

POLİMERİK ADSORBANLARIN SENTEZİ VE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI GÜNCEL GELİŞMELER

Editör
ALİ BİLGİLİ



BİDGE Yayınları

**POLİMERİK ADSORBANLARIN SENTEZİ VE ADSORPSİYON
ÇALIŞMALARI ÜZERİNE GÜNCEL GELİŞMELER**

Editör: ALİ BİLGİLİ

ISBN: 978-625-372-815-1

1. Baskı

Sayfa Düzeni: Gözde YÜCEL

Yayınlama Tarihi: 19.09.2025

BİDGE Yayınları

Bu eserin bütün hakları saklıdır. Kaynak gösterilerek tanıtım için yapılacak kısa alıntılar dışında yayıncının ve editörün yazılı izni olmaksızın hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Sertifika No: 71374

Yayın hakları © BİDGE Yayınları

www.bidgeyayinlari.com.tr - bidgeyayinlari@gmail.com

Krc Bilişim Ticaret ve Organizasyon Ltd. Şti.

Güzeltepe Mahallesi Abidin Daver Sokak Sefer Apartmanı No: 7/9 Çankaya /
Ankara



İçindekiler

MANYETİK-FOTOKATALİTİK ÖZELLİĞE SAHİP BARYUM FERRİT VE TİTANYUMDİOKSİT İÇEREN POLİ(ETİLENGLİKOLDİMETAKRİLAT-KO-VİNİLPIROLİDON) KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF MAVİ 222 BOYAR MADDESİNİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI.....	4
AYSU KARDELEN MAVİÇİÇEK	4
GÖZDE KOÇAK MUTLU.....	4
ALİ KARA.....	4
FOTOKATALİTİK-POLİ(ETİLEN GLİKOL DİMETAKRİLAT-KO-VİNİL İMİDAZOL) KÜRELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN CU(II) İYONLARININ ADSORPSİYONUNUN FİZİKOKİMYASAL OLARAK İNCELENMESİ	38
ÖZLEM GÜZEL	38
PETEK BALCI	38
ALİ KARA.....	38
FOTOKATALİTİK POLİ(ETİLEN GLİKOL DİMETAKRİLAT-2-VİNİL PİROLİDON)-TiO ₂ POLİMER SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN CR (VI) İYONLARININ ADSORPSİYONU.....	66
ZEYNEP TOPRAK.....	66
PETEK BALCI	66
ALİ KARA.....	66

MANYETİK-FOTOKATALİTİK ÖZELLİĞE SAHİP BARYUM FERRİT VE TİTANYUMDİOKSİT İÇEREN POLİ(ETİLENGLİKOLDİMETAKRİLAT- KO-VİNİLPIROLİDON) KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF MAVİ 222 BOYAR MADDESİNİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

**AYSU KARDELEN MAVİÇİÇEK¹
GÖZDE KOÇAK MUTLU²
ALİ KARA³**

Giriş

Sanayileşme ve kentleşmenin artmasıyla birlikte su kaynaklarında meydana gelen kirlilik, günümüzde çevresel sorunlar arasında öncelikli konular arasında yer almaktadır. Bu bağlamda,

¹ Lisans Öğrencisi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Orcid: 0009-0004-1164-2102

² Dr., BUTEKOM Bursa Teknoloji Koordinasyon ve Ar-Ge Merkezi, Ar-Ge ve Projeler, Orcid: 0000-0003-2771-8218

³ Prof. Dr., Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Orcid: 0000-0003-2457-6314

özellikle boyar maddelerden kaynaklanan kirlilik, ciddi bir çevresel tehdit olarak değerlendirilmektedir. Boyar maddelerin %15'ten fazlasının suya geçmesi, düşük konsantrasyonlarda dahi gözle görülebilir renklenmelere yol açmakta, bu durum ise güneş ışınlarının suyun alt katmanlarına ulaşmasını engelleyerek fotosentez faaliyetlerini sınırlamaktadır (Saeed, Nadeem, & Yousaf, 2015). Boyar maddeler, genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküller olarak tanımlanır. Bu bileşenlerden ilki, rengi oluşturan kromofor, diğeri ise boyayı yüzeye sabitleyen fonksiyonel gruptur (Kocaer & Alkan, 2002). Boyalar ve pigmentler; tekstil, kağıt, plastik, boyalar, kaplamalar, gıda, kozmetik, cam, otomotiv ve baskı mürekkepleri gibi pek çok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır (Gürses & ark., 2016). Literatürde, bu atıkların sucul canlılar üzerindeki toksik, genotoksik, mutajenik ve kanserojen etkileri detaylı bir şekilde raporlanmıştır (Saeed, Nadeem, & Yousaf, 2015). Küresel ölçekte her yıl yaklaşık 60.000 ton boya atığının çevreye bırakıldığı, bu atıkların yaklaşık %80'inin azo boyar maddelerden oluştuğu bildirilmektedir. Tekstil endüstrisi özelinde ise yıllık atık su miktarının yaklaşık 900 milyon ton olduğu belirtilmiştir (Şanlı & Demirhan, 2024). Boyar maddelerin çok farklı yapıda ve sayıda olmaları sebebiyle sınıflandırılması önemlidir. Boyalar, kompleks aromatik yapılar içeren sentetik kimyasallar olup; asidik, bazik, azo, diazo, dispers, metal kompleksli ve antrakinin bazlı türleri bulunmaktadır. Azo boyalar, dünya genelinde yaygın olarak kullanılan sentetik boyalar arasında yer alır ve toplam boya üretiminin %60-70'lik bir bölümü oluşturmaktadır. Bağırsak mikroorganizmaları ve enzimler tarafından çözülerek aromatik aminlere dönüşebilen bu boyalar hem insan sağlığı hem de çevre üzerinde olumsuz etkilemektedir (Yalçın & Kara, 2022). Toz veya macun şeklinde satışa sunulan bu boya bileşenleri, özellikle selülozik lifler ve pamuk üzerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyama işlemi sırasında genellikle 16-27°C (60-80°F) arasında

değişen sıcaklıklar tercih edilmektedir (Kulkarni & ark., 1985). Bu geniş kullanım alanları, boyar maddeleri çevresel kirliliğin başlıca kaynaklarından biri haline getirmektedir (İlhan & ark., 2008). Özellikle reaktif boyalar, selüloz esaslı materyallerin (örneğin pamuk, keten) yanı sıra, yün ve naylon gibi liflerin boyanmasında da kullanılmaktadır. Reaktif boyar maddeler, lif molekülleriyle kovalent bağlar oluşturarak isimlerini almaktadır. Bu boyar maddelerin molekülleri, karmaşık boyar madde moleküllerine kıyasla daha küçüktür ve uygulandıktan sonra boyanan tekstilin ayrılmaz bir parçası haline gelmektedir (Kulkarni & ark., 1985). Reaktif boyar maddeler, yüksek seviyede ıslak dayanıklılık sağlamasıyla bilinmekte ve bu özellikleri onları daha uygun maliyetli direkt boyar maddelerden üstün kılmaktadır (Benkhaya, El Harfi, & El Harfi, 2017). Reaktif boyar maddelerin avantajları arasında parlak renk seçenekleri, geniş renk yelpazesi ve koyu tonlar yer almakta olup, standart boyama ekipmanlarıyla kolayca uygulanabilen basitleştirilmiş boyama süreçleri sunmaktadır. Reaktif boyar maddelerin dezavantajları arasında ise çektirme işleminde anormal derecede yüksek tuz kullanımı yer almaktadır (Baburşah, 2004). Yün ve naylon gibi protein esaslı lifler için yapılan boyama işlemleri, genellikle hafif asidik koşullarda gerçekleştirilmektedir (İrfan & ark., 2014). Boyar maddelerin neden olduğu çevresel etkilerin azaltılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin seçiminde çevresel sürdürülebilirlik ve ekonomik uygunluk temel belirleyici faktörlerdir (Şanlı & Demirhan, 2024). Yaygın olarak kullanılan arıtma teknikleri arasında koagülasyon-flokülasyon, köpük flotasyonu, membran filtrasyonu, adsorpsiyon, biyolojik süreçler ve kimyasal işlemler bulunmaktadır (Ferreira & ark., 2019). Bu yöntemler arasında, adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyetli oluşu ve uygulama kolaylığı sayesinde dikkat çekmektedir. Ayrıca, farklı türde adsorbanların kullanılabilir olması, bu yöntemin esnekliğini ve

etkinliğini artırmaktadır (Şanlı & Demirhan, 2024). Adsorpsiyon sürecinde sıcaklık, zaman, konsantrasyon, pH ve polimer miktarı gibi parametrelerin etkileri analiz edilmekte ve adsorpsiyon kapasitesi belirli denklemler aracılığıyla hesaplanmaktadır. Geleneksel atık su arıtma yöntemleri çeşitli avantajlar sunmasına karşın, ikincil atık oluşumu gibi bazı olumsuzluklar da barındırmaktadır. Bu nedenle, daha etkili ve çevre dostu alternatif çözümlerin geliştirilmesi gerekliliği doğmuştur. Bu bağlamda, ileri oksidasyon süreçleri, geleneksel yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlarda önemli bir çözüm yolu olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemler arasında yer alan fotokatalitik dekolorizasyon, boyar madde gideriminde etkinliği ve ikincil kirlilik oluşturmaması nedeniyle dikkat çekmektedir. Fotokatalitik dekolorizasyon sürecinde, organik kirleticiler yarı iletken bir malzeme ve düşük enerjili UV ışığı yardımıyla zararsız inorganik moleküllere (örneğin CO_2 , H_2O , HCl) dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm, arıtım işlemi sonrasında ikincil kirleticilerin ortaya çıkmasını engelleyerek çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamaktadır. Kullanılacak fotokatalizörlerin toksik olmayan, çevreyle uyumlu ve ekonomik açıdan uygun özelliklere sahip olması büyük önem taşımaktadır. Yarı iletken materyaller, üstün fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri sayesinde fotokatalizör olarak yaygın şekilde tercih edilmektedir. Bu malzemeler; geniş yüzey alanı, gözenekli yapı ve etkili ışık absorpsiyonu gibi niteliklere sahiptir. Özellikle titanyum dioksit (TiO_2), yüksek fotokatalitik etkinliği, düşük maliyeti, kimyasal stabilitesi ve biyouyumluluğu sayesinde fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında en çok kullanılan fotokatalizörlerden biri olmuştur (Mutlu & ark., 2024). Ayrıca, asil veya geçiş metali katkılı TiO_2 bileşikleri, çeşitli fotokatalitik uygulamalar için sentezlenmiş ve bu katkılar sayesinde daha yüksek etkinlik sağlanmıştır. Son yıllarda ferrit bileşikleri, dar bant aralıkları nedeniyle dikkat çekmekte; yaygın bulunabilirlikleri ve manyetik özellikleri sayesinde reaksiyon

ortamından kolayca ayrılmaları sağlanmaktadır. Bu kapsamda, baryum ferrit, kararlı ve inert yapısıyla fotokatalitik uygulamalarda avantajlı bir seçenek olarak öne çıkmaktadır (Kuyumcu, 2017).

Sonuç olarak, adsorpsiyon yöntemi, **düşük maliyeti, çevre dostu yapısı ve sürdürülebilirliği destekleyen özellikleri** sayesinde atık su arıtımında etkili ve tercih edilen bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. **Fotokatalitik dekolorizasyon** ise, adsorpsiyon işleminden sonra ortamda kalan boyar madde moleküllerinin UV ışığı yardımıyla parçalanmasını sağlayarak **sinerjik bir etki yaratmakta** ve giderim verimliliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen **manyetik ve fotokatalitik özellik taşıyan BaFe-poli(etilen glikol dimetakrilat-ko-vinil pirolidon)-TiO₂ kompozit partiküller**, özellikle tekstil endüstrisine ait atık sularda bulunan boyar maddelerin giderilmesinde **potansiyel bir çözüm** olarak değerlendirilmektedir (Yalçın Turan, Kara & Tekin, 2024). Söz konusu kompozit partiküller, **süspansiyon polimerizasyonu** yöntemiyle sentezlenmiş olup, **Reaktif Mavi 222** boyar maddesinin sulu ortamdan **adsorpsiyon** ve **fotokatalitik dekolorizasyon** süreçleriyle giderilmesi detaylı şekilde incelenmiştir.

Polimerler

Polimerler, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarıyla birleşmesi sonucu oluşan büyük yapılı makromoleküllerdir. "Monomer" olarak sunulan bu küçük yapılar, uygun koşullar altında polimerizasyon reaksiyonlarına girerek kimyasal bağlar oluşturur ve polimer zincirlerini meydana getirir (Saçak, 2018). Bunun yanı sıra, polimerik yapıları bir arada tutan temel moleküller arası etkileşimler arasında hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimleri ve London kuvvetleri gibi bağlar bulunmaktadır. Polimerlerin dikkat çekici öğelerinden biri, büyük kapsamlı bileşenlerdir. Bu türden, "makromolekül" terimi, genellikle büyük veya uzun molekülleri

ifade eder. Ancak bazı bilim insanları bu iki kavram arasında bir ayrım yapmaktadır: Her polimer aynı zamanda bir makromolekül olarak kabul edilse de tüm makromoleküllerin polimerik özellikleri bulunmamaktadır (Hiemenz & Lodge, 2007).

Polimerizasyon Yöntemleri

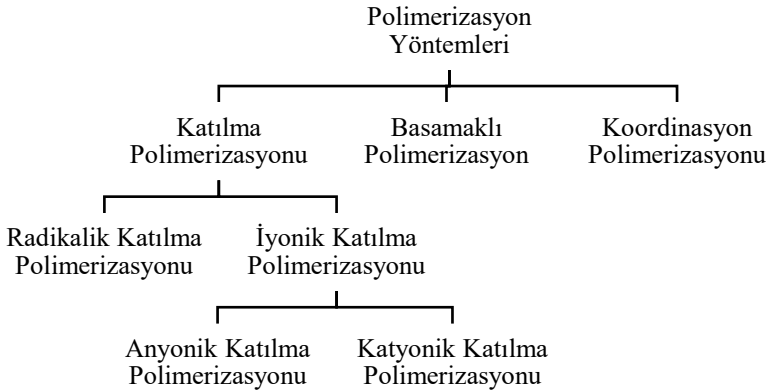
Polimerizasyon, monomer moleküllerinin kimyasal reaksiyonlar yoluyla polimerlere dönüşmesi sürecidir. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler, reaksiyon mekanizmalarına göre iki temel gruba ayrılmaktadır: basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) (Saçak, 2018).

Basamaklı polimerizasyon, birden fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla gerçekleşmektedir. Bu süreçte, monomerlerin fonksiyonel gruplarından su, alkol veya amonyak gibi düşük molekül ağırlıklı yan ürünler açığa çıkmaktadır. Polimerizasyon basamaklar hâlinde ve yavaş ilerleyen bir süreçtir. Monomerler, yalnızca birbirleriyle değil, aynı zamanda büyüyen polimer zincirinin ucundaki fonksiyonel gruplarla da reaksiyona girerek uzun zincirlerin oluşumuna katkıda bulunur. Reaksiyon mekanizması, monomerlerin ve uzayan polimer zincirinin uçlarındaki fonksiyonel grupların eşit reaktiviteye sahip olduğu varsayımına dayanarak açıklanmaktadır.

Katılma polimerizasyonu ise monomerlerin büyüyen polimer zincirine eklenmesiyle gerçekleşir ve başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Bu süreç, serbest radikaller, anyonik veya katyonik başlatıcılar gibi kimyasal bileşenlerle gerçekleşebileceği gibi, ışık ve ısı gibi dış etkenler tarafından da başlatılabilmektedir. Başlatıcı maddenin monomerle reaksiyona girmesi sonucunda aktif bir uç oluşur ve bu uca diğer monomerler hızla bağlanarak polimerizasyon devam etmektedir. Katılma polimerizasyonunun en önemli özelliği, polimer zincirinin çok kısa

sürede yüksek molekül ağırlıklarına ulaşmasıdır. Reaksiyon başladıktan kısa bir süre sonra ortamda yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşmakta ve monomer miktarı hızla azalmaktadır. Bu polimerizasyon mekanizması sonucunda herhangi bir ara ürün oluşmamaktadır (Yalçın, 2023).

Şekil 1 Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri (Saçak, 2018:7)



Kaynak: Saçak, M. (2018). Polimer kimyası. Gazi Kitabevi.

Polimerik Adsorbanlar

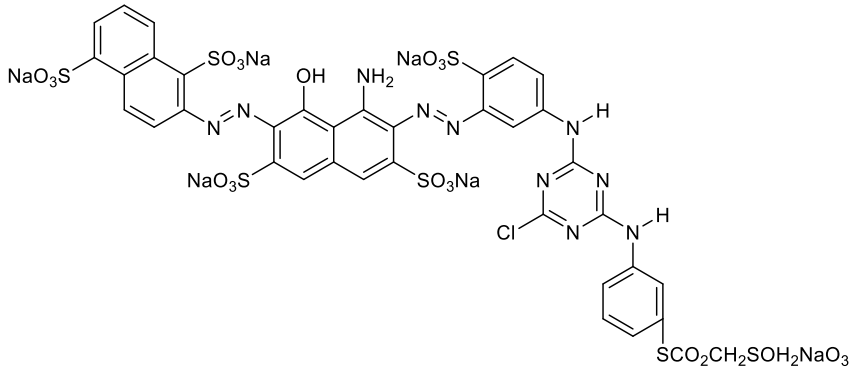
Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon verimini belirleyen en önemli faktör adsorbandır (Yalçın Turan, Kara, & Tekin, 2024). Polimerik adsorbanlar yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, geri dönüştürülebilir olmaları ve kimyasal yapılarından dolayı yüksek seçicilik özelliğine sahip olmaları gibi avantajlara sahiptir (Yousef, Qiblawey, & El-Naas, 2020). Doğal adsorbanlar ucuz ve kolay erişilebilir olsa da polimerik adsorbanlar daha çok tercih edilmektedir. Bunun nedeni, polimerik adsorbanların hedef adsorbatlara özel tasarlanabilmesi, yüksek mekanik dayanıklılığa ve kimyasal kararlılığa sahip olmasıdır. Ayrıca gözenek boyutları ayarlanabilir. Manyetik özellik eklenen polimerik adsorbanlar, uygun bir manyetik alan yardımıyla işlemi hızlandırır. Boyar

maddelere uyumlu adsorbanların kullanılması, adsorpsiyon verimini artırdığı için bu yöntem son yıllarda daha popüler hale gelmiştir (Ozel & Kara, 2018). Polimerik adsorbanlara örnek olarak iyon değiştirici reçineler, nano-manyetik polimerler, polisakkaritler, gözenekli organik polimerler verilebilir (Yalçın, 2023).

Reaktif Mavi 222

Reaktif Mavi 222 (RB 222), azo boyası sınıfında yer almakta olup, pamuk, ipek, yün, poliamid ve mürekkep gibi çeşitli tekstillerin boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisine ait atık sulardaki reaktif boyaların 5 ila 1500 mg/L arasında olduğu rapor edilmiştir. Reaktif Mavi 222'nin ışığa, ısıya, biyolojik bozunmaya ve oksitleyici maddelere karşı dayanıklı yapısı, bu boyanın atık sulardan uzaklaştırılmasını zorlaştıran temel sorunlardan biri olarak öne çıkmaktadır (Shokoohi, Godini, & Latifi, 2023).

Şekil 2 Reaktif Mavi 222 boyar maddesinin kimyasal yapısı (Sherin & ark., 2024:8)



Kaynak: Sherin, A., Munir, R., Mushtaq, N., Muneer, A., Ambreen, H., Younas, F., Farah, M. A., Elsadek, M. F., & Noreen, S. (2024). Reactive Blue MEBF 222 dye and textile wastewater treatment using metal-doped cobalt and nickel perovskites by batch and column adsorption process. Environmental Monitoring and Assessment, 196(927). <https://doi.org/10.1007/s10661-024-13035-w>

Atık Su Arıtım Yöntemleri

Atıksulardan renk gideriminde yaygın olarak kullanılan prosesler üç sınıfa ayrılabilir. Bunlar; fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilmektedir (Namal, 2017).

1. **Fiziksel Yöntemler:** Fiziksel yöntemlerden biri olan adsorpsiyon, son yıllarda kararlı kirleticilerin giderilmesindeki etkinliği nedeniyle ilgi görmektedir ve ekonomik olarak uygun bir yöntem olup yüksek kaliteli ürün oluşumu sağlamaktadır (Kocaer & Alkan, 2002). Atıksulardan renk giderimi için adsorpsiyon, biyolojik olarak parçalanamayan organik boyar maddeleri etkili bir şekilde uzaklaştıran bir yöntemdir. Adsorpsiyonun temel prensibi, boyaların adsorbanla olan afinitesine dayanmaktadır (Namal, 2017). Membran filtrasyon yöntemi, boyaların arıtılması, konsantre edilmesi ve atıksulardan ayrılması için kullanılmaktadır. Bu yöntem, sıcaklık, kimyasal çevre ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençlidir. Ters osmoz membranları ise çoğu iyonik bileşik için yüksek verimlilik sağlamaktadır (Kocaer & Alkan, 2002). Boyalar, iyon değiştirici reçinelerle hem kationik hem de anyonik formlarda olduğu için bu yöntemle giderilebilmektedir. Atıksular bu reçinelerden geçerek temizlenmektedir (Namal, 2017).
2. **Kimyasal Yöntemler:** Tekstil atıksularının arıtılmasında en yaygın kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon, kimyasal çöktürme ve flokülasyondur. Oksidasyon, boya moleküllerini parçalayarak atıksudaki renkleri giderir ve uygulaması basittir (Kocaer & Alkan, 2002). Kimyasal koagülasyon, atıksu arıtımında farklı aşamalarda kullanılmaktadır. Bu yöntemle askıda katı maddeler,

yağlar, renkler ve organik bileşikler arıtılmaktadır. Kimyasal çöktürme süreci, hızlı karıştırma ve çökeltme adımlarını içerir ve genellikle Ca(OH)_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gibi maddelerle yapılmaktadır (Baburşah, 2004).

3. Biyolojik Yöntemler: Biyolojik aktif çamur arıtma sistemleri, günümüzde en yaygın kullanılan atıksu arıtma yöntemlerinden biridir. Ayrıca, damlatmalı filtreler ve döner diskler gibi sistemler de tekstil atıksularının arıtımında giderek daha fazla tercih edilmektedir. Bu sistemlerin, aktif çamur sistemine göre daha düşük alan ve enerji gereksinimleri, önemli bir avantaj sağlamaktadır (Baburşah, 2004).

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katkı maddelerinin temas ettiği gaz veya çözelti içerisinde bulunan molekülleri yüzeylerine çekebilme yeteneğini ifade etmektedir. Bu amaçla kullanılan katı maddeler "adsorban" olarak sınıflandırılmakta ve çözünmüş maddeleri adsorbe etmeye yarar. Parçacıklar halinde yüzeye tutunan maddeler ise "adsorbat" olarak sınıflandırılmaktadır (Yalçın, 2023). Bu süreçte kullanılan katı malzemeler, geniş iç yüzey alanına sahip gözenekli bir yapıdan oluşmaktadır (Yousef, Qiblawey, & El-Naas, 2020). Adsorpsiyon, adsorbe edilen maddenin yüzeyde tutunmasını sağlayan kuvvetin çeşidine göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Yalçın, 2023). Adsorpsiyon, basit tasarım ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle boyaların giderilmesinde tercih edilen uygulamalardan biridir. Bu teknik, su ve atık sulardan organik oluşumlar veya ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kaplan, Kara, & Eren, 2019).

Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

- Adsorban Partikül Boyutunun ve Yüzey Alanının Etkisi: Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir katı adsorbent, geniş yüzey alanı ile 2–50 nm aralığında gözenek boyutuna sahip, uygun bir iç gözenek yapısı sunmalıdır. (Yousef, Qiblawey, & El-Naas, 2020). Adsorban yüzeyinin gözenekliliği arttıkça, yüzey alanı da artmaktadır. Bu durum, adsorpsiyonun gerçekleşebileceği aktif bölgelerin sayısını artırmaktadır ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi yükselmektedir (Yalçın, 2023).
- Sıcaklık Etkisi: Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarının artması, adsorbanın gözenekli yapısına bağlıdır. Başlangıçta az miktarda tutulan boyarmadde molekülleri, sıcaklık yükseldikçe gözeneklerin içine daha fazla nüfuz etmektedir. Ayrıca, reaktif boyar maddelerin yüksek sıcaklıklarda daha iyi çözünmesi de adsorpsiyon oranını artırabilmektedir (Ozel & Kara, 2018). Adsorpsiyon süreçlerinde sıcaklık, iki ana etkiye sahiptir. Sıcaklık artışı, çözeltinin viskozitesinin azalmasıyla birlikte adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine nüfuz etme hızını artırmaktadır. Aynı zamanda, belirli bir adsorbat için adsorbanın denge kapasitesini de değiştirebilmektedir. Bu nedenle sıcaklık, adsorpsiyon verimliliği üzerinde önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir (İlhan & ark., 2008).
- pH Etkisi: Farklı adsorbanların adsorplama kapasitesini etkileyen önemli bir faktör çözelti pH'ıdır. Farklı adsorbanlar çözelti ortamında farklı davranışlara sahiptir ve bu nedenle, bu tür çözeltilerden adsorbatı uzaklaştırmadaki etkinlikleri farklıdır. Bir çözeltinin

pH'ındaki bir değişiklik yalnızca protonlanma derecesini değil aynı zamanda türleşme ve çökelme gibi metal kimyasını ve adsorbanların yüzey özelliklerini (yük ve fonksiyonel gruplar) de etkilemektedir.

- Temas Süresinin Etkisi: Adsorpsiyon süresi, bir teknolojinin uygunluğunun belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Eğer bir adsorblama çözeltilerinin ayrıştırılması için kullanılan arıtma teknolojileri hem uygun hem de ekonomik açıdan sürdürülebilir ise, bu ürünlerinde dengeye ulaşma süresi kısa olmalı ve adsorpsiyon oranı yüksek olmalıdır. Temas süresinin değişmesi, atık suların optimum absorblama verimliliğinde değişikliğe neden olmaktadır.
- Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi: Bu, bir başka önemli parametredir. Her adsorbanın adsorblama kapasitesi, adsorbat ve adsorban arasındaki olası mevcut ilişkiye büyük ölçüde bağlıdır. Sırayla çözeltideki adsorbatın ilk konsantrasyonuna ve mevcut bölgelere veya adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon gözeneklerine bağlıdır. Adsorbanların çoğunun, muhtemelen yüksek başlangıç konsantrasyonunda kütle transferi için itici kuvvetin artmasının bir sonucu olarak, adsorpsiyon kapasiteleri artarken giderme yüzdesi azalmaktadır, bu da adsorban yüzeyinin doymuş olmasına bağlanabilmektedir (Olatunji & ark., 2015).

İleri Oksidasyon Yöntemleri

İleri oksidasyon yöntemleri, kimyasal yöntemler içinde kolay uygulanabilirliği sebebiyle yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemleridir. Kimyasal oksidasyon sonucu boyar madde molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar maddeler uzaklaştırılmaktadır (Kocaer & Alkan, 2002). Bu yöntemler arasında

H₂O₂-Fe(II) tuzları (Fenton ayıracı), ozonlama, sodyum hipoklorit (NaOCl), elektrokimyasal yöntem ve fotokimyasal yöntemler bulunmaktadır.

Fotokimyasal yöntem-fotokataliz

Fotokataliz, sulu çözeltilerde boyar maddelerin giderilmesi amacıyla oldukça dikkat çeken bir yöntem haline gelmiştir. Bununla birlikte, adsorpsiyon işlemi, tasarımının basit olması, yüksek verimlilik sunması ve farklı adsorbanların kolaylıkla temin edilebilmesi nedeniyle bu alanda tercih edilen etkili yöntemlerden biridir. Literatürdeki çalışmalar, boyar maddelerin fotokatalizör yüzeyine adsorbe olmasının başarılı bir fotokatalitik bozunma süreci için kritik bir öneme sahip olduğunu vurgulamaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon ve fotokatalitik bozunma süreçlerinin bir arada kullanılması, araştırmacılar tarafından ilgiyle ele alınmıştır. Bu süreçte ilk olarak, boyar maddeler atık su içerisinden adsorbanlara bağlanır; ardından, adsorbe edilen bu boyalar fotokatalitik bozunma mekanizmalarıyla ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Bu bağlamda, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip etkili adsorbanların tercih edilmesi, fotokatalitik bozunma verimliliğini artırmada oldukça önemlidir. Çeşitli yarı iletken malzemeler (örneğin TiO₂, CdS, ZnS, Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃, ZrO₂ ve SiO₂) katyonik ve anyonik boyaların sudan uzaklaştırılması için fotokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemeler arasında özellikle titanyum dioksit (TiO₂), toksik olmaması, asidik ve bazik ortamlar karşısında kararlılığını koruması, ekonomik olması, yüksek fotokatalitik stabiliteye sahip olması ve yeniden kullanılabilir özellikler göstermesi nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Bununla birlikte, TiO₂'nin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Örneğin, geniş bir bant aralığına (3,2 eV) sahip olması ve güneş ışığını ya da görünür ışığı düşük düzeyde adsorbe etmesi, kullanımını kısıtlayabilmektedir. Ayrıca, TiO₂ genellikle küçük parçacık boyutlarına sahip olup

çoğunlukla süspansiyon formunda kullanılmaktadır (Kara, Alan, & Tekin, 2024).

Materyal ve Yöntem

Materyal	Görevi
Reaktif Mavi 222	boyar madde-adsorbat
Baryum Ferrit	manyetik özellik için
Titanyum Dioksit	fotokatalist
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	çapraz bağlayıcı
Vinil Prolidon	monomer

Yöntem

BaFe-Poli(EtilenGlikolDimetakrilat-ko VinilProlidon)-TiO₂ Sentezi

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) en güncel kullanılan çapraz bağlayıcıdır. BaFe-poli(Etilen Glikol Dimetakrilat-ko-Vinil Prolidon)-TiO₂ kopolimerinin sentezlenmesinde, süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile fonksiyonel monomer olarak vinil pirolidon, çapraz bağlayıcı olarak EGDMA kullanılmaktadır (Yalçın Turan, Kara, & Tekin, 2024). Polimer partiküllerinin istenen özelliklerde olması için reaksiyon koşullarının özenle ayarlanması büyük önem taşımaktadır. Karıştırma hızı ve polimerizasyon sıcaklığı, partikül boyutunu belirleyen başlıca faktörlerdir. Karıştırma hızı arttıkça partikül boyutu küçülür, bu yüzden karıştırma hızı genellikle 200-800 rpm aralığındadır. Bu aralık dışındaki hızlar, partiküllerin yüzey kalitesini olumsuz etkileyebilmekte ve istikrarsız yapılar oluşmasına neden olabilmektedir. Benzer şekilde, polimerizasyon sıcaklığı da partikül boyutuyla ters orantılıdır; daha yüksek sıcaklıklarda daha küçük partiküller elde edilmektedir. Polimerizasyon işlemi başlatıcının türüne bağlı olarak 40-90°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon süresi, partikül boyutunu belirgin bir şekilde etkilememektedir (Yalçın, 2023).

Adsorpsiyon Parametrelerinin İncelenmesi

Sentezlenen polimerik partiküller ile sulu çözeltiden Reaktif Mavi 222 boyar maddesinin adsorpsiyonuna etki eden pH, polimer miktarı, sıcaklık-zaman ve konsantrasyon parametreleri incelenmiştir. Bütün deneysel çalışmalar aynı koşullarda ve karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Bütün denemeler sonucunda çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiş ve adsorpsiyon kapasitesi aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

q_e = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_0 = İlk boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (mL)

m = Polimer miktarı (g)

pH etkisi

pH, karışık sistemlerin adsorpsiyon davranışını etkileyen başlıca faktörlerden biridir. Çözelti pH'ı adsorbanın yüzey bağlanma yerlerini etkiler. Çözeltinin pH'ının, Reaktif Mavi 222'nin polimer partiküllerinin yüzeylerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 2 ile 8 arasında değişen farklı pH değerlerinde değerlendirilmiştir (Ahmadi, Davar, & Manbohi, 2016). Bundan dolayı Reaktif Mavi 222 boyar maddesinin polimer partikülleri üzerine adsorpsiyonun pH etkisini incelemek için öncelikle pH 2, 4, 6, 8'de Şekil 3'te gösterilen pH suları hazırlanmıştır.

Şekil 3 pH sularının hazırlanması



pH ayarlaması için 1M NaOH ve HCL çözeltileri kullanılmıştır. Her bir pH değeri için, 500 mg/L konsantrasyonunda Reaktif Mavi 222 stok boyar madde çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler Şekil 4’te sunulmuştur.

Şekil 4 Stok boyar madde çözeltileri



Hazırlanan stok boyar madde çözeltilerinden seyreltme yapılarak her pH değeri için 10-50 mg/L konsantrasyonlarında Şekil 5'te gösterilen çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden Reaktif Mavi 222 boyar maddesi için UV-Vis spektrofotometre ile dalga boyu taraması yapılmıştır ve absorpsiyonun maksimum olduğu dalga boyu $\lambda_{\max}$ = 614 nm olarak belirlenmiştir. Bütün deneysel çalışmalar belirlenen dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin UV-Vis spektrofotometre de ölçümleri alınarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

Şekil 5 pH 2 kalibrasyon çözeltileri



Deneyler esnasında sıcaklık, zaman ve polimer miktarı parametreleri sabit tutulmuştur. Viallere her bir pH değeri için 0,01 gram polimer partikülleri eklenip üzerine 10 mL 50 mg/L'lik boyar madde çözeltilerinden eklenmiştir. Adsorpsiyon 24 saat boyunca karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve % giderim miktarı hesaplanarak maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değeri belirlenmiştir.

Polimer miktarı etkisi

Reaktif Mavi 222 boyar maddesinin adsorpsiyonuna yönelik çalışmalarda, adsorban olarak kullanılan farklı miktarlardaki BaFe-poli(EGDMA-ko-vinilpirolidon)-TiO₂ polimer matrisli kompozit partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Reaktif Mavi 222 boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiş ve pH 2’de sabit tutulmuştur. Adsorban miktarları sırasıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 mg olarak kullanılmış; çözeltiler karanlık ortamda 24 saat süreyle bekletilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda, çözeltide kalan boyar madde miktarı UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edilerek, adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

Sıcaklık-zaman etkisi

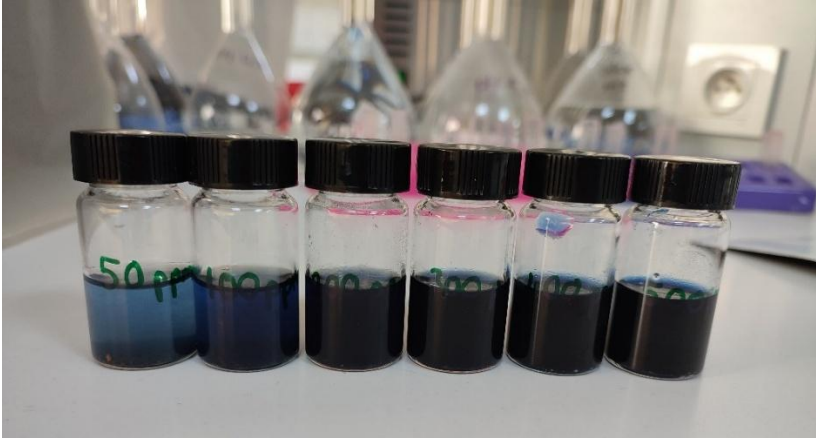
Sıcaklık etkisini araştırmak için, Reaktif Mavi 222 boyar maddesinin üzerindeki polimer partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi, 4, 25, 45 ve 65 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Sıcaklık etkisinin araştırılmasında polimer miktarı, boyar madde konsantrasyonu ve pH değerleri sabit tutulmuştur. Her bir sıcaklık koşulu için hazırlanmış viallere, 0,01 g polimer ilave edilmiş ve ardından her birine 10 mL, 50 mg/L konsantrasyonundaki boyar madde çözeltisi eklenmiştir. İlk bir saat her on dakikada bir, sonraki beş saat ise saat başı olacak şekilde UV-Vis spektrofotometrede ölçümler alınmıştır. Adsorpsiyon sonunda her sıcaklık parametresi için adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

Konsantrasyon etkisi

RB 222 boyar maddesinin adsorpsiyonuna, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla sırasıyla 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Deney süresince sıcaklık, pH ve adsorban miktarı sabit tutulmuştur. Her bir vial içerisine 0,01 g polimer eklenmiş,

ardından ilgili konsantrasyondaki boyar madde çözeltisinden 10 mL ilave edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi amacıyla vialler 24 saat boyunca karanlık ortamda bekletilmiştir. Şekil 6'da adsorpsiyon öncesine ait boyar madde çözeltileri görsel olarak sunulmuştur. Deney sonunda, çözeltilerde kalan boyar madde miktarı UV-Vis spektrofotometre ile belirlenmiş ve böylece adsorpsiyonun maksimum gerçekleştiği konsantrasyon tespit edilmiştir.

Şekil 6 Konsantrasyon etkisi için adsorpsiyondan önce çözeltiler



Dekolorizasyon Parametrelerinin İncelenmesi

Sulu çözeltiden polimer partikülleri ile Reaktif Mavi 222 boyar maddesinin fotokatalitik renk giderimi için boyar madde konsantrasyonu ve polimer miktarı parametreleri incelenmiştir. Tüm çalışmalar 366 nm UV kabininin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik dekolozasyon deneylerinde çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmekte ve % giderim oranları aşağıda verilen formülle hesaplanmaktadır (Mutlu & ark., 2024).

$$R\% = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

C_0 = İlk Boyarmadde Konsantrasyonu (mg/L)

C_1 = Çözeltide kalan Boyarmadde Konsantrasyonu (mg/L)

Konsantrasyon etkisi

RB 222 boyar maddesinin polimer partikülleri ile fotokatalitik dekolorizasyonu üzerine boyar madde konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır. 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/L boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Viallere 0,01 g polimer eklenip üzerine 10 ml hazırlanan çözeltilerden ilave edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşana kadar bir gece karanlık ortamda bekletilmiştir. Daha sonra çözeltiler 366 nm UV ışığı altında 6 saat bekletilmiş ve % giderim değerleri hesaplanmıştır.

Polimer miktarı etkisi

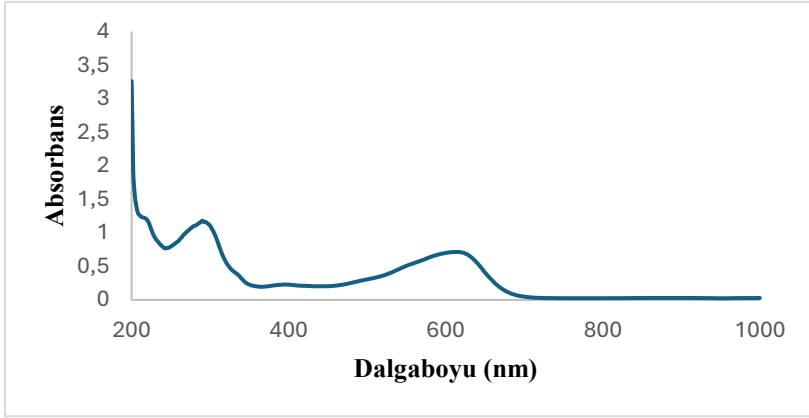
RB222 boyar maddesinin fotokatalitik dekolorizasyonu üzerine polimer miktarı etkisi araştırılmıştır. 10, 20, 30, 40 ve 50 mg polimer içeren viallere pH 2'de 50 mg/L boyar madde çözeltilerden eklenip önce maksimum adsorpsiyona ulaşana kadar bir gece karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra çözeltiler 366 nm UV ışığı altında 6 saat bekletilmiştir. 6 saat sonunda UV-Vis spektrofotometresi ile çözeltide kalan boyarmadde miktarı belirlenmiştir ve % giderim miktarları hesaplanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Adsorpsiyon Parametreleri

RB222 boyar maddesinin dalga boyu taraması 200 ile 800 nm aralığında UV-Vis spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu $\lambda_{max} = 614$ nm olarak belirlenmiş ve Şekil 7'de dalga boyu absorbans grafiği verilmiştir. Tüm deneysel çalışmalar belirlenen dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

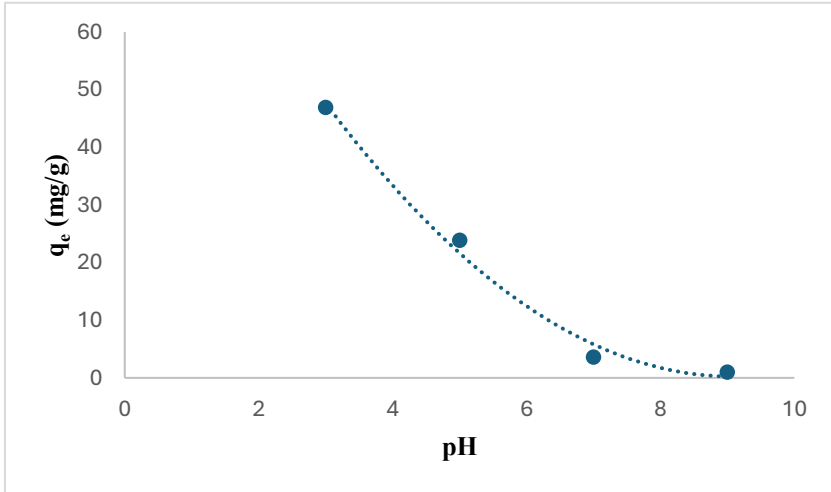
Şekil 7 RB 222 boyar maddesinin maksimum dalga boyu grafiği



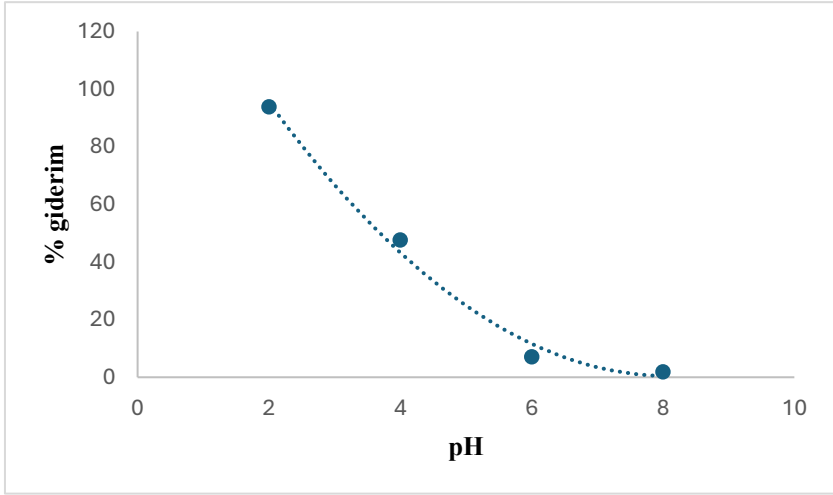
pH etkisi

2, 4, 6, 8 pH değerlerinde incelenen adsorpsiyon sonuçları Şekil 8 ve Şekil 9’da sunulmuştur.

Şekil 8 RB 222 boyar madde adsorpsiyonuna pH etkisi



Şekil 9 pH değerine göre adsorplanan boyar madde miktarı



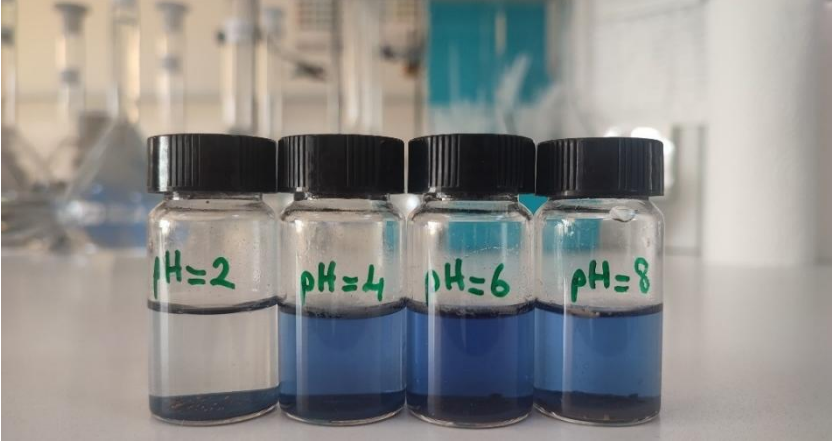
Sonuçlar, boyar maddenin polimer partikülleri üzerine adsorpsiyonunun azalan pH ile arttığını göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim sonuçları Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1 Adsorpsiyon sonunda elde edilen veriler

pH değeri	C ₀	abs değeri (24 saat sonra)	C _{son}	Polimer miktarı	q _e	C ₀ -C _{son}	%giderim
2	50	0,047	0,81	0,01	49,19277	49,19277	98,38554
4	50	0,461	26,12698	0,01	23,87302	23,87302	47,74603
6	50	0,673	46,4	0,01	3,6	3,6	7,2
8	50	0,449	49,0241	0,01	0,975904	0,975904	1,951807

Gerçekleştirilen deneyler ve hesaplamalar sonucunda Şekil 10’da görüldüğü üzere maksimum adsorpsiyonun %98 verimle en asidik değer olan pH 2’de gerçekleştiği belirlenmiştir.

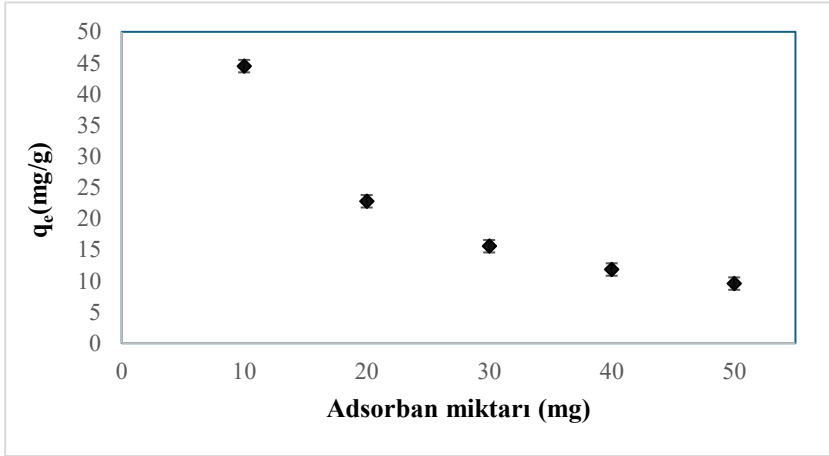
Şekil 10 Adsorpsiyon sonunda çözeltiler



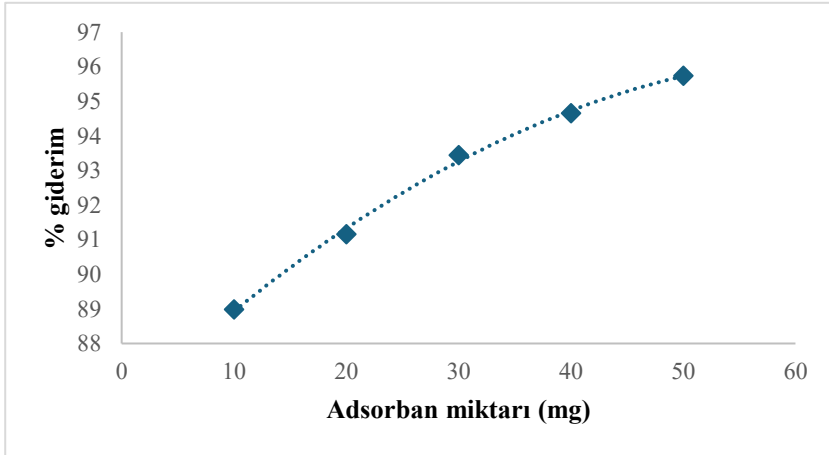
Polimer miktarı etkisi

Şekil 12’de RB 222’nin BaFe-poli(EGDMA-ko-Vinil Pirolidon) TiO₂ polimer matris kompozit yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon etkisini göstermektedir. Artan polimer miktarına bağlı olarak, adsorbe edilen boyar madde miktarı da artmıştır. Bununla birlikte, birim adsorban başına adsorbe edilen boyar madde miktarı, yani adsorpsiyon kapasitesi de Şekil 11’de gösterildiği üzere azalmıştır. Sonuç olarak, adsorban miktarındaki artışa bağlı olarak adsorbe edilen boyar madde miktarı da artmıştır. Bu, adsorban miktarı arttıkça aktif yüzey alanındaki bir artışla ilişkilendirilir (Mutlu & ark., 2024).

