

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİAKRİLİK ESASLI SUPER ABSORBENT VE BASKILI  
POLİMERLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sami A. F. FARAJALLAH**

**MART 2022  
TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİAKRİLİK ESASLI SUPER ABSORBENT VE BASKILI  
POLİMERLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Sami A. F. FARAJALLAH**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**  
**"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"**  
**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 / 03 / 2022**

**Tezin Savunma Tarihi : 25 / 03 / 2022**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ**

**Trabzon 2022**

## ÖNSÖZ

“Poliakrilik Esaslı Süper Absorbent ve İBPlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı yüksek lisans tezi K.T.Ü. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Yüksek Lisans Araştırma Laboratuvarı, Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ’ın Polimer Kimyası Araştırma Grubunda gerçekleştirilmiştir.

AA esaslı Süperabsorbent(SAP) ve İBP(BP) konusunda çalışmamı sağlayan, endüstriyel uygulama alanı olan SAP ve BP polimerlerin sentezini ve özelliklerini incelediğim bu tez çalışmasında bana önemli bir yol açan tez danışmanım Sayın Hocam Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ’a, Kimya Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ’a,, MER-LAB Araştırma imkanlarını geliştiren Sayın Rektörüm Prof. Dr. Hamdullah ÇUVALCI’ya, AAS ölçümlerinin alınması konusunda yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Celal DURAN ve Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ’e, Polimer Grubu Araştırma Görevlisi Saliha MUTLU’ya ve teknisyen Kenan KAYA’ya yardımlarından ötürü çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında malzeme desteği sağlayarak FT-IR, AAS, DSC ve TG / DTG cihazlarını kullanmama izin veren Kimya Bölüm Başkanlığı, Fizik Bölüm Başkanlığı’na, TG / DTG alan Fizik Bölümü Uzman Kübra UZUN’a, NMR spektrumlarını alan Yusuf ERDOĞAN’a, SEM ve X-RD’ları alan Fatih ÖZKALAYCI ve Birol BAŞAL’a, tanecik boyutu ve dağılımını inceleyen İLAFAR Müdürü Prof. Dr. Feride Sena SEZEN ve Dr. Öğretim Üyesi Özlem ÇOBAN’a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, beni destekleyen, aileme, şükranlarımı sunarım.

Sami A.F. FARAJALLAH  
Trabzon 2022

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Poliakrilik Esaslı Super Absorbent ve Baskılı Polimerlerin Sentezi, Özelliklerinin İncelenmesi ” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 25/03/2022

Sami A.F. FARAJALLAH

## İÇİNDEKİLER

|                                                        | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|--------------------------------------------------------|------------------------|
| ÖNSÖZ.....                                             | III                    |
| TEZ BEYANNAMESİ.....                                   | IV                     |
| İÇİNDEKİLER.....                                       | V                      |
| ÖZET .....                                             | X                      |
| SUMMARY .....                                          | XI                     |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                   | XII                    |
| TABLolar DİZİNİ.....                                   | XXII                   |
| KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ.....                   | XXV                    |
| 1. GENEL BİLGİLER .....                                | 1                      |
| 1.1. Giriş.....                                        | 1                      |
| 1.1.1. Superabsorbent Polimerler (SAP) .....           | 1                      |
| 1.2. Baskılı Polimerler .....                          | 12                     |
| 1.2.1. Kısa Bir Moleküler Baskı Tarihi.....            | 12                     |
| 1.2.2. Çapraz Bağlayıcılar.....                        | 14                     |
| 1.2.2.1. Çözücü (Porojen) .....                        | 15                     |
| 1.2.2.2. Başlatıcı.....                                | 15                     |
| 1.2.3. MIP Hazırlık Yaklaşımları.....                  | 15                     |
| 1.2.3.1. Kovalent Yaklaşım.....                        | 16                     |
| 1.2.3.2. Kovalent Olmayan Yaklaşım .....               | 16                     |
| 1.2.3.3. Yarı Kovalent Yaklaşım.....                   | 16                     |
| 1.3. Moleküler Baskı Yöntemi.....                      | 18                     |
| 1.3.1. Moleküler Baskılı Polimerler (MIP'ler) .....    | 19                     |
| 1.3.2. MIP'lerde Farklı Bağlanma Yeri Etkileşimi ..... | 20                     |
| 1.3.3. MIP Sentezi İçin Bileşenler .....               | 21                     |
| 1.3.4. Toplu MIPs .....                                | 24                     |
| 1.3.5. MIP Filmler.....                                | 25                     |
| 1.3.6. MIP'ler İçeren Mikro ve Nanopartiküller .....   | 25                     |
| 1.3.7. MIP'lerin Uygulamaları .....                    | 27                     |
| 1.3.7.1. Ayırma .....                                  | 27                     |
| 1.3.7.2. Bağlanma Deneyi.....                          | 28                     |

|           |                                                                 |    |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1.3.7.3.  | Kataliz .....                                                   | 29 |
| 1.3.7.4.  | Sensörler.....                                                  | 29 |
| 1.3.7.5.  | Anahtar.....                                                    | 32 |
| 1.4.      | Salisilik Akrilat Sentezi .....                                 | 41 |
| 1.4.1.    | Zn <sup>2+</sup> Salisilik Akrilat Sentezi .....                | 42 |
| 1.4.2.    | Zn <sup>2+</sup> Baskılı Polimerlerin Sentezi .....             | 42 |
| 1.4.3.    | Metal İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu .....                  | 42 |
| 1.4.4.    | Adsorbanların Hazırlanması .....                                | 45 |
| 1.4.5.    | Statik Adsorpsiyon Testi .....                                  | 46 |
| 1.4.6.    | Seçicilik Deneyleri .....                                       | 46 |
| 1.4.7.    | Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi .....                     | 46 |
| 1.4.8.    | Moleküler Baskılı Polimerin Hazırlanması.....                   | 49 |
| 1.4.8.1.  | Toplu Yeniden Bağlama Çalışmaları ve Adsorpsiyon İzotermi ..... | 48 |
| 2.        | YAPILAN ÇALIŞMALAR .....                                        | 53 |
| 2.1.      | Araştırmada kulanılan Teknikler .....                           | 53 |
| 2.1.1.    | FT-IR Spektrofotometre.....                                     | 53 |
| 2.1.2.    | Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....                   | 54 |
| 2.1.3.    | Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....                    | 55 |
| 2.1.4.    | Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....                            | 56 |
| 2.1.5.    | Diferansiyel Taramalı Kalorimetresi (DSC) .....                 | 56 |
| 2.1.6.    | Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....                         | 57 |
| 2.1.7.    | Kullanılan kimyasallar .....                                    | 57 |
| 2.1.8.    | Kullanılan Cihazlar .....                                       | 59 |
| 2.1.8.1.  | Rotary Evaporatör .....                                         | 59 |
| 2.1.8.2.  | Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı.....                             | 59 |
| 2.1.8.3.  | Vakumlu Etüv .....                                              | 59 |
| 2.1.8.4.  | FT-IR Spektrofotometre .....                                    | 59 |
| 2.1.8.5.  | Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) .....                           | 59 |
| 2.1.8.6.  | Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS).....                | 60 |
| 2.1.8.7.  | Çalkalayıcı .....                                               | 60 |
| 2.1.8.8.  | Termogravimetri (TGA) .....                                     | 60 |
| 2.1.8.9.  | Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....                         | 60 |
| 2.1.8.10. | Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....                    | 61 |
| 2.1.8.11. | Ultrasonik Banyo .....                                          | 61 |
| 2.1.8.12. | Nano Partiküllerde Boyut Ölçüm Cihaz .....                      | 61 |

|          |                                                                                                        |     |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.     | Poliakrilik Asit-ko-Petilen Glikol Dimethakrilat (PAA-ko-PEG DM) Esaslı Süperabsorbentin Sentezi ..... | 61  |
| 2.2.1.   | Polietilen Glikol Dimethakrilat'ın (PEG-1500-DM) Sentezi .....                                         | 61  |
| 2.2.2.   | PAA-ko-PEG DM SAP Sentezi .....                                                                        | 65  |
| 2.2.2.1. | %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG-1500-DMA Çapraz Bağlayıcı/100 g Akrilik Asit .....                        | 65  |
| 2.2.2.2. | % 1 Çapraz Bağlı PAA-co-PEG-1500-DM SAP Sentezi .....                                                  | 69  |
| 2.2.2.3. | %2.0 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP' in Sentezi .....                                             | 74  |
| 2.3.     | PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP ile Yapılan Çalışmalar.....                                                    | 78  |
| 2.3.1.   | %0.5 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP' ın Adsorpsiyon Hızı.....                                     | 78  |
| 2.3.2.   | %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP' in Adsorpsiyon Hızı.....                                            | 84  |
| 2.3.3.   | %2.0 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP' in Adsorpsiyon Hızı.....                                          | 89  |
| 2.4.     | PAA-ko-PEG DM SAP Adsorpsiyon Kapasitesi.....                                                          | 94  |
| 2.4.1.   | % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP' ın Adsorpsiyon kapasitesi.....                                   | 94  |
| 2.4.2.   | %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi .....                               | 99  |
| 2.4.3.   | %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi .....                               | 104 |
| 2.5.     | Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH Etkisi .....                                                               | 110 |
| 2.5.1.   | % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH Etkisi .....                       | 110 |
| 2.5.2.   | %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH Etkisi .....                          | 114 |
| 2.5.3.   | %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH Etkisi .....                          | 119 |
| 2.6.     | Yarışan Adsorpsiyon.....                                                                               | 124 |
| 2.6.1.   | %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Yarışan Adsorpsiyon...                                    | 124 |
| 2.6.2.   | %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Yarışan Adsorpsiyon.....                                    | 129 |
| 2.6.3.   | %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Yarışan Adsorpsiyon.....                                    | 134 |
| 2.7.     | Desorpsiyon Oranı .....                                                                                | 139 |
| 2.7.1.   | % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Desorpsiyon Oranı.....                                         | 139 |
| 2.7.2.   | % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Desorpsiyon Oranı.....                                           | 141 |
| 2.7.3.   | % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Desorpsiyon Oranı.....                                           | 142 |
| 2.8.     | Dağılma Katsayısı .....                                                                                | 144 |
| 2.8.1.   | % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri.....                       | 144 |

|         |                                                                                                               |     |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.8.2.  | % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP' ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri.....                               | 149 |
| 2.8.3.  | % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP' ın pH Değişimine Karşı log D Değerleri.....                               | 154 |
| 2.9.    | SAP Şişme Oranı (qv).....                                                                                     | 159 |
| 2.10.   | İyon Baskılı Polimer (IBP) Sentezi.....                                                                       | 166 |
| 2.10.1. | % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM IBP .....                                                                    | 166 |
| 2.10.2. | %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM IBP .....                                                                       | 173 |
| 2.10.3. | %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM IBP .....                                                                       | 184 |
| 2.10.4. | PAA-ko-PEG DM IBP'lerin qv Deneyleri .....                                                                    | 191 |
| 2.11.   | IBP'lerin Pb <sup>2+</sup> Ağır Metal İncelemeleri .....                                                      | 195 |
| 2.11.1. | Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM Pb BP'in Adsorpsiyon Miktarı .....                                                 | 195 |
| 2.11.2. | Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM IBP'lerin Dağılma Katsayısı .....                                                  | 198 |
| 2.11.3. | Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM IBP'in pH Değişimine Pb <sup>2+</sup> Ağır Metal İyonlarının Log D Değerleri ..... | 200 |
| 3.      | BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                                                    | 201 |
| 3.1.    | PEG DM Makro ÇaprazBağlayıcı, PAA-ko-PEG DM SAP' ın Sentez ve Karakterizasyon .....                           | 201 |
| 3.1.1.  | PEG DM Makro ÇaprazBağlayıcı'nın Sentez ve Karakterizasyonu .....                                             | 201 |
| 3.1.2.  | % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Sentez ve Karakterizasyonu ..                                         | 202 |
| 3.1.3.  | %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Sentezi .....                                                            | 203 |
| 3.1.4.  | %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Sentezi .....                                                            | 205 |
| 3.2.    | PAA-ko-PEG DM SAP ile Yapılan Çalışmalar.....                                                                 | 205 |
| 3.2.1.  | % 0.5 PAA-ko-PEG-1500-DM SAP Adsorpsiyon Hızı .....                                                           | 205 |
| 3.2.2.  | % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP Adsorpsiyon hızı .....                                                | 207 |
| 3.2.3.  | % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP Adsorpsiyon Hızı .....                                                | 208 |
| 3.3.    | Adsorpsiyon Kapasitesi.....                                                                                   | 211 |
| 3.3.1.  | %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi .....                                     | 211 |
| 3.3.2.  | %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi .....                                       | 215 |
| 3.3.3.  | %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi .....                                       | 218 |
| 3.4.    | Adsorpsiyon Kapasitesinin pH ile değişimi.....                                                                | 226 |
| 3.4.1.  | %0.5çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesinin pH ile Değişimi .....                   | 226 |



|          |                                                                                                                    |     |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.2.   | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesinin pH ile Değişimi .....                         | 228 |
| 3.4.3.   | %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesinin pH ile değişimi .....                         | 230 |
| 3.5.     | PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde pH Değişimine Karşı Ağır Metal İyonlarının Yarışan Adsorpsiyonu .....                   | 235 |
| 3.5.1.   | % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde pH Değişimine Karşı Ağır Metal İyonlarının Yarışan Adsorpsiyonu..... | 235 |
| 3.5.2.   | %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde pH Değişimine Karşı Ağır Metal İyonlarının Yarışan Adsorpsiyonu .....   | 238 |
| 3.5.3.   | % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde pH Değişimine Karşı Ağır Metal İyonlarının Yarışan Adsorpsiyonu .....  | 241 |
| 3.6.     | Desorpsiyon .....                                                                                                  | 245 |
| 3.6.1.   | %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinden Ağır Metal İyonlarının Desorpsiyonu.....                             | 245 |
| 3.6.2.   | % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinden Ağır Metal İyonlarının Desorpsiyonu.....                              | 246 |
| 3.6.3.   | % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinden AğırMetal İyonlarının Desorpsiyonu.....                               | 246 |
| 3.7.     | pH değişimine karşı Log D değerleri.....                                                                           | 248 |
| 3.7.1.   | % 0.5 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri.....                                   | 248 |
| 3.7.2.   | %1 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine Karşı Log D Değerleri.....                                      | 252 |
| 3.7.3.   | % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri.....                                     | 255 |
| 3.8.     | Şişme Oranı (qv) .....                                                                                             | 258 |
| 3.8.1.   | % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM' in qv Değerleri .....                                                            | 258 |
| 3.8.2.   | %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM'in qv Değerleri .....                                                                | 259 |
| 3.8.3.   | %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM' in qv Değerleri .....                                                               | 260 |
| 3.9.     | PAA-ko-PEG DM İyon IBP ( PAA-ko-PEG DM IBP).....                                                                   | 265 |
| 3.9.1.   | PAA-ko-PEG DM IBP Karakterizasyonu.....                                                                            | 265 |
| 3.9.2.   | PAA-ko-PEG DM IBP Üzerinde Pb <sup>2+</sup> İyonunun Adsorplanma Kapasitesi .....                                  | 269 |
| 3.9.3.   | PAA-ko-PEG DM IBP Şişme .....                                                                                      | 270 |
| 4.       | ÖNERİLER.....                                                                                                      | 272 |
| 5.       | KAYNAKLAR .....                                                                                                    | 274 |
| ÖZGEÇMİŞ |                                                                                                                    |     |

## Yüksek Lisans Tezi

### ÖZET

#### POLİAKRİLİK ESASLI SUPER ABSORBENT VE BASKILI POLİMERLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sami FARAJALLAH

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ

2022, 328 Sayfa,

Süperabsorbentler, çok miktarda suyu kısa zamanda adsorplayabilen çapraz bağlı polimerik yapılardır. Süperabsorbentler, çocuk ve kadın hijyen malzemelerinde, ziraat ve tarımcılıkta, inşaat endüstrisinde, ilaç taşıyıcılarda, yangın söndürmede, ağır metal iyonlarının ve zararlı moleküllerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılır. Baskılı polimerler, amino asitler, proteinler, nükleotid türevleri, kirleticiler, pestisitler, ilaçlar, ağır metal iyonlarının ayrılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, yeni çapraz bağlı Poli (Akrilik asit-kopolimer-PEG-Dimetilakrilat Süperabsorbent (PAA-ko-PEG-DM SAP) ve Poli (Akrilik asit-kopolimer-PEG-Dimetilakrilat Baskılı Polimerler (PAA-ko-PEG-DM IBP) sentezlendi. PAA-ko-PEG-DM SAP ve PAA-ko-PEG-DM IMP polietilen glikol-1500-dimetilmetakrilat (PEG-1500-DM) makroçapraz bağlayıcı ve AA kullanılarak çözelti polimerizasyon reaksiyonuyla sentezlendi. PEG-1500-DM makro çapraz bağlayıcı ve PAA-ko-PEG-DM SAP ve PAA-ko-PEG-DM IBP'lerin karakterizasyonu FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, SEM, TGA, DSC, X-RD, Zeta Sizer teknikleri ile başarıldı. %0.5, %1 ve %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-DM SAP'lar üzerinde Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> ağır metal iyonları adsorpsiyon hızı, farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi, dağılma katsayısı değerleri, log D ve yarışan adsorpsiyonu incelendi. %0.5, %1 ve %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-DM SAP'ların ağır-metal iyonlarının 0.1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile 4, 8 saat süreyle desorbe edilerek desorpsiyon oranları hesaplandı. %0.5, %1 ve %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM IBP'lerin şişme oranı, q<sub>v</sub>, 1, 3, 5, 7, 9 pH'larda ve 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde incelendi. PAA-ko-PEG-DM SAP'lar üzerinde Pb<sup>2+</sup> ağır metal iyonları adsorpsiyon hızı, farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Poliakrilikasit-Polietilen glikol dimetakrilat süperabsorbent, Baskılı Polimerler, Adsorpsiyon kapasitesi, Çapraz bağlı kopolimer, Makroçapraz Bağlayıcı, Ağır Metal İyonlarının Ayrılması

Master Thesis

## SUMMARY

### THE SYNTHESIS AND THE INVESTIGATION OF PROPERTIES AND OF POLYACRYLIC BASED SUPER ABSORBENT AND IMPRINTING POLYMERS

Sami A.F. FARAJALLAH

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Prof. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ  
2022, 328 Pages,

Superabsorbents are cross-linked polymeric structures that can adsorb large amounts of water in a short time. Superabsorbents are widely used in child and feminine hygiene materials, agriculture, construction industry, drug carriers, fire extinguishing, separation of heavy metal ions and harmful molecules. It is used in many fields such as imprinted polymers, amino acids, proteins, nucleotide derivatives, pollutants, pesticides, drugs, separation of heavy metal ions. In this study, new cross-linked Poly (Acrylic acid-copolymer-PEG-Dimethylacrylate Superabsorbent (PAA-co-PEG-DM SAP) and Poly (Acrylic acid-copolymer-PEG-Dimethylacrylate Imprinted Polymers (PAA-co-PEG-DM IMP) were synthesized. PAA-co-PEG-DM SAP and PAA-co-PEG-DM IMP were synthesized by solution polymerization reaction by using polyethylene glycol-1500-dimethylmethacrylate (PEG-1500-DM) macrocrosslinker and AA.

PEG-1500-DM macrocrosslinker and PAA-co-PEG-DM SAP and PAA-co-PEG-DM SAP Characterization of IMPs was achieved by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, SEM, TGA, DSC, X-RD, Zeta Sizer techniques 0.5%, 1%, and 2% cross-linked PAA-co-PEG-DM Adsorption rate of Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> heavy metal ions on SAPs, adsorption capacity at different pH values, dispersion coefficient values, log D, and competing adsorption were investigated and 0.5%, 1%, and 2% cross-linked PAA-co-PEG-DM SAP's heavy-metal ions were desorbed with 0.1 M HNO<sub>3</sub> solution for 4, 8 hours, and their desorption rates were calculated. The swelling ratios of PAA-co-PEG DM SAP and 0.5%, 1%, and 2% cross-linked PAA-co-PEG DM IMPs, qv, 1, 3, 5, 7, 9 pH's and 12, 24 and 48 analyzed over hours. The adsorption rate of Pb<sup>2+</sup> heavy metal ions on PAA-co-PEG-DM SAPs and their adsorption capacity at different pH values were investigated.

**Key Words:** Polyacrylic acid-Polyethylene glycol dimethacrylate, superabsorbent, Printed Polymers, Adsorption Capacity, Cross-linked copolymer, Macrocrosslinker, Separation of Heavy Metal Ions,

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

|            |                                                                                                                                                                                     |    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.   | Moleküler baskılı polimerler (MIP'ler), şablonunun oluşturulması .....                                                                                                              | 13 |
| Şekil 2.   | Kovalent ve kovalent olmayan baskılı polimer .....                                                                                                                                  | 15 |
| Şekil 3.   | MIP Çapraz bağlayıcı .....                                                                                                                                                          | 17 |
| Şekil 4:   | MIP'lerin sentezindeki adımların gösterimi .....                                                                                                                                    | 20 |
| Şekil 5.   | Baskılı polimer adsorbanlar sentezlenmesi .....                                                                                                                                     | 45 |
| Şekil 6.   | Makroçapraz bağlayıcı PEG-1500-DM'in reaksiyon mekanizması .....                                                                                                                    | 62 |
| Şekil 7.   | PEG-1500-DM makro çapraz bağlayıcının FT-IR spektrumu .....                                                                                                                         | 62 |
| Şekil 8.   | PEG-DM-1500 makro çapraz bağlayıcının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....                                                                                                           | 63 |
| Şekil 9.   | PEG-DM-1500 makro çapraz bağlayıcının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....                                                                                                            | 63 |
| Şekil 10.  | PEG-1500-DM macro çapraz bağlayıcının SEM fotoğrafları.....                                                                                                                         | 64 |
| Şekil 11.  | PEG-1500-DM makroçapraz bağlayıcının TGA termogramı .....                                                                                                                           | 64 |
| Şekil 12 . | PAA-ko- PEG -DM'in elde edilmiş reaksiyonu.....                                                                                                                                     | 66 |
| Şekil 13 . | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın FT-IR spektrumu .....                                                                                                                       | 66 |
| Şekil 14.  | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM görüntüleri ve EDX analizi .....                                                                                                        | 68 |
| Şekil 15.  | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın TGA termogramı .....                                                                                                                    | 69 |
| Şekil 16.  | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM)'in TGA termogramı .....                                                                                                                        | 70 |
| Şekil 17.  | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın SEM görüntüleri ve EDX analizi .....                                                                                                    | 72 |
| Şekil 18.  | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın DSC Termogramı.....                                                                                                                      | 74 |
| Şekil 19.  | % 2.0 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ınTGA termogramı .....                                                                                                                   | 75 |
| Şekil 20.  | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın SEM fotoğrafları ve EDX analizi .....                                                                                                    | 77 |
| Şekil 21.  | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan Cd <sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının denge miktarlarının (q <sub>e</sub> ) denge süresine karşı çizilen grafiği..... | 79 |
| Şekil 22.  | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan Co <sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının denge miktarlarının (q <sub>e</sub> ) denge süresine karşı çizilen grafiği..... | 80 |
| Şekil 23.  | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan Cr <sup>3+</sup> ağır metal iyonlarının denge miktarlarının (q <sub>e</sub> ) denge süresine karşı çizilen grafiği..... | 80 |

|           |                                                                                                                                                                             |    |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 24. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Cu}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği..... | 81 |
| Şekil 25. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Fe}^{3+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği..... | 81 |
| Şekil 26. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Mn}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 82 |
| Şekil 27. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Ni}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 82 |
| Şekil 28. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Pb}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği..... | 83 |
| Şekil 29. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Zn}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği..... | 83 |
| Şekil 30. | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Cd}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....   | 85 |
| Şekil 31. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Co}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....    | 85 |
| Şekil 32. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Cr}^{3+}$ ağır metal iyonlarının ( $q_e$ ) değerlerinin denge süresine karşı çizilen grafiği .....          | 86 |
| Şekil 33. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Cu}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....    | 86 |
| Şekil 34. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Fe}^{3+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....    | 87 |
| Şekil 35. | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Mn}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....   | 87 |
| Şekil 36. | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Ni}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....   | 88 |
| Şekil 37. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $\text{Pb}^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....    | 88 |

|           |                                                                                                                                                                    |    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 38. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Zn^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 89 |
| Şekil 39. | % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Cd^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği..... | 90 |
| Şekil 40. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Co^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 91 |
| Şekil 41. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Cr^{3+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 91 |
| Şekil 42. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Cu^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 92 |
| Şekil 43. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Cu^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 92 |
| Şekil 44. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Mn^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 93 |
| Şekil 45. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Ni^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 93 |
| Şekil 46. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Pb^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 94 |
| Şekil 47. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan $Zn^{2+}$ ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği.....  | 94 |
| Şekil 48. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP üzerinde $Cd^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....                                                        | 95 |
| Şekil 49. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Co^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....                                                         | 96 |
| Şekil 50. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Cr^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....                                                        | 96 |
| Şekil 51. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM) SAP üzerinde $Cu^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....                                                        | 97 |
| Şekil 52. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM SAP üzerinde $Fe^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....                                                          | 97 |
| Şekil 53. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Mn^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....                                                        | 98 |

|           |                                                                                                                          |     |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 54. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Ni}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....        | 98  |
| Şekil 55. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM SAP üzerinde $\text{Pb}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....         | 99  |
| Şekil 56. | % 0.5 çapraz bağlı Poli (AA-ko-PEG DM) SAP üzerinde $\text{Zn}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi ..... | 99  |
| Şekil 57. | %1.0 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Cd}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....        | 100 |
| Şekil 58. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Co}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 101 |
| Şekil 59. | % 1çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Cr}^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 101 |
| Şekil 60. | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Cu}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....         | 102 |
| Şekil 61. | % 1çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Fe}^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 102 |
| Şekil 62. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Mn}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 103 |
| Şekil 63. | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Ni}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....         | 103 |
| Şekil 64. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Pb}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 104 |
| Şekil 65. | % 1çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Zn}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 104 |
| Şekil 66. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Co}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 105 |
| Şekil 67. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Co}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 106 |
| Şekil 68. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Cr}^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 106 |
| Şekil 69. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Cu}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 107 |
| Şekil 70. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Fe}^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 107 |
| Şekil 71. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Mn}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 108 |
| Şekil 72. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Ni}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 108 |
| Şekil 73. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Pb}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 109 |

|           |                                                                                                                            |     |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 74. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde üzerinde $Zn^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi .....          | 109 |
| Şekil 75. | % 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Cd^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları.....  | 110 |
| Şekil 76. | % 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Co^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları.....  | 111 |
| Şekil 77. | % 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Cr^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları ..... | 111 |
| Şekil 78. | 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Cu^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....   | 112 |
| Şekil 79. | % 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Fe^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları ..... | 112 |
| Şekil 80. | % 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Mn^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları ..... | 113 |
| Şekil 81. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Ni^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....  | 113 |
| Şekil 82. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Pb^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....  | 114 |
| Şekil 83. | %0.5 g P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Zn^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....             | 114 |
| Şekil 84. | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Cd^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 115 |
| Şekil 85. | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Co^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları.....     | 116 |
| Şekil 86. | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Cr^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 116 |
| Şekil 87. | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Cu^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 117 |
| Şekil 88. | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Fe^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 117 |
| Şekil 89. | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Mn^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 118 |
| Şekil 90. | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Ni^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 118 |
| Şekil 91. | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Pb^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 119 |
| Şekil 92. | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Zn^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 119 |
| Şekil 93. | %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $Cd^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 120 |



|            |                                                                                                                                   |     |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 94.  | %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $\text{Co}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 121 |
| Şekil 95.  | %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cr}^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 121 |
| Şekil 96.  | %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cu}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 122 |
| Şekil 97.  | %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $\text{Fe}^{3+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 122 |
| Şekil 98.  | %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $\text{Mn}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 123 |
| Şekil 99.  | %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $\text{Ni}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 123 |
| Şekil 100. | %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $\text{Pb}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....    | 124 |
| Şekil 101. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı $\text{Zn}^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....     | 124 |
| Şekil 102. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cd}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....  | 125 |
| Şekil 103. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Co}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....  | 126 |
| Şekil 104. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cr}^{3+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....  | 126 |
| Şekil 105. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cu}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 127 |
| Şekil 106. | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Fe}^{3+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 127 |
| Şekil 107. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Mn}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....  | 128 |
| Şekil 108. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Ni}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....  | 128 |
| Şekil 109. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Pb}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....  | 129 |
| Şekil 110. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Zn}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....  | 129 |
| Şekil 111. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cd}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....  | 130 |
| Şekil 112. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Co}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....    | 131 |
| Şekil 113. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cr}^{3+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği .....    | 131 |

|            |                                                                                                                                |     |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 114. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cu}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 132 |
| Şekil 115. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Fe}^{3+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 132 |
| Şekil 116. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Mn}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 133 |
| Şekil 117. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Ni}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 133 |
| Şekil 118. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Pb}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 134 |
| Şekil 119. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Zn}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 134 |
| Şekil 120. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cd}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 135 |
| Şekil 121. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Co}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 136 |
| Şekil 122. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cr}^{3+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 136 |
| Şekil 123. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Cu}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 137 |
| Şekil 124. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Fe}^{3+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 137 |
| Şekil 125. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Mn}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 138 |
| Şekil 126. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Ni}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 138 |
| Şekil 127. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Pb}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 139 |
| Şekil 128. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı $\text{Zn}^{2+}$ ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği ..... | 139 |
| Şekil 129. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Cd}^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                 | 145 |
| Şekil 130. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Co}^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                 | 146 |
| Şekil 131. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Cr}^{3+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                 | 146 |
| Şekil 132. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Cu}^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                 | 147 |
| Şekil 133. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $\text{Fe}^{3+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                 | 147 |

|            |                                                                                                                   |     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 134. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Mn^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....            | 148 |
| Şekil 135. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Ni(II)$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....             | 148 |
| Şekil 136. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Pb(II)$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....             | 149 |
| Şekil 137. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Zn(II)$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....             | 149 |
| Şekil 138. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Cd^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 150 |
| Şekil 139. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Co^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 150 |
| Şekil 140. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Cr^{3+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 151 |
| Şekil 141. | %1 çapraz bağlı çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Cu^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği..... | 151 |
| Şekil 142. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Fe^{3+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 152 |
| Şekil 143. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Mn^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 152 |
| Şekil 144. | %1 PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Ni^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                          | 153 |
| Şekil 145. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Pb^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....            | 153 |
| Şekil 146. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Zn^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 154 |
| Şekil 147. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Cd^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 155 |
| Şekil 148. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Co^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 155 |
| Şekil 149. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Cr^{3+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 156 |
| Şekil 150. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Cu^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 156 |
| Şekil 151. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Fe^{3+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 157 |
| Şekil 152. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Mn^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 157 |
| Şekil 153. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Ni^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği.....              | 158 |

|             |                                                                                                                                     |     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 154.  | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Pb^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                               | 158 |
| Şekil 155.  | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde $Zn^{2+}$ iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                               | 159 |
| Şekil 156.  | PAA-ko-PEG DM SAP şişmeden önce ve şişmeden sonra resimleri .....                                                                   | 160 |
| Şekil 157.  | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda ve SAP'ların sudaki $q_v$ grafikleri .....                                   | 162 |
| Şekil 158.  | %0.5, %1.0 ve %2.0 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın 12 saat, 24 saat ve 48 saat'larda $q_v$ grafikleri .....                       | 162 |
| Şekil 159.  | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda $q_v$ grafikleri....                                                          | 164 |
| Şekil 160.  | % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda $q_v$ grafikleri....                                                          | 166 |
| Şekil 161.  | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Baskılı Polimerin TGA termogramı .....                                                             | 167 |
| Şekil 162A. | 0.5 % çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) baskılı polimer'in SEM görüntüleri ve EDX analizi .....                                           | 169 |
| Şekil 163.  | B- %0.5 PAA-ko-PEG-DM Pb Çıkarılmış baskılı polimer .....                                                                           | 172 |
| Şekil 164.  | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Baskılı Polimerin FT-IR spektrumu ..                                                                 | 174 |
| Şekil 165.  | A %0.5 PAA-ko-PEG DM Pb baskılı polimer.....                                                                                        | 176 |
| Şekil 166.  | % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Baskılı Polimerin TGA termogramı .....                                                            | 177 |
| Şekil 167A. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb İBP' in SEM fotoğrafları ve EDX analizi .....                                                     | 181 |
| Şekil 167B. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb çıkarılmış İBP .....                                                                               | 183 |
| Şekil 168.  | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in TGA termogramı.....                                                                           | 184 |
| Şekil 169.  | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) baskılı polimerin TGA termogramı ...                                                                 | 185 |
| Şekil 170A  | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb İBP .....                                                                                          | 187 |
| Şekil 171B. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb çıkarılmış İBP .....                                                                              | 190 |
| Şekil 172A. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb Baskılı ve B. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb Çıkarılmış İBP'in TGA termogramları .....         | 191 |
| Şekil 173.  | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda $q_v$ grafikleri...                                                           | 193 |
| Şekil 174.  | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda $q_v$ grafikleri...                                                           | 194 |
| Şekil 175.  | % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda $q_v$ grafikleri....                                                          | 195 |
| Şekil 176.  | %0.5, % 1 ve %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in sudaki $q_v$ grafikleri .....                                                     | 195 |
| Şekil 177.  | %0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) $Pb^{2+}$ İBP'in pH değişimine karşı $Pb^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları ..... | 196 |
| Şekil 178.  | %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) $Pb^{2+}$ İBP'in pH değişimine karşı $Pb^{2+}$ ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları .....   | 197 |

|            |                                                                                                                                                 |     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 179. | %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) Pb <sup>2+</sup> İBP'in pH değişimine karşı Pb <sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları ..... | 197 |
| Şekil 180. | %0.5, %1, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM IBP üzerinde Pb <sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                          | 180 |
| Şekil 181. | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM IBP üzerinde Pb <sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                                  | 199 |
| Şekil 182. | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM IBP üzerinde Pb <sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                                    | 199 |
| Şekil 183. | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM IBP üzerinde Pb <sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği .....                                    | 200 |



## TABLÖLAR DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                      | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Tablo 1. Kullanılan kimyasal analiz teknikler .....                                                                                                                                                                  | 53                     |
| Tablo 2. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-DM'in Z-ortalama partikül boyutu (nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI) .....                                                                                                           | 68                     |
| Tablo 3. PAA-ko-PEG-DM'in Z-ortalama partikül boyutu(nm) ve Tanecik Dağılımı (PDI).....                                                                                                                              | 74                     |
| Tablo 4. PAA-ko-PEG-DM'in Z-ortalama partikül boyutu(nm) ve tanecik dağılımı (PDI).....                                                                                                                              | 78                     |
| Tablo 5. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının, .....                                                                                                     | 79                     |
| Tablo 6. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının.....                                                                                                    | 84                     |
| Tablo 7. % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının.....                                                                                                    | 90                     |
| Tablo 8. % 0.5 çapraz bağlı SAP belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi .....                                                                                                       | 95                     |
| Tablo 9. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP üzerinde belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi, $q_c$ , (mg/g polimer) (Adsorban miktarı: 1 g, pH: 7.0, denge süresi: 480 dakika) ... | 100                    |
| Tablo 10. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP üzerinde belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi, $q_c$ .....                                                                          | 105                    |
| Tablo 11. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı ağır metal iyonları adsorplama miktar .....                                                                                                     | 110                    |
| Tablo 12. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı ağır metal iyonları adsorpslama miktarı, $q_e$ .....                                                                                              | 115                    |
| Tablo 13. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı ağır metal iyonları adsorpslama miktarı, $q_e$ .....                                                                                              | 120                    |
| Tablo 14. %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu.....                                                                                                   | 125                    |
| Tablo 15. % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu.....                                                                                                    | 130                    |
| Tablo 16. % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu.....                                                                                                    | 135                    |
| Tablo 17. Ağır-metal iyonlarının % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları.....                                                                                                             | 140                    |

|                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 18. Ağır-metal iyonlarının % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları.....                                | 141 |
| Tablo 19. Ağır-metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları .....                                  | 142 |
| Tablo 20. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları.....                                                          | 142 |
| Tablo 21. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları.....                                                          | 143 |
| Tablo 22. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları.....                                                          | 144 |
| Tablo 23. %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri .....                                              | 145 |
| Tablo 24. %1çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri .....                                                 | 150 |
| Tablo 25. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri .....                                                | 154 |
| Tablo 26. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki $q_v$ değerleri .....                        | 161 |
| Tablo 27. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki $q_v$ değerleri .....                          | 163 |
| Tablo 28. % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki $q_v$ değerleri .....                          | 165 |
| Tablo 29. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb % İBP'in Z-ortalama partikül boyutu (nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI) .....                    | 173 |
| Tablo 30. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb İBP'in Z-ortalama partikül boyutu (nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI) .....                        | 184 |
| Tablo 31. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb İBP'in Z-ortalama partikül boyutu(nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI) .....                         | 191 |
| Tablo 32. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki $q_v$ ve % şişme derecesi değerleri ..... | 192 |
| Tablo 33. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki $q_v$ ve % şişme derecesi değerleri .....  | 193 |
| Tablo 34. % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki $q_v$ ve % şişme derecesi değerleri .....  | 194 |
| Tablo 35. Disorpsiyon miktarı .....                                                                                                     | 196 |
| Tablo 36. Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM Pb İBP'in dağılma katsayısı değerleri.....                                                         | 197 |
| Tablo 37. Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in pH değişimine karşı log D değerleri .....                                                   | 199 |
| Tablo 38 %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorplanmaktadır .....                                                    | 207 |
| Tablo 39. Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP dengede adsorbe edilen metal iyonları.....                                                | 208 |

|                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 40. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonu .....     | 209 |
| Tablo 41. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % adsorpsiyon kapasitesi .....            | 214 |
| Tablo 42. Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % adsorpsiyon kapasitesi değerleri .....       | 218 |
| Tablo 43. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % adsorpsiyon kapasitesi .....              | 221 |
| Tablo 44. SAP'ların adsorpsiyon kapasitesi verilerinden elde edilen korelasyon katsayıları ..... | 222 |
| Tablo 45. Adsorban İyonlar ve adsorpsiyon kapasitesi literatürde yapılan çalışmalarda .....      | 225 |
| Tablo 46. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki % dağılma oranı.....                    | 251 |
| Tablo 47. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki % dağılma oranı .....                     | 254 |
| Tablo 48. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın % dağılma oranı .....                             | 258 |



## KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

|                  |                                                                |
|------------------|----------------------------------------------------------------|
| AA               | : Akrilik Asit                                                 |
| AAS              | : Atomik absorpsiyon spektroskopisi                            |
| ABDV             | : 2, 2'-azobis (2, 4-dimetil) valeronitril                     |
| ACBT             | : Alkaline calcium bentonite                                   |
| AİBAN            | : 2, 2'-Azobis(izobutironitril)                                |
| AM               | : Akril amid                                                   |
| AMPS             | : 2-Akrilamido-2-metilpropane sülfik asit                      |
| D                | : Dağılma katsayısı                                            |
| d                | : Yoğunluk                                                     |
| DCE              | : Dikloroetan                                                  |
| DM               | : Dimetil akrilat                                              |
| DMF              | : Dimetil formamid (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC(O)H      |
| DMSO             | : Dimetil sülfoksit formülü (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO |
| DSC              | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre                            |
| DTZ              | : Ditizon                                                      |
| EDTA             | : Etilen Diamin Tetra Asetik asit                              |
| EGDMA            | : Etilen glikol dimetakrilat                                   |
| FAAS             | : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi                     |
| FT-IR            | : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi                    |
| GFAAS            | : Grafit Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi              |
| HCl              | : Hidroklorik asit                                             |
| HLW              | : Yüksek seviyeli atık                                         |
| HNO <sub>3</sub> | : Nitrik asit                                                  |
| HPLC             | : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi                      |
| Hz               | : Hertz                                                        |
| IIP              | : İyon Baskılanmış Polimer                                     |
| IBP              | : İyon Baskılı Polimer                                         |
| ko               | : kopolimer                                                    |
| LLS              | : Sıvı sıvı ekstraksiyonu                                      |

|                                                     |                                                            |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| M                                                   | : Molarite                                                 |
| MAA                                                 | : Metil akrilik asit                                       |
| MIP                                                 | : Moleküler Baskılı Polimer                                |
| MMA                                                 | : Metil metakrilat                                         |
| NH <sub>3</sub>                                     | : Amonyak                                                  |
| NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO/NH <sub>3</sub> | : Amonyum asetat-amonyak tamponu                           |
| NIP                                                 | : Baskısız polimer                                         |
| PAA SAP                                             | : Poliakrilik Asit Superabsorbent Polimer                  |
| PAMA                                                | : Poli (allil metakrilat)                                  |
| PCF                                                 | : Fotonik kristal fiber                                    |
| PEG                                                 | : Polietilenglikol                                         |
| PEG-1500                                            | : Polietilenglikol-1500                                    |
| PEG-1500-DM                                         | : Polietilenglikol -1500-dimetilakrilat                    |
| PEGDMA                                              | : Polietilen glikol dimetil akrilat                        |
| Poli (AA-ko-PEG-1500-DM):                           | Poli (Akrilik asit Polietilen glikol -1500-Dimetilakrilat) |
| ppb                                                 | : Milyarda kısım (µg)                                      |
| ppm                                                 | : Milyonda kısım (mg/L)                                    |
| PTW                                                 | : Potasyum tetratitanate whisker                           |
| PVP                                                 | : Polivinil piridin                                        |
| q <sub>v</sub>                                      | : Şişme Oranı                                              |
| SAP                                                 | : Süper Absorbent                                          |
| SEM                                                 | : Taramalı elektron mikroskobu                             |
| SH                                                  | : Süper absorbent hidrojel                                 |
| SPA                                                 | : Sodyum poliakrilat                                       |
| SPE                                                 | : Katı faz ekstraksiyonu                                   |
| T                                                   | : Geçirgenlik                                              |
| TEMED                                               | : N, N, N, N-tetrametiletildiamin                          |
| T <sub>g</sub>                                      | : Camsı geçiş sıcaklığı                                    |
| TGA                                                 | : Termogravimetrik Analiz                                  |
| THF                                                 | : Tetrahidro Furan                                         |
| T <sub>k</sub>                                      | : Kristallenme sıcaklığı                                   |
| T <sub>m</sub>                                      | : Erime sıcaklığı                                          |
| µg                                                  | : Mikrogram                                                |

|                      |                                                   |
|----------------------|---------------------------------------------------|
| $\delta$             | : Kimyasal Kayma Değeri                           |
| $^{13}\text{C}$ -NMR | : Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans             |
| $^1\text{H}$ -NMR    | : Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi |



## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

#### 1.1.1. Superabsorbent Polimerler (SAP)

pH'a duyarlı hidrojeller kontrollü salım sistemlerinde potansiyel uygulamaları nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Son zamanlarda mukozaya yapışan ilaç taşıyıcıları olarak kullanılan ilaç dağıtım sistemleri artan bir önem kazanmıştır. Hidrojeller gastrointestinal mukozal yüzeylere yapışabildikleri için ve böylece terapötik verimliliği artırmaktadır [1-5]. Muko yapışkan olarak kullanılan tipik polimerler olan ilaç taşıyıcıları arasında poli (akrilik asit) (PAAc), poli (metakrilik asit), karboksimetil selüloz ve hidroksi propil metilselüloz yer almaktadır [6, 7]. PAAc ve hafif çapraz bağlı kabopol ve Polykarbofil gibi ticari formlar, genellikle güçlü muko-yapışkan özellik sergiler ve ayrıca biyouyumlu görünmektedir [8]. Bununla birlikte, PAAc yüksek oranda suda şişer ve yüksek pH'lı çözeltilerde çözünür. Yüksek Suda şişme özelliği ilaç taşıyıcısı olarak kritik bir şekilde kullanımını sınırlar, çünkü ilaç hidrojele karşı hızlı bir şekilde dağılır. PAAc'nin üç boyutlu ağı, tersine çevrilebilir bağlar (fiziksel bağ) veya kovalent bağların (kimyasal bağlar) ikisi ile oluşturulabilir ve bu sorunu bu şekilde çözülebilir. Çapraz bağlar hidrojen, iyonik veya Van der Waals'ın bağları gibi fiziksel bağlara dayanıyorsa, hidrojellerin dış uyaranlara tepkileri genellikle tersine çevrilebilir. Kopolimerler veya polimerler arası kompleksler hazırlamak için birçok çalışma yapılmıştır [5, 9-16]. Hidrojen bağları gibi güçlü moleküller arası kuvvetler, inter-polimer kompleksindeki polimer bileşen ilişkilendirilebilir ve bunlar her bileşen polimerden kaynaklı farklı fiziko-kimyasal özelliklere neden olabilir. PAAc'nin bir metoksi ile polimer arası kompleksleri poli (etilen glikol), metoksi poli (etilen glikol) makromer, muko yapışkan ilaç taşıyıcıları ve poloksamer uygulama için kullanılabileceği rapor edilmiştir. PAAc'nin karboksil grubu ile metoksi poli etilen glikolün eter grubu arasındaki hidrojen bağına atfedilen kompleks oluşumu, PAAc'nin yüksek şişmesini kontrol etmektedir. Ayrıca, iki monomerin sulu çözeltilerde karıştırılmasıyla oluşturulan PAAc ve PVP'nin çözünmeyen makromoleküler kompleksleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [17-21]. Bu çalışma, bir ilaç taşıyıcı bazlı PAAc hazırlamaya yönelik devam eden bir çabanın parçası olarak yürütülmüştür. Bu,

radasyon polimerizasyon yöntemi ile bir şablon polimer olarak Poli (Vinil Pirolidon) (PVP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrojen bağı oluşumunun yanı sıra PVP'nin karbonil grupları ve karboksil arasında PAAc grupları, sıcaklık direnci çözünmeyen interpolimer güçlü kimyasal bağlar içeren kompleksler beklenen.

Son yıllarda, büyük miktarlarda, su emebilen, tutabilen ve suda şişebilen "Süper Absorbent Polimerler (SAP'lar) büyük ilgi vardır. Bu polimerler kapsamlı bir ticari kişisel bakım ürünlerinde sorbent olarak bebek bezleri, kadın hijyen ürünleri önemli ölçüde önem kazandı. Enzim immobilizasyonu için matrisler dahil, biyosor-hazırlayıcı kromatografik ayırmalarda, tarımsal amaçlar ve kontrollü matrisler ayırma cihazları gibi çeşitli uygulamalarda dikkat çekmektedir [21]. Superabsorbent polimerler, emebilen veya kuru halinden 15 kat daha fazla sıvı ağırlığı tutabilen ve tutulan sıvıyı bir sıvı veya sıvı formu değil yalnızca jel membranın arasından dağıtarak su buharı veya nem olarak dışarı atan malzemelerdir. Sulu sıvılar için absorbent olarak işlev görmesi için, süper absorbent polimer belirli özelliklere sahiptir. Bu özellikler,

1. Hidrofilik olmalıdır.
2. Polimer sulu sıvılarda şişmeli ancak çözünmemelidir.
3. Kesin bir gereklilik olmamasına rağmen, absorbent polimerler bir miktar iyonik karaktere sahip olmalıdır. Çünkü yük itilmesi, teşvik edilmesi sulu sıvılarda polimer şişmesinde önemli bir faktördür.

Yapılan bir çalışmada, süper absorbent polimerleri nişasta-g-poli (akrilamid-ko-akrilik asit) eşzamanlı bir ışınlama teknolojisi ile sentezlenmiştir. Son zamanlarda, birincil kaynaklar tükenirken dünya pazarında nikel talebi giderek artmaktadır. Nikel paslanmaz çelik üretiminde kullanılan değerli bir metaldir, süper alaşımlar, demir dışı alaşımlar, çelik alaşımları, şarj edilebilir piller ve katalizör olarak kullanılır [23]. Nikel ne kadar değerli olursa olsun insan organizması üzerinde genel bir toksik etki ürettiği gözlemlenmiştir ve ekosistem için tehlikeli olabilmektedir. Nikel ve bileşiklerinin solunması nazofarenks, akciğer gibi ciddi sorunlara ve dermatolojik hastalıklar ve malign tümörlere yol açabilir [24]. Bakış açılarından ekonomik ve çevresel etkilerin garantisi, nikelin geri kazanımı ve zenginleşmesi oldukça yüksektir [25-27]. Endüstride kurtarma için kullanılan geleneksel yöntemler ve nikeli çözeltiden ayırmak, birlikte çöktürme, çözücü içerir ekstraksiyon, iyon değişimi, ters ozmoz, elektrodializ, membran ayırma, vb [27-29]. Bu yöntemler ilgili sınırlamalar: filtrelemesi zor, çok miktarda organik tüketme çözücü, yüksek işletme maliyeti, düşük metal iyonları tutma kapasitesi ve uzun ayrılık süresini içermektedir.

Alternatif olarak, adsorpsiyon veya katı faz ekstraksiyon, kurtarma için etkili bir yöntem olarak kabul edilir. Chang'ın,  $Ni^{2+}$ 'nın seçici katı faz ekstraksiyonu için bir yüzey baskılama tekniği kullandığı bildirilmiştir [30]. Katı faz ekstraksiyonu, günümüzde değerli metallerin ön-konsantre edilmesi ve geri kazanılması için en popüler yöntemdir [31-33]. Bu değerli metallerin sulu çözeltiden geri kazanılması için yeni katı adsorbanların geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Verimli adsorban malzeme kararlı ve çözünmez bir malzeme ve karboksilatlar gibi reaktif fonksiyonel gruplara sahip olmalıdır. Bazı değerli metallerin yakalanması için şelatlama merkezleri olarak kullanılır. Son yıllarda polimer malzemeler, safsızlıkları uzaklaştırmak, metalleri geri kazanmak veya ayırmak için adsorban olarak çok ilgi görmüştür [34, 35]. Hydrogel, kimyasal veya fiziksel etkileşimlerle çapraz bağlanan hidrofilik polimerler üç boyutlu bir ağıdır [36, 37] ve farklı fonksiyonel gruplarla karboksilik asit, âmin, hidroksil ve sülfonik asit grupları gibi gruplar içerir.

Polimerik ağlara bağlı bu gruplar özelleştirilebilir, belirli bir uygulama için kolayca hazırlanabilir [38]. Yeni bir tür polimer hidrojeller birçok kirletici maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılması için daha yüksek adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon kapasitesi sayesinde hızlı yanıt veren ve yüksek kapasiteli olarak avantajları olan adsorban malzemeler çözüm sağlamaktadır [39–42]. Kullanılan bu hidrojeller genellikle şuyöntemlerle hazırlanır: Serbest radikal çözelti polimerizasyonu ve ortaya çıkan ürün esas olarak jel formunda [43, 44], kurutmak ve parçalamak için daha fazla enerji gerektirir. Bu çalışmada, biyouyumlu olan kitosan kullanılmıştır. Biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan doğal polimer, poli akrilik asit aşılamanın temel olarak, granüler bir hidrojel adsorban elde etmek için sulu bir dispersiyon polimerizasyonu ile kitosan-g-poli (akrilik asit) (CTS-g-PAA) CTS-g-PAA, sulu çözelti ve organik çözücüler içinde çözilemeyen çapraz bağlı polimerik bir hidrojel elde edilmiştir. Büyük miktarda fonksiyonel karboksilik grubun mevcudiyeti nedeniyle, bu adsorbanın, protonuz karboksilik arasındaki şelatlama etkileşimi yoluyla  $Ni^{2+}$ 'ya daha yüksek affinite göstermesi beklenir. Grupları ve  $Ni^{2+}$  iyonları bağlı  $Ni^{2+}$  iyonları, bu adsorbandan az miktarda inorganik asit tarafından desorbe edilebilir. Böylece karşılık gelen  $Ni^{2+}$ 'nın yüksek konsantrasyonlu bir çözeltisinin elde edilmesi, herhangi bir superadsorban tarafından  $Ni^{2+}$  zenginleştirilebilir ve geri dönüştürülebilir.

Süper absorbent polimerler, çapraz bağlı hidrofilik ağlardır, çok sayıda sulu sıvıyı emebilen ve tutabilen polimerlerdir, emilen su biraz baskı altında bile zorlukla çıkarılabilir.

Göreceli olarak mükemmel özelliklerinden dolayı geleneksel su absorbent malzemeler (sünger, pamuk ve hamur, vb.), süper absorbent polimerler yaygın olarak hijyenik ürünler, bahçecilik, jel gibi birçok alanda aktüatörler, ilaç dağıtım sistemleri ve kömür susuzlaştırma işlemlerinde kullanılmaktadır [45–49]. Kapsamlı çalışmalar süper absorbent ye yöneliktir ve polimerler nişasta [50], selüloz [51] ve kitosan [52] gibi bu tür doğal polimerlerin zinciri üzerine vinil monomerlerin aşırı kopolimerizasyonu ile hazırlanan süperabsorbentler üzerinedir. Kitosan, yüksek moleküler ağırlıklı bir poliakrilattır. Kitin, dünyada en bol bulunan biyokütle kaynaklarından biridir. Kitosanın reaktif  $-NH_2$  ve  $-OH$ 'si, hidrofilik vinil monomerlerin aşırı polimerizasyonu için uygundur. Böylece, yeni özelliklere sahip hidrojel elde etmenin etkili bir yoludur. Kitosandan elde edilen süper absorbent nin antibakteriyel aktiviteleri olduğu daha önce bildirilmiştir [53].

Kitosan, biyoyumluluğu ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle biyomedikal malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [54]. Bu nedenle, akrilik asidin kitosan zincirine aşırı polimerizasyonu yoluyla hazırlanan yeni bir süper absorban polimer, yalnızca ilgili süper absorbent malzemelerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda ayrıca petrokimyasal türevli monomere olan bağımlılığı azaltır. Son zamanlarda kil, hazırlık için odak noktası haline gelmiştir. Şişmeyi iyileştirmek için süper absorbent kompozit üretimi, jel gücünü artırır ve süper absorbent polimerlerin maliyeti azaltır. Montmorillonit kaolin attapulgit ve serisit de dahil olmak üzere killer, poli (akrilik asit) ve poliakrilamid polimerik ağına dahil edilmiştir [55-60]. Attapulgit, bir çeşit hidratlı oktahedral katmanlı magnezyum Alüminyum Silikat absorbent mineral Süper absorban kompozit ve kitosan ile yeni bir kitosan-g-poli (akrilik asit) / attapulgit süper absorbent kompozit sentezlenmiştir [61-67]. Selüloz, kitin ve kitosan yapılarında nanofibrillerin oluşumuna izin veren asit saldırısına duyarlı amorf bölgeler içerirler [68-70]. Nano ölçekte bu fibriller (nanofibriller) suda mükemmel dağılım gösterir, elde edilmesi kolaydır. Ek olarak, oluşan nanofibriller ile nano boyutlu parçalar arasındaki etkileşimler, iyi dağılım sağlayan hidrojen bağlarıyla bağlanan ağ polimerik matris içinde gerçekleşir [71-72]. Bu özellikler, nanofibrillerin çeşitli polimerik matrislerde dolgu maddesi olarak takviye edici ajanlar olarak uygulanmasına izin verir [73-74]. Bunlara rağmen avantajları, selüloz nanofibrillerin matris hidrojelinde dolgu maddesi olarak kullanılması yeterince araştırılmamıştır. Nanofibriller selüloz, kitosan-graft-poli (akrilik asit) süper absorbent hidrojel kompoziti geliştirmek ve bunların kullanım potansiyelleri değerlendirmek için yapılmıştır. Kitosan, biyopolimerden türetilen iyi

bilinen bir polimerdir. Kitin, ilginç fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler gösterir (biyoyumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik, düşük toksisite, antibakteriyel ve hemostatik aktiviteler ve şelatlama potansiyeli) [75-77]. Bu nedenle, kitosan, istenen bir temel görevi görmektedir. Süper absorbent bir malzeme oluşturan graft poli (akrilik asit) [78]. Süper absorbent hidrojel (SH) suda çözünmez ve büyük miktarlarda sulu sıvıyı baskı altında bile emebilir ve tutabilir. Bu nedenle, geleneksel su absorbent malzemeler üzerinde SH büyük avantajlar sergilemektedir. Sonuç olarak, SH büyük ilgi uyandırmış ve sonuç olarak bu malzemeler hijyenik ürünler, bahçecilik gibi çeşitli alanlarda uygulanmaktadır, ilaç dağıtım sistemleri, su engelleme bantları ve kömür susuzlaştırma [63, 79-81]. Bununla birlikte, kitosanın kullanılması genellikle diğer süper absorbent polimerler ile karşılaştırıldığında zayıf mekanik özellikler gösterir, hidrojel matrisine takviye edici dolgu maddelerinin eklenmesi, mekanik özelliklerini ve kullanımlarını iyileştirmiştir. Şişme oranı üzerine bazı faktörlerin etkisini değerlendirmek için araştırmalar yapılmıştır. Ayrıca, şişme derecesine kitosan-aşı-poli (akrilik asit) SH matrisine selüloz nanofibrillerin eklenmesi, iyon miktarı ve pH'ın etkisi araştırıldı [42, 54, 63, 69, 71-73, 75, 79, 80, 83-85, 87, 90-93, 95, 264]. Süper absorbent hidrojel, büyük miktarda su ve diğer sıvıları emebilen asidik, bazik veya nötr monomerlerden oluşan üç boyutlu ağ yapılarına sahip çapraz bağlı hidrofilik polimerlerdir [96]. Ağ yapıları ve çapraz bağlar ve kristal bölgeler de dahil olmak üzere şişme işlemi sırasında hidrofobik / hidrofilik alanların yeniden düzenlenebilme olasılığı nedeniyle, bu polimerler suda çözünmezler [97]. Çok yönlü sıvı tutma-salma karakteri, süper absorbent hidrojel, tarım [98], hijyenik ürünler [99], atık su arıtma ve ilaç gibi birçok alanda akıllı cihazlar olarak nitelendirilmektedir. Hidrojellerin şişme özellikleri, esas olarak, ağın esnekliği, çapraz bağlanma boyutu ve polimerin gözenekliliği ile ilgilidir [101]. Bu özellikler, hidrojel bazlı kontrollü salım formülasyonlarında da önemli bir rol oynamaktadır [102]. Bu polimerlerin hızlı şişmesi, birbirine bağlı açık gözeneklerin kılcal ıslanmasına bağlı olabilir [104]. Son zamanlarda, biyopolimerik süper gözenekli hidrojel, ilaç dağıtım ve doku mühendisliği vb. alanlardaki çok çeşitli uygulamaları nedeniyle ilgi çekicidir [105]. Biyo-uyumlulukları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve toksik olmadıkları için, polisakkarit ve protein bazlı gözenekli hidrojel geniş ilgi uyandırmıştır [106]. Guar zambkı, Cymapo-sis tetragonolobus'tan türetilen iyonik olmayan bir galaktomannan polisakkarit tohum sakızı örnek olarak verilebilir [107]. Son derece potansiyel ve düşük fiyat nedeniyle, bu çok yönlü polimer, kontrolsüz salım uygulamalarında araç olarak kullanılır [108]. Bununla



birlikte, diğer polisakkaritler gibi guar sakızı, mikrobiyal saldırılara karşı oldukça duyarlıdır. Aşılama gibi kimyasal modifikasyonlar, hızlı mikrobiyal bozunmayı engeller ve ayrıca guar sakızının şişme ve topaklanma özelliklerini geliştirir [109]. Şimdiye kadar bilinmeyen gözenekli hidrojel hazırlamak için temel olarak guar sakızının kullanımı geliştirilmiştir. Çapraz bağlı guar zamk-g-poli (akrilat) gözenekli yeni süper absorbent hidrojellerin, kullanıcı dostu olarak açık havada sentezi bildirilmiştir. Mevcut raporların çoğunda, gözenekli hidrojel için şişme davranışının etkisine ilişkin kapsamlı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları, başlatıcı konsantrasyonu, birim besleme başına su hacmi, doğal köpük stabilizatörleri ve köpürme yardımcıları gibi çeşitli reaksiyon parametrelerinin etkileri araştırmaları eksiktir. SPH'nin şişme davranışı üzerine pH, tuzlar, gübreler ve su kalitesi gibi harici etkilerin bir fonksiyonu olarak optimize edilmiş bir rapor verilmiştir. Süper absorbent hidrojel, farklı ortamlarda karakterizasyon ve şişme davranışı incelenmiştir. Süper absorbent polimer, kısa sürede büyük miktarda suyu emebilen ve emilen suyu bir miktar basınç altında tutabilen akıllı bir malzemedir. Süper absorbent polimer, tarım ve bahçecilik [110-111], biyolojik ve tıbbi mühendislik, doku mühendisliği [112] vb gibi potansiyel uygulamalarında ilgi duyulmaktadır [113]. Son zamanlarda, polimer/kil hidrojel bazlı süper absorbent polimerler nanokompozitler, performansları, düşük maliyet, çevre dostu olma ve mükemmel olmaları nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [114, 115]. Montmorillonit [116], mika [117] dâhil olmak üzere organik killer, atapulgit [118], rektorit [119], tıbbi taş [120, 121], organovermikülit [122], muskovit [123, 128], illit/smektit karışık kil [120] ve benzeri, süper absorbentnin termal stabilitesi, şişme kabiliyetini, mekanik özellikleri geliştirmiştir [124]. Ne yazık ki, çoğu durumda, uyumluluklarını geliştirmek için hala organik killer gereklidir. Polimer matrisi ve polimer fazı arasında bir yüzey ayrışması olduğundan [126], birleştirici ajan-modifikasyonu [127], killer ve polimer matrisi arasındaki uyumluluğu geliştirmek için yaygın bir yöntemdir. Örneğin Süper absorbent kompozitlerde ideal performansı elde etmek için gerekli olan killer seçilmeden önce alkil amonyum ile değiştirilerek hazırlanır [128]. Son zamanlarda, organik-inorganik nanokompozitler üretmek yerinde uyumlulaştırma ve takviye ideal bir yöntem olmaktadır. Chen [129, 130], çinkodaki çapraz bağlantı ağının gelişimini bildirmiş ve dimetakrilat (ZDMA)'nın çift bağların açılmasıyla kauçuk zincirlerle güçlendirilmiş kauçuklar aşısı ile polimerize edilmiştir. Diğer yandan Wei [131] 'den alkalik kalsiyum bentonitin (ACBT), organik asit iyon değişim reaksiyonu yoluyla ile değiştirilebilir. Reaktif grupların nötralizasyon reaksiyonu yoluyla ACBT -Ca-OH [132] grupları ve metil

akrilik asit (MAA) arasında, MAA ile değiştirilmiş bentonit daha sonra potansiyel olarak sodyumakrilat ile reaksiyona girebilmiş veya kopolimerize edilmiştir. Süper absorbent nanokompozitler hazırlamak için, yeni bir nanoyapıya sahip metil akrilik asit ile modifiye edilmiş bentonit (MAABT) hazırlanmış ve MAABT / sodyum poliakrilat (SPA) Süper absorbent nanokompozitler fabrikasyona kolayca dahil edilmiştir. MAABT / SPA'nın yapısı ve özellikleri arasındaki ilişkiler nanokompozitler incelenmiş ve tartışılmıştır. SPA bazlı Süper absorbentler arasına MAABT'nin dahil edilmesinin maliyeti düşürebileceğini ve performansı artırabileceğini belirtmişlerdir. Ek olarak, MAABT ve SPA'nın reaktif uyumlaştırılması, çeşitli uygulamalar için yeni organik-inorganik nanokompozitler, tasarım, yeni yollar ve yöntem sunabilir [133]. Analitik kimya, çevresel izleme, biyokimya ve gıda güvenliğinde pH, gerçek zamanlı olarak izlenmesi gereken önemli bir fiziksel parametredir [134-137]. Asit- baz indikatörü, pH elektrodu ve benzeri gibi geleneksel pH ölçüm yöntemleriyle karşılaştırıldığında, fiber optik pH sensörü kolay üretim, elektromanyetik radyasyona karşı bağışıklık, biyolojik uyumluluk ve boyut olarak minyatür gibi avantajlara sahiptir [138]. Optik fiber pH sensörleri, çeşitli algılama ilkeleri [139] kullanılarak iki kategoriye ayrılabilir. PH süperabsorbent sensörlerinin bir kategorisi, biyolojik uyumluluk nedeniyle boyaların absorpsiyon ve floresans ölçümlerine dayanmaktadır, biyo-algılamada yaygın olarak kullanılmaktadır [136]. PH'a duyarlı superabsorbent hidrojel hedef çözelti ile temas ettiğinde, hidrojeldeki ayrılmış karboksilik iyonların miktarı çözeltinin pH değerine göre değişecektir. Bu işlem, hidrojin [134, 140] hacmini ve kırılma indeksini değiştirecektir. Fotonik kristal fiber (PCF) [141], üç boyutlu optik fiber [142], Uzun süreli fiber ızgara (LPFG) [143, 144] ve yüzey plazmon rezonansı gibi çok sayıda superabsorbent hidrojel bazlı fiber sensör araştırılmıştır (SPR) [145]. Diğer kategori, pH'a duyarlı malzemelerin kaplanmasına dayanır. Akıllı superabsorbent hidro-jel, optik fiber pH sensörlerinde kullanılan popüler kaplama malzemelerinden biridir [145, 146].

PH ölçümü arttıkça, optik fiber sensörlerin özelliklerinin, özellikle hassasiyetlerin iyileştirilmesi gerekir. PH duyarlılığı superabsorbent hidrojel tabanlı optik fiber sensörleri SPR, bu algılama yapılarıyla karşılaştırıldığında, ultra -yüksek hassasiyet, hızlı tepki ve daha az numune tüketimi. Hassas kaplama tabakaları, pH değeri değiştirilen hedef çözelti ile temas ettiğinde, hidrojin RI'si buna göre değişecek ve bu, daha sonra transmisyon spektrumunda SPR düşüşünün kaymasına neden olacaktır. Geleneksel optik elyaf SPR sensörleri, çevre ortamı ile metal film arasındaki arayüz boyunca SPW yayılan SPW'yi

uyarmak için fani dalgayı uyarmak için kaplamayı kaldırır [146-148]. Bununla birlikte, kaplamanın kaldırılması, fiberin yapısal mukavemetini azaltabilir ve zayıf mekanik davranışa yol açabilir [149-153]. Bu sorunu çözmek için, çok modlu-tek modlu çok modlu bir fiber birleştirme yapısı (MMF-SMF-MMF) benimsenmiştir. Işık MMF'den SMF'ye yayıldığında, ışığın bir kısmı MMF çekirdeğinden SMF kaplamasına bağlanır. Bu nedenle, katman ve metal film arasındaki arayüz boyunca yayılan SPW uyarılabilir. Sensörde kullanılan superabsorbent hidrojel esas olarak akrilamid (AAM), N, N'-metilen diakrilamid (BAAM), N, N, N, N-tetrametiletilediamin (TEMED) ve metakrilik asit ile sentezlenir [147]. Sensörün performansı, hassasiyet, tekrar üretilebilirlik ve kararlılık açısından incelenir.

Polistren esaslı iyon tutan polimerler, Poliakrilik esaslı yeni superabsorbent polimerler ve makroçapraz bağlayıcılar Savaşkan Yılmaz ve araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir [154-158]. Yapılan çalışmalarda PAA-co-Kry 22-DM SAP ve PAA-co-Kry 22-DM SAP ile ağır metal iyonlarının çözeltilerden uzaklaştırılması, adsorpsiyon izotermeleri ve Quantum Kimyasal Hesaplamaları incelenmiştir.

Güçlü hidrofilik gruplara sahip süper absorbent polimerler karboksil ve hidroksil grupları içermesi nedeniyle suyu yüzlerce kez absorbe edebildiği için yüksek sıcaklık ve basınçta bile kısa sürede kendi ağırlığından fazla iyi su tutma özelliğine sahiptir [159-162].

