

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

FURFURİL ALKOL VE FURFURİLAMİNİN ATOM TRANSFER RADİKAL
POLİMERLEŞMELERİ VE ELDE EDİLEN POLİMERLERİN BAZI METAL
İYONLARINI ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Halil ÜNVER

HAZİRAN 2011

Kimya Anabilim Dalında Halil ÜNVER tarafından hazırlanan FURFURİL ALKOL VE FURFURİLAMİNİN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERLEŞMELERİ VE ELDE EDİLEN POLİMERLERİN BAZI METAL İYONLARINI ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı Doktora Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Doktora Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Günay KİBARER (Başkan)

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM (Danışman)

Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM

Doç. Dr. Kezban ADA

Doç. Dr. Adnan BULUT

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. İhsan ULUER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

FURFURİL ALKOL VE FURFURİLAMİNİN ATOM TRANSFER RADİKAL
POLİMERLEŞMELERİ VE ELDE EDİLEN POLİMERLERİN BAZI METAL
İYONLARINI ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÜNVER, Halil

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Haziran 2011, 162 Sayfa

Bu çalışmada poli(furfuril alkol), pFAI, 110°C'da ve poli(furfurilamin), pFA, 120°C'da gerçekleştirilen atom transfer radikal polimerleşmeleri ile sentezlenmişlerdir. Polimerleşmelerde bakır(I) klorür/pentametildietilentriamin kompleksi, CuCl/PMDETA, katalizör ve benzil bromür başlatıcı olarak kullanılmıştır. pFAI sentezinde çözücü olarak asetonitril kullanılırken pFA sentezinde çözücü kullanılmamıştır. Polimerleşme verimleri üzerine katalizör ve başlatıcı miktarları ile süre ve sıcaklık etkileri incelenmiştir. En yüksek verim pFAI için %67 ve pFA için %63 olarak elde edilmiştir. Çalışılan koşullarda elde edilen en yüksek M_n değeri pFAI için 6629 g/mol ve pFA için 6544 g/mol olarak bulunmuştur. pFAI ve pFA bazı metal iyonlarının adsorpsiyonlarında kullanılmış ve adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla karbon disülfür ve benzoil klorür ile modifiye edilmişlerdir. pFAI,

pFA ve modifiye polimerlerin, CS₂/pFAI ve BzCl/pFA, yapısal analizleri elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ile yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu, SEM, ve BET yüzey alanı analizleri ile ve termal özellikleri ise DSC analizleri ile belirlenmiştir.

Reçinelerin Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) iyonları adsorpsiyonuna pH, metal iyonu derişimi, sıcaklık ve adsorpsiyon süresinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi ile 1. ve 2. derece kinetik eşitliklere uygulanmış ve adsorpsiyonların Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi ile 2. derece kinetik eşitliğe uyduğunu görülmüştür. Hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerleri ve adsorpsiyon ısıları adsorpsiyonlarda fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir.

pFAI üzerine Pb(II) adsorpsiyonunun maksimum denge adsorpsiyon kapasitesi pH=5.0'da 28 mg Pb(II)/g pFAI olarak bulunurken bu değer Cr(VI) adsorpsiyonunda pH=2.5'te 24 mg Cr(VI)/g pFAI olarak elde edilmiştir. CS₂/pFAI üzerine Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının maksimum denge adsorpsiyon kapasitelerinin ise 47 mg Pb(II)/g CS₂/pFAI ve 31 mg Cr(VI)/g CS₂/pFAI değerlerine çıktığı görülmüştür.

pFA üzerine Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonunun maksimum denge adsorpsiyon kapasiteleri ise pH=5.0'da sırasıyla 55 mg ve 17 mg Mⁿ⁺/g pFA olarak bulunmuştur. Modifikasyon sonrasında bu değerlerin Cd(II) için 67 mg ve Ag(I) için ise 58 mg Mⁿ⁺/g BzCl/pFA değerlerine çıktığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Poli(furfuril alkol), Poli(furfurilamin), Atom transfer radikal polimerleşmesi, Ağır metal adsorpsiyonu

ABSTRACT

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATIONS OF FURFURYL ALCOHOL AND FURFURYLAMINE AND INVESTIGATION OF SOME METAL ION ADSORPTION CHARACTERISTICS

ÜNVER, Halil

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Ph. D. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

June 2011, 162 pages

In this work poly(furfuryl alcohol), pFAI, and poly(furfurylamine) were synthesized by atom transfer radical polymerizations carried out at 110°C and 120°C, respectively. In the polymerizations copper(I) chloride/pentamethyldiethylenetriamine complex, CuCl/PMDETA, was used as the catalyst and benzyl bromide as the initiator. pFAI was produced in acetonitrile, while no solvent used in pFA synthesis. The effect of time, temperature and the amount of the catalyst and the initiator was examined. The highest conversion was obtained as 67% for pFAI and 63% for pFA. From the studied conditions, the highest M_n values were obtained as 6629 and 6544 g/mol for pFAI and pFA, respectively. pFAI and pFA were used for the adsorption of some metal ions and modified with carbon disulfide and benzoyl chloride with the purpose of increasing their adsorption capacities.

Structural analyses of pFAI, pFA and modified polymers, CS₂/pFAI and BzCl/pFA, were conducted with elemental analysis, FT-IR, ¹H-NMR and Energy Dispersive Spectroscopies (EDS). Surface analysis were carried out with Scanning Electron Microscopy (SEM) and BET surface area analyses. Thermal properties were measured by DSC analysis.

The effect of pH, metal ion concentration, temperature and adsorption period for the adsorption of Pb(II), Cr(VI), Cd(II) and Ag(I) onto the resins was studied. Adsorption data were applied to Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms and first- and second-order kinetic models were employed. It was found that the adsorption kinetics follows a second-order reaction and fits quite well to Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms. The calculated free energy and heat of adsorption values indicated a physical adsorption onto the resins.

Maximum Pb(II) adsorption capacity of pFAI was found to be 28 mg Cd(II)/g pFAI at pH=5.0 and for Cr(VI) adsorption this value found as 24 mg Cr(VI)/g pFAI at pH=2.5. The maximum capacities of Pb(II) and Cr(VI) adsorption onto CS₂/pFAI were observed to be increased up to 47 mg Pb(II)/g CS₂/pFAI and 31 mg Cr(VI) /g CS₂/pFAI, respectively.

Maximum Cd(II) and Ag(I) adsorption capacities of pFA were found to be 55 mg Cd(II)/g pFA and 17 mg Ag(I)/g pFA, respectively at pH=5.0. Upon modification of pFA, these values were observed to be increased up to 67 mg and 58 mg Mⁿ⁺/g CS₂/pFA for Cd(II) and Ag(I) adsorptions, respectively.

Key Words: Poly(furfuryl alcohol), Poly(furfurylamine), Atom transfer radical polymerization, Heavy metal adsorption

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması süresince desteklerini esirgemeyen, fikir, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zeki ÖKTEM'e,

Her zaman bana destek olan, her konuda yardımını gördüğüm değerli hocam Sayın Prof. Dr. Gülsu AKIN ÖKTEM'e,

Yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Tez İzleme Komitesi üyesi hocam Sayın Prof. Dr. Günay KİBARER'e,

Çalışmalarım sırasında ilgilerini esirgemeyen her zaman yardımlarını gördüğüm çalışma arkadaşlarıma,

Ayrıca çalışmalarım sırasında gösterdiği sabır ve desteklerinden dolayı sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kontrollü/Canlı Radikal Polimerleşmesi	3
1.1.1. RAFT (Tersinir Katımlı Ayrışmalı Transfer) Polimerleşmesi .	6
1.1.2. Kararlı Serbest Radikal Polimerleşmesi	7
1.1.3. ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi)	9
1.1.3.1. Başlatıcılar	13
1.1.3.2. Katalizörler	14
1.1.3.3. Çözücüler	16
1.1.3.4. Sıcaklık	17
1.1.3.5. Yan Tepkimeler	17
1.2. Ağır Metal Kirliliği	18
1.2.1. Adsorpsiyon	20
1.2.2. Adsorpsiyon İzotermi	22
1.2.2.1. Langmuir Modeli	23
1.2.2.2. Freundlich Modeli	25
1.2.2.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Modeli	26
1.2.2.4. Temkin Modeli	27

1.2.2.5. Dubinin-Radushkevich Modeli	28
1.2.3. Adsorpsiyon İzotermelerinin Uygulanması.	29
1.2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği	31
1.2.5. Adsorpsiyon Hızları	32
1.2.6. Adsorbanlar	33
1.2.6.1. Polimerik Adsorbanlar	34
1.2.7. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerleşmesi	37
1.3. Çalışmanın Amacı	40
2. MATERYAL VE YÖNTEM	41
2.1. Kimyasallar	41
2.2. Poli(furfuril alkol)'ün Sentezi	42
2.3. Poli(furfurilamin)'in Sentezi	43
2.4. Sayı Ortalama Molekül Kütlesinin, M_n , Belirlenmesi	44
2.5. Poli(furfuril alkol)'ün CS_2 İle Modifikasyonu	45
2.6. Poli(furfurilamin)'in Benzoil Klorür İle Modifikasyonu	46
2.7. UV-VIS Spektrofotometresi Ölçümleri.....	46
2.8. Polimerlerin Yapısal ve Termal Analizleri	47
2.9. Adsorpsiyon Çalışmaları	48
2.10. Cd(II), Ag(I), Pb(II) ve Cr(VI) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması	50
2.11. Desorpsiyon Çalışmaları	52
2.12. Atomik Absorpsiyon Analizleri	53
2.13. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması	54
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	55
3.1. Furfuril Alkolün Optimum ATRP Koşullarının Belirlenmesi	55
3.2. ATRP Süresinin Poli(furfuril alkol) Verimine Etkisi	57

3.3. Poli(furfuril Alkol) Veriminin Başlatıcı Miktarı İle Değişimi	59
3.4. Furfurilaminin Optimum ATRP Koşullarının Belirlenmesi	60
3.5. ATRP Süresinin Poli(furfurilamin) Verimine Etkisi	61
3.6. Poli(furfurilamin) Veriminin Başlatıcı Miktarı İle Değişimi	63
3.7. Sayı Ortalama Molekül Kütlelerinin, M_n , Belirlenmesi	66
3.8. Poli(furfuril Alkol)'ün M_n Değerlerinin Süre İle Değişimi	67
3.9. Poli(furfuril Alkol)'ün M_n Değerlerinin Başlatıcı Miktarı İle Değişimi	68
3.10. Poli(furfurilamin)'in M_n Değerlerinin Süre İle Değişimi	69
3.11. Poli(furfurilamin)'in M_n Değerlerinin Başlatıcı Miktarı İle Değişimi .	70
3.12. Poli(furfuril Alkol)'ün Karakterizasyonu	71
3.13. Poli(furfuril Alkol)'ün CS_2 ile Modifikasyonu	77
3.14. Poli(furfurilamin)'in Karakterizasyonu	80
3.15. Poli(furfurilamin)'in Benzoil Klorür ile Modifikasyonu	85
3.16. Elementel Analiz	89
3.17. SEM ve EDS Analizleri	93
3.18. DSC Analizleri.....	97
3.19. pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi	100
3.20. pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun Süre İle Değişimi	103
3.21. pFAI'nin Maksimum Denge Adsorpsiyonları	104
3.22. CS_2 /pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi ..	105
3.23. CS_2 /pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun Süre İle Değişimi	106
3.24. CS_2 /pFAI'nin Maksimum Denge Adsorpsiyonları	108
3.25. pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi	110

3.26. pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) Adsorpsiyonunun Süre İle Değişimi	112
3.27. pFA'nın Maksimum Denge Adsorpsiyonları	113
3.28. BzCl/pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi ..	114
3.29. BzCl/pFA'in Cd(II) ve Ag(I) Adsorpsiyonunun Süre İle Değişimi .	115
3.30. BzCl/pFA'nın Maksimum Denge Adsorpsiyonları	117
3.31. Adsorpsiyon Kinetiği	118
3.32. Adsorpsiyon Isıları ve Aktivasyon Enerjileri	127
3.33. Adsorpsiyon İzotermi	129
3.34. BET Analizleri	136
3.35. Desorpsiyon Çalışmaları	139
4. SONUÇLAR	142
KAYNAKLAR	147
ÖZGEÇMİŞ	162

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Kontrollü radikal polimerleşmesinde aktivasyon-deaktivasyon döngüsü	4
1.2. RAFT polimerleşme mekanizması	7
1.3. SFRP mekanizması	8
1.4. Kharasch Tepkimesi	9
1.5. Atom Transfer Radikal Katılımı (ATRA)	9
1.6. ATRP'de polimer zincirlerinin aktivasyon-deaktivasyon döngüsü	11
1.7. ATRP'de aktif zincir oluşumu ve büyümesi	12
1.8. ATRP'de kullanılan bazı ligandların yapıları	15
1.9. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik gösterimi	21
1.10. Tek tabakalı adsorpsiyon	23
1.11. Çok tabakalı adsorpsiyon	27
1.12. İzoterm modellerinin q_e - C_e eğrileri	30
1.13. İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi	31
3.1. Poli(furfuril alkol) veriminin süre ile değişimi	58
3.2. Poli(furfuril alkol) oluşumunun $\ln[M]_0/[M] - t$ grafiği	58
3.3. Poli(furfuril alkol) veriminin başlatıcı miktarı ile değişimi	59
3.4. Poli(furfurilamin) veriminin süre ile değişimi	62
3.5. Poli(furfurilamin) oluşumunun $\ln[M]_0/[M] - t$ grafiği	62
3.6. Poli(furfurilamin) veriminin başlatıcı miktarı ile değişimi	63
3.7. Standart naftalin çözeltisinin donma noktası alçalması derişim eğrisi.	66
3.8. Poli(furfuril alkol)'ün M_n değerinin süre ile değişimi	68

3.9. Poli(furfuril Alkol)'ün M_n değerinin başlatıcı miktarı ile değişimi	69
3.10. Poli(furfurilamin)'in M_n değerinin süre ile değişimi	70
3.11. Poli(furfurilamin)'in M_n değerinin başlatıcı miktarı ile değişimi	71
3.12. Furfuril alkolün FT-IR spektrumu	72
3.13. Poli(furfuril alkol)'ün FT-IR spektrumu	73
3.14. Furfuril alkolün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	74
3.15. Poli(furfuril alkol)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	74
3.16. Çapraz bağlı poli(furfuril alkol)'ün FT-IR spektrumu	77
3.17. CS_2/pFAI 'nin FT-IR Spektrumu	79
3.18. CS_2/pFAI 'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	80
3.19. Furfurilaminin FT-IR spektrumu	81
3.20. Poli(furfurilamin)'in FT-IR spektrumu	82
3.21. Furfurilaminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	83
3.22. Poli(furfurilamin)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	84
3.23. BzCl derişim absorbans kalibrasyon eğrisi	87
3.24. BzCl/pFA'nın FT-IR Spektrumu	88
3.25. BzCl/pFA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	89
3.26. pFAI'nin Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları	94
3.27. CS_2/pFAI 'nin Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları	94
3.28. pFAI ve CS_2/pFAI 'nin EDS Spektrumları	95
3.29. pFA'nın Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları	95
3.30. BzCl/pFA'nın Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları	96
3.31. pFA ve BzCl/pFA'nın EDS Spektrumları	97
3.32. Poli(furfuril Alkol)'ün DSC Termogramı	98
3.33. CS_2/pFAI 'nin DSC termogramı	98

3.34. Poli(furfurilamin)'in DSC Termogramı	99
3.35. BzCl/pFA'nın DSC termogramı	100
3.36. Çözelti pH'sının pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi	102
3.37. pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun süre ile değişimi	103
3.38. pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi	104
3.39. Çözelti pH'sının CS ₂ /pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi	106
3.40. CS ₂ /pFAI ve pFAI'nin Pb(II) adsorpsiyonunun süre ile değişimi	107
3.41. CS ₂ /pFAI ve pFAI'nin Cr(VI) adsorpsiyonunun süre ile değişimi	108
3.42. CS ₂ /pFAI ve pFAI'nin Pb(II) adsorpsiyonunun derişimle değişimi	109
3.43. CS ₂ /pFAI ve pFAI'nin Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi	110
3.44. Çözelti pH'sının pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonuna etkisi	112
3.45. pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonunun süre ile değişimi	113
3.46. pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonunun derişimle değişimi	114
3.47. BzCl/pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	115
3.48. BzCl/pFA ve pFA'nın Cd(II) adsorpsiyonunun süre ile değişimi	116
3.49. BzCl/pFA ve pFA'nın Ag(I) adsorpsiyonunun süre ile değişimi	116
3.50. BzCl/pFA ve pFA'nın Cd(II) adsorpsiyonunun derişimle değişimi ...	117
3.51. BzCl/pFA ve pFA'nın Ag(I) adsorpsiyonunun derişimle değişimi	118
3.52. Pb(II) adsorpsiyonları için t/q _t - t grafiği	120
3.53. Cr(VI) adsorpsiyonları için t/q _t - t grafiği	120
3.54. Cd(II) adsorpsiyonları için t/q _t - t grafiği	121
3.55. Ag(I) adsorpsiyonları için t/q _t - t grafiği	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. İnsan sağlığı üzerinde ağır metallerin toksik etkileri	19
2.1. Tampon Çözeltiler	51
2.2. Çalışılan elementlerin AAS ölçüm koşulları	53
3.1. Furfuril Alkolün ATRP'sine çözücü etkisi	56
3.2. Furfuril Alkolün ATRP Sonuçları	64
3.3. Furfurilaminin ATRP Sonuçları	65
3.4. Elementel analiz sonuçları	93
3.5. pFAI'nin Farklı Metal İyonlarını Adsorplama Kapasiteleri	101
3.6. pFA'nın Farklı Metal İyonlarını Adsorplama Kapasiteleri	111
3.7. 1. ve 2. dereceden tepkime kinetiği parametreleri	123
3.8. Partikül içi difüzyon parametreleri	125
3.9. Sıvı film difüzyon parametreleri	126
3.10. Adsorpsiyon ısıları	128
3.11. Aktivasyon Enerjileri	129
3.12. Freundlich ve Langmuir parametreleri	131
3.13. Temkin ve Dubinin-Radushkevich parametreleri	135
3.14. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden hesaplanmış pFAI'nin gözenek yapısı parametreleri	137
3.15. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden hesaplanmış pFA'nın gözenek yapısı parametreleri	138
3.16. pFAI ve CS ₂ /pFAI'nin tekrar kullanılabilirliği	140
3.17. pFA ve BzCl/pFA'nın tekrar kullanılabilirliği	141
4.1. Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	146

1. GİRİŞ

Son yüzyılda hammadde kaynaklarının tükenmesi, doğaya gerekli özenin gösterilmemesi ve insan aktivitelerinin birleşimi çevrenin kirlenmesine ve bozulmasına yol açmıştır. İnsan aktiviteleri çevreye ve doğaya çeşitli yollarla zarar vermektedir. Kimyasal proseslerde istenmeyen atık suların, gazların ve katı atıkların oluşumu kaçınılmaz görünmektedir. Günümüzde, temiz su kaynakları yasalarla korunmaya çalışılmaktadır. Temiz su, canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için hayati öneme sahiptir. Ancak, doğal kaynakların azalması ve çevre kirliliği nüfus artışı ve şehirleşmeyle giderek artmaktadır [1].

Yer kabuğunda dağınık halde bulunan ağır metaller (Ni, Pb, Cu, Zn vb.) maden endüstrisi tarafından bulunur ve çıkarılırlar. Madenlerin işlenmesi, taşınması, rafinasyonu ve üretilmesi esnasında ağır metaller çevreye karışırlar. Bu metallerden üretilen ürünler ise üretim yöntemlerine bağlı olarak çevreye toksik metaller yayabilmektedirler. Ağır metaller, tarım alanlarına uygulanan ve yeraltı suları, göller ve nehirler gibi geniş alanlara yayılabilen bazı tarım ilaçlarının bileşenleri de olabilmektedirler. Ağır metaller piller, ev aletleri, boyalar, fotoğraf kimyasalları, motorlu araç parçaları ve diş amalgamları da dahil olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadırlar. Kullanıldıktan sonra çöpe atılan bu ürünlerin korozyon ve bozunumları çevreye metallerin yayılmasına neden olmaktadır [2].

Birçok atık suda yüksek miktarlarda toksik organik kirletici bulunur. Bu kirleticiler suda, renk, koku ve kötü tat gibi istenmeyen özelliklerin

oluşmasına neden olurlar. Bu maddeler genellikle biyolojik yöntemlerle bozunmaya karşı dirençlidirler. Çöktürme, filtreleme ve ozonlama gibi geleneksel fizikokimyasal yöntemlerle de ortamdan uzaklaştırılmazlar [3].

Ağır metallerin sulardan uzaklaştırılmalarında birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlere örnek olarak kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, çözünmüş hava flotasyonu, ters ozmoz, iyon değiştirme, biyolojik yöntemler ve adsorpsiyon verilebilir. Bu yöntemler içerisinde, adsorpsiyon, ağır metallerin sulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan ve farklı adsorbanların araştırılması ile sürekli gelişen bir yöntemdir [4, 5].

Kullanılan her yöntem sağladığı avantajların yanı sıra dezavantajlarını da birlikte getirmektedir. Kimyasal çöktürme ve koagülasyon-flokülasyon işleminde çöktürme sonrası oluşan ağır metal içeren çamurun uzaklaştırılması zordur. Çözünmüş hava flotasyonunda ise sistemin enerji gereksinimi yüksek, bakım ve servis giderleri pahalıdır. İyon değişimi ve biyolojik yöntemler için iyi yetişmiş elemanlara ihtiyaç duyulmasının yanı sıra bu yöntemler de pahalı yöntemlerdir. Ayrıca, bu yöntemlerin uygulanabilirlikleri düşük metal içeriğine sahip atık sular için yetersiz olmaları nedeniyle sınırlı kalmaktadır [4].

Silika jel, zeolitler, killer ve polimerler gibi adsorbanlar atık suların iyileştirilmesinde kullanılmaktadırlar. Reaktif polimerler su yumuşatmada, endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, değerli metallerin kazanılmasında, ayrıştırılmasında ve saflaştırılmasında yaygın bir şekilde adsorban olarak kullanılmaktadırlar [6]. Poli(metil metakrilat) [7-9], poli(4-vinilpiridin) [10-12] ve poli(etilen teraftalat) [13-15] gibi polimerler reaktif polimerlere örnek olarak verilebilirler.

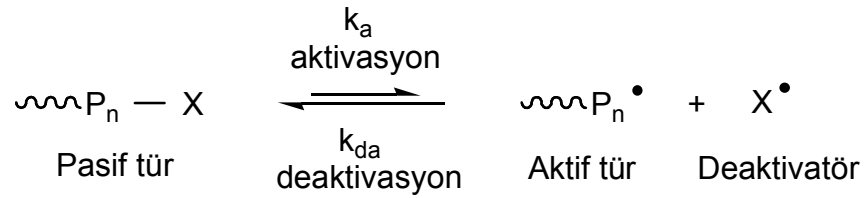
Radikalik polimerleşme ticari polimerlerin üretiminde ve polimere yeni fonksiyonel grupların kazandırılmasında tercih edilen bir yöntemdir. Bununla birlikte radikalik polimerleşmede sıkça görülen sorunlar, molekül kütlesi ve moleküler dağılımın kontrol edilememesi, yapısal olarak iyi tanımlanmış polimerlerin üretilibilmelerinin sınırlı olması, öngörülemeyen yapı kusurlarının ortaya çıkması ve zincir transfer ve sonlanma tepkimelerinin polimerleşme sürecinde kontrol edilememesidir.

Kontrollü/canlı radikalik polimerleşmede ise zincir sonlanma ve zincir transfer tepkimeleri en aza indirilebilmektedir. Bu nedenle polimerik bir zincir oluşmaya başladığında, polimerleşme ortamında monomer kalmayınca kadar büyümeye devam edecektir. Polimerleşmelerde zincir transferi ve zincir sonlanma tepkimelerinin tamamen ortadan kaldırılması mümkün değildir. Bununla birlikte yan tepkimelerin hızları yeterince düşük tutulabildiğinde yapısal olarak iyi tanımlanmış polimerler hazırlanabilmektedir [16]. Yapısal olarak iyi tanımlanmış polimer ve kopolimerler elde etmek amacıyla kullanılan kontrollü polimerleşme yöntemlerinden biri de atom transfer radikal polimerleşmesidir (ATRP).

1.1. Kontrollü/Canlı Radikal Polimerleşmesi

Kontrollü/canlı radikal polimerleşme sistemlerinin temeli büyüyen radikaller ile çeşitli pasif türler arasında dinamik bir dengenin kurulmasına dayanır. Kontrollü/canlı polimerleşme tepkimelerinde başlama basamağı ilerleme basamağına oranla çok daha hızlıdır. Bu şekilde radikaller aynı anda oluşurken polimer zincirlerinin oluşmaları ve büyümeleri de eş zamanlı

gerçekleşmiş olur. Polimerleşmelerde aktif (polimer radikali) ve pasif (ölü polimer zinciri) türler arasındaki dinamik döngüden dolayı radikallerin derişimi polimerleşme süresince düşüktür. Bu nedenle ilerleme basamağı yavaşlarken sonlanma ve transfer tepkimeleri de azalmış olur. Dengenin pasif türler tarafına kayması ile tepkimenin daha kontrollü gerçekleşmesi sağlanır (Şekil 1.1). Deaktivatör, aktif türleri deaktive eden parçacıktır. Aktif ve pasif türler arasındaki hızlı değişim, kontrollü radikal polimerleşme sistemlerinde polimerin molekül kütlelerinin, molekül kütleleri dağılımının ve zincir yapısının kontrol edilmesi için gereklidir [16].



Şekil 1.1. Kontrollü radikal polimerleşmesinde aktivasyon-deaktivasyon döngüsü

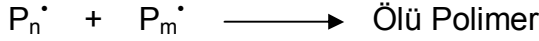
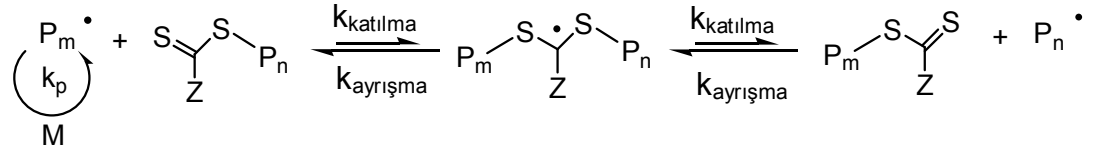
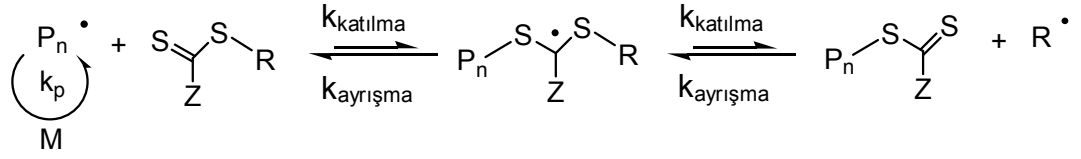
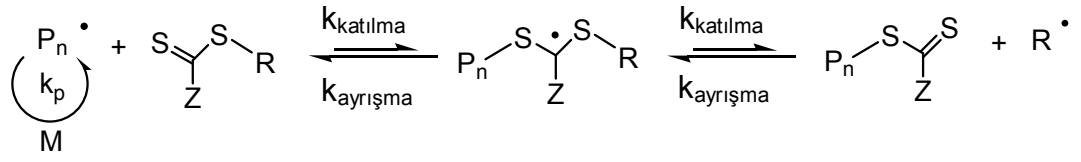
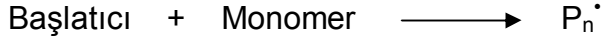
Kontrollü/canlı radikalik polimerleşmenin serbest radikalik polimerleşmeden farkı zincir sonlanma ve zincir transfer tepkimelerinin yok denebilecek kadar az olmasıdır. Bu nedenle, kontrollü/canlı radikalik polimerleşmede bir polimer zinciri oluşmaya başladığında, zincirin büyümesi monomerin tamamı tükeninceye kadar devam eder. Zincir transfer ve zincir sonlanma tepkimelerinin tamamen ortadan kaldırılması mümkün değildir. Bununla birlikte başlatıcı miktarı, katalizör miktarı ve sıcaklığın değiştirilmesiyle istenmeyen yan tepkimelerin hızları yeterince düşük

tutularak iyi tanımlanmış polimerler hazırlanabilmektedir. Bu tür polimerleşme yöntemine “kontrollü/canlı” polimerleşme adı verilir. Kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemi genellikle istenilen molekül kütlesine, düşük molekül kütlesi dağılımına ve zincir sonu işlevselliğine sahip polimerler vermektedir. Bu özelliklerinden dolayı kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemiyle yapılan çalışmalar önemli ölçüde artmış olup günümüzde radikalik polimerleşmeler üzerine yapılan araştırmaların önemli bir kısmını oluşturmaktadırlar [17].

Son yıllarda birçok monomere başarıyla uygulanabilen üç farklı kontrollü/canlı polimerleşme yönteminden söz edilmektedir. Bunlar; Nitroksit Aracılı Radikal Polimerleşmesi (Nitroxide Mediated Polimerization, NMP), Metal Kompleks Aracılı Canlı Polimerleşme ya da yaygın bilinen adıyla Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (Atom Transfer Radical Polimerization, ATRP) ve Tersinir Katımlı-Ayrışmalı Transfer Polimerleşmesi (Reversible Addition Fragmentation-Chain Transfer Polimerization, RAFT) yöntemleridir. Bu yöntemlerde tepkimeler farklılıklar göstermesine rağmen temelde mekanizmaları aynı olup, ortamda çok az miktarda bulunan büyüyen serbest radikaller ile büyük çoğunluğu oluşturan pasif parçacıklar arasında hızla oluşan dinamik dengeye dayanmaktadır. Pasif zincirler büyümek üzere termal olarak (NMP), katalizörlerle (ATRP) ya da dejeneratif değişim prosesleri (RAFT) ile aktive edilebilirler [18]. Bu yöntemler arasındaki en önemli fark kullanılan deaktivatörlerdir. NMP için kullanılan deaktivatörler nitroksitler, ATRP için metal halojenürler ($X = Br$ ya da Cl) ve RAFT için ditiyoesterlerdir.

1.1.1. RAFT (Tersinir Katımlı-Ayrışmalı Transfer) Polimerleşmesi

Tersinir katımlı ayrışmalı transfer polimerleşmesi (Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization, RAFT) pasif bir tür ile aktif bir radikal arasında değişen uç grupların geri dönüşümlü değişimlerine dayanan bir kontrollü radikal polimerleşmesi yöntemidir. Farklı polimerleşme koşullarında ve farklı çözücülerde geniş bir monomer yelpazesine uygulanabilmektedir. Bu yöntemde yaygın olarak kullanılan başlatıcılar ile birlikte molekül kütlesinin kontrolü için etkili zincir transfer ajanları (chain transfer agent) kullanılmaktadır. En çok kullanılan zincir transfer ajanları “S=C(Z)–S–R” yapısı ile gösterilen ditiyoester türevleridir [19-21]. Z, fenil ya da metil gibi bir grup ve R, polimerleşmenin tekrar başlamasını sağlayan ve homolitik olarak ayrışabilen –CH₂Ph, –CH(CH₃)Ph, –C(CH₃)₂Ph, –(CH₃)₂(CN) gibi gruplar olabilmektedir. Bu yöntemde serbest radikal başlatıcılarla başlayan ve büyüyen polimerik radikaller, zincir transfer ajanlarına katılırlar. Ara radikaller başlangıçtaki büyüyen zinciri ya da serbest başlatıcı molekülünü ve makro zincir-transfer ajanını oluşturmak üzere tersinir olarak bozunabilir [22]. Molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı bakımından RAFT yönteminin etkinliği Z ve R gruplarının yapısıyla kontrol edilir [23- 25].



P : Polimer zinciri

Z : Fenil ya da metil gibi bir grup

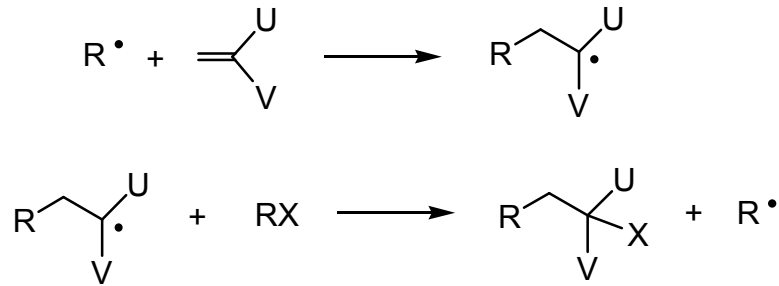
Şekil 1.2. RAFT polimerleşme mekanizması

1.1.2. Kararlı Serbest Radikal Polimerleşmesi

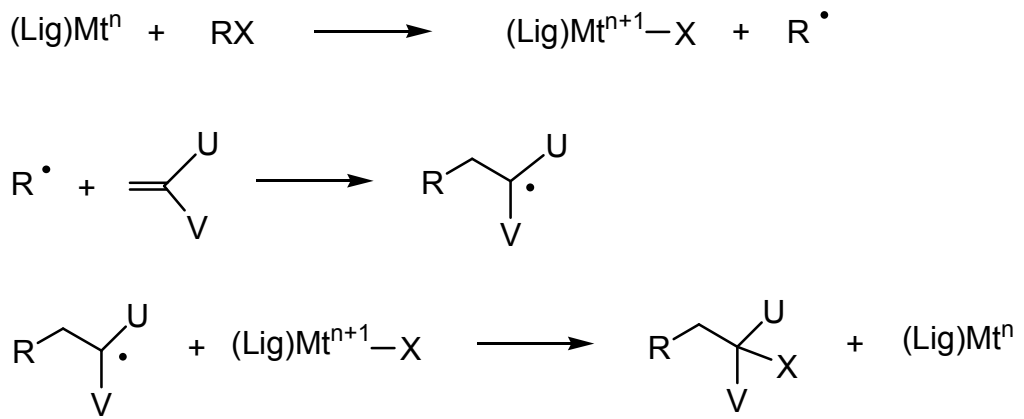
Kararlı serbest radikal polimerleşmesi (Stable Free Radical Polymerization, SFRP) yönteminde, polimer radikallerini sonlandırmak için tersinir olarak kararlı bir nitroksit kullanılır (Şekil 1.3). SFRP yönteminde kullanılan kararlı nitroksitlere örnek olarak 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi, TEMPO, ve N-ter-bütül-N-[1-dietilfosfono-(2,2dimetilpropil)]nitroksit, DEPN, verilebilir. Kararlı radikallerin oluşumu başarılı bir SFRP için şarttır [26 -31].

1.1.3. ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi)

Halokarbonların radikalik zincir tepkimeleri ile alken çift bağlarına katılımı organik kimyada 1932'den beri Kharasch tepkimesi olarak bilinmektedir (Şekil 1.4). Tepkime, geçiş metal kompleksleri, $(\text{Lig})\text{Mt}^n$, ile de katalizlenebilmektedir. Bu tepkimeler daha sonraları Atom Transfer Radikal Katılımı (Atom Transfer Radical Addition, ATRA) olarak isimlendirilmiştir (Şekil 1.5).



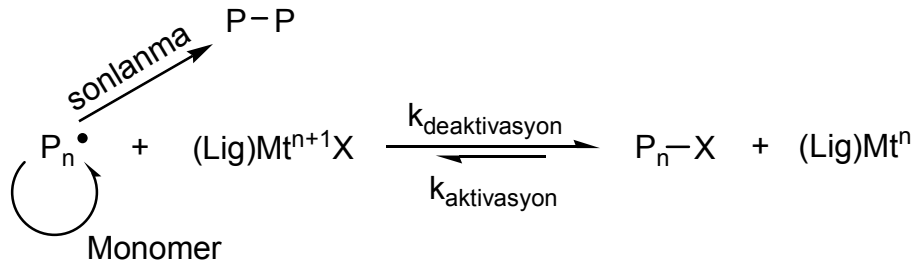
Şekil 1.4. Kharasch Tepkimesi



Şekil 1.5. Atom Transfer Radikal Katılımı (ATRA)

ATRA yönteminde alkil halojenürden geçiş metal komplekse halojen atomunun transferi sonucu alkil radikali oluşur. Oluşan alkil radikalının bir çift bağa katılmasıyla yeni bir radikal oluşur. Oluşan radikal metal kompleksten bir halojen atomu transferi ile sonlanır.

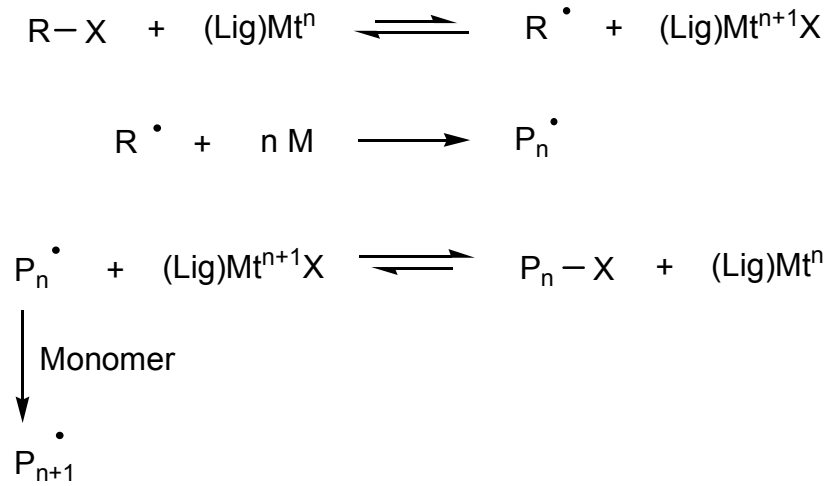
ATRP yöntemi orijini ATRA olan bir polimerleşme yöntemidir. Bu yöntemde bir organik halojenürden geçiş metali kompleksine atom transferi ile organik radikalleri aktive eden ve atomun geçiş metalinden organik radikalik maddeye geri transferi ile organik radikalleri kısa sürede deaktive eden tepkimeler gerçekleşir. Kharasch ya da ATRA yönteminde polimer oluşumu, radikalın halokarbon ve metal kompleks tarafından tutulmasının, monomer katılımına izin verecek kadar yavaş olabilmesine bağlıdır. Ayrıca, etkin bir polimer sentezi için radikal tutulmalarının tersinir olması ve aktivasyon-deaktivasyon basamaklarının sürekli oluşabilmesi gerekmektedir. ATRP esnasında bir polimer zincirinin tersinir aktivasyon ve deaktivasyonu en basit haliyle Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Deaktivasyon basamağında, büyüyen radikaller metal kompleksin en yüksek yükseltgenmiş halinden kopan Cl, Br, I gibi bir halojen ya da SCN gibi farklı bir grup tarafından tutulurlar. Aktivasyon basamağı ise, indirgenmiş haldeki metal kompleks ile polimerin uç grubu arasında gerçekleşen redoks tepkimesinden oluşmaktadır.



Şekil 1.6. ATRP’de polimer zincirlerinin aktivasyon-deaktivasyon döngüsü

ATRP sistemi bir başlatıcı, ligand ya da ligandlarla kompleks yapmış bir geçiş metali halojenürü ve monomerden oluşur. Geçiş metal kompleksi, $(\text{Lig})\text{Mt}^n$, halojen ile sonlanmış pasif türden, $\text{P}_n\text{-X}$, halojen transfer ederek $(\text{Lig})\text{Mt}^{n+1}\text{X}$ 'e yükseltgenirken tersinir bir şekilde de aktif bir radikalın, $\text{P}_n \bullet$, oluşumuna neden olur (Şekil 1.7). Tersinir olarak gerçekleşen elektron transferinde denge pasif türlere doğru kayar. Bu kayma anlık radikal derişiminin düşük olmasına neden olur. Düşük radikal derişimi ise bimoleküler sonlanmayı önlerken bütün polimer zincirlerinin de aynı anda büyümesini sağlar. Bu tür bir polimerleşme kontrollü polimerleşmenin özelliklerini taşır. Polimer zincirlerinin oluşumu, zincirlerin büyümesine benzer şekilde katalizör, $(\text{Lig})\text{Mt}^n$, ve başlatıcı, R-X , arasındaki tersinir halojenür transfer tepkimesini içerir (Şekil 1.7).

ATRP polimerleşmelerinde katalizör olarak bir metal kompleksin çok az miktarda kullanılması yeterlidir. Bununla birlikte, sistemlerin başlama kinetiklerini belirlemek üzere günümüze kadar yapılan çalışmalarda genellikle 1:1-1:10 gibi yüksek katalizör/başlatıcı oranları kullanılmıştır. Yaygın olarak kullanılan katalizörler Cu ve Ru metallerini içeren komplekslerdir.



Şekil 1.7. ATRP'de aktif zincir oluşumu ve büyümesi

Herhangi bir yan tepkime oluşumuna bakılmaksızın başarılı bir ATRP, genellikle halojen uç grupları olan polimerlerin oluştuğu ATRP'dir. Kararsız olan uç gruplar polimerin kararlılığını da etkileyebilmektedirler. Ayrıca termal bozunumla hidrohalik asit gibi korozyon ürünleri oluşabilmektedir. Bununla birlikte, uç gruplar polimere farklı fonksiyonelliklerin kazandırılmasına zemin oluştururlar. Bu amaçla uç gruplar kimyasal olarak yansız (inert) ya da farklı işlevsellikleri olan gruplara dönüştürülebilmektedir. Ayrıca, uç gruplar kullanılarak blok, tarak, yıldız vb. karmaşık yapıları polimerlerin hazırlanması da mümkündür [17, 33-36].

Alkil halojenür başlatıcıları kullanılarak gerçekleştirilen ATRP'lerde teorik polimerleşme derecesi ve heterojenlik indisi Braunecker ve Matyjaszewski tarafından sırasıyla eşitlik 1.1 ve 1.2'de gösterildiği şekilde verilmiştir [16].

$$DP = \frac{[M]_0 - [M]}{[RX]_0} \quad (1.1)$$

$$HI = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{[RX]_0 k_p}{k_{da} [(Lig)Mt^{n+1}X]} \right) \cdot \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (1.2)$$

Eşitlik 1.3'te gösterilen polimerleşme hız eşitliği, ATRP denge sabiti ve $(Lig)Mt^n - (Lig)Mt^{n+1}X$ derişimleri oranıyla belirlenir.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [P^\bullet] = k_p [M] K_{ATRP} \frac{[RX] [(Lig)Mt^n]}{[(Lig)Mt^{n+1}X]} \quad (1.3)$$

p =Dönüşüm miktarı

K_{ATRP} =ATRP denge sabiti

$K_{ATRP} = k_a/k_{da}$, k_a =Aktivasyon hız sabiti ve k_{da} =deaktivasyon hız sabiti

$[RX]$ =Başlatıcı derişimi

$[(Lig)Mt^n]$ =Aktif geçiş metali-ligand kompleksi derişimi

$[(Lig)Mt^{n+1}X]$ =İnaktif geçiş metali-ligand kompleksi derişimi

ATRP'de polimerin molekül kütlesi geçiş metalinin derişiminden etkilenmez ve $([M]_0 - [M])/[RX]_0$ oranıyla belirlenir (Eşitlik 1.1) [16].