Şekil 11 RB 222 boyar madde adsorpsiyonuna polimer miktarı etkisi



Şekil 12 Polimer miktarına göre adsorplanan boyar madde miktarı



Sıcaklık-zaman etkisi

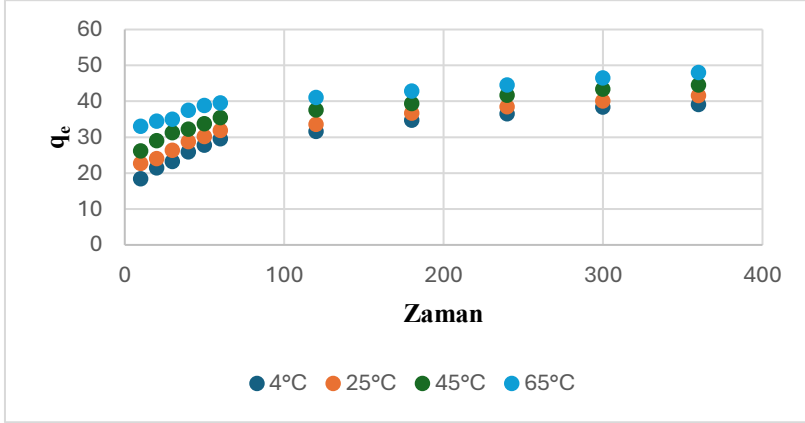
Sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerinde iki ana etkisi vardır. Artan sıcaklığın, çözelti viskozitesinin azalmasının bir sonucu olarak gözenekler içindeki adsorbat moleküllerinin difüzyon hızını arttırdığı ve ayrıca belirli bir adsorbat için adsorbanın denge

kapasitesini değiştireceği bilinmektedir (İlhan & ark., 2008). Tablo 2’de sıcaklık ve zamana bağlı hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri verilmiştir. Sıcaklığın 4°C’den 25, 45 ve 65°C'ye yükselmesi, sabit pH koşulları altında boyar madde molekülleri için şekil 13’te görüldüğü üzere adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa yol açmıştır. Her sıcaklık parametresi için hesaplanan veriler aşağıdaki tablo da gösterilmiştir.

Tablo 2 Belirlenen sıcaklıklarda zamana bağlı adsorpsiyon kapasiteleri

Süre (dk)	4	25	45	65
	qe	qe	qe	qe
10	18,46988	22,74699	26,24096	33,04819
20	21,54217	24,07229	29,07229	34,55422
30	23,28916	26,36145	31,3012	35,03614
40	26	28,83133	32,3253	37,50602
50	27,86747	30,27711	33,77108	38,89157
60	29,61446	31,90361	35,51807	39,55422
120	31,66265	33,59036	37,62651	41,12048
180	34,79518	36,78313	39,43373	42,86747
240	36,54217	38,53012	41,72289	44,55422
300	38,46988	40,09639	43,40964	46,54217
360	39,19277	41,66265	44,61446	48,04819

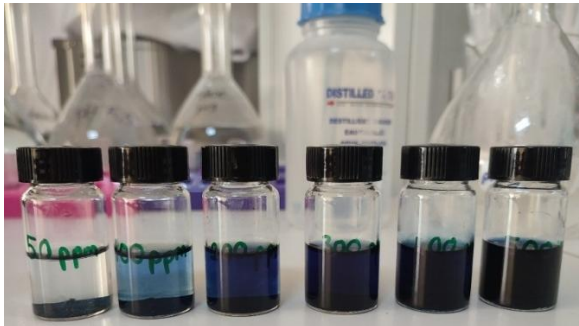
Şekil 13 RB 222 boyar madde adsorpsiyonuna sıcaklık-zaman etkisi



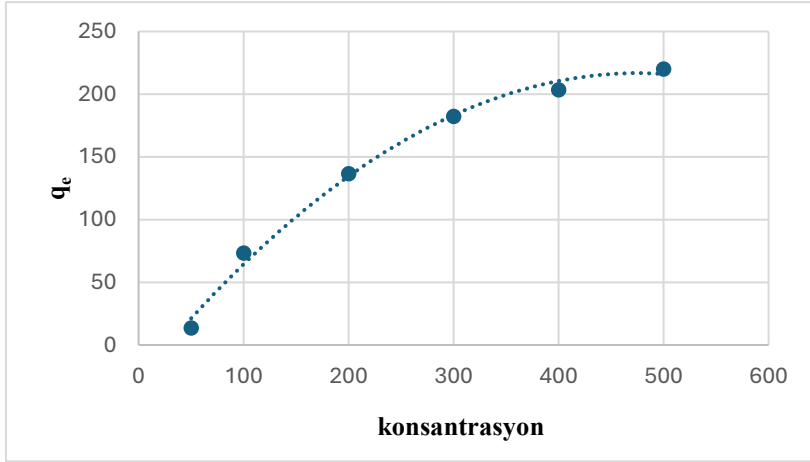
Konsantrasyon etkisi

Boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. 24 saat boyunca karanlıkta bekletilen çözeltilerin UV-Vis ile ölçümleri alınmış ve hesaplamalar yapılmıştır. Konsantrasyonun adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi Şekil 15'te sunulmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi, boyar maddenin polimerdeki aktif gözeneklere hızlı bir şekilde adsorbe olması ile açıklanan düşük boyar madde konsantrasyonlarında hızla artmaktadır (Yalçın, 2023:61). Bu nedenle Şekil 14'te de görüldüğü üzere en iyi adsorpsiyon etkinliği 50 mg/L konsantrasyonda görülmüştür.

Şekil 14 Konsantrasyon etkisi için adsorpsiyondan sonra çözeltiler



Şekil 15 RB 222 boyar madde adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi

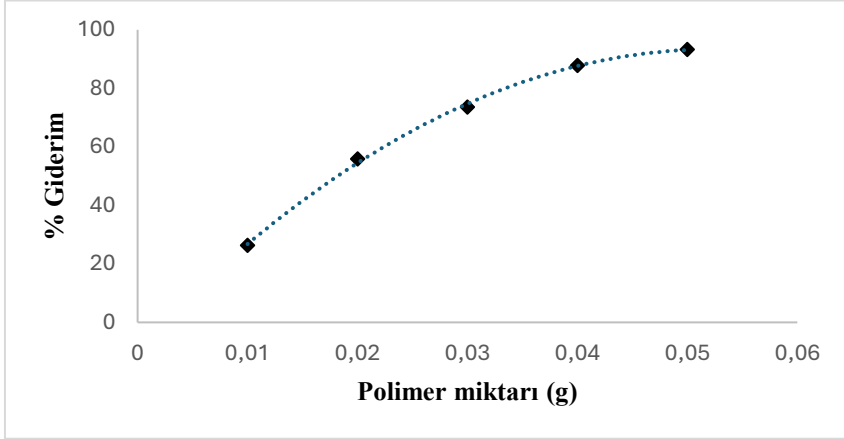


Dekolorizasyon Parametreleri

Polimer miktarı etkisi

Şekil 16'daki grafiğe göre, adsorban miktarı arttıkça renk giderim yüzdesi artma eğilimindedir. Bu durumun nedeni ise gelen fotonların daha fazla yüzeyle karşılaşması ve radikal grupların oluşması ile açıklanabilmektedir (Yalçın, 2023). Adsorban miktarındaki artış, fotokatalizör miktarında bir artış anlamına gelmektedir. Fotokatalizör dozu arttıkça fotonlar daha geniş bir yüzey alanı ile karşılaşmaktadır. (Mutlu & ark., 2024).

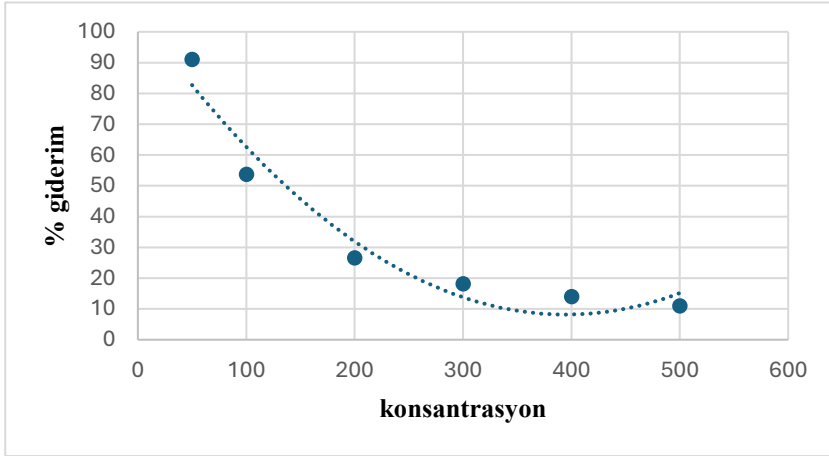
Şekil 16 RB 222 boyar madde dekolorizasyonuna polimer miktarı etkisi



Konsantrasyon etkisi

Boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik dekolorizasyon üzerindeki etkisi, diğer tüm parametreler sabit tutularak araştırılmıştır. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça uzaklaştırma yüzdesinin azaldığı Şekil 17’de görülmektedir. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça fotonların çözelti içinde aldığı yol azalmakta, dolayısıyla fotokatalizörün foton adsorpsiyon miktarı da azalmaktadır. Böylece, boyar madde bozulmasına neden olan daha az serbest radikal oluşmaktadır (Mutlu & ark., 2024).

Şekil 17 RB 222 boyar madde dekolorizasyonuna konsantrasyon etkisi



Sonuç

Sentezlenen polimer partikülleri RB222 boyar maddesinin adsorpsiyonu ve fotokatalitik dekolorizasyon çalışmaları için kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolorizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar şöyledir:

- RB222 boyar maddesinin dalga boyu taraması yapılmış ve en yüksek absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu $\lambda_{\max} = 614 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir.
- En yüksek adsorpsiyon kapasitesi polimer partikülleri için pH 2'de gerçekleşmiştir. Bu durum, pH 2'de H^+ iyonlarının konsantrasyonunun en yüksek seviyeye ulaşmasından kaynaklanmaktadır.
- Polimer miktarının artmasıyla birlikte adsorplanan boyar madde miktarının arttığı, ancak adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. 50 mg polimer miktarında, en yüksek giderim %95'te elde edilmiştir.

- Sıcaklık ve zamanın adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelendiğinde, 65 °C sıcaklıkta 360 dakikanın sonunda polimer partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi 48 mg/g olarak hesaplanmıştır.
- Adsorpsiyon kapasitesi, düşük boyar madde konsantrasyonlarında hızla artması nedeniyle en iyi adsorpsiyon etkinliği 50 mg/L konsantrasyonda görülmüştür.
- Polimer miktarının (fotokatalist miktarının) artmasıyla renk giderim yüzdesi artmış olup 50 mg polimer miktarında giderim miktarı %93 hesaplanmıştır.
- Dekolorizasyon çalışmaları neticesinde 50 mg/L RB222 konsantrasyonunda polimer partiküllerinin giderim yüzdesi %91 olarak hesaplanmıştır.

Kaynakça

Ahmadi, S. H., Davar, P., & Manbohi, A. (2016). Adsorptive removal of reactive orange 122 from aqueous solutions by ionic liquid coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent. *Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran*, <https://doi.org/10.1021-9986/16/1/63>

Benkhaya, S., El Harfi, S., & El Harfi, A. (2017). Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3(3), 311–320.

Baburşah, S. (2004). *Tekstil endüstrisi atıksularının geri kazanımı ve yeniden kullanılması* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ferreira, S. A. D., Donadia, J. F., Gonçalves, G. R., Teixeira, A. L., Freitas, M. B. J. G., Fernandes, A. A. R., & Lelis, M. F. F. (2019). Photocatalytic performance of granite waste in the decolorization and degradation of Reactive Orange 122. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), Article 103144. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103144>

Gürses, A., Açıkyıldız, M., Günes, K., & Gürses, M. S. (2016). Classification of dye and pigments. In *Dyes and pigments* (Chapter 3). *SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_3

Hiemenz, P. C., & Lodge, T. P. (2007). *Polymer Chemistry* (2nd ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group

Irfan, M., Usman, M., Mansha, A., Rasool, N., Ibrahim, M., Rana, U. A., Siddiq, M., Zia-Ul-Haq, M., Jaafar, H. Z. E., & Khan, S. U. (2014). Thermodynamic and spectroscopic investigation of interactions between Reactive Red 223 and Reactive Orange 122 anionic dyes and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)

cationic surfactant in aqueous solution. *The Scientific World Journal*, 2014, Article 540975. <https://doi.org/10.1155/2014/540975>

İlhan, S., Filik İçsen, C., Caner, N., & Kıran, İ. (2008). Biosorption potential of dried *Penicillium restrictum* for Reactive Orange 122: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83(5), 569–575. <https://doi.org/10.1002/jctb.1836>

Kaplan, B. E., Kara, A., & Eren, H. A. (2019). Temperature effects on the adsorption with microbeads in reactive black 5 m-poly (EGDMA-VIM). *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 2(1), 5–11. <https://dergipark.org.tr/jphcfum>

Kara, A., Alan, A., & Tekin, N. (2024). The removal of acid violet 7 from aqueous solutions by photocatalytic-poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-4-vinylpyridine)-titanium dioxide nanocomposite beads: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 37(1).

Kocaer, F. O., & Alkan, U. (2002). Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 45-52.

Kulkarni, S. V., Blackwell, C. D., Blackard, A. L., Stackhouse, C. W., & Alexander, M. W. (1985). *Textile dyes and dyeing equipment: Classification, properties, and environmental aspects* (EPA/600/S2-85/010). United States Environmental Protection Agency, Research and Development, Air and Energy Engineering Research Laboratory.

Kuyumcu, Ö. K. (2017). Barium ferrites loaded TiO₂ usage in photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light. *Hacettepe Journal of Biology & Chemistry*, 45(3), 385–393. <https://doi.org/10.15671/HJBC.2018.179>

Mutlu, G. K., Kara, A., Tekin, N., & Demirel, S. (2024). Synthesis and characterization of 1-vinyl-1,2,4-triazole, m-poly(EGDMA-VTA)-TiO₂ polymer composite particles and the using of Reactive Orange 16 dye in adsorption and photocatalytic decolorization. *Colloid and Polymer Science*, 302(623–642). <https://doi.org/10.1007/s00396-023-05213-y>

Namal, O. Ö. (2017). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan proseslerin araştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(ICOCEE 2017 Özel Sayı), 388-396. <https://doi.org/10.17100/nevbiltek.322169>

Olatunji, M. A., Khandaker, M. U., Mahmud, H. N. M. E., & Amin, Y. M. (2015). Influence of adsorption parameters on cesium uptake from aqueous solutions: A brief review. *Applied Radiation Laboratory, Department of Physics, University of Malaya*. RSC Advance.

Ozel, S., & Kara, A. (2018). Manyetik ve fotokatalitik özelliği olan poli-fonksiyonel mikrokürelere sentetik reaktif mavi 221 (RB221) boyarmaddesinin adsorpsiyonu ve fizikokimyasal parametrelerin incelenmesi. *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, 1(2), 84–95.

Saçak, M. (2018). Polimer kimyası. Gazi Kitabevi.

Saeed, M., Nadeem, R., & Yousaf, M. (2015). Removal of industrial pollutant (Reactive Orange 122 dye) using environment-friendly sorbent *Trapa bispinosa's* peel and fruit. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(4), 1223–1234. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0492-9>

Shokoohi, R., Godini, K., & Latifi, Z. (2023). Catalytic oxidation of reactive blue 222 dye using peroxymonosulfate activated by Mn₃O₄: Parameter optimization using response surface

methodology. *Inorganic Chemistry Communications*, 149, 110400.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110400>

Şanlı, G. T., & Demirhan, E. (2024). Preparation and characterization of chitosan/zeolite composites for Reactive Orange 122 dye removal from aqueous media: Isotherm and kinetic studies. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
<https://doi.org/10.1007/s13399-024-05284-z>

Yalçın, Ş. (2023). *Manyetik ve fotokatalitik özellikteki poli(etilenglikol dimetakrilat-2-vinilpiridin) [m-poli(EGDMA-VP)]-TiO₂ polimer parçacıklarının sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltiden Asit Violet 7 boyarmaddesinin adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolorizasyon parametrelerinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye).

Yalçın, Ş., & Kara, A. (2022). Investigation of photocatalytic decolorization parameters of Acid Violet 7 dye with poly(ethylene glycol dimethacrylate-2-vinyl pyridine)-TiO₂ photocatalytic polymer microbeads. **Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences*, 26*(1), 115-121.
<https://doi.org/10.19113/sdufenbed.982>

Yalçın Turan, Ş., Kara, A., & Tekin, N. (2024). Removal of acid violet 7 from aqueous solution with polymer matrix studies. composite particles by adsorption and photocatalytic decolorization methods: Isotherms, kinetics, and thermodynamic International
<https://doi.org/10.1080/03067319.2024.2303321>

Yousef, R., Qiblawey, H., & El-Naas, M. H. (2020). Adsorption as a process for produced water treatment: A review. *Processes*, 8(12), 1657. <https://doi.org/10.3390/pr8121657>

**FOTOKATALİTİK-POLİ(ETİLEN GLİKOL
DİMETAKRİLAT-KO-VİNİL İMİDAZOL)
KÜRELERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULU
ÇÖZELTİLERDEN CU(II) İYONLARININ
ADSORPSİYONUNUN FİZİKOKİMYASAL
OLARAK İNCELENMESİ**

**ÖZLEM GÜZEL¹
PETEK BALCI²
ALİ KARA³**

Giriş

Endüstrinin ve insan yaşamının gelişmesiyle birlikte, ağır metallerin oluşturduğu kirlilik giderek artarak göz ardı edilemeyecek kadar ciddi bir çevre sorunu haline gelmiştir (Chen & ark., 2023:1).

¹ Lisans Öğrencisi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa, Türkiye, Orcid: 0009-0002-1018-6980

² Yüksek Lisans Öğrencisi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Malzemeler Ana Bilim Dalı, Bursa, Türkiye, Orcid: 0009-0009-0981-1647

³ Prof. Dr., Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Malzemeler Ana Bilim Dalı, Bursa, Türkiye, Orcid: 0000-0003-2457-6314

Ağır metal kirlilikleri, yaşayan türler ve ekolojik sistemler için tehlikelidirler çünkü ağır metaller yüksek toksik özelliğe sahiptirler ve biyolojik olarak bozamazlar (Kara & ark., 2018:20). Son yıllarda, endüstriyel aktiviteler sonucu çevreye salınmış olan yüksek miktardaki ağır metallerin jeolojik dengeyi bozduğu görülmüştür (Chen & Ray, 200:1561). Cu (II), Ni (II), Zn (II) ve Pb (II) yaygın olarak endüstriyel atık sularında bulunan ağır metallerdir. Çok düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksik özellik gösteren bu ağır metaller organizmalara özellikle insan sağlığına son derece zarar verdiği bilinmektedir (Chaudhary & ark., 2007:424).

Günümüzde bakır iyonu çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin; stabilizatörler, pigmentler, boyalar, madencilik, böcek ilaçları, gübreler, elektro kaplama ve katalizörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Fakat bakır iyonlarının insanlar için bazı sağlık sorunlarına neden olabileceği belirlenmiştir. Bakır, gastrointestinal rahatsızlık, Wilson hastalığı ve merkezi sinir sisteminde daha yüksek düzeyde lezyonlar gibi sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu nedenle insan sağlığını ve çevreyi korumak için atık sularda ve su kaynaklarında bulunan bakır iyonlarının giderilmesi hayati önem taşımaktadır (Kara & ark., 2018:20). Özellikle bakır iyonlarının çok düşük konsantrasyonlarda bile sulu ortamlarda yüksek toksik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme sularında tavsiye edilen bakır iyonları derişimi 1.5 ppm olarak belirlenmiştir (Kara ve Demirbel, 2012:709). Bakır iyonlarını atık sulardan gidermek için kimyasal çöktürme, oksidasyon-redüksiyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, flokülasyon, elektrokoagülasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrodializ ve adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Bu geleneksel yöntemlerin yanı sıra atık sularda bulunan bakır iyonlarını gidermek için düşük maliyetli, yüksek adsorplama kapasitesine sahip, çevre dostu ve ikincil bir

kirliliğe sebep vermeyen adsorbanlar geliştirmek önemlidir. (Kara & ark., 2018:20).

Fotokataliz, özellikle atık su arıtımında kullanılan başarılı yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Fotokatalitik teknoloji, rahat kullanımı, uygun maliyeti ve kirlilikleri giderme konusundaki güçlü kapasitesi sayesinde dikkat çekmektedir. Bu teknoloji, ışık enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek suyun içerisindeki kirlilikleri giderme ve azaltma işlemlerinde etkin bir şekilde kullanılabilir. Bu nedenle, yüksek verimliliğe sahip, evre dostu ve sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır (Li & ark., 2021:1;Zakria & ark., 2021:6986). Bu teknolojinin etkinliği için, verimli fotokatalitik özellikler sergileyen, ucuz, toksik olmayan, kullanım kolaylığı sağlayan, oksidatif yeteneğe sahip ve ışığı absorplayabilen fotokatalizrlere ihtiyaç duyulmaktadır (Zakria & ark., 2021:6987).

ışıkla etkileşime girdiğinde aktifleşen yarı iletken fotokatalizörler, yüzeylerinde yükseltgenme ve indirgenme bölgeleri oluşturarak kimyasal reaksiyonları başlatırlar. UV veya güneş ışığına maruz kaldıklarında ışığı soğurarak güçlü bir oksitleyici ortam meydana getirirler ve bu sayede kimyasal süreçlerin başlamasını sağlarlar (zel, 2019:35).

Atık su arıtımında TiO_2 , ZnO , CdS ve ZnS gibi fotokatalizörler, polimerin yapısına entegre edilerek veya polimerlerin yüzeyine bağlanarak etkinliği artırılmaktadır. Fotokatalizörler, ışık enerjisi ile aktive edilerek bakır iyonlarını indirger, oksitler veya adsorbe ederek uzaklaştırır. Polimer ile birleştirilen fotokatalizörler, daha yüksek verim ve dayanıklılık göstererek bakır iyonlarının sudan arıtılmasını sağlar. Özellikle, atık su arıtımında TiO_2 fotokatalizörünün düşük maliyetli olması, yükseltgenme ve indirgenme potansiyelinin yüksek olması, kimyasal karalılığı ve toksik özellik göstermemesi sebebiyle en çok kullanılan fotokatalizrlerden biridir (Azzi & ark., 2023:1249).

Bu çalışma kapsamında, 53 µm'den küçük Fotokatalitik-Poli(Etilen glikoldimetakrilat-ko-vinil imidazol) kürelerin sentezlenmesi ve adsorpsiyon yönteminin geliştirilmesi planlanmaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde, Kara ve Demirbel (2012) tarafından serbest radikal polimerizasyon tekniği ile Manyetik poli(divinil benzen-n-vinil imidazol) [m-poli(DVB-VIM)] mikro boncuklar sentezlenmiştir. Manyetik boncuklar genellikle polimerlerden üretilir ve özel uygulamalara uyum sağlayacak şekilde çeşitli yüzey fonksiyonel gruplarına sahiptirler. Bu boncuklar, manyetik alan altında yüksek hacimli atık sulardan Cu (II) iyonlarının hızlı ve kolay bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlar. Bu çalışmada, sentezlenen manyetik poli(DVB-VIM) mikro boncukların yüzeyine atık sulardaki Cu (II) iyonlarını adsorplama kapasiteleri, pH, sıcaklık, başlangıç derişimi ve etkileşim süreci bakımından incelenmiştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, ESR, element analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon sürecini en iyi tanımlayan kinetik model (Sözde-Birinci Derece Kinetik Modeli, Sözde-İkinci Derece Kinetik Modeli, modifiye edilmiş Ritchie'nin ikinci dereceden kinetik modeli ve parçacık içi difüzyon modeli) ile izoterm modeli (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri) analiz edilmiştir. Ancak, literatürde sentezlenen polimerin çevresel sürdürülebilirlik ve çevre dostu özellikleri hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır. Li vd. (2019) tarafından yapılan çalışmalarda, içi boş polimer nanopartikülleri (HPP'ler) modifiye edilmiş tek kap yöntemiyle sentezlenmiştir. Sonrasında, HPP'lerin anhidrit grupları, ağır metal iyonlarıyla yüksek koordinasyon özelliği gösteren karboksilat gruplarına dönüştürmek amacıyla 40°C'de 1 M NaOH çözeltisiyle 5 saat boyunca hidroliz edilmiştir. HPP'ler-COO- tarafından adsorplanan Cu (II) iyonlarının adsorpsiyon mekanizması FT-IR, XPS ve EDS yöntemleriyle analiz edilmiştir. HPP'ler-COO-'nun yapısındaki tüm karboksilat

gruplarının Cu (II) iyonlarını giderme sürecinde etkili olduğu belirlenmiş ve iki dişli köprüleme formunda HPP'ler-COO- yapısında bulunan karboksilat gruplarının Cu (II) iyonları ile kompleks oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, pH değerleri, sıcaklık, Cu (II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu, etkileşim süreleri ve birlikte bulunan katyonların HPP'lerin -COO-'ya karşı adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkileri incelenmiştir. En iyi uyan adsorpsiyon izoterminin Langmuir İzotermi olduğu ve Cu (II)'nin HPP'ler-COO- üzerine adsorpsiyon kinetiğinin, sözde ikinci dereceden kinetik modeli olduğu belirlenmiştir. Cu (II)'nin HPP'ler-COO- üzerine adsorpsiyon dengesi 1 dakika içinde sağlanabilmiştir.

