



Fen Bilimleri Enstitüsü

1. Bu formun ikinci sayfası üzerinde bulunan alanlara girilen verileri otomatik olarak FBE tez formatına dönüştürmektedir. Ancak, bu şablon aracılığıyla oluşturulacak tezlerde herhangi bir sıkıntı yaşanmaması için döküman boyunca yer alan tüm uyarılara dikkat edilmesi gerekmektedir.
2. Tezinizi yazarken sadece bu belgedeki Stilleri kullanınız. Stiller üzerinde bir değişiklik yaptığınız takdirde oluşacak hataları düzeltmeniz daha zor olacaktır.
3. Tezinizi yazarken yazdığınız başlıkları seçerek stiller menüsünden ilgili stil ile işaretleyiniz. Böylece içindekiler tablonuz otomatik olarak oluşacaktır.
4. 1. Derece bölüm başlıkları (Ana Başlıklar) her zaman yeni sayfadan ve **tek numaralı sayfadan** başlanmalıdır. Bunun için yeni bir bölüme başlanacağında Sayfa Düzeni altındaki Kesmelerden Bölüm Sonu / Tek Sayfa kesmesi kullanılmalıdır.
5. Belge içindeki Resim, Şekil, Tablo gibi diğer yazıları seçerek stiller menüsündeki ilgili stil ile işaretleyiniz. Böylece Şekil, Resim, Tablo içerikleri otomatik olarak oluşacaktır.
6. Tez yazma işleminiz bittikten sonra Önce alanları güncelle butonuna tıklayarak güncellenmemiş alanların güncellenmesini sağlayınız. Ardından TEZ/PDF OLUŞTUR butonuna tıklayarak istediğiniz yere tezinizin PDF formatını oluşturunuz. Böylece gereksiz tüm alanlardan kurtulmuş olacaksınız
7. Giriş 1'e kadar olan sayfalar (Romen rakamlı) tek yöne, diğer sayfalar arkalı önlü basılması gerekmektedir.

ALANLARI GÜNCELLE

TEZ/PDF OLUŖTUR



**Cr(VI) İYONU BASKILANMIŞ POLİMERİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE SEÇİCİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Merve ÖZTEKİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2020

Merve ÖZTEKİN tarafından hazırlanan “Cr(VI) İYONU BASKILANMIŞ POLİMERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE SEÇİCİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

İkinci Danışman: Prof. Dr. Bekir SALİH

Kimya Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Nurşen SARI

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI

Kimya Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

.....

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi:26/06/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.....
Merve ÖZTEKİN
26/06/2020

Cr(VI) İYONU BASKILANMIŞ POLİMERİN HAZIRLANMASI KARAKTERİZASYONU VE SEÇİCİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Merve ÖZTEKİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2020

ÖZET

Bu çalışmada, yeni Cr(VI) iyon baskılı polimer (Cr(VI)-IIP) sentezlendi ve Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltiden giderimi için seçici bir adsorban olarak kullanıldı. Bunun için fonksiyonel monomer olarak vinil imidazol (VIM) kullanıldı. Cr(VI) iyonu baskılı poli(vinil imidazol-ko-hidroksipropil metakrilat), poli(VIM-HPMA), partikülleri yığın polimerizasyonu yöntemi ile hazırlandı. Hazırlanan Cr(VI) iyon baskılı polimeri öğütülerek MIP partikülleri elde edildi ve iyon baskılanmış polimer partikülleri içerisinde şablon (baskılanan) iyonları tiyoüre içeren mineral asit kullanılarak çıkarıldı. Benzer şekilde, iyon baskılanmamış polimer (NIP) de aynı koşullar altında kromat iyonu ortamda olmadan hazırlandı. Çözelti pH'ı, başlangıç konsantrasyonu, sulu faz hacmi, sorbent dozajı, temas süresi ve liç çözelti hacimleri gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırıldı. IIP ve NIP materyallerinin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopisi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi kullanılmıştır. Cr(VI) iyonları için deneysel koşulların adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerindeki etkisi, iyon baskılama sistemi kullanılarak incelendi. IIP-2 ve NIP-2 ile Cr(VI) iyonları için gözlemlenen maksimum bağlama kapasitesi sırası ile, 191,4 ve 121,6 mg/g polimer olarak elde edilmiştir. İzoterm çalışmaları, adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile iyi oturduğunu ve ikinci dereceden kinetik modellerin iyon baskılı sistemle iyi tanımlandığını göstermiştir. Seçicilik çalışmaları, sentezlenen adsorbentin, farklı metal iyonların varlığında Cr(VI) iyonları için yüksek bir tek seçicilik sorpsiyonuna sahip olduğunu göstermiştir. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyon sürecinin spontan olduğunu ortaya koymuştur.

Bilim Kodu : 20107
Anahtar Kelimeler : İyon baskılanmış polimer, Cr(VI) giderimi, Seçici tanıma
Sayfa Adedi : 85
Danışman : Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU
İkinci Danışman : Prof. Dr. Bekir SALİH

INVESTIGATION, PREPARATION, CHARACTERIZATION AND SELECTIVITY OF CR(VI) ION IMPRINTED POLYMER

(M. Sc. Thesis)

Merve ÖZTEKİN

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2020

ABSTRACT

In this study, a novel Cr(VI) ion imprinted polymer (Cr(VI)-IIP) was successfully synthesized and used as a selective adsorbent for the removal of Cr(VI) ions from aqueous solution. To this, vinyl imidazole (VIM) was used as functional monomer. The Cr(VI) ion imprinted poly(vinyl imidazole-co-hydroxypropyl methacrylate), poly(VIM-HPMA), particles were prepared by bulk polymerization. The Cr(VI) ion-imprinted polymer particles were grained from the bulk polymer, and the template ions were removed using thiourea in mineral acid. Similarly, the non-imprinted polymer (NIP) was also prepared under the same conditions without the chromate anion template. Various parameters, such as solution pH, initial concentration, aqueous phase volume, sorbent dosage, contact time and leaching solution volumes, were investigated. Scanning electron microscopy, Fourier Transform Infrared spectroscopy was used for the characterization of IIP and NIP materials. The effect of experimental conditions onto the adsorption rate and capacity for Cr(VI) ions were studied using the ion imprinting system. A maximum binding capacity was obtained 191,4 and 121,6 mg/g polymer for Cr(VI) ions using IIP-2 and NIP-2, respectively which was observed. Isotherm studies showed that the adsorption equilibrium data were fitted well with the Langmuir adsorption isotherm model and second order kinetics models were well described the ion imprinted system. The selectivity studies indicated that the synthesized sorbent had a high single selectivity sorption for the Cr(VI) ions in the presence of competing ions. Thermodynamic studies revealed that the adsorption process was spontaneous.

Science Code : 20107

Key Words : Ion imprinting polymer, Removal Cr(VI), Selective recognition

Page Number : 85

Supervisor : Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU

Co Supervisor : Prof. Dr. Bekir SALİH

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında engin bilgi birikimleri ve deneyimleri ile katkıda bulunarak yardım ve desteklerini esirgemeyen danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU ve Sayın Prof. Dr. Bekir SALİH'e teşekkürlerimi sunarım. ICP-MS çalışmalarında değerli katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI'ya teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında sağladıkları yardımlar nedeni ile Gazi Üniversitesi Biyokimyasal İşlemler ve Materyal Araştırma Laboratuvarını paylaştığım arkadaşlarım Murat KILIÇ ve Onur ARSLAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
 1. GİRİŞ.....	 1
 2. KURAMSAL TEMELLER	 5
2.1. Polimerler.....	5
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	5
2.3. Polimerlerin Kullanım Alanları.....	8
2.3.1. Hidrojeller.....	9
2.4. Polimerleşme Tepkimeleri.....	10
2.4.1. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu.....	11
2.4.2. Katılma polimerizasyonu.....	12
2.5. Polimerizasyon Teknikleri.....	13
2.6. Moleküler Baskılama Teknolojisi.....	17
2.6.1. İyon baskılama teknolojisi.....	21
2.7. Cr(VI) İyonu ve Sulu Ortamdan Uzaklaştırma Yöntemleri	22
2.8. Adsorpsiyon.....	26
 3. GEREÇ ve YÖNTEM.....	 33
3.1. Materyaller	33

Sayfa

3.2. Kullanılan Cihazlar.....	33
3.3. İyon Baskılı poli(VIM-HPMA) Polimerlerin (IIP) Hazırlanması.....	34
3.3.1. Şablon iyon olarak kullanılan Cr(VI) içeren çözeltinin hazırlanması....	34
3.3.2. Cr(VI)İyon baskili poli(VIM-HPMA) polimerlerin hazırlanması.....	35
3.4. Cr(VI) İyonu Baskısız poli(VIM-HPMA) Polimerlerin Hazırlanması (NIP)...	37
3.5. poli(VIM-HPMA) Polimerlerin Karakterizasyonu.....	38
3.6. Çözeltiden Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu.....	39
3.6.1. Sulu ortamdaki Cr(VI) metal iyonu miktarının belirlenmesi.....	39
3.6.2. Cr(VI) iyon baskılı ve iyon baskısız partiküllere Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu çalışmaları.....	40
3.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik.....	41
3.8. Adsorpsiyon Kinetiği.....	41
3.9. Adsorpsiyon İzotermi.....	42
3.10. Termodinamik Parametreler.....	42
3.11. Cr(VI) İyonlarının İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi ile Tayini	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	45
4.1. Cr(VI) İyonu Baskılanmış ve Baskılanmamış Polimerik (IIP ve NIP) Yapıların Hazırlanması.....	45
4.2. Cr(VI) İyonu Baskılanmış Polimerik Yapının Karakterizasyonu.....	47
4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	51
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	85

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Moleküler baskılama tekniği ile moleküler baskılanmış polimer hazırlanmasında genellikle kullanılan fonksiyonel monomerler..	18
Çizelge 2. 2. Moleküler baskılama tekniği ile moleküler baskılanmış polimer hazırlanması işleminde en yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılar.....	19
Çizelge 3.1. Kullanılan monomer oranları ve elde edilen iyon baskılanmış poli(VIM-HPMA) polimerlerin simgesi.....	36
Çizelge 3.2. Farklı şablon derişiminin IIP elde edilmesine etkisi	37
Çizelge 3.3. İyon baskısız poli(4-VIM-HPMA) kompozisyonları ve polimerin simgesi	38
Çizelge 4.1. Farklı formülasyona sahip IIP ve NIP partiküllerinin özellikleri.....	51
Çizelge 4.2. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen Langmuir izoterm model parametreleri	60
Çizelge 4.3. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen Freundlich izoterm model parametreleri.....	62
Çizelge 4.4. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen birinci derece kinetik sabitleri	63
Çizelge 4.5. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen ikinci derece kinetik sabitleri.....	64
Çizelge 4.6. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen termodinamik parametreler.....	65
Çizelge 4.7. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin çoklu metal iyonu varlığında [Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Zn(II)/Cd(II) ve Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Cu(II)/Ni(II)], Cr(VI) metal iyonuna karşı yarışmalı adsorpsiyon davranışları	68
Çizelge 4.8. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri için dağılma, seçicilik ve göreceli seçicilik katsayısı değerleri	69

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Düz zincirli, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapılı polimerlerin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2. Polimerleşme tepkimeleri.....	11
Şekil 2.3. Çözelti polimerizasyon sistemi.....	14
Şekil 2.4. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.5. MIP sistemi hazırlanmasının şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.6. IIP sistemi hazırlanmasının şematik gösterimi.....	22
Şekil 4.1. Cr(VI) iyonu baskılanmış poli(VIM-HPMA) polimerinin hazırlanmasının şematik gösterimi.....	47
Şekil 4.2. İyon baskılı partiküllerin ve iyon baskılanmamış partiküllerin SEM fotoğrafları.....	48
Şekil 4.3. Cr(VI) iyonu baskılanmış poli(VIM-HPMA)-2 ve iyon baskılanmamış poli(VIM-HPMA)-2 partiküllerin FTIR spektrumları	50
Şekil 4.4. Cr(VI) iyonu baskılı ve baskısız poli(VIM-HPMA)-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde pH	52
Şekil 4.5. Sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde polimer bileşimindeki 4-VIM monomer içeriğinin etkisi	53
Şekil 4.6. Sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde polimer bileşiminde sabit 4-VIM monomeri oranında farklı Cr(VI) iyonu içeriğinin etkisi.....	54
Şekil 4.7. Cr(VI) iyonu baskılı poli(VIM-HPMA)-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde adsorbent dozunun etkisi	55
Şekil 4.8. Cr(VI) iyonu baskılı poli(VIM-HPMA)-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde adsorbent dozunun etkisi	56
Şekil 4.9. Cr(VI) iyonu baskılı poli(VIM-HPMA)-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde, etkileşim süresinin etkisi	57
Şekil 4.10. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri için elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi	58
Şekil 4.11. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin Cr(VI) iyonuna karşı adsorpsiyon eğilimine sıcaklığın etkisi	59

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm eğrisi	60
Şekil 4.13. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm eğrisi.....	61
Şekil 4.14. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu verilerinin birinci derece kinetik eşitliğine uygulanması.....	63
Şekil 4.15. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu verilerinin ikinci derece kinetik eşitliğine uygulanması.....	64
Şekil 4.16. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Cu(II)/Ni(II) metal iyonlarını içeren karışım içerisindeki yarışmalı adsorpsiyonu.....	67
Şekil 4.17. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Cu(II)/Ni(II) metal iyonlarını içeren karışım içerisindeki yarışmalı adsorpsiyonu.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
%G	Uzaklaştırılan metal iyonu yüzdesi
IF	Baskılama faktörü
K_F	Freundlich sabiti
k₁	Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k₂	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k_d	Dağılma katsayısı
k	Seçicilik katsayısı
k'	Göreceli seçicilik katsayısı
pm	Pikometre
ppb	Milyarda bir birim
ppm	Milyonda bir birim
qe	Adsorbent adsorpsiyon kapasitesi
qm	Adsorbent üzerine adsorplanan maksimum metal iyon miktarı
q_{den}	Deneysel adsorpsiyon kapasitesi
Kısaltmalar	Açıklamalar
APS	Amonyum Persülfat
BET	Brunauer-Emmett Teller Metodu
DPC	1,5-difenil karbazit
HPMA	2-hidroksipropil metakrilat
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
IIP	İyon Baskılı Polimer
MBAA	N, N'-metilen bis(akrilamid)
MIP	Molekül Baskılı Polimer
MIT	Moleküler Baskılama Teknolojisi
NIP	İyon Baskısız Polimer
pH	Hidrojen Gücü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEMED	N, N, N', N'-Tetrametiletildiamin

Kısaltmalar**UV-vis****VIM****Açıklamalar**

Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

4-Vinilimidazol

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte tekstil, deri ve ilaç fabrikaları gibi ağır sanayi tesislerinin üretim sonunda kalan atık ürünleri çeşitli yollarla su kaynaklarımıza bulaştırması sonucunda yer altı suları ya da içme suları çeşitli enfeksiyonların yanı sıra daha can alıcı ve daha ağır hastalıklara neden olmaktadır. Özellikle fabrikaların atık ürünleri bir şekilde içme suyuna karışıyor ve bu da insan sağlığı açısından çok ciddi tehditler doğuruyor. Son zamanlarda yapılan akademik çalışmalarda atık sulardan bazı ağır metallerin uzaklaştırılması farklı yöntem ve tekniklerde uzaklaştırılması ve içme suyunun kalitesini artırma yolunda birçok çalışma rapor edilmiştir.

Çevre biyoteknolojisi alanında toksik, kanserojenik ve mutajenik etkilere neden olan organik veya inorganik temelli kirleticilerin yüksek özgüllük ve seçicilik ile uzaklaştırılabilmeleri için geliştirilen moleküler olarak baskılanmış teknolojinin (MIT) kullanımı evrendeki canlı sağlığı ve yaşamsal döngü için umut vericidir. Geliştirilen bu teknoloji ile üretilen farklı polimerik sistemlerin, yüksek seçiciliğin ve özgünlüğün yanı sıra, işlemsel kolaylık sağlaması ve daha kararlı bir yapı sergilemesi nedeni ile, ayrıca katı faz ekstraksiyonu ve kromatografik ayırım ve sensör sistemlerinin fonksiyonel bileşeni olarak da kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Molekül baskılanmış polimer (MIP) teknolojisi, yukarıda da belirtildiği gibi, bir inorganik veya organik temelli adsorban yüzeyi üzerinde hedef molekülü tanıyan seçici bağlama bölgeleri oluşturmak için geliştirilmiş bir tekniktir [1]. Bu teknikte, fonksiyonel monomerlerin şablon molekülleri etrafındaki düzenlemesini yönlendirmek için bir moleküler şablon (baskı molekülü) kullanılır, daha sonra monomer ve baskı molekülü ile oluşturulan kompleks kullanılan bir çapraz bağlayıcı ile kopolimerleştirilmesi sonucunda kimyasal olarak sabitlenir [1-3]. Moleküler baskı tekniği birçok kıymetli kimyasal ve biyolojik moleküllerin ayrılmasında ve saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [2,4]. Moleküler baskılama sistemleri olarak hazırlanan adsorbanların hedef metal iyonlarına karşı yüksek seçiciliğe sahip olmaları, moleküler tanıma temelli bu ayırma tekniğinin, özellikle çevre teknolojisi alanında, toksik ağır metal iyonlarının sucul ortamlardan uzaklaştırılması uygulamalarına neden olmuştur.

İyon baskılı polimerler (IIP) de temel olarak, moleküler baskılı polimer (MIP) sistemine benzer şekilde baskıdan sonra hedef metal iyonlarını seçici olarak tanırlar. İyon baskılı polimer sisteminde, polimerik bir adsorbanın hedef metal iyonuna karşı göstereceği seçici davranış koordinasyon geometrisine, iyonların koordinasyon sayısı, yükü ve boyutu gibi bazı parametrelere bağlı olarak değişir [5-6].

Tez çalışması kapsamında hedef metal iyonu olarak canlı sistemi üzerinde toksik etkiye sahip olan Cr(VI) iyonunun iyon baskılama polimer stratejisi ile giderimi planlanmıştır. Kromun olası geniş bir yükseltgenme basamağı aralığı vardır (-2 ila $+6$, nadir durumlarda -4 ve -3). Bunların arasında üç değerlikli Cr(III) ve altı değerlikli Cr(VI) iyonları karasal yüzey ve sulu ortamların çoğunda kararlıdır. Kromat (CrO_4^{2-}), hidrokromat (HCrO_4^-) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) anyonlarını içeren tüm Cr(VI) türleri yüksek oranda çözünür oksitlerdir [7]. Cr(VI) anyon türleri, biyolojik sistemlerde kanserojenler, toksik ve teratojenler olarak hareket eden güçlü yükseltgeyicidir [7-10]. Cr(VI) anyonlarının, SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi biyolojik açıdan önemli inorganik anyonlara benzer şekilde yapısı, sülfat taşıma sistemi yoluyla hücre zarlarından kolayca geçirme yeteneklerinden sorumludur. Hücre içerisine giren bu Cr(VI) iyonları biyolojik moleküllerin oksitlenmesine neden olabilir. Cr(III) türleri ancak çok asidik ($\text{pH} \leq 5$) veya çok bazik ($14 \geq \text{pH}$) koşullarda altında suda çözünür (yaklaşık $10 \mu\text{M}$) yapıya sahip olup doğal olarak oluşmaz ve çevrede kararsızken, Cr(VI) türleri suda çözünürdür [10]. Cr(III) iyonlarının sınırlı biyolojik mevcudiyetleri ve çözünürlükleri, düşük toksisiteye sahip olmasına neden olur. Buna karşılık, Cr(VI) anyonlarının yüksek çözünürlüğü ve biyo-varlığı, sulu ortamlardan uzaklaştırılması gereken önemli bir çevre kirleticisi olarak kabul edilmesine neden olmaktadır [11,12].

Bugüne kadar iyon baskılama teknolojisi için 4-vinil piridinin çeşitli metal iyonları ile kompleksleştirilmesi üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır, ancak şu ana kadar yapmış olduğumuz literatür taraması sonuçlarına göre, 4-vinil imidazol ve 2-hidroksipropil metakrilat monomerleri kullanılarak basılmış Cr(VI) anyonları polimeri hakkında rapor bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında, Cr(VI) anyonlarına yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorban geliştirmek için 4-vinil imidazol (kompleks monomer) ve 2-hidroksipropil metakrilat (ko-monomer) kullanılarak Cr(VI) iyonu baskılı polimer [poli(vinil imidazol-ko-hidroksipropil metakrilat), poli (VIM-HPMA)] hazırlanması amaçlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları farklı deney koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Bağlanma parametrelerinin değerlendirilmesi için elde edilen deneysel

veriler bazı teorik modellere uygulanarak teorik izoterm, kinetik ve termodinamik model parametreleri belirlenmiştir. Cr(VI) iyonu baskılanmış polimerler ile Cr(VI) anyonları arasında etkileşimin türü ve yapısının aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimer

Polimer, birçok tekrarlanan alt birimden oluşan ve bu küçük molekül kütlesine sahip tekrarlanan birimlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlığına sahip uzun zincirli makromoleküllerdir [13]. Polimer zincirini meydana getiren ve tekrar edilen en küçük birimlere mer adı verilmektedir. Sundukları sayısız özellik nedeni ile, doğal ve/veya sentetik kökenli sentetik polimerler günlük yaşamda hemen hemen her alanda önemli rol oynamaktadır [14]. Polimerler, polistiren gibi bilinen sentetik plastiklerden, biyolojik yapı ve fonksiyonların temel taşı olan DNA ve proteinler gibi doğal biyopolimerlere kadar değişen geniş bir aralığa sahiptir.

Doğal veya sentetik polimerler, monomerlerin farklı teknikler kullanılarak polimerizasyonu yolu ile hazırlanırlar. Elde edilen polimer, en küçük yapı taşı olan monomere kıyasla kütle, tokluk, viskoelastisite gibi eşsiz fiziksel özelliklere sahip olur [15].

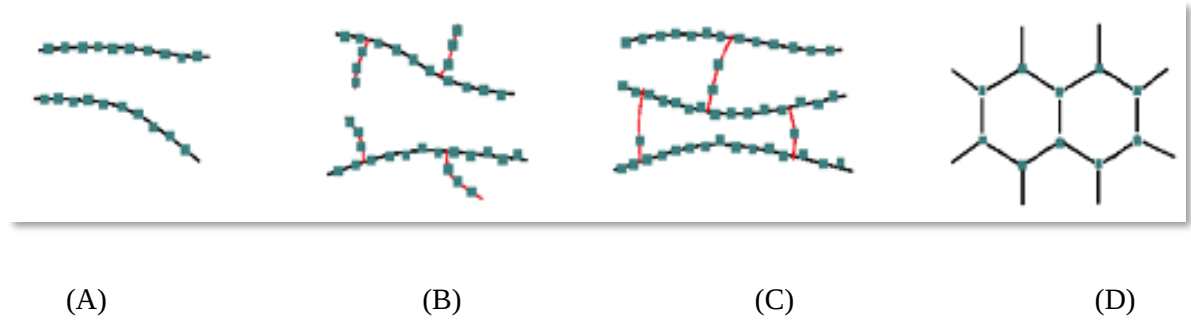
Polimer zincirleri birbiri içinde belirli bölgelerden birbirlerine bağlanarak iç içe geçmiş çapraz bağlı yapılar halinde veya bazen de bir yumak şeklinde bir arada bulunabilirler. Polimerler, değişik konformasyonlara ve farklı geometrik düzenlenmelere sahip yapıda oluşabilir. Düz zincir (lineer) yapısında olan polietilen, polipropilen gibi ana zincirinde yalnızca karbon atomu bulunduran polimerler, zincirinde sp^3 hibritleşmesi yapmıştır ve geometrisi düzgün dörtyüzlüdür. Ana zincire bağlı yan zincirlerde bazen siyano grupları, halojenler ya da aromatik yapıların olduğu poliakrilonitril, politetrafloroetilen (teflon), polivinilklorür, poli(4-vinilpiridin) gibi polimerlerin yanı sıra ana zincir iskeletinde oksijen atomlarının yer aldığı poli (etilen oksit) gibi polimerler de mevcuttur.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler hakkında edinilen bilgiler ışığında polimerleri sınıflandırmak günlük yaşamımızda bilmeden kullandığımız polimerleri tanımasını ve polimerlerin daha sistematik bir şekilde incelenmesini kolaylaştırabilmektedir.

Polimerler; i) düzenlenme şekilleri, ii) orijinleri, iii) moleküler kuvvetleri, iv) fiziksel ve kimyasal yapıları, v) zincir yapıları, vi) sentezlenme yöntemleri, vii) ısıya karşı gösterdikleri davranışları ve viii) molekül kütleleri gibi farklı özelliklerine göre sınıflandırılabilir.

1- Polimerler düzenlenmelerine göre düz zincirli, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapılı olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Düz zincirli (A), dallanmış (B), çapraz bağlı (C) ve ağ yapılı (D) polimerlerin şematik gösterimi yapısı şekilde gösterilmiştir.

Doğrusal polimerler, zayıf Van der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağı ile bir arada tutunabilen uzun zincirli yapılardır. Bu nedenle, diğer yapılara kıyasla, ısı etkisi ile zincir yapıları kolaylıkla kırılabilindiğinden, doğrusal polimerler genel olarak termoplastik özellik gösterirler. Doğrusal veya düz zincirli polimerler, ısı etkisi sonucunda kırılan uzun zincirlerin birbiri içerisine geçmesine izin vererek malzemenin yeniden kalıplanmasını sağlarlar.

Dallanmış polimerler, düz uzun zincirli polimer zincirleri üzerine daha kısa zincirlerin eklenmesiyle oluşmaktadır. Bu daha kısa zincirler polimerlerin etkili bir şekilde paketlenmesine engel olabileceğinden, düz zincirli polimerlere kıyasla yoğunlukları daha azdır ve ısı etkisi ile yumuşamadan önce parçalanma eğiliminde olduğundan termoset polimerler olarak tanımlanırlar.

Zincir omurgalarının birbirine bir çapraz bağlayıcı aracılığı ile kovalent olarak bağlanması sonucu termoset olarak tanımlanan çapraz bağlı polimerler elde edilir.

Ağ yapılı polimerler, üç boyutlu bağlanma bölgeleri ile yoğun bir şekilde bağlanan karmaşık polimerlerdir.

Polimer yapısında zincir boyunca yinelenen monomerlerin tekrar edilme sıklığı onların farklı isimler ile tanımlanmasına neden olmaktadır. Tek bir monomerden oluşan polimer homopolimer olarak adlandırılırken, en az iki veya daha fazla monomerin kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu polimerik yapı kopolimer olarak adlandırılır. Kopolimerler, zincir boyunca monomer dizilimlerine göre, temel olarak gelişigüzel (random), tekrarlanan, blok ve aşırı kopolimerleri olmak üzere dört ayrı yapıda olabilir.

2- Polimerler, doğada bulunup bulunmamasına göre doğal, sentetik (yapay) ve elastomer olmak üzere değerlendirilebilir. Doğal polimerler; biyolojik olarak sentezlenmesi mümkün olan birçok işlevsel özelliğe sahip polimerlerdir. Bunlar arasında şunlar sayılabilir:

- Proteinler, polipeptitler, polinükleotitler
- Polisakkaritler
- DNA, RNA
- Sakızlar ve reçineler
- Nişasta, selüloz, kitin, kitosan
- Enzimler
- İpek, yün, tiftik

Sentetik (yapay) polimerler, genellikle düşük molekül ağırlığına sahip her yerde kullanılabilen laboratuvar ortamında rahat bir şekilde istenilen miktarda üretimi yapılabilen polimerlerdir. Sentetik polimerler ısı ile yapısal özelliklerini kaybetmeden koruyabilen dayanıklı, hafif, emniyetli ve kolay şekil alabilen, hidrokarbon çözücülerde çözünebilen doğrusal ya da dallanmış konfigürasyona sahip polimerler olarak bilinen termoplastikler ve ısı ile (yaklaşık 400°C da) zincirler arasındaki karbon-karbon bağları kırıldıktan sonra yeniden eski haline dönemeyen kırılğan plastikler olarak bilinen termosetlerdir.