1.1.3.1. Başlatıcılar

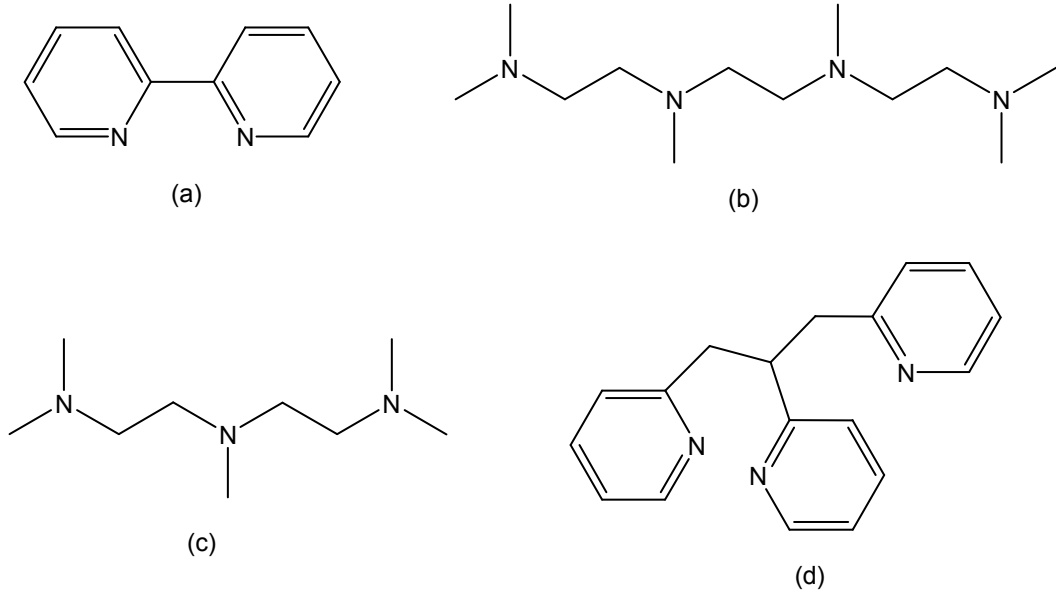
ATRP'lerde genellikle düşük molekül kütleli alkil halojenürler, RX, başlatıcı olarak kullanılırlar. Alkil halojenürün miktarı büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirler. Eğer başlama tepkimeleri hızlı, sonlanma ve transfer tepkimeleri ihmal edilebilecek kadar az olursa, büyüyen zincirlerin sayısı değişmeyip kullanılan başlatıcı miktarına eşit olur. Polimerleşme hızı

RX'e göre birinci derecedendir. Düşük molekül kütlesi dağılımına sahip, iyi tanımlanmış polimerler elde etmek için halojenür gurubunun, X, büyüyen zincir ve geçiş metali kompleksi arasında hızlı ve seçici olarak yer değiştirmesi gerekir [33]. Bugüne kadar en iyi molekül kütlesi kontrolü X, brom ya da klor olduğunda gerçekleştirilebilmiştir. İyot ise akrilatların Cu aracılı ATRP'lerinde, ayrıca stirenin Ru ve Re aracılı ATRP'lerinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır [33]. ATRP'lerde C–F bağının homolitik ayrışması güç olduğu için alkil florürler kullanılmamaktadır. CCl₄ ve CHCl₃ gibi polihalojenürler ve N–X, S–X ve O–X gibi zayıf heteroatom–X bağına sahip bileşikler de ATRP'lerde başaltıcı olarak kullanılabilir. Bunların yanı sıra tiyosiyanatlar, ditiyokarbamatlar ve ditiyokarbonatlar gibi psödo halojenürler [33] ve ester silan [37], sülfonil klorür [38] ve floresan bromoizobütirat [39] gibi başlatıcılar ATRP'lerde kullanılan farklı tür başlatıcılara örnek olarak verilebilir.

1.1.3.2. Katalizörler

ATRP katalizörleri çözünebilen geçiş metali kompleksleridir. Cu [40, 41], Ru [42, 43], Ni [44], Fe [45], Ti [46], Rh [47], Te [48] ve Co [49] elementlerini içeren çeşitli katalizörler geliştirilmiştir. Bunlar arasında Cu ve Ni bazlı katalizörler yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bakır bazlı katalizörler için ligand olarak genellikle bipyridin ya da çok dişli aminler, diğer katalizörler için ise genellikle trifenilfosfin, PPh₃, kullanılmaktadır. Çok dişli aminlere örnek olarak N,N,N',N',N''-Pentametildietilentriamin, PMDETA, 1,1,4,7,10,10-Hekzametiltrietilentetramin, HMTETA, ve tris-2-piridilmetilamin, TPMA,

verilebilir (Şekil 1.8). Elektronik, sterik ve çözünürlük özelliklerine bağlı olarak kullanılan ligandın türü katalizörün aktivitesini ve polimerleşmenin kontrolünü etkilemektedir [16-18].



Şekil 1.8. ATRP’de kullanılan bazı ligandların yapıları

(a) bipyridin, (b) HMTETA, (c) PMDETA, (d) TPMA

Homojen ATRP katalizörlerinin diğer homojen katalizörler gibi, oluşturdukları ürünlerden uzaklaştırılmaları zordur. Genellikle katalizörler, ürünlerin renklenmesine ve hatta toksikleşmesine neden olacak şekilde polimerle birlikte çöküp polimer içerisinde katalizör kalıntıları olarak yer alırlar. Örneğin CuBr/bipyridin kalıntısı polimetilmetakrilatı, PMMA, ve polistireni, PS, koyu kahverengi, CuBr/alifatik amin ligand kompleksi ise ürünlerinin koyu yeşil renkte olmalarına neden olurlar. Bu nedenle hem estetik görünüm açısından hem de sağlık açısından birçok uygulamada katalizör kalıntılarının minimuma indirilmesi gerekmektedir.

Bir metal kompleksin etkin bir ATRP katalizörü olabilmesi için çeşitli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler, i. Merkez metalin bir elektron ile ayrılan en az iki yükseltgenme basamağı olmalıdır, ii. Merkez metali bir halojenüre ya da psödo halojenüre karşı yeterli ilgiye sahip olmalıdır, iii. Metal bir halojenürü ya da psödo halojenürü bağlamak üzere yükseltgendiğinde metal etrafındaki koordinasyon alanı genişleyebilmelidir, iv. Ligand ve halojen ya da psödo halojen metal ile güçlü kompleks oluşturabilmelidir [33].

1.1.3.3. Çözücüler

ATRP yöntemiyle gerçekleştirilen çeşitli polimerleşmelerde toluen [49], ksilen [50], anisol [51], dimetilformamid [52], dioksan [53] ve dimetilsülfoksit [54] gibi farklı çözücüler kullanılmıştır. Çözücü kullanımı özellikle oluşan polimerin kendi monomeri içinde çözünmediğinde tercih edilmektedir. ATRP yönteminde kullanılacak iyi bir çözücüde aranan özellikler, i. Zincir transfer tepkimeleri gerçekleşmeyecek şekilde zincir transfer katsayısı düşük olmalıdır, ii. Katalizörün etkinliğini azaltacak herhangi bir tepkimeye neden olmamalıdır. Diğer bir deyişle bakır destekli ATRP'lerde kullanılan fosfin ya da karboksilik asitler gibi katalizörü zehirlememelidir, iii. İstenmeyen yan tepkimelerin oluşumuna olanak sağlamamalıdır. Ayrıca, farklı çözücülerde katalizörün yapısının değişebileceği olasılığının da dikkate alınması gerekir [33].

1.1.3.4. Sıcaklık

ATRP yönteminde genellikle yüksek sıcaklıklar tercih edilmektedir. Sıcaklık arttıkça, i. k_p ve K_{ATRP} 'nin artmasıyla ATRP'nin polimerleşme hızı da artar, ii. Radikal büyümesinin radikal sonlanmasından daha büyük olan aktivasyon enerjisi nedeniyle, yüksek k_p/k_t oranlarına bağlı olarak molekül kütlesi daha iyi kontrol edilebilir, iii. Katalizörün çözünürlüğü artar [55, 56]. Ancak, yüksek sıcaklıklarda zincir transferi ve diğer yan tepkimeler belirgin bir şekilde artarken katalizör de bozunabilmektedir. Optimum sıcaklık genellikle monomer, katalizör ve istenilen molekül kütlesine bağlı olarak değişmektedir [33].

1.1.3.5. Yan Tepkimeler

ATRP yönteminde birçok tepkime atom transferi ile yarışmaktadır. İstenmeyen bu yan tepkimeler katalizörün performansını, polimerin molekül kütlesini ve zincir ucu fonksiyonelliğini etkiler [57, 58]. Yan tepkimelerin bazıları; i. Düşük katalizör derişimlerinde ya da asidik monomerlerde görüldüğüne benzer şekilde ligand değişim tepkimeleri nedeniyle aktivatör ve/veya deaktivatörün kaybı, ii. Protik çözücülerdeki tepkimelere benzer şekilde orantısız sonlanma ile ya da yüksek sıcaklıklardaki tepkimelere benzer şekilde organometalik maddelerin oluşumu ve bunu takip eden β -H koparılmasıyla aktivatörün kaybı, iii. Sudaki oluşumuna benzer şekilde halojen ayrışması ile deaktivatörün kaybı, iv. Büyüyen radikaller ve aktivatör ya da deaktivatör arasındaki elektron transfer tepkimeleri sonucu aktif radikallerin kaybıdır. Genellikle, uygun katalizör/monomer/çözücü

kombinasyonu ve uygun polimerleşme koşullarının kullanılması istenmeyen yan tepkimeleri en aza indirmek için yeterlidir [33].

1.2. Ağır Metal Kirliliği

Günümüzde dünya temiz içme suyu eksikliği nedeniyle su kriziyle karşı karşıyadır. Çeşitli endüstrilerin hızlı gelişimi ile çok miktarda atık su endüstriyel proseslerde üretilerek toprak ve su sistemlerine boşaltılmaktadır. Su kaynaklarındaki ağır metal kirleticilerin miktarı nüfusun ve endüstriyel faaliyetlerin artması nedeniyle giderek artmaktadır. Çevrede ağır metallerin varlığı, bu metallerin sağlığa zararlı özelliklerinden dolayı önemli bir endişeye neden olmaktadır. Ağır metal iyonları ciddi sağlık problemlerine neden olmalarının yanı sıra, bitkilere ve hayvanlara da zarar vermektedir. Su ve endüstriyel atık sulardaki ağır metallerin miktarı kabul edilebilir seviyelere düşürülmek zorundadır [59, 60]. Bu kirleticilerin uzaklaştırılması, atık suların arıtılması ile ilgili geçmiş yıllarda geliştirilen etkili teknolojiler ve çeşitli teknikler yüksek maliyet gerektirmektedir. Adsorpsiyonun su ve atık suların arıtımı için basit ve etkili bir teknik olduğu kabul edilir. Adsorpsiyon tekniğinin başarısı büyük oranda etkili adsorbanların geliştirilmesine bağlıdır [59]. Çeşitli ağır metallerin insan sağlığına olan etkileri Çizelge 1.1'de verilmiştir [60, 61].

Çizelge 1.1. İnsan sağlığı üzerinde ağır metallerin toksik etkileri

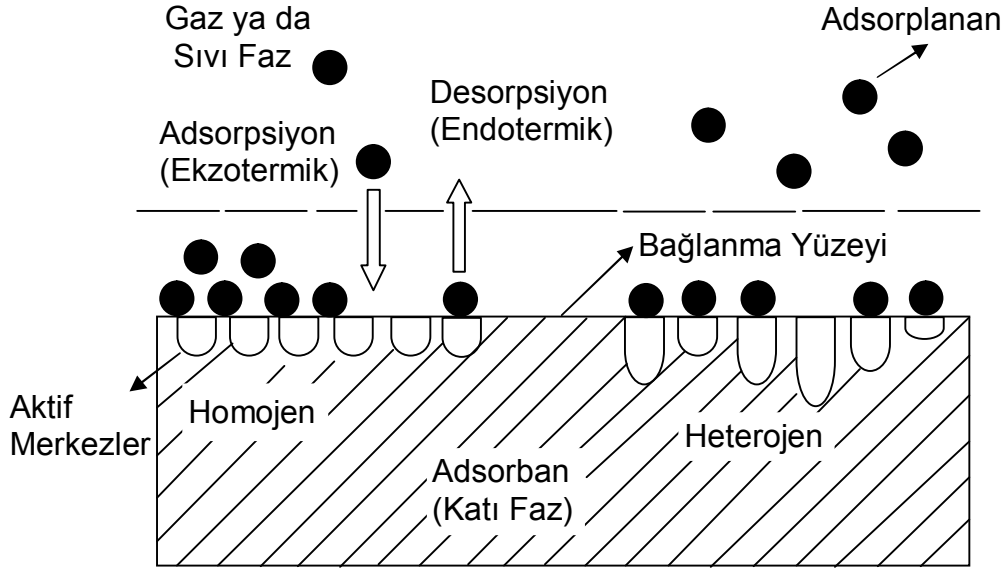
Metal	Toksik Etkileri
Kurşun	Anemi, beyin hasarı, iştahsızlık, keyifsizlik, zekâ azalması
Kadmiyum	Kanserojen, böbrek bozuklukları, akciğer yetmezliği, kemik lezyonları, kanser, hipertansiyon, Itai-Itai hastalığı, kilo kaybı
Krom	Kanserojen, mutajen, teratojenik, epigastrik ağrı ve bulantı, kusma, şiddetli ishal, akciğerde tümör oluşumu
Cıva	Nörolojik ve böbrek bozuklukları, akciğer fonksiyonları bozuklukları, deri, göz, kaslar için aşındırıcı, dermatit, böbrek hasarı
Arsenik	Gastrointestinal semptomlar, kardiyovasküler ve sinir sistemi fonksiyonları bozuklukları, kemik iliği depresyonu, hemoliz, hepatomegali, melanozis, polinöropati ve ensefalopati, karaciğer tümörü
Bakır	Üreme ve gelişimsel toksisite, ishal, nörotoksisite ve akut toksisite, baş dönmesi
Çinko	Metal dumanı ateşi hastalığına neden olma, gastrointestinal sıkıntı, mide bulantısı ve ishal
Nikel	Kronik bronşit, azalmış akciğer fonksiyonu, akciğer kanserine neden olma
Gümüş	Arjiri deri hastalığına ve böbrek sorunlarına neden olma

1.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz ya da sıvı fazda ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom ya da iyonların bir maddenin yüzeyine bağlandığı bir prosestir. Yüzeye bağlanan moleküllere adsorplanan, adsorplanan maddenin tutunduğu yüzeye adsorban denir. Moleküllerin bağlandığı bu proses adsorpsiyon, yüzeyden moleküllerin uzaklaştırılması ise desorpsiyon olarak adlandırılır. Genel olarak tanımlanan adsorpsiyon terimleri Şekil 1.9'da şematik olarak gösterilmiştir [62].

Adsorpsiyon fiziksel ya da kimyasal olabilir. Fiziksel adsorpsiyon van der Waals adsorpsiyonu, kimyasal adsorpsiyon ise kemisorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda yüzey etkileşimleri van der Waals kuvvetlerinin etkin olması nedeniyle zayıftır. Kimyasal adsorpsiyonda ise etkileşim kimyasal bağlanmaların gerçekleşmesi nedeniyle kuvvetlidir [63].

Bir molekül kimyasal olarak adsorplandığında elektronlar adsorplanan madde ve yüzey arasında paylaşılır. Adsorplanan maddenin elektronik yapısı önemli ölçüde değişir. Yüzeyin elektronik yapısı adsorplanan maddeye göre daha az değişikliğe uğrar. Fiziksel adsorpsiyon polarizasyon kuvvetleriyle (örneğin van der Waals) yönetilir. Fiziksel adsorpsiyonda yüzey adsorplanan madde ile elektronları paylaşmaz. Adsorplanan maddenin elektronik yapısı çok az oranda değişir. Adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğu adsorpsiyon enerjisine bakılarak belirlenebilir. Basit moleküller için kimyasal adsorpsiyonun enerjisi 20-100 kJ/mol, buna karşılık fiziksel adsorpsiyonun enerjisi 0-20 kJ/mol aralığındadır [64, 65].



Şekil 1.9. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik gösterimi

Adsorpsiyon işleminin avantajları ve dezavantajları olarak aşağıdaki maddeler verilebilir [1].

Avantajları;

- Kirleticileri uzaklaştırmada yüksek etkinlik göstermesi,
- Yüksek sıcaklıklarda uygulanabilmesi,
- Toksik organik bileşiklerin uzaklaştırılabilmesi,
- Kullanılan adsorbanların tekrar kullanımına olanak sağlaması,
- Basit uygulanabilme özelliğinin olması,
- Tam otomatik çalışan sistemlere uygulanabilmesi,
- Adsorbanların geniş bir çeşitlilikte kullanılabilirliği.

Dezavantajları;

- Adsorbanın bozunabilmesi ya da zamanla adsorplama kapasitesini kaybetmesi,
- Aşırı adsorban kullanımında partikül problemlerine neden olabilmesi,

- Yüksek etkinliğe sahip reçinelerin aktif kısımlarının geri dönüşümsüz olarak kapanabilmesi ve etkinliklerinin azalabilmesi,
- Uçucu organik bileşiklerin azaltılmasındaki yangın riski,
- Kullanılan adsorbanın yenilenebilmesi için yüksek maliyet gerektirmesi ya da imha edilmesi durumunda atık oluşturmasıdır.

Endüstriyel adsorbanlar genellikle 100 m²/g'dan daha büyük yüzey alanına sahip olup çok gözenekli ya da çok ince partiküllerden oluşurlar [5]. Adsorpsiyon kapasitesi yüzey gözenekliliği artırılarak güçlendirilebilmektedir. [63]. Aktif karbon, silika jel ve alümina, Al₂O₃, geniş yüzey alanlarından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılan adsorban maddelerdir [6].

1.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

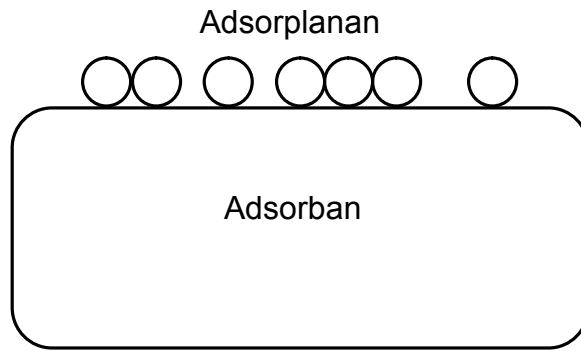
Adsorplanan madde miktarı adsorban ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorplanan madde miktarı, gaz adsorpsiyonunda sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden, birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine bağlıdır. Çözelti adsorpsiyonunda ise adsorplanan madde miktarı çözeltinin derişimine bağlıdır.

Adsorban miktarı, adsorplanan miktarı ve sıcaklık sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözülden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Gaz fazından ya da çözülden adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarı denel yoldan belirlenerek adsorpsiyon izotermi oluşturulur. Adsorpsiyon, adsorplanan madde ile çözülide kalan madde derişimi

arasında denge oluşuncaya kadar devam eder. Oluşan denge matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ile ifade edilmektedir.

1.2.2.1. Langmuir Modeli

Tek tabakalı adsorpsiyonun en önemli izotermelerinden biri Langmuir modelidir. Langmuir modeli dört önemli varsayım üzerine kurulmuştur. Bu varsayımlarda; adsorpsiyonun adsorban yüzeyinin belirli yerlerinde gerçekleştiği, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyini tek tabaka halinde kapladığı, adsorpsiyon enerjisinin adsorpsiyon süresince değişmediği ve yan yana adsorplanan moleküller arasındaki etkileşim kuvvetlerinin olmadığı kabul edilir [3]. Tek tabakalı adsorpsiyon modeli Şekil 1.10'da şematik olarak gösterilmiştir [64].



Şekil 1.10. Tek tabakalı adsorpsiyon

Gaz moleküllerinin birim katı yüzeyindeki yoğunlaşma ve buharlaşma kinetiği dikkate alınarak ilişki geliştirilebilir. Tek tabaka adsorplananla kaplanmış adsorban yüzeyinin oranı θ olsun. Bu durumda gaz moleküllerinin

yüzeyden buharlaşması θ 'ya, ya da $k_b\theta$ 'ya orantılı olur. Benzer şekilde boş kalan ya da adsorplananla kaplanmayan yüzeye bir gaz molekülünün yoğunlaşma hızı da $(1-\theta)$ 'ya ve molekülün yüzeye temas etme hızını belirleyen basınca, $k_yP(1-\theta)$ şeklinde bağlı olur. Denge, yoğunlaşma ve buharlaşma hızları eşitleneceğinden eşitlik 1.4 yazılabilir.

$$k_b = k_yP(1-\theta) \quad (1.4)$$

k_b ve k_y sırasıyla buharlaşma ve yoğunlaşma hız sabitleridir. Eşitlik 1.4 gaz molekülleri ile kaplanmış yüzeyin oranına göre düzenlendiğinde eşitlik 1.5 elde edilir.

$$\theta = \frac{k_yP}{k_b + k_yP} = \frac{bP}{1+bP} \quad (1.5)$$

Adsorpsiyon katsayısı, b , $b = \frac{k_y}{k_b}$ oranına eşit olup adsorpsiyon entalpisine eşitlik 1.6'da verildiği şekilde bağlıdır.

$$b = b_0 e^{-\Delta H/RT} \quad (1.6)$$

R , gaz sabiti, T , mutlak sıcaklık ve b_0 ise entropiye bağlı bir sabittir. Katı-sıvı sistemler için eşitlik 1.5 genellikle aşağıdaki şekilde yazılır.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.7)$$

q_e , birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarı, q_m , adsorban

merkezlerinin tamamına karşılık gelen katı faz derişimi ya da sınırlayıcı adsorpsiyon kapasitesi ve C_e , adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde derişimidir (denge derişimi). Eşitlik 1.7 parametrelerin belirlenmesi amacıyla deneysel verilerin uygulanabileceği çeşitli lineer eşitlikler halinde yazılabilir (Eşitlik 1.8-1.10).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.8)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m C_e} \quad (1.9)$$

$$q_e = q_m - \frac{q_e}{b C_e} \quad (1.10)$$

Verilen lineer eşitliklerin üçü de birbirine eşdeğer olup elde edilen verilerin aralığına ve dağılımına göre en iyi sonucu veren eşitliğin kullanımı tercih edilir.

1.2.2.2. Freundlich Modeli

Genel olarak sıvı fazlarda gerçekleştirilen adsorpsiyonlardan elde edilen adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeliyle eşitlik 1.11'e göre açıklanabileceğini bulunmuştur.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.11)$$

n , Freundlich adsorpsiyon şiddeti olup genellikle 1'den daha büyük bir

sabittir. n 'nin 1'e yaklaşması yüzeyin heterojenlik seviyesinin arttığını göstermektedir. Eşitlik 1.11'in her iki tarafının logaritması alınarak lineer Freundlich izotermi elde edilir (Eşitlik 1.12) [3].

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.12)$$

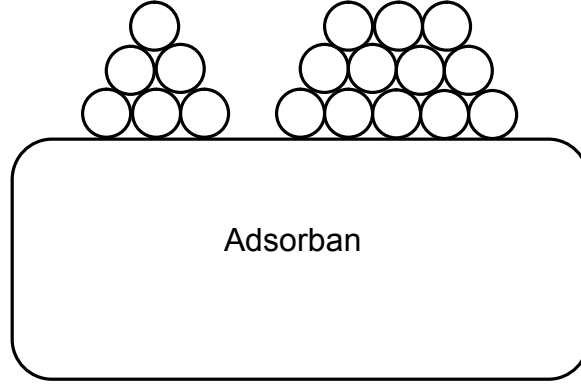
q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan metal iyonu miktarı (mg adsorplanan/g adsorban),

C_e : Çözeltinin denge metal iyonu derişimi (mg/L) ,

K_F : Freundlich adsorpsiyon sabiti (adsorpsiyon kapasitesini gösterir) .

1.2.2.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Modeli

Çok tabakalı adsorpsiyon temel olarak tek tabakalı adsorpsiyondan farklıdır. Adsorplanan/yüzey etkileşimleri tek tabakalı adsorpsiyonu kontrol ederken adsorplanan/adsorplanan etkileşimleri çok tabakalı adsorpsiyonu kontrol eder. BET modeli her bir tabakada eşit adsorplanma olduğunu ancak, diğer bir tabakanın adsorplamaya başlaması için bir önceki tabakanın tamamen dolmasının gerekmediğini kabul eder. Brunauer, Emmett ve Teller 1948 yılında ilk çok tabakalı adsorpsiyon izotermi türetmişlerdir (Eşitlik 1.13). Çok tabakalı adsorpsiyon modeli Şekil 1.11'de şematik olarak gösterilmiştir [64].



Şekil 1.11. Çok tabakalı adsorpsiyon

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_e - C_o) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C_e}{C_o} \right) \right]} \quad (1.13)$$

Lineer BET eşitliği ise eşitlik 1.14'de verildiği şekilde gösterilir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) q_e} = \frac{1}{Bq_m} + \left(\frac{B-1}{Bq_m} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (1.14)$$

C_s , çözünenin doymuş çözelti derişimini (çözünürlük sınırı) ve B , adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabitlerdir.

1.2.2.4. Temkin Modeli

Temkin, adsorpsiyon sırasında adsorban ve adsorplanan etkileşimleri nedeniyle adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azalabileceğini varsayarak bir model türetmiştir [64].

Temkin izotermi gösteren ifade eşitlik 1.15'te verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad (1.15)$$

b_T , Adsorpsiyon ısı ile ilgili Temkin izotermi sabiti, $J \cdot mol^{-1}$, K_T , maksimum bağlama enerjisine karşılık gelen denge sabiti, $L \cdot g^{-1}$, R , gaz sabiti ve T , mutlak sıcaklıktır.

1.2.2.5. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich, D-R, izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorplama işlemlerini açıklamada kullanılır. D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir [66].

Lineer Dubinin-Radushkevich modeli eşitlik 1.16'da verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \epsilon^2 \quad (1.16)$$

K_{DR} , porozite faktörü, $mol^2 \cdot J^{-2}$, q_m , polimer yüzeyinin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi, $mg \cdot g^{-1}$ ve ϵ , eşitlik 1.17'de gösterildiği şekilde denge derişimi ile ilişkilendirilebilen bir değişken olup Polonyi potansiyeli olarak adlandırmaktadır, $J \cdot mol^{-1}$.

$$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (1.17)$$

Adsorpsiyon ortalama serbest enerjisinde, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, oluşacak değişim eşitlik 1.18'e göre hesaplanabilir.

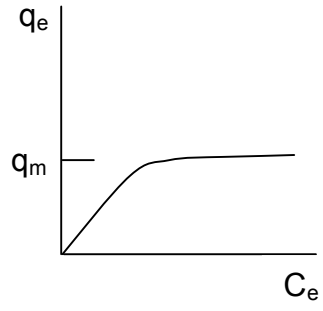
$$E=(2K_{DR})^{-\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

Enerjinin $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'den küçük olması durumunda adsorpsiyon fiziksel etkileşmeler ile, enerji değeri $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'den daha büyük olduğunda ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanmaktadır. $8-16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ değerleri arasında ise genel olarak adsorpsiyonun iyon değişimi ile gerçekleştiği işaret edilmektedir.

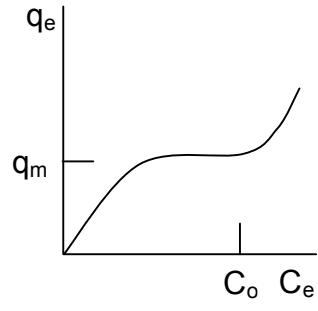
1.2.3. Adsorpsiyon İzotermlerinin Uygulanması

Adsorpsiyon verileri çoğunlukla katı ile dengede olan çözelti fazındaki iyon derişiminin fonksiyonu olarak, bir katı tarafından adsorplanan iyon miktarının grafiksel çizimi ile oluşturulan adsorpsiyon izoterm modelleriyle gösterilir. İzoterm eğrisinin şekli adsorban-adsorplanan etkileşimi hakkında bilgi verir [2].

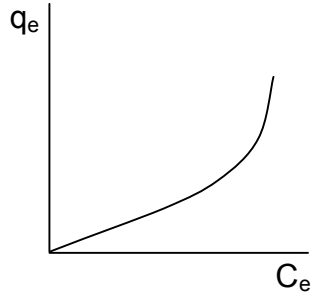
Farklı adsorpsiyon izotermlerinin davranış biçimleri Şekil 1.12'de verilmiştir. Şekil 1.13'de farklı izoterm parametrelerini elde etmek için uygulanan grafik yöntemleri gösterilmektedir.



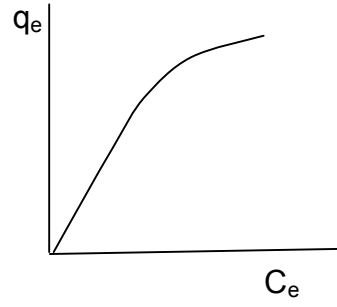
a) Langmuir



b) BET

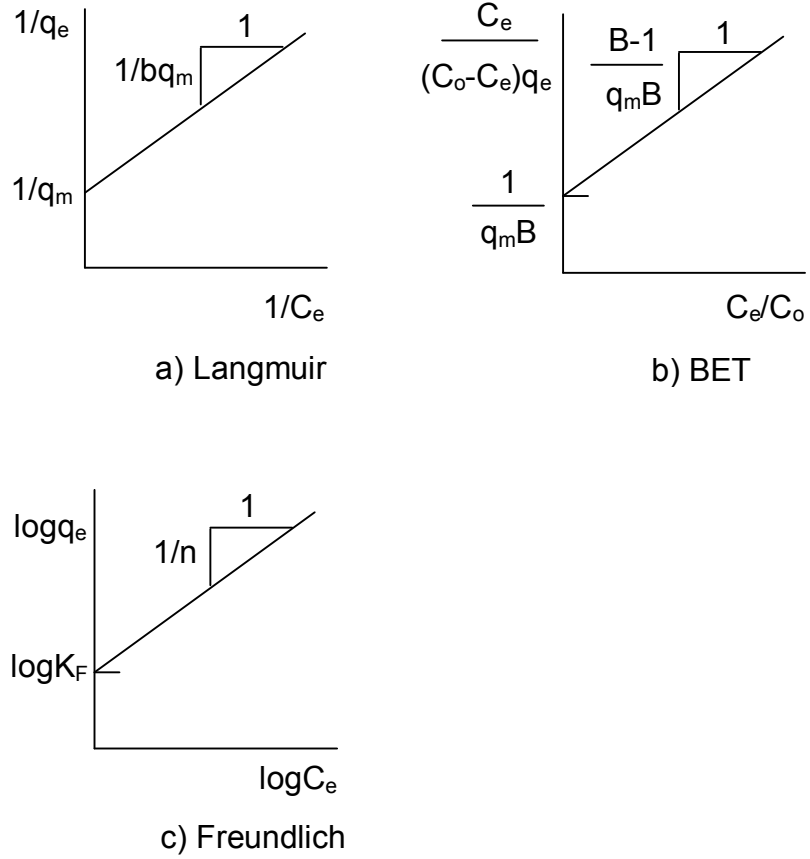


c) Freundlich $1/n > 1$



d) Freundlich $1/n < 1$

Şekil 1.12. İzoterm modellerinin q_e - C_e eğrileri.



Şekil 1.13. İzoterm sabitlerinin grafiksel belirlenmesi.

1.2.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG , daima negatiftir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı fazda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale gelmelerinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, ΔS , de daima eksi işaretlidir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.19)$$

Eşitlik 1.19'a göre adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif olması entalpi değişiminin de daima negatif olmasını getirmekte ve adsorpsiyon olayının ekzotermik bir işlem olduğunu göstermektedir [65].

1.2.5. Adsorpsiyon Hızları

Çözünenlerin çözültiden gözenekli bir adsorban tarafından adsorplanması, kütlenin birbirini takip eden üç basamakta taşındığı bir işlemle gerçekleşir. İlk basamak çözünenin çözülti içerisindeki taşınımıdır. Bu hareket genellikle çözültinin karıştırılmasından dolayı hızlıdır. İkinci basamak, "film taşınımı" ise, çözünenin hipotetik bir filmin ya da hidrodinamik bir sınır tabakanın içerisine difüzenmesini içerir. Üçüncü basamakta, adsorbanın dış yüzeyine az miktarda çözünen tutunurken diğerleri adsorban gözeneginden içeri girip gözenek duvarları boyunca içerideki aktif adsorpsiyon merkezine ya da merkezlerine doğru difüzenirler (partikül taşınımı). Çözünenin, partikül içi yüzeylere adsorpsiyonunun genellikle çok hızlı gerçekleştiği ve toplam adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu kabul edilir. Gözenekli bir adsorbanın çözültiden yaptığı adsorpsiyonun hızına önemli derecede etki eden faktörler çözünenin film ve partikül içi taşınımıdır. Her iki hareket de sırayla gerçekleştiğinden yavaş olan basamak adsorpsiyonun hız belirleyici basamağıdır [67].

1.2.6. Adsorbanlar

Gözenekli yapıların geliştirilmesi, tasarım ve üretimindeki ilerlemeler, yeni teknolojilerin gelişimine katkı sağlamıştır. İnorganik, organik ve inorganik-organik kompozit maddelerden oluşabilen gözenekli yapılar, sıvı ve gaz moleküller ile katı tanecikleri tutabilme özellikleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik öneme sahiptirler. Bununla birlikte ayarlanabilir gözenek boyutu ve atom, iyon ve moleküllerle etkileşebilen gözenekli yüzeylerin oluşturulması araştırmalarda önem kazanmıştır [68].

Farklı kökenli ve moleküler boyutlu zararlı bileşiklerin hızlı ve etkili adsorpsiyonu insan ve çevrenin korunması için önemlidir. Adsorbanların yapısal özellikleri farklı uygulamalarda kullanılmaları için olanak sağlarken bu özellikler adsorplanan maddelere göre de farklılıklar gösterebilmektedir [69].

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlar mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlar mezogözenek ve 50 nm'den büyük olanlar ise makrogözenek olarak isimlendirilir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözeneklerin büyüklük dağılımına ise adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı adı verilir. Bir katının adsorplama gücü bu katının yapısının yanı sıra özgül yüzey alanına, özgül gözenek hacmine ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Metaller ve plastikler dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm

katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. En yaygın olarak kullanılan adsorbanlar aktif karbon, linyit, kok, aktiveştirilmiş alüminyum oksit, adsorban reçineler, zeolitler, polimerler, silika jel ve sodyum-alüminyum silikatlarıdır [65].

1.2.6.1. Polimerik Adsorbanlar

Kimyasal atık sulardaki kirliliklerin polimerik adsorbanlarla adsorpsiyonu yöntemi, kullanılmış adsorbanın rejenere edilebilmesi ve kimyasal atığın geri kazanımı nedeniyle düşük maliyetli potansiyel bir teknolojik yöntem olarak kabul edilmektedir [67, 70]. Çeşitli reaktif polimerler su yumuşatmada, endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, değerli metallerin kazanılmasında, ayrıştırılmasında ve saflaştırılmasında yaygın bir şekilde adsorban olarak kullanılmaktadır [6].

Farklı yöntemlerle elde edilebilen polimerik adsorbanların üstünlükleri şunlardır;

- Kimyasal olarak kararlı polimerlerin kullanılabilirliği,
- Fonksiyonel grupların miktarını denetleme kolaylığı,
- Metal adsorpsiyonunu artırıcı etkisi olan adsorplanan metale özgü birçok fonksiyonel grubun birlikte kullanılabilmesi,
- Metali hızlı ve seçici bir şekilde adsorplayabilmeleri,
- Yeterli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları,
- Adsorpsiyon ortamına karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık göstermeleri,

- Desorplama işlemlerinde kullanılan asitler ve bazlar gibi kimyasal maddelere karşı olan yüksek kararlılıkları ve
- Yenilenebilir olabilmeleridir.

Polimerik adsorbanlar ile ağır metal iyonlarının giderilmesinde oluşabilecek iki olası tutunma mekanizması vardır. Bu mekanizmalar; i. Katyon ya da anyon iyonları ile doyurulmuş adsorbanda katyon ya da anyonun metal iyonları ile yer değiştirmesi ya da kompleks oluşturması ve ii. Adsorbandaki fonksiyonel grupların metal iyonları ile şelat ya da kompleks yapı oluşturmasıdır. Bu işlemlerin her biri ayrı ayrı oluşabildiği gibi her ikisi birden de farklı oranlarda gerçekleşebilmektedir. Fonksiyonel grup atomları halka şelat oluşturabilen O, N ve S gibi hetero atomlardan oluşmaktadır. Bu gruplar polimere sentez sırasında ya da daha sonra çeşitli modifikasyon yöntemleri ile eklenebilirler. Bu şekilde fonksiyonlandırılmış polimerik matriks belirli koşullarda metal iyonları ile halka şelat oluşturabilmekte ve polimerik adsorban metal iyonlarınca zenginleşebilmektedir.

Rivas ve arkadaşları [71] poli(akrilamid-ko-metakrilik asit) reçinesini radikalik polimerleşme yöntemi ile sentezlemişler ve elde ettikleri polimerik reçineyi Cd(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II), Al(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Adsorpsiyona pH, metal iyonu derişimi, adsorpsiyon süresi ve sıcaklık gibi parametreleri inceleyerek optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitelerini pH 5'de Al(III), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III) için sırasıyla 6.7, 63.7, 11.8, 7.9, 9.8 mg/g ve pH 2'de Hg(II) için 63.7 mg/g olarak bildirmişlerdir. Ayrıca, aynı koşullarda Pb(II), Hg(II) ve Al(III) içeren bir karışımda reçinenin Hg(II) iyonlarına karşı

daha yüksek seçicilik gösterdiğini de bildirilmişlerdir.

Arslan ve arkadaşları poli(4-vinil piridin) küreleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda Cr(VI) iyonunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında denge adsorpsiyonuna 60 dakikada ulaşıldığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 86.7 mg/g olduğunu bildirmişlerdir [72].

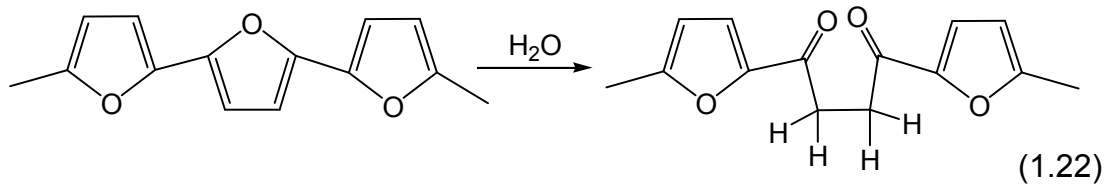
Kesenci ve arkadaşları poli(etilen glikol dimetakrilat-ko-akrilamid) reçinesi üzerine sulu çözeltiden Cr(VI) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunu kesikli proses yöntemi ile farklı pH ve sıcaklıklarda çalışmışlardır. Adsorpsiyon kapasiteleri Cr(VI) ve Cd(II) için sırasıyla 38 mg/g ve 56 mg/g olarak bulmuşlardır [73].

Laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen çalışmalarda cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran'ın, DHMF, SnCl₄ ile 1,4-dioksan içerisinde polimerleştirilmesinden elde edilen poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın, pDHMF, çeşitli ağır metal iyonlarını adsorpladığı ve adsorplama kapasitesinin çeşitli modifikasyonlarla artırılabilirdiği bulunmuştur [74]. Farklı pH'lı çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda maksimum adsorpsiyonların Cd(II) için pH 5.5'te ve Cr(VI) için 1.5'te gerçekleştiği ve maksimum denge adsorpsiyonuna her iki iyon için de 100 dakikada ulaşıldığı bulunmuştur. NaOH, CS₂ ve POCl₃ ile yapılan modifikasyonların Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının maksimum denge adsorpsiyonlarında 1.5-2.5 kat artış sağladığı gözlenmiştir. Her iki adsorpsiyonun da ikinci dereceden bir adsorpsiyon kinetiği izlediği ve adsorpsiyonun Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine daha iyi uyduğu bulunmuştur.

1.2.7. Furan ve Furan Türevlerinin Polimerleşmesi

Furan ve türevlerinin polimerleşme çalışmaları yaklaşık otuz yıl öncesine dayanmaktadır. Furan ve türevleri yenilenebilir doğal kaynaklardan olan şekerlerden elde edilmektedir. Bu amaçla mısır koçanı, şeker kamışı, pirinç ve yulaf kabukları kullanılmaktadır. Furanların doğal kaynaklardan elde edilebilir olmaları, araştırmacıların bu maddelere olan ilgisini artırmıştır. Furan ve türevleriyle çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların birçoğu patentlidir [75, 76]. Furan polimerleşmesi ile ilgili yapılan ilk çalışmalar furanın katyonik olarak kompleks konjuge oligomerlerden oluşan siyah çözünmeyen ürünlere dönüşebildiğini göstermiştir [77].

Furanın elektrokimyasal olarak polimerleştirildiği farklı bir çalışmada polifuranın özellikle yükseltgenmiş halde kararsız olduğunu ve nükleofillerle halka açılımı tepkimesi verebildiği belirtilmiştir. Spektroskopik bulgulara dayanarak su molekülü ile pozitif α -karbon atomu arasındaki nükleofilik tepkime sonucu eşitlik 1.22'de verilen yapının oluştuğu ileriye sürülmüştür [78]. Benzer karbonil grupları oluşumunun DHMF'ın elektrokimyasal polimerleşmesinde de görüldüğü bildirilmiştir [79].

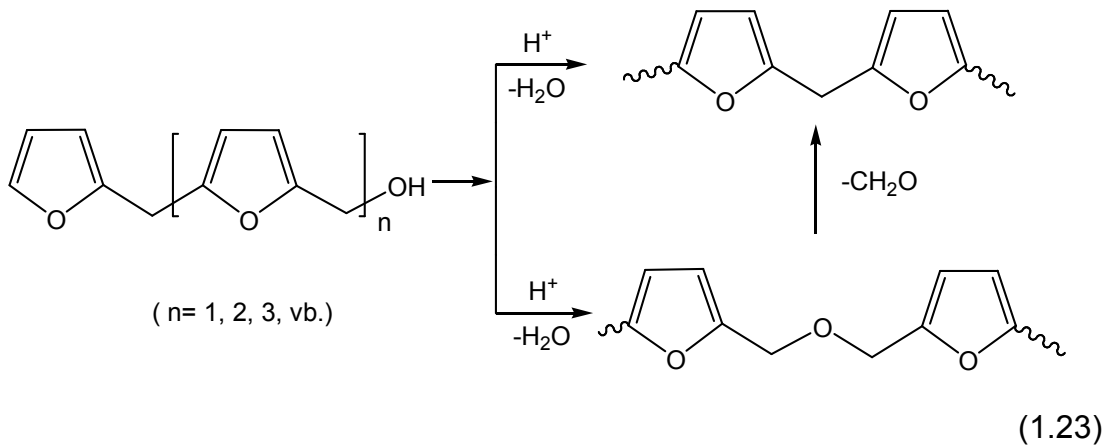


DHMF'ın dioksan içerisinde SnCl_4 ile polimerleştirilmesinden elde edilen ve hiçbir organik çözücünde çözünmeyen bir ürün olan pDHMF'ın FT-IR spektroskopisi analizleri de polimerleşme esnasında halka açılımının

gerçekleştiğini ve polimerin yapısında C=O, O–H ve –C(O)–OH gruplarının oluştuğunu göstermiştir. PDHMF ile yapılan adsorpsiyonlarda çözelti pH'sında gözlenen düşüşün de reçinenin asit grupları içerdiği bulgusunu desteklediği bildirilmiştir [74, 80].

Literatürde furfurilaminin polimerleşmesine ait herhangi bir çalışmaya rastlanmamış olmasına karşın furfuril alkolün malonik asit [81], maleik anhidrit [82, 83], p-toluen sülfonik asit [84], HNO₃ [85], ZnCl₂ [86] ve I₂ [87] gibi çeşitli başlatıcılar ile katyonik olarak polimerleştirildiği bildirilmiştir.

Furfuril alkol asidik ortamda polimerleştirildiğinde, asitin kuvvetine, sıcaklığa ve çözücüye bağlı olmaksızın bir değişime uğradığı ve siyah çapraz bağlı bir polimer oluşturduğu bildirilmiştir [76]. Bu karmaşık tepkimelerin ilk basamağı –OH gurubuyla furan halkasının kondenzasyon tepkimesi ya da başka bir –OH ile tepkime vermesi olarak açıklanmıştır.

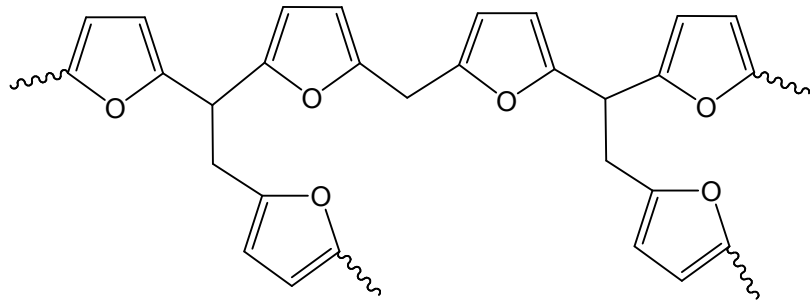


Eşitlik 1.23'de görüldüğü gibi asit katalizörlü kondenzasyon polimerleşmesinde metilen ya da dimetilen oksit geçişli lineer oligomerler elde edilmekte ve kuvvetli asit içeren ortamlarda dimetilen oksit köprülü yapı formaldehit kaybederek metilen geçişli yapıya dönüşmektedir [76].