Güncel literatürde, atık sulardaki Cu (II) iyonlarının giderilmesine yönelik birçok çalışma yapılmış ve çeşitli polimerlerin bu amaçla sentezlendiği görülmüştür. Bu çalışmalarda, polimerlerin belirli koşullar altında Cu (II) iyonlarını ne ölçüde adsorbe ettiği analiz edilmiş ve bu süreçlerin hangi kinetik model ve izoterm modeline uyduğuna dair detaylı incelemeler gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda, bizim gerçekleştirmeyi planladığımız çalışmada, güneş enerjisi ve UV ışığı kullanılarak fotokatalizör etkinliğinin artırılması ve çevre dostu, toksik olmayan bir polimer sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Çalışma kapsamında Fotokatalitik-Poli(Etilenglikoldimetakrilat-ko-Vinil imidazol) küreleri kullanılarak Cu (II) iyonlarının maksimum verimle sudan uzaklaştırılması hedeflenmektedir. Bu kapsamda dört aşamalı bir deneysel süreç izlenecektir. İlk aşamada, süspansiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak 53 µm'den küçük Fotokatalitik-poli(etilen glikol dimetakrilat-ko-vinil imidazol) kürelerinin sentezlenmesi hedeflenmektedir. İkinci aşamada, sentezlenen bu polimerik kürelerin karakterizasyonu yapılacaktır. Bu analizlerde, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) ile kimyasal bağlar analiz edilecek, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak kürelerin yüzey morfolojisi belirlenecek, X-Işını

Difraksiyonu (XRD) yöntemiyle fotokatalizörün yapısı değerlendirilecektir. Ayrıca, Brunauer–Emmett–Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi kullanılarak kürelerin yüzey alanı ve gözenek yapısı analiz edilecektir. Üçüncü aşamada, Fotokatalitik-poli(etilen glikol dimetakrilat-ko-vinil imidazol) kürelerinin sulu çözeltilerde bulunan Cu (II) iyonlarını adsorplama kapasitesi analiz edilecektir. Bu analizlerde, pH, etkileşim süresi, polimerin başlangıç derişimi, sıcaklık ve zaman gibi parametreler değerlendirilecek, çözeltide kalan Cu (II) iyonlarının konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesi hesaplanacaktır. Bu aşamalar sonucunda, çevre dostu ve yeniden kullanılabilir bir sistem geliştirilerek Cu (II) iyonlarının sulu çözeltilerden etkin bir şekilde arıtılması hedeflenmektedir.

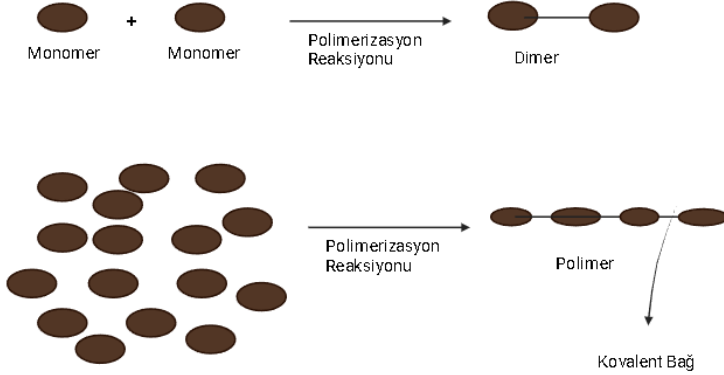
Polimerler

Polimer kelimesi yunanca olan ‘poly’ çok anlamına gelen ve ‘meros’ parçalar anlamına gelen kelimelerleden türetilmiştir (Carraher,2017:1). Polimerler yaşam başlangıcından beri doğal formlarda bulunmaktadır. İnsan ve hayvan yaşamında önemli rol oynayan DNA, RNA ve polisakkaritler bu polimerlere örnek olarak verilebilir (Young & Lovell, 2017:3).

Polimerler çok sayıdaki küçük moleküllerin kovalent bağlarla bir araya gelmesiyle oluşan makromoleküllerdir. Monomer olarak da adlandırılan küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi ile birbirleriyle kimyasal bağ yaparak polimer moleküllerini oluştururlar (Saçak, 1998: 1). Tipik bir örnek olarak, bir zincirde 50000 karbon atomunun birbiriyle bağlı olduğu moleküller içerebilir. Polimerleri diğer materyallerden ayıran ve karakteristik özellik veren uzun zincirli olmalarıdır (Young & Lovell, 2017:4). Bir polimerin fiziki özelliğe sahip olabilmesi için genellikle molekül kütlesinin 104’ün üzerinde olması beklenir (Sulayan, 2023:6). Bir polimerdeki monomer sayısı polimerizasyon derecesi ile ifade edilmektedir. Monomerlerden başlamak üzere,

polimer moleküllerinin elde edilmesi sürecine polimerizasyon reaksiyonları ismi verilmektedir.

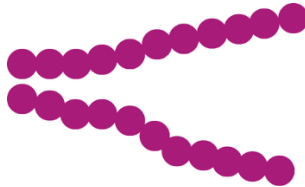
Şekil 1. Polimerizasyon Reaksiyonu Basit Gösterimi (Sulayan, 2023:5)



Polimerler zincir biçimlerine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak gruplandırabilirler (Saçak, 1998:2).

- a) Doğrusal Polimerler: Doğrusal polimerlerde ana zincir üzerinde sadece yan gruplar vardır. Ana zincir ve başka zincirler arasında kovalent bağ bulunmaz.

Şekil 2. Doğrusal Polimer Gösterimi (Yalçın, 2023:10)



- b) Dallanmış Polimerler: Dallanmış polimerler ana zincirlere kendi kimyasal yapılarıyla eşdeğer başka zincirler de bağlanmasıyla elde edilir.

Şekil 3. Dallanmış Polimer Gösterimi (Yalçın, 2023:11)



- c) Çapraz Bağlı Polimerler: Çapraz bağlı polimerler, polimerlerin ana zinciri arasında kovalent bağ sonucu oluşurlar. Çapraz bağlanmanın yoğun olduğu durumda ise ağ yapılı polimerler meydana gelir.

Şekil 4. Çapraz Bağlı Polimer Gösterimi (Yalçın, 2023:11)



Doğrusal veya dallanmış yapılı polimerler uygun çözücüde çözünebilir ve eritilebilir. Ancak ağ yapılı polimerleri eritmek veya çözmek pek mümkün değildir. Bu sebeple polimerler zincir biçiminden kaynaklanan özelliklere göre termoplastikler, elastomerler ve termosettingler olmak üzere üç ana grup altında ayrıca toplanabilirler. Termoplastikler; doğrusal ya da dallanmış zincirler içerirler. Isı etkisi ile yumuşarlar, erirler, yeniden şekillendirilebilirler ve kolayca uygun çözücülerde çözünürler. Elastomerler; kauçuk olarak da adlandırılırlar. Esnek ve elastik malzemelerdir. Polimer zinciri arasındaki az oranda bulunan çapraz bağlardan dolayı çekme ile yüksek oranda uzama gösterirler ve çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boyutlarına dönerler. Termosettingler; yoğun çapraz bağ içerirler ve üç boyutlu sert

polimerlerdir. Elastomerlere benzer şekilde ısı ile eritilemezler ve yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklık uygulandığında zincir ve bağ kırılmaları sonucunda parçalanırlar ve bozunurlar (Saçak 1998:3).

Polimerlerin Sentezi

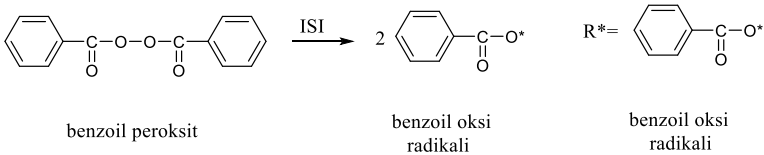
1929 yılında W. H. Carothers polimer sentezini kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu olmak üzere iki gruba ayırdığı görülmüştür (Sulayan, 2023: 11)

Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu zincir polimerizasyon olarak da adlandırılmaktadır. Çift bağ içeren monomerler (Π bağları) serbest radikallik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla (anyonik veya katyonik) kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler (Saçak, 1998:7). Aktif merkez oluşuktan sonra reaksiyona girer ve bir monomer birimiyle bağlanır. Aktif merkez oluşumu sonlanana dek bu işlem hızlı bir şekilde ve peş peşe gerçekleşerek polimer zinciri oluşur. Katılma polimerizasyonu başlama, yayılma ve sonlanma olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır (Sulayan,2023:11).

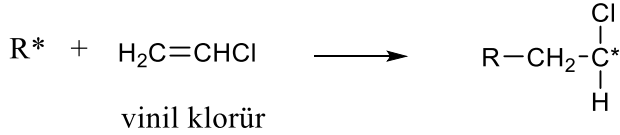
1. Başlama: Monomer molekülünde aktif merkezlerin üretilmesini kapsamaktadır.

Şekil 5. Benzoil Peroksitin Isı Etkisiyle Bozunarak Radikal Oluşturması (Saçak,1998 :10)



Örneğin yukarıda verilen şekil 1.8’de ilk aşamada başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit ısı etkisiyle bozunarak benzoiloksi radikali oluşmuştur.

Şekil 6. Benzoiloksi Radikali Vinil Klorürlerini Yapısına Katması
(Saçak, 1998:10)



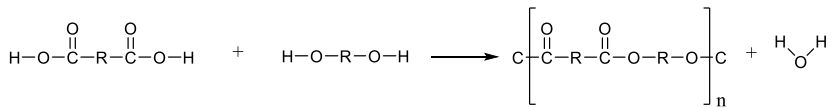
Daha sonra, benzoiloksi radikali Vinil klorür monomerlerini yapısına katarak ilk aktif monomerik merkezleri oluşturmuşlardır.

2. Yayılma: Yayılma reaksiyonunda monomer birimleri eş zamanlı şekilde zincirlere katılırlar ve aktif merkezler transfer edilerek polimer zincirlerinin büyümesini içeren adımdır.
3. Sonlanma: Bu adım aktif olmayan yani monomer katma yeteneği kaybetmiş ölü polimer zincirlerinin oluşmasını içermektedir (Saçak, 1998:10).

Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu adım polimerizasyonu veya basamaklı polimerizasyon olarak da adlandırılmaktadır. Kondenzasyon reaksiyonlarına katılacak olan moleküller -OH, -NH₂, -COOH gibi fonksiyonel grup içerirler ve kondenzasyon reaksiyonu sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi moleküller açığa çıktığı gözlemlenmiştir (Sulayan,2023:12).

Şekil 7. Kondenzasyon Reaksiyonun Şematik Gösterimi
(Sulayan,2023:13)



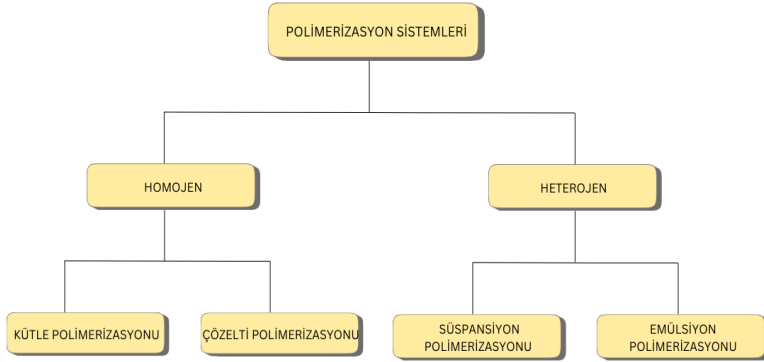
Katılma polimerizasyonu ve kondenzasyon yani basamaklı polimerizasyon arasında önemli farklar vardır. Katılma polimerizasyonunda monomer derişimi yavaş yavaş azalır. Ancak, basamaklı polimerizasyonda, reaksiyon başladıktan kısa bir süre

sonra ortamda monomer kalmaz ve polimerizasyon boyunca molekülün ağırlığı sürekli olarak artar. Katılma polimerizasyonunda ortamda sadece monomer, polimer ve büyüyen aktif polimer zincirleri bulunurken, basamaklı polimerizasyon ortamında o ortamda bulunan her moleküler tür tepkimeye girebilir ve polimerizasyon ortamında her büyüklükte molekül bulunur (Saçak,1998:15).

Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon, iki veya daha fazla monomerin birleşerek uzun tekrarlı polimer molekülünü oluşturan kimyasal bir süreçtir. Polimerizasyon süreci veya yolu son ürünün uygulama alanlarına ve gerekli karakteristik özelliklere göre belirlenir (Bhat & Kandagor, 2014:6). Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan, polimerlerin düşük termal iletkenlikleri nedeniyle ortam sıcaklığını kontrol etmek oldukça zordur. Bu durum, polimer üretiminde endüstriyel süreçlerde büyük sorunlara yol açar ve özel önlemler alınmasını gerektirir. Ayrıca, molekül kütlesinin artışıyla birlikte ortamın viskozitesinin sürekli yükselmesi de süreci daha da karmaşık hale getirir. 4 tip polimerizasyon prosesi bulunur. Polimerizasyon prosesi reaksiyon mekanizmasını, sıcaklığı, reaksiyon hızını ve yoğunluk artışını göz önüne alınarak belirlenir. Bu teknikler homojen ve heterojen polimerizasyonu olarak ikiye ayrılabilirler. Homojen polimerizasyonunda monomer, solvent, başlatıcı ve diğer katkı maddeleri aynı fazda bulunurlar fakat heterojen polimerizasyonunda bunlardan bir tanesi farklı fazda bulunur. Özellikle mikroküreler üretmek için süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon teknikleri kullanılır (Sulayan,2023:14).

Şekil 8. Polimerizasyon Sistemlerinin Şematik Gösterimi
(Yalçın,2023:13)



Çözelti Polimerizasyonu

Bu proseste, polimerizasyon çözücü ortamında gerçekleşir ve monomerler zincir transferi olmadan polimerleştirirler. Reaksiyonun ilk adımında ortamda monomer, çözücü ve başlatıcı madde vardır. Çözelti polimerizasyonu hem monomerin hem de polimerin çözücünde çözünmesiyle birlikte homojen polimerizasyonu mümkün hale getirir. Ancak, çözücü monomeri çözüp polimeri çözmezse polimer ortamda toz veya tanecik halinde kalır ve heterojen polimerizasyon olarak adlandırılır. Çözelti polimerizasyonu, yüksek viskoziteli sistemlerde reaksiyon ısını dağıtmanın, büzülmeyi azaltmanın ve yan reaksiyonları en aza indirmenin mükemmel bir yoludur. Bu polimerizasyon tekniğinde çözücü seçimi oldukça önemlidir. Çözücünün kaynama noktası, erime noktası ve maliyeti gibi birçok parametreye dikkat edilmesi gerekir ve bunların optimum koşullarda olması istenir. Çözelti polimerizasyonunda çözücü olarak su kullanılmaz, bunun nedeni monomerlerin çoğunun organik olmasından kaynaklanır. Genellikle apolar çözücüler kullanılır (Alifatik veya aromatik hidrokarbonlar). Birçok avantajı olmasına rağmen çözücü varlığında polimerizasyon hızını azaltma ve çözücü ile gerçekleşebilecek bu reaksiyon sonucunda molekül ağırlığında

azalmayı meydana getiren dezavantajları vardır. (Bhat & Kandagor,2014:16; Özel,2019:7)

Kütle (Bulk) Polimerizasyonu

Kütle (Bulk) polimerizasyonu aynı zamanda kütle polimerizasyonu olarak da bilinir. Monomer, monomer ile çözünebilen bir başlatıcı ve molekülün ağırlık kontrolü için bir zincir transfer ajanı gerektiren en basit tekniklerden biridir (Bhat & Kandagor, 2014:14). Kütle polimerizasyon yöntemi kondenzasyon polimerizasyonu için oldukça uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde birden viskozite yükselmesi gözlemlenmez ve düşük viskozite ile reaktanların karışması kolay bir şekilde gerçekleşir (Özel,2019:7). 2 tür polimerizasyon sistemi bulunmaktadır. Bunlar Batch- bulk polimerizasyon sistemi ile sürekli bulk polimerizasyon sistemleridir. Batch-Bulk polimerizasyonunda basit ekipmanlar gereklidir, çözelti ve ardından saflaştırma ve/veya yapım için çökelme gerekebilir. Sürekli kütle polimerizasyonunda ise daha kompleks ekipmanlar gerekir ve bu polimerizasyon sisteminde ısı kontrolünü sağlamak kolaydır. (Youssef,2019:4) Kütle polimerizasyon sisteminde ekzotermik ısınmadan dolayı açığa çıkan fazla ısı karıştırma işlemiyle ortamdan uzaklaştırılır ve bu sistemde oldukça saf polimerler sentezlenebilir çünkü yabancı maddelerin reaksiyon ortamına girme oranı oldukça azdır. Bunun gibi avantajların yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin; reaksiyona girmemiş olan monomerlerin ortamdan uzaklaştırılması bir hayli güçtür ve açığa çıkan ısı ortamdan kolay bir şekilde uzaklaştırılmaz (Özel,2019:8).

Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu çok çeşitli özel polimerlerin üretiminde kullanılır. Yapıştırıcılar, boyalar, dokusuz kumaşlar için bağlayıcılar, kâğıt, tekstil ve inşaat malzemeleri için katkı maddeleri gibi özel polimerlerin üretiminde emülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılır (Asua,2004:1026). Emülsiyon polimerizasyon

sistemleri, monomerde çözünebilen sistemler yerine, su, %3'e kadar yüzey aktif maddeler ve suda çözünebilen bir serbest radikal üreticisinden oluşur. Emülsiyon polimerizasyon ve bulk polimerizasyonunda aynı monomerin aynı termal koşullardaki hız oranları karşılaştırıldığında emülsiyon polimerizasyonu bulk polimerizasyonundan daha hızlıdır (Bhat & Kandagor, 2014:14).

Emülsiyon polimerizasyonu, en yaygın kullanılan polimerizasyon yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde, monomer sulu fazda küçük damlacıklar halinde dağılmıştır. Daha sonra, yüzey aktif maddeler yardımıyla emülsifiye edilir. Yüzey aktif maddeler, katyonik (yağ asitleri ve aril veya alkil sülfonik asitlerin alkali tuzları) ya da iyonik olmayan (örneğin alkil glikozitler) yapıda olabilir. Emülsiyon polimerizasyonunda, suda çözünür bir başlatıcı (örneğin persülfatlar) kullanılır (Islam, Yıl Yok:4). Emülsiyon polimerizasyonunda polimerleşme reaksiyonları, yüzey aktif maddeler tarafından oluşturulan miseller içerisinde gerçekleşmektedir. Yüzey aktif maddeler, hidrofobik uçları iç kısıma, hidrofilik uçları ise dış kısıma yönelmiş bir şekilde konumlanır. Bu moleküller, hidrofobik uçları ile monomer damlacıklarına, hidrofilik uçları ile ise suya doğru yönlenir. Bu sayede yüzey aktif maddeler, monomer ve su arasındaki arayüzeyde birikerek damlacıkların bir araya gelmesini engeller ve kararlı bir emülsiyon oluşumuna katkı sağlar. Ayrıca, yüzey aktif maddeler, kritik misel konsantrasyonu (CMC) olarak bilinen belirli bir konsantrasyonun üzerinde misel yapılarını oluşturur. Kritik misel konsantrasyonu (CMC) altında polimerleşme işleminin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir (Sulayan,2023:16).

Süspansiyon Polimerizasyonu

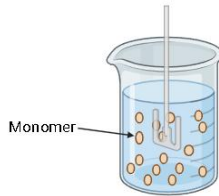
Küre şeklinde polimer boncuklar sentezlemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik 5-1000 µm boyutlarındaki polimer partiküllerini sentezlemek için tercih edilir. Monomer ve

başlatıcı polimerizasyon ortamında çözünmez. Bu yöntemde monomer sürekli karıştırılır ve dağıtma ortamında küçük damlalar halinde süspansiyon edilir. Polimerizasyon esnasında monomer damlalarının birleşmesini ve yığılmasını önlemek için ortama stabilizatör eklenir. Başlatıcı, monomer içinde çözünür ve polimerizasyon her bir monomer damlasının içinde gerçekleşir. Reaksiyon gerçekleştikten sonra polimer partiküllerini sıvı fazdan uzaklaştırılır, reaksiyona girmemiş olan monomer, stabilizatör ve diğer katkı maddelerini uzaklaştırmak için yıkanır. Polimer partiküllerinin istenilen özellikte olabilmesi için reaksiyon koşulları özen ile seçilmelidir. Partikül boyutuna etki eden ana faktörler vardır. Bu faktörler karıştırma hızı ve polimerizasyon sıcaklığıdır. Karıştırma hızı ve polimerizasyon sıcaklığı partikül boyutu ile ters orantılıdır.

- Partikül boyutu, 200-800 rpm aralığında olmalıdır. Bu aralığın altındaki veya üstündeki hızlarda, kararsız parçacık boyutuna ve sorunlu yüzeylere sahip polimer partikülleri oluşabilir.
- Küçük boyutta polimer partikülleri elde etmek için yüksek sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilir.

Süspansiyon polimerizasyonu kullanılan başlatıcıda dikkate alınarak genelde 40°C ile 90°C aralığında gerçekleşir. Diğer bir faktör ise reaksiyon süresidir fakat reaksiyon süresinin partiküllerin boyutuna herhangi bir etkisi yoktur (Yalçın, 2023:15).

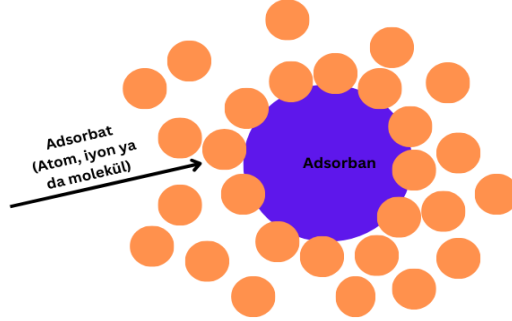
Şekil 9. Süspansiyon Polimerizasyonu Gösterimi (Yalçın,2023:15)



Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı bir katı yüzeye atom, iyon ya da moleküllerin tutunmasıdır (Özel,2019:12). Adsorpsiyon sürecinde yüzeye tutunan maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denir (Karakaş, 2019:14).

Şekil 10. Adsorpsiyon Prosesinin Gösterimi



Adsorpsiyon işlemi, adsorban ile adsorplanan madde arasındaki etkileşimin türüne bağlı olarak iki farklı kategoriye ayrılır; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon (Yalçın,2023:22).

Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon sürecinde, adsorplanan atom, iyon veya molekül ile adsorban yüzeyi arasında Van der Waals kuvvetleri vardır. Bu tür adsorpsiyon hem polar hem de polar olmayan yüzeylerde meydana gelebilir. İşlem sırasında aktivasyon enerjisi düşük olup genellikle 2-5 kJ/mol arasında değişir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermiktir. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyon geri döndürülebilir bir süreçtir ve oldukça hızlı gerçekleşir. Ek olarak, bu tür adsorpsiyon tek katmanlı olabilir fakat genellikle çok katmanlıdır ve spesifik değildir (Karakaş,2019:14; Yalçın,2023:22).

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon kemisorpsiyon olarak da bilinmektedir. Adsorban ile adsorbat arasında elektron transferi veya paylaşımı yoluyla kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon türüne kimyasal adsorpsiyon denir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. Bu süreç, moleküllerin yüzeye güçlü bir şekilde bağlanmasını sağlar. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi için belirli bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulduğundan, bu tür adsorpsiyon "**aktiflenmiş adsorpsiyon**" olarak da adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Ayrıca kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklık ile doğru orantılıdır fakat fiziksel adsorpsiyon hızı ters orantılıdır. (Özel, 2019; Smith,1981; Savcı,2005)

Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden önemli parametreler aşağıda Şekil 11’de verilmiştir.