3- Gerilme mukavemeti, tokluk, elastikiyet gibi polimerlerin mekanik özellikleri Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı gibi moleküller arası kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle moleküller kuvvetlere göre polimerler elastomerler, fiberler, termoplastikler ve termoset polimerler olarak sınıflandırılırlar. Termoplastiklerin temel özellikleri, doğrusal veya

dallanmış zincirli polimer olmaları, ısıtma ve daha sonra oda sıcaklığında soğutularak istenilen şekillerde kolayca kalıplanabilmeleridir. Polietilen, polistiren, polipropilen, polikarbonat, polivinil klorür örnek olarak verilebilir.

Termosetler ise çapraz bağlı polimerlerdir. Sert ve kırılğan olmaları gibi karakteristik özelliklerinin yanında, basınç altında ısı ile yeniden şekillendirilememesinden dolayı tekrar kullanıma elverişli değildir. Vulkanize kauçuk, epoksiler, poliester, bakalit ve fenolik reçineler termoset polimerlere örnek olarak verilebilir.

Elastomerler doğal veya sentetik olabilen kağıncımsu materyallerdir. Az sayıda çapraz bağa sahip rastgele sarılmış moleküler zincirler içerirler. Sentezlenme şartlarına göre bazı doğal polimerlerden daha iyi fiziksel, kimyasal ya da ısı özelliklere sahip olabilen polimerlerdir. Poliizopren, neopren, vulkanize kauçuk ve polikloropren kağıncı elastomerlere örnek olarak verilebilir.

2.3. Polimerlerin Kullanım Alanları

Polimerler, biyofizik ve makromoleküler bilim, polimer kimyası ve polimer fiziği içeren polimer bilimi alanlarında çalışılmaktadır. Gelişen polimer teknolojisiyle beraber polimerik materyallerin üretimi ve kullanımı önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu artışın temel sebepleri arasında insan yaşamını kolaylaştırıcı etkisi, uzun süre dayanıklı ve daha sağlıklı ürünlerin ortaya konulması sayılabilir. Bunlara ek olarak kolay şekillendirilebilme, dekoratif olma ve korozyona uğramama gibi özellikleriyle de tercih edilen çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Polimer sisteminin içerisine bazı metaller, iyonlar, killer, diatom tuzları gibi farklı dopantlar polimerik materyalin karakteristik ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla dahil edilebilir. Bazı polimerlerin elektriksel özelliklerinden yararlanılır. Elektriksel özelliğinden faydalanan polimerler yalıtkan olarak, kapasitör veya mikrodalga cihazlarının parçası olarak kullanılmaktadır. Optik özelliğe sahip polimerler ise güvenlik amaçlı uygulamalarda sık sık tercih edilmektedir. Aynı zamanda insan vücudu ile birebir uyumlu biyomateryaller olarak polimerlerin tasarlanması da mümkündür. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda işlevini tam olarak yapamayan organların yerine bir polimerik membran sistemi ya da kıkırdak doku benzeri tampon görevi yapan ürünler de geliştirilmiştir. Biyoteknoloji ve çevre teknolojisi alanlarında, polimerler kontrollü ilaç salım sistemlerinin hazırlanması, biyolojik

moleküllerin ayrıştırılması ve saflaştırılması, inorganik veya organik kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılması gibi sayısız uygulamada kullanılmaktadır.

Polimerlerin bu kadar geniş bir çalışma alanına sahip olmasının sebebi fiziksel, kimyasal ve morfolojik özelliklerinin kolaylıkla yapıya kazandırılabilmesidir.

2.3.1. Hidrojeller

Polimer jel çözeltideki polimer zincirlerinin fiziksel assosiyasyonundan daha ziyade çapraz bağlanmalar kullanılarak oluşturulan ağ örgülü yapılardır. Çözeltide jeller çapraz bağlanmış katıyı uygun bir çözücü ile muamele ederek şişmesini veya çözeltide mevcut olan moleküllerin çapraz bağlanmasını sağlayarak oluşturulur.

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunu yapabilmek için çapraz bağlı zincir uzunluğu, dallanma noktası, çapraz bağlar arası sayıca ortalama mol kütlesi, çapraz bağ yoğunluğu, etkin çapraz bağların molar derişimi, jelleşme noktası gibi parametrelerin belirlenmesi gerekir.

Hidrojeller, su veya biyolojik bir sıvı içerisinde bırakıldığı zaman bünyesine kütlesinin %20'nden daha fazla su alabilen çapraz bağlı hidrofilik homo ya da kopolimerlerdir. Hidrojellerin eldesi çözelti ve katı haldeki kopolimerlerin veya homopolimerlerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir çözücüde şişirilmeye bırakılarak ya da bir veya birden fazla tek ya da çok fonksiyonlu monomerlerin birlikte kopolimerleşmesi veya çapraz bağlanması sonrasında uygun bir ortamda şişmeye bırakılması ile sağlanabilir. Hidroksietil metakrilat, etoksietil metakrilat, metoksietil metakrilat, metakrilik asit akrilamid veya N-vinil-2-pirolidon monomerleri hidrojel sentezinde kullanılabilir.

Hidrojeller, su arıtma ve ayrıştırma işlemlerinde [16-18], kontakt lens üretiminde [19], kontrollü salım cihazlarında [20] ve ilaç salım sistemlerinin hazırlanmasında [21-23] yaygın olarak kullanılmaktadır.

Farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere sentezlenen hidrojellerin şişme davranışları belirli bir sıcaklık ve sulu ortam hacmi içerisinde gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenebilmektedir. Belirli periyodik aralıklar içerisinde şişen hidrojelin kütlesi ölçülürken yüzeysel olarak tutunan su, filtre kâğıdı ile uzaklaştırıldıktan sonra kuru

hidrojelin kütlesi zamana bağlı olarak şişme yüzdesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır (Eşitlik 2.1).

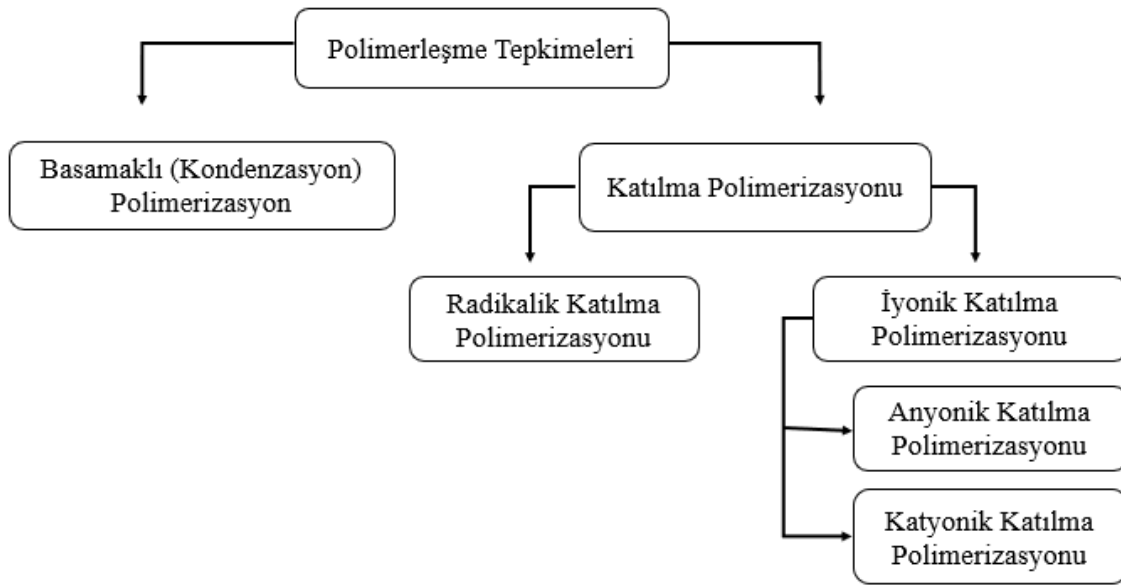
$$\% \text{ Şişme} = [(m_t - m_0)] / m_0 \times 100 \quad (2.1)$$

Burada m_0 ve m_t sırası ile, polimerin başlangıç ve herhangi bir t anındaki gram cinsinden ağırlığıdır.

2.4. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerizasyon, yüksek molekül ağırlığına sahip polimeri oluşturmak için monomer olarak bilinen küçük molekül kütleli doymamış moleküllerinin veya çapraz bağlı polimeri üretmek için farklı monomerlerin çapraz bağlanması ile oluşturulduğu bir işlemdir. Bu amaçla, monomer(ler)in fonksiyonel grup içermesi, vinil grubu içermesi veya yapısında bir halka bulundurması polimerleşme reaksiyonu için gerekli özelliklerdir. Polimerizasyon, her biri kendi avantaj ve dezavantajlarına sahip olan farklı yöntem veya teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir ve oluşan polimerler, monomer bileşimlerinin birbirine bağlandığı şekilde homopolimer ve kopolimer adı verilen farklı formlarda olabilir (Şekil 2.2).

Polimerleşme tepkimeleri basamaklı (kondenzasyon) ve katılma olarak temel iki başlık altında sınıflandırılır. Kullanılan polimerizasyon yöntemine uygun olarak ve elde edilecek polimerin molekül ağırlığı, karakteristik özellikleri, şişme oranı, mekanik dayanıklılığı ve istenilen form göz önüne alınarak uygun monomer seçimi yapılmalıdır.



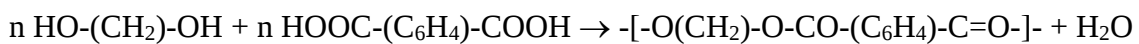
Şekil 2.2. Polimerleşme tepkimelerinin şematik gösterimi

2.4.1. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon

Bu tür polimerleşmede -OH, -COOH, -COCl gibi fonksiyonel grupları yapısında bulunduran monomerler tercih edilir. Basamaklı polimerleşme tepkimelerinde kullanılan monomerlerin fonksiyonel grupların birbiriyle uyumlu olması önemli bir parametredir.

Bi-fonksiyonel ya da multi-fonksiyonel monomerler reaksiyona girerek sırasıyla dimer, trimer, oligomer ve polimer zincirlerinin oluşumunu sağlar. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş uzun bir zaman aralığında artar (Saçak, 2015:193). Bu polimerleşme tepkimesiyle büyük molekül ağırlığına sahip polimerler üretilmek isteniyorsa şartların sıkı kontrol edilmesi ve polimerleşme süresinin daha uzun tutulması gerekmektedir.

Basamaklı polimerleşmede polimer oluşumunun her basamağında su, amonyak, hidroklorik asit gibi küçük molekül ağırlığına sahip kondenzasyon ürünleri açığa çıkar.



Poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, polisiloksanlar, polikarbonatlar, polisülfürler basamaklı polimerleşme tepkimesi ile ticari anlamda üretimi sıklıkla yapılan polimerlerlerdir.

Polimerlerin üretimi kesikli veya sürekli polimerizasyon prosesleri ile sağlanır. Kesikli polimerizasyonda polimeri oluşturacak bütün elementler (monomer, çözücü, başlatıcı, hızlandırıcı, stabilizatör gibi) reaktöre aktarılır, polimerleşme tamamlandıktan sonra oluşan polimer alınır polimer girdisi yeniden reaktöre yüklenir. Sürekli polimerizasyonda ise kullanılan bütün bileşenler uygun derişim ve miktarda akacak şekilde bir akış sistemine bağlanır ve reaktör sürekli olarak bu bileşenlerle beslenir. Polimer belirli bir sisteme bağlandıktan sonra optimal koşullar ve iş güvenliği şartları sağlınırsa sistem başında bekleyen bir iş gücüne ihtiyaç olmadığından kesikli sisteme göre daha avantajlı sayılabilir.

2.4.2. Katılma polimerizasyonu

Olefinik bağlar radikalik veya iyonik başlatıcılar ile açılarak polimer zincirleri oluşturulur. Büyüme, monomerlerin az sayıdaki aktif merkezlere hızla katılmasıyla oluşur. Monomer derişimi reaksiyon süresince yavaşça azalır. Reaksiyon verimi düşük olabilir ancak yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler oluşur. Büyüme monomer ilavesiyle zincirin bir veya iki ucundan gerçekleşebilir. Katılma polimerizasyonu üç ana basamakta gerçekleşir.

- I. Başlama (aktif merkezlerin oluşturulması)
- II. Büyüme (kinetik bir mekanizma ile makromoleküler zincirin büyümesi)
- III. Sonlanma (büyüyen kinetik zincirin nötralizasyonu veya aktif merkeze yapılan bir transfer ile reaksiyonun durması)

Katılma polimerizasyonu, radikalik veya iyonik polimerizasyon tekniğı olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.2).

Radikalik katılma polimerizasyonu

Isı veya ışık etkisiyle ortamda radikaller oluşturan peroksitler veya alifatik azo-bileşikler başlatıcı olarak kullanılır. En çok kullanılan başlatıcılar potasyum persülfat, kumin peroksit, benzoil peroksit, detersiyer bütıl peroksit, azobisizobütironitrildir.

Ancak bu başlatıcılar dışında geçiş metallerinin tuzları da başlatıcı olarak kullanılabilir. 0°C veya daha düşük sıcaklıklarda radikalik polimerizasyon gerçekleştirilebilir. Radikalik katılma reaksiyonlarında zincir uzunluğunun fazla olması isteniyorsa başlatıcı radikal derişimi düşük tutulmalıdır.

İyonik katılma polimerizasyonu

Zincir büyümesinden pozitif veya negatif yüklü aktif merkezlerin, başka bir deyişle karbenyum (C^+) veya karbanyonun (C^-) sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Aktif merkezlerin yükü (-) ise anyonik katılma polimerizasyonu, (+) ise katyonik katılma polimerizasyonu ifadesi kullanılır. İyonik polimerizasyonda çözücü polar olmalı ancak polar olan bu çözücü polimer ortamındaki diğer iyonlar ile tepkime vermemeli ve polimerizasyonu durdurmamalıdır. Çözücünün dielektrik sabiti düşük olmalıdır.

Anyonik polimerizasyon, indüktif olarak e^- çekici R-gruplarının monomer üzerinde bulunmasıyla gerçekleşir. Anyonik polimer başlatıcıları KNH_2 , ter-bütillityum olabilir. Anyonik polimerleşme ile polimerleşebilecek monomerlerin başında stiren, bütadien ve metakrilonitril sayılabilir. Su, alkol veya karbondioksit gibi kontaminasyonlar mevcut değilse veya reaksiyonları sonlandırmak için kasıtlı olarak eklenmedikçe bu reaksiyonlarda sonlandırma aşaması yoktur.

Katyonik polimerizasyon, içinde bir katyonik başlatıcı maddenin bir yükü, bir vinil monomere transfer ettiği ve daha sonra reaktif hale gelen zincir büyüme polimerizasyonu türüdür. Katyonik polimerizasyon indüktif olarak e^- salıcı R-gruplarının monomer üzerinde bulunmasıyla gerçekleşir. Katyonik polimerleşmede kullanılan başlatıcılar protonik asitler (HCl , $HClO_4$, H_2SO_4 gibi), karbenyum iyon tuzları, Lewis asitleri ve Friedel-Crafts (BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$ gibi) katalizörleri olabilir.

2.5. Polimerizasyon Teknikleri

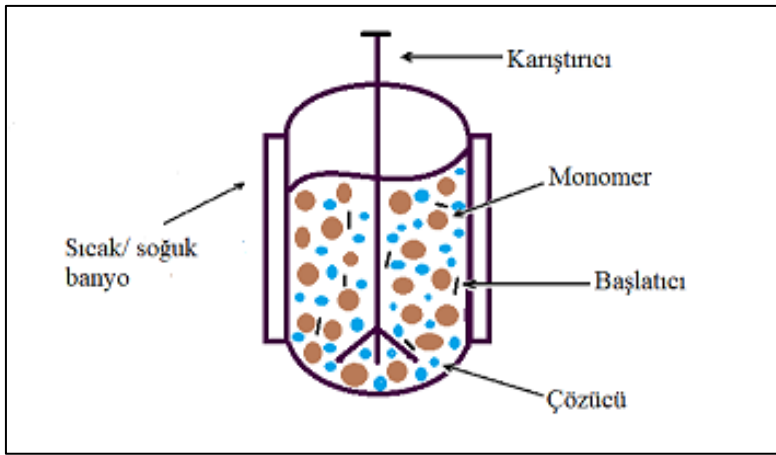
Yığın (Kütle) polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonunda monomer karışımı üzerine başlatıcının eklenmesiyle belli sıcaklık ve basınç ortamında polimerleşme gerçekleştirilir. Bu polimerizasyon yeterince saf polimerlerin oluşturulmasının yanı sıra kondenzasyon ürünlerinin oluşması için de

oldukça uygundur. Polimerizasyon sırasında kütle yavaş yavaş arttığı için viskozitede de ani bir artış gözlenmez. Yığın polimerizasyonun diğer polimerizasyon tekniklerine kıyasla sağladığı avantajlar; kolay uygulanabilirliği, düşük maliyet, saf polimer eldesi ve yüksek verim olarak sıralanabilir.

Çözelti polimerizasyonu

Bu polimerizasyon sisteminde monomer karışımının inert bir çözücü veya sıvı faz içerisinde ve sıcaklığın kontrol altında tutulduğu koşullarda polimerleşme sağlanır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Çözelti polimerizasyon sistemi

Bu yöntemde, çözücüye zincir transferi en önemli sorun olmakla beraber çözücü varlığının tepkime hızını yavaşlatması ve çözücünün polimer ortamından uzaklaştırılması için yapılan işlemlerin fazla olması gibi dezavantajlar da bulunmaktadır. Genel olarak, çözelti polimerizasyonu, çözücü bazlı kaplamalar veya (basınca duyarlı) yapıştırıcılar olarak polimer çözeltilerinin doğrudan kullanıldığı yerlerde tercih edilir. Vinil asetat, akrilonitril ve akrilik asit monomerleri bu yöntemle polimerleştirilmektedir [24].

Süspansiyon polimerizasyonu

Polimerizasyon, monomerin monomerle karışmayan bir sıvı içinde dağılıp asılı kalmasıyla gerçekleşir. Bu polimer karışımı içerisine başlatıcı eklenerek uygun sıcaklık ile polimerleşme sağlanır. Süspansiyon polimerizasyonunda polimerizasyon ortamı genellikle sudur. Çoğu monomer su içinde çözünmediği için su ile karışımlarında faz ayrımı gözlenir.

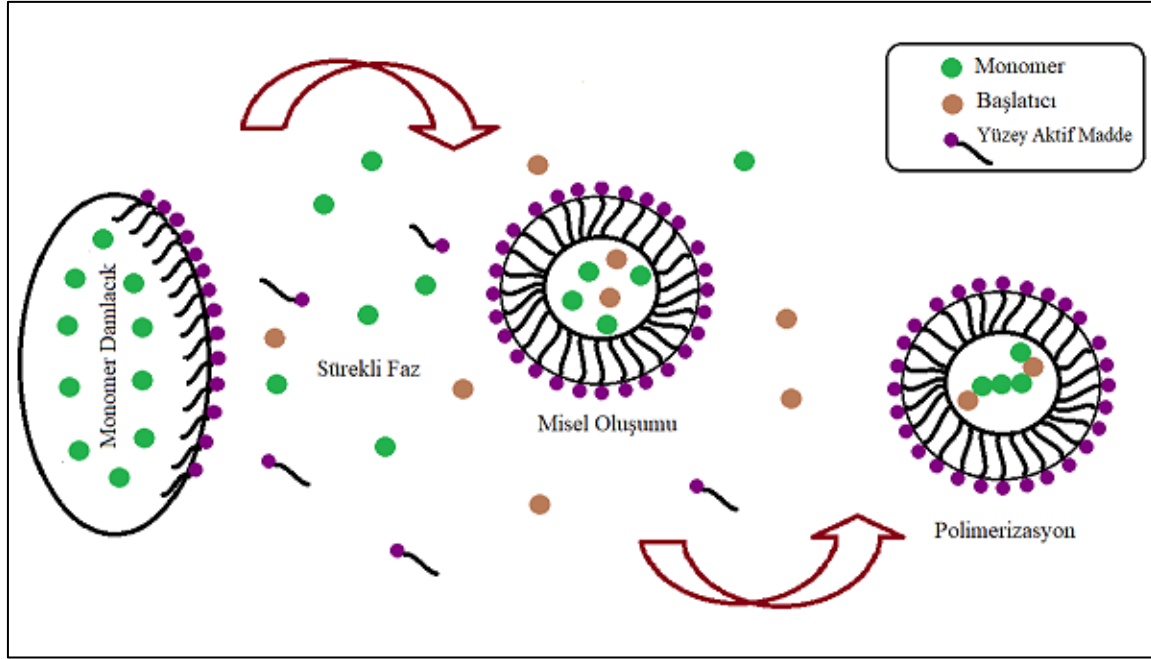
Süspansiyon polimerizasyonu için kullanılan başlatıcılar çoğunlukla peroksitler ve azo-bileşikleridir. Tipik başlatıcılar benzoil, t-bütil, diasetil ve lauril peroksit ve sıklıkla kullanılan stabilizatörler yağ asitlerinin sodyum, potasyum veya amonyum tuzları gibi yüzey aktif maddelerdir. Bu polimerizasyon sisteminde kullanılan monomer derişimi genellikle %40'ın üzerine çıkmaz.

Bu polimer sisteminde sürekli karıştırma polimeri saflaştırma işlemleri fazla iş yükü gerektirir. Pratik olarak metil metakrilat, vinil klorür, vinil asetat, stiren, etilen, propilen ve formaldehit gibi monomerler kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu tekniğı ile termoplastikler ve reçineler sentezlenebilmektedir.

Emülsiyon polimerizasyonu

Bu polimerizasyon prosesinde monomer olarak suda çözünmeyen monomerler tercih edilirken başlatıcılar ise suda çözünür ve uygun sıcaklıkta polimerizasyonu başlatacak radikaller oluşturur. Monomer su içerisine 1 mikron boyutunda damlacıklar halinde dağıtılır. Emülsiyon polimerizasyonunu sağlamak için emülsifiye edici ajanlar olarak bir tarafı hidrofilik diğer tarafı hidrofobik olan yüzey aktif maddeler kullanılır. Emülsiyon polimerizasyonu sonucunda oluşan ürün lateks bir üründür. Emülsiyon polimerizasyonunda elde edilen partikül boyutları 0,05-5,0 µm boyutları arasındadır. Emülsiyon polimerizasyon prosesinin mekanizması Harkins modeli denen dört aşamalı teorik bir modelle açıklanabilmektedir.

1. Emülsifiye ajanlar tarafından monomer damlacıklarının etrafının sarılması
2. Başlatıcının çözündüğü su fazı ortamına monomer aktarımı
3. Lateksin oluşmaya başlaması
4. Polimer kümelerinin oluşumu



Şekil 2.4. Emülsiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi

Emülsiyon polimerizasyonu tekniğinin diğer tekniklere kıyasla, yüksek polimerizasyon hızı ile yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilmesi, sürekli üretim kolaylığı ve dağıtma ortamının su gibi kolay bulunabilen ve ekonomik bir sıvı olması gibi avantajları vardır.

Emülsiyon polimerizasyonu, vinil asetat, vinil klorür, kloropren, akrilamit, akrilatlar ve metakrilat gibi monomerlerin polimerleşmesinde veya akrilonitril-bütadien-stiren gibi çeşitli kopolimerlerin üretimi için de kullanılır.

Dispersiyon polimerizasyonu

Bu yöntem ilk kez Barret ve çalışma arkadaşları tarafından verilmiş ve daha sonra monodispers (eş boyutlu) partiküllerin sentezlenmesi için sıklıkla kullanılan bir polimerizasyon tekniği olmuştur [25]. Dispersiyon polimerizasyonu reaksiyon ortamında bir polimerik stabilizatörün kullanılarak gerçekleştirildiği heterojen polimerizasyon tekniğidir. Dispersiyon polimerizasyonu ile üretilen parçacıklar; tonerler, cihaz kalibrasyon standartları, kromatografi kolon ambalaj malzemeleri, sıvı kristal gösterge aralayıcıları ve biyomedikal ve biyokimyasal analizler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılırlar [26].

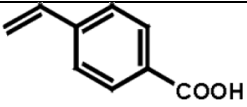
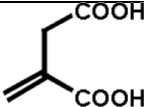
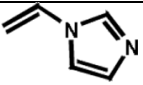
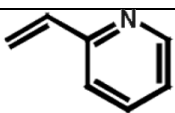
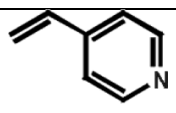
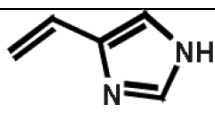
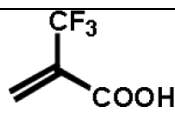
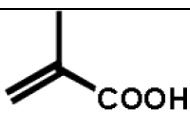
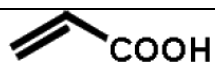
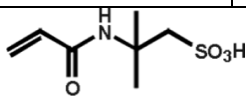
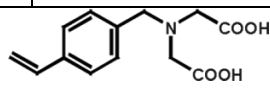
2.6. Moleküler Baskılama Teknolojisi

Moleküler baskılama tekniği ilk kez 1949 yılında Dickey tarafından önerilmiş ve bu amaçla üretilmiştir [27]. Moleküler baskılama (MIT) teknolojisi, belirli bir molekülü tanıyan adsorban yüzeyinde kimyasal olarak seçici bağlama bölgeleri üretmek için bir geliştirilen bir stratejidir [1]. Moleküler baskılı polimerler; kromatografik ayrımlar için kolon dolgu maddesi, biyosensörler için tanıyıcı bileşen, yapay enzim, atık su veya kan gibi hayati sıvılardan zararlı moleküllerin uzaklaştırılması, bazı bileşenleri (enzim, protein, metal iyonları) seçici olarak adsorbe ya da difüze edilerek ayrıştırma ve/veya saflaştırma işlemleri, tıp alanında tanı sistemi olarak kit geliştirilmesi ve biyolojik sistemleri taklit edebilme özelliğine sahip olmasından dolayı birçok amaçla farklı alanlarda kullanılabilen üç boyutlu polimerik materyallerdir [2, 4, 28].

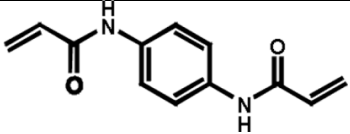
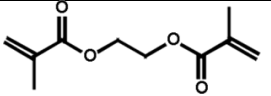
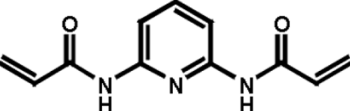
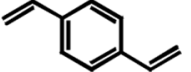
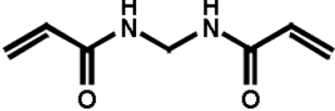
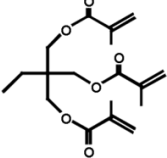
Moleküler baskılı polimerler sistemlerinin hazırlanması ve uygulaması işlemsel kolaylık ve yeniden kullanılabilirliği sağlamasının yanında, farklı deney koşulları altında fiziksel ve kimyasal kararlılık göstermesi ve düşük maliyet ile hazırlanabilmeleri gibi sayısız avantajlar sunar [29].

MIP sistemi, i) fonksiyonel gruplar içeren monomerler, ii) şablon (baskılama) molekülü ve iii) çapraz bağlayıcılar olmak üzere temel olarak üç bileşen oluşur. MIT’de kullanılan en yaygın fonksiyonel monomerler ve moleküler tanıma bölgelerini sabitlemek amacı ile kullanılan çapraz bağlayıcılar Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2’de verilmiştir.