Choura ve arkadaşları furfuril alkolün çapraz bağlanmasını açıklamak için Lewis asitleri ile farklı tepkime şartlarında polimerleşmelerini incelemişler ve dallanma ve renk oluşumuna neden olan tepkimelerden furan halkasına bağlı karbon üzerindeki hareketli hidrojen atomlarının sorumlu olduğunu bildirmişlerdir [88].

Gonzalez ve arkadaşları furfuril alkolü trifloroasetik asit ile polimerleştirmişlerdir. Polimerik ürünlerin metilen gruplarıyla ya da dimetilen eter gruplarıyla birbirlerine bağlandıklarını ve her iki durumda da yüksek oranda dallanmanın olduğunu bildirmişlerdir [89].

Principe ve arkadaşları metilen klorür içerisinde furfuril alkolü p-toluen sülfonik asit ile polimerleştirmişlerdir. Polimerik ürünlerin dimetilen eter bağları içermemesi için asitin derişimini artırmışlar ve polimerleşmede çapraz bağlanma olmadan önce elde edilen çözünür polimerin en yüksek M_n değerini $(2-2.2) \times 10^3$ g/mol olarak bulduklarını bildirmişlerdir. Ayrıca çözünür polimer örneklerinde dallanmış yapıların bulunduğunu da bildirmişlerdir (Eşitlik 1.24) [84].



(1.24)

1.3. Çalışmanın Amacı

Çalışmada furfuril alkol ve furfurilaminin literatürde bulunmayan atom transfer radikal polimerleşmesi, ATRP, yöntemi ile polimerleştirilmeleri ve elde edilen poli(furfuril alkol) ve poli(furfurilamin) örneklerinin karakterize edilmeleri amaçlanmıştır. Bu amaçla polimerlerin molekül kütlelerinin kriyoskopi yöntemiyle belirlenmesi, yapısal analizlerinin elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve enerji dağılım spektroskopileri ile, yüzey özelliklerinin elektron mikroskobu, SEM, ve BET yüzey alanı analizleri ile ve termal özelliklerinin DSC analizleri ile belirlenmesi planlanmıştır.

Karakterize edilen poli(furfuril alkol) ve poli(furfurilamin) polimerlerinin bazı metal iyonlarını adsorplama özelliklerinin belirlenmesi ve bu polimerlere farklı fonksiyonel gruplar kazandırılarak adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasının araştırılması da çalışma planı içerisinde düşünülmüştür. Çalışmada ayrıca adsorpsiyon kinetiğinin ve adsorpsiyon ısılarının incelenmesi, adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması ve adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi de amaçlanmıştır. Bunların yanı sıra poli(furfuril alkol) ve poli(furfurilamin)'in adsorpsiyon kapasitelerini artırmak amacıyla modifiye edilmeleri ve modifiye reçinelerin karakterizasyonları yapıldıktan sonra çeşitli metal iyonu adsorpsiyonlarında kullanılıp adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi de çalışmanın amaçlarından birini oluşturmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasallar

%97 saflıktaki furfural alkol ve %98 saflıktaki furfurilamin Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmıştır.

ATRP deneylerinde ligand olarak kullanılan analitik saflıktaki N,N,N',N'',N''-pentametildietiltriamin, PMDETA, başlatıcı olarak kullanılan analitik saflıktaki benzil bromür ve katalizör oluşturmak amacıyla kullanılan analitik saflıktaki bakır(I) klorür Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Radikalik başlatıcı olarak kullanılan dikünil peroksit, DCP, Aldrich firmasından, benzoil peroksit, BPO, Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Kriyoskopi ölçümlerinde kullanılan teknik saflıktaki naftalin iki kez süblimleştirilerek saflaştırıldıktan sonra donma noktası alçalması ölçümlerinde kullanılmıştır.

Polimerleşmelerde çözücü olarak kullanılan asetonitril, toluen, benzen, ksilen ve diklorometan Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır. Teknik saflıkta alınan aseton distillenerek saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır.

Elde edilen polimerlerin modifikasyonlarında kullanılan GC saflığındaki karbon disülfür, CS₂, benzoil klorür, BzCl, ve analitik saflıktaki NaOH Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Stok metal iyonu çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan analitik saflıktaki $K_2Cr_2O_7$, $Pb(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ Merck A.G., $AgNO_3$ ise Fluka firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan analitik saflıktaki potasyum hidrojen ftalat, $KC_8H_5O_4$, potasyum dihidrojen fosfat, KH_2PO_4 ve sodyum asetat Carlo Erba, asetik asit ve KCl Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

Desorpsiyon deneylerinde kullanılan analitik saflıktaki EDTA, HCl ve HNO_3 Merck A.G. firmasından alınmış ve alındıkları saflıkta kullanılmışlardır.

2.2. Poli(furfuril Alkol)'ün Sentezi

Poli(furfuril alkol), pFAI, geçiş metal halojenürü olarak CuCl, ligand olarak PMDETA, başlatıcı olarak benzil bromür ve çözücü olarak asetonitril kullanılarak ATRP yöntemi ile sentezlenmiştir. 0.0198 g (2×10^{-4} mol) CuCl ve 0.042 mL (2×10^{-4} mol) PMDETA alındıktan sonra üzerine farklı miktarlarda (2.0, 2.5, 3.0, 5.0 ve 10.0 mL, minimum %50, maksimum %83, V/V) asetonitril ilave edilmiş ve katalizörün oluşumu ve çözünmesi için 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra çözünmeyen katı kısım süzülerek alınmış, kurutulmuş ve alınan ve bulunan CuCl miktarları arasındaki farktan, CuCl'ün 0.0160 gramının (1.6×10^{-4} mol) çözündüğü belirlenmiştir. Elde edilen homojen katalizör çözeltisi üzerine 2 mL (0.023 mol) furfuril alkol ve 0.024 mL (2×10^{-4} mol) benzil bromür ilave edilerek polimerleşme çözeltisi hazırlanmış ve bir geri soğutucu altında, $110^\circ C$ sıcaklıkta polimerleşmeler gerçekleştirilmiştir. Belirlenen polimerleşme süreleri sonunda (0.5, 1.0, 2.0,

3.0 ve 5.0 saat) oluşan polimerler polimerleşme çözeltilerinden bol miktarda saf su ilavesiyle çöktürülerek alınmış ve vakum etüvünde kurutulmuştur. Çözücü miktarı 2.5 mL (%55 V/V)'in altında alınarak gerçekleştirilen polimerleşmeler sonucunda bilinen yaygın çözücülerde çözünmeyen çapraz bağlı poli(furfuril alkol) elde edilmiştir. Çözünmeyen çapraz bağlı poli(furfuril alkol), polimerleşme ortamından spatülle kazınarak alındıktan sonra bir havan içinde öğütülmüş ve önce bol miktarda distile su, daha sonra aseton ile yıkanarak vakum etüvünde kurutulmuştur. N₂ gazı altında tekrar edilen polimerleşmelerin verimlerinde ise aynı koşullarda havaya açık yapılan polimerleşmelere göre herhangi bir değişim görülmemiştir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda N₂ ortamı kullanılmamıştır.

2.3. Poli(furfurilamin)'in Sentezi

Poli(furfurilamin), pFA, geçiş metal halojenürü olarak CuCl, ligand olarak PMDETA ve başlatıcı olarak benzil bromür kullanılarak ATRP yöntemi ile sentezlenmiştir. 2×10^{-4} mol (0.0198 g) CuCl ve 2×10^{-4} mol (0.042 mL) PMDETA alındıktan sonra üzerilerine 0.023 mol (2 mL) furfurilamin ilave edilip katalizörün oluşumu ve çözünmesi için 30 dakika beklenmiştir. Daha sonra çözeltilerden çözünmeyen katı kısım süzülerek ayrılmış, kurutulmuş ve alınan CuCl'ün yaklaşık 1.6×10^{-4} molünün (0.0160 g) çözüldüğü belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörün monomer içerisinde çözünmesinden dolayı pFA sentezinde çözücü kullanılmamıştır. Süzülerek alınan katalizör ve monomer karışımından oluşan homojen çözelti polimerleşme kabına alınmış ve polimerleşme kabına başlatıcı olarak 2×10^{-4} mol (0.024 mL) benzil bromür

ilave edilerek polimerleşme çözeltisi hazırlanmıştır. Polimerleşmeler, bir geri soğutucu altında 120°C'da gerçekleştirilmiştir. Belirlenen polimerleşme süreleri sonunda (0.5, 1.0, 2.0, 3.0 ve 5.0 saat) oluşan polimerler polimerleşme çözeltisinden bol miktarda saf su ilavesiyle çöktürülerek alınmış ve vakum etüvünde kurutulmuştur. Elde edilen poli(furfurilamin) örneklerinin birçok çözücüde (benzen, aseton, DMSO vb.) çözünür olduğu görülmüştür. N₂ gazı altında tekrar edilen polimerleşmelerin verimlerinde ise aynı koşullarda havaya açık yapılan polimerleşmelere göre herhangi bir değişim görülmemiştir. Bu nedenle pFA sentezleri havaya açık olarak gerçekleştirilmiştir.

2.4. Sayı Ortalama Molekül Kütlesinin, M_n, Belirlenmesi

Elde edilen pFAI ve pFA örneklerinin sayı ortalama molekül kütleleri, M_n, kriyoskopi yöntemiyle belirlenmiştir [90]. Ölçümlerde çözünür polimer örnekleri kullanılmıştır. Ölçümler, örneklerin benzen çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Kriyoskopi sabitinin, K_f, belirlenmesinde süblimleştirilerek saflaştırılan naftalinin standart benzen çözeltileri kullanılmıştır.

Kriyoskopi hücresi olarak vakumlanmış ceketli bir hücre kullanılmıştır. Soğutma, kriyoskopi hücresinin mekanik olarak karıştırılan ve sıcaklığı 0°C'a ayarlanmış olan bir sabit sıcaklık banyosuna daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çözelti sıcaklığındaki düşüş ve çözeltilerin donma sıcaklıkları bir Beckman termometresi ile izlenerek belirlenmiştir. Çözeltilerde aşırı soğuma ve kristalizasyonu takip eden sıcaklık yükselmesi gözlenmiştir.

Çözeltilerin eritilip yeniden dondurulması ile tekrarlanabilen sonuçlar elde edilmiştir.

2.5. Poli(furfuril alkol)'ün CS₂ İle Modifikasyonu

Poli(furfuril alkol), polimer zincirleri üzerindeki fonksiyonel grupların miktarlarının artırılması ve zincir üzerine farklı fonksiyonel gruplar kazandırılarak adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla CS₂ ile modifiye edilmiştir. Modifikasyonlarda 110°C'da, [FAI]_o: [AN]_o: [CuCl]_o: [PMDETA]_o: [Benzil Bromür]_o=569:957:4:5:4 oranları ile 2.5 saat sürdürülen polimerleşmelerden elde edilen çapraz bağlı pFAI kullanılmıştır. Modifikasyon yaklaşık 5 g pFAI üzerine 100 mL 5.0 M NaOH ilave edilip karışımın oda sıcaklığında 5 saat süreyle karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Belirlenen süre sonunda NaOH çözeltisinin yaklaşık 2/3'ü dekantasyonla uzaklaştırılmış ve CS₂ ile NaOH'in verebileceği şiddetli tepkimeyi önlemek amacıyla karışım buz-su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra geri soğutucu altında soğuk karışıma yavaş yavaş CS₂ fazlası (20 mL) ilave edilmiştir. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılan karışım, 2-3 saat buz-su banyosunda bekletildikten sonra sıcaklığı kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına çıkartılmıştır. CS₂ ile NaOH arasında gözle görülebilen tepkime oluşumu yavaşladığında tepkimenin tamamlanması amacıyla karışım 40°C'a ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletilmiştir. Karışım bir gece de oda sıcaklığında bekletildikten sonra elde edilen ürün, CS₂/pFAI, çözelti dekante edilerek ayrılmış, bol su ile yıkandıktan sonra birkaç kez de asetonla

yıkanmış ve vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutulduktan sonra vakum desikatöründe saklanmıştır.

2.6. Poli(furfurilamin)'in Benzoil Klorür İle Modifikasyonu

Poli(furfurilamin), polimer zincirleri üzerindeki fonksiyonel grupların miktarlarının artırılması ve zincir üzerine farklı fonksiyonel gruplar kazandırılarak adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla benzoil klorür, BzCl, ile modifiye edilmiştir. Modifikasyonlarda 120°C'da [FA]_o:[CuCl]_o:[PMDETA]_o:[Benzil Bromür]_o=540:4:5:4 oranlarında alınan ve 4 saat süre ile gerçekleştirilen polimerleşmelerden elde edilen ve sayı ortalama molekül kütlesi, M_n, 5671 g/mol olan pFA kullanılmıştır. Modifikasyon yaklaşık 3 gram pFA'nın 50 mL diklorometan içerisinde çözünmesi ve üzerine yaklaşık 2 gram NaOH ve yavaş yavaş benzoil klorür fazlası (15 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında 40°C'da 40 saat karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Modifikasyonlar sonunda elde edilen diklorometan içerisindeki BzCl/pFA çözeltisi üzerine bol miktarda su eklenerek tepkimeye girmemiş NaOH fazlası ve oluşan NaCl karışımdan ekstraksiyonla uzaklaştırılmıştır. Diklorometan içindeki polimer çözeltisi su fazından ayrılarak ksilen ile çöktürülmüş ve vakum etüvünde kurutulduktan sonra vakum desikatöründe saklanmıştır.

2.7. UV-VIS Spektrofotometresi Ölçümleri

Poli(furfurilamin)'e bağlanmış benzoil klorür miktarı UV-Vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir [91]. Ölçümlerde Shimadzu 1800 model

UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır. Polimer zincirlerine bağlanmış BzCl miktarını bulmak amacıyla BzCl'ün bilinen derişimlerde diklorometan çözeltileri hazırlanmıştır. BzCl için maksimum absorbans değeri, λ_{max} , 247 nm olarak belirlenmiştir. Bu dalga boyunda derişim-absorbans kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve poli(furfurilamin)'e bağlanmış BzCl miktarı oluşturulan kalibrasyon eğrilerinden hesaplanmıştır.

2.8. Polimerlerin Yapısal ve Termal Analizleri

Sentezlenen ve modifiye edilen polimerlerin elementel analizleri Elementar Analysensysteme GmbH varioMICRO CHNS cihazı ile yapılmıştır.

Reçinelerin yüzey özellikleri SEM analizleri ile belirlenmiştir. Altın kaplanmış polimer örneklerinin yüzey analizleri JSM 5600 model taramalı elektron mikroskobu, SEM, ile ve polimerin yapısında bulunan elementlerin analizleri ise IXRF, EDS2000 mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Reçinelerin FT-IR spektrumları KBr diskler kullanılarak Jasco, FT-IR 480 Plus model FT-IR spektrofotometresi ile alınmıştır.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları örneklerin aseton- d_6 ve DMSO- d_6 çözeltileri ile Bruker Instrument-NMR (DPX-400) spektrofotometresi ile alınmıştır.

Polimerlerin termal özellikleri DSC analizleri ile belirlenmiştir. DSC ölçümleri $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ artışla ve azot atmosferi altında Perkin Elmer Instruments, Sapphire DSC diferansiyel taramalı kalorimetresi ile gerçekleştirilmiştir.

2.9. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında çapraz bağlı, organik çözücülerde çözünmeyen poli(furfuril alkol) ve bazı organik çözücülerde çözünebilen, M_n 'i 5671 g/mol olan poli(furfurilamin) örnekleri kullanılmıştır.

Sentezlenen çapraz bağlı poli(furfuril alkol) örnekleri bir havan içerisinde dövülerek partikülleri küçültüldükten sonra 2000 mL'lik bir behere alınmış ve düşük molekül kütleli çapraz bağlanmamış ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla bol miktarda saf asetonla, asetonun renklenmesi bitinceye kadar defalarca yıkanmıştır. Elde edilen koyu kahve renkli ve hiçbir yaygın organik çözücüde çözünmeyen polimerik ürün suda çözünebilen başlatıcı ve katalizör gibi kısımların uzaklaştırılması amacıyla bol su ile de yıkanmıştır. Reçinelerin yıkanmasında iki kez distillenmiş su kullanılmıştır. Su ile yıkama işlemi, yıkama suyunun pH'sı, suyun pH'sı olan 6.3-6.5 değerleri arasına gelinceye kadar tekrarlanmıştır. Suyun ve kalan çözünebilir ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla birkaç kez daha asetonla yıkanan polimerik ürün, pFAI, oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve kullanılmak üzere vakum desikatöründe saklanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan poli(furfurilamin) ($M_n=6544$ g/mol), [FA]_o/[CuCl]_o/[PMDETA]_o/[Benzil Bromür]_o=540/4/5/4 oranında alınan ve 5.5 saat süre ile 120°C'da gerçekleştirilen polimerleşmeler sonucunda elde edilmiştir. Elde edilen poli(furfurilamin) bir havan içerisinde dövülerek partikülleri küçültüldükten sonra suda çözünebilen başlatıcı ve katalizör gibi kısımların uzaklaştırılması amacıyla bol su ile yıkanmıştır. Reçinenin yıkanmasında iki kez distillenmiş su kullanılmış ve yıkama işlemine yıkama

suyunun pH'sı 6.3-6.5 değerlerine gelinceye kadar tekrarlanarak devam edilmiştir. Elde edilen poli(furfurilamin), pFA, oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve kullanılmak üzere vakum desikatöründe saklanmıştır.

Kesikli (batch) yöntemle gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda pFAI ve pFA miktarları yaklaşık 0.1 g, modifiye polimerler ile gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda ise reçinelerin artan adsorplama kapasiteleri nedeniyle yaklaşık 0.05 g olarak alınmıştır. Adsorpsiyonlar, çalışılan her iyon için maksimum adsorpsiyonun gözlendiği çözelti pH'larında gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyonlar, istenilen metal iyonu derişimini sağlayacak şekilde stok çözeltilerden belirli miktarda alındıktan sonra çözelti bir miktar su ile seyreltilmiş ve üzerine 2 mL tampon çözelti eklendikten sonra hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Adsorpsiyonlar oda sıcaklığında, belirli miktar reçinenin üzerine 10 mL metal iyonu çözeltisinin ilave edilmesiyle başlatılmış ve adsorpsiyon süresince çözeltiler çalkalanarak karıştırılmıştır (120 devir/dakika).

Belirlenen adsorpsiyon süreleri sonunda reçine çözeltiden süratle süzülerek uzaklaştırılmış ve çözeltide kalan adsorplanmamış iyon miktarı GBC marka 933AA model alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi, AAS, ile belirlenmiştir. Sonuçlar üç ölçümün ortalaması olarak alınmıştır. Şüpheli görülen ve sonuçlar arasından rastgele seçilen bazı ölçümler, deney tekrarı yapılarak adsorpsiyon değerleri yeniden ölçülmüş ve elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği kontrol edilmiştir. Adsorplanan iyon miktarı eşitlik 2.1'e göre hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

q_e , adsorplanan iyon miktarı, mg M^{n+} /g adsorban, C_o , alınan metal iyonu çözeltisinin derişimi, mg/L, C_e , adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonu denge derişimi, mg/L, V , alınan metal iyonu çözeltisinin hacmi, L ve m , gram cinsinden kullanılan adsorban miktarıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde çözelti pH'sını ayarlama da kullanılan tampon çözeltiler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

2.10. Cd(II), Ag(I), Pb(II) ve Cr(VI) Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyonlarda kullanılan standart çözeltiler 1000 mg/L derişimli Cd(II), Ag(I), Pb(II) ve Cr(VI) stok çözeltilerinden hazırlanmıştır. Cd(II) stok çözeltisinin hazırlanmasında $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Ag(I) stok çözeltisinin hazırlanmasında $AgNO_3$, Pb(II) stok çözeltisinin hazırlanmasında $Pb(NO_3)_2$ ve Cr(VI) stok çözeltisinin hazırlanmasında ise $K_2Cr_2O_7$ kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında iki kez distillenmiş su kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Tampon Çözeltiler

pH	Tampon	Hazırlanışı ($V_{\text{toplam}}=100$ mL)
1.0	KCl/HCl	25 mL 0.2 M KCl + 67 mL 0.2 M HCl
1.5	KCl/HCl	25 mL 0.2 M KCl + 20.7 mL 0.2 M HCl
2.0	KCl/HCl	25 mL 0.2 M KCl + 6.5 mL 0.2 M HCl
2.5	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 38.8 mL 0.1 M HCl
3.0	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 22.3 mL 0.1 M HCl
3.5	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 8.2 mL 0.1 M HCl
4.0	$C_8H_5KO_4$ /HCl	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 0.1 mL 0.1 M HCl
4.5	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 8.7 mL 0.1 M NaOH
4.5	NaAc/HAc	36.5 mL 0.1 M NaAc + 63.5 mL 0.1 M HAc
5.0	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 22.6 mL 0.1 M NaOH
5.0	NaAc/HAc	64.3 mL 0.1 M NaAc + 35.7 mL 0.1 M HAc
5.5	$C_8H_5KO_4$ /NaOH	50 mL 0.1 M $C_8H_5KO_4$ + 36.6 mL 0.1 M NaOH
5.5	NaAc/HAc	85.2 mL 0.1 M NaAc + 14.8 mL 0.1 M HAc
6.0	KH_2PO_4 /NaOH	50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 5.6 mL 0.1 M NaOH
6.5	KH_2PO_4 /NaOH	50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 13.9 mL 0.1 M NaOH
7.0	KH_2PO_4 /NaOH	50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 29.1 mL 0.1 M NaOH
7.5	KH_2PO_4 /NaOH	50 mL 0.1 M KH_2PO_4 + 41.1 mL 0.1 M NaOH

$C_8H_5KO_4$: Potasyum hidrojenfталat

KH_2PO_4 : Potasyum dihidrojenfosfat

NaAc : Sodyum asetat

HAc : Asetik asit

2.11. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışmaları da kesikli yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işlemleri çalkalamalı karıştırıcıda adsorpsiyon sonrası metal iyonu adsorplamış reçinelerin farklı sürelerde desorpsiyon çözeltileriyle karıştırılmaları ile gerçekleştirilmiştir. Bu karışımlardan süzülerek alınan çözeltilerden adsorplanan iyon miktarları ölçülmüştür. Cd(II), Pb(II), Cr(VI) ve Ag(I) iyonlarının desorpsiyon işlemlerinde 0.1 M ve 1.0 M HCl(aq), 0.5 M HNO₃(aq) ve 0.1 M EDTA(aq) çözeltileri kullanılmıştır.

Metal iyonunun çözeltiliye desorplanmış miktarının ölçülmesi ile gerçekleştirilen analizlerde tekrarlanabilir sonuç eldesi çok düşük kalmıştır. Bu nedenle, tekrarlanabilir sonuç eldesi yüksek olan farklı bir yöntem geliştirilip uygulanmıştır. Bu yöntemde, adsorpsiyon sonrası polimerin çözeltiden ayrılırken yapılan süzme ve yıkama işleminde kaybedilen polimer miktarı dikkate alınmıştır. Bu amaçla, yapılan her adsorpsiyon sonrası polimer bol su ile yıkayıp kurutulduktan sonra tartılmış ve bulunan polimer miktarına göre takip eden adsorpsiyonlarda [mg metal iyonu/g polimer] oranı, ilk yapılan adsorpsiyonda kullanılan orana eşit olacak şekilde alınmıştır. Ayrıca bu yöntemde, desorpsiyon sonrası elde edilen çözeltinin metal iyonu miktarının ölçülmesi yerine, polimerin takip eden adsorpsiyondaki adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesi tercih edilmiştir. Tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinden elde edilen çözeltilerin derişimleri AAS ölçümleri ile belirlenmiştir.

2.12. Atomik Absorpsiyon Analizleri

Adsorpsiyonlardan elde edilen çözeltilerin Cd(II), Pb(II), Cr(VI) ve Ag(I) iyonları derişimlerinin belirlenmesinde GBC marka 933AA model alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, AAS, kullanılmıştır. Atomlaşma ortamı olarak hava/asetilen alevi kullanılmış ve gaz karışımın akış hızı 0.5 L/dakika olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar en az üç ölçümün ortalaması olarak alınmıştır.

Her ölçüm öncesi cihaz standart çözeltiler ile kalibre edilmiştir. Adsorpsiyonlar sonunda cihazın kalibrasyon aralığının dışında kalan çözeltilerin derişimleri, çözeltiler seyreltikten sonra ölçülmüş ve çözelti derişimleri yapılan seyreltmeler dikkate alınarak hesaplanmıştır. pFAI, pFA ve modifiye edilmiş reçinelerin adsorplama özelliklerinin çalışıldığı elementler için kullanılan ölçüm koşulları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Çalışılan elementlerin AAS ölçüm koşulları

	Cd	Cr	Ag	Pb
Çalışılan dalga boyu, nm	228.8	359.3	328.1	217.0
Optimize edilen dalga boyu, nm	228.8	359.3	328.1	217.0
Lamba akımı, mA	3.0	6.0	4.0	4.0
Yarı genişliği, nm	0.5	0.2	0.5	1.0

2.13. Kalibrasyon Eğrilerinin Hazırlanması

AAS yöntemi ile gerçekleştirilen analizlerde analiz sonuçları, analizi yapılacak element için seçilen dalga boyu değeri ile birlikte verilir. Analizi yapılacak element için bilinen derişimlerde standart çözeltiler ile kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Standart kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbans arasındaki lineer ilişkinin sağlandığı bölgede Cd(II) için 228.8 nm dalga boyunda, 0.0-1.8 mg/L arası derişimlerde (0.2, 0.4, 0.7, 1.0, 1.4, 1.8 mg/L); Ag(I) için 328.1 nm dalga boyunda, 0.9-4.5 mg/L arası derişimlerde (0.9, 1.8, 2.7, 3.6, 4.5 mg/L); Pb(II) için 217.0 nm dalga boyunda, 0.2-20 mg/L arası derişimlerde (2.0, 6.0, 10.0, 14.0, 18.0 mg/L) ve Cr(VI) için 359.3 nm dalga boyunda, 4.0-20.0 mg/L arası derişimlerde olacak şekilde (4.0, 8.0, 12.0, 16.0, 20.0 mg/L) stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında, lineer korelasyonu 0.995'den daha düşük olan eğrilerin ölçümleri tekrarlanmış ve gerektiğinde standart çözeltiler yeniden hazırlanmıştır.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Furfuril Alkolün Optimum ATRP Koşullarının Belirlenmesi

Furfuril alkolün ATRP denemeleri başlatıcı olarak benzil bromür, katalizör olarak CuCl/PMDETA ve çözücü olarak asetonitril kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerleşmeler öncesinde belirlenen miktarlarda CuCl ve PMDETA alınarak üzerine çözücü ilave edilmiş, katalizörün oluşması ve çözünmesi için 30 dakika beklenmiştir. Daha sonra çözünmeyen kısım çözücüden süzülerek ayrılmış ve çözelti polimerleşme kabına alınmıştır. Polimerleşme kabına alınan katalizör çözeltisi üzerine hesaplanan miktarlarda furfuril alkol ve benzil bromür ilave edilerek polimerleşme çözeltisi hazırlanmıştır. Polimerleşmeler, bir geri soğutucu altında, belirlenen sürelerde gerçekleştirilmiştir. Furfuril alkol ile 120 dakika süre ile 90°C ve 100°C'da gerçekleştirilen denemelerden polimerik ürün oluşumu görülmemiştir. Polimerleşme sıcaklığı 110°C'a çıkarıldığında ise, koyu kahve renkli polimerik bir ürünün oluştuğu görülmüştür. Tekrarlanan denemelerden elde edilen benzer sonuçlara göre polimerleşme sıcaklığı 110°C olarak belirlenmiştir. ATRP'lerde çözücü etkisinin belirlenmesi amacıyla asetonitrilin yanı sıra ksilen, benzen ve toluen de kullanılmıştır (Çizelge 3.1). Ksilen ve benzenin çözücü olarak kullanıldığı ATRP'lerde polimer oluşumu gözlenmezken toluen ile gerçekleştirilen polimerleşmelerden düşük verimler elde edilmiştir (%8-9). Bu nedenle furfuril alkolün ATRP çalışmalarında çözücü olarak asetonitrilin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 3.1. Furfuril Alkolün ATRP'sine çözücü etkisi

Çözücü	Toluen	Ksilen	Asetonitril	Benzen
% Polimer Verimi	8.66	-	38.78	-

[Çözücü]:[Furfuril alkol]:[CuCl]:[PMDETA]:[Benzil Bromür]=532:126:4:4:3

T=110°C, t=120 dakika

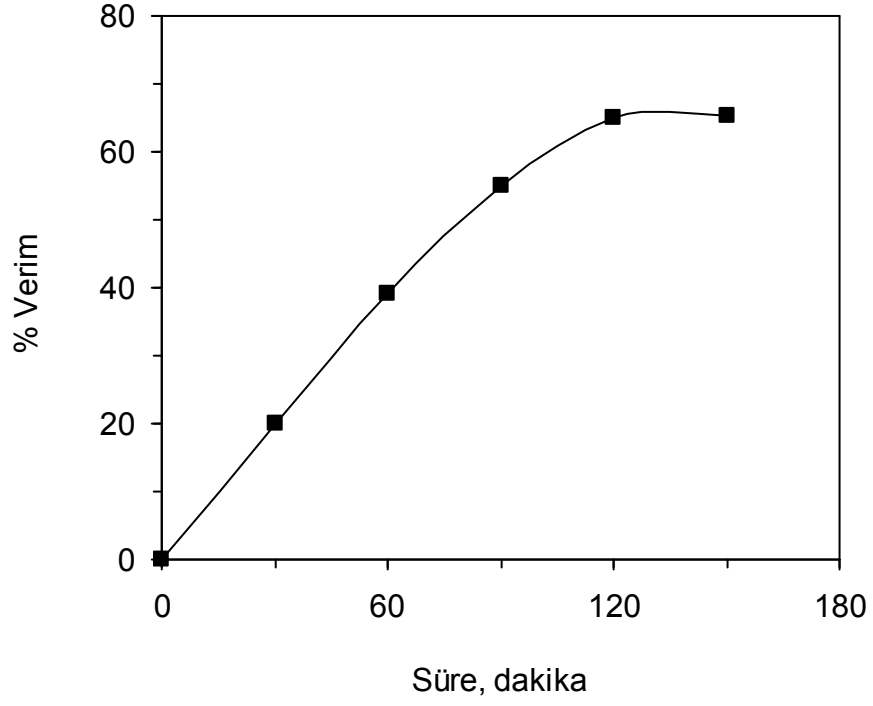
Çözelti ortamında oluşan kahve renkli polimer polimerleşme çözeltilerinden bol miktarda saf su ilavesiyle çöktürülerek alınmış ve vakum etüvünde kurutulmuştur. Çözücü miktarı 10.64 M (%55 V/V)'ın altında alınarak gerçekleştirilen polimerleşmelerde polimerleşme kabının dibinde katılarak kalan ve bilinen yaygın çözücülerde çözünmeyen yüksek verimli (%95-97) poli(furfuril alkol) elde edilmiştir. Elde edilen çözünmeyen pFAI, polimerleşme ortamından spatül ile kazınarak alındıktan sonra havanla dövülerek partikül büyüklüğü küçültülmüş, önce bol miktarda distile su ve daha sonra aseton ile yıkanarak vakum etüvünde kurutulmuş ve metal iyonu adsorpsiyonlarında kullanılmıştır. Polimerleşme öncesinde, ATRP'de kullanılacak bileşenleri karıştırıp 30 dakika beklenmesi ile hazırlanan katalizör çözeltisini süzmeden heterojen karışım ile 120 dakika ve 110°C'da gerçekleştirilen furfuril alkol ATRP'lerinde de yüksek verimlerde (%90-92) çözünmeyen polimerik ürün olduğu görülmüştür. Kullanılan çözücü miktarının furfuril alkolün ATRP'sine etkisini belirlemek için farklı asetonitril miktarlarında polimerleşmeler gerçekleştirilmiş ve çözücü miktarı arttıkça verimin azaldığı görülmüştür. Çözücü miktarı 10.64 M (%55 V/V)'ın altında alınarak yapılan çalışmalarda verimin arttığı (%95-97) ancak polimerin yaygın hiçbir çözücüde çözünmemeye başladığı görülmüştür. Bu nedenle furfuril

alkolün ATRP'leri çözünür ürünün en yüksek verimde elde edildiği, $[\text{CH}_3\text{CN}]:[\text{FAI}]:[\text{CuCl}]:[\text{PMDETA}]:[\text{Benzil Bromür}]$ oranları 532:126:4:4:3 olan ve %55 çözücü içeren çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir.

FAI (2mL, 2.28 M) ATRP yöntemi ile karşılaştırmaları amacıyla geleneksel radikalik başlatıcılar [DCP (5×10^{-3} M) ve BPO (5×10^{-3} M)] ile de polimerleştirilmeye çalışılmıştır. Çözücü olarak asetonitril (V=8 mL) ve toluen (V=8 mL) kullanılan ve 100, 110 ve 120°C'da 5 saat süre ile gerçekleştirilen denemelerden herhangi bir polimerik ürün oluşumu gözlenmemiştir.

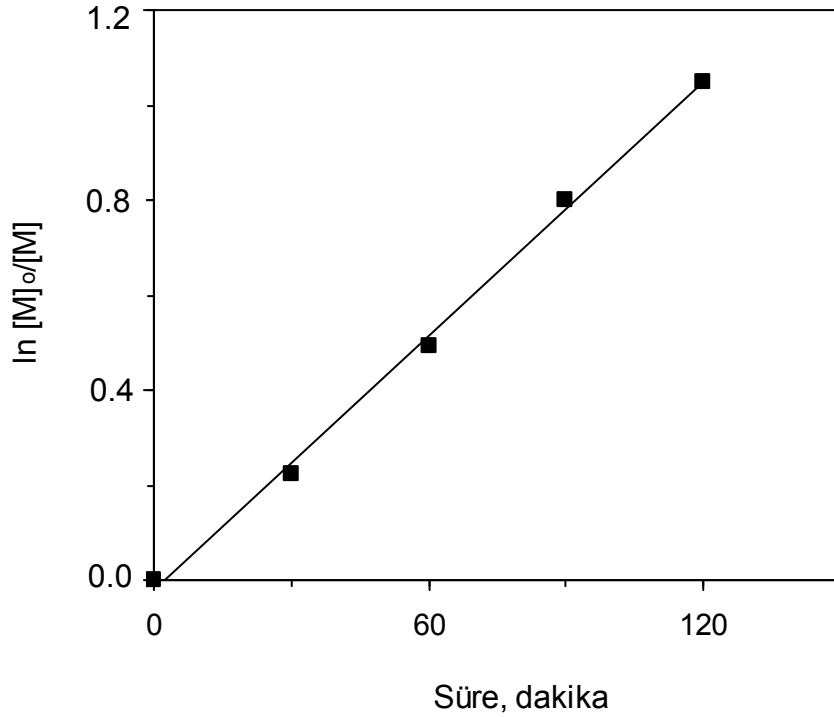
3.2. ATRP Süresinin Poli(furfuril alkol) Verimine Etkisi

Furfuril alkolün ATRP'si 0.04 M CuCl, 0.04 M PMDETA, 5.06 M furfuril alkol, 0.03 M benzil bromür ve 10.64 M (%55 V/V) asetonitril ile farklı sürelerde gerçekleştirilmiş ve polimerleşme süresinin pFAI oluşumuna etkisi incelenmiştir. pFAI veriminin süre ile değişimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Polimer veriminin 120 dakikaya kadar arttığı ve bu süreden sonra fazla bir değişim göstermediği görülmüştür. 120 dakika sonunda ise ulaşılan en yüksek verimin %65 olduğu görülmüştür. Polimerleşme veriminin 120 dakikadan sonra değişmemesi artan viskozite nedeniyle sonlanma tepkimelerinin polimerleşmeyi durduracak kadar artmış olabileceğini düşündürmüştür. Furfuril alkolün polimerizasyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla polimer dönüşümünden elde edilen veriler hız eşitliklerine uygulanmıştır. Bu amaçla oluşturulan $\ln[M]_0/[M] - t$ grafiğinden elde edilen lineer eğri, furfuril alkolün ATRP'sinin kontrollü radikal polimerizasyonuna uygun olacak şekilde birinci dereceden tepkime kinetiğine sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 3.2) [92, 93].



Şekil 3.1. Poli(furfuril alkol) veriminin süre ile değişimi,

[FAI]_o: [AN]_o: [CuCl]_o: [PMDETA]_o: [Benzil Bromür]_o = 126:266:4:4:3,
T = 110°C

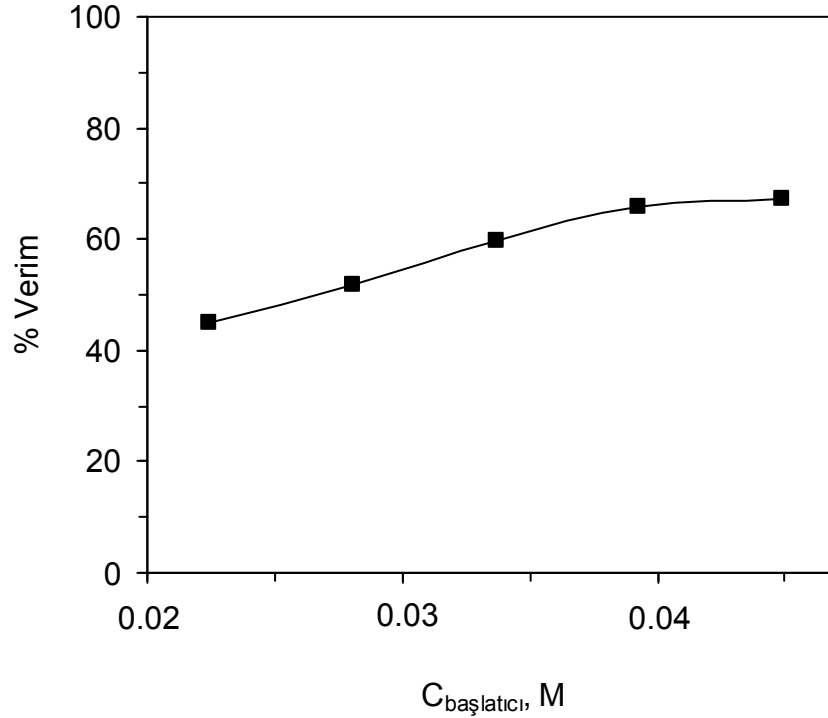


Şekil 3.2. Poli(furfuril alkol) oluşumunun ln[M]_o/[M] - t grafiği

[FAI]_o/[AN]_o/[CuCl]_o/[PMDETA]_o/[Benzil Bromür]_o = 126:266:4:4:3,
T = 110°C, Tepkime hız sabiti = 0.0089 dakika⁻¹

3.3. Poli(furfuril Alkol) Veriminin Başlatıcı Miktarı İle Değişimi

Furfuril alkolün polimerleşme verimine başlatıcı miktarının etkisi, farklı miktarlarda alınan benzil bromür ve 5.06 M FAI, 0.04 M CuCl, 0.04 M PMDETA, 10.64 M (%55 V/V) asetonitril olarak alınan ATRP bileşenleri ile 120 dakika süre ile 110°C'da gerçekleştirilmiştir. Polimer veriminin 0.022-0.040 M başlatıcı derişimi arasında doğrusal olarak arttığı ve bu derişimden sonra değişmediği görülmüştür. Gerçekleştirilen ATRP'lerde en yüksek verim %67 olmak üzere 0.044 M benzil bromür ile gerçekleştirilen polimerleşmelerden elde edilmiştir (Şekil 3.3). 0.022 M'dan daha düşük benzil bromür derişimlerinde ise polimer oluşumu görülmemiştir.



Şekil 3.3. Poli(furfuril alkol) veriminin başlatıcı miktarı ile değişimi

[FAI]_o: [AN]_o: [CuCl]_o: [PMDETA]_o = 126:266:1:1,

t=120 dakika, T=110°C

3.4. Furfurilaminin Optimum ATRP Koşullarının Belirlenmesi

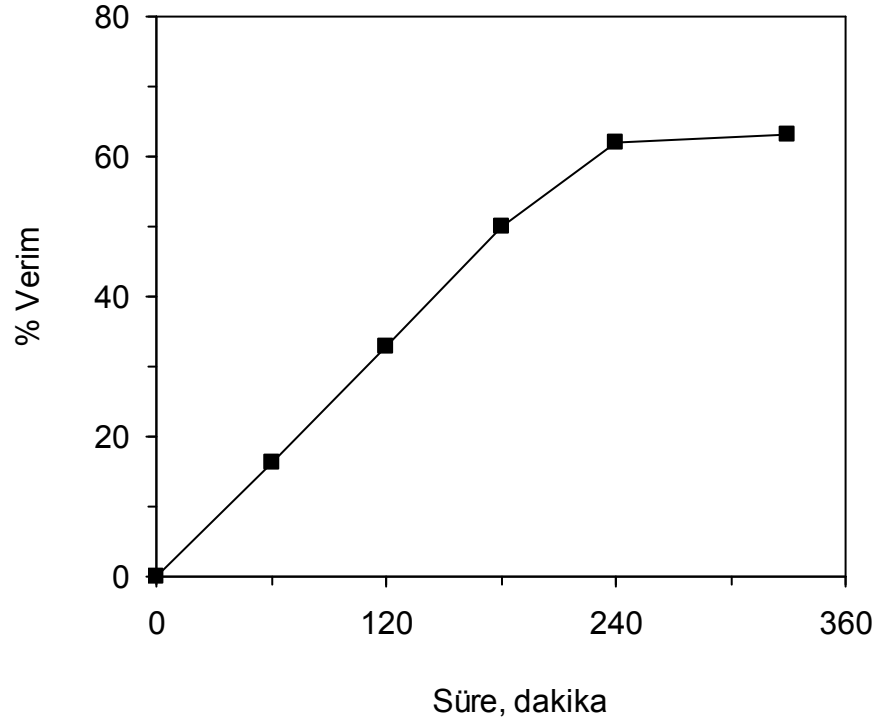
Furfurilaminin ATRP çalışmaları, furfural alkole benzer şekilde, başlatıcı olarak benzil bromür ve katalizör olarak CuCl/PMDETA kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerleşmeler öncesinde belirlenen miktarlarda CuCl ve PMDETA alınarak üzerine belirlenen miktarda furfurilamin ilave edilmiş, katalizörün oluşması ve çözünmesi için 30 dakika beklenmiştir. Daha sonra çözünmeyen kısım çözüldüğüden süzülerek ayrılmış ve çözelti polimerleşme kabına alınmıştır. Polimerleşme kabına alınan katalizör çözeltisi üzerine hesaplanan miktarlarda benzil bromür ilave edilerek polimerleşme çözeltisi hazırlanmıştır. Polimerleşmeler, bir geri soğutucu altında belirlenen sürelerde gerçekleştirilmiştir. Furfural alkolün ATRP'sinin aksine, furfurilaminle 100 ve 110°C'da polimer oluşumu görülmezken, polimerleşme sıcaklığı 120°C'a çıkarıldığında koyu kahve renkli polimerik bir ürünün oluştuğu görülmüştür. Tekrarlanan çalışmalardan elde edilen benzer sonuçlardan dolayı polimerleşme sıcaklığı 120°C olarak belirlenmiştir. Furfurilaminin ATRP'sine çözücü etkisi furfural alkolde çalışılan çözücülerle (toluen, asetonitril, benzen ve ksilen) çalışılmış ancak çalışılan çözücülerin hiçbiri ile polimerleşme elde edilememiştir. Çözücü kullanmadan gerçekleştirilen polimerleşmelerde ise kahve renkli polimerik bir ürün elde edilmiştir. Çözelti ortamında oluşan kahve renkli polimer polimerleşme çözeltisinden bol miktarda saf su ilavesiyle çöktürülerek alınmış ve vakum etüvünde kurutulmuştur. Polimerleşme öncesinde, ATRP'de kullanılacak bileşenleri karıştırıp 30 dakika beklenmesi ile hazırlanan katalizör çözeltisini süzmeden heterojen karışım ile 240 dakika ve 120°C'da gerçekleştirilen furfurilamin ATRP'lerinde de yüksek verimlerde

(%80-90) çözünmeyen polimerik ürün oluştuğu görülmüştür. Çözünebilir olarak elde edilen ürünlerde ise en yüksek verim çözücü kullanmadan gerçekleştirilen ATRP'lerden elde edilmiştir. FA (2mL, 2.28 M) ATRP yöntemi ile karşılaştırmak amacıyla geleneksel radikalik başlatıcılar [DCP, 5×10^{-3} M ve BPO, 5×10^{-3} M] ile de polimerleştirilmeye çalışılmıştır. Çözücü olarak asetonitril (8 mL) ve toluen (8 mL) kullanılan ve 100, 110 ve 120°C'da 5 saat süre ile denenen tepkimelerden polimerik ürün elde edilememiştir.