Şekil 11. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler



Adsorpsiyon sürecini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan biri olan pH, adsorban yüzeyinin yük durumunu ve adsorbatın iyonlaşma derecesini değiştirerek adsorpsiyon

kapasitesini doğrudan etkiler. Temas süresinin artması, adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimi güçlendirerek adsorpsiyon miktarını artırır ve sistem dengeye ulaşana kadar devam eder. Sıcaklık değişimi de önemli bir parametre olup, adsorpsiyon sürecinin endotermik veya ekzotermik olmasına bağlı olarak farklı etkiler gösterir. Endotermik bir süreçte sıcaklık artışı, adsorbat moleküllerinin hareketliliğini ve adsorban gözeneklerine difüzyonunu artırırken, ekzotermik bir süreçte sıcaklığın yükselmesi adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olabilir. Adsorbatın başlangıç derişimi de adsorpsiyon verimini etkileyen faktörlerden biridir; düşük derişimlerde adsorban yüzeyinde boş aktif bölgeler bulunurken, derişim arttıkça bu bölgeler doygunluğa ulaşarak adsorpsiyon etkinliğini sınırlayabilir. Karıştırma hızının artışı, adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki temasın daha verimli hale gelmesini sağlayarak adsorpsiyon kapasitesini yükseltebilir. Ayrıca, adsorbanın miktarı da sürecin verimliliğini doğrudan etkiler; yüksek adsorban miktarı, yüzeyde daha fazla aktif bölge sağlayarak adsorpsiyon oranını artırırken, optimum doz belirlenerek ekonomik bir adsorpsiyon süreci tasarlanmalıdır (Sulayan 2021:19).

Materyal ve Yöntem

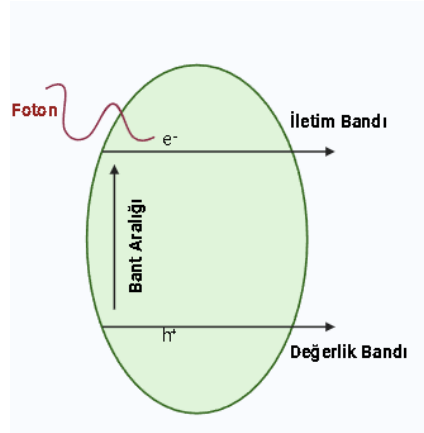
Materyal

Polimerik kürelerin sentezinde monomer olarak Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ve Vinil imidazol (VI), başlatıcı olarak ise Azobisisobutironitril (AIBN) kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonrasında sulu çözeltide kalan Cu(II) iyonlarının miktarı, UV-VIS spektrofotometre (DR5000) ile belirlenmiştir. Gerekli kimyasalların ve sentezlenen polimerlerin tartımı için hassas tartı, tampon çözeltilerinin pH ayarları için ise Edge pH metre kullanılmıştır. Sentezlenen polimerlerin kurutulma işlemi etüvde gerçekleştirilmiştir.

Yöntem

Sulu çözeltilerden Cu (II) iyonlarının giderilmesi için birçok farklı çalışmalar yapılmıştır. Atık sularda çözünmüş olan metal iyonlarının giderilmesi veya iyileştirilmesi için yarıiletken fotokatalizör tarafından indirgenme tekniği nispeten yeni bir teknolojidir. Delik (h^+) ve elektron (e^-) çiftleri, fotokataliz bant aralığına (BG) eşit veya daha yüksek enerjiye sahip fotonlar tarafından üretilir. Basitçe, bir fotokatalizör bant aralığına sahiptir. Yani değerlik bandı ile iletim bandı arasında bir enerji farkı vardır. Bu fotokatalizör bant aralığına eşit veya daha yüksek enerjili bir foton tarafından uyarılırsa elektron değerlik bandından kopar ve iletim bandına geçer. Elektron değerlik bandından koptuktan sonra delik oluşur. Daha sonra bu elektron ve delik kirleticiler ile reaksiyona girerler. Elektronlar bazı kirleticileri indirgerken, delikler ise bazı kirleticileri yükseltirler (Dingwang Chen, Ajay K. Ray). Aşağıdaki şekil 3.1’de fotokataliz mekanizmasının basit gösterimi yapılmıştır.

Şekil 12. Fotokataliz Mekanizması Basit Gösterimi (Mishra ve Sundaram,2023:2)



53 μm 'den küçük boyuttaki Poli(Etilenglikoldimetakrilat-ko-Vinil imidazol) [poli(EGDMA-ko-VI)-TiO₂] süspansiyon

polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Fotokatalizör olarak kullanılan TiO_2 , atık su arıtımında en yaygın tercih edilen malzemelerden biridir. Yüksek kimyasal kararlılığı, toksik olmaması, güçlü oksidasyon/indirgeme kapasitesi ve düşük maliyeti gibi önemli avantajlara sahiptir (Azzi & ark., 2023:1249). 53 μm ’den küçük boyuttaki Poli(Etilenglikoldimetakrilat-ko-Vinil imidazol) [poli(EGDMA-ko-VI)- TiO_2] kürelerin sulu çözeltilerde bulunan Cu (II) iyonlarının giderilmesi belirli parametreler altında incelenerek adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

Parametreler;

- pH
- Polimer Miktarı
- Cu (II) İyonlarının Konsantrasyonu
- Sıcaklık ve Zaman

Adsorpsiyon kapasitesi aşağıda verilen formül ile belirlenmiştir.

$$q_e = (C_e - C_o) V/m$$

q_e = Adsorpsiyon Kapasitesi

C_o = Başlangıçtaki Cu (II) iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Çözeltide kalan Cu (II) iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti Hacmi (mL)

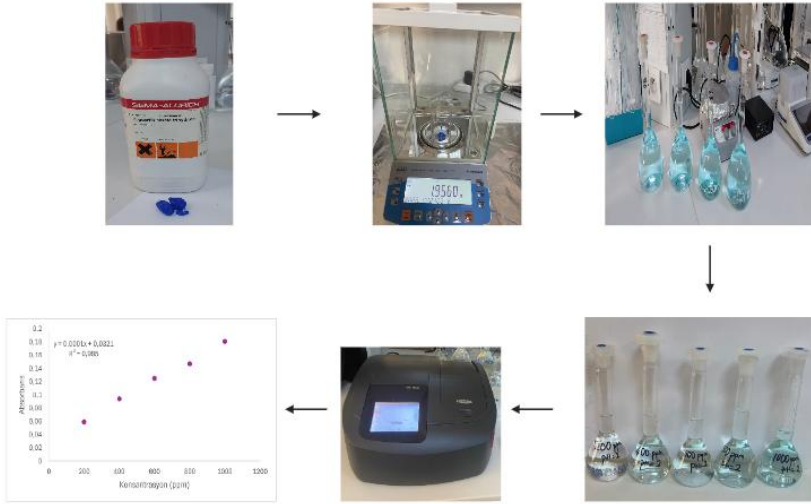
m = Polimer Miktarı (g)

Bulgular ve Sonuçlar

İlk öncelikle, Cu (II) iyonlarını içeren sulu çözeltileri hazırlamak için bakır (II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 1,9560 g olacak şekilde tartıldı. Daha sonra pH= 2, 3, 4 ve 5 değerlerinde 1000 ppm 500 ml’lik stok çözeltiler hazırlandı. Kalibrasyon grafikleri için

stok çözeltiler kullanılarak 50 ml olacak şekilde 200, 400, 600, 800 ve 1000 ppm derişimde her bir pH değeri için çözeltiler hazırlandı ve UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak 312 nm’de absorbans değeri ölçüldü.

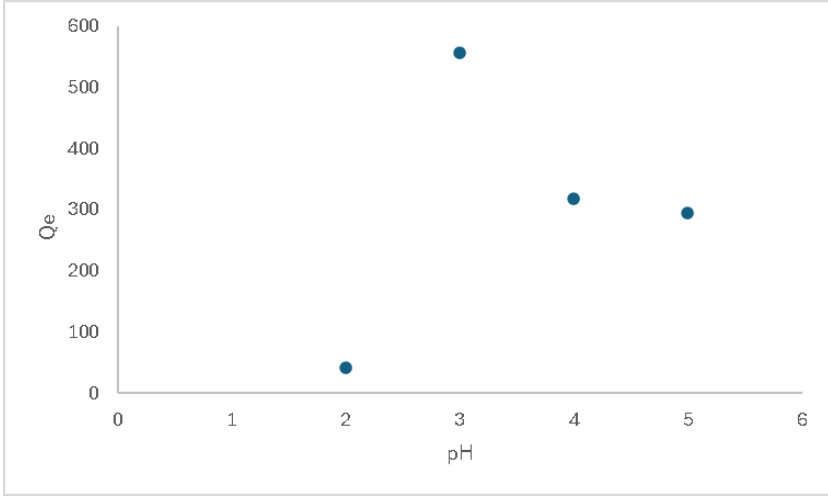
Şekil 13. Deneyel Sürecin İlk Adımının Şematik Gösterimi



pH Değerlerinin Adsorpsiyona Etkisi

pH çalışmalarının etkisini araştırmak için viallere 0,01 g 53 μm 'den küçük boyuttaki Poli(Etilenglikoldimetakrilat-ko-Vinil imidazol) [poli(EGDMA-ko-VI)-TiO₂] küreleri tartıldı ve tartılan polimerik kürelerin üzerine bir 10 ml, 50 ml 1000 ppm olarak hazırlanmış stok çözeltisinden eklendi. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi için 24 saat laboratuvar ortamında bekletildi ve 24 saatin sonunda UV-VIS kullanılarak absorbans değeri ölçüldü. Ölçülen sonuçlara göre adsorpsiyon kapasitesi hesaplamaları yapıldı ve en iyi adsorpsiyon kapasitesinin pH=3'te gerçekleştiği gözlemlendi.

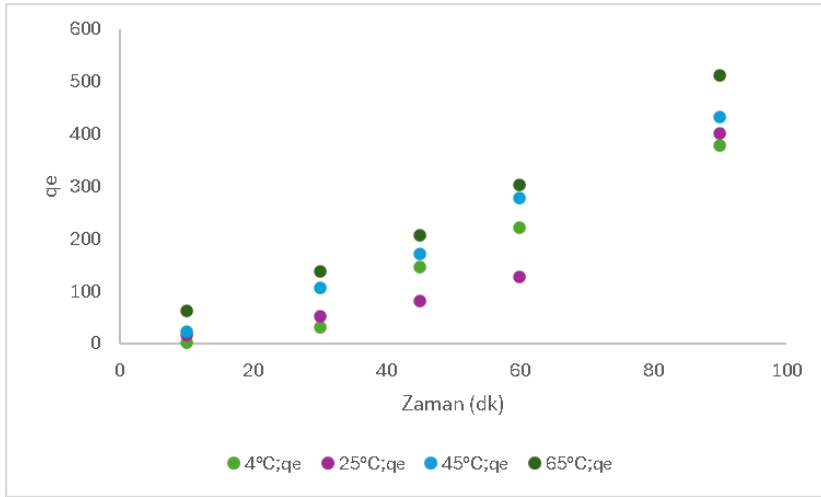
Şekil 14. pH-Adsorpsiyon Kapasitesi Grafiği



Sıcaklık- Zaman Parametrelerinin Adsorpsiyona Kapasitesine Etkisi

Sıcaklık- zaman parametrelerini incelemek için viallere 0,01 g [poli(EGDMA-ko-VI)-TiO₂] küreleri tartıldı. Bu çalışma için pH=3 de çalışıldı. Bunun sebebi en iyi adsorpsiyon pH=3'te gözlemlendi. Tartım işlemi yapıldıktan sonra viallere pH değeri 3 olan 50 ml'lik 1000 ppm Cu (II) çözeltisinden 10 ml eklendi. +4°C, +25°C, +45°C ve +65°C sıcaklıklarında 10 dk, 30 dk, 45 dk, 60 dk ve 90 dk zamanlarında ayrı ayrı UV-VIS kullanılarak ölçümler alındı. Sonuç olarak sıcaklık ve zaman arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ortaya çıkmıştır.

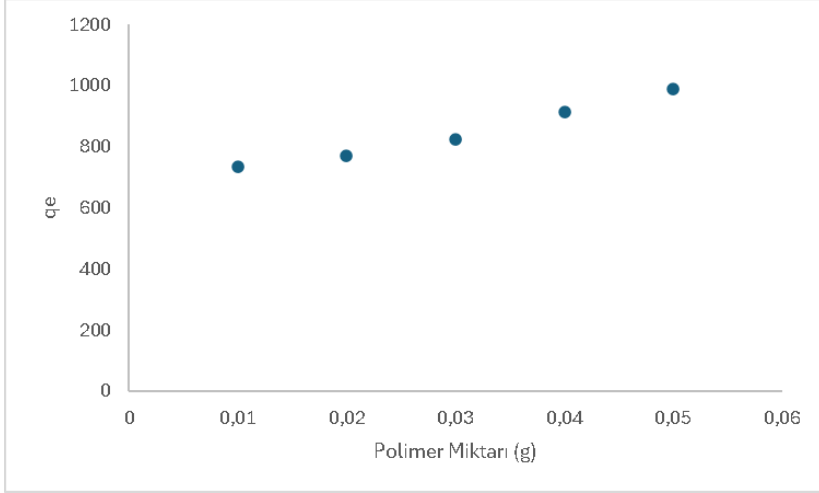
Şekil 15. Sıcaklık ve Zaman- Adsorpsiyon Kapasitesi Grafiği



Polimer Miktarı ve Cu (II) Çözeltisinin Derişiminin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi

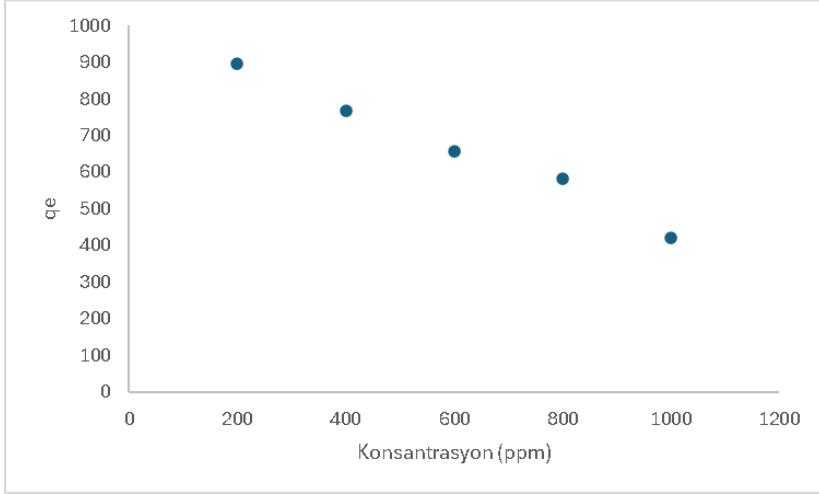
Bu çalışmalar pH=3 ortamında gerçekleştirildi. Polimer miktarı çalışmasında, viallere sırasıyla 0,01 g, 0,02 g, 0,03 g, 0,04 g ve 0,05 g [poli(EGDMA-ko-VI)-TiO₂] küreleri tartıldı. Her bir vial 10 mL Cu(II) stok çözeltisi eklendi ve karışımlar 24 saat bekletildi. Süre sonunda, çözeltilerin absorbans değerleri UV-VIS spektrofotometresi ile ölçüldü. Polimer miktarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı, aşağıda verilen grafikte gösterilmektedir.

Şekil 16. Polimer Miktarı- Adsorpsiyon Kapasitesi Grafiği



Konsantrasyon çalışmaları da pH=3 ortamında gerçekleştirildi. Her bir vial 0,01 g polimerik küre eklendi. 1000 ppm derişiminde hazırlanan 500 ml'lik stok çözeltiden, 200, 400, 600, 800 ve 1000 ppm olacak şekilde seyreltmeler yapıldı. Hazırlanan çözeltiler, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için 24 saat boyunca laboratuvar ortamında bekletildi. Süre sonunda, çözeltilerin absorban değerleri UV-VIS spektrofotometresi ile ölçüldü. Yapılan ölçümler sonucunda, Cu(II) konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlendi.

Şekil 17. Konsantrasyon- Adsorpsiyon Kapasitesi



Teşekkür

Bu çalışma 2209-A - Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar destekleri için Tübitak'a teşekkürlerini sunmaktadır.

Kaynakça

Bhat, G., & Kandagor, V. (2014). Synthetic polymer fibers and their processing requirements. In A. R. Bunsell (Ed.), *Handbook of textile fibre structure: Volume 2. Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres* (pp. 3–26). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857099174.1.3>

Carraher, C. E., Jr. (2017). *Introduction to polymer chemistry* (4th ed.). CRC Press.

Chen, D., & Ray, A. K. (2001). Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56(4), 1561-1570.

Cherif, Y., Azzi, H., Sridharan, K., Ji, S., Choi, H., Allan, M. G., Benaissa, S., Saidi-Bendahou, K., Dampsey, L., Ribeiro, C. S., Krishnamurthy, S., Nagarajan, S., Maroto-Valer, M. M., Kuehnelt, M. F., & Pitchaimuthu, S. (2023). Facile synthesis of gram-scale mesoporous Ag/TiO₂ photocatalysts for pharmaceutical water pollutant removal and green hydrogen generation. *ACS Omega*, 8(2), 1249–1261. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06657>

Islam, R. U. (Yıl yok). *Polymerization techniques* [Ders notları]. Department of Chemistry, MGCU, Motihari.

Kabra, K., Chaudhary, R., & Sawhney, R. L. (2008). Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): Speciation modeling of metal–citric acid complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 424–432. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.083>

Kara, A., & Demirbel, E. (2012). Physicochemical parameters of Cu(II) ions adsorption from aqueous solution by magnetic-poly(divinylbenzene-n-vinylimidazole) microbeads. *Separation Science and Technology*, 47(5), 709–722. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.626011>

Kara, A., Kılıç, M., Tekin, N., Dinibütün, N., & Şafaklı, A. (2018). Application of sepiolite-poly(vinylimidazole) composite for the removal of Cu(II): Thermodynamics and isotherm studies. *International Journal of Chemical Technology*, 2(1), 20–33.

Li, X., Deng, G., Zhang, Y., & Wang, J. (2019). Rapid removal of copper ions from aqueous media by hollow polymer nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 570, 436–443. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.033>

Li, Z., Wang, L., Qin, L., Lai, C., Wang, Z., Zhou, M., Xiao, L., Liu, S., & Zhang, M. (2021). Recent advances in the application of water-stable metal-organic frameworks: Adsorption and photocatalytic reduction of heavy metal in water. *Chemosphere*, 285, 131432. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131432>

Liu, Y., Wang, H., Cui, Y., & Chen, N. (2023). Removal of copper ions from wastewater: A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(5), 3885. <https://doi.org/10.3390/ijerph20053885>

Mishra, S., & Sundaram, B. (2023). A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.147>

Özel, Ş. (2019). *Fotokatalitik, manyetik poli(etilenglikoldimetakrilat-vinil fosfonik asit) küre formunda polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve Reaktif Mavi 221 boyarmaddesinin adsorpsiyon-desorpsiyon ve fotokatalitik dekolorizasyon parametrelerinin araştırılması* (Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye).

Saçak, M. (1998). *Polimer kimyasına giriş* (No. 50). A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.

Sulayan, B. (2023). *Manyetik poli(4-vinil piridin-divinil benzen) polimer kürelerin sentezi, karakterizasyonu ve Cr(VI) adsorpsiyonunun araştırılması* (Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye).

Yalçın, Ş. (2023). *Manyetik ve fotokatalitik özellikteki poli(etilenglikol dimetakrilat-2-vinilpiridin) [m-poli(EGDMA-VP)]-TiO₂ polimer parçacıklarının sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltiden Asit Violet 7 boyarmaddesinin adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolorizasyon parametrelerinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye).

Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). *Introduction to polymers* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439894156>

Youssef, A.-R. M. A. (2019, January). *Solution & bulk polymerization* (Student report, Higher Technological Institute, Tenth of Ramadan City, Egypt).

Zakri, H. S., Othman, M. H. D., Kamaludin, R., Abdul Kadir, S. H. S., Kurniawan, T. A., & Jilani, A. (2021). Immobilization techniques of a photocatalyst into and onto a polymer membrane for photocatalytic activity. *RSC Advances*, 11(5), 2630–2647. <https://doi.org/10.1039/d0ra10964a>

FOTOKATALİTİK POLİ(ETİLEN GLİKOL DİMETAKRİLAT-2-VİNİL PİROLİDON)-TiO₂ POLİMER SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN CR (VI) İYONLARININ ADSORPSİYONU

**ZEYNEP TOPRAK¹
PETEK BALCI²
ALİ KARA³**

Giriş

Sanayi ve insan faaliyetlerinin artmasıyla birlikte, ağır metallerin çevreye kontrolsüz salımı sonucunda bu maddelerin atık sulara varlığı giderek artmaktadır. Bu sebeple ağır metal içeren atık sular, tüm canlılar için ciddi bir tehlike kaynağı olarak kabul edilmektedir. Ağır metallerin çevrede birikimi sadece ciddi çevre sorunlarına yol açmakla kalmaz; aynı zamanda gıda güvenliği, insan

¹ Lisans Öğrencisi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa, Türkiye, Orcid: 0009-0003-9267-8002

² Yüksek Lisans Öğrencisi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Malzemeler Ana Bilim Dalı, Bursa, Türkiye, Orcid: 0009-0009-0981-1647

³ Prof. Dr., Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Malzemeler Ana Bilim Dalı, Bursa, Türkiye, Orcid: 0000-0003-2457-6314

sağlığı ve ekosistem için de büyük bir tehdit oluşturur. Su ve besinler yoluyla vücuda giren ağır metaller, organizmalarda birikerek tüm yaşam fonksiyonlarına zarar verme ve değişiklik yapma kapasitesine sahiptir.

Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamadıkları ve toksik veya kanserojen özellik taşıdıkları için, belirli limitlerin üzerinde bulunduklarında ekosistem için kritik sağlık sorunlarına yol açabilirler. Bu kirleticilerin toksisite düzeyi, metalin özelliği, maruz kalınan doz ve maruz kalma biçimi gibi faktörlere bağlı olarak değişkenlik gösterir. Havaya salınan ağır metallerin çevreye kontaminasyonu, ya aerosol veya toz partiküllerinin solunmasıyla ya da bitkiler ve besin zinciri aracılığıyla canlılara aktarılması yoluyla gerçekleşir. Özellikle endüstriyel atık suların içme suyu kaynaklarına karışması, en tehlikeli bulaşma yollarından biridir.

Endüstriyel, tarımsal ve evsel atıkların bilinçsizce ve kontrolsüzce doğaya salınması, hava, su ve toprak kaynaklarında kirlilik oluşumuna neden olmaktadır. Ağır metallerden olan krom metali de bu kirliliklerde olumsuz bir etki yaramaktadır. Krom, endüstride boya ve kâğıt işlemlerinde, deri tabaklama işleminde, paslanmaz çelik üretiminde, çeşitli metal alaşımlarında, pigment üretiminde, elektro kaplama ve boya gibi birçok işlemde kullanılırken aynı zamanda doğada en yaygın kullanılan ikinci kirleticidir. Bu kadar yüksek kirliliğe sebep olan krom sulu çözeltilerde Cr (VI) ve Cr (III) formunda bulunur. Cr (VI) iyonları, üç değerlikli olandan 500 kat daha toksiktir ve Cr (VI) 'nın mutajenik ve kanserojenik olma özellikleri nedeniyle, Cr (VI); akciğer kanserine karşı cilt tahrişinin yanı sıra böbrek, karaciğer ve mide hasarını da içerir (Mansri ve ark., 2009).

Doğada genellikle mineraller halinde bulunan krom, özellikle paslanmaz çelik ve alaşımların üretiminde kritik bir rol oynamaktadır. Kimyasal olarak, krom yüksek dayanıklılığı ve

koroziona karşı direnci ile tanınır. Krom, gümüş-grisi bir metal olup, yüksek erime noktasına sahiptir. Sert ve kırılğan bir yapı gösterir. Kimyasal olarak, çeşitli oksidasyon durumları alabilir; en yaygın formları +2, +3 ve +6 oksidasyon halleri ile bilinmektedir. Özellikle Cr (III) bileşikleri insan sağlığı açısından önemli iken, Cr (VI) bileşikleri toksik ve kanserojen özellikler taşır. Kromun insan sağlığı üzerindeki etkileri, kullanılan bileşiğine bağlı olarak değişir. Cr (III) genellikle esansiyel bir besin maddesi olarak kabul edilirken, Cr (VI) ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Cr (VI) 'nın toksik ve kanserojen birikime sahip olması, su kaynaklarına karışmadan önce etkili bir şekilde temizlenmesi gerekir. Bu kirliliğin giderilmesi için çeşitli kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. En yaygın uygulanan yöntemler arasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, adsorpsiyon ve filtrasyon bulunmaktadır. Adsorpsiyon bu metotlarla karşılaştırıldığı zaman, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında daha etkili ve ekonomik olduğu görülmektedir (Altun vd., 2016).