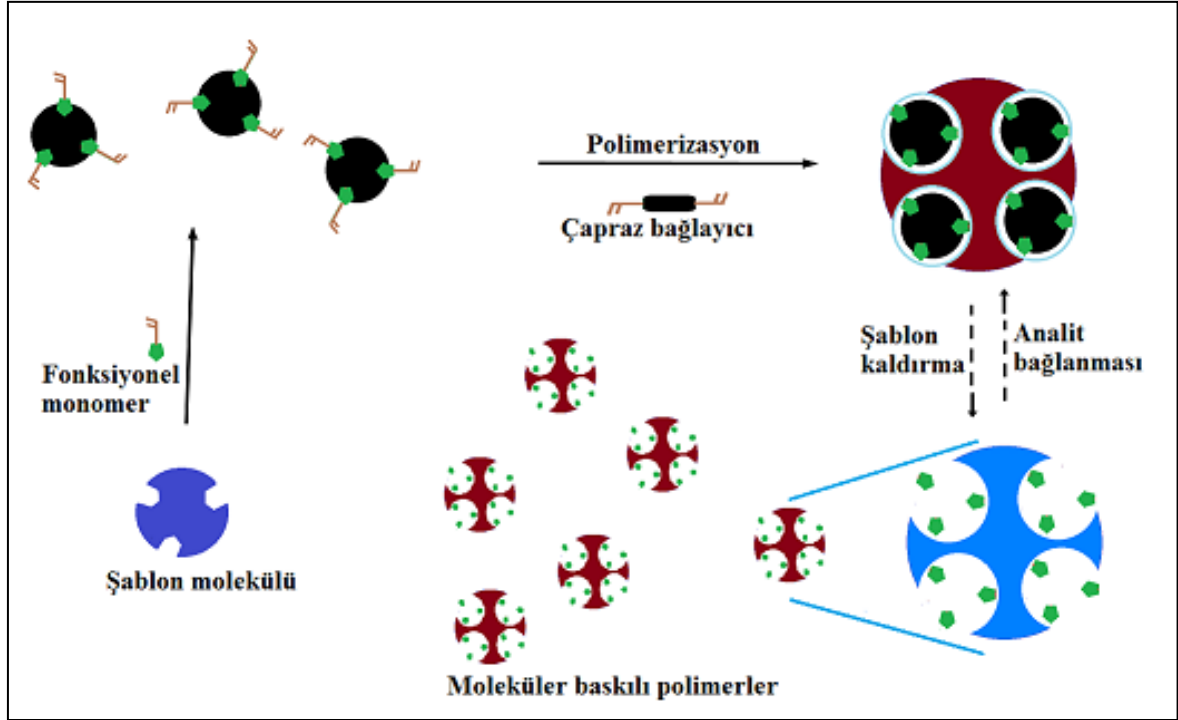
Çizelge 2.1. Moleküler baskılama tekniği ile moleküler baskılanmış polimer hazırlanmasında genellikle kullanılan fonksiyonel monomerler

 4-Vinilbenzoik asit	 İtakonik asit	 1-Vinilimidazol
 2-Vinilpiridin	 4- Vinilpiridin	 4-Vinilimidazol
 Trifloro metakrilik asit	 Metakrilik asit	 Akrilik asit
 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit	 4-Vinilbenzil-iminodiasetik asit	

Çizelge 2.2. Moleküler baskılama tekniği ile moleküler baskılanmış polimer hazırlanması işlenminde en yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılar

 N, N'-Fenilen-bisakrilamid	 Etilen glikol dimetakrilat
 2,6-bisakrilamidopiridin	 4-Divinilbenzen
 N, N'-Metilen-bisakrilamid	 Trimetilolpropan trimetakrilat

MIP sistemi hazırlanması işleminde ilk aşamada, fonksiyonel monomer ile şablon molekül karıştırılarak kovalent olmayan (hidrojen bağları veya van der Waals etkileşimleri) veya geri dönüşümlü kovalent etkileşimler ile kompleks oluşumu sağlanır (Şekil 2.5). Seçilen çapraz bağlayıcı monomer veya ajan ve başlatıcı ise daha sonra oluşturulan bu kompleks karışımı içeren dispersiyon ortamına eklenir. Kullanılan kopolimerizasyon yöntemi ile fonksiyonel monomer ve çapraz bağlayıcı arasında etkileşimler ile polimerin oluşumu tamamlanır. Uygun bir kimyasal ile yıkanarak şablon molekülünün polimerik yapıdan uzaklaştırılması ile, bu şablona karşı yüksek seçiciliğe ve tanıyıcı bağlanma bölgelerine sahip polimerik sistem (MIP) hazırlanmış olur (Şekil 2.5). Polimerin hedef şablona karşı bağlanma gücü ve seçiciliği, polimer ile şablon molekülü arasındaki etkileşim bölgelerinin sayısına, türüne, baskılanacak molekülün şekline ve monomer-şablon kompleksinin oluşumundan sorumlu kuvvetlerin gücüne bağlıdır [30-32].



Şekil 2.5. MIP sistemi hazırlanmasının şematik gösterimi

Moleküler baskılanacak şablon ile fonksiyonel monomerin kompleks oluşturulması aşamasında etkileşimler kovalent ya da kovalent olmayan bağlar üzerinden gerçekleşebilir. Bu iki bağlanma şekli birbirlerine göre bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir.

Kovalent bağlanmanın gerçekleştirildiği MIP sistemlerinin, kovalent bağlı olmayanlara kıyasla daha geniş bir polimerizasyon imkânı sunması ve daha belirgin bağlanma bölgelerinin oluşturulması sistemin avantajları olmakla birlikte şablon molekülünün polimerden uzaklaştırılmasının daha zor olması ise önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır.

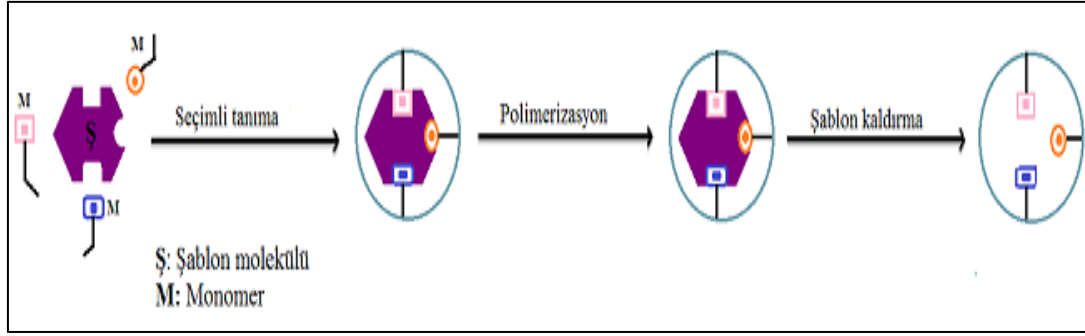
Fonksiyonel monomer ile şablon molekül arasındaki kovalent olmayan etkileşimlere dayalı kompleks oluşumuna dayalı olarak hazırlanan MIP sistemlerinde ise, yüksek afiniteye sahip bağlanma bölgelerinin oluşturulmuş olması ve polimerik yapıdaki baskılanmış molekülün uygun bir çözücü ile polimerik yapıdan uzaklaştırılmasının daha kolay olması önemli üstünlükler olarak sıralanabilir. Şablon molekülün uygun bir çözücü ile yapıdan ayrıldıktan sonra polimerik materyalin yüksek seçiciliğe sahip olmasının yanı sıra mekanik özelliklerinin ve yeniden kullanılabilirliğinin de iyi durumda olması MIP sistemlerinin tasarımında göz önünde bulundurulması gereken diğer önemli parametrelerdir.

Farklı polimerizasyon teknikleri kullanılarak hazırlanabilen MIP sistemleri mikroküre veya nanopartikül geometrisinde veya membran ya da fiber yapısında da tasarlanabilmektedir.

2.6.1. İyon Baskılama Teknolojisi

İyon baskılama tekniği (IIT) moleküler baskılama için geliştirilen stratejiye benzer, ancak temel olarak bir iyonunun şablon olarak kullanıldığı sistemlerdir ve bu nedenle baskılama işleminden sonra seçici olarak şablon metal iyonunu tanıyabilirler (Şekil 2.6). Bu strateji ile hazırlanan iyon baskılanmış polimer (IIP) sistemler, özellikle çevre teknolojisi alanında ağır metal kirliliğinin gideriminde ve kompleks matriks girişi veya ortak iyon etkisi olmadan hedef analitin ayrıştırılması uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [33]. Özellikle düşük analit konsantrasyonlarında katı-faz ekstraksiyonu ön zenginleştirme uygulamalarında umut vaat etmektedir [34-35]

İyon baskısı, iyon şablonunun etrafındaki spesifik ligand yapılarına dayanan polimerleri özel bağlanma bölgeleri ile sentezleyerek seçiciliği artırabilen bir yaklaşımdır [36-37]. İyon baskılama işleminde hedef iyonlar fonksiyonel monomerler ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler sonucunda kompleks yapı oluşturur ve daha sonra, MIP tekniğinde olduğu gibi, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı eklenmesi ile kopolimerizasyon işlemi gerçekleştirilir (Şekil 2.6.). İyon baskılama tekniği, ligand olarak davranacak vinil gruplarına sahip monomer ile metal iyonu kompleksinin hazırlanması, kompleksin izolasyonu ve polimerizasyon basamağını içeren bir stratejiden oluşabildiği gibi, şelatlayıcı ve vinil ligandları içeren bileşiklerle karışık bir metal iyon kompleksi hazırlanması esasına dayanan bir yol da izlenebilmektedir [38]. İyon baskı polimerizasyonu tamamlandıktan sonra, mineral asit veya bazlar kullanılarak baskılanan metal iyonu polimerik yapıdan uzaklaştırılır ve yerine bu şablon metal iyonuna özgül boşluklar oluşturulur [39]. IIP'nin seçiciliğini değerlendirmek için, aynı koşullar varlığında sadece şablon olarak kullanılan metal iyonunu içermeyen hazırlanan iyon baskısız polimer (NIP) sentezlenir [40-41]. Ek olarak, IIP sisteminde karşılaşılan kütle transferi sınırlaması ile ilgili problemlerin ortadan kaldırılması için yüzey baskılama polimerizasyon tekniği de kullanılmıştır. Yüzey moleküler baskılı polimer tekniği ile yüksek seçiciliğe sahip adsorbentler hazırlanabilmektedir [42].



Şekil 2.6. IIP sistemi hazırlanmasının şematik gösterimi

Sulu ortamdan Cr(VI), Cu(II), Cd(II), Pb(II) gibi ağır metal iyonlarının yüksek seçicilik ve kapasite ile uzaklaştırılması amacı doğrultusunda metal iyon baskılanmış polimer sistemleri hazırlanmıştır [43-54]. Bayramoğlu ve arkadaşları tarafından, Cr(VI) iyonu baskılanmış poli(4-vinil piridin-ko-2-hidroksietil metakrilat) polimerik yapısı, yığın polimerizasyonu tekniği kullanılarak hazırlanmış ve Cr(VI) anyonlarının sulu ortamdan seçici olarak uzaklaştırılmasında kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu rapor edilmiştir [1].

Li ve arkadaşları ise, indiyum(III) iyonlarının kompleks sulu çözeltiden seçici olarak ayrılması için yeni bir indiyum(III) iyon baskılanmış polimeri (IIP) hazırlamışlardır. Bu amaçla, indiyum sülfat şablon olarak ve vinilfosfonik asit ile allil merkaptan ise fonksiyonel monomer olarak kullanılmıştır. İyon baskı tekniği ile hazırlanmış bu adsorbanın gramı başına 60,62 mg metal iyonu adsorpsiyon kapasitesine denge süresi olan 30 dakika içerisinde ulaştığı bulunmuştur [55].

2.7. Cr(VI) İyonu ve Sulu Ortamdan Uzaklaştırma Yöntemleri

Farklı ağır metal iyonlarını içeren endüstriyel atıklarının sucul ekosisteme bırakılması sonucunda içme suyu kaynaklarında oluşacak ağır metal kontaminasyonu ile ciddi çevre ve canlı sağlığı için, toksikolojik sorunlara neden olabilmesi bakımından son derecede risk oluşturmaktadır. Ayrıca, ağır metal kontaminasyonu kullanılan toprak verimliliğini ve sucul ortamdaki canlı sistemini olumsuz yönde etkilemektedir.

Doğaya ve sağlığa en çok zarar veren metaller arasında en çok bilinenleri kadmiyum, civa, kurşun, arsenik ve krom iyonudur. Bu ağır metal iyonları canlı sağlığı ve çevre açısından oldukça endişe vericidir. Bu nedenle, içme suyunun kalitesini arttırmak ve oluşabilecek

hastalıkların önlenmesi bakımından, sucul ortamlarda kirletici olarak bulunan bu metal iyonlarının giderimi veya konsantrasyonlarının Dünya Sağlık Örgütü'nün (DSÖ) tarafından belirlenen değerlere indirilmesi gerekmektedir. İçme suyunda en önemli kirleticilerden kabul edilen Cr(VI) iyonunun, DSÖ önerisine göre, maksimum sınırı 0,05 mg/L düzeyinde olması gerektiği bildirilmiştir [56].

Bütün geçiş metalleri gibi krom da sıfır değerlikli Cr(0) metal formundan +6 değerlikli Cr(VI)'ya kadar birden fazla yükseltgenme basamağına sahiptir. Ancak sadece üç değerlikli Cr(III) (0.061 nm) ve altı değerlikli Cr(VI) (0.044 nm) iyonları yüksek toksisitesinden dolayı çevre ve canlı sağlığı açısından önemlidir. Kromat (CrO_4^{2-}), hidrokromat (HCrO^-) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) anyonlarını içeren tüm Cr(VI) türleri yüksek oranda çözünür oksitlerdir [7]. Asidik koşullarda, CrO_7^{2-} iyonları ortamda daha fazla bulunur iken, nötral pH değerinde HCrO^- iyonu ve bazik ortam koşullarında ise Cr(VI)'nın tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunduğu rapor edilmektedir [57-58] Ortamdaki oksijen miktarında bağlı olarak Cr(III) iyonlarının, bazik çözelti koşullarında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ halinde çökerek ortamdan ayrıldığı bilinmektedir [59].

Cr(VI) anyon türleri, biyolojik sistemlerde kanserojenler, toksik ve teratojenler olarak hareket eden güçlü yükseltgeyicidir [7-10]. Ölümle sonuçlanabilen Cr(VI) neden olduğu diğer sağlık sorunları; deri döküntüleri, midede ülser, solunum problemleri, bağışıklık sisteminde zayıflama, böbrek ve karaciğer hasarı, genetik bozukluklar, akciğer kanseri olarak sıralanabilir.

Çözeltide Cr(VI) içeren atık, çelik üretimi, boya ve pigment üretimi, elektrokaplama, deri tabaklama, kimyasal imalat ve tekstil endüstrisi gibi farklı uygulamalardan kaynaklanmaktadır.

Toksik etkiye sahip olan ağır metallerin endüstriyel atık sularından uzaklaştırılması için oksidasyon-indirgeme, filtreleme, elektrokimyasal arıtma, buharlaşma, iyon değişimi ve ters osmoz işlemleri gibi yaygın olarak kullanılan arıtma teknolojilerinin maliyeti sebebiyle alternatif yaklaşımlar halen önemli araştırma konusunu oluşturmaktadır [60].

Sulu ortamdan Cr(VI) metal iyonu uzaklaştırılması için uçucu kömür külü [61], manyetik nanopartiküller [62-63], mezo-gözenekli materyaller [64], aktif karbon [65-66], iyon

baskılı polimerler [1], membran sistemleri [67], yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş kömür [68], gibi farklı adsorbentler kullanılmıştır. Cr(VI) metalinin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için rapor edilen çalışmalardan birkaçı aşağıda örneklendirilmiştir.

Cu (II) ve Cr(VI) metal iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırması için kitosanın 3-metil-1-fenil-5-(piperidin-1-il)-1 H-pirazol-4-karbaldehit ile reaksiyonundan hazırlanan Schiff bazı ile epiklorohidrin çapraz bağlandıktan sonra Fe₃O₄ nanopartiküller ile hibrit yapıları oluşturularak manyetik özelliğe sahip absorban bir jel oluşturulmuştur. Hazırlanan bu manyetik özelliğe sahip jelin yüksek kapasite ile Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için değerlendirilebileceği rapor edilmiştir [63].

Ruan ve arkadaşları, sentezledikleri Fe/Ni nanoparçacıklarını yer altı suyu ve atık sulardan Cr(VI) uzaklaştırılması amacıyla kullanmışlardır [69].

Zhou ve arkadaşları tarafından fenolik, karboksil ve sülfonik gruplar gibi hem amino gruplarına hem de oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip bir lignin bazlı biyosorbent Cr(VI)'nın sulu çözeltiden etkili bir şekilde uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Hazırlanan sorbentin düşük Cr(VI) konsantrasyon çözeltisinde mükemmel performans gösterdiği ve 50 ppm derişimine sahip Cr(VI) iyonlarının 10 dakika içerisinde tamamen uzaklaştırabildiği rapor edilmiştir [70].

Yapılan bir diğer çalışmada, Cr(VI) azaltıcı bir tabaklanmış aktif çamurdan izole edilmiş *Bacillus sp.* bakterisinin aerobik koşullar altında pH 7,0 ila 9,0 arasında 24 saat içinde 50 mg/L Cr(VI) tamamen giderebildiğini göstermiştir [71].

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, pirinç kabuğunun kalsinasyonu ile hazırlanan sorbent ile çözelti pH'sının 3,0 olduğu koşullarda Cr(VI)'nın uzaklaştırılması işleminde başarı ile kullanılabileceği rapor edilmiştir [72].

Cr(VI) iyonu daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile çözelti ortamından uzaklaştırılmasını sağlamak için fonksiyonel kuaterner amonyum ve amino grupları ile modifiye edilen selüloz sorbentleri kullanılmış ve pH 2,0'de erişilen maksimum Cr(VI) gideriminin diğer birçok selüloz tabanlı adsorbanlara kıyasla çok daha fazla olduğu gösterilmiştir [73].

Hasapour ve arkadaşları, sulu ortamdan Cr(VI) iyonunun hızlı ve seçici adsorpsiyonu için manyetik özellik kazandırılmış yeni bir iyon baskılanmış polimer tasarımı gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla öncelikle, Fe_3O_4 nanopartikülleri sentezlenmiş ve sonrasında tetraetilortosilikat ile modifiye edilmiştir. Şablon metal iyonu olarak Cr(VI) iyonu ile ve fonksiyonel monomer olarak 4-vinilpiridin kullanılarak oluşturulan kompleks, 2-hidroksietilmetalrilat ko-monomeri, çapraz bağlayıcı olarak da etilenglikoldimetakrilat kullanılarak modifiye edilen manyetik nanopartiküllerin varlığında çökelme polimerizasyonu ile manyetik iyon baskılı polimer hazırlanmıştır. pH'nın 2,0 ve ortam sıcaklığının da 25 °C olduğu koşullarda, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 39,3 mg/g olarak rapor edilmiştir [74].

Benzer şekilde, Cr(VI) iyonu baskılı manyetik çok duvarlı karbon nanotüplerin hazırlanmasında, 4-vinilpiridin fonksiyonel monomer kullanılmıştır. Farklı deney parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmış ve hazırlanan IIP sisteminin seçiciliği ve tekrar kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Manyetik çok duvarlı iyon baskılama sistemi ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 56,1 mg (Cr(VI)) /g (polimer) olarak rapor edilmiştir. Seçicilik çalışmaları, sentezlenen sorbentin, yarışmalı iyonların varlığında Cr(VI) iyonları için yüksek seçicilikte adsorpsiyon ile sonuçlandığını göstermiştir [75].

Pakade ve arkadaşları, sülfat ve diğer metal iyonu varlığında seçici olarak Cr(VI) iyonunu uzaklaştırmak için Cr(VI) iyonu-baskılanmış polimer hazırlamışlar. Cr(VI) adsorpsiyonu için spesifik bir iyon baskılı polimer (IIP), kuaternize lineer kopolimeri (1,4-klorobutan ile kuaternize) ile fonksiyonel monomer olarak 2- vinilpiridin ve çapraz olarak etilen glikol dimetakrilatın kopolimerizasyonu yoluyla hazırlanmıştır. 1,1'-azobis (sikloheksankarbonitril) başlatıcı olarak, amonyum dikromat baskılanacak yani kalıbı çıkarılacak metal iyonu ve sulu metanol ise gözenek yapıcı çözücü ajan olarak kullanılmıştır. Hazırlanan polimer partiküllerinden metal iyonunun liç edilme işlemi nitrik asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Aynı deney koşullar varlığında, ortamda Cr(VI) iyonları bulunmadan hazırlanan polimer partikülleri (NIP) Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda kontrol amaçlı olarak kullanılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, geliştirilen IIP sistemi ile, asit madeni drenajı gibi

kompleks numunelerden Cr(VI) iyonunun seçici ekstraksiyonu için uygun olduğunu göstermiştir [76].

Kumar ve arkadaşları tarafından Cr(VI) iyonunun seçici giderimi için yeni bir iyon baskılanmış polimer sistemi hazırlanmıştır. Bu amaçla, ligand olarak 1-vinil imidazol ve fonksiyonel monomer olarak metakrilik asit kullanılarak yığın polimerizasyon tekniği ile krom baskılı polimerin (Cr-IP) sentezi gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) iyonlarının seçici giderimine farklı mol oranlarında fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı ve ligand kullanımının etkisi araştırılmıştır. Ek olarak, ortam pH'sı ve sıcaklığı, karıştırma hızı, metal iyonu gideriminde denge süresi, kullanılan polimer miktarı, karıştırma hızı, adsorban dozu, çalkalama süresi ve çalkalama hızı gibi çeşitli deney koşullarının maksimum adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan bu iyon baskılanmış polimer ile

Cr(VI) giderimi işleminin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin de 76,92 mg / g olduğu rapor edilmiştir [77].

2.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir molekülün bir sıvı yığınının katı yüzeye aktarılmasına yol açan bir arayüzey olayıdır. Gaz veya sıvı fazdaki maddenin derişiminin bir fonksiyonu olarak adsorplanan madde tarafından kaplanan katı yüzeyin denge kesri için bir ifade üreten Langmuir, adsorpsiyon çalışmalarına öncülük etmiştir (Mortimer, 2004:807). Adsorpsiyon olgusu, fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağlar nedeniyle ortaya çıkabilir. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler London kuvvetleri ve dipol-dipol etkileşimleri iken kimyasal adsorpsiyonda kovalent bağlanma gerçekleşir. Tersinir olarak yürüyen fiziksel adsorpsiyon işleminde yüzeye tutunma sıcaklık ile azalır.

Ağır metallerin adsorpsiyon yolu ile gideriminde, adsorpsiyon kapasitesi ve kinetiği birçok değişkene bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle geliştirilen adsorbentin hedef metal iyonuna karşı göstereceği adsorpsiyon performansı ve seçiciliği ortam pH'sı, sıcaklık, karıştırma hızı, denge süresi, hedef metal iyonunun başlangıç derişimi, kullanılan polimer miktarı, iyonik şiddet gibi değişkenlerin bir fonksiyonu olarak araştırılarak optimize koşullar belirlenmelidir.

Belirlenen bu optimize deney koşulları varlığında elde edilen deneysel veriler, teorik olarak türetilen bazı kinetik ve izoterm model eşitliklerine uygulanarak metal iyonu giderim mekanizmasının aydınlatılmasında kullanılır.

Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, tanımlanan belirli bir sıcaklıkta, denge koşullarında, adsorbent (katı destek) yüzeyine tutunan madde miktarının gaz fazından veya çözeltiden adsorpsiyon olduğu koşullarda sırası ile basınç veya derişimin bir fonksiyonu olarak ifade eden grafiklerdir. Çözeltiden adsorpsiyon işleminde adsorbent yüzeyine adsorplanan madde miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenir.

$$q_e = [(C_o - C_e) V] / m \quad (2.2)$$

Eşitlikte q_e , adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini (mg/g); C_o ve C_e , sırasıyla, sulu ortamdan metal iyonu adsorpsiyonu işleminden önceki ve sonraki ortamdaki bakiye metal iyonu miktarını (mg/L); V çözelti hacmini (L) ve m ise kullanılan adsorbentin miktarını (g) göstermektedir.

Uzaklaştırılan metal iyonu yüzdesi (%G) ise, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$G (\%) = [(C_o - C_e) / C_o] \times 100 \quad (2.3)$$

Metal iyonu adsorpsiyonu için geliştirilen adsorbentlerin rejenerasyonu ve yeniden kullanılabilirliği, sistemin maliyetini belirlemede önemli bir parametredir. Bu nedenle Cr(VI) iyonları baskılanmış polimer sistemlerinin sulu ortamdan Cr(VI) iyonunu seçimli olarak uzaklaştırıldıktan sonra bu metal iyonlarının adsorbent üzerinden desorpsiyonu için uygun bir kimyasal ajan denel olarak belirlenir ve eşitlik 2.4 kullanılarak %desorpsiyon hesaplanır. Metal iyonu yüklü IIP partiküllerinin desorpsiyonundan sonra bu adsorbentler tekrar adsorpsiyon ortamına aktararak, hedef metal iyonuna karşı adsorpsiyon davranışı denel olarak araştırılır. Bu adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri birkaç kez art arda yapılarak geliştirilen adsorbentin tekrar kullanım sayısı belirlenir.

$$\text{Desorpsiyon } (\%) = \frac{\text{Desorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g)}}{\text{Adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)}} \times 100 \quad (2.4)$$

Çözelti fazından analitin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu işleminde, adsorpsiyon veya iyon değişim süreçlerinin değerlendirilmesi için genellikle Langmuir ve Freundlich yaklaşımları denel verileri modellemek için kullanılmaktadır.

Langmuir izoterm modeli, belirli sayıda tanımlanmış bağlanma bölgeleri içeren tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Bu modelde, moleküllerin homojen yüzeyde adsorbe olduğu ve tutunan bu moleküllerin arasında etkileşim olmadığı varsayılır. Doğrusal Langmuir denklemi aşağıdaki Eşitlik 2.5 ile ifade edilmektedir [78].

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/b q_m \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte, q_m , adsorbent üzerine adsorplanan maksimum metal iyonu miktarını (mg/g) ve diğer model sabiti b ise ($b = K_a$) ise birleşme denge sabitini (L/mg) göstermektedir

Doğrusal formu Eşitlik 2.6'de verilen Freundlich modeli ise çeşitli bağlanma enerjisine sahip adsorban yüzeyi üzerinde heterojen adsorpsiyonu tanımlayan ampirik bir ifadedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte, K_F ve n Freundlich model parametreleridir.

Freundlich ve Langmuir modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin bu izotermelere uygunluk gösterdiği bilinmektedir.

Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, geliştirilen bir adsorbentin sürekli sistem uygulanmasından önce belirlenmesi gereken temel parametrelerden biridir. Bu amaçla, adsorpsiyon işlemi için teorik olarak türetilmiş kinetik modellerin doğrusal veya doğrusal olmayan eşitlikleri uygulanarak denel verilerin analiz edilmesi gerekir. Uygulanan adsorpsiyon sistemi için en iyi modelin tanımlanabilmesi için korelasyon katsayısı değerlendirmesi yapılır. Ancak genellikle, çoğu adsorpsiyon sistemde, adsorpsiyon mekanizmasını tanımlayan en iyi kinetik modelin analizinin yapılabilmesi kinetik model eşitliklerinin doğrusal formları kullanılarak olanaklı olmaktadır.

Adsorpsiyon kinetiği, belirli bir adsorban dozu, sıcaklığı, akış hızı ve pH'da, çözeltideki analitin sulu ortamdan katı faz arayüzünde alıkonma hızını tarif eder.

