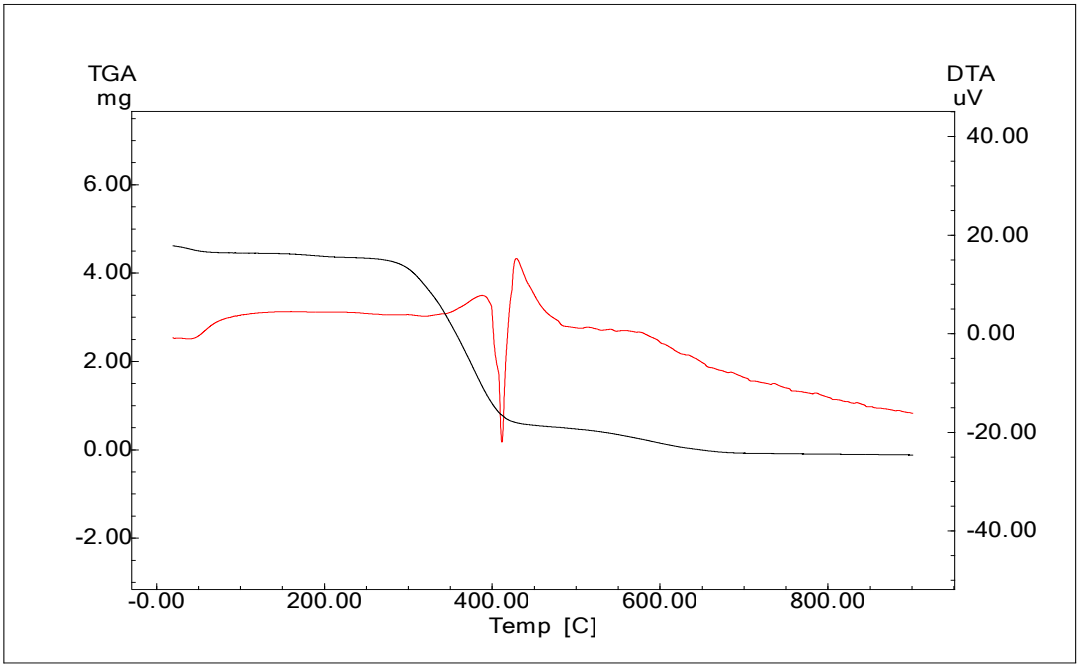
Şekil 4.14. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin IR spektrumu

Katı-NMR Sonuçları: Yaklaşık olarak δ: 0-60 (Doymuş C), δ: 105-135 (Ar-C) ve δ: 165-175 (C=O) pikleri gözlenmiştir. Katı NMR spektrumunda gözlenen bu pikler incelendiğinde özelikle 50-100 ppm aralığında vinilik C piklerinin gözlenmemesi ve 0-60 ppm aralığındaki doymuş C pik alanının artması polimerleşmenin geçekleştiğini işaret etmektedir.



Şekil 4.15. . Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin katı-NMR spektrumu

TGA/DTA Sonuçları: Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-N-akriloil-L-triptofan) kopolimeri 1 aşamada erimeden bozunmaya başladığı sıcaklığının yaklaşık olarak 317 °C olduğu görülmektedir. Ayrıca DTA eğrisinde Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-N-akriloil-L-triptofan) kopolimerinde yaklaşık 420 °C'de endotermik pik gözlendi. TGA/DTA verileri incelendiğinde kopolimerin termal bozunmaya karşı direncinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.16. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin TGA/DTA spektrumu

Elementel Analiz Sonuçları: Kopolimer yapısındaki azot (%1.26) yalnızca N-akriloil-L-triptofan monomerinden geldiğinden elementel analiz sonucundan yapılan hesaplamayla akrilamit monomerin tamamının polimer zincirine takıldığı anlaşılmıştır.

Çizelge 4.2. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimerinin Elementel Analiz Sonuçları

% N	%C	% H	%O	N-akriloil-L-triptofan monomerinin takılma oranı (%)
1.26	59.66	7.02	31.57	99.2

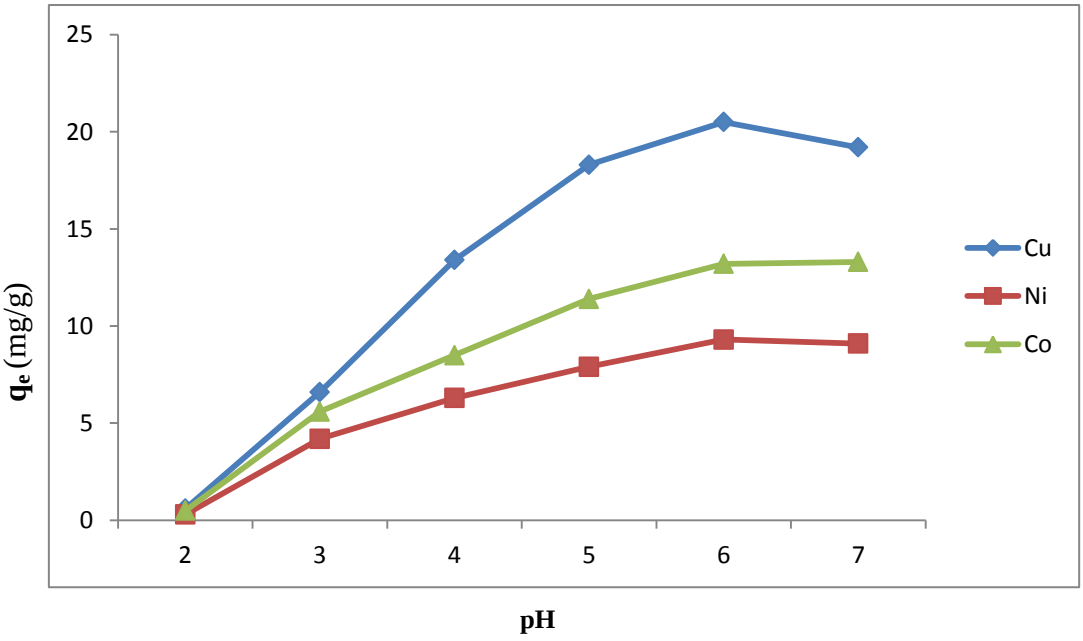
4.5. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri ile Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Ve Desorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.5.1. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) İyonlarının Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri ile Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Çalışmalar

Çapraz Bağlı poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile sulu çözeltiden Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında öncelikle adsorpsiyona pH'ın etkisini belirlemek için değişik pH'larda hazırlanmış 100 mg L^{-1}'lik metal çözeltilerinden 20'şer mL alınarak 0.05 g adsorbanla çalkalayıcıda 25 ^{o}C de 90 dk çalkalandı. Adsorplanmadan kalan metal iyonları konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlendi ve her üç metal iyonununda yaklaşık pH=6 da en iyi sonucu verdiği kanaatine varıldı (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.17). Daha sonra başlangıç derişiminin etkisinin araştırılması çalışmaları yapıldı ve her üç metal iyonunun da en iyi qe (Dengedeki adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)) sonucunu yaklaşık 1000 mg/L başlangıç derişiminde verdiği kabul edildi (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.18). Bundan sonraki çalışmalar 0.05 g adsorban içeren pH=6 da 1000 mg/L'lik çözeltilerden 20 mL Cu(II), Ni(II) ve Co(II) çözeltilerinin 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 dk 150 rpm'lik bir karıştırma hızında çalkalanması şeklinde oldu. Çözeltilerde bulunan adsorbanlar 0.22 mikron süzgeçlerden süzülerek, tutunmadan çözeltide kalan Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonu derişimleri gerekli seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra AAS ile tayin edildi. Elde edilen kinetik veriler Cu(II) için Çizelge 4.5'de, Ni(II) için Çizelge 4.6'da ve Co(II) için de Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. pH'ın Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri İle Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'ın Adsorpsiyonuna Etkisi

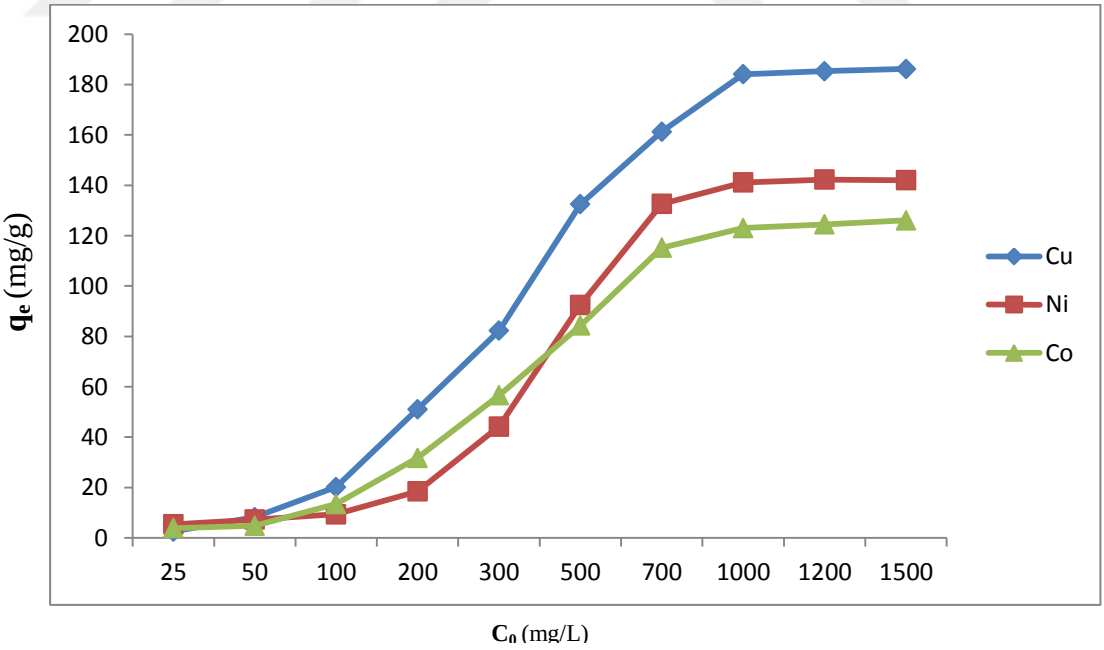
Metal İyonu	pH	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
Cu(II)	2	100	98.5	0.6
	3	100	83.5	6.6
	4	100	66.5	13.4
	5	100	54.3	18.3
	6	100	48.7	20.5
	7	100	52.0	19.2
Ni(II)	2	100	99.3	0.3
	3	100	89.5	4.2
	4	100	84.2	6.3
	5	100	80.2	7.9
	6	100	76.7	9.3
	7	100	77.2	9.1
Co(II)	2	100	98.7	0.5
	3	100	86.0	5.6
	4	100	78.7	8.5
	5	100	71.5	11.4
	6	100	67.0	13.2
	7	100	66.7	13.3



Şekil 4.17. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile metal iyonu adsorpsiyonuna pH'ın etkisi grafiği

Çizelge 4.4. Başlangıç Derişiminin Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri İle Cu(II), Ni(II) ve Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkisi

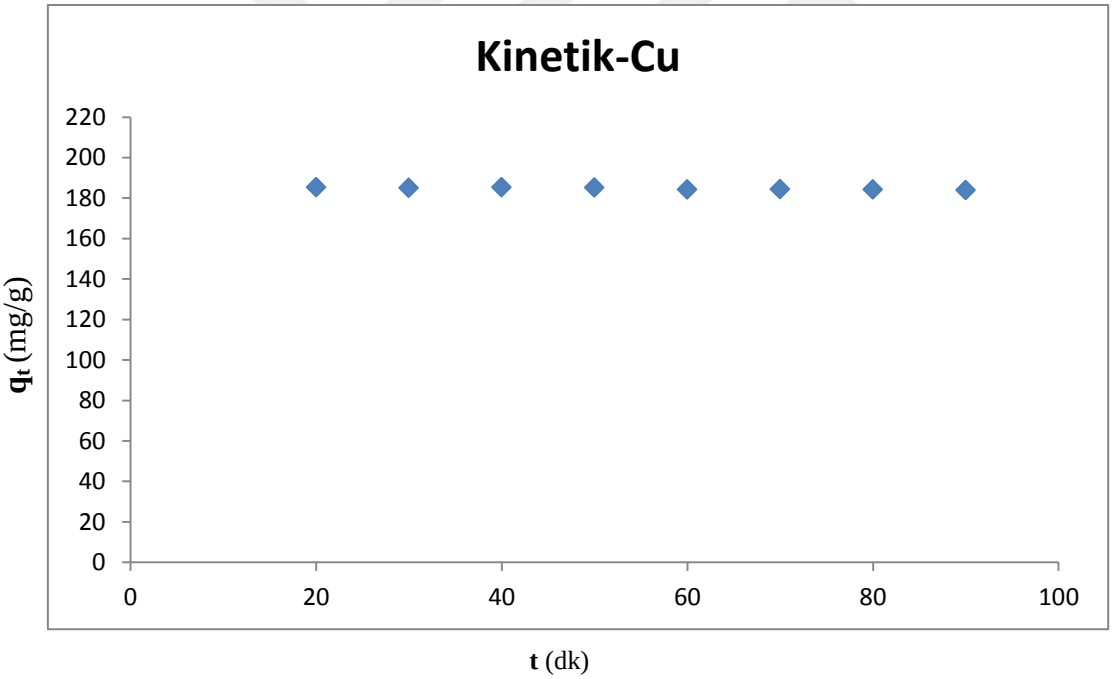
	Cu(II)		Ni(II)		Co(II)	
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
25	18.6	2.6	11.5	5.4	15.3	3.9
50	29.4	8.3	31.5	7.3	38.0	4.8
100	49.5	20.2	76.5	9.4	66.3	13.5
200	52.6	51.1	153.8	18.5	120.6	31.8
300	141.9	82.3	189.6	44.2	158.4	56.6
500	168.5	132.5	269.0	92.5	289.0	84.3
700	296.8	161.3	368.2	132.6	411.6	115.2
1000	541.0	184.1	647.0	141.1	693.0	123.0
1200	736.8	185.3	846.0	142.3	888.0	124.5
1500	1033.5	186.2	1144.5	142.0	1186.5	126.1



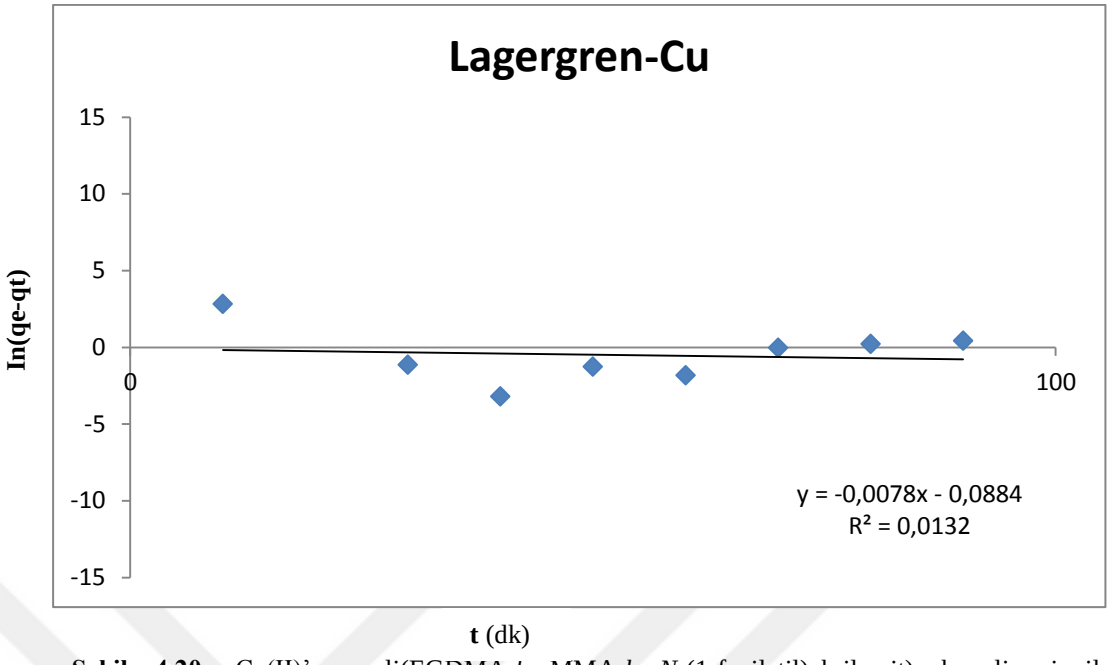
Şekil 4.18. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile metal iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi grafiği