Süper absorbent polimer, diğer absorbent polimerlerden üstün malzemelerdir [163, 164]. Birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır, Çocuk bezleri, hijyenik pedler, petrol sahası kimyası ve su olarak çözünür kaplamalar [589-592]. Süper absorbent polimer için ana sentezleme yöntemleri, toplu polimerizasyon, çözelti polimerizasyonu, ters emülsiyon polimerizasyonu ve ters süspansiyon polimerizasyon yöntemleridir. Zhang ve ark. [165] radikal polimerizasyonu yoluyla sulu çözelti içinde nişastadan daha fazla su emme kapasitene sahip özel aşılı Süper absorbent polimer sentezledi. Changchaivong ve Khaodhiar [166] bir farklı türde monomer kullanarak ters süspansiyon polimerizasyonu ile su emme oranı 730 gr / gr ulaşılan dizi Süper absorbent reçineler hazırladı. Mahdavinia ve ark [167] Süper absorbent kitosan-aşı-akrilamid polimeri sentezlemiş ve pH bağımlılığı ve şişme özelliği tam olarak araştırılmıştır. Selüloza dayalı Süper absorbent polimer, yüksek jel mukavemeti, düşük çözünür bileşen içeriğinin avantajları, güçlü su tutma yeteneği, biyolojik olarak parçalanabilir ve yüksek enzimoliz direncine sahiptir [168]. Essawy ve ark. aşılı polimerizasyonu yoluyla akrilik asit ve kitosan-selüloz hibrit Süper absorbent hidrojjeller elde ettiler [169] Fekete vd. [170] dört farklı sulu çözeltilerden selüloz türevleri

Süper absorbent hidrojel­ler hazırlanmışlar; CMC jellerin şişme özellikleri, çözücünün gücü, daha düşük su alımı ile iyoniklere daha düşük hassasiyet gösterdiğini incelemişlerdir. Montesano ve ark [171] bir selüloz bazlı yeni Süper absorbent hidrojel­ler sınıfını tarımsal kullanım amaçlı; tarla toprağı nem kapasitesi %400'e kadar artmıştır.

Selüloz bazlı Süper absorbent hidrojel­lerin potansiyel tarımda kullanım için uygun olduğu gösterilmiştir. Mohammadi-Khoo ve ark [172] selüloz bazlı biyolojik olarak parçalanabilir bir hidrojel sentezledi, damıtılmış suda, musluk suyunda ve %0.9 NaCl çözeltisinde uygun bir nem tutma sergiledi ve toprakta tarımsal amaçlı katkı maddesi olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, bildirilen selüloz esaslı Süper absorbent polimerler nemi absorbe etmeleri kolay olduğu için, depolanmaları ve kullanımlarını ciddi şekilde etkileyecektir [173]. Bu nedenle, reçinelerin nem geçirmezliğini iyileştirme yöntemleri çok çekicidir. Reçinelerin nem geçirmezlik özelliğı, farklı çapraz bağlama ajanları tarafından yapılan değışiklik ayrıca dikkatlice tartışıldı.

Süper absorbent polimerler (SAP'ler) bir tür malzemelerdir büyük miktarda su emebilen ve basınç altında bile suyu tutabilen diğ­er hidrofilik malzemelerden farklıdır. Özellikleri nedeniyle, SAP'ler, aşağıdakiler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır: Tek kullanımlık çocuk bezleri, kadın peçeteleri, tarım için toprak ve petrol sahası absorpsiyon işlemleri [174, 175]. Çeşitli polimerizasyon parametrelerinin etkisi soğurma veya soğurma oranı tarafından araştırılmıştır. Birçok araştırmacı Chen ve. Ark. Poli(akril amid-ko-akrilik asit) çözelti polimerizasyonu ile sentezini bildirdi [176]. Murali Mohan poli (akril amid-ko-sodyum metakrilat) kopolimerler sulu ortamda serbest radikal polimerizasyonu ile sentezini bildirdi, çözüm ve çeşitli reaksiyon parametreleri de araştırıldı [177]. Lin ve ark. bildirilen sulu çözelti içinde monomer olarak 2-akryamido-2-metil-propan sülfon asit kullanılarak PAMA akril amid hazırladı ve farklı çözeltilerdeki absorbent yetenekleri çalışılmıştır [178].

Birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, çözülmesi gereken hala bazı problemler vardır. Örneğ­in, çoğu SAP'ler zayıf şekilde çapraz bağ­lı akrilik asit bazlı polimerdir ve genellikle tuzluçözelti koşullarında kullanılırlar. Tuz direnci iyileştirmeye daha fazla dikkat edilmelidir. Dahası, SAP'ler genellikle basınç koşulları altında dayanıklı olmalıdır. Bilindiğı gibi, SAP'ların tuza dayanıklılık yeteneğı, fonksiyonel gruba, çapraz bağlama yoğunluğu reaksiyon koşulları bağıdır ve çok önemlidir [60, 154, 179-182, 184-186, 188, 189]. Tuz direnci yeteneğı artırmak amacıyla, akrilik asit (AA) ve AMPS monomerleri kullanılarak yeni bir SAP sulu çözelti içinde sentezlendi. AA ve AMPS, su absorbent

özelliğini belirler ve AM jel gücüne katkıda bulunabilir ve maliyeti düşürür. SAP'nin şişme özellikleri damıtılmış su ve tuzlu su kullanılarak sistematik olarak incelenmiştir. Ayrıca başlatıcı miktarı, çapraz bağlama maddeleri, nötrleştirme konsantrasyonu ve monomer oranları ve türleri gibi polimerizasyon parametreleri araştırılmıştır. Fonksiyonel polimerlerin hazırlanması ve uygulamaları polimerdeki en önemli Bilimsel Araştırma Alanlarından biridir. Spesifik fonksiyonel grupların dâhil edilmesi polimerler malzemelerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve reolojik özelliklerini etkiler [190]. Doğal polisakkaritler temel vinil monomerlerin bazı özelliklerinin iyileştirilmesine yardımcı olur ve ayrıca polisakkaritler yeni uygulamalarda kullanılmak üzere örneğin kopolimer hidrojel ürünlerine izin verir [191, 192]. Bir hidrojel, Süper absorbent bir makromolekülerdir, saf suyu kuru ağırlığının yüz veya bin katı emebilen bileşiktir. Bir hidrojin hidrofilitiklik, sulu ortamda şişme, çözünmeyen doğal sulu sıvılar ve iyonik bir görünüm (yük oluşturmak için ağdaki itme) temel gereksinimidir [45, 193, 194]. Serbest radikal aş kopolimerizasyonu, bu biyopolimer bazlı Polisakkarit zincirleri üzerindeki vinil monomerlerin sentezi için yaygın yöntem sağlar [195-197]. Akrilik asidin (AA) aş kopolimerleri artan endüstriyel potansiyele sahiptir. AA aş kopolimerlerinin en önemli uygulamalar ilaç dağıtım sistemleri, sulu ortamda ayırma ve çöktürme, süspansiyon kağıt işleme, reçineler, jelleşme, toprak ve çamur için stabilize edici ajanlar olarak kullanılmalarıdır [198, 199]. Yeni bir polisakkarit bazlı Süper absorbent hidrojel akrilik asidin salep üzerine aş kopolimerizasyonu yoluyla bildirildi. Salep, bazı türlerin kurutulmuş yumrularından elde edilebilir. Besleyici ve yatıştırıcı özellikleri için doğal karasal orkideler ve birçokları yıllarca kullanılmıştır [200, 201]. Salep, heteropolisakkarit glukomannanın bir kaynağıdır, 1:3.8 oranında glikoz ve mannozdan oluşan salep glukomannan, doğrusal (veya çok az dallı) zincir, içinde heksopiranoz gruplarının olduğu bağlantıları ile bağlanmıştır. Salepin yapısı polimerik olması nedeniyle, afrodizyak etkisi ve diğer tıbbi özellikler için çok önemli bir biyolojik bileşiktir. Glucomannanlar kan şekerini normalleştirmeye, pankreas üzerindeki stresi azaltmaya ve kana karşı koyan hipoglisemi gibi şeker anormalliklerine yardımcı olabilir [202]. Ayrıca kronik hastalıklara [203], yetişkin hastalarda kronik kabızlığın tedavisi, bir ağırlık kontrol ajanı olarak [204-206] yararlı olduğu düşünülmektedir.

SAP'ler, çimento esaslı malzemelere eklenecek yeni bir ümit verici katkı maddesidir [207]. SAP'ler sıvılarda ozmotik basınçları nedeniyle yapıları içinde kendi ağırlığının birkaç yüz katını emebilir ve tutabilir. Akıllı polimer özelliklerine ve iyon

konsantrasyonları gibi harici çözeltinin özelliklerine bağlı olan, diğerleri arasında [208], şişme ve şişme özellikleri ile kontrol edilebilir dağıtım sistemleri olarak kullanılırlar [209]. Su tutma özelliği, çimento esaslı malzemeler için de ilginçtir. SAP'ler şunları yapabilir: donma-çözülme direncini artırmak için kullanılabilir [210, 211] reolojik davranışı [212] değiştirmek için, kendinden sızdırmazlık için [213-215] ve kendi kendini iyileştirme [216-219], diğerleri arasındadır.

Ayrıca düşük su-bağlayıcı oranına sahip sistemlerde büzülmeyi azaltmak için de kullanılırlar [220-224]. Jel, çimentonun hidrasyonu, kapiler su tüketilecek ve ardından daha güçlü bir şekilde bağlanacak su, kendi kendine kuruma olur ve büzülmeye neden olur. İçten veya dıştan sertleştirerek malzeme, bu büzülme önlenir ve hidrasyon maksimize edilebilir [225]. SAP'ler sertleşme sırasında suyu alıkoyabilir, su dolu kapanımlar (makro gözenekler) gibi davranır ve kendi kendine kuruma büzülmesini azaltmak için suyu serbest bırakır. Bu dâhili kürlenme, iç bağıl nemi koruyacaktır. Su çıkışı nedeniyle SAP'ler boyut olarak küçülür ve daha sonra SAP'nin kuru kalıntısında bir makro gözenek kalır, SAP tam olarak şişebilir. Powers ve Brownyard [226] teorisi, dâhili kürlenmenin teorik prensibini tanımlamak için kullanılır. İçinde yüksek su-çimento oranına sahip sistem (0.42 'den yüksek), [220, 226] tam kapiler su elde etmek için mevcuttur. Jel-Çimento hidrasyonu, çimentonun belirli bir minimum gözenekliliği olduğunda ilerleyemeyeceğinden, daha güçlü bağlanmış su-jel (%26-28) ulaşılır [220]. SAP ile karıştırılmış sistemde, izole edilmiş makro gözeneklerin, sistemde dâhili kürlenme olmadan mevcut olan daha ince kılcal gözenek sistemine kıyasla ağırlıklı olarak mevcut olmasıdır [227, 228].

SAP'ler tarafından çimentolu malzemelerin dâhili olarak sertleştirilmesi için SAP'nin kendisi- yani diğerleri arasında tip ve boyut- önemli bir rol oynar. SAP, suyu çok hızlı salıyorsa toplam su-çimento oran artacaktır. SAP, suyu çok yavaş salıyorsa, suyunu koruyacak ve su vermeyecektir. İç kürlenme için çimento esaslı matris. SAP'ler bu nedenle hidrasyon sırasında sularını doğru zamanda salmalıdır.

Dahası iç kürlenme için uygun bir yüzey alanı sağlamak için Çimentolu malzemenin içinde SAP'lerin homojen bir şekilde dağıtılması ve yeterince küçük olması gerekir. İdeal şişlik boyutu 100-200  $\mu\text{m}$  aralığındadır [220, 221]. Bir çalışma [223], daha az ideal daha büyük olanla birlikte dâhili sertleştirme için bu aralıktaki bir SAP'yi araştırmıştır. SAP hala otojen büzülmeyi kısmen azaltabiliyor. Bu yazıda bu iki farklı boyutlu SAP kullanılmıştır. Hidrasyon sırasında SAP'lardan su salınımı ve kinetiği, araştırılması gereken önemli bir

parametredir. Mönnig [229], malzeme hidratlandığında, absorbent bir SAP parçacığının etrafındaki çimentolu matrisin yoğunlaşmasını görselleştirdi. SAP parçacığı suyunu serbest bıraktıkça, çevreleyen matrisi değiştirecek ve daha ince gözeneklere doğru [227]. Bir kaymaya neden olacaktır. SAP parçacığı küçülür ve nötron vasıtasıyla gösterildiği gibi boş bir makro gözenek kalır. Tomografi ölçümleri [230], su salınımı, bağıl nemdeki ilk düşüşle çakışıyor gibi görünmektedir [231]. Schröfl ve ark. [232] çimentolu malzemedeki su tahliyesini nötron radyografi ölçümleri ile gösterdiler.

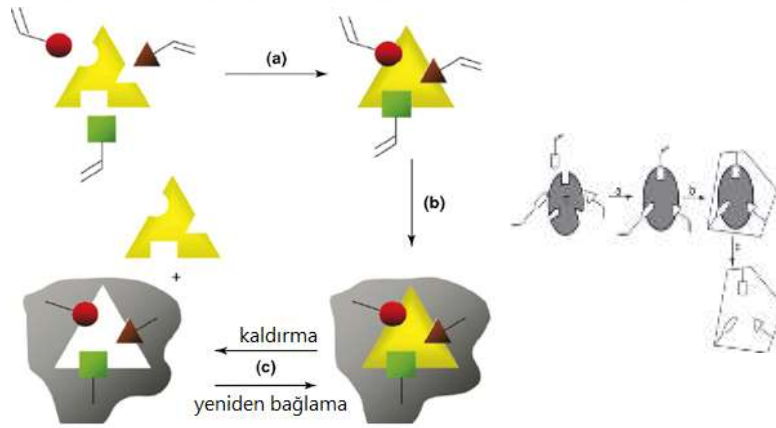
## **1.2. Baskılı Polimerler**

### **1.2.1. Kısa Bir Moleküler Baskı Tarihi**

Moleküler baskının kökeni, M.V. Polyakov silika partiküllerini spesifik bir çözücü (örneğin benzen, toluen veya ksilen) varlığında sentezledi ve hazırlandığında ortaya çıkan silikanın bu çözücü için tercihlili bağlanma kapasitesi gösterdiğini gözlemledi [10, 233]. Aynı zamanda, Polyakov'un ilk makaleyi yayınlamasıyla, immünolojik sistemlerde antikorların seçiciliğinin kaynağı büyük tartışma konusuydu. Canlı organizmada olası antikor oluşumu, Mudd [234] yerine Breinell ve Haurowitz [235] tarafından sunulmuştur. Daha sonra, 1942'de Pauling ve Campbell, molekülleri şablon olarak kullanan antikorların hazırlanmasını yayınladı [236, 237]. 1949'da Frank Dickey (Linus Pauling'in son sınıf öğrencisi), boyaların mevcudiyetinde elde edilen silika jellerle yapılan deneylerin sonuçlarını yayınladı [238]. Dickey, birkaç boyadan birinin varlığında hazırlanan silikanın, diğer boyaların varlığında bile bu boya ile daha yüksek seçicilik gösterdiğini gözlemledi [233]. Polyakov tarafından yapılan ilk keşiflerden bu yana birçok çalışma yayınlandı. Alandaki yirmi yıllık yoğun araştırmalardan sonra, moleküler baskı yapan organik polimerin ilk çalışmalarının tanıtılmasıyla eşzamanlı olarak silikanın moleküler baskısını içeren çalışmalarda azalma oldu. 1972'de Takagishi ve Klotz, çapraz bağlayıcının tanıtılmasının polimer zincirinin hareketliliğini kısıtladığını ve adsorpsiyon kapasitesinde iyileşmeye yol açtığını bildirdi [236, 239]. Daha sonra, Wulff, gliserik asidin enantiyomerlerini ayırt edebilen organik moleküler baskılı bir polimer hazırlamak için şimdilerde "Kovalent Yaklaşım" olarak adlandırılan yaklaşımı kullandı [240]. Daha sonra, 1970'ler ve 1980'ler boyunca, Wulff'un grubu bu yaklaşımı kullanarak kapsamlı bir şekilde yayın yaptı. Organik polimer baskısında ikinci büyük atılım, 1981'de Mosbach ve

Arshady'nin yalnızca kovalent olmayan etkileşimler kullanarak organik bir MIP hazırladıklarını bildirdiklerinde meydana geldi [233]. Bu yaklaşım "kovalent olmayan Wulff tarafından kullanılan kovalent yaklaşımın aksine "Kovalent Olmayan Yaklaşım". Basit bir metodolojiyi ima eden bu yaklaşım, 90'lı yıllarda bu alandaki çalışmaları önemli ölçüde artırmıştır. 1995 yılında Whitcombe ve ark. her iki yaklaşımın avantajlarını birleştirdiği görülen bir ara yaklaşım bildirmiştir [241]. Bu yaklaşım, polimerizasyon aşamasında kovalent etkileşimden oluşur, ancak yeniden bağlama sırasında kovalent olmayan etkileşimlerden de oluşmaktadır. Sonraki kovalent olmayan bağlanma geometrisini iyileştirmek için, Whitcombe'un yaklaşımı, tem-plaka çıkarma sırasında kaybolmak üzere tasarlanmış fedakâr bir ayırıcı grubu dâhil etti. Kovalent olmayan yaklaşım, MIP sentezinde en çok kullanılan yaklaşımdır [233].

Günümüzde, moleküler baskı, en umut verici metodoloji olarak geniş çapta kabul görmüştür ve birçok araştırmacıyı bilimsel alanın farklı yönlerinde harikalarını keşfetmeye ikna etmiştir. Moleküler baskılı polimerler (MIP'ler), inceleme tamamlayıcı bağlanma siteleri şablonun oluşturulması için bir kalıp görevi gören bir şablon (Şekil 1), [242-244] varlığında hazırlanan polimerlerdir.



Şekil 1. Moleküler baskılı polimerler (MIP'ler), şablonunun oluşturulması

MIP'ler, antikor benzeri afiniteleri ve seçiciliği olan çok çeşitli hedef yapıları tanıyabilir. Bu yapay reseptörlerin sağlamlığı, yüksek sıcaklıklara ve basınçlara dayanıklılığı ve hazırlanma kolaylığına ek olarak, hazırlayıcı kimyasal ayrımlar [245], katı faz ekstraksiyonu [246, 247], kataliz [248], algılama [249], ilaç geliştirme ve tarama özellikleridir [250].



MIP'lerin seçiciliği, daha önce sentez işleminde bir şablon olarak kullanılan bir ilgi molekülünün tanınmasıyla doğrudan ilgilidir. MIP'lerin tasarımı ve sentezi, karmaşıklığın dâhil olduğu deneysel değişkenlerin sayısında daha da vurgulanan karmaşık bir süreçtir, örn. şablon, fonksiyonel monomer (ler), çapraz bağlayıcı (lar), çözücü (ler) ve başlatıcının doğası ve seviyeleri, başlama yöntemi ve polimerizasyon süresi.

- Şablon

Tüm moleküler baskı işlemlerinde şablon temel bir rol oynar, moleküler yapı, her ikisi arasındaki kimyasal bağlar moleküler tanımayı doğruladığından, sentezde kullanılacak fonksiyonel monomer tipini belirler. Şablon ideal olarak polimerizasyon koşulları altında kimyasal olarak inert ve sentez koşulları altında (örneğin sıcaklık) stabil olmalıdır [251].

- Fonksiyonel Monomerler

Fonksiyonel monomerler, kalıpla etkileşimlerinden kaynaklanan İBP üzerindeki bağlanma alanlarından sorumlu maddelerdir [252]. Genel olarak, tip ve konsantrasyon Kovalent olmayan baskıda kullanılan fonksiyonel monomerlerden deneyimden veya yayınlanmış incelemelerden seçilir. Fonksiyonel monomerlerin seçimi, tanıma bölgesinin [253] yapısını belirleyecek ve konsantrasyon, bağlanma yerlerinin [254] sayısını etkileyecektir.

### 1.2.2. Çapraz Bağlayıcılar

Cormack ve Elorza'ya [255] göre, bir MIP elde etmek için kullanılan çapraz bağlayıcının üç ana rolü vardır: (i) çapraz bağlayıcı, polimer matrisin morfolojisini kontrol etmede önemlidir (jel tipi, makro gözenekli veya mikrojel), (ii) Baskılı bağlanma sahasını stabilize etmeye hizmet eder ve (iii) Polimer matrisine mekanik stabilite kazandırır. Kalıcı olarak gözenekli (makro gözenekli) malzemelere erişmek ve yeterli mekanik stabilizeye sahip malzemeler üretebilmek için genellikle yüksek çapraz bağlantı oranları polimerizasyon perspektifinden tercih edilir.

### 1.2.2.1. Çözücü (Porojen)

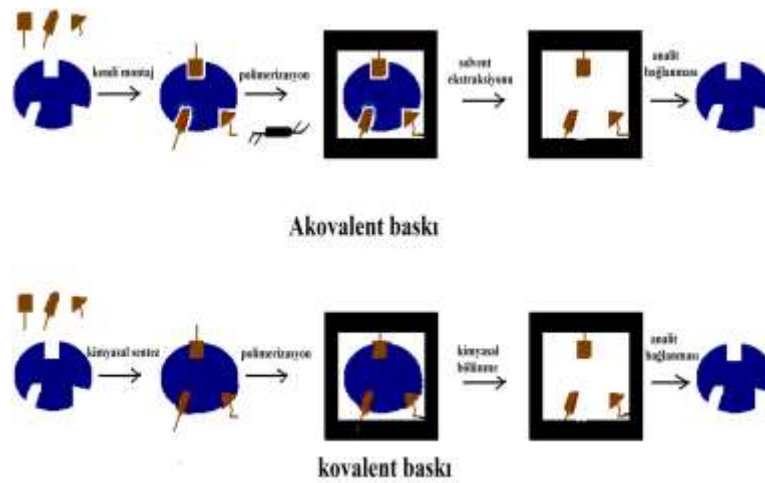
Çözücü, polimerizasyonun gerçekleştirildiği ortamın bir parçasıdır. Etkileşimlerin gücüne ve şekline bağlı olarak monomerlerin ve şablon komplekslerinin oluşumunu ileri veya geri hareket ettirmeye hizmet eder. Makro gözenekli polimerlerdeki gözeneklerin oluşması nedeniyle, çözücüye "porojen" olarak atıfta bulunmak yaygındır [251].

### 1.2.2.2. Başlatıcı

Başlatıcılar, geleneksel serbest radikal polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılmıştır. Başlatıcı, termoliz veya fotoliz ayrışması yoluyla ilk radikali üretir ve çapraz bağlama ajanının ilk molekül polimerizasyonunu son moleküle başlatarak, tüm monomerlerle zincir kilidini alarak bir polimer oluşturur. 2, 2'-Azobis (2-metilpropionitril) (AIBN) gibi başlatıcı, hem sıcaklık hem de fotoliz yoluyla ayrıştırılabilir [256].

### 1.2.3. MIP hazırlık yaklaşımları

MIP'ler, kovalent, kovalent olmayan ve yarı kovalent gibi üç farklı yaklaşımla sentezlenebilir. Şekil 2, aşağıdaki yaklaşımların şematik bir temsili sunulmaktadır.



Şekil 2. kovalent ve kovalent olmayan İBP [256]

### 1.2.3.1. Kovalent yaklaşım

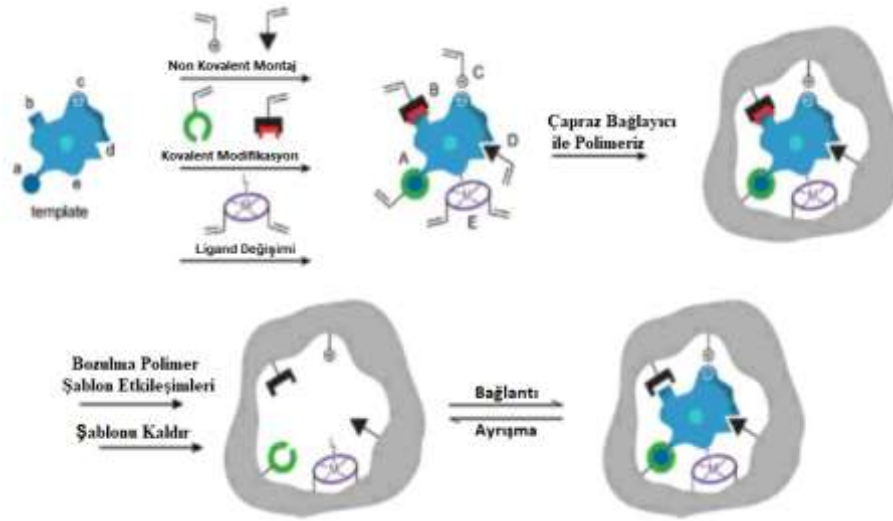
Kovalent yaklaşımda, kompleks, polimerizasyondan önce fonksiyonel bir monomer ve şablonun kovalent bağlanmasıyla oluşturulur. Şablonun kimyasal reaksiyonla çıkarılmasından sonra, MIP'ler, aynı kovalent etkileşimler yoluyla şablon molekülleri yeniden bağlar. Bu yaklaşımın avantajları, monomer / şablon komplekslerinin stabil ve stokiyometrik olması ve çok çeşitli polimerizasyon koşullarının kullanılabilmesidir [256, 257].

### 1.2.3.2. Kovalent Olmayan Yaklaşım

Daha önce de belirtildiği gibi kovalent olmayan yaklaşım, MIP'leri önceden eşleştirmek için en çok kullanılan tekniktir. Bu yaklaşım, baskı molekülleri ve monomerler arasındaki çoklu kovalent olmayan etkileşimlere dayanır. Monomerler, hidrojen bağlarına, iyonik etkileşimlere,  $\pi$ -etkileşimlerine, hidrofobik etkileşimlere ve Van der Waals kuvvetlerine izin verecek şekilde seçilir. Ayrıca, şablon moleküllerin MIP'lerle yeniden bağlanması da aynı kovalent olmayan etkileşimlerle gerçekleştirilir. Kovalent olmayan MIP'lerin birleşme / ayrılma kinetiği genel olarak kovalent yaklaşımla hazırlanan polimerler üzerinde gözlemlenenden daha hızlıdır [257]. Bu yaklaşımın avantajları, şablon / monomer kompleksinin kolay hazırlanması, şablonların polimerlerden kolayca çıkarılması, şablonların MIP'lere hızlı bağlanması ve geniş bir hedef molekül yelpazesine potansiyel uygulamasının olmasıdır [258].

### 1.2.3.3. Yarı Kovalent Yaklaşım

MIP'leri hazırlamak için başka bir yaklaşım, kovalent olmayan etkileşimler yoluyla meydana gelen müteakip polimere yeniden bağlanma ile kompleks oluşumu sağlayan yarı kovalent yaklaşımdır ve bu, ilk önce şablon / monomeri oluşturmak için kovalent bağlara dayanan bir hibrit yaklaşım olarak görülebilmektedir [241, 258]. Bu nedenle, yarı kovalent baskı, yukarıdaki iki yaklaşımın avantajlarını, kovalent baskıda kararlı ve stokiyometrik kompleks ve kovalent olmayan baskıda hızlı konuk bağlama avantajlarını birleştirir.



Şekil 3. MIP Çapraz bağlayıcı

Ağır metallerden biri zehirli olan nikeldir ( $\text{Ni}(\text{II})$ ) ve türevlerinin solunması nazofarenks, akciğer ve dermatolojik hastalıklar dâhil ve kötü huylu tümörler gibi ciddi sorunlara yol açabilir [74, 258]. Ayrıca nikel, nikel-egzama olarak bilinen cilt rahatsızlığı özellikle kadınlarda sağlık sorunudur [24, 259]. Böylece,  $\text{Ni}(\text{II})$  'nin belirlenmesi kimyasal araştırmacıları cezbeder ve çevresel analiz grupları gibi çeşitli yöntemler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) [260-262], grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF AAS) [263], endüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) [243] ve indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometri (ICP-MS) [265, 266] yöntemleri ile  $\text{Ni}^{2+}$  'nin çeşitli matrislerde doğrudan belirlenmesi yapılabilir. Bu teknikler arasında,  $\text{Ni}$  'nin belirlenmesi için düşük maliyetleri ve basitliği nedeniyle alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ana araçtır.

Ancak, özellikle  $\text{Ni}^{2+}$  'in  $\mu\text{g/L}$  seviyelerinde tespiti FAAS tarafından, analiz edilen numunelerin matrisinin etkileri ve düşük bu konsantrasyon saptama sınırında imkansızdır [267-269]. Bu nedenle FAAS tarafından çevresel numunelerde  $\text{Ni}^{2+}$  tayini, gibi birçok ayırma ve yoğunlaştırma tekniği birlikte çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değişimi, membran filtrasyonu vb. yaygın olarak kullanılmıştır [240, 270-274]. Bu yöntemler genellikle büyük miktarlarda organik yüksek saflıkta çözücüler, bunlardan bazıları insan sağlığına zararlıdır ve çevre sorunlarına neden olabilir [275]. Günümüzde katı faz ekstraksiyonu (SPE), ön konsantrasyon için yaygın olarak kullanılmaktadır veya yüksek geri kazanım, basitlik, hızlilik, düşük organik çözücü tüketim ve farklı algılama ile

birleştirme yeteneği çevrimiçi veya çevrimdışı moddaki teknikler avantajları nedeniyle  $Ni^{2+}$ 'nin ayrılması kolaydır [276-280].

Seçicilik, moleküler İBP'in kullanımı (MIP'ler) özellikle organik bileşikler temizliği için önerilmiştir [281]. Metal iyonları için sentezlenmiş sorbent, benzer olan İBP olarak adlandırılır. MIP'lere ancak baskıdan sonra inorganik iyonları tanır [282-285, 376]. Önceden belirlenmiş seçiciliğe ek olarak, İBP'ler, basit ve kullanışlı gibi olağanüstü avantajlara sahiptir. Bu nedenle, IIP-SPE'ler, inorganik malzemelerin zenginleştirilmesi-ayrılması ve iyon baskı teknolojisinin uygulanması için kullanılır [35, 286].

### 1.3. Moleküler Baskı Yöntemi

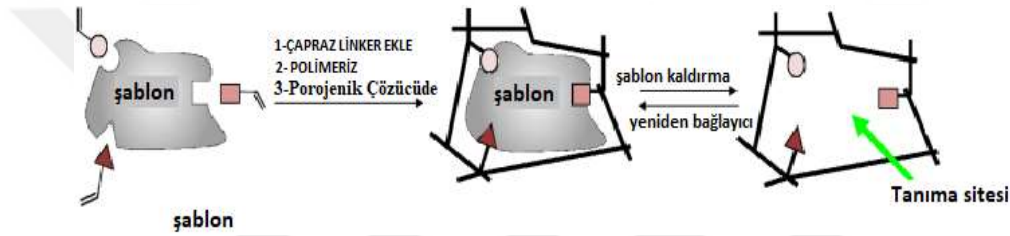
Moleküler baskı yöntemleri, istenen şablon moleküller ile spesifik ve seçici moleküler tanımayı mümkün kılar [255, 287, 289, 290]. Temel olarak, üç boyutlu biyomimetik boşluklar şablon moleküle Şekil, boyut, fiziksel ve kimyasal işlevsellik ile üretilir ve şablon moleküller etrafında bir matris oluşturma tamamlayıcıdır [291-292]. Polimerik matris ve şablon molekülün belirli boşluklar olarak parmak izleri ve ardından moleküller şablonun çıkarılması özdeşir [293-296]. Bu boşluklar özdeş bağlanma bölgelerine sahiptir ve ayrıca aşağıdakiler için olağanüstü bir yetenek sunar: Yapı boyunca ve kovalent olmayan şablon moleküllerin yeniden bağlanması hassas ve spesifik etkileşimlerdir [297-300]. Şekil 3'te gösterildiği gibi, moleküler baskı işlemi beş gruba ayrılabilir: (i) kovalent olmayan, (ii) elektrostatik, (iii) kovalent, (iv) yarı kovalent ve (v) metal aracılı. Bir İBP, kovalent olmayan, kovalent veya ligand (L)- metale (M) tamamlayıcı fonksiyonel gruplar ile etkileşimler. Bir ön kompleksi şablon molekül ve fonksiyonel monomer (IC) oluşur, burada fonksiyonel monomer (I) hidrojen bağı veya van der Waals etkileşimleri yoluyla baskılı moleküle bağlanır, (II) elektrostatik veya iyonik etkileşimler, (III) kovalent bağ, (IV) bir aralayıcı ile kovalent bağ veya (V) ligand-metal veya metal-ligand koordinasyonu. Fonksiyonel grup (Y), uygun bir çapraz bağlayıcı ile karışır. Polimerizasyondan sonra yıkama baskılı şablon molekül (hedef) aracılığıyla uzaklaştırılır, kimyasal bağların bölünmesi veya ligand değişimi İBPik matris ayrıca aşağıdakilerden kaynaklanan spesifik olmayan yüzey etkileşimleri yoluyla hedef tanıma ve bağlanmada yer alırlar. Çapraz bağlanma sırasında baskılı şablon molekül çevresinde oluşturulan yüzey özellikleridir [301].

Fonksiyonel monomerlerle bir şablon molekülün bir polimer matris içine basılması, doğada bulunan biyolojik reseptörler ile karşılaştırılabilir işleve sahip bir malzemeye yol açar [302]. Analitlerin özel olarak tanınması için bu tür kararlı ve özel yapım malzemelerle, uyum sağlamak için özellikleri değiştirme imkânı gelecekteki kullanımlarına bağlı olarak çevrelerine uyum sağlanmıştır [303]. Doğal reseptörlere göre kimya, biyoloji ve tıbbın pek çok alanında uygulamaları olsalar da örneğin etkileşimsiz, yavaş kinetik ve suda zayıf tanıma gibi bazı sınırlamaları vardır [304]. Bununla birlikte, fonksiyonel grupların uzamsal sabitlenmesi nedeniyle küçük moleküller için iyi seçicilik elde edilebilir. MIP'lerin geçmişi 1930'ların başlarına kadar izlenebilir. Polyakov ve Dickey, bir silika matrisinde küçük moleküllerin tercihli adsorpsiyonunu gözlemlediler ve moleküler baskı yaklaşımı için zemin hazırladılar [10, 218]. Bununla birlikte, Wulff, Mosbach ve Shea'nın öncü çalışmaları yöntemi daha popüler hale getirdi. 1970'lerin başlarında, Wulff, damgalama için temel olarak organik polimerler kullandı ve MIP'lere olan ilgiyi yeniledi [219]. On yıl geçmeden, Mosbach, şimdiye kadar en popüler olan polimer bazlı yapay reseptörlere çok yönlü yaklaşım açıklamıştır [305]. Shea ve dünya çapında sürekli artan sayıda bilim insanı dikkatlerini bu alana verdiler ve MIP'leri ayırma, katı faz ekstraksiyonu, kataliz ve kimyasal algılama dâhil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesi için çekici bir malzeme haline getirdiler [306-234]. MIP'lerin çeşitli teknik uygulamalar için muazzam potansiyeline rağmen, bunlar sadece yönetilebilir ekonomik etkiye sahip birkaç özel uygulama ile sınırlıdır [381, 236]. Daha umut verici sistemler kurmak için uygulama teknolojilerinin ihtiyaçlarına göre yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ve MIP'lerin daha doğru karakterizasyonları izlenmelidir.

### 1.3.1. Moleküler Baskılı Polimerler (MIP'ler)

Moleküler İBPler, hedef türler üzerindeki fonksiyonel gruplara tamamlayıcı olan çeşitli fonksiyonel monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların, sonuncunun, yani sözde şablonun varlığında polimerizasyonu ile hazırlanır (Şekil 5). Bu stratejinin ardından, işlevsel monomerlerin ve şablon moleküllerin kendiliğinden birleştirilmiş kompleksleri, bir çapraz bağlayıcı ve uygun bir çözücü varlığında, komplekslerin şeklinin çapraz bağlı ve dayanıklı bir matrise damgalanmasına yol açan kopolimerize edilir. Hazırlandıktan sonra, şablon, özütleme ile çıkarılır ve matriste, analitik süreçte hedef analiti özellikle yeniden bağlayabilen baskılı boşluklar bırakır [252]. Serbest radikal polimerizasyonu, tipik olarak

MIP sentezi için tercih edilen yöntemdir. Polimerizasyon, fotokimyasal veya termokimyasal olarak başlatılabilir. Reaksiyon genellikle, monomer/şablon kompleksinin daha iyi bir stabilitesini destekleyen toplu veya çözelti halinde ılımlı koşullar altında (düşük sıcaklık ve atmosferik basınç) gerçekleştirilir [251]. Bu baskı işlemi ile biyolojik reseptörlerin fonksiyonları sentetik polimerler tarafından taklit edilir. MIP'lere genellikle "yapay antikorlar" olarak atıfta bulunulmasının nedeni budur [302]. Biyolojik reseptörlere kıyasla, MIP'ler daha kararlı ve sağlamdır ve küçük moleküller kadar daha büyük moleküler yapıları, nihayetinde proteinleri veya virüsleri basma olasılığıyla birleşir. Geniş bir hedef analiti tanıma yeteneklerine yol açar [249].



Şekil 4. MIP'lerin sentezindeki adımların gösterimi

### 1.3.2. MIP'lerde Farklı Bağlanma Yeri Etkileşimi

MIP'nin gelecekteki uygulamasına bağlı olarak, şablon molekül ile fonksiyonel monomer arasındaki etkileşim dikkate alınmalıdır. Wulff vd. şablon molekülün polimerize edilebilir fonksiyonel gruplara kovalent olarak bağlandığı ve ağda oldukça spesifik ve seçici bağlanma bölgeleri oluşturduğu kovalent strateji hakkında ilk rapor veren araştırmacılar olmuştur [302, 237-239]. Bu kararsız bağların örn. analiti çıkarmak için hidroliz, yeni temas durumunda kovalent olarak boşluğa geri dönebilir. Bu amaçla, bor dioller, Schiff bazları ve amidler gibi yalnızca birkaç sistemin etkili olduğu kanıtlanmıştır [315]. Bununla birlikte, güçlü bağlanma genellikle kinetiği kötüleştirir (yavaş elüsyon ve yeniden bağlama işlemi) [241, 317].

Yarı kovalent baskıda, bir şablon molekül, polimerize edilebilir gruplara kovalent olarak bağlanır. Bu, seçici bağlamadan sorumlu olan bağlanma işlevlerinin sadece boşluklarda olmasını sağlar. Şablonun polimerizasyonu ve çıkarılmasından sonra, kovalent olmayan etkileşimler yoluyla boşluğa yeniden bağlanabilir [318]. Bu strateji, şablon ve fonksiyonel monomer arasında iyi bir stabilite ve hızlı bir yeniden bağlama adımı sunar

[244, 264]. Whitcombe et al. CO<sub>2</sub> kaybıyla kolayca çıkarılabilen kovalent bağlı bir şablon monomer olarak işlev gören hedef analitin bir 4-vinilfenil karbonat esterini kullandı [241]. Fenolik bir kalıntı taşıyan kalan kovalent olmayan tanıma bölgesi, hidrojen bağı yoluyla kolesterol ile etkileşime girer. Çoğunlukla, şablon molekülü ve fonksiyonel monomeri bağlayan ve boşluktaki yeniden bağlanma adımını iyileştirmek için bu bileşenler arasındaki bağlanmayı genişleten böyle bir aralayıcı kullanılır [246, 248]. Bu ara parça, bölünme aşaması sırasında çıkarılır. Kovalent baskı gibi, bu strateji de bir dizi analitle sınırlıdır.

Kovalent olmayan baskı, ilk olarak Mosbach ve grubu tarafından tanımlanan MIP sentezinde en yaygın stratejidir (Şekil 2). Ön polimerizasyon ve baskı adımı sırasında ve daha sonraki yeniden bağlanma sırasında, van der Waals kuvvetleri, elektrostatik etkileşim,  $\pi$  istifleme ve hidrojen bağı gibi sadece kovalent olmayan etkileşimler baskındır [247, 324]. Preparat basittir, çünkü herhangi bir kimyasal madde olmadan sadece kimyasalların karıştırılması gereklidir. MIP sentezindeki en yaygın stratejisi, kovalent olmayan baskı, ilk olarak Mosbach ve grup tarafından tanıtıldı (Şekil 2) ve (Şekil 4). Ön polimerizasyon ve baskı aşaması sıralamasında ve daha sonra yeni bağlama sıralamasında, yalnızca van der Waals kuvvetleri, elektrostatik etki,  $\pi$  yönlendirme ve hidrojen bağlanması gibi kovalent olmayan etkiler baskındır [247, 324]. Buna ek olarak, daha fazla sayıda fonksiyonel monomer tipi kullanılabilir. Bununla birlikte, şablon molekül ve fonksiyonel monomer arasında oluşan etkileşimler genellikle zayıftır, bu nedenle bağlanma dengesini kompleksin tarafına kaydırmak için reaksiyon karışımına daha büyük miktarda fonksiyonel monomer eklenmelidir, ancak bu, bağlanma bölgelerinin daha büyük heterojenitesine yol açar [250, 326]. Ayrıca, hızlı ekstraksiyon da ilgili analite daha fazla bağlanma olasılıkları sunan ve daha yüksek bağlanma afiniteli monomerler geliştirilebilir [250, 326].

### 1.3.3. MIP Sentezi İçin Bileşenler

#### • Fonksiyonel Monomer

Moleküler baskı işlemleri için, polimerin yüksek bir stabilitesini sağlamak için ana bileşen olarak fonksiyonel monomerin şablonla etkileşimi esas alınarak seçilmesi gerekir. Fonksiyonel monomer, en az iki fonksiyonel grup içerir. Biri şablonla kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler yoluyla reaksiyona girer ve diğeri çapraz bağlayıcı ile polimerize edilir [251, 327]. Kararlı bir kompleks için monomerlerin şablonunkilere tamamlayıcı fonksiyonel gruplara sahip olması gerekir. İki veya daha fazla fonksiyonel



monomerin kombinasyonu, MIP'nin daha yüksek tanıma özelliklerin oluşmasına neden olur. Polimerizasyondan sonra, şablon tamamen çıkarılmalı ve analiti tamamlayan bağlanma yerleri, tersine çevrilebilir bir yeniden bağlama adımı için kalmalıdır.

Bununla birlikte, fazla miktarda fonksiyonel monomer, seçici olmayan bağlanma yerlerinin sayısında bir artışa yol açar ve bu da MIP'lerin seçiciliğini azaltır [251, 252]. Kovalent olmayan baskılama polimerizasyonu için normal olarak vinil ve akrilat monomerleri kullanılır, bunlar bazik, asidik ve nötr olanlara bölünebilir, çoğu ticari olarak mevcuttur [253].

Amino asitler, proteinler, nükleotid türevleri, kirleticiler, pestisitler ve ilaçlar dâhil olmak üzere birçok şablon baskılama için kullanılmıştır [98, 254, 257]. Şablon molekülün boyutuna, monomerlerle etkileşime ve preparasyondaki çözünürlüğe göre seçilmesi önemlidir. Çözücü, molekül, stabil bir komplekse yol açan fonksiyonel monomer ile etkileşime girebilen fonksiyonel gruplar içermelidir. Doğal olarak, şablon, onu ağda geri döndürülemez bir şekilde hapsedecek ve ekstraksiyonu imkânsız kılacak herhangi bir polimerize edilebilir grup sunmamalıdır. Daha uzun peptidler ve proteinler gibi büyük moleküller, yüksek oranda çapraz bağlanmış polimer matrisi boyunca çok iyi dağılamazlar, Bu da karşılık gelen MIP sentezini çok zorlaştıran bağlanma bölgelerine, genellikle ek hazırlık aşamalarını içerir veya stratejiyi yüzey baskısıyla sınırlandırır [258, 245]. Çoğu sistemin küçük organik moleküller, iyonlar veya kısa peptitler için kullanılmasının nedeni budur. Şablon molekül ile fonksiyonel monomer arasındaki etkileşim, tüm polimerizasyon süreci boyunca stabil olmalıdır. Normalde etkileşim için hidrojen bağları kullanılır, ancak elektrostatik etkileşimler daha önemli hale gelir. Birkaç farklı etkileşimin kombinasyonu, daha iyi bağlanma bölgelerine yol açabilir ve monomere afiniteyi ve MIP'nin tanıma özelliklerini artırarak multivalent baskıyı örneklendirir.

#### • Çapraz Bağlayıcı

Çapraz bağlayıcı, polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerinde yüksek bir etkiye sahiptir. Polimer matrisin morfolojisini kontrol eder, mekanik stabilite sağlar ve moleküler baskılı bağlanma bölgelerini stabilize eder [251, 327]. Ek olarak, tip ve miktar (tipik olarak %60-90) MIP'nin seçiciliği için çok önemlidir [252, 335]. Ayrıca çapraz bağlayıcı, İBP'in farklı çözücüler içinde çözünmez olmasını sağlar ve bu da pratik uygulamayı kolaylaştırır. Bu çapraz bağlayıcılar, etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ve divinilbenzen (DVB) gibi minimum iki polimerize edilebilir grup içerir.

EGDMA genellikle kovalent olmayan ve metakrilat bazlı yaklaşımlar için kullanılır; iyi bir stabilite, çoğu yeniden bağlama çözücüsünde ıslanabilirlik ve iyi seçicilikle hızlı kütle transferi sağlar [260].

Bununla birlikte, daha küçük bir miktar, analitin tanınmasında bir artışa yol açar [261]. Trimetilol propan trimetakrilat (TRIM) ve pentaeritritoltriakrilat (PETRA) gibi diğer çok işlevli çapraz bağlayıcılar da MIP alanında başarıyla kullanılmıştır. Polimerize edilebilir grupların daha fazla sayıda olması, genellikle MIP ağına daha iyi bağlanması nedeniyle numune yük kapasitesini ve MIP'nin verimliliğini geliştirir [260]. Çapraz bağlayıcının ve fonksiyonel monomerin reaktivitesi, verimli bir baskı sağlamak için benzer olmalıdır. Homojen polimer ağı sellergren, her iki molekülün oranının seçicilik için çok önemli olduğunu gösterdi [261]. Şablon molekül olarak L-fenilalanin (L-phe) ile bir EGDMA / metakrilik asit sisteminin seçiciliği, fonksiyonel monomerin %30 molüne kadar yükseldi. Kararlı bir polimer ağı oluşmaması nedeniyle, 50 mol'in üzerinde seçicilik azaldı. Başlatıcı Azobisisobütironitril (AIBN) ve 2, 2'-azobis (2, 4-dimetil) valeronitril (ABDV) gibi azo başlatıcılar esas olarak serbest radikal polimerizasyonunun başlatılması için ortaya çıkan radikaller düşük bir reaktivite göstermesi nedeniyle kullanılır. Hidrojen bağlarına karşı [251, 261]. Bu başlatıcıların fotokimyasal ayrışma kabiliyeti, polimerlerin düşük sıcaklıklarda ve dolayısıyla monomer kompleksi -şablonun termal stabilizasyonu nedeniyle artan bir özgüllikle üretimine izin verir [262]. AIBN ve ABDV'nin ayrışması sırasıyla 60 °C ve 40 °C'de başlar. İhtiyaç duyulan daha düşük sıcaklık nedeniyle, bu çalışmada ABDV kullanılmıştır. Benzoil peroksit ve lauroil peroksit, termal başlatıcılar için örneklerken, benzofenon ve 2, 2'-dimetoksi-2-fenilasetofenon, MIP'lerin hazırlanmasında foto başlatıcılar olarak kullanılır [340, 265, 263].

#### • Çözücü

Doğru çözücünün seçimi, polimerizasyon prosedürü ve tüm polimer ağının yapısı üzerinde etki gösteren MIP sentezi için çok önemlidir. Çözücünün ana görevi, MIP hazırlanmasında kullanılan tüm bileşenleri birleştirmek ve çözmektir. En çok kullanılan çözücüler tipik olarak kloroform, asetonitril (MeCN), toluen ve diklorometandır [266]. MIP çalışmalarında, çözücü genellikle porojen olarak adlandırılır çünkü İBPde gözenekli yapı oluşturur ve bu nedenle baskıların oluşumunu etkiler [267]. Polimerizasyon sırasında çözücü molekülleri polimer matrisine dâhil edilir ve içindeki konumlarından çıkarılır. Muamele sonrası aşama sırasında ağ ve gözenekler polimerde kalır. Gözenek hacmi monomer hacminden düşükse, sadece zayıf gözenekliliğe sahip bir polimer elde edilebilir

ve bu da yavaş şablon ekstraksiyonu ve tanıma özelliklerine yol açar [261]. Gözenek, fonksiyonel monomer-şablon kompleksini de etkileyebilir. MIP'ler genellikle doğal antikorlarla karşılaştırılır, ancak büyük bir fark vardır. Çoğu İBP yalnızca organik çözücüler içinde hazırlanabilir ve kullanılabilir, ancak antikorlar yalnızca sulu ortamda bağlanır. Mevcut çalışmalar suyla uyumlu MIP sistemlerine odaklanır, ancak yine de önemli zorluklar vardır. Kovalent olmayan baskı polimerizasyonunda, daha protik çözücüler kompleksteki hidrojen bağlarına müdahale edebilir. Ek olarak, seçici bağlanma yeteneği, çözücünün artan polaritesi ile azalır, çünkü hidrofobik etkileşimler çok zayıftır. Buna karşılık, daha az polar çözücüler, rakip bağlar oluşturmaz ve monomer ile şablon arasında kovalent olmayan etkileşimleri teşvik etmez [267-269]. Bununla birlikte, örneğin elektrostatik çekim veya çok değerlikli baskı ile daha güçlü kovalent olmayan monomer-şablon etkileşimi ile daha polar çözücülerle çalışmak için bir adım mümkün olabilir [418-420].

#### 1.3.4 Toplu MIPs

MIPs alanında çeşitli formatlar oluşturulmuştur. Dökme polimerler, MIP reaksiyonunun tüm bileşenlerini (fonksiyonel monomer, ilgilenilen şablon, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı) çözücü veya porojen içinde pahalı enstrümantasyon veya ilave kimyasallar kullanmadan karıştırarak kolay hazırlanmaları nedeniyle en sık kullanılan tiptir. Serbest radikal reaksiyonu sıcaklık veya UV ışığı ile başlatılabilir [262, 273]. Bununla birlikte, hazırlıktan sonra, monolitler topraklanır ve elenir, bu da zaman alıcıdır ve farklı Şekil ve boyutlarda parçacıklar bırakır [274]. Ayrıca, bağlanma yerleri işleme sırasında da tahrip olabilir ve bunların önemli bir kısmının kütleyle derinlemesine gömüldüğünde analit için erişilmesi zordur. Bununla birlikte, yüksek performanslı algılama MIP'leri için malzeme şekli, boyutu ve bağlayıcı boşlukların homojenliği zorunludur. Ek olarak, spesifik olmayan bir arka plan sinyali katkısında bulundukları için erişilemeyen boşluklardan kaçınılmalıdır.

### 1.3.5. MIP Filmler

Alternatif olarak MIP filmler ve MIP membranlar kullanılabilir. Düzlemsel yapıları genellikle bir döküm kalıbında veya destekleyici bir ortamın düz yüzeyinde sentezle elde edilir [274-276]. Bunları örneğin bir yüzey üzerinde spin kaplama veya yüzey polimerizasyonu hazırlama fırsatı, bu filmlerin doğrudan kimyasal sensörlere entegre edilmesine izin verir. Sergeyeva ve diğ. atrazin tespiti için ince, stabil ve esnek MIP membranları göstermişlerdir. İyi bir seçicilik ve hassasiyet tanıma ögesi olarak entegre edildiler ve gösterdiler [275]. Ton vd. ayrıca 2, 4-diklorofenoksiasetik asit (2, 4-D) herbisit için ince bir polimer tabakasının bir optik sensöre entegrasyonunu da inceledi. İnce homojen bir MIP tabakası veren spektroskopi kullanıldı. Tüm topluluk ticari enstrümanlarla uyumludur. Ne yazık ki, sentez sırasında kalınlık kontrolü hala bir zorluktur. Tekrarlanabilir tek tip bir kalınlık elde etmek ve düzensizlikleri önlemek karmaşıktır. Bu tür filmlerin kırılma gücü, onları mekanik etki gibi dış etkenlere karşı oldukça dengesiz hale getirir.

### 1.3.6. MIP'ler İçeren Mikro ve Nanopartiküller

Organik polimer, manyetik ve özellikle silika mikro ve nanopartiküller sensör tekniklerinde çok önemli hale geldiğinden, MIP tabanlı sensör araştırması, MIP'yi bu tür destekleyici malzemelerin yüzeyine ince bir katman olarak aşılama odaklandı [234, 277, 278]. Bu parametreler üzerinde genellikle iyi ve hassas kontrolle şekli ve boyutu tanımlar. Genellikle çok ince olan MIP film, birçok uygulama için avantajlı olan mekanik hasar yoluyla etkileri büyük ölçüde önler. Ek olarak, gözenekli destek malzemelerinin kullanılması, ince filmlerin iç gözenek duvarlarına aşılmasını ve dolayısıyla daha yüksek bir kütle transferini mümkün kılabilir. Daha önce tartışılan diğer formatlarla karşılaştırıldığında, taşıyıcı mikro veya nanopartiküller üzerindeki veya gözenekli partiküllerin duvarları üzerindeki ince MIP kabukları genellikle daha hızlı bir tepkiyi garanti eder. Ek olarak, MIP hazırlanmasından sonra şablon molekülün ekstraksiyonu genellikle çok daha kısa sürede ve kantitatif şekilde tamamlanır [306]. Silika partiküllerinin yüzeyi, MIP tabakasının kovalent aşılmasını sağlamak için başlatıcıların yanı sıra polimerize edilebilir vinil grupları ile modifiye edilebilir. Zhang grubu, vinil gruplarını tanıtmak için daha önce 3-metakriloksipropil trimetoksisilan (MPS) ile modifiye

edilmiş küresel silika partiküllerinin yüzeyine bir MIP katmanı aşıladı [355]. Bu çalışmada, vinil ikameli çinko<sup>2+</sup> protoporfirin (ZnPP) aynı zamanda floresan özellikte ve fonksiyonel monomer olarak sunulur. Şablon molekül atrazin, MIP sentezi sırasında bir kompleks oluşturan Zn<sup>2+</sup> iyonuna koordine olabilir. Bağlandıktan sonra, ZnPP'nin floresan özellikleri, saptanabilir bir floresans sinyaline yol açacak şekilde değiştirilir. Ayrıca, Gao ve ark.  $\lambda$ -cyhalothrin ( $\lambda$ -cy) tespiti için hazırlanmış silika çekirdek-MIP kabuk partikülleri hazırladılar [280]. MIP kapsül sentezlemek için, akrilamid (AM), şablon olarak  $\lambda$ -cy kullanılarak alil floresein ile kopolimerize edildi. MIP,  $\lambda$ -cy eklenmesi üzerine daha güçlü bir floresan artışı gösterdi, daha sonra kontrol damgalanmamış polimer (NIP) partikülleri elde edildi. Bununla birlikte, bu "aşılama" yönteminde polimerizasyon işleminin, zincir uzunluğunun ve MIP katman kalınlığının kontrolü zordur, çünkü çözücüde kalan başlatıcı nedeniyle MIP oluşumu çözelti içinde de gerçekleşebilir. Ek olarak, yeni zincirlerin yüzeye sabitlenmesi, önceden oluşturulmuş zincirler tarafından engellenir. Bu nedenle, bu sorunları önlemek ve bir malzemenin yüzeyine yoğun bir MIP tabakası hazırlamak için "aşılama" tekniği oluşturulmuştur. Başlangıçta, azo başlatıcıları hareketsiz hale getirildi, bu da bir yandan kütle transferini iyileştirebilirdi, ancak diğer yandan çözeltideki polimerizasyonu engellemedi. Sulitzky vd. amino işlevli silika parçacıklarına kovalent olarak bağlanan radikal başlatıcı 4, 4'-azobis (4-siyanopentanoik asit) kullanılarak MIP tabakası hazırlığını göstermiştir [282]. Aynı grup, azalan polimerizasyon için başlatıcı olarak benzil-N, N-dietildithiokarbamatı tanıtmıştır [282, 283]. Son yıllarda odak daha çok Kontrollü Canlı Serbest Radikal Polimerizasyonuna (CLRP), tersine çevrilebilir ekleme-parçalanma Zincir Transferi (RAFT) polimerizasyonu, Metal Katalizli ve Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) de dâhil olmak üzere kaymıştır [284, 285-289]. Bu yöntemler, yüzeyde daha homojen polimer katmanlarına ve moleküler ağırlık, bileşim ve ağ yapısı üzerinde daha iyi bir kontrole yol açar [364].

RAFT polimerizasyonu, CLRP'nin açık ara en yaygın kullanılan yöntemidir. Geleneksel azo başlatıcılara kıyasla ditiokarbonil bileşikleri, tersinir zincir transfer grubunu tanımlar. Polimerizasyon işlemi sırasında, radikal, başlatıcının toplu çözücü içinde termal veya foto ayrışması yoluyla oluşturulur. Oluşan radikal, stabilize bir radikal ara ürün oluşturmak için RAFT reaktifinin C = S çift bağı üzerinde biriktirilir. İlave yeniden düzenleme, diğer büyüme zincirinin salınmasına yol açar, böylece polimer zincirleri, benzer uzunluklarda yüzeyden büyüyebilir. İki radikalın rekombinasyonu ile zincirin

büyümesi sona erer [365, 367]. Bu proses, hafif reaksiyon koşulları altında çok çeşitli monomerlere uygulanabilir [368]. Münhasıran, RAFT tekniği, vinil bileşikler olarak bu tür reaktif monomerlerin polimerizasyonunu kontrol etme imkânı verir. Pan vd. sentez için RAFT polimerizasyonu kullanarak iyi tanıma özelliklerine sahip su uyumlu MIP mikroküreler gösterdi [440, 369].

İstenmeyen kokulara yol açabilen bu kükürt içeren bileşiklerin kullanımı dışında, bu teknik moleküler ağırlık üzerinde büyük bir kontrol ve polimerlerdeki heterojenliğin azaltılmasını ve böylece silika parçacıkları üzerinde homojen bir MIP tabakası oluşturma imkânı sunar [234, 370 ].

Bununla birlikte, kullanılan RAFT ajanlarının monomerlere adapte edilmesi gerekir. Bu transfer ajanları ticari olarak mevcut değildir ve Teorik Arka Plan ile hazırlanmalıdır [234]. Genellikle zorlu laboratuvar çalışması. Ditiyoesterler, çok sayıda monomer için uygun olduklarından belki de en yaygın şekilde kullanılmaktadır. RAFT ajanının yoğun rengi nedeniyle, genellikle substrat üzerindeki aktif bölgelerin korunduğunu gösteren kırmızı bir polimer oluşur. Lu ve diğerleri silika partiküllerinin yüzeyine ince homojen bir MIP tabakasını kaplamak için RAFT polimerizasyonu kullanıldı [278]. Bu çekirdek-kabuk MIP partiküllerinin (mikro) akışkan testlere veya fiber optiklere entegrasyonu, izleme için uygun sensörler üretebilir [236].

### **1.3.7. MIP'lerin Uygulamaları**

Hava, su ve gıdalardaki kirletici maddelerin tespiti, insan sağlığının sağlanması açısından çok önemlidir. Ek olarak, sağlık otoriteleri ve endüstrileri, herbisitler, böcek ilaçları ve ağır metaller gibi kirleticiler için hızlı, basit ve doğru yöntemlerle ilgilenmektedir. Bu nedenle, son yıllarda kirleticileri ayırmak ve saflaştırmak, tespit etmek ve belirlemek için MIP'lere dayalı çeşitli uygulamalar geliştirilmiştir.

#### **1.3.7.1. Ayırma**

Özellikle ayırma teknikleri, 1994 yılında öne çıktı. MIP'ler sorbent katı faz ekstraksiyonu (SPE) olarak ilk kez Sellergren tarafından kullanıldı [371]. Moleküler baskılı katı faz ekstraksiyonu (MISPE) ile analit, İBP ile bir karışımdan ekstrakte edilir.

Analit düşük konsantrasyonda mevcut olabileceğinden numune temizlenir ve önceden konsantre edilir [307, 372, 373]. Otomatik bir çevrimiçi numune hazırlama yöntemi dâhilinde katı faz ekstraksiyonu (SPE) için seçici bir sorbent olarak kullanılan hedef molekül olarak kafein için bir MIP gösterdi [372].

Moleküler baskılı kiral durağan fazların (MICSP'ler) kullanımı, diğeri daha önce ayırtılırken sabit faza bağlanan belirli bir enantiyomer için bağlanma bölgeleri üretmek için etkili bir yol sunar. Bu yöntem, çeşitli ilaç türlerinin, peptitlerin, amino asitlerin ve diğer kiral bileşiklerin ayrılması için kullanılır [374]. Ayrıca, MIP'lerin yüksek çapraz bağlanma derecesine bağlı yüksek mekanik stabilite ve dolayısıyla yüksek basınç ve geniş pH aralığına karşı stabilite, onları aşırı koşullar altında uygulanabilir kılar. Geleneksel adsorpsiyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında, bu MIP'ler performanslarını uzun süre kaybetmezler. Bununla birlikte, numune ön konsantrasyonu sırasında kalan damgalanmış moleküllerin sızmasıyla ilişkili problemler ortaya çıkabilir [375]. Yoğun bir ekstraksiyon aşamasından sonra bile, şablon moleküller hala polimer ağında kalabilir. Bu, özellikle MIP'ler izleme ve ultra izleme analizinde kullanıldığında olumsuz bir etkiye yol açar. Bu sorunu çözmek için, damgalanmış türler olarak analitin yakın bir yapısal analogu kullanılabilir [375].

### 1.3.7.2. Bağlanma Deneyi

İmmüno analizler ile sıvı fazdaki analitler, bir antijenin bir antikora bağlanmasıyla tespit edilebilir. Bununla birlikte, bu sistemlerin hazırlanması zaman alıcı ve pahalıdır [264]. Bu nedenle, MIP'ler, belirli analitlere veya yapısal olarak ilişkili bir gruba yönelik kolay uyarlanabilir seçicilikleri nedeniyle, antikorlar veya enzimler gibi biyo-makromoleküler tanıma birimlerine bir alternatif olarak giderek daha fazla kabul edilmektedir. Düşük üretim maliyetleri, stabilite ve sağlamlık türü [306]. Ek olarak, antikor üretimi için daha büyük taşıyıcı molekül ile zaman alıcı bir konjugasyon adımı gerekli değildir. Bronkodilatör teofilin ve sakinleştirici diazepam ile ilgili ilk deneylerde, radyo ve enzim immünolojik testlerindeki antikorlar başarılı bir şekilde MIP'ler ile değiştirildi. Teofilin için, analit kanda 14-224  $\mu\text{M}$  doğrusal aralıkta tespit edilmiştir. 32 hastadan alınan serumlar test edildi ve enzimle çoğaltılmış immünolojik test tekniğine (EMIT) mükemmel uyum ve diğer bileşiklere karşı çapraz reaktivite gösterdi [378]. Bununla birlikte, bu yöntem EMIT'den daha karmaşıktır. Analizden önce, biyolojik numuneden ekstra bir analit

ekstraksiyon adımı gereklidir. Çünkü MIP'ler en iyi bağlanma sonuçlarını ve dolayısıyla organik çözücülerdeki seçiciliği vermektedir. Hoshino ve ark., in-vivo uygulamalar için polimerik antikör olarak MIP'ler, canlı farelerin kanındaki sitotoksik peptid melittinini yakalamak için baskılı nanopartikülleri kullanan ve dolayısıyla ölüm oranı ve periferik toksik olan [252] melittin semptomları önemli ölçüde azaltmıştır [379]. Bu arada, diğer ilaçlar ve herbisitler için MIP'ler ile immünolojik testler vardır.

### 1.3.7.3. Kataliz

MIP'ler, bir enzimin aktif bölgesine benzer katalitik grupların MIP'lerin bağlanma bölgelerine entegre edildiği katalizörler olarak da kullanılabilir [664]. P-nitrofenil asetatın hidrolizi için bu tür enzim taklitleri ilk olarak Robinson ve ark [380] tarafından uygulanmıştır. Burada, bir geçiş durumu analogu (TSA) p-nitrofenil metil fosfonata özgü bir İBP hazırlandı. Bu damgalama nedeniyle, p-nitrofenol asetatın hidroliz oranları artırılır ve p-nitrofenol metil fosfonat ilavesiyle engellenebilir.  $k_{imp} / k_{non-imp} = 1.6$  (k, p-nitrofenol asetatın hidroliz hızı) katalitik etkisine ulaşılabilmektedir. Aldolaz reaksiyonları, transaminasyon ve diels-kızılağaç reaksiyonu için daha fazla TSA yaklaşımları kullanıldı [450-452]

### 1.3.7.4. Sensörler

Sunulan diğer uygulama alanlarına kıyasla, MIP'lerin algılama uygulamalarında yapay reseptörler olarak kullanılması, MIP tabanlı kimyasal sensörlerin zorlu hazırlanmasından dolayı daha yavaş gelişmektedir. Algılama yanıtı, bir adımda MIP ve şablonun etkileşimi tarafından yönetilmeli ve MIP, kimyasal yanıtı elde eden uygun bir dönüştürücüye bağlanmalıdır. Bu arada, MIP sensör uygulamaları için birçok farklı alan vardır. Özellikle kimya endüstrisinde normalde sert koşullar kullanılır, örneğin güçlü asidik ve bazik çözücüler ve yüksek sıcaklık. Yüksek stabiliteleri nedeniyle, MIP'ler bu aşırı ortamlara dayanabilir ve bu nedenle sensör yüzeylerinde hareketsiz hale getirilmeye uygundur. Buna ek olarak, moleküler baskılı sensörlerin araştırmaları, gösterilen yıldan yıla artmaktadır.



Ayrıca, düşük malzeme maliyeti, kolay hazırlama süreci ve MIP'lerin yüksek seçiciliği, onları tıbbi ve terapötik alanlarda biyomimetik sensör malzemelerinde belirli koşullar altında biyoaktif molekülleri bağlamak için yapay tanıma elemanı olarak uygun hale getirir. Antikorlar gibi, MIP'ler de seçici bir analit için bağlanma. Son zamanlarda, farklı küçük moleküller için birçok MIP tabanlı biyosensör geliştirilmiştir. Son yıllarda, giderek daha fazla sayıda araştırmacı, MIP'lerin ve optik sensörlerin avantajlarının kombinasyonunu araştırmaya başladı. Böyle bir optik MIP sensörü, optik özelliklerdeki değişiklikleri, örn. yüzey plazmon rezonansları (SPR) veya floresans. Yüksek hassasiyet ve MIP'nin yapısal ve bağlanma özelliklerini değerlendirme özelliği nedeniyle, özellikle floresans spektroskopisi genellikle optik MIP sensör teknolojisinde kullanılır [384-386], [453-455].

Son yıllarda moleküler baskılama sağlayan umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Sentetik reseptörlerin oluşturulması [456, 387], yani moleküler baskılanmış polimerler (MIP'ler) içeren yüksek çapraz bağlı gözenekli zengin polimerlerin biyolojik ile karşılaştırılabilir tanıma özelliklerine sahip belirli bir varlığın varlığı ile ilgili sistemler tanıma siteleri Şekil, boyut ve fonksiyonel gruplar bir hedef moleküle sitelerinin inşasını içeren kolay bir kavramdır genellikle sentetik polimerler içinde spesifik tanıma [318, 457]. MIP sentezi ve elde edilen sonuçları ile ilgili bazı mükemmel derleme makaleleri yakın zamanda literatürde yer almıştır [390, 458, 4559, 368]. MIP'lerin sentezi için çeşitli yöntemler kurulmuştur. Şablon molekülü ile monomerlerin fonksiyonel grupları arasındaki komplekslerin oluşumu [391]. Bunlar kabaca kovalent baskılama, kovalent olmayan baskılama ve her ikisinin hibridizasyonu olarak ayrılabilir. MIP oluşum mekanizması, serbest radikal polimerizasyonu ve sol-jel sürecini içerir. Ne yazık ki, yukarıdaki yöntemlerle hazırlanan MIP'lerde boncuklar, damgalanmış konakçı moleküllerin uzun difüzyon yollarını gerektiren derin gömülü aktif tanıma bölgeleri, zayıf dinamik, zayıf mekanik ve kötü rejenerasyon dâhil olmak üzere bazı sınırlamalar sergilemiştir. Ayırma işlemlerinde uygulamalarını büyük ölçüde engelleyen performansla sahiptir [129, 130].