3.5. ATRP Süresinin Poli(furfurilamin) Verimine Etkisi

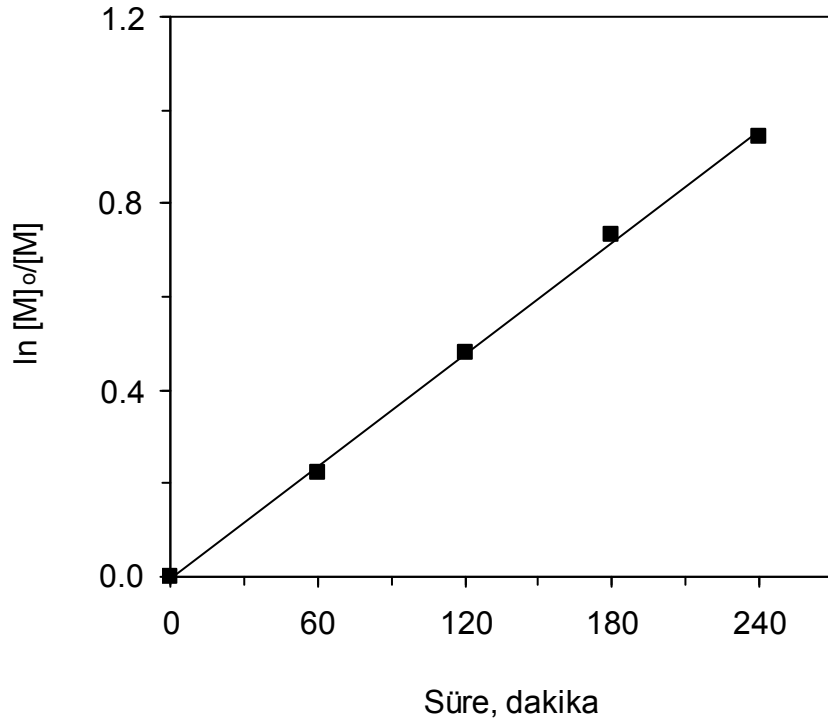
0.08 M CuCl, 0.10 M PMDETA, 10.83 M FA ve 0.08 M benzil bromür bileşen derişimleri ile farklı sürelerde furfurilaminin ATRP'si çalışılmıştır. Polimer veriminin 240 dakikaya kadar olan süre içinde doğrusal olarak arttığı ve 240 dakikadan sonra fazla bir değişim göstermediği görülmüştür (Şekil 3.4). Yapılan çalışmalarda en yüksek verim 240 dakika sonunda %63 olarak elde edilmiştir. 240 dakikadan sonra polimer veriminin değişmemesi, furfuril alkolün ATRP'sine benzer şekilde, polimerleşme çözeltisinin artan viskozitesi nedeniyle sonlanma tepkimelerinin polimerleşmeyi durduracak kadar artmış olabileceğini düşündürmüştür.

Poli(furfurilamin)'in de polimerizasyon kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla polimer dönüşümünden elde edilen veriler hız eşitliklerine uygulanmış ve elde edilen lineer $\ln[M]_0/[M] - t$ eğrisi, furfurilaminin de ATRP'sinin kontrollü radikal polimerizasyonuna uygun bir şekilde birinci dereceden polimerleşme kinetiğine sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 3.5) [92, 93].



Şekil 3.4. Poli(furfurilamin) veriminin süre ile değişimi

[FA]₀: [CuCl]₀: [PMDETA]₀: [Benzil Bromür]₀ = 540:4:5:4; T = 120°C



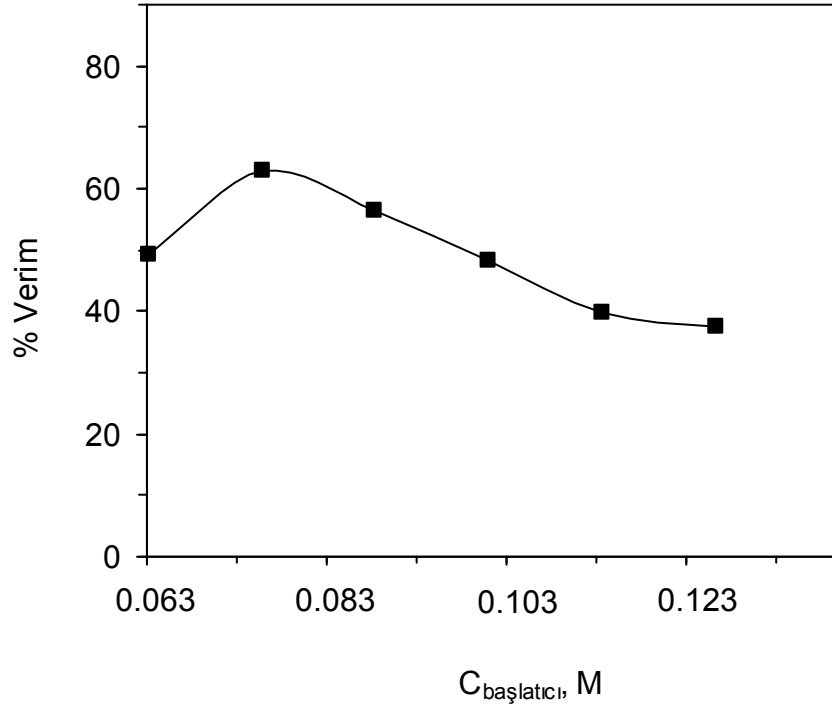
Şekil 3.5. Poli(furfurilamin) oluşumunun ln[M]₀/[M] - t grafiği

[FA]₀: [CuCl]₀: [PMDETA]₀: [Benzil Bromür]₀ = 540:4:5:4; T = 120°C

Tepkime hız sabiti = 0.0040 dakika⁻¹

3.6. Poli(furfurilamin) Veriminin Başlatıcı Miktarı İle Değişimi

Furfurilaminin polimerleşme veriminin başlatıcı miktarı ile değişimi, farklı miktarlarda alınan benzil bromür ve 0.08 M CuCl, 0.10 M PMDETA, 10.81 M FA olarak alınan ATRP bileşenleri ile 240 dakika sürede ve 120°C'da gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme veriminin 0.063-0.076 M başlatıcı derişimi arasında arttığı ve bu derişimden sonra biraz azaldığı görülmüştür (Şekil 3.6). Çalışmalar, polimerleşmelerde en yüksek verimin %63 olmak üzere 0.076 M benzil bromür derişimli çözeltiler ile gerçekleştirilen ATRP'lerden elde edildiğini göstermiştir. 0.063 M'dan daha düşük benzil bromür derişimlerinde polimer oluşumu görülmemiştir.



Şekil 3.6. Poli(furfurilamin) veriminin başlatıcı miktarı ile değişimi

[FA]₀: [CuCl]₀: [PMDETA]₀ = 540:4:5, t = 240 dakika, T = 120°C

Furfuril alkolün farklı çözücü miktarı, başlatıcı miktarı ve farklı sürelerde yapılan ATRP'lerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Furfuril Alkolün ATRP Sonuçları

$n_{FAI} \times 10^2$	$n_{CuCl} \times 10^4$	$n_{PMDETA} \times 10^4$	$n_{BBr} \times 10^4$	$n_{AN} \times 10^2$	t, dakika	% Verim
2.27	1.62	2.01	1.52	19.14	120	6
2.27	1.62	2.01	1.52	9.57	120	8
2.27	1.62	2.01	1.52	5.74	120	37
2.27	1.62	2.01	1.52	4.78	120	65
2.27	1.62	2.01	1.52	3.83	120	98*
2.27	1.62	2.01	1.52	1.91	120	95*
2.27	1.62	2.01	1.52	4.78	30	20
2.27	1.62	2.01	1.52	4.78	60	39
2.27	1.62	2.01	1.52	4.78	90	55
2.27	1.62	2.01	1.52	4.78	150	65
2.27	1.62	2.01	1.52	4.78	240	98*
2.27	1.62	2.01	0.84	4.78	120	0
2.27	1.62	2.01	1.01	4.78	120	45
2.27	1.62	2.01	1.26	4.78	120	52
2.27	1.62	2.01	1.77	4.78	120	66
2.27	1.62	2.01	2.02	4.78	120	67

FAI : Furfuril Alkol

PMDETA : N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin

BBr : Benzil Bromür

AN : Asetonitril

* : Çözünmeyen pFAI

Furfurilaminin farklı ligand miktarı, başlatıcı miktarı ve farklı sürelerde yapılan ATRP'lerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Furfurilaminin ATRP Sonuçları

$n_{FAI} \times 10^2$	$n_{CuCl} \times 10^4$	$n_{PMDETA} \times 10^4$	$n_{BBr} \times 10^4$	t, dakika	% Verim
2.16	1.60	1.00	1.51	240	41
2.16	1.60	2.00	1.51	240	62
2.16	1.60	2.87	1.51	240	61
2.16	1.60	4.77	1.51	240	58
2.16	1.60	2.00	1.51	60	16
2.16	1.60	2.00	1.51	120	33
2.16	1.60	2.00	1.51	180	50
2.16	1.60	2.00	1.51	330	63
2.16	1.60	2.00	1.01	240	0
2.16	1.60	2.00	1.26	240	49
2.16	1.60	2.00	1.77	240	56
2.16	1.60	2.00	2.02	240	48
2.16	1.60	2.00	2.27	240	39
2.16	1.60	2.00	2.53	240	37

FA : Furfurilamin

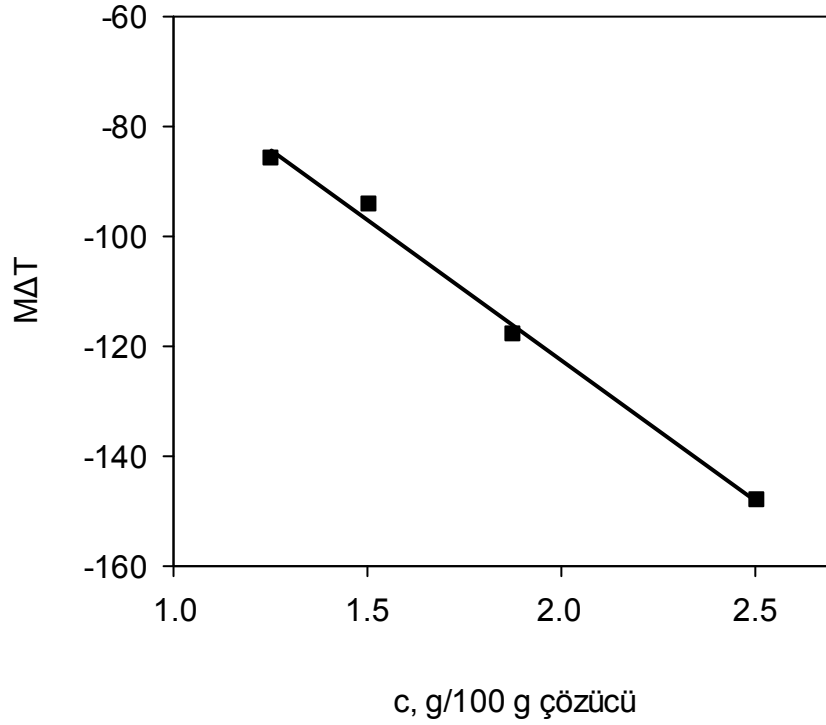
PMDETA : N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin

BBr : Benzil Bromür

3.7. Sayı Ortalama Molekül Kütlelerinin Belirlenmesi

Elde edilen polimerlerin sayı ortalama molekül kütleleri, M_n , kriyoskopi yöntemi ile belirlenmiştir. Kriyoskopi sabiti, K_f , naftalinin standart olarak kullanılması ile saptanmıştır. En az üç kez seyreltilen benzen çözeltisinin donma noktası alçalması her derişim için tekrarlanan 3-4 ölçümün ortalamasından bulunmuştur. K_f değeri eşitlik 3.1'e göre, $M\Delta T - c$ eğrisinin eğiminden $-51.026^\circ\text{C}\cdot\text{g/mol}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.7).

$$K_f = M\Delta T / c \quad (3.1)$$



Şekil 3.7. Standart naftalin çözeltisinin donma noktası alçalması-derişim eğrisi (Çözücü= Benzen, Eğim= $-51.026^\circ\text{C}\cdot\text{g/mol}$, $R^2= 0.994$)

M : Naftalinin molekül kütlesi, 128 g/mol,

ΔT : Donma noktası alçalması,

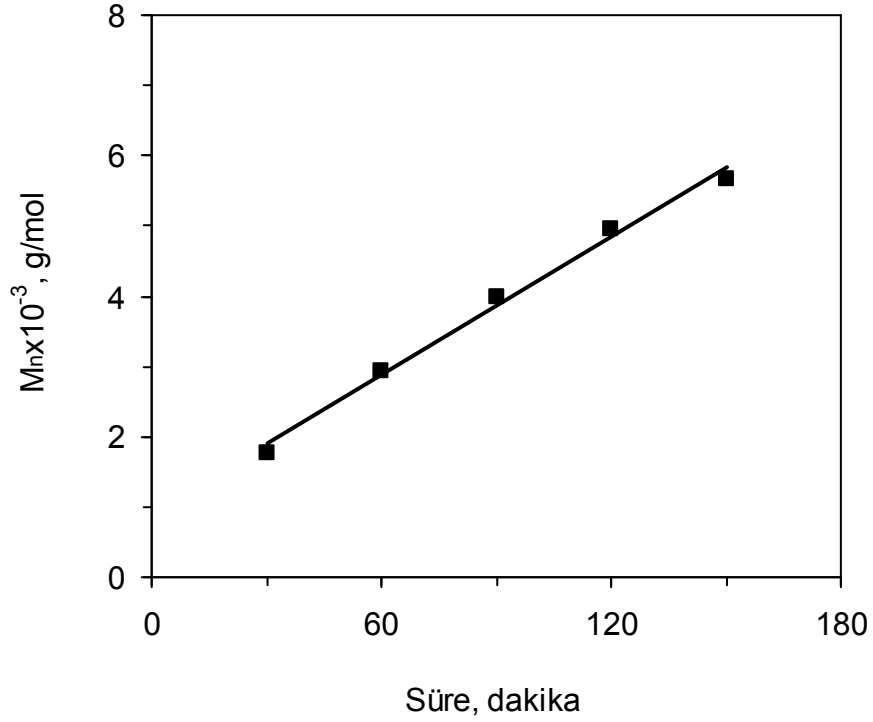
c : 100 g çözücüdeki madde miktarı.

Poli(furfuril alkol) ve poli(furfurilamin) örneklerinin sayı ortalama molekül kütleleri, M_n , $\Delta T/c - c$ eğrilerinin kesişim noktası değeri kullanılarak eşitlik 3.2'ye göre hesaplanarak bulunmuştur.

$$M_n = K_f / (\Delta T/c)_{c=0} \quad (3.2)$$

3.8. Poli(furfuril Alkol)'ün M_n Değerlerinin Süre İle Değişimi

Poli(furfuril alkol)'ün sayı ortalama molekül kütlesi değerlerinin polimerleşme süresi ile değişimi incelenmiş ve polimerleşme süresi arttıkça kontrollü radikal polimerizasyona uygun bir şekilde M_n değerlerinin de doğrusal olarak arttığı görülmüştür [53, 94]. En yüksek $M_n=5671$ g/mol olarak 150 dakika süre ile gerçekleştirilen ATRP'lerden elde edilmiştir (Şekil 3.8). 150 dakikadan daha uzun sürelerde gerçekleştirilen polimerleşmelerde benzende ve diğer bilinen yaygın organik çözücülerde çözünmeyen bu nedenle çapraz bağlı olduğu düşünülen polimerlerin oluştuğu görülmüştür.



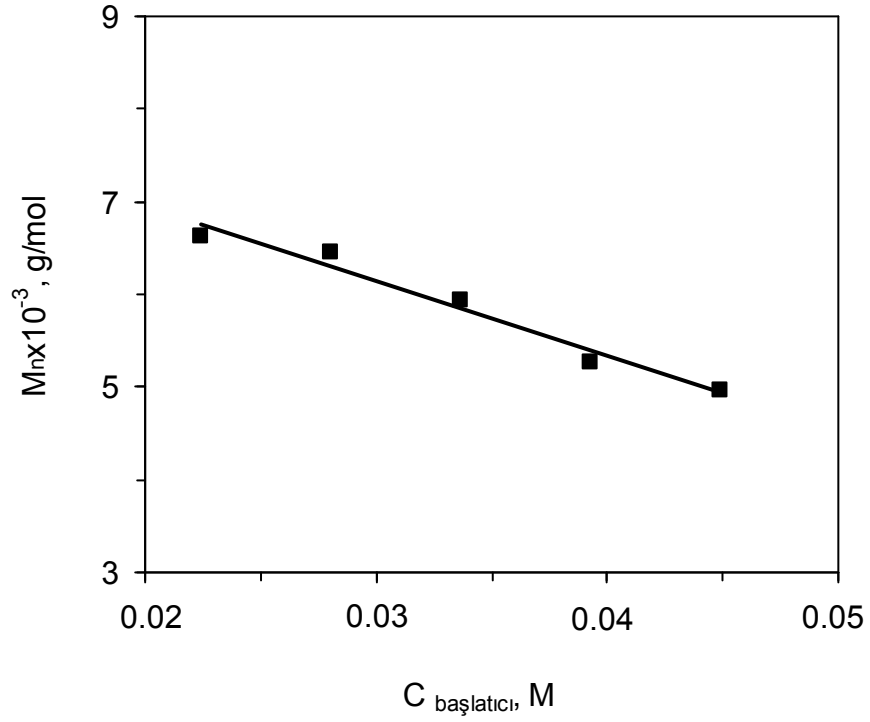
Şekil 3.8. Poli(furfuril alkol)'ün M_n değerinin süre ile değişimi

[FAI]_o: [AN]_o: [CuCl]_o: [PMDETA]_o: [Benzil Bromür]_o = 126:266:4:4:3;

T = 110°C

3.9. Poli(furfuril Alkol)'ün M_n Değerlerinin Başlatıcı Miktarı İle Değişimi

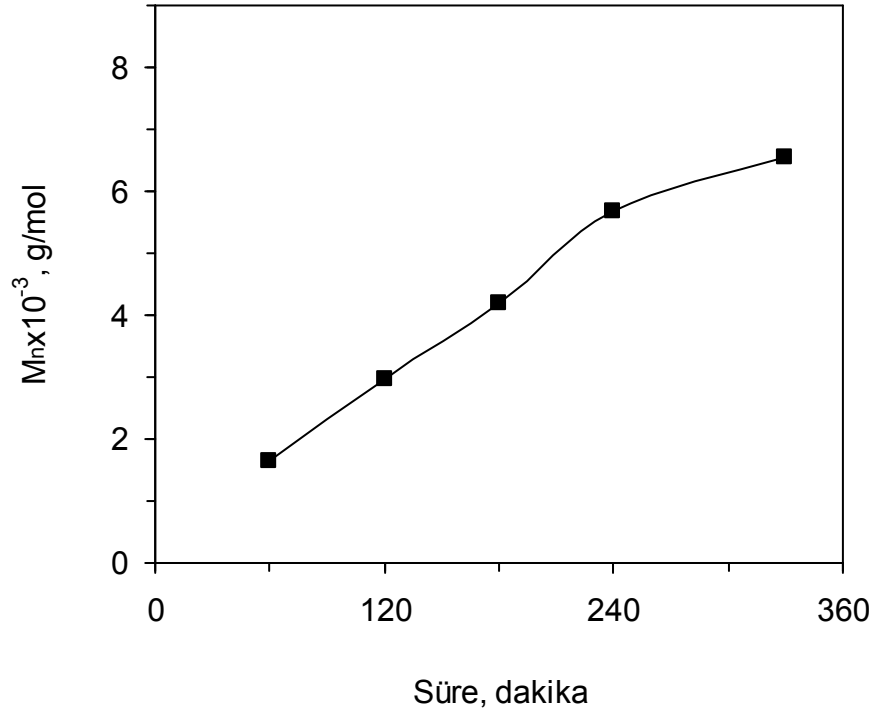
Poli(furfuril alkol)'ün M_n değerlerinin benzil bromür miktarı ile değişimi incelenmiş ve benzil bromür miktarı arttıkça M_n değerlerinin, kontrollü radikal polimerizasyona uygun bir şekilde, doğrusal olarak azaldığı görülmüştür [53, 94]. En yüksek M_n değeri 6629 g/mol olarak, 0.022 M benzil bromür miktarı ile gerçekleştirilen polimerleşmelerden elde edilmiştir (Şekil 3.9). Ayrıca, benzil bromür miktarı 0.022 M'dan daha az alındığında hiçbir polimer oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 3.9. Poli(furfuril Alkol)'ün M_n değerinin başlatıcı miktarı ile değişimi
 $[FAI]_o:[AN]_o:[CuCl]_o:[PMDETA]_o=126:266:1:1$; $T=110^\circ C$

3.10. Poli(furfurilamin)'in M_n Değerlerinin Süre İle Değişimi

Poli(furfurilamin)'in sayı ortalama molekül kütlesi, M_n , değerlerinin polimerleşme süresi ile değişimi de incelenmiş ve kontrollü radikal polimerizasyona uygun bir şekilde polimerleşme süresi ile doğrusal olarak arttığı bulunmuştur [53, 94]. En yüksek M_n değeri ise 330 dakika polimerleşme süresi sonunda 6544 g/mol olarak elde edilmiştir (Şekil 3.10).

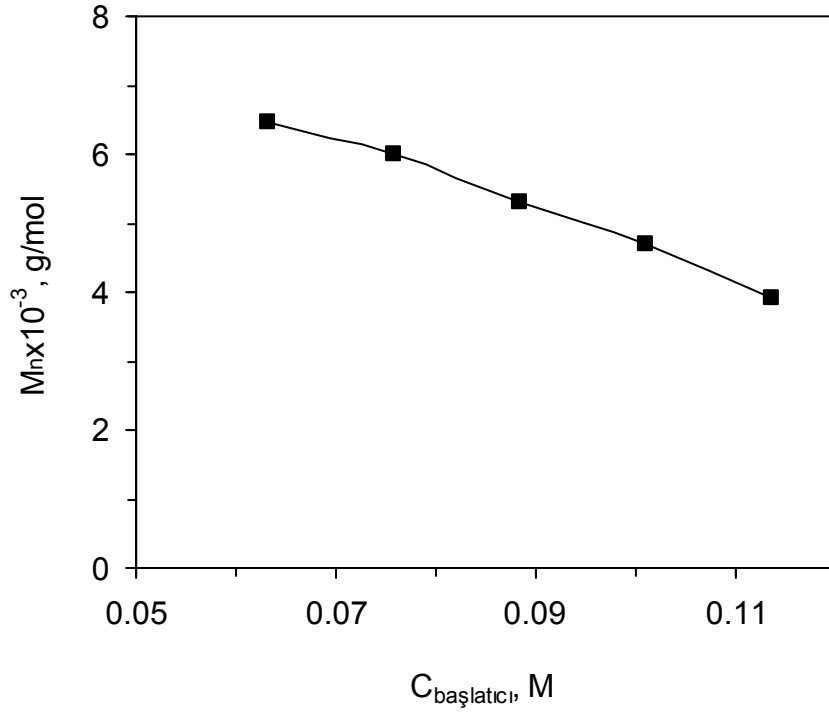


Şekil 3.10. Poli(furfurilamin)'in M_n değerinin süre ile değişimi

[FA]₀: [CuCl]₀: [PMDETA]₀: [Benzil Bromür]₀ = 540:4:5:4; T = 120°C

3.11. Poli(furfurilamin)'in M_n Değerlerinin Başlatıcı Miktarı İle Değişimi

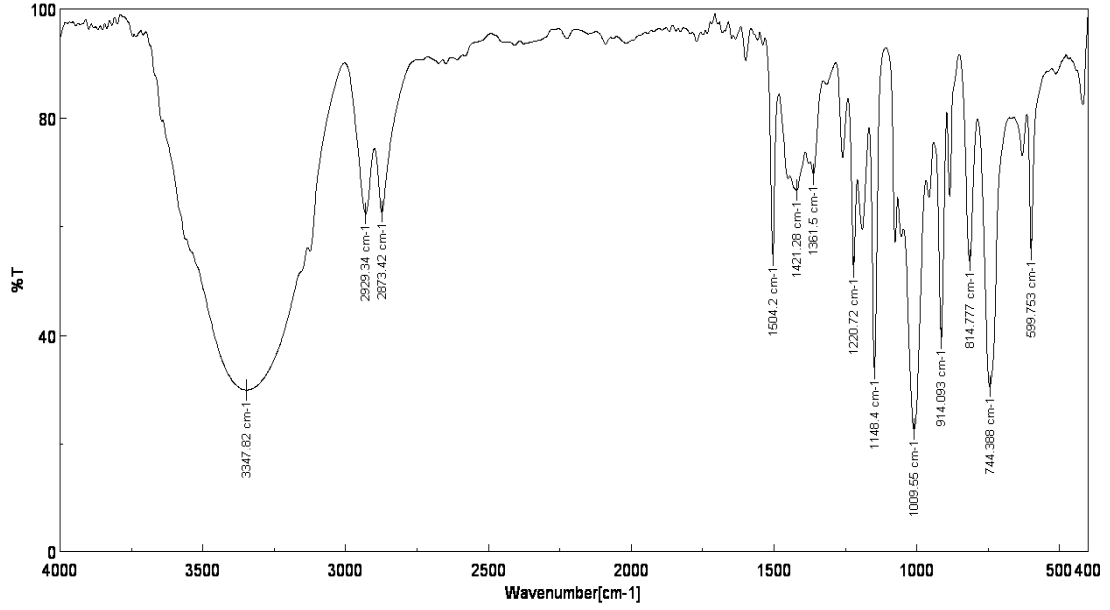
Poli(furfurilamin)'in M_n değerlerinin başlatıcı miktarı ile değişimi de çalışılmış ve poli(furfuril alkol)'e benzer şekilde, M_n değerlerinin başlatıcı miktarı arttıkça doğrusal ve kontrollü radikal polimerizasyona uygun olarak azaldığı görülmüştür [53, 94]. En yüksek M_n değeri 6461 g/mol olarak 0.063 M başlatıcı derişimli çözeltilerde gerçekleştirilen polimerleşmelerden elde edilmiştir (Şekil 3.11). 0.063 M'dan daha az benzil bromür derişimli çözeltilerle yapılan ATRP'lerden ise polimerik ürün elde edilememiştir.



Şekil 3.11. Poli(furfurilamin)'in M_n değerinin başlatıcı miktarı ile değişimi
 $[FA]_0:[CuCl]_0:[PMDETA]_0=540:4:5$; $T=120^\circ C$; $t=240$ dakika

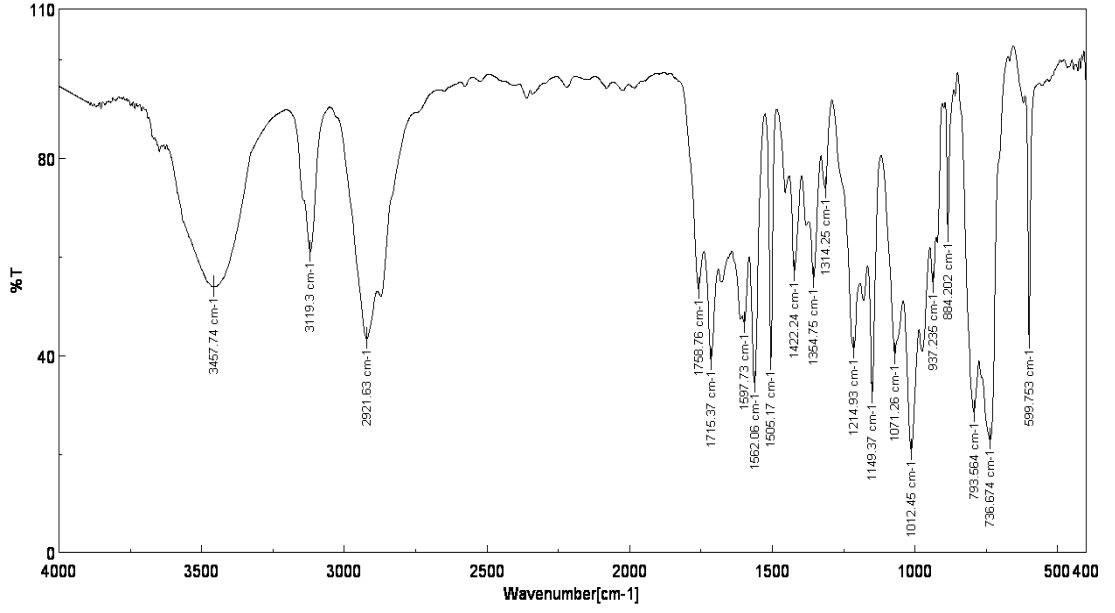
3.12. Poli(furfuril Alkol)'ün Karakterizasyonu

Poli(furfuril alkol), asetonitrilin çözücü, benzil bromürün başlatıcı ve $CuCl/PMDETA$ 'nın katalizör olarak kullanıldığı furfuril alkolün ATRP'sinden elde edilmiştir. Sentezlenen polimerlerin yapısal analizleri FT-IR ve ^1H-NMR spektroskopileri ile çalışılmıştır. Furfuril alkol'ün FT-IR spektrumu Şekil 3.12'de verilmiştir. Spektrumda gözlenen karakteristik bandlar; 3348 cm^{-1} 'de O–H gerilimi, 2929 ve 2873 cm^{-1} 'de sırasıyla alifatik –CH ve –CH₂ gerilimleri, 1504 cm^{-1} 'de C=C gerilimine ait band, 1360 cm^{-1} 'de O–H düzlem içi eğilmesine ait band, 1149 cm^{-1} 'de C–C titreşimine ait band, 1009 cm^{-1} , 914 cm^{-1} ve 745 cm^{-1} 'de furan halkasına ait karakteristik bandlar görülmektedir [88, 95, 96].



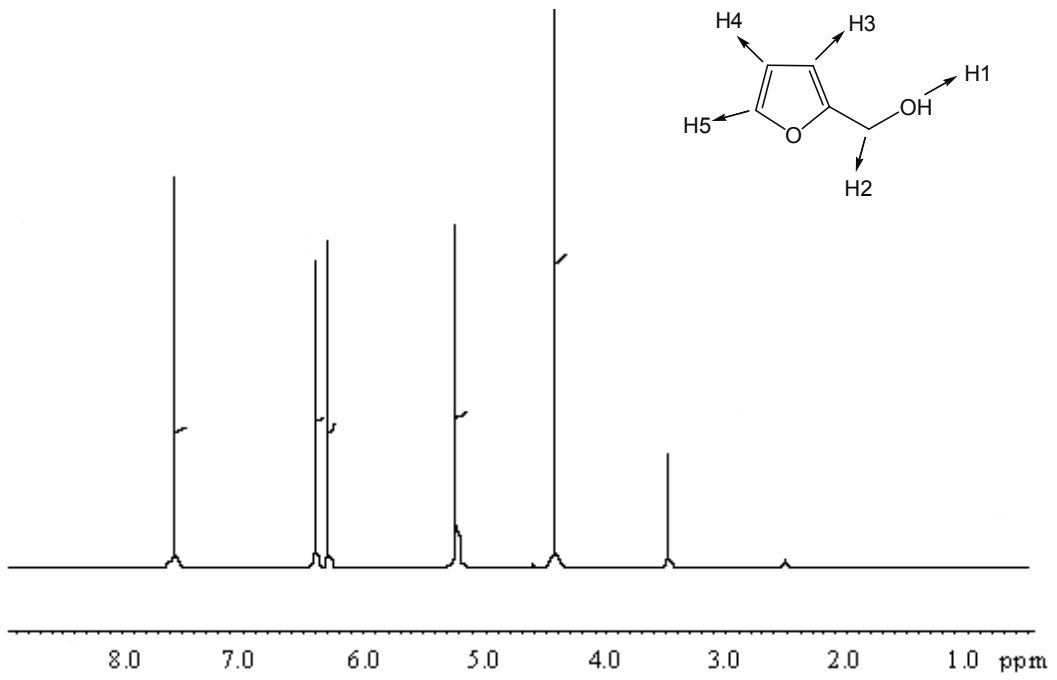
Şekil 3.12. Furfuril alkolün FT-IR spektrumu

Poli(furfuril alkol)'ün FT-IR spektrumu Şekil 3.13'de verilmiştir. Monomerin spektrumunda 3348 cm^{-1} 'de görülen O–H gerilimine ait band polimerin spektrumunda 3457 cm^{-1} 'de görülmüştür. =C–H gerilimine ait absorpsiyon kuvvetli bir band olarak 3119 cm^{-1} 'de, alifatik –CH gerilim bandı 2921 cm^{-1} 'de görülmektedir. Monomerin spektrumuna benzer şekilde 1505 cm^{-1} 'de asimetrik –CH₂, 1149 cm^{-1} 'de C–C titreşimlerine ait bandlar ve 1012 cm^{-1} , 937 cm^{-1} ve 736 cm^{-1} 'de furan halkasına ait karakteristik bandlar görülmektedir. Monomerin spektrumundan farklı olarak C=C gerilimi 1597 cm^{-1} ve 1562 cm^{-1} 'de kuvvetli bandlar olarak görülmektedir. 1758 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} 'de görülen bandlar karakteristik C=O gerilimine ait bandlardır.

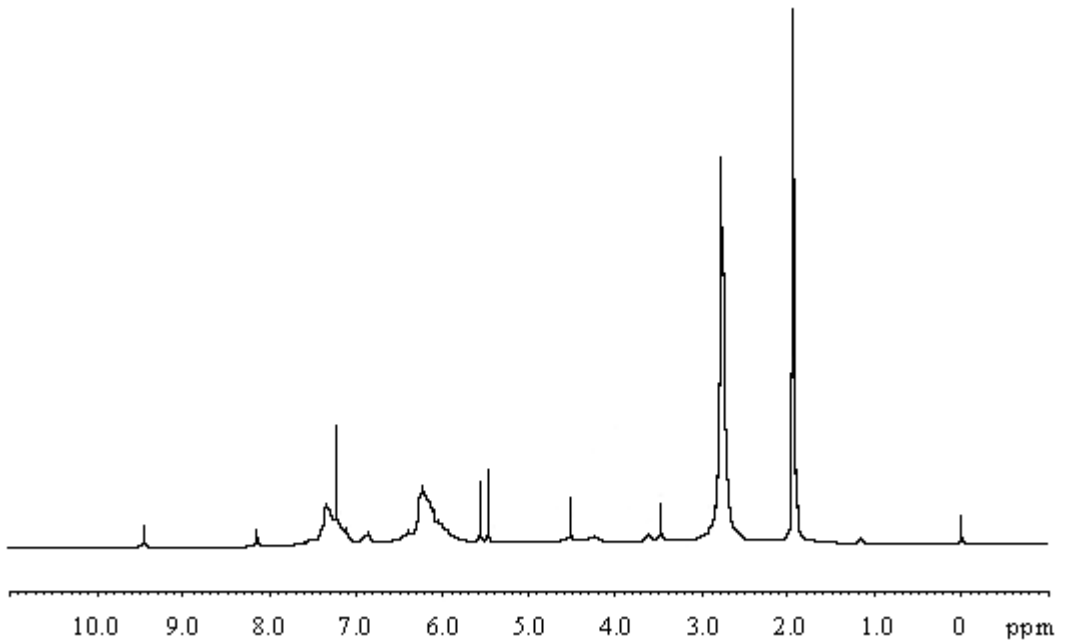


Şekil 3.13. Poli(furfuril alkol)'ün FT-IR spektrumu

Furfuril alkolün DMSO- d_6 çözeltisinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.14'de verilmiştir. Furfuril alkolün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7.5, 6.4 ve 6.3 ppm'de görülen sinyaller sırasıyla furan halkasının H5, H4 ve H3 protonlarına ait sinyallerdir. 4.5 ppm'de $-\text{CH}_2$ protonlarına ait sinyal görülürken $-\text{OH}$ protonlarına ait sinyal 5.3 ppm'de görülmektedir. DMSO- d_6 'ya ait sinyal ise 2.5 ppm'de görülmektedir. 3.4 ppm'de görülen sinyal ise DMSO içerisinde çözülmüş suya ait sinyaldir.

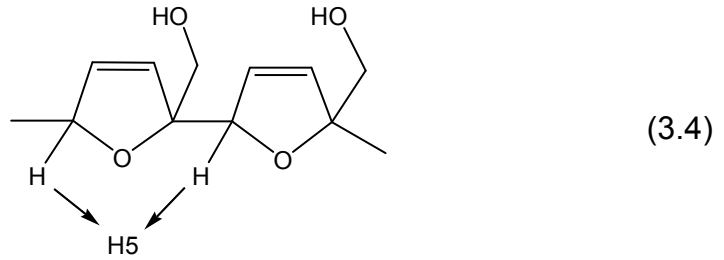
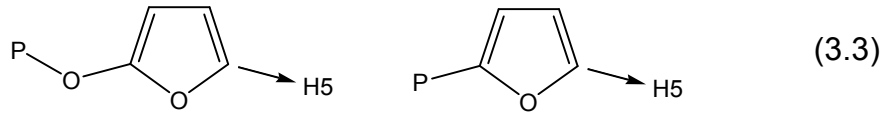


Şekil 3.14. Furfuril alkolün ¹H-NMR spektrumu

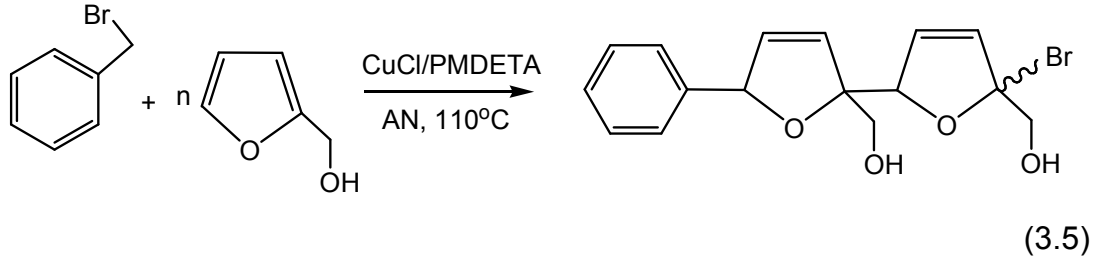


Şekil 3.15. Poli(furfuril alkol)'ün ¹H-NMR spektrumu

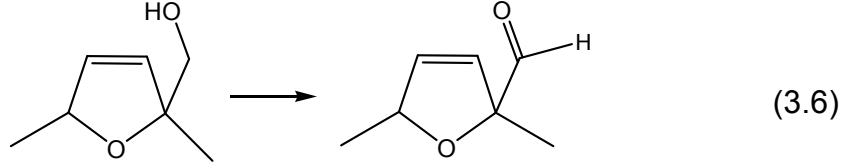
Poli(furfuril alkol)'ün aseton- d_6 çözeltisi olarak alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.15'de verilmiştir. 6.0-6.4 ppm'de görülen sinyaller H4 ve H3 protonlarına, 3.5 ppm'de görülenler $-\text{CH}_2$ protonlarına ve 5.6 ppm'de görülen pik O-H protonlarına ait sinyaller. 7.1-7.3 ppm'de görülen sinyallerin ise polimer yapısındaki eşitlik 3.3'de gösterilen H5 protonlarına ve 9.5 ppm'de görülen zayıf sinyalin ise karbonil grubuna bağlı protona ait olabileceği düşünülmüştür. 1.9-2.0 ppm'de görülen şiddetli sinyal asetona ve 2.8 ppm'de görülen sinyal aseton içerisinde çözünmüş suya ait sinyallerdir. 4.4 ppm civarında görülen sinyaller ise, eşitlik 3.4'te gösterilen yapıdaki H5 protonlarına ait sinyaller olarak yorumlanmıştır.



FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları birlikte değerlendirildiklerinde furan halkasına ve $-\text{OH}$ grubuna ait bantların yerlerini koruduğu görülmüştür. Buna göre polimerleşme mekanizması basit olarak eşitlik 3.5'deki şekilde gösterilebilir.



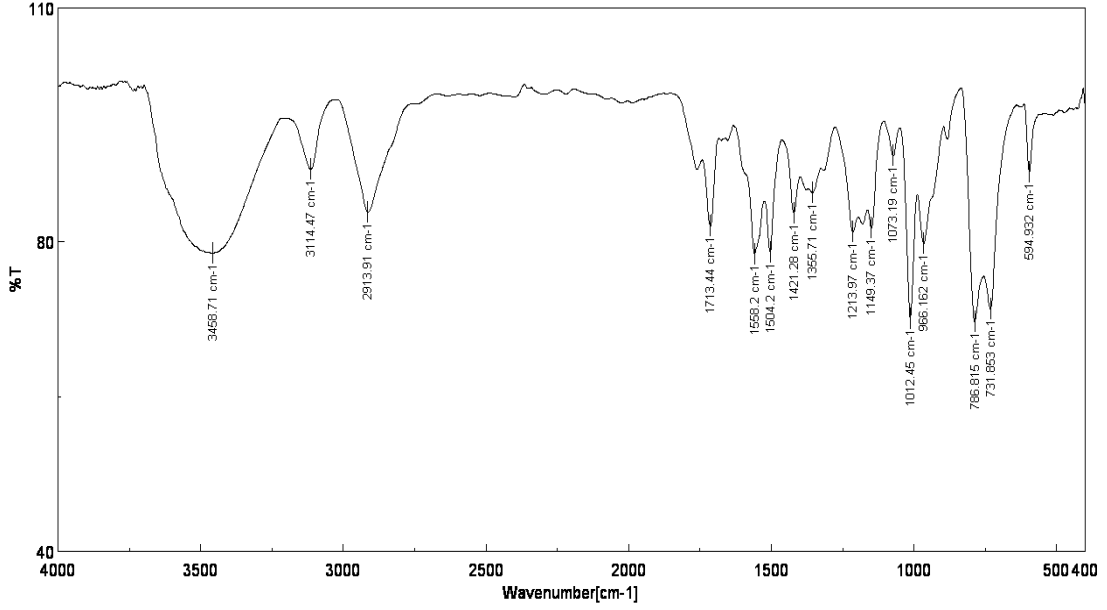
FT-IR spektrumunda ve zayıf olarak NMR spektrumunda karbonil gurubuna ait piklerin ve sinyallerin görülmesi bazı –OH gruplarının karbonil yapısına dönüşmüş olabileceğini göstermiştir (Eşitlik 3.6).



Furfuril alkol'ün ATRP'sinde çözücü kullanılmadığında ya da kullanılan çözücü miktarı 10.64 M (%55'den V/V)'dan daha düşük olduğunda hiçbir yaygın organik çözücüde çözünmeyen polimerik bir ürün elde edilmiştir. Polimerin hiçbir çözücüde çözünmemesi çapraz bağlı bir yapıya sahip olduğunu düşündürmüştür. Çapraz bağlı poli(furfuril alkol)'ün FT-IR spektrumu ise Şekil 3.16'da verilmiştir. Çapraz bağlı poli(furfuril alkol)'ün spektrumun poli(furfuril alkol)'ün spektrumundan farkı olmadığı görülmüştür.