Adsorpsiyon, iyon veya moleküllerin bir fazdan diğer bir fazın yüzeyinde birikmesi işlemidir. Birikim gösteren maddeye adsorbent, yüzeyinde birikimin gerçekleştiği maddeye ise adsorban denir. Bu süreç genellikle iki faz, örneğin katı-sıvı, sıvı-sıvı, katı-gaz veya sıvı-gaz arasında meydana gelir ve bu fazları ayıran yüzeylere ara yüzey adı verilir. Adsorpsiyon mekanizması ayrılacak olan maddenin çözücünden uzaklaşma eğilimine ve katıya duyduğu ilgiye dayanır. Sıvı katı sistemlerinde çözelti içindeki madde katı yüzeyine adsorpladığında katı ve sıvı fazlar arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumu, adsorpsiyon verimi açısından büyük önem taşır, çünkü bu dengeye bağlı olarak sıvı ve katı fazdaki madde konsantrasyonları belirlenir.

Adsorpsiyon polimere manyetik özellik kazandırılması, adsorpsiyon sürecini daha verimli ve pratik hale getiren bir yaklaşımdır. Manyetik polimer kompozitler, kolay geri kazanım,

yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanılabilirlik gibi avantajlar sunarak, çevre dostu ve sürdürülebilir bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Bu alandaki araştırmalar, endüstriyel atık su arıtma süreçlerinde önemli gelişmeler sağlayabilecek potansiyele sahiptir.

Günümüzde atık sulardan ağır metal gideriminde fotokatalitik özelliğe sahip, süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen polimer mikroküreleri yaygın olarak tercih edilmektedir. Fotokatalitik kavramı, günümüzde hâlâ gelişim aşamasında olan bir alan olup, nanoteknoloji ve fotokimya temelleri üzerinde şekillenmektedir. Bu teknoloji, ışık enerjisini kullanarak kimyasal reaksiyonları tetikleyen yüzey kaplama ürünleri olarak tanımlanabilir. Organik malzemelere ve insan sağlığına zarar vermeyen bu kaplamalar, uygulandıktan sonra uzun süre etkinliğini koruyabilmektedir. Fotokatalitik kaplamalar, çevre dostu özellikleri ile dikkat çekmekte olup, ışık altında aktif hale gelerek çevredeki zararlı maddelerin parçalanmasına önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Bu bağlamda, fotokatalitik malzemelerin geliştirilmesi ve uygulanması, sürdürülebilir çevre çözümleri açısından bir öneme sahiptir.

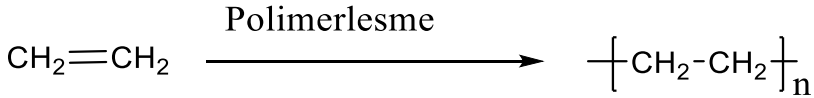
Polimerler

Polimerler, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküllerdir (Saçak, 1998; Haris,1981). Monomer adı verilen küçük molekül, belirli koşullarda polimerizasyon tepkimesine girerek birbirlerine bağlanır ve polimerleri oluştururlar. Polimerlerin makro moleküler yapıları, üstün özellikler kazanmalarına büyük ölçüde katkı sağlar. Özellikle belirli bir zincir uzunluğuna ulaşıldığında istenilen mekanik özellikler elde edilebilir. Günlük yaşamda plastik, sentetik lif, boya ve yapıştırıcı gibi birçok ürünün temel malzemesini polimerler oluşturur. Bu nedenle, doğal ve inorganik maddeler yerine polimerlerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır.

Şekillendirilmelerinin kolaylığı sayesinde plastikler, günlük hayatımızda önemli bir yer edinmiştir. Örneğin, ambalaj sektöründe, doğal hammaddeler yerine petrokimyasal kaynaklı plastik ambalajların tercih edilmesi; dayanıklılık, işleme kolaylığı, düşük maliyet ve hijyen gibi avantajlarından kaynaklanır.

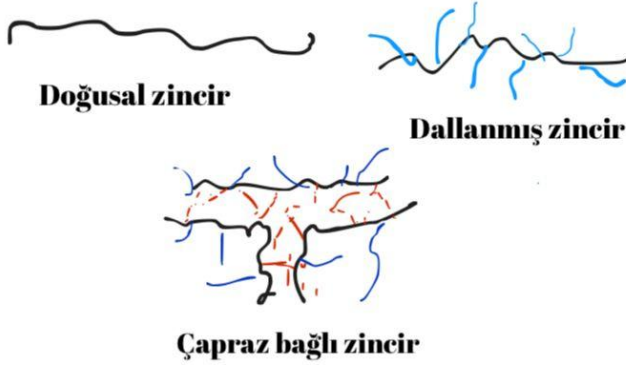
Plastik malzemelerin üretim, tüketim ve atık yönetimi de önemlidir. Plastik atıklara ilişkin çevreci bir çözüm, özellikle ambalaj malzemelerinde biyobozunur plastiklerin tercih edilmesidir. Plastik malzemelerin çevreyle tam uyum sağlayamaması, toprakta çözünme sürelerinin uzun olması nedeniyle çevreye zarar verebilmektedir. Ancak bazı plastikler geri kazanılabilir özellikte olup, bu süreç iki şekilde yapılır: mekanik ve kimyasal geri kazanım. Mekanik geri kazanımda, plastik atıklar temizlenir ve türlerine göre ayrılır. Kimyasal geri kazanımda ise plastikler monomer, yakıt veya diğer kimyasallara dönüştürülerek yeniden kullanılabilir hale getirilir. Kimyasal geri kazanım ayrıca plastiklerin yakılarak enerjiye dönüştürülmesini de kapsar; bu da atık miktarını azaltmakla birlikte hava kirliliğine neden olabilir, bu yüzden çevre ve insan sağlığı açısından risk taşır. (Ünal, 2001).

Şekil 1. Etilenin, polimerleşmesi



Polimer zincirlerinin şekli, özelliklerini belirleyen önemli bir faktördür. Polimerler, doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapılarda bulunabilir. Çapraz bağ sayısının artmasıyla, polimerlerin daha ağırsı ve üç boyutlu bir yapı kazanması sağlanır. Bu yapı, polimerin dayanıklılık, esneklik ve sertlik gibi özelliklerini doğrudan etkiler ve kullanım alanlarını genişletir.

Şekil 2. Zincir şekillerine göre polimerlerin sınıflandırılması



Doğal ve Sentetik Polimerler

Eski çağlarda insanlar, sıcak ve soğuktan korunmak ile gıda ihtiyaçlarını karşılamak için doğal polimerlere başvurmuşlardır. Selüloz, nişasta, protein, reçine gibi bitkisel ve hayvansal polimerler bu süreçte önemli rol oynamıştır. Bu doğal polimerler, biyolojik yapıların dayanıklılığını ve esnekliğini sağlar ve doğrudan çevreden elde edildikleri için biyolojik döngü içinde doğal olarak dönüşebilirler. (Uzluk, 2008).

Modern dönemde, yapay polimerler, kimyasal yapılarına göre farklı özellikler sunarak geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Günümüzde polimerler, inşaat, otomotiv, elektronik, tıp ve uzay gibi alanlarda dayanıklı malzeme ihtiyacını karşılamaktadır. Ayrıca, kontrollü ilaç salınımı ve güvenlik ekipmanlarında da polimerler sıklıkla kullanılmaktadır.

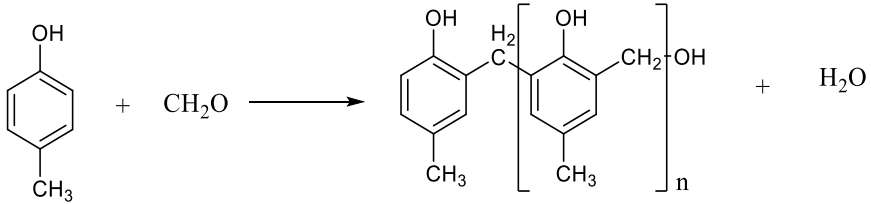
Polimerizasyon Reaksiyonları

Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, en az iki fonksiyonel gruba sahip monomerlerin tepkimeye girerek su gibi küçük moleküller çıkararak

oluşur. Bu polimerizasyon, özellikle esterleşme ve amidleşme reaksiyonlarıyla gerçekleşir ve küçük moleküllerin ayrılmasıyla uzun zincirli yapılar elde edilir. Kondenzasyon polimerizasyonuna "basamaklı polimerizasyon" da denir, çünkü monomerler önce dimer, sonra trimer oluşturarak büyür. Reaksiyon, ürünlerin ortamdan uzaklaştırılmasıyla ileriye doğru devam eder, geri dönüşümlü (reversible) bir özellik sergiler ve polimerin molekül ağırlığını artırır. Basamaklı polimerizasyon örneği Şekil 3'te verilmiştir.

Şekil 3. Basamaklı polimerizasyon tepkimesi



Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirine eklenerek uzun polimer zincirleri oluşturur. Bu polimerizasyon tipi, genellikle etilen, stiren veya vinil klorür gibi doymamış bağlar içeren vinil monomerleriyle gerçekleşir. Süreç, serbest radikal, anyon veya katyon gibi aktif bir taşıyıcı sayesinde ilerler. Bir serbest radikal, vinil monomerin çift bağını kırarak ona bağlanır, ardından oluşan yeni radikal zincir boyunca aynı şekilde başka monomerlerle reaksiyona girer ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler meydana gelir. Zincir büyümesi, aktif merkezlerin nötralleşmesine neden olan sonlanma tepkimeleriyle son bulur. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir tepkimeleri gibi baş lama, büyüme ve sonlanma adımlarını izler. Başlatıcı türünün seçimi monomerin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir (Saçak, 1998; Haris,1981).

Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Karl Ziegler ve Giulio Natta tarafından 1950'lerde geliştirilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, geçiş metali katalizörleri kullanılarak polar olmayan monomerler, örneğin etilen ve propilen, yüksek polimerlere dönüştürülür. Katalizörler, polimer zinciriyle kovalent bağlar oluşturarak stereospesifik polimerizasyonu kontrol eder. Katalizör simetrisi, monomer seçiciliğini etkileyerek stereoregüler polimerlerin elde edilmesini sağlar. Geçiş metallerinin karşı anyonları da polimerizasyonun aktivitesini ve son ürünün özelliklerini etkiler. Bu yöntem, polimer stereokimyasının yüksek düzeyde kontrol edilmesini sağlayarak çeşitli endüstriyel uygulamalarda önemli avantajlar sunar (Tanaka ve ark. 2023).

Polimerizasyon Sistemleri

Polimerlerin fiziksel olarak elde edilmesinde kullanılan yöntemlere "polimerizasyon prosesleri" denir. Endüstriyel üretimde yaygın olarak dört ana teknik kullanılmaktadır. Bu teknikler, monomerlerin polimerlere dönüşüm sürecini optimize ederek istenen özelliklerde polimerlerin elde edilmesini sağlar. Her bir teknik, belirli uygulamalar ve malzeme türleri için farklı avantajlar sunar.

- a) Kütle Polimerizasyonu
- b) Çözelti Polimerizasyonu
- c) Emülsiyon Polimerizasyonu
- d) Süspansiyon Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, yalnızca monomer ve başlatıcıların belirli sıcaklık ve basınçta polimerleştirildiği bir yöntemdir. Bu yöntem, kondenzasyon polimerizasyonları için uygundur, çünkü ani

viskozite yükselmeleri oluşmaz ve reaktanların karışması kolaylaşır. Düşük viskozite, ekzotermik ısının ortamdan uzaklaştırılmasına yardımcı olur. Ancak katılma polimerizasyonlarında dikkatli olunmalıdır; yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hızlı oluşumu, viskozite artışına ve sıcaklık kontrolü zorluklarına yol açabilir. Bu durum, polimerlerin bozulmasına veya monomerlerin buharlaşmasına neden olabilir ve potansiyel patlamalara yol açabilir.

Kütle polimerizasyonunun diğer yöntemlere göre bazı avantajları şunlardır:

- ☐ Yüksek saflıkta polimerler elde etme imkânı sunar.
- ☐ Uygulaması en kolay yöntemdir; sadece monomer ve çözücüde bulunan başlatıcı gereklidir.
- ☐ Polimerlerin geri kazanımı oldukça basittir.

Bu özellikleri sayesinde kütle polimerizasyonu, çeşitli endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir.

Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunda, monomer uygun bir çözücü veya seyreltici ortamında polimerleştirilir; bu sayede, kütle polimerizasyonunda yaşanan yüksek viskozite ve sıcaklık kontrolü sorunları önlenir. Çözücü, reaksiyon ortamının viskozitesini düşük tutarak sıcaklık kontrolünü kolaylaştırır. Ancak çözücünün varlığı, zincir transfer reaksiyonlarına yol açarak polimerin molekül ağırlığını düşürebilir ve polimerizasyon hızını azaltabilir. Ayrıca, polimerin çözücünden ayrılması gibi ek işlemler gerekebilir (Kara 2004, Baysal 1994).

Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, suda çözünmeyen monomerlerin yüzey aktif maddeler yardımıyla su içinde emülsiyon halinde polimerleştirildiği bir yöntemdir. Bu yöntemde su,

monomer, misel yapıcı ve başlatıcı maddeler bulunur. Monomer, misel yapıcılar aracılığıyla dağıtma fazında emülsiyon şeklinde dağılır. Süreç, miseller içinde gerçekleştiğinden kinetik özellikleri süspansiyon polimerizasyonundan farklıdır. Emülsiyon polimerizasyonu, özellikle bütadien, vinil klorür ve çeşitli akrilatlar gibi monomerlerin polimerleşmesi için kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre avantajları şunlardır:

□ Yüksek polimerizasyon hızı ile daha yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilebilir.

□ Reaksiyon düşük sıcaklıkta gerçekleşir, bu da sıcaklık kontrolünü kolaylaştırır.

□ Düşük ortam viskozitesi sayesinde karıştırma ve ısı transferi daha kolay yapılır.

□ Su gibi düşük maliyetli ve sağlıklı bir ortam kullanılır.

□ Boya, kaplama ve yapıştırıcı gibi birçok doğrudan kullanım alanı vardır.

Dezavantajları arasında daha fazla katkı maddesi kullanımı ve ek saflaştırma işlemlerinin gerekmesi bulunur.

Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu, suda çözünmeyen monomerlerin, genellikle su içinde asılı damlacıklar halinde dağıtılmasıyla gerçekleşir. Bu yöntemde monomer, polimerizasyon işlemi sırasında su içinde asılı kalarak küçük damlacıklar oluşturur. Süspansiyon polimerizasyonu, özellikle poli(metakrilat), poli(Vinil klorür) gibi polimerlerin endüstriyel üretiminde yaygındır ve ısı kontrolü avantajı sağlarken homojen partikül boyutları oluşturur. Stabilizör olarak, suda çözünebilen jelatin, metil 8 selüloz, poli (Vinil alkol) gibi polimerler, elektrolitler veya kaolin, magnezyum

silikatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. (Baysal 1994) Bu yöntemde, su içinde asılı damlacıklar halinde dağılan monomer, sürekli karıştırma ve süspansiyon stabilizatörleri ile reaksiyon alanında kalır, küresel tanecikler veya "boncuk" yapılar oluşturur. Süspansiyonun kararlılığı ve partikül çapı, karıştırma hızı ve stabilizatörler gibi koşullara göre ayarlanabilir, böylece çeşitli çaplarda mikro küreler elde edilebilir.

Süspansiyon polimerizasyonu, kütle polimerizasyonuna göre bazı belirgin avantajlara sahiptir; İlk olarak, polimerizasyon ortamının viskozitesi düşüktür, bu da karıştırmayı kolaylaştırır. Bu özellik, sıcaklık kontrolünü çok daha etkili hale getirir. Ayrıca, genellikle suyun kullanılması nedeniyle maliyetler düşer ve suyun yanma, patlama veya toksisite gibi tehlikeleri yoktur. Bu faktörler, süspansiyon polimerizasyonunu güvenli ve ekonomik bir alternatif haline getirir. Süspansiyon polimerizasyonunun bazı dezavantajları ise; Öncelikle, sürekli karıştırma işlemi gereklidir, bu da üretim sürecini karmaşık hale getirir. Ayrıca, süzme, yıkama ve kurutma gibi ek işlemler, üretim maliyetini artırabilir. Son olarak, ürün yüzeyine adsorbe olabilen stabilizörler ve diğer katkı maddeleri, ürünün kirlenmesine neden olabilir. Bu durum, ürün kalitesini olumsuz etkileyebilir.

Süspansiyon polimerizasyonu yönteminin emülsiyon polimerizasyonuna göre avantajları şunlardır:

□ Ürün Tanecik Büyüklüğünün Ayarlanabilmesi**: Süspansiyon polimerizasyonu, tanecik boyutunu ayarlamak için esneklik sunar, bu da istenen özelliklere sahip ürünler elde etmeyi kolaylaştırır.

□ Monodispers Kürelerin Elde Edilmesi: Bu yöntem, eş büyüklükte taneciklerin (monodispers küreler) üretilmesine olanak tanır, bu da uygulama alanlarında homojenlik sağlar.

□ Basit Ayırma ve Saflaştırma Teknikleri: Katkı maddelerinin neden olduğu kirlenmenin daha az olması, üretim sonrası ayırma ve saflaştırma işlemlerinin daha basit ve ekonomik olmasına katkıda bulunur.

Süspansiyon polimerizasyonu uygularken en önemli husus, polimer yığılmasının önlenmesidir. Monomerin %10-20 dönüşüm oranında, polimerlerin varlığı reaksiyon ortamını daha viskoz hale getirir, bu da çökme ve yapışma sorunlarını doğurur. %50 dönüşüm sonrasında tanecikler yapışkanlık kazanarak blok haline gelebilir. Bu durumu engellemek için polimerizasyon derecesinin ayarlanması ve stabilizörlerin kullanılması gerekmektedir. Stabilizörler, taneciklerin düzgün dağılımını sağlayarak polimerizasyon sürecinin verimliliğini artırır. Kararlı bir süspansiyon oluşturmak için karıştırma hızı ve düzeni oldukça önemlidir. Karıştırma düzenini etkileyen başlıca faktörler şunlardır:

- Reaktör tipi ve boyutları: Farklı reaktör tipleri ve kapasiteleri, karıştırma verimliliğini etkiler.

- Karıştırıcı tipi ve boyutları: Kullanılan karıştırıcının türü ve boyutu, akışkan dinamiğini ve süspansiyonun stabilitesini etkileyebilir.

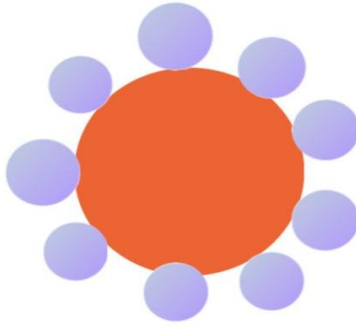
- Karıştırıcının reaktör tabanından yüksekliği, boyutları ve sayısı: Bu faktörler, karıştırmanın etkinliğini ve homojenliği üzerinde önemli rol oynar.

Süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle istenilen özelliklerde çapraz bağlı polimer partikülleri elde etmek için, çapraz bağlayıcı ve monomer konsantrasyonu, başlatıcı miktarı, dispersiyon ortamı, sıcaklık, karıştırma hızı ve düzeni gibi parametreler optimize edilmelidir (Kara 2004).

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı, bir gazın veya sıvının katı yüzeyine tutunmasıdır ve bu süreçte gaz molekülleri iki farklı şekilde katılara bağlanabilir. Eğer gaz molekülleri katının yüzeyine tutunuyorsa bu adsorpsiyon; katının iç bölgelerine giriyorlarsa bu ise absorpsiyon olarak adlandırılır. Her iki olay bir arada gerçekleştiğinde ise "sorpsiyon" terimi kullanılır. Gazın tutulduğu katıya "adsorban," katının yüzeyinde bulunan gaza ise "adsorbent" denir (Yörükoğulları 1997).

Şekil 4. Polimer partikülü üzerinde Adsorpsiyon gösterimi



Adsorpsiyon olayının başlıca özellikleri şunlardır:

- Seçicilik: Aynı adsorban, bazı maddeleri az, bazılarını çok adsorplarken bazılarını hiç tutmayabilir.
- Hız: Adsorpsiyon hızlı bir süreçtir, ancak adsorban doygunluğa yaklaştıkça hız azalır.
- Bağlılık: Yüzey alanına, adsorbanın kimyasal özelliklerine ve ön işlemlerine bağlıdır.
- Matematiksel İlişki: Birim kütle başına adsorplanan madde miktarı, çözeltideki madde miktarıyla çeşitli matematiksel fonksiyonlarla bağlantılıdır.

- Tersinirlik: Bazen adsorplanan maddeler desorbe olabilir; bu, adsorbent moleküllerinin serbest kalarak çözeltiye difüzyonudur.

Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayı, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimlerin türüne göre üç ana sınıfa ayrılır:

- Kimyasal adsorpsiyon
- Fiziksel adsorpsiyon
- Elektrostatik adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon diğer adıyla kemisorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerin kovalent bağlarla gerçekleştiği bir süreçtir. Genellikle yüksek sıcaklıklar gerektiren bu tür adsorpsiyon, sadece aktif merkezlere bağlanarak tek bir tabaka oluşturur; başka tabakalar fiziksel adsorpsiyonla oluşabilir. Ayrıca, sıcaklık yükseldiğinde fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Kemisorpsiyon, kovalent bağların oluşumu nedeniyle tersinmez bir işlem olarak kabul edilir.

Fiziksel adsorpsiyon adsorban ile adsorbat arasında zayıf van der Waals etkileşimlerinin olduğu bir süreçtir. Bu tür adsorpsiyonlar tersinir nitelikte olup, adsorplanan moleküllerin adsorbandan tamamen ayrılması mümkündür. Genellikle 10 kcal mol⁻¹'den düşük olan adsorpsiyon ısı, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarının azalmasına yol açar. Zamanla ve sıcaklığın artışıyla kimyasal adsorpsiyon gerçekleşebilir, bu da fiziksel adsorpsiyonu etkileyerek daha fazla molekülün bağlanmasına neden olabilir. Hem çoklu hem de tek tabakalı adsorpsiyon mümkündür.

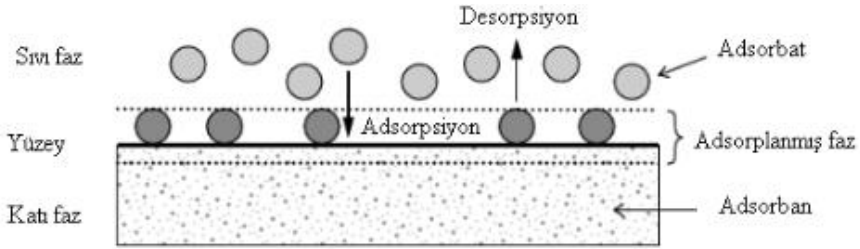
Elektrostatik adsorpsiyon adsorbat moleküllerinin adsorban üzerinde elektriksel çekim kuvvetleriyle tutulmasıyla gerçekleşir. Farklı yüklere sahip moleküller arasındaki çekim,

difüzyon aşamasındaki sorunları azaltarak adsorpsiyon verimini artırır. Adsorpsiyon süreçlerinde genellikle birden fazla adsorpsiyon türü gözlemlenir, bu da belirli bir adsorpsiyon türünü tek bir süreçle tanımlamayı zorlaştırabilir.

Adsorpsiyona etki eden etmenler

- Çözeltinin pH Değeri
- Temas Süresi
- Adsorban Özellikleri
- Adsorbatın Özellikleri
- Sıcaklık
- Çözelti Derişimi
- Çözücü Türü

Şekil 5. Adsorpsiyon mekanizması [Worch, 2012]



Çözeltinin pH Değerinin adsorpsiyona etkisi

pH değeri, adsorpsiyon süreçlerinde önemli bir rol oynar çünkü adsorbanın yüzey yükünü ve fonksiyonel gruplarını etkiler. Ortamın asidik veya bazik olmasına bağlı olarak farklı fonksiyonel grupların varlığı, adsorbat ile etkileşimleri değiştirir. Literatürde, adsorpsiyonun genellikle pH 2-7 aralığında gerçekleştiği, pH 2'nin altında adsorpsiyonun gözlemlenmediği ve pH 7'nin üzerinde metallerin hidroksit halinde çöktüğü belirtilmiştir. Bu durum, çözünürlük çarpımlarına bağlı olarak pH 7'nin altında da metal hidroksitlerinin oluşabileceğini gösterir.