Son zamanlarda, taneciklerin yüzeyine aşılınmış MIPs filminin hazırlanması için daha yeni ve rekabetçi bir sentez yöntemi Yüzey Baskısı geliştirilmiştir. Birçok yüzeyde destek olarak aktif silika jel parçacıkları kullanılmıştır,  $Fe_3O_4$  gibi baskı işlemi manyetik nanopartiküller, karbon nanotüpler (CNT'ler), kitosan aktif polistiren tanecikler, kuantum noktaları (QD'ler), alümina membranlar ve son zamanlarda HNT'ler veya manyetik HNT'ler (MHNT'ler). Özellikle yüksek mukavemet, son derece geniş yüzey alanı ve

benzersiz kimyasal özellikler [461, 392] HNT'ler imalatatta takviye elemanı veya çekirdek olarak hizmet etmek çekirdek-kabuk yapısal MIP'lerdir. Bunu tek boyutlu bahseden özel moleküler ile nanoyapı tanıma işlevleri; uygulamaların alanlarını daha da genişletti. Son zamanlarda araştırmacılar daha fazla analitik ve çevresel uygulamaları hakkında HNT'ler @ MIP'ler, ilgili yayınlara konsantre olmaktadır. Bildiğimiz kadarıyla, uzmanlık alanı yok hazırlık sürecini özetleyen incelemeler Son yıllarda sulu tanıma için HNTs @ MIPs (yaklaşık 2011-2020). Bu mini inceleme raporları HNT @ MIPs sentezleme stratejileridir. Katı faz ekstraksiyon alanındaki uygulamalar (SPE) vurgulanmıştır. Kullanma imkânı HNTs @ MIPs'de besin tespiti için sensörler olarak hidroponik sistem de önerilmekte ve tartışılmaktadır. Çevresel alanda HNT @ MIP'lerin potansiyel gelişimi uygulama ve özellikle tarım alanındadır.

Birçok ağır metal içeren zehirli atıksularda  $Ni^{2+}$  vardır. Toksik ağır metal tehditlerinden biri olarak tanımlanmıştır, insanlar ve diğer canlılar [393]. Örneğin, nikel nikel-akzema olarak bilinen bir cilt Bozukluğuna neden olur [24, 256]. Bu nedenle, atık sulardan toksik  $Ni^{2+}$ 'nin ayrılması ve uzaklaştırılması, geniş araştırma ilgisi gördü. Son zamanlarda, adsorpsiyon, nedeniyle sulu çözeltilerden ağır metalleri, düşük maliyetli, daha yüksek uzaklaştırma verimliliği, kolay teslim ve çevre dostu gibi birçok avantajı nedeniyle tercih edilmektedir [394, 395, 463].  $Ni^{2+}$ 'yi sulu çözeltilerden çıkarmak için adsorban olarak karbon nanokompozitler dâhil, [396] manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ), [466, 397] reçine [398], modifiye silika jel, [399] karbon nanotüp, [400] kullanılan lifler, [401], filmler, [402] ve biyosorbentler gibi [403] çok fazla malzeme vardır.

İyon baskısı, güçlü bir tekniktir. Göze çarpan polimerik malzemelerin hazırlanması şablon iyonu için tanıma yeteneğidir. İBP ilk olarak [163, 404] yılında İBP'in hazırlık süreci genel olarak şu Şekilde açıklanabilir: aşağıdaki gibidir:

1. Uygun fonksiyonel monomerler başlangıçta oluşturur şablon iyonlarla kompleksler
2. İşlevsel gruplar monomerler, polimerizasyon sürecinde çapraz bağlayıcı ile sabitlenir;
3. Şablon iyonun çıkarılması bağlanma bölgelerini boyut, Şekil ve koordinasyon geometrisi açısından eşleşen şablon iyonu bırakır [167].

Sonuç olarak, IIP'ler olağanüstü hedef iyonları ile birlikte var olan diğerlerine göre tanıma özelliği metal iyonlardır. Maalesef, toplu olarak hazırlanan geleneksel IIP'ler polimerizasyon yöntemi genellikle zayıf bağlanmadan muzdariptir bağlama yerleri

olduğundan kapasite ve yavaş kütle aktarımı tamamen polimer içine gömülü [405]. Yüzey baskı tekniği (SIT) yukarıdaki sorunları çözmek için geliştirilmiştir.

#### 1.3.7.5. Anahtar

Bu tekniğin amacı, bağlama sitelerini destek üzerine sabitlemektir. Yüzey, hedef metal iyonlarının bağlanma ile birleşmesini daha hızlı ve kolay şantiyeler sağlar [474, 475]. Bu nedenle yüzey İBPler sadece yüksek seçiciliğe sahip değildir ve adsorpsiyon kapasitesi, ancak aynı zamanda daha hızlı bir kütle transferine ve bağlanma kinetiği ne sahiptir[30]. Bugüne kadar, birçok  $Ni^{2+}$  İBP biyokütle esas alınarak  $Ni^{2+}$  sulu ortamdan uzaklaştırılması için baskı tekniği çözümüyle yüzey hazırlanmıştır [476-480]. Silika jel harika modifikasyon ve mükemmel mekanik stabilite, düşük maliyeti nedeniyle yüzey baskı malzemeleridir [481]. Sulu çözeltiye  $Ni(II)$  'nin seçici olarak uzaklaştırılması için amino grubu ile işlevselleştirilmiş silika jel bazlı polimer kullanılmıdı [30]. Lewis asit ve baz teorisine göre, [482]  $Ni(II)$  sülfonik( $-SO_3H$ ) ile birleşmeyi tercih eder.

SPE uygulamalarında şelat reçinesi, silika jel, selüloz, aktif karbon ve çeşitli biyosorbentler dâhil olmak üzere daha geniş bir absorbent yelpazesi kullanılmıştır [483-486]. Bu sorgular yüksek adsorpsiyon kapasitesine, yüksek yüzey alanına ve iyi kimyasal ve fiziksel stabiliteye sahip olsalar da çoğunlukla seçiciliğini kaybederler [374, 416]. Son yıllarda, daha iyi seçiciliğe sahip yeni malzemeler kalay âmin sentezlenmiştir [417]. Moleküler baskılı polimerler (MIPS) orion baskılı polimerler (IIPS), SPEOF trasemetalyonları için oldukça dikkat çekici ve oldukça seçici sorbentler almıştır [418-420].

Moleküler baskılama yaklaşımı, hedef (şablon) molekül için geliştirilmiş seçiciliğe sahip sentetik polimer reseptörlerinin hazırlanmasını amaçlamaktadır [421]. MIP sconsistlerinin sentezi üç aşamadan oluşur:

1. Bir şablon molekülünün fonksiyonel monomerlerle karmaşıklığı,
2. Başlatıcı varlığında çapraz bağlama ajanı kullanarak şablon etrafındaki monomerlerin kopolimerizasyonu

Karıştırıcı nitelik seçimi, önemli olduğu gibi, doğrudan orantılı seçiciliğini, koordinasyon geometrisini, koordinasyon sayısını ve iyonun büyüklüğünün IIP'lerin seçiciliğini etkilemektedir [422, 423]. İki işlevli reaktiflerin linear polimerlerle çapraz bağlanması, vinil ligandların polimer matrisinin kimyasal olarak hareketsizleştirilmesi,

emülsiyon polimerizasyon ile yüzey baskısının yapılması ve anon-vinile bağlaştıncı ajanların yan polimer matrisinin yakalanması dâhil olmak üzere, IIP'lerin sentezi için farklı yaklaşımlar önerilmiştir [424].  $Pb^{2+}$  [418, 419],  $Zn^{2+}$  [425, 426],  $Er^{3+}$  [355],  $UO_2^{2+}$  [428-430],  $Cu^{2+}$  [431-439]  $Cd^{2+}$  seçimli ayırma ve ön konsantrasyon için çok sayıda farklı IIP [440],  $Ni^{2+}$  [441, 442],  $Al^{3+}$  [443],  $Zn^{2+}$  [444],  $Pb^{2+}$  [445],  $Fe^{3+}$  [446],  $Cr^{3+}$  [447],  $Hg^{2+}$  [389, 448],  $Ag^+$  [449] ve  $Sc^{3+}$  [550] uygulamaları bildirilmiştir .

Moleküler tanıma, öngörülebilecek bir olaydır. Bir molekülün bir "reseptöre" tercihli bağlanması olarak yakından ilişkili yapısal analoglar üzerinde yüksek seçicilik ile ilgilidir. Bu kavram, belirli tanıma sitelerine izin veren moleküler baskı sentetik polimerlerde çeşitli kullanımlarla oluşturulacak şablonlar zarif bir Şekilde teknolojiye uygulandı. Şu anda moleküler yapıya iki temel yaklaşım damgalama ayırt edilebilir. Bunlardan biri kovalent veya ağırlıklı olarak Wulff ve Sarhan tarafından geliştirilen önceden organize edilmiş yaklaşımdır [219]. Burada şablon-monomer yapısı önceki çözümde polimerizasyon tersine çevrilebilir kovalent bağlarla sağlanır ve şablonun tanınması, bu bağların oluşumuna ve bölünmesine bağlıdır. Diğer ana tür Mosbach ve meslektaşları tarafından kovalent olmayan baskı veya kendi kendine montaj yaklaşımı esas olarak, savundu [551]. Burada ön düzenleme şablon ve monomer (ler) arasında oluşur. Kovalent olmayan etkileşimler ve müteakip tanıma ile de bu etkileşimlere bağlıdır. Bu stratejilere paralel olarak, başka bir yöntem - kurban olarak adlandırılan yarı kovalent yaklaşım boşluk metodolojisi tanıtılmıştır [241]. Yukarıdaki yaklaşımların bir kombinasyonunun avantajı, baskı aşamasında kullanılan güçlü kovalent bağlar ve sonra tanıma sürecinde kullanılan kovalent olmayan etkileşimler şablonun polimerden ayrılmasıdır. İBPler (IIP'ler) MIP'lere benzer, ancak bunlar baskıdan sonra metal iyonları tanır.

Nishide ve Deguchi [404] çapraz bağlı poli (4- vinilpiridin) metal varlığında 1, 4- dibromobütan ile  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonları, küçük moleküllerin aksine, biyolojik makromoleküller, mikroorganizmalar veya MIP'lerde olduğu gibi bütün kristalleri ayırabilmiştir. Kabanov ve ark [552] dietil vinil fosfonat ile çapraz bağlanmış N, N-metilen diakrilamid akrilik asit kopolimerinin metal iyonlarının ayrılabilceğini göstermişlerdir. Son zamanlarda Prasada Rao vd [553, 554] "İnorganiklerin katı faz ekstraksiyonu için Özel iyon damgalı polimer" yorumunu yaptılar; çeşitli oluşum için belirlenen faktörler, daha yüksek özgüllük ve afinite, bağlama sitelerinin tanıma özellikleri, çoklu site etkileşimleri fonksiyonel monomerler ile muhtemel bağlanma bölgeleri, polimerin bağlanma gücü yanı sıra tanımadaki aslına uygunluk, etkileşim sitelerinin sayısı

ve türü, şablon şekli ve monomer-şablon sertliği ilgili incelemelerde bulundular. Böylece, sitedeki ve yeniden bağlama üzerine şablondaki değişiklikler site ve site şablonu arasında daha iyi uyumun konformasyonel olması nedeniyle daha az entropi kaybına yol açacaktır. Bu tanımda afiniteyi ve seçiciliği artıracaktır. Bunlar metal iyon şablonları katı bir şekilde polimerik matrislere gömülüdür ve farklı konfigürasyonlara sahip IIP'lerle sonuçlanabilir, polimerizasyona bağlı olarak parçacıklar boncuklar veya mikro küreler şeklinde elde edilir. Bu tür IIP'lerin uygulamaları arasında katı faz ekstraksiyonu, metal iyon sensörleri (seçiciler ve optrodlar) ve membranlar yer alır. İyon baskılı terimini içeren IIP, 1976'da başlatılmasına rağmen, son birkaç yıldır önemli ölçüde arttı. IIP'lerin sentetik yaklaşımlarında ve karakterizasyonu yeni varsayımsal ayrımlar, algılama ve hatta muhtemelen membran tabanlı teknolojiler için olanaklar sunar. Yepyeni bir çeşitlilik yüksek verimli adsorbanların, moleküler baskılı polimerlerin (MIP'ler), örnek yükleme kapasitesi yüksek, yüksek seçicilik, düşük fiyat ve basit hazırlık, geniş ön konsantrasyon ve yüksek verimli ayırma, iz analitlerinin doğal gibi çeşitli matrislerde tarım, gıda ürünleri ve çevresel numuneler için uygulanır [521]. MIP'ler şablon için son derece özel tanıma yeteneği ile moleküller (yapay reseptörler) sentetik polimerlerdir. En yaygın hazırlama yöntemi dahilinde, monomerler, bir çapraz bağlama ajanı kullanarak bir şablon ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler bir kompleks oluştururlar ve daha sonra birleştirilir. Şimdi bir günlük moleküler baskı kavramı, yaygın olarak en gelişmiş teknoloji olarak kabul edilmektedir. Farklı tanıma materyallerinin hazırlanması, seçici adsorpsiyon, araştırma ve geliştirme yapay reseptörler [522] özellikle ilgi çekici görünmektedir. Biyolojik analoglarına kıyasla, majör Antikor benzeri olmayan MIP'lerin avantajları moleküler seçicilik, fiziksel sağlamlığı içerir, yüksek sıcaklıklara ve basınçlara direnç, inertlik asitlere, bazlara ve organik çözücülere ve ayrıca düşük üretim maliyeti ve hazırlık kolaylığı [523] vardır. En çok MIP'leri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan teknik kovalent değil baskılama şeklidir [524]. Bu süreçte, karmaşık şablon ve fonksiyonel monomer, hidrojen bağı gibi kovalent olmayan etkileşimlerle, elektrostatik kuvvetler, van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşimler yerinde oluşturulur. MIP'nin sentezi nispeten basittir ve ucuz prosedürdür. MIP fonksiyonel monomerin, şablonun, çapraz bağlayıcının karıştırılması ve uygun bir çözücü içinde başlatıcı tarafından hazırlanmasıdır [525]. Kolay hazırlanmasını içeren bu yöntemin faydaları, şablonların hızlı bağlanması polimerlerden şablon-monomer kompleksinin çok kolay çıkarılmasıdır. MIP'ler hedef molekül aralığı çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ancak oluşumu maksimize etmek

için şablon ve monomerin kararsız kompleksinin spesifik olmayan bağlanma sitelerini en aza indirmek için polimerizasyon koşulları dikkatlice seçilmelidir [526, 527].

Moleküler olarak damgalanmış polimerler (MIP'ler), bir moleküler seviye şablonlama işlemi ile elde edilen, kişiye özel antikör taklitleridir [528-530]. Çevresindeki fonksiyonel ve çapraz bağlanan monomerleri kopolimerize ederek bir şablon molekül sentezlenir. Bu, işlevsel grupların boyutu, şekli ve konumu açısından şablon tamamlayıcı olan kararlı boşluklar içeren bir 3B polimer ağına yol açar. Böylece, polimer içine bir "moleküler hafıza" tanıtılır, özgülük ve yüksek afinite ile hedef analitlerin moleküler olarak tanınmasına ve bağlanmasına izin verir. İlk kez MIP'ler, Mosbach'ın grubunun sahte bir bağışıklık testleri [510], böylece antikör taklitlerinin [564] belirlenmesi için 1993 yılında ilaçların yapımında kullanıldı. Bu nedenle, MIP'ler bir süredir yaygın olarak geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Katı faz ekstraksiyonu [400, 532], sensörler [533, 534], sözde bağışıklık testleri [470, 471], ilaç dağıtımı [537, 538] ve son zamanlarda optik biyo-görüntüleme [539-541] sistemlerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, MIP'leri "antikörlere karşı yararlı bir genel alternatif" haline getirmeye yönelik birçok çabaya rağmen [531], hala pek ticarileştirilememiştir. Ana dezavantajları su ile uyumsuz olmaları, eksik şablonun çıkarılması ve bağlanma yerlerinin homojen olmamasıdır. Bu sorunların üstesinden gelmek için, yakın zamanda geliştirilen katı faz sentez yaklaşımı, şablonun katı destek olarak cam boncuklar (GBs) üzerinde kovalent olarak immobilize edilmesi, ümit verici bir çözüm olarak ortaya çıkmıştır [542, 543]. Bu konfigürasyon, üzerinde MIP-NP'lerin sentezlendiği şablonun yönlendirilmiş immobilizasyonuna izin verebilir [544-546]. MIP-NP'ler sentezlendiğinden ve saflaştırıldığından GB'ler hem bir reaktör hem de bir ayırma sütunu rolünü yerinde oynar. Uzakta polimerize olan reaksiyona girmemiş reaktiflerin ve nanopartiküllerin sentezi ve çıkarılmasından sonra hareketsizleştirilmiş şablon, homojen olarak yönlendirilmiş bağlanma bölgelerine sahip tek tip MIP-NP'ler ayrıştırılır. MIP-NP'ler, hidrofilik öncüler kullanılıyorsa suda çözünür ve daha çok polimerizasyon bir sulu karışımdır. Bu nedenle, bu nano MIP'ler monoklonal antikörlere yüksek afiniteli analog olarak düşünülebilir [545, 546].

Kurşun, en zehirli ağır metallere biridir. Modern toplumda yaygın olarak kimyasal bir malzeme olarak kullanılır. Ayrıca farklı ortamlarda fazlaca yayılır. Su ve besin zinciri boyunca birikir. Bu nedenle, baş ağrısı, öğrenme güçlüğü gibi canlı organizmalar, işitme sorunları, davranış sorunları ve beyin hasarları [547] gibi uzun süreli zararlı etkilere neden olabilir. Sulu çözeltilerden eser miktarda  $Pb^{2+}$ 'ı ayırma, belirleme ve çıkarma için

kullanılan birçok yaygın yöntem vardır. Çeşitli numune ön işlem teknikleriyle karşılaştırıldığında, katı faz ekstraksiyon uygulaması (SPE) [688] düşük maliyet, yüksek hassasiyet, hızlı analiz süresi ve düşük numune / reaktif tüketimi gibi birçok avantaj sunar. Bu nedenle, eser metal iyonlarının zenginleştirilmesi için yaygın olarak kullanılır. Birçok araştırmacı, sulu ortamdan stronsiyum, kadmiyum, kurşun, krom, bakır, uranyum, çinko, bakır ve nikel iyonları dâhil olmak üzere çok duvarlı karbon nanotüpler kullanarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna ve uzaklaştırılmasına odaklanmıştır. MWCNTS üstün adsorpsiyon potansiyeli sergilemesine rağmen sulu ortamdan ağır metal iyonlarının seçicilik ve duyarlılıkta sınırlı kalır. Bu yüzden MWCNTS'nin modifikasyonu, seçiciliğin ve ağırlığa karşı duyarlılığın artırılması için önemli bir yoldur. Metal iyonları, İBPler (IIP'ler), sulu çözeltilerden iyonların ayrılması, ön-konsantrasyon ve uzaklaştırılması için sorbentler olarak artan bir ilgi görmüştür. Bunun nedeni, yüksek seçicilik ve hassasiyetleri, daha düşük algılama limitleri, mekanik, sert kimyasal ortamlara karşı kararlılık, dayanıklılık ve kimyasal olmalarıdır. IIP'lerin iyonlar için daha yüksek seçici afinitesi, hedefin boyutundan ve koordinasyon geometrisi teorisinden kaynaklanır [581]. Son yıllarda, IBP yapıları  $Fe_3O_4$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  nanoparçacıkları ve mezogözenekli silika gibi farklı destekler üzerinde immobilize edilmiştir. Etkili bir destek, sabit ve geniş bir yüzey alanı sunmalıdır. Bu bağlamda, MWCNT'ler yüksek en-boy oranına, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığa, yüksek termal stabilite ve iletkenliğe ve IIP'ye aşılama için güçlü etkileşimlere sahip olmaları nedeniyle ideal destek malzemeleridir ve ayrıca asidik koşullar altında kararlıdır.

IBP'lerin sentezi için çökeltme [582], yığın [159], süspansiyon veya dağılım [449], dâhil olmak üzere çeşitli yöntemler vardır ve yüzey baskılama [160], polimerizasyon yöntemleri. Genel olarak, IIP'lerin sentezi üç adımı içerir: (1) kompleksleşme sıvı fazda metal iyonları olan uygun bir ligandın (2) çapraz bağlayıcı monomerler, yardımcı monomer ve başlatıcı varlığında polimerizasyon adımı ve (3) iyonların dışarı sızması, arkasında bağlanma siteleri bırakarak iyonlara göre boyut ve Şekil bakımından seçicidir.

Bir IBP sentezinde, anahtar adım metal iyonları ve ligand arasındaki etkileşime dayanır; bu nedenle, bir kompleks oluşturunca madde olarak ligandın seçimi ana adımdır. Ditizon (DTZ), kükürt ve azot içeren şelatlama bileşiği olarak iyi bilinmektedir. Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi için DTZ, son derece hassas ve seçici bir gösterge olarak gereken birçok özelliğe sahiptir [161]. Bu gösterge çok renkli kompleksler oluşturmak için ağır metal iyonları ile bağlanma göstergeyi tekrar oluşturmak için tersine

çevrilebilir çok sayıda tekrar. MWCNT'ler, çekirdek-kabuk yapısal IIP'lerinin imalatında destek ve çekirdek görevi görebilir. Hem yüzey iyonik baskılama teknolojisini hem de nanoteknolojiyi kullanarak IBP yapılarını hazırlama girişimleri, dış ince MWCNT'lerde sentezlenen IBP'nin bağlanma boşluklarının şablon iyonlar için etkin kapasiteye sahip olduğu gerçeğiyle sonuçlandı. Son birkaç yılda, manyetik malzemelere dayanan bir teknik giderek daha fazla ilgi görmüştür ve bağışıklık testleri, hedefli ilaç dağıtımı [162] ve çevre algılama [163] gibi çok çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [164]. Bu manyetik malzemenin ana avantajı, uygun bir strateji kullanarak, ek santrifüjleme olmadan, daha hızlı ve daha kolay harici bir manyetik alan ile ortamdan ayırmayı daha iyi hale getirir.

Ayrıca manyetik nanoparçacıkların geniş yüzey alanı ve benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle, manyetik İBPler artan bir ilgi görmüştür. Bu çalışmada,  $Pb^{2+}$  için seçici boşluklar içeren yeni bir IIP nanokompozitin sentezi, karakterizasyonu ve uygulaması araştırılmıştır. Bu sorbent, bir manyetik alan kullanılarak kolaylıkla ayrılabilen manyetik MWCNT'lerin yüksek yüzey alanına dayalı olarak hazırlanmıştır. Daha önce tartışıldığı gibi,  $Pb^{2+}$ 'nin absorpsiyonu, bu ikisinin avantajlarından dolayı DTZ ve MWCNT'lerin varlığında önemli ölçüde artacaktır. Ancak AM ve MBAM, IIP nanokompozit yapısını elde etmek ve ayrıca azot ve oksijen heteroatomlarına sahip olmaları nedeniyle sorbent ile  $Pb^{2+}$  arasında daha fazla etkileşim sağlamak için kullanıldı. Sentezlenmiş sorbentin kullanımı daha iyi bir  $Pb^{2+}$  tanıma, daha düşük tespit limiti, girişim yapan iyonlara karşı yüksek direnç ve bu alandaki önceki raporlara kıyasla maksimum kapasitedir.

İyon baskılama, polimer oluşturulduğunda bir şablonun çıkarılmasıyla elde edilen belirli bir boşluk hazırlayarak polimer üretme yöntemidir. Boşluk daha sonra kullanılan şablonla aynı veya benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip hedefi tanıyacaktır. İyon baskılama polimerinin seçiciliği, geometri ve koordinasyon sayısının yanı sıra yük ve iyon boyutuna bağlıdır [589-591]. İBP, diğerlerinin yanı sıra, düz zincirli bir polimer, kimyasal hareketsizleştirme, kimyasal yüzey ve yakalama [165, 166, 592] ile çift işlevli çapraz bağlama reaktifi ile polimer matrisinde çeşitli yaklaşımlara dayalı ligand bağlanması ile sentezlenebilir [166]. Bir iyon baskı teknolojisinde gerekli olan birkaç adım vardır. İlk olarak, belirli bir iyon, bir şablon oluşturmak için bir ligand ile bir kompleks oluşturur ve daha sonra oluşan kompleks, bir fonksiyonel monomer ile birleşir. Kompleks ve monomerin birleşiminden sonra bir polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu süreçte



kullanılacak bir başlatıcı ve bir çapraz bağlayıcı seçimi gereklidir. Son olarak, hedef iyon seçici olan bir boşluk oluşturmak için şablon çıkarılır [167].

Kadmiyum, esas olarak bir iyon baskı işleminde farklı polimerizasyon yöntemleriyle kullanılan bir metaldir. Genel olarak, metaller üzerine yapılan araştırmalarda bir yakalama yöntemi kullanılmaktadır [168-170]. Yöntem, 70 C° sıcaklıkta 24 saat su banyosu kullanılarak polimerizasyon sentezi ile yürütülür. Yöntemin gerektirdiği süre oldukça uzundur; bu nedenle, polimerizasyon sürecini kısaltmak için bir yöntem gereklidir. Zamanı azaltmanın bir yolu, mikrodalga adı verilen bir mikro dalga boyu kullanmaktır [171]. Son zamanlarda, mikrodalga ısıtma yaygın bir hale geldi ve ısıtma olarak kullanılan bir sentez yöntemidir. Mikrodalga ısıtmalı yöntem, normal ısıtmadan (geleneksel) farklı bir özelliğe sahiptir. Bu, molekülleri hedeflemek için dâhili olarak üretilen ve sürekli (aynı anda) süren ısıdan kaynaklanmaktadır. Konvansiyonel ısıtma yapılırken, konveksiyon veya kondüksiyonla üretilen ısı [172, 173]. Bu araştırmada, iyon baskısı, monomer olarak 4-vinil piridin ve çözücü olarak DMSO ile kuinaldik asit ile bir kompleks oluşturan kadmiyum iyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bir kompleks monomerin oluşumundan sonra, bir AIBN başlatıcısı ve bir EGDMA çapraz bağlayıcı ilave edildi ve bir mikrodalga kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirildi.

Moleküler baskı, üç boyutlu, çapraz bağlı bir polimer matris içinde özel olarak tasarlanmış reseptör bağlanma yerlerinin geliştirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Böylece Moleküler baskılı polimerler (MIP'ler) ligand ile üretilir. Biyolojik sistemlere benzer özel tanıma özellikleri ve katı faz ekstraksiyonu [564, 565], kiral bileşik izolasyonu [566-568], sensörler [569], kataliz gibi uygulamalar [318, 570-572] sentetik yardımcılardır [573, 574].

Kovalent olmayan etkileşimler kullanılarak hazırlanan moleküler baskılı polimerler söz konusu olduğunda, polimerde önemli bir adım sentez, şablon ve fonksiyonel monomer (ler) arasındaki kompleksin oluşumudur. Genellikle şablon ve monomerler arasındaki etkileşimler ne kadar güçlü olursa, o kadar kararlı olduğunu kabul edilir. Polimerizasyondan önceki konak-konuk kompleksi [460] ve sonuç olarak sonuçta daha iyi baskı verimliliği sağlayan polimerlerdir. Birçok teorik [575] ve deneysel çalışma [576-578] ön polimerizasyon komplekslerinin oluşum ve stabilitesine odaklandı. Ancak, MIP'lerin doğruluğu birçok faktörden etkilenebilir. Fonksiyonel monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların nispi reaktivitesi olarak, çözücüler, reaksiyon koşulları polimerizasyon aşaması vb. Bağlanma deneyleri, bilgi sağlayarak polimer performansını değerlendirmek

için kullanılabilir. Polimer kapasitesi, seçicilik, afinite, polimerizasyon sürecindeki fiziksel ve kimyasal olaylar vb. hakkında baskılı polimerlerin doku özelliklerini yansıtabilir. Polimerizasyon sürecinde fiziksel ve kimyasal olayların, MIP'lerin performansı, hem doku yapısı çalışması hem de bağlanma deneyleri değerlendirmeleri gereklidir. Luteolin, 3', 4', 5, 7-tetrahidroksiflavon, diğer yapısal analoglarla birlikte var olan yaygın bir flavonoiddir. Meyveler [579], sebzeler [580] dâhil olmak üzere birçok bitki türünde rutin, genistin vb. gibi flavonoidler ve şifalı otlar [581, 581]. Luteolin açısından zengin bitkiler, geleneksel Çin tıbbında çeşitli ilaçların tedavisinde kullanılmıştır. Hipertansiyon, enflamatuar bozukluklar ve kanser gibi hastalıklar. Birden fazla biyolojik etkiye sahip olmak anti-inflamasyon, anti-alerji ve antikanser olarak luteolin, biyokimyasal olarak bir antioksidan veya bir pro-oksidan olarak işlev görür. Ancak doğal kaynaklarda düşük konsantrasyonlarda luteolinin oluşması nedeniyle ve birlikte var olan flavonoidlerin yapısal benzerliği, moleküler tanıma kullanan yeni seçici malzemeler mekanizmalar, karmaşık örneklerden seçici izolasyonu sağlayabilir. Bu makale, baskı verimliliğini etkileyen faktörleri anlamının önemini ele almaktadır. MIP hazırlığı sırasında polimerizasyon aşaması. Şablon olarak bir polifenol flavonoid olan Luteolin seçilir. The polimerler, akrilamid (AA), 4-vinil piridin (4-VP) olmak üzere üç fonksiyonel monomer kullanılarak hazırlanmıştır ve sırasıyla 1-allylpiperazin (1-ALPP). THF porojen ve etilen glikol dimetiriklat (EGDMA) idi çapraz bağlayıcı gibiydi. Doku özellikleri, temel analiz ve N<sub>2</sub> gaz adsorpsiyonu / desorpsiyonu deneyler ile incelenmiştir. Doku özellikleri ile baskı verimliliği arasındaki korelasyon da bağlanma testleri ile değerlendirilmiştir.

Çinko baskılı polimerler, çinkoyu ayırmak için kullanılır. Çinko, yer kabuğunda en bol bulunan elementlerden biridir. Çinko birçok endüstriyel uygulamaya sahiptir; galvaniz demir, pirinç üretimi, çinko karbonat, çinko glukonat, çinko klorür, çinko piritiyonz ve çinko sülfür. Ayrıca bina yapımında bazı piller, çatı kaplamaları ve oluklar için negatif plaka olarak, otomobil endüstrisinde madeni para malzemesi olarak, basınçlı döküm olarak kullanılır. Ayrıca kozmetikte ve beyaz pigment üretiminde kullanılan çinko oksit [621]. Çinko, insan beslenmesinde önemli bir mineraldir. Çinko, insan metabolizması yollarının çoğunda yer alır ve genetik materyallerin üretiminde ve hücre bölünmesinde önemli bir rol oynar. Çinko, hayvansal veya bitkisel kaynaklı birçok gıda maddesinde bulunur. Çinko eksikliği dünyada yaklaşık iki milyar insanı etkilemekte ve birçok hastalığa neden olmaktadır. Ayrıca insan vücudundaki fazla çinko ataksi, letarji ve bakır eksikliğine yol açacaktır [155-158]. Ayrıca içme suyu, özellikle metal kaplarda saklandığında eser

miktarda  $Zn^{2+}$  iyonları içerir. Endüstriyel faaliyetler (madencilik, kömür, atık yakma ve çelik işleme gibi) ve toksik atık sahaları, yerel su kaynaklarının çinko kirliliğini sağlık sorunlarına neden olabilecek seviyelere yükseltebilir. Bu nedenle, karmaşık matristen  $Zn^{2+}$  iyonlarının çıkarılması çevre ve biyolojik bilim için çok önemlidir [155-158, 621, 626].

Karmaşık matriksli numunelerin analizi ve ekstraksiyonu, analitlerin önceden konsantrasyonunun yanı sıra matris girişimlerinden kaçınmak ve bunları aletli tespit için daha uygun bir forma dönüştürmek için özel dikkat gerektirir. Karmaşık numune analizi için en iyi çözüm, ilgili analitlerin özel olarak tasarlanmış tanıma alanlarına sahip sorbentler kullanılarak seçici ekstraksiyonudur.

Moleküler olarak damgalanmış polimerler (MIP'ler), çok seçici sorbentlerin sentezlenmesi için bu fırsatı sağlar. MIP'ler, şablon tamamlayıcı bağlanma bölgelerini kalıplamak için şablon moleküllerin varlığında hazırlanır [627, 628]. MIP'ler, bir şablon kompleksi ve fonksiyonel bir monomerin, porojenik bir çözücü ortamında bir çapraz bağlama maddesi ile kopolimerizasyonu yoluyla sentezlenebilir. Şablon moleküllerin süzülmesinden sonra, hedef bileşiklere tamamlanan boşlukla birlikte sert bir üç boyutlu ağ kalır. MIP'ler, yüksek seçicilik, kolay hazırlama ve düşük maliyet gibi birçok avantajı, onları çok karmaşık numunelerin numune hazırlama için bir sorbent olarak uygun bir aday haline getirmiştir.

Metal iyonları baskı işlemi için şablon olarak kullanılırsa, sonuçta ortaya çıkan baskılı ürünler, MIP'lere benzer özelliklere sahip metal iyonlarını tanıyan İBP'ler (IIP'ler) olarak bilinir [629-630]. İBP'ler seçicidir ve sentezlenmesi kolaydır. İBP'ler, katalitik uygulamalar [631], kromatografik sabit fazlar [632], membran ayırmaları [633] ve sensörler [634-636] gibi katı faz ekstraksiyonundan başka uygulamalar için kullanılmıştır. İBP'ler esas olarak karmaşık matrislerden [632, 637-646] eser metal kirleticilerin seçici SPE'si için kullanılır. Bu seçici ekstraksiyon ve temizleme, geleneksel sorbent ile mümkün değildir.

Daha önce, çinko iyonlarının iyon baskısı için aşağıdaki monomerler kullanılmıştır: stiren [642], metakrilik asit [638], 8-akrililoksikinolin [643], 4-vinilpiridin [639], 2-(dietilamino) etil metakrilat [638], 4-vinilpiridin [644]. Çinko iyonları ile seçici etkileşim için aşağıdaki kenetleme maddeleri kullanılırken: oksin [641], 3, 5, 7, 20, 40-pentahidroksiflavon [643], 2, 2'-bipiridil [639], 8-hidroksikinolin [637], 2, 2'-bipiridil [644]. Salisilik asit, metal iyonlarının ekstraksiyonu için iki işlevli bir kenetleme reaktifi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [647-650]. Salisilat yapısının şelatlama özelliği,

hem sert hem de ara katyonlarla reaksiyona girebilen karboksil veya karbonil grubuna göre orto pozisyonunda bir OH grubunun varlığından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca salisilat kısmı polimerik reçinelerin yapısında şelatlama reaktifi olarak kullanılmış ve metal iyon ekstraksiyonu için kullanılmıştır [651-652]. Ayrıca salisilik asit, nanopartiküllerin yeni bir adsorban olarak işlevselleştirilmesi için kullanılmış ve  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cr}^{3+}$  iyonları gibi bazı ağır metal iyonlarının SPE'si için kullanılmıştır [653]. Şelatlama grubu olarak salisilat yapısına dayanan İBP'ler daha önce bildirilmemiştir.

Salisilik asit, bir Cu-IBP'nin hazırlanmasında kullanıldı, ancak bu çalışmada, kompleksasyon için sadece bir salisilik asit karboksil grubu mevcutken, ana kenetleme maddesi 4- (2-Piridilazo) resorsinol idi [654]. Başka bir benzer çalışma, ilaç verme amaçlı bakır salisilat bazlı MIP'lerin hazırlanmasıydı, "bakır salisilat" şablon moleküldü. Bu çalışmada, salisilik akrilat bazlı yeni bir  $\text{Zn}^{2+}$ -ion baskılı polimer sentezlendi ve sulu çözeltiden  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarının seçici ekstraksiyonu ve ön konsantrasyonu için uygulandı. Şelatlayıcı bir ligand olarak salisilik akrilat sentezlendi, karakterize edildi ve  $\text{Zn}^{2+}$  ile kompleksleşmesi incelendi.  $\text{Zn}^{2+}$ -salisilik akrilat kompleks monomeri sentezlendi ve ardından sırasıyla bir çapraz bağlama maddesi ve başlatıcı olarak etilen glikol dimetakrilat ve AIBN ile polimerize edildi. Ortaya çıkan ürün (EGDMA salisil akrilat /  $\text{Zn}^{2+}$ ) başarıyla karakterize edildi. Şablon  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarını polimerik ağlardan çıkardıktan sonra,  $\text{Zn}^{2+}$  İBP'ler elde edildi.

#### 1.4. Salisilik Akrilat Sentezi

100 mL'lik iki boyunlu yuvarlak Dipli bir şişe salisilaldehit (8 mmol), THF (12 mL), trietilamin (9.6 mmol) ile yüklendi. Şişe, sürekli olarak nitrojen gazı ile temizlendi ve reaksiyon karışımı, bir buz-su banyosunda ( $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) soğutuldu. Daha sonra bir miktar 9.6 mmol akriloyl klorür (1.5 mL THF içinde seyreltilmiş) buzlu su banyosunda sürekli karıştırılarak 20 dakika boyunca damla damla ilave edildi.

Daha sonra reaksiyon karışımının oda sıcaklığına ulaşmasına izin verildi. Bir saat sonra reaksiyon tamamlandı ve yan ürün olan Kuaterner amonyum tuzu süzüldü. Saflaştırma amacıyla elde edilen ürün 5 mL diklorometan içerisinde çözündürüldü ve karışıma 5 mL seyreltilmiş asetik asit ilave edildi. Organik faz ayrıldı ve işlem üç kez tekrarlandı. Çözücü, vakumla buharlaştırıldı ve tortu, dietil eter ve petrol eter içerisinde



Yüksek seviyeli atık (HLW), nükleer santrallerden kaynaklanan ana radyoaktif atıktır. Kullanılmış nükleer yakıtın işlenmesi ve geri kazanılması ile ilişkili [96] birçok ülkede alanlar çok sayıda olay ve insan faaliyeti, şiddetli radyoaktif kirlenmeye neden olmuştur. Bunlar, örneğin, yönetim için mantıksız önlemleri içerir ve nükleer atıkların bertarafı, radyoaktif atıkların kazara veya kasıtlı olarak çevre, beklenmedik nükleer sızıntı kazaları, nükleer silah testleridir. Şu anda, bunlar, kontaminasyonlar insan sağlığı ve çevre için ciddi bir tehlike oluşturur [655]

HLW'de özellikle endişe verici bir kirletici, konsantrasyonu stronsiyum-90'dır ( $^{90}\text{Sr}$ ). Besin zinciri arttıkça zenginleşiyor. Ek olarak,  $^{90}\text{Sr}$  çok uzun bir yarı ömre (28 yaş) sahiptir ve sonuç olarak radyoaktivitesini çok yavaş kaybeder. Stronsiyum-90, insan vücudundaki kalsiyum, dolayısıyla lösemi ve diğer hastalıkların olasılığında bir artışa yol açar. Sonuç olarak,  $^{90}\text{Sr}$  sağlık için büyük bir endişedir su ve çevreye atıklar girmeden önce radyoaktif atıklar uzaklaştırmalıdır. Bununla birlikte, doğal sudaki  $^{90}\text{Sr}$  konsantrasyonu çok düşüktür ve genellikle sadece birkaç  $\mu\text{g/L}$  tutarındadır.

Bu nedenle, oldukça hassas bu kadar düşük seviyelerin doğrudan belirlenmesi için teknikler gereklidir. Başarmak için doğru ve hassas sonuçlar, ayırma ve ön konsantrasyon süreçleri genellikle numune analizinden önce gereklidir. Yakın zamana kadar,  $^{90}\text{Sr}$ 'nin ayrılması esas olarak . Silikatlar, oksitler ve demir oksit gibi partiküller mineral fazlara adsorpsiyon yoluyla sağlanıyordu [200-202]. Bununla birlikte, metal iyonları için birçok ayırma ve ön konsantrasyon prosedürü esas olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) dahil olmak üzere birlikte çöktürme [204] ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) [666-669] şu anda önerilmiştir [203]. Bu yöntemlerden SPE, çok sayıda ayırma ve ön konsantrasyon sunduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Basitlik, esnek katı faz seçimi, daha yüksek ön konsantrasyon faktörleri gibi avantajlar, daha düşük organik çözücü tüketimi, daha yüksek tutma kapasitesi, düşük maliyet ve ekstraksiyon süresi, otomasyon kolaylığı vb. Bugüne kadar birçok madde sentezlenmiş ve SPE olarak kullanılmıştır. İnorganik bazlı malzemeler (silika jel, alümina, magnezya ve diğer oksit gibi adsorbanlar türler) [591], organik bazlı malzemeler (doğal polimerler, sentetik polimerler, İBP'ler) [671], inorganik-organik hibrit malzemeler (C18-silika) vb [672, 673]. İlk İBP'in (IIP) hazırlanması 1970'lerin ortalarında bildirildi. Yakın zamanda, Prasada Rao ve meslektaşları [35, 631] özel uygulamaları inorganik metal iyonları farklı IIP'ler ve bunların seçici tanıma ve katı faz ekstraksiyonundaki.

Geçtiğimiz birkaç yıl boyunca, IIP'ler, seçici adsorbanların hazırlanması [674-677]. İBPlar, moleküler baskılı polimerlere (MIP'ler) benzer, ancak tüm bunları korurken, baskıdan sonra inorganik metal iyonlarını tanıma yeteneğine sahiptirler. İyon baskı işlemlerinde, metal iyonları uygun olan bir şablon olarak kullanılır. Kompleks oluşturuca ligandlar fonksiyonel monomerler olarak kullanılmaktadır. Şablon iyonlarını çıkardıktan sonra, elde edilen polimer matrisler, diğerlerinden şablon iyonlarını seçici olarak tanıyabilir.

Metal iyonlarının koordinasyon geometrileri, yükleri ve boyutları nedeniyle İz veya ultra iz elementler veya bunların birlikte var olan diğer iyonlardan veya karmaşık matrislerden ayrılması bir numunedeki bileşenler IIP'lerin özellikle umut verici bir uygulaması, SPE ayırma ve ön konsantrasyondadır. Sonuç olarak, iyon baskı teknolojisinin uygulanmasını için alan katı faz ekstraksiyonu için İBPlerin (IIP'ler - SPE) kullanımı gelişen bir harekettir.

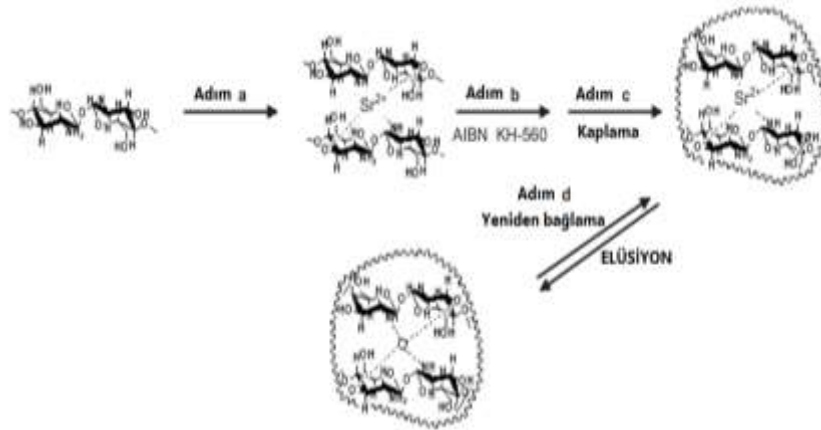
Ancak, esas olarak, böyle polimerler, yüksek bir afiniteye ve seçiciliğe sahiptir, ancak hedef moleküller veya iyonlar için zayıf bir site erişilebilirliğine sahiptir. Bu soruna umut vaat eden bir çözüm, yüzey moleküler baskı polimerlerin geliştirilmesidir yüzey [630] moleküler baskı adı verilen yeni bir baskı tekniği önerilmiştir. Daha önemli moleküler türlerden biri haline gelen polimerizasyon baskı teknolojisi. Geleneksel baskı polimerleriyle karşılaştırıldığında, yüzey moleküler baskılı polimerler, daha yüksek seçicilik, daha erişilebilir siteler ve hızlı kütle dâhil olmak üzere birçok avantaj gösterir, transfer ve yeniden bağlanma kinetiği [678, 679, 219]

Bu çalışmada, yeni bir  $\text{Sr}^{2+}$  iyon baskılı amino ve hidro-fonksiyonelleştirilmiş potasyum tetratitanate whisker (PTW) adsorban, yüzey moleküler baskı teknikleri kullanılarak sentezlendi. Ek olarak, bir  $\text{Sr}^{2+}$  iyon baskılı adsorban [ $\text{S}^{2+}$ -IIP] kullanan yeni bir yöntem iz stronsiyum iyonlarını gerçek çözelti örneklerinde önceden konsantre etmek ve ayırmaktan önce ICP-AES ile belirlemeyi geliştir. Bu adsorbanın adsorpsiyon parti prosedürleri kullanılarak araştırılmıştır.  $\text{Sr}^{2+}$  İBPlere Adsorpsiyon kinetik ve izoterm davranışları, termodinamik ve  $\text{Sr}^{2+}$  iyon mekanizmasını kurma girişiminde özel seçicilikler de incelenmiştir.

#### 1.4.4. Adsorbanların Hazırlanması

Potasyum tetratitanat yüzeyleri, 3 mol/L nitrik asit ile işlenerek aktive edildi. Oda sıcaklığında 24 saat asit, daha sonra iki kez damıtılmış deiyonize su ile pH nötr olacak şekilde yıkandı ve daha fazla kullanım için kurutuldu. Baskılı polimer adsorbanlar, aşağıdaki (Şekilde 5) sentezlendi: Böylece, kitosan (2.5 g) ilk olarak 100 ml sürekli karıştırma altında 0.2 mol/L asetik asit ve 0.7607 g  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  karıştırıldı. Elde edilen çözelti mekanik olarak 1 saat karıştırıldı, ardından 25 ml KH-560 ve 200 mg AIBN eklendi, karışım sürekli olarak 4 saat boyunca karıştırıldı ve sistem, son olarak tamamen için 20 dakika boyunca ultrasonik radyasyona tabi tutuldu ve yukarıdaki içeriğe 20, 8 g aktif PTW eklendi.

Polimer üzerine yüksek bir taşıyıcı yüklemesi sağlamak için iyice karıştırıldı 60 °C'de 48 saat kurutulduktan sonra ürün öğütüldü ve elde edilen malzeme elenerek 100-200 nm boyutunda elde edildi. Bu şekilde hazırlanan mikro boncuklar, şablonu çıkarmak için oda sıcaklığında 3 mol/L  $\text{HNO}_3$  ile muamele edildi ve 48 saat manyetik karıştırıcı olarak karıştırıldı. Nihai ürün filtrelendi, pH'ı nötr olana kadar iki kez damıtılmış su ile yıkandı ve 80 °C'de vakum altında kurutuldu. Karşılaştırma amacıyla, baskısız polimer adsorban (NIP) da aynı şekilde  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eklemeyen hazırlandı.



Şekil 5. İBP adsorbanlar sentezlenmesi



#### 1.4.5. Statik Adsorpsiyon Testi

Standart veya örnek solüsyonun  $\text{Sr}^{2+}$  iyonlarını içeren kısımları bir seri 50 ml karşılaştırma tüpüne ve 0.1 mol /L HCl ilavesiyle ayarlandı pH değeri ve 0.1 mol /L NaOH aktarıldı. Daha sonra, her bir tüpe 150 mg IBP adsorbanı ilave edildi ve elde edilen karışımlar 20 dakika kuvvetlice çalkalandı. Karışımların 4 saat daha beklemesine izin verdikten sonra, süpernatant sıvı çıkarıldı ve 15 dakika 3000 rpm'de santrifüjlendi. Son olarak, çözeltideki metal iyonlarının %'si konsantrasyon doğrudan ICP-AES yöntemleriyle belirlendi [681].

#### 1.4.6. Seçicilik Deneyleri

$\text{Sr}^{2+}$ -IBP'lerin  $\text{Sr}^{2+}$  iyonlarına karşı spesifik bir seçicilik sergilediğini göstermek için, diğer metal iyonlarını rekabetçi iyonlar olarak kullanarak deneyler yapılmıştır. Böylece uygun 100 g  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  içeren sulu çözeltilere  $\text{Sr}^{2+}$ -IBP'lerin miktarları eklenmiş, sırasıyla  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Ce}^{3+}$  iyonları ve elde edilen karışımların pH değerleri 1.0 ideal değerine ayarlanmıştır [681].

#### 1.4.7. Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon kapasitesi (Q), ekstraksiyon verimliliği (% E), dağıtım oranı ( $K_d$ ), seçicilik katsayı (k) ve bağıl seçicilik katsayısı ( $k'$ ) aşağıdaki denklemlerle hesaplandı: [681]

$$Q = \frac{c_0 - c_e}{w} \quad (1)$$

$$\% E = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \quad (2)$$

$$K_d = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} \times \frac{V}{w} \quad (3)$$

$$k = \frac{K_d(Sr)}{K_d(M)} \quad (4)$$

$$k' = \frac{k(IIPs)}{k(NIPS)} \quad (5)$$

Q, adsorpsiyon kapasitesini (mg /g),  $C_0$  (mg /L) ve  $C_e$  (mg /l), ilk ve son  $Sr^{2+}$ 'nin dengelenmiş metal iyon konsantrasyonu; W (g) kullanılan IIP veya NIP kütlesidir; V (L) metal iyon çözeltisinin hacmidir.  $K_d$  (ml / g), Sr (II) ve diğer rekabetçi metal iyonlarının dağılım katsayısıdır. k, seçicilik katsayısı,  $k'$ , göreceli seçicilik katsayısı ve k (IIPs) ve k (NIPs), NIP'ler ve  $Sr^{2+}$ -IIP'lerin sırasıyla seçicilik katsayılarını temsil eder [681].

MIP, katı faz ekstraksiyonu (SPE) için sentetik polimer olarak [58] glibenklamidin kalıntılarını tanımda, yeni yeni özel bir destek olarak kullanılabilir. Ayırma, şablon ve polimer arasındaki etkileşimlere bağlıdır, MIP, 4-vinilpiridin monomer, etilen-metakrilat çapraz bağlayıcı, 2, 2'-azobis-2-metilpropiyonitril başlatıcı, dimetil formamid ve porojen olarak kullanılarak hazırlandı. Asetonitril yeniden bağlayıcı çözücü olarak kullanılır, bu çözücü, glibenklamit şablonunun iyi tanınmasını sağlar. Bu polimerin glibenklamid eser seviyelerinin ve %87 ulaşabilecek seviyede belirlenmesi için kullanılabilirliği bulundu. Ayrıca, sentezlenen MIP'in glibenklamide diğer bileşiklerden glimepiride ve metformin olarak daha yüksek seçicilik gösterdi. Sentezlenen MIP sonra glibenklamid miktarının belirlenmesine izin veren hedef kirletici maddenin doğrudan belirlenmesi 0, 016 mg L<sup>-1</sup> kadar düşük bir konsantrasyonda bir zenginleştirme adımı ile etkinleştirildi. Kombinasyon yüksek performanslı sıvı kromatografi MIP-SPE ile kalite için temizleme işlemi sırasında ilaçların kontrolü kuru ilaç formlarının üretiminde başarıyla kullanılabilir. Monomer (ler), çapraz bağlayıcı ve porojenden sentezlenmiştir. Etkileşimler kovalent veya kovalent olmayan bağ içerebilir[22, 682]. Sonuç olarak, bu polimerik malzemeler ve seçici yalnızca şablon molekülleri bağlar. Bu nedenle, kimyasal türlerin seçimi MIP'yi sentezlemek için kullanılır, çünkü bu bileşikler polimerlerin morfolojisi, fizikokimyasal özellikleri ve performansı üzerindeki etkisi önemli malzemelerdir [316, 319]. Sentezlenen yeni MIP glibenklamid için katı faz desteği olarak kullanıldı. Ayrıca, seçiciliği ve yeniden bağlama denge deneyleri ve glibenklamid-MIP, ilaç endüstrisi temizleme işleminin seviyesi değerlendirildi.

#### 1.4.8. Moleküler Baskılı Polimerin Hazırlanması

MIP'yi hazırlamak için kovalent olmayan bir moleküler baskı ve baskısız polimer yaklaşımı izlendi (NIP). Glibenklamidin ön polimerizasyon karışımı (Şablon) (25 mg, 0.0506 mmol) DMF (3 ml) içinde çözüldü. 4-VP (monomer) (4 mmol, 453  $\mu$ L) önceden hazırlanmış bir çözeltiye eklendi. Ortam sıcaklığında 5 dakika karıştırıldı. Buna EDMA eklendi (5 mmol, 970  $\mu$ L) ve karışım 5 dakika karıştırıldı. Daha sonra AIBN (10 mg) eklendi ve 10 dakika daha karışım karıştırıldı. Azot ile 5 dakika degaz edildi, 60 °C'de 24 saatlik termopolimerizasyondan sonra, elde edilen sert polimer elde edildi. Daha sonra, sert polimer bir havanda öğütüldü ve ince parçacıklar (30-40  $\mu$ m) elde etmek için 50 mm'lik bir elek kullanarak elendi. Optik mikroskopi ile tanecik boyutu ölçüldü. Polimer yıkama ve kartuş hazırlamada polimer matris içinde bağlı kalıbı çıkarmak için, elde edilen toz, 30 dakika bir metanol ve asetik asit karışımı (90: 10, V / V) ile yıkandı. Yıkamada daha fazla glibenklamid tespit edilemeyene kadar işlem tekrarlandı. Partiküller daha sonra metanol, asetik asit ve su ile yıkanarak tortu uzaklaştırıldı, ardından fırında kurutuldu. Ayrıca paralel olarak, damgalanmamış bir kontrol polimeri, şablon yokluğunda, yukarıda açıklanan prosedürün aynısı izlenerek sentezlendi. Yıkama aşamasından sonra, iki kartuş (MIP ve NIP) tanıtılarak hazırlandı. Her kartuş kullanmadan önce, asetonitril ve su (6:4, V / V) geçirildi, yükleme aşamasında kullanılan kartuş aynı çözücü ile işlenerek etkinleştirildi. Yükleme aşamasında, 100 mg toz, sabitlenmiş 10 mL polipropilen şırıngaya 2 mL glibenklamid çözeltisi (50 mg L<sup>-1</sup>). Son olarak, glibenklamid yıkama aşamasında 1 ml asetonitril ve 1 ml metanol ile ayrıştırıldı.

##### 1.4.8.1. Toplu Yeniden Bağlama Çalışmaları ve Adsorpsiyon İzotermi

Toplu yeniden bağlama çalışmaları için, 50 mg kuru MIP ve NIP parçacıkları bir 100 mL Erlenmeyer şişesi ve 50 mL glibenklamid solüsyonu ile 24 saat inkübe edildi (100 mg L<sup>-1</sup>). Asetonitril, metanol, tetrahidrofuran içeren farklı çözücü karışımları veya bir asetonitril ve su karışımı test edildi. Kuluçka döneminden sonra, süpernatant çıkarıldı, süzüldü ve ölçmek için HPLC ile analiz edildi. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları için, bir erlenmeyer şişesine 50 mg polimer yerleştirildi. 50 mL glibenklamid (10-300 mg L<sup>-1</sup>) içeren asetonitril / su (6: 4, V / V) çözelti, oda sıcaklığında 150 rpm hızda 24 saat çalkalandı. Dengelemenin ardından, tüm numuneler 0.45  $\mu$ m'lik bir filtreden süzülerek

analiz ayrıldı. Kalan glibenklamid konsantrasyonu, HPLC ile analiz edildi. Glibenklamid miktarı aşağıdaki farktan belirlenmiştir. Her parti testinin başlangıcındaki ve sonundaki konsantrasyonlar glibenklamid numunesi alma ve ekipman yüzeyinin test edilmesi Swab örnekleme tekniği kullanılmış ve alanlar bir girişimde dikkatle tüm ekipman yüzey alanını kaplamak için seçilmiştir.

Ekipman üzerindeki konumlar farmakope kılavuzlarına göre seçilmiştir [320]. Önce analiz, 10 mL durulama çözeltisi, koşullandırılmış MIP kartuşuna yüklendi. 10 mL durulama suyunda bulunan glibenklamit miktarı, MIP kartuşu tarafından seçici olarak tutulmuştur. 1 ml asetonitril ile bir yıkama adımından sonra, 1 ml metanol ile glibenklamit geri kazanıldı. Son yıllarda, kaynaklar, su kıtlığı krizini çözmenin yollarını araştıran araştırmacılar daha fazla zaman ayırdılar [321].

Bunlardan bazıları çalışmalar atık suyun geri dönüştürülmesine ve yeniden kullanılmasıdır [322]. Atık suyu arıtmak ve geri dönüştürmek için dünya çapında çoğu ülkede atık su arıtma tesisleri kurulmuştur. Ancak bitkilerden çıkan atık sular genellikle aşırı derecede zehirli ve ağır çevreye zararlı metal iyonları içerirler [323]. Tarım, sulama gibi insan faaliyetleri, sanayileşme, kentleşme ve teknolojik faaliyetler genellikle su ortamı için ciddi sağlık tehlikesi oluşturan çevreye yüksek seviyelerde (toksik) ağır metal iyonları salgılar [325]. Genellikle, bu toksik iyonlar çevre koşulları altında kararlıdır. Biyolojik olarak parçalanamazlar ve dolayısıyla zamanla birikirler [328]. Bu iyonlardan bazıları yaşam için gerekli olmasına rağmen, yüksek konsantrasyonlarda bulunması genellikle ciddi çevreye sağlık sorunlarına neden olur [683]. Bu nedenle, miktarın seviyesi önemlidir. Ortamdaki metal iyonları uluslararası izleme organlarının belirlediği seviyeler kabul edilebilir düzeyde kalır [329]. Araştırmacılar ağır metal iyonlarını atık sudan uzaklaştırmak için birçok yöntem ve teknik kullanılmıştır. Örneğin, membran destekli sıvı ekstraksiyonu (ERKEK) [330], sıvı-sıvı çıkarma [167, 331, 630], membran filtrasyon [323]; iyon değişimi [331], biyosorbentler [684] toksik ağır metalleri atık sudan iyonlar, çıkarmak için kullanılmıştır. Bu yöntemlerin sahip olduğu kadar mükemmel olduğu kanıtlanmıştır. Reaktifler ve ekipman, zaman tüketimi, yüksek enerji tüketim ve seçicilik yüksek maliyeti gibi bazı sınırlamaları vardır [332, 333]. Arayışında mevcut olanlarla karşılaşılan atık su oluşturduğu zorlukları ele almak toksik ağır metalleri uzaklaştırmak için sıklıkla kullanılan yöntemler/teknikler iyonlar, yeni teknolojinin gelişimi olduğu kanıtlanmış moleküler baskı teknolojisi seçici, zaman açısından verimli, düşük maliyetli, daha az/hiç enerji tüketimi önerilmemektedir. Baskılı polimerler iyon(lar) hedef için yüksek ve

spesifik afinite sergilemektedir [333] nano gözeneklidirler, Baskılı iyonu (şablon iyonu) çıkardıktan sonra özellikle boyut, Şekil bakımından. İBP (IIP) ile sudan ve atıklardan bir seferde  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının eşzamanlı ve seçici olarak çıkarılması için tek iyon Ni-Cu iyon çıkarıldığını gösteren baskılı polimer sentezlendiği çalışmalar çok olmuştur.

Moleküler baskı, son derece spesifik reseptör bölgelerine sahip materyalleri hedef moleküllere doğru sentezlememizi sağlayan, gelişmekte olan bir teknolojidir. Moleküler olarak damgalanmış polimerler (MIP'ler), belirli hedef bileşiği yüksek özgülükle bağlayabilen yüksek oranda çapraz bağlı bir polimer sınıfıdır. Polimerler, şablon olarak hedef molekülün varlığında hazırlanır [334]. Bu prosedür, monomerler ve imprint molekülleri arasında tersine çevrilebilir kovalent bağlanma veya kovalent olmayan etkileşimler yoluyla gerçekleştirilebilir [335]. Şablonun çıkarılmasından sonra, polimer kullanılabilir. Baskı molekülü veya yapısal olarak ilgili bileşikler için seçici bir bağlama ortamı olarak [336]. Literatürde, polipirrol [337] ve o-fenilendiamin ile bir anilin kopolimeri dâhil olmak üzere, moleküler baskıyı temel alan çeşitli elektrosentezlenmiş polimer türleri bildirilmiştir [338].

Moleküler baskı tekniği, ilaçlar, herbisitler, karbonhidratlar, amino asitler ve diğer biyolojik ve çevresel açıdan önemli moleküller gibi geniş bir hedef molekül yelpazesine uygulanmasıdır [339, 341-348], [685, 686] Algılama uygulamaları, iletkenlik, [339] amperometri, [341], [342, 343] voltametri kuvars mikro terazisi, [344-346] yüzey plazmon rezonansı [347, 685] ve alan etkili cihazlar dâhil olmak üzere transdüksiyon mekanizmalarını kullanmaktadır [348, 686]. Yttriumun amedikal olarak yaşamsal izotopu olan Yttrium-90, bu saf Hedefe yönelik tedavide yaygın ve etkili bir Şekilde kullanılan parçacık yayan  $\beta^-$  radyonüklidir.

$$T_{1/2} = 64, 1 \text{ saat}, E_{\beta(\text{maks.})} = 2.28\text{MeV} \quad (6)$$

Ulusal Kanseri Enstitüsü tarafından kanser tedavisinde kullanım için değerlendirilen ilk üç radyoaktif izotoptan biridir [349]. Yüksek enerjili  $\beta^-$  parçacıklar  $^{90}\text{Y}$ 'nin radyo-sinovektomide büyük eklemlerin ve ayrıca katı tümörlerin tedavisi için etkin bir Şekilde kullanılabilir. Bu nedenle, çeşitli radyofarmasötikler partiküller [350-354] monoklonal antikorlar [427], [356-359] peptitler üzerinde [360, 362, 363, 377] ve etilendiamin gibi fosfonatlar  $^{90}\text{Y}$  ile etiketlenmiş tetra fosfonik asit örneklerdir [388]. Bu radyonüklid aynı zamanda ilk FDA onaylı izotopta kullanılan izotoptur. Radyo farmasötik Zevalin ( $^{90}\text{Y}$

etiketli rituximab). Zevalin, özellikle hücreye yönelik Hodgkin dışı lenfoma tedavisinde [349-354, 356-359, 377, 388, 436, 427, 360, 362, 363], elektrokimyasal yöntem [436, 583-585, 616, 689] tedavide kullanılır. İBP'lerin (IIP'ler) dâhil edilmesi katı faz ekstraksiyonu, çok popüler bir seçici ile sonuçlanmıştır. İyonik türlerin hızlı ayrılması için yaklaşımdır, [215, 281, 286, 290-293 376, 587, 593, 596-598, 600-602,]. Hazırlanması için çeşitli yöntemler kullanılmıştır, çökeltme [630], yığın [290, 588] ve süspansiyon (veya dağılım) gibi [294]. Başka bir yaklaşım yüzey moleküler imprinting methodology denilen ayrıca koordinasyonun damgalanmasını içeren yüzeyde veya içten ziyade yüzeye yakın grupların polimerik yapı geliştirilmiştir [296, 297]. IIP'ler kullanılarak hazırlanan bu yaklaşım, bazı zorlukların zayıf bağlanma gibi eski analoglarda gözlemlendi kapasite ve düşük bağlanma kinetiği [298] üstesinden gelir. Yüzey baskı atom transfer radikal polimerizasyonu yoluyla teknik (ATRP) de önerilmiştir [299-302]. Kondisyon ATRP'nin gerçekleştirildiği, tipik olana göre hafiftir herhangi bir ısıtma gerektirmeyen radikal polimerizasyon veya ultraviyole radyasyon ve ortaya çıkan polimer yüzeyler tek tiptir. Bu yaklaşımı yüksek yoğunluklu için kullanma fabrikasyon kaplama, substratı etkili bir şekilde kaplar. Ek olarak, tabakanın nano ölçekli kalınlığı bile kontrol edilebilir [303, 304]. Ayrıca, bazı benzersiz ATRP tekniğinin özellikleri, örneğin sağlanması hazırlanan yıldız kopolimerin merkezindeki kompleks oluşturu maddelerin yakınında çapraz bağlanabilen bileşenler, ortaya çıkan yapılar çok iyi çözünürlük ve çalışma gösterir. Yukarıda belirtilen avantajlar göz önüne alındığında, ATRP çok olabilecek baskı amaçları için uygun prosedür çok çeşitli analitik uygulamalarda kullanılır. Karmaşık matriksli numunelerin analizi ve ekstraksiyonu, analitlerin ön konsantrasyonunun yanı sıra matris girişimlerinden kaçınmak ve bunları aletli tespit için daha uygun bir forma dönüştürmek için özel dikkat gerektirir. Karmaşık numune analizi için en iyi çözüm, ilgili analitlerin özel olarak tasarlanmış tanıma alanlarına sahip sorbentler kullanılarak seçici ekstraksiyondur. Moleküler olarak damgalanmış polimerler (MIP'ler), çok seçici sorbentlerin sentezlenmesi için bu fırsatı sağlar. MIP'ler, şablon tamamlayıcı bağlanma bölgelerini kalıplamak için şablon moleküllerin varlığında hazırlanır [627, 628, 690]. MIP'ler, bir şablon kompleksi ve fonksiyonel bir monomerin, porojenik bir çözücü ortamında bir çapraz bağlama maddesi ile kopolimerizasyonu yoluyla sentezlenebilir. Şablon moleküllerin süzülmesinden sonra, hedef bileşiklere tamamlanan boşlukla birlikte sert bir üç boyutlu ağ kalır.

MIP'ler, yüksek seçicilik, kolay hazırlama ve düşük maliyet gibi birçok avantajı, onları çok karmaşık numunelerin numune hazırlama için bir sorbent olarak uygun bir aday

haline getirmiştir. Metal iyonları baskı işlemi için şablon olarak kullanılırsa, sonuçta ortaya çıkan baskılı ürünler, MIP'lere benzer özelliklere sahip metal iyonlarını tanıyan İBPler (IIP'ler) olarak bilinir [632, 629, 500, 630, 691].

İBP'ler seçicidir ve sentezlenmesi kolaydır. İBP'ler, katalitik uygulamalar [631], kromatografik sabit fazlar [692], membran ayırmaları [633] ve sensörler [634-636] gibi katı faz ekstraksiyonundan başka uygulamalar için kullanılmıştır. İBP'ler esas olarak karmaşık matrislerden [637, 638, 693] eser metal kirleticilerin seçici SPE'si için kullanılır. Bu seçici ekstraksiyon ve temizleme, geleneksel sorbent ile mümkün değildir.