Çizelge 4.5. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri Üzerine Cu (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler

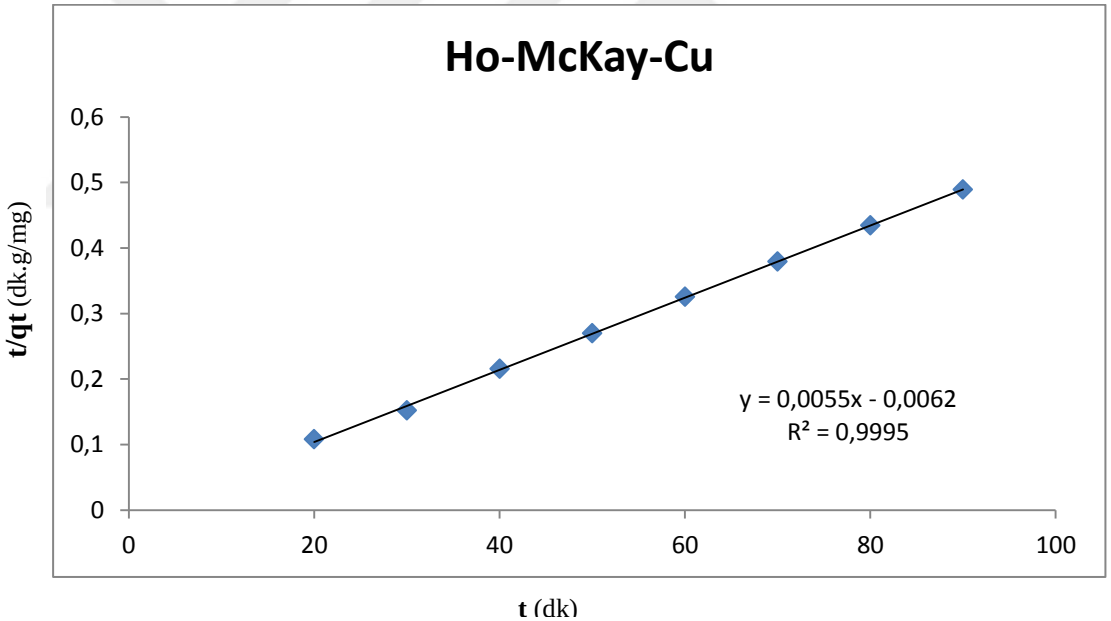
t(dk)	Ci (mg/L)	Ct (mg/L)	qt (mg/g)	qm (mg/g)	In(qe-qt)	t/qt (dk.g/mg)	√t (dk ½)	Int
10	1000	578.5	168.60	185.44	2.823757	0.059312	3.16	2.3025
20	1000	536.4	185.44	185.44		0.107852	4.47	2.9957
30	1000	537.3	185.08	185.44	-1.139434	0.162092	5.48	3.4012
40	1000	536.5	185.40	185.44	-3.218876	0.215750	6.32	3.6889
50	1000	537.1	185.16	185.44	-1.272965	0.270037	7.07	3.9120
60	1000	539.3	184.28	185.44	-1.832581	0.325591	7.75	4.0943
70	1000	538.8	184.48	185.44	-0.040822	0.379445	8.37	4.2485
80	1000	539.5	184.20	185.44	0.215111	0.434311	8.94	4.3820
90	1000	540.2	183.92	185.44	0.418710	0.489343	9.48	4.4998



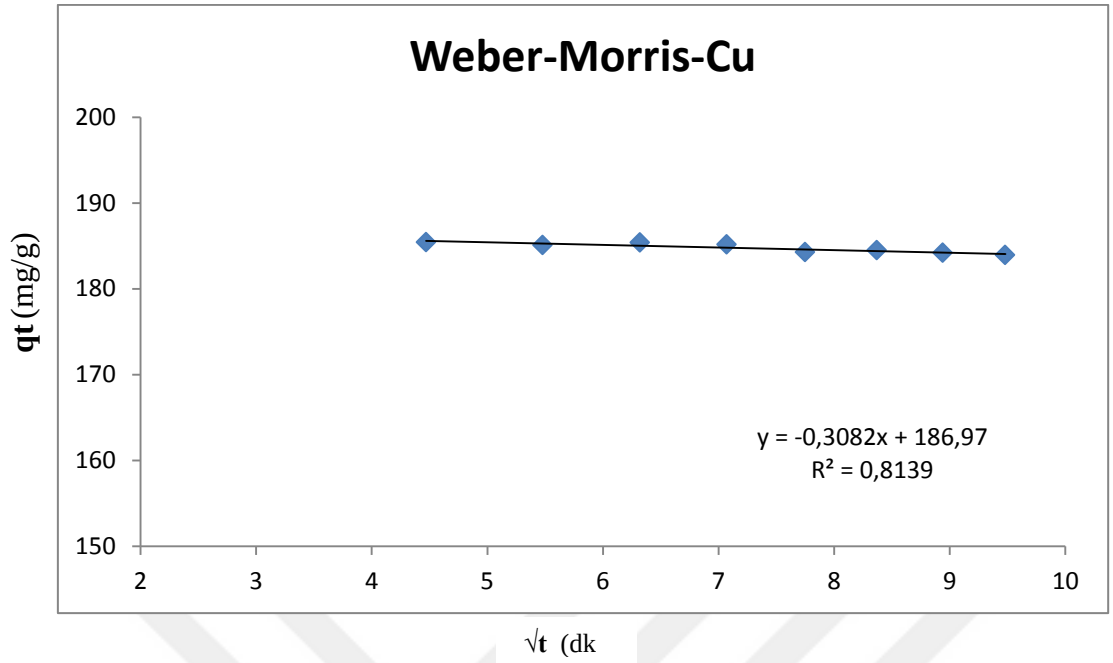
Şekil 4.19. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



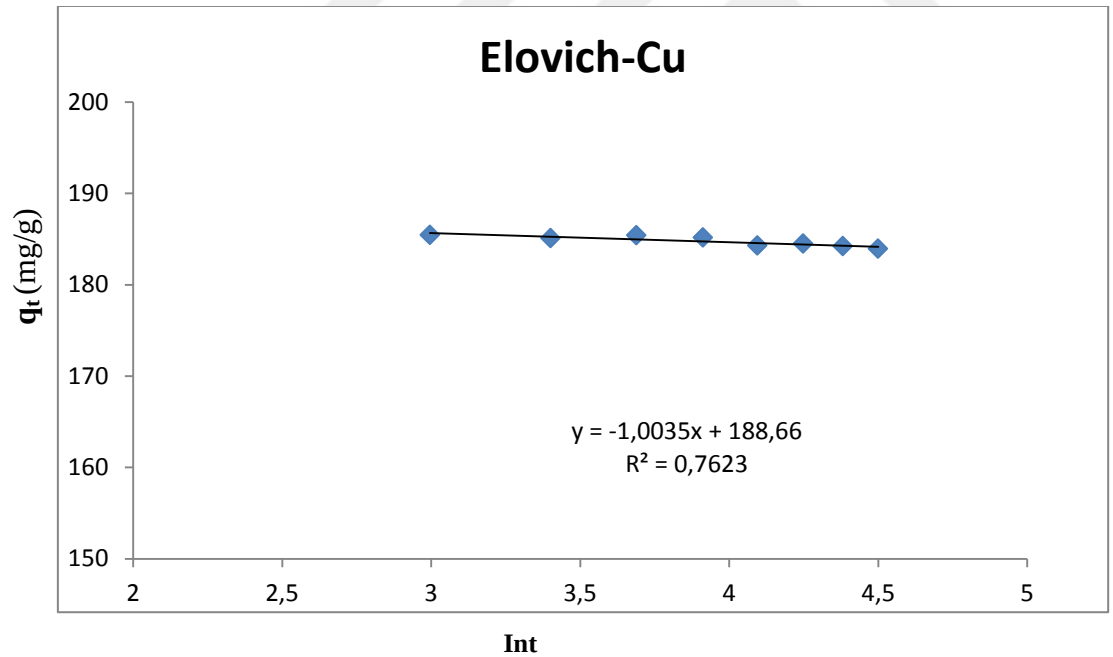
Şekil 4.20. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



Şekil 4.21. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



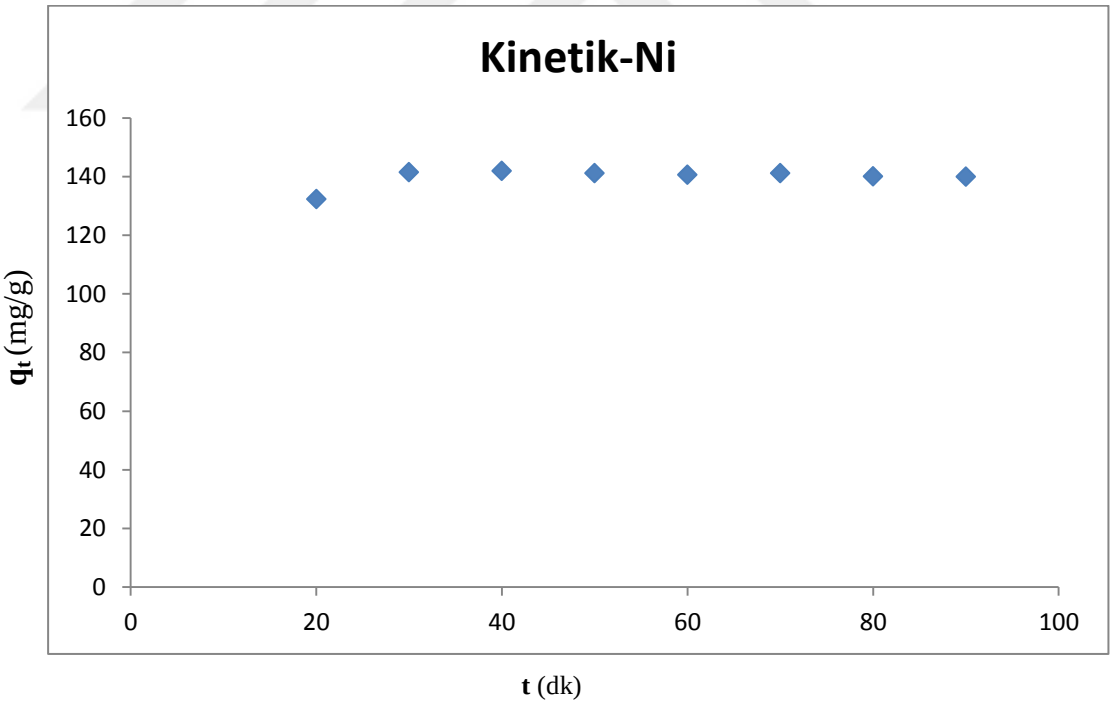
Şekil 4.22. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



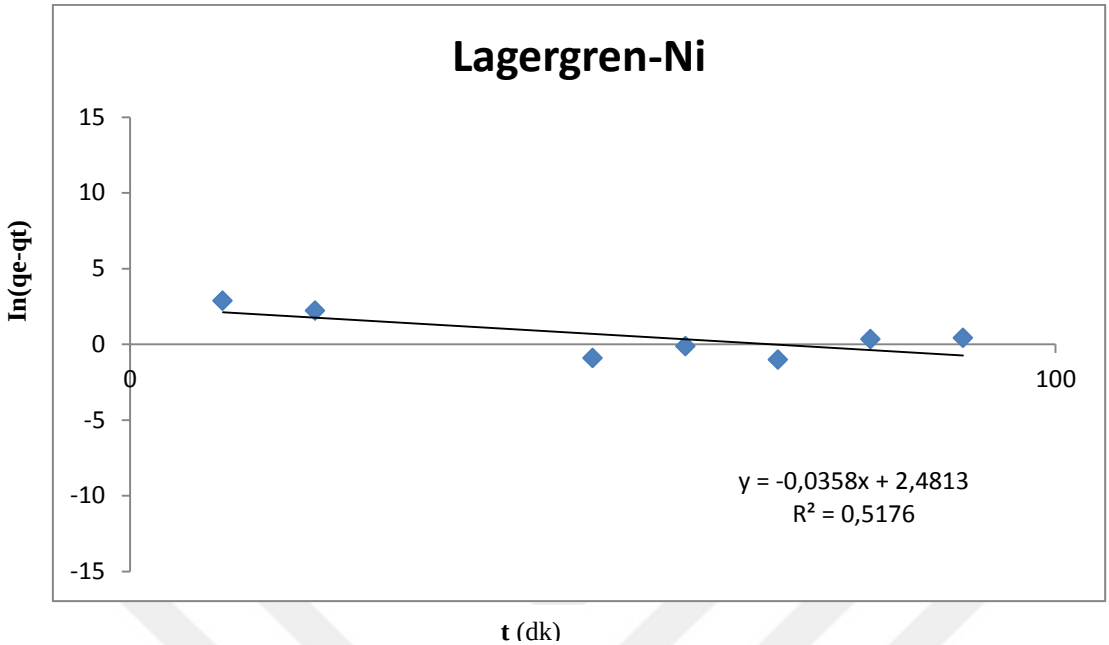
Şekil 4.23. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi

Çizelge 4.6. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri Üzerine Ni (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler

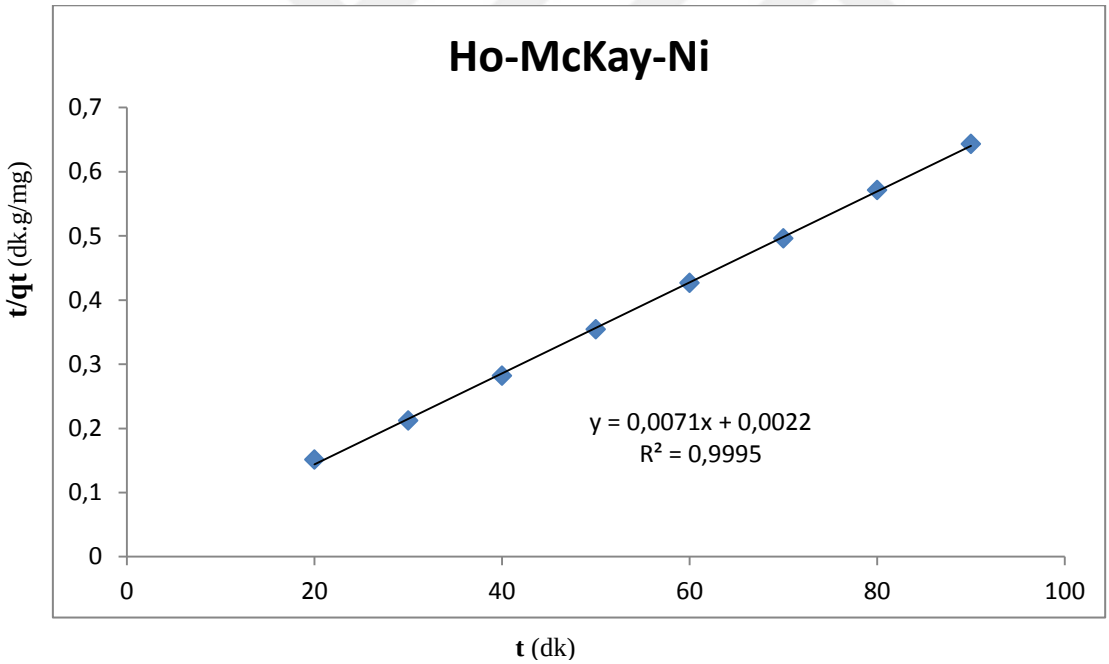
t(dk)	Ci (mg/L)	Ct (mg/L)	qt (mg/g)	qm (mg/g)	In(qe-qt)	t/qt (dk.g/mg)	√t (dk ½)	Int
10	1000	690.3	123.88	141.48	2.867899	0.080723	3.16	2.3025
20	1000	669.2	132.32	141.48	2.214846	0.151149	4.47	2.9957
30	1000	646.3	141.48	141.48		0.212044	5.48	3.4012
40	1000	645,2	141.92	141.48		0.281849	6.32	3.6889
50	1000	647.3	141.08	141.48	-0.916290	0.354409	7.07	3.9120
60	1000	648.5	140.60	141.48	-0.127833	0.426743	7.75	4.0943
70	1000	647.2	141.12	141.48	-1.021651	0.496032	8.37	4.2485
80	1000	649.8	140.08	141.48	0.336472	0.571102	8.94	4.3820
90	1000	650.1	139.96	141.48	0.418710	0.643041	9.48	4.4998