Lagergren modeli olarak da bilinen, birinci dereceden kinetik mekanizması çözünen maddenin adsorban üzerine adsorpsiyonunu tarif eder. Birinci dereceden kinetik eşitliğinin doğrusal hali Eşitlik 2.7'de verildiği gibidir [79].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 t)/2,303 \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte k_1 birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (1/dak), q_e ve q_t sırası ile denge ve t zamanında adsorplanan metal iyonu miktarını göstermektedir (mg/g).

k_1 değeri, t 'ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ grafiğinin eğiminden belirlenir. Model parametresi olan denge adsorpsiyon kapasitesi, q_e , değeri ise bu grafiğin kayma değerinden hesaplanır. Yapılan çalışmalar, k_1 hız sabitinin, çözeltideki metal iyonunun başlangıç derişiminden bağımsız veya bağımlı olarak değişebileceğini ve ancak genellikle yüksek derişimlerde, yüzeye bağlanarak dengeye ulaşmak için daha uzun bir süre gerektiği için, ters orantılı olarak değiştiğini göstermiştir [80].

İkinci derece kinetik modelde ise çözünen maddenin adsorpsiyon hızının adsorbent üzerindeki erişilebilir bölgelerle orantılı olduğu varsayılır. Reaksiyon hızı, adsorbent yüzeyine adsorplanan madde miktarına bağlıdır [80-81]. Doğrusal ikinci derece kinetik eşitliği Eşitlik 2.8'de verildiği gibidir.

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte k_2 ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (g / mg dak) göstermektedir. Bu eşitlikteki q_t / t oranının sıfıra doğru giderken, bu terim başlangıç adsorpsiyon hızı (h ; mg/g dak) olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilir.

$$h = k_2 q_e \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.8 dikkate alınarak $1/t$ 'ye karşı çizilen $1/q_t$ grafiğinin eğiminden k_2 değerleri belirlenir. Model parametresi olan denge adsorpsiyon kapasitesi, q_{den} , değeri ise bu grafiğin kayma değerinden hesaplanır.

Adsorpsiyonun termodinamiği

IIP adsorbentleri ile sulu ortamdan metal iyonlarının seçimli adsorpsiyonu işleminde arayüzey olayının termodinamik olarak değerlendirilmesi, aşağıda verilen denklemler (Eşitlik 2.10-2.12) kullanılarak serbest entalpi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimlerini ifade eden termodinamik fonksiyonların hesaplanması ile olanaklıdır.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (2.10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.11)$$

$$\ln K_d = - \Delta G/RT = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (2.12)$$

Van't Hoff eşitliği olarak bilinen eşitlik 2.12 kullanılarak adsorpsiyon olayındaki entalpi ve entropi değişimleri belirlenir. Bu amaçla, denel olarak elde edilen deneylerin Langmuir modeline uygulanması ile elde edilen K_d ($=11/K_a$ veya $1/b$) değerinin logaritmasına karşı $1/T$ değerleri garfiğe geçirilir ve eğim ve kayma değerlerinden sırası ile ΔH ve ΔS değerleri hesaplanır.

Baskılama Faktörü

Aşağıda 2.13 eşitliği ile verilen baskılama faktörü IF, iyon baskılanmış (IIP) ve iyon baskısı içermeyen polimer (NIP) partiküllerinin adsorpsiyon performansları arasındaki farkı hesaplamak ve değerlendirmek için kullanılmaktadır.

$$IF = q_{IIP} / q_{NIP} \quad (2.13)$$

Eşitlikte, q_{IIP} ve q_{NIP} sırası ile IIP ve NIP partikülleri için belirlenen adsorpsiyon kapasitesidir.

İyon baskılanmış polimer sistemlerinin seçicilik çalışmaları

Tez çalışması kapsamında, Cr(VI) iyonları baskılanmış polimer (IIP) partiküllerinin sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarına karşı seçiciliği, iyon baskılanmamış polimer (NIP) partiküllerinin kontrol amaçlı kullanıldığı adsorpsiyon sisteminde, aşağıda 2.14-2.16

eşitlikleri ile tanımlanan dağılma katsayısı (K_d), seçicilik katsayısı (k) ve göreceli seçicilik katsayısının (k') hesaplanması ile değerlendirilmiştir

$$K_d = q_e / C_e \quad (2.14)$$

$$k = K_d [\text{Cr(VI)}] / K_d [\text{M}] \quad (2.15)$$

$$k' = k_{\text{IIP}} / k_{\text{NIP}} \quad (2.16)$$

burada M, geliştirilen IIP sisteminin şablon iyonu karşı seçiciliğinin belirlenmesi için farklı metal iyonu içeren çözelti ortamındaki her bir metal iyonunu temsil eder ve k_{IIP} ve k_{NIP} , sırası ile Cr(VI) iyonu baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin seçicilik katsayılarını göstermektedir.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Materyaller

2-Hidroksi propil metakrilat (2-HPMA) Merck AG'den (Darmstadt, Almanya) elde edildi. 4-Vinilimidazol (4-VIM) ve N, N'-metilen bis(akrilamid) (MBAA) Sigma-Aldrich'den temin edildi ve monomerlerin tamamı kullanılabildiği kadar 4°C da saklandı. Amonyum persülfat (APS) Fluka AG'den (İsviçre) elde edildi. Diğer temin edilen tüm kimyasallar analitik derecede olup, Merck AG'den (Darmstadt, Almanya) satın alındı. Aşağıda verilen ve metod bölümünde yer alan deneylerin tamamında damıtılmış saf su kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Şablon olarak kullanılan Cr(VI) metal iyonu, polimerizasyon ve seyreltik mineral asit baz çözeltilerinin hazırlanması, çözeltiden metal iyonu giderimi ve seçimli adsorpsiyon çalışmalarında manyetik karıştırıcı ve vorteks (Velp Scientifica, Italya) kullanılmıştır. Ortam pH'sı, BT-600 (Boeco micro-process pH meter, Germany) model pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.

Cr(VI) iyonu baskılı (IIP) ve kontrol amaçlı olarak kullanılan iyon baskısı içermeyen (NIP) polimerlerinin FTIR spektrumları (Perkin Elmer Inc., Norwalk, CT, ABD) ATR modunda alınmıştır. Sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde sulu ortamdaki başlangıç ve bakiye metal iyonu konsantrasyonu UV-vis spektrofotometre (PG Instrument Ltd., Model T80+; PRC) kullanılarak alınmıştır. Hazırlanan IIP sisteminin Cr(VI) iyonlarına karşı seçiciliği, farklı metal iyonlarının bulunduğu bir çözelti ortamından yarışmalı adsorpsiyon davranışları araştırılarak ve ortamdaki başlangıç ve bakiye metal iyonu konsantrasyonları ise ICP-MS (Thermo Fisher ICP-MS, XSeries 2, Germany) sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Hazırlanan IIP partiküllerinin SEM görüntüleri JEOL marka (Model JSM 5600, Japonya) bir SEM cihazı kullanılarak alınmıştır. IIP ve NIP partiküllerinin spesifik yüzey alanı ölçümleri ise bir BET cihazı (Micromeritics, (Tristar II)) ile belirlenmiştir.

3.3. İyon Baskılı Poli(VIM-HPMA) Polimerlerin (IIP) Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, Cr(VI) iyonları ile kontamine olmuş sulardan, bu toksik ve canlı sağlığına zararlı metal iyonlarının uzaklaştırılması için Cr(VI) iyon baskılı polimerik adsorbentin tasarlanması planlandı. Cr(VI) baskılanmamış ve baskılı poli(vinil imidazol-ko-hidroksipropil metakrilat), poli((VIM-HPMA) polimerleri), yığın polimerizasyonu yöntemi ile hazırlandı. Bu polimerlerin sentezlenmesi sırasında farklı şablon derişiminin ve değişen monomer oranlarının polimerleşmeye etkisi araştırılarak mekanik dayanımı yüksek olan polimer formülasyonu belirlendi. Bu amaçla, ilk basamakta aşağıda verilen yöntem(ler) kullanılarak, fonksiyonel monomer ile şablon molekülü arasında kompleks oluşumu sağlandı. İkinci aşamada, bu kompleks karışımını içeren dispersiyon ortamına ko-monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı ilave ederek kopolimerleşme sırasında şablon iyonun çevresinde çözünmez, çapraz bağlı polimerik ağ yapı oluşturuldu. Son aşamada ise, kalıbı çıkarılan metal iyonunun polimerik yapıdan uzaklaştırılması için uygun bir liç ajanı kullanıldı. Bu yolla, şablon metal iyonlarının polimerden uzaklaştırılması ile sadece Cr(VI) iyonlarına ait tanıma ve bağlanma bölgelerine sahip yüksek seçicilikte polimerik adsorbentler (IIP) hazırlandı. Aynı deneysel koşullar varlığında şablon olarak kullanılan Cr(VI) iyonu bulunmadan hazırlanan çapraz bağlı polimerik partiküller (NIP), Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu ve farklı metal iyonu varlığında çözeltiden seçici adsorpsiyonu çalışmalarında kontrol amaçlı olarak kullanıldı.

3.3.1. Şablon iyon olarak kullanılan Cr(VI) içeren çözeltinin hazırlanması

Stok Cr(VI) iyonu çözeltisi, kurutulmuş potasyum dikromat, $K_2Cr_2O_7$ (analitik reaktif derecesi) kullanılarak hazırlandı. Cr(VI) iyonu derişimi 1000 mg/L olacak şekilde tartılan $K_2Cr_2O_7$ oda sıcaklığında saf su içinde çözüldü ve 4 °C' de muhafaza edildi. Tez çalışmasında kullanılan diğer derişimdeki krom iyonu çözeltileri, hazırlanan bu stok çözeltisinden seri seyreltme yoluyla günlük olarak hazırlandı. Krom iyonu çözeltilerinin pH'sı, seyreltik mineral asit (HCl, 0,1M) veya baz (NaOH, 0,1M) çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

3.3.2. Cr(VI) iyon baskılı poli(VIM-HPMA) polimerlerin hazırlanması

Su (1,5 mL) ve izopropil alkol (1,5 mL) karışımı içerisinde 4-Vinil imidazol ve Cr(VI) iyonu çözeltisi ile oda sıcaklığında 30 dakika süresi boyunca çözeltisi ile inkübe edilerek 4-VIM Cr(VI) iyon-monomer kompleksi oluşturuldu ve bu sürenin sonunda BAAM ve APS karışımını (30 mg/L) içeren çözelti eklendi. Bu dispersiyon ortamına 2-HPMA monomeri damla damla ilave edilerek azot gazı ile doyurulduktan sonra, 10 µL TEMED eklenen reaksiyon karışımı polimerizasyon kabına aktarıldı. Polimerizasyon karışımının, sabit sıcaklık (25 °C) ve azot gazı atmosferi altında 30 dakika boyunca uzun dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakılarak polimerleşmenin tamamlanması sağlandı. Oluşan polimer kalıptan çıkarılarak distile su ile birkaç kez yıkandı. Yıkanan iyon baskılı polimerler vakum etüvünde kurutuldu ve öğütülerek deneyin diğer aşamaları için hazır hale getirildi.

Farklı monomer oranında Cr(VI) iyon baskılı poli(VIM-HPMA) polimerlerin hazırlanması

Yukarıdaki bölümde tanımlandığı gibi Cr(VI) baskılı polimerler yığın polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır. Su (1,5 mL) ve izopropil alkol (1,5 mL) karışımı içerisinde 4-Vinil imidazol ve Cr(VI) iyonu çözeltisi ile oda sıcaklığında 30 dakika süresi boyunca ile inkübe edilerek 4-VIM Cr(VI) iyon-monomer kompleksi oluşturuldu ve bu sürenin sonunda çapraz bağlayıcı ve başlatıcı sistemi içeren karışım (sırası ile; BAAM ve APS) eklendi. Bu polimerizasyon ortamına 2-HPMA ko-monomeri ve hızlandırıcı olarak da TEMED eklenen reaksiyon karışımı polimerizasyon kabına aktarılarak sabit sıcaklık (25 °C) ve azot gazı atmosferi altında 30 dakika boyunca uzun dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakılarak polimerizasyon tamamlandı. Cr(VI) iyon baskılı polimer hazırlanmasında monomer oranının etkisi, sabit tutulan Cr(VI) iyonu derişimi (100 ppm, 0,5 mL) varlığında, üç farklı monomer (4-VIM: HPMA; 0,25/2, 0,5/1,75 ve 1,0/1,25 (v/v)) oranı kullanılarak Cr(VI) baskılı polimerler hazırlandı ve bu polimerler, Çizelge 3.1’de verildiği gibi, IIP-1, IIP-2 ve IIP-3 kısaltması ile gösterildi. Oluşan polimer kalıptan çıkarılarak distile su ile birkaç kez yıkandı. Yıkanan iyon baskılı polimerler vakum etüvünde kurutuldu ve öğütülerek deneyin diğer aşamaları için hazır hale getirildi.

Reaksiyona girmemiş monomerleri ve diğer bileşenleri uzaklaştırmak için, Cr(VI) iyon baskılı polimer partikülleri, oda sıcaklığında 4 saat boyunca hacimce %70 etanol ve %30 su içeren karışımı ile yıkandı. İyon baskılı polimer partiküllerinden, şablon Cr(VI) metal iyonu kütleye %0,5 tiyoüre içeren 0,5 M asit çözeltisi kullanılarak ve 25 ° C'de 24 saat boyunca sürekli olarak manyetik karıştırıcıda karıştırılarak uzaklaştırıldı. Bu işlemin sonucunda hazırlanan poli(VIM-HPMA) polimer iskeleti içerisinde Cr(VI) iyonuna özgül tanıyıcı boşluklar oluşturulmuş oldu.

Çizelge 3.1. Kullanılan monomer oranları ve elde edilen iyon baskılanmış poli(VIM-HPMA) polimerlerin simgesi

IIPs	HPMA (mL)	4-VIM (mL)	i-propil alkol (mL)	BAAm+APS (30 mg/mL)	Cr(VI) çözeltisi, mL (100 ppm)
IIP-1	2,00	0,25	1,50	1,75	0,50
IIP-2	1,75	0,50	1,50	1,75	0,50
IIP-3	1,25	1,00	1,50	1,75	0,50

Farklı Cr(VI) iyonu derişimi ile iyon baskılı poli(VIM-HPMA) polimerlerin hazırlanması

IIP sistemi Bölüm 3.3.2’de tanımladığı gibi hazırlanmıştır. Şablon olarak kullanılan metal iyonu derişiminin polimer oluşumuna etkisi, sabit tutulan fonksiyonel monomer 4-VIM, ko-monomer, çapraz bağlayıcı ve diğer polimerizasyon komponentleri varlığında (IIP-2 formülasyonu) farklı Cr(VI) iyonu konsantrasyonunda kompleks oluşumu sağlanarak araştırıldı.

Çizelge 3.1’de IIP-2 olarak kodlanan formülasyonda yer alan sabit 4-VIM monomeri ile farklı iyon derişimine sahip Cr(VI) çözeltilerinin (50, 100 ve 200 ppm) inkübasyonu sonucunda kompleksleştirildi. Oluşturulan bu kompleks içerisinde diğer polimerizasyon bileşenleri ilave edilerek Cr(VI) baskılı polimerler hazırlandı ve bu polimerler, Çizelge 3.2’de verildiği gibi, IIP-2, IIP-4 ve IIP-5 kısaltmaları ile tanımlandı. Oluşan polimer kalıptan çıkarılarak distile su ile birkaç kez yıkandı. Yıkanan iyon baskılı polimerler vakum etüvünde kurutuldu ve öğütülerek deneyin diğer aşamaları için hazır hale getirildi.

Reaksiyona girmemiş monomerleri ve diğer bileşenleri uzaklaştırmak için, Cr(VI) iyon baskılı polimer partikülleri, oda sıcaklığında 4 saat boyunca hacimce %70 etanol ve %30 su içeren karışımı ile yıkandı. İyon baskılı polimer partiküllerinden, şablon Cr(VI) metal iyonu kütleye %0,5 tiyoüre içeren 0,5 M asit çözeltisi kullanılarak ve 25 ° C'de 24 saat boyunca sürekli olarak manyetik karıştırıcıda karıştırılarak uzaklaştırıldı. Bu işlemin sonucunda hazırlanan poli(VIM-HPMA) polimer iskeleti içerisinde Cr(VI) iyonuna özgül tanıyıcı boşluklar oluşturulmuş oldu. IIP-2 ile tanımlanan polimer bileşimi, diğer polimer formülasyonlarına kıyasla daha Cr(VI) iyonlarına karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğinden, çalışmanın geri kalanı IIP-2 formülasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Farklı şablon derişiminin IIP elde edilmesine etkisi

IIPs	HPMA (mL)	4-VIM (mL)	Cr(VI) derişimi (ppm)	i-propil alkol (mL)	BAAm+APS (30 mg/mL)
IIP-2	1,75	0,50	100	1,50	1,75
IIP-4	1,75	0,50	50	1,50	1,75
IIP-5	1,75	0,50	200	1,50	1,75

3.4. Cr(VI) İyonu Baskısız Poli(VIM-HPMA) Polimerlerin (NIP) Hazırlanması

İyon baskısız poli(4-VIM-HPMA) kompozisyonları, Cr(VI) iyon baskılı polimer formülasyonları ile benzer bir şekilde ancak şablon molekülünün yokluğunda (Cr(VI)) sentezlendi ve bu polimerler, Çizelge 3.3'de verildiği gibi, NIP-1, NIP-2 ve NIP-3 kısaltmaları ile tanımlandı.

Çizelge 3.3. İyon baskısız poli(4-VIM-HPMA) kompozisyonları ve polimerlerin simgesi

NIPs	HPMA (mL)	4-VIM (mL)	izo-propil alkol (mL)	BAAm+APS (30 mg/mL)	Distile su (mL)
NIP-1	2,00	0,25	1,50	1,75	0,50
NIP-2	1,75	0,50	1,50	1,75	0,50
NIP-3	1,25	1,00	1,50	1,75	0,50

Polimerizasyon tamamlandıktan sonra, reaksiyona girmemiş monomer ve diğer bileşenleri uzaklaştırmak için, iyon baskısız poli(VIM-HPMA) polimeri, oda sıcaklığında 4 saat süre ile %70 etanol ve %30 su içeren çözelti ile yıkandı. Yıkanan polimer vakum etüvünde kurutuldu ve öğütülerek iyon baskısız poli(VIM-HPMA) partikülleri elde edildi. poli(VIM-HPMA) partikülleri kullanılabilecek kadar 4°C'de saklandı.

3.5. poli(VIM-HPMA) Polimerlerin Karakterizasyonu

IIP ve NIP partiküllerinin ortalama boy ve boyut dağılımları moleküler elekler kullanılarak belirlendi. IIP ve NIP partiküllerinin şişme oranları, saf su içerisinde gravimetrik yöntem kullanılarak ve Bölüm 2.7’de verilen 2.1 eşitliği kullanılarak hesaplandı.

IIP ve NIP partiküllerinin spesifik yüzey alanı, spesifik yüzey alanı ölçer sistemi (Micromeritics, Tristar II) cihazı ile ölçüldü ve BET (Brunauer-Emmett-Teller) metodu ile kullanılarak hesaplandı.

IIP partiküllerinin görüntüsü, indirgenmiş basınç altında partiküllerin yüzeyi altın ile kaplanarak taramalı elektron mikroskobu (JEOL marka; Model JSM 5600, Japonya) ile elde edildi.

IIP ve NIP partiküllerinin FTIR spektrumu alınarak sahip olduğu farklı fonksiyonel gruplarına ait bandlar sayesinde yapısal karakterizasyonu çalışıldı. ATR-FTIR spektrumları, Universal ATR aksesuarı ile donatılmış, Spectrum100 FTIR spektrometre (Perkin Elmer Inc., Norwalk, CT, ABD) içinde, one-bounce ATR modunda yapıldı. Numuneler 4000- 525 cm⁻¹ arasında tarandı.

Çalışmada kullanılan IIP ve NIP serisi partiküllerinde yapıya katılan VIM baskılanmış ve baskılanmamış polimer parçacıklarına 4-VIM katılma derecesi ve elementel azot miktarı elemental analiz sistemi (Leco, Model CHNS-932) kullanılarak değerlendirildi.

3.6. Çözeltiden Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu

Cr(VI) iyonlarının, IIP ve NIP serisi partiküllerine sulu ortamdan adsorpsiyonu, denge süresi, pH, sıcaklık, metal iyonu derişimi, adsorbent miktarı, iyonik şiddet gibi farklı deneysel koşulların bir fonksiyonu adsorpsiyonu kesikli sistemde çalışıldı.

3.6.1. Sulu ortamdaki Cr(VI) metal iyonu miktarının belirlenmesi

Adsorpsiyon ortamındaki başlangıç ve bakiye Cr(VI) iyonları tayini 1,5-difenil karbazit (DPC) yöntemi ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Bu kolorimetrik yöntem, doğal ve endüstriyel sularda 100–1000 µg/L aralığında Cr(VI) anyonlarının belirlenmesi için kullanılabilir [1]. Bu yöntem, örnek içerisindeki Cr(VI) iyonu ile 1,5-difenil karbazit arasında oluşan renkli bir kompleksin 540 nm dalga boyundaki absorbansının spektrofotometrik olarak okunması ilkesine dayanmaktadır. Çözeltide bulunan krom iyonlarının tamamının, 0,25 M potasyum permanganat varlığında +6 değerlikli krom iyonlarına yükselgenmesi sağlanmıştır.

Renkli kompleks oluşumu için kullanılan 1,5-difenil karbazit (DPC) çözeltisi, 1,0 mL aseton içerisinde 5 mmol DPC içerecek şekilde kullanılacağı süre içerisinde taze olarak hazırlandı.

Hazırlanan stok Cr(VI) iyonu çözeltisinden seyreltilerek 0,2, 0,4, 0,5, 0,8 ve 1,0 mg/L derişimindeki standart Cr(VI) çözeltileri hazırlandı ve kalibrasyon grafiğinin elde edilmesi için kullanıldı.

Cr(VI) iyonu içeren çözeltilerin pH'ı, fosforik asit (%85) ve kompleksleştirmeden önce seyreltik H₂SO₄ çözeltisi (0,2 N) kullanılarak, yaklaşık olarak 1,0'e ayarlandı.

Bu yöntemde sulu ortamdaki metal iyonu miktarı kısaca şu şekilde belirlendi. 0,2 mL Cr(VI) içeren örnek, 10 mL hacimli bir kap içerisine aktarıldı ve üzerine 0,3 mL H₃PO₄ (1,0 M) ve 0,3 mL DPC çözeltisi eklenerek, çözeltinin pH'sı 1,0 olacak şekilde ayarlandı

ve son hacmi 10 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan karışımdaki renkli kompleksin tamamlanması için yaklaşık 10 dakika bekletildi ve çözeltinin absorpsiyon değeri 540 nm dalga boyunda, distile su referans olarak kullanılarak UV-vis spektrofotometre ile ölçüldü. Çözeltideki derişimi bilinmeyen Cr(VI) iyonları miktarının belirlenmesi amacı ile, hazırlanan farklı Cr(VI) iyonu derişimine sahip standart çözeltilerin absorpsiyon değeri belirlendi ve kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Hazırlanan bu kalibrasyon grafiğı ve Bölüm 2.7'de verilen 2.2 ve 2.3 eşitliğı kullanılarak gram IIP veya NIP partikülleri üzerine adsorplanan metal iyonu miktarı mg Cr(VI) metal iyonu veya adsorplanan yüzde Cr(VI) miktarı olarak hesaplandı.

3.6.2. Cr(VI) iyon baskılı ve iyon baskısız partiküllere Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu çalışmaları

Hazırlanan IIP partikülleri ile Cr(VI) iyonu içeren çözeltiden metal iyonu adsorpsiyonu işlemine, adsorpsiyon denge süresi, ortamın pH'sı, adsorban dozu, başlangıç Cr(VI) iyonu derişimi, sıcaklık, iyonik şiddet gibi deney parametrelerinin adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırıldı. Bütün bu parametrelerin etkisi araştırılırken Cr(VI) iyonu baskılanmamış poli(VIM-HPMA) partikülleri kontrol amaçlı olarak kullanılmıştır.

Çözelti pH'sının Cr(VI) iyonu baskılanmış ve baskısız (IIP ve NIP) serisi partiküllerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, ortamın pH'sı mineral asit veya baz kullanılarak 2,0 ile 7,0 pH aralığında değıştirilerek araştırılmıştır. Bu amaçla adsorpsiyon deneyinde, 1,0 g poli(VIM-HPMA) partikülleri, 200 ppm Cr(VI) iyonu içeren 1,0 L adsorpsiyon ortamına aktararak, 25 °C sabit sıcaklıkta, 2 saat süre ile 250 rpm'de manyetik karıştırıcıda sürekli karışması sağlanmış belirli aralıklarda alınan örneklerdeki bakiye krom iyonu miktarı yukarıda verilen yöntem ile belirlenmiştir.

Çözelti ortamındaki başlangıç Cr(VI) metal iyonunun IIP ve NIP partiküllerinin adsorpsiyon etkinliğı üzerine etkisi, 5,0 ile 300,0 ppm derişime sahip Cr(VI) iyonu çözeltileri kullanılarak araştırılmıştır.

Bu amaçla, farklı derişimde metal iyonu içeren 1,0 L çözelti içerisine 1,0 g IIP veya NIP serisi partikülleri eklenerek, 25 °C sabit sıcaklıkta, 2 saat süre ile 250 rpm'de manyetik karıştırıcıda sürekli karışması sağlanmış belirli aralıklarda alınan örneklerdeki bakiye krom iyonu miktarı yukarı verilen yöntem ile belirlenmiştir.

Belirlenen optimum koşullarda, sorbent dozu taraması için 10 mL sabit tutulan çözelti hacmi içerisinde 0,2, 0,5, 0,8, 1,0, 1,5 ve 2,0 g iyon baskılanmış poli(VIM-HPMA) partikülleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon sisteminin zamana bağlı değişimi belirlenen optimum koşullarda farklı zaman aralıklarında çözeltiden alınan örneklerin analizi ile arayüzey olayının kinetiği araştırılmıştır.

Benzer şekilde, 200 ppm Cr(VI) iyonu içeren adsorpsiyon ortamına IIP partikülleri aktararak, farklı sıcaklık koşullarında (15, 25 ve 35°C), 2 saat süre ile 250 rpm'de manyetik karıştırıcıda sürekli karışması sağlanmış ve bu yolla sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi belirlenmiştir.

3.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

IIP partikülleri üzerine adsorplanan Cr(VI) iyonları, 0,1 M formik asit çözeltisi kullanılarak adsorbandan desorbe edildi. Sulu ortamdan üzerine Cr(VI) adsorplanmış iyon baskılı poli(VIM-HPMA) partikülleri seyreltik formik asit içeren çözelti ortamına aktarıldı ve 250 rpm karıştırma hızında 25 °C'de 2 saat manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırıldı ve bu sürenin sonunda desorbe olan Cr(VI) iyonu miktarı yukarıda verilen 1,5-difenil karbazit (DPC) yöntemi ile spektrofotometrik olarak ve desorpsiyon oranı ise 2.4 eşitliği kullanılarak hesaplandı.

Cr(VI) metal iyonu yüklü IIP partiküllerinin desorpsiyonundan sonra bu adsorbentler tekrar adsorpsiyon ortamına aktararak, hedef metal iyonuna karşı adsorpsiyon davranışı denel olarak araştırılır. Bu adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri, aynı adsorbent için art arda dört kez tekrarlanarak, çözelti ortamındaki başlangıç ve bakiye Cr(VI) miktarı tayin edilerek adsorplanan ve desorbe edilen metal iyonu miktarı ilgili eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

3.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Cr(VI) iyon baskılı IIP partikülleri ve şablon iyon Cr(VI) içeren çözelti arayüzeyindeki adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi için, yüzeye bağlanan madde miktarının zamana bağlı olan değişimi araştırıldı ve elde edilen denel veriler Eşitlik 2.7 ve 2.8'de

verilen doğrusal birinci ve ikinci derece kinetik model eşitliklerine uygulandı. Ayrıca, Eşitlik 2.9 kullanılarak başlangıç adsorpsiyon hızı belirlendi.