Temas süresinin adsorpsiyona etkisi:

Temas süresi, adsorban ile adsorbatın etkileşimde bulunduğu süredir ve bu süre, deneysel olarak belirlenir. Genellikle 30 dakika ile 24 saat arasında değişir. Bu süre, adsorpsiyonun etkinliğini etkileyen önemli bir parametredir. Temas süresi arttıkça, adsorbatın adsorban yüzeyine tutunma olasılığı da artar, bu da adsorpsiyon verimliliğini etkileyebilir. Ancak, aşırı uzun temas süreleri, adsorpsiyon mekanizmasındaki değişikliklere neden olabilir.

Adsorbanın özellikleri ve miktarının adsorpsiyona etkisi:

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak adsorbanın özellikleri, adsorpsiyon verimini ve etkinliğini büyük ölçüde etkiler. Bu nedenle, uygun adsorban seçimi kritik öneme sahiptir. Dikkat edilmesi gereken başlıca özellikler arasında düşük maliyet, yüksek geri kazanım oranı, tekrar kullanılabilirlik, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve büyük gözenek boyutları yer alır. Adsorban miktarının artırılması, yüzey alanını genişleterek adsorpsiyon verimliliğini artırır; bu nedenle optimum miktar deneysel olarak belirlenmelidir.

Adsorbatın özelliklerinin adsorpsiyona etkisi:

Adsorbatın özellikleri, adsorpsiyon verimliliğini etkileyen önemli faktörlerdendir. Genel olarak, bir maddenin çözünürlüğü arttıkça adsorpsiyon miktarı azalır. Lundelius kuralına göre, çözücü ile çözünen arasındaki güçlü etkileşimler, adsorpsiyon miktarını azaltır. Ayrıca, küçük molekül kütesine sahip adsorbatlar, adsorpsiyonda daha hızlı hareket ederken, büyük moleküller gözeneklere girmekte zorluk yaşar. Yüklü moleküller, benzer yükler taşıdıklarında birbirini iter, bu da adsorpsiyonu zorlaştırır. Hidrofobik moleküller ise hidrofilik olanlara göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, olayın ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Ekzotermik olan adsorpsiyonlarda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarı azalır; çünkü ısı salınımı ile denge sağlanır. Aksine, endotermik adsorpsiyonlarda sıcaklık artışı, adsorpsiyon miktarını artırır. Ancak, bu durum adsorbatın çözünürlüğü ve adsorbanın gözenek yapısı gibi diğer etkenlere de bağlıdır. Genel olarak, çoğu adsorpsiyon olayı ekzotermik olduğu için sıcaklığın düşmesi, adsorpsiyon miktarının artmasına yol açar.

Adsorbat çözeltisinin derişiminin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon miktarı, adsorbat çözeltisinin derişimi arttıkça yükselir. Ancak, adsorban yüzeyi tamamen adsorbat ile kaplandığında denge durumu oluşur ve bu noktadaki adsorpsiyon miktarı, adsorpsiyon kapasitesi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon çalışmalarında, çözeltinin derişiminin etkisini incelemek için genellikle adsorban miktarı sabit tutulur; bu sayede değişen derişimlerle maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenebilir. Bu yaklaşım, adsorpsiyon süreçlerinin etkinliğini değerlendirmek için önemlidir.

Çözücü türünün adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinin etkinliği, adsorban ve çözücünün özellikleri dikkate alınarak kontrol edilmelidir. Çözücü seçerken, türü (alifatik, aromatik, polar gibi), molekül ağırlığı, kaynama noktası ve adsorbatın çözücü içindeki çözünürlüğü gibi faktörler önemlidir. Bu kriterlere dikkat edilmediğinde, adsorpsiyon miktarında azalma gözlemlenecektir. Bu nedenle, doğru çözücü seçimi adsorpsiyon verimliliğini artırmak için kritik öneme sahiptir (Özkan 2005, Kayacan 2007).

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan adsorbent hacmi, denge basıncı (P) ve sıcaklığın (T) bir fonksiyonu olarak ifade edilir:

$$V = f(P, T) \quad (1)$$

Adsorpsiyon işlemlerinde bu üç değişkenden biri sabit tutulduğunda karakteristik eğriler elde edilir. Örneğin, sıcaklık sabit tutulduğunda ($V = f(P)$) ile adsorpsiyon izotermi, basınç sabitken ($V = f(T)$) ile adsorpsiyon izobarları, hacim sabitken ($P = f(T)$) ile adsorpsiyon izokorları belirlenir. Adsorpsiyon dengesi verileri genellikle izotermiyle daha iyi anlaşılır (Yörükogulları 1997).

Adsorpsiyon izotermi, ortamda kalan adsorbat derişimi (C_e) ile adsorbanın birim ağırlığı başına adsorpladığı madde miktarı (q_e) arasındaki ilişkiyi tanımlar. Bu izotermi, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimler hakkında bilgi sağlar. Adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyinde biriken madde ile ortamda kalan madde derişimi arasında bir denge oluşana kadar devam eder. İzoterm denklemleri, deneysel veriler kullanılarak uygulanır ve oluşturulan grafiklerde doğrusal bir ilişki aranır. Doğrusal ilişki, korelasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilir ve R^2 'nin 0.95'ten büyük olması gerekir.

Langmuir izotermi:

Langmuir izotermi, 1915 yılında Langmuir tarafından geliştirilen bir modeldir ve üç temel varsayıma dayanır: Adsorban yüzeyi en fazla tek tabakalı kaplanabilir. Tüm gözenekler eşittir ve her birine yalnızca bir adsorbat molekülü yerleşebilir. Tüm adsorpsiyon alanları, adsorbat moleküllerine eşit çekim uygular ve moleküller arası etkileşim yoktur. Bu modelde adsorpsiyon, belirli bir doygunluk noktasına ulaşana kadar lineer olarak artar ve yüzey tek tabaka ile kaplandığında, adsorpsiyon miktarı sabit kalır. Langmuir izotermi'nin matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$q_e = (q_{max} \cdot KL \cdot C_e) / (1 + KL \cdot C_e) \quad (2)$$

Burada:

- q_e = Denge durumundaki adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- q_{max} = Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
- KL = Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
- C_e = Denge konsantrasyonu (mg/L)

Boyutsuz ayırma faktörü ((RL), Langmuir izoterminin karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Bu değer, 0 ile 1 arasında değişir ve adsorpsiyonun elverişliliğini belirler. Aşağıdaki denklem ile hesaplanır:

$$RL = 1 / (1 + CL) \quad (3)$$

((RL) değerinin anlamları şunlardır:

- (RL = 0): Tam adsorpsiyon.
- (0 < RL < 1): Elverişli adsorpsiyon.
- (RL = 1): Lineer adsorpsiyon.
- (RL > 1): Elverişsiz adsorpsiyon.

Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, 1926 yılında adsorpsiyon işlemlerini tanımlamak için geliştirilmiştir ve Langmuir izotermine benzer, ancak bazı farklı varsayımlara sahiptir. Freundlich, adsorban yüzeyinin heterojen olduğunu ve farklı türde adsorpsiyon alanlarının bulunduğunu belirtir. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Freundlich izoterminde:

(Ce): Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L).

(KF): Adsorpsiyonun kesin bir işareti olup, adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. Yüksek (KF) değerleri, bu iki maddenin yakınlığının yüksek olduğunu gösterir

$[(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{-1/n}].(n)$: Adsorpsiyon yoğunluğunun ifadesidir; genellikle 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyonun göstergesidir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen sistemlerde Langmuir izotermine göre daha yüksektir.

Heterojenite faktörü olarak bilinen $(1/n)$ değeri, yüzeyin heterojenliğini gösterir; bu değer sıfıra yakınsa yüzeyin heterojen olduğu anlaşılır. Logaritma alınarak elde edilen denklemler üzerinden (KF) ve (n) değerleri belirlenebilir.

$$\log q_e = \log KF + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

Freundlich izoterm denkleminin analizi, $(\log q_e)$ ve $(\log C_e)$ değerleri arasındaki grafiği kullanarak (KF) ve (n) sabitlerinin belirlenmesini sağlar. Bu grafik üzerindeki doğru, ordinatı $(\log KF)$ ve eğimi $(1/n)$ değerine eşittir. Bu sabitler, adsorpsiyon olayı hakkında önemli bilgiler sunar ve adsorpsiyon kapasitesinin ve etkinliğinin değerlendirilmesine yardımcı olur.

Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, kimyasal bir olayın mekanizmasını anlamak için kritiktir ve dört ana basamaktan oluşur:

1. Difüzyon: Gaz veya sıvı fazdaki adsorbat, adsorban sınırına doğru difüzenir. Karıştırma gibi etmenler varsa, bu basamak ihmal edilebilir.
2. Geçiş: Adsorbat, durgun bölgeden geçerek adsorbanın gözeneklerine yönelir.

3. Hareket: Adsorbat, gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği bölgeye doğru ilerler.
4. Tutunma: Son olarak, adsorbat, adsorban yüzeyine tutunur.

Bu aşamalar, adsorpsiyonun hızını etkileyen önemli faktörlerdir.

Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve basınç altında gerçekleştiğinde serbest enerji değişimi (ΔG°) negatif bir değer alır. Bu, kendiliğinden bir süreç olduğunu gösterir. ΔH° pozitif ise endotermik, negatif ise ekzotermik adsorpsiyonu işaret eder. Pozitif ΔS° ise düzensizliğin arttığını gösterir. Langmuir sabiti (KL) ve Van't Hoff denklemi kullanılarak Gibbs serbest enerjisi hesaplanabilir. Elde edilen grafiklerden entalpi ve entropi değişimleri belirlenebilir. (Demirbel 2011, Karacanlı 2011)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln KL \quad (6)$$

Ağır Metaller

Atom numarası 20'den büyük ve yoğunluğu 5 g/ml'den fazla olan elementler ağır metaller olarak tanımlanır. Bu metaller, kurşun, kadmiyum, bakır, cıva, krom ve nikel gibi 60'tan fazla elementi kapsar. Çevreye doğal kaynaklardan (yeraltı suları, atmosfer, kayalar) ya da antropojenik yollarla (endüstri ve tarım faaliyetleri) yayılabilirler. Antropojenik etkilerle çevrede bazı ağır metallerin (örneğin kadmiyum ve selenyum) doğal kaynaklara göre kat kat fazla oranda bulunduğu tespit edilmiştir.

Ağır metaller, bozunmayan yapıları nedeniyle çevrede ve canlılarda birikerek toksik etkiler gösterebilirler. Canlı organizmalarda, özellikle yüksek derişimlerde birikmeleri sonucunda, bu metallerin toksik etkisi artmaktadır. Etki derecesi, metalin türüne, temas ettiği canlının özelliklerine ve bulunduğu

ortamdaki konsantrasyonlarına göre değişir. Bu birikim özelliği, organizma içindeki metal deşişiminin çevredeki havadan veya sudan çok daha yüksek olmasına neden olabilir ve bu da ciddi sağlık riskleri oluşturur (Demirbel 2011, Karacanlı 2011, Bradl 2005).

Organizmalara düşük miktarlarda bile toksik etkisi olan Ag (Gümüş), As (Arsenik), Be (Berilyum), Cd (Kadmiyum), Cr (Krom), Pb (Kurşun), Mn (Manganez), Hg (Cıva), Ni (Nikel), Se (Selenyum), V (Vanadyum) ve Zn (Çinko) gibi elementler çevresel risk taşır. 1978'de, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA), nikel, kurşun, kadmiyum, bakır ve krom da dahil olmak üzere bu toksik metalleri içeren bir Öncelikli Kirleticiler Listesi yayımlamıştır ve bu liste çevresel toksisiteye dikkat çekmektedir.

Krom

Krom (atom numarası 24, atom kütlesi 52.0 g/mol), VI-B grubunda yer alan, gümüş rengi parlak bir ağır metaldir. Yoğunluğu 7.2 g/ml ve donma noktası 1857 °C'dir. En kararlı yükseltgenme durumu +3 olmakla birlikte 0 ve +6 yükseltgenme basamaklarında da bulunabilir. Krom toprakta Cr^{3+} ve Cr^{6+} formlarında yer alır. Cr^{3+} formu oksijen ve azot içeren bileşiklerle kolayca koordinasyon yaparken, Cr^{6+} formları daha toksiktir ve toprak minerallerine adsorbe olabilir.

Kromun birçok sektörde yaygın olarak kullanılmasının başlıca sebebi, güçlü korozyon direncidir. Krom, oksidasyonu önleyerek malzemelerin ömrünü uzatır; ısıya, aşınmaya ve kimyasallara dayanıklıdır. Parlak ve estetik görünüm sunarken elektrik iletkenliği ile elektronik sektöründe kullanılır. Kolay temizlenebilir yapısı hijyen sağlar, yüksek yoğunluğu ise sağlamlık katar. Bu özellikleri sayesinde otomotivden tıbbi cihazlara kadar pek çok farklı alanda tercih edilmektedir.

Şekil 6. $K_2Cr_2O_7$ katısı



Kromun Kullanım Alanları

Krom, dayanıklılığı ve korozyon direnci nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulamalar arasında otomotiv kaplamaları, inşaat donanımı, iletkenlik ve koruma için elektronik cihazlar, mutfak eşyaları, tıbbi aletler, mobilyalar ve vanalar ve boru hatları gibi endüstriyel ekipmanlar yer alır. Metal elektrokaplama ve işlenmesinde, tekstil, boya, deri tabaklama endüstrilerinin atık sularında kromdan kaynaklı kirlilikler bulunmaktadır (Demirbel 2011, Bradl 2005).

Krom Kullanmanın Avantajları

- ✓ Krom kullanmanın başlıca avantajları: Paslanmaya karşı koruma: Krom kaplamalar, malzemelerin ömrünü uzatarak oksidasyona ve korozyona karşı dayanıklılık sağlar.
- ✓ Estetik görünüm: Parlak ve pürüzsüz yapısı nedeniyle dekoratif amaçlarla tercih edilir.
- ✓ Dayanıklılık: Kimyasal maddelere ve aşınmaya dirençli, uzun ömürlü bir elementtir.
- ✓ Kolay temizlenebilirlik: Hijyenik bir yapı sunarak düzenli temizlik gereksinimlerini karşılar.
- ✓ Çevre dostu: Geri dönüştürülebilir.

- ✓ Yüksek ısı ve elektrik direnci: Yüksek sıcaklıklara ve elektrik iletkenliğine uyumludur.
- ✓ Anti-yapışma ve yansıtma özelliği: Yüzeylerde yapışmayı önler ve yüksek ışık yansıması sunar.

Krom'un Toksik Etkileri

Krom, insan ve hayvan beslenmesinde önemli bir elementtir, ancak bitkiler üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Üç değerlikli krom, glikoz metabolizmasında rol oynar; eksikliğinde insülin ve kolesterol seviyeleri artar. Altı değerlikli krom ise toksik ve kanserojendir, solunum sistemini etkileyerek bronşit ve akciğer iltihaplanmasına yol açar. Ayrıca alerjik cilt iltihaplarına neden olabilmektedir. Kromun insan sağlığı üzerindeki etkileri ve toksisitesi hakkında daha fazla bilgi için kaynakları incelemek faydalı olacaktır (Bradl 2005). Kromun sınır değerleri: havadan alınan 0.1g/L, sudan alınan 0,05 mg/L'dir. Yiyeceklerden alınan günlük krom miktarı ise 60 µg'dır (Demirbel 2011).

Ağır Metallerin Tayininde Kullanılan Analitik Yöntemler

Ağır metallerin tayininde çeşitli optik spektroskopik ve mikroanalitik yöntemler kullanılmaktadır. Optik yöntemler arasında UV-görünür bölge spektrofotometresi, alev fotometri, florometre, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve ICP-OES yer alır. Mikroanalitik yöntemler ise sekonder iyon kütle spektrometrisi, elektron mikroprob ve proton indüklenmiş X-ışını floresansı gibi teknikleri içerir. Eser miktardaki ağır metal analizlerinde AAS ve ICP-OES yöntemleri tercih edilmelidir, çünkü bu yöntemler daha hassas sonuçlar verir.

Polimerik adsorbanlar

Ayırma, karışık maddeleri bileşenlerine dönüştürme işlemleridir ve genellikle maliyetli ve zordur. Adsorpsiyon yöntemi,

bu tür ayırma işlemlerinde sıkça kullanılır. Adsorbanlar, bu işlemlerde önemli bir rol oynar ve adsorbanın etkinliği, ayırma işleminin kalitesini belirler. İyi bir adsorban, yüksek porozite ve geniş yüzey alanına sahip olmalıdır, bu da daha etkili bir adsorpsiyon süreci sağlar. Bu nedenle, adsorbanların geliştirilmesi, adsorpsiyon uygulamalarının başarısını artırmak için kritik öneme sahiptir (Yang 2003).

Yüksek adsorplama gücüne sahip adsorbanlar arasında kitin, kitosan, selüloz, kömür, aktif karbon ve silikajeller bulunur. Polimer adsorbanlar, ağır metallerin uzaklaştırılmasında tercih edilir çünkü bu malzemeler, adsorbata özgü bağlanma yeteneğine sahip tekrarlanan birimler içerir. Doğal adsorbanların temini kolaydır, ancak sentetik polimerler, fizikokimyasal özelliklerin kontrol edilebilmesi ve stabiliteyi nedeniyle daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerler, istenen fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilir (Demirbel 2011).

1-Vinil-2-pirolidon (VPO)

1-Vinil-2-pirolidon (VPO), çeşitli isimlerle bilinen bir kimyasaldır; bu isimler arasında 1-etenilpirolidin-on, vinilpirolidon ve vinilbütürolaktam yer alır. II. Dünya Savaşı sırasında bütürolakton kullanılarak sentezlenmiştir. Ticari üretimi, 2-pirolidonun asetlenle vinillenmesiyle gerçekleştirilir. VPO, özellikle polimerik malzemelerin ve yüzey aktif maddelerin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. 1-vinil-2-pirolidon (VPO), toksik etkileri nedeniyle ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından sağlığa zararlı maddeler listesinde yer alırken, onun polimer formu olan poli(1-vinil-2-pirolidon) (PVPO) toksik olmayan, suda çözünebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir özellikte bir polimerdir. PVPO'nun bu güvenli yapısı, eczacılık, gıda, endüstri ve çeşitli ürünlerde geniş kullanımına olanak sağlar. İlaç kaplama maddesi olarak, stabilizatör,

metal iyonlarını uzaklaştırıcı, boya, diş macunu, şampuan ve daha pek çok alanda tercih edilir (İnal 2007).

Materyal ve Yöntem

Materyal

Tablo 1. *Sentez aşamasında kullanılan kimyasallar*

Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA)	Merck
N-vinil Prolidon (VPO)	Sigma-Aldrich
Poli (vinil alkol) (PVA; MA: 72.000, %98)	Merck
Toluen (C ₇ H ₉)	Merck
Etil Alkol (C ₂ H ₅ OH)	Merck
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck
Potasyum Dikromat (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Merck

Yöntem

poli(etilen glikol dimetakrilat-2-vinil pirolidon) [poli(EGDMA-2-VPO)] mikro partiküllerin sentezi

1.Basamak: Fotokatalitik poli (EGDMA-co-VP) polimerinin süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmesi.

Süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile etilenglikoldimetakrilat çapraz bağlayıcısı ve 2-vinil pirolidon monomeri kullanılarak fotokatalitik özelliklere sahip poli(etilenglikoldimetakrilat-2-vinilpirolidon) TiO₂ küreleri sentezlenecektir. Bu süreçte polimerizasyon için iki ayrı faz, dispersiyon ve organik faz hazırlanacaktır.

Dispersiyon Fazı: İlk olarak, distile su ve polivinil alkol (PVA) stabilizörü, bir ısıtıcıda çözünene kadar ısıtılacaktır.

Organik Fazın Hazırlanması: Bu faz, benzoil peroksit (başlatıcı), EGDMA (çapraz bağlayıcı), toluen (gözenek yapıcı) ve

vinil pirolidon (monomer) bileşenlerinin eklenmesiyle oluşturulacaktır. Hazırlanan organik faz, kapalı bir polimerizasyon reaktörüne TiO_2 ile eklenerek karıştırılacaktır. Karıştırma işlemi 800 rpm hızda, 70-80 °C sıcaklık aralığında ve 2-4 saat gerçekleştirilecektir.

Polimerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşan polimer mikropartiküller, dispersiyon fazından dekantasyon yöntemiyle ayrılacaktır. Kalan polimer partikülleri, belirli bir süre alkol karışımında bekletilecektir. Bu aşamada, polimer mikroküreler alkol-su karışımında yıkanarak, polimerleşme reaksiyonuna katılmayan monomer ve çözücüler uzaklaştırılacaktır. Dekantasyon sonrası elde edilen polimerin kurutulması için vakumlu etüv kullanılarak, ortamda kalan su çözeltisi uzaklaştırılacaktır

(Sulu dispersiyon fazı hazırlanmıştır) 0,2 g PVA stabilizörü + 50 ml saf su içerisinde manyetik karıştırıcıda ısıtılarak çözdürülmüştür.

Reaksiyon ortamına 0.5 g katalizör özelliğe sahip TiO_2 eklenmiştir.

(Organik faz hazırlanmıştır) 3,77 ml EGDMA (çapraz bağlayıcı), 2,137 ml 1-vinil 2-pirolidon (monomer), 10 ml Toluen (gözenek yapıcı), 1 g Benzoil peroksit (başlatıcı) eklenerek homojen faz hazırlanmıştır.

Sulu dispersiyon fazı ile organik faz karıştırılarak kullanılmıştır.

Polimerizasyon reaksiyonu 2 saat boyunca 70°C’de ve daha sonra 4 saat boyunca 80°C’de karıştırılarak reaksiyon tamamlanmıştır.

Reaksiyonun sonunda sentezlenen polimerin mikropartikülleri dispersiyon fazından dekante edilmiştir. Kalan

polimerlere etil alkol ve su karışımı eklenmiş ve bir gün boyunca bekletilmiştir. Ardından,

Polimerler etüvde 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır.

2.Basamak: Fotokatalitik poli (EGDMA-co-VP) polimerinin adsorpsiyon işlemi gerçekleşmesi.

- pH sularının hazırlanması

Bu çalışmada saf su kullanarak HCl ve NaOH damla damla eklenerek Mettler-Toledo ile pH ayarlamaları yapılmıştır. Deney boyunca kullandığımız pH suları 2, 3, 4 ve 5 aralığında ayarlanmıştır.

Şekil 7. pH çözeltilerinin hazırlanması



Cr+6 adsorpsiyonu için stok çözeltisi hazırlanması;

$K_2Cr_2O_7$ kullanılarak toplam 500 mL hacimde 100 ppm'lik bir stok çözeltisi hazırlamak için pH 2, pH 3, pH 4 ve pH 5'te tampon çözeltiler içinde tartıldı ve çözüldü.

Şekil 8. Cr^{+6} için hazırlanan stok çözeltiler.



- Cr^{+6} adsorpsiyonu için konsantrasyon belirlenmesi için çözelti hazırlama;

Cr^{+6} stok çözeltiler kullanılmış ve 10,20,30,40 ve 50 mg/L konsantrasyonlarında olacak şekilde 25 ml'lik balon jojelere $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ formülünden yararlanılarak seyreltme işlemi ile çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiler 2, 3, 4 ve 5 pH suları ile tamamlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

- Cr^{+6} adsorpsiyonu için konsantrasyon belirlenmesi;

Cr^{+6} için dalga boyu taraması yapılmış ve $\lambda = 334$ nm olarak belirlenmiştir. UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak hazırlanmış olan 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm'lik çözeltiler için viallere alındı ve dalga boyundaki absorbans değerleri sırasıyla ölçülmüştür. Çıkan ölçüm sonuçlarına göre 2, 3,4 ve 5 pH için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur

- Cr^{+6} adsorpsiyonu için polimer ilavesi;

UV spektrofotometre ölçümü sonucunda optimum 30 ppm konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir. Süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen polimerden 0,01 g tartıldı ve vialle konulmuştur. Üzerine hazırlanan 25 ml'lik 30 ppm konsantrasyonundaki çözeltiden 10 ml alınarak ZPA-2 polimerine ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında, 298K ve karanlık bir ortamda 24

saat tutulmuştur. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra Cr+6 için UV-V1s spektrofotometresi kullanılmış, 334 nm'de dalga taraması yapılmış ve pH 2, 3,4 ve 5 Cr+6 adsorpsiyonunda 30 ppm için değerler belirlenmiştir.