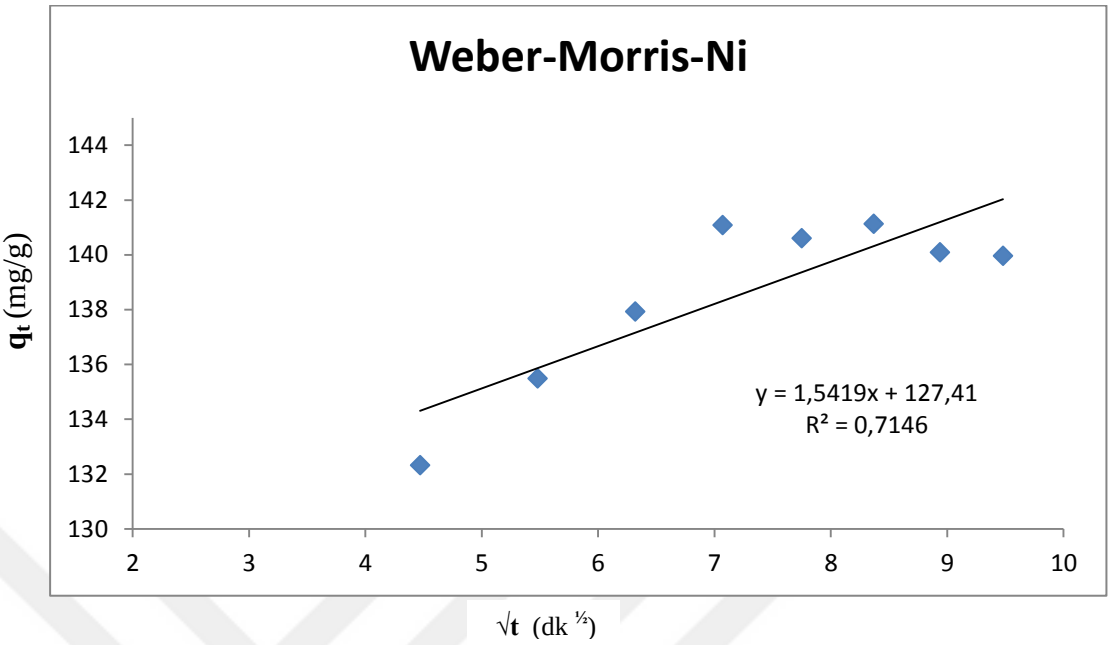
Şekil 4.24. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



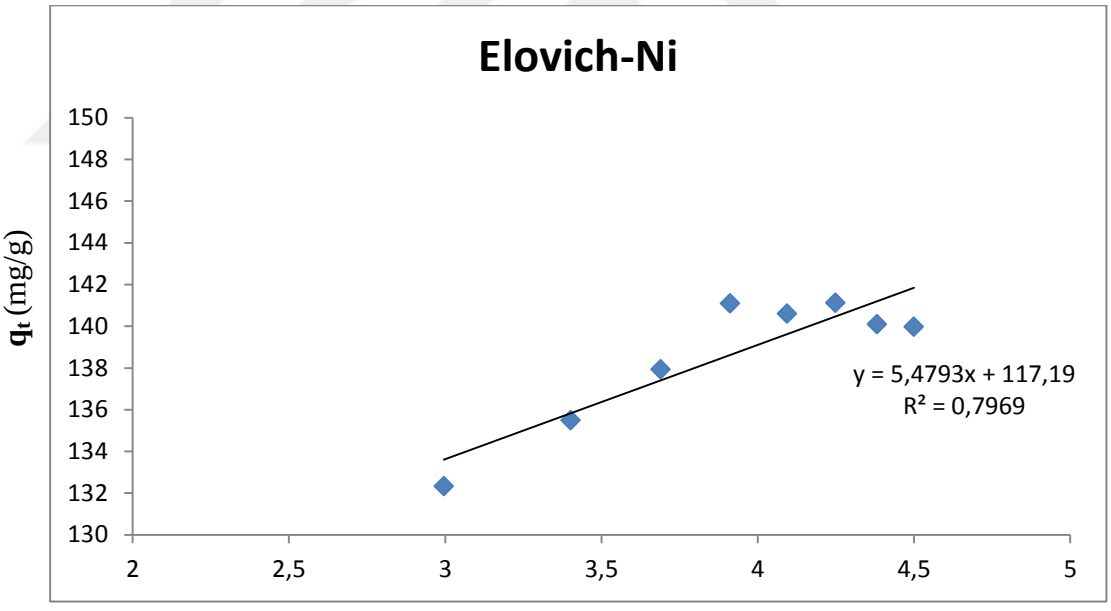
Şekil 4.25. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



Şekil 4.26. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



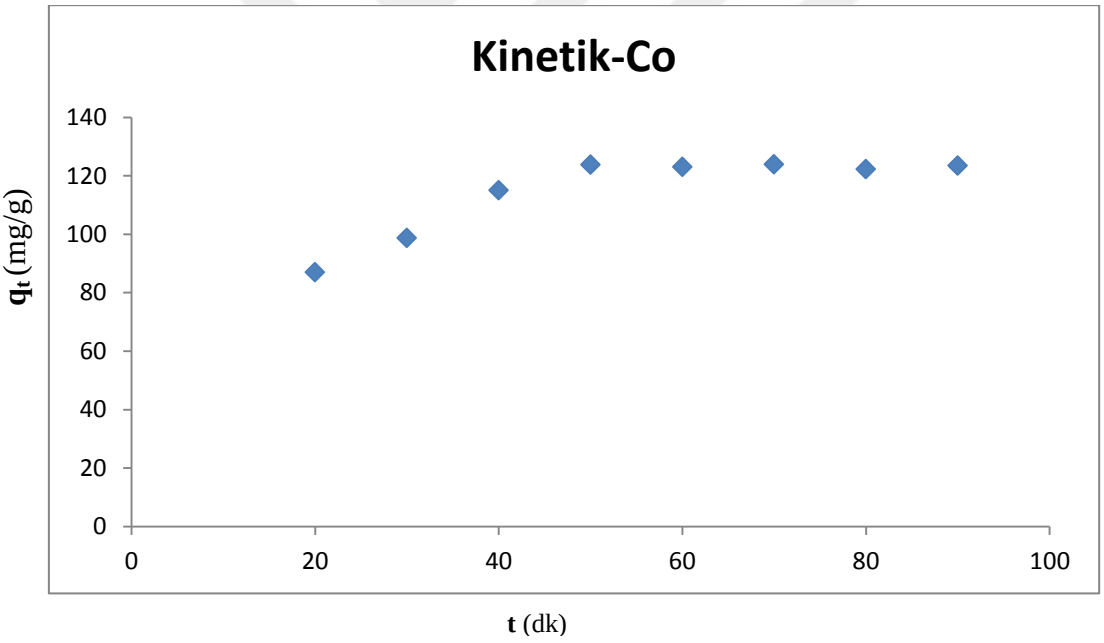
Şekil 4.27. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



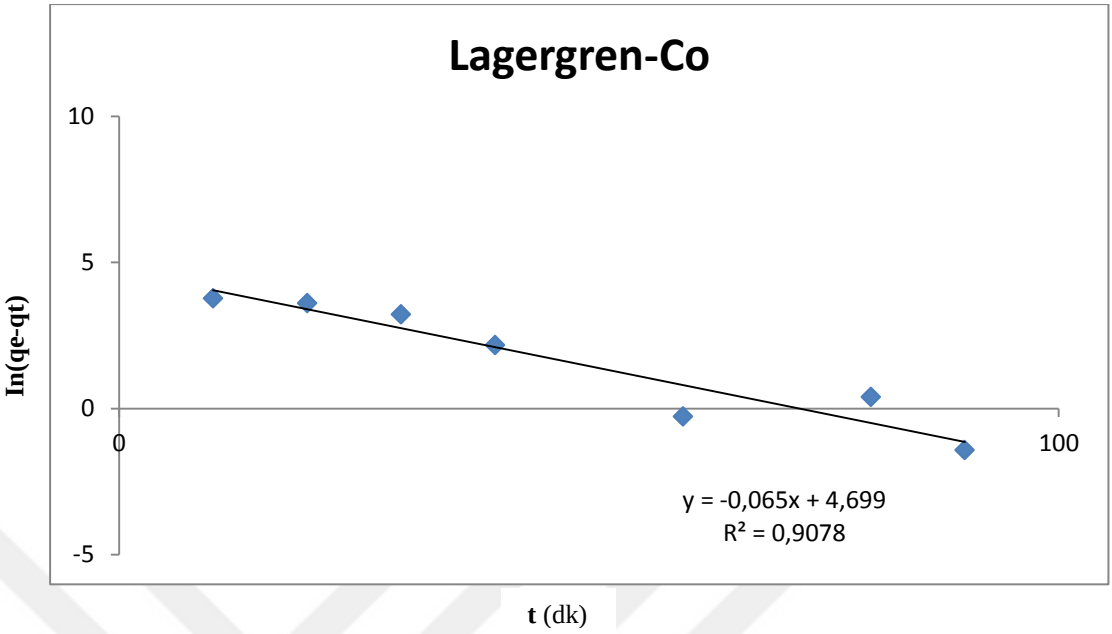
Şekil 4.28. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi

Çizelge 4.7. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri Üzerine Co(II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler

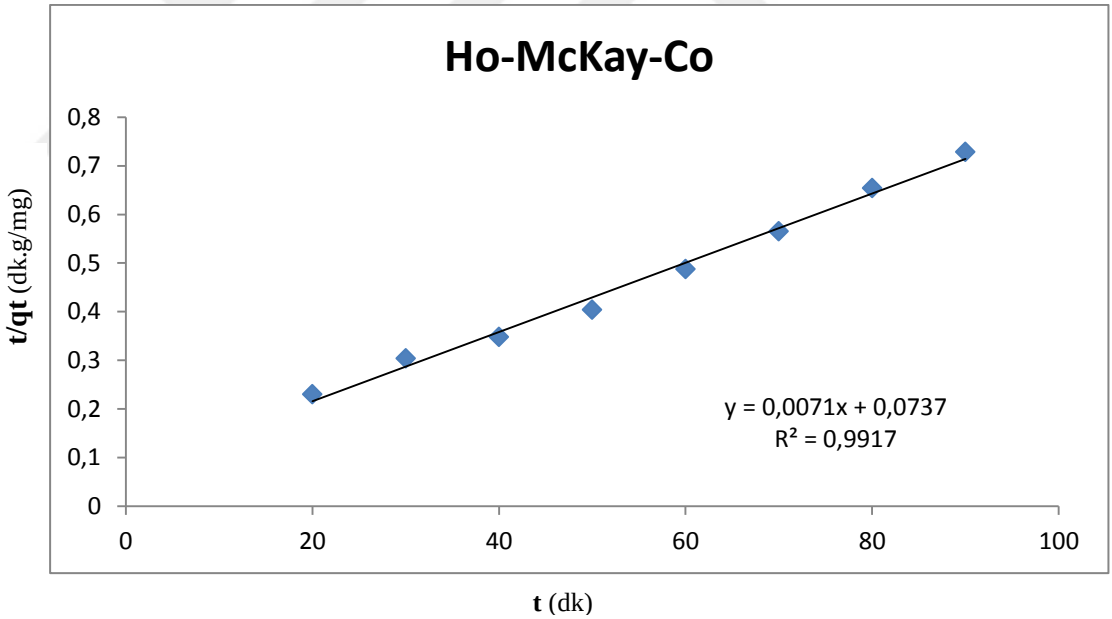
t(dk)	Ci (mg/L)	Ct (mg/L)	qt (mg/g)	qm (mg/g)	In(qe-qt)	t/qt (dk.g/mg)	√t (dk ½)	Int
10	1000	798.3	80.68	123.76	3.764218	0.123946	3.16	2.3025
20	1000	782.5	87.00	123.76	3.604410	0.229885	4.47	2.9957
30	1000	753.2	98.72	123.76	3.220474	0.303890	5.48	3.4012
40	1000	712.5	115.00	123.76	2.170195	0.347826	6.32	3.6889
50	1000	690.6	123.76	123.76		0.404008	7.07	3.9120
60	1000	692.5	123.00	123.76	-0.274436	0.487805	7.75	4.0943
70	1000	690.3	123.88	123.76		0.565063	8.37	4.2485
80	1000	694.3	122.28	123.76	0.392042	0.654236	8.94	4.3820
90	1000	691.2	123.52	123.76	-1.427116	0.728627	9.48	4.4998



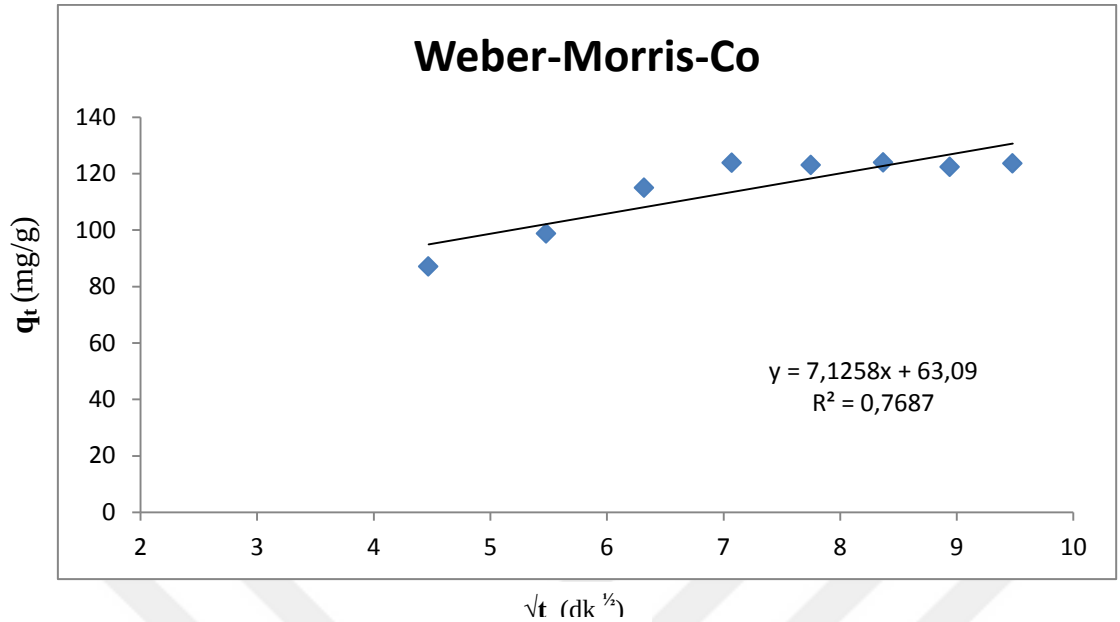
Şekil 4.29. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