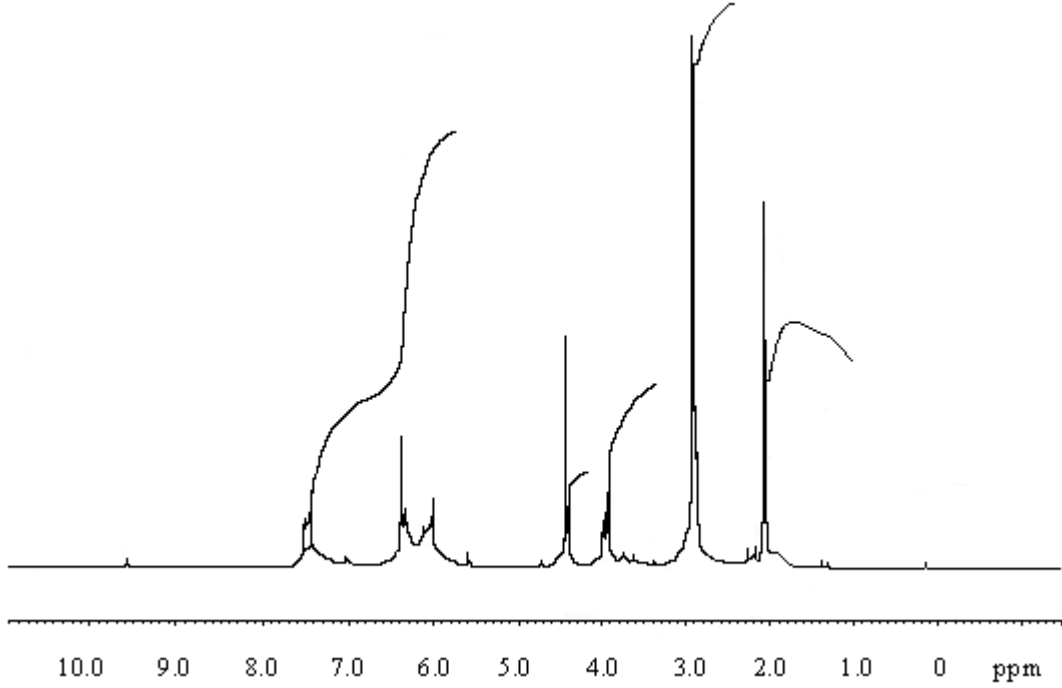
Belirlenen süre sonunda NaOH(aq) çözeltisinin yaklaşık 2/3'ü dekantasyonla uzaklaştırılmış ve bir geri soğutucu altında NaOH/pFAI ve NaOH(aq) karışımı, CS₂ ile NaOH'in şiddetli tepkimesini önlemek amacıyla buz-su banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra soğuk karışıma yavaş yavaş CS₂ fazlası (~20 mL) eklenmiştir. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılan karışım 2-3 saat buz-su banyosunda bekletildikten sonra sıcaklığı kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına çıkartılmıştır. Tepkimenin tamamlanması amacıyla 6 saat 40°C'da ısıtılan ve 1 gece de oda sıcaklığında bekletilen karışımdan CS₂/pFAI süzülerek ayrılmış, bol su ve asetonla yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuş ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

CS₂/pFAI'nin FT-IR spektrumu Şekil 3.17'de verilmiştir. Polimerin absorpsiyon bandlarına ek olarak, 1250-1020 cm⁻¹ civarında gözlenmesi gereken zayıf C=S ve 700-600 cm⁻¹ civarlarında gözlenmesi gereken zayıf C-S absorpsiyonlarının polimerin güçlü parmak izi absorpsiyonları tarafından bastırıldığı için gözlenemediği düşünülmüştür. Bu bandların gözlenememiş olmasının zincirler üzerindeki kükürt miktarının az olmasından da kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.17. CS₂/pFAI'nin FT-IR Spektrumu

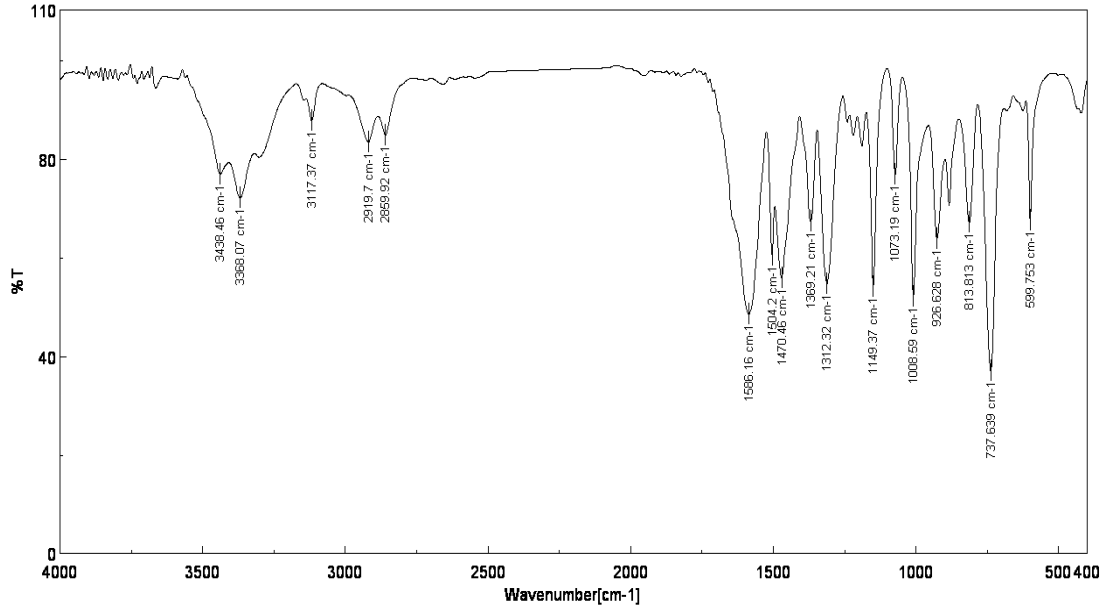
CS₂/poli(furfuril alkol)'ün aseton-*d*₆ çözeltisinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.18'de verilmiştir. Poli(furfuril alkol)'ün spektrumuna benzer şekilde H3 ve H4 protonuna ait sinyaller 6.0-6.4 ppm arasında ve H5 protonunun sinyali ise 7.2-7.4 ppm'de görülmektedir. 4.4 ppm civarında görülen sinyaller ise eşitlik 3.4'te gösterilen yapıdaki H5 protonlarına ait sinyaller olarak yorumlanmıştır. 2 ppm'deki sinyal asetona ve 2.8 ppm'de görülen sinyal ise aseton içerisinde çözülmüş suya ait sinyallerdir. Poli(furfuril alkol)'ün spektrumundan farklı olarak monomerin spektrumunda da 5-6 ppm arasında görülen OH sinyali CS₂/poli(furfuril alkol)'ün spektrumunda çok zayıf olarak görülmektedir. Bu da polimer üzerindeki OH gruplarının büyük oranda sodyum zantat yapısına dönüştürüldüğünü göstermiştir (Eşitlik 3.7).



Şekil 3.18. CS₂/pFAI'nin ¹H-NMR spektrumu

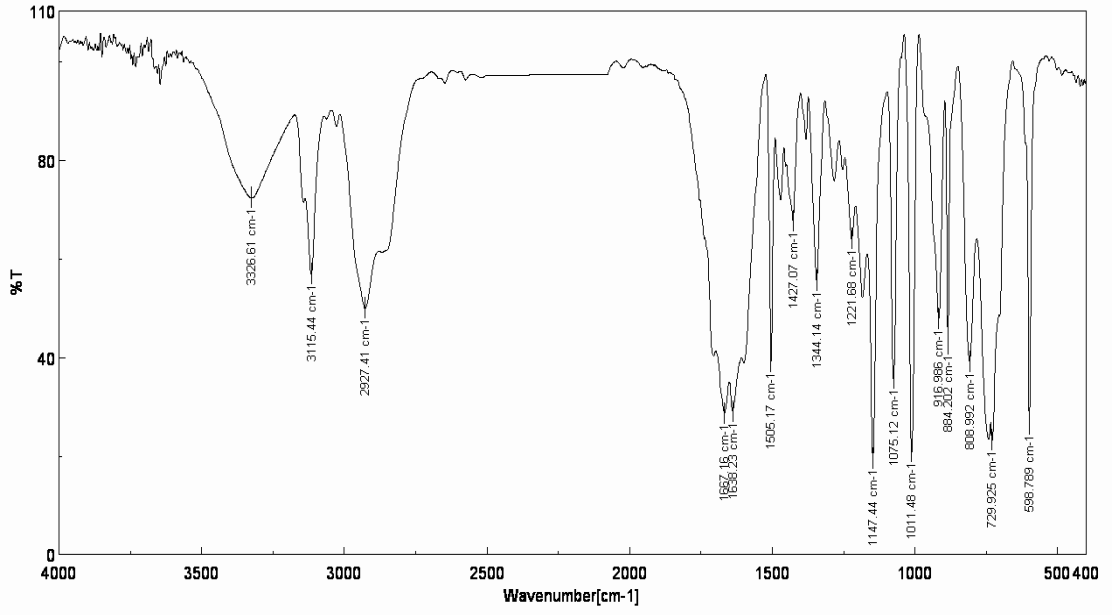
3.14. Poli(furfurilamin)'in Karakterizasyonu

Poli(furfurilamin) ve modifiye edilmiş poli(furfurilamin) örneklerinin yapısal analizleri FT-IR ve ¹H-NMR analizleri ile çalışılmıştır. Furfurilaminin FT-IR spektrumu Şekil 3.19'da verilmiştir. Spektrumda gözlenen karakteristik bandlar; 3438 ve 3368 cm⁻¹'de asimetrik ve simetrik N–H gerilimleri, 2919 ve 2859 cm⁻¹'de alifatik –CH ve –CH₂ gerilimleri, 1505 cm⁻¹'de asimetrik –CH₂, 1149 cm⁻¹'de C–C titreşimlerine ait bandlar, 1008 cm⁻¹, 926 cm⁻¹ ve 737 cm⁻¹'de furan halkasına ait karakteristik absorpsiyon bandlarıdır.



Şekil 3.19. Furfurilaminin FT-IR spektrumu

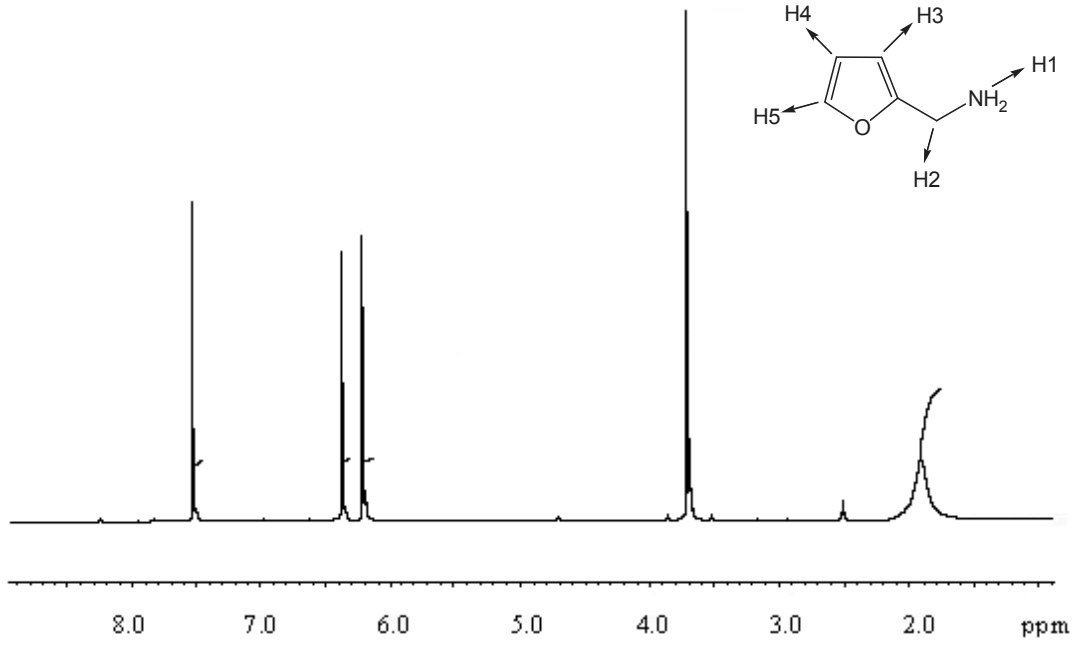
Poli(furfurilaminin)'in FT-IR spektrumu Şekil 3.20'de verilmiştir. Monomerin spektrumunda 3438 ve 3368 cm^{-1} 'de görülen asimetric ve simetric N–H gerilimleri polimerin spektrumunda geniş bir band olarak 3326 cm^{-1} 'de görülmüştür. =C–H gerilimine ait absorpsiyon kuvvetli bir band olarak 3115 cm^{-1} 'de, –CH₂ gerilim bandı ise 2927 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca monomerin spektrumuna benzer şekilde 1505 cm^{-1} 'de asimetric –CH₂, 1147 cm^{-1} 'de C–C titreşimlerine ait bandlar ve 1011 cm^{-1} , 916 cm^{-1} ve 729 cm^{-1} 'de furan halkasına ait karakteristik bandlar görülmektedir. C=C gerilimi ise monomerin spektrumundan farklı olarak, 1667 ve 1638 cm^{-1} 'de ikiye ayrılmış kuvvetli bir band olarak görülmektedir.



Şekil 3.20. Poli(furfurilamin)'in FT-IR spektrumu

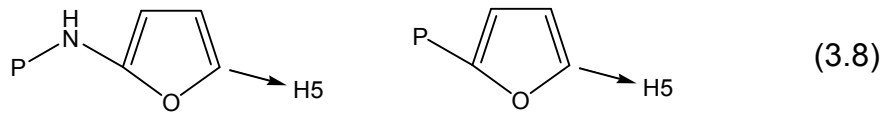
Poli(furfurilaminin)'in FT-IR spektrumu poli(furfuril alkol)'ün yapısından farklı olarak karbonil oluşumu göstermemiştir. Bu da poli(furfuril alkol)'ün yapısındaki C=O gruplarının furan halkası açılımıyla gerçekleşmediği, yapıdaki –OH gruplarının C=O yapısının oluşmasına neden olduğunu göstermiştir.

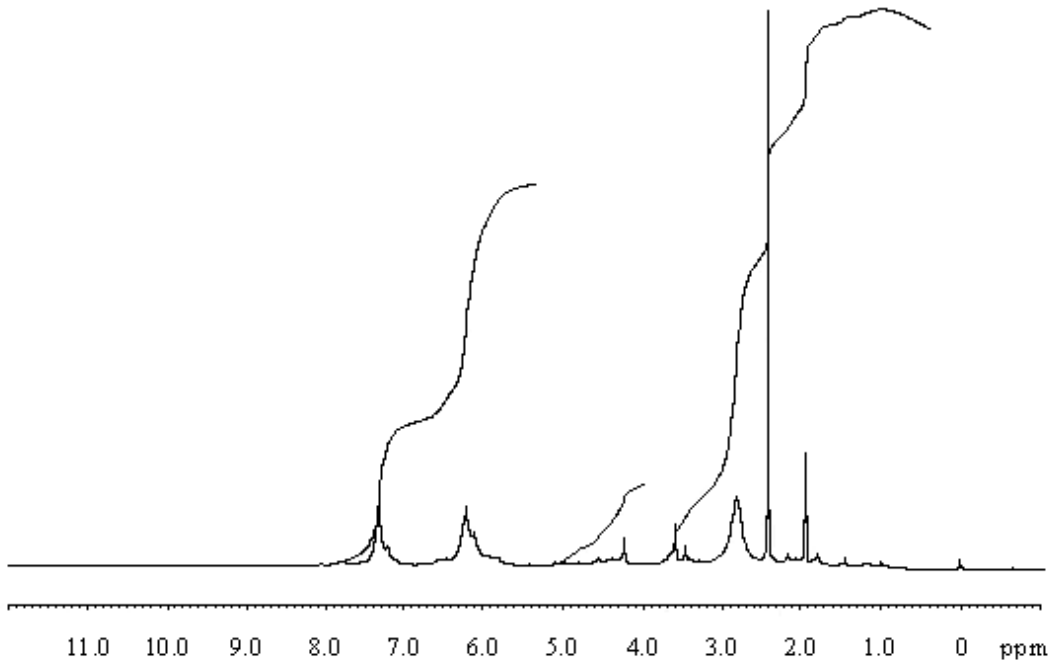
Furfurilaminin DMSO- d_6 çözeltisinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.21'de verilmiştir. Furfuril alkolün $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna benzer şekilde furfurilaminin spektrumunda da 7.5, 6.4 ve 6.2 ppm'de görülen sinyaller sırasıyla furan halkasının H5, H4 ve H3 protonlarına ait sinyallerdir. 3.7 ppm'de CH_2 protonlarına ait sinyal görülürken NH_2 protonlarına ait sinyal geniş bir pik olarak 1.9 ppm'de görülmektedir. DMSO- d_6 'ya ait sinyal ise 2.5 ppm'de görülmektedir.



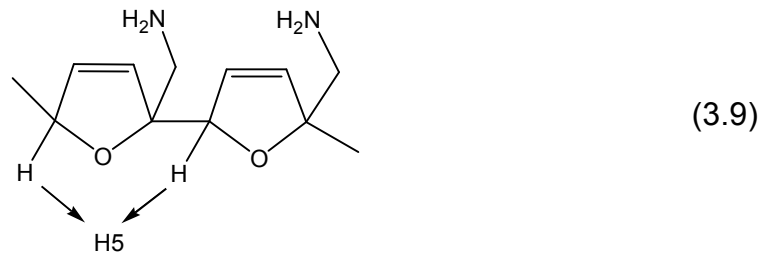
Şekil 3.21. Furfurilaminin ^1H -NMR spektrumu

Poli(furfurilaminin)'in aseton- d_6 çözeltisi olarak alınan ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.22'de verilmiştir. 6.0-6.4 ppm'de görülen sinyaller H4 ve H3 protonlarına, 3.7 ppm'de görülenler $-\text{CH}_2$ protonlarına ve 2.8 ppm'de görülen geniş pik N-H protonlarına ait sinyaller olarak yorumlanmıştır. 7.1-7.4 ppm'de görülen sinyallerin ise polimer yapısındaki eşitlik 3.8'de gösterilen H5 protonlarına ait olabileceği düşünülmüştür. 1.9-2.0 ppm'de görülen keskin pik asetona, 2.4 ppm'de görülen aseton içerisinde çözülmüş suya ait sinyallerdir. 4.4 ppm civarında görülen sinyaller ise eşitlik 3.9'da gösterilen yapıdaki H5 protonlarına ait sinyaller olarak yorumlanmıştır.

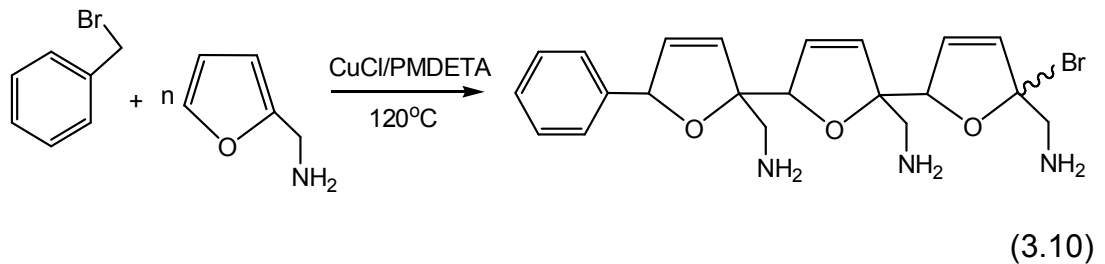




Şekil 3.22. Poli(furfurilamin)'in ¹H-NMR spektrumu

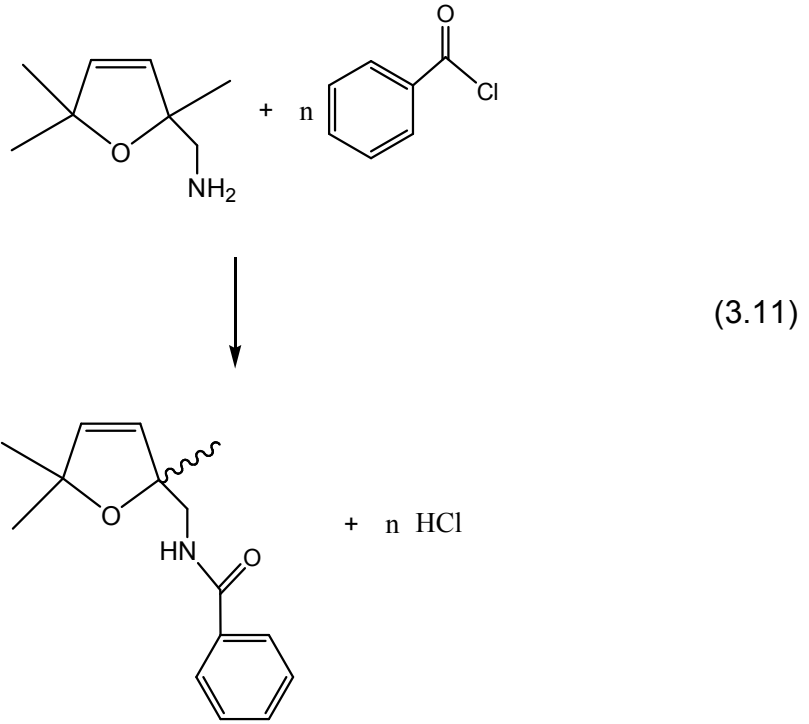


FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları furfurilaminin polimerleşmesinde halka açılımı gerçekleşmeden ve karbonil grupları oluşmadan, furan halkasının -NH gruplarını koruyarak polimerleştiğini göstermiştir. Buna göre polimerleşme mekanizması en basit haliyle eşitlik 3.10'daki şekilde gösterilebilir.

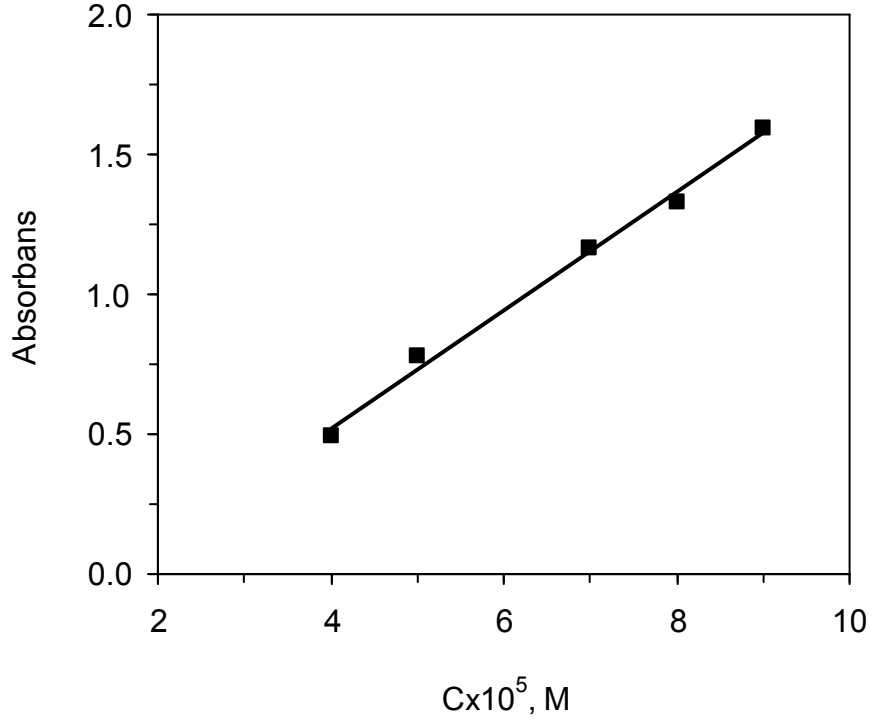


3.15. Poli(furfurilamin)'in Benzoil Klorür ile Modifikasyonu

Poli(furfurilamin) adsorpsiyon kapasitesinin artırılması, metal ilgisinin farklı metallere yayılması ve geliştirilmesi amacıyla benzoil klorür, BzCl, ile eşitlik 3.11'de gösterildiği şekilde modifiye edilmiştir. 3.0 g poli(furfurilamin)'in 50.0 mL diklorometan içerisinde çözünmesiyle hazırlanan çözelti, 2.5 g NaOH ile bazikleştirildikten sonra, şiddetli bir tepkime oluşumunu önlemek amacıyla buz-su banyosunda soğutulmuş ve bir geri soğutucu altında soğuk çözeltiliye yavaş yavaş BzCl fazlası (~20 mL) eklenmiştir. Bir manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılan karışım 2-3 saat buz-su banyosunda bekletildikten sonra kontrollü bir şekilde oda sıcaklığına ısıtılmış ve tepkimenin tamamlanması amacıyla 8 saat 40°C'da bekletilmiştir. Belirlenen süre sonunda çözeltinin üzerine bol su ilave edilip çözelti çalkalandıktan sonra bir ayırma hunisi yardımıyla tepkimeye girmeyen NaOH ve oluşan NaCl, su fazı ile birlikte organik fazdan ayrılmıştır. Diklorometan fazında kalan ürün, çözücünün yaklaşık $\frac{3}{4}$ 'ü 30°C'da buharlaştırıldıktan sonra çözelti üzerine toluen eklenerek çöktürülmüştür. Çöktürülen modifiye polimer, BzCl/pFA, süzülerek alındıktan sonra oda sıcaklığındaki bir vakum etüvünde kurutulmuş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere bir desikatör içerisinde saklanmıştır.

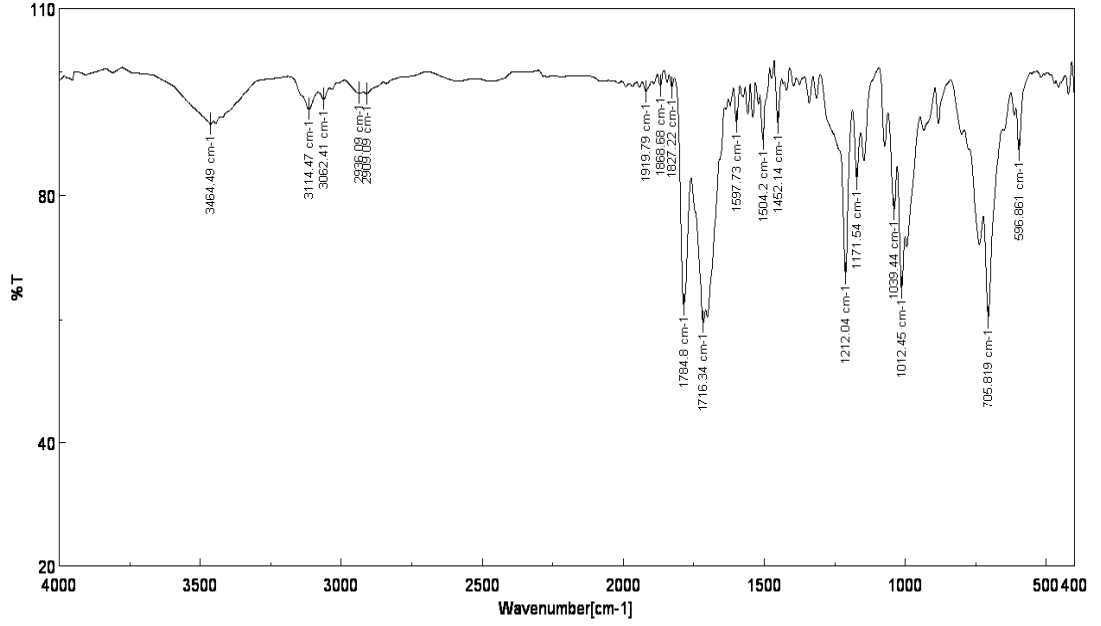


Poli(furfurilamin) üzerine bağlanan benzoil grubu miktarı UV-Vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Poli(furfurilamin) zincirlerine bağlanmış benzoil gruplarının miktarını belirlemek amacıyla BzCl'ün 4×10^{-5} - 1×10^{-4} M derişimli diklorometan çözeltileri hazırlanmıştır. Absorbans ölçümleri BzCl'ün maksimum absorbansının, λ_{max} , ölçüldüğü 247 nm'de gerçekleştirilmiştir. Bu dalga boyunda oluşturulan derişim-absorbans kalibrasyon eğrisi Şekil 3.23'de verilmiştir. Poli(furfurilamin) üzerine bağlanan benzoil gruplarının miktarı, tepkimeye girmeyip çözeltide kalan benzoil klorür miktarının ölçülmesi ile belirlenmiştir. Bu amaçla modifikasyon çözeltilisinin absorbans değerleri ölçülmüş ve ölçümlerde referans olarak polimer üzerindeki benzoil gruplarının ölçüm sonuçlarını etkilememesi için aynı derişimli BzCl/pFA polimerinin diklorometan çözeltilisi kullanılmıştır. Yapılan ölçümler poli(furfurilamin) üzerindeki benzoil gruplarının kütlece yaklaşık %68.96 olduğunu göstermiştir.



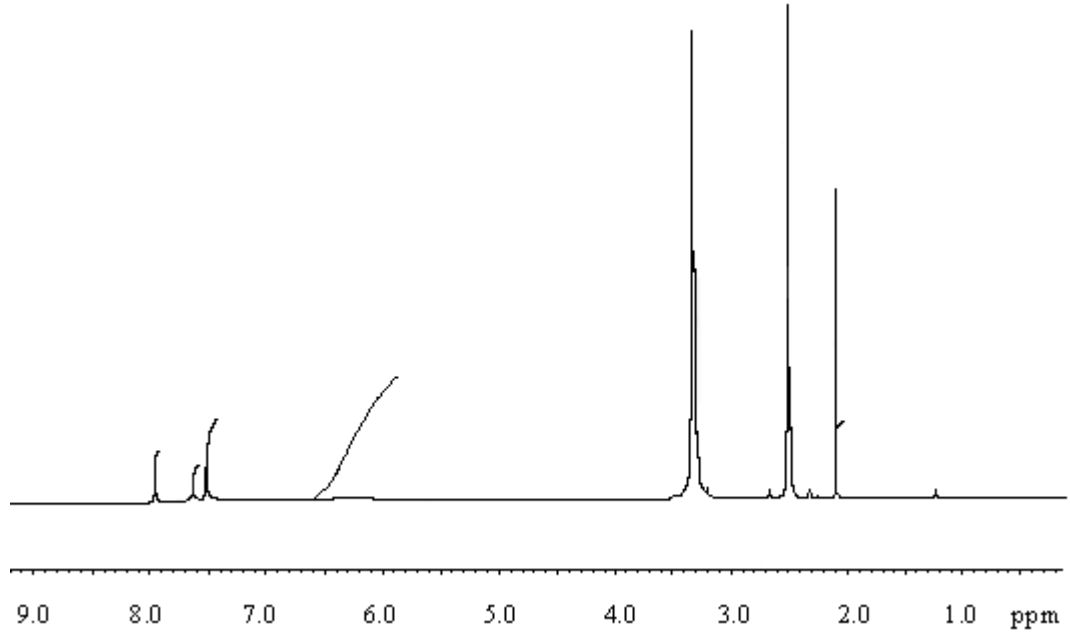
Şekil 3.23. BzCl derişim absorbans kalibrasyon eğrisi
Çözücü=DCM, $\lambda=247$ nm, $R^2=0.9938$

BzCl/pFA'nın FT-IR spektrumu Şekil 3.24'de verilmiştir. Furfurilaminin ve poli(furfurilaminin)'in spektrumlarında 3438, 3368 ve 3326 cm^{-1} 'de kuvvetli absorpsiyonlar olarak görülen N–H gerilim bandları BzCl/pFA'nın spektrumunda yok denecek kadar azalmıştır. Bu da benzoil klorürün polimer zincirlerindeki N–H gruplarına yüksek oranlarda bağlandığını göstermiştir. C–H gerilimlerine ait bandlar 3114, 3062 ve 2936 cm^{-1} 'de ve C=O gruplarına ait absorpsiyonlar 1784 ve 1716 cm^{-1} 'de görülmektedir. Diğer gözlenen absorpsiyon bandları ise; 2000-1800 cm^{-1} arasında benzen halkasının kombinasyon (overtone) bandları, 1504 ve 1452 cm^{-1} 'de benzen halkası C–C gerilimi, 1212 ve 1012 cm^{-1} 'de asimetric ve simetric C–O–C gerilimi ve 736 ve 705 cm^{-1} 'de aromatik C–H bükülme bandları görülmektedir.



Şekil 3.24. BzCl/pFA'nın FT-IR Spektrumu

BzCl/pFA'nın DMSO- d_6 çözeltisinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.25'de verilmiştir. 7.9-8.0 ppm de görülen sinyaller zincir üzerindeki benzoil gruplarının aromatik protonlarına ait sinyallerdir. 7.7 ve 7.5 ppm'de görülen sinyaller H5 protonlarına ve 7.3 ppm'de görülen çoklu sinyallerin farklı ortamlardaki H4 ve H3 protonlarına ait olduğunu düşünülmektedir. FT-IR spektrumuna uygun olarak, $^1\text{H-NMR}$ spektrumda 6.0-6.5 ppm arasında belli belirsiz görülen geniş N-H sinyali, poli(furfurilamin)'in N-H protonlarının benzoil grupları ile değiştirilmiş olduğunu göstermiştir. 2.1 ppm'de görülen sinyal CH_2 protonlarına, 2.5 ppm' de görülen sinyal DMSO'ya ve 3.3 ppm'de görülenler ise DMSO içerisinde çözünmüş suya ait sinyallerdir.



Şekil 3.25. BzCl/pFA'nın ¹H-NMR spektrumu

3.16. Elementel Analiz

Poli(furfuril alkol), poli(furfurilamin) ve modifikasyonlarından elde edilen CS₂/pFAI ve BzCl/pFA'nın elementel analiz sonuçları Çizelge 3.4'te verilmiştir. Elementel analizi yapılan poli(furfurilamin) örneğinin M_n değeri 5671 g/mol'dür. Her bir zincirin bir benzil bromür başlatıcısı ile tepkimeye girdiğini kabul ederek ve M_n değerinden benzil bromürün molekül kütlesini çıkartarak, elementel analiz sonuçlarına göre yapılan hesaplamalarda bir zincirde yaklaşık 318 C atomu olduğu bulunmuştur. Furfurilaminin, C₅H₇NO, 5 karbonlu yapısı dikkate alındığında bir zincirdeki furan halkası sayısı yaklaşık $318/5 \cong 64$ olarak bulunur. Her furfurilaminde bir oksijen atomu bulunduğundan zincirdeki oksijen atomu sayısının da 64 olması gerekmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre yapılan hesaplamalar bir

poli(furfurilamin) zincirindeki oksijen sayısını 60 olarak göstermiştir ki bu değer, deneysel hata sınırları içindedir. Elementel analiz sonuçlarından poli(furfurilamin) zincirindeki azot atomu sayısı 32 ve hidrojen atomu sayısı da 283 olarak hesaplanmıştır. Halka sayısına göre zincirdeki N atomu sayısının halka sayısına ya da oksijen atomu sayısına eşit olması gerekir. Halka sayısına göre alındığında zincir yapısında olması gereken azotların yarısının kayıp olduğu görülmüştür. Zincir yapısında olması gereken toplam H sayısı 448'dir. Bunun $32 \times 2 = 64$ 'ünün kayıp azot atomları ile NH_2 şeklinde uzaklaşmış olabileceği dikkate alındığında 384 tane H atomunun kalması gerekmektedir. Bu nedenle ölçüm ve hesaplanan değerler arasındaki fark zincir üzerinde olması gereken yaklaşık 100 hidrojen atomunun bir şekilde zincir yapısından uzaklaştırılmış olduğunu göstermiştir. Eğer kopan NH_2 gruplarının $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ olarak koptuğunu kabul edersek kayıp hidrojen sayısı 40'a düşecektir.

Benzoil klorür ile yapılan modifikasyonlarda zincir üzerindeki benzoil grubu miktarı %68.96 olarak bulunmuştur. Her benzoil grubunun bir N atomuna bağlanacağı kabul edilerek ve polimerin molekül kütlesi dikkate alınarak yapılan hesaplamalar polimer zincirleri üzerinde 36 N atomunun bulunduğunu göstermiştir. Bu sonuç N atomu sayısı 32 olarak bulunan elementel analiz sonuçları ile uyumludur. Ancak, modifikasyon ortamında her atoma 2 benzoil grubu bağlanabilecek şekilde benzoil klorür fazlası kullanılmıştır. Bu şekilde 1:1 bağlanmanın gerçekleşmiş olması, azot gruplarının tek protonlu oldukları ya da sterik etki nedeniyle benzoil gruplarının azot grupları başına ancak bir benzoil grubu bağlandığının işareti olarak kabul edilmiştir. Buna göre bir polimer zincirinin 64 halkadan oluştuğu,

azot gruplarının yarısının $-CH_2-NH_2$ olarak koparıldığı ve kalan azot gruplarının $-NH-$ yapısında olduğu kabulü ile poli(furfurilamin) için yapılan hesaplamalar Çizelge 3.4'te verilmiştir. Modifikasyon hesaplarından bulunduğu gibi zincirdeki her azot atomuna bir benzoil grubunun bağlandığını, poli(furfurilamin)'in element yüzdelerini hesaplarken yapılan kabullerle birlikte dikkate alarak yapılan hesaplamaların elementel analiz sonuçları ile son derece uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 3.4). Ayrıca elementel analiz sonuçları yapıdan $-CH_2-NH_2$ gruplarının bir kısmının kaybedildiğini göstermiştir.

Poli(furfuril alkol)'ün polimerleşme mekanizması karbonil grupları oluşumu ile daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu nedenle doğrudan elementel analiz değerlerinin kullanımı polimerin yapısı ile ilgili fazla bir bilgi vermemektedir. Yapısal benzerlikleri nedeniyle poli(furfurilamin) için bulunan yapısal özellikler poli(furfuril alkol)'e de uygulanmıştır. 6629 g/mol olan örneğin molekül kütlesinden başlatıcı miktarı düşükten sonra yapılan hesaplamalar poli(furfuril alkol)'deki halka sayısının 78 olduğunu göstermiştir. $-OH$ grubu sayısı, $-NH_2$ grubuna benzer şekilde halka sayısının yarısına eşittir. Ayrıca, 39 kayıp grubun $-CH_2-OH$ yapısında olduğu kabul edilmiştir. Buna göre yapılan hesaplamalar Çizelge 3.4'te verilmiştir. Element yüzdelerinin poli(furfurilamin) yüzdeleri gibi uyumlu olmaması zincirdeki kopmalarının hesaplanandan daha fazla ve farklı yapılarda olmasından ve zincir üzerindeki $-OH$ gruplarının karbonil gruplarını oluşturmalarından kaynaklanmaktadır.

CS_2 modifikasyonunda çözünmeyen poli(furfuril alkol) kullanılmıştır. Çözünmeyen polimerin çözünür polimer yapısında olduğunu ve molekül

kütlelerinin de aynı olduğunu kabul edip element yüzdeleri hesapladığında, poli(furfuril alkol)'ün değerlerine benzer değerler elde edilmiştir. Her iki örnekte de %O'in hesaplanan değerlerden daha düşük çıkması yapıdan beklenenden daha fazla oksijen içeren kısımların uzaklaştığını ve zincirlerdeki –OH grubu miktarlarının son derece az olduğunu göstermiştir. %S değerinin son derece düşük miktarlarda olması da zincir üzerindeki –OH gruplarının az sayıda olduğunu göstermiştir. Polimer zincirleri üzerindeki kükürt gruplarının bir –OH grubuna –CS₂ şeklinde bağlanacağını dikkate alarak yapılan hesaplamalarda, zincir üzerinde yaklaşık 28 –CS₂ grubunun dolayısıyla 28 –OH grubunun olduğu hesaplanmıştır. Elementel analiz değerlerine göre furan halkasındaki oksijenler çıkarıldığında, bir zincirdeki halka dışı oksijenlerin sayısı yaklaşık 38 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplara göre bir zincir üzerindeki olması gereken –OH gruplarının en az %50'si kayıp, yaklaşık %36'sı –OH ve %14'ü de C=O ya da farklı bir yapıdadır. Ayrıca, sonuçlar poli(furfuril alkol)'ün yapısından da CH₂–OH gruplarının yaklaşık yarısının kaybedildiğini göstermiştir.

Çizelge 3.4. Elementel analiz sonuçları

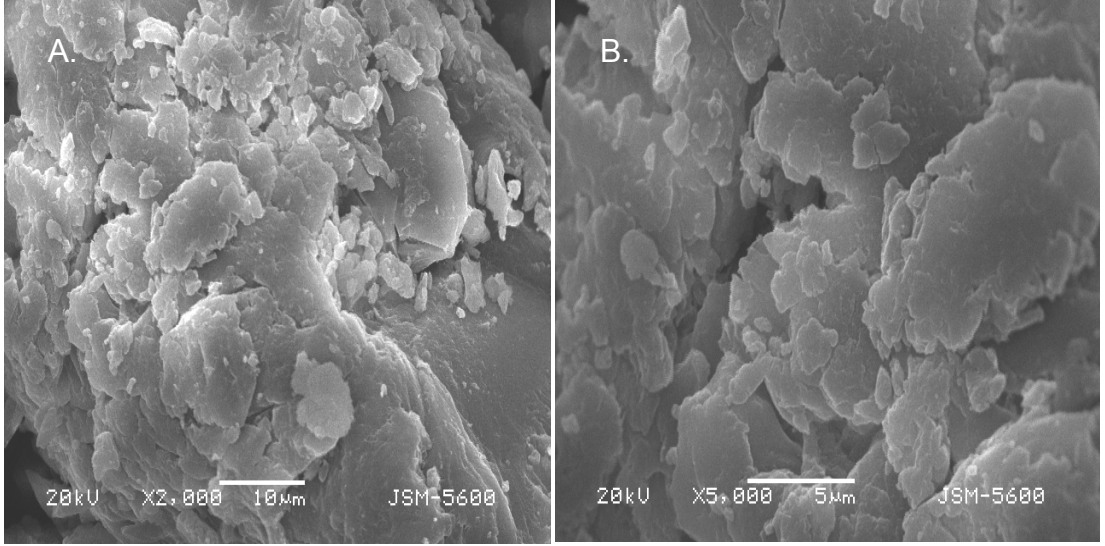
	Poli(furfurilamin)	BzCl/PFA	Poli(furfuril alkol)	CS ₂ /pFAI
%C	69.24	70.61	72.27	69.03
%C Hesaplanan	66.26	72.20	65.45	65.45
%H	5.13	4.82	5.13	5.17
%H Hesaplanan	5.52	4.51	5.47	5.45
%O (100-%toplam)	17.51	18.04	22.60	24.95
%O Hesaplanan	19.63	18.05	29.27	29.10
%N	8.10	6.53	-	-
%N Hesaplanan	8.60	5.26	-	-
%S	-	-	-	0.85

3.17. SEM ve EDS Analizleri

pFAI'nin taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.26'da verilmiştir. Fotoğraflar poli(furfuril alkol)'ün tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu göstermiştir.

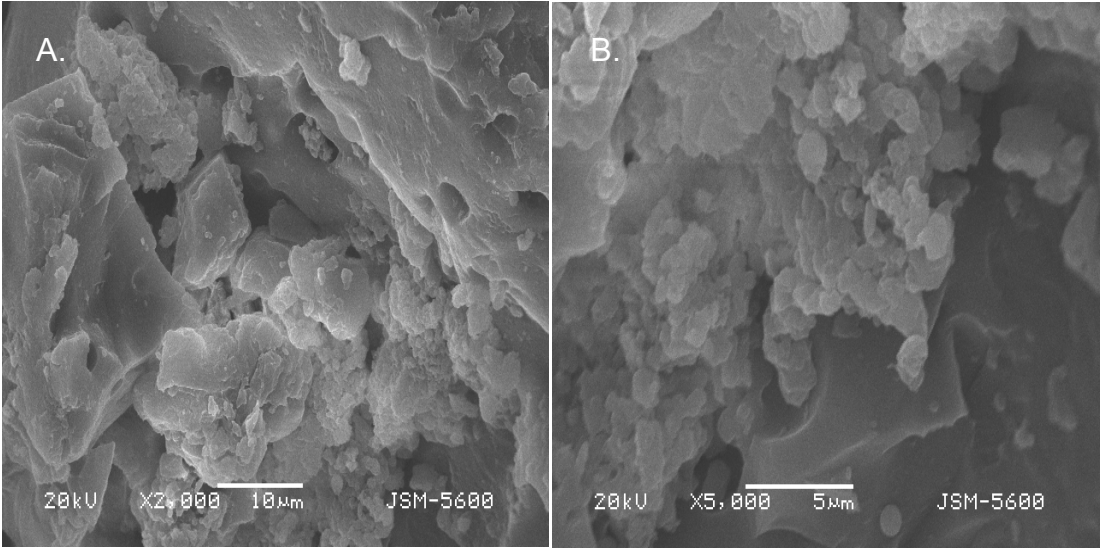
CS₂/pFAI'nin taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.27'de verilmiştir. Fotoğraflar CS₂/pFAI'nin da tabakalar şeklinde üst üste yığılarak gözenekli bir yapı oluşturduğunu göstermiştir.