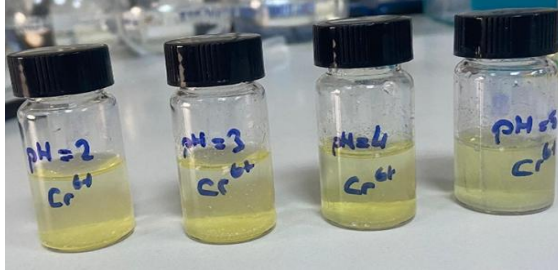
Şekil 9. Fotokatalitik poli(EGDMA-2-VPN)-TiO₂ polimerinin toz görünümü ve mikroskop (OPTIKA B-190TBPL) partikül görüntüsü



pH Etkisinin İncelenmesi:

Bu çalışmada adsorban olarak süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen fotokatalitik (EGDMA-2VPN)-TiO₂ polimeri kullanılmıştır. Maksimum Cr⁺⁶ giderimi için optimum pH değeri araştırılmıştır. Absorbans değerleri ile kalibrasyon grafiklerinden elde edilen y denklemleriyle C_{son} hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi olan q_e formülü kapasite belirlenmiştir. Cr⁺⁶ adsorpsiyonunda sentezlenen polimerin % kaç oranında giderime sahip olduğunu belirlemek için % giderim formülünden yararlanılmıştır.

Şekil 10. 2, 3, 4 ve 5 pH parametrelerinde Cr+6 adsorpsiyon öncesi



Şekil 11. 2, 3, 4 ve 5 pH parametrelerinde Cr+6 adsorpsiyon sonrası



Cr+6 giderimi için Sıcaklık- Zaman etkileri:

UV-Vis spektrofotometresinde 334 nm'de dalga boyu taraması yapılmıştır. Ölçülen sonuçlara göre zaman, polimer miktarı, sıcaklık ve konsantrasyon parametrelerinin sabit tutulduğu adsorpsiyona etki eden pH etkisi detaylıca incelenmiştir. 24 saat süre sonucunda pH 2 de %giderim veriminin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. pH 2 de giderimin fazla olduğu gözleminden yola çıkarak adsorpsiyona etki eden zaman parametresi incelenmiştir. İncelenen sıcaklık değerleri +4°C, +25°C, +45°C ve +65°C olarak ölçülmüştür. Deney süreci aşağıda belirtilmiştir:

1. Toplam 500 mL'lik bir hacimde 100 ppm, toplam hacim 250 mL olarak 30 ppm'ye seyreltili.

1. Şişelere 0.01 g ZPA-2 polimer küreler eklendi. Daha sonra, her şişeye 10 mL 30 ppm Cr (VI) çözeltisi eklendi.

2. Örnekler buzdolabında +4°C'de saklanmış, oda sıcaklığında +25°C'de saklanmış ve +45°C ve +65°C'de sıcak su banyosunda inkübe edilmiştir. Numunelerin absorbands değerleri, her sıcaklık için 10, 30, 45, 65 ve 90 dakikalarda UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Daha sonra, Şekil ...'deki kalibrasyon grafiği kullanılırken her sıcaklık için adsorpsiyon kapasitesi (qe) hesaplanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

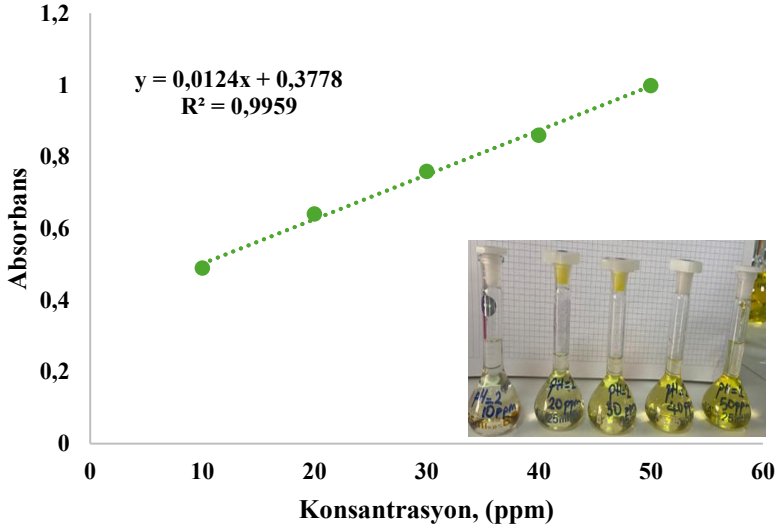
Fotokatalitik Polimer Mikro partiküllerin Karakterizasyonu:

Bu çalışmada deneysel veriler, Hach Lange Dr 5000 UV-Vis spektrofotometresi teknikleriyle elde edilmiştir.

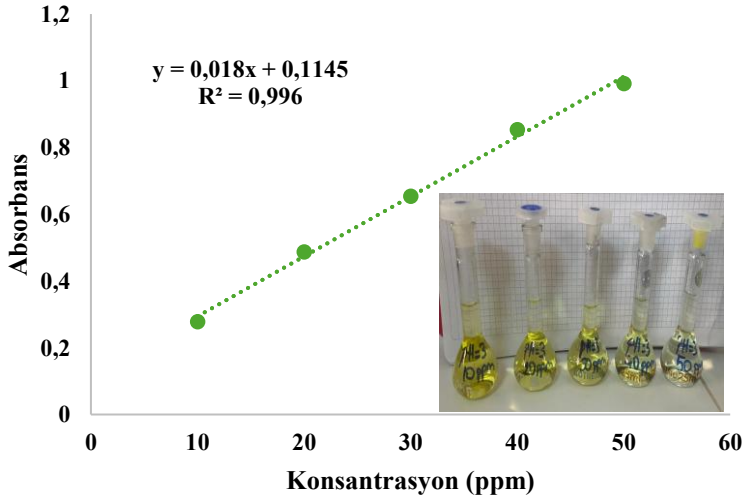
pH Etkisi

UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak, farklı konsantrasyonlardaki ve çeşitli pH seviyelerindeki Cr+6 çözeltisinin absorbands değerleri ölçülmüş ve elde edilen veriler grafikler halinde sunulmuştur.

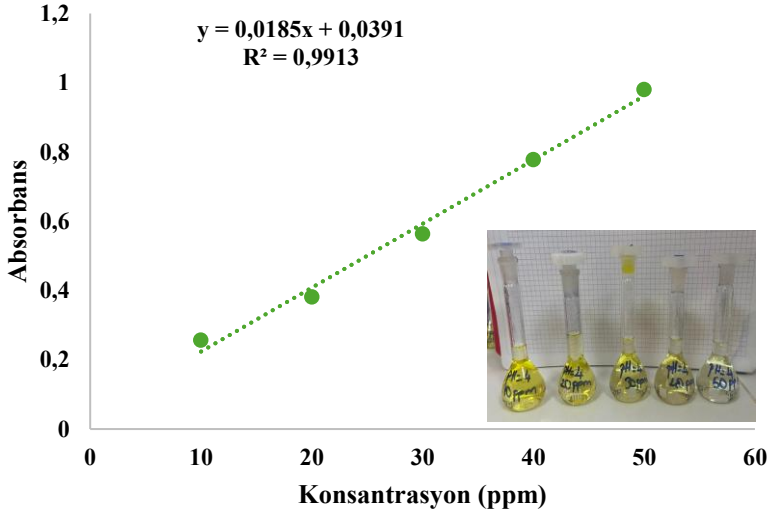
Şekil 12. pH=2 için Kalibrasyon Grafiği



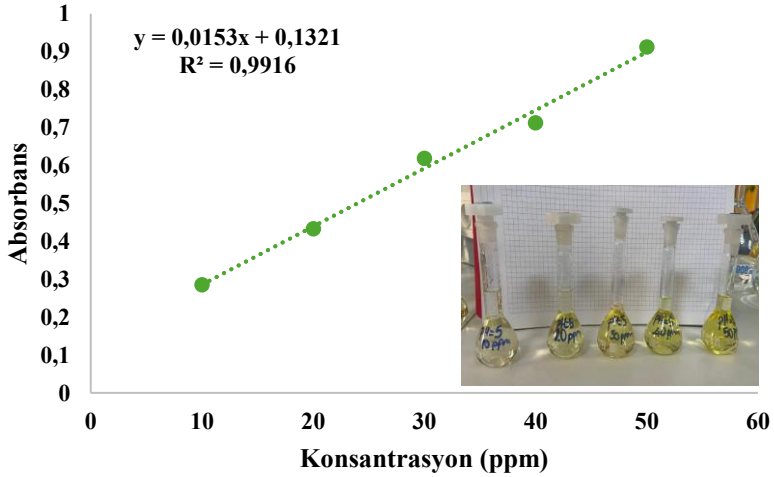
Şekil 13. pH=3 için Kalibrasyon Grafiği



Şekil 14. pH=4 için Kalibrasyon Grafiği



Şekil 15. pH=5 için Kalibrasyon Grafiği

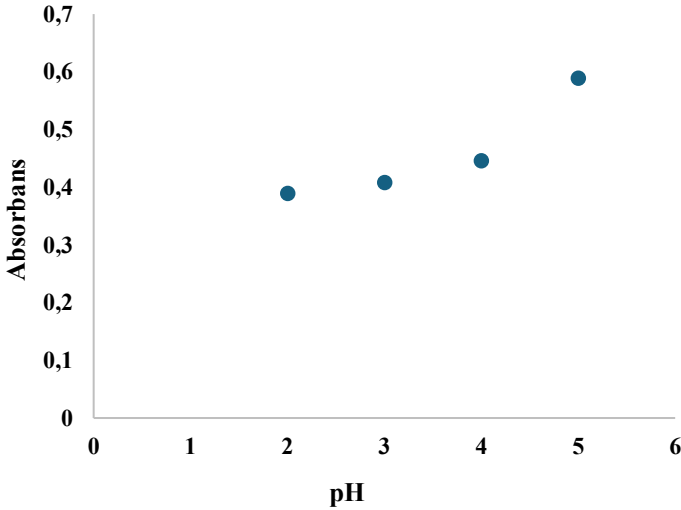


UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda, absorbans değerlerine göre optimum konsantrasyonun 30 ppm (mg/L) olduğu belirlenmiştir. Deneyin devamında yürütülen adsorpsiyon işlemleri, bu konsantrasyon baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

- **Adsorpsiyonda pH etkisi**

Adsorpsiyon sürecinde pH, adsorbanın yüzey yükü ile adsorbatın iyonizasyon durumu arasındaki etkileşimleri şekillendirerek adsorpsiyon verimliliği üzerinde önemli bir rol oynamaktadır.

Şekil 16. pH - Absorbans grafiği

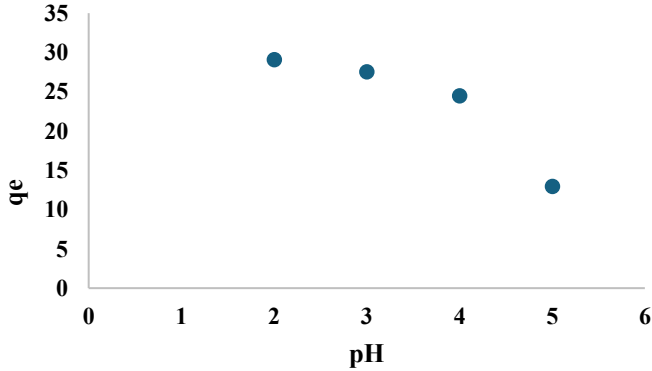


Tablo 2. 30 ppm Cr+6 için karanlık ortamda 24 saat süre sonucu

pH	Absorbans	C0(ppm)	Cson (ppm)	qe	%Giderim
2	0,389	30	0,9	29,10	96,99
3	0,408	30	2,43	27,56	91,89
4	0,446	30	5,50	24,50	81,67
5	0,589	30	17,03	12,96	43,22

Adsorpsiyon kapasitesi (qe) ve % giderim değerleri, yukarıda verilen 1. ve 2. denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 17. pH - qe grafiği



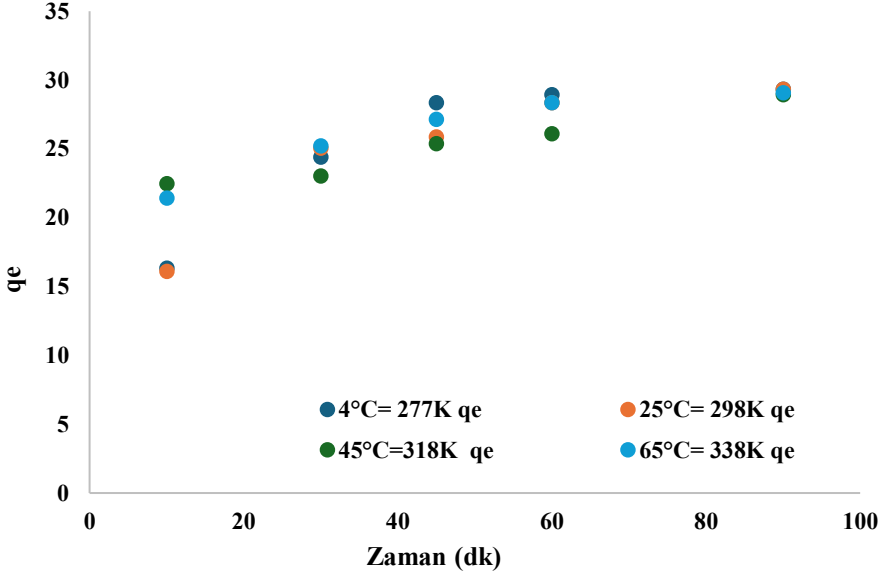
C₀ ve C_{son} verileri kullanılarak qe formülü ile adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmış ve grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar, en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 2’de gerçekleştiğini göstermektedir.

Cr⁺⁶ giderimi için Sıcaklık- Zaman etkileri:

30 ppm konsantrasyonunda, pH 2'deki absorbans grafiğinden faydalanılarak $y = 0,0124x + 0,3778$ denklemine göre C_{son} değeri hesaplanmıştır. Ardından, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değeri, $q_e = ((C_o - C_e) V) / m$ formülü kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm yapılan her dakikada absorbans değerlerine göre % giderim hesaplanmış olup, zaman arttıkça % giderim oranının da yükseldiği gözlemlenmiştir.

1. Konsantrasyonun krom altı değerlikli iyonların Fotokatalitik poli (EGDMA-co-2-VP) polimerinin polimer mikropartikülleri üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi analiz edildi.
2. **100 ppm'lik bir stok çözeltisi, toplam 500 mL'lik bir hacimde 10, 20 ve 30 ppm'ye seyreltildi.** Benzer şekilde, **balon jojelere 0.01 g Fotokatalitik poli(EGDMA-co-2-VP) polimer mikropartikülleri** ilave edildi, ardından **balon jojeye 10 mL ilgili çözelti** eklendi.
3. Hangi konsantrasyonun optimum adsorpsiyonu gösterdiğini değerlendiren absorbans değerleri UV-Vis kullanılarak ölçüldü.

Şekil 21. Zaman (dk) - qe Grafiği



Sonuç

Laboratuvar ortamında süspansiyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak Fotokatalitik poli(EGDMA-co-2-VP) polimeri başarıyla sentezlenmiştir. Adsorban tekrar tekrar kullanılabilir hale gelmekte ve çözeltideki kirleticilerin uzaklaştırılmasında verimli bir yöntem sunulmaktadır.

Fotokatalitik poli(EGDMA-co-2-VP) polimer mikropartiküllerinin eklenmesi, adsorbanın geri kazanımını kolaylaştırırken, adsorpsiyon kapasitesini artırmakta ve polimerin stabilitesini güçlendirmektedir. Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen bu adsorbanın özelliğini artırarak etkili bir ağır metal giderim süreci sunmaktadır.

Cr (VI) adsorpsiyonunu etkileyen parametreler arasında pH, sıcaklık, temas süresi ve konsantrasyonun rolü detaylı şekilde incelenmiştir. pH değişiminin adsorpsiyon üzerindeki etkisini

belirlemek için yapılan çalışmalarda, optimum adsorpsiyonun en asidik ortam olan pH=2’de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Belirli pH aralıklarında Cr (VI) iyonlarının HCrO_4^- formunda bulunduğu bilinmektedir. pH seviyesinin artmasıyla, Cr (VI) türleri arasında bir dağılım kayması meydana gelmekte, HCrO_4^- konsantrasyonu azalırken CrO_4^{2-} ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oluşumu artmaktadır (Dakiky ve diğerleri, 2002). Gerçekleştirilen deneylerde, %96,9893 giderim oranı elde edilmiştir. Ayrıca, R^2 değerinin 0.95’ten büyük olması, adsorpsiyon sürecinin kimyasal etkileşimler ve kompleksleşme mekanizmalarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Sıcaklık ve zaman faktörlerinin Cr (VI) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelendiğinde, belirlenen pH aralığında (+4°C, 25°C, 45°C ve 65°C) sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine doğrudan etki ettiği belirlenmiştir. En düşük adsorpsiyon kapasitesi 4°C’de gözlenirken, sıcaklığın 25°C, 45°C ve 65°C’ye yükselmesiyle adsorpsiyon verimi artmıştır. Bu sonuçlar, sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon sürecinin daha verimli hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca, farklı konsantrasyon seviyelerinde yapılan çalışmalar, polimer miktarı sabit tutulduğunda artan Cr (VI) konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı hale geldiğini ortaya koymuştur. Bu deneylerde, 0.01 g Fotokatalitik poli(EGDMA-co-2-VP) çapraz bağlı polimer kullanılmış ve sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkileri sistematik olarak değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, Fotokatalitik poli(EGDMA-co-2-VP) polimer mikro partikülleri, ağır metal giderimi için etkin, sürdürülebilir ve ekonomik bir alternatif sunmaktadır. Sentezlenen polimerin, sulu çözeltilerden Cr (VI) uzaklaştırılmasında yüksek adsorpsiyon verimi sağladığı ve tekrar kullanım açısından avantaj sunduğu görülmüştür. Atık su arıtma süreçlerinde adsorpsiyon parametrelerinin optimize edilmesiyle giderim veriminin daha da artırılacağı ve bu

polimerin atık su arıtma uygulamalarında güçlü bir aday olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma 2209-A - Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar destekleri için Tübitak'a teşekkürlerini sunmaktadır.

Kaynakça

Beşergil, B. (nd). Polimerleri zincirinin şekline göre sınıflandırılması.

Bozkuş, T. (2019). Halka açılması polimerizasyonu ve fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemlerinin birleştirilmesiyle farklı kollu AB2 tipi yıldız kopolimerlerinin sentezi/Synthesis of AB2-type miktoarm star copolymers by combination of ring opening polymerization and photoinitiated cationic polymerization methods (Doctoral dissertation).

Bradl, H. (Ed.). (2005). Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. Elsevier.

Cicek, H., Kocak, G., Ceylan, Ö., & Bütün, V. (2019). Synthesis and antibacterial activities of boronic acid-based recyclable spherical polymer brushes. *Macromolecular Research*, 27, 640-648.

Çınar Acar, B., & Acar, M. B. (2022). Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 3(1), 1-13.

Erdem, E., & Morgil, F. İ. (2002). Lise öğrencilerinin temel polimer bilgileri üzerine bir çalışma. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 23(23).

Erdoğan, Y. A. (2005). Atıksulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

E-Tekerlek. (n.d.). *Krom nedir? * E-Tekerlek. Retrieved October 29, 2024, from <https://www.e-tekerlek.com/krom-nedir>

Gezgin, M. (2012). Vinilen Karbonat Homo ve Kopolimerlerinin Kontrollü Polimerleşme Teknikleri ile Elde Edilmesi (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi).

Gunes, A., Inal, A., Alpaslan, M., Eraslan, F., Bagci, E. G., & Cicek, N. (2007). Salicylic acid induced changes on some physiological parameters symptomatic for oxidative stress and mineral nutrition in maize (*Zea mays* L.) grown under salinity. *Journal of plant physiology*, 164(6), 728-736.

Hazer, B. (1993). Polimer teknolojisi. KTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi.

Kara, A. (2009). Adsorption of Cr (VI) ions onto poly (ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1, 2, 4 triazole). *Journal of applied polymer science*, 114(2), 948-955.

Kara, A., Acemioğlu, B., Alma, M. H., & Cebe, M. (2006). Adsorption of Cr (III), Ni (II), Zn (II), Co (II) ions onto phenolated wood resin. *Journal of applied polymer science*, 101(5), 2838-2846.

Kara, A., Demirbel, E., Tekin, N., Osman, B., & Beşirli, N. (2015). Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr (VI) adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 612-623.

Manirethan, V., Raval, K., Rajan, R., Thaira, H., & Balakrishnan, R. M. (2018). Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri*. *Journal of environmental management*, 214, 315-324.

Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse* (Vol. 4). New York: McGraw-Hill.

Nart, Z. (2008). İners-Süspansiyon Polimerizasyon Yöntemiyle Hazırlanan Mikrokürelerin Karakterizasyonu ve İlaç Salınımı Çalışmaları (Master's thesis, Marmara Üniversitesi (Turkey)).

Özel, Ş. (2019). Fotokatalitik, manyetik poli (etilenglikoldimetakrilat-vinil fosfonik asit)-tio₂ küre formunda polimer mikrokürelerin sentezi, karakterizasyonu ve reaktif mavi 221 boyarmaddesinin adsorpsiyon desorpsiyon, fotokatalitik dekolorizasyon parametrelerinin araştırılması (Master's thesis, Bursa Uludag University (Turkey)).

PCC Grubu. (2023, 7 Eylül). Polimerlerin özellikleri ve uygulamaları: Plastiklerin saklandığı yerde kullanılır mı? PCC Grubu.

Radenović, A., & Medunić, G. (2018). Hexavalent chromium adsorption capability onto carbon black: kinetic and thermodynamic aspects. *Environmental engineering and management journal*, 17(8), 1931-1939.

Reichert, T FR Hava kirleticilerinin polimerik malzemeler üzerindeki etkileri. Polimerlerin doğal aşınması. Finlandiya.

Reyhan, P. (2023). Fotokatalitik Manyetik-Poli (Etilen Glikol Dimetil Akrilat-N-Vinil İmidazol) Sentezi, Karakterizasyonu ve Asit Orange 8 Boyarmaddesinde Adsorpsiyonunun Dekolorizasyonunun Araştırılması (Master's thesis, Bursa Uludag University, Turkey).

Saçak, M. (1998). Polimer Kimyasına Giriş. AÜ FF Döner Sermaya İşletmesi Yayınları, 50.

Saçak, M. (2012). Polimer teknolojisi. Gazi Kitabevi.

Sözüğeçer, S. (2013). Manyetik-poli (etilenglikoldimetakrilat-n-vinil-2-pirolidon) sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden ağır metal iyonları adsorpsiyon parametrelerinin araştırılması (Master's thesis, Bursa Uludag University (Turkey)).

Sözügeçer, S. (2013). Manyetik-poli (etilenglikoldimetakrilat-n-vinil-2-pirolidon) sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden ağır metal iyonları adsorpsiyon parametrelerinin araştırılması (Master's thesis, Bursa Uludag University (Turkey)).

Sulayan, B. (2023). Manyetik Poli (4-Vinil Piridin-Divinil Benzen) Polimer kürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Cr (VI) Adsorpsiyonunun Araştırılması (Master's thesis, Bursa Uludag University (Turkey)).

Worch, E. (2012). *Su arıtımında adsorpsiyon teknolojisi* (Cilt 10, No. 9783110240238). Berlin: de Gruyter.

Yalçın, Ş. ve Kara, A. (2022). Poli (etilen glikol dimetakrilat-2-vinil piridin)-TiO₂ Fotokatalitik Polimer Mikro Boncuklarla Asit Menekşe 7 Boyasının Fotokatalitik Renk Giderme Parametrelerinin Araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26 (1), 115-121.

Yörükoğulları, E. (1997). Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları. Anadolu Üniversitesi Basımevi.

Zhang, H., Cui, Z., Wang, Y., Zhang, K., Ji, X., Lü, C., & Gao, M. (2003). From water-soluble cdte nanocrystals to fluorescent nanocrystal-polymer transparent composites using polymerizable surfactants. *Advanced Materials*, 15(10), 777-780.

POLİMERİK ADSORBANLARIN SENTEZİ VE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI GÜNCEL GELİŞMELER