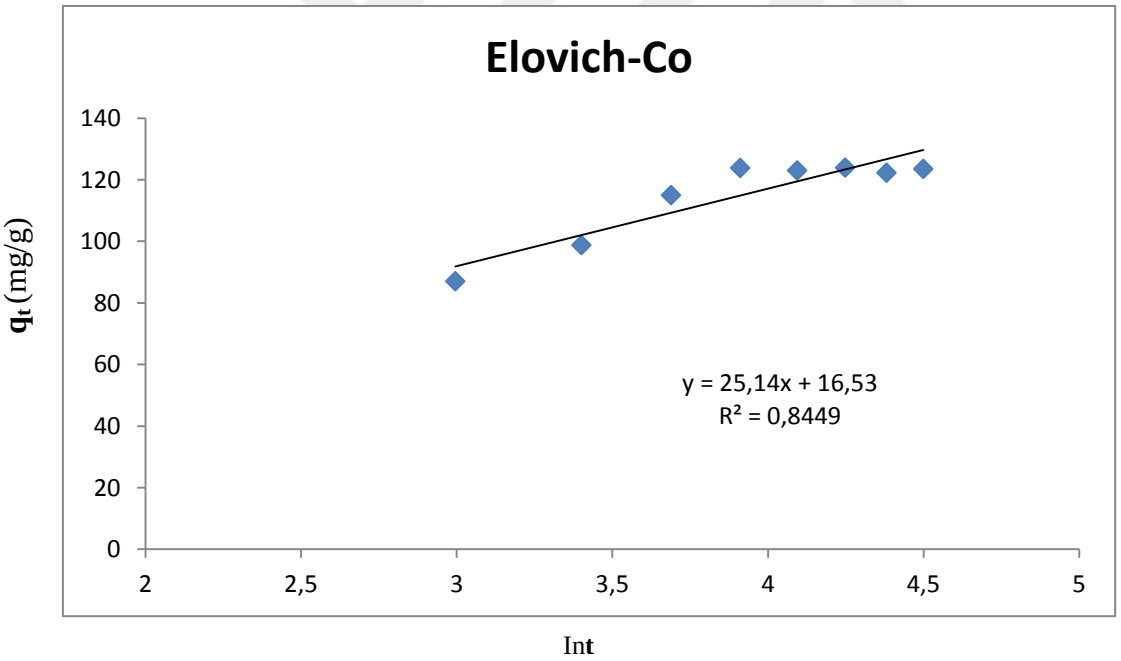
Şekil 4.30. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



Şekil 4.31. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



Şekil 4.32. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



Şekil 4.33. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi

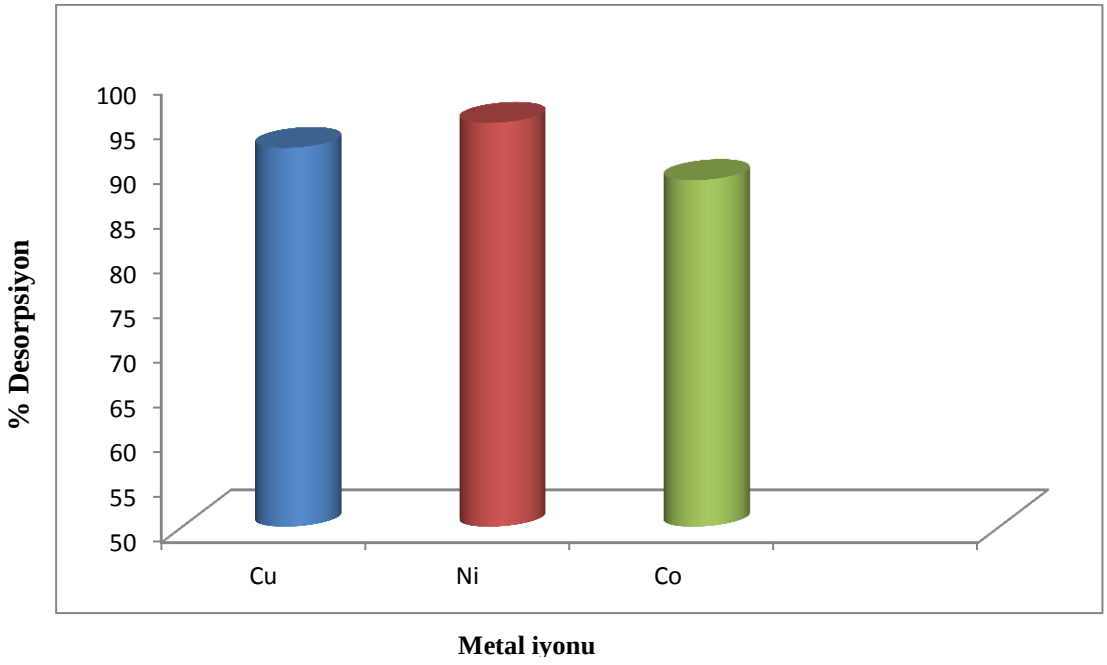
Yukarıda verilen grafiklerde elde edilen veriler incelendiğinde poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri adsorbanı üzerine Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri için en uygun kinetik modelin yalancı ikinci derece (Ho-McKay) hız kinetiği olduğu korelasyon katsayıları karşılaştırılarak (en yüksek R^2 değeri) belirlendi.

4.5.2. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimeri İle Yapılan Desorpsiyon Çalışmaları

Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin desorpsiyon oranlarını bulmak için 0.05 g adsorban içeren pH=6 da 1000 mg/L'lik çözeltilerden 20'şer mL Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonu çözeltilerinin daha önce belirlenen doygunluğa ulaştığı adsorpsiyon sürelerde 150 rpm'lik bir karıştırma hızında çalkalandı. Sonrasında çözeltilerde bulunan adsorbanlar 0.22 mikron süzgeçlerden süzüldü ve kurutuldu. Daha sonra metal iyonları adsorplamış kopolimerler 20 mL 0.1 M HNO_3 çözeltisiyle aynı sürelerde çalkalandı ve çözelti ortamına desorbe olan metal iyonlarının miktarları AAS cihazı ile belirlenerek kopolimerin desorpsiyon oranı hesaplandı (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) Kopolimerinin Desorpsiyon Verileri

Metal İyonu	Adsorbe edilen metal iyonu miktarı [qt(mg/g)]	Desorbe edilen metal iyonu miktarı [qt(mg/g)]	Desorpsiyon oranı(%)
Cu(II)	185.44	171.16	92.3
Ni(II)	141.48	134.56	95.1
Co(II)	123.76	109.75	88.7



Şekil 4.34. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimerinin metal iyonlarını desorpsiyon kapasitesi grafiği

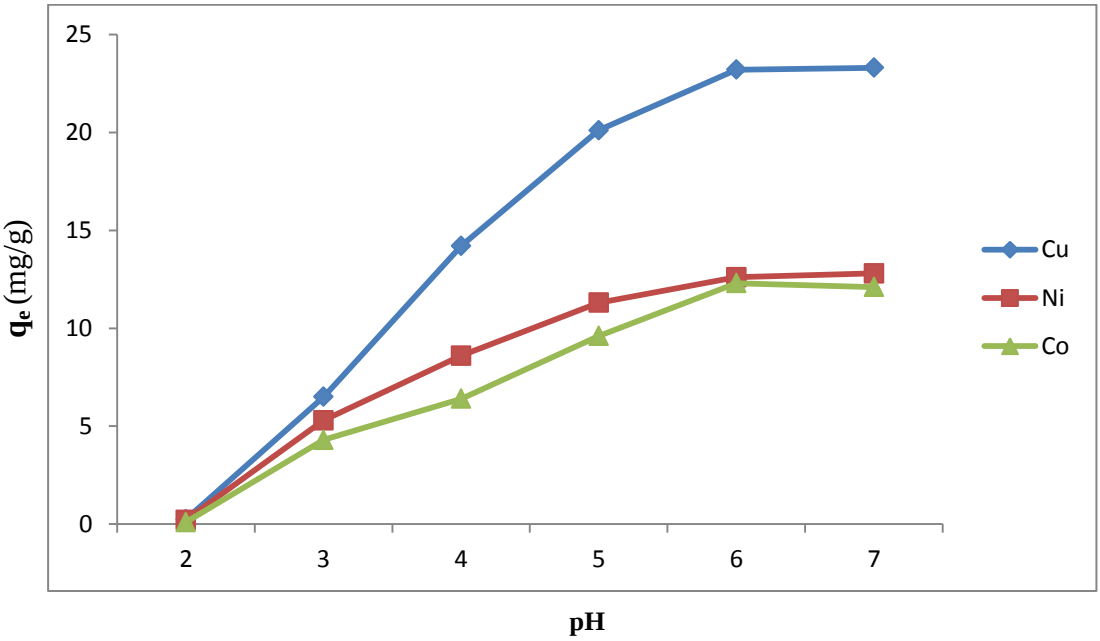
4.6. Çapraz Bağlı Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri İle Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Ve Desorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.6.1. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) İyonlarının Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-N-akriloil-L-triptofan) Kopolimeri İle Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Çalışmalar

Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları için adsorpsiyonun kinetiğini incelemek amacıyla adsorpsiyon tepkime derecesinin belirlenmesine çalışıldı. Bu amaçla optimum pH'ları belirlemek için değişik pH'larda hazırlanmış 100 mg L^{-1}'lik metal iyonu çözeltilerinden 20'şer mL alınarak 0.05 g adsorbanla çalkalayıcıda 25 ^{o}C de 90 dk çalkalandı. Adsorplanmadan kalan metal iyonları konsantrasyonları AAS cihazı ile belirlendi ve her üç metal iyonununda yaklaşık pH=6 da en iyi sonucu verdiği kanaatine varıldı (Çizelge 4.9 ve Şekil 4.35). Daha sonra başlangıç derişiminin etkisinin araştırılması çalışmaları yapıldı ve her üç metal iyonunun da en iyi qe (Dengedeki adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)) sonucunu yaklaşık 1000 mg/L başlangıç derişiminde verdiği kabul edildi (Çizelge 4.10 ve Şekil 4.36). Bundan sonraki çalışmalar 0.05 g adsorban içeren pH=6 da 1000 mg/L'lik çözeltilerden 20 mL Cu(II), Ni(II) ve Co(II) çözeltilerinin 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 dk 150 rpm'lik bir karıştırma hızında çalkalanması şeklinde oldu. Çözeltilerde bulunan adsorbanlar 0.22 mikron süzgeçlerden süzülerek, tutunmadan çözeltide kalan Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonu derişimleri gerekli seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen kinetik veriler Cu(II) için Çizelge 4.11'de, Ni(II) için Çizelge 4.12'de ve Co(II) için de Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. pH'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri İle Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'ın Adsorpsiyonuna Etkisi

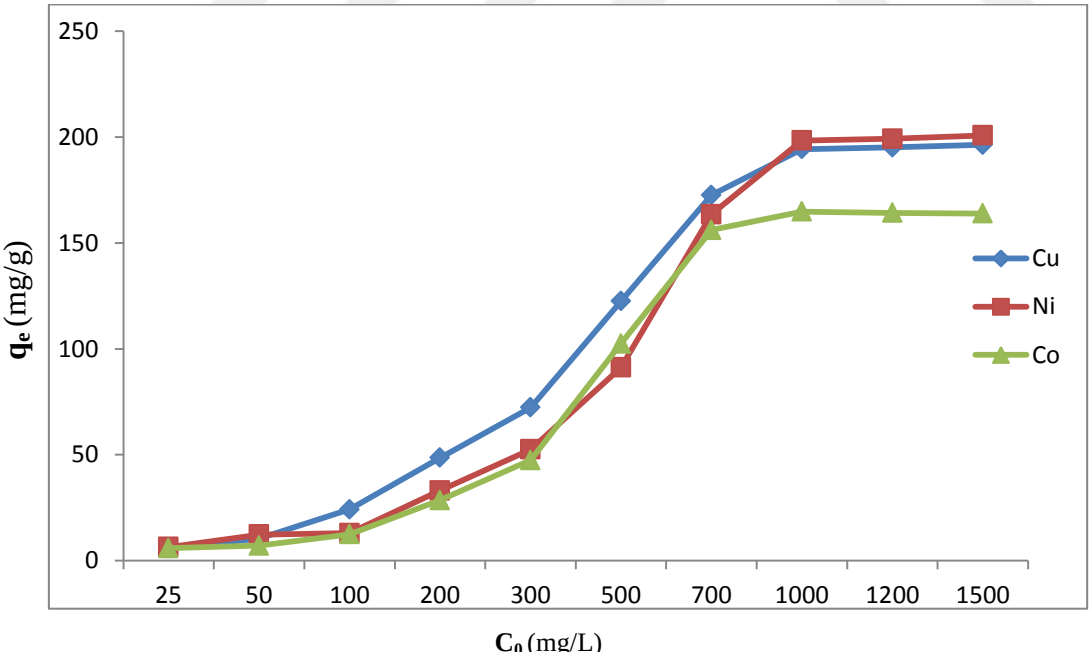
Metal İyonu	pH	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
Cu(II)	2	100	99.3	0.3
	3	100	83.7	6.5
	4	100	64.5	14.2
	5	100	49.7	20.1
	6	100	42.0	23.2
	7	100	41.5	23.3
Ni(II)	2	100	99.4	0.2
	3	100	86.7	5.3
	4	100	78.5	8.6
	5	100	71.7	11.3
	6	100	68.5	12.6
	7	100	68.0	12.8
Co(II)	2	100	99.7	0.1
	3	100	89.2	4.3
	4	100	84.0	6.4
	5	100	76.0	9.6
	6	100	69.2	12.3
	7	100	66.7	12.1



Şekil 4.35. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile metal iyonu adsorpsiyonuna pH'ın etkisi grafiği

Çizelge 4.10. Başlangıç Derişiminin Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri ile Cu(II), Ni(II) ve Co(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Etkisi

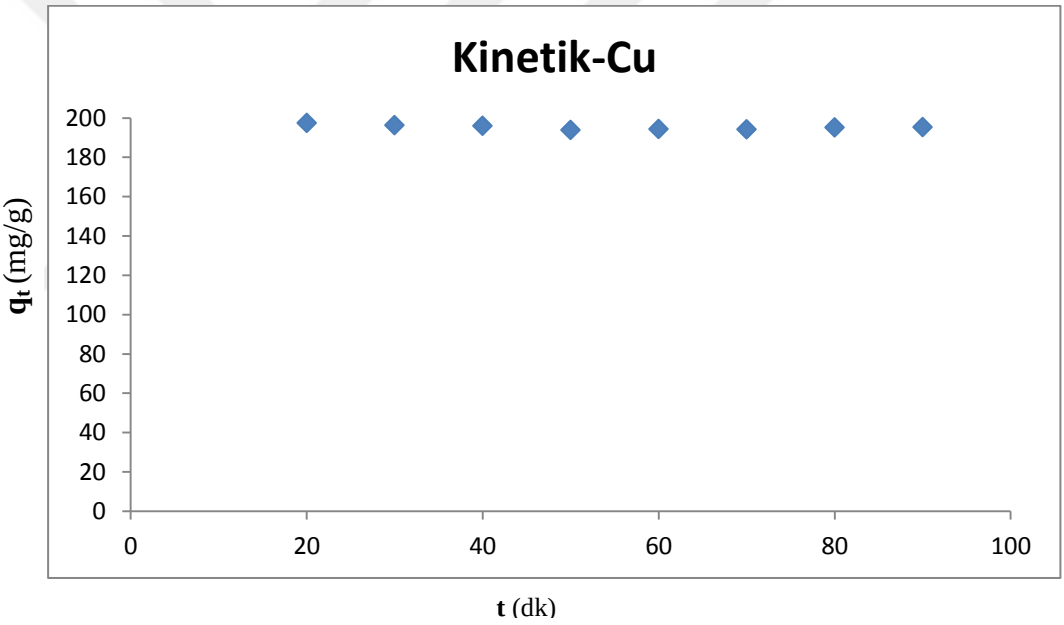
	Cu(II)		Ni(II)		Co(II)	
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
25	10.6	2.6	9.0	5.4	10.8	3.9
50	23.8	8.3	19.3	7.3	32.6	4.8
100	39.5	20.2	67.5	9.4	68.8	13.5
200	78.6	51.1	117.6	18.5	128.6	31.8
300	119.4	82.3	168.9	44.2	181.2	56.6
500	193.5	132.5	272.0	92.5	243.5	84.3
700	268.8	161.3	291.2	132.6	310.1	115.2
1000	514.0	184.1	504.0	141.1	587.0	123.0
1200	736.8	185.3	702.0	142.3	789.6	124.5
1500	1035.0	186.2	997.5	142.0	1090.5	126.1