EDS2000 mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilen analiz sonuçları Şekil 3.28'de verilmiştir. Analizler poli(furfuril alkol) ve CS₂/pFAI yapısında başlatıcıdan gelen Cl ve Br atomlarının az da olsa bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca, CS₂/pFAI'nin spektrumundan CS₂ modifikasyonu sonucu polimerin yapısına S atomlarının girmiş olduğu da görülmüştür.



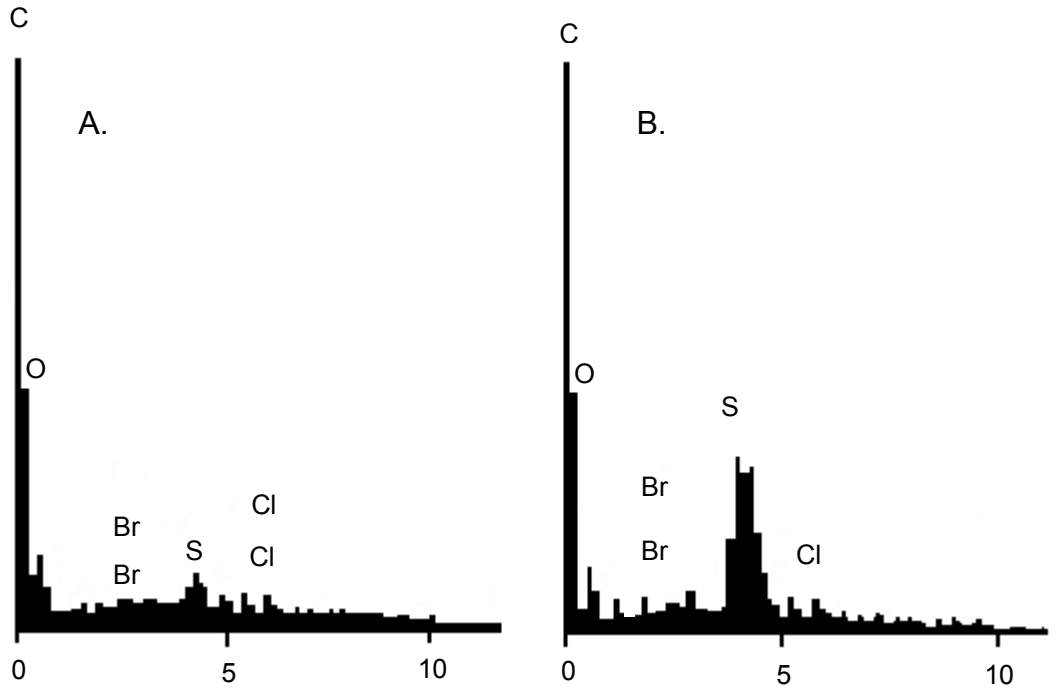
Şekil 3.26. pFAI'nin Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları

A. X2000, **B.** X5000

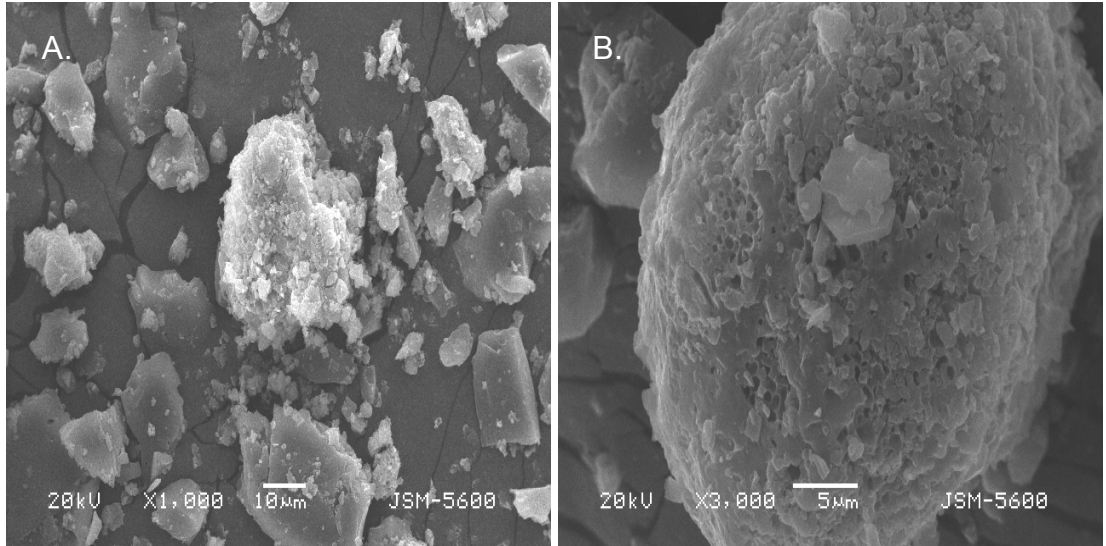


Şekil 3.27. CS₂/pFAI'nin Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları

A. X2000, **B.** X5000



Şekil 3.28. A. Poli(furfuril alkol)'ün ve **B.** CS₂/pFAI'nin EDS Spektrumları



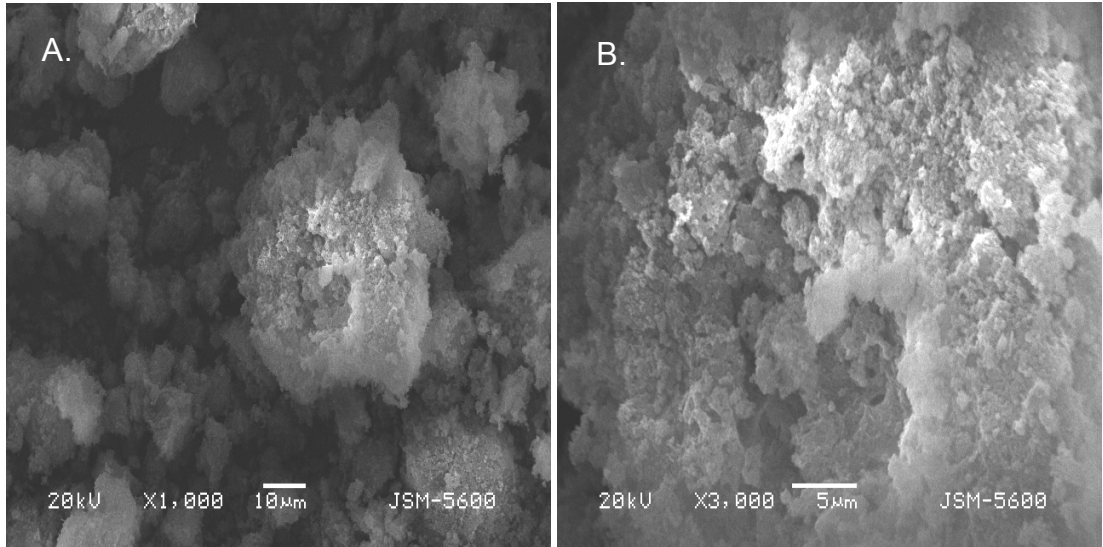
Şekil 3.29. pFA'nın Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları

A. X2000, **B.** X5000

Poli(furfurilamin)'in taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.29'da verilmiştir. Fotoğraflar poli(furfurilamin)'in de poli(furfuril alkol)'e benzer şekilde üst üste yığılmış tabakalar halinde oluştuğunu göstermiştir.

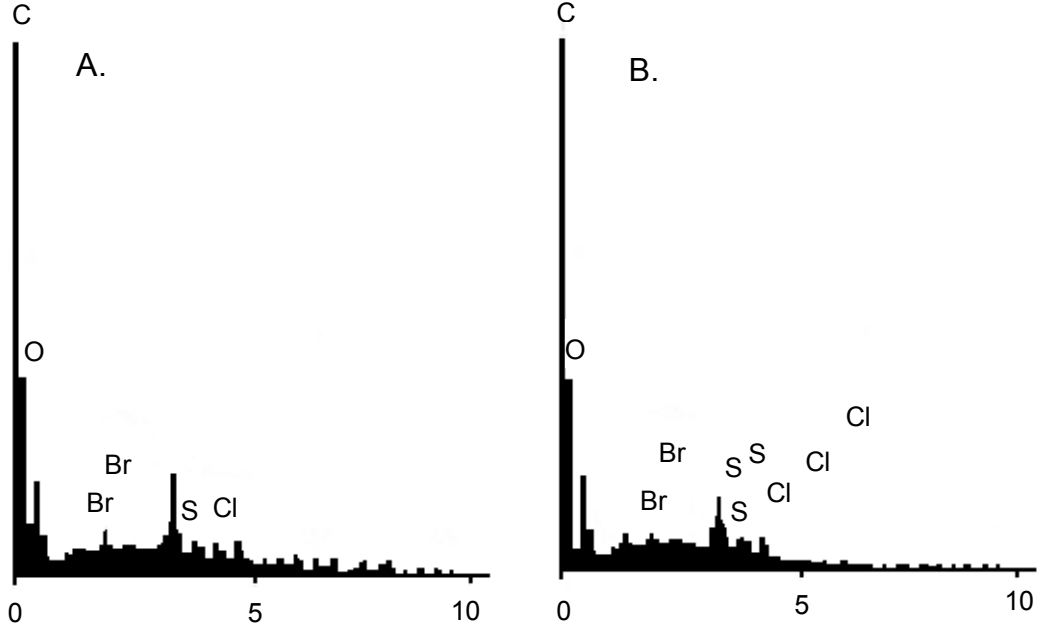
BzCl/pFA'nın taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey fotoğrafları Şekil 3.30'da verilmiştir. Fotoğraflar BzCl/pFA'nın, poli(furfurilamin)'e göre daha fazla gözenekli ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir.

EDS2000 mikroanaliz sistemi ile gerçekleştirilen analizlerde poli(furfurilamin) ve BzCl/pFA'nın yapısında başlatıcıdan gelen Cl ve Br atomlarının az da olsa bulunduğunu göstermiştir (Şekil 3.31).



Şekil 3.30. BzCl/pFA'nın Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları

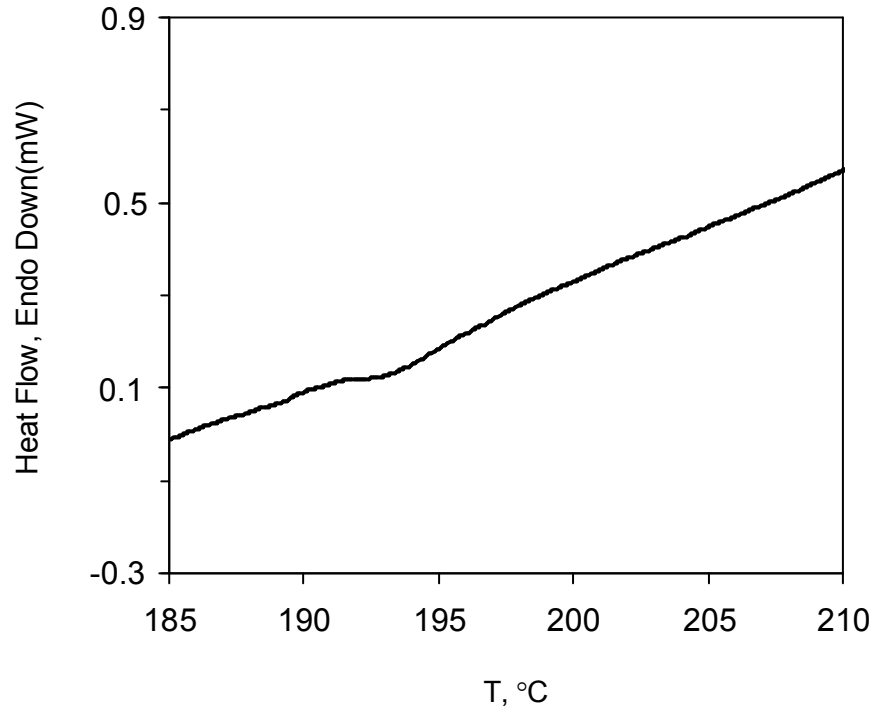
A. X1000, **B.** X3000



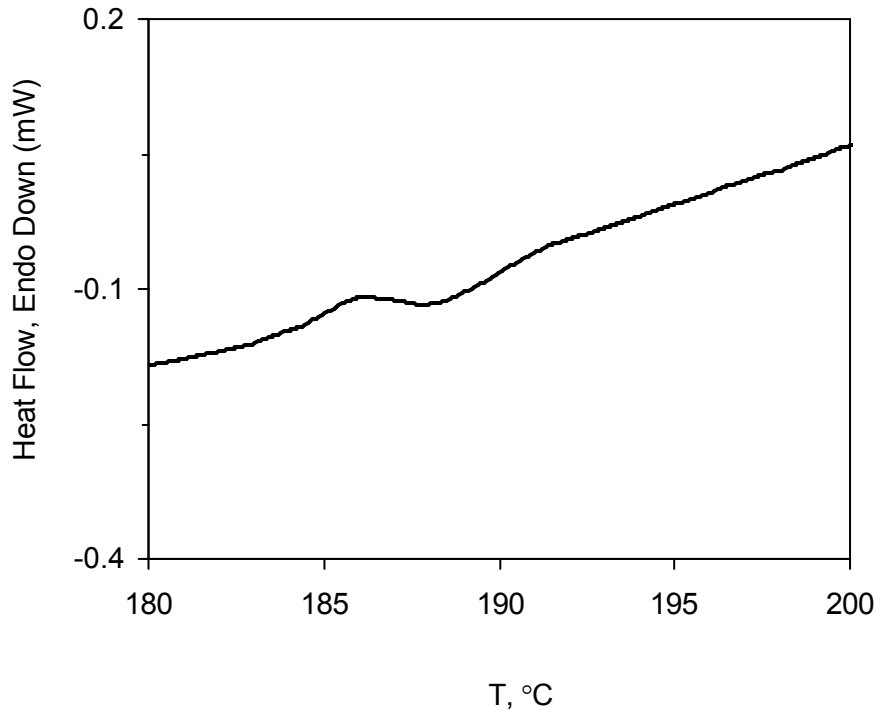
Şekil 3.31. A. Poli(furfurilamin) ve B. BzCl/pFA'nın EDS Spektrumları

3.18. DSC Analizleri

Poli(furfuril alkol), poli(furfurilamin) ve modifiye polimer örneklerinin termal özellikleri DSC analizleri ile belirlenmiştir. Poli(furfuril alkol)'ün DSC termogramı Şekil 3.32'de verilmiştir. Poli(furfuril alkol)'ün camısı geçiş sıcaklığı, T_g , 193°C'da görülmüştür. pFAI'nin DSC termogramında 193°C'da görülen geçiş polimerin CS₂ ile modifikasyonu sonucunda 188°C'a kaymıştır (Şekil 3.33).

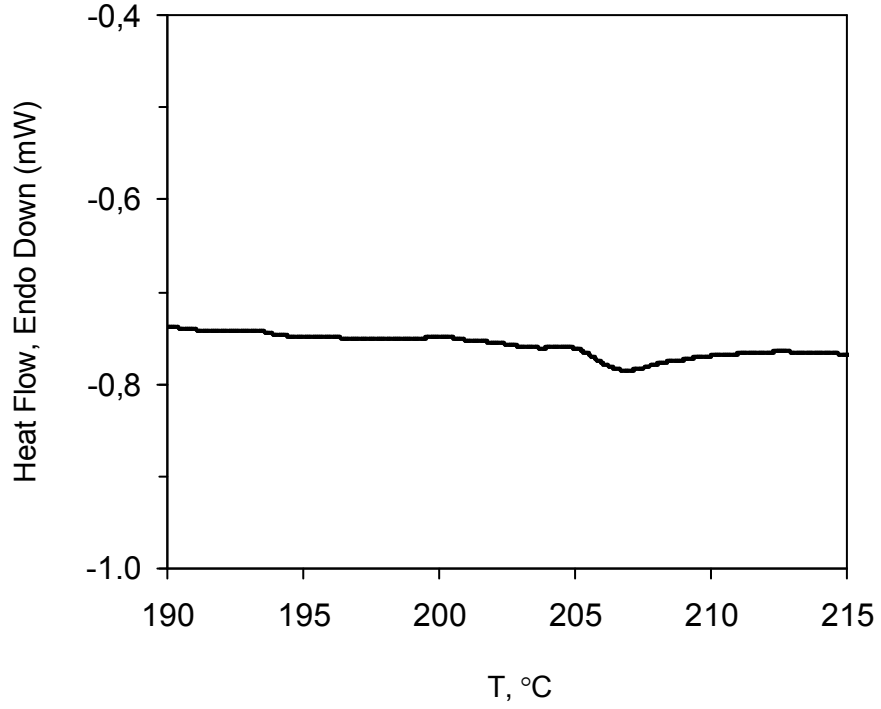


Şekil 3.32. Poli(furfuril Alkol)'ün DSC Termogramı

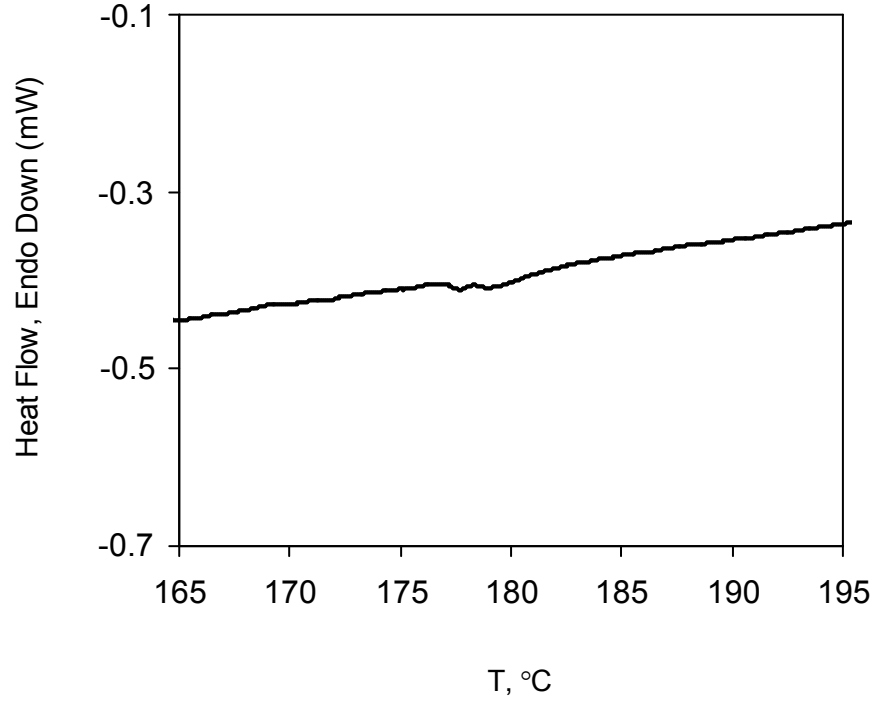


Şekil 3.33. CS₂/pFAI'nin DSC Termogramı

Poli(furfuril alkol)'ün DSC termogramı Şekil 3.34'te verilmiştir. Poli(furfurilamin)'in camı geçiş sıcaklığı, T_g , 206°C'da görülmüştür. Poli(furfurilamin)'in DSC termogramında 193°C'da görülen geçiş polimerin BzCl ile modifikasyonu sonucunda 180°C'a kaymıştır (Şekil 3.35).



Şekil 3.34. Poli(furfurilamin)'in DSC Termogramı



Şekil 3.35. BzCl/pFA'nın DSC Termogramı

3.19. pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

Kesikli (batch) yöntem ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, poli(furfuril alkol)'ün çeşitli metal iyonlarına karşı adsorban özellikleri incelenmiş ve çalışılan metal iyonları içerisinde poli(furfuril alkol)'ün en yüksek ilgiyi Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarına karşı gösterdiği bulunmuştur (Çizelge 3.5).

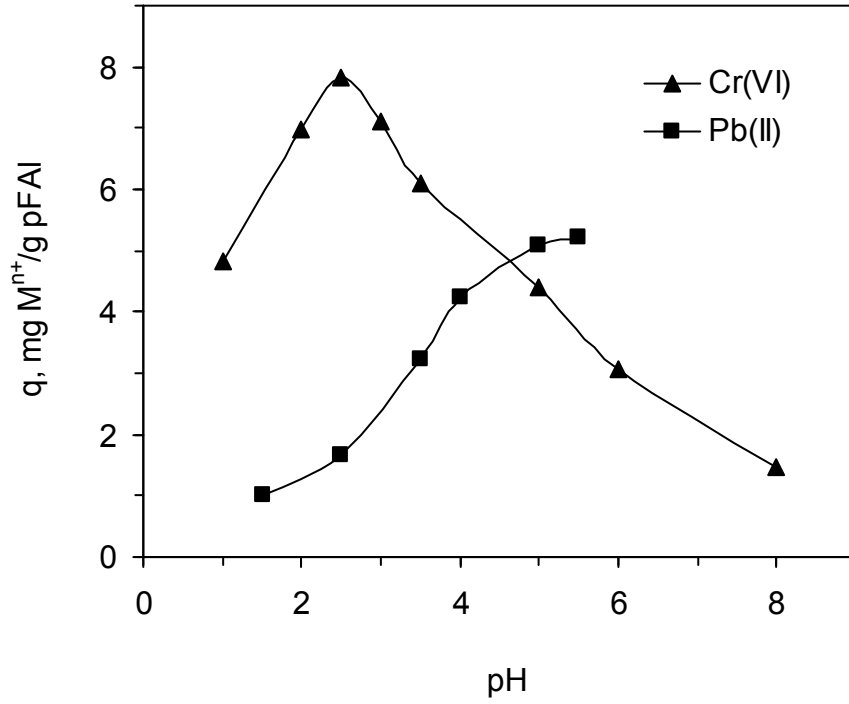
Çizelge 3.5. Poli(furfuril Alkol)'ün Farklı Metal İyonlarını Adsorplama Özellikleri

Metal İyonu	q, mg M ⁿ⁺ /g pFAI		
	pH=5.0	pH=3.0	pH=1.0
Ni(II)	1.99	1.76	-
Fe(III)	4.27	3.55	1.06
Cu(II)	4.11	1.73	0.97
Pb(II)	5.10	3.24	1.02
Cd(II)	3.81	0.13	-
Cr(VI)	4.39	7.10	4.81
Zn(II)	1.89	1.34	1.25
Ag(I)	2.24	1.12	0.87

C₀=100 ppm, t=120 dakika, T=25°C

Poli(furfuril alkol)'ün Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarını adsorplama özelliklerini belirlemek amacıyla sulu çözeltilerden maksimum Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonlarının gerçekleştiği pH değerleri belirlenmiştir. Farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerle oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda pFAI'nin Pb(II) adsorpsiyonunun artan pH ile arttığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH=5.0'da ulaştığı görülmüştür (Şekil 3.36). Cr(VI) ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise adsorpsiyonun pH=2.5'e kadar arttığı ve sonrasında pH arttıkça azaldığı görülmüştür (Şekil 3.36). Sulu çözeltilerdeki krom bileşiğinin yapısı çözelti pH'sına göre değişebilmektedir [77]. Yaklaşık pH (-)2-0.6 arası değerlikli çözeltilerde çoğunlukla H₂CrO₄ halinde bulunan krom, pH'sı 0.7'den daha büyük olan çözeltilerde daha çok

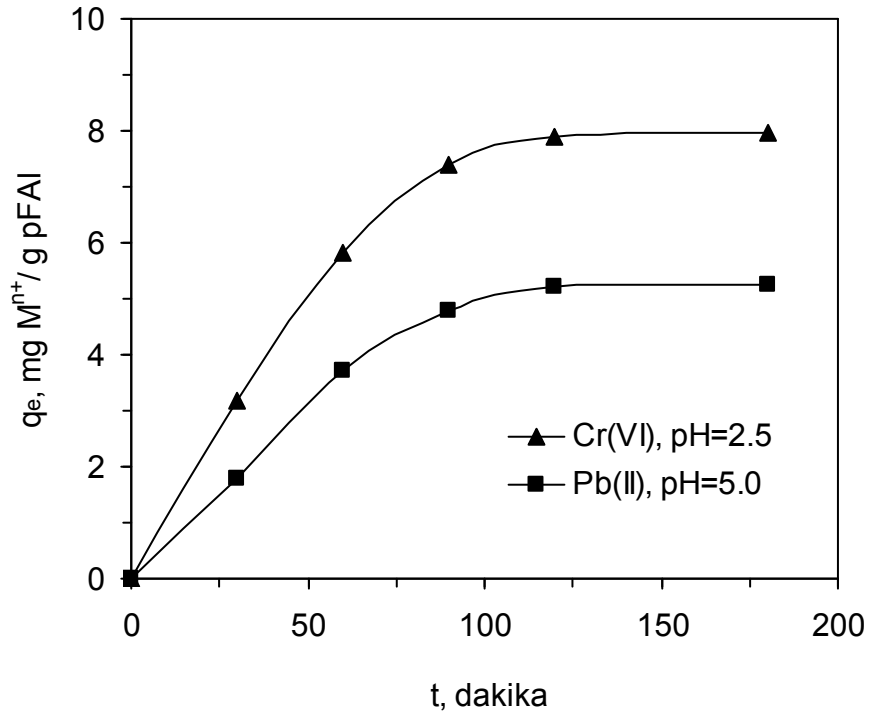
tek değerlikli iyon halinde, HCrO_4^- , bulunmaktadır. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu $\text{pH}=2.5$ 'de elde edilirken çözeltili pH 'sının artmasıyla adsorpsiyon miktarının azalmış olması pFAI'nin HCrO_4^- yapısındaki kromu adsorplamada etkin olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonlar, maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH 'larda çalışılmıştır.



Şekil 3.36. Çözeltili pH 'sının pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi
 $C_0=100 \text{ M}^{n+} \text{ mg/L}$, $t=120$ dakika, $T=25^\circ\text{C}$

3.20. pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun Süre İle Değişimi

Poli(furfuril alkol)'ün Pb(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonunun süre ile değişimi Pb(II) adsorpsiyonu için pH'sı 5.0'a ve Cr(VI) adsorpsiyonu için pH'sı 2.5'e tamponlanmış 100 mg/L metal iyonu derişimli çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, her iki iyon adsorpsiyonunun da 120 dakika sonunda dengeye ulaştığını ve maksimum adsorpsiyonun Cr(VI) için yaklaşık 7.8 mg Cr(VI)/g pFAI ve Pb(II) için yaklaşık 5.1 mg Pb(II)/g pFAI olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

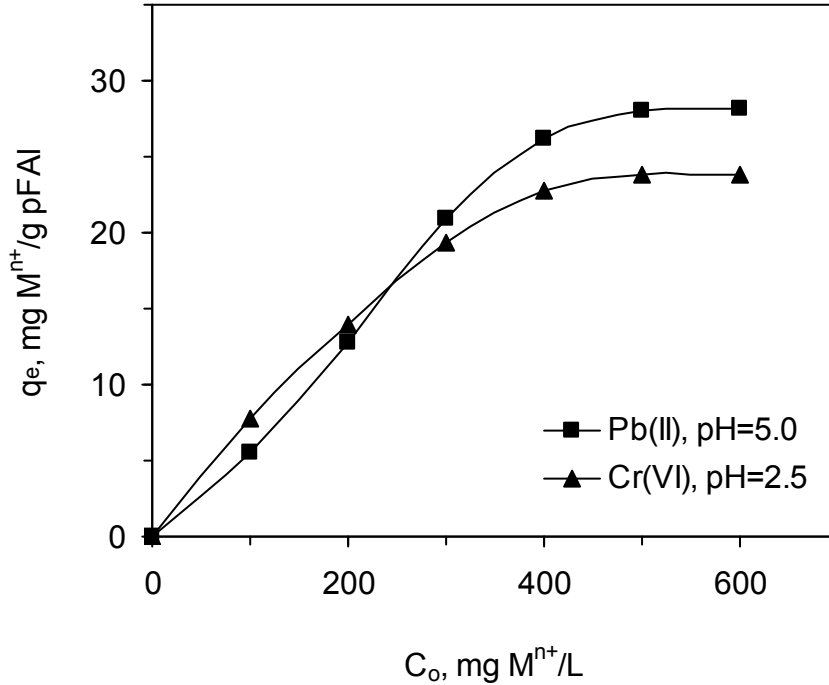


Şekil 3.37. pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun süre ile değişimi

$C_o=100 M^{n+}$ mg/L, $T=25^\circ C$

3.21. pFAI'nin Maksimum Denge Adsorpsiyonları

Poli(furfuril alkol)'ün maksimum denge adsorpsiyonları 120 dakika süreyle farklı derişimli Pb(II) ve Cr(VI) çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan metal iyonu derişimi ile arttığını göstermiştir. Ayrıca, düşük derişimli çözeltilerde pFAI'nin çok az daha yüksek olarak gözlenen Pb(II) ilgisinin yerini yaklaşık 230-250 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde Cr(VI) ilgisinin aldığı görülmüştür (Şekil 3.37). Ancak, pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarını adsorplama kapasitelerinde büyük farklılıklar gözlenmemiştir. pFAI'nin maksimum adsorpsiyonu Pb(II) için yaklaşık 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 28 mg Pb(II)/g pFAI ve Cr(VI) için yaklaşık 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 24 mg Cr(VI)/g pFAI olarak elde edilmiştir.

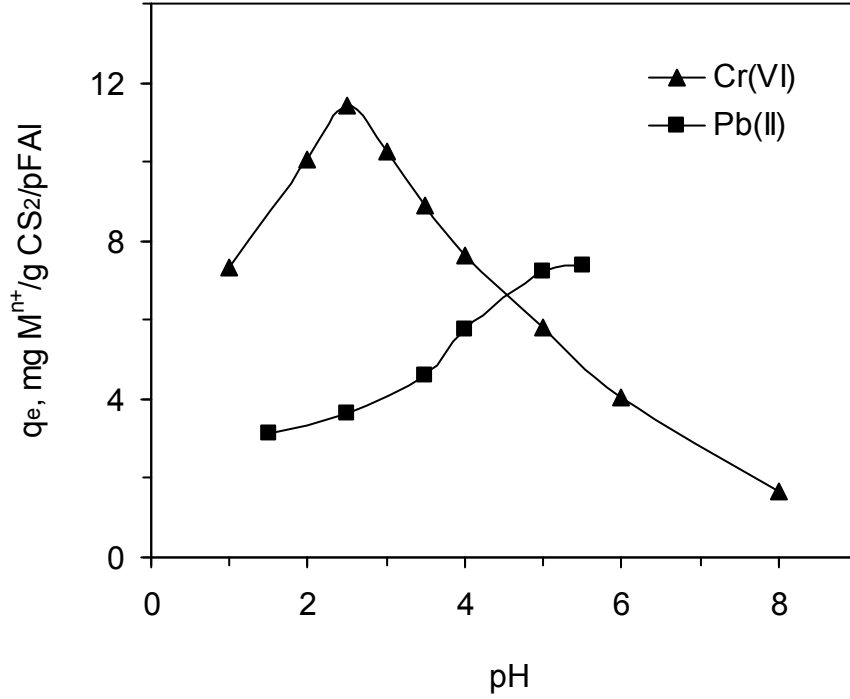


Şekil. 3.38. pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi
t=120 dakika, T=25°C

3.22. CS₂/pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

Poli(furfuril alkol), metal iyonu seçiciliğine farklı özellikler kazandırılması ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla CS₂ ile modifiye edilmiştir. CS₂ modifikasyonu ile polimer yapısına kükürt gruplarının kazandırılmasının Pb(II) ve Cr(VI) iyonu adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Şekil 3.39, CS₂/pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunun çözelti pH'sı ile değişimini göstermektedir. CS₂/pFAI'nin maksimum Pb(II) ve Cr(VI) iyonları adsorpsiyonu, pFAI'ye benzer şekilde sırasıyla pH=5.0 ve pH=2.5'de gerçekleşmiştir. Bu pH'daki adsorpsiyon miktarları CS₂ modifikasyonunun pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunu bir miktar artırdığı görülmüştür. Maksimum adsorpsiyonun pH=2.5'de elde edilmiş olması CS₂ modifikasyonunun pFAI'nin HCrO₄⁻ yapısına olan yüksek ilgisini değiştirmedini göstermiştir.



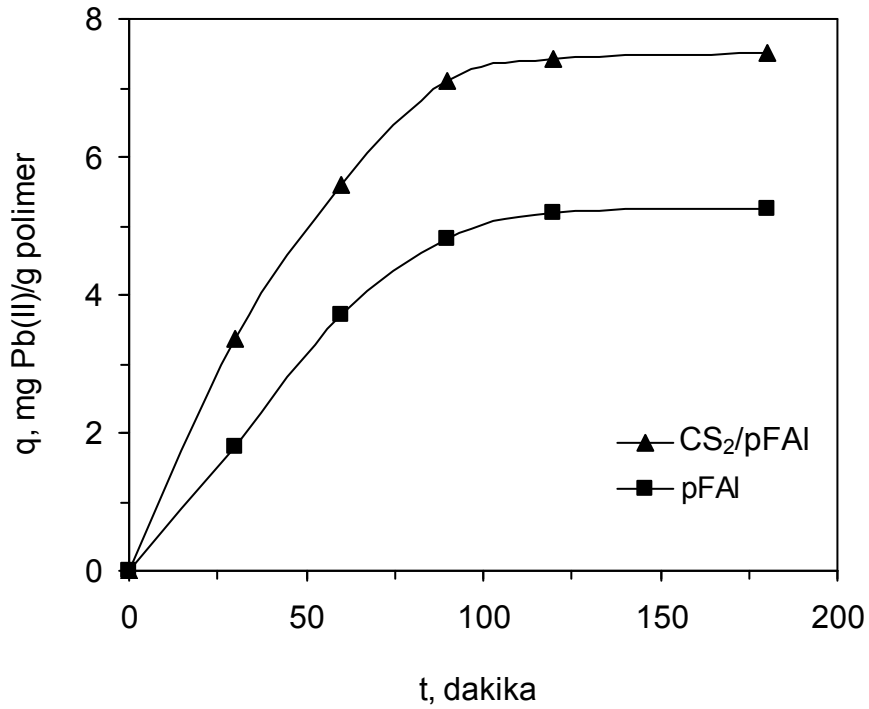
Şekil 3.39. Çözelti pH'sının CS₂/pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi, C₀=100 Mⁿ⁺ mg/L, t=120 dakika, T=25°C

3.23. CS₂/pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonunun Süre İle Değişimi

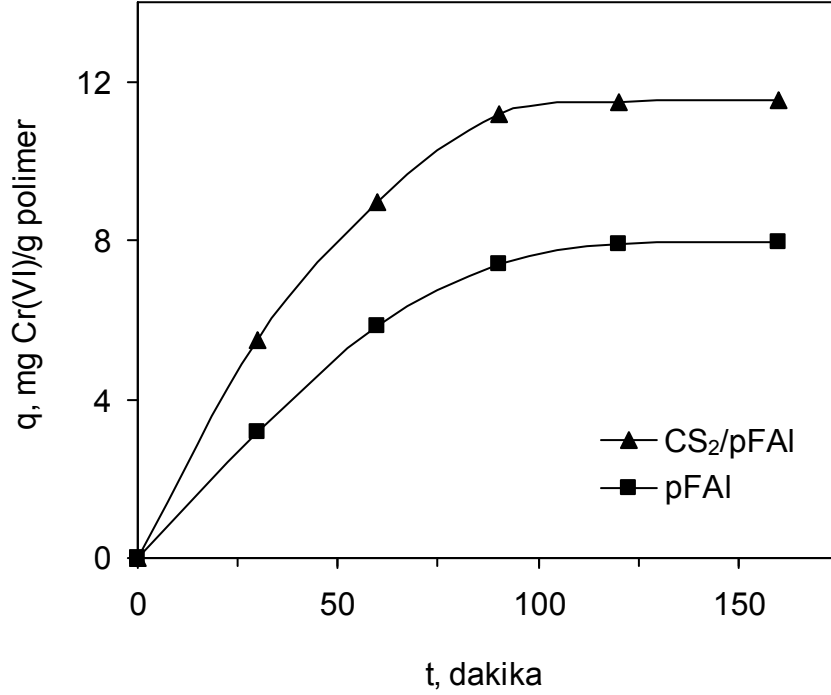
Farklı adsorpsiyon sürelerinde elde edilen poli(furfuril alkol)'ün ve CS₂/pFAI'nin Pb(II) adsorpsiyonunun süreyle değişimi Şekil 3.40'da verilmiştir. CS₂ modifikasyonu, adsorpsiyon hızını artırarak adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresini 90 dakikaya indirmiş ve ayrıca maksimum adsorpsiyon değerlerinin yaklaşık 1.5 kat artmasını sağlamıştır (Şekil 3.40). Buna rağmen CS₂/pFAI'nin Pb(II) adsorpsiyonlarında çok büyük değerler elde edilememiştir. Bunun nedeni olarak, CS₂/pFAI'nin Pb(II) iyonlarına karşı olan düşük ilgisinin yanı sıra, elementel analiz sonuçlarının da gösterdiği gibi, pFAI'nin yapısında çok fazla -OH grubu bulunmadığından bağlanan

CS₂ miktarının da az olması ve bu nedenle modifikasyonla pFAI'nin Pb(II) adsorpsiyon özelliklerinde fazla bir değişiklik yapılamamış olması verilebilir.

CS₂ modifikasyonu ile pFAI'nin Cr(VI) adsorpsiyonunda da küçük bir artış sağlanmıştır (Şekil 3.41). PFAI ile yaklaşık 7.8 mg Cr(VI)/g polimer olarak elde edilmiş olan Cr(VI) adsorpsiyonu, modifikasyon sonunda yaklaşık 1.5 kat artarak 120 dakikanın sonunda 11.5 mg Cr(VI)/g CS₂/pFAI değerine çıkmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonunda da, Pb(II) adsorpsiyonuna benzer şekilde yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşamamış olmasının nedeni olarak reçinenin düşük Cr(VI) ilgisi ve az miktarda bağlanmış CS₂ gruplarından kaynaklandığını söylemek mümkündür.



Şekil 3.40. CS₂/pFAI ve pFAI'nin Pb(II) adsorpsiyonunun süre ile değişimi
C₀=100 ppm, T=25°C, pH=5.0



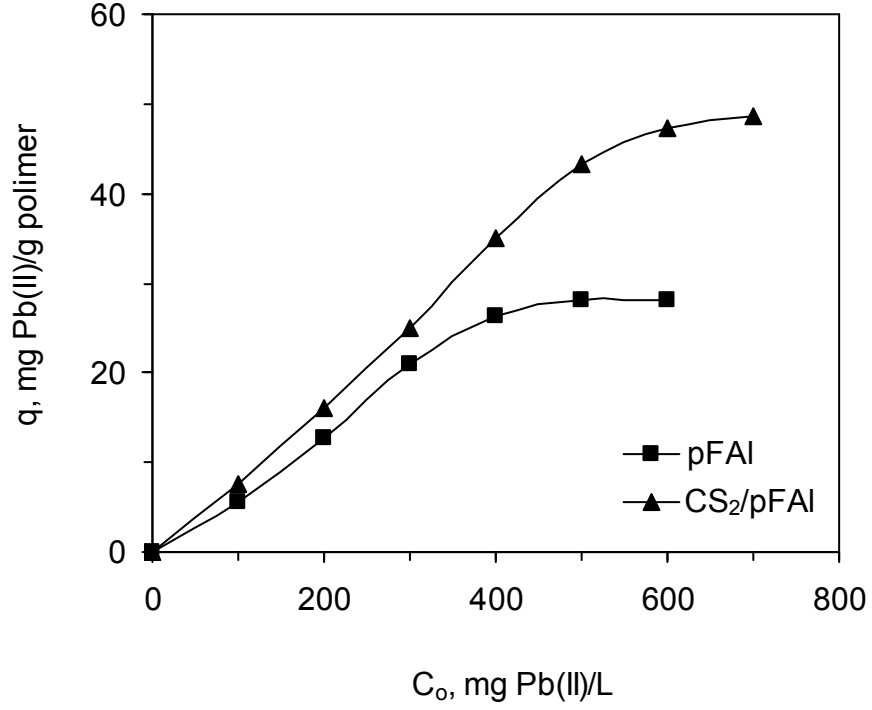
Şekil 3.41. CS₂/pFAI ve pFAI'nin Cr(VI) adsorpsiyonunun süre ile değişimi
C₀=100 ppm, T=25°C, pH=2.5

3.24. CS₂/pFAI'nin Maksimum Denge Adsorpsiyonları

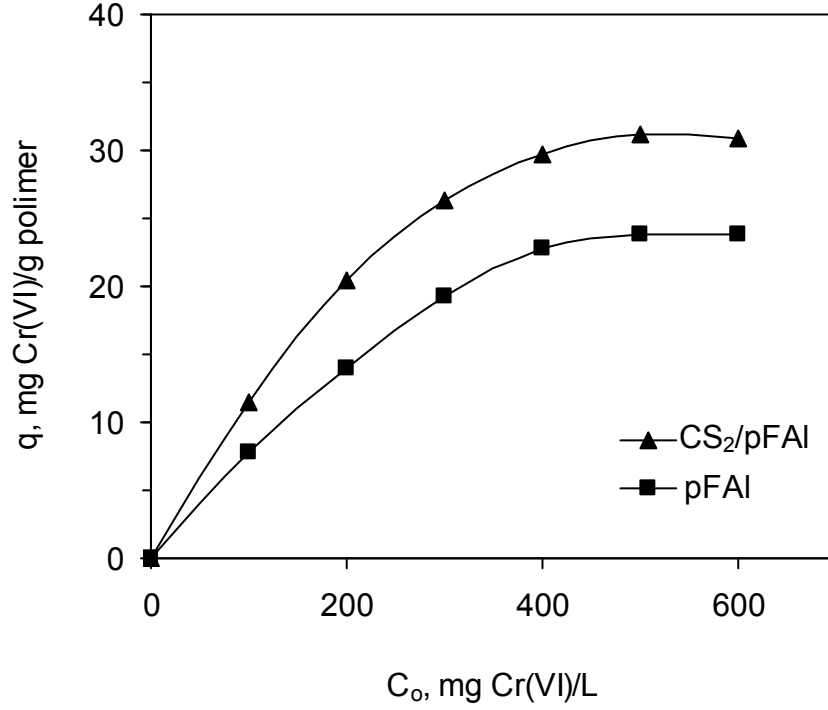
Poli(furfuril alkol)'ün CS₂ ile modifikasyonu ile elde edilen reçinelerin maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Pb(II) ve Cr(VI) çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan metal iyonu derişimi ile arttığını göstermiştir. CS₂/pFAI'nin maksimum denge adsorpsiyonu, 600 mg Pb(II)/L ve üstü derişimlerde yaklaşık 47 mg Pb(II)/g polimer olarak elde edilmiştir (Şekil 3.42). CS₂/pFAI'nin maksimum denge adsorpsiyonu CS₂ modifikasyonunun pFAI'nin adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık %60 artırdığını göstermiştir.

CS₂/pFAI'nin Cr(VI) adsorpsiyonu da artan Cr(VI) derişimi ile artmış ve yaklaşık 500 mg Cr(VI)/L ve üstü derişimli çözeltilerde 31 mg Cr(VI)/g

polimer değerine ulaşmıştır (Şekil 3.43). pFAI'nin CS₂ modifikasyonu ile polimerin maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu kapasitesinde sağlanan artış yaklaşık %30 olmuştur.