3.9. Adsorpsiyon İzotermi

Cr(VI) iyon baskılı IIP partikülleri ve şablon iyon Cr(VI) içeren çözelti arayüzeyindeki adsorpsiyon olayında denge koşullarına ulaşıldığında belirlenen deneysel adsorpsiyon izoterm verileri, Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanarak, adsorpsiyon sırasında adsorbant ve adsorbat arasındaki etkileşim mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı. Bu amaçla, Eşitlik 2.5 ve 2.6’da verilen doğrusal model eşitlikleri kullanılarak, Langmuir ve Freundlich model sabitleri belirlendi.

3.10. Termodinamik Parametreler

Cr(VI) iyon baskılı IIP partikülleri kullanılarak çözülden Cr(VI) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu olayında, Bölüm 2.7’de verilen 2.10-2.12 eşitlikleri kullanılarak termodinamik parametreler olan serbest entalpi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri hesaplandı.

3.11. Cr(VI) İyonlarının İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi ile Tayini

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) katı ve sıvı numunelerde birden fazla elementin hızlı, ucuz, duyarlı ve doğru biçimde, niteliksel ya da niceliksel olarak ölçülmesine imkân tanıyan bir analiz tekniğidir.

Bu analiz tekniğinde elektromanyetik indüksiyonla yüksek sıcaklıklara ulaştırılan argon plazması aracılığıyla numunenin iyon haline getirilmesiyle bu iyonize elementlerin kütle spektrometresi kullanılarak ayrıştırılmasını sağlar. Kompleks bir katı ya da sıvı örnek birden fazla iyon içerebileceği için kütle spektroskopisi ile ayırım sistemi bu cihazda mevcuttur. Kütle spektroskopisi ile hangi element olduğu bulunabileceği gibi hangi derişimlerde olduğunu da saptamak mümkündür. Numunedeki tüm elementlerin derişimleri 1 ila 2 dakika gibi kısa sürelerde oldukça hızlı bir şekilde ölçülür.

Hazırlanan Cr(VI) iyonları baskılanmış IIP partiküllerinin Cr(VI) iyonuna karşı seçiciliği, pH’sı 6,0’a ayarlanmış çözelti ortamında çoklu metal iyonu içeren çözelti ortamlarından

iyon baskılanmış polimerin yarışmalı adsorpsiyon davranışı kesikli sistemde araştırılmıştır. Bu amaçla, çoklu metal iyonu içeren çözelti ortamından IIP-2 partiküllerinin yarışmalı adsorpsiyon çalışması için, ortam pH'sı 6,0'ya ve NIP-2 partikülleri için de pH'sı 3,0'a ayarlanan ve her bir metal iyonunun başlangıç derişiminin 80 ppb olduğu Cr^{6+} (iyonik yarıçap: 44 pm), Se^{2-} (iyonik yarıçap: 184 pm), As^{2-} (iyonik yarıçap: 58 pm), Zn^{2+} (iyonik yarıçap: 74pm), Cd^{2+} (iyonik yarıçap: 95 pm), Cu^{2+} (iyonik yarıçap: 71 pm) ve Ni^{2+} (iyonik yarıçap: 69 pm) karışımları hazırlandı. Bu metal iyonları ile IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile 2 saat süre ile inkübe edilerek adsorpsiyon dengesine ulaşmaları sağlandı ve bu sürenin sonunda deney ortamından alınan örneklerdeki bakiye metal iyonu derişimleri ICP-MS ile analiz edilerek, iyon baskılanmış polimerin seçiciliği belirlendi. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerine adsorplanan metal iyonu miktarı ve adsorpsiyon yüzdesi sırası ile 2.2 ve 2.7 eşitlikleri kullanılarak hesaplandı.

Cr(VI) iyonları baskılanmış polimer (IIP) partiküllerinin sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarına karşı seçiciliği, iyon baskılanmamış polimer (NIP) partiküllerinin kontrol amaçlı kullanıldığı adsorpsiyon sisteminde, dağılma katsayısı (K_d), seçicilik katsayısı (k) ve göreceli seçicilik katsayıları (k') Eşitlik 2.14, 2.15 ve 2.16 kullanılarak hesaplandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

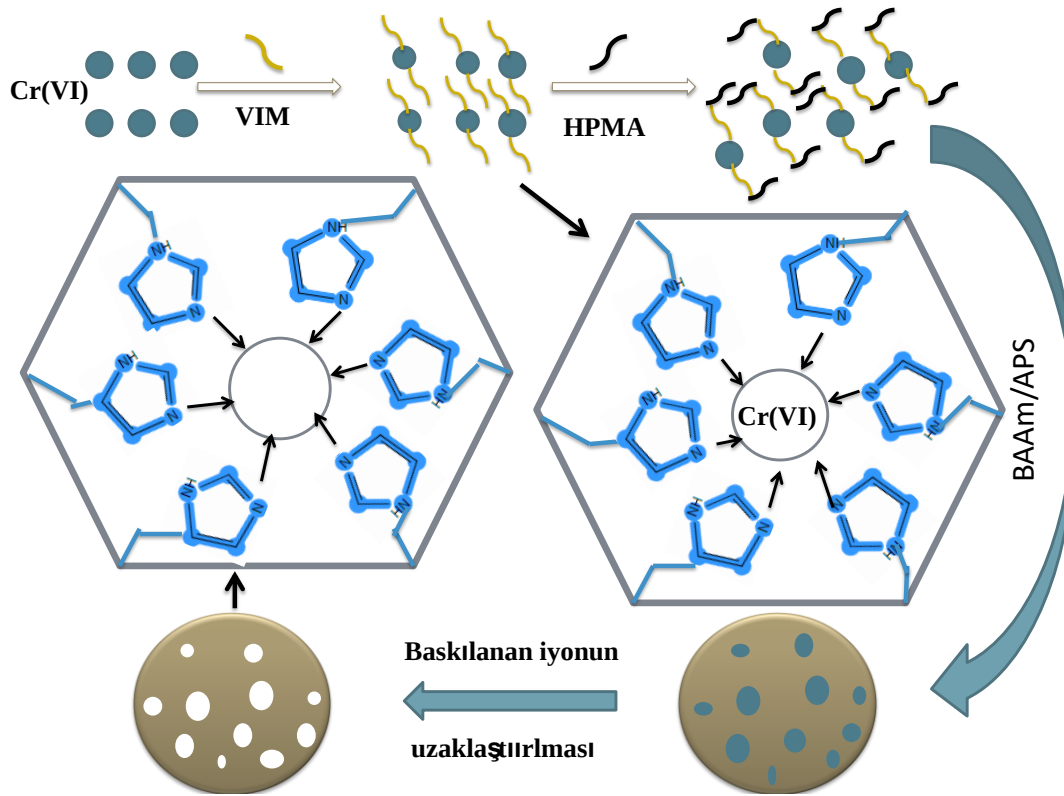
4.1. Cr(VI) İyonu Baskılanmış ve Baskılanmamış Polimerik (IIP ve NIP) Yapıların Hazırlanması

İyon baskılı polimerler (IIP), baskılanan iyonun yanı sıra farklı birçok rakip iyonların varlığında şablon iyonlarının yarıçapına uygun boşluklar ile yüksek tanıma bölgelerine ve seçici bağlanma özelliğine sahip malzemelerdir. Moleküler baskılı polimerin (MIP) hazırlanmasında temel prensip enzim ve antikor gibi moleküllerin özel olarak substratlarını ve antijenlerini tanıdıkları gibi benzer şekilde IIP sistemlerinde meydana getirilen tanıma bölgeleri şablon olarak kullanılan iyonların tanıma bölgelerini oluşturmaktadır.

İyon baskılı polimerizasyon tekniğinin temel prensibi; fonksiyonel monomer ve şablon molekülün kompleksleşmesi sağlandıktan sonra seçilen polimerizasyon metodu ile monomerler bir çapraz bağlayıcı ajanlarla bağlanarak hedef moleküle karşı üç boyutlu kaviterler oluşturulması sonucu elde edilen polimerik yapılardır. Polimerizasyon bir başlatıcı yardımıyla basılanan molekülle uygun polimerik yapılar elde edilmesine dayanmaktadır. Hazırlanan polimerik yapıdan şablon molekülünün fiziksel ya da kimyasal koşullar altında yıkanarak uzaklaştırılması ile bu şablon molekülünü tanımlayabilen seçici bölgelere (boşluklara) sahip üç boyutlu bir polimerik yapı elde edilmektedir [5]. Hazırlanan bu molekül veya iyon baskılanmış polimer sistemlerinin güçlü moleküler ya da iyon tanıma özellikleri nedeni ile, özellikle analitik uygulamalarda ve ayırıştırma/saflaştırma gerektiren bilim alanlarında kullanımları önem kazanmıştır.

IIP veya MIP sistemlerinden şablon (baskılanan) iyon veya molekülün liç edilmesi işleminden sonra oluşturulan tanıyıcı bölgelerin korunabilmesi için, polimerik matriksin mekanik mukavemete karşı yeterli derecede dayanıklı olması gerekmektedir. Ancak, bu polimerik matriksteki, molekül veya iyonu tanıyıcı özgül boşluklara (tanıyıcı bölgelere) bu şablon molekül veya iyonun yeniden bağlanması için de yeterli esnek yapıya sahip olması bir diğer gerekliliktir. Bu nedenle, tez çalışmamızda bu ve kuramsal bölümde verilen diğer parametreler göz önünde bulundurularak, çözeltiden Cr(VI) iyonlarına karşı yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesine sahip Cr(VI) iyonu baskılanmış polimer geliştirilmesi tasarlanmıştır.

Halihazırda Pd (II), Cu(II) ve Cd(II) gibi iyonların seçici olarak uzaklaştırılması için iyon baskılanmış farklı polimerik sistemlerinin yaygın olarak hazırlandığı, ancak sulu ortamdan Cr(VI) uzaklaştırılması hedefine yönelik olarak Cr(VI) iyonu baskılanmış polimerik matrilkslere yönelik olarak literatürde sınırlı sayıda araştırmalar bulunmaktadır. Ek olarak, literatürde yaptığımız araştırma sonucunda, ön-polimerizasyon işlemi olarak Cr(VI) iyonu ile 4-VIM'ün kompleksleştirilmesi ve ardından bir polimer çözeltisi içerisinde HPMA ko-monomeri ile MBAA çapraz bağlayıcısı varlığında polimerleştirilmesi ile elde edilen Cr(VI) iyonu baskılanmış poli(VIM-HPMA) polimerinin hazırlanması ve uygulanmasına yönelik olarak bir bilgiye de rastlanılmamıştır. 4-vinil imidazol monomeri, metal iyonlarına yüksek afiniteye sahip imidazol grubunun varlığı nedeniyle Cr(VI) iyonu ile kompleks monomer oluşturmak için kullanılmıştır (Şekil 4.1). Bu tez çalışmasında, Cr(VI) anyonlarına yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorban geliştirmek için 4-vinilimidazol (kompleks oluşturan monomer) ve 2-hidroksipropil metakrilat (ko-monomer) olarak kullanılarak Cr(VI) iyonu baskılı polimer [poli(vinil imidazol-ko-hidroksipropil metakrilat), poli (VIM-HPMA)] hazırlanması çalışmada gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1). Cr(VI) iyonu baskılanmış poli(VIM-HPMA) polimeri (IIP) yığın polimerizasyonu yöntemi ile sentezlendi. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan MBAA; polimerizasyon ortamında komonomerlerin çapraz bağlanmasını sağlarken aynı zamanda yapıdan Cr(VI) ile kompleks oluşturmak için kavite oluşturmak için de çapraz bağlayıcı olarak da görev alması sağlanmıştır. Bütün deneysel koşulların aynı olduğu koşullarda sadece Cr(VI) baskılama iyonu içermeyen hazırlanan polimerler (NIP), sulu ortamdan krom iyonu adsorpsiyonu ve çoklu metal iyonu içeren çözeltilerden yarışmalı adsorpsiyonunun araştırılarak seçiciliğinin belirlenmesi amacı doğrultusunda kontrol amaçlı olarak bütün çalışma kümelerinde kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Cr(VI) iyonu baskılanmış poli(VIM-HPMA) polimerinin hazırlanmasının şematik gösterimi

Cr(VI) iyonu baskılı veya baskısız poli(VIM-HPMA) polimerleri öğütülerek partikül haline getirildi ve farklı deney koşullarının krom iyonu adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı. Bağlanma parametrelerinin değerlendirilmesi için elde edilen deneysel veriler bazı teorik modellere uygulanarak teorik izoterm, kinetik ve termodinamik model parametreleri belirlendi. Cr(VI) iyonu baskılanmış polimerler ile Cr(VI) anyonları arasında etkileşimin sonucunda ilgili bağlanma sabitleri belirlenerek IIP sistemlerinin seçiciliği araştırılmıştır.

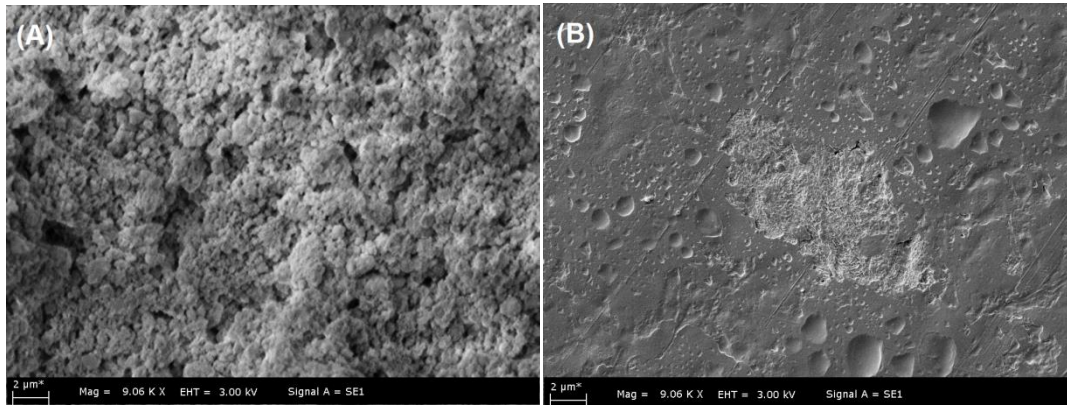
4.2. Cr(VI) İyonu Baskılanmış Polimerik Yapının Karakterizasyonu

Hazırlanan IIP ve NIP partiküllerinin karakterizasyonu çalışmaları kullanılan monomerin polimer yapısında düzgün bir şekilde dağıtılıp dağıtılmadığı, şablonun tamamen çıkarılıp çıkarılmadığı ve parçacıkların şekli, boyutu ve gözenekliliği gibi özelliklerin incelemelerini kapsamaktadır.

Bu çalışmalar da kullanılmak üzere, Cr(VI) iyonu baskılanmış ve baskılanmamış (IIP ve NIP) polimerleri bir öğütücünden geçirilerek öğütülmüş ve farklı moleküler boyuta sahip eleklerden elenerek boy ve boyut dağılımı belirlenmiştir. poli(VIM-HPMA) polimer

partiküllerinin 35 ile 315 μm aralığında değiştiği bulunmuştur. En fazla yüzde aralığına sahip (%68) 75-150 μm boyut dağılımındaki partiküller çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

SEM analizi ile IIP ağ yapısındaki bağlanma yerlerini, iyon baskılama sonrası oluşturulan özgül boşlukları, şablon iyonlarının çıkarılmasından önce ve sonra yüzey özelliğini ve malzemenin parçacık şekli ve gözenekliliği hakkında bilgi edinilebilmektedir. IIP partiküllerinin pürüzlü ve gözenekli bir yüzeye sahip iken NIP partiküllerinin daha düz bir yüzeye sahip olduğu alınan SEM mikrografından görülmüştür (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. (A) İyon baskılı partiküllerin ve (B) iyon baskılanmamış partiküllerin SEM fotoğrafları

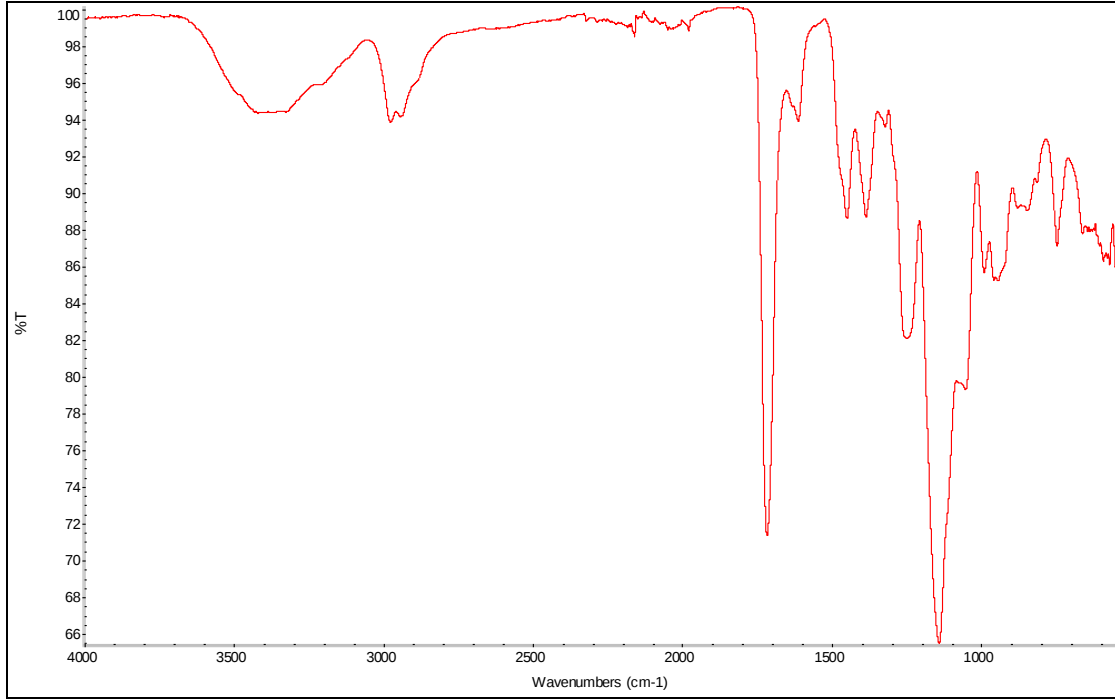
IIP ve NIP partiküllerinin BET analizi ile belirlenen spesifik yüzey alanı sonuçları karşılaştırma yapmak için kullanılmıştır. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin spesifik yüzey alanı sırası ile 48,9 ve 30,6 m^2/g bulunması iyon baskılama işleminin yüzey alanının yaklaşık olarak %40 mertebesinde arttırdığını göstermiştir (Çizelge 4.1).

IIP partiküllerin daha geniş bir yüzey alanı sergilemesinin Cr(VI) şablonunun çapraz bağlı polimer ağından çıkarılmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Benzer şekilde IIP-2 ve NIP-2 için gözenek hacimleri sırası ile 0,0087 ve 0,0054 cm^3/g olarak belirlenmiş ve yaklaşık yüzde 39 mertebesinde artmıştır. IIP partikülleri için elde edilen yüksek gözenek hacmi ve yüzey alanı değerleri daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon verimliliği ve seçiciliğine neden olmuştur.

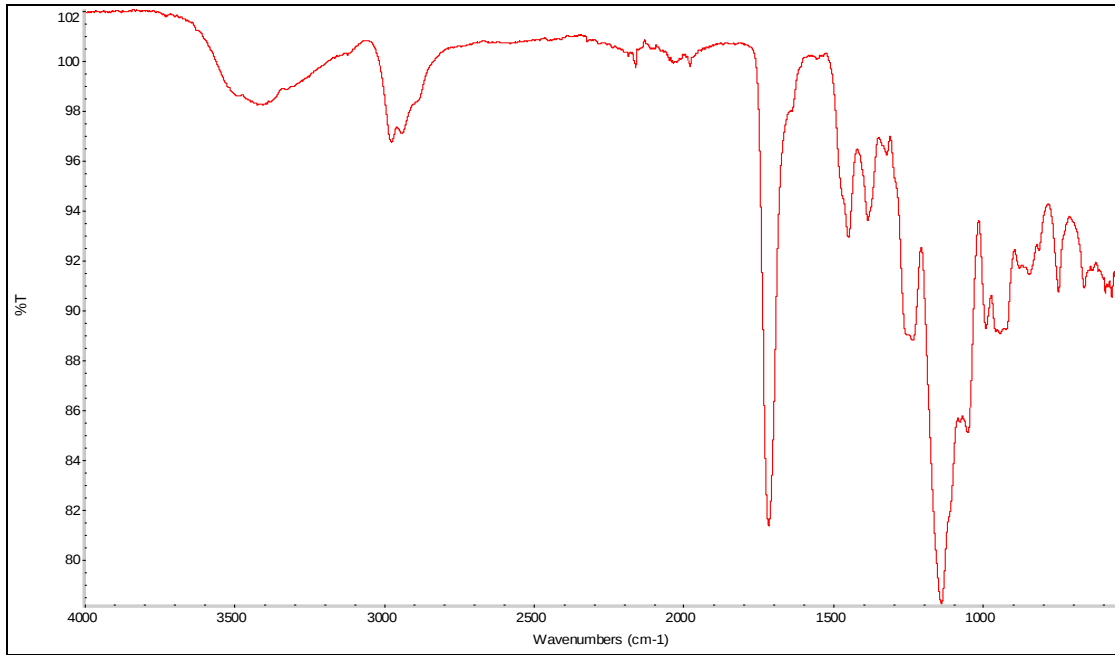
IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin elemental analizi ile yapıdaki fonksiyonel 4-VIM gruplarının miktarı belirlenmiştir. Azot stokiyometrisi kullanılarak Cr(VI) iyonu

baskılanmış (IIP-2) ve baskılanmamış (NIP-2) partiküllerin gramı başına, 4-VIM içeriği sırası ile 1,972 ve 1,630 μmol olarak bulunmuştur. Kompleksleştirici monomerin Cr(VI) iyon varlığında polimerik yapıya %20 den fazla katılmasını sağlamıştır.

Cr(VI) iyon baskılanmış ve baskılanmamış polimer partiküllerinin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR ile analiz edilmiştir. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri için alınan FTIR spektrumları yapıdaki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanıldı. Şekil 4.3, Cr(VI) iyonları içeren poli(VIM-HPMA) partiküllerinin (IIP-2) (A) ve Cr(VI) iyonu içermeyen poli(VIM-HPMA) (NIP-2) partiküllerinin (B) FTIR spektrumlarını göstermektedir. 2975 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik karakteristik -CH pikidir. 1716 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik ise ester grubuna ait C=O bağının absorpsiyonuna aittir. 1449 ve 1387 cm^{-1} civarında pikler, 4-VIM'den gelen doymamış C=C bağından kaynaklanmaktadır ve 1637 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler de imidazol halkasına ait absorpsiyon piklerini temsil etmektedir. 4-VIM monomerine özgü gözlemlenen bu pikler fonksiyonel monomer olarak kullanılan 4-VIM'in hazırlanan polimer içerisinde polimerleştirildiğini gösterdi. 1143 cm^{-1} 'deki ise C-O bağına ait karakteristik pik gözlemlenmiştir. 748-958 cm^{-1} 'deki pik ise 4-VIM ve HPMA monomerlerinin fonksiyonel gruplarından gelen karbon zincirindeki doymamış hidrokarbonları varlığını göstermektedir. Polimerik yapıdaki VIM'a ait diğer karakteristik bantlar, C-H halka bükülmesi ve C-N halka gerilmesine ait olan 1280, 1230, 1050 ve 943 cm^{-1} 'deki piklerdir. 3300-3500 cm^{-1} aralığında gözlemlenen geniş bant, akrilik polimerlerin (HPMA ve MBAA) yapısında -OH gerilme titreşimlerini gösterir. ~2935 cm^{-1} ve 1716 cm^{-1} 'deki iki tepe noktası, sırasıyla HPMA/MBAA'deki metilen titreşimi ve ester konfigürasyonları için karakteristik grup frekanslarına aittir. 2940 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları, Cr(VI) iyonları ile 4-VIM monomerinin kompleksleşmesinden sonra aromatik halkaların (yani, 4-VIM) titreşimini temsil etmektedir (Şekil 4.2A). 1449 cm^{-1} 'deki pikler, hem Cr(VI) baskılı hem de baskılı olmayan polimerlerin imidazol halkasına aittir. Cr(VI) baskılı polimerin IR spektrumlarında, 1637 cm^{-1} 'de gözlenen yeni bir bant, Cr(VI) iyonlarının kompleksleşmesinden sonra imidazol gruplarının karakteristik absorpsiyon gerilme titreşimini vermiştir. Elde edilen bu spektrumlar, Cr(VI) iyonlarının 4-vinil imidazol monomeri ile başarılı bir şekilde koordinasyon kompleksi oluştuğunu göstermiştir.



(A)



(B)

Şekil 4.3. (A) Cr(VI) iyonu baskılanmış poli(VIM-HPMA)-2 ve (B) iyon baskılanmamış poli(VIM-HPMA)-2 partiküllerin FTIR spektrumları.