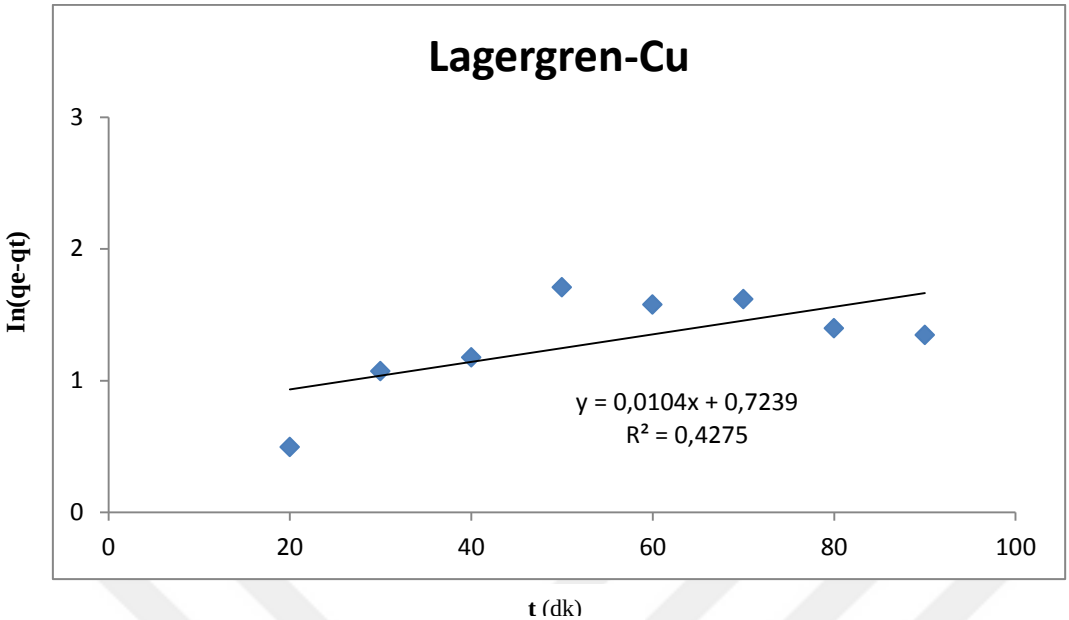
Şekil 4.36. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile metal iyonu adsorpsiyonuna başlangıç derişimi etkisi grafiği

Çizelge 4.11. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri Üzerine Cu (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler

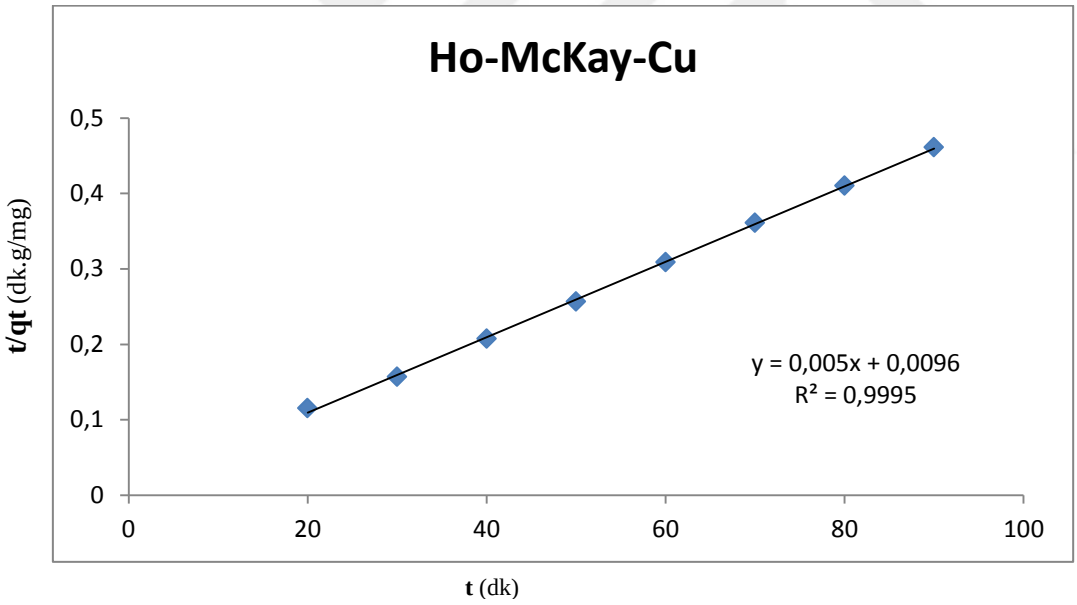
t(dk)	Ci (mg/L)	Ct (mg/L)	qt (mg/g)	qm (mg/g)	In(qe-qt)	t/qt (dk.g/mg)	√t (dk ½)	Int
10	1000	502.2	199.12	199.12		0.050221	3.16	2.3025
20	1000	506.3	197.48	199.12	0.494696	0.101276	4.47	2.9957
30	1000	509.5	196.20	199.12	1.071583	0.152905	5.48	3.4012
40	1000	510.3	195.88	199.12	1.175573	0.204207	6.32	3.6889
50	1000	515.5	193.80	199.12	1.708377	0.257998	7.07	3.9120
60	1000	514.3	194.28	199.12	1.576914	0.308833	7.75	4.0943
70	1000	514.8	194.08	199.12	1.617406	0.360676	8.37	4.2485
80	1000	512.3	195.08	199.12	1.396244	0.410088	8.94	4.3820
90	1000	511.8	195.28	199.12	1.345472	0.460877	9.48	4.4998



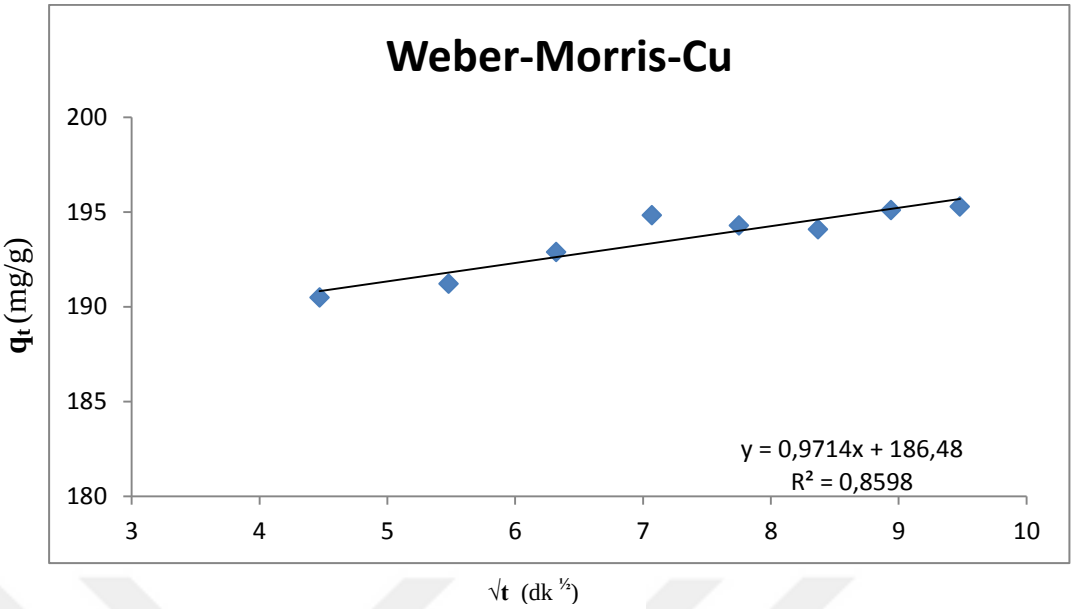
Şekil 4.37. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



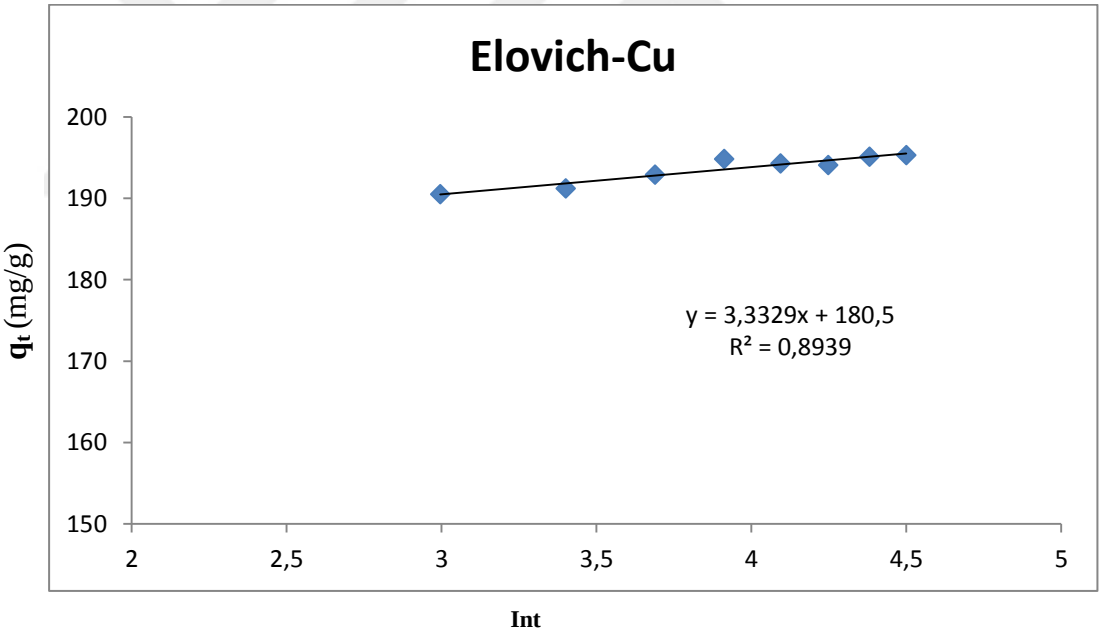
Şekil 4.38. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



Şekil 4.39. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



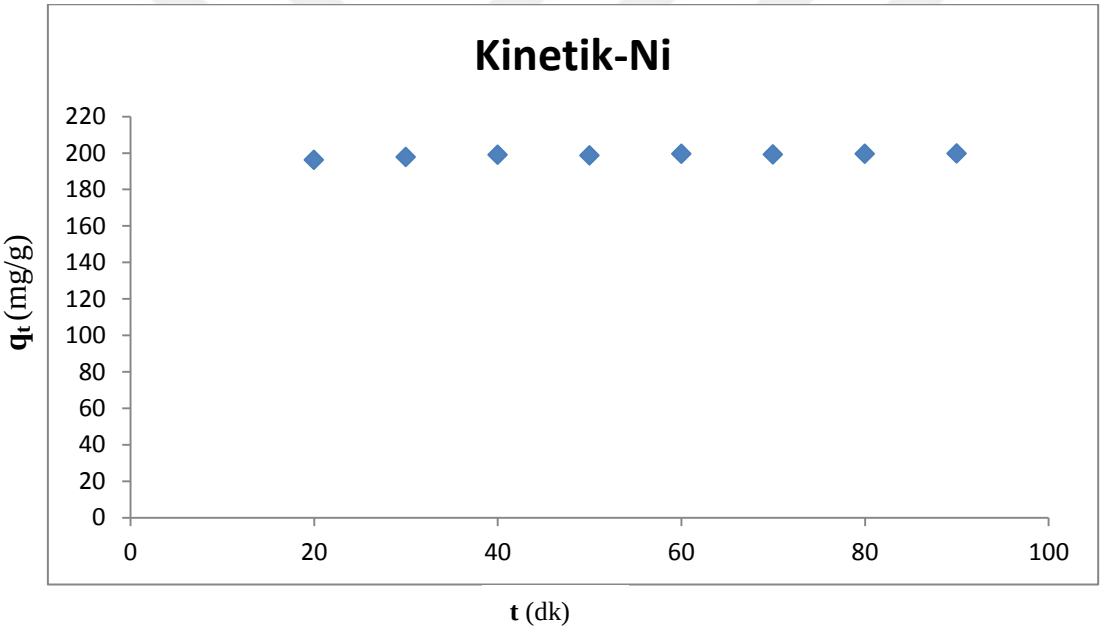
Şekil 4.40. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



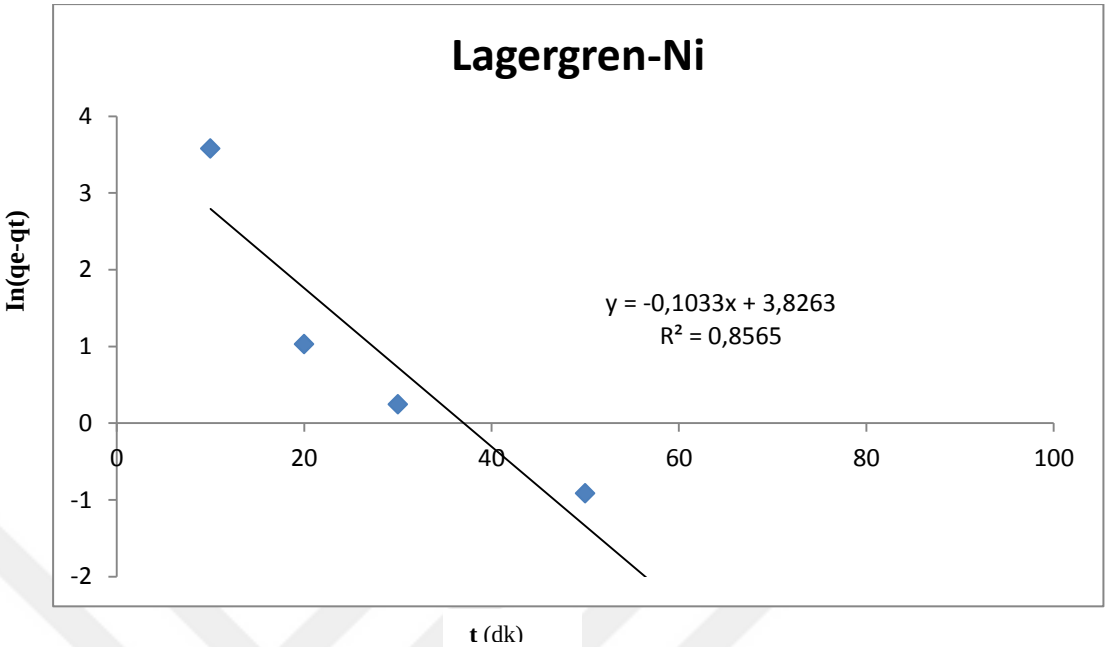
Şekil 4.41. Cu(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi

Çizelge 4.12. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri Üzerine Ni (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler

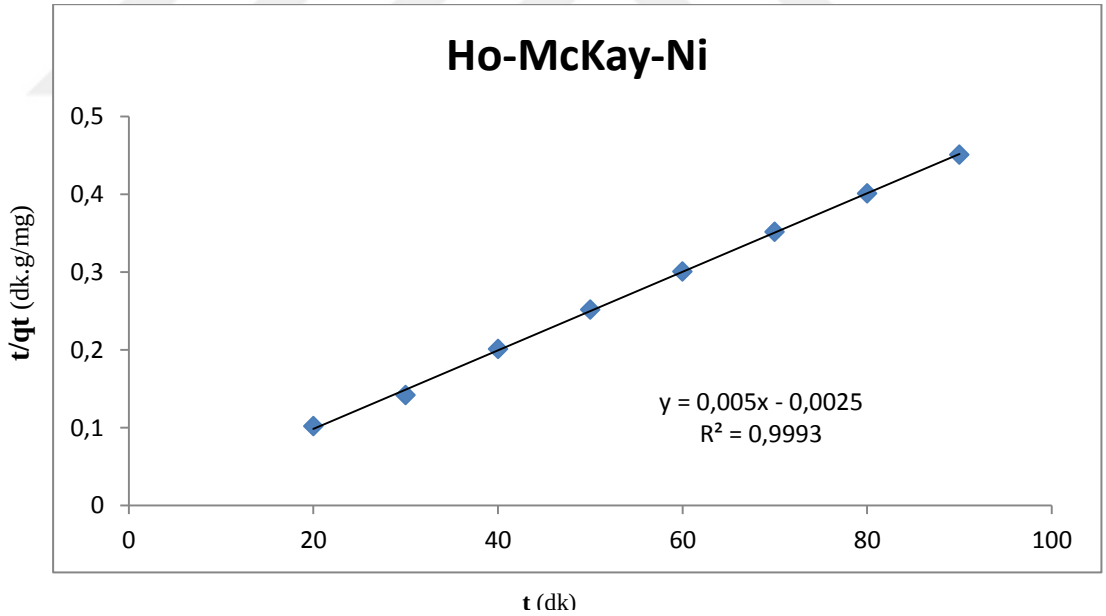
t(dk)	Ci (mg/L)	Ct (mg/L)	qt (mg/g)	qm (mg/g)	In(qe-qt)	t/qt (dk.g/mg)	√t (dk ½)	Int
10	1000	592.3	163.08	199.00	3.581294	0.061320	3.16	2.3025
20	1000	509.5	196.20	199.00	1.029619	0.101937	4.47	2.9957
30	1000	505.7	197.72	199.00	0.246860	0.151730	5.48	3.4012
40	1000	502.5	199.00	199.00		0.201005	6.32	3.6889
50	1000	503.5	198.60	199.00	-0.916290	0.251762	7.07	3.9120
60	1000	501.2	199.52	199.00		0.300722	7.75	4.0943
70	1000	502.3	199.08	199.00		0.351617	8.37	4.2485
80	1000	501.5	199.48	199.00		0.401043	8.94	4.3820
90	1000	500.9	199.64	199.00		0.450811	9.48	4.4998



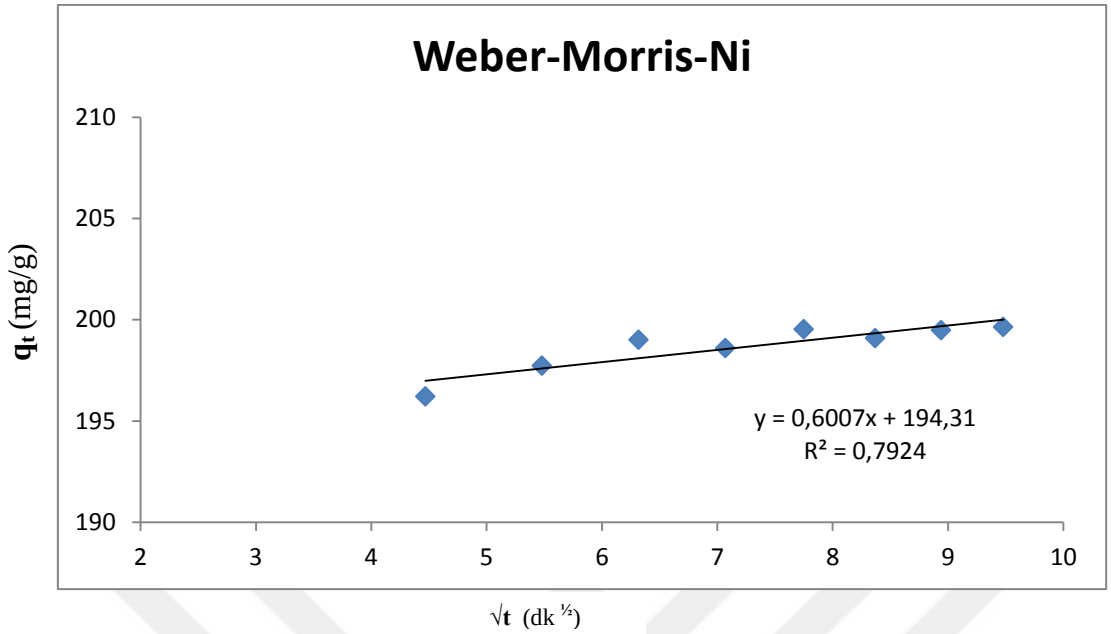
Şekil 4.42. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



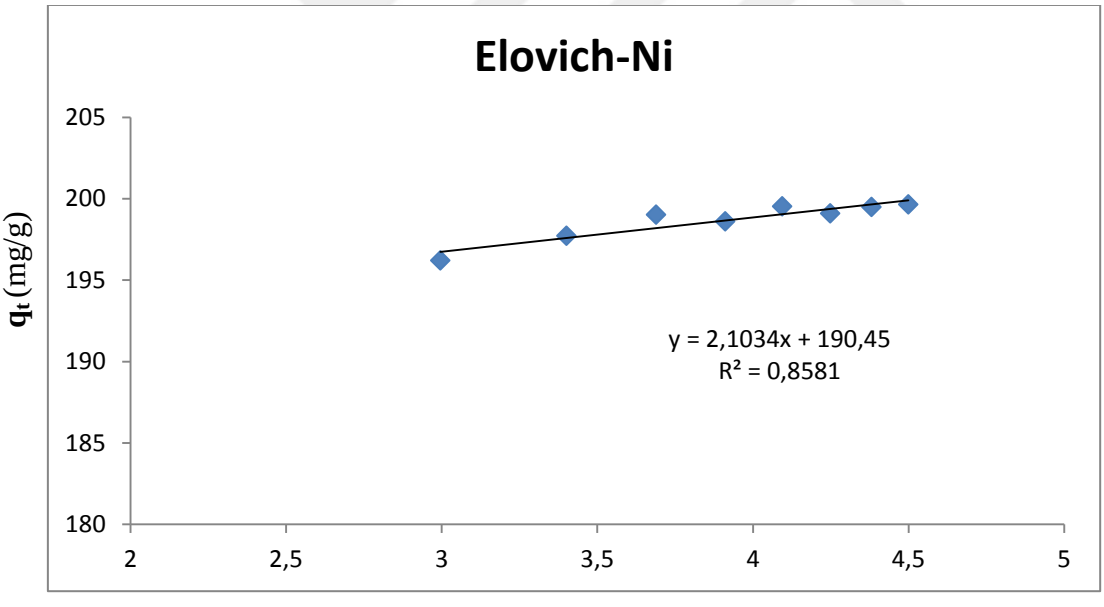
Şekil 4.43. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



Şekil 4.44. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



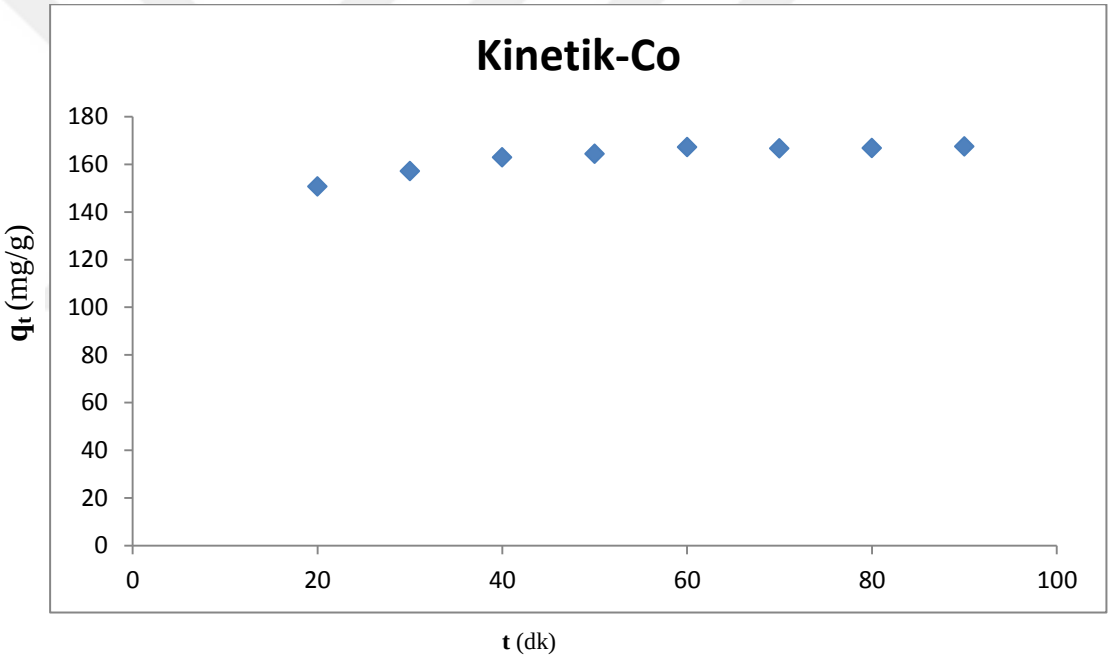
Şekil 4.45. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



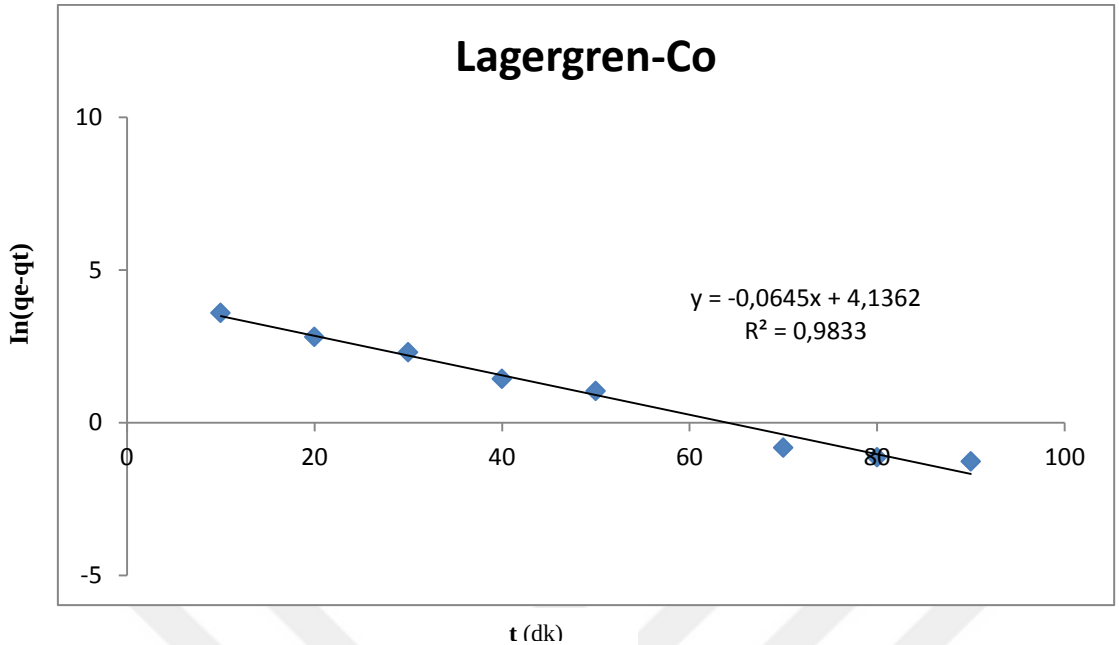
Şekil 4.46. Ni(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi

Çizelge 4.13. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri Üzerine Co (II)'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler

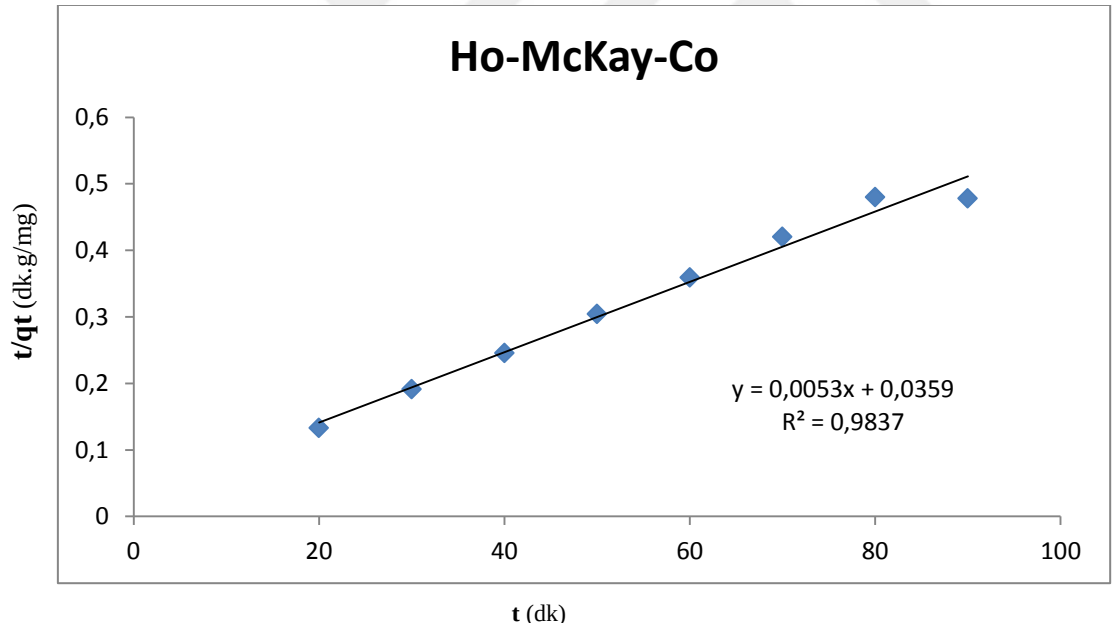
t(dk)	Ci (mg/L)	Ct (mg/L)	qt (mg/g)	qm (mg/g)	In(qe-qt)	t/qt (dk.g/mg)	√t (dk ½)	Int
10	1000	673.2	130.72	167.08	3.593469	0.076499	3.16	2.3025
20	1000	623.5	150.60	167.08	2.802147	0.132802	4.47	2.9957
30	1000	607.3	157.08	167.08	2.302585	0.190985	5.48	3.4012
40	1000	592.8	162.88	167.08	1.435084	0.245580	6.32	3.6889
50	1000	589.3	164.28	167.08	1.029619	0.304358	7.07	3.9120
60	1000	582.3	167.08	167.08		0.359109	7.75	4.0943
70	1000	583.4	166.64	167.08	-0.820980	0.420067	8.37	4.2485
80	1000	583.1	166.76	167.08	-1.139434	0.479731	8.94	4.3820
90	1000	582.9	166.80	167.08	-1.272965	0.477606	9.48	4.4998