Son yıllarda, moleküllerin tanınması için polimer ağlarının rasyonel tasarımına ilgi artmıştır. Uyarlanmış tanıma ve salım özellikleri sergileyen tasarlanmış yapay tanıma alanlarına sahip sentetik moleküler ağların hazırlanması, ilaç verme araştırmacılarının ilgisini çekmeye başladı. Baskı teknolojisi, terapötik ajanların sürekli salımı için kontrollü salımlı taşıyıcıların gelişmiş ilaç yüklemesinde ve yeni terapötik ve tanısal cihazlar için sağlam biyosensörlerde doğrudan etkiye sahiptir [617]. Dahası, MIPs stabilitesi, düşük hazırlık maliyeti ve geniş bir hedef molekül yelpazesine potansiyel uygulaması büyük ilgi çekmiştir [618, 619]. Bu projenin iki ana amacı, moleküler baskılı polimer partiküllerini sentezlemek ve karakterize etmektir. Sentez koşullarının elde edilen eşlerin özellikleri ve performansı üzerindeki etkisini doğrulamak için MIP'lerin çözelti içinde polimerizasyon ve ters süspansiyon gibi farklı tekniklerle sentezlenmesi amaçlanmıştır. Karakterizasyonda, şablon ve malzeme arasındaki afinite yoluyla moleküler tanıma olup olmadığı kontrol edilebilir.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Araştırmada Kullanılan Teknikler

Aşağıda kullanılan analiz teknikleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. kullanılan Analize Teknikleri

|   | Teknik İsmi                                                   | Kısaltma | Ölçülen Özellik                                                                                    |
|---|---------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Fourier Geçirgenlik Infrared                                  | FT-IR    | Fonksiyonel grup frekansları                                                                       |
| 2 | Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi<br>1H-NMR<br>13C-NMR | NMR      | Hidrojen atomları ile molekülün karakterizasyonu<br>Karbon atomları ile molekülün karakterizasyonu |
| 3 | Atomik absorpsiyon spektroskopisi                             | AAS      | Metal iyonu konsantrasyonu                                                                         |
| 4 | Termal Gravimetrik Analiz                                     | TGA      | T <sub>g</sub> , T <sub>m</sub> , erime ve bozunma sıcaklıkları-miktarları<br>ve kütle kayıpları   |
| 5 | Diferansiyel Taramalı Kalorimetresi                           | DSC      | T <sub>g</sub> , T <sub>m</sub> , T <sub>c</sub> sıcaklıkları                                      |
| 6 | Taramalı Elektron Mikroskopi                                  | SEM      | Tanecik boyutu, yüzey morfolojisi                                                                  |
| 7 | Zeta Sizer                                                    | ZS       | Tanecik boyutu ve dağılımı                                                                         |

#### 2.1.1. FT-IR Spektrofotometre

Mutlak sıfırın üzerindeki sıcaklıklarda, moleküllerdeki tüm atomlar birbirlerine göre sürekli titreşim halindedir. Birbirlerine Belirli bir titreşimin frekansı IR radyasyonunun frekansına eşit olduğunda, molekül üzerine yönlendirilen molekül radyasyonu absorplar. Her atom, üç kartezyen koordinat ekseninden (x, y, z) herhangi biri boyunca hareketlere karşılık gelen üç serbestlik derecesine sahiptir. n atomlu çok atomlu bir molekül 3n toplam serbestlik derecesine sahiptir. Bununla birlikte, tüm molekülün hareketi olan translasyonu tanımlamak için 3 serbestlik derecesi gereklidir. Uzayda ek olarak, 3 serbestlik derecesi tüm molekülün dönmesine karşılık gelir. Bu nedenle, kalan  $3n - 6$  serbestlik derecesi doğrudur, doğrusal olmayan için temel titreşimlerdir. Moleküller Lineer moleküller  $3n - 5$  temel titreşim moduna sahiptir, çünkü sadece 2 derece serbestlik, rotasyonu tanımlamak için yeterlidir.  $3n - 6$  veya  $3n - 5$  temel titreşim arasında (ayrıca normal titreşim modları olarak bilinir), dipol momentinde net bir değişiklik oluşturanlar bir IR aktivitesine neden



olabilir ve polarize edilebilirlik değişiklikleri verenler Raman aktivitesine yol açabilir. Doğal olarak, bazı titreşimler hem IR hem de Raman aktif olabilir [622]. Gözlenen absorpsiyon bantlarının toplam sayısı, genellikle temel titreşimlerin toplam sayısından farklıdır. Bazı modlar IR aktif olmadığı ve tek bir frekans kullanılabildiği için azaltılır, birden fazla hareket modunun oluşmasına neden olur. Tersine, ek bantlar, üst tonların (temel absorpsiyon frekanslarının tam katları), kombinasyonlarının ortaya çıkmasıyla üretilir. Temel frekanslar, temel frekansların farklılıkları, iki temel soğurma frekansının bağlantı etkileşimleri ve temel titreşimler ile aşırı tonlar veya kombinasyon bantları arasındaki bağlantı etkileşimleri (Fermi rezonansı). Tonlama, kombinasyon ve farkın yoğunlukları bantlar, temel bantlardan daha küçüktür. Böylece tüm faktörlerin kombinasyonu ve harmanlanması her bileşik için benzersiz bir IR spektrumu oluşturur. Moleküler titreşimlerin başlıca türleri esneme ve bükülmedir. Bu tip hareketler kızılötesi radyasyon emilir ve ilgili enerji dönüştürülür. Absorpsiyon, ayırık, nicelenmiş enerji seviyelerini içerir. Bununla birlikte, bireysel titreşim hareketine genellikle diğer dönme hareketleri eşlik eder. Bu kombinasyonlar yol açar orta IR bölgesinde yaygın olarak gözlenen ayırık çizgiler değil, absorpsiyon bantlarıdır [661].

**Genel Kullanımları:** Her tür organik ve birçok türde inorganik bileşiğin tanımlanması Organik malzemelerde fonksiyonel grupların belirlenmesi, Yüzeylerin moleküler bileşiminin belirlenmesi, Kromatografik atıkların tanımlanması, Karışımlardaki bileşiklerin kantitatif tayini, Tahribatsız yöntem, Moleküler konformasyon (yapısal izomerler) ve stereokimyanın (geometrik izomerler) belirlenmesi, Moleküler oryantasyonun belirlenmesidir (polimerler ve solüsyonlar)

### 2.1.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

$^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR sırasında, uygulanan bir manyetik alan, çeşitli enerji seviyelerinde farklı manyetik momentlere sahip çekirdekleri uyarır. Karakteristik bir radyo frekansı absorbe ettikten sonra, uyarılmış haldeki çekirdekler, enerjiyi çevreleyen ortama aktararak daha düşük enerji durumlarına geri döner. Enerji diğer atomlara veya çözücüye aktarıldığında, gevşeme sürecine "spin-kafes gevşemesi" denir. Enerji, aynı enerji seviyesinde komşu çekirdeklere aktarılırsa, süreç "spin-spin gevşemesi" olarak adlandırılır. Bu iki gevşeme süreci zaman sabitleri ile karakterize edilir. Sonuçta ortaya çıkan NMR

spektrumundan sorumlu olan dönüş-kafes gevşeme süresi (T1) ve dönüş-dönüş gevşeme süresidir (T2) [623].

NMR spektrumu, absorpsiyona karşı uygulanan radyo frekansının bir grafiğidir. Çekirdeklerin emdiği yer üzerindeki pozisyona kimyasal kayma denir. Kimyasal kayma, çekirdeğin etrafındaki elektron yoğunluğundan etkilenir. Bir çekirdek, yüksek bir elektron yoğunluğu ile çevriliyse, çekirdek, sinyalleri NMR spektrumunda yukarı kaydıran harici manyetik alandan korunur. Bir çekirdeğin etrafı elektronegatif bir atomla çevriliyse, çekirdeğin etrafındaki elektron yoğunluğunu ortadan kaldırır ve bir "deshielding" etkisine neden olur. Bu, bir NMR spektrumundaki sinyali "alt alan"a kaydırır. Komşu çekirdeklerin dönüşü, bir NMR spektrumunda görülen sinyalleri de etkiler ve "spin-spin eşleşmesi" olarak bilinen NMR sinyalinin bölünmesine neden olabilir. NMR spektrometreleri temel olarak dört ana bölümden oluşur. Miknatis son derece homojen kutup uçlarındaki manyetik alan, Çok kararlı bir radyo frekansı vericisi, Radyo frekansı alıcısı, Kaydedicidir (Monitör)

Bir NMR spektrumu aşağıdaki bilgileri verir: a) piklerin sayısı çekirdeğin farklı türlerini gösterir. b) Zirvenin konumu, çekirdek ve kimyasal ortam. c) Piklerin görelî alanları, her çekirdek tipinin nispi sayısı. d) Zirvedeki bozulma, birbirinden çekirdeklerin etkilendiğini gösterir. Kimyada NMR spektroskopisi uygulamaları, reaksiyonları izlemek, yapıları tanımlamak ve saflığı değerlendirmek için hem nitel hem de nicel analiz için yaygın olarak kullanılır. Polimer biliminde monomer oranı, moleküler ağırlık, taktiklik, dizileme, zincir uzunluğu ve dallanma analizleri yapmak ve uç grupları belirlemek için kullanılır [623].

### 2.1.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ( AAS ) ve atomik emisyon spektroskopisi (AES), gaz halindeki serbest atomlar tarafından optik radyasyonun (ışık) absorpsiyonunu kullanarak kimyasal elementlerin kantitatif belirlenmesi için spektroanalitik bir prosedürdür. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın serbest metalik iyonlar tarafından absorbe edilmesine dayanır. Analitik kimyada teknik, analiz edilecek bir numunedeki belirli bir elementin (analit) konsantrasyonunu belirlemek için kullanılır. AAS, çözeltideki 70'den fazla farklı elementi belirlemek için veya elektrotermal buharlaşma yoluyla

doğrudan katı numunelerde kullanılabilir ve farmakoloji, biyofizik, arkeoloji ve toksikoloji araştırmalarında kullanılır.

#### **2.1.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)**

Termogravimetrik Analiz (TGA) kanıtlanmış bir termal analiz yöntemidir. Termogravimetrik analiz veya termal gravimetrik analiz (TGA), bir numunenin kütlesinin sıcaklık değişikçe zamanla ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir. Bu ölçüm, faz geçişleri, absorpsiyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon gibi fiziksel olaylar hakkında bilgi sağlar, termal bozunma ve katı-gaz reaksiyonları dahil olmak üzere kimyasal fenomenler

#### **2.1.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetresi (DSC)**

Diferansiyel: ısı akışındaki farkın ölçülmesi örnek ve referans taraftan, Tarama: ortak çalışma modu çalışmaktır sıcaklık veya zaman taramaları, Kalorimetre: ısı veya ısı akışını ölçmek için kullanılan alet. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) termal analizin ana teknikleridir. DSC, dönüşümün belirlenmesi ve katı ve sıvıların entalpisinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak endotermik ve eksotermik geçişleri algılar. Bir numunenin ısı alımını izlemek ve izotermal bir deneyde serbest bırakmak için izole bir odaya konulduğu klasik kalorimetrenin aksine, diferansiyel tarama kalorimetresi dinamik bir prosedürdür. Tipik bir kalorimetre, bir numunenin çevredeki bir ortama yerleştiği izole bir odadır. Daha sonra numune kesin miktarda ısı ile ısıtılır. Numune ve çevresindeki ortam arasındaki sıcaklık farkı, numunenin ısı kapasitesini ve numunenin ısı salınımı ve tüketimi hakkında bilgi verir. Bunun yanı sıra, diferansiyel tarama tekniği aynı koşullara bakan bir örnek ve referans kullanır ve sinyalleri doğrudan birbirinden çıkarılır. DSC analizi, polimerler gibi çok çeşitli endüstrilerde birçok uygulamanın yanı sıra akademide temel araştırmalar için de kullanılır. Camsı geçiş sıcaklık tayini ve kimyasal reaksiyonların araştırılması, erime ve kristalleşme davranışı buna örnektir [624].

### 2.1.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için odaklanmış bir yüksek enerjili elektron ışını kullanır. Elektron-numune etkileşimlerinden gelen sinyaller, numuneyi oluşturan malzemelerin dış morfolojisi (dokusu), kimyasal bileşimi ve kristal yapısı ve oryantasyonu dâhil olmak üzere numune hakkında bilgi ortaya çıkarır. Çoğu uygulamada, veriler numunenin yüzeyinin seçilen bir alanı üzerinde toplanır ve bu özelliklerdeki uzamsal değişimleri görüntüleyen 2 Boyutlu bir görüntü oluşturulur. Genişliği yaklaşık 1 cm ile 5 mikron arasında değişen alanlar, geleneksel SEM teknikleri kullanılarak tarama modunda görüntülenebilir (20x'ten yaklaşık 30, 000X'e kadar büyütme, 50'ten 100 nm'ye kadar uzamsal aralık). SEM, numunedeki seçilen nokta konumlarını da analiz edebilir; bu yaklaşım özellikle kimyasal bileşimlerin (EDSK kullanılarak), kristal yapısının ve kristal yönelimlerinin (EBSD kullanılarak) kalitatif veya yarı kantitatif tayini için yararlıdır. Tüm SEM'lerin temel bileşenleri şunlardır: Elektron Kaynağı ("Silah"), Elektron Lensler, Örnek Aşama, Tüm ilgi sinyalleri için dedektörler, Görüntü / Veri çıkış aygıtları, Altyapı Gereksinimleri, Güç kaynağı, Vakum Sistemi, Soğutma sistemi, Titreşimsiz zemin, Ortam manyetik ve elektrik alanlarından arındırılmış oda KOBİ'lerde her zaman en az bir dedektör (genellikle ikincil bir elektron dedektörü) vardır ve çoğunda ek dedektörler vardır. Belirli bir cihazın özel yetenekleri, hangi dedektörlere barındırdığına kritik olarak bağlıdır [625]

### 2.1.7. Kullanılan Kimyasallar

- Metakriol klorür: Sigma-Aldrich A. G. ürünü olup herhangi bir işlemten geçirilmeden kullanıldı.
- Trietil amin: Merck A.G. ürünü olup herhangi bir işlemten geçirilmeden kullanıldı.
- Akrilik asit: Merck A.G. ürünü olup herhangi bir işlemten geçirilmeden kullanıldı.
- EDTA
- Trietil Amin
- PEG- 1500
- Sodyum bikarbonat

- Piridin
- Aseton
- Hidrokinon: Sigma-Aldrich A. G. ürünü olup herhangi bir işleminden geçirilmeden kullanıldı.
- Kloroform, Birpa Ltd. Şti. ürünü olup,  $\text{CaH}_2$  ile destillenerek kullanıldı.
- Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.
- Metanol, Birpa A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
- Sodyum persülfat: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
- Sodyum tiyosülfat pentahidrat: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
- Sodyum sülfat: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
- Tersiyer bütül hidroperoksit: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
- Dikloro etan: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
- Hidroklorik asit: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden seyreltilerek kullanıldı.
- Nitrik asit: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden seyreltilerek kullanıldı.
- Amonyak: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden seyreltilerek kullanıldı.
- Amonyum asetat: Merck A. G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
- Stok çözeltiler (1000 mg/L):  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Merck A. G. ürünü olup deneyler sırasında seyreltilerek kullanıldılar. Stok çözeltiler polietilen kaplarda saklanıldılar.

### **2.1.8. Kullanılan Cihazlar**

#### **2.1.8.1. Rotary Evaporatör**

Buchi marka R-210 model olup, çözücüyü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

#### **2.1.8.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı**

Junke & Kunkel IKA-MAG model ısıtıcıli magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanıldı.

#### **2.1.8.3. Vakumlu Etüv**

Nüve marka EV 018 model olup, etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre istenilen şartları sağlamak için uygundur. Elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmak için kullanıldı. Etüvün basıncını 1 mm Hg'ya düşürmek için S&C ürünü BS-5000-11 model bir vakum pompası kullanıldı.

#### **2.1.8.4. FT-IR Spektrofotometre**

IR spektrumlar ATR(Attenuated Total Reflectance) tekniği kullanılarak Perkin-Elmer frontier FT-IR Spektrum One model olup sentezlenen maddenin yapısının aydınlatılması için kullanıldı.

#### **2.1.8.5. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)**

NMR spektrumları JEOL ECZ500R (11.75 Tesla) marka, yüksek performanslı ultrashield TM 500 MH süper iletken mıknatıs NMR cihazı ile CDCL<sub>3</sub> çözücüsü kullanılarak alındı <sup>1</sup>H- NMR ve <sup>13</sup>C -NMR spektrofotometre sentez aşamasında yapı aydınlatılması amacıyla kullanıldı.

#### **2.1.8.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)**

Sentezlenen polimer üzerinde yapılan değişik pH'lardaki metal iyonlarının adsorplanması, zamana karşı doygunluk ve desorpsiyon işlemlerinin analizlerinde Perkin Elmer AA-660 IF model AAS cihazı kullanıldı.

#### **2.1.8.7. Çalkalayıcı**

J.P. Selecta Instrument (Spain) Limited ürünü, CTRA. NLL KM: 585.1 ABRERA BARCELONA SPAIN. SERIAL NO:0365498 Model. Değişik pH'lardaki metal iyonlarının adsorplanması, zamana karşı doygunluk ve desorpsiyon işlemlerinde kullanıldı.

#### **2.1.8.8. Termogravimetri (TGA)**

Sentezlenen polimerin termal analizleri Seiko marka, TG / DTA model cihaz kullanılarak yapıldı. Fizik bölümünde bulunan seiko ikiexstra 6300 TG/DT EXTRA termik analiz cihazı kullanılmıştır. Polimer örnekleri azot atmosferinde 10°C / dak hız ile 30°C sıcaklıktan 600°C sıcaklığa ısıtılıp hızlıca soğutuldu. Böylece polimerin termal bozunma eğrilerinden sıcaklık artışı ile ne kadar % kütle kaybı olduğu gözlemlendi. Referans olarak  $Al_2O_3$  kullanılarak her bir polimer numunesinde platin kapsül içersinde 5-20 mg arasında ve 20-800 °C aralığı taranarak yapıldı.

#### **2.1.8.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Kullanılan elektron mikroskobu Zeiss marka Evo LS 10 model olan elektron mikroskobu ile sentezlenen kopolimerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kullanıldı. Numuneler emitech marka altın kaplama unitesi kullanarak altın kaplandı. Elektron görüntüleri monitöre aktararak dijital ortamda kaydedildi. Adsorpsiyon çalışmaları için hazırlanan metal çözeltilerinin pH'larını ayarlamak için kullanılan pH metre, Hanna Instruments marka pH 211 model olup, HI 1131B elektrodu kullanıldı.

#### **2.1.8.10. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Kullanılan DSC, SETARAM marka DSC141 modelidir. Setsoft 2000 programı kullanılarak dakikada ısıtma oranı 5, 10 °C olarak Şekilde termal değerleri ölçüldü.

#### **2.1.8.11. Ultrasonik Banyo**

Kullanılan ultrasonik banyo ISOLAB marka, 3 L hacim, 120 w, kapak ve sepeti vardır. Sağlam ve tek parçadan oluşan vibrasyon tankı ve gövde paslanmaz çelikten üretilmiştir. Kesintisiz ve etkili ultrasonik dalga boyu tüm yüzeylerde hassas ve kesin temizliği garanti eder. LED panele sahip kontrol ünitesi sıcaklık ve zaman kontrolünü sağlar.

#### **2.1.8.12 Nano Partiküllerde Boyut Ölçüm Cihaz**

Kullanılan Nano Partiküllerde Boyut Ölçüm Cihazı MALVERN marka, ZEN3600 modeli ve atomik teknik tedarikçi firme.

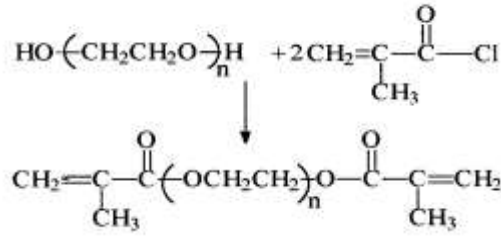
### **2.2. Poliakrilik Asit-ko-Petilen Glikol Dimethakrilat (PAA-ko-PEG DM) Esaslı Süperabsorbentin Sentezi**

#### **2.2.1. Polietilen Glikol Dimethakrilat'ın (PEG-1500-DM) Sentezi**

PEG-1500 DM sentezi Schlenk sisteminde literatüre uygun olarak yapıldı [154-158]. 0, 02mol (16 gram) PEG- 1500 polimeri 500 ml lik üç boyunlu balona ilave edildi ve balon schlenk sistemine takıldı. Balona 10 mL  $C_2H_4Cl_2$  ilave edilerek PEG- 1500 polimeri çözüldü. Soğutucu altında, azot gazı ile degaz işlemi yapılarak ortamdaki gazlar uzaklaştırıldı. 8.50 ml  $C_2H_4Cl_2$  çözülen 3-4 mg hidrokinon ve 0, 85 mL trietil amin balon içersine bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi ve karıştırıldı. 17.5 ml  $C_2H_4Cl_2$ 'de çözülmüş 5 ml piridin balona damlatma hunisiyle yavaş yavaş damlatıldı. 0.0847 mol (8.5 ml) metakriolklorür ilave edildikten sonra, reaksiyon 24 saat azot atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak tuz-buz banyosunda karıştırma işlemi sürdürüldü. Bu sürenin sonunda elde edilen reaksiyon karışım bir gece buzdolabında

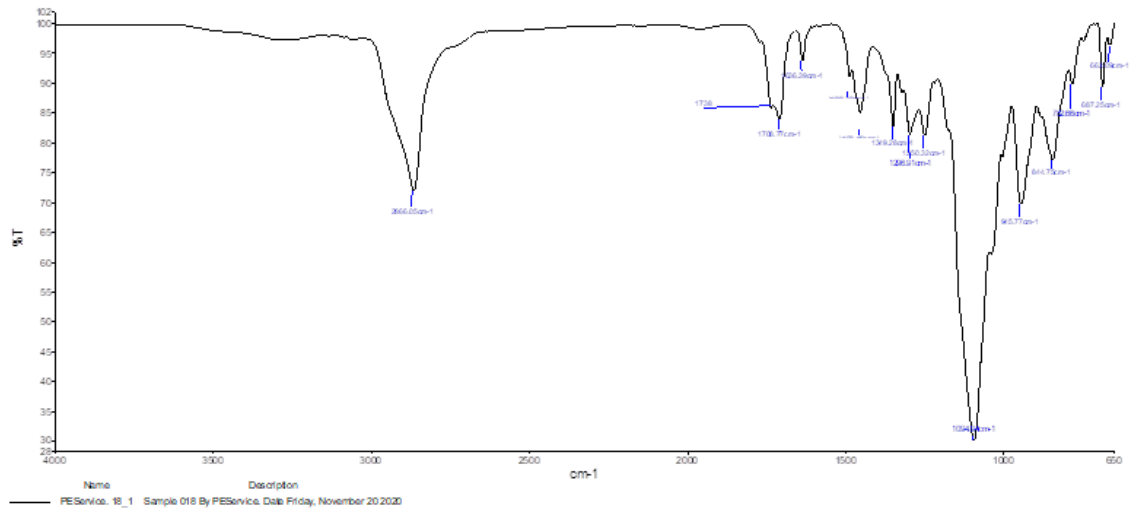


bekledikten sonra oluşan piridinyum klorür tuzları süzüldü ve elde edilen süzüntüye 150 ml kloroform ilave edildi ve nötralize etmek için %5 doygun sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkandı. Reaksiyon karışımındaki çözücü rötary evaportörden uçuruldu. Elde edilen PEG-1500 DM bir gün 40°C’de vakumlu etüvde kurutuldu. PEG-1500 DM viskoz olup kahverengimsi bir renge sahiptir. Reaksiyon verimi 85.3 % dir. Şekil 6, makroçapraz bağlayıcı PEG-1500-DM’in reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.

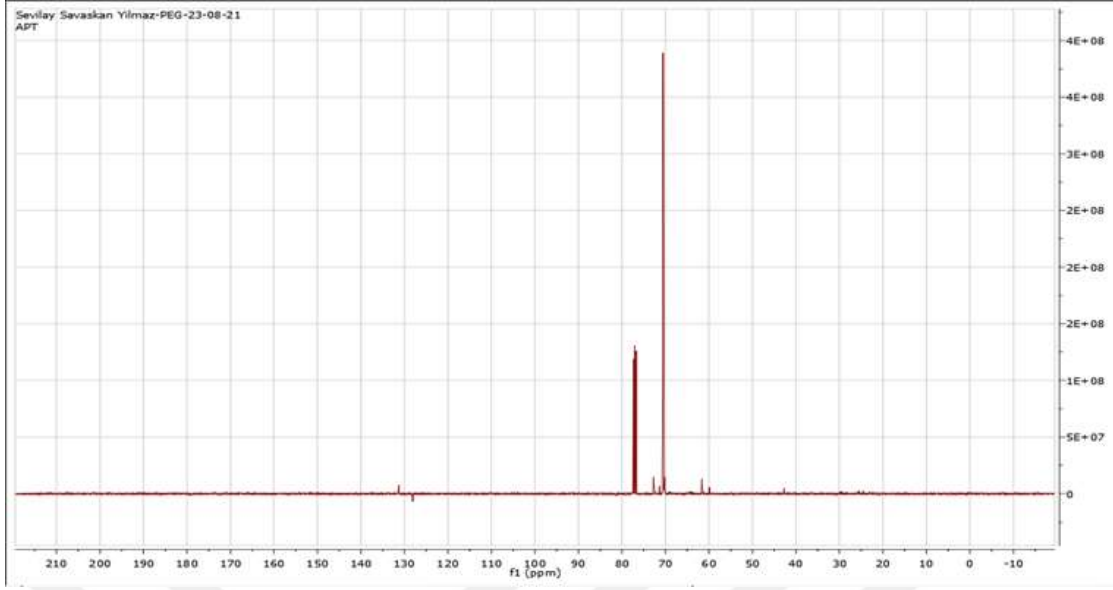


Şekil 6. Makroçapraz bağlayıcı PEG-1500-DM’in reaksiyon mekanizması

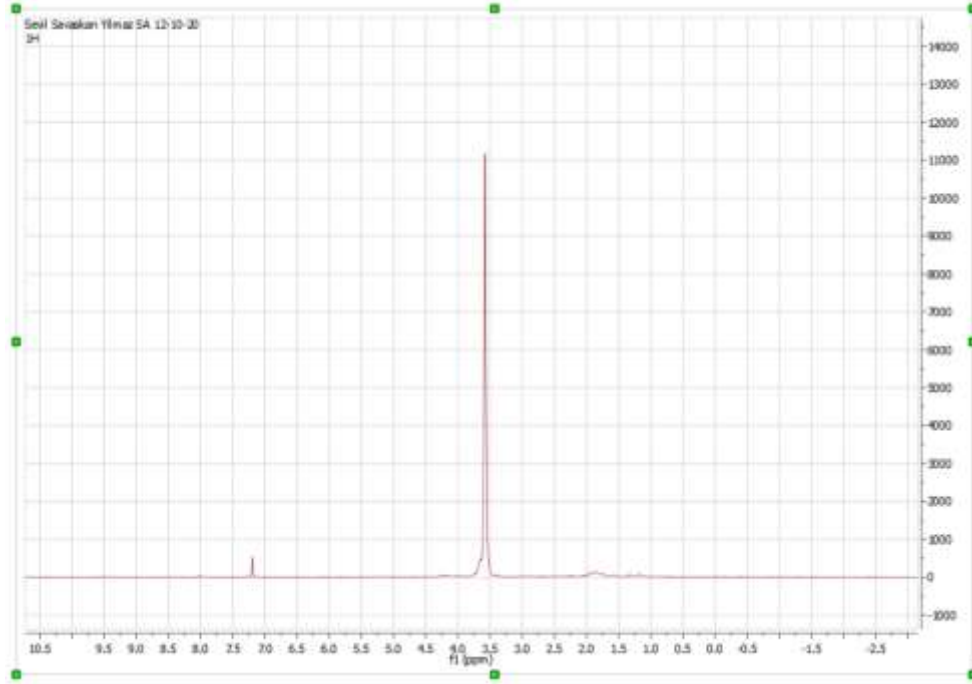
Şekil 7, Şekil 8, Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11’de PEG-1500-DM makroçapraz bağlayıcıya ait FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR, SEM ve TGA spektrumları verilmiştir.



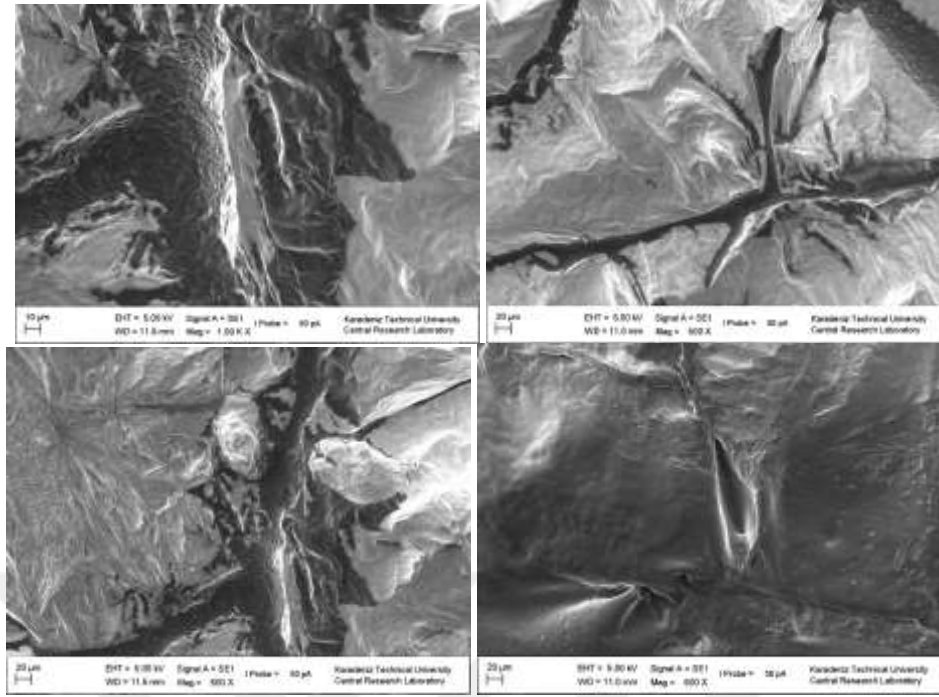
Şekil 7. PEG-1500-DM makro çapraz bağlayıcının FT-IR spektrumu



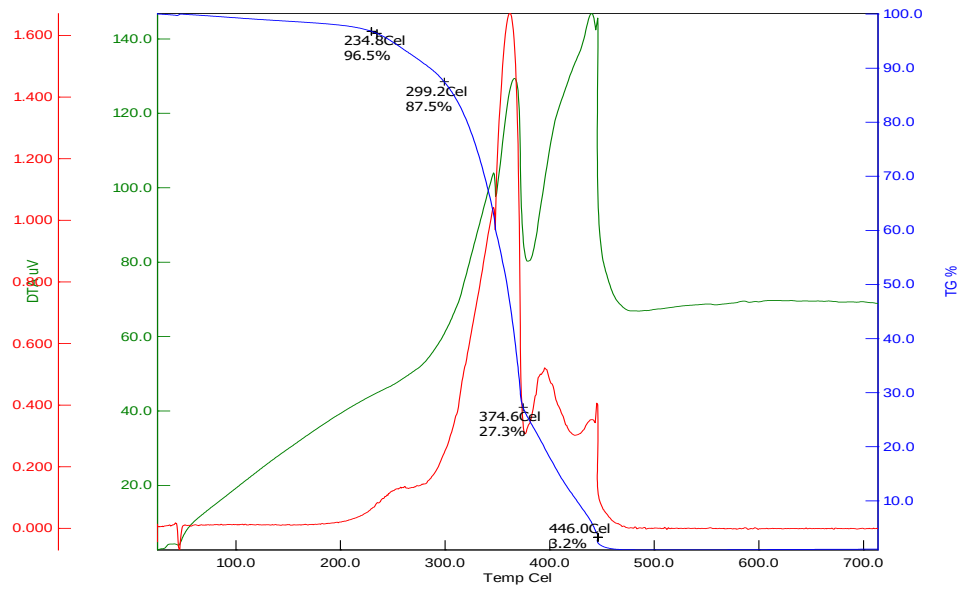
Şekil 8. PEG-DM-1500 makro çapraz bağlayıcının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 9. PEG-DM-1500 makro çapraz bağlayıcının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 10. PEG-1500-DM macro çapraz bağlayıcının SEM fotoğrafları

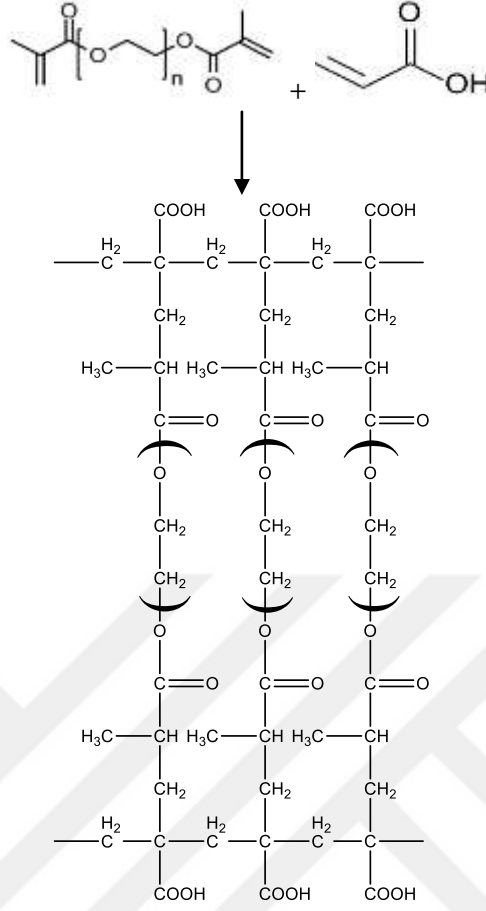


Şekil 11. PEG-1500-DM makroçapraz bağlayıcının TGA termogramı

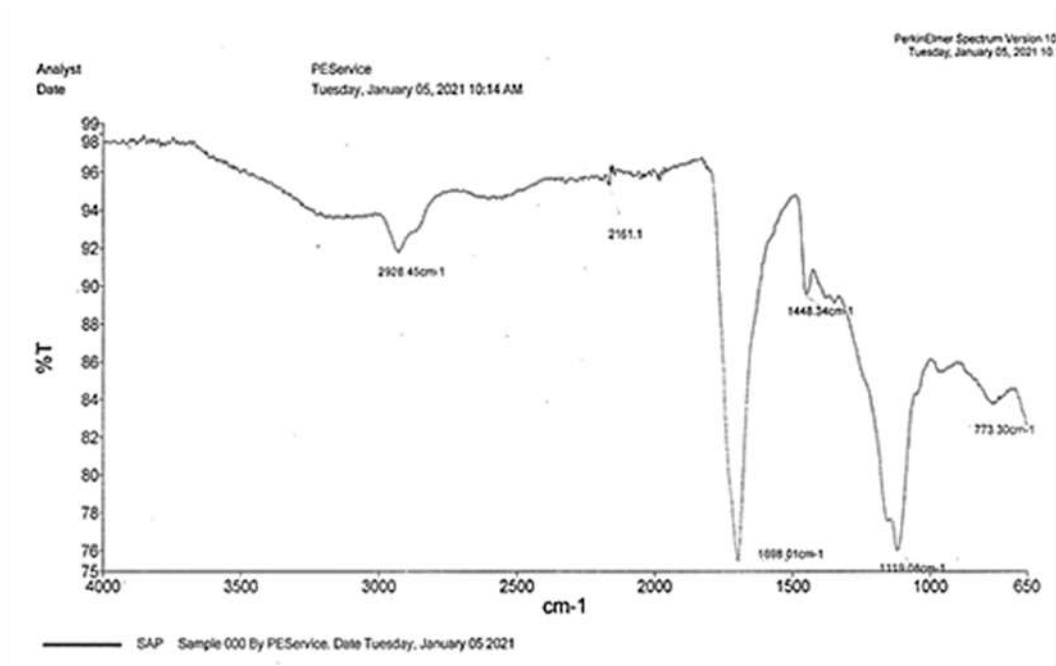
## 2.2.2. PAA-ko-PEG DM SAP Sentezi

### 2.2.2.1. %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG-1500-DMA Çapraz Bağlayıcı/100 g Akrilik Asit

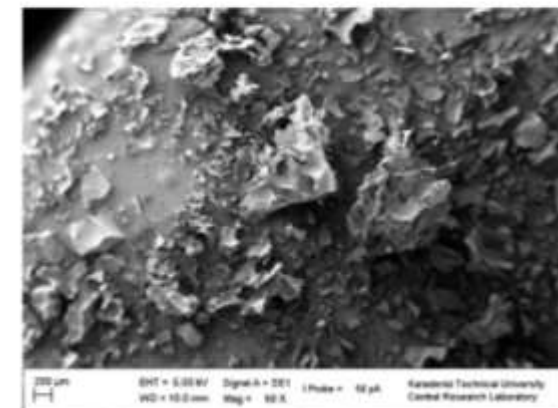
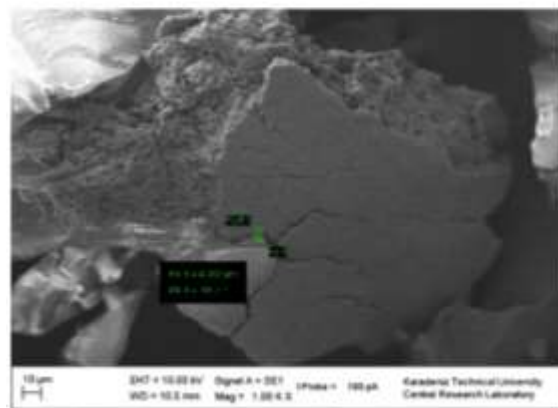
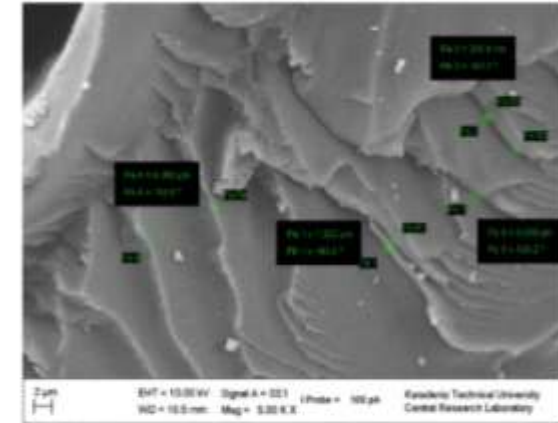
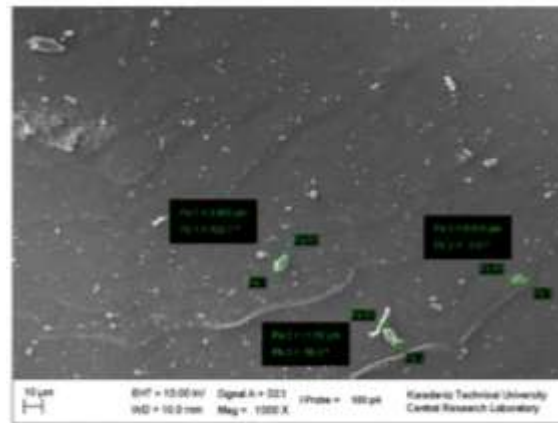
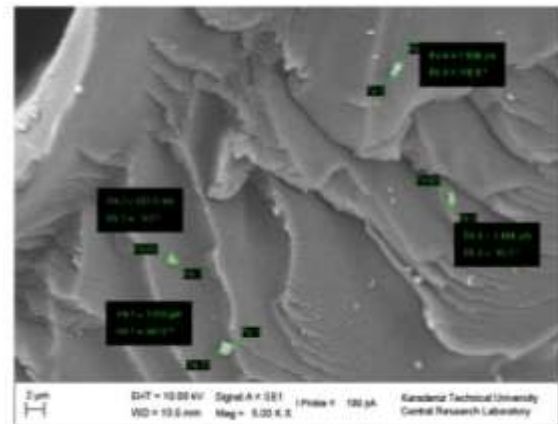
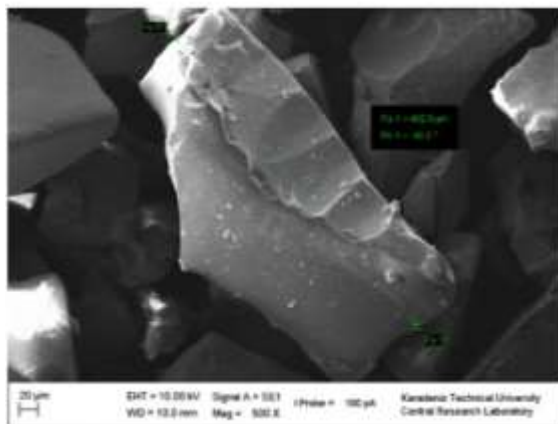
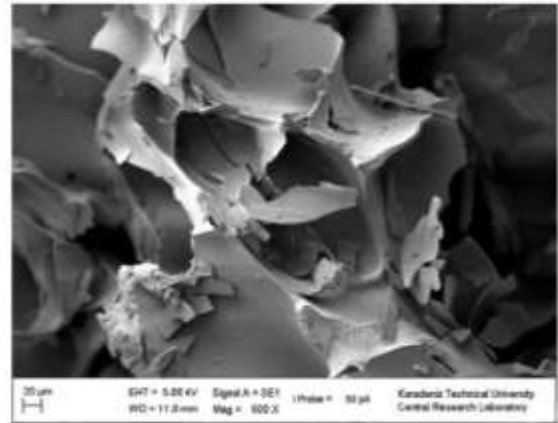
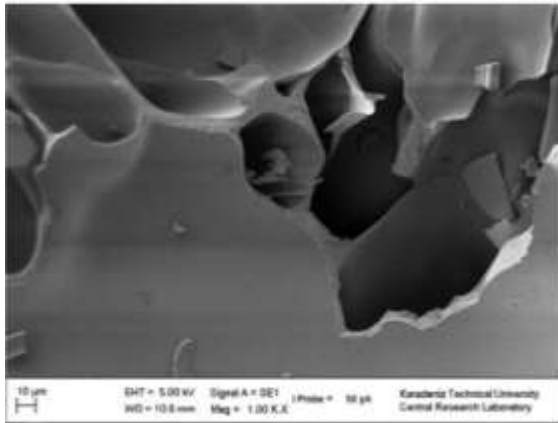
Schlenk sistemine geri soğutucu takılmış 1000 ml'lik üç boyunlu balona 100 gram AA, 500 g deiyonize su, 3 mL deiyonize suda çözülmüş 0.1 gram EDTA ve 1.0 gram PEG-1500 DM makro çapraz bağlayıcı ilave edildi. Degaz işlemi yapılarak inert nitrojen gaz ortamı sağlandı. Reaksiyon karışımı 30 dakika karıştırıldıktan sonra içeresine 3 ml sodyum persulfate (50 mg/5 ml saf su), 1.5 ml (50 mg/5ml) tert-bütıl hidroperoksit. 4 ml sodyum tiyosülfat (0.5 g/4.5 ml saf su) eklenerek karıştırmaya devam edildi. Oda sıcaklığında yapılan karıştırma işleminden sonra, reaksiyon karışımı 60° C'deki yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon 8 saat azot atmosferinde devam ettirildi. Bu sürenin sonunda, sarı renkli jel halinde PAA-ko-PEG DM SAP elde edildi. PAA-ko-PEG DM SAP jeli, saf su ile üç kez yıkandı. Vakumlu etüvde 40° C'de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu ve kurutulduktan sonra bir havanda dövülerek granül halinde parçacıklar elde edildi. PAA-ko-PEG DM SAP'inin su, kloroform, tetrahidrofur, toluen, aseton çözücülerıyla çözülmediği belirlendi. Sentezlenen PAA-ko-PEG DM SAP sentezinde AA ve PEGDMA oranı 100: 1 olarak alındı. Polimerizasyon verimi %85 olarak bulundu. Şekil 12'de PAA-ko-PEG-DM SAP'ın reaksiyon mekanizması yer almaktadır. Şekil 13, Şekil 14 ve Şekil 15, sırasıyla PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın FT-IR spektrumu, SEM fotoğrafları ve TGA termogramı göstermektedir.



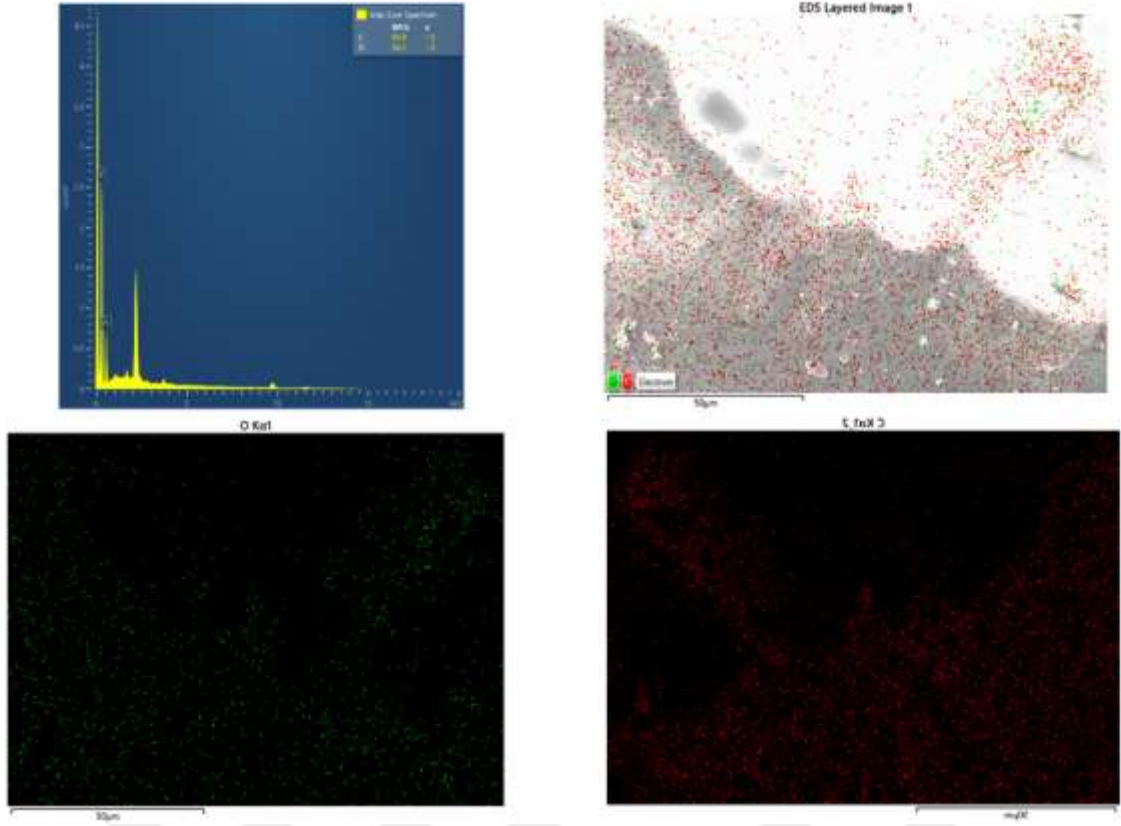
Şekil 12 . PAA-ko- PEG -DM'in elde ediliş reaksiyonu



Şekil 13. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın FT-IR spektrumu



14 şeklin devamı



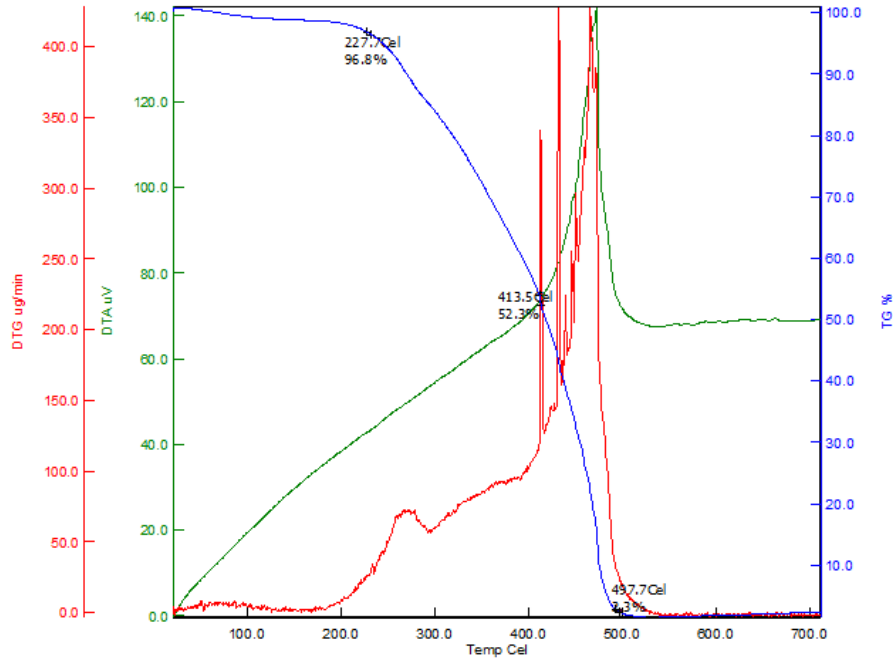
Şekil 14. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM görüntüleri ve EDX Analizi

Şekil 14'de %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM görüntüleri ve EDX Analizi bulunmaktadır.

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM Parçacık Karakterizasyonu, Zeta tanecik sayıcı ile yapıldı. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP tanecikleri deiyonize su ile karıştırılarak bir koloidal çözelti hazırlandı. Oda sıcaklığında tanecik dağılımı elde edildi. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-DM'in Z-ortalama partikül boyutu(nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI) aşağıdaki tablo 2. yer almaktadır.

Tablo 2. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-DM'in Z-ortalama partikül boyutu (nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI)

| Z-ortalama partikül boyutu(nm) | PDI   |
|--------------------------------|-------|
| 1087                           | 0.855 |
| 786                            | 0.721 |
| 469                            | 0.466 |

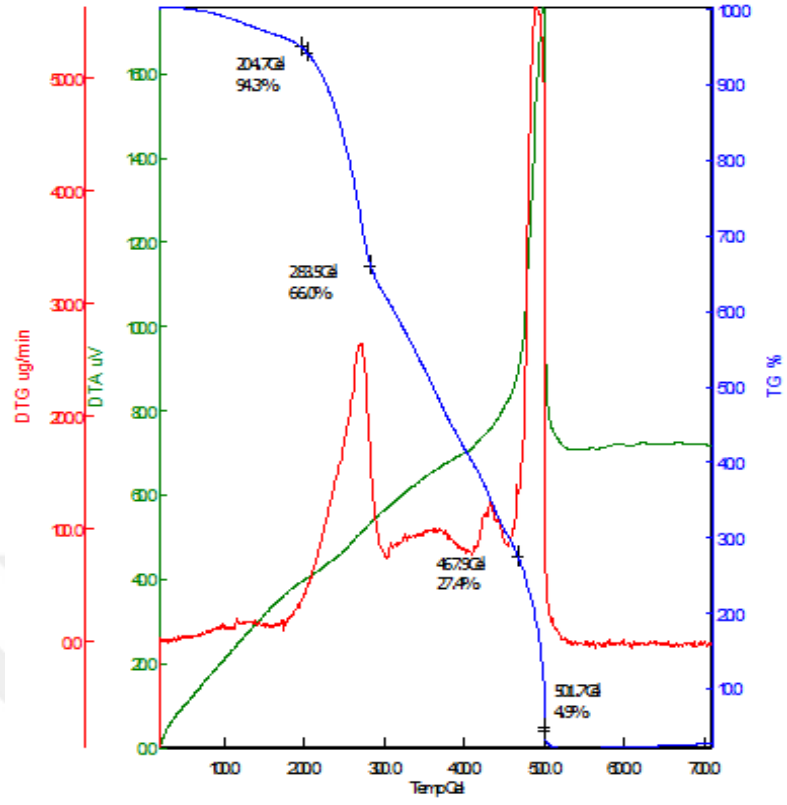


Şekil 15. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'in TGA termogramı

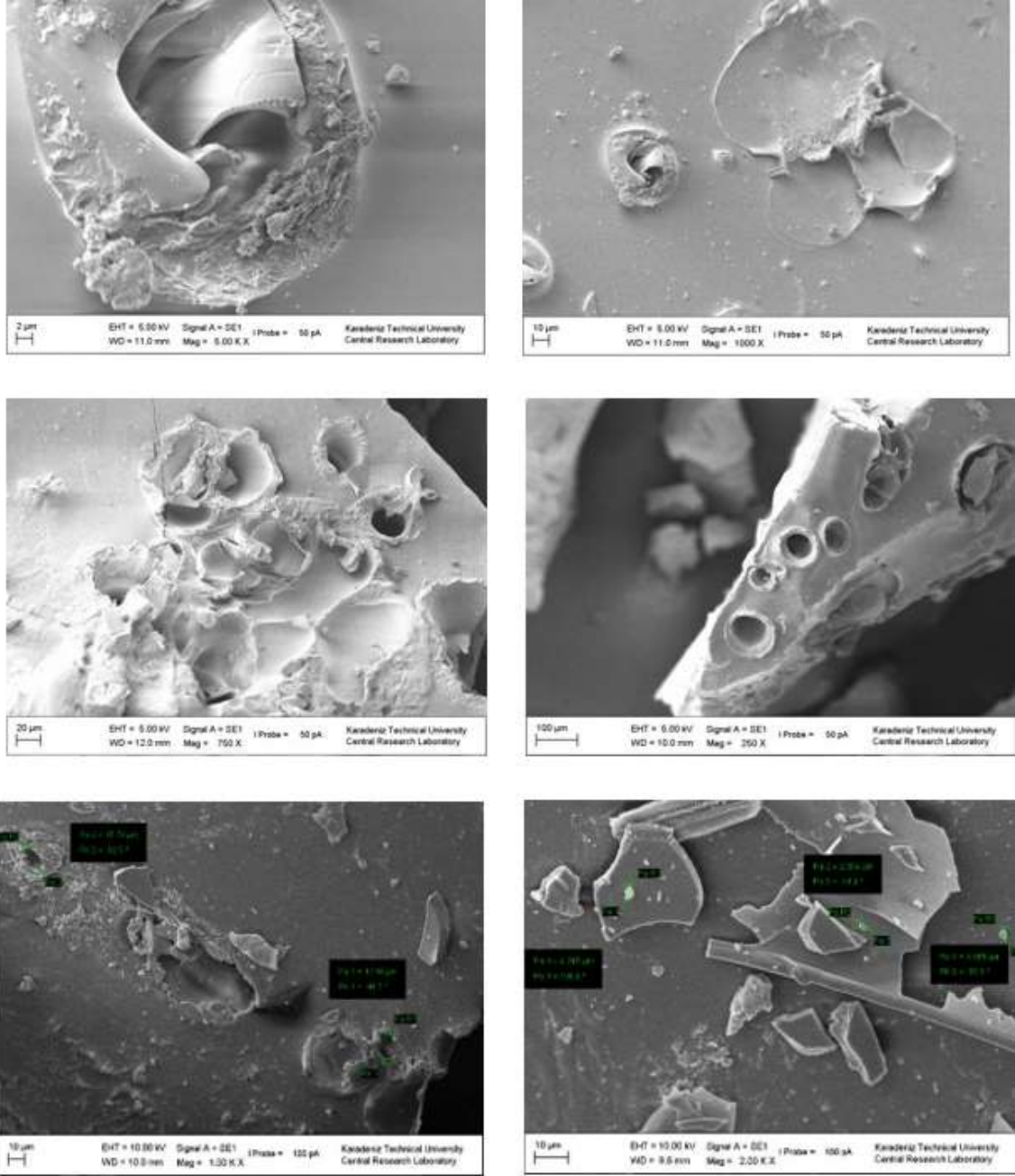
#### 2.2.2.2. % 1 Çapraz Bağlı PAA-co-PEG-1500-DM SAP Sentezi

Bu deneysel işlemde, makro çapraz bağlayıcı miktarı ağırlıkça % 1 olacak şekilde PAA-co-PEG-1500-DM SAP sentezi yapıldı. Bu amaçla, 2.2.2.1 bölümünde yapılan işlemler tekrar edildi. Sadece makro çapraz bağlayıcı PEG-1500-DM miktarı 1 gram olarak alındı. %92 verimle %1 Çapraz Bağlı PAA-co-PEG-1500-DM SAP elde edildi. Şekil 16, Şekil 17'de %1 Çapraz Bağlı PAA-co-PEG-1500-DM SAP'n TGA termogramı ve SEM fotoğrafları yer almaktadır.



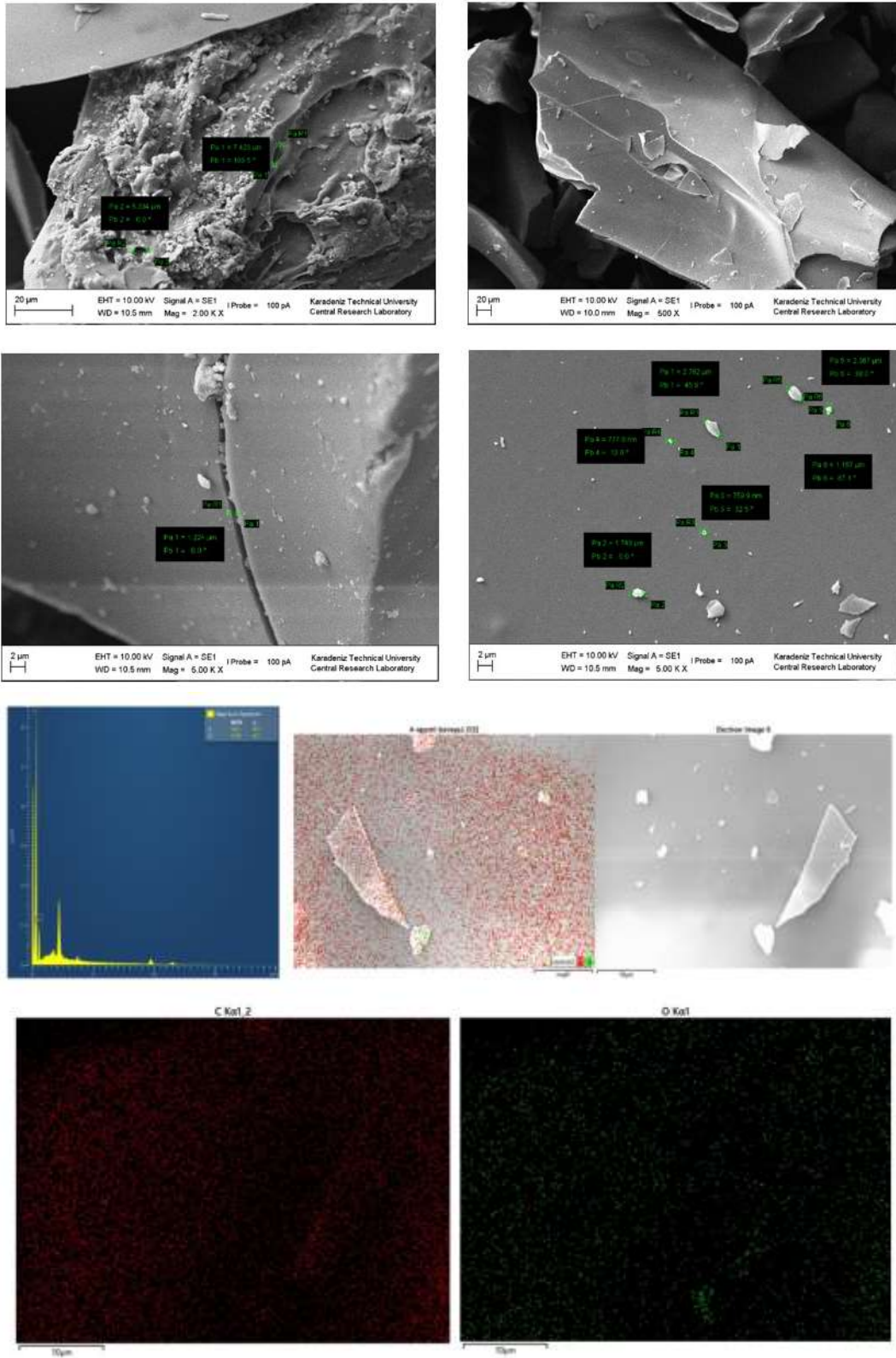


Şekil 16. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM)'in TGA termogramı

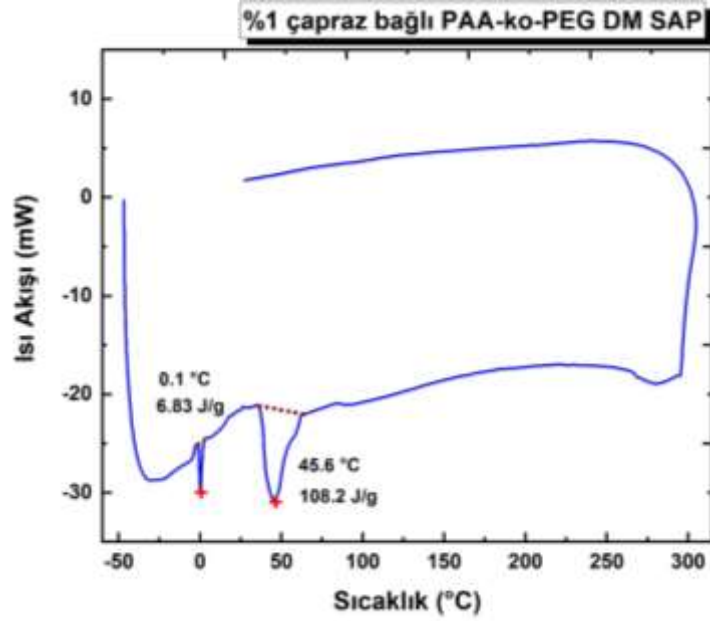


Şekil 17. % 1çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın SEM görüntüleri ve EDX analizi

Şekil 17'nin devamı



Şekil 17’de % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP’ın SEM fotoğrafları yer almaktadır. Fotoğraflar sıkı, pürüzlü, gözenekli yüzeyleri göstermektedir. PAA-ko-PEG DM SAP’daki PEG-DM makroçapraz bağlayıcı içeriği arttığında, %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP için gösterildiği gibi gözeneklilik artar. Bu numune için ortalama gözenek çapı, mikrograflardan tahmin edilen yaklaşık 60 µm’dir. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP yüzeyinde ortalama gözenek boyutu yaklaşık 40 µm dir. Bu nedenle, bu SAP’lar makro gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılmıştır [21, 23]. Gözenekli yüzeyler, çözünen difüzyon işlemlerini ve metal katyonları ile hidrojel ağları arasındaki moleküller arası etkileşimleri kolaylaştırarak adsorpsiyon kapasitesini arttırır. Sıkı, pürüzlü yüzeyler, SAP’larda adsorbe edilen ağır metal iyonlarının kanıtıdır. Bir SAP’ın morfolojisi, iyon adsorplama davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. %1 PAA-ko-PEG DM SAP görüntüleri Şekil 17’de gösterilmiştir. %1 PAA-ko-PEG DM SAP SEM görüntüsünde (Şekil 17), ortalama parçacık boyutu yaklaşık 10 µm olan üniform küresel parçacıklar görülebilir ve tanecik boyutu DLS deneyi kullanılarak doğrulandı (Şekil 17). SEM görüntüleri, %1 PAA-ko-PEG DM SAP yüzeyinin, iç bölgelerde birçok boşlukla yüksek oranda kırıkmış olduğunu gösterdi. Parçacık boyutları 760 nm ile 17.84 nm arasında değişiklik göstermektedir. EDX analizleri incelendiğinde %72.1 C ve %27.9 O elementlerinin varlığı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP’ın moleküler ağırlığının Şekil 17’deki PAA-ko-PEG DM) SAP’a göre arttığını doğrulamaktadır. Şekil 17. % 1çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP’ın SEM görüntüleri ve EDX Analizi Şekil 18. % 1çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP’ın DSC Termogram’ını göstermektedir.



Şekil 18. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın DSC Termogramı

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-DM'in Z-ortalama partikül boyutu(nm) ve Tanecik Dağılımı (PDI aşağıdaki tablo 3'te yer almaktadır.

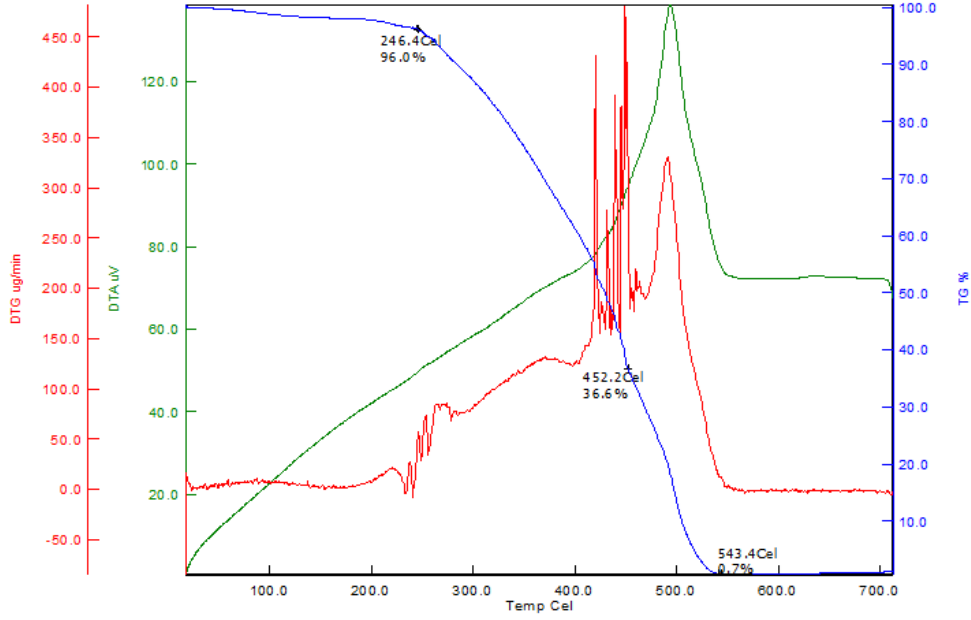
Tablo 3. PAA-ko-PEG-DM'in Z-ortalama partikül boyutu(nm) ve Tanecik Dağılımı (PDI)

| Z-ortalama partikül boyutu(nm) | PDI   |
|--------------------------------|-------|
| 2752                           | 1.000 |
| 1367                           | 0.827 |
| 937                            | 0.808 |

### 2.2.2.3. %2.0 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'in Sentezi

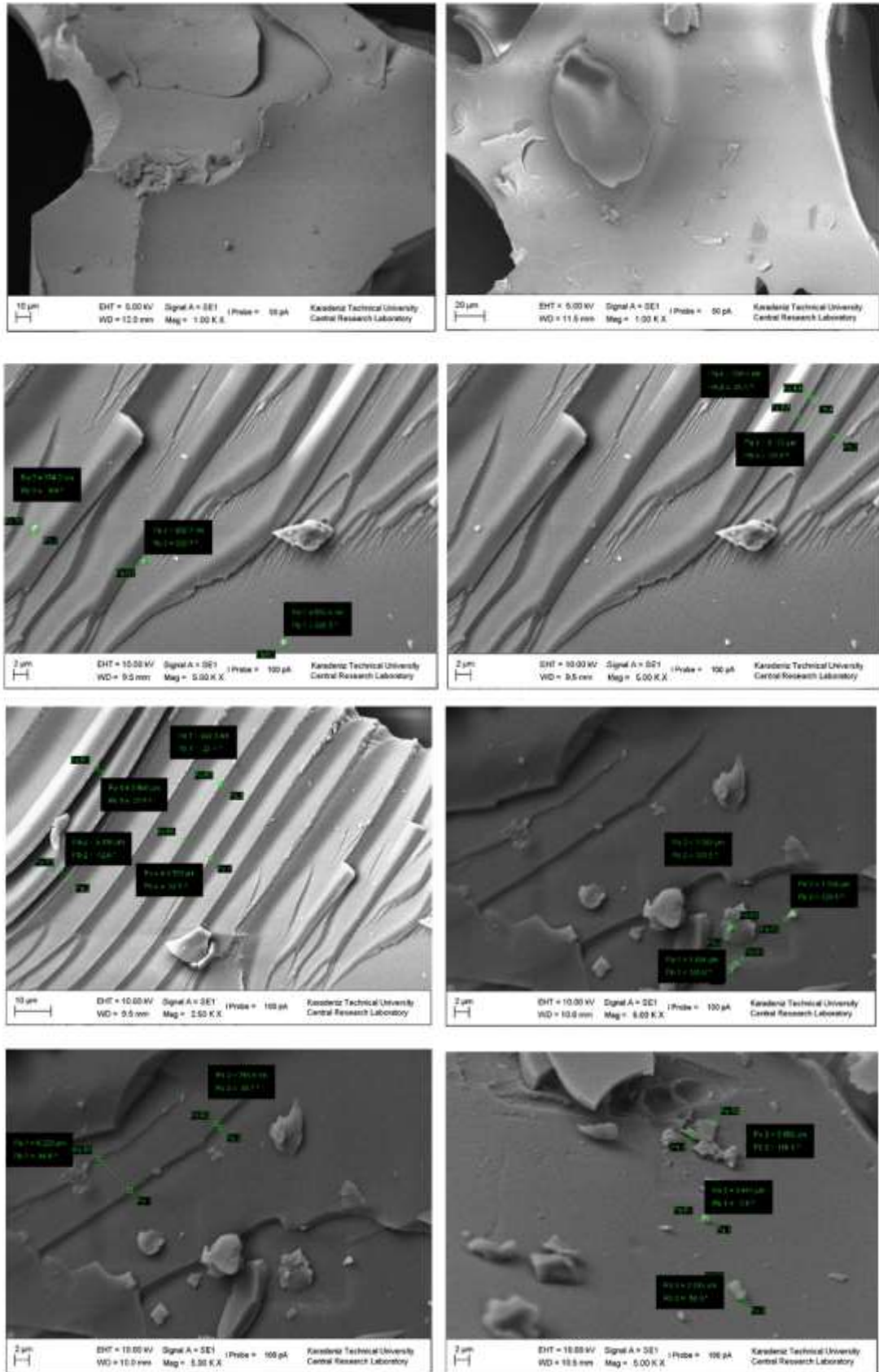
%2.0 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın sentezinde, PEG-1500-DM makro çapraz bağlayıcı miktarı ağırlıkça % 2.0 olacak şekilde alındı. %2.0 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP sentezinde, 2.4.1 bölümünde yapılan işlemler tekrar edildi. Sadece makro çapraz bağlayıcı PEG-1500-DM miktarı 2.0 gramdı %72.2 verimle %2.0 Çapraz Bağlı PAA-co-PEG-1500-DM SAP elde edildi. Şekil 19, Şekil 20'da, % 2.0 Çapraz

Bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'n TGA termogramı ve SEM fotoğrafları yer almaktadır.