Çizelge 3.1’de ve Çizelge 3.3’de kompozisyonları tanımlanan IIP-1, IIP-2 ve IIP-3 ile NIP-1, NIP-2 ve NIP-3 partiküllerinin şişme oranı hesaplanmış ve Çizelge 4.1’de verilmiştir. IIP-2 formülasyonu için şişme oranı %126 olarak belirlenirken NIP-2 için ise bu değerin

%97 olarak belirlenmesi, iyon baskılı polimer yapısında Cr(VI) iyonlarına özgül oluşturulan tanıyıcı boşluklardan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.1. Farklı formülasyona sahip IIP ve NIP partiküllerinin özellikleri

	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Şişme oranı (%)	VIM içeriği (µmol/g partikül)	Elementel azot miktarı (µmol/g partikül)
IIP-1	37,8	103	0,874	2,124
IIP-2	48,9	126	1,972	4,260
IIP-3	53,5	169	3,691	8,502
NIP-1	27,3	84	0,695	1,696
NIP-2	30,6	97	1,630	3,834
NIP-3	47,7	118	2,983	6,857

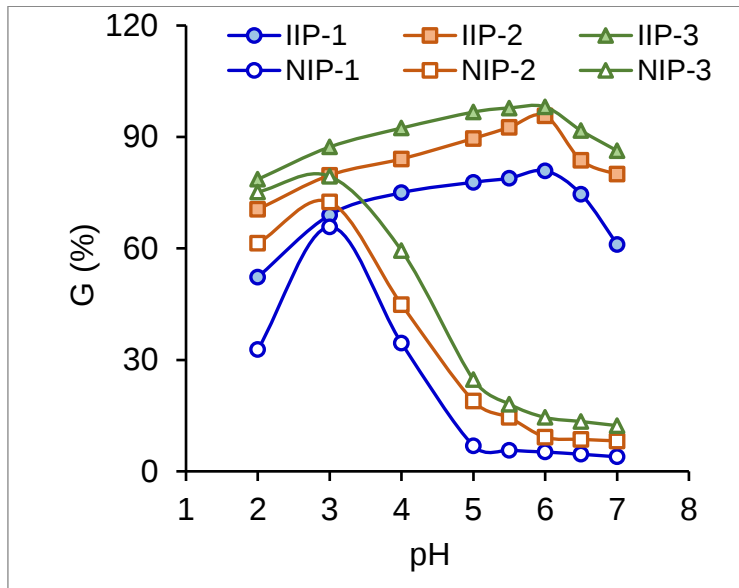
4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

pH etkisi

İyon baskılı poli(VIM-HPMA) partiküllerinin sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarına karşı adsorpsiyon eğiliminin önemli ölçüde ortamın pH'sına bağlı olarak değiştiği belirlendi (Şekil 4.4). Şekil 4.4'den görüldüğü gibi, pH değerinin 2,0'den 7,0'ye çıkarılması ile IIP-1-3 formülasyonuna sahip partiküllerin Cr(VI) iyonlarına karşı afinitesinin arttığı belirlendi. İyon baskılı IIP-1-3 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde etkin pH değerinin 5,0 ile 6,0 aralığı olduğu belirlenirken, iyon baskısız NIP-1-3 formülasyonlarına sahip partiküller ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için optimum pH değeri 3,0 olarak belirlendi (Şekil 4.4). pH değerinin 2,0'den 7,0'ye çıkarılması ile NIP-1-3 partiküllerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun önemli derecede azaldığı belirlendi (Şekil 4.5). Ortam pH'sının 6,0 olduğu deney koşulunda, 2 saat denge adsorpsiyon süresi sonunda, IIP-1, IIP-2 ve IIP-3 formülasyonlarına sahip partiküllerin Cr(VI) iyonu adsorpsiyon yüzdeleri sırası ile %83,6, %97,5 ve %98,1 olarak belirlendi ve artan pH

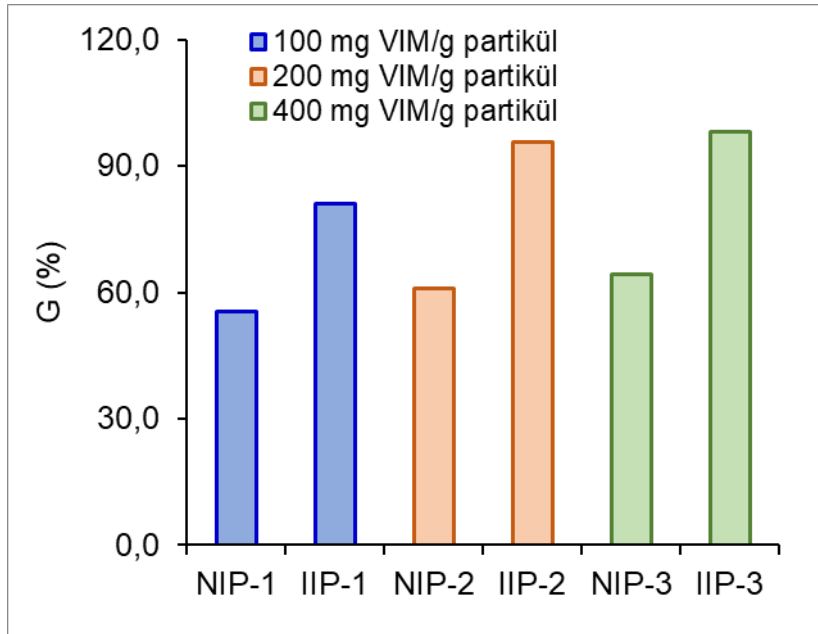
değerinin adsorpsiyon eğiliminde zayıf bir değişikliğe neden olduğu görüldü (Şekil 4.4). NIP-1, NIP-2 ve NIP-3 partiküllerine adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarının pH 4,0'den sonra önemli derecede azaldığı belirlendi. Ortam pH'sının 3,0 olduğu deney koşulunda, 2 saat denge adsorpsiyon süresi sonunda, NIP-1, NIP-2 ve NIP-3 formülasyonlarına sahip partiküllerin Cr(VI) iyonu adsorpsiyon yüzdeleri sırası ile %55,3, %60,8 ve %64,2 olarak belirlendi (Şekil 4.4). İyon baskısız partiküllere (NIP-1-3) Cr(VI) adsorpsiyonunun pH 4,0'den sonra hızla azaldığı belirlendi. Bunun nedeni, adsorbanlar üzerindeki fonksiyonel imidazol gruplarının protone olmasından kaynaklanabileceği düşünüldü.

IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde çözelti ortam pH'sı optimum değerler olarak belirlenen, sırası ile 6,0 ve 3,0 değerlerine ayarlandı. Denge pH'sının 48 saatlik temas süresinden sonraki değişimi belirlemek için çözelti pH'sı ölçüldü ve sırası ile 6,0'dan 6,14 ve 3,00'den de 3,06 değerine yükseldiği bulundu. Ölçülen bu değerler, çözelti pH'ının nihai değerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığını gösterdi.



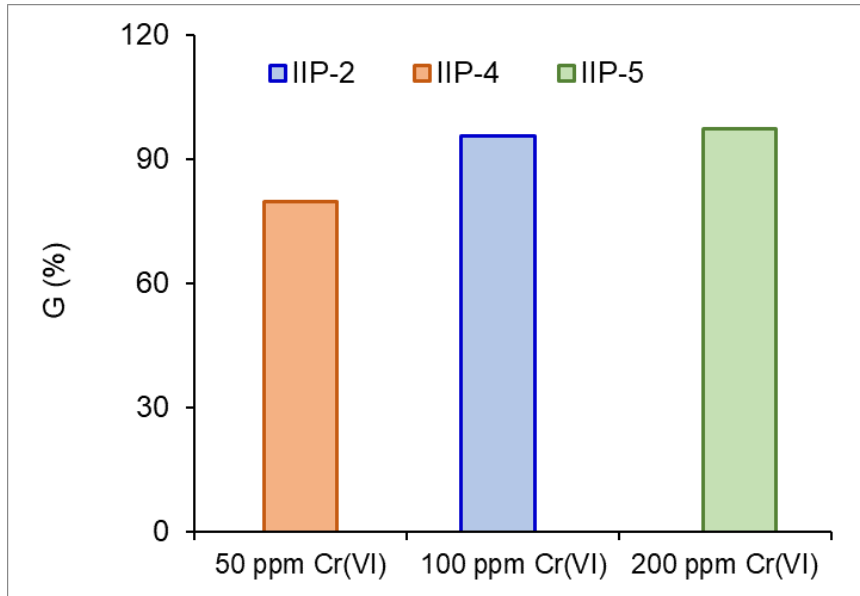
Şekil 4.4. Cr(VI) iyonu baskılı ve baskısız poli(VIM-HPMA)-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde pH etkisi (sıcaklık, 25 ° C; karıştırma hızı 250 rpm; çözelti hacmi, 1,0 L; partikül miktarı, 1,0 g; Cr(VI) derişimi, 200 ppm)

İyon baskılanmış polimerin hazırlanmasında fonksiyonel monomer olarak kullanılan 4-VIM'ün mol oranının etkisi araştırıldı. Bu amaçla, ön-polimerizasyon işlemi olarak Cr(VI) iyonları ile VIM'ün kompleks oluşturulması işleminde Çizelge 3.1'de verilen üç ayrı monomer oranı kullanılarak iyon baskılanmış ve baskılanmamış polimer formülasyonları hazırlandı ve sırası ile IIP-1-3 ve NIP-1-3 olarak gösterildi. Bu farklı oranda VIM monomeri içeren iyon baskılanmış ve baskılanmamış polimer partikülleri, IIP ve NIP partikülleri için optimum pH olarak belirlenen 6,0 ve 3,0'e ayarlanmış Cr(VI) iyonu içeren çözelti ile inkübe edildi ve VIM miktarının Cr(VI) iyonu uzaklaştırılması işlemindeki etkisi Şekil 4.5'de gösterildi. Şekil 4.4'den de görüldüğü gibi gram partikül başına polimerdeki VIM miktarının 100 mg'dan 200 mg'a attırılması ile metal iyonu adsorpsiyonu yüzdesinde IIP ve NIP için sırası ile 1,18 ve 1,1 kat artış gözlenmiştir. VIM miktarının 200 mg'dan 400 mg'a attırılması ile ise metal iyonu adsorpsiyonu yüzdesinde önemli bir artış olmadığı belirlenmiştir. IIP-2 ile IIP-3 ve NIP-2 ile NIP-3 için belirlenen metal iyonu uzaklaştırma yüzdelерinin önemli derecede farklı olmaması nedeni ile, çalışmanın bundan sonraki aşamalarında IIP-2 ve NIP-2 formülasyonu kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde polimer bileşimindeki 4-VIM monomer içeriğinin etkisi (sıcaklık, 25 °C; karıştırma hızı 250 rpm; çözelti hacmi, 1,0 L; partikül miktarı, 1,0 g; Cr(VI) derişimi, 200 ppm; pH, 6,0 (IIP-2 için); pH, 3,0 (NIP-2 için))

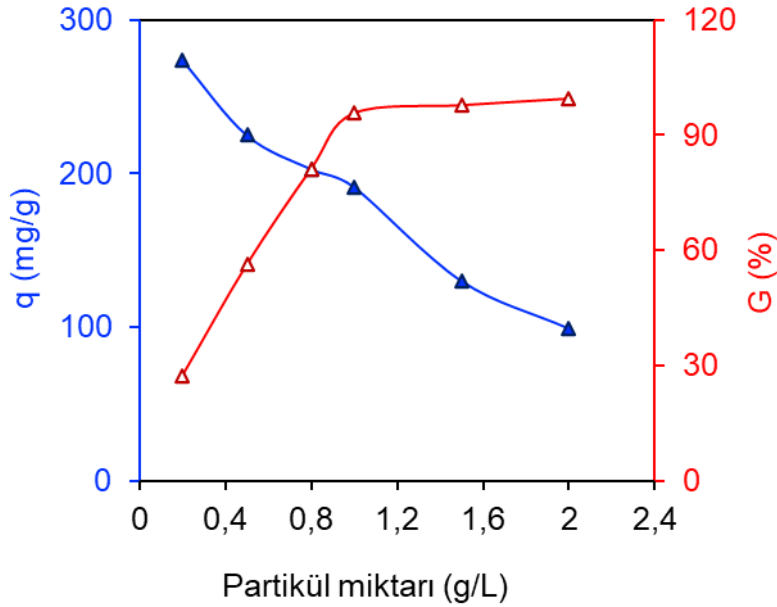
İyon baskılanmış polimerin hazırlanmasında fonksiyonel monomer ile kompleks oluşturmak için şablon iyon olarak kullanılan Cr(VI) iyonu miktarının, polimerin hazırlanması ve çözeltiden Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı. Bu amaçla, ön-polimerizasyon işlemi olarak Cr(VI) iyonları ile VIM'ün kompleks oluşturulması işleminde, diğer bütün bileşenlerin sabit tutulan değerlerinde, Çizelge 3.2'de verilen üç Cr(VI) iyonu miktarı (50, 100 ve 200 ppm) oranı kullanılarak iyon baskılanmış polimer formülasyonları hazırlandı ve polimerik yapıdan şablon iyonun liç edilmesinden sonra hazırlanan polimerik yapılar, IIP-2, IIP-4 ve IIP-5 kısaltması ile gösterildi. Cr(VI) iyonu baskılanması işleminde farklı miktarda metal iyonu kullanılarak hazırlanan IIP-2, IIP-4 ve IIP-5 partikülleri ortam pH'sı 6,0'ya ayarlanmış Cr(VI) iyonu içeren çözelti ile inkübe edildi ve partiküllere adsorplanan metal iyonu yüzdeleri hesaplanarak, ön-polimerizasyon işleminde kullanılan Cr(VI) miktarının adsorpsiyon etkinliğinde etkisi Şekil 4.6'de gösterildi. Şekil 4.6'den de görüldüğü gibi dispersiyon ortamındaki Cr(VI) iyonu miktarının 50 ppm'den 200 ppm'e çıkarılması, IIP partiküllerinin adsorpsiyon yüzdesinde 1,22 kat bir artışa neden olmuştur. IIP-2 ve IIP-5 partikülleri için elde edilen adsorpsiyon etkinliğinin birbirine oldukça yakın olması nedeni ile, çalışmanın bundan sonraki aşamalarında IIP-2 formülasyonu kullanıldı.



Şekil 4.6. Sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde polimer bileşiminde sabit 4-VIM monomeri oranında farklı Cr(VI) iyonu içeriğinin etkisi (sıcaklık, 25 °C; karıştırma hızı 250 rpm; çözelti hacmi, 1,0 L; partikül miktarı, 1,0 g; Cr(VI) derişimi, 200 ppm; pH, 6,0 (IIP-2 için))

Adsorbent dozu

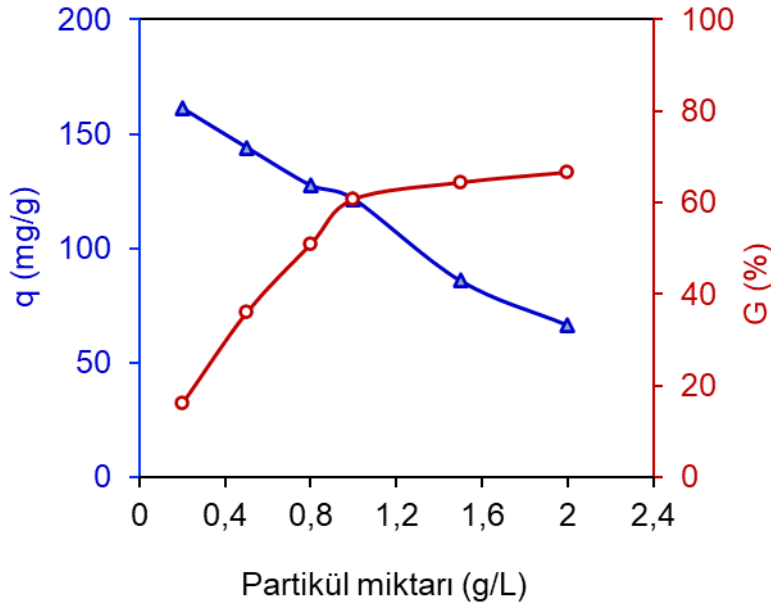
Çözelti pH'sının 6,0 olduğu deney koşullarında 25°C'de, 250 devir/dakika karıştırma hızında 2 saat süre ile devam ettirilen adsorpsiyon deneylerinde, sorbent dozu taraması için 1,0 L sabit tutulan çözelti hacmi içerisinde 0,2 ile 2,0 g arasında iyon baskılanmış poli(VIM-HPMA)-2 (IIP-2) partikülleri kullanılmıştır (Şekil 4.5). Şekil 4.6'de görüldüğü gibi, adsorpsiyon yüzdesi sabit tutulan çözelti hacmi içerisinde kullanılan IIP-2 partikül miktarının 0,2 g'dan 1,0 g'a artırılması ile adsorplanan Cr(VI) yüzdesinin de %27,4'den %95,7'ye arttığı ve bu adsorbent dozunun üstünde adsorpsiyon yüzdesinin çok etkili bir şekilde değişmediği belirlenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Cr(VI) iyonu baskılı poli(VIM-HPMA)-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde adsorbent dozunun etkisi (sıcaklık, 25 ° C; karıştırma hızı 250 rpm; çözelti hacmi, 1,0 L; pH, 6,0; Cr(VI) derişimi, 200 ppm)

Çözelti pH'sının 3,0 olduğu deney koşullarında 25°C'de, 250 devir/dakika karıştırma hızında 2 saat süre ile devam ettirilen adsorpsiyon deneylerinde, sorbent dozu taraması için 1,0 L sabit tutulan çözelti hacmi içerisinde 0,2 ile 2,0 g arasında iyon baskılanmamış poli(VIM-HPMA)-2 (NIP-2) partikülleri kullanılmıştır (Şekil 4.8). Şekil 4.7'da görüldüğü gibi, adsorpsiyon yüzdesi sabit tutulan çözelti hacmi içerisinde kullanılan NIP-2 partikül miktarının 0,2 g'dan 1,0 g'a artırılması ile adsorplanan Cr(VI) yüzdesinin de %16,1'den

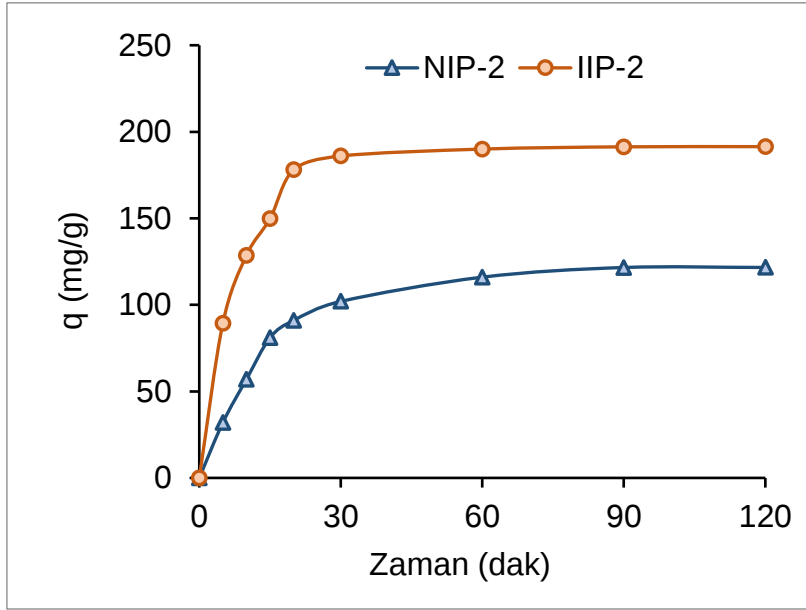
%60,8'e arttığı ve adsorbent dozunun 2,0 g'a artırılması ile %66,7 oranında Cr(VI) iyonu adsorplandığı belirlenmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Cr(VI) iyonu baskısız poli(VIM-HPMA)-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde adsorbent dozunun etkisi (sıcaklık, 25 °C; karıştırma hızı 250 rpm; çözelti hacmi, 1,0 L; pH, 3,0; Cr(VI) derişimi, 200 ppm)

Adsorpsiyon denge süresi

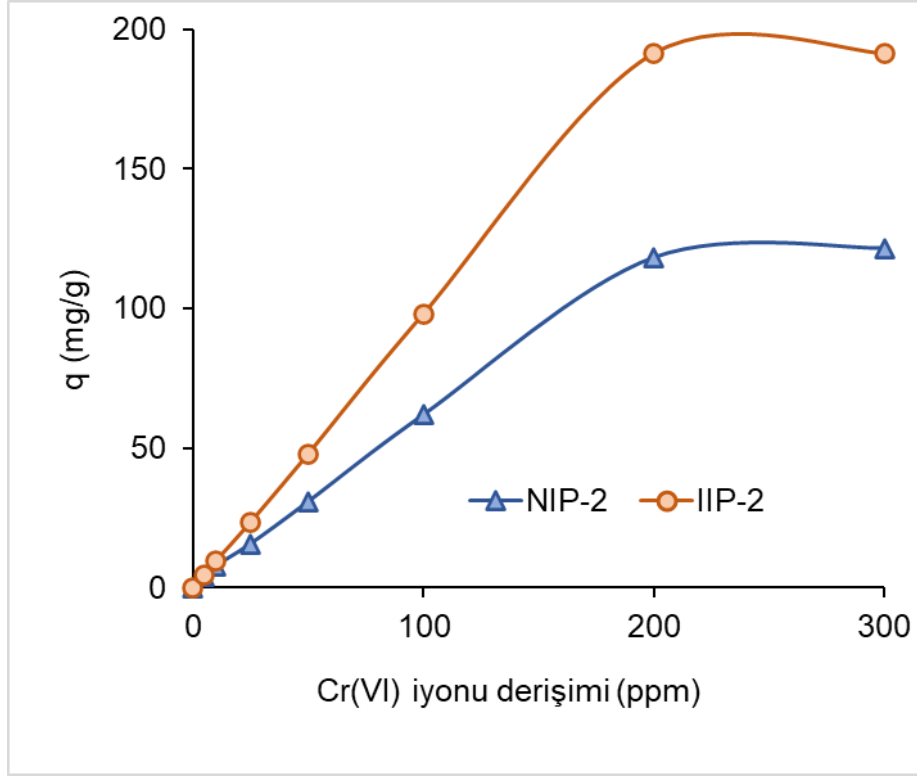
Cr(VI) iyonlarının IIP-2 ve NIP-2 partiküllerine adsorpsiyonunun zamana bağlı değişiminin araştırılması için ortam pH'sının sırası ile 6,0 ve 3,0 sabit tutulduğu ve başlangıç metal iyonu derişiminin ise 200 ppm olduğu deney koşullarında gerçekleştirildi (Şekil 4.9). IIP-2 ve NIP-2 partiküllerine metal iyonu adsorpsiyonunun başlangıçta yüksek olduğu ve daha sonra IIP-2 ve NIP-2 için sırası ile ilk 20 ve 30 dakika içerisinde bir denge değerine ulaştığı belirlendi.



Şekil 4.9. Cr(VI) iyonu baskılı poli(VIM-HPMA)-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) adsorpsiyonu işlemi, etkileşim süresinin etkisi (sıcaklık, 25 ° C; karıştırma hızı 250 rpm; çözelti hacmi, 1,0 L; adsorbent miktarı, 1,0 g; Cr(VI) derişimi, 200 ppm)

Cr(VI) iyonu derişimini adsorpsiyon kapasitesine etkisi

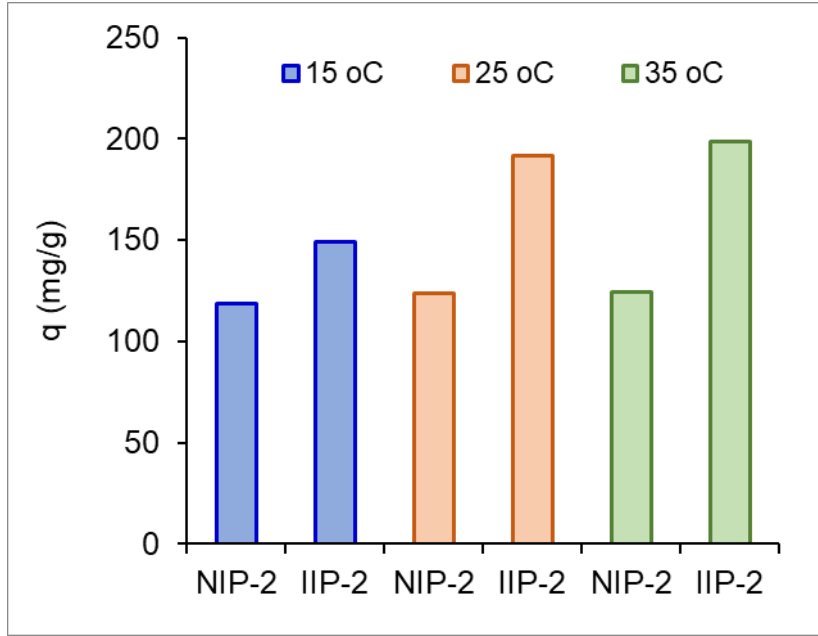
Sabit sıcaklıkta, çözelti ortamında başlangıç Cr(VI) metal iyonunun derişimi değiştirilerek, IIP-2 partikülleri için pH 6,0 ve NIP-2 partikülleri için ise pH 3,0 'da deneysel adsorpsiyon izoterm eğrisi ve adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi de deneysel olarak belirlendi (Şekil 4.10). Cr(VI) iyonu baskılanmış polimerin birim kütlesi başına adsorbe edilen Cr(VI) iyonu miktarının ortamdaki metal iyonu konsantrasyonu ile arttığı ve 200 ppm derişimde bir plato değere ulaşıldığı görüldü. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri için maksimum deneysel adsorpsiyon kapasitesi sırası ile, 191,4 ve 121,6 mg/g olarak belirlendi (Şekil 4.10). NIP-2 sistemine kıyasla, Cr(VI) iyon baskılanmış polimer partikülleri ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş olması IIP-2 üzerinde oluşturulan tanıyıcı bölgeler, afinite, bu bölgelerin geometrik şekli ve boyutu ve kompleksleşme ile ilgili olduğu düşünülmektedir ve literatürde de bu yönde çok sayıda rapor bulunmaktadır.



Şekil 4.10. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri için elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi (sıcaklık, 25 ° C; çözelti hacmi, 1,0 L; adsorbent miktarı, 1,0 g; pH, 6,0 (IIP-2 için); pH, 3,0 (NIP-2 için); karıştırma hızı 250 rpm)

Sıcaklığın etkisi

Cr(VI) iyonlarının IIP-2 ve NIP-2 partiküllerine adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişiminin araştırılması için ortam pH'sının sırası ile 6,0 ve 3,0 olarak sabit tutulduğu ve başlangıç metal iyonu derişiminin sabit tutulduğu deney koşullarında farklı ortama sıcaklıklıklarında (15, 25 ve 35°C) gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin Cr(VI) iyonuna karşı adsorpsiyon eğilimine sıcaklığın etkisi (Cr(VI) derişimi, 200 ppm; karıştırma hızı 250 rpm; çözelti hacmi, 1,0 L; adsorbent miktarı, 1,0 g; pH, 6,0 (IIP-2 için); pH, 3,0 (NIP-2 için))

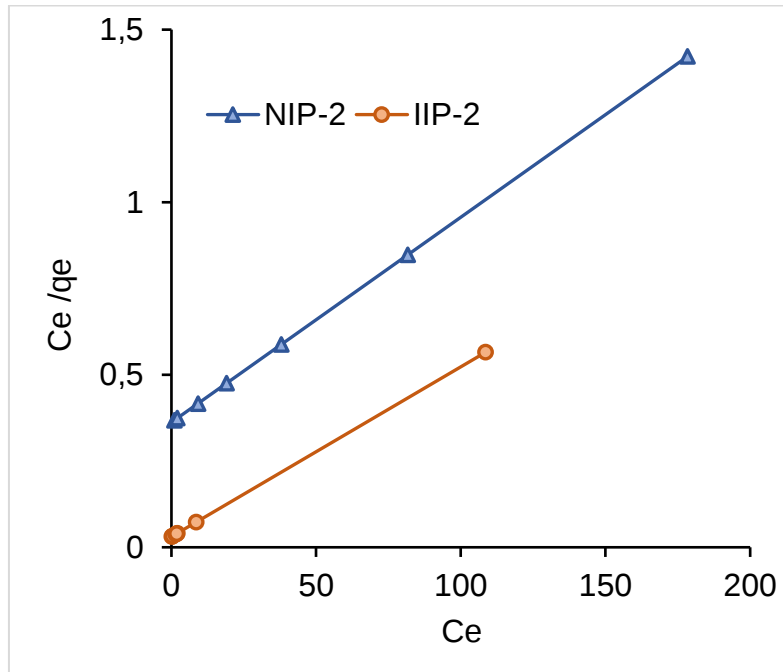
NIP-2 partiküllerinin Cr(VI) metal iyonu adsorpsiyon etkinliği artan sıcaklık ile kısmen bir artış göstermekle birlikte, iyon baskılanmış partiküllerin şablon metal iyonuna karşı gösterdiği adsorpsiyon eğilimi, çözelti sıcaklığının 15°C'den 35°C'ye arttırılması ile 149,2 mg/g'dan 198,7 mg/g değerine arttığı görülmektedir.

Adsorpsiyon izoterm modeli

İyon baskılanmış ve baskılanmamış polimerik partiküller kullanılarak sulu ortamdan metal iyonu giderimi işleminde, arayüzeyde gerçekleşen adsorpsiyonun özelliklerini değerlendirmek için elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi verileri (Şekil 4.10), Langmuir ve Freundlich izoterm modeline uygulandı. IIP-2 ve NIP-2 için elde edilen deneysel değerler, Bölüm 2.7'de bu modellerin doğrusal denklemleri olarak verilen 2.5 ve 2.6 Eşitliklerinde kullanıldı.