Şekil. 3.42. CS₂/pFAI ve pFAI'nin Pb(II) adsorpsiyonununun derişimle değişimi
t=120 dakika, T=25°C, pH=5.0



Şekil. 3.43. CS₂/pFAI ve pFAI'nin Cr(VI) adsorpsiyonunun derişimle değişimi
t=120 dakika, T=25°C, pH=2.5

3.25. pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

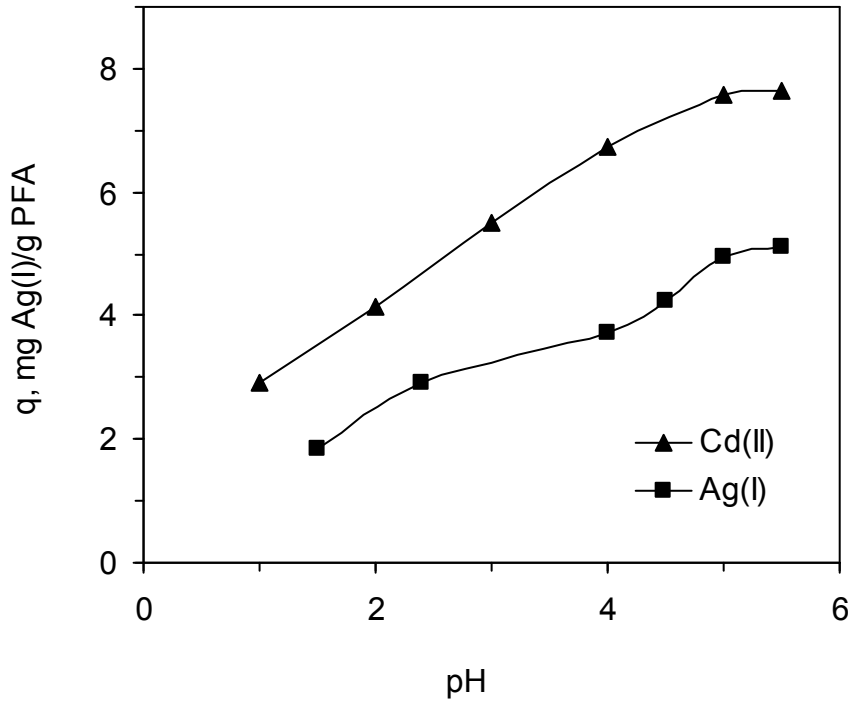
Poli(furfurilamin)'in, adsorplama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli metal iyonları ile adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve pFA'nın pFAI'nin aksine Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarına karşı ilgisinin çok yüksek olmadığı ve adsorpsiyonları çalışılan metal iyonlarından, Cd(II) ve Ag(I) iyonlarına karşı daha yüksek bir ilgiye sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 3.6). Bu nedenle pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) iyonu adsorpsiyonlarının çalışılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 3.6. pFA'nın Farklı Metal İyonlarını Adsorplama Kapasiteleri

Metal İyonu	q, mg M ⁿ⁺ /g pFA		
	pH=5.0	pH=3.0	pH=1.0
Ni(II)	1.87	2.10	0
Fe(III)	4.76	4.10	0
Cu(II)	4.05	2.37	0.75
Pb(II)	2.18	1.30	4.26
Cd(II)	6.64	6.24	5.29
Cr(VI)	2.17	3.49	2.45
Zn(II)	2.31	2.98	1.68
Ag(I)	5.38	3.72	1.85

C₀=100 ppm, t=120 dakika, T=25°C

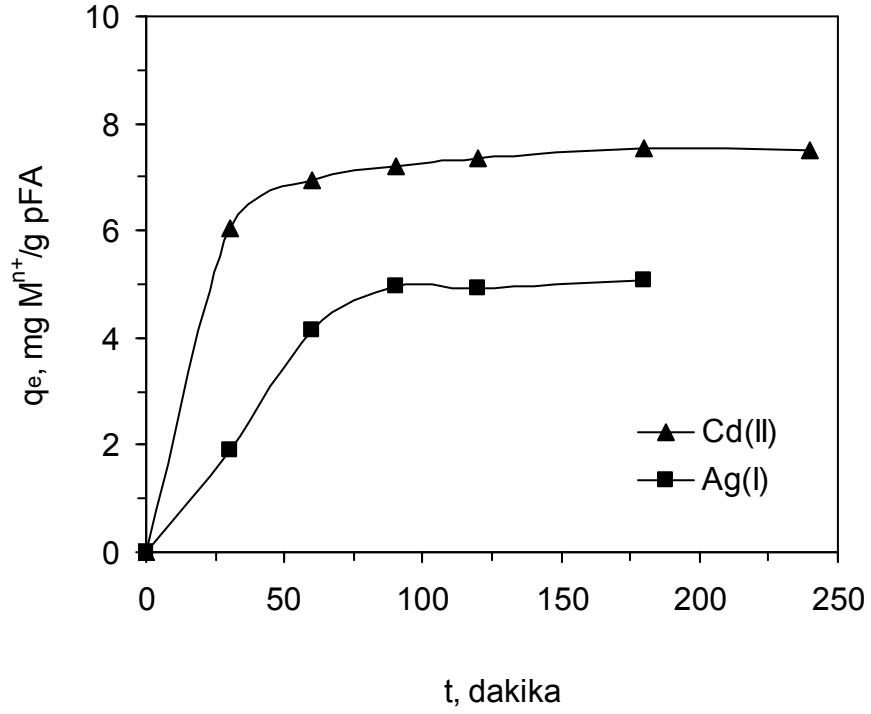
Poli(furfurilamin)'in sulu çözeltilerden Cd(II) ve Ag(I) iyonlarını adsorplama özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları kesikli (batch) yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Cd(II) ve Ag(I) iyonlarının maksimum adsorpsiyonlarının gerçekleştiği pH değerleri belirlenmiştir. Farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerle oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonunun artan pH ile arttığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine her iki iyon için de pH=5.0'da ulaştığı görülmüştür (Şekil 3.44).



Şekil 3.44. Çözelti pH'sının pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonuna etkisi
 $C_0=100$ ppm, $t=120$ dakika, $T=25^\circ\text{C}$

3.26. pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) Adsorpsiyonunun Süre ile Değişimi

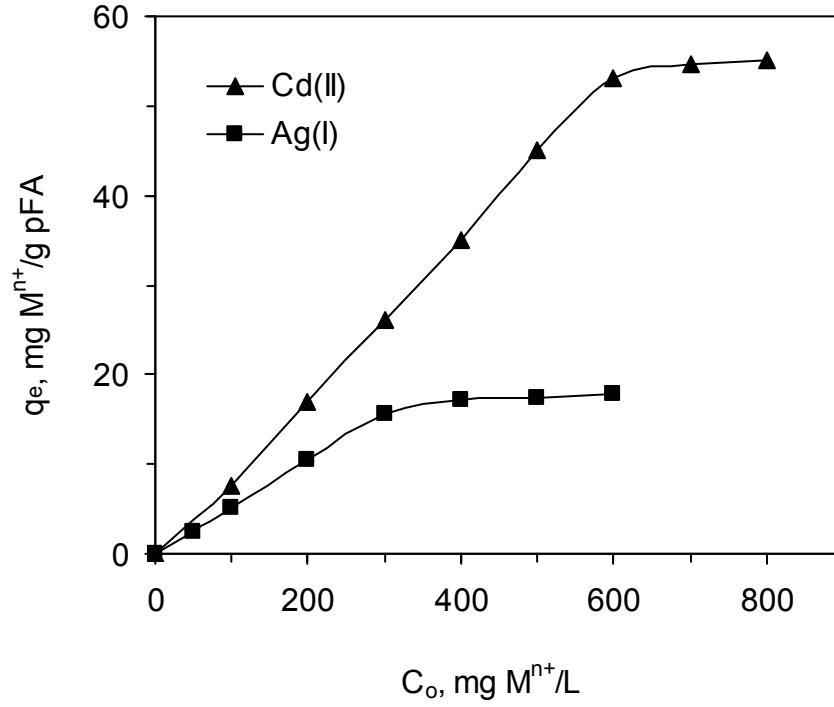
Poli(furfurilamin)'in Cd(II) ve Ag(I) iyonları adsorpsiyonunun süreyle değişimi, pH'ları 5.0'a tamponlanmış 100 mg/L derişimli metal iyonu çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun hızla gerçekleştiğini ve 30 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerinin yaklaşık 7.5 mg Cd(II)/g pFA değerine ulaştığını göstermiştir. Ayrıca, pFA'nın Ag(I) iyonlarına karşı daha düşük bir ilgiye sahip olduğu ve yaklaşık 100 dakika sonunda denge adsorpsiyon değerinin 5.0 mg Ag(I)/g pFA olarak gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 3.45).



Şekil 3.45. pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonunun süre ile değişimi
 $C_0=100$ ppm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.0$

3.27. pFA'nın Maksimum Denge Adsorpsiyonları

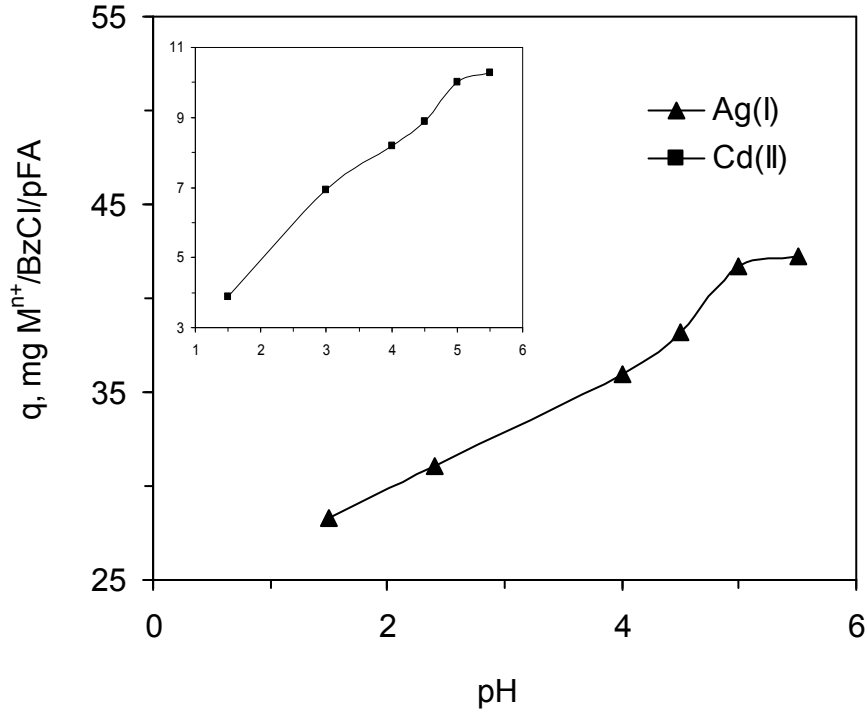
Poli(furfurilamin)'in maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Cd(II) ve Ag(I) çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan metal iyonu derişimi ile arttığını göstermiştir (Şekil 3.46). Sonuçlar pFA'nın yüksek Cd(II) ilgisini gösterecek şekilde Cd(II)'un maksimum denge adsorpsiyonu yaklaşık 600 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 55 mg Cd(II)/g pFA ve Ag(I)'ün maksimum denge adsorpsiyonu yaklaşık 300 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 17 mg Ag(I)/g pFA olarak elde edilmiştir.



Şekil. 3.46. pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonunun derişimle değişimi
t=120 dakika, T=25°C, pH=5.0

3.28. BzCl/pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

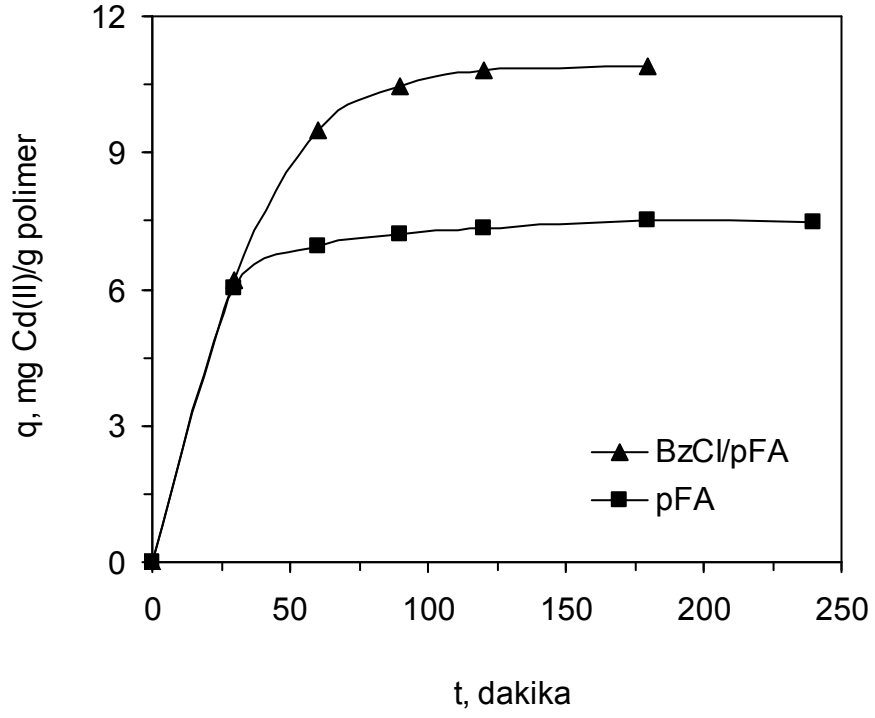
Poli(furfurilamin), metal iyonu seğiciliğine farklı özellikler kazandırılması ve adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla BzCl ile modifiye edilmiştir. BzCl modifikasyonu ile polimer yapısına benzoil gruplarının kazandırılmasının ve pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) iyonu adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Modifikasyon diklorometan içerisinde ve bazik ortamda geręekleştirilmiştir. BzCl/pFA'nın maksimum Cd(II) ve Ag(I) iyonu adsorpsiyonunun geręekleştii çözeltilerinin pH'larını belirlemek üzere farklı pH'lara tamponlanmış çözeltilerle adsorpsiyonlar geręekleştirilmiş ve pFA'ya benzer şekilde maksimum denge adsorpsiyonunun her iki iyon için de pH=5.0'da geręekleştii bulunmuştur (Şekil 3.47).



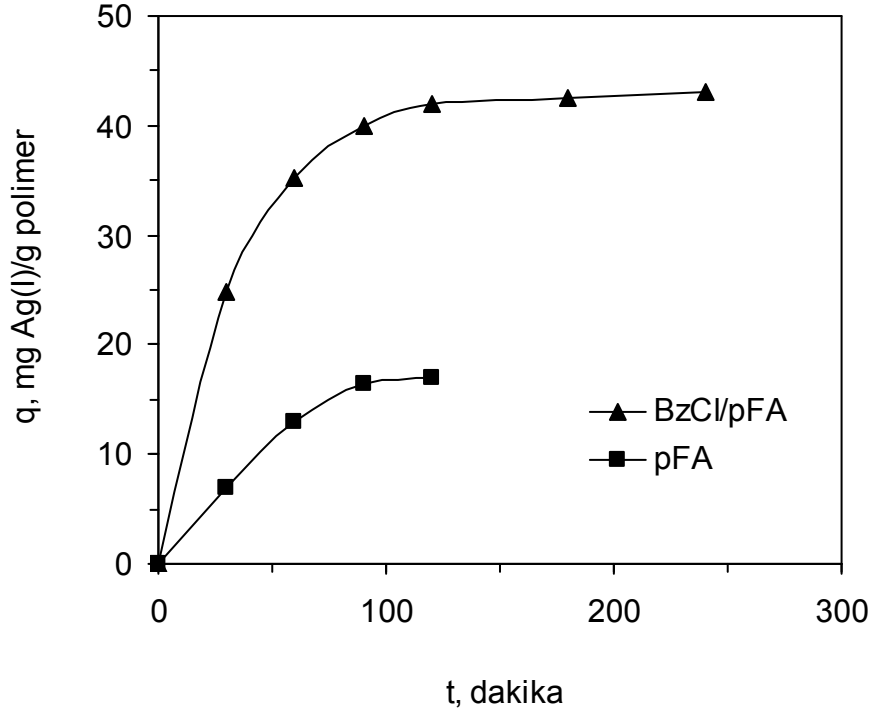
Şekil 3.47. BzCl/pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonuna pH'nın etkisi, $C_o(Cd^{2+})=100$ ppm, $C_o(Ag^+)=300$ ppm, $t=120$ dakika, $T=25^\circ C$

3.29. BzCl/pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) Adsorpsiyonunun Süre İle Değişimi

Farklı adsorpsiyon sürelerinde elde edilen BzCl/pFA'nın Cd(II) adsorpsiyonunun süre ile değişimi Şekil 3.48'de verilmiştir. Sonuçlar pFA zincirlerine benzoil gruplarının takılmasının denge adsorpsiyonunu artırarak 7.2 mg'dan 10.5 mg Cd(II)/g polimer değerine çıkardığını göstermiştir. Benzoil klorür modifikasyonunun etkisi Ag(I) adsorpsiyonunda görülmüştür. Polimer zincirleri üzerine benzoil gruplarının bağlanması pFA'nın Ag(I) adsorpsiyonunu yaklaşık 3 kat artırarak yaklaşık 15 mg'dan 42 mg Ag(I)/g polimer değerine çıkmasını sağlamıştır. Ayrıca, BzCl/pFA'nın Ag(I) iyonu adsorpsiyonun oldukça hızlı başlayıp 60 dakikada 35 mg Ag(I)/polimer değerine çıktığı, daha sonra adsorpsiyonun yavaşlayarak devam ettiği ve dengeye yaklaşık 120 dakika sonunda ulaştığı görülmüştür (Şekil 3.49).



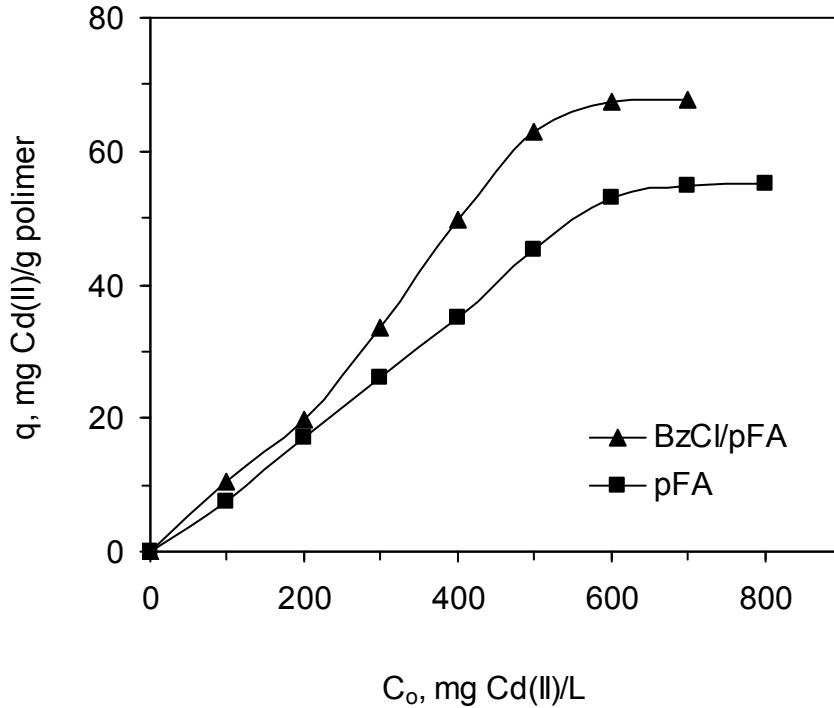
Şekil 3.48. BzCl/pFA ve pFA'nın Cd(II) adsorpsiyonununun süre ile değişimi, $C_0=100$ ppm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.0$



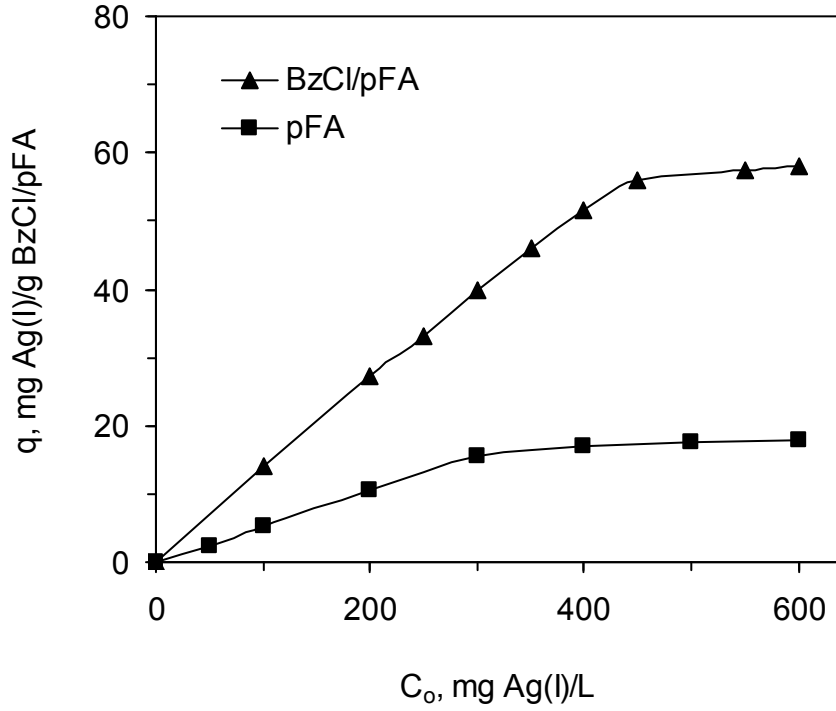
Şekil 3.49. BzCl/pFA ve pFA'nın Ag(I) adsorpsiyonununun süre ile değişimi $C_0=300$ ppm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.0$

3.30. BzCl/pFA'nın Maksimum Denge Adsorpsiyonları

Poli(furfurilamin)'in benzoil klorür ile modifikasyonundan elde edilen reçinelerin maksimum denge adsorpsiyonları farklı derişimli Cd(II) ve Ag(I) çözeltileri ile çalışılmıştır. Sonuçlar her iki metal iyonu için de adsorpsiyon kapasitesinin artan metal iyonu derişimi ile arttığını göstermiştir. BzCl/pFA'nın maksimum denge adsorpsiyonu, 600 mg Cd(II)/L derişimde yaklaşık 67 mg Cd(II)/g polimer değerine çıkmıştır (Şekil 3.50). BzCl/pFA'nın Ag(I) adsorpsiyonu da artan Ag(I) derişimi ile artmış ve 600 mg Ag(I)/L ve üstü derişimli çözeltilerde 58 mg Ag(I)/g polimer değerine ulaşmıştır (Şekil 3.50). Aynı derişimde pFA'nın maksimum denge adsorpsiyonu ise 17 mg Ag(I)/g pFA olarak gerçekleşmiştir. Benzoil klorür modifikasyonu pFA'nın düşük olan Ag(I) ilgisini 3-4 kat artırmıştır.



Şekil. 3.50. BzCl/pFA ve pFA'nın Cd(II) adsorpsiyonunun derişimle değişimi
t=120 dakika, T=25°C, pH=5.0



Şekil. 3.51. BzCl/pFA ve pFA'nın Ag(I) adsorpsiyonununun derişimle değişimi
t=120 dakika, T=25°C, pH=5.0

3.31. Adsorpsiyon Kinetiği

Poli(furfuril alkol) CS₂ ile ve poli(furfurilamin) BzCl ile modifiye edilerek yapılarına farklı fonksiyonel gruplar kazandırılarak adsorpsiyon kapasiteleri geliştirilmeye çalışılmıştır. CS₂ ile yapılan modifikasyonlarda pFAI'nin yapısında bulunan –OH grupları C=S ve –C–S⁺Na gruplarına dönüştürülmüştür. BzCl ile yapılan modifikasyonlarda ise pFA'nın yapısında bulunan N–H grupları –N–[(C=O)–Ph] gruplarına dönüştürülmüştür.

Bir adsorpsiyon prosesinde kontrol mekanizması kütle transferi ya da kimyasal tepkime olabilmektedir. Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir. Dolayısıyla, adsorpsiyonun kontrol mekanizmasını belirlemek amacıyla adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci dereceden tepkime

eşitliklerine uygulanmıştır. Birinci dereceden kinetik model eşitlik 3.12 ile verilir [97, 98].

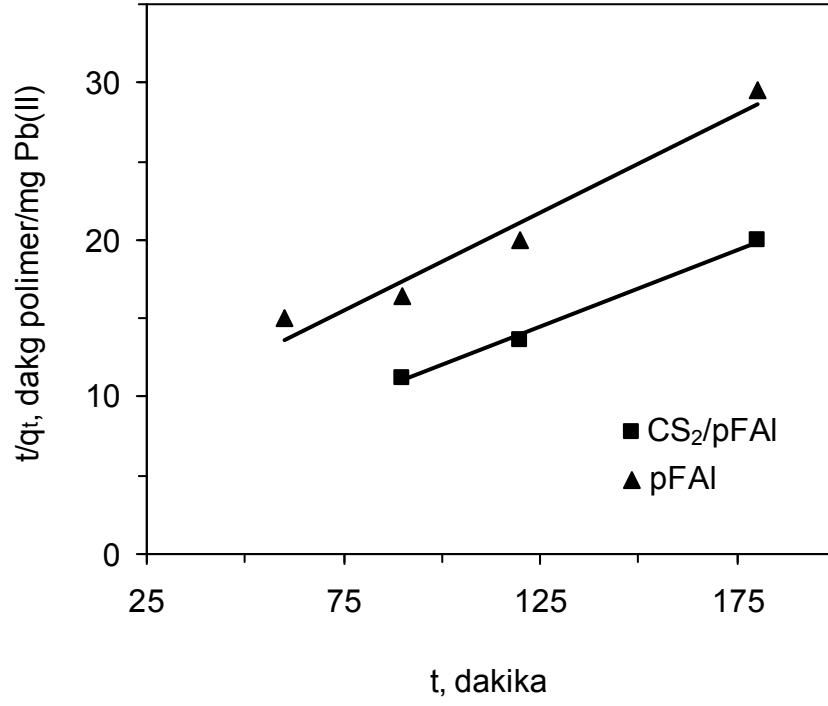
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.12)$$

q_e ve q_t , dengede ve t anında polimer üzerine adsorplanmış $mg M^{n+}/g$ polimer cinsinden metal iyonu miktarı ve k_1 , birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir, dk^{-1} . Eşitlik 3.12'ye göre Cd(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonları için $\ln(q_e - q_t)$ değerleri zamana karşı çizilerek elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesim noktalarından belirlenen hız sabiti, k_1 ve kuramsal denge adsorpsiyon değerleri, q_e , Çizelge 3.7'de verilmiştir. Hesaplanan ve deneysel q_e değerleri arasında gözlenen uyumsuzluk ve bazı eğriler için gözlenen düşük korelasyon katsayıları adsorpsiyon verilerinin birinci dereceden bir tepkime kinetiğine uymadığını göstermiştir.

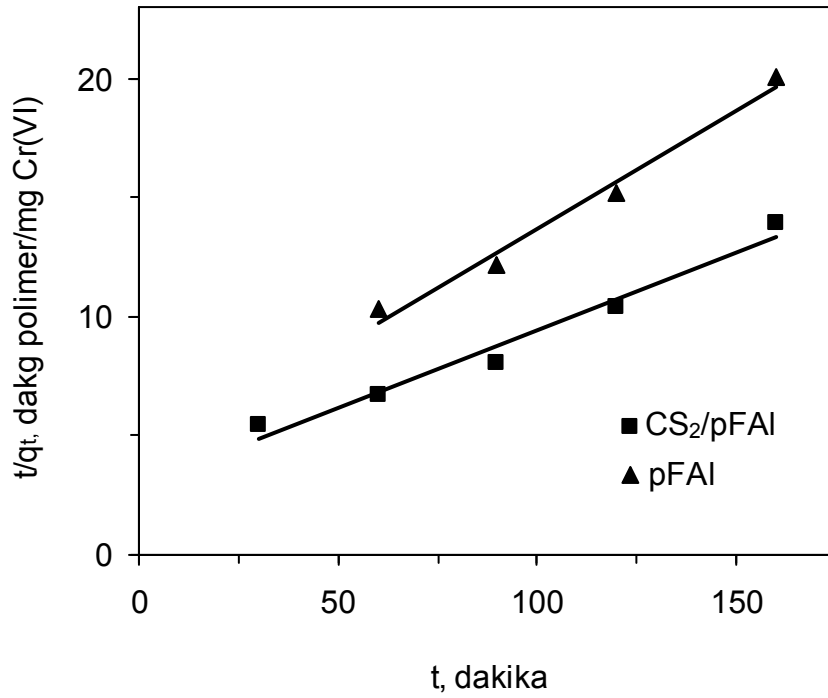
İkinci dereceden bir adsorpsiyon eşitliği eşitlik 3.13'de verildiği şekilde ifade edilebilir [99].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.13)$$

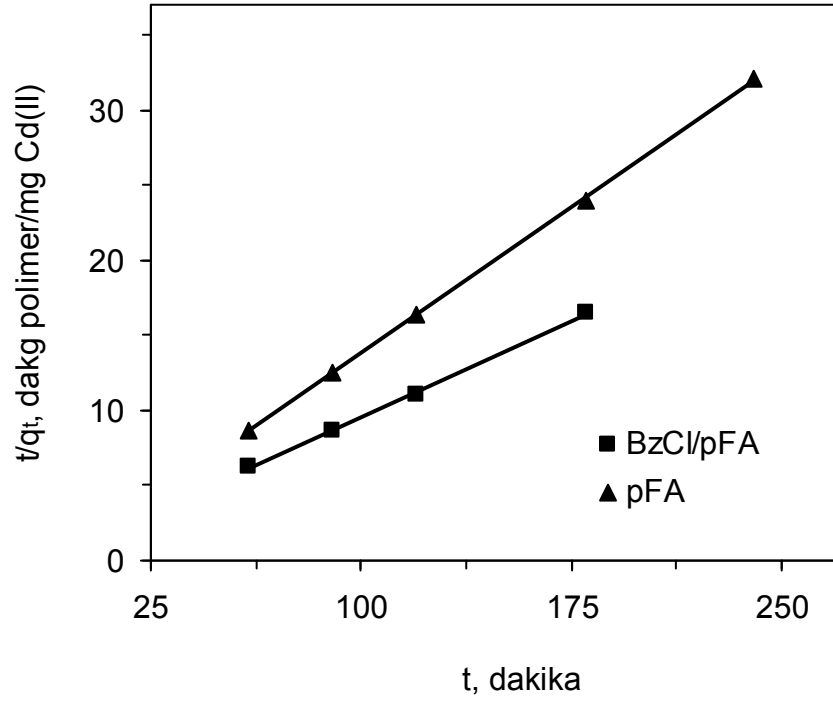
k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir, $g \cdot mg^{-1} \cdot dk^{-1}$. Cd(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonları için zamana karşı oluşturulan t/q_t eğrileri Şekil 3.52-3.55'de verilmiştir. Elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesim noktalarından ikinci dereceden tepkime hız sabiti, k_2 ve teorik denge adsorpsiyon değerleri, q_e , hesaplanmıştır. Hesaplanan q_e değerlerinin birinci dereceden tepkime değerlerine oranla daha yüksek korelasyonlarla deneysel olarak bulunan q_e değerlerine uyduğu görülmüştür (Çizelge 3.7).



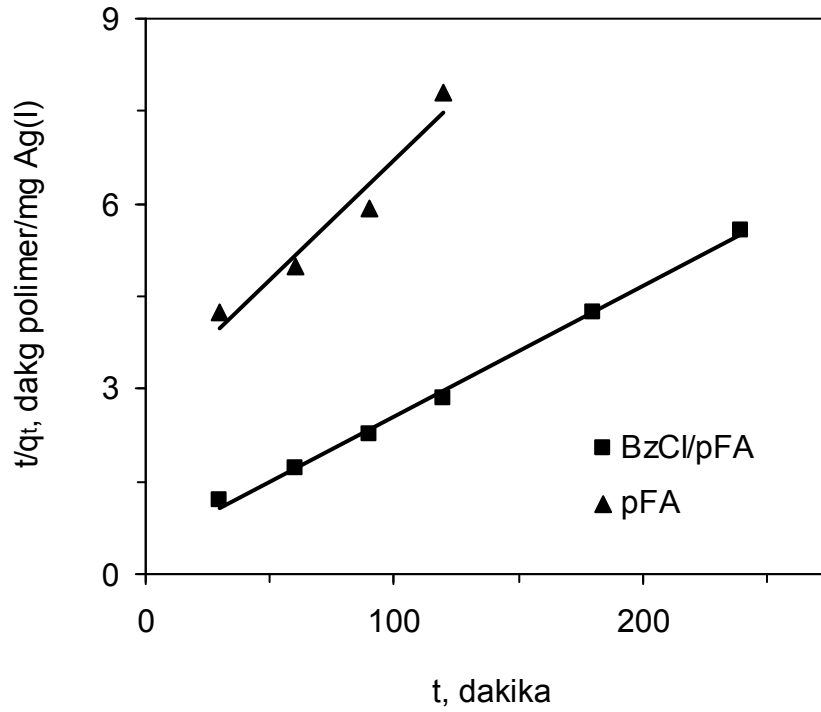
Şekil 3.52. Pb(II) adsorpsiyonları için $t/q_t - t$ grafiği



Şekil 3.53. Cr(VI) adsorpsiyonları için $t/q_t - t$ grafiği



Şekil 3.54. Cd(II) adsorpsiyonları için t/q_t - t grafiği



Şekil 3.55. Ag(I) adsorpsiyonları için t/q_t - t grafiği

Elde edilen verilerin daha çok ikinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına uyması, adsorpsiyonlarda hız belirleme basamağının kütle transferi yerine, kimyasal adsorpsiyonun hız belirleme basamağı olabileceğini göstermektedir [98, 100]. Bu durumda, metal katyonu ve adsorban arasındaki elektron paylaşımında değerlik yapılarına bağlı kuvvetlerin kullanılabilmesi söylenebilir.

Çizelge 3.7. 1. ve 2. dereceden tepkime kinetiği parametreleri

Polimer	İyon	q _e , deneysel mg/g	Birinci derece tepkime değerleri			İkinci derece tepkime değerleri		
			q _e , mg/g	k ₁ , dk ⁻¹	R ²	q _e , mg/g	k ₂ , g·mg ⁻¹ ·dk ⁻¹	R ²
pFAI	Pb(II)	6.10	11.81	0.9441	0.9702	7.98	0.0026	0.9614
	Cr(VI)	7.97	13.06	0.9441	0.9284	10.11	0.0026	0.9802
CS ₂ /pFAI	Pb(II)	9.00	14.11	0.0288	0.9879	10.15	0.0045	0.9956
	Cr(VI)	11.51	22.53	0.051	0.9251	15.34	0.0015	0.9712
pFA	Cd(II)	7.60	4.22	0.9441	0.8974	7.78	0.0167	0.9999
	Ag(I)	15.40	16.13	0.0252	0.9889	25.90	0.0005	0.9948
BzCl/pFA	Cd(II)	10.90	13.87	0.0410	0.9861	12.62	0.0033	0.9930
	Ag(I)	43.02	38.30	0.0241	0.9964	47.39	0.0010	0.9967

Adsorbentin adsorban gözenekleri içerisine difüzlenebildiği proseslerde, partikül içi difüzyon hız sabiti eşitlik 3.14'e göre belirlenebilir [101].

$$q_t = K_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3.14)$$

K_{dif} , partikül içi difüzyon hız sabiti, $mg \cdot g^{-1} \cdot dk^{-1/2}$ ve C kesim noktasıdır. Partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiğini etkileyen özelliklerden biridir. Eşitlik 3.14'e göre, $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerleri çizilerek elde edilen orijinden geçen lineer eğrilerin eğimleri partikül içi difüzyonun hız sabitini verir. pFAI, pFA ve modifiye reçineler ile çalışılan adsorpsiyonlardan elde edilen veriler partikül içi difüzyon hız eşitliğine uygulanmış ve elde edilen parametreler Çizelge 3.8'de verilmiştir. Orijinden uzak geçen lineer eğrilerden 0.0609 ile 11.5340 $mg \cdot g^{-1} \cdot dk^{-1/2}$ arasında değişen K_{dif} değerleri elde edilmiştir. Eğrilerin orijinden geçmemiş olması, tamamen göz ardı edilemese de, adsorpsiyonlarda partikül içi difüzyonun hız belirleme basamağı olarak etkin olmadığını düşündürmüştür.

Çizelge 3.8. Partikül içi difüzyon parametreleri

Polimer	İyon	K_{dif} , $mg \cdot g^{-1} \cdot dk^{-1/2}$	C	R^2
pFAI	Pb(II)	0.8733	-2.7778	1.0000
	Cr(VI)	0.7758	-0.3065	0.9736
CS ₂ /pFAI	Pb(II)	1.1585	-2.9118	0.9973
	Cr(VI)	1.1776	-0.2630	0.9912
pFA	Cd(II)	0.0609	6.5700	0.9157
	Ag(I)	6.5849	10.5410	0.9978
BzCl/pFA	Cd(II)	0.0993	9.6125	0.7762
	Ag(I)	11.5340	-32.8170	0.9989

Sıvı film difüzyon modeli eşitlik 3.15 ile verilir [100].

$$\ln(1-F) = -k_{fd}t \quad (3.15)$$

Eşitlik 3.15, genellikle çözeltildeki metal iyonlarının adsorban yüzeyine difüzyon hızı belirleyici olduğunda uygulanır. $F = q_t/q_e$, kısmi denge ve k_{fd} , dk^{-1} , ise adsorpsiyon hızı sabitidir. Sıfır noktasına oldukça yakın geçen lineer $\ln(1-F) - t$ eğrileri, adsorpsiyon kinetiğinin metal iyonlarının katı adsorban etrafındaki sıvı film içerisinden difüzyonlarının kontrol ettiğini gösterir.

Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonlarından elde edilen değerlerin sıvı film difüzyon modeline uygunluklarını belirlemek için eşitlik

3.15'e göre oluşturulan $\ln(1-F) - t$ eğrilerinin lineeritelerinin yüksek olduğu ve 0.9829 ile 0.9973 değerleri arasında değiştiği görülmüştür (Çizelge 3.9). Difüzyon hız sabitleri değerlerinin de 0.0184 ile 0.0581 dk^{-1} değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Ayrıca, eğrilerin kesim noktalarının da sıfıra oldukça yakın olduğu ve değerlerin çoğunlukla 0-1 arasında değiştiği görülmüştür. Bu nedenle sıvı film difüzyon basamağının hız belirleme basamağı olmasa da hız basamağını belirlemede önemli bir etkisinin olduğu düşünülmüştür [102].

Çizelge 3.9. Sıvı film difüzyon parametreleri

Polimer	İyon	K_{fd}, dk^{-1}	Kesim	R^2
pFAI	Pb(II)	0.0320	0.6609	0.9889
	Cr(VI)	0.0581	0.5661	0.9829
CS ₂ /pFAI	Pb(II)	0.0288	0.4494	0.9879
	Cr(VI)	0.0489	1.0179	0.9959
pFA	Cd(II)	0.0184	-1.2780	0.9908
	Ag(I)	0.0252	0.0461	0.9889
BzCl/pFA	Cd(II)	0.0450	0.6029	0.9927
	Ag(I)	0.0317	0.1446	0.9973

3.32. Adsorpsiyon Isıları ve Aktivasyon Enerjileri

Adsorpsiyon ısılarını belirlemek amacıyla pFAI, pFA ve modifiye reçinelerle farklı sıcaklık ve sürelerde adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Denge adsorpsiyonlarının sıcaklıkla az da olsa değiştiği görülmüştür. Adsorpsiyonlardaki değerler Clasius-Clapeyron eşitliğine göre (Eşitlik 3.16), lineer $\ln q_e - 1/T$ eğrilerini oluşturmada kullanılmıştır.

$$\ln q_e = - \frac{\Delta H_{ads}^0}{R} \frac{1}{T} \quad (3.16)$$

Elde edilen lineer eğrilerin eğimlerinden adsorpsiyon ısıları hesaplanmış ve Çizelge 3.10'da verilmiştir. Hesaplanan adsorpsiyon ısıları, tipik bir kimyasal tepkimenin tepkime ısısından (>20 kJ/mol) oldukça uzak bir değerdedir. Bu değerler adsorpsiyonun kimyasal bağlanmalar yerine daha çok fiziksel bağlanmalarla gerçekleştiğini göstermiştir [103, 104].

Çizelge 3.10. Adsorpsiyon Isıları

Polimer	Metal İyonu	Adsorpsiyon Isısı, kJ·mol ⁻¹	R ²
pFAI	Pb(II)	0.75	0.9964
	Cr(VI)	0.36	0.8232
CS ₂ /pFAI	Pb(II)	1.05	0.9976
	Cr(VI)	0.94	0.9926
pFA	Cd(II)	0.55	0.9996
	Ag(I)	0.70	0.9319
BzCl/pFA	Cd(II)	0.87	0.9936
	Ag(I)	1.20	0.9940

Metal iyon derişimi 100 mg Mⁿ⁺/g polimer olan çözeltilerle farklı sıcaklık (20, 25, 35 ve 45°C) ve sürelerde (30, 60, 90 ve 120 dakika) adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerden lineer t/q_t - t eğrileri oluşturularak hız sabitleri eşitlik 3.13'e göre belirlenmiştir. Belirlenen hız sabitleri Arrhenius eşitliğine (Eşitlik 3.17) göre oluşturulan lineer lnk - 1/T eğrilerinde ve aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Elde edilen aktivasyon enerjileri Çizelge 3.11'de verilmiştir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.17)$$

Çizelge 3.11. Aktivasyon Enerjileri

Polimer	Metal İyonu	E _a , kJ mol ⁻¹	R ²
pFAI	Pb(II)	3.76	0.8805
	Cr(VI)	20.98	0.9792
CS ₂ /pFAI	Pb(II)	19.26	0.9979
	Cr(VI)	25.17	0.9968
pFA	Cd(II)	15.18	0.9940
	Ag(I)	26.37	0.9738
BzCl/pFA	Cd(II)	13.79	0.9998
	Ag(I)	19.72	0.9900

3.33. Adsorpsiyon İzotermi

Poli(furfuril alkol), poli(furfurilamin) ve modifiye polimerlerin üzerine Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) iyonlarının adsorplanmasından elde edilen denge adsorpsiyon verilerine Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır.

Freundlich eşitliği eşitlik 3.18'de verilmiştir [105].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.18)$$

Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen değerlerden Freundlich eşitliğine göre $\ln q_e - \ln C_e$ grafikleri oluşturulmuş ve elde edilen lineer eğrilerin eğim ve kesim noktalarından Freundlich parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen parametreler Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Langmuir modeli adsorpsiyon verilerine eşitlik 3.19'da verilen lineer Langmuir eşitliğine göre uygulanmıştır [106, 107].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} K_L + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.19)$$

K_L , adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşime bağlı Langmuir izoterm sabiti, L/g, ve q_m , Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesidir, mg/g. Elde edilen adsorpsiyon değerlerinin oluşturulan lineer $C_e/q_e - C_e$ eğrilerinin eğimlerinden Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi ve kesim noktalarından ise Langmuir izoterm sabiti değerleri belirlenmiş ve değerler Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Cd(II) adsorpsiyonlarının Freundlich parametreleri düşük korelasyonlarda elde edilirken, Langmuir parametrelerinin bütün adsorpsiyonlar için yüksek korelasyonlarda olduğu ve Cr(VI) adsorpsiyonları dışında deneysel ve hesaplanan q_m değerleri arasında yüksek uyumluluk sağladığı görülmüştür.