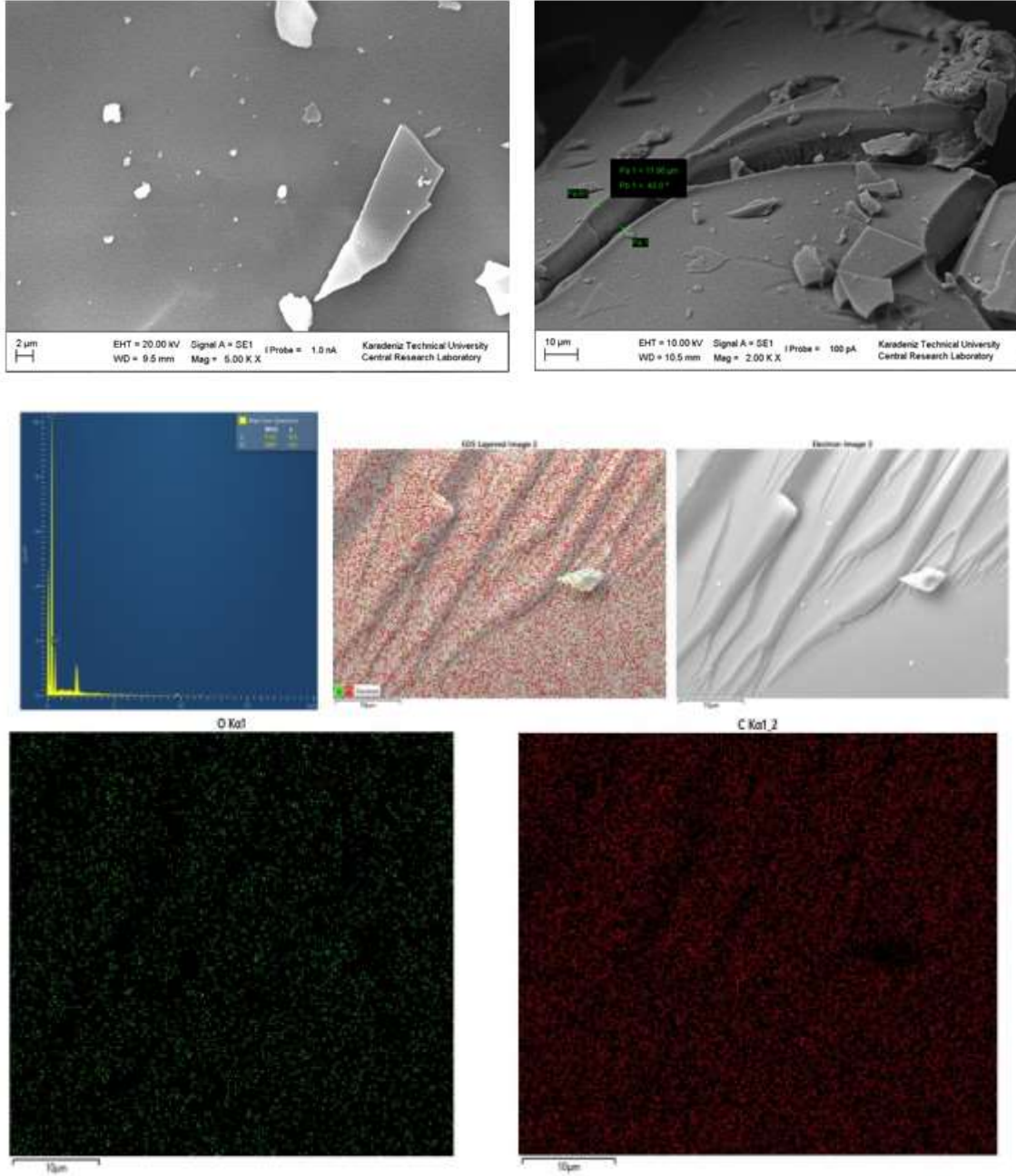
Şekil 19. % 2.0 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın TGA termogramı





Şekil 20. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın SEM fotoğrafları ve EDX analizi

Şekil 20'nin devamı



%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın SEM fotoğrafları Şekil 20'da yer almaktadır. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM fotoğrafları %0.5 ve %1 çapraz bağlı SAPların yüzey morfolojisine benzerdir. Sadece %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın yüzeyi PEG DM makro çapraz bağlayıcı miktarı daha artmış olması nedeni ile gözeneklilik azalmış, kırık levhalar birleşerek daha düz ve pürüzsüz yüzeyler oluşturmuştur. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın sahip olduğu büyük levha Şekli (yıldız) ve küçük kübik Şekli yapılar ve küçük parçacıklar %2 çapraz bağlı



PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın yüzey morfolojisinde zincirlerin daha sıkı istiflenmesi nedeniyle daha pürüzsüz yüzeylere, levhalara ve kübik Şekli yapı oluşturmuştur. Sonuç olarak PEG DM makroçapraz bağlayıcının yüzey morfolojini önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir. Ayrıca partikül boyutları 531 nm ile 9.539 nm arasında değişmekte ve iki levha arasında yaklaşık 12m'lik mesafe gözlenmektedir. EDX analizleri incelendiğinde %71.6 C ve %28.4 O elementlerinin varlığı Şekil 17'deki % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP ile benzer yapıda olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 20. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın SEM fotoğrafları ve EDX Analizi yer almaktadır. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-DM'in Z-ortalama partikül boyutu(nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI) aşağıdaki çizelgede yer almaktadır.

Tablo 4. PAA-ko-PEG-DM'in Z-ortalama partikül boyutu(nm) ve tanecik dağılımı (PDI)

| Z-ortalama partikül boyutu(nm) | PDI   |
|--------------------------------|-------|
| 3814                           | 1.000 |
| 1456                           | 0.827 |
| 1124                           | 0.808 |

### 2.3. PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP ile Yapılan Çalışmalar

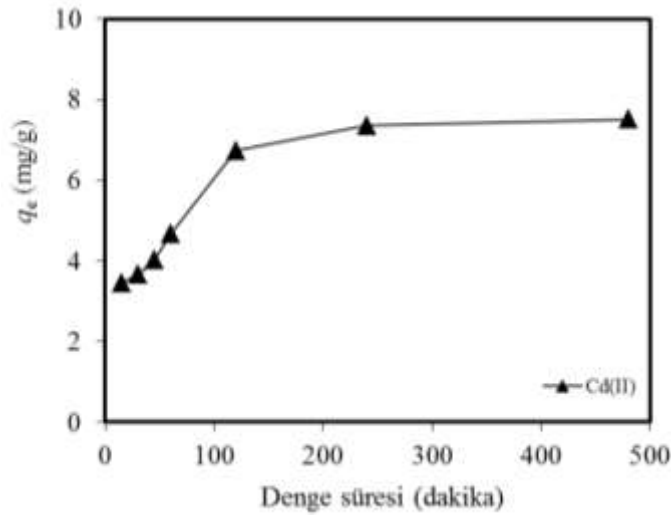
#### 2.3.1. %0.5 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın Adsorpsiyon Hızı

$Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının stok çözeltilerinden, 15'er(50 ppm ) ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları 7 olacak Şekilde  $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu ile ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. pH'ları 7'ye ayarlanan çözeltilerin herbirine 25 °C'de 0.05g %0.5 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP ayrı ayrı katıldı. Metal iyonu ve SAP'yi içeren karışımlar 1600 rpm hızında çalışan çalkalayıcıya yerleştirildi ve 15-480 dakika aralıklarında karışımdan küçük miktarlarda çözelti alınarak zamana karşı adsorplama miktarları tespit edildi. Her ölçüm zaman aralığında bu işlemler ayrı ayrı tekrarlandı. Belirli zaman aralıklarında alınan çözeltiler atomik absorpsiyon spektrometresinde incelenerek çözeltideki ve SAP'deki metal iyonu miktarları tayin edildi. Gerekli

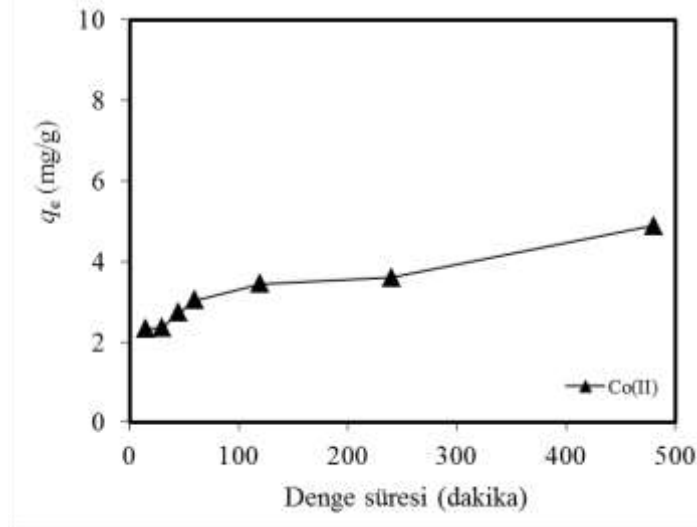
dönüşümler yapılarak sonuçlar Tablo 5'te her bir iyon için 1 g polimer maddeye karşı tutulan iyon miktarı mg cinsinden verildi. Tablo 5'te verilen sonuçlardan denge süresi ve adsorbe edilen metal iyonu miktarı ( $q_e$ ) arasında çizilen grafikler Şekil 21 - 29'te gösterildi. Tablo 5'te (% 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının,  $q_e$ , (mg/g polimer) zamana karşı elde edilen sonuçları (Metal konsantrasyonu.: 50 mg/L, SAP miktarı: 1 g, pH: 7.0)

Tablo 5. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının

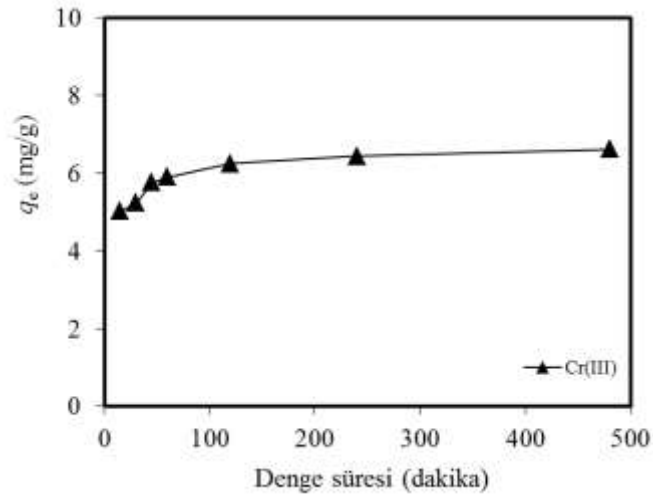
| Süre (dak.) | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 15          | 3.45             | 2.32             | 5.02             | 4.60             | 8.55             | 3.56             | 2.16             | 4.01             | 2.57             |
| 30          | 3.66             | 2.36             | 5.23             | 4.64             | 9.36             | 3.72             | 2.68             | 6.34             | 2.62             |
| 45          | 4.01             | 2.72             | 5.75             | 5.04             | 9.42             | 4.00             | 2.96             | 7.00             | 2.86             |
| 60          | 4.66             | 3.04             | 5.9              | 5.28             | 9.88             | 4.28             | 3.44             | 7.10             | 2.89             |
| 120         | 6.73             | 3.44             | 6.25             | 5.84             | 9.91             | 5.84             | 5.84             | 7.18             | 4.01             |
| 240         | 7.36             | 3.60             | 6.43             | 7.48             | 9.94             | 6.55             | 6.04             | 7.26             | 5.58             |
| 480         | 7.51             | 4.88             | 6.62             | 7.86             | 9.95             | 7.12             | 7.11             | 7.54             | 7.10             |



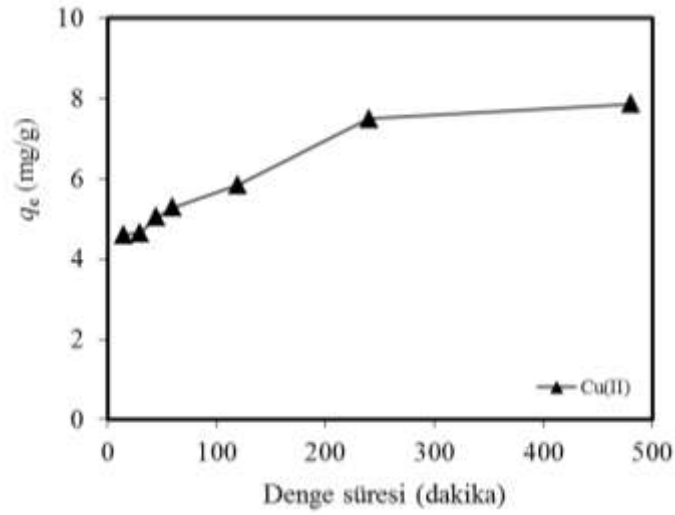
Şekil 21. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



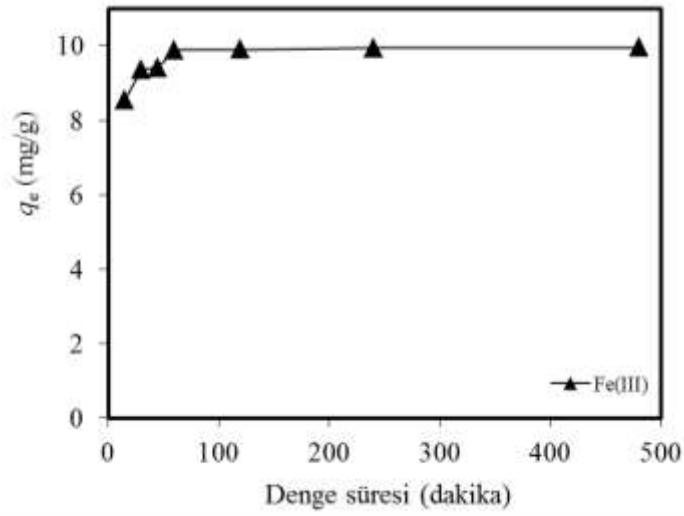
Şekil 22. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



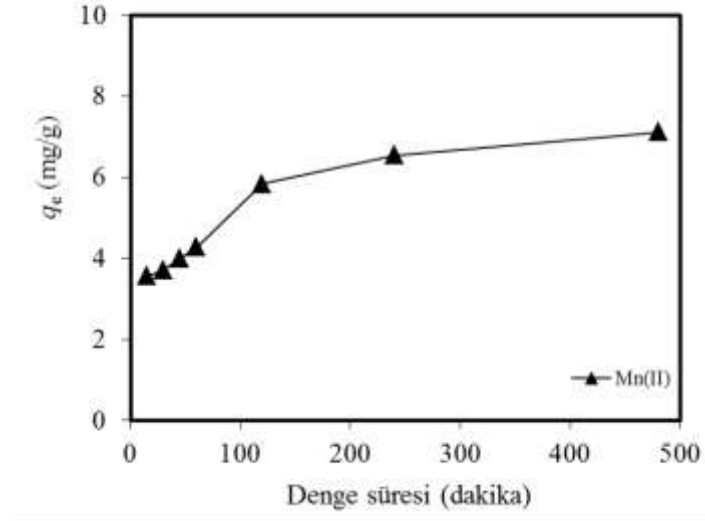
Şekil 23. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



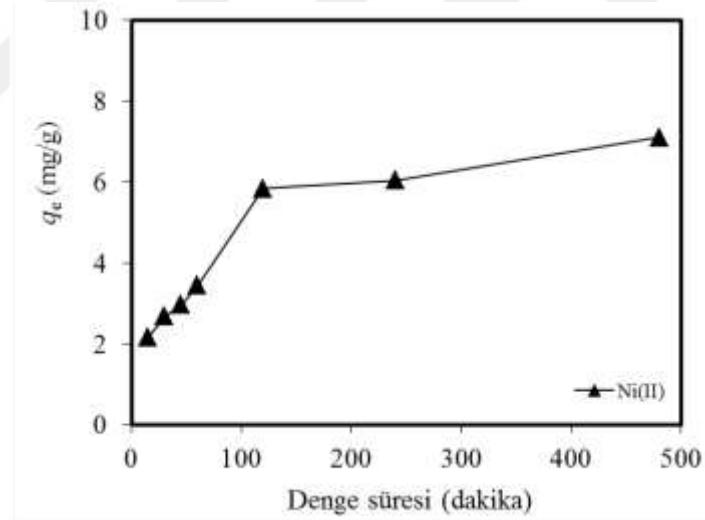
Şekil 24. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



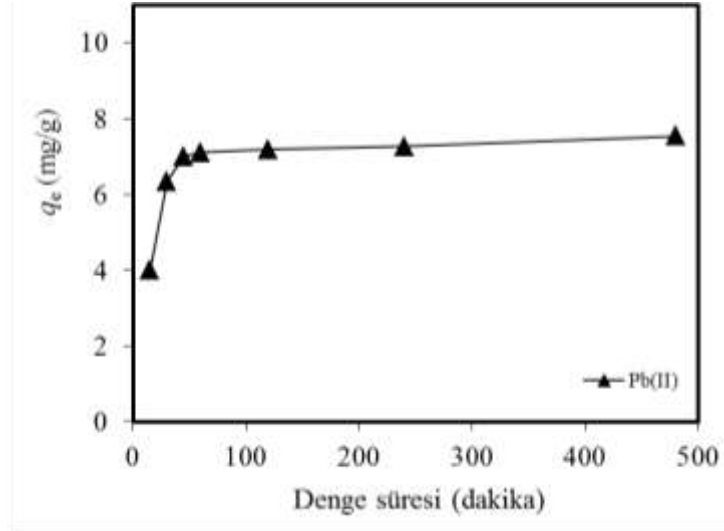
Şekil 25. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



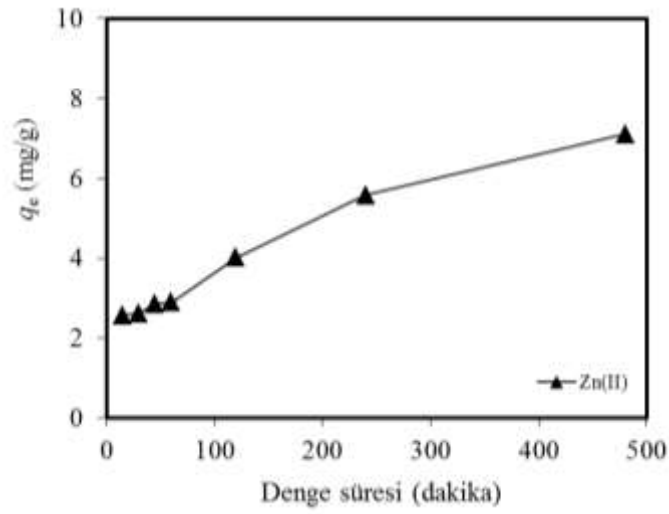
Şekil 26. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



Şekil 27. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



Şekil 28. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



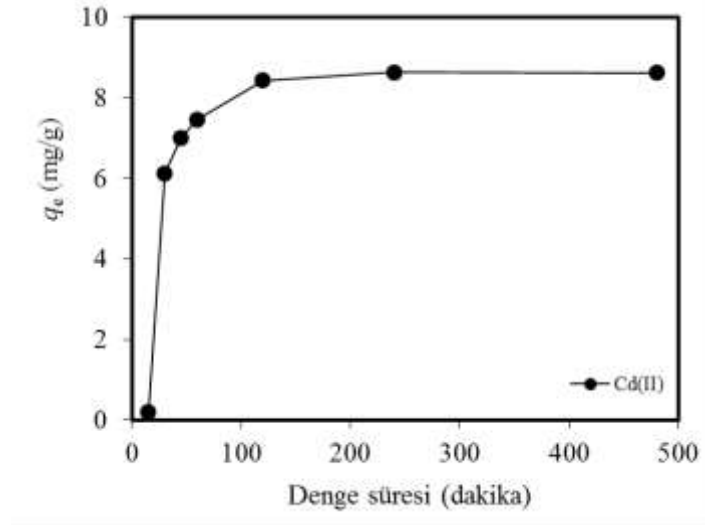
Şekil 29. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği

### 2.3.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in Adsorpsiyon Hızı

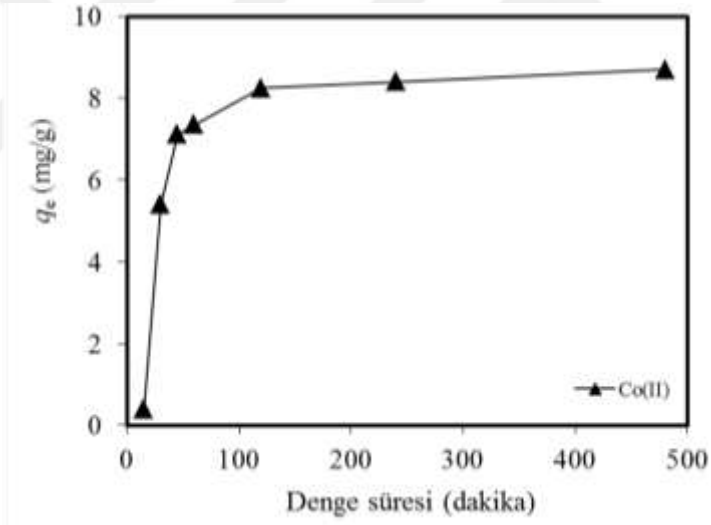
%1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpsiyon hızını incelemek için  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının stok çözeltilerinden, 15'er ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları 7 olacak şekilde  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$  tamponu ile ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. pH'ları 7'ye ayarlanan çözeltilerin herbirine 25 °C'de 0.05 g %1 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP ayrı ayrı katıldı. Metal iyonu ve SAP'yi içeren karışımlar 160 rpm hızında çalışan çalkalayıcıya yerleştirildi ve 15-480 dakika aralıklarında karışımdan küçük miktarlarda çözelti alınarak zamana karşı adsorplama miktarları tespit edildi. Her ölçüm zaman aralığında bu işlemler ayrı ayrı tekrarlandı. Belirli zaman aralıklarında alınan çözeltiler atomik absorpsiyon spektrometresinde incelenerek çözeltideki ve %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'deki metal iyonu miktarları tayin edildi. Gerekli dönüşümler yapılarak sonuçlar Tablo 6'de her bir iyon için 1 g %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'in adsorbe ettiği iyon miktarı mg cinsinden verildi. Tablo 6'de verilen sonuçlardan denge süresi ve adsorbe edilen metal iyonu miktarı ( $q_c$ ) arasında çizilen grafikler Şekil 30 - 38'te verildi. Tablo 6'de (% 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının,  $q_c$ , (mg/g polimer) zamana karşı elde edilen sonuçları (Metal konsantrasyonu.: 50 mg/L, SAP miktarı: 1 g, pH: 7.0) )

Tablo 6. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının

| Süre (dak.) | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 15          | 0.2              | 0.40             | 0.26             | 0.64             | 6.66             | 0.44             | 0.88             | 1.20             | 1.10             |
| 30          | 6.13             | 5.40             | 7.16             | 6.02             | 9.05             | 5.72             | 5.96             | 9.76             | 6.33             |
| 45          | 7.01             | 7.12             | 7.77             | 7.58             | 9.44             | 7.14             | 6.58             | 9.82             | 7.17             |
| 60          | 7.46             | 7.36             | 8.16             | 8.05             | 9.44             | 7.15             | 7.74             | 9.83             | 8.63             |
| 120         | 8.43             | 8.25             | 8.38             | 8.08             | 9.52             | 7.60             | 8.19             | 9.98             | 8.98             |
| 240         | 8.63             | 8.40             | 8.43             | 9.38             | 9.59             | 7.94             | 8.42             | 9.98             | 9.00             |
| 480         | 8.62             | 8.70             | 8.63             | 9.45             | 9.72             | 8.22             | 8.62             | 9.98             | 9.32             |

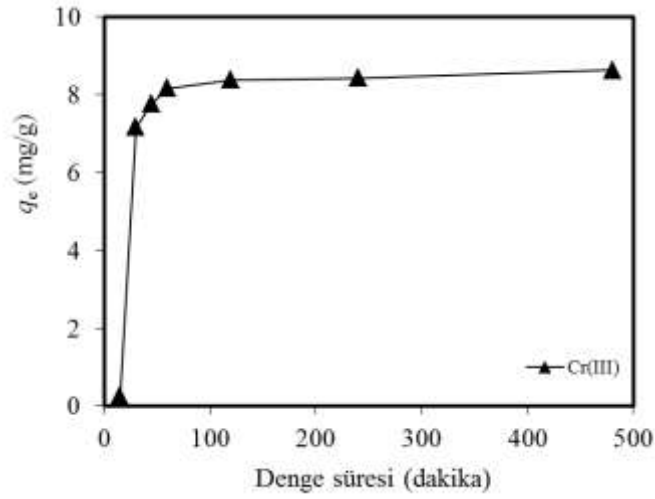


Şekil 30. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği

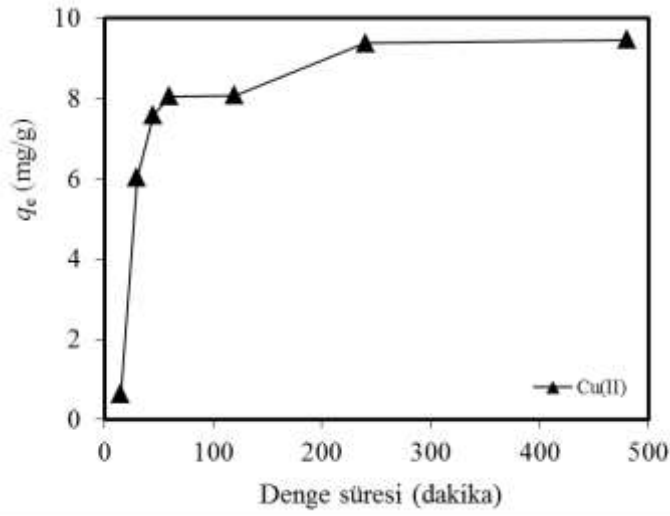


Şekil 31. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği

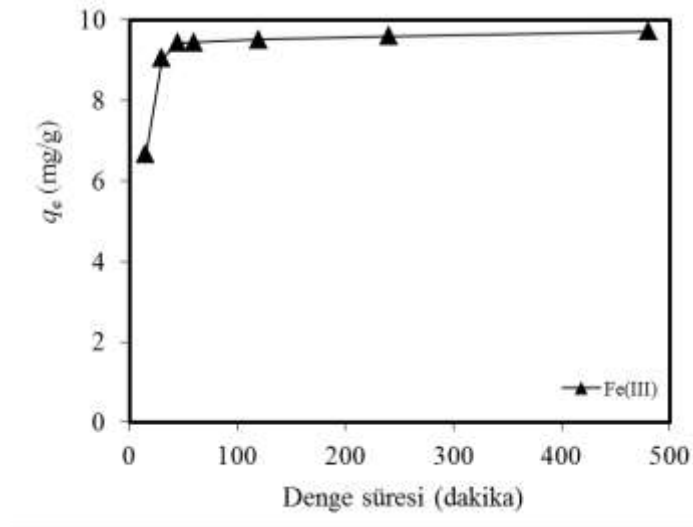




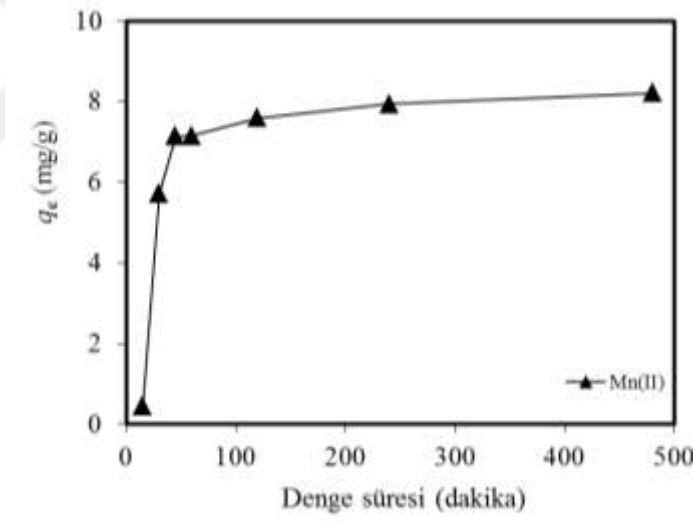
Şekil 32. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının ( $q_e$ ) değerlerinin denge süresine karşı çizilen grafiği



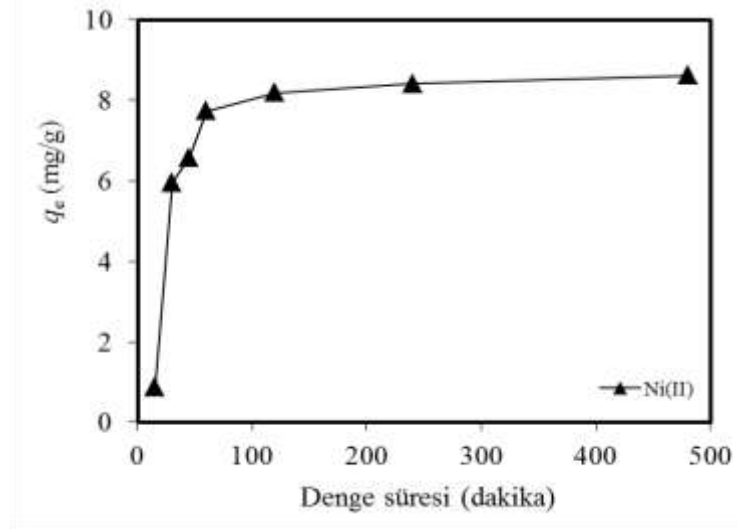
Şekil 33. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



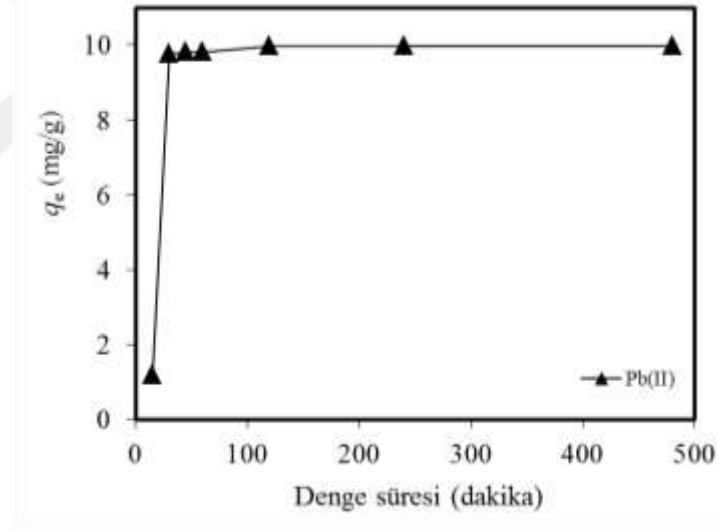
Şekil 34. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



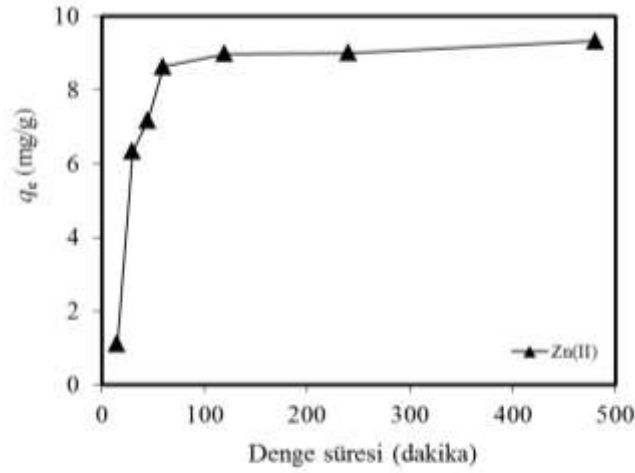
Şekil 35. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



Şekil 36. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



Şekil 37. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



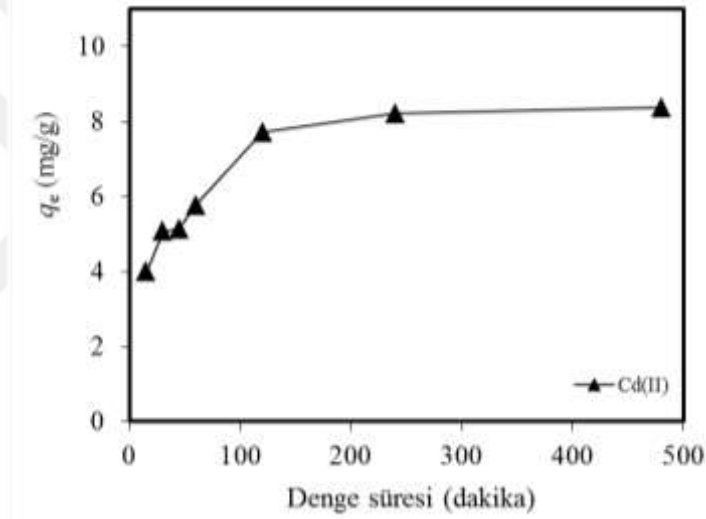
Şekil 38. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği

### 2.3.3. %2.0 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Adsorpsiyon Hızı

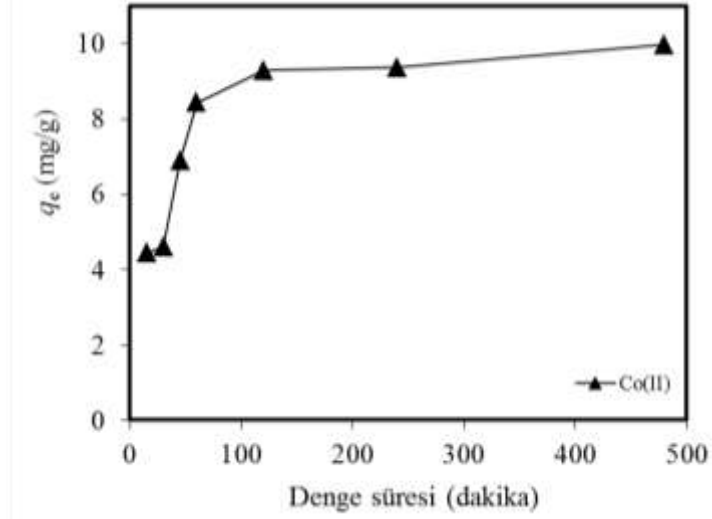
%2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpsiyon hızı  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının stok çözeltilerinden, 15'er ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri ayrı ayrı hazırlanarak incelendi. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları 7 olacak şekilde  $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu ile ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. pH'ları 7'ye ayarlanan çözeltilerin herbirine 25 °C'de 0.05g %2 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP ayrı ayrı katıldı. Metal iyonu ve SAP'yi içeren karışımlar 1600 rpm hızında çalışan çalkalayıcıya yerleştirildi ve 15-480 dakika aralıklarında karışımdan küçük miktarlarda çözelti alınarak zamana karşı adsorplama miktarları tespit edildi. Her ölçüm zaman aralığında bu işlemler ayrı ayrı tekrarlandı. Belirli zaman aralıklarında alınan çözeltiler atomik absorpsiyon spektrometresinde incelenerek çözeltideki ve %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'deki metal iyonu miktarları tayin edildi. Gerekli dönüşümler yapılarak sonuçlar Tablo 7'de her bir iyon için 1 g %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın adsorbe ettiği iyon miktarı mg cinsinden verildi. Tablo 7'de verilen sonuçlardan denge süresi ve adsorbe edilen metal iyonu miktarı ( $q_e$ ) arasında çizilen grafikler Şekil 39 - 47'te verildi. % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının,  $q_e$  (mg/g polimer) zamana karşı elde edilen sonuçları (Metal konsantrasyonu: 50 mg/L, SAP miktarı: 1 g, pH: 7.0)

Tablo 7. % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının

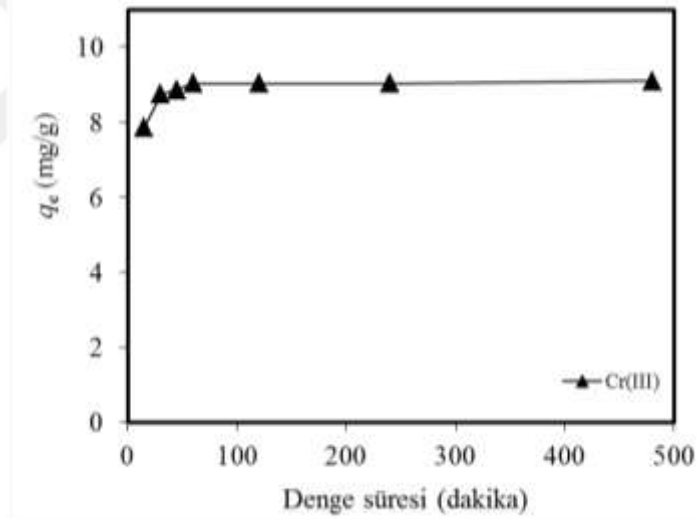
| Süre (dak.) | Cd <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 15          | 3.99             | 4.44             | 7.87             | 6.98             | 9.45             | 2.60             | 4.04             | 1.63             | 4.63             |
| 30          | 5.07             | 4.60             | 8.75             | 7.15             | 9.65             | 2.64             | 5.00             | 1.84             | 4.77             |
| 45          | 5.13             | 6.89             | 8.86             | 7.93             | 9.84             | 2.88             | 5.28             | 1.96             | 6.89             |
| 60          | 5.76             | 8.43             | 9.03             | 8.40             | 9.90             | 6.77             | 6.80             | 2.38             | 7.02             |
| 120         | 7.71             | 9.29             | 9.04             | 9.26             | 9.93             | 7.25             | 8.00             | 2.47             | 8.40             |
| 240         | 8.21             | 9.36             | 9.04             | 9.30             | 9.93             | 8.27             | 8.75             | 2.57             | 8.58             |
| 480         | 8.36             | 9.96             | 9.09             | 9.33             | 9.96             | 8.87             | 8.93             | 2.85             | 8.70             |



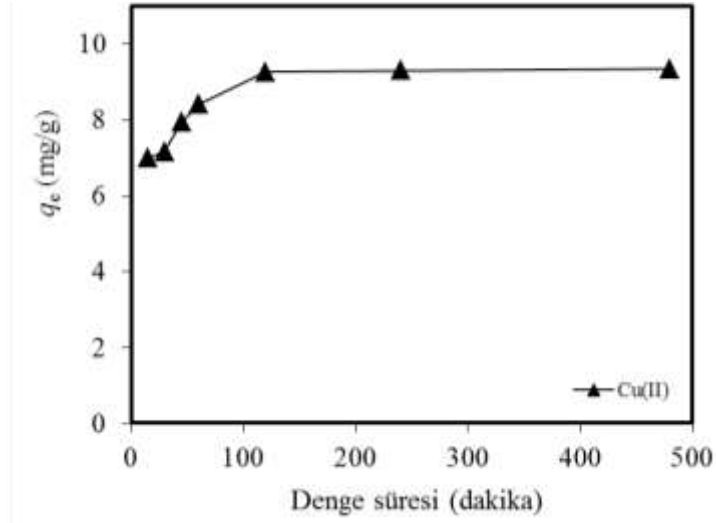
Şekil 39. % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan Cd<sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



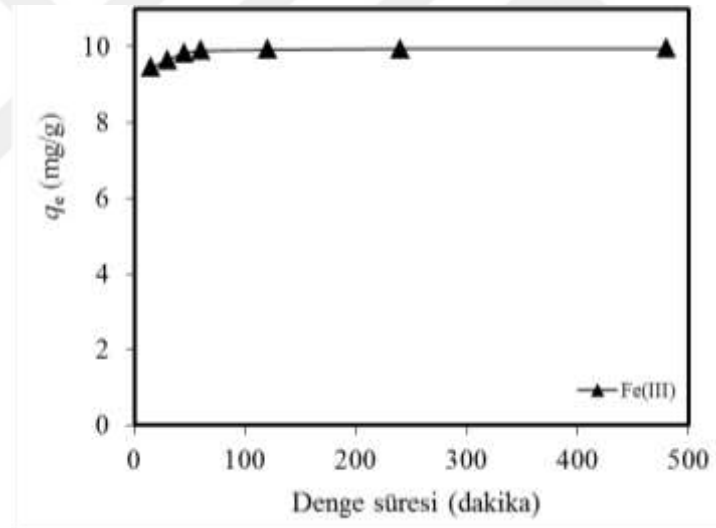
Şekil 40. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



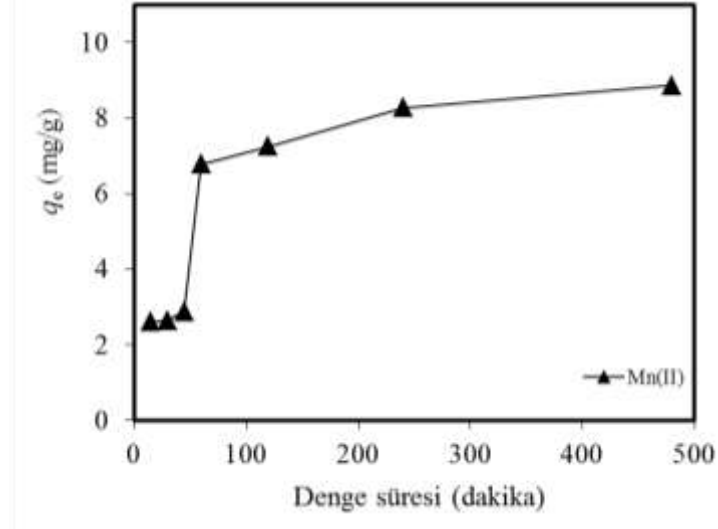
Şekil 41. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



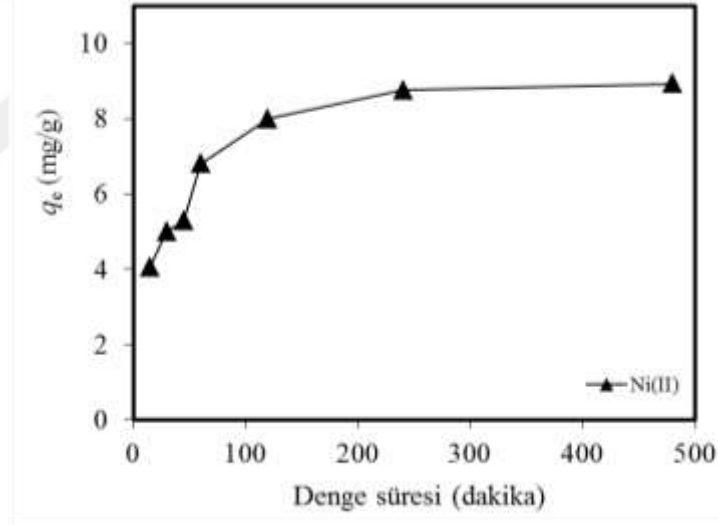
Şekil 42. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



Şekil 43. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği

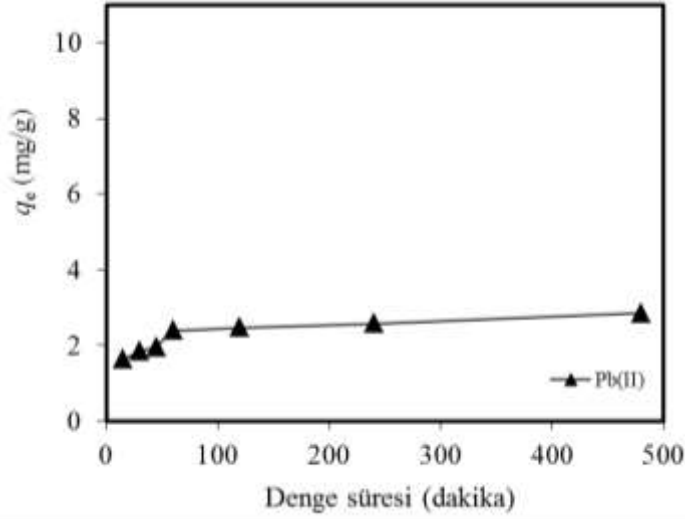


Şekil 44. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği

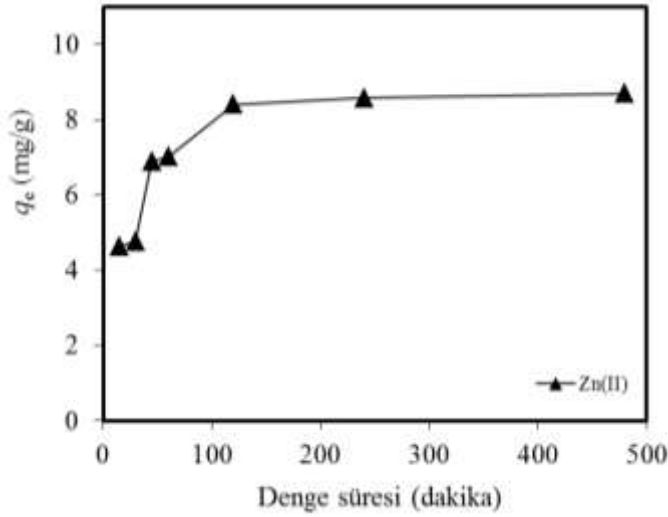


Şekil 45. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği





Şekil 46. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği



Şekil 47. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanan  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının denge miktarlarının ( $q_e$ ) denge süresine karşı çizilen grafiği

## 2.4. PAA-ko-PEG DM SAP Adsorpsiyon Kapasitesi

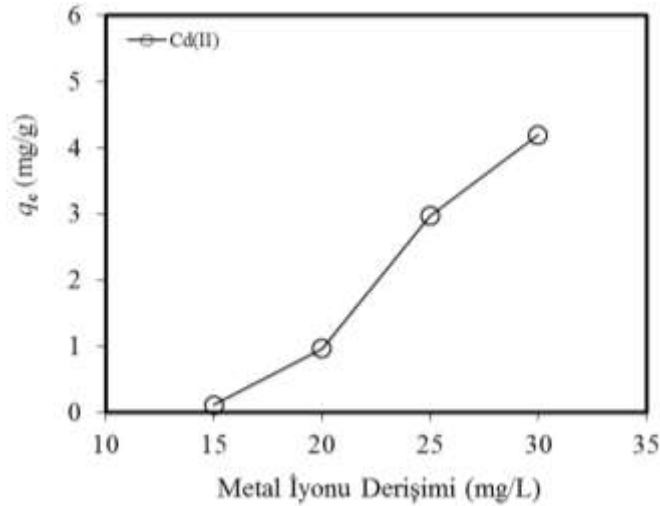
### 2.4.1. % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Adsorpsiyon Kapasitesi

15 ppm, 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm ve 200 ppm derişimlerinde  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonu 10'ar mL'lik çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı.

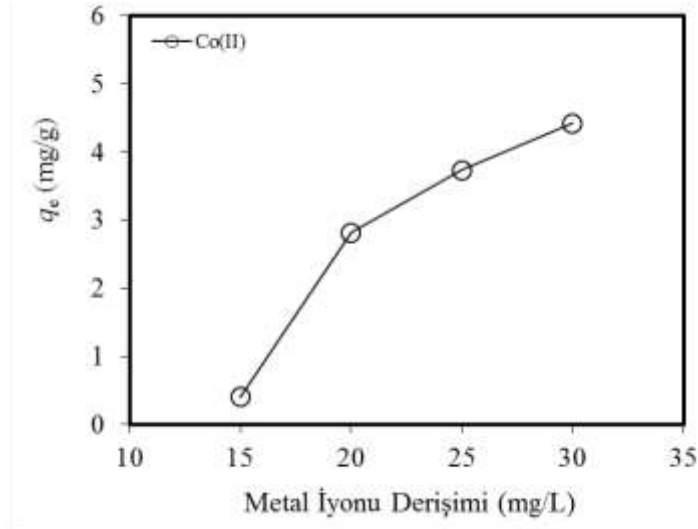
Hazırlanan çözeltilerin pH'ları 7 olacak Şekilde  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$  tamponu ile ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. Daha sonra her bir çözeltiye ayrı ayrı 100'er mg PAA-ko-PEG DM SAP eklendi ve 25 °C'de 8 saat süreyle 160 rpm hızda çalkalamaya bırakıldı. Bu süre sonunda çözeltilerden alınan örneklerin atomik absorpsiyon spektrometresinde absorbans değerleri ölçüldü. PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı ağır metal iyonu miktarları hesaplanarak, Tablo 8'de verildi. Tablodaki sonuçlar Şekil 48 - 56'te verildi. Tablo 8'de (%0.5 çapraz bağlı SAP belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi,  $q_c$ , (mg/g polimer) (Adsorban miktarı: 1 g, pH: 7.0, denge süresi: 480 dakika))

Tablo 8. % 0.5 çapraz bağlı SAP belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi

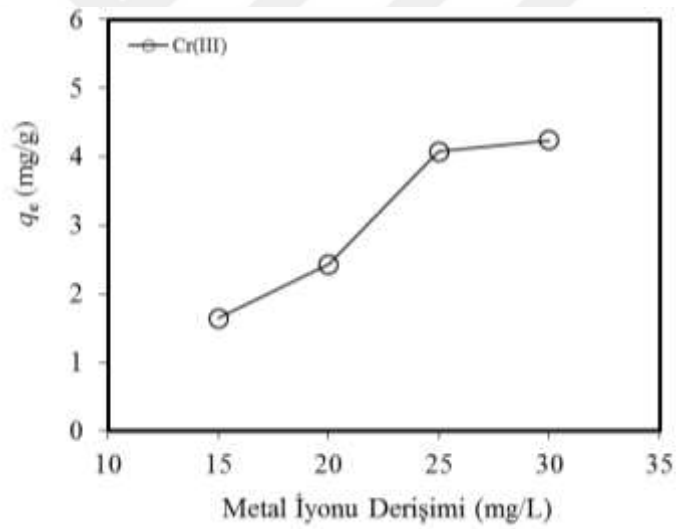
| Metal iyonu derişimi (mg/L) | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 15                          | 0.11             | 0.40             | 1.64             | 0.28             | 2.33             | 0.28             | 0.40             | 0.05             | 0.73             |
| 20                          | 0.96             | 2.82             | 2.43             | 2.04             | 3.25             | 3.32             | 0.92             | 2.79             | 0.97             |
| 25                          | 2.97             | 3.74             | 4.07             | 3.97             | 4.02             | 4.28             | 2.56             | 4.58             | 2.38             |
| 30                          | 4.19             | 4.42             | 4.24             | 5.11             | 4.93             | 4.98             | 4.01             | 5.07             | 4.57             |
| 200                         | 34.25            | 19.36            | 36.44            | 37.55            | 37.08            | 31.52            | 14.72            | 34.03            | 31.68            |



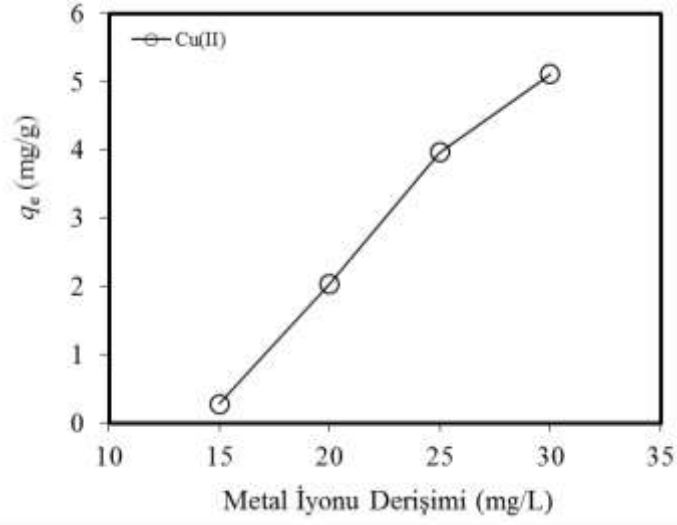
Şekil 48. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP üzerinde  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



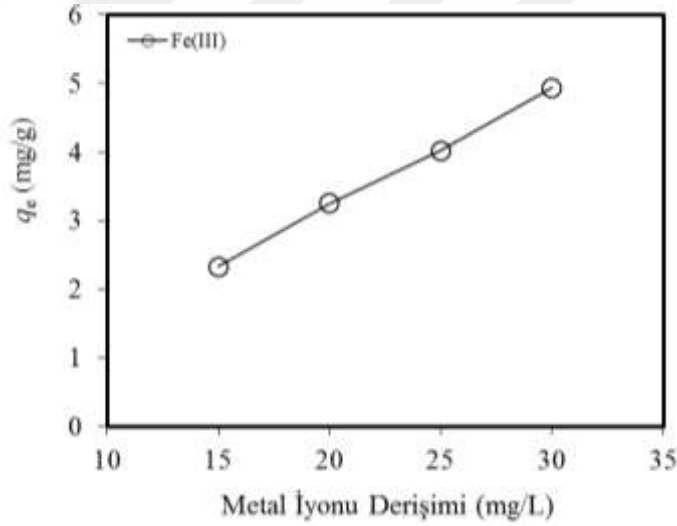
Şekil 49. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



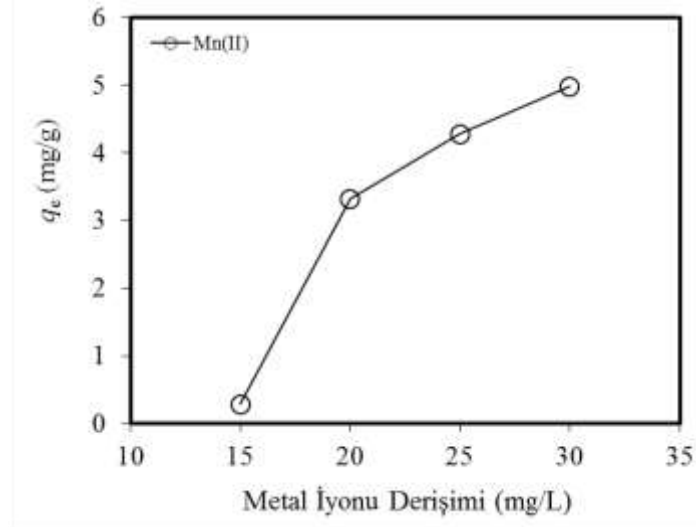
Şekil 50. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



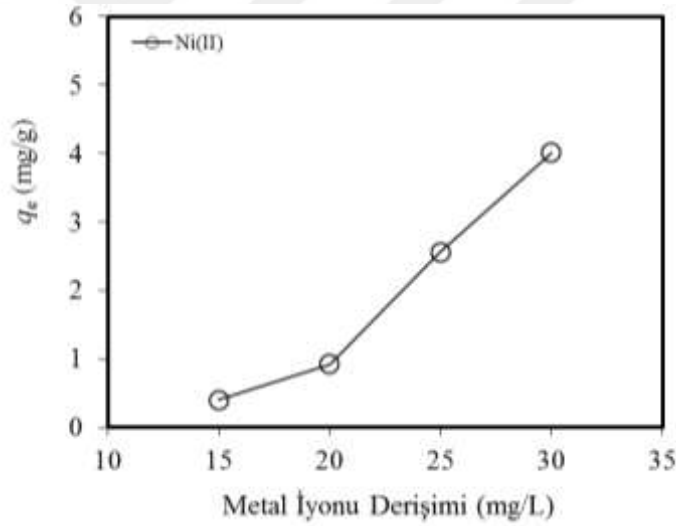
Şekil 51. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM) SAP üzerinde  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



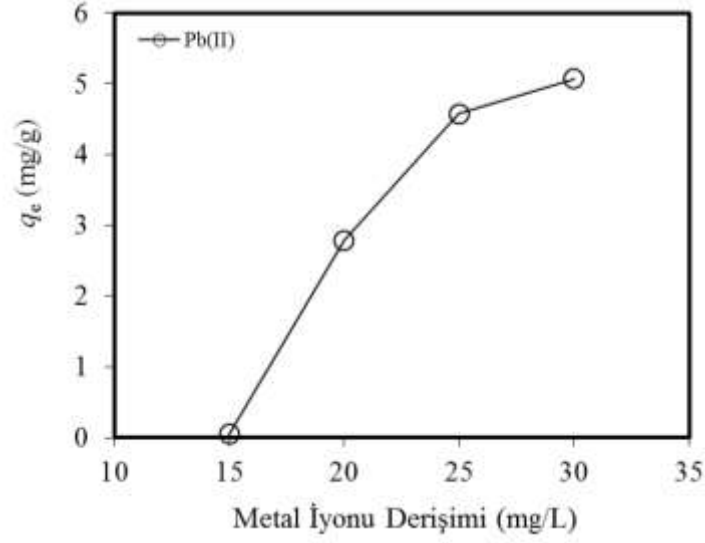
Şekil 52. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM SAP üzerinde  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



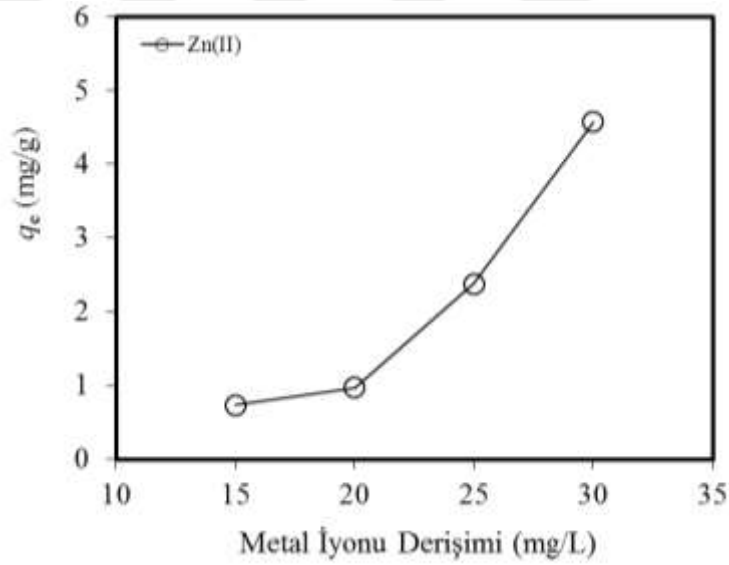
Şekil 53. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 54. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 55. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM SAP üzerinde  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 56. % 0.5 çapraz bağlı Poli (AA-ko-PEG DM) SAP üzerinde  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi

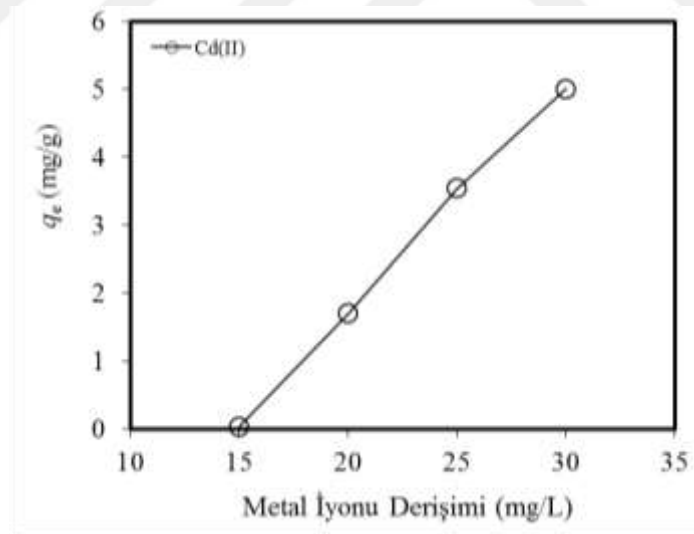
#### 2.4.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi

$Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarından 10'ar mL'lik 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm ve 200 ppm derişimlerinde ayrı ayrı çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları 7 olacak Şekilde  $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu ile ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. Daha sonra her bir çözeltiliye ayrı ayrı 100'er mg

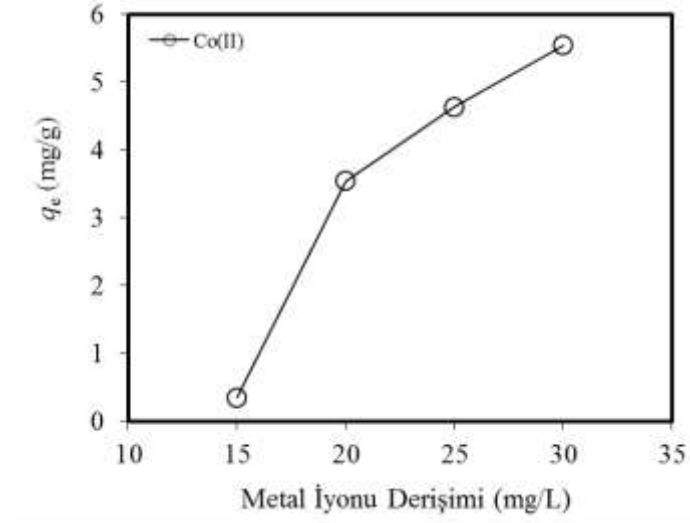
PAA-ko-PEG DM SAP eklendi ve 25 °C’de 8 saat süreyle 160 rpm hızda çalkalamaya bırakıldı. Bu süre sonunda çözeltiden alınan örneklerin atomik absorpsiyon spektrometresinde absorbans değerleri ölçüldü. PAA-koo-PEG DM SAP’in adsorpladığı ağır metal iyonu miktarları hesaplanarak, Tablo 9’da verildi. Tablo 9’daki sonuçlar Şekil 57 - 65’de grafiğe geçirildi.