IIP-2 ve NIP-2 adsorbentleri ile uzaklaştırılan Cr(VI) iyonları için elde edilen değerler kullanılarak C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizildi (Şekil 4.12). Elde edilen grafiğin yüksek R^2 değeri ile bir doğru vermiş olması, iyon baskılı polimerler ile Cr(VI) adsorpsiyonunun doğrusal Langmuir eşitliğine (Eşitlik 2.5) uyduğunu gösterdi. Çizilen bu grafiğin eğim ve

kaymasından sırası ile, teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) ve bağlanma sabiti (b) hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verildi.

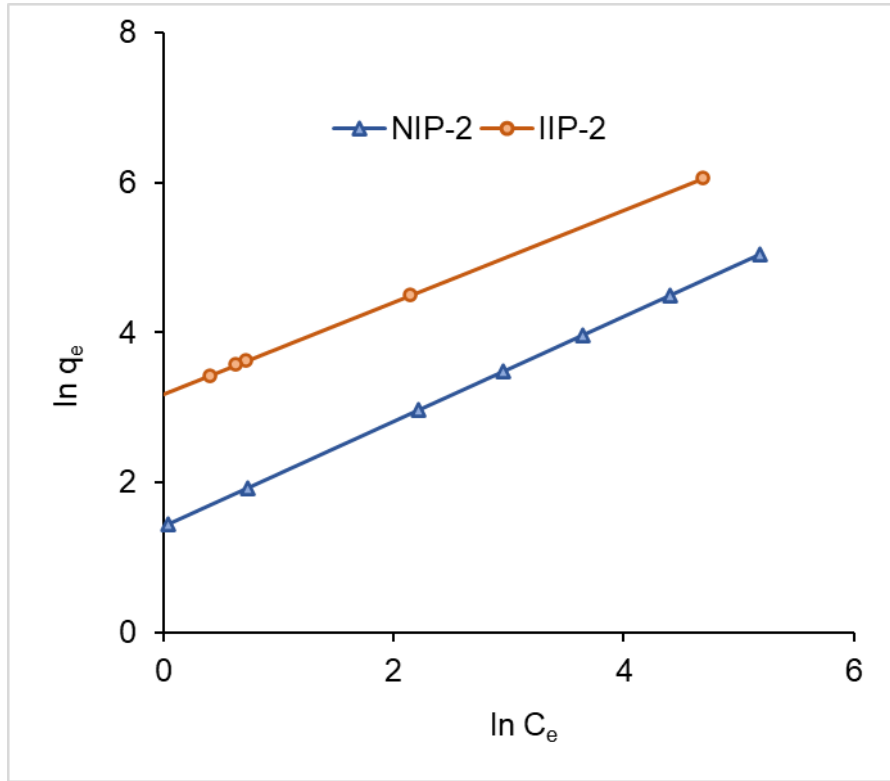


Şekil 4.12. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm eğrisi

Çizelge 4.2. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen Langmuir izoterm model parametreleri

	T	q_{den}	q_m	$b \times 10^{-3}$	R^2
	(K)	(mg/g)	(mg/g)	(M^{-1})	
IIP-2	298	149,2	188,7	1,55	0,989
	308	191,4	203,2	8,31	0,991
	318	198,8	200,8	35,6	0,996
NIP-2	298	118,4	164,2	0,79	0,974
	308	121,6	166,7	0,86	0,967
	318	124,3	188,7	0,77	0,988

IIP-2 ve NIP-2 adsorbentleri ile uzaklaştırılan Cr(VI) iyonları için eldilen değerler doğrusal Freundlich eşitliğine (Eşitlik 2.6) uygulanarak, $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizildi (Şekil 4.13). Çizilen bu grafiğin eğim ve kaymasından sırası ile, n ve K_F değerleri hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.3'de verildi.



Şekil 4.13. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm eğrisi

Çizelge 4.3. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen Freundlich izoterm model parametreleri

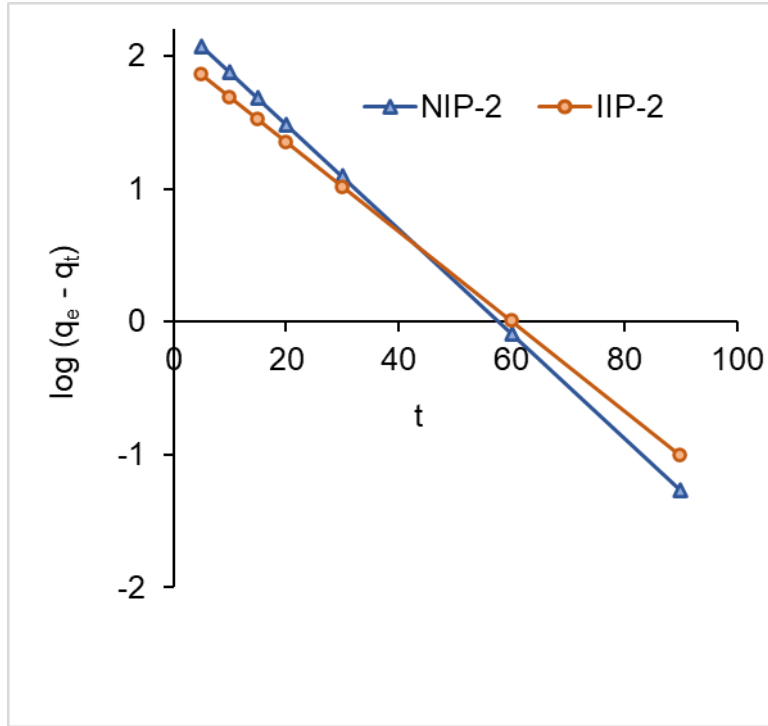
	T (K)	K_F	N	R^2
IIP-2	288	3,82	1,19	0.974
	298	24,1	1,63	0.896
	308	59,7	2,38	0.829
NIP-2	288	3,72	1,40	0.989
	298	4,14	1,43	0.991
	308	2,17	1,32	0.978

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, iyon baskılanmış polimer ile şablon metal iyonunun adsorpsiyonu verilerinin Eşitlik 2.5’e uygulanması ile yüksek korelasyon katsayısının elde edilmesi ve bu modelden hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesi (q_m , 203,2 mg/g) ile deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitesi (q_{den} , 191,4 mg/g) değerlerinin birbirine yakın olması, bu adsorpsiyon olayının Langmuir izoterm modeli ile tanımlanabileceğini gösterdi.

Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, belirli bir adsorban dozu, sıcaklığı, akış hızı ve pH’da, çözeltideki analitin sulu ortamdan katı faz arayüzünde alıkonma hızını tarif eder. Bu kapsamda, IIP-2 ve NIP-2 adsorbentlerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda kullanılması ile elde edilen deneysel sonuçlar Eşitlik 2.7 ve 2.8’de verilen doğrusal birinci ve ikinci derece kinetik eşitliklerine uygulandı.

IIP-2 ve NIP-2 adsorbentleri ile uzaklaştırılan Cr(VI) iyonları için eldilen değerler, birinci derece eşitliği uygulanarak t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiği çizildi (Şekil 4.14) ve bu grafiğin eğim ve kayma değerlerinden sırası ile birinci derece hız sabiti (k_1) ve denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) hesaplandı ve Çizelge 4.4’de verildi.



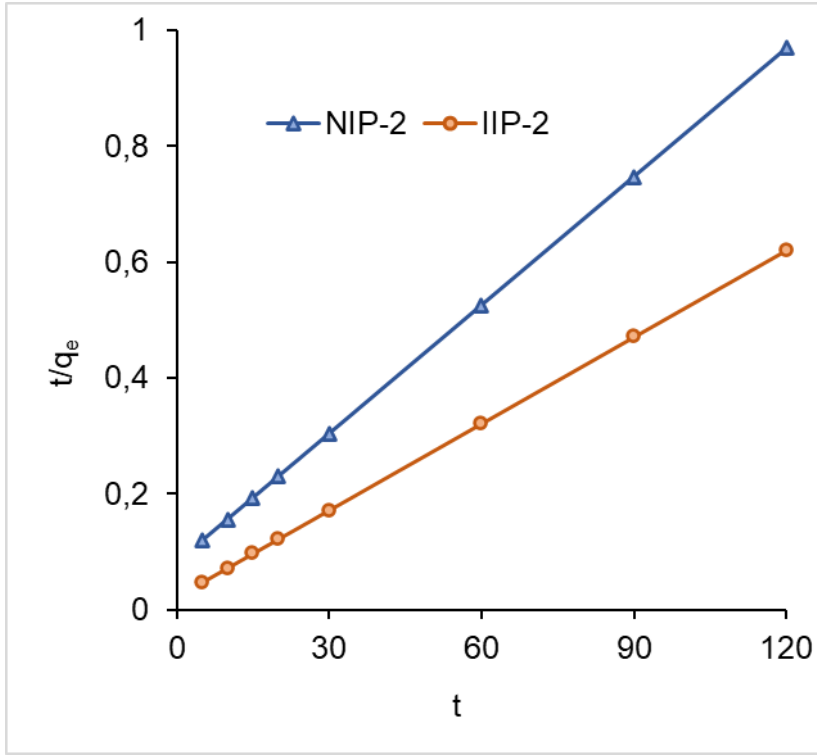
Şekil 4.14. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu verilerinin birinci derece kinetik eşitliğine uygulanması

Çizelge 4.4. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen birinci derece kinetik sabitleri

	T	q _{den}	q _e	k ₁ ×10 ²	R ²
	(K)	(mg/g)	(mg/g)	(1/dak)	
IIP-2	288	149,2	117,8	9,67	0,982
	298	191,4	107,2	8,98	0,985
	308	198,8	128,6	7,84	0,988
NIP-2	288	118,4	162,5	7,37	0,957
	298	121,6	186,2	8,98	0,948
	308	124,3	190,7	9,21	0,965

IIP-2 ve NIP-2 adsorbentleri ile uzaklaştırılan Cr(VI) iyonları için eldilen değerler, ikinci derece eşitliği uygulanarak t 'ye karşı t/q_t grafiği çizildi (Şekil 4.15) ve bu grafiğin eğim ve kayma değerlerinden sırası ile denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve ikinci derece hız sabiti

(k_2) ve hesaplandı ve Çizelge 4.5’de verildi. Ayrıca, başlangıç adsorpsiyon hızı, iyon baskılı ve baskılı olmayan partiküller için hesaplanarak Çizelge 4.5’de verildi.



Şekil 4.15. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu verilerinin ikinci derece kinetik eşitliğine uygulanması

Çizelge 4.5. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen ikinci derece kinetik sabitleri

	T	q _{den}	q _e	k ₂ x10 ⁴	h x10 ⁻²	R ²
	(K)	(mg/g)	(mg/g)	(g/mg dak)	(mg/g dak)	
IIP-2	288	149,2	156,0	14,7	0,229	0.998
	298	191,4	200,1	11,6	0,233	0.999
	308	198,8	219,5	10,9	0,241	0.996
NIP-2	288	118,4	131,6	6,80	0,085	0.999
	298	121,6	135,1	6,68	0,091	0.997
	308	124,3	136,9	6,57	0,090	0.999

Çizelge 4.4 ve 4.5’den görüldüğü gibi, deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ile, ikinci dereceden kinetik modelin doğrusal eşitliğinden hesaplama yolu ile bulunan denge adsorpsiyon değerlerinin oldukça yakın olması ve ikinci derece kinetik için hesaplanan R^2 değerinin birinci derece kinetik için hesaplanandan daha büyük olması ve 1’e yakın çıkmış olması bu adsorpsiyon olayının ikinci derece kinetik modeli ile daha uyumlu olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklığa bağlı olarak IIP-2 ve NIP-2 adsorbentleri ile uzaklaştırılan Cr(VI) iyonları için eldilen deneysel değerler Eşitlik 2.10’e uygulanarak, adsorpsiyon sisteminin standart serbest enerjisindeki (ΔG) değişiklik belirlendi ve Çizelge 4.6’da verildi. IIP-2 ve NIP-2 için belirlenen ΔG° değerleri sırası ile -22,4 ve -16,8 kJ/mol olarak belirlendi. ΔG ’ni negatif değerleri, Cr(VI) iyonlarının IIP-2 ve NIP-2 üzeine adsorpsiyonunu içeren bu arayüzey olayının uygulanabilir ve kendiliğinden olduğunu gösterdi.

Çizelge 4.6. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde belirlenen termodinamik parametreler

	T	ΔG	ΔS	ΔH
	(K)	(kJ/mol)	(J/mol)	(kJ/mol K)
IIP-2	288	-17,6		
	298	-22,4	462,3	11,6
	308	-26,8		
NIP-2	288	-15,9		
	298	-16,8	52,2	-1,02
	308	-17,0		

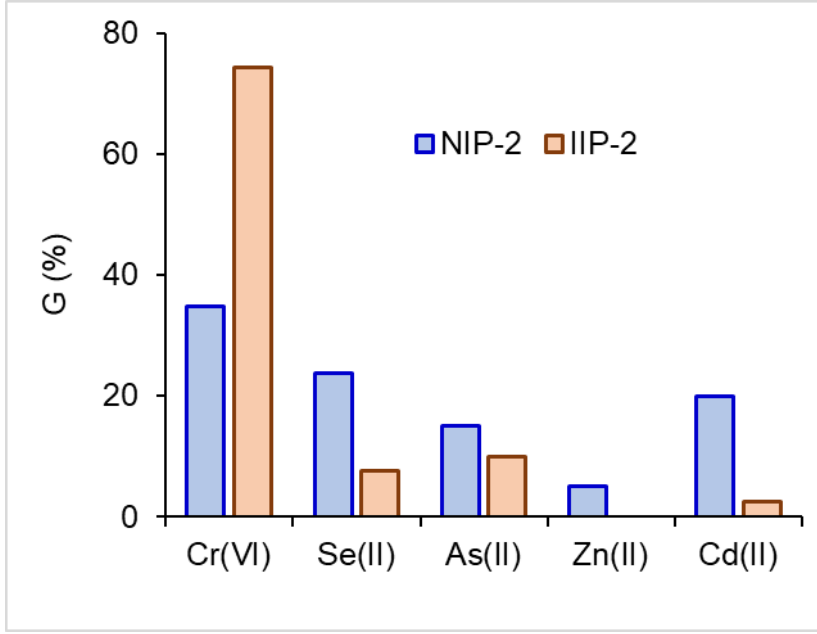
Van’t Hoff eşitliği (Eşitlik 2.12) kullanılarak adsorpsiyon olayındaki entalpi ve entropi değişimleri belirlendi. Bu amaçla, sıcaklığa bağlı olarak IIP-2 ve NIP-2 adsorbentleri ile uzaklaştırılan Cr(VI) iyonları için eldilen deneysel değerlerin Langmuir modeline uygulanması ile elde edilen K_d ($=1/K_a$ veya $1/b$) değerinin logaritmasına karşı $1/T$ değerleri

garfiğe geçirilerek, eğim ve kayma değerlerinden sırası ile ΔH ve ΔS değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.6'da verildi.

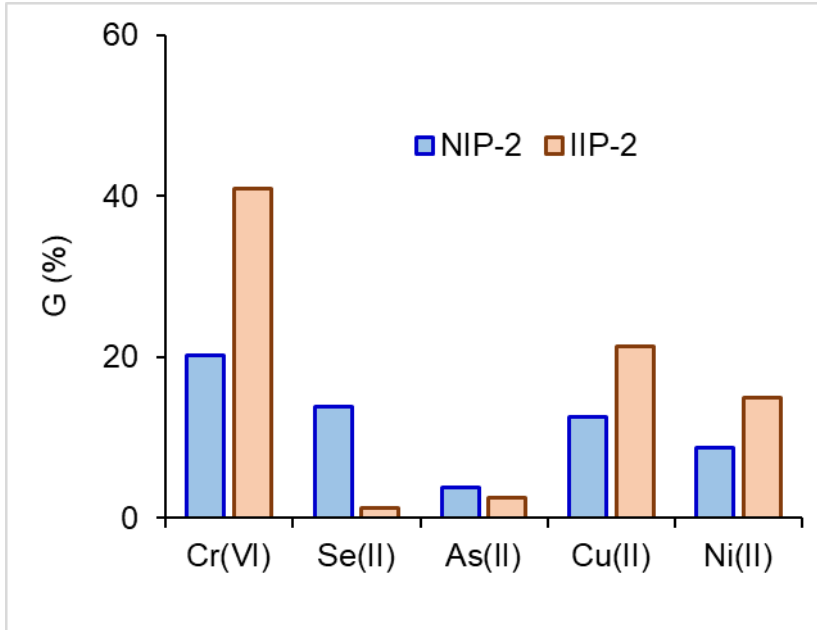
IIP-2 ve NIP-2 için belirlenen entalpi değişimi, arayüzey olayının oluşumu için elektrostatik etkileşimin olduğunu ve her iki partikül ile Cr(VI) iyonları arasında fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde entalpi ve entropi değişimleri sırası ile, 11,6 ve -1,02 kJ/mol ve 462,3 ve 52,2 J/molK olarak bulunmuştur.

İyon baskılanmış polimer sistemlerinin seçicilik çalışmaları

IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin, çoklu metal iyonu varlığında [Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Zn(II)/Cd(II)] ve Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Cu(II)/Ni(II)] yarışmalı adsorpsiyon davranışları incelenerek, adsorbentlerin seçiciliği araştırıldı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 ve 4.8'de verildi. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin farklı metal iyonları varlığında gösterdikleri yarışmalı adsorpsiyon eğilimleri, her bir metal iyonu için Şekil 4.16 ve 4.17'da % adsorpsiyon (%G) cinsinden ifade edildi. Elde edilen sonuçlar, Cr(VI) iyonu baskılanmış polimer partiküllerinin, NIP-2 sistemine göre, daha yüksek kapasite ile ve seçimli olarak Cr(VI) iyonlarını adsorpladıklarını gösterdi (Şekil 4.16 ve 4.17). İyon baskılı polimer ile elde edilen yüksek adsorpsiyon kapasitesi, IIP-2 partiküllerinde Cr(VI) iyonlarına özgül, bu şablon iyonunun geometrisine ve büyüklüğüne bağlı olarak seçici bağlanma bölgelerinin oluşturulmuş olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle IIP-2 partikülleri üzerine çoklu metal iyonu içeren çözeltiden seçici olarak Cr(VI) iyonunun tutunması, hazırlanılan iyon baskılama tekniğinin seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. IIP-2 partiküllerinin aynı başlangıç derişimine sahip Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Zn(II)/Cd(II) metal iyonlarını içeren karışım içerisinde Zn(II) iyonlarına karşı adsorptif özellik göstermezken, Cr(VI) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi Se(II), As(II) ve Cd(II) iyonlarına kıyasla sırası ile 9,9, 7,4 ve 29,7 oranında daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.16). IIP-2 partiküllerinin, aynı başlangıç derişimine sahip Cr(VI)/Se (II)/As(II)/Cu(II)/Ni(II) metal iyonlarını içerisinde Cr(VI) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi Se(II), As(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarına kıyasla sırası ile 32,8, 16,4, 1,93 ve 2,7 oranında daha fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.16. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Zn(II)/Cd(II) metal iyonlarını içeren karışım içerisindeki yarışmalı adsorpsiyonu



Şekil 4.17. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Cu(II)/Ni(II) metal iyonlarını içeren karışım içerisindeki yarışmalı adsorpsiyonu

Çizelge 4.7. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin çoklu metal iyonu varlığında [Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Zn(II)/Cd(II) ve Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Cu(II)/Ni(II)], Cr(VI) metal iyonuna karşı yarışmalı adsorpsiyon davranışları

Metal iyonu	q _e (μmol/g)		IF
	IIP-2	NIP-2	
Cr(VI)	1,142	0,537	2,13
Se(II)	0,076	0,241	0,315
As(II)	0,107	0,160	0,669
Zn(II)	-	0,061	-
Cd(II)	0,018	0,142	0,127
Cr(VI)	0,631	0,312	2,02
Se(II)	0,013	0,139	0,094
As(II)	0,027	0,040	0,675
Cu(II)	0,267	0,157	1,701
Ni(II)	0,204	0,119	1,714

IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin, çoklu metal iyonu varlığında [Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Zn(II)/Cd(II)] ve Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Cu(II)/Ni(II)] yarışmalı adsorpsiyon davranışları incelenerek, baskılama faktörü, dağılma (K_d), seçicilik (k) ve göreceli seçicilik (k') katsayıları hesaplanarak Çizelge 4.7 ve 4.8'de gösterildi. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri ile çoklu metal iyon varlığında yarışmalı adsorpsiyon sonucunda her bir metal iyonu için hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri kullanılarak IF parametresi hesaplandı (Çizelge 4.7). IIP-2 partikülleri kullanılarak rakip iyonlar varlığında Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için IF değerlerinin, diğer metal iyonlarına kıyasla, 2,0'nin üzerinde çıkması hazırlanan iyon baskılanmış polimerin özellikle Se(II), As(II), Zn(II) ve Cd(II) varlığında yüksek seçiciliğe sahip olduğunu gösterdi. Erişilen bu sonuçlar, aynı anda farklı metal iyonlarının bulunduğu ortamdan, IIP-2 partiküllerinin yüksek oranda Cr(VI) iyonu ile etkileşmesi ve diğer metal iyonlarının ihmal edilebilir düzeydeki adsorpsiyon kapasitesi değerleri, hazırlanan Cr(VI) iyon baskılanmış polimer partiküllerinin çözeltideki Cr(VI) iyonlarına karşı yüksek seçiciliğini göstermektedir.

Çizelge 4.8. IIP-2 ve NIP-2 partikülleri için dağılıma, seçicilik ve göreceli seçicilik katsayısı değerleri.

Metal iyonu	IIP-2		NIP-2		k'
	K_D (L/g)	k	K_D (L/g)	K	
Cr(VI)	2,884	-	0,536	-	-
Se(II)	0,081	35,6	0,312	1,72	20,7
As(II)	0,111	25,9	0,177	3,03	8,55
Zn(II)	-	2,88	0,053	10,1	0,29
Cd(II)	0,026	110,9	0,250	2,14	51,8
Cr(VI)	0,695	-	-	-	-
Se(II)	0,013	53,5	0,159	1,60	33,4
As(II)	0,026	26,7	0,039	6,51	4,10
Cu(II)	0,269	2,58	0,143	1,78	1,45
Ni(II)	0,177	3,93	0,096	2,65	1,48

IIP-2 partikülleri kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminde, Cr(VI) iyonlarının K_d değerleri diğer rakip iyonlardan çok daha büyük bulunmuştur (Çizelge 4.8). Ayrıca IIP-2 ile Cr(VI) için elde edilen K_d değeri NIP-2 için elde edilen de büyük değere sahiptir. Cr(VI) baskılanmış partiküllerin seçicilik katsayısı ile iyon baskılanmamış partiküllerin seçicilik katsayısı kıyaslanması ile, IIP-2 partiküllerinin metal iyonu içeren karışımlardan Cr(VI) iyonlarına karşı mevcut yarışmalı metal iyonuna göre 0,29 ile 33,4 kat arasında değişebilen seçiciliğe sahip olduğu belirlendi. Çizelge 4.8'da verilen k' değerleri, Cr(VI) iyonlarının IIP-2 partikülleri kullanılarak Se(II), As(II) gibi çoklu metal iyonu içeren karışımlarda dahi yüksek seçicilik ile belirlenebileceğini gösterdi.

Desorpsiyon

Adsorbe edilmiş Cr(VI) iyonlarının IIP-2 partiküllerden desorpsiyonu formik asit kullanılarak araştırılmıştır. Adsorplanan metal iyonunun %87 oranında desorbe edilebildiği, bunun da polimere koordinasyon kompleksi oluşumu ile bağlanan Cr(VI)

iyonunun koordinasyon alanının bozulması ve Cr(VI) iyonlarının sulu faza difüzyonu nedeni ile olduğu düşünüldü.

Aynı IIP-2 partikülleri yeni bir adsorpsiyon işleminde kullanıldı ve formik asit ajanı kullanılarak yüzeyde tutunan metal iyonları desorbe edildi. Bu adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ard arda dört kez tekrarlandı. Aynı IIP-2 partiküllerinin, 1., 2., 3. ve 4. kez adsorpsiyon işleminde kullanıldıktan sonra desorbe edilen Cr(VI) iyonu yüzdesi sırası ile %87, %84, %85 ve %82 olarak belirlendi. Sonuçlar, Cr(VI) baskılanmış partiküllerin, şablon metal iyonununa karşı adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadan birkaç kez kullanılabileceğini gösterdi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde, ekonominin gelişmesiyle birlikte, farklı sanayi alanlarındaki uygulama faaliyetlerinde kullanılan ağır metal iyonlarının (kadmiyum, krom, kobalt, kurşun ve civa, vb.) atık olarak ekosisteme yayılma hızı ve miktarı dünya genelinde canlı ve çevre sağlığı açısından geri dönüşümsüz riskleri de beraberinde getirmektedir. Önemli çevre kirleticileri sınıfında yer alan ağır metal iyonları genellikle yüksek toksisiteye sahiptir ve besin zinciri yoluyla canlı organizmalarda biyolojik olarak kolaylıkla birikerek önemli sağlık sorunlarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Bu ağır metaller arasında yer alan ve endüstriyel uygulamalardaki (deri tabaklama, elektrokaplama, boya üretimi, ahşap işleme, metalürji, madencilik vs) vazgeçilemez ve önemli kullanım alanlarına sahip olan krom metal iyonunun neden olduğu çevresel kirlenme ve canlı sistemi üzerinde oluşturduğu sağlık problemleri olarak küresel bir sorun haline gelmiştir. Zira, yeterli düzeyde bertaraf edilmeden krom içeren atık suların doğal su kaynaklarına boşaltılması ile, önemli miktarda kromum eko sisteme yayılması söz konusudur. Doğada sucul ortamda yaygın olarak bulunan krom türleri, genellikle redoks ve pH koşullarına bağlı olarak Cr(III) ve Cr(VI) yükseltgenme basamağına sahip krom türleridir. Eser miktarlarda (oldukça düşük) Cr(III), lipid ve glikoz metabolizması bakımından, insan sağlığı için faydalı olmakla birlikte Cr(VI) toksik ve kanserojenik etkiye sahiptir.

Dünya Sağlık Örgütü tarafından yüzey ve içme sularındaki maksimum krom miktarının 0,05 mg/L'yi geçmemesi gerektiği bildirilmiştir. Atık sudan ağır metallerin uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, membran filtrasyonu, elektrokimyasal arıtma teknolojileri, gibi farklı birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin birbirine göre bazı üstünlük veya zayıflıkları bulunmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi kolay uygulanabilmesi ve ekonomik olması gibi nedenlerle tercih edilirken araştırmaların kapsamı daha yüksek seçicilik ve kapasite ile metal iyonlarının adsorpsiyonlarında kullanılabilecek adsorbent geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Bu hedefe yönelik olarak iyon baskılanmış polimerik adsorbentlerin geliştirilmesi çalışmaları önem kazanmaktadır. Seçici tanıma özelliğine sahip olan moleküler veya iyonik baskılanmış polimerlerin ekonomik olarak kolaylıkla hazırlanabilir ve kararlı bir yapıya sahiptirler.