Çizelge 3.12. Freundlich ve Langmuir parametreleri

Polimer	Metal İyonu	Freundlich parametreleri			Langmuir parametreleri		
		$K_f, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2	$q_m, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L, \text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
pFAI	Pb(II)	0.2064	0.91	0.9960	19.10	42.56	0.9529
	Cr(VI)	0.2424	1.87	0.9960	57.86	107.00	0.9945
CS ₂ /pFAI	Pb(II)	1.1335	0.67	0.9559	40.92	43.03	0.9565
	Cr(VI)	0.5277	11.62	0.9559	65.06	5.57	0.9993
pFA	Cd(II)	0.4635	9.80	0.6767	54.93	8.55	0.9980
	Ag(I)	0.1471	11.09	0.9755	18.24	12.81	0.9990
BzCl/pFA	Cd(II)	0.4383	3.17	0.6897	70.35	26.54	0.9978
	Ag(I)	0.4907	3.35	0.9792	66.89	44.00	0.9910

Adsorpsiyon verilerine Temkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri de uygulanmıştır [98, 102, 108]. Temkin modeli eşitlik 3.20'de verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad (3.20)$$

K_T ve ΔG° arasındaki ilişki eşitlik 3.21 ile verilir.

$$K_T = \exp \left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (3.21)$$

Temkin modeline göre oluşturulan lineer $q_e - \ln C_e$ eğrilerinden elde edilen K_T ve bu değerlerden hesaplanan ΔG° değerleri Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonları için Çizelge 3.13'de verilmiştir.

Lineer Dubinin-Radushkevich modeli ise eşitlik 3.22 ile gösterilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (3.22)$$

K_{DR} , porozite faktörü, $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$, q_m , polimer yüzeyinin monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, ve ε eşitlik 3.23'de gösterildiği şekilde denge derişimi ile ilişkilendirilebilecek bir değişken olup Polonyi potansiyeli olarak adlandırılır, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (3.23)$$

Lineer Dubinin-Radushkevich modeline göre oluşturulan $\ln q_e - \epsilon^2$ grafiklerinden elde edilecek lineer eğriler modelin adsorpsiyonlara uyduğunu gösterecektir. Ayrıca, adsorpsiyon çözeltisinin katı polimer yüzeyi ile karıştırılmasıyla her adsorplanan molekülü için adsorpsiyon ortalama serbest enerjisinde, E (kJ mol^{-1}), oluşacak değişim eşitlik 3.24'e göre hesaplanabilir.

$$E = (2K_{DR})^{-\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

Eşitlik 3.22'ye göre oluşturulan lineer $\ln q_e - \epsilon^2$ eğrilerinden elde edilen Dubinin-Radushkevich modeli parametreleri Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonları için de Çizelge 3.13'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonların daha çok Temkin ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonların Temkin modeline uyumluluğu adsorplananın adsorban yüzeyi üzerine homojen olarak dağıldığını, dolayısıyla polimerlerin homojen bir fonksiyonel grup dağılımına sahip olduklarını göstermiştir. Elde edilen ΔG° değerleri de adsorpsiyon işleminin termodinamiğine uygun olarak negatif olarak elde edilmiştir.

Dubinin-Radushkevich modelinde eşitlik 3.24'e göre bulunan ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri adsorpsiyon mekanizmasını işaret eden parametrelerden biridir. Buna göre 8 kJ/mol değerlerinden daha düşük ortalama adsorpsiyon serbest enerjisine sahip adsorpsiyonlarda bağlanma fiziksel olarak gerçekleşirken daha yüksek enerjili adsorpsiyonlarda baskın mekanizma kimyasal bağlanmadır [64, 65]. Elde

edilen ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri, daha önce belirlenen adsorpsiyon ısılarna uyumlu olacak şekilde pFAI, pFA ve modifiye polimerler zerine Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonlarında fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu göstermiştir. Ancak, Dubinin-Radushkevich modelinde yüksek lineerlikte eğriler elde edilmiş olmasına rağmen, poli(furfuril alkol) ve CS₂/pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonları için deneysel ve hesaplanan q_m değerleri arasındaki fark, q_e - C eğrileri dikkate alındığında adsorpsiyonların daha yüksek değerlere çıkamayacağı düşünüldüğünden, modelin yetersiz kalması olarak yorumlanmıştır. Diğer taraftan, poli(furfurilamin) ve BzCl/pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonlarının deneysel ve hesaplanan q_m değerlerinin yüksek uyumlulukla elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 3.13. Temkin ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

Polimer	Metal İyonu	Temkin parametreleri			Dubinin-Radushkevich parametreleri			
		$K_T, L \cdot mol^{-1}$	$\Delta G^\circ, kJ \cdot mol^{-1}$	R^2	$K_{DR}, mmol^2 \cdot J^{-2}$	$q_m, mg \cdot g^{-1}$	$E, kJ \cdot mol^{-1}$	R^2
pFAI	Pb(II)	8.1274	-5.1911	0.9856	0.0952	21.70	2.2917	0.9879
	Cr(VI)	6.4196	-4.6067	0.9934	0.2394	51.40	1.4452	0.9945
CS ₂ /pFAI	Pb(II)	7.8170	-5.0946	0.9872	0.0285	74.34	4.1885	0.9698
	Cr(VI)	-	-	0.9879	0.0371	64.81	3.6711	0.9882
pFA	Cd(II)	5.7882	-4.3502	0.9985	0.0228	54.88	4.6829	0.8446
	Ag(I)	4.9338	-3.9545	0.9696	0.0228	17.44	4.6829	0.9925
BzCl/pFA	Cd(II)	1.7620	-1.4034	0.9735	0.0819	68.04	2.4708	0.9154
	Ag(I)	8.6501	-5.3455	0.9526	0.1539	67.38	1.8025	0.9757

3.34. BET Analizleri

Poli(furfuril alkol), poli(furfurilamin) ve modifiye polimerlerin yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü değerleri Sorptomat ASAP “Accelerated Surface Area and Porosimetry System” adsorpsiyon cihazı ile -195.468°C 'da elde edilen N_2 adsorpsiyon verileri kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla -195.468°C 'da N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden reçinelerin yüzey alanları BET eşitliği ile hesaplanmıştır. Gözeneklerin alanları, hacimleri ve dağılımları N_2 adsorpsiyon izotermlerinden Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi ile elde edilmiştir [109]. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.14 ve 3.15'de verilmiştir.

BET analizleri, CS_2 modifikasyonunun poli(furfuril alkol)'ün yüzey alanını ve gözenek hacmini yaklaşık 1.5–2 kat ve benzoil klorür modifikasyonunun ise poli(furfurilamin)'in yüzey alanını yaklaşık 20 kat ve gözenek hacmini de yaklaşık 35 kat artırdığını göstermiştir.

Çizelge 3.14. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden hesaplanmış pFAI'nin gözenek yapısı parametreleri

	Yöntem	pFAI	CS ₂ /pFAI
Yüzey Alanı	Tek nokta yüzey alanı, P/P ₀ =0.301122533, m ² /g	1.0528	1.8715
	BET yüzey alanı, m ² /g	1.2597	2.1420
	1.7-300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	0.9000	1.5320
	1.7-300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	0.9958	1.5876
	125.6349 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P ₀ =0.984347865, cm ³ /g	0.002691	0.004490
Gözenek Hacmi	69.3777 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P ₀ =0.971298230, cm ³ /g	0.002141	0.003813
	1.7-300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.003142	0.005195
	1.7-300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.003208	0.005233
	Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	8.54561	8.38408
Gözenek Büyüklüğü	Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	6.79994	7.11995
	BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	13.9595	13.5668
	BJH Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	13.4251	13.1848

Çizelge 3.15. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden hesaplanmış pFA'nın gözenek yapısı parametreleri

	Yöntem	pFA	BzCl/pFA
Yüzey Alanı	Tek nokta yüzey alanı, P/P _o =0.301122533, m ² /g	1.1207	20.4292
	BET yüzey alanı, m ² /g	1.2319	21.3325
	1.7-300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	0.9230	19.2200
	1.7-300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon yüzey alanı, m ² /g	0.9411	20.6785
Gözenek Hacmi	125.6349 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P _o =0.984347865, cm ³ /g	0.002356	0.076148
	69.3777 nm'den daha küçük genişlikteki gözeneklerin tek nokta toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, P/P _o =0.971298230, cm ³ /g	0.002064	0.095930
	1.7-300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam adsorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.002615	0.097329
	1.7-300 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon gözenek hacmi, cm ³ /g	0.002594	0.097613
Gözenek Büyüklüğü	Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	7.65129	14.27829
	Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A BET), nm	6.70147	17.88637
	BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	11.3386	20.2561
	BJH Desorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü (4V/A), nm	11.0250	18.8821

3.35. Desorpsiyon Çalışmaları

Poli(furfuril alkol), poli(furfurilamin) ve modifiye polimerlerle gerçekleştirilen adsorpsiyonlar sonrasında tutuklanan metal iyonlarının geri kazanılabilirlikleri ya da reçinelerin tekrar kullanılabilirlikleri 0.1 M EDTA, 0.5 M HNO₃, 0.1 M ve 1.0 M HCl çözeltileri içerisinde gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmaları ile belirlenmiştir. Bu amaçla adsorpsiyonda kullanılan reçine adsorpsiyon sonunda çözeltiden uzaklaştırılmış ve desorpsiyon ortamına alınmıştır. Belirlenen süre sonunda desorpsiyon çözeltisinden uzaklaştırılan reçine kurutularak yeniden bir adsorpsiyon ve desorpsiyon işleminde kullanılmıştır. Tekrarlanan adsorpsiyonlarda [mg metal iyonu/g polimer] oranı sabit tutulmuştur.

pFAI ve CS₂/pFAI'nin Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarını desorplama özelliklerini ve dolayısıyla reçinelerin tekrar kullanılabilirliklerini gösteren sonuçlar Çizelge 3.16'da verilmiştir. Sonuçlar pFAI ve CS₂/pFAI'nin 0.1 M HCl içerisinde adsorpladığı Pb(II) iyonlarının tamamını desorbe ettiklerini ve reçinelerin adsorpsiyon kapasitelerinde herhangi bir değişikliğe uğramadan Pb(II) adsorpsiyonunda en az 5 kez kullanılacaklarını göstermiştir. Cr(VI) desorpsiyonu için benzer davranış her iki reçine için de 1.0 M HCl içerisinde gözlemlenmiştir. 0.5 M HNO₃ içerisinde de beşinci kez tekrarlanan adsorpsiyon–desorpsiyon işleminin sonunda denge adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşün son derece az olduğu görülmüştür (~%2–3).

Çizelge 3.16. pFAI ve CS₂/pFAI'nin tekrar kullanılabilirliği

Polimer	Desorpsiyon Çözeltisi	Metal İyonu	q _e , mg M ⁿ⁺ /g polimer				
			Adsorpsiyon no.				
			1	2	3	4	5
pFAI	0.1 M HCl	Pb(II)	5.35	5.46	5.30	5.31	5.35
	0.1 M EDTA	Pb(II)	5.50	4.91	4.34	4.05	3.55
	0.1 M HCl	Cr(VI)	7.49	6.26	5.91	5.71	5.55
	0.1 M EDTA	Cr(VI)	7.35	6.78	6.71	6.33	5.85
	1.0 M HCl	Cr(VI)	7.42	7.46	7.34	7.41	-
	0.5 M HNO ₃	Cr(VI)	7.36	7.24	7.10	7.16	-
CS ₂ /pFAI	0.1 M HCl	Pb(II)	7.68	7.64	7.60	7.54	7.64
	0.1 M EDTA	Pb(II)	7.63	7.37	7.09	6.91	6.67
	0.1 M HCl	Cr(VI)	11.19	9.10	8.44	8.12	7.62
	0.1 M EDTA	Cr(VI)	11.30	9.94	9.52	9.00	8.46
	1.0 M HCl	Cr(VI)	11.26	11.16	11.22	11.26	-
	0.5 M HNO ₃	Cr(VI)	11.25	11.15	11.01	10.91	-

Pb(II) adsorpsiyonu: C_o=100 mg Pb(II)/L, pH=5.0, mg Pb(II)/g polimer=20

Cr(VI) adsorpsiyonu: C_o=100 mg Cr(VI)/L, pH=2.5, mg Cr(VI)/g polimer=20

Adsorpsiyon/Desorpsiyon süresi=120 dakika, Desorpsiyon çözeltisi=10 mL

pFA ve BzCl/pFA'nın Cd(II) ve Ag(I) iyonlarını desorplama özelliklerini ve dolayısıyla reçinelerin tekrar kullanılabilirliklerini gösteren sonuçlar Çizelge 3.17'de verilmiştir. Sonuçlar, Cd(II) iyonlarının pFA'dan tamamen uzaklaştırılabildiğini ve beşinci ölçüm sonunda reçinenin Ag(I) iyonlarını adsorplama kapasitesindeki kaybın %2'den az olduğu göstermiştir. BzCl/pFA ile yapılan Cd(II) adsorpsiyonları ve 0.1 M HCl içerisinde

gerçekleştirilen desorpsiyonlarında, beşinci adsorpsiyon sonrasında reçinenin adsorpsiyon kapasitesindeki kaybın %1'den az olduğu ve 0.1 M EDTA içerisinde yapılan desorpsiyonlarda ise kaybın %2'den az olduğu görülmüştür. BzCl/pFA'nın Ag(I) adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş ise, beşinci adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonunda 0.1 M EDTA içerisinde %5' den daha azdır.

Elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları reçinelerin Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonlarında en az beş kez adsorpsiyon kapasitelerinde ciddi bir kayıp olmadan kullanılacaklarını ve adsorplanan metal iyonlarının yüksek verimlilikle geri kazanılabileceğini göstermiştir.

Çizelge 3.17. pFA ve BzCl/pFA'nın tekrar kullanılabilirliği

Polimer	Desorpsiyon Çözeltisi	Metal İyonu	q_e , mg M^{n+} /g polimer				
			Adsorpsiyon no.				
			1	2	3	4	5
pFA	0.1 M HCl	Cd(II)	7.60	7.40	7.50	7.50	7.60
	0.1 M EDTA	Cd(II)	7.51	7.31	7.21	6.91	6.61
	0.1 M HCl	Ag(I)	17.38	16.58	15.19	13.79	12.99
	0.1 M EDTA	Ag(I)	16.99	16.80	16.80	16.60	16.60
BzCl/pFA	0.1 M HCl	Cd(II)	10.45	10.35	10.35	10.40	10.35
	0.1 M EDTA	Cd(II)	10.59	10.54	10.44	10.49	10.40
	0.1 M HCl	Ag(I)	36.45	33.30	32.20	30.80	29.00
	0.1 M EDTA	Ag(I)	36.94	35.29	34.88	34.94	35.14

Cd(II) adsorpsiyonu: $C_0=100$ mg Pb(II)/L, pH=5.0, mg Pb(II)/g polimer=20

Ag(I) adsorpsiyonu: $C_0=300$ mg Cr(VI)/L, pH=5.0, mg Cr(VI)/g polimer=60

Adsorpsiyon/Desorpsiyon süresi=120 dakika, Desorpsiyon çözeltisi=10 mL

4.SONUÇLAR

Bu çalışmada poli(furfuril alkol) ve poli(furfurilamin) katalizör olarak CuCl/PMDETA ve başlatıcı olarak benzil bromür kullanılarak ATRP yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Farklı koşullarda elde edilen pFAI ve pFA örneklerinin sayı ortalama molekül kütleleri kriyoskopi yöntemi ile belirlenmiştir. pFAI, Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının, pFA ise Cd(II) ve Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonlarında adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla, pFAI karbon disülfür ile ve pFA benzoil klorür ile modifiye edilmiştir.

Örnekler elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve enerji dağılım spektroskopileri, taramalı elektron mikroskobu, gözeneklilik ve DSC analizleri ile karakterize edilmiş ve şu sonuçlara varılmıştır;

- Furfuril alkol polimerleşmelerinde en yüksek verim 120 dakika süreyle gerçekleştirilen polimerleşmelerden %67 olarak elde edilmiştir.
- Furfuril alkolün polimerleşme verimi 120 dakikaya kadar artmıştır.
- Furfuril alkolün maksimum polimerleşme verimi 0.044 M başlatıcı derişimli çözeltilerden elde edilmiştir.
- 10.64 M'dan daha az ya da çözücü kullanılmadan gerçekleştirilen furfuril alkol polimerleşmelerinden çözünmeyen, çapraz bağlı polimer elde edilmiştir. Çözünmeyen ürün oluşumu, 150 dakikadan daha uzun sürelerde gerçekleştirilen polimerleşmelerden de elde edilmiştir.
- Furfurilaminin polimerleşmesinde en yüksek verim %63 ile 240 dakika süreyle gerçekleştirilen polimerleşmelerden elde edilmiştir.

- Furfurilaminin polimerleşme verimi 240 dakikaya kadar artmıştır.
- Furfurilaminin maksimum polimerleşme verimi 0.076 M başlatıcı derişimli çözeltilerden elde edilmiştir.
- Poli(furfuril alkol) örneklerinin en yüksek M_n değeri 6629 g/mol olarak bulunmuştur. PFAI'nin M_n değerleri, ATRP süresi ile doğrusal bir artış ve başlatıcı miktarı ile doğrusal bir düşüş göstermiştir.
- Poli(furfurilamin) örneklerinin en yüksek M_n değeri ise 6544 g/mol olarak bulunmuştur. PFA'nın M_n değerleri pFAI'ye benzer şekilde ATRP süresi ile doğrusal bir artış ve başlatıcı miktarı ile doğrusal bir düşüş göstermiştir.

Poli(furfuril alkol) CS_2 ve poli(furfurilamin) $BzCl$ ile modifiye edilmiştir. pFAI, pFA ve fonksiyonlandırılmış polimerlerin elementel analiz ve UV-Vis ölçümlerinden şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Elementel analiz sonuçlarından, poli(furfuril alkol)'ün zincir yapısında olması gereken $-OH$ gruplarının en az %50'sinin kayıp ve yaklaşık %36'sının $-OH$ ve %14'ünün $C=O$ ya da farklı bir yapıda olduğu hesaplanmıştır.
- Elementel analizler CS_2 modifikasyonu sonucunda pFA'nın yapısına kükürt gruplarının girdiğini göstermiştir.
- Poli(furfurilamin)'in benzoil klorür ile modifikasyonunda polimere bağlanan benzoil grubu miktarı %68.96 olarak bulunmuştur.
- Elementel analiz sonuçlarına göre, poli(furfurilamin)'in yapısında olması gereken CH_2-NH_2 gruplarının yarısının kayıp olduğu hesaplanmıştır.

Polimerlerin SEM, EDS ve DSC analizlerinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- SEM fotoğrafları pFAI, pFA ve modifiye reçinelerin tabakalar halinde üst üste yığılarak gözenekler oluşturduğunu ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir.
- EDS analiz sonuçları da CS₂/pFAI'nin yapısında kükürt gruplarının olduğunu göstermiştir.
- pFAI, CS₂/pFAI, pFA ve BzCl/pFA'nın camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 193°C, 188°C, 206°C ve 180°C olarak bulunmuştur.

pFAI ve CS₂/pFAI Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonlarında, pFA ve BzCl/pFA ise Cd(II) ve Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonlarında kullanılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının pFAI ve CS₂/pFAI üzerine adsorpsiyonlarında, reçinelerin adsorpsiyon kapasiteleri iyon derişimi ile artmıştır.
- CS₂ modifikasyonu pFAI'nin maksimum denge adsorpsiyonunu Pb(II) için 28 mg'dan 47 mg Pb(II)/g CS₂/pFAI değerine ve Cr(VI) için 24 mg'dan 31 mg Cr(VI)/g CS₂/pFAI değerine çıkartmıştır.
- Cd(II) ve Ag(I) iyonlarının pFA ve BzCl/pFA üzerine adsorpsiyonlarında, reçinelerin adsorpsiyon kapasiteleri iyon derişimi ile artmıştır.
- Benzoil klorür modifikasyonu pFA'nın maksimum denge adsorpsiyonunu Cd(II) için 55 mg'dan 67 mg (II)/g BzCl/pFA değerine ve Ag(I) için 17 mg'dan 58 mg Ag(I)/g BzCl/pFA değerine çıkartmıştır.
- Adsorpsiyonların ikinci dereceden bir tepkime kinetiğine uyduğu bulunmuştur.
- Adsorpsiyon verileri Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine uygulanmış ve adsorpsiyonların Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine uyduğu görülmüştür.

- Adsorpsiyonlarda fiziksel bağlanmanın etkin olduğunu elde edilen ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon ısılarından anlaşılmıştır.
- CS₂ modifikasyonu poli(furfuril alkol)'ün yüzey alanı ve gözenek hacmini yaklaşık 1.5–2 kat, benzoil klorür modifikasyonu ise poli(furfurilamin)'in yüzey alanını yaklaşık 20 kat ve gözenek hacmini yaklaşık 35 kat artırmıştır.
- Adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçlarına göre, reçineler Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonlarında en az beş kez adsorpsiyon kapasitelerinde ciddi bir değişiklik olmadan kullanılabilirler ve adsorplanan metal iyonları yüksek verimlilikle geri kazanılabilecektir.

Literatürde farklı yapılardaki polimerlerle Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) adsorpsiyonlarının çalışıldığı bildirilmiş olmasına rağmen pFAI ve pFA ile daha önce yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. pFAI ile 500 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde gerçekleştirilen çalışmalarda 28 mg Pb(II)/g pFAI ve 24 mg Cr(VI)/g pFAI olarak belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri, CS₂ modifikasyonu ile 47 mg Pb(II)/g CS₂/pFAI ve 31 mg Cr(VI)/g CS₂/pFAI değerlerine kadar çıkmıştır. pFA ile gerçekleştirilen çalışmalarda ise 600 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 55 mg Cd(II)/g pFA ve 300 ppm ve üstü derişimli çözeltilerde 17 mg Ag(I)/g pFA olarak belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri, BzCl modifikasyonu ile 67 mg Cd(II)/g BzCl/pFA ve 58 mg Ag(I)/g BzCl/pFA değerlerine kadar çıkmıştır. Çalışılan polimerlerin Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Ag(I) iyonlarını adsorplama kapasiteleri çeşitli polimerik adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile Çizelge 4.1'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.1. Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Reçine	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi, mg M ⁿ⁺ /g reçine			
	Pb(II)	Cr(VI)	Cd(II)	Ag(I)
Poli(furfuril alkol)	28*	24*	-	-
CS ₂ /pFAI	47*	31*	-	-
Poli(furfurilamin)	-	-	55*	17*
BzCl/pFA	-	-	67*	58*
poli(etilen imin)-imobilize edilmiş poli(metil metakrilat)	26 ^[111]	-	31 ^[111]	-
Poli(2-akrilamid glikolik asit-ko-2-akrilamid-2-metil-1-propansülfonik asit)	-	-	25 ^[112]	37 ^[112]
Poli(etilen glikol dimetakrilat-ko-akrilamid)	-	38 ^[115]	56 ^[115]	-
Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan)	-	24 ^[74]	52 ^[74]	-
Melamin-formaldehid-tiyüre reçinesi	-	-	-	60 ^[114]
Polianilin -polietilen glikol kompozit	-	69 ^[113]	-	-
4-vinil piridin aşılı poli(etilenteraftalat)fiber	-	72 ^[52]	-	-
Ditiyokarbamat grupları bulunan Polistiren	205 ^[110]	-	126 ^[110]	-

* Bu çalışma

KAYNAKLAR

- [1] Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Amsterdam, The Netherland, 2006.
- [2] Zhou, Y.F., Haynes, R.J., Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents, Critical Reviews in Environ. Sci. Technol., 40: 11, 909-977, 2010.
- [3] Cooney, D.O., Adsorption Desing for Wastewater Treatment, USA, CRC Press, 1999.
- [4] Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, Chem. Eng. J., 118, 83-98, 2006.
- [5] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications, London, Academic Press, 1999.
- [6] Crittenden, B., Thomas, W.J., Adsorption Technology and Design, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Great Britain, 1998.
- [7] Harkot, J., Janczuk, B., The role of adsorption of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate in wetting of glass and poly(methyl methacrylate) surface, Appl. Surf. Sci., 254, 2825-2830, 2008.
- [8] Yavuz, H., Duru, E., Genc, O., Denizli, A., Cibacron blue F3GA

- incorporated poly(methylmethacrylate) beads for albumin adsorption in batch system, *Colloid. Surface. A*, 223, 185-193, 2003.
- [9] Singh, V., Tiwari, S., Sharma, A.K., Sanghi, R., Removal of lead from aqueous solutions using cassia grandis seed gum-graft-poly(methylmethacrylate), *J. Colloid. Interf. Sci.*, 316, 224-232, 2007.
- [10] Neagu, V., Mikhalovsky, S., Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly(4-vinylpyridines), *J. Hazard. Mater.*, 183, 533-540, 2010.
- [11] Tao, W., Li, A., Long, C., Qian, H., Xu, D., Chen, J., Adsorption of 5-sodiosulfoisophthalic acids from aqueous solution onto poly(2-vinylpyridine) resin, *J. Hazard. Mater.*, 175, 111-116, 2010.
- [12] Dementeva, O.V., Skryleva, E.A., Zaitseva, A.V., Rudoy, V.M., Nucleation and growth of gold nanoparticles on adsorption layers and in ultrathin films of poly(2-vinylpyridine), *Colloid. J.*, 71, 754-763, 2009.
- [13] Parra, J.B., Ania, C.O., Arenillas, A., Rubiera, F., Palacios, J.M., Pis, J.J., Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste, *J. Alloy. Compd.*, 379, 280-289, 2004.
- [14] Yang, L., Li, J., Wang, Z., Liu, Z., Chen, Q., Calibration of amine density measurement on plasma grafting PET surface and its cell adsorption behaviour, *Surf. Coat. Tech.*, 205, 345-348, 2010.
- [15] Indest, T., Laine, J., Kleinschek, K.S., Zemljic, L.F., Adsorption of human serum albumin (HSA) on modified PET films monitored by QCM-D, XPS and AFM, *Colloid. Surface. A*, 360, 210-219, 2010.
- [16] Braunecker, W.A., Matyjaszewski, K., Controlled/living radical

- polymerization: Features, developments and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 93-146, 2007.
- [17] Moad, G., Solomon, D.H., *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2006.
- [18] Shen, Y., Tang, H., Ding, S., Catalyst separation in atom transfer radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 1053-1078, 2004.
- [19] Bussels, R., Götgens, C.B., Klumperman, B., Meuldijk, J., Koning, C., Triblock copolymer synthesis via controlled radical polymerization in solution using S-tert-alkyl-N,N-alkoxycarbonylalkyl dithiocarbamate RAFT agents, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 44, 6419-6434, 2006.
- [20] Bussels, R., Götgens, C.B., Meuldijk, J., Koning, C., Multiblock copolymers synthesized in aqueous dispersions using multifunctional RAFT agents, *Polymer*, 46, 8546-8554, 2005.
- [21] Perrier, S., Takolpuckdee, P., Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer RAFT/xanthates (MADIX) polymerization, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 43, 5347-5393, 2005.
- [22] Lopez, R.G., Agosto, F.D., Boisson, C., Synthesis of well-defined polymer architectures by successive catalytic olefin polymerization and living/controlled polymerization reactions, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 419-454, 2007.
- [23] Vana, P., Davis, T.P., Kowollik, C.B., Kinetic analysis of reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerizations: Conditions for inhibition, retardation, and optimum living polymerization, *Macromol. Theory. Simul.*, 11, 823-835, 2002.

- [24] Luo, Y.D., Chiu, D.Y., Synthesis and kinetic analysis of DPE controlled radical polymerization of MMA, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47, 6789-6800, 2009.
- [25] Shipp, D.A., Living radical polymerization: Controlling molecular size and chemical functionality in vinyl polymers, *J. Macromol. Sci-Pol. R.*, 45, 171-194, 2005
- [26] Liu, K.L., Goh, S.H., Li, J., Controlled synthesis and characterizations of amphiphilic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate]-poly(ethylene glycol)-poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] triblock copolymers, *Polymer*, 49, 732-741, 2008.
- [27] Ajellal, N., Thomas, C.M., Carpentier, J.F., Controlled radical polymerization of conjugated 1,3-dienes with methyl 1,3-butadiene-1-phosphonate, *Polymer*, 49, 4344-4349, 2008.
- [28] Gibbons, O., Carroll, W.M., Aldabbagh, F., Zetterlund, P.B., Yamada, B., Nitroxide-mediated radical polymerization of N-tert-butylacrylamide, *Macromol. Chem. Phys.*, 209, 2434-2444, 2008.
- [29] Rodriguez, R.C., Bordege, V., Monreal, M.C.F., Garcia, M.F., Madruga, E.L., Nitroxide-mediated free-radical copolymerization of styrene with butyl acrylate, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 42, 4168-4176, 2004.
- [30] Oh, J.K., Recent advances in controlled/living radical polymerization in emulsion and dispersion, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 46, 6983-7001, 2008.

- [31] Seng, D.C., Debuigne, A., Georges, M.K., Stable free radical polymerization of n-butyl acrylate in the presence of high-temperature initiators, *Eur. Polym. J.*, 45, 211-216, 2009.
- [32] Cunningham, M.F., Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 365-398, 2008.
- [33] Lena, D.F., Matyjaszewski, K., Transition metal catalysts for controlled radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 959-1021, 2010.
- [34] Fristrup, C.J., Jankova, K., Hvilsted, S., Surface-initiated atom transfer radical polymerization-a technique to develop biofunctional coatings, *Soft Matter*, 5, 4623-4634, 2009.
- [35] Zhao, Y., Wang, L., Xiao, A., Yu, H., The synthesis of modified polyethylene via coordination polymerization followed by ATRP, RAFT, NMRP or ROP, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 1195-1216, 2010.
- [36] Postma, A., Davis, T.P., Moad, G., Oshea, M.S., Approaches to phthalimido and amino end-functional polystyrene by atom transfer radical polymerization (ATRP), *React. Funct. Polym.*, 66, 137-147, 2006.
- [37] Brown, A.A., Khan, N.S., Steinbock, L., Huck, W.T.S., Synthesis of oligo(ethylene glycol) methacrylate polymer brushes, *Eur. Polym. J.*, 41, 1757-1765, 2005.
- [38] Wuang, B.S.C., Neoh, K.G., Kang, E.T., Pack, D.W. and Leckband, D.E., Heparinized magnetic nanoparticles: In-vitro assessment for biomedical applications, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1723-1730, 2006.

- [39] Lu, X., Zhang, L., Meng, L. and Liu, Y., Synthesis of poly(N-isopropylacrylamide) by ATRP using a fluorescein-based initiator, *Polym. Bull.*, 59, 195-206, 2007.
- [40] Zhang, H., Linde, R.V.D., Atom transfer radical polymerization of n-butyl acrylate catalyzed by CuBr/N-(n-hexyl)-2-pyridylmethanimine, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 40, 3549-3561, 2002.
- [41] Zhen, Y., Wan, S., Liu, Y., Yan, H., Shi, R., Wang, C., Atom transfer radical polymerization of solketal acrylate using cyclohexanone as the solvent, *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 607-612, 2005.
- [42] Lugo, C.A., Lagadec, R.L., Ryabov, A.D., Valverde, G.C., Morales, S.L., Alexandroval, L., Living radical polymerization of styrene catalyzed by cyclometalated ruthenium(II) complexes bearing nonlabile ligands, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47, 3814-3828, 2009.
- [43] Farah, A.A., Pietro, W.J., Synthesis and characterization of multifunctional polymers via atom transfer radical polymerization of N-(w'-alkylcarbazolyl) methacrylates Initiated by Ru(II) polypyridyl chromophores, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 43, 6057-6072, 2005.
- [44] Blazquez, J.A., Areizaga, J., Irui J.J., Miguel, O., Mecerreyes, D., Jouanneau, J., Synthesis of aromatic amine end-functional poly(methyl methacrylate) by atom-transfer radical polymerization, *React. Funct. Polym.*, 66, 1073-1080, 2006.
- [45] Xue, Z., Oh, H.S., Noh, S.K., Lyoo, W.S., Phosphorus ligands for iron(III)-mediated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Macromol. Rapid. Commun.*, 29, 1887-1894, 2008.

- [46] Kabachii, Y.A., Kochev, S.Y., Bronstein, L.M., Blagodatskikh, I.B., Valetsky, P.M., Atom transfer radical polymerization with Ti(III) halides and alkoxides, *Polym. Bull.*, 50, 271-278, 2003.
- [47] Zhang, W., Shiotsuki, M., Masuda, T., Synthesis of substituted polyacetylenes grafted with polystyrene chains by the macromonomer method and their characterization, *Macromol. Chem. Phys.*, 207, 933-940, 2006.
- [48] Goto, A., Kwak, Y., Fukuda, T., Yamago, S., Iida, K., Nakajima, M., Yoshida, J.I., Mechanism based invention of high speed living radical polymerization using organotellurium compounds and azo initiators, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 8720-8721, 2003.
- [49] Luo, X., Zhuang, Y., Zhao, X., Zhang, M., Xu, S., Wang, B., Controlled/living radical polymerization of styrene catalyzed by cobaltocene, *Polymer*, 49, 3457-3461, 2008.
- [50] Bergenudda, H., Jonssona, M., Nystromb, D., Malmström, E., Heterogeneous iron(II)-chloride mediated radical polymerization of styrene, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 306, 69-76, 2009.
- [51] Canak, T.C., Kızılcan, N., Serhatlı, I.E., Synthesis of acetophenone formaldehyde resin containing ABA type block copolymers by ATRP, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119, 183-189, 2011.
- [52] Pietrasik, J., Tsarevsky, N.V., Synthesis of basic molecular brushes: ATRP of 4-vinylpyridine in organic media, *Eur. Polym. J.*, 46, 2333-2340, 2010.

- [53] Zhang, L., Xu, Q., Lu, J., Xia, X., Wang, L., ATRP of MMA initiated by 2-bromomethyl-4,5-diphenyloxazole at room temperature and study of fluorescent property, *Eur. Polym. J.*, 43, 2718-2724, 2007.
- [54] Liu, X.H., Zhang, G.B., Li, B.X., Bai, Y.G., Li, Y.S., Copper(0)-mediated living radical polymerization of acrylonitrile: SET-LRP or AGET-ATRP, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 48, 5439-5445, 2010.
- [55] Matyjaszewski, K., Xia, J., Atom transfer radical polymerization, *Chem. Rev.*, 101, 2921-2990, 2001.
- [56] Seeliger, F., Matyjaszewski, K., Temperature effect on activation rate constants in ATRP: new mechanistic insights into the activation process, *Macromolecules*, 42, 6050-6055, 2009.
- [57] Tsarevsky, N.V., Braunecker, W.A., Matyjaszewski, K., Electron transfer reactions relevant to atom transfer radical polymerization, *J. Organomet. Chem.*, 692, 3212-3222, 2007.
- [58] Tsarevsky, N.V., Braunecker, W.A., Vacca, A., Gans, P., Matyjaszewski, K., Competitive equilibria in atom transfer radical polymerization, *Macromol. Symp.*, 248, 60-70, 2007.
- [59] Wang, S., Peng, Y., Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.*, 156, 11-24, 2010.
- [60] Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M., Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents, *Review, Bioresource Technol.*, 101, 5043-5053, 2010.
- [61] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Toxic Substances Portal, <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.asp> (Erişim tarihi: 25.04.2011)

- [62] Henning, K.D., Degel, J., Purification of air, water and off gas solvent recovery, European Rotogravure Association Engineers, meeting, GroupMulhouse/France, 20-21 March 1990.
- [63] Sincero, A.P., Sincero, G.A., Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater, London, CRC Press, 2003.
- [64] Masel, R. I., Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley and Sons, Inc., USA, 1996.
- [65] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, ANKARA, 2004.
- [66] Kuleyin, A., Aydın, F., Removal of reactive textile dyes (remazol brilliant blue R and remazol yellow) by surfactant modified natural zeolite, Environ. Prog., 30, 141-151, 2011.
- [67] Neretnikes, I., Analysis of some adsorption experiments with activated carbon, Chem. Eng. Sci., 31, 1029-1035, 1976.
- [68] Zhao, X.S., Novel porous materials for emerging applications, J Mater Chem, 16, 623-625, 2006.
- [69] Blitz, J.P., Gunko, V.M., Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science, NATO Science Series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 228, 2006.
- [70] Zhang, W., Hong, C., Pan, B., Xu, Z., Zhang, O.L., Removal enhancement of 1-naphthol and 1-naphthylamine in single and binary aqueous phase by acid-basic interactions with polymer adsorbents, J. Hazard. Mater., 158, 293-299, 2008.
- [71] Rivas, B.L., Pooley, S.A., Munoz, C., Leiton, L., Heavy metal ions removal through poly(acrylamide-co-methacrylic acid) resin, Polym. Bull., 64, 41-52, 2010.

- [72] Arslan, M., Yigitoglu, M., Soysal, A., Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using poly(4-vinyl pyridine) beads, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 2865-2870, 2006.
- [73] Kesenci, K., Say, R., Denizli, A., Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads, *Eur. Polym. J.*, 38, 1443-1448, 2002.
- [74] Erduran, N., "Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'in Modifikasyonu Ve Cd(II) Ve Cr(VI) İyonlarını Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2011.
- [75] Belgacem, M.N., Gandini, A., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2008.
- [76] Gandini, A., Belgacem, M.N., Furans in polymer chemistry, *Prog. Polym. Sci.*, 22, 1203-1379, 1997.
- [77] Armour, M., Davies, A.G., Upadhyay J., Wassermann, A., Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole and thiophene, *J. Polym. Sci., A*, 15, 1527-1538, 1967.
- [78] Glenis, S., Benz, M., Leboft, E., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R., Kanatzidis, M.G., Polyfuran: A new synthetic approach and electronic properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 12519-12525, 1993.
- [79] Çiftçi, H., Testereci, H.N., Ring opening polymerization of 2,5-dihidro-2,5-dimethoxyfuran by electrochemical initiation, *Polym. Bull.*, 52, 33-40, 2004.
- [80] M. Bıyıkoğlu, "Cu(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi,

Kırıkkale, 2005.

- [81] Uota, M., Yada, M., Kuroki, M., Machida, M., Kijima, T., Carbons from furan-polymers prepared in the presence of a double-chain amphiphile, *Carbon*, 42, 2207-2213, 2004.
- [82] Guigo, N., Mija, A., Vincent, L., Sbirrazzuoli, N., Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalysed furfuryl alcohol polymerization, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 5359-5366, 2007.
- [83] Guigo, N., Mija, A., Zavaglia, R., Vincent, L., Sbirrazzuoli, N., New insights on the thermal degradation pathways of neat poly(furfuryl alcohol) and poly(furfuryl alcohol)/SiO₂ hybrid materials, *Polym. Degrad. Stabil.*, 94, 908-913, 2009.
- [84] Principe, M., Ortiz, P., Martinez, R., An NMR study of poly(furfuryl alcohol) prepared with p-toluenesulphonic acid, *Polym. Int.*, 48, 637-641, 1999.
- [85] Men, X.H., Zhang, Z.Z., Song, H.J., Wang, K., Jiang, W., Functionalization of carbon nanotubes to improve the tribological properties of poly(furfuryl alcohol) composite coatings, *Compos. Sci. Technol.*, 68, 1042-1049, 2008.
- [86] Cesano, F., Scarano, D., Bertarione, S., Bonino, F., Damin, A., Bordiga, S., Prestipino C., Lamberti C., Zecchina A., Synthesis of ZnO-carbon composites and imprinted carbon by the pyrolysis of ZnCl₂-catalyzed furfuryl alcohol polymers, *J. Photoch. Photobio. A*, 196, 143-153, 2008.

- [87] Gonzalez, R., Figueroa, J.M., Gonzalez, H., Furfuryl alcohol polymerisation by iodine in methylene chloride, *Eur. Polym. J.*, 38, 287-297, 2002.
- [88] Choura, M., Belgacem, N.M., Gandini, A., Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: Mechanisms of chromophore formation and cross-linking, *Macromolecules*, 29, 3839-3850, 1996.
- [89] Gonzalez, R., Martinez, R., Ortiz, P., Polymerization of furfuryl alcohol with trifluoroacetic acid: the influence of experimental conditions, *Makromol. Chem.*, 193, 1-9, 1992.
- [90] Newitt, E.J., Kokle, V., Molecular structure of polyethylene. XIII. An improved cryoscopic method for determining number-average molecular weight of polyethylene, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 4, 705, 1966.
- [91] Kovacic, S., Kranjnc, P., Macroporous monolithic poly(4-vinylbenzyl chloride) columns for organic synthesis facilitation by in situ polymerization of high integral phase emulsions, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 47, 6726-6734, 2009.
- [92] Rajendrakumar, K., Dhamodharan, R., Ambient temperature atom transfer radical copolymerization of tetrahydrofurfuryl methacrylate and methyl methacrylate: Reactivity ratio determination, *Eur. Polym. J.*, 45, 2685-2694, 2009.
- [93] Brar, A.S., Goyal, A.K., Characterization and optimization of poly(glycidylmethacrylate-co-styrene) synthesized by atom transfer radical polymerization, *Eur. Polym. J.*, 44, 4082-4091, 2008.

- [94] Brar, A.S., Saini, T., Atom transfer radical polymerization of 2-methoxy ethyl acrylate and its block copolymerization with acrylonitrile, *Eur. Polym. J.*, 43, 1046-1054, 2007.
- [95] Burket, C.L., Rajagopalan, R., Marencic A.P., Dronvajjala, K., Foley, H.C., Genesis of porosity in poly(furfuryl alcohol) derived nanoporous carbon, *Carbon*, 44, 2957-2963, 2006.
- [96] Abid, S., Gharbi, R.E., Gandini, A., Polyamides incorporating furan moieties synthesis and characterisation of furan-aromatic homologues, *Polymer*, 45, 5793-5801, 2004.
- [97] Sankararamakrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., Saghi, R., Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan, *Bioresource. Technol.*, 97, 2377-2382, 2006.
- [98] Abdelwahab O., Evaluation of the use of loofa activated carbons as potential adsorbents for aqueous solutions containing dye, *Desalination*, 222, 357-367, 2008.
- [99] Al-Qodah, Z., Lafi, W.K, Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., Harahsheh, A., Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica, *Desalination*, 217, 212-224, 2007.
- [100] Sag, Y., Aytay, Y., Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and rhizopus arrhizus, *Biochem. Eng. J.*, 12, 143-153, 2002.
- [101] Weber W.J., Morris J.C., Kinetics of Adsorption of Carbon from Solutions, *J. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-60, 1963.

- [102] Bhattacharyya, G. K., Gupta, S. S., Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium, *Appl. Clay. Sci.*, 41, 1-9, 2008.
- [103] Anirudhan, T.S., Radhakrishnan, P.G., Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell, *J. Chem. Thermodyn.*, 40, 702-709, 2008.
- [104] Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA), *Chem. Eng. J.*, 132, 267-278, 2007.
- [105] Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470, 1906.
- [106] Aksu, Z., Isoglu, I.A., Use of dried sugar beat pulp for binary biosorption of gemazol turquoise blue-G reactive dye and copper (II) ions: equilibrium modeling, *Chem. Eng. J.*, 127, 177-188, 2007.
- [107] Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S., Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria sp.*, *Dyes Pigments*, 76, 726-732, 2008.
- [108] Horsfall, M.J., Spiff, A.I., Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^+ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK) waste biomass, *Acta. Chim. Slov.*, 52, 174-181, 2005.
- [109] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373-380, 1951.

- [110] Satiroglu, N., Kesenci, K., Bektas, S., Genc, O., Paksin, E., Competitive adsorption of heavy-metal ions on monodisperse polystyrene microspheres carrying dithiocarbamate groups, *J. Macromol. Sci. A*, 35, 91-107, 1998.
- [111] Duru, P.E., Bektas, S., Genc, O., Adsorption of heavy-metal ions on poly(ethylene imine)-immobilized poly(methyl methacrylate) microspheres, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 197-205, 2001.
- [112] Rivas, B.L., Maureira, A., Guzman, C., Poly(2-acrylamido glycolic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid): Synthesis, characterization, and retention properties for environmentally impacting metal ions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 111, 78-86, 2009.
- [113] Samani, M.R., Borghei, S.M., Olad, A., Chaichi, M.J., Removal of chromium from aqueous solution using polyaniline-poly ethylene glycol composite, *J. Hazard. Mater.*, 184, 248-254, 2010.
- [114] Yirikoglu H., Gulfen, M., Separation and recovery of silver(I) ions from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin, *Sep. Sci. Technol.*, 43, 376-388, 2008.
- [115] Kesenci, K., Say, R., Denizli, A., Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads, *Eur. Polym. J.*, 38, 1443-1448, 2002.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Halil ÜNVER

Doğum Tarihi : 24.07.1980

Doğum Yeri : Eskişehir

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lisans : Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi,
Kimya Bölümü, 2001.

Yüksek Lisans : Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 2005.