Tablo 9. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP üzerinde belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi,  $q_c$ , (mg/g polimer) (Adsorban miktarı: 1 g, pH: 7.0, denge süresi: 480 dakika)

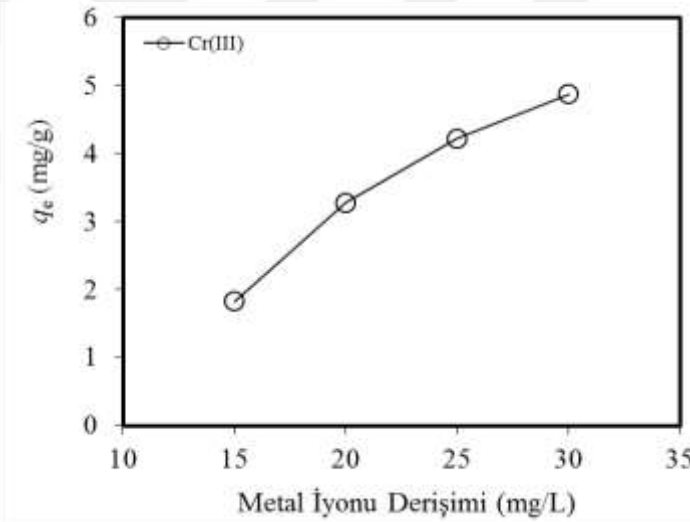
| Metal iyonu derişimi (mg/L) | Cd <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 15                          | 0.03             | 0.35             | 1.83             | 0.60             | 2.89             | 0.28             | 0.24             | 1.36             | 0.56             |
| 20                          | 1.70             | 3.54             | 3.28             | 2.25             | 3.60             | 3.87             | 3.41             | 3.97             | 1.10             |
| 25                          | 3.54             | 4.64             | 4.22             | 3.78             | 4.77             | 4.72             | 4.44             | 4.70             | 2.87             |
| 30                          | 5.01             | 5.54             | 4.87             | 5.07             | 5.83             | 5.35             | 4.94             | 5.53             | 4.64             |
| 200                         | 37.73            | 32.56            | 32.36            | 37.55            | 39.76            | 33.96            | 33.48            | 39.22            | 39.87            |



Şekil 57. %1.0 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde Cd<sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi

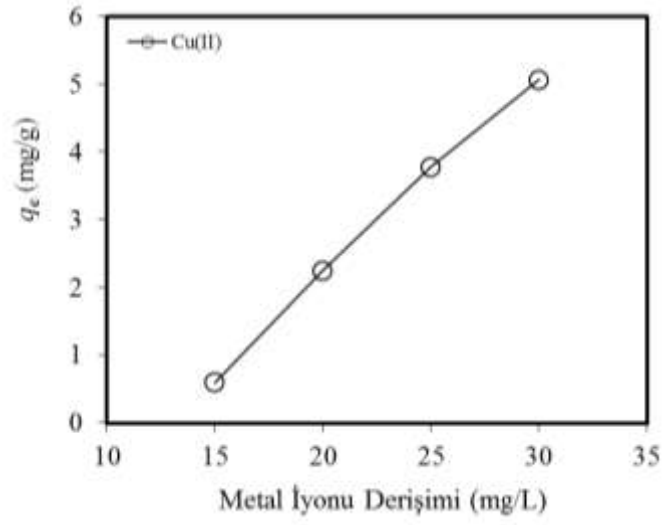


Şekil 58. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi

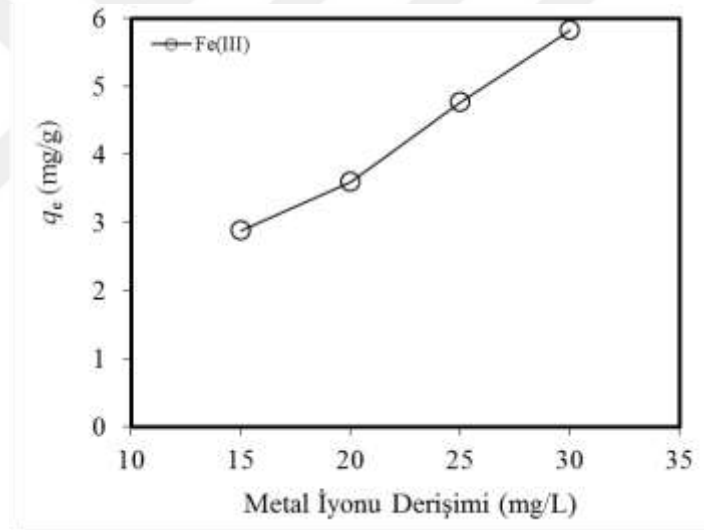


Şekil 59. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi

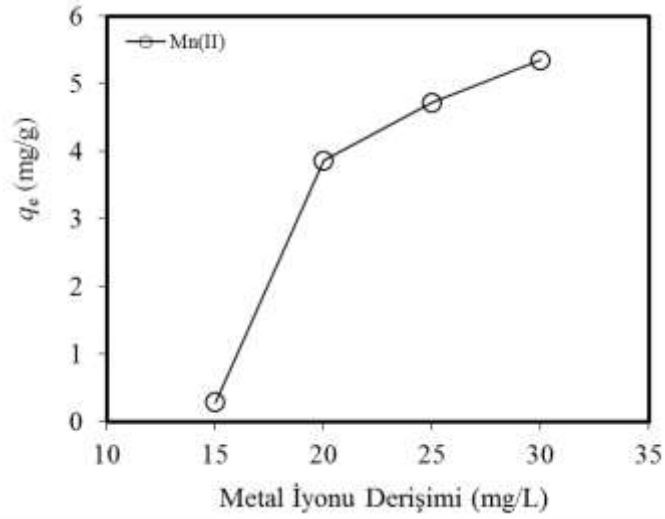




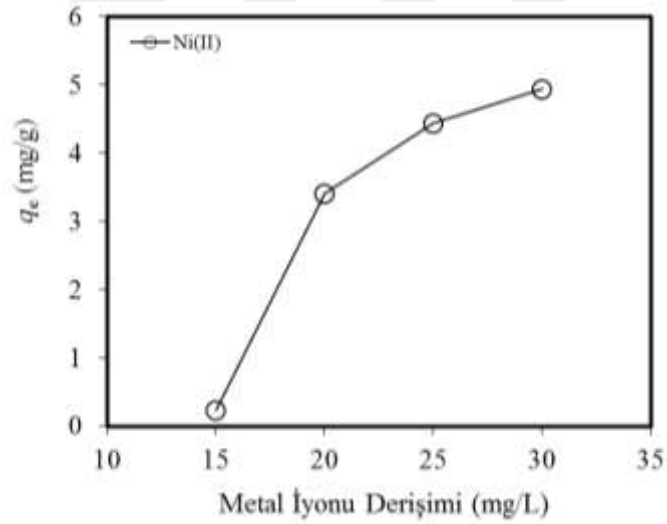
Şekil 60. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



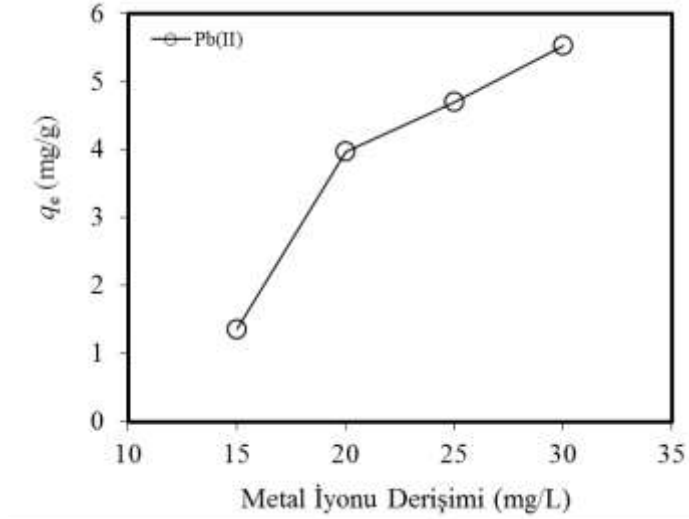
Şekil 61. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



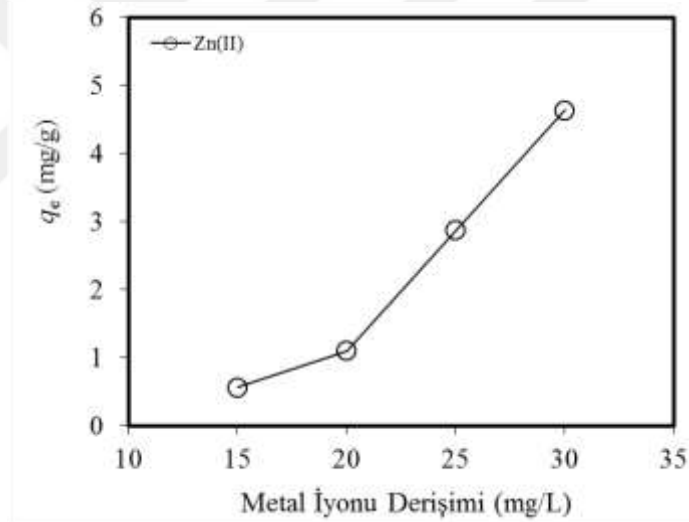
Şekil 62. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 63. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 64. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 65. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi

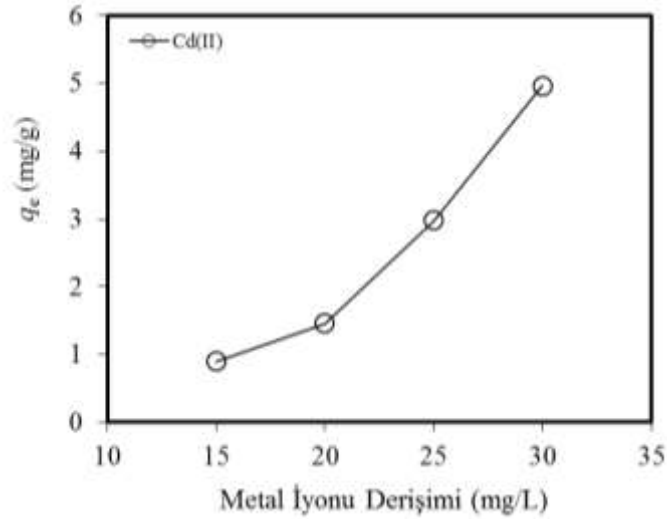
#### 2.4.3. %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi

$Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarından 10'ar mL'lik 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm ve 200 ppm derişimlerinde ayrı ayrı çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin pH'ları 7 olacak Şekilde  $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu ile ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. Daha sonra her bir çözeltiliye ayrı ayrı 100'er mg %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP eklendi ve 25 °C'de 8 saat süreyle 1600 rpm hızda

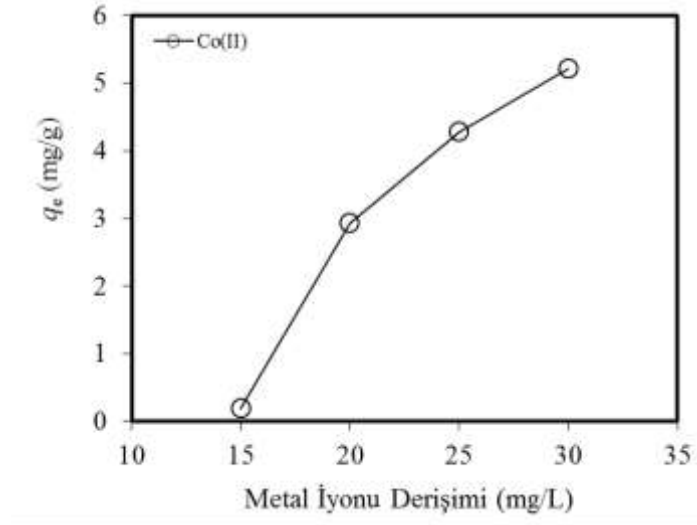
çalkalamaya bırakıldı. Bu süre sonunda çözeltiden alınan örneklerin atomik absorpsiyon spektrometresinde absorbans değerleri ölçüldü. %2 çapraz bağlı PAA-koo-PEG DM SAP'in adsorpladığı ağır metal iyonu miktarları hesaplanarak, Tablo 10'da verildi. Tablo 10'daki sonuçlar Şekil 66 - 74'de grafiğe geçirildi. Tablo 10'de (%2 çapraz bağlı PAA-koo-PEG DM) SAP üzerinde belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi,  $q_c$ , (mg/g polimer) (Adsorban miktarı: 1 g, pH: 7.0, denge süresi: 480 dakika))

Tablo 10. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP üzerinde belirli konsantrasyonlardaki ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi,  $q_c$

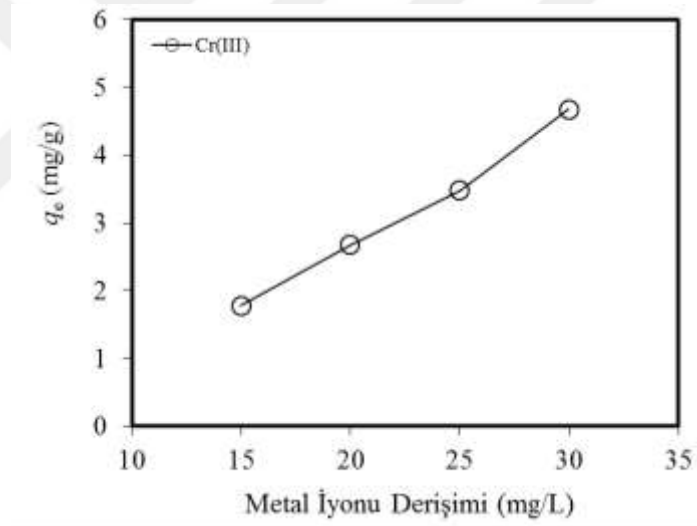
| Metal iyonu derişimi (mg/L) | Cd <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 15                          | 0.90             | 0.20             | 1.78             | 0.97             | 2.26             | 0.39             | 0.28             | 0.41             | 0.60             |
| 20                          | 1.46             | 2.94             | 2.68             | 2.38             | 3.49             | 2.62             | 0.44             | 3.91             | 0.94             |
| 25                          | 2.98             | 4.28             | 3.48             | 4.90             | 4.36             | 4.60             | 3.22             | 4.84             | 3.17             |
| 30                          | 4.96             | 5.21             | 4.68             | 5.76             | 5.27             | 5.34             | 3.85             | 6.00             | 4.24             |
| 200                         | 35.41            | 20.64            | 36.36            | 38.76            | 39.88            | 33.64            | 24.92            | 39.54            | 24.70            |



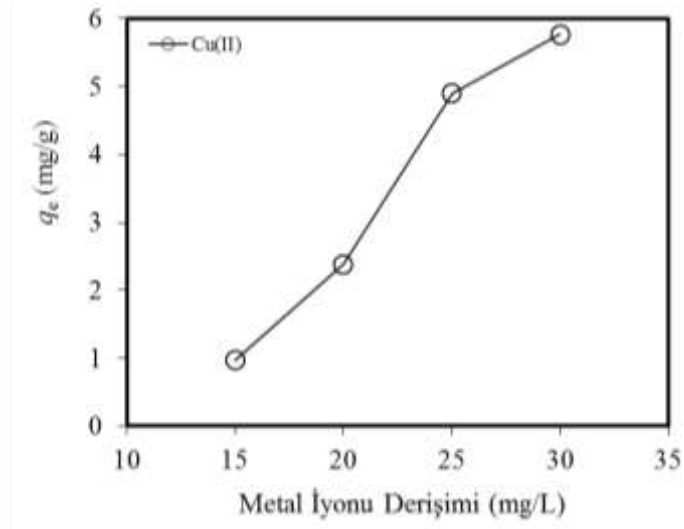
Şekil 66. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde Co<sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



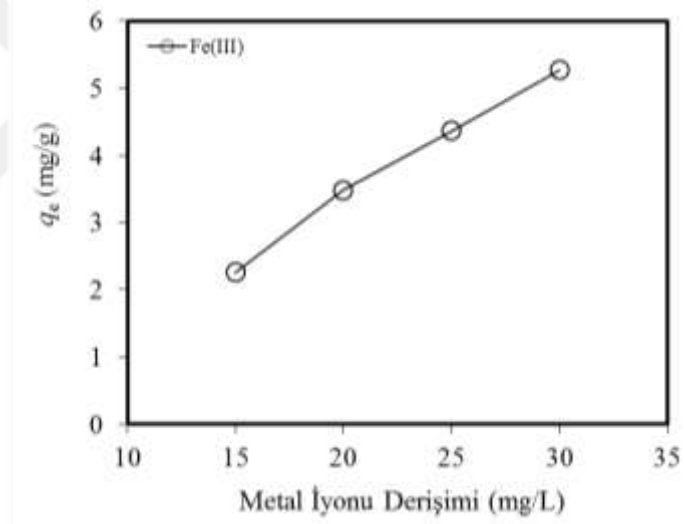
Şekil 67. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



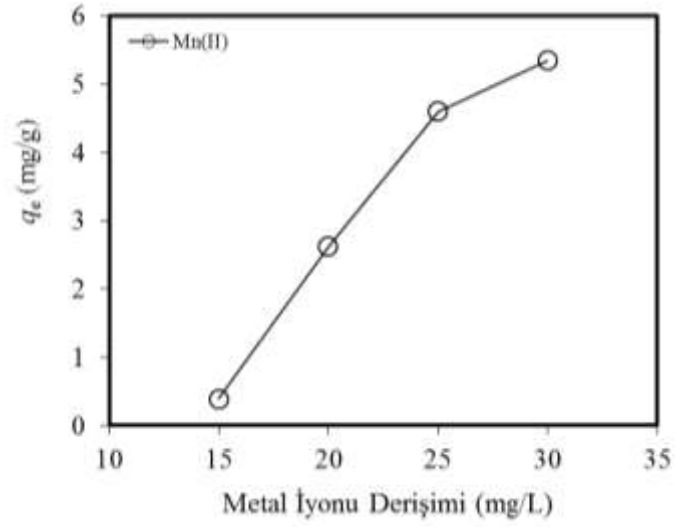
Şekil 68. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



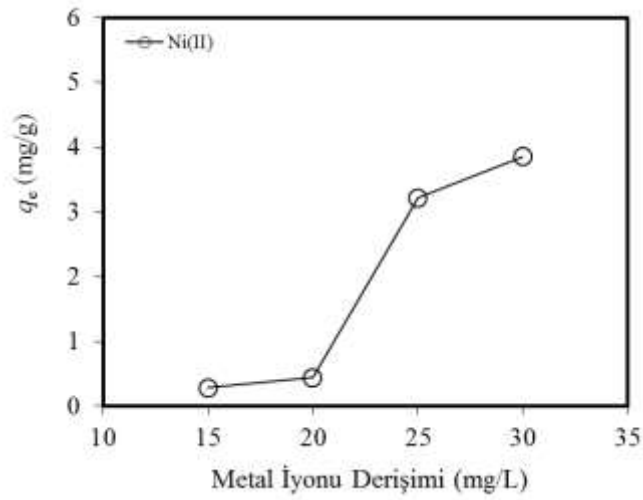
Şekil 69. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



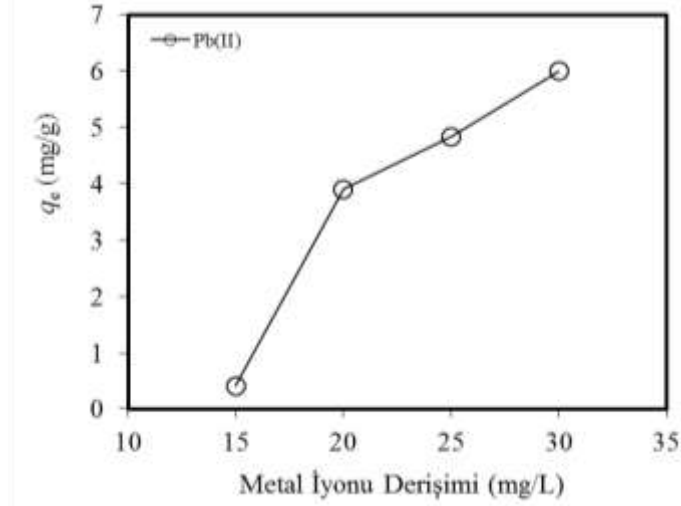
Şekil 70. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



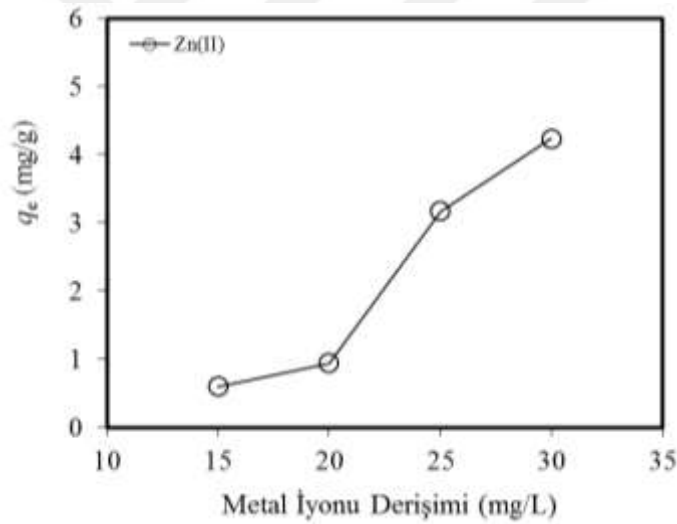
Şekil 71. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 72. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 73. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 74. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi

## 2.5. Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH Etkisi

### 2.5.1. % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH Etkisi

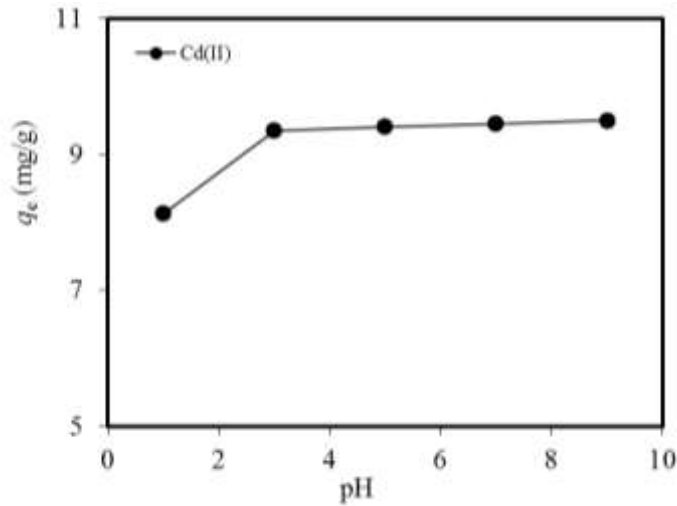
50'ar ppm'lik 10'ar mL ağır metal iyonu ( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) taşıyan çözeltiler ayrı ayrı hazırlandı. Çözeltiler, pH= 1, 3, 5, 7 ve 9 olarak farklı pH'larda ( $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve



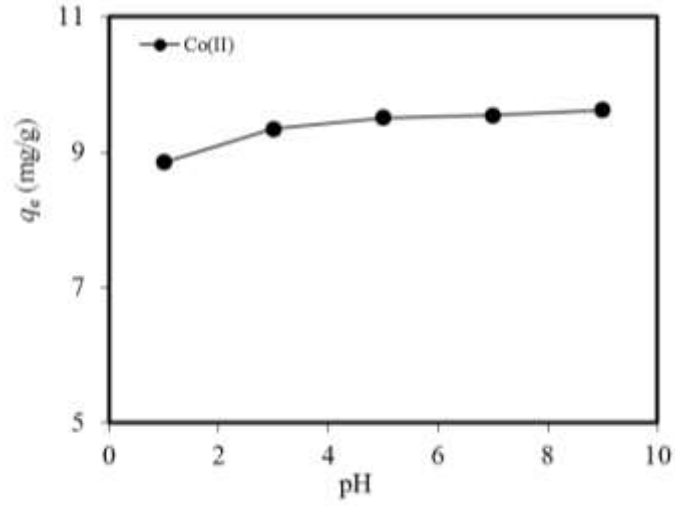
yüksek pH değerleri  $\text{NH}_3$  çözeltisi ile) ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. Daha sonra pH'ları hazırlanan her bir çözeltiye 100 mg %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ilave edilerek 8 saat süreyle 25 °C'de 1600 rpm'de çalkalamaya bırakıldı. Metal iyonu çözeltisinden alınan örneklerin atomik absorpsiyon spektrometresinde absorbanları ölçüldü. Gerekli hesaplamalar yapılarak sonuçlar, Tablo 11'de adsorbe edilen metal iyonu mg/g olarak verildi. Tablo 11'deki sonuçlar Şekil 75 - 83'te grafik olarak gösterildi. Tablo 11'de (%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı ağır metal iyonları adsorplama miktarı,  $q_e$ , (mg/g polimer) (Metal kons.: 50 mg/L, adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi:480 dakika))

Tablo 11.%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı ağır metal iyonları adsorplama miktar

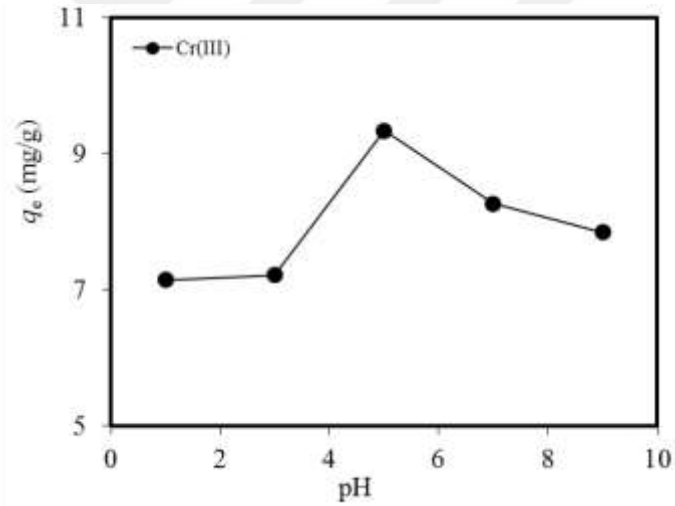
| pH | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | 8.13             | 8.85             | 7.15             | 8.50             | 4.18             | 9.20             | 8.52             | 9.00             | 9.09             |
| 3  | 9.35             | 9.34             | 7.22             | 9.26             | 4.26             | 9.72             | 8.85             | 9.85             | 9.85             |
| 5  | 9.41             | 9.50             | 9.34             | 9.43             | 4.71             | 9.98             | 9.18             | 9.97             | 9.89             |
| 7  | 9.45             | 9.54             | 8.27             | 9.70             | 9.68             | 9.99             | 9.56             | 9.92             | 9.90             |
| 9  | 9.50             | 9.62             | 7.84             | 9.57             | 9.98             | 10.00            | 9.46             | 9.67             | 9.50             |



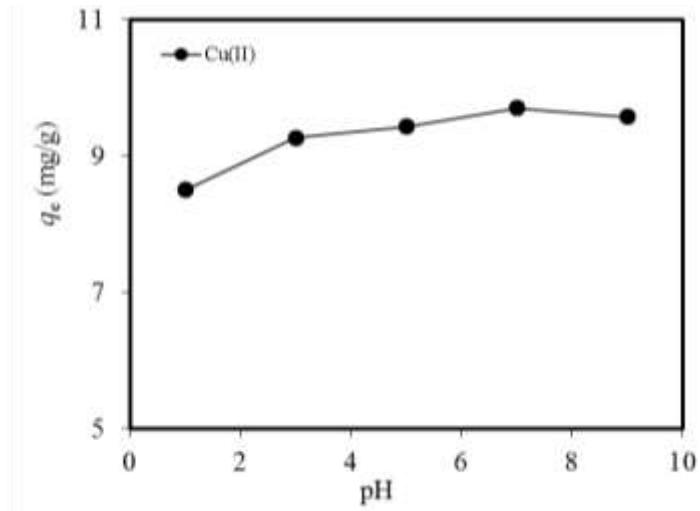
Şekil 75. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



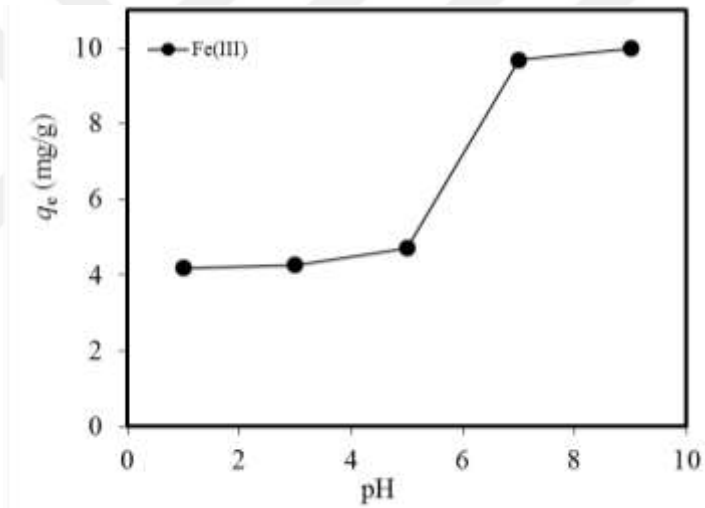
Şekil 76. % 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



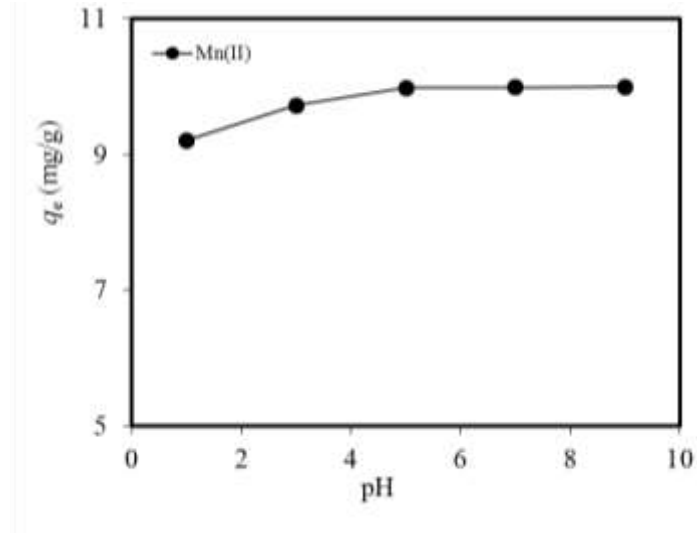
Şekil 77. % 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



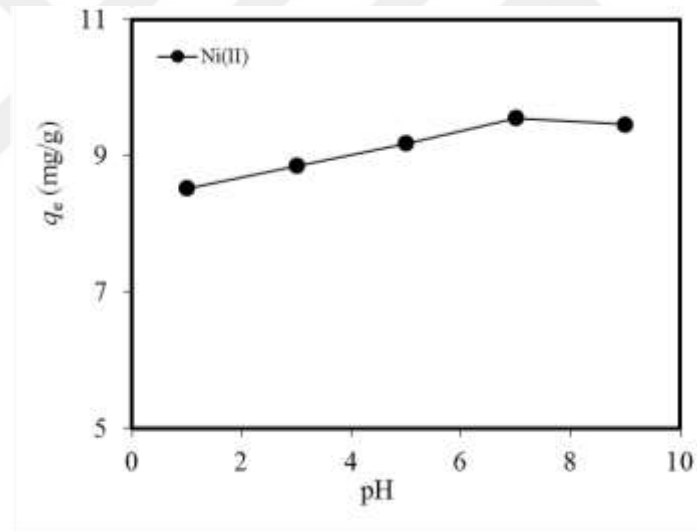
Şekil 78. 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



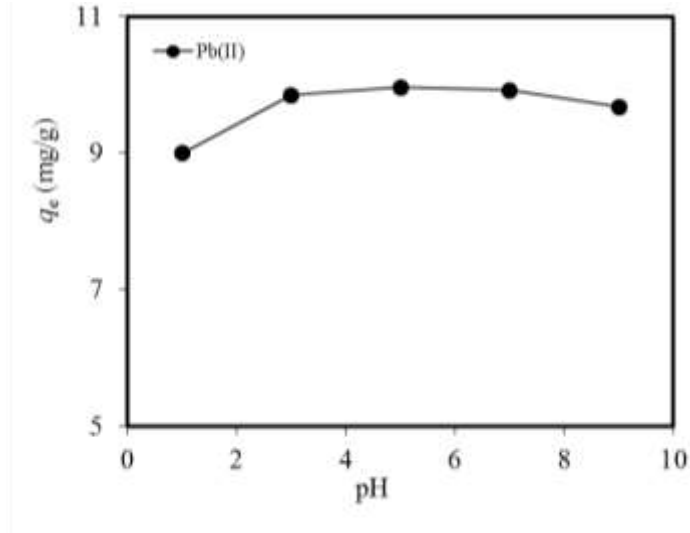
Şekil 79. % 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



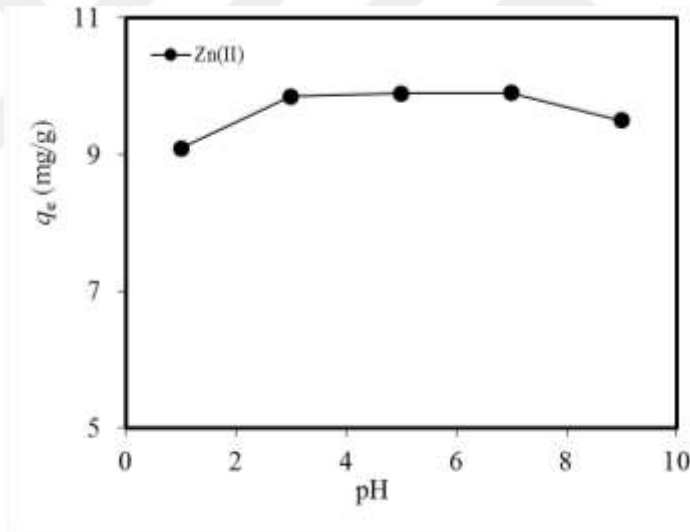
Şekil 80. % 0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 81. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 82. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 83. %0.5 g P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları

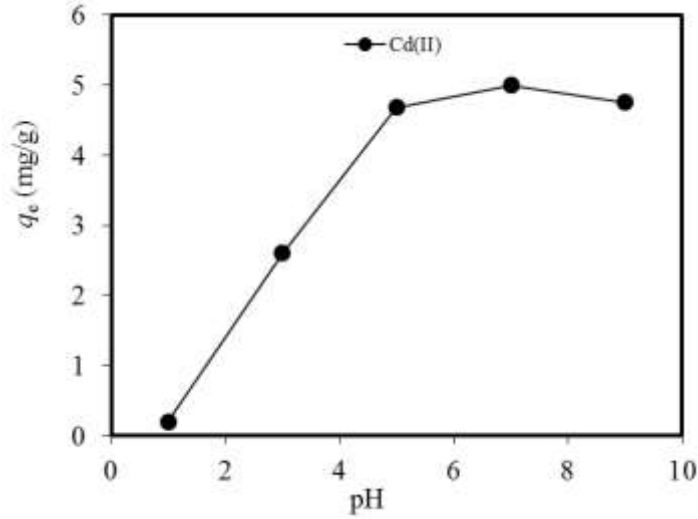
### 2.5.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH Etkisi

$Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonu 50'ar ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Çözeltiler, pH= 1, 3, 5, 7 ve 9 olarak farklı pH'larda ( $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri  $NH_3$  çözeltisi ile) ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. Daha sonra pH'ları hazırlanan her bir çözeltiliye 100 mg %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ilave edilerek

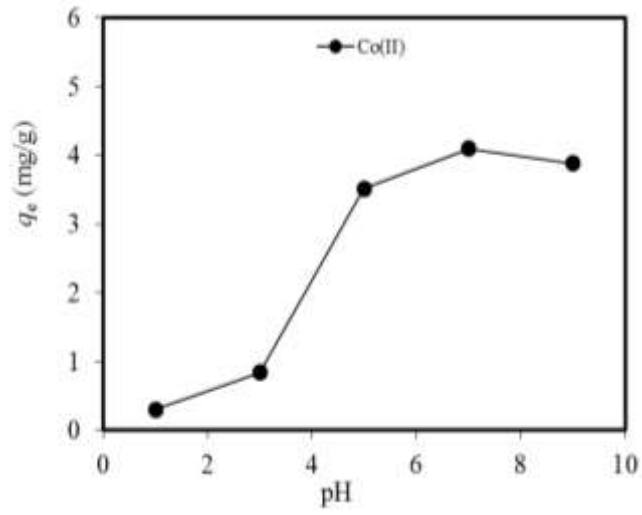
8 saat süreyle 25 °C’de 1600 rpm’de çalkalamaya bırakıldı. Metal iyonu çözeltisinden alınan örneklerin atomik absorpsiyon spektrometresinde absorpsiyonları ölçüldü. Gerekli hesaplamalar yapılarak sonuçlar, Tablo 12’de adsorbe edilen metal iyonu mg/g olarak verildi. Tablo 9’- teki sonuçlar Şekil 84 - 92’da grafik olarak gösterildi. Tablo 12’de(%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın pH değişimine karşı ağır metal iyonları adsorpsiyon miktarı,  $q_e$ , (mg/g polimer) (Metal kons.: 50 mg/L, adsorban miktarı: 0.05 g, denge süresi:480 dakika))

Tablo 12. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın pH değişimine karşı ağır metal iyonları adsorpsiyon miktarı,  $q_e$

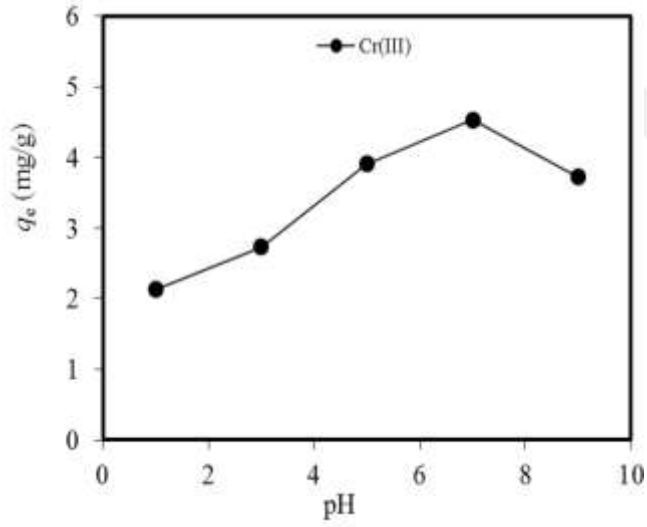
| pH | Cd <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | 0.20             | 0.30             | 2.13             | 0.44             | 0.64             | 0.20             | 0.56             | 0.45             | 0.60             |
| 3  | 2.60             | 0.84             | 2.74             | 1.56             | 1.98             | 0.40             | 0.72             | 4.23             | 0.96             |
| 5  | 4.69             | 3.51             | 3.91             | 4.57             | 3.26             | 3.34             | 2.80             | 5.00             | 3.35             |
| 7  | 5.00             | 4.09             | 4.54             | 4.66             | 3.68             | 4.06             | 4.06             | 4.95             | 4.54             |
| 9  | 4.76             | 3.88             | 3.72             | 4.15             | 3.42             | 3.96             | 3.81             | 4.09             | 4.31             |



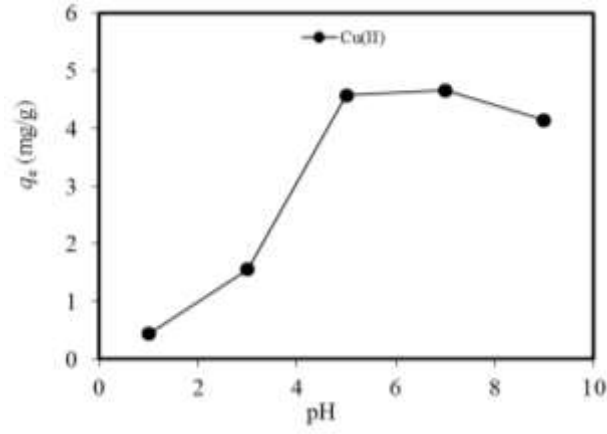
Şekil 84. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP’ın pH değişimine karşı Cd<sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının adsorpsiyon miktarları



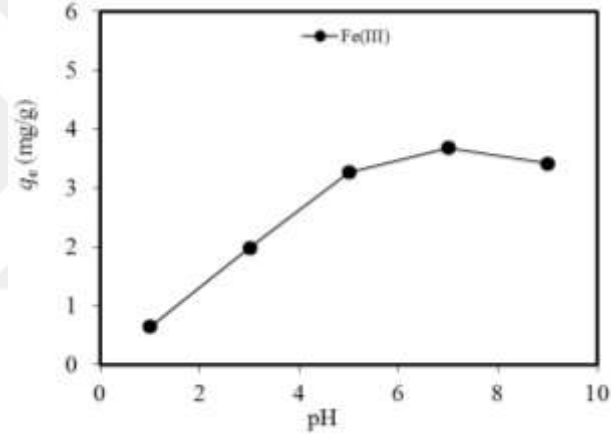
Şekil 85. %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 86. %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları

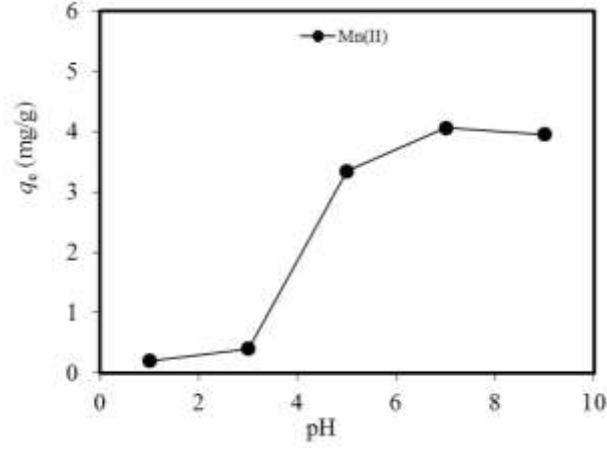


Şekil 87. %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları

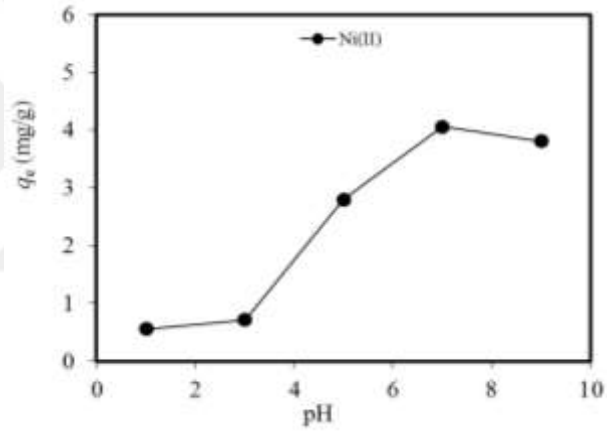


Şekil 88. %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları

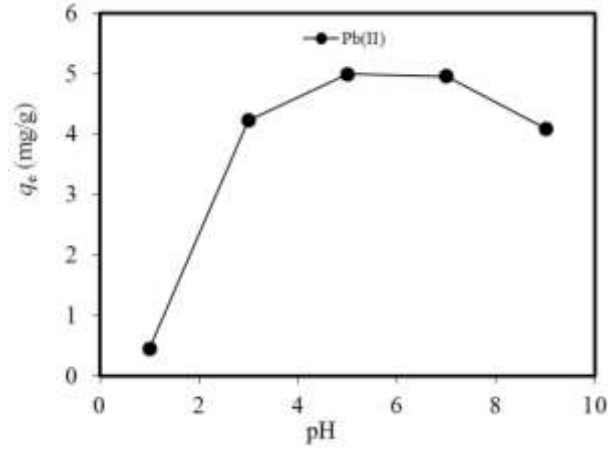




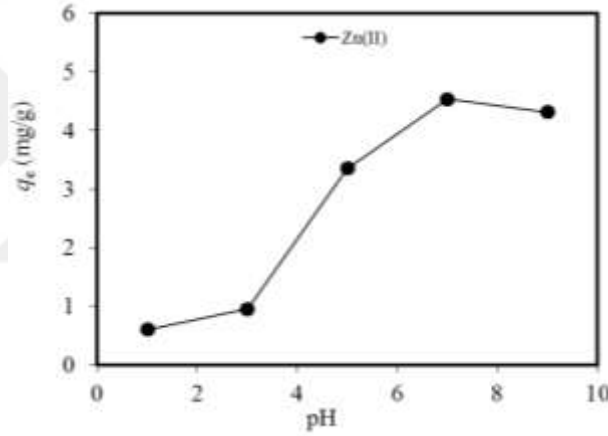
Şekil 89. %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 90. %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 91. %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 92. %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları

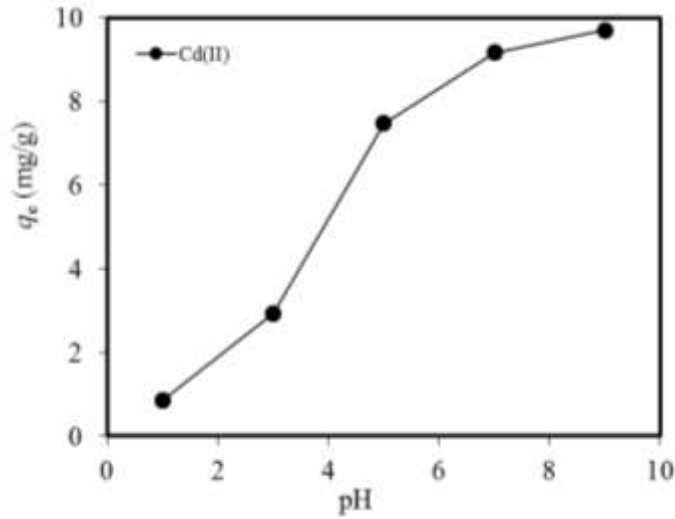
### 2.5.3. %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH Etkisi

$Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonu 50'ar ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Çözeltiler, pH= 1, 3, 5, 7 ve 9 olarak farklı pH'larda ( $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri  $NH_3$  çözeltisi ile) ayarlandı ve son hacimleri kaydedildi. Daha sonra pH'ları hazırlanan her bir çözeltiliye 100 mg %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ilave edilerek 8 saat süreyle 25 °C'de 1600 rpm'de çalkalamaya bırakıldı. Metal iyonu çözeltisinden

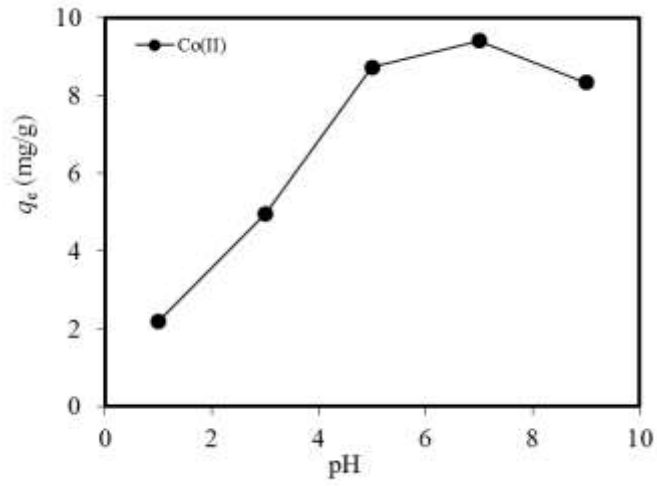
alınan örneklerin atomik absorpsiyon spektrometresinde absorpsiyonları ölçüldü. Gerekli hesaplamalar yapılarak sonuçlar, Tablo 13’de adsorbe edilen metal iyonu mg/g olarak verildi. Tablo 13’- teki sonuçlar Şekil 93 - 101’de grafik olarak gösterildi. Tablo 13’te (%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın pH değişimine karşı ağır metal iyonları adsorpsiyon miktarı,  $q_e$ , (mg/g polimer) (Metal kons.: 50 mg/L, adsorban miktarı: 1 g, denge süresi:480 dakika,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  kons.: 50 mg/L))

Tablo 13. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın pH değişimine karşı ağır metal iyonları adsorpsiyon miktarı,  $q_e$

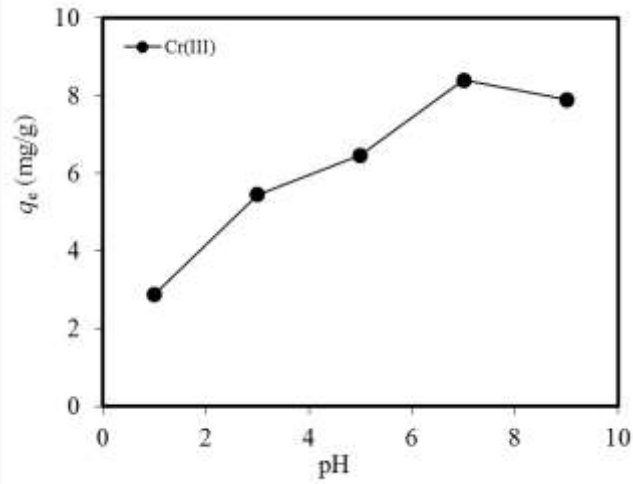
| pH | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | 0.86             | 2.20             | 2.89             | 0.28             | 4.34             | 0.84             | 0.92             | 4.40             | 0.40             |
| 3  | 2.94             | 4.96             | 5.45             | 3.68             | 4.45             | 1.56             | 2.36             | 4.82             | 3.79             |
| 5  | 7.48             | 8.73             | 6.46             | 9.60             | 4.68             | 8.32             | 8.15             | 5.69             | 9.52             |
| 7  | 9.17             | 9.40             | 8.40             | 9.68             | 9.86             | 8.60             | 8.98             | 5.95             | 9.70             |
| 9  | 9.71             | 8.34             | 7.89             | 9.68             | 9.97             | 9.28             | 8.87             | 5.88             | 9.80             |



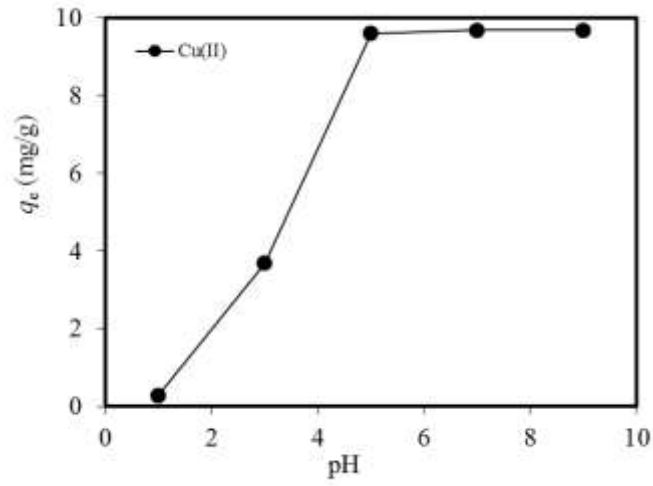
Şekil 93. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP’ın pH değişimine karşı  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon miktarları



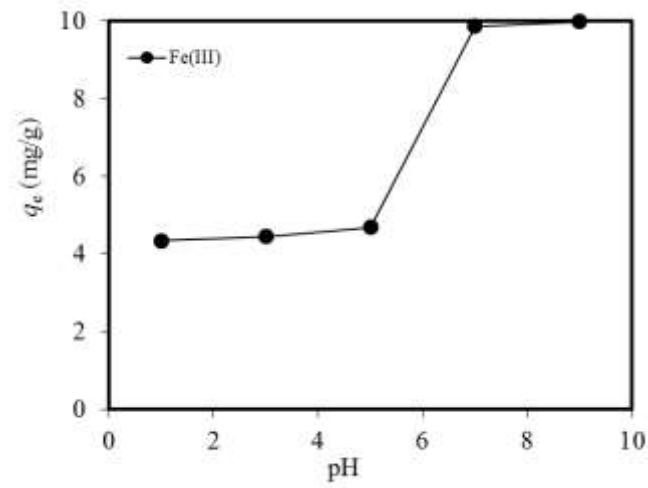
Şekil 94. %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



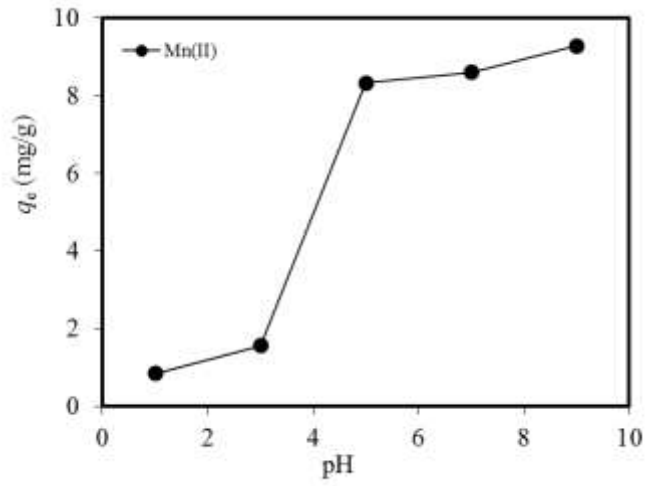
Şekil 95. %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



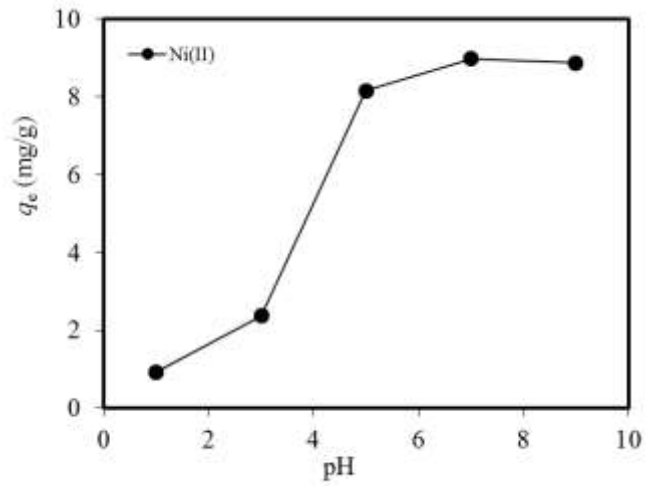
Şekil 96. %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



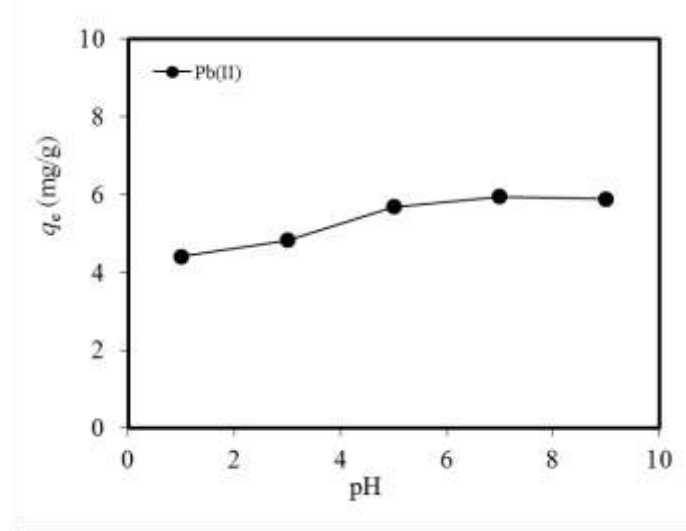
Şekil 97. %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



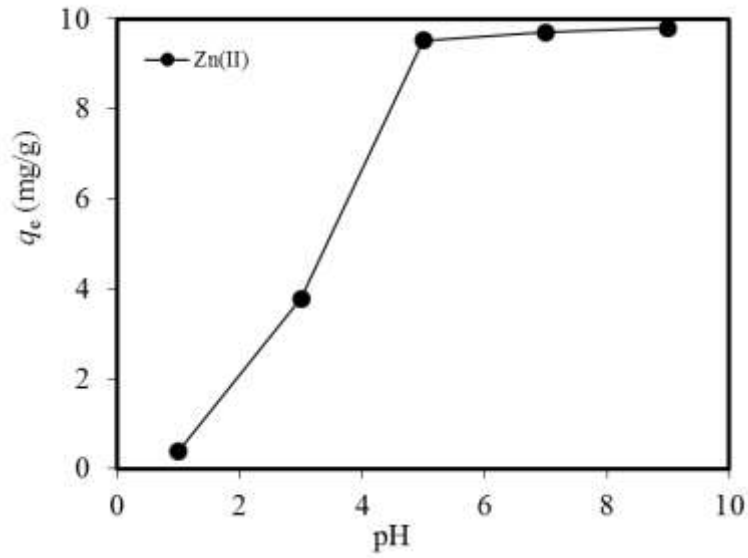
Şekil 98. %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 99. %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 100. %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 101. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın pH değişimine karşı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları

## 2.6. Yarışan Adsorpsiyon

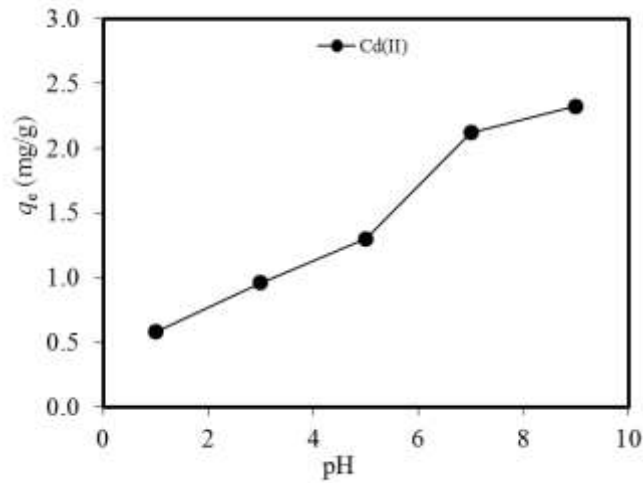
### 2.6.1. %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Yarışan Adsorpsiyon

15 ppm'lik  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarını içeren 10 mL'lik bir karışım hazırlandı. Bu karışım içerisine 100 mg PAA-ko-

PEG DM ilave edilerek 8 saat süreyle 25 °C’de 1600 rpm’de çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler pH=1, 3, 5, 7 ve 9 olarak farklı pH’larda ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$  tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri  $\text{NH}_3$  çözeltisi ile) ayarlandı ve son hacimler kaydedildi. Çözeltiden alınan örneklerin, atomik absorpsiyon spektrometresinde absorpsiyonları ölçüldü. Gerekli hesaplamalar yapılarak sonuçlar, Tablo 14’de adsorbe edilen metal iyonu mg/g SAP şeklinde verildi. Tablo 14’de verilen değerler Şekil 102-110’de grafik olarak gösterildi. Tablo 14’te( %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu (mg/g polimer) (Başlangıç metal konsantrasyonu:15 mg/L, Adsorban miktarı: 1 g, pH: 7.0, denge süresi: 480 dakika))

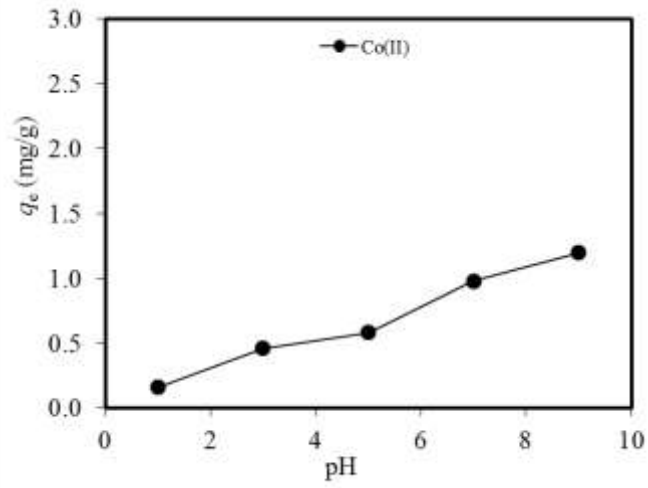
Tablo 14. %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu

| pH | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | 0.58             | 0.16             | 0.05             | 0.36             | 0.48             | 0.36             | 0.08             | 0.19             | 0.24             |
| 3  | 0.96             | 0.46             | 0.26             | 0.40             | 0.94             | 0.52             | 0.18             | 0.98             | 0.29             |
| 5  | 1.30             | 0.58             | 2.11             | 1.26             | 2.42             | 0.94             | 0.30             | 2.35             | 0.41             |
| 7  | 2.12             | 0.98             | 2.56             | 2.35             | 2.90             | 1.22             | 0.68             | 2.69             | 1.02             |
| 9  | 2.32             | 1.20             | 2.97             | 2.57             | 2.96             | 1.58             | 0.98             | 2.82             | 1.43             |

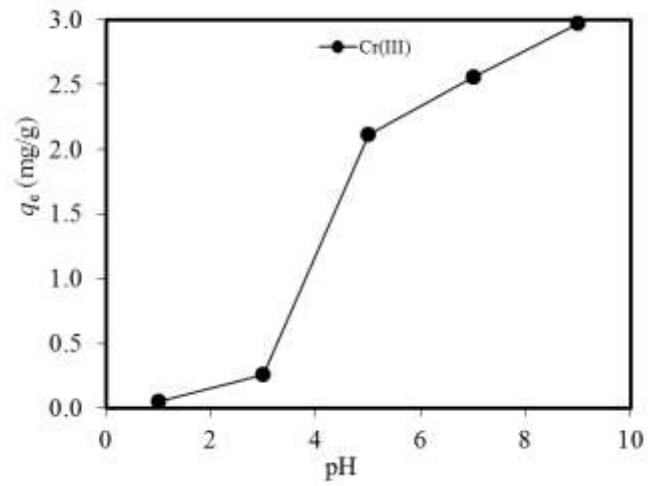


Şekil 102. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği

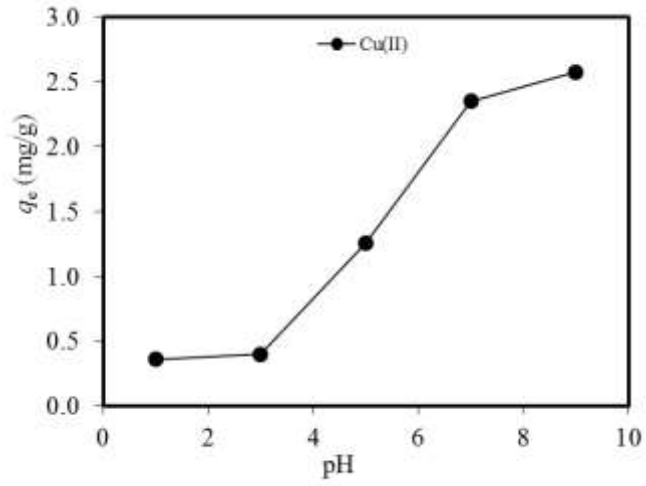




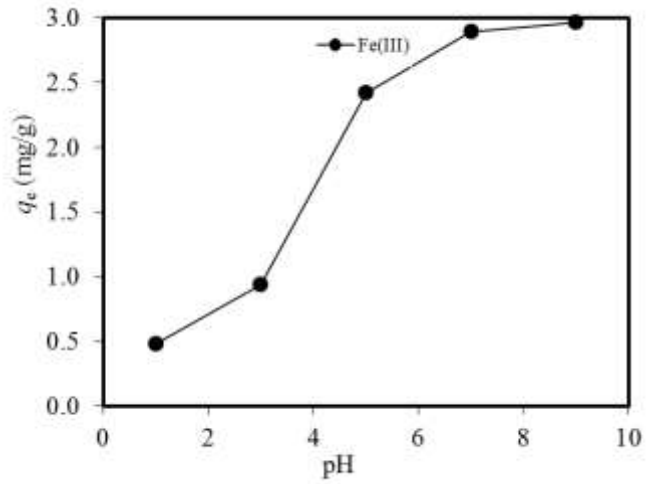
Şekil 103. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



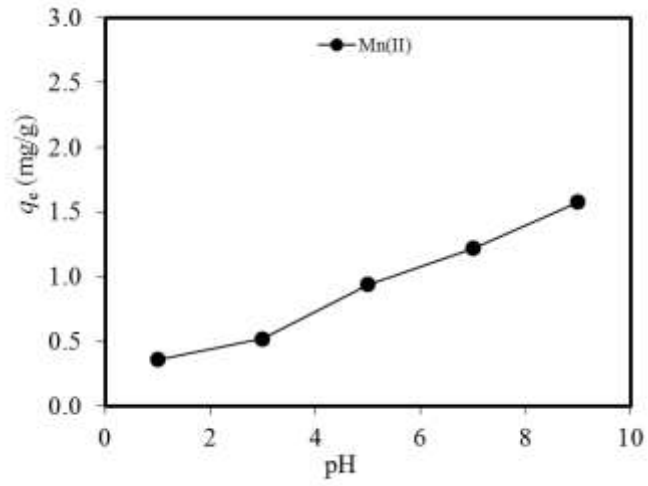
Şekil 104. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



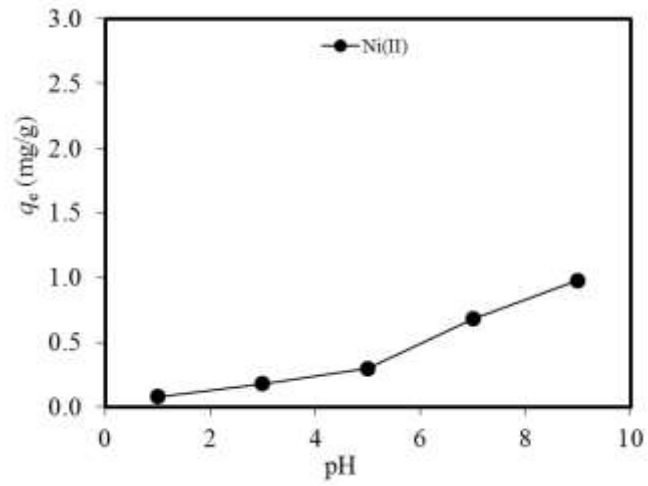
Şekil 105. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



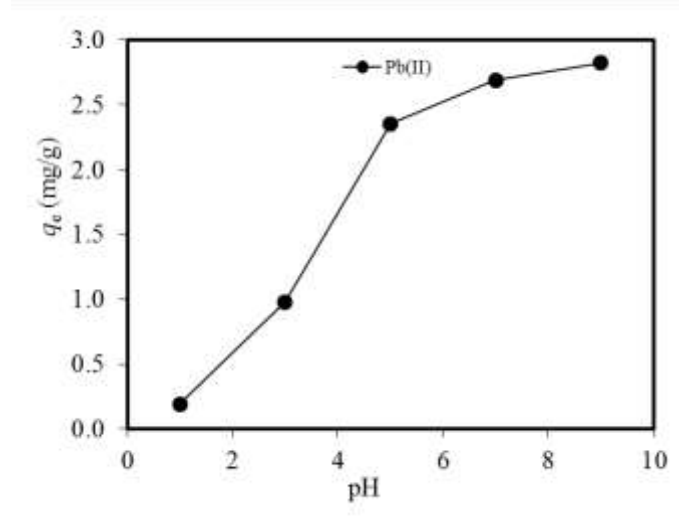
Şekil 106. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



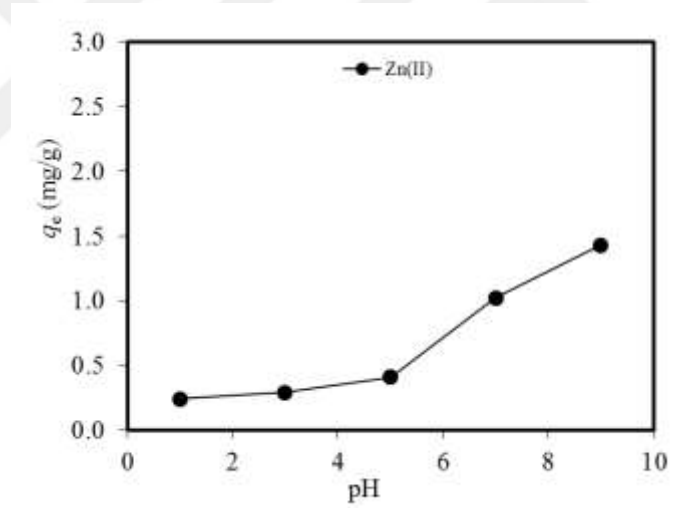
Şekil 107. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



Şekil 108. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



Şekil 109. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



Şekil 110. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği

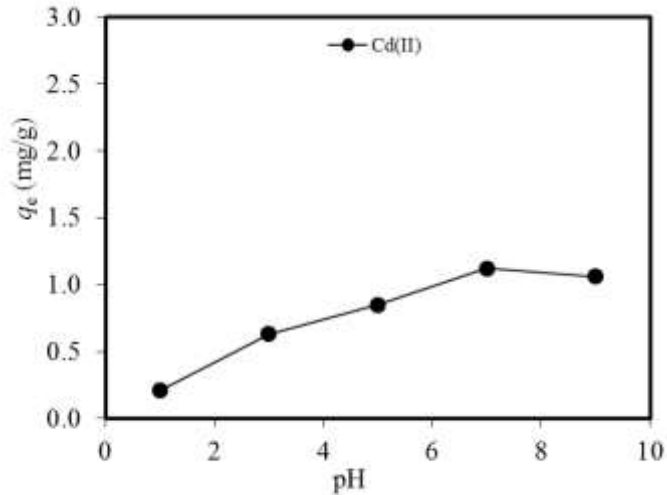
### 2.6.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Yarışan Adsorpsiyon

$Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının 15 ppm derişimindeki 10 mL'lik çözeltilerinden bir karışım hazırlandı. Bu karışım içerisine 100 mg PAA-ko-PEG DM ilave edilerek 8 saat süreyle 25 °C'de 1600 rpm'de çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler pH=1, 3, 5, 7 ve 9 olarak farklı pH'larda ( $NH_4CH_3COO/NH_3$

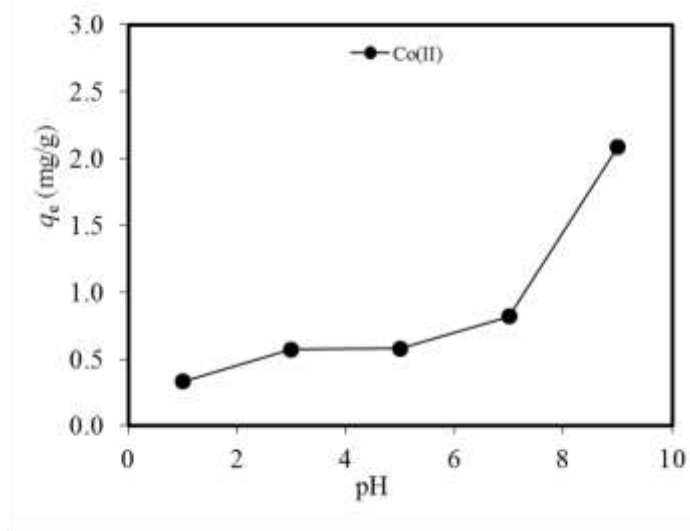
tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri  $\text{NH}_3$  çözeltisi ile) ayarlandı ve son hacimler kaydedildi. Çözeltiden alınan örneklerin, atomik absorpsiyon spektrometresinde absorbansları ölçüldü. Gerekli hesaplamalar yapılarak sonuçlar, Tablo 15’de adsorbe edilen metal iyonu mg/g polimer madde şeklinde verildi. Tablo 15’da verilen değerler Şekil 111-119’de grafik olarak gösterildi. Tablo 15’te ( % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu (mg/g polimer) (Başlangıç metal konsantrasyonu:15 mg/L, Adsorban miktarı: 1 g, pH: 7.0, denge süresi: 480 dakika)).