Tez çalışması kapsamında, çözeltiden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu işleminde yüksek tanıma ve seçicilik özelliklerine sahip olacak şekilde bir IIP sisteminin geliştirilmesi tasarlandı. Cr(VI) baskılanmış IIP partikülleri, yığın polimerizasyonu yöntemi ile hazırlandı. Bu amaçla, IIP sisteminin hazırlanmasında, fonksiyonel monomer olarak 4-VIM ve baskılama, şablon, iyon olarak ise Cr(VI) metal iyonu kullanıldı. HPMa ko-monomer olarak kullanıldı ve APS'in başlatıcı ve TEMED'in hızlandırıcı olarak kullanıldığı polimerizasyon koşullarında fonksiyonel monomerlerin çapraz bağlayıcı ile kopolimerleştirilmesi amacı ile MBAA kullanıldı. Cr(VI) baskılı polimerler yığın polimerizasyonu yöntemi ile hazırlandı. İlk aşamada, metod bölümünde verilen yöntem(ler) kullanılarak, fonksiyonel monomer ile şablon molekülü arasında kompleks oluşumu sağlandı. İkinci aşamada, bu kompleks karşımını içeren dispersiyon ortamına ko-monomer, başatıcı ve çapraz bağlayıcı ilave ederek kopolimerleşme sırasında şablon iyonun çevresinde çözünmez, çapraz bağlı polimerik ağ yapı oluşturuldu. Son aşamada ise, kalıbı çıkarılan metal iyonunun polimerik yapıdan uzaklaştırılması için uygun bir liç ajanı kullanıldı. Bu yolla, şablon metal iyonlarının polimerden uzaklaştırılması ile sadece Cr(VI) iyonlarına ait tanıma ve bağlanma bölgelerine sahip yüksek seçicilikte polimerik adsorbentler (IIP) hazırlandı. Aynı deneysel koşullar varlığında şablon olarak kullanılan Cr(VI) iyonu bulunmadan hazırlanan çapraz bağlı polimerik partiküller (NIP), Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu ve farklı metal iyonu varlığında çözeltiden seçici adsorpsiyonu çalışmalarında kontrol amaçlı olarak kullanıldı.

Spektrofotometrik yöntemler kullanılarak sulu ortamdaki Cr(VI) iyonları miktarı belirlenebilmektedir. Spektrofotometrik olarak renkli kompleks oluşumuna dayanan reaktifler kullanılarak, düşük ve güvenilir tayin sınırları içerisinde, sulu ortamdan farklı krom türlerinin seçici olarak belirlenmesi için kullanılabilir. Sulu çözeltilerdeki Cr(VI) iyonları miktarının spektrofotometrik olarak belirlenmesi için kullanılan en yaygın yöntem, difenilkarbazit (DPC)'nin pH 1,0'de Cr(VI) iyonları ile verdiği tepkimeye dayanmaktadır. Tez çalışmasında, sulu ortamdan IIP partiküllerinin Cr(VI) iyonlarına karşı etkinliği tanımlanan bu spektrofotometrik yöntem kullanılarak, farklı birçok metal iyonu varlığında şablon iyon olarak Cr(VI)'ya karşı seçimli adsorpsiyon davranışı ise ICP-MS ile belirlendi.

Bu çalışmalar da kullanılmak üzere, Cr(VI) iyonu baskılanmış ve baskılanmamış (IIP ve NIP) polimerleri bir öğütücüden geçirilerek öğütülmüş ve farklı moleküler boyuta sahip

eleklerden elenerek boy ve boyut dağılımı belirlenmiştir. poli(VIM-HPAM) polimer partiküllerinin 35 ile 315 μm aralığında değiştiği bulunmuştur. En fazla yüzde aralığına sahip (%68) 75-150 μm boyut dağılımındaki partiküller çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde kullanılmak üzere ayrılmıştır. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin spesifik yüzey alanı sırası ile 48,9 ve 30,6 m^2/g olarak bulunması iyon baskılama işleminin yüzey alanının yaklaşık olarak %40 mertebesinde arttırdığını göstermiştir. Azot stokiyometrisi kullanılarak Cr(VI) iyonu baskılanmış ve baskılanmamış partiküllerin gramı başına, 4-VIM içeriği sırası ile 1,972 ve 1,630 μmol olarak bulunmuştur. Kompleksleştirici monomerin Cr(VI) iyon varlığında polimerik yapıya %20 den fazla katılmasını sağlamıştır.

Cr(VI) iyon baskılanmış ve baskılanmamış polimer partiküllerinin yapısal karakterizasyonu ATR-FTIR ile analiz edilmiştir. IIP-2 ve NIP-2 partiküllerinin için alınan FTIR spektrumları yapıdaki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanıldı. 4-VIM monomerine özgü gözlemlenen bu pikler fonksiyonel monomer olarak kullanılan 4-VIM'ün hazırlanan polimer içerisinde polimerleştirildiğini gösterdi.

IIP-2 formülasyonu için şişme oranı %126 olarak belirlenirken NIP-2 için ise bu değer %97 olarak belirlenmesi, iyon baskılı polimer yapısında Cr(VI) iyonlarına özgül oluşturulan tanıyıcı boşluklardan kaynaklanmaktadır.

İyon baskılı poli(VIM-HPMA) partiküllerinin sulu ortamdan Cr(VI) iyonlarına karşı adsorpsiyon eğiliminin önemli ölçüde ortamın pH'sına bağlı olarak değiştiği belirlendi. pH değerinin 2,0'den 7,0'ye çıkarılması ile IIP-1-3 formülasyonuna sahip partiküllerin Cr(VI) iyonlarına karşı afinitesinin arttığı gözlemlendi. İyon baskılı IIP-1-3 partikülleri ile sulu ortamdan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu işleminde etkin pH değerinin 5,0 ile 6,0 aralığı olduğu belirlenirken, iyon baskısız NIP-1-3 formülasyonlarına sahip partiküller ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için optimum pH değeri 3,0 olarak belirlendi. İyon baskısız partiküllere (NIP-1-3) Cr(VI) adsorpsiyonunun pH 4,0'den sonra hızla azaldığı belirlendi. Bunun nedeni, adsorbanlar üzerindeki fonksiyonel imidazol gruplarının protone olmasından kaynaklanabileceği düşünüldü.

İyon baskılanmış polimerin hazırlanmasında fonksiyonel monomer olarak kullanılan 4-VIM'ün mol oranının etkisi araştırıldı. Gram partikül başına polimerdeki VIM miktarının 100 mg'dan 200 mg'a atırılması ile metal uyonu adsorpsiyonu yüzdesinde IIP ve NIP için

sırası ile 1,18 ve 1,1 kat artış gözlenmiştir. IIP-2 ile IIP-3 ve NIP-2 ile NIP-3 için belirlenen metal iyonu uzaklaştırma yüzdelерinin önemli derecede farklı olmaması nedeni ile, çalışmanın bundan sonraki aşamalarında IIP-2 ve NIP-2 formülasyonu kullanılmıştır.

İyon baskılanmış polimerin hazırlanmasında fonksiyonel monomer ile kompleks oluşturmak için şablon iyon olarak kullanılan Cr(VI) iyonu miktarının, polimerin hazırlanması ve çözeltiden Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna etkisi etkisi araştırıldı. Ön-polimerleştirme aşamasında ortamındaki Cr(VI) iyonu miktarının 50 ppm'den 200 ppm'e çıkarılması, hazırlanan IIP partiküllerinin adsorpsiyon yüzdesinde 1,22 kat bir artışa neden olmuştur.

Kullanılan polimer miktarının 0,2 g'dan 1,0 g'a arttırılması ile adsorplanan Cr(VI) yüzdesinin IIP-2 için %27,4'den %95,7'ye ve NIP-2 için %16,1'den %60,8'e arttığı ve bu adsorbent dozunun üstünde adsorpsiyon yüzdesinin çok etkili bir şekilde değişmediği belirlenmiştir.

IIP-2 ve NIP-2 partikülleri için maksimum deneysel adsorpsiyon kapasitesi sırası ile, 191,4 ve 121,6 mg/g olarak belirlendi. NIP-2 sistemine kıyasla, Cr(VI) iyon baskılanmış polimer partikülleri ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş olması IIP-2 üzerinde oluşturulan tanıyıcı bölgeler, afinite, bu bölgelerin geometrik şekli ve boyutu ve kompleksleşme ile ilgili olduğu düşünüldü.

NIP-2 partiküllerinin Cr(VI) metal iyonu adsorpsiyon etkinliği artan sıcaklık ile kısmen bir artış göstermekle birlikte, iyon baskılanmış partiküllerin şablon metal iyonuna karşı gösterdiği adsorpsiyon eğilimi, çözelti sıcaklığının 15°C'den 35°C'ye arttırılması ile 149,2 mg/g'dan 198,7 mg/g değerine arttığı görülmektedir.

İyon baskılanmış polimer ile şablon metal iyonunun adsorpsiyonu verilerinin doğrusal Langmuir denkleminde uygulandığında, yüksek korelasyon katsayısının elde edilmesi ve bu modelden hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesi (q_m , 203,2 mg/g) ile deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitesi (q_{den} , 191,4 mg/g) değerlerinin birbirine yakın olması, bu adsorpsiyon olayının Langmuir izoterm modeli ile tanımlanabileceğini gösterdi.

Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ile, ikinci dereceden kinetik modelin doğrusal eşitliğinden hesaplama yolu ile bulunan denge adsorpsiyon değerlerinin oldukça

yakın olması bu adsorpsiyon olayının ikinci derece kinetik modeli ile daha uyumlu olduğunu göstermektedir.

Bu nedenle IIP-2 partikülleri üzerine çoklu metal iyonu içeren çözeltiden seçici olarak Cr(VI) iyonunun tutunması, hazırlanılan iyon baskılama tekniğinin seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. IIP-2 partiküllerinin aynı başlangıç derişimine sahip Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Zn(II)/Cd(II) metal iyonlarını içeren karışım içerisinde Zn(II) iyonlarına karşı adsorptif özellik göstermezken, Cr(VI) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi Se(II), As(II) ve Cd (II) iyonlarına kıyasla sırası ile 9,9, 7,4 ve 29,7 oranında daha fazla olduğu belirlenmiştir. IIP-2 partiküllerinin, aynı başlangıç derişimine sahip Cr(VI)/Se(II)/As(II)/Cu(II)/Ni(II) metal iyonlarını içerisinde Cr(VI) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi Se(II), As(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarına kıyasla sırası ile 32,8, 16,4, 1,93 ve 2,7 oarnında daha fazla olduğu belirlenmiştir.

IIP-2 partikülleri kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminde, Cr(VI) iyonlarının K_d değerleri diğer rakip iyonlardan çok daha büyük bulunmuştur. Hesaplanan k' değerleri, Cr(VI) iyonlarının IIP-2 partikülleri kullanılarak Se(II), As(II) gibi çoklu metal iyonu içeren karışımlarda dahi yüksek seçicilik ile belirlenebileceğini gösterdi.

Adsorbe edilmiş Cr(VI) iyonlarının IIP-2 partiküllerden desorpsiyonu formik asit kullanılarak araştırılmıştır. Adsorplanan metal iyonunun %87 oranında desorbe edilebildiği belirlendi. Aynı IIP-2 partiküllerinin, 1., 2., 3. ve 4. kez adsorspiyon işleminde kullanıldıktan sonra desorbe edilen Cr(VI) iyonu yüzdesi sırası ile %87, %84, %85 ve %82 olarak belirlendi. Sonuçlar, Cr(VI) baskılanmış partiküllerin, şablon metal iyonununa karşı adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadan birkaç kez kullanılabileceğini gösterdi.

KAYNAKLAR

1. Bayramoglu, G. and Arica, Y. (2011). Synthesis of Cr(VI)-imprinted poly (4-vinyl pyridine-co-hydroxyethyl methacrylate) particles: Its adsorption propensity to Cr(VI). *Journal of Hazardous Materials*, 187, 213–221.
2. Ye, L. and Mosbach, K. (2001). The technique of molecular imprinting – principle, state of the art, and future aspects. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 41, 107–113.
3. Dakova I., Karadjova I., Georgieva, V. and Georgiev, G. (2009). Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. *Talanta*, 78, 523–529.
4. Araki, K., Maruyama, T., Kamiya, N. and Goto, M. (2005). Metal ion-selective membrane prepared by surface molecular imprinting. *Journal of Chromatography B*, 818, 141– 145.
5. Li, X. and Husson, S. M. (2006). Adsorption of dansylated amino acids on molecularly imprinted surfaces: a surface plasmon resonance study. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 336–348.
6. Su, H., Li, J. ve Tan T. (2008). Adsorption mechanism for imprinted ion (Ni^{2+}) of the sur- face molecular imprinting adsorbent (SMIA). *Biochemical Engineering Journal*, 39, 503– 509.
7. Arica, M.Y. and. Bayramoglu, G. (2005). Cr(VI) biosorption from aqueous solution using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253, 203–211.
8. Bayramoglu, G. and Arica, M.Y. (2005). Ethylenediamine grafted poly(glycidylmethacrylate-co-methylmethacrylate) adsorbent for removal of chromate anions. *Separation and Purification Technology*, 45, 192–199.
9. Khambhaty, Y., Mody K., Basha, S. and Jha, B. (2009). Kinetics, equilibrium and thermody- namic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*, 145, 489–495.
10. Rai, D. Eary, L. E. and Zachara, J. M. (1989). Environmental chemistry of chromium. *Science of The Total Environment*, 86, 15–23.
11. Bayramoglu, G. and Arica, M.Y. (2008). Adsorption of Cr(VI) onto PEI immobilized acrylate based magnetic beads: isotherms, kinetics and thermodynamics study. *Chemical Engineering Journal*, 139, 20–28.
12. Kumar, P.A., Ray, M. and Chakraborty, S. (2007) Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 24–32.

13. Allcock, H. R., Lampe, W. F. and Mark, J. E. (2003). Contemporary Polymer Chemistry (3 ed.). *Pearson Education*, p. 21. ISBN 0-13-065056-0.
14. Painter, P.C., Berg, L.P., Veytsman, B. and Coleman, M. M. (1997). Solutions Intramolecular Screening in Nondilute Polymer. *Macromolecules*, 30, 7529-7535.
15. McCrum, N.G., Buckley, C. P. and Bucknall, C. B. (1997). *Principles of Polymer Engineering*. İngiltere: Oxford University Press.
16. Duran, S., Şolpan, D. and Güven, O. (1999). Synthesis and characterization of acrylamide–acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151, 196-199.
17. Rosiak, J.M. and Olejniczak, J. (1993). Medical applications of radiation formed hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 42, 903-906.
18. Salama, A. (2018). Preparation of CMC-g-P(SPMA) super adsorbent hydrogels: Exploring their capacity for MB removal from waste water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 940-946.
19. Manetti, C., Casciani, L. and Pescosolido, N. (2002). Diffusive contribution to permeation of hydrogel contact lenses: theoretical model and experimental evaluation by nuclear magnetic resonance techniques. *Polymer*, 43, 87-92.
20. Ward, J. H. and Peppas, N. A. (2001). Preparation of controlled release systems by free-radical UV polymerizations in the presence of a drug. *Journal of Controlled Release*, 71, 183-192.
21. Hanna, D. H., Lotfy, V. F., Basta, A. H. and Saad, G. R. (2020). Comparative evaluation for controlling release of niacin from protein- and cellulose-chitosan based hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 228-237.
22. Qiao, Y., Xu, S., Zhu, T., Tang, N. and Bai, N. (2020). Chunming Zheng, Preparation of printable double-network hydrogels with rapid self-healing and high elasticity based on hyaluronic acid for controlled drug release. *Polymer*, 186, 121994.
23. Zhao, J., Sun, C., Li, H., Dong, X. and Zhang, X. (2020). Studies on the physicochemical properties, gelling behavior and drug release performance of agar/κ-carrageenan mixed hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*. 154, 878-887.
24. Young, R.J. (1987). *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall ISBN 0-412-22170-5.
25. Barret, K.E.J. (1975). *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Chapter 1, Wiley, London.
26. Kawaguchi, S. and Ito, K. (2005). Dispersion Polymerization. *Advances in Polymer Science*, 175, 299-328.

27. Dickey, F. H. (1949). The preparation of specific adsorbents. *Proceedings of The National Academy of Sciences, U. S. A.*, 35, 227-229.
28. Feng, Y.Q., Zhou, R.J., Tang, Y.B. and Hu, X. X. (2011). The Application of Molecularly Imprinted in Solid Phase Extraction. *PTCA (PARTB: Analytical Chemistry)*, 47, 125-128.
29. Hassanzadeh, M., Ghaemy, M., Amininasab, M. S. and Shami, Z. (2018). An effective approach for fast selective separation of Cr(VI) from water by ion-imprinted polymer grafted on the electro-spun nanofibrous mat of functionalized polyacrylonitrile. *Reactive and Functional Polymers*, 130, 70-80.
30. Rao, T. P., Kala, R. and Daniel, S. (2006). Metal ion-imprinted polymers - Novel materials for selective recognition of inorganics. *Analytica Chimica Acta*, 578, 105-116.
31. Wulff, G. (1995). Molecular Imprinting in Cross-Linking Materials with the Aid of Molecular Templates a Way to- wards Artificial Antibodies. *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 1812-1832.
32. Yan, H.Y., Wang, F. and Han, D.D. (2012). Simultaneous Determination of Four Plant Hormones in Bananas by Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography. *Analyst*, 137, 2884-2890.
33. Yang, P., Cao, H., Mai, D., Ye, T., Wu, X., Yuan, M., Yu, J. and Xu, F. (2020). A novel morphological ion imprinted polymers for selective solid phase extraction of Cd (II): Preparation, adsorption properties and binding mechanism to Cd (II). *Reactive and Functional Polymers*, 151, 104569.
34. Garcia, R., Pinel, C., Madic, C., and Lemaire, M. (1998). Ionic imprinting effect in gadolinium/lanthanum separation. *Tetrahedron Letters*, 39, 8651.
35. Branger, C., Meouche, W. and Margaillan, A. (2013). Recent advances on ion-imprinted polymers. *Reactive and Functional Polymers*, 73, 859-875.
36. Shakerian, F., Kim, K., Kwon, E., Szulejko, J. E., Kumar, P., Dadfarnia, S., Mohammad, A. and Shabani, H. (2016). Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 83, 55-69.
37. Zhu, G., Tang, H., Zhang, H., Pei, L., Zhou, P., Shi, Y., Cai, Z., Xu, H. and Zhang, Y. (2019). A novel ion-imprinted polymer for selective removal of trace Fe (III) from Cr(III)-containing solutions. *Hydrometallurgy*, 186, 105-114.
38. Żyłkiewicz, B.G., Leśniewska, B. and Wawreniuk, I. (2010). Assessment of ion imprinted polymers based on Pd (II) chelate complexes for preconcentration and FAAS determination of palladium. *Talanta*, 83, 596-604.

39. Rajabi, H. R., Roushani, M. and Shamsipur, M. (2013). Development of a highly selective voltammetric sensor for nanomolar detection of mercury ions using glassy carbon electrode modified with a novel ion imprinted polymeric nanobeads and multi-wall carbon nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 693, 16-22.
40. Moussa, M., Ndiaye, M. M., Pinta, T., Pichon, V., Vercouter, T. and Delaunay, N. (2017). Selective solid phase extraction of lanthanides from tap and river waters with ion imprinted polymers. *Analytica Chimica Acta*, 963, 44-52.
41. Murray, A. and Örmeci, B. (2018). Competitive effects of humic acid and wastewater on adsorption of Methylene Blue dye by activated carbon and non-imprinted polymers. *Journal of Environmental Sciences*, 66, 310-317.
42. Yu, K.Y., Tsukaghosi, K., Maeda, M. and Takagi, M. (1992). Metal Ion-Imprinted Microspheres Prepared by Reorganization of the Coordinating Groups on the Surface. *Analytical Sciences*, 8, 701.
43. Bayramoğlu, G. and Arica, M. Y. (2008). Adsorption of Cr(VI) to PEI immobilized acrylate-based magnetic beads: Isotherms, kinetics and thermodynamic study. *Journal of Chemical Engineering*, 139, 20-28.
44. Wu, S., Dai, X., Cheng, T. and Li, S. (2018). Highly sensitive and selective ion-imprinted polymers based on one-step electrodeposition of chitosan-graphene nanocomposites for the determination of Cr(VI). *Carbohydrate Polymers*, 195, 199-206.
45. Fang, T., Yang, X., Zhang, L. and Gong, J. (2016). Ultrasensitive photoelectrochemical determination of chromium (VI) in water samples by ion-imprinted/formate anion-incorporated graphitic carbon nitride nanostructured hybrid. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 106-113.
46. Ren, Y., Zhang, M. and Zhao, D. (2009). Synthesis and properties of magnetic Cu (II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper. *Microchemical Journal*, 93, 87-92.
47. Tobiasz, A., Walas, S., Trzewik, B., Grzybek, P., Zaitz, M. M., Gawin, M. and Mrowiec, H. (2008). Cu (II)-imprinted styrene-divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper. *Desalination*, 228, 135-149.
48. Mishra, S. and Tripathi, A. (2020). Selective solid phase extraction and pre-concentration of Cu (II) ions from aqueous solution using Cu (II)-ion imprinted polymeric beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103656.
49. Liu, H., Kong, D., Sun, W., Li, Q., Zhou, Z. and Ren, Z. (2016). Effect of anions on the polymerization and adsorption processes of Cu (II) ion-imprinted polymers. *Chemical Engineering Journal*, 303, 348-358.

50. Li, L., Zhu, F., Lu, Y. and Guan, J. (2018). Synthesis, adsorption and selectivity of inverse emulsion Cd (II) imprinted polymers. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 494-500.
51. Singh, D. K. and Mishra, S. (2009). Synthesis, characterization and removal of Cd (II) using Cd (II)-ion imprinted polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1547-1551.
52. Cui, H., Li, Y., Liu, S., Zhang, J., Zhou, Q., Zhong, R., Yang, M. and Hou, X. (2017). Novel Pb (II) ion-imprinted materials based on bis-pyrazolyl functionalized mesoporous silica for the selective removal of Pb (II) in water samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 165-177.
53. He, J., Liu, A. and Chen, J. P. (2015). Introduction and demonstration of a novel Pb (II)-imprinted polymeric membrane with high selectivity and reusability for treatment of lead contaminated water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 439, 162-169.
54. Huang, R., Shao, N., Hou, L. and Zhu, X. (2019). Fabrication of an efficient surface ion-imprinted polymer based on sandwich-like graphene oxide composite materials for fast and selective removal of lead ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 566, 218-228.
55. Li, M., Meng, X., Liang, X., Yuan, J., Hu, X., Wu, Z., and Yuan, X. (2018). A novel In (III) ion-imprinted polymer (IIP) for selective extraction of In (III) ions from aqueous solutions. *Hydrometallurgy*, 176, 243-252.
56. Zhou, J., Wang, Y., Wang, J., Qiao, W., Long, D. and Ling, L. (2016). Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 462, 200–207.
57. Stasinakis A.S., Thomaidis, N.S., Mamais, D., Papanikolaou E.C., Tsakon, A. and Lekkas, T.D. (2003). Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process. *Water Research*, 37, 2140-2148.
58. Wen, B., Shan, X. and Lian, J. (2002), Separation of Cr(III) and Cr(VI) in river and reservoir water with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile fiber for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 56, 681-687.
59. Rai, A.K. and Bhattacharya, R.S. (1987). Sputter-deposited and ion-mixed Ni-Ti and Ni-Cr thin films. *Materials Science and Engineering*, 85, 139-145.
60. Radhika, V., Subramanian, S. and Natarajan, K. A., (2006). Bioremediation of zinc using *Desulfotomaculum nigrificans*: Bioprecipitation and characterization studies. *Water Research*, 40, 3628-3636.

61. Chen, Y., Yu, X., Appiah-Hagan, E., Pizarro, J., Arteca, G. A., Mercier, L., Wei, Q. and Belzile, N. (2018). Utilization of coal fly ash and drinking water sludge to remove anionic As(V), Cr(VI), Mo (VI) and Se (IV) from mine waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2470–2479.
62. Lu, J., Fu, F., Zhang, L. and Tang, B. (2018). Insight into efficient co-removal of Se (IV) and Cr(VI) by magnetic mesoporous carbon microspheres: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 346, 590–599.
63. Anush, S. M. and Vishalakshi, B. (2019). Modified chitosan gel incorporated with magnetic nanoparticle for removal of Cu (II) and Cr(VI) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 1051–1062.
64. Cui, Y. and Atkinson, J. D. (2019). Glycerol-derived magnetic mesoporous Fe/C composites for Cr(VI) removal, prepared via acid-assisted one-pot pyrolysis. *Chemosphere*, 228, 694–701.
65. Mohan, D., Singh, K. P. and Singh, V. K. (2006). Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *Journal of Hazardous Materials B135*, 280–295.
66. Natale, F. D., Erto, A., Lancia, A. and Musmarra, D. (2015). Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials 2*, 8147–55.
67. Religa, P., Klimczak, A. K. and Gierycz, P. (2013). Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium (III) recovery from salt mixture solution. *Desalination*, 315, 115–123.
68. Lakatos, J., Brown, S. D. and Snape, C. E. (2002). Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams. *Fuel*, 81, 691–698.
69. Ruan, X., Liu, H., Ning, X., Zhao, D. and Fan, X. (2020). Screening for the action mechanisms of Fe and Ni in the reduction of Cr(VI) by Fe/Ni nanoparticles. *Science of The Total Environment*, 715, 136822.
70. Zhou, H., Shi, X., Wu, W., An, X., Tian, Y. and Qiao, Y. (2020). Facile preparation of lignosulfonate/N-methylaniline composite and its application in efficient removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 1194–1204.
71. Zhu, Y., Yan, J., Xia, L., Zhang, X. and Luo, L. (2019). Mechanisms of Cr(VI) reduction by *Bacillus* sp. CRB-1, a novel Cr(VI)-reducing bacterium isolated from tannery activated sludge. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 186, 109792.

72. Zhang, K., Khan, A., Sun, P., Zhang, Y., A.Taraqqi-A Kamal and Zhang, Y. (2020). Simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidization of organic pollutants by rice husk derived biochar and the interactive influence sofco existing Cr(VI). *Science of The Total Environment*, 706, 135763.
73. Liang, X., Liang, B., Wei, J., Zhong, S., Zhang, R., Yin, Y., Zhang, Y., Hu, H.and Huang, Z. (2020). A cellulose-based adsorbent with pendant groups of quaternary ammonium and amino for enhanced capture of aqueous Cr(VI). *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 802-810.
74. Hassanpour, S., Taghizadeh, M. and Yamini, Y. (2018). Magnetic Cr(VI) Ion Imprinted Polymer for the Fast Selective Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 101–115.
75. Taghizadeh, M. and Hassanpour, S. (2017). Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using a Cr(VI)-imprinted polymer supported by magnetic multiwall carbon nanotubes. *Polymer*, 132, 1-11.
76. Pakade, V., Cukrowska, E., Darkwa, J., Torto, N. and Chimuka L. (2011). Selective removal of chromium (VI) from sulphates and other metal anions using an ion-imprinted polymer, *Water SA*, 37, 529-538.
77. Eddaif, L., Shaban, A. and Telegdi, J. (2019). Sensitive detection of heavy metals ions based on the calixarene derivatives-modified piezoelectric resonators: a review, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* , 99, 824-853.
78. Langmuir, I. (1919). The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 41, 868-934.
79. Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
80. Tan K. L. and Hameed B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48.
81. Ritchie, A. G. (1977). Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73, 1650-1653.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZTEKİN, Merve
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.03.1994, Altındağ
 Medeni hali : Bekar
 Faks : 0 5535025382
 e-mail : oztekin.merve94@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	2017
Lise	Ankara Bahçelievler Deneme Anadolu Lisesi	2012

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Bayramoglu, G., Ozalp, V.C., Oztekin, M., Guler, U., Salih, B. and Arica, M.Y. (2019). Design of an aptamer-based magnetic adsorbent and biosensor systems for selective and sensitive separation and detection of thrombin, *Talanta*, 191, 59–66.
2. Bayramoglu, G., Ozalp V. C., Oztekin, M. and Arica, M.Y. (2019). Rapid and label-free detection of *Brucella melitensis* in milk and milk products using an aptasensor, *Talanta*, 200, 263–271.
3. Bayramoglu, G., Kayili, H.M., Oztekin, M., Salih, B. and Arica, M.Y. (2020). Hydrophilic spacer-arm containing magnetic nanoparticles for immobilization of proteinase K: Employment for speciation of proteins for mass spectrometry-based analysi. *Talanta*, 206, 120218.

Hobiler

Kitap okumak, Spor yapmak, Seyahat etmek



GAZİ GELECEKTİR...