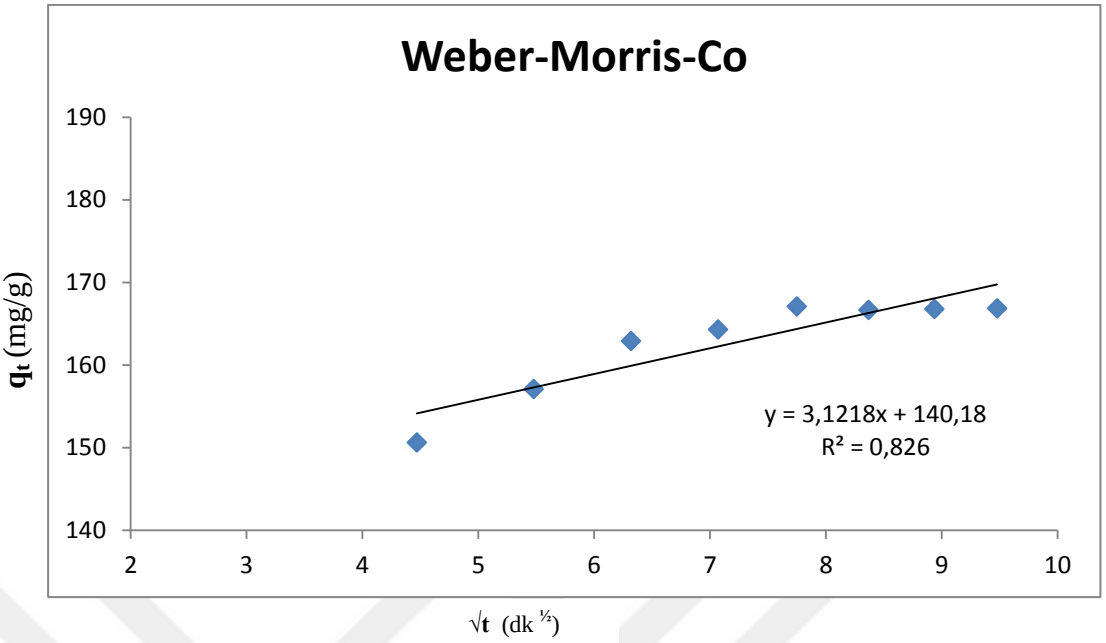
Şekil 4.47. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



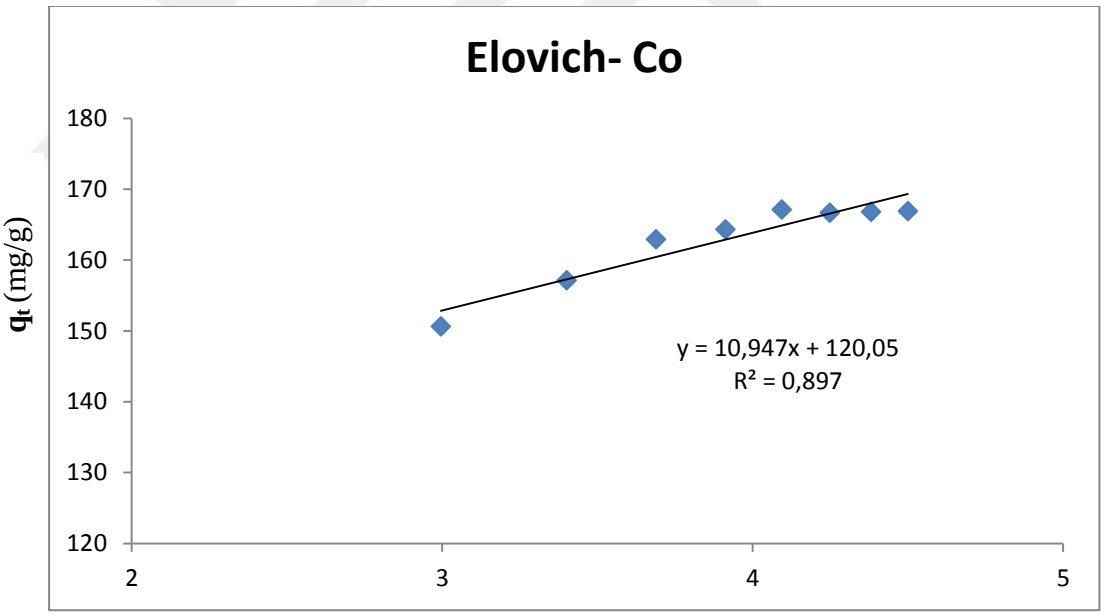
Şekil 4.48. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



Şekil 4.49. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



Şekil 4.50. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



Şekil 4.51. Co(II)'ın poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi

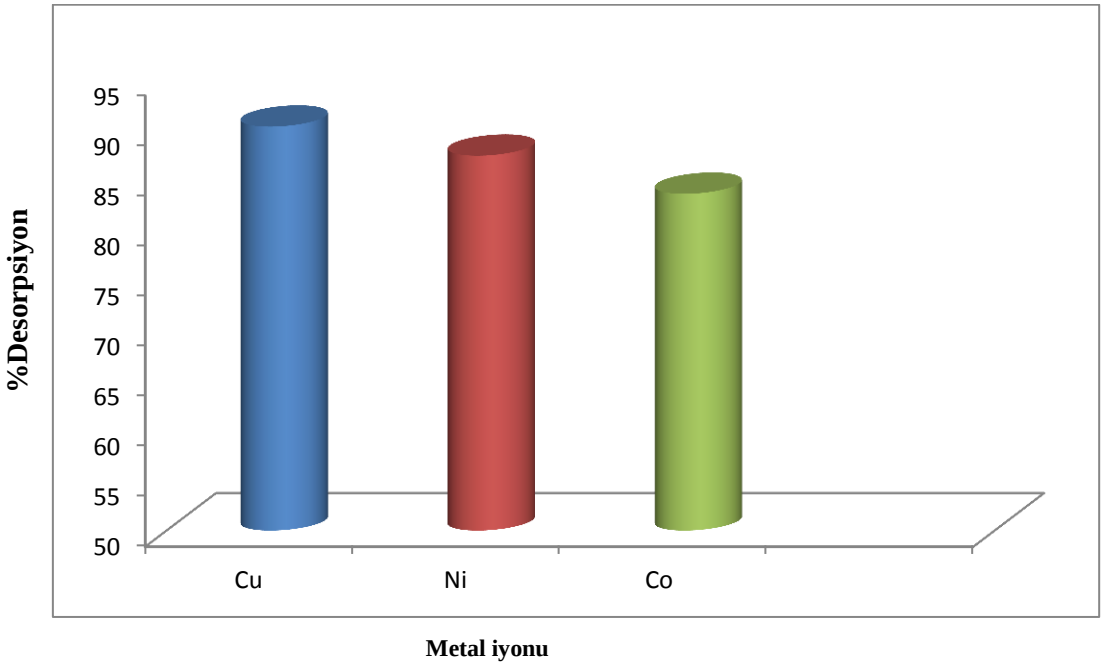
Yukarıda verilen grafiklerde elde edilen veriler incelendiğinde Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri üzerine Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri için en uygun kinetik modelin yalancı ikinci derece (Ho-McKay) hız kinetiği olduğu korelasyon katsayıları karşılaştırılarak (en yüksek R^2 değeri) belirlendi.

4.6.2. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimeri İle Yapılan Desorpsiyon Çalışmaları

Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin desorpsiyon oranlarını bulmak için 0.05 g adsorban içeren pH=6 da 1000 mg/L'lik çözeltilerden 20'şer mL Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonu çözeltilerinin daha önce belirlenen doygunluğa ulaştığı adsorpsiyon sürelerde 150 rpm'lik bir karıştırma hızında çalkalandı. Sonrasında çözeltilerde bulunan adsorbanlar 0.22 mikron süzgeçlerden süzüldü ve kurutuldu. Daha sonra metal iyonları adsorplamış kopolimerler 20 mL 0.1 M HNO_3 çözeltisiyle aynı sürelerde çalkalandı ve çözelti ortamına desorbe olan metal iyonlarının miktarları AAS cihazı ile belirlenerek kopolimerin desorpsiyon oranları hesaplandı (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) Kopolimerinin Desorpsiyon Verileri

Metal İyonu	Adsorbe edilen metal iyonu miktarı [qt(mg/g)]	Desorbe edilen metal iyonu miktarı [qt(mg/g)]	Desorpsiyon oranı(%)
Cu(II)	199.12	179.80	90.3
Ni(II)	199.0	173.92	87.4
Co(II)	167.08	139.68	83.6



Şekil 4.52. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerinin metal iyonlarını desorpsiyon kapasitesi grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında 2 farklı kiral akrilamit monomeri ve 2 farklı poliakrilamit içeren çapraz bağlı kopolimer olmak üzere toplam 4 yeni madde sentezlenmiştir. Elde edilen tüm bileşikler çeşitli saflaştırma yöntemleriyle saflaştırılmış ve açık yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, TGA/DTA, Elementel analiz ve Katı NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen spektroskopik veriler sentezlenen yapılarla uyum içerisindedir. Yapıları aydınlatılan poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) ve poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerleri öncelikle kiral sabit faz olarak çeşitli farmasotik bileşiklerin enantiyomerik rezolüsyon çalışmalarında kullanıldı. Yapılan çalışmaların neticesinde enantiyomerik rezolüsyon sonuçları beklenildiği gibi olmamıştır. Bu yüzden poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) ve poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerleri adsorban olarak sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon verimini etkileyen en uygun pH, başlangıç çözelti derişimi ve temas süreleri belirlenmiştir. Her üç iyon için adsorpsiyon kinetik verileri; yalancı birinci derece (Lagergren), yalancı ikinci derece (Ho-McKay), Weber Morris ve Elovich modellerine uygulanmıştır.

Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile yapılan sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorpsiyon kapasitesinin en iyi sonuç verdiği pH değerleri her üç iyon içinde 6, başlangıç metal iyonu konsantrasyonunda yine her üç iyon için 1000 mg/L olduğu tespit edilmiştir. 25 ^{o}C'de derişim kapasitesi Cu (II) için ilk 10 dk'da hızlı bir artış göstererek 20 dk'da adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşmış ve maksimum adsorpsiyon değeri ise 185.44 mg/g olarak belirlenmiştir. Ni(II) için ilk 10 dk'da hızlı bir artış göstererek 30 dk'da adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşmış ve maksimum adsorpsiyon değeri ise 141.48 mg/g olarak belirlenmiştir. Co(II) için ilk 10 dk'da hızlı bir artış göstererek 50 dk'da adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşmış ve maksimum adsorpsiyon değeri ise 123.76 mg/g olarak belirlendi.

Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri üzerine Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece (Lagergren), yalancı ikinci derece (Ho-McKay), Weber Morris ve Elovich modellerine göre R^2 değerleri sırasıyla

(0.0132, 0.9995, 0.8139, 0.7623). Ni(II) iyonun yapılan deneysel sonuçlarına göre R^2 değerleri sırasıyla (0.5176, 0.9995, 0.7146, 0.7969). Co(II) iyonun yapılan deneysel sonuçlarına göre R^2 değerleri sırasıyla 0.9078, 0.9917, 0.7687, 0.8449 olarak hesaplandı. Kolerasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında her 3 metal iyonun da adsorpsiyon kinetik modelinin yalancı ikinci derece (Ho-McKay) kinetik modeline uyduğu saptanmıştır.

Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri ile yapılan sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorpsiyon kapasitesinin en iyi sonuç verdiği pH değerleri yine her üç iyon için 6, başlangıç metal iyonu konsantrasyonları da 1000 mg/L olduğu bulunmuştur. 25 ^oC'de derişim kapasitesi Cu (II) için ilk 10 dk'da hızlı bir artış göstererek yine 10 dk'da adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşmış ve maksimum adsorpsiyon değeri ise 199.12 mg/g olarak belirlenmiştir. Ni(II) için ilk 10 dk'da hızlı bir artış göstererek 40 dk'da adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşmış ve maksimum adsorpsiyon değeri ise 199 mg/g olarak belirlenmiştir. Co(II) için ilk 10 dk'da hızlı bir artış göstererek 60 dk'da adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşmış ve maksimum adsorpsiyon değeri ise 167.08 mg/g olarak belirlendi.

Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimeri üzerine Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece (Lagergren), yalancı ikinci derece (Ho-McKay), Weber Morris ve Elovich modellerine göre R^2 değerleri sırasıyla (0.4275, 0.9995, 0.8598, 0.8939). Ni(II) iyonun yapılan deneysel sonuçlarına göre R^2 değerleri sırasıyla (0.8565, 0.9993, 0.7924, 0.8581). Co(II) iyonun yapılan deneysel sonuçlarına göre R^2 değerleri sırasıyla (0.9833, 0.9837, 0.8260, 0.8970) olarak hesaplandı. Kolerasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında yine her 3 metal iyonun da adsorpsiyon kinetik modelinin yalancı ikinci derece (Ho-McKay) kinetik modeline uyduğu saptanmıştır.

Çalışmanın son kısmında kopolimerlerin tekrar kullanılabilirliklerini araştırmak için desorpsiyon çalışmaları yapılarak, her bir kopolimerin desorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) kopolimeri ile yapılan desorpsiyon çalışmalarında Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının desorpsiyon yüzdeleri sırasıyla %92.3, %95.1, %88.7 olarak, poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-

L-triptofan) kopolimeri ile yapılan desorpsiyon çalışmalarında Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının desorpsiyon yüzdeleri ise sırasıyla %90.3, %87.4, %83.6 olarak hesaplandı.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi verileri, literatürde yapılan bazı çalışmalarla karşılaştırıldığında poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit) ve poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan) kopolimerlerinin yüksek verimde Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırıcı olarak kullanılabilecekleri sonucuna varıldı.

Çizelge 5.1. Kopolimerlerin Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Adsorban	**qe(mg/g)** Cu(II)	**qe(mg/g)** Ni(II)	**qe(mg/g)** Co(II)	**Kaynaklar**
Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-(1-feniletil)akrilamit)	185.44	141.48	123.76	Bu çalışma
Poli(EGDMA-*ko*-MMA-*ko*-*N*-akriloil-*L*-triptofan)	199.12	199.00	167.08	Bu çalışma
Siyah Havuç	11.92	6.49	6.29	Güzel ve ark. (2008)
Kaolin	10.78	1.67	0.92	Yavuz ve ark. (2003)
Asitle Etkileştirilmiş Kaolinit	10.1	11.9	12.1	Bhattacharyya ve Gupta (2009)
Bentonit kili	15.93	-	16.86	Kubilay ve ark. (2007)
Poli(hidroksietilmetakrilat-*ko*-metakrilamidhistidin)	122.70	-	-	Say ve ark. (2001)
Şeker kamışı küspesi	-	140.85		Krishnan ve ark. (2011)
Klorit içeren kil	-	6.41	-	Buldağ (2018)
Klorit içeren kil	-	-	23.98	Bal (2019)
Portakal kabuğu	15.27	-	-	Lasheen ve ark. (2012)

Sonuç olarak, elde edilen iki yeni polimerik adsorbanın sulu çözeltilerden bakır, nikel ve kobalt iyonlarının giderilmesinde kullanıldı ve başarılı sonuçlar elde edildi. Farklı fonksiyonel gruplar içeren polimerik bileşikler sentezlenebilir ve bu bileşikler çeşitli ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılabilirliği ve ayrıca bu polimerik bileşiklerin fiziksel, biyolojik ve tıbbi özellikleri de incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

Alkış, M. 2011. Türk şaraplarında ağır metallerin belirlenmesi.(Yüksek lisans tezi) Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Ayaz, H. 2011. Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat'ın hazırlanması ve termal davranışının incelenmesi.(Yüksek Lisans Tezi), Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.