Tablo 15. % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu

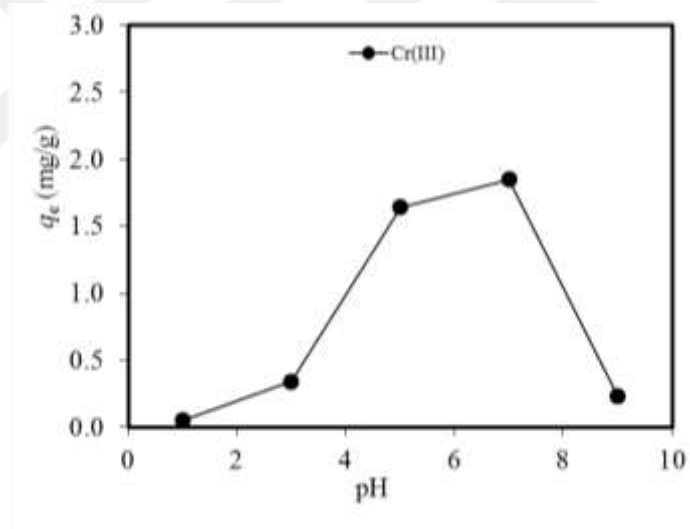
| pH | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | 0.21             | 0.33             | 0.05             | 0.54             | 0.10             | 0.02             | 0.04             | 0.42             | 0.10             |
| 3  | 0.63             | 0.57             | 0.34             | 0.84             | 0.90             | 0.12             | 0.48             | 0.74             | 1.02             |
| 5  | 0.85             | 0.58             | 1.64             | 1.24             | 1.38             | 0.30             | 0.62             | 1.94             | 1.56             |
| 7  | 1.12             | 0.82             | 1.85             | 2.64             | 1.99             | 1.82             | 2.10             | 2.30             | 1.60             |
| 9  | 1.06             | 2.09             | 0.23             | 0.90             | 2.91             | 0.10             | 0.27             | 0.87             | 1.87             |



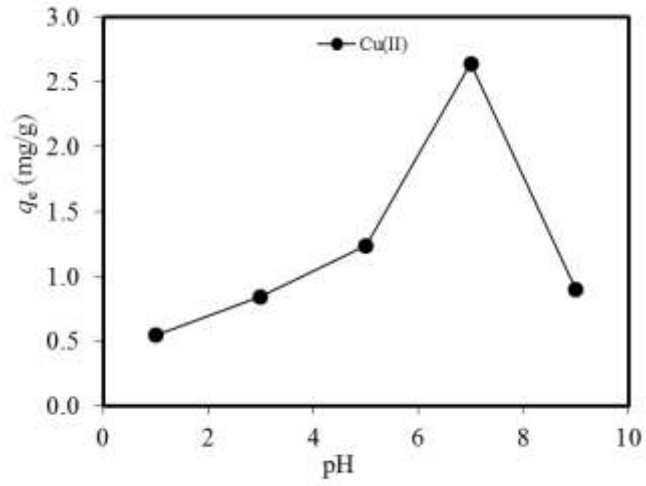
Şekil 111. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP’ın pH değişimine karşı  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



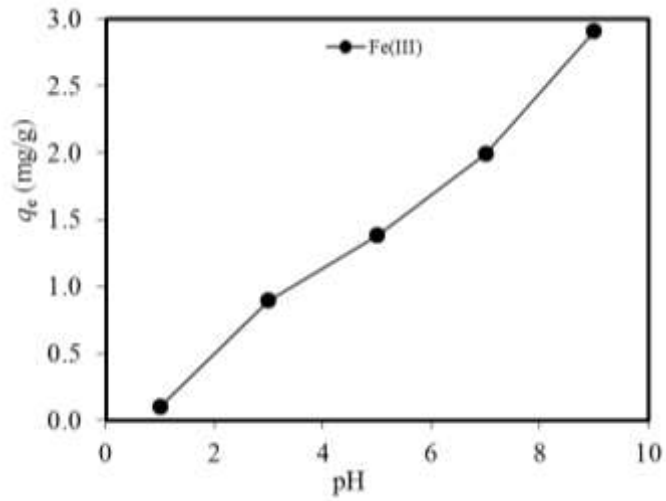
Şekil 112. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



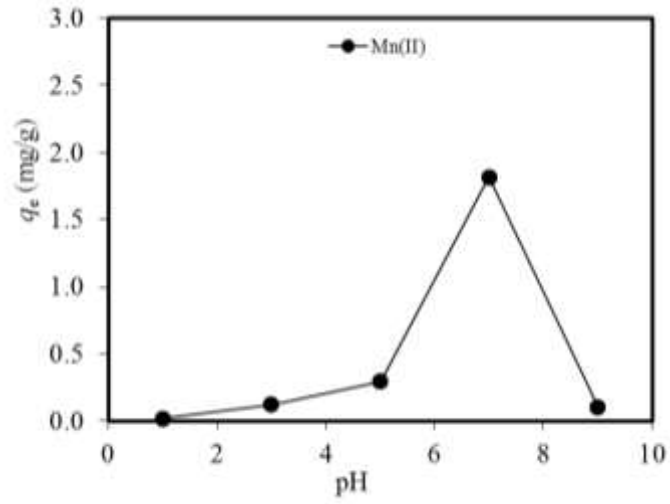
Şekil 113. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



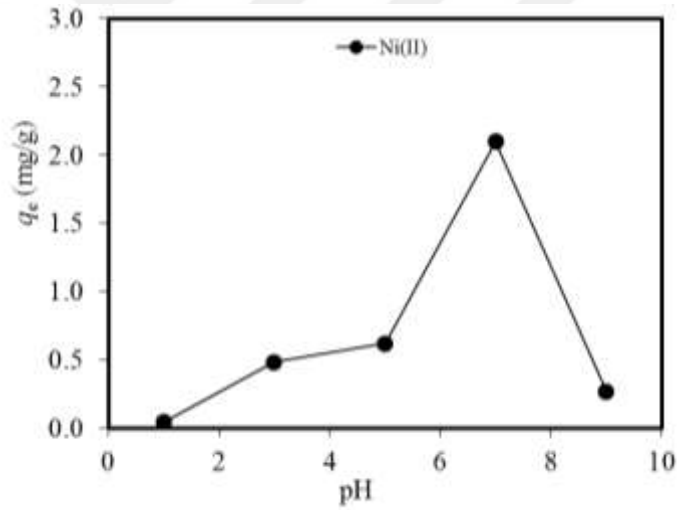
Şekil 114. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



Şekil 115. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği

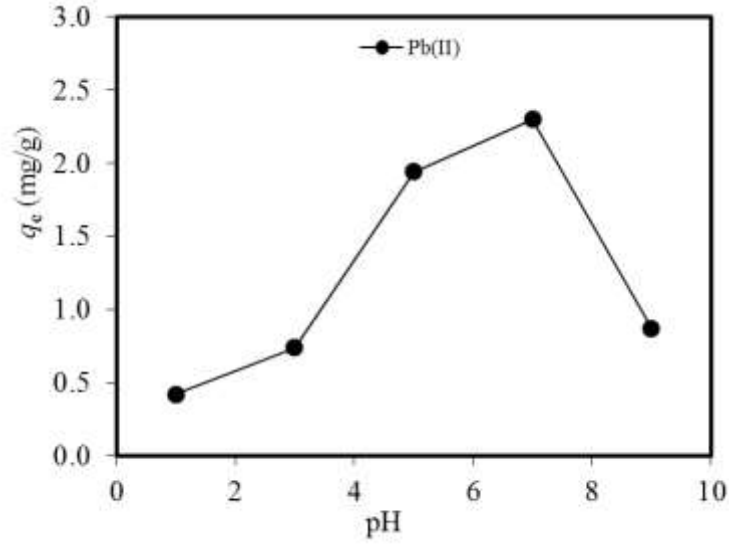


Şekil 116. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği

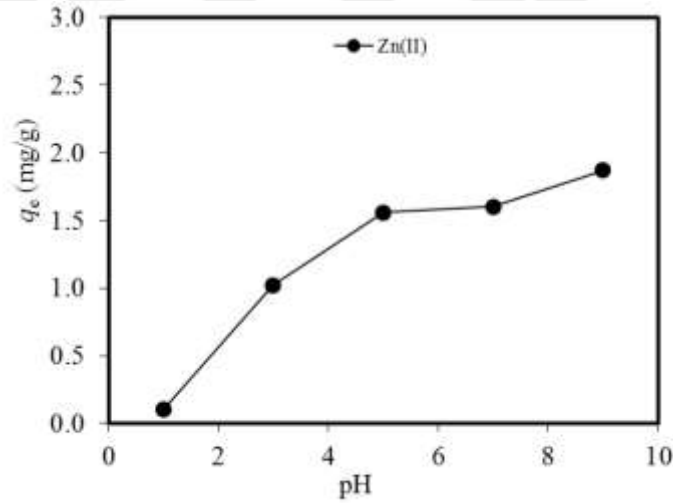


Şekil 117. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği





Şekil 118. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



Şekil 119. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği

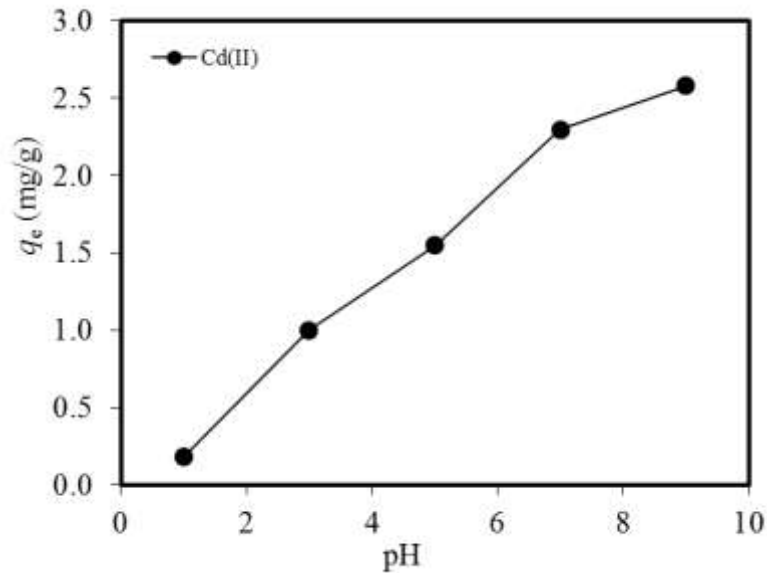
### 2.6.3. %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Yarışan Adsorpsiyon

$Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının 15 ppm derişimindeki 10 mL'lik çözeltilerinden bir karışım hazırlandı. Bu karışım içerisine 100 mg PAA-ko-PEG DM ilave edilerek 8 saat süreyle 25 °C'de 1600 rpm'de çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler pH=1, 3, 5, 7 ve 9 olarak farklı pH'larda ( $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu, düşük pH değerleri

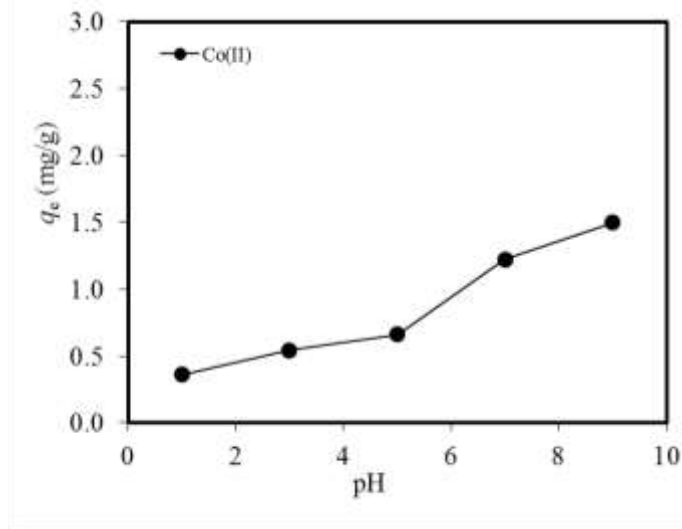
HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri  $\text{NH}_3$  çözeltisi ile) ayarlandı ve son hacimler kaydedildi. Çözeltiden alınan örneklerin, atomik absorpsiyon spektrometresinde absorbanları ölçüldü. Gerekli hesaplamalar yapılarak sonuçlar, Tablo 16’de adsorbe edilen metal iyonu mg/g polimer madde şeklinde verildi. Tablo 13’da verilen değerler Şekil 120-128’de grafik olarak gösterildi. Tablo 16’de (% 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu (mg/g polimer) (Başlangıç metal konsantrasyonu:15 mg/L, Adsorban miktarı: 1 g, pH: 7.0, denge süresi: 480 dakika))

Tablo 16. % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonu

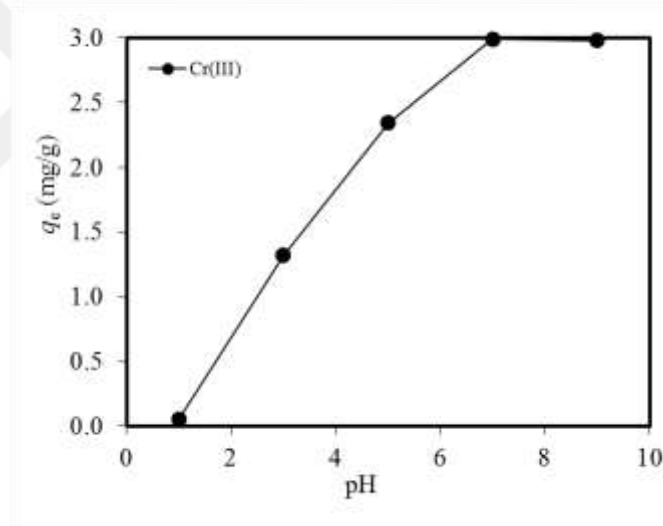
| pH | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | 0.18             | 0.36             | 0.05             | 0.26             | 0.52             | 0.26             | 0.36             | 0.25             | 0.15             |
| 3  | 1.00             | 0.54             | 1.32             | 0.40             | 1.25             | 0.68             | 1.38             | 1.05             | 0.31             |
| 5  | 1.55             | 0.66             | 2.34             | 1.62             | 2.87             | 0.82             | 1.54             | 2.58             | 0.54             |
| 7  | 2.30             | 1.22             | 2.99             | 2.42             | 2.50             | 1.29             | 1.94             | 2.78             | 1.40             |
| 9  | 2.58             | 1.50             | 2.98             | 2.54             | 2.46             | 1.51             | 2.19             | 2.92             | 1.63             |



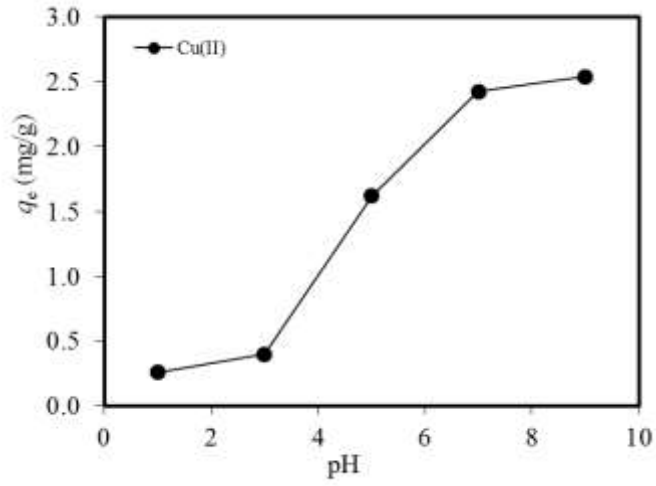
Şekil 120. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP’ın pH değişimine karşı  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



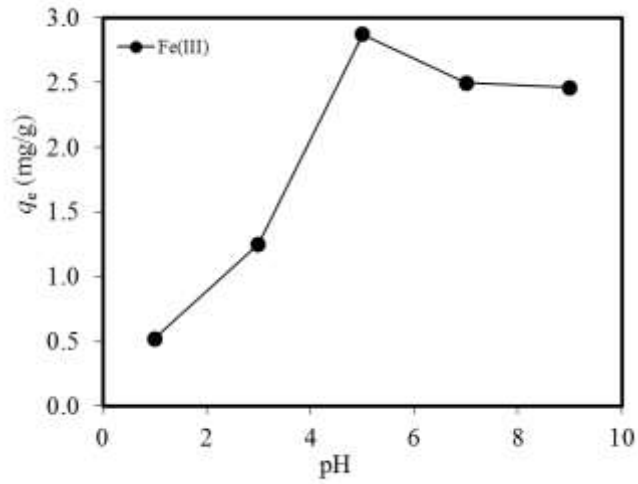
Şekil 121. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



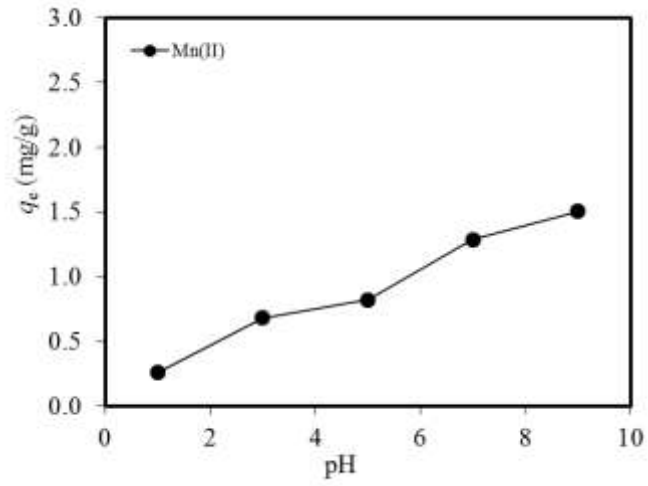
Şekil 122. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



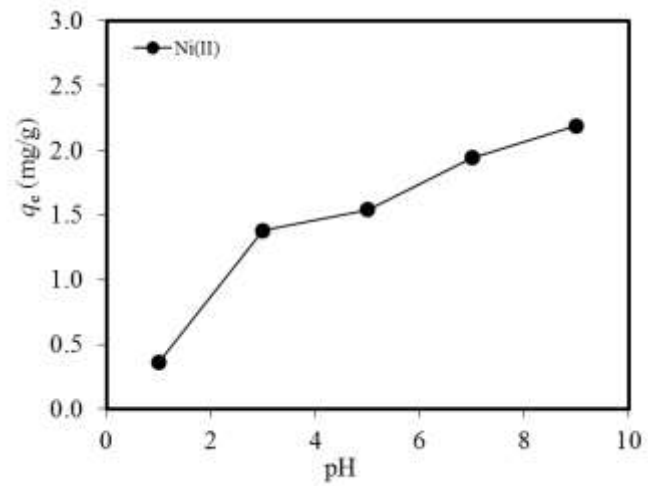
Şekil 123. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



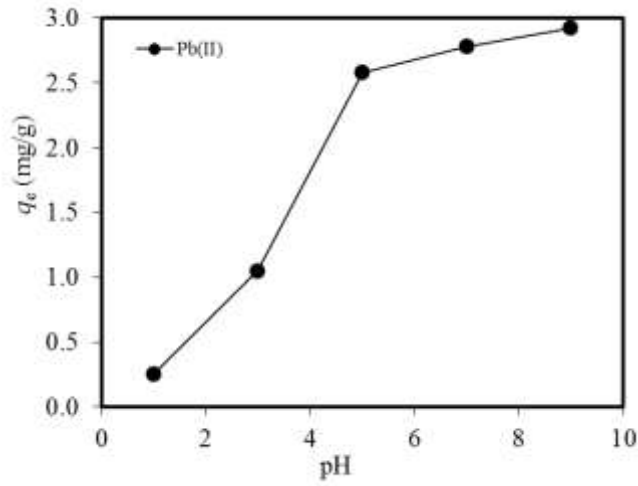
Şekil 124. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



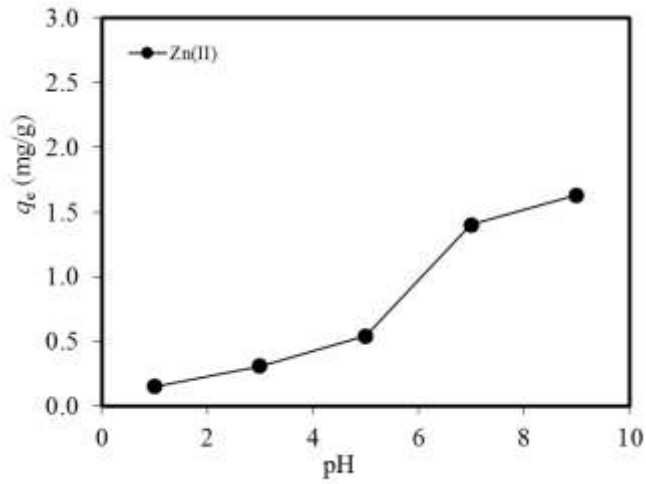
Şekil 125. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



Şekil 126. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



Şekil 127. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği



Şekil 128. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DMSAP'ın pH değişimine karşı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonunun yarışan adsorpsiyon grafiği

## 2.7. Desorpsiyon Oranı

### 2.7.1. % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Desorpsiyon Oranı

25 °C'de 30'ar ppm'lik 10'ar mL ağır metal iyonu ( $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) içeren çözeltiler ayrı ayrı hazırlandı. Her bir çözeltinin pH'ları,

pH=7 olacak Şekilde  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$  tamponu ile ayarlandı ve son hacimler kaydedildi. Hazırlanan çözeltilerin her birine 100'er mg % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ilave edilerek 4 saat süreyle çalkalanması sağlandı. Bu işlem bittikten sonra, karışımlar süzülerek iyon adsorbe eden %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ayrıldı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Çözeltinin atomik absorpsiyon spektrometresi ile absorpsiyonları ölçülerek % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tuttuğu metal iyonu miktarları tespit edildi. Daha sonra, % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ayrı ayrı 10 mL 0, 1 M  $\text{HNO}_3$  çözeltileri (pH=1) içerisine alınarak 25 °C'de 4 saat çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler sonunda desorpsiyona uğrayan ağır metal iyonları konsantrasyonlarının absorpsiyonları, atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüldü ve eşitlik 7'e göre desorpsiyon oranı hesaplandı. Aynı işlem 8 saat içinde tekrar edildi.

$$\text{Desorpsiyon oranı (\%)} = \frac{\text{Çözeltideki desorbe edilen metal iyonu miktarı (mg)}}{\text{adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad (7)$$

4 ve 8 saatteki desorpsiyon oranı değerleri verilmektedir. İncelenen ağır-metal iyonlarının % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları (pH=1, 4 saat, Başlangıç metal konsantrasyonu: 30 mg/L, Adsorban miktarı: 0.05 g)

Tablo 17. ağır-metal iyonlarının % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları

| Metal İyonu      | Desorbe miktarı (mg) | Adsorbe Miktarı (mg) | Desorpsiyon Oranı (%) |
|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| $\text{Cd}^{2+}$ | 0.19                 | 0.25                 | 76.0                  |
| $\text{Co}^{2+}$ | 0.11                 | 0.21                 | 52.4                  |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 0.09                 | 0.26                 | 34.6                  |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 0.19                 | 0.26                 | 73.1                  |
| $\text{Fe}^{3+}$ | 0.03                 | 0.29                 | 10.3                  |
| $\text{Mn}^{2+}$ | 0.14                 | 0.24                 | 58.3                  |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 0.21                 | 0.25                 | 84.0                  |
| $\text{Pb}^{2+}$ | 0.11                 | 0.27                 | 40.7                  |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 0.14                 | 0.23                 | 60.9                  |

İncelenen ağır-metal iyonlarının % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları (pH=1, 8 saat Başlangıç metal konsantrasyonu: 30 mg/L, Adsorban miktarı: 0.05 g)

Tablo 18. ağır-metal iyonlarının % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları

| Metal İyonu      | Desorbe miktarı (mg) | Adsorbe Miktarı (mg) | Desorpsiyon Oranı (%) |
|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| $\text{Cd}^{2+}$ | 0.21                 | 0.26                 | 80.8                  |
| $\text{Co}^{2+}$ | 0.17                 | 0.22                 | 77.3                  |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 0.211                | 0.240                | 87.9                  |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 0.25                 | 0.27                 | 92.67                 |
| $\text{Fe}^{3+}$ | 0.203                | 0.280                | 72.5                  |
| $\text{Mn}^{2+}$ | 0.15                 | 0.21                 | 71.4                  |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 0.20                 | 0.21                 | 95.2                  |
| $\text{Pb}^{2+}$ | 0.14                 | 0.28                 | 50.0                  |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 0.21                 | 0.3                  | 70.0                  |

### 2.7.2. % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Desorpsiyon Oranı

$\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının 25 °C'de 30'ar ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Her bir çözeltinin pH'ları, pH=7 olacak şekilde  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$  tamponu ile ayarlandı ve son hacimler kaydedildi. Hazırlanan çözeltilerin her birine 100'er mg %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ilave edilerek 4 saat süreyle çalkalanması sağlandı. Bu işlem bittikten sonra, karışımlar süzülerek iyon adsorbe eden %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ayrıldı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Çözeltinin atomik absorpsiyon spektrometresi ile absorbansları ölçülerek %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tuttuğu metal iyonu miktarları tespit edildi. Daha sonra, %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ayrı ayrı 10 mL 0, 1 M  $\text{HNO}_3$  çözeltileri (pH=1) içerisine alınarak 25 °C'de 4 saat çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler sonunda desorpsiyona uğrayan ağır metal iyonları konsantrasyonlarının absorbansları, atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüldü ve eşitlik 3'e göre desorpsiyon oranı hesaplandı. Aynı işlem 8 saat içinde tekrar edildi. Tablo 19. incelenen ağır-metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları (pH=1, 4 saat, Başlangıç metal konsantrasyonu: 30 mg/L, Adsorban miktarı: 0.05 g)



Tablo 19. ağır-metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları

| Metal İyonu      | Desorbe miktarı (mg) | Adsorbe Miktarı (mg) | Desorpsiyon Oranı (%) |
|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Cd <sup>2+</sup> | 0.02                 | 0.05                 | 40.0                  |
| Co <sup>2+</sup> | 0.21                 | 0.30                 | 70.0                  |
| Cr <sup>3+</sup> | 0.03                 | 0.28                 | 10.7                  |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.01                 | 0.24                 | 4.2                   |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.07                 | 0.30                 | 10.0                  |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.15                 | 0.30                 | 50.0                  |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.15                 | 0.30                 | 48.0                  |
| Pb <sup>2+</sup> | 0.02                 | 0.28                 | 7.1                   |
| Zn <sup>2+</sup> | 0.01                 | 0.15                 | 6.7                   |

İncelenen ağır-metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları (pH=1, 8 saat, Başlangıç metal konsantrasyonu: 30 mg/L, Adsorban miktarı: 0.05 g)

Tablo 20. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları

| Metal İyonu      | Desorbe miktarı (mg) | Adsorbe Miktarı (mg) | Desorpsiyon Oranı (%) |
|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Cd <sup>2+</sup> | 0.02                 | 0.03                 | 66.7                  |
| Co <sup>2+</sup> | 0.13                 | 0.22                 | 59.1                  |
| Cr <sup>3+</sup> | 0.07                 | 0.27                 | 25.9                  |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.06                 | 0.27                 | 22.2                  |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.03                 | 0.30                 | 23.3                  |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.13                 | 0.22                 | 59.1                  |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.12                 | 0.25                 | 50.0                  |
| Pb <sup>2+</sup> | 0.06                 | 0.28                 | 21.4                  |
| Zn <sup>2+</sup> | 0.01                 | 0.06                 | 16.7                  |

### 2.7.3. % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Desorpsiyon Oranı

Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 25 °C'ağır metal iyonlarının de 30'ar ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Her bir çözeltinin pH'ları, pH=7 olacak şekilde NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO/NH<sub>3</sub> tamponu ile ayarlandı ve son hacimler kaydedildi.

Hazırlanan çözeltilerin her birine 100'er mg %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ilave edilerek 4 saat süreyle çalkalanması sağlandı. Bu işlem bittikten sonra, karışımlar süzülerek iyon adsorbe eden %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ayrıldı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Çözeltinin atomik absorpsiyon spektrometresi ile absorbansları ölçülerek %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tuttuğu metal iyonu miktarları tespit edildi. Daha sonra, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ayrı ayrı 10 mL 0, 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltileri (pH=1) içerisine alınarak 25 °C'de 4 saat çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler sonunda desorpsiyona uğrayan ağır metal iyonları konsantrasyonlarının absorbansları, atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçüldü ve eşitlik 7'e göre desorpsiyon oranı hesaplandı. Aynı işlem 8 saat içinde tekrar edildi. İncelenen ağır-metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları (pH=1, 4 saat, Başlangıç metal konsantrasyonu: 30 mg/L, Adsorban miktarı: 0.05 g)

Tablo 21 . %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları

| Metal İyonu      | Desorbe miktarı (mg) | Adsorbe Miktarı (mg) | Desorpsiyon Oranı (%) |
|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Cd <sup>2+</sup> | 0.24                 | 0.26                 | 88.5                  |
| Co <sup>2+</sup> | 0.14                 | 0.24                 | 58.3                  |
| Cr <sup>3+</sup> | 0.02                 | 0.25                 | 8.0                   |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.18                 | 0.30                 | 60.0                  |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.06                 | 0.28                 | 21.4                  |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.13                 | 0.24                 | 54.2                  |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.19                 | 0.20                 | 86.4                  |
| Pb <sup>2+</sup> | 0.14                 | 0.27                 | 41.4                  |
| Zn <sup>2+</sup> | 0.29                 | 0.30                 | 76.7                  |

İncelenen ağır-metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları (pH=1, 8 saat, Başlangıç metal konsantrasyonu: 30 mg/L, Adsorban miktarı: 0.05 g)

Tablo 22. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde desorpsiyon oranları

| Metal İyonu      | Desorbe miktarı (mg) | Adsorbe Miktarı (mg) | Desorpsiyon Oranı (%) |
|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Cd <sup>2+</sup> | 0.23                 | 0.26                 | 92.3.                 |
| Co <sup>2+</sup> | 0.20                 | 0.25                 | 80.0                  |
| Cr <sup>3+</sup> | 0.241                | 0.270                | 89.3                  |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.21                 | 0.29                 | 72.4                  |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.234                | 0.275                | 85.1                  |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.14                 | 0.20                 | 70.0                  |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.19                 | 0.22                 | 95.0                  |
| Pb <sup>2+</sup> | 0.12                 | 0.29                 | 51.9                  |
| Zn <sup>2+</sup> | 0.23                 | 0.30                 | 96.7                  |

## 2.8. Dağılma Katsayısı

PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerlerini hesaplamak için Tablo 8, Tablo 9 ve Tablo 10'daki veriler kullanılarak 4 denklemden hesaplamalar yapıldı.

$$\log D = \frac{\text{Maddenin adsorbe ettiği metal iyonu miktarı (mmol/g)}}{\text{Sulu fazdaki metal iyonu miktarı (mmol/mL)}} \quad (8)$$

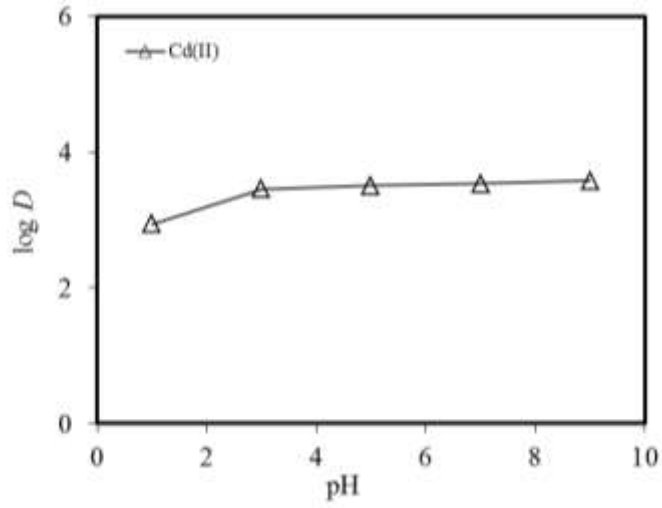
Tablo 23, Tablo 24, Tablo 25'deki değerler kullanılarak Eşitlik 8'e göre dağılma katsayıları hesaplanarak log D değerleri Tablo 20, 21, 22'de verildi. Tablo 23, 24, 25'de verilen değerler Şekil 129-151'de grafiğe geçirildi.

### 2.8.1. % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri

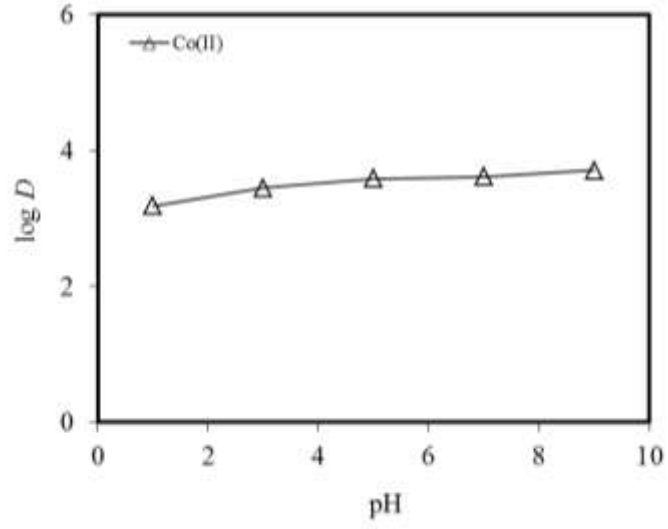
Tablo 23'deki değerler kullanıldı ve Eşitlik 8'e göre dağılma katsayıları hesaplanarak % 0.5 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri Tablo 23 de verildi. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri Şekil 129-137'de grafiğe geçirildi.

Tablo 23. %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri

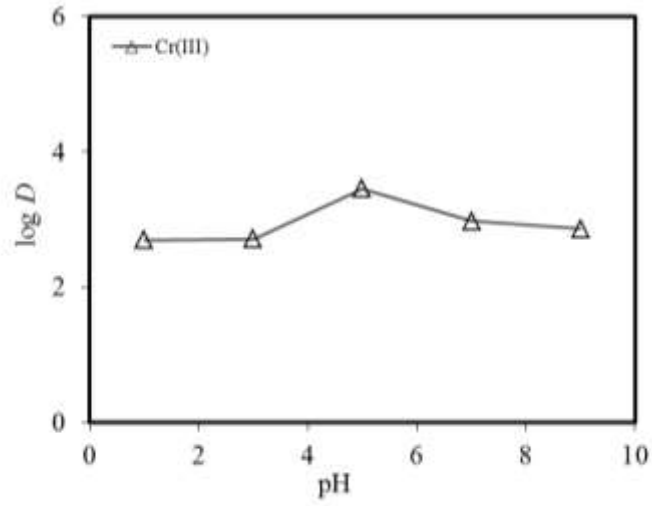
| pH | Cd <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | 2.939            | 3.188            | 2.700            | 3.054            | 2.158            | 3.3641           | 3.063            | 3.255            | 3.301            |
| 3  | 3.459            | 3.452            | 2.715            | 3.401            | 2.172            | 3.8480           | 3.188            | 4.118            | 4.118            |
| 5  | 3.504            | 3.583            | 3.453            | 3.518            | 2.250            | 4.9991           | 3.350            | 4.755            | 4.255            |
| 7  | 3.536            | 3.618            | 2.979            | 3.811            | 3.776            | 5.2213           | 3.634            | 4.378            | 4.297            |
| 9  | 3.580            | 3.704            | 2.862            | 3.651            | 5.091            | 5.6988           | 3.545            | 3.773            | 3.580            |



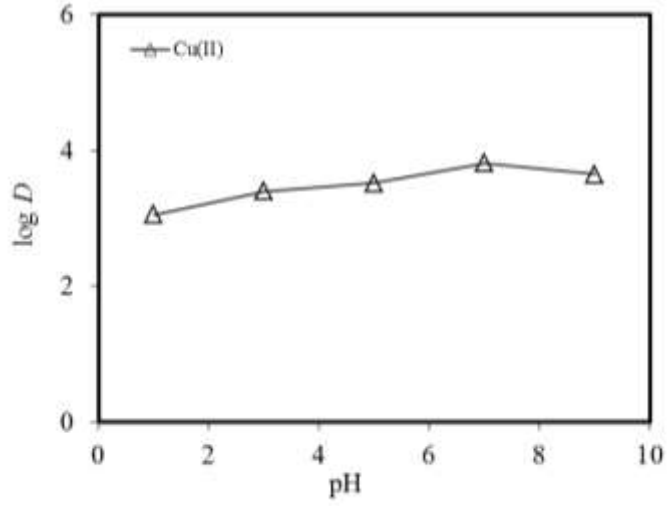
Şekil 129. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde Cd<sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



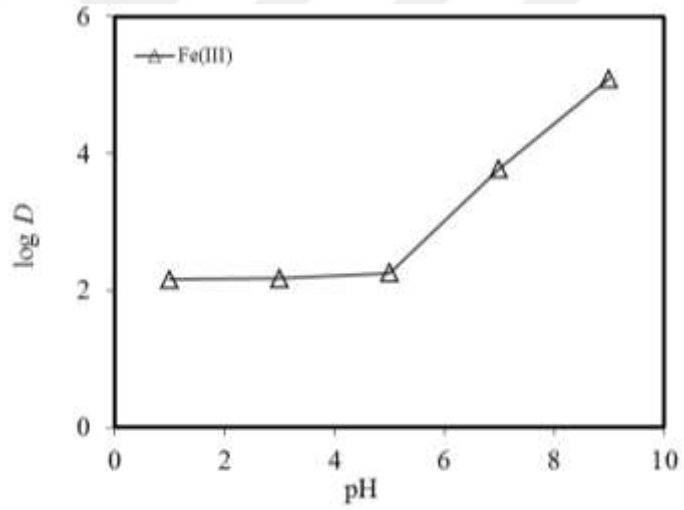
Şekil 130. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



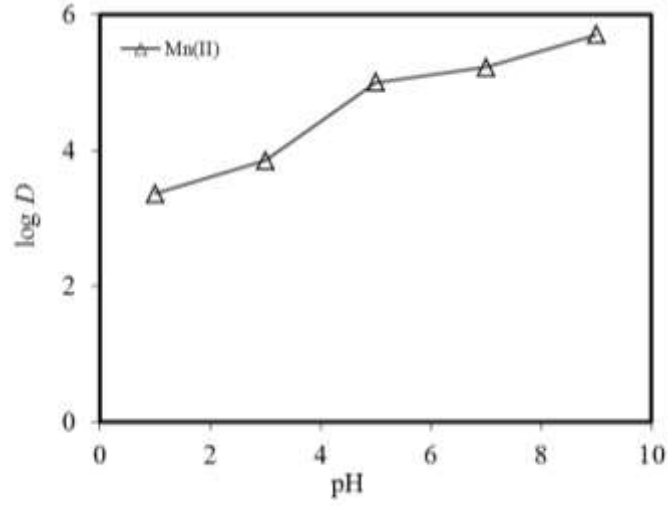
Şekil 131. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cr}^{3+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



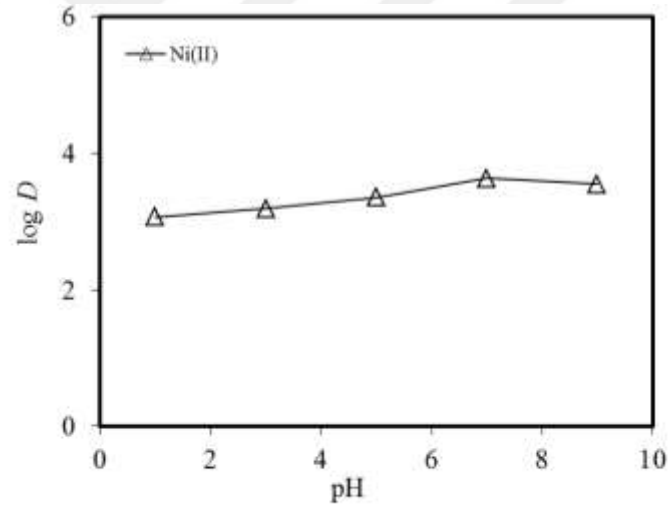
Şekil 132. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



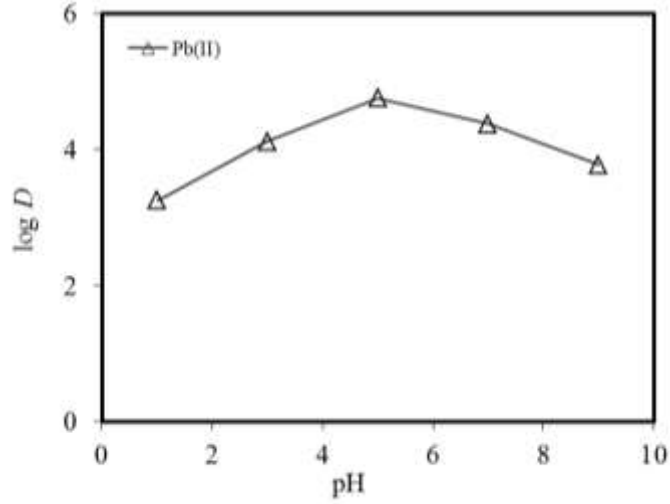
Şekil 133. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Fe}^{3+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



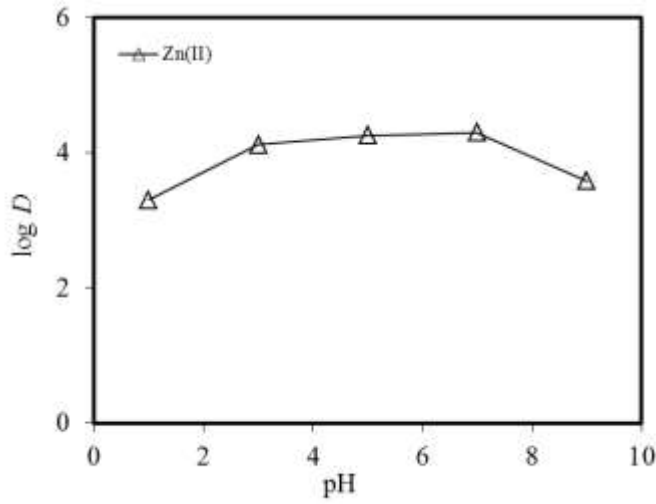
Şekil 134. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Mn^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



Şekil 135. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Ni^{+2}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



Şekil 136. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Pb^{+2}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



Şekil 137. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Zn^{+2}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği

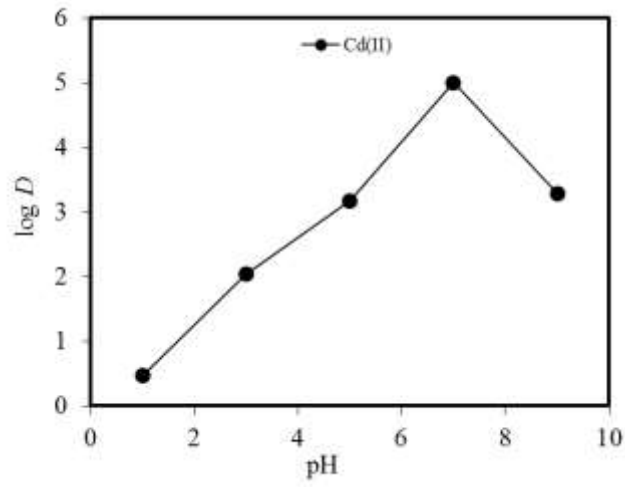
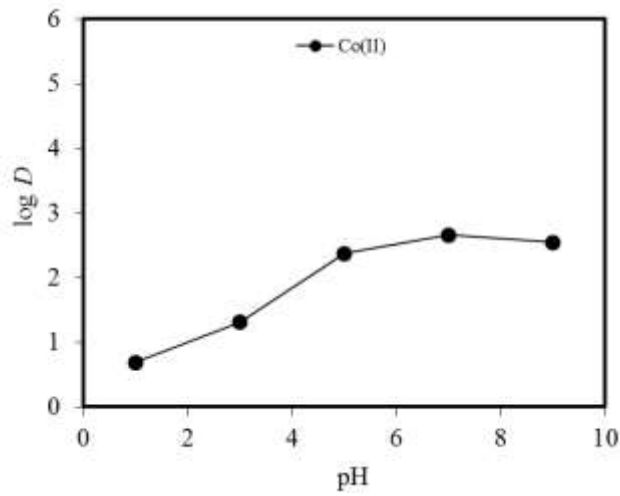
### 2.8.2. % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri

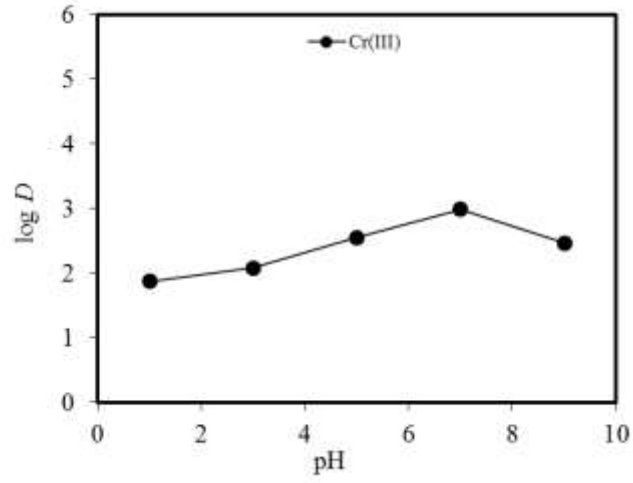
Tablo 24'deki değerler kullanıldı ve Eşitlik 7'e göre dağılma katsayıları hesaplanarak % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri Tablo 24 de verildi. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri Şekil 138-146' grafiğe geçirildi



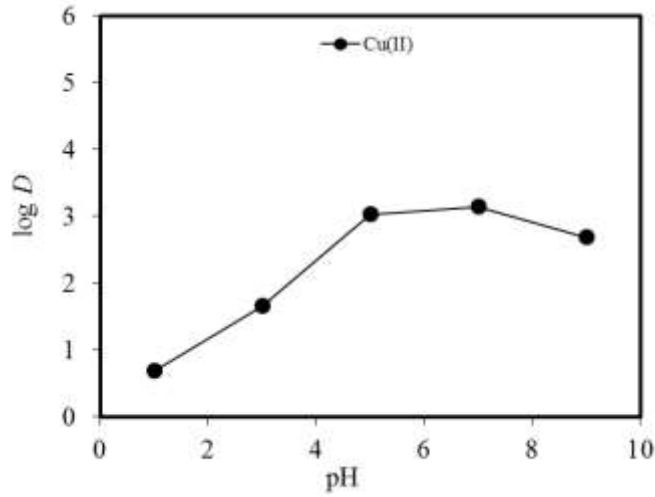
Tablo 24. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri

| pH | Cd <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1  | 0.469            | 0.685            | 1.870            | 0.686            | 1.167            | 0.409            | 0.974            | 0.837            | 0.854            |
| 3  | 2.035            | 1.305            | 2.082            | 1.657            | 1.817            | 0.939            | 1.226            | 2.737            | 1.373            |
| 5  | 3.172            | 2.372            | 2.555            | 3.029            | 2.274            | 2.304            | 2.105            | 5.000            | 2.308            |
| 7  | 5.000            | 2.655            | 2.989            | 3.142            | 2.444            | 2.634            | 2.634            | 4.027            | 2.989            |
| 9  | 3.288            | 2.540            | 2.463            | 2.686            | 2.335            | 2.579            | 2.506            | 2.653            | 2.796            |

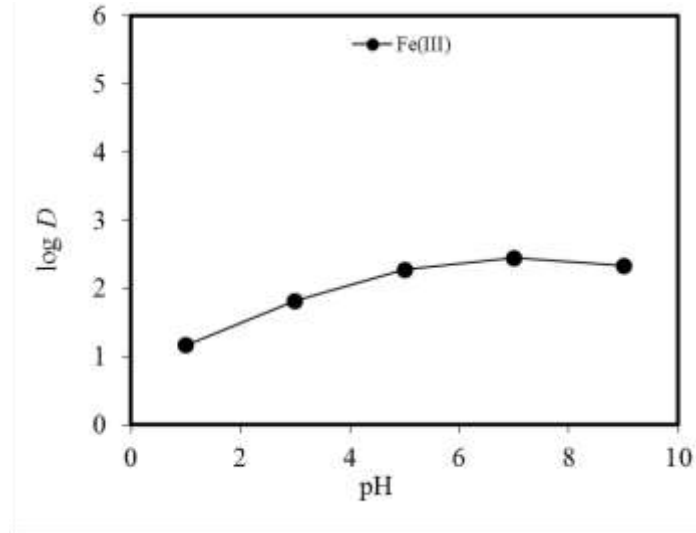
Şekil 138. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde Cd<sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiğiŞekil 139. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde Co<sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



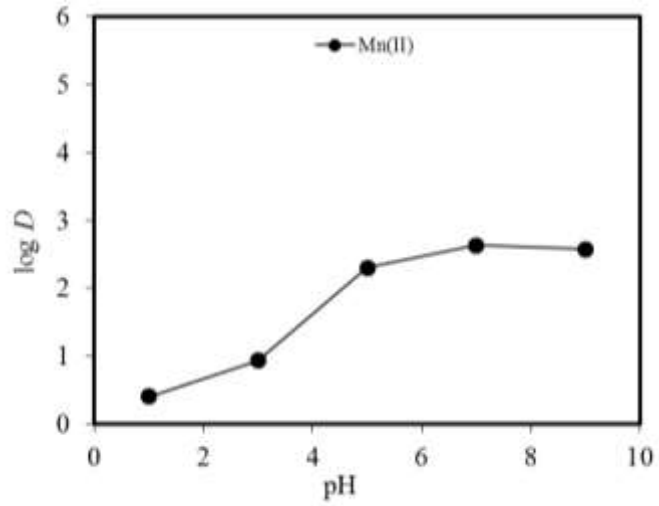
Şekil 140. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cr}^{3+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



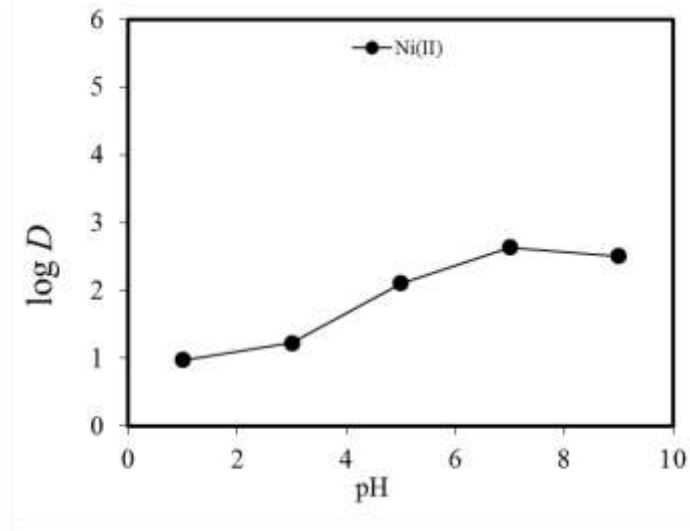
Şekil 141. %1 çapraz bağlı çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



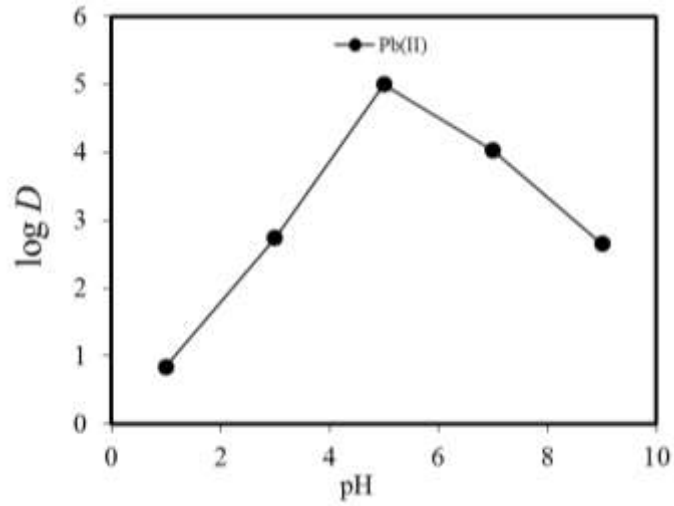
Şekil 142. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Fe}^{3+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



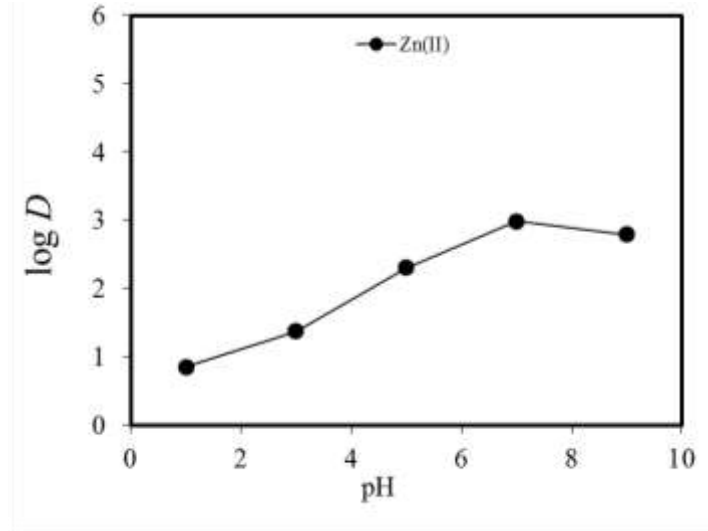
Şekil 143. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Mn}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



Şekil 144. %1 PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



Şekil 145. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Pb}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



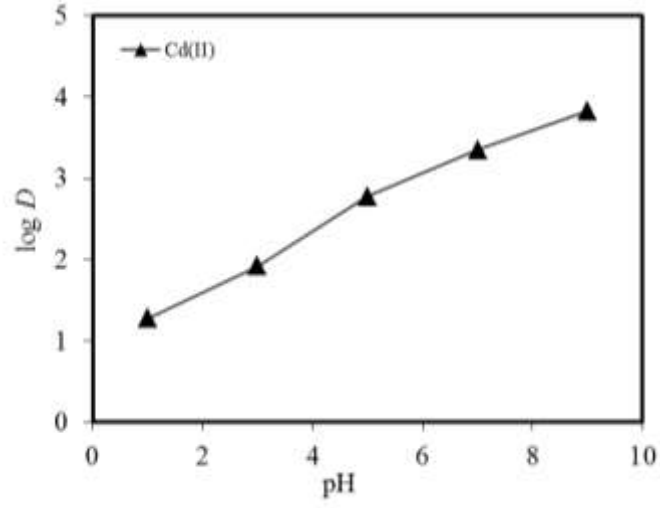
Şekil 146. %1çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Zn^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği

### 2.8.3. % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH Değişimine Karşı log D Değerleri

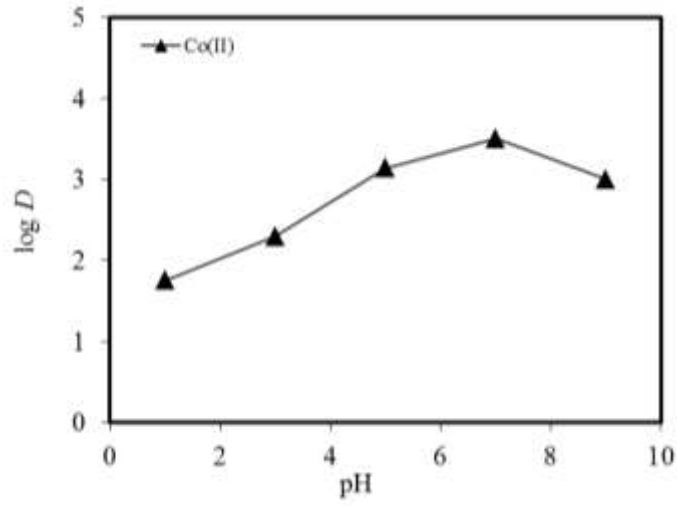
Tablo 10'deki değerler kullanıldı ve Eşitlik 7'e göre dağılma katsayıları hesaplanarak % 2 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri Tablo 25'de verildi. % 2 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri Şekil 147-155'de grafiğe geçirildi.

**Tablo 25.** %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri

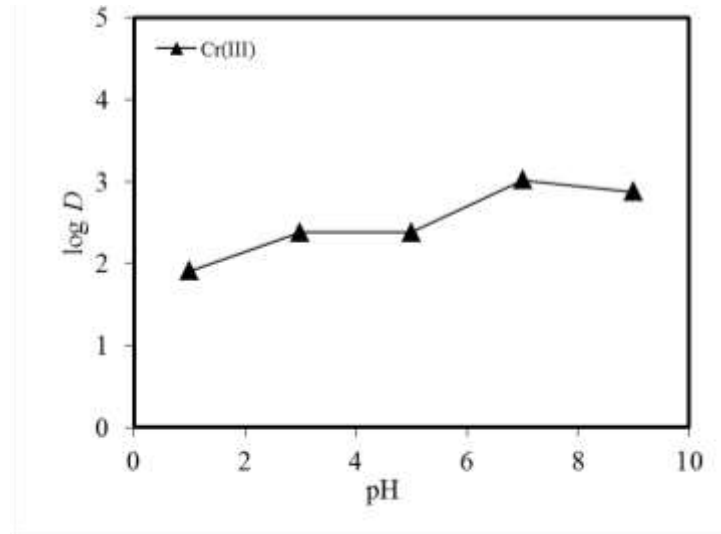
| pH | $Cd^{2+}$ | $Co^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Mn^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Zn^{2+}$ |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1  | 1.275     | 1.751     | 1.910     | 0.718     | 2.185     | 1.263     | 1.261     | 2.741     | 0.739     |
| 3  | 1.921     | 2.294     | 2.379     | 2.066     | 2.205     | 1.568     | 1.791     | 2.913     | 2.087     |
| 5  | 2.774     | 3.137     | 2.381     | 3.677     | 2.246     | 2.997     | 2.946     | 3.559     | 3.598     |
| 7  | 3.344     | 3.499     | 3.021     | 3.782     | 4.149     | 3.088     | 3.246     | 4.382     | 3.811     |
| 9  | 3.826     | 3.001     | 2.874     | 3.787     | 4.885     | 3.411     | 3.195     | 3.997     | 3.991     |



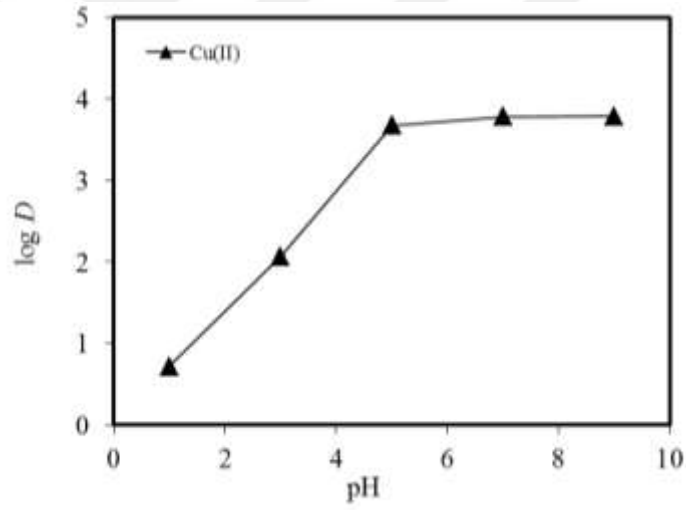
Şekil 147. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cd}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



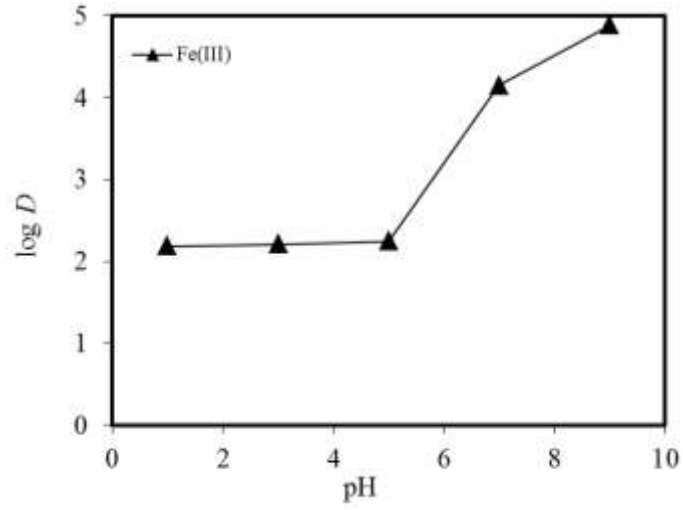
Şekil 148. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



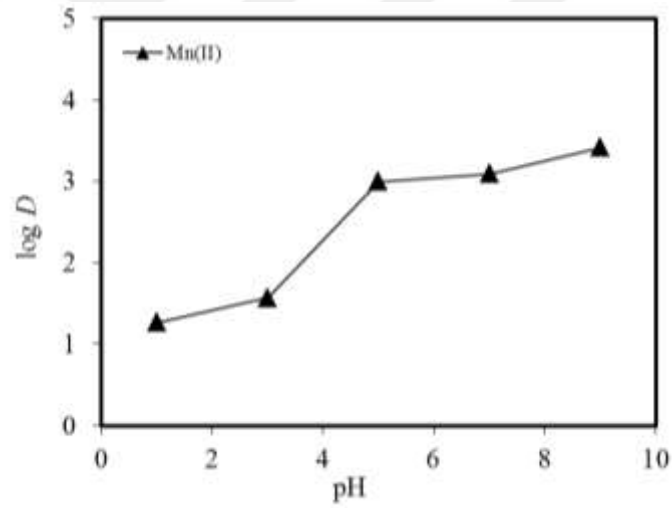
Şekil 149. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cr}^{3+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



Şekil 150. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği

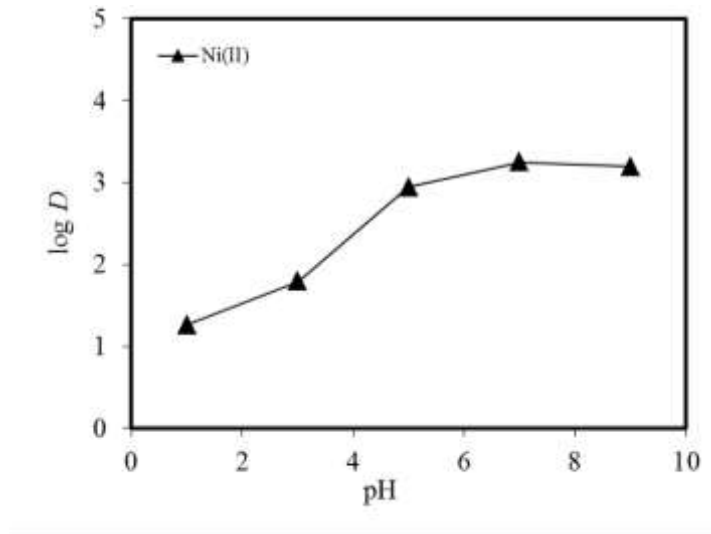


Şekil 151. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Fe}^{3+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği

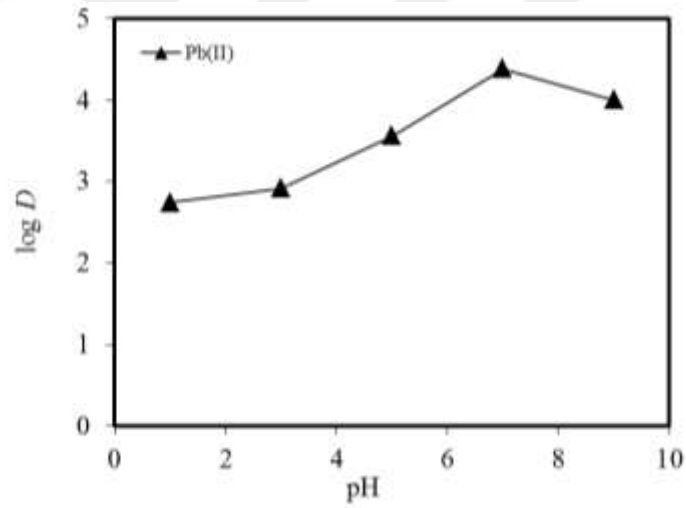


Şekil 152. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Mn}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği

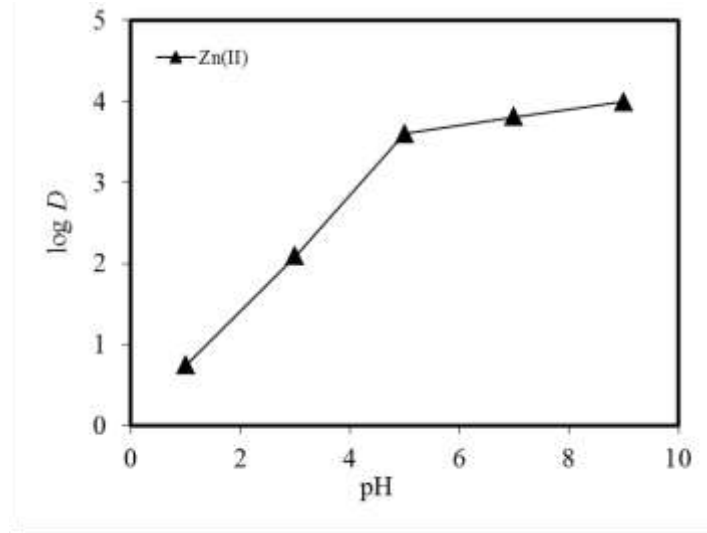




Şekil 153. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



Şekil 154. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Pb}^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



Şekil 155. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Zn^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği

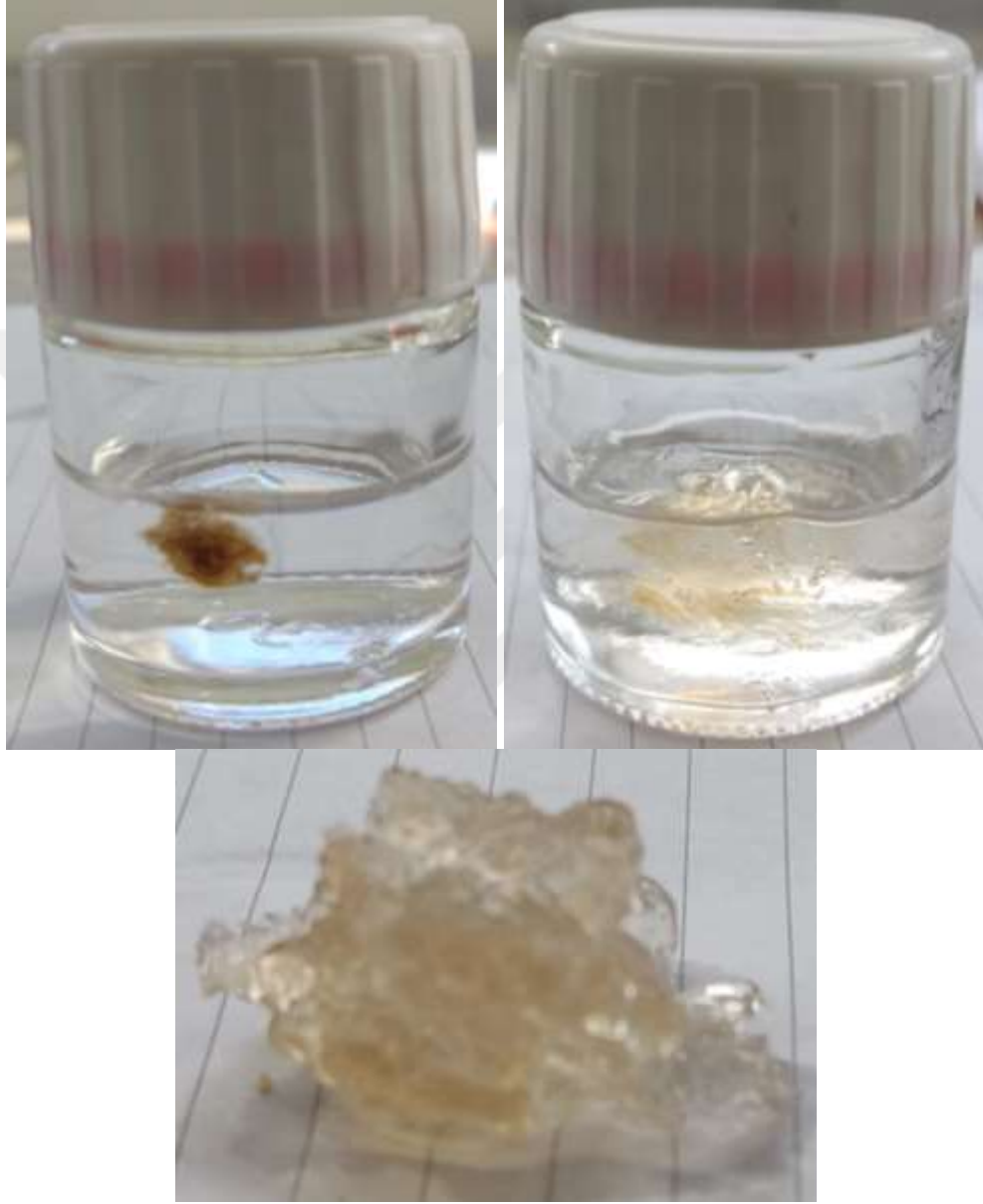
## 2.9. SAP Şişme Oranı ( $q_v$ )

100 mg PAA-ko-PEG DM SAP 50 mL deiyonize su içerisine eklenerek 1 gün boyunca 25 °C'de çalkalamaya bırakıldı. Daha sonra şişen polimerik madde adi süzgeç kağıdı üzerinden süzülerek alındı ve hemen tartıldı. Bu denemeler pH=1, 2, 3, 5, 7 ve 9 için ayrı ayrı tekrarlandı. Çözeltilerin pH ayarlamaları  $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri  $NH_3$  çözeltisi ile yapıldı.  $d_{polimer} = 1,2442$  g/mL,  $d_{su} = 0,9958$  g/mL olarak alındı Toluen, kloroform, benzen, T.H.F. ve mutlak alkol içerisinde yapılan şişme deneylerinde herhangi bir şişme olayı gözlenmedi.  $q_v$  değerlerinin hesaplanması Denklem 8'de verilmiştir ve şişme derece denklem 9'de verilmiştir Tablo 23, 24 ve 25 de de pH 'ya karşı  $q_v$  değerleri yer almaktadır. Tablo 26, 27 ve 28'deki değerlere göre pH ve  $q_v$  grafikleri Şekil 157-160'de görülmektedir.

$$q_v = \frac{V_{kuru\ polimer} + V_{\text{çözücü}}}{V_{kuru\ polimer}} = \frac{V_{\text{şişen polimer}}}{V_{kuru\ polimer}} \quad (8)$$

$$\%SD = \frac{m_s - m_k}{m_k} \times 100 = \frac{m_0}{m_k} \times 100 \quad (9)$$

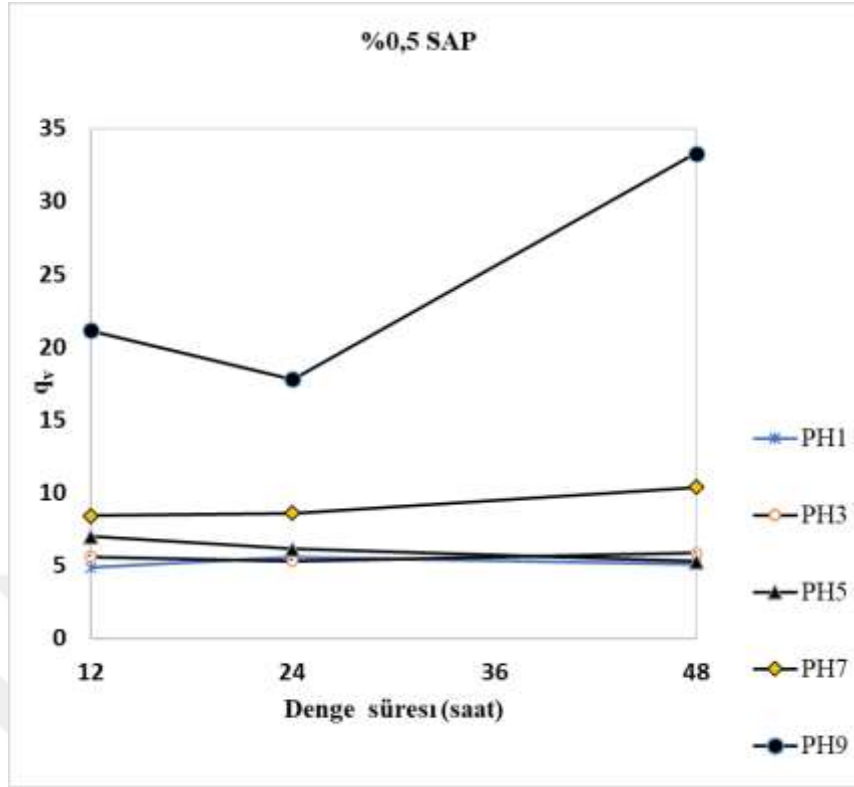
Burada  $m_s$  şişen SAP'ın ağırlığı,  $m_k$  kuru SAP'ın ağırlığı,  $t$  zamanında  $m_o$  şişmiş numunedeki suyun ağırlığıdır. Şekil 156 aşağıdaki resimlerde şişmeden önce ve şişmeden sonraki SAP'ı gösterir.



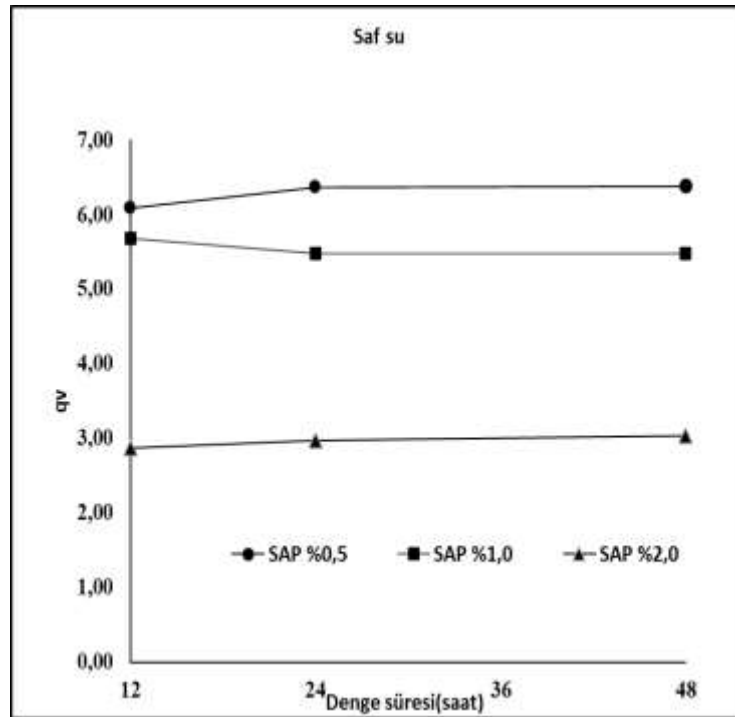
Şekil 156. PAA-ko-PEG DM SAP'ın şişmeden önce ve şişmeden sonraki resimleri

Tablo 26. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  ve % şişme değerleri

| pH      | Şişmeden Önce %0.5 çapraz bağlı SAP ağırlığı (g) | Şiştikten Sonra %0.5 çapraz bağlı SAP ağırlığı (g) | $q_v$  | %Şişme |
|---------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------|--------|
| 12 saat |                                                  |                                                    |        |        |
| 1       | 0.116                                            | 0.473                                              | 4.84   | 3.078  |
| 3       | 0.0584                                           | 0.2474                                             | 5.612  | 323.6  |
| 5       | 0.057                                            | 0.331                                              | 7.0    | 480.7  |
| 7       | 0.076                                            | 0.527                                              | 8.41   | 593.4  |
| 9       | 0.044                                            | 0.754                                              | 21.16  | 1614   |
| Saf su  | 0.092                                            | 0.467                                              | 6.0931 | 407.6  |
| 24 saat |                                                  |                                                    |        |        |
| 1       | 0.07                                             | 0.328                                              | 5.60   | 368.6  |
| 3       | 0.093                                            | 0.417                                              | 5.33   | 348.4  |
| 5       | 0.064                                            | 0.327                                              | 6.14   | 410.9  |
| 7       | 0.073                                            | 0.518                                              | 8.61   | 609.6  |
| 9       | 0.064                                            | 0.924                                              | 17.80  | 1343.7 |
| Saf su  | 0.092                                            | 0.487                                              | 6.365  | 429.34 |
| 48 saat |                                                  |                                                    |        |        |
| 1       | 0.061                                            | 0.260                                              | 5.08   | 326.2  |
| 3       | 0.079                                            | 0.386                                              | 5.86   | 388.6  |
| 5       | 0.0765                                           | 0.34                                               | 5.30   | 344.4  |
| 7       | 0.060                                            | 0.51                                               | 10.37  | 750    |
| 9       | 0.070                                            | 1.88                                               | 33.31  | 2585.7 |
| Saf su  | 0.092                                            | 0.488                                              | 6.378  | 430.43 |



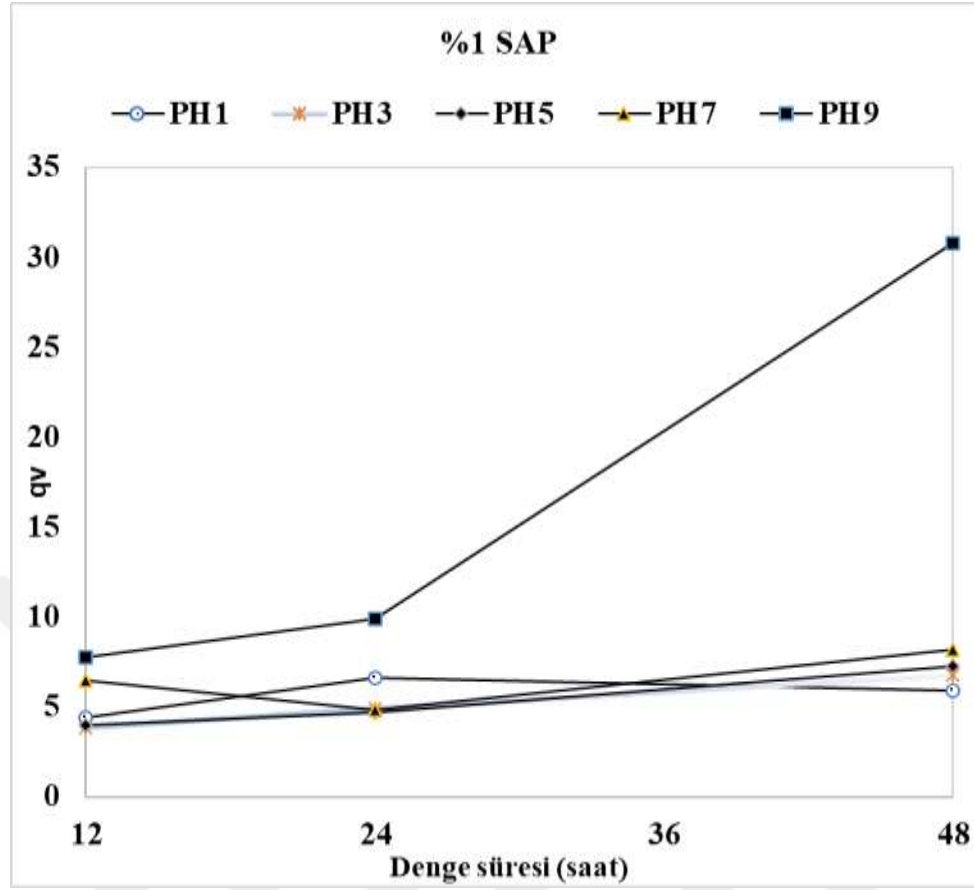
Şekil 157. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda ve SAP'ların sudaki  $q_v$  grafikleri



Şekil 158. %0.5, %1.0 ve %2.0 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın 12 saat, 24 saat ve 48 saat'larda  $q_v$  grafikleri

**Tablo 27.** % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri

| pH      | Şişmeden Önce %1 çapraz bağlı SAP ağırlığı (g) | Şiştikten Sonra %1 çapraz bağlı SAP ağırlığı (g) | $q_v$ | %Şişme |
|---------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------|--------|
| 12 saat |                                                |                                                  |       |        |
| 1       | 0.03                                           | 0.112                                            | 4.41  | 273.3  |
| 3       | 0.033                                          | 0.108                                            | 3.84  | 227.3  |
| 5       | 0.030                                          | 0.101                                            | 3.96  | 236.7  |
| 7       | 0.0434                                         | 0.232                                            | 6.43  | 434.5  |
| 9       | 0.0486                                         | 0.312                                            | 7.77  | 542    |
| Saf su  | 0.181                                          | 0.86                                             | 5.687 | 375.13 |
| 24 saat |                                                |                                                  |       |        |
| 1       | 0.0437                                         | 0.24                                             | 6.61  | 449.2  |
| 3       | 0.037                                          | 0.152                                            | 4.88  | 310.8  |
| 5       | 0.061                                          | 0.240                                            | 4.67  | 227.9  |
| 7       | 0.033                                          | 0.134                                            | 4.82  | 306.1  |
| 9       | 0.045                                          | 0.366                                            | 9.91  | 713.3  |
| Saf su  | 0.181                                          | 0.83                                             | 5.480 | 358.5  |
| 48 saat |                                                |                                                  |       |        |
| 1       | 0.067                                          | 0.33                                             | 5.90  | 392.5  |
| 3       | 0.041                                          | 0.23                                             | 6.76  | 461    |
| 5       | 0.03                                           | 0.18                                             | 7.25  | 500    |
| 7       | 0.0386                                         | 0.26                                             | 8.17  | 573.6  |
| 9       | 0.0455                                         | 1.13                                             | 30.78 | 2384   |
| Saf su  | 0.181                                          | 0.86                                             | 5.480 | 375.1  |

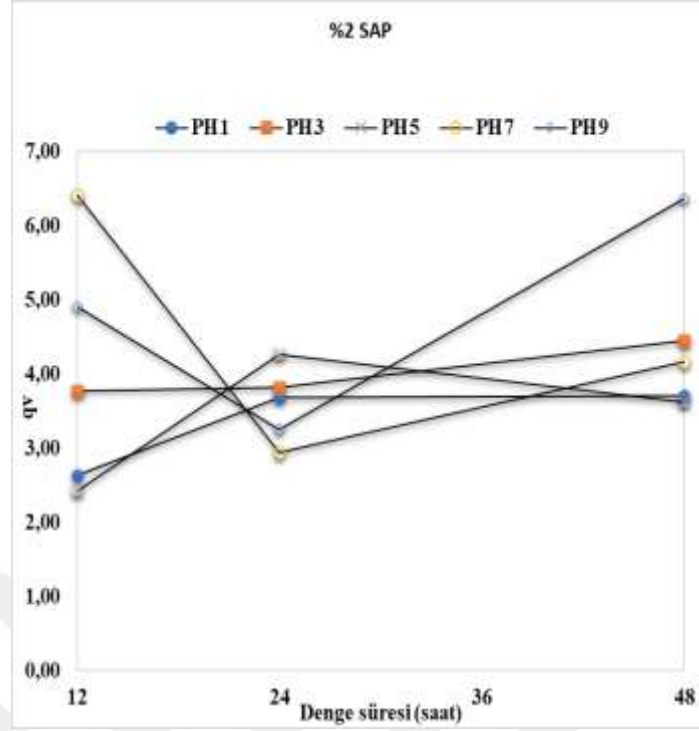


Şekil 159. % 1çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda  $q_v$  grafikleri

Tablo 28. % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri

| pH      | Şişmeden Önce %2 çapraz bağlı SAP ağırlığı (g) | Şiştikten Sonra %2 çapraz bağlı SAP ağırlığı (g) | $q_v$ | %Şişme |
|---------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------|--------|
| 12 saat |                                                |                                                  |       |        |
| 1       | 0.065                                          | 0.15                                             | 2.63  | 130.8  |
| 3       | 0.0435                                         | 0.14                                             | 3.77  | 221.84 |
| 5       | 0.096                                          | 0.205                                            | 2.42  | 113.5  |
| 7       | 0.0375                                         | 0.20                                             | 6.41  | 433.3  |
| 9       | 0.080                                          | 0.33                                             | 4.90  | 312.5  |
| Saf su  | 0.101                                          | 0.252                                            | 2.868 | 149.50 |
| 24 saat |                                                |                                                  |       |        |
| 1       | 0.0325                                         | 0.102                                            | 3.68  | 214    |
| 3       | 0.027                                          | 0.088                                            | 3.82  | 226    |
| 5       | 0.041                                          | 0.148                                            | 4.261 | 261    |
| 7       | 0.0765                                         | 0.195                                            | 2.94  | 155    |
| 9       | 0.055                                          | 0.154                                            | 3.25  | 180    |
| Saf su  | 0.101                                          | 0.260                                            | 2.967 | 157.42 |
| 48 saat |                                                |                                                  |       |        |
| 1       | 0.0428                                         | 0.1362                                           | 3.71  | 218.2  |
| 3       | 0.0320                                         | 0.120                                            | 4.44  | 275    |
| 5       | 0.084                                          | 0.26                                             | 3.62  | 209.5  |
| 7       | 0.0626                                         | 0.22                                             | 4.16  | 251.4  |
| 9       | 0.07                                           | 0.37                                             | 6.36  | 428.6  |
| Saf su  | 0.101                                          | 0.266                                            | 3.041 | 163.34 |





Şekil 160. % 2çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda  $q_v$  grafikleri

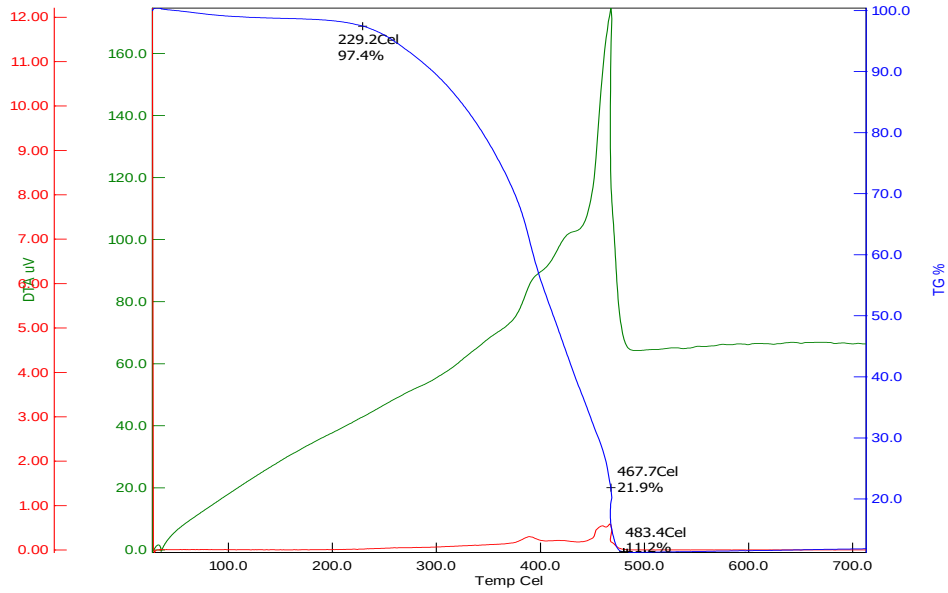
## 2.10. İyon Baskılı Polimer(İBP) Sentezi

### 2.10.1. %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM İBP

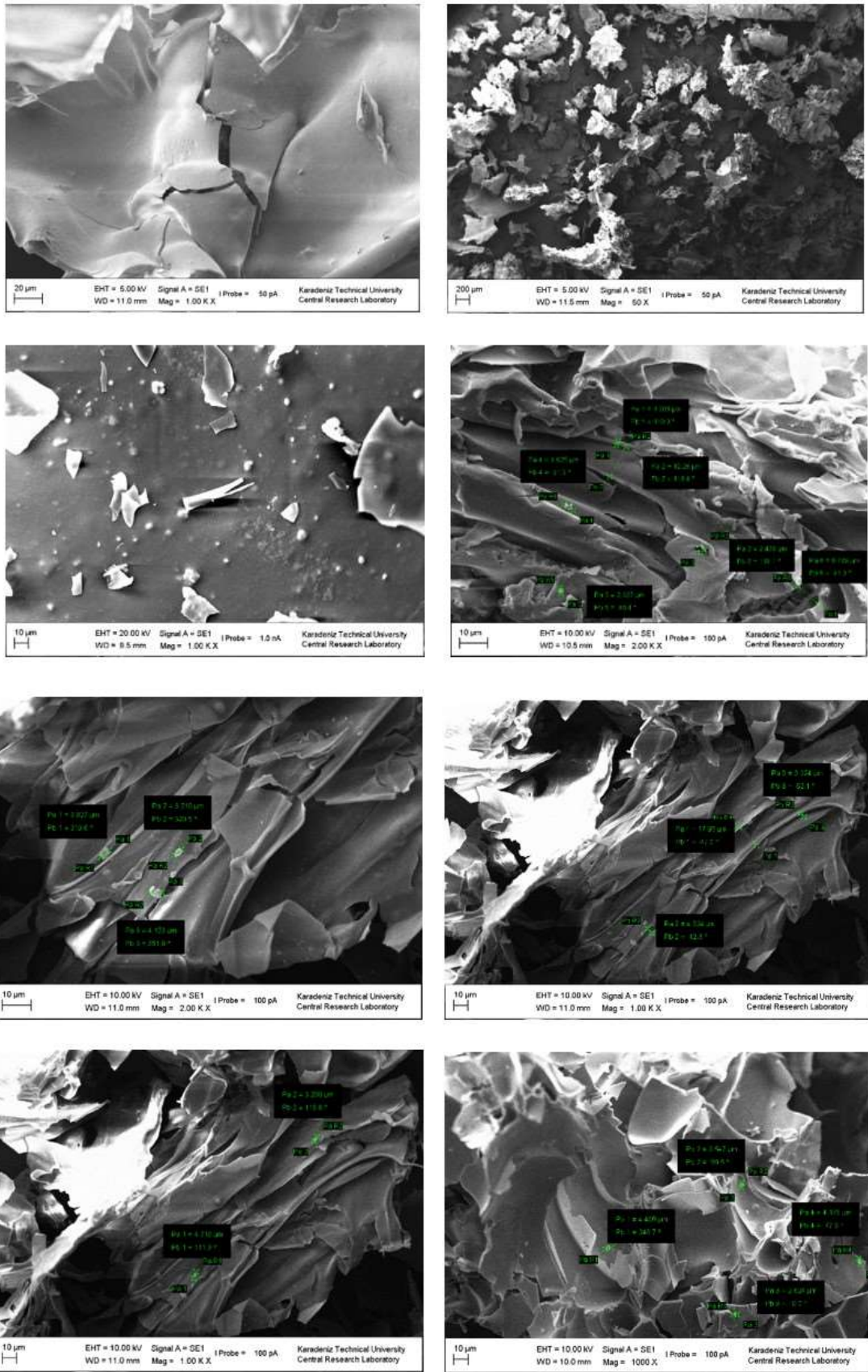
Schlenk sistemine takılı, magnetik karıştırıcı üzerine konulmuş 1000 mL'lik üç boyunlu balona, 125 mL saf su ve üzerine 0.25 g PEGDM makro çapraz bağlayıcı ilave edildi. 25 g akrilik asit, 1.5 mL suda çözülen 0.025 g EDTA ve 1.5 mL deiyonize suda çözülen 0.5 g sodyum dodesil sülfat ilave edildi. 1.5 mL saf suda çözülen 2.5gram kurşun nitrat  $Pb(NO_3)_2$  bu karışıma ilave edildi. Daha sonra, 1 mL saf suda çözülen 0.125 g sodyum tiyosülfat, 0.75 mL saf suda çözülen 12.5mg tert- butil hidro peroksit ve 1.5 mL de iyonize suda çözülen 0.125 mg sodyum peroksisülfat ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 30 dakika karıştırıldı  $N_2$  gazı ile üç kez degaz edildi ve 60°C'deki yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon 24 saat azot atmosferinde devam ettirildi. Bu süre sonunda, %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP jelimsi halde elde edildi. Elde edilen %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP saf su ile yıkandı, süzüldü. Tekrar aseton ve su ile birkaç kez yıkandı. %0.5

çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP 40 °C'lık vakum etüvde sabit tartıma gelene kadar, 24 saat kurtuldu. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP %96.2 verimle elde edildi.

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP içindeki  $Pb^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırmak için 2 M hidroklorik asit ile 5-6 kez yıkandı. Her yıkama işleminden sonra  $Pb^{2+}$  iyonlarının tamamıyla çıktığını anlamak için her adımda yıkama çözetisindeki  $Pb^{2+}$  iyonları miktarı atomik absorpsiyon yöntemi ile ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 161 ve Şekil 162 da %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'ın TGA ve SEM fotoğrafları yer almaktadır.

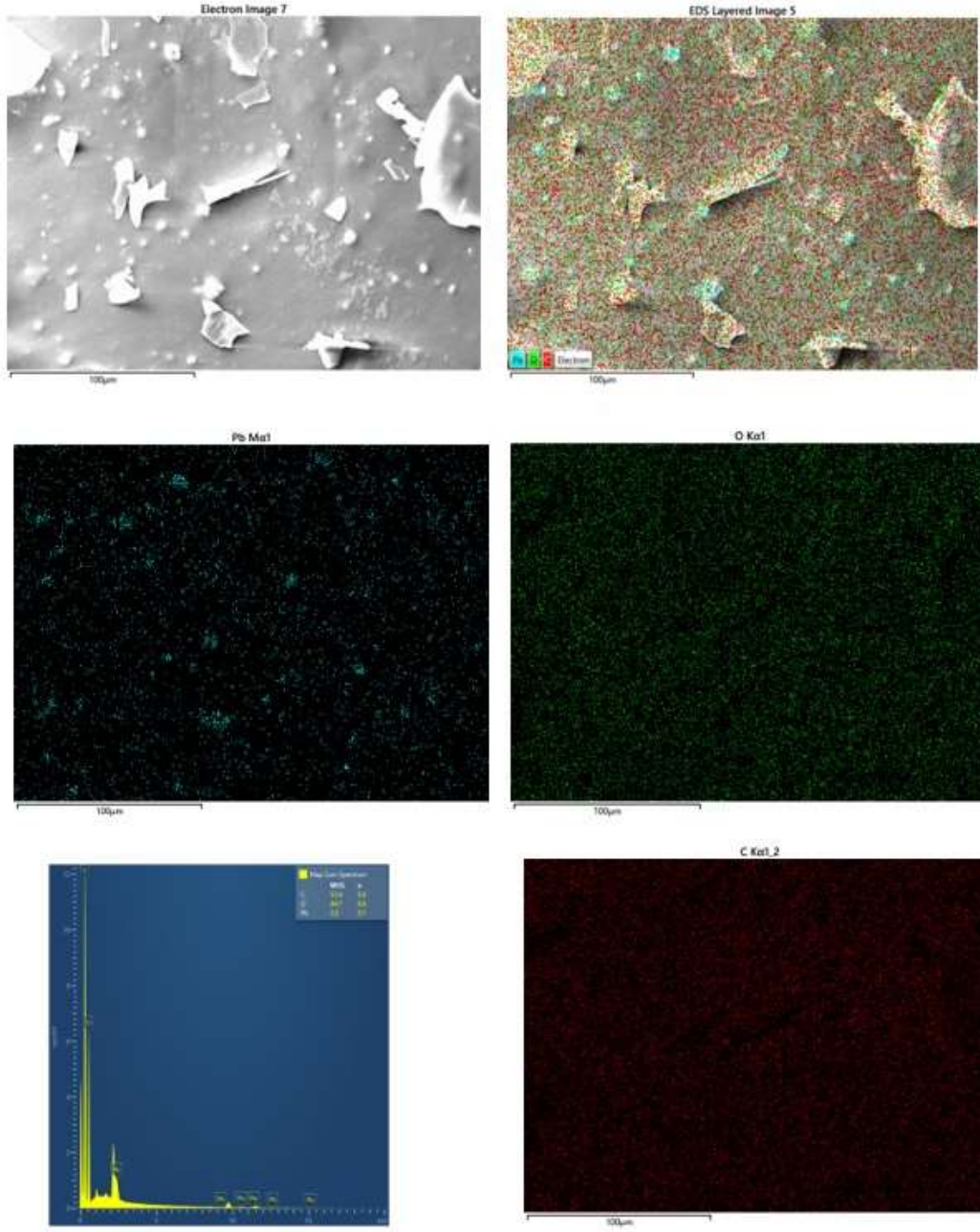


Şekil 161. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'ın TGA termogramı



Şekil 162. 0.5 % çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'nin SEM görüntüleri ve EDX analizi

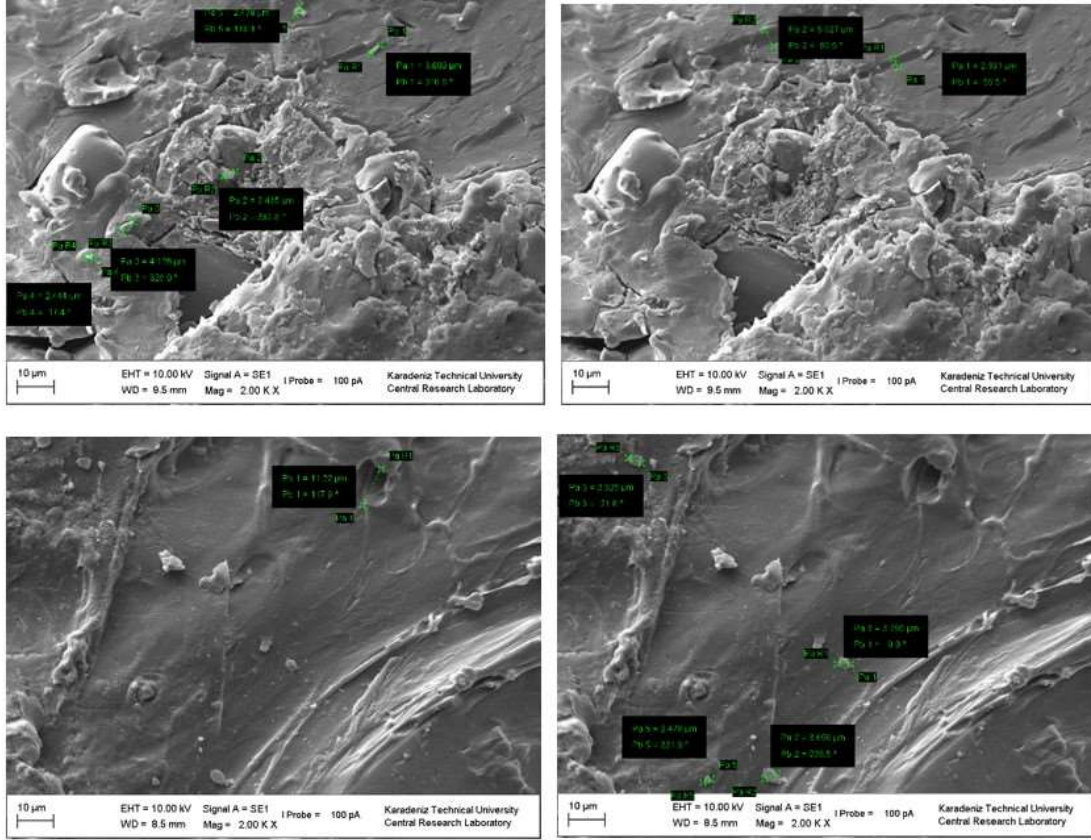
Şekil 162'nin devamı



%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'nin SEM görüntüleri Şekil 163'da yer almaktadır. Sem görüntülerinden %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP morfolojisinin büyük levhalar ve küçük kübik Şekilli yapılar, küçük parçacıklar, sıkı, pürüzlü-düz ve kırık yüzeylere sahip olduğu gözlemlendi. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in SEM resimleri, gözenekli bir yapı sergilemektedir. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP morfolojisinin, %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'nin morfolijisine benzer olduğu gözlemlendi. Levhalar arasındaki uzaklıklar 1.205 ile 17.95 nm arasında değişirken levhaların

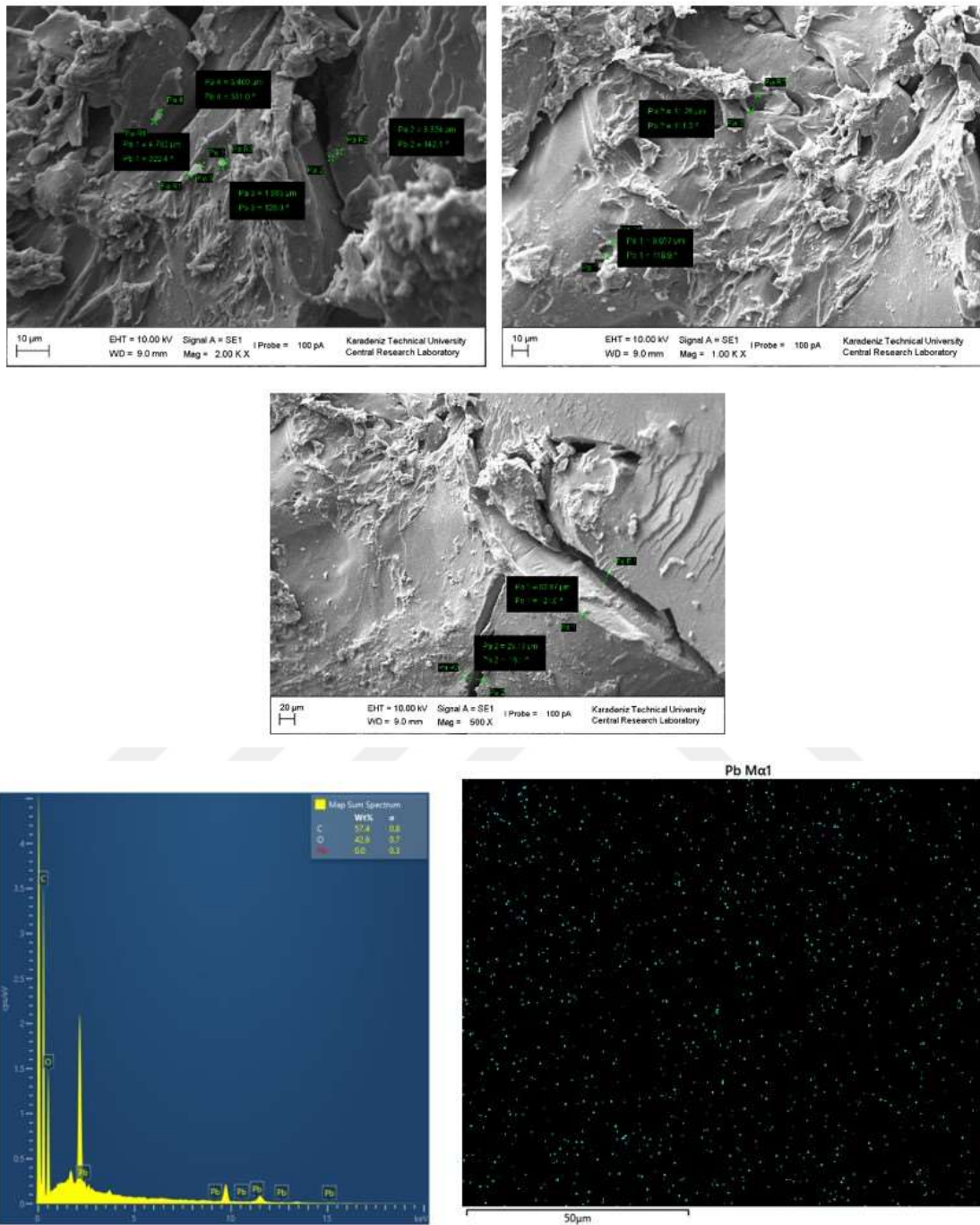


içerisindeki parçacıkların boyutları 1.123-4.175 nm aralığında bulundu. Polimer içerisindeki Pb metalinin varlığı EDX analizleri ile doğrulandı.

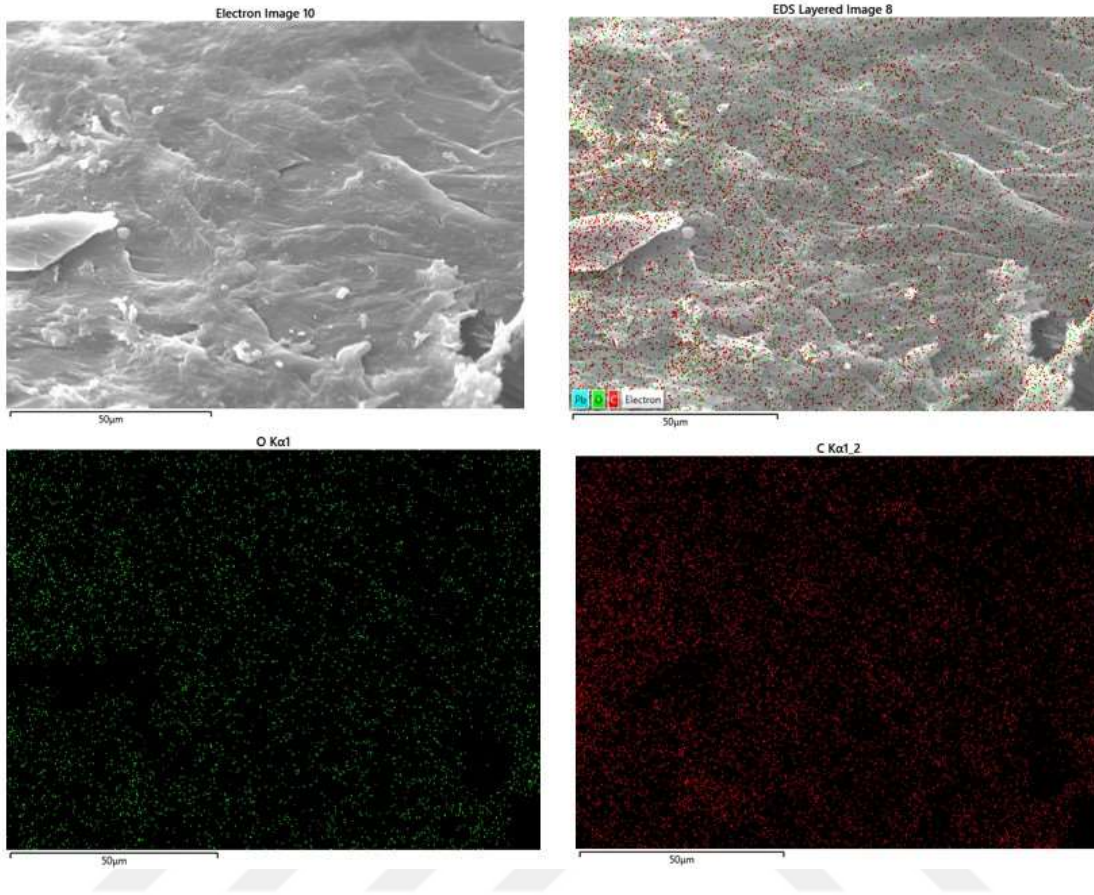


Şekil 163. %0.5 PAA-ko-PEG-DM Pb Çıkarılmış baskılı polimer

Şekil 163'ün devamı



Şekil 163'ün devamı



%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb İBP'in SEM görüntüleri Şekil 162 'da yer almaktadır. SEM görüntülerinden %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP morfolojisinin büyük levhalar ve küçük kübik Şekilli yapılar, küçük parçacıklar, sıkı, pürüzlü-düz ve kırık yüzeylere sahip olduğu gözlemlendi. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in SEM resimleri, gözenekli bir yapı sergilemektedir. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Baskılı Polimerin morfolojisinin, %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in morfolojisine benzer olduğu gözlemlendi. Kırık levhalar arasındaki uzaklıklar 23.13-66.87 nm arasında değişirken yüzey üzerindeki parçacıkların boyutları 1.883-5.027 nm aralığında bulundu. Gözenekli yapıların ise gözenek boyutlarının 9.077-11.26 nm aralığında değiştiği gözlemlendi. Yıkama işleminden geçirilmiş örnekte Pb metalinin tamamen temizlendiği EDX analizleri ile doğrulandı.(Şekil 163)

Tablo 29. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb Baskılı Polimer'in Z-ortalama partikül boyutu (nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI)

| Z-ortalama partikül boyutu(nm) | PDI   |
|--------------------------------|-------|
| $2.631 \times 10^{-4}$         | 0.705 |
| 9636                           | 1.000 |
| 2897                           | 1.000 |

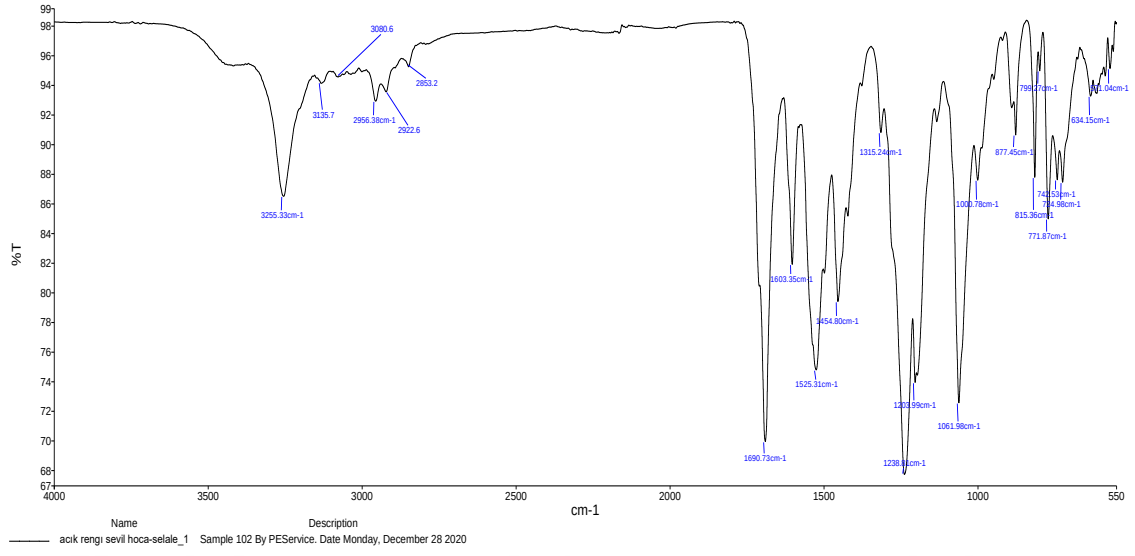
### 2.10.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM Baskılı Polimer

Schlenk sistemine takılı, magnetik karıştırıcı üzerine konulmuş 1000 mL'lik üç boyunlu balona, 125 mL saf su ve üzerine 0.25 g PEG DM makro çapraz bağlayıcı ilave edildi. 25 g akrilik asit, 1.5 mL suda çözülen 0.025 g EDTA ve 1.5 mL deiyonize suda çözülen 0.5 g sodyum dodesil sülfat ilave edildi. 1.5 mL saf suda çözülen 2.5 gram kurşun nitrat Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bu karışıma ilave edildi. Daha sonra, 1 mL saf suda çözülen 0.125 g sodyum tiyosülfat, 0.75 mL saf suda çözülen 12.5mg tert- butil hidro peroksit ve 1.5 mL de iyonize suda çözülen 0.125 mg sodyum peroksisülfat ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 30 dakika karıştırıldı N<sub>2</sub> gazı ile üç kez degaz edildi ve 60°C'deki yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon 24 saat azot atmosferinde devam ettirildi. Bu süre sonunda, %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP jelimsi halde elde edildi. Elde edilen %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP saf su ile yıkandı, süzüldü. Tekrar aseton ve su ile birkaç kez yıkandı. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP 40 °C'lık vakum etüvde sabit tartıma gelene kadar, 24 saat kurtuldu. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP %95.6 verimle elde edildi.

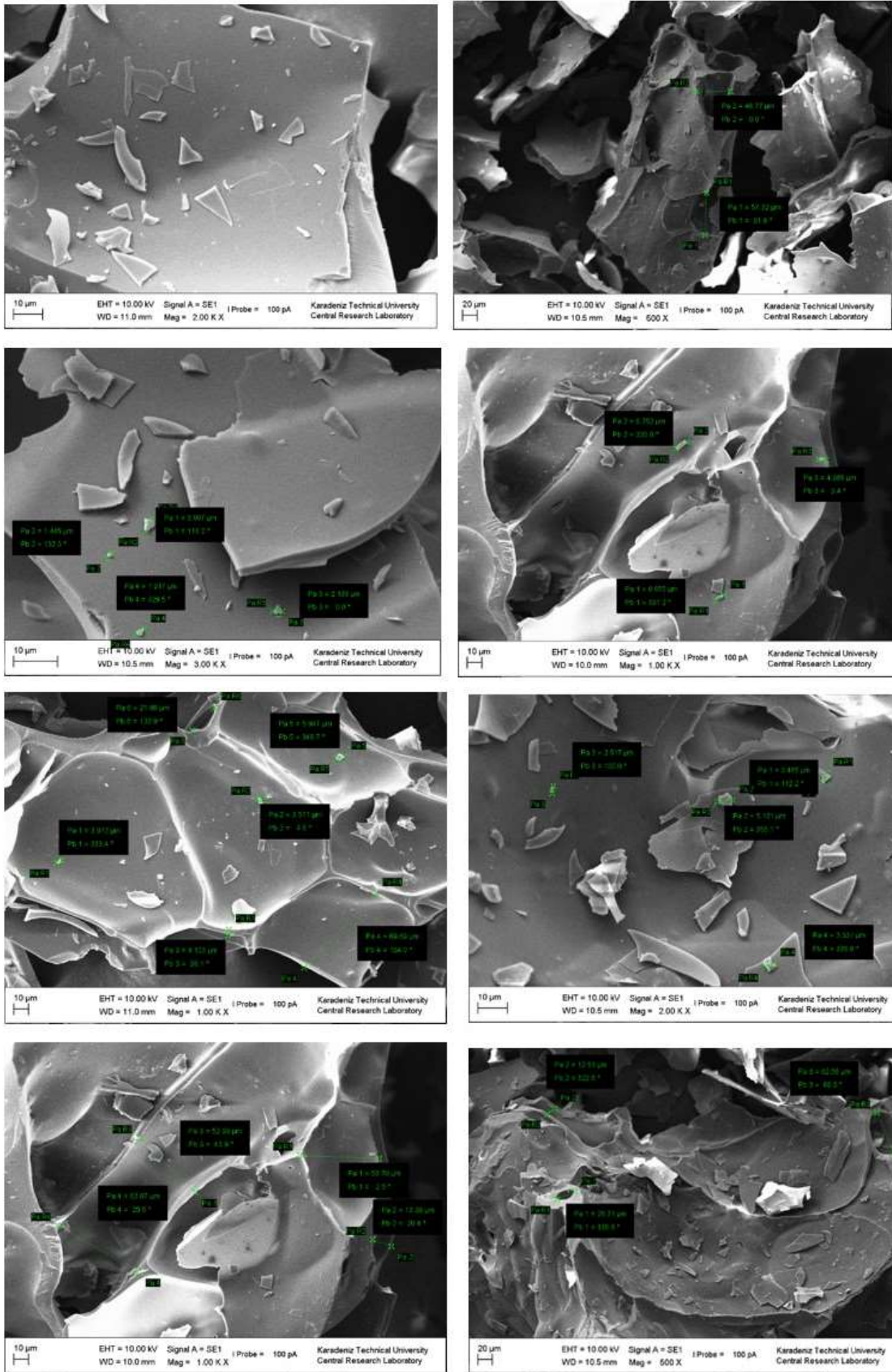
%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP içindeki Pb<sup>2+</sup> iyonlarını uzaklaştırmak için 2 M hidroklorik asit ile 5-6 kez yıkandı. Her yıkama işleminden sonra Pb<sup>2+</sup> iyonlarının tamamıyla çıktığını anlamak için her adımda yıkama çözeltisindeki Pb<sup>2+</sup> iyonları miktarı atomik absorpsiyon yöntemi ile ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 164, Şekil 165 ve Şekil 166 da %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'ın IR, SEM fotoğrafları ve TGA termogramı yer almaktadır.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP içindeki Pb<sup>2+</sup> iyonlarını uzaklaştırmak için 2 M hidroklorik asit ile 5-6 kez yıkandı. Her yıkama işleminden sonra Pb<sup>2+</sup> iyonlarının tamamıyla çıktığını anlamak için her adımda yıkama çözeltisindeki Pb<sup>2+</sup> iyonları miktarı atomik absorpsiyon yöntemi ile ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı.



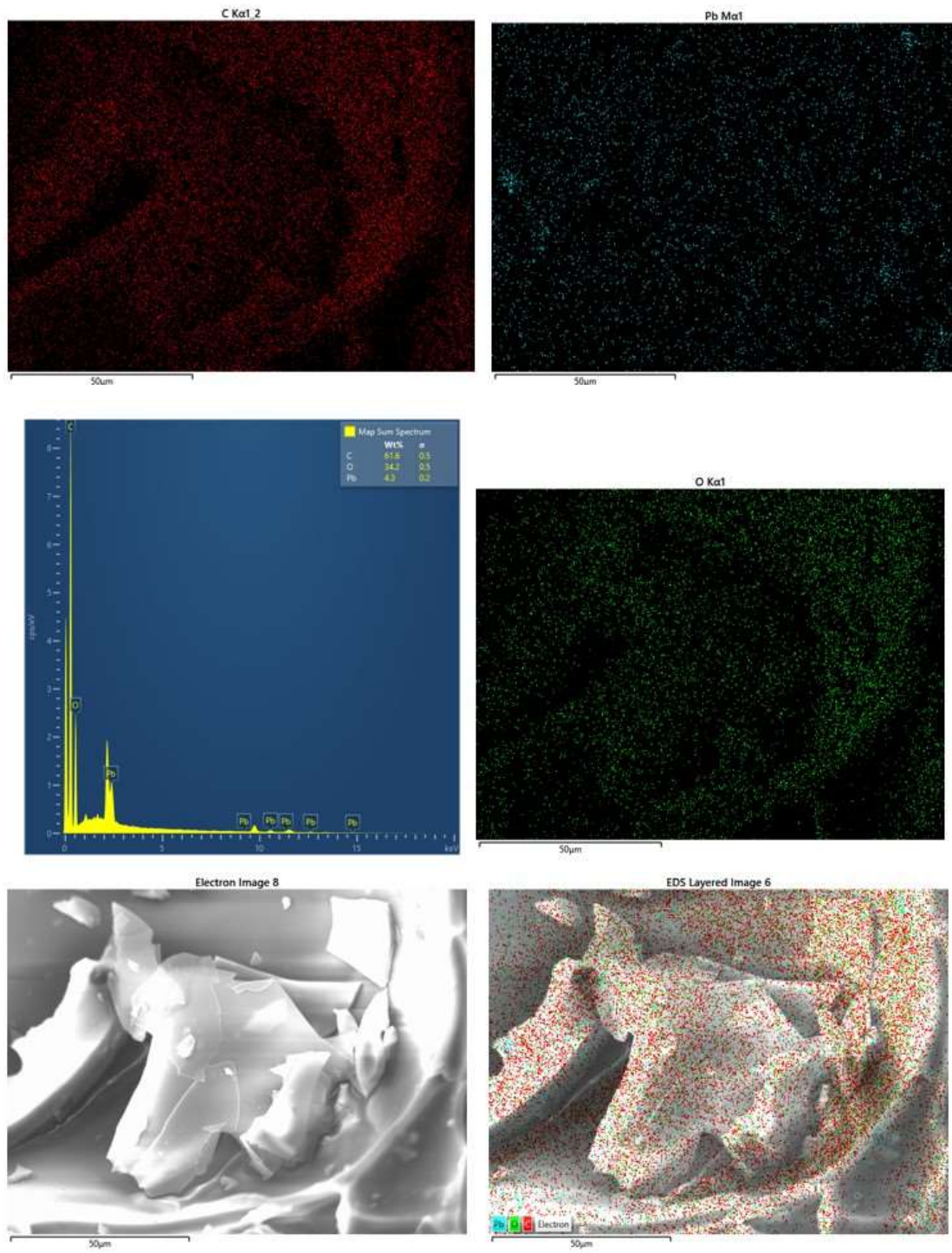


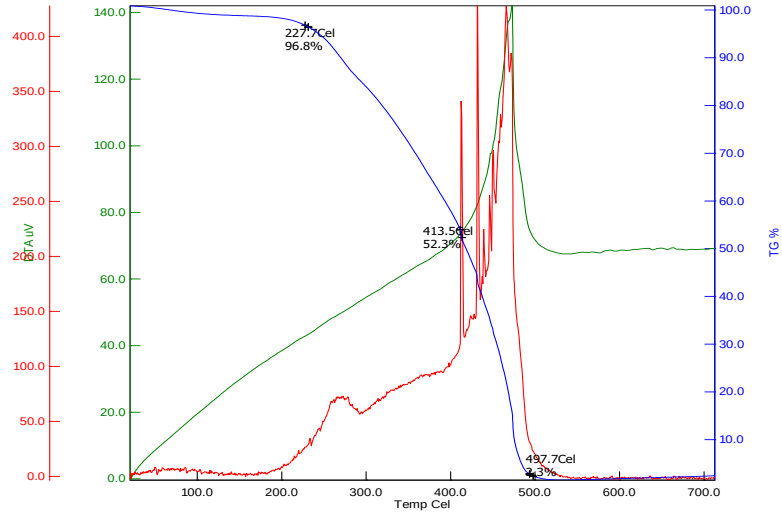
Şekil 164. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in FT-IR spektrumu



Şekil 165. %0.5 PAA-ko-PEG DM Pb İBP'in ve EDX analizi

Şekil 165'in devamı

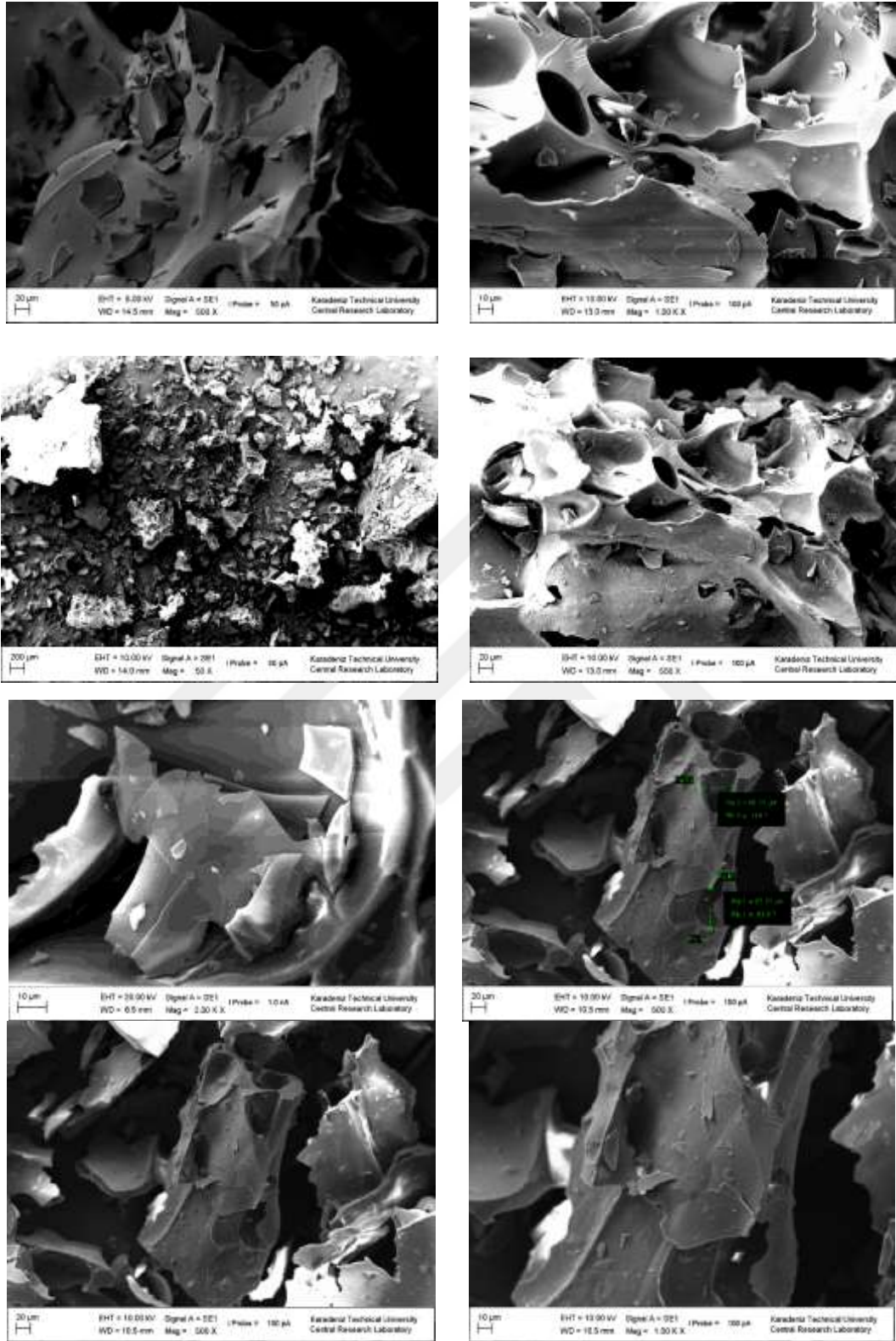




Şekil 166. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Baskılı Polimerin TGA termogramı

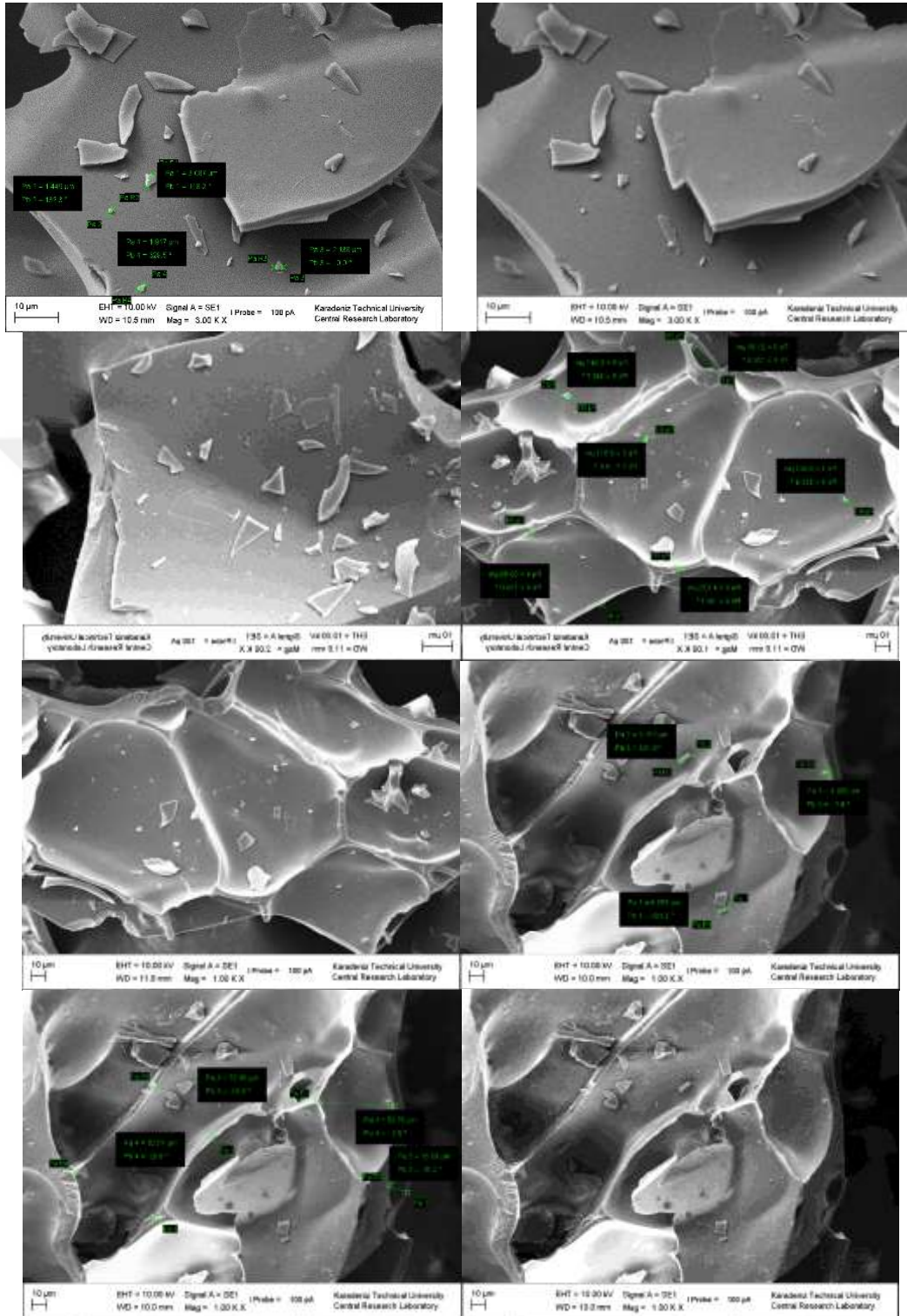
Şekil 167A %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb Baskılı Polimer'in SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi yüzeyi pürüzlü bölgeler, pürüzsüz düz bölgeler, kırıklar çatlaklar, gözenekli, tanecikli, oyuklu yüzey görüntüleri sergilemektedir. Levhalar arasındaki uzaklıklar 21.86-63.07 nm, katmanlı yüzeylerin boyutu 53.70-70 nm, parçacıkların boyutları 2.517-6.655 nm, gözeneklerin boyutu 13.38-62.56 nm ve yüzey üzerinde gözlenen çubuk yapının boyutu 8.752 nm bulunmuştur. EDX analizlerinde polimer içerisindeki %4.3 Pb metalinin varlığı gözlenmektedir.



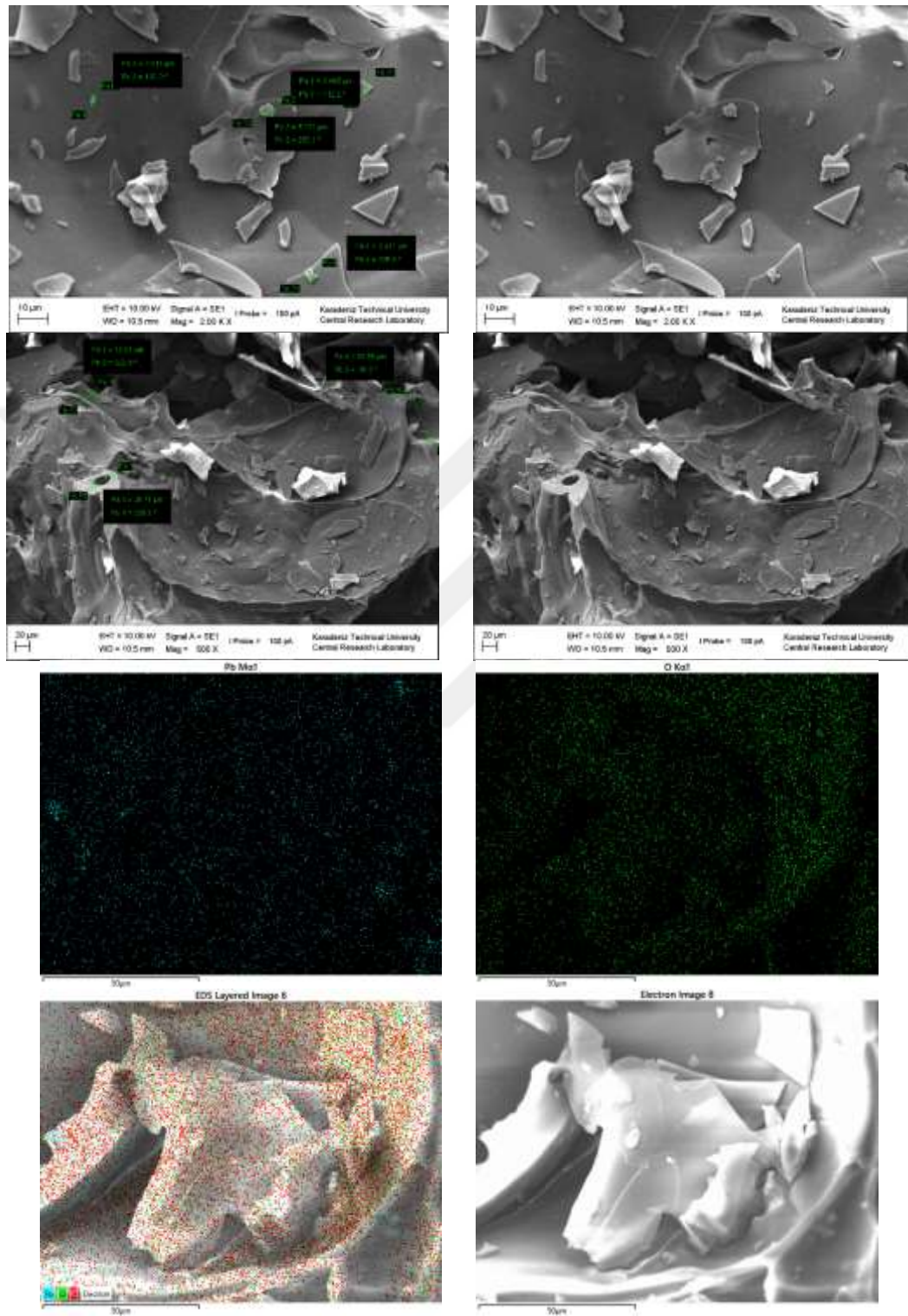


Şekil 167A. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb İBP' in SEM fotoğrafları ve EDX analizi.

Şekil 167A. devamı

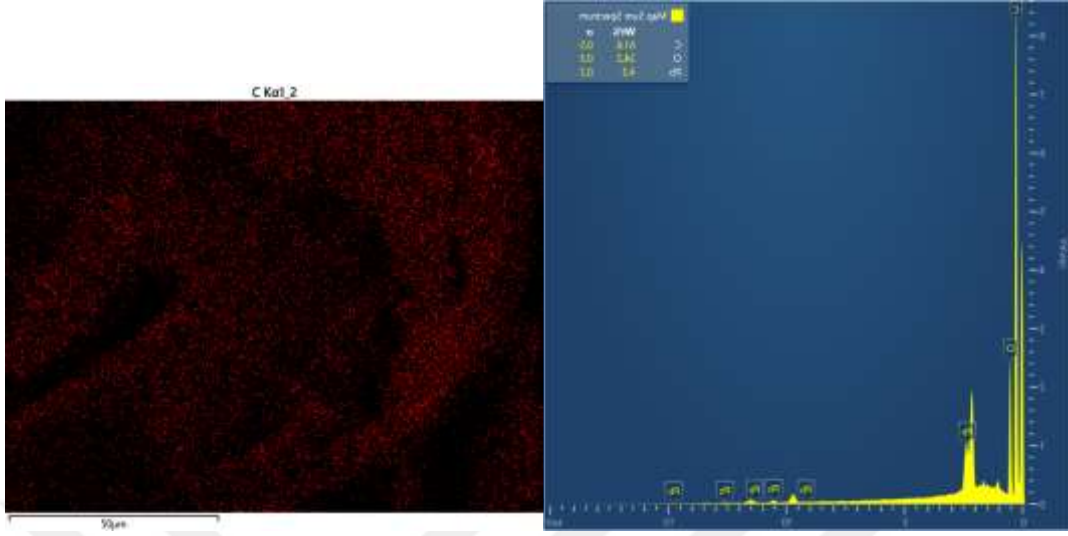


Şekil 167A. Devamı