Azab M.M., 2004. Thermal Behavior of Pentachlorophenyl Methacrylate- Acrylonitrile Copolymers., ***J.of Appl.Polym.Sci.,*** 91: 296-302.

Bal, N. 2019. Kobalt(II) Ve Kadminyum(II) İyonlarının Sulu Çözeltiden Klorit İhtiva Eden Killerle Uzaklaştırılması.(Yüksek Lisans Tezi), Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Barutçu, Z.B. 2012. (Benzofuran-2-İl-)Metilketoksim-*O*-Metakrilat Monomerinin Ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu. (Yüksek lisans tezi), Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.

Baylan, N. 2013. Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonun tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bayrak, İ. 2005. Polyvınylpyrrolıdone serbest radikal polimerizasyonunun dielektrik spektroskopisinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2009. Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution, ***Appl. Clay Sci.*** 46216–46221.

Braun, D., Pour, A.E., Czerwihski, W.K. 1989. Free radical copolymerization of 1-vinyl naphthalene with styrene, methyl methacrylate, and acrylonitrile. ***Colloid Polym. Sci.*** 267:1096-1100.

Buldağ, E. 2018. Nikel(II) ve Mangan(II)'ın sulu çözeltiden klorit ihtiva eden killerle uzaklaştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Camail, M., Essaoudi, H., Margaillan, A., Vernet, J.L. 1995. Terpolyme¬Rısatıon Radıcalaıre Del'acrylamıde, De L'acıde Acrylıque Et Del'acrylamıde Den-(1,1-Dıme¬Thyl-3-Oxobutyle). ***Eur. Polym. J.*** 31:1119-1125

Cambra, K., Martinez, T., Urzelai, A., and Alanzo, E. 1999. Risk analysis of a farm area near a lead- and cadmium-contaminated industrial site. ***J. Soil Contam.,*** 8: 527–540.

Carvalho,W.A., ve ark., 2008. Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays. ***Journal of Hazardous Materials,*** 153: 1240–1247.

Chien, S. H. and Clayton, W. R. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils. ***Soil Science Society of America Journal,*** 44: 265-268.

Coşkun, M., Yılmaz, S. 2018. Poli(glisidil metakrilat-ko-stiren): Sentezi, karakterizasyonu, aminlenmiş MWCNT ile reaksiyonu ve termal inceleme. ***El-Cezeri Journal of Science and Engineering***, 2:537-546

Çakmak, R. 2008. Pirkle‑tip kiral kolon kromotografisi yöntemiyle biyolojik öneme sahip kiral aminlerden (±)-β-metilfeniletilamin'in rezolüsyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.

Çalışkan, M., 2018. Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue Ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Ve Denge Çalışması. (Yüksek Lisans Tezi), Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.

Denizli, A., Say, R., Garipcan, B., Emir, S., Karabakan, A. and Patır, S. 2003. Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal. ***Separation and Purification Technology***, 30:3-10p.

Denizli, A., Garipcan, B., Karabakan, A., Senöz, H. 2005. Synthesis and Characterization of poly(hydroxyethylmethacrylate-*N*-methacryloyl-(L)-glutamic acid) copolymer beads for removal of lead ions. ***Materials Science and Engineering,*** 25: 448-454.

Dinçer, A. 2007. Sepiyolit ve genleşmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Dong S., Wei Y., Zhang Z., 1999. Reactivity Ratios of N- Cyclohexylmaleimide And Methylmethacrylate by Infrared Spectroscopy., ***J.of Appl.Polym.Sci.,***74:516-522.

Dursun Ş. 2005. Removal of nitrite from the synthetic wastewater on wood saw dust material. ***Cellulose Chemistry and Technology,*** 38: 1–8.

Erdoğan, Ö. 2014. Protein temelli yeni bir HPLC kolon dolgu maddesinin hazırlanması ve bazı rasemik bileşiklerin bu kolon üzerinden enantiyomerik rezolüsyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Erol, İ. 2002. 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3 Trisübstitüe SiklobütanKetoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu. (Doktora Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Farooq, M., Anwar, F., Rashid, U. 2008. Appraisal of heavy metal contents in different vegetables grown in the vicinity of an industrial area. ***Pak J Bot.,*** 40:2099-2106.

Favier, A. 1998. Is zinc a cellular mediator in the regulation of apoptosis. ***Met Ions Biol Med.***, 5:164- 7.

Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1992. Organik Kimya. Çev. Tahsin Uyar. I. Baskı. Güneş Kitabevi, Ankara.

Güneş, Ş. 2018. Fonksiyonel Polimerlerle Sezyum iyonu adsorpsiyonunun incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Üniversitesi – Eğitim Enstitüsü, İstanbul.

Güzel, F., Yakut, H., Topal, G. 2008. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota L.*) residues. ***Journal of Hazardous Materials.*** 153: 1275-1287

Ho, Y.S., ve Mckay, G. 1998a. Sorption of dye from aqueous solution by peat. ***Chemical Engineering Journal,*** 70:115-124.

Ho, Y.S., McKay, G. 1998. Kinetic model for lead (II) sorption on peat, ***Adsorpt. Sci. Technol.,*** 16(4):243–255p.

Ho, Y.S., ve Mckay, G. 1999. The sorption of lead (II) ions on peat. ***Water Research,*** 33:578-584.

Işıkver, Y.Ç. 2005. Çevre duyarlı hidrojellerin hazırlanması, karakterizasyonu ve biyomolekül adsorpsiyonunda kullanımı.(Doktora Tezi), Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Jianlong, W., Can, C. 2006. Biosorption of heavy metals by saccharomyces cerevisiae. ***Biotechnol Adv.,*** 24:427-51.

Karataş, M., ve ark., 2006. Heavy metal accumulation in irrigated soilwith wastewater. ***J. Selçuk Un. Agriculture Faculty***, 20(38), 64-67.

Kavousion A., Ziaee F., Nekoomanesh M.H., Leamen M.J., Pendilis A., 2004. Determination of Monomer Reactivity Ratios in Styrene/ 2- Ethylhexylacrylate Copolymer., ***J.of Appl.Polym.Sci.,*** 92:3368-3370.

Kesenci, K., Say, R., Denizli, A. 2002. Removal of heavy metal ions from water by usingpoly(ethyleneglycol dimethacrylate-*co*-acrylamide) beads. ***European Polymer Journal***, 38: 1443–1448.

Kesim, H. 2002. Poli(*N*-izopropilakrilamit/maleik anhidrit)/ polietilenglikol/ polietilenimin esaslı suda çözünür polimerik taşıyıcıların sentezi ve karaterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kiaune, L., Singhasemanon, N. 2011. Pesticidal copper (I) oxide: environmental fate and aquatic toxicity. ***Rev Environ Contam Toxicol***, 213:1-26.

Krishnan, A. K., Sreejalekshmi, K.G., Baiju, R.S. 2011. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. ***Bioresource Technology,*** 102: 10239–10247.

Kubilay, S., Gurkan, R., Savran, A., Sahan, T. 2007. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite, ***Adsorption*** 13: 41–51.

Kurniawan, T.A. ve ark., 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. ***Science of the Total Environment,*** 366: 409–426.

Kurt, M. 2008. Poli(*o*-Fenilen-*co*-Adipikasit) Sentezi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Lasheen, M.R. Ammar, N.S., İbrahim, H.S. 2012. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. ***Solid State Sci.,*** 14: 202 -210.

Madheswari, D., Subramanian, K., Rami Reddy, A.V., 1996. Synthesis and characterization of polymers with a photosensitive group. **European Polymer Journal,** 32: 417-422.

Martinez, G., Sanchez, M., Madruga, E.I., Monreal, F.G. 2000. Free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with butyl methacrylate: determination of monomer reactivity ratios and glass transition temperatures. ***Polymer.*** 41:6021-6026.

Nanjundan, S., Unnithan, C.S., Selvamalar, C.S.J., Pendilis, A. 2005. Homopolymer of 4-Benzoylphenyl Methacrylate and its Copolymers with Glycidyl Methacrylate: Synthesis., Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Application as Adhesives. ***React. And Func.I. Polym.,*** 62: 11-24.

Natalını, B., Sadella , R., ve Pellıccıarı, R. 2005. o-Benzyl-(S)-Serine, a New Chiral for Ligand-Exchange Chromatography of Amino Acid. ***Current Analytical Chemistry***, 1:85-92.

Nımura, N., ve Kınoshıto, T. 1996. *o*-Phtalaldehyde–*N*-Acatyl-*L*- Cysteine as a Chiral Derivatization Reagent for Liquid Chromatographic Optical Resolution to Conventional Amino Acid Analysis. ***Journal Chromatography A.,*** 352:169-177.

Okudan, M.D.2009. Kobalt ve Molibden içeren kullanılmış hidrodesülfürizasyon(HDS) katalizör atıklarına asidik ve alkali liç uygulaması(Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Öz, B. 2012. Doğal Zeolitlerin Modifiye Edilmesiyle Elde Edilen Anyonik Reçinelerin Sulardaki Bazı Metal İyonlarının Gideriminde Kullanımı(Yüksek Lisans Tezi), Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.

Özçakır, R. 2014. Tersiyer Amin Grubu İçeren Metakrilat Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu(Yüksek Lisans Tezi), Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Öztürk, M. 2014. Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi(Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya

Patel M.B., Patel D.A., Ray A., Patel R.M., 2003. Microbial Screening of 2,4- Dichlorophenyl Methacrylate with N-Vinylpyrolidine: Synthesis and Characterization., ***Polym.Int.,*** 52:367-372.

Patel P., Shah B., Ray A. 2004. Patel R., Acrylic Homo And Co-Polymers Based on 2,4-Dichlorophenyl Methacrylate And 8-quinolinyl Methacrylate., ***J.of Poly.Research,*** 11:65-73.

Saçak, M. 2004. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.

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

Sarıkaya, Y. 2004. Fizikokimya. Gazi Kitabevi, Ankara.

Sato, T., Hirohata, S., Fujimato, T., Seno, M. 2001. Synthesis and radical polymerization of *N*,*N*-diethyl-*a*-fluoroacrylamide. ***Eur. Polym. J.*** 37:275-280

Say, R., Garipcan, B., Diltemiz, S.E., Denizli, A. 2002. Preparation of poly(hydroxyethylmethacrylate-*co*-ethacrylamidohistidine) beads and itsdesign as a affinity adsorbent for Cu(II) removal fromaqueous solutions. ***Physicochemical and Engineering Aspects,*** 196(2-3): 199 – 207

Seven, Ş. 2006. *P*-tolil metilmetakrilat polimerinin sentezi ve karakterizasyonu.(Yüksek Lisans Tezi),Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

Sheldon, R. A., 1992. Industiral Synthesis of Optically Active Compounds, Chirotecnology. Marcel Dekker, Inc., pp. 53-61 and pp. 27-33, New York, USA.

Solomons, T. G., Fryhle, C. B. 2000. Organic Chemistry. Literatür Kitabevi. Ankara

Soykan, C., Coşkun. and M. Ahmedzade, M. 2000. Synthesis and Characterization of Phenacyl Methacrylate-acrylonitrile Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios. ***Polymer International***, 49: 479-484.

Soykan, C., Erol, İ. 2003. Free Radical Copolymerization of [(4-Isopropyl phenyl)Oxycarbonyl] Methyl Methacrylate. ***Journal of Applied Polymer Science***, 88(9),2331-2338.

Soykan, C., Erol, İ. 2003. Synthesis Spectral And Thermal Properties of Homo- And Copolymers of 2-[(5-Methylisoxazol-3-yl) Amino]-2-Oxo-Ethyl Methacrylate with Styrene And Methyl Methacrylate And Determination of Monomer Reactivity Ratios. ***Eur.Polym.J.,*** 39:2261-2270.

Stern, B., Solioz, D., Krewski, P., Aggett, T.C., Baker, S. 2007. Copper and human health: biochemistry, genetics, and strategies for modeling dose-response relationships. ***J Toxicol Environ Health B Crit Rev.***,10:157-222.

Thamizharasi, S., Gnanasundaram, P., Balasubramanian, S. 2003. Synthesis Characterization and Reactivity Ratios of Copolymers Derived from 4- Nitrophenly Acrylate And *n*-Butyl Methacrylate. ***J.of Appl.Polym.Sci.,*** 88:1817-1824.

Tümsek, F. ve Karabacakoğlu, B. 2012. Nikel(II) İyonlarının Sulu Çözeltiden Granül Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu. ***BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*** Cilt 14(2) 1-6.

Usha, V., Varma, I.K., Bhayani, G.G., Sinha, J.J. 1993. Copolymers of methyl methacrylate and N-cyclohexyl maleimide: Preparation and properties. ***Die. Ang. Mak. Chem.*** 221:1-9

Üstün, N. 2005. Uçucu küllerin peletlenmesi ve çinko(II), bakır(I) ve krom(III) adsorpsiyonunda kulanılması.(Yüksek Lisans Tezi), YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Wu, W., Xie, D., Puckett, A., Mays, J.W. 2003. Synthesis of amino acid-containing polyacids and their application in self-cured glass-ionomer cement. ***European Polymer Journal***, 39:959–968.

Vijayaraghavan, P.G.; Reddy, B.S.R. 1999. 4-Chlorophenyl acrylate and glycidyl methacrylate copolymers: Synthesis, characterization, reactivity ratios, and application. ***J. Macromol Sci. Pure Appl. Chem.*** 36:1181–95.

Vieiraa, M.G.A., ve ark., 2010. Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed. ***Journal of Hazardous Materials,*** 176: 109-118.

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. ve Güzel, F.,2003. Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite. ***Water Research***, 37: 948–952.

Zhang, Q., Zou, H., Wang, H., ve Ni, J. 2000. Synthesis of a silica-bonded bovine serum albumin *S*-triazine chiral stationary phase for high-performance liquid chromatographic resolution of enantiomers. ***Journal of Chromatography A***, *866*, 173-181.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mutlu CANPOLAT

Doğum Yeri ve Tarihi : Erzurum/10.02.1986

Çalıştığı Kurum ve Görevi : Batman Üniversitesi/Öğretim Görevlisi

E-posta : mutlu.canpolat@batman.edu.tr

Adres : Kardelen Mah. Adar cad. No:17 Kat:3 D:15 Merkez/BATMAN

EĞİTİM BİLGİLERİ

Üniversite	Fakülte/Enstitü	Öğrenim Alanı	Derece	Yıl
Karadeniz Teknik Üniversitesi	Fen-Edebiyat Fakültesi	Kimya Bölümü	Lisans	2005-2009
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi	Fen Bilimleri Enstitüsü	Kimya	Yüksek Lisans	2009-2012
Dicle Üniversitesi	Fen Bilimleri Enstitüsü	Kimya	Doktora	2013-…..

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Mutlu CANPOLAT
ÖĞRENCİ NO	13803503
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2019-2020
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	Doktora
TEZ KONUSU	Yeni Çapraz Bağlı Kiral Poliakrilamit Türevlerinin Sentezlenmesi Ve Cu(II), Ni(II), Co(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunda Kullanılması
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	114
BENZERLİK ORANI	%19
RAPORLAMA TARİHİ	31/08/ 2020

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 114 sayfalık kısmına ilişkin, 31/08/2020 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından ***turnitin*** adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %19 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

☐Kabul/Onay sayfaları hariç,
☐Kaynakça hariç
☐Alıntılar hariç/dâhil
☐Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Mutlu CANPOLAT
31/08/ 2020

Prof. Dr. Giray TOPAL **Tez Danışmanı** 31/08/ 2020	Prof. Dr. Sait ERDOĞAN **Anabilim Dalı Başkanı** 31/08/ 2020

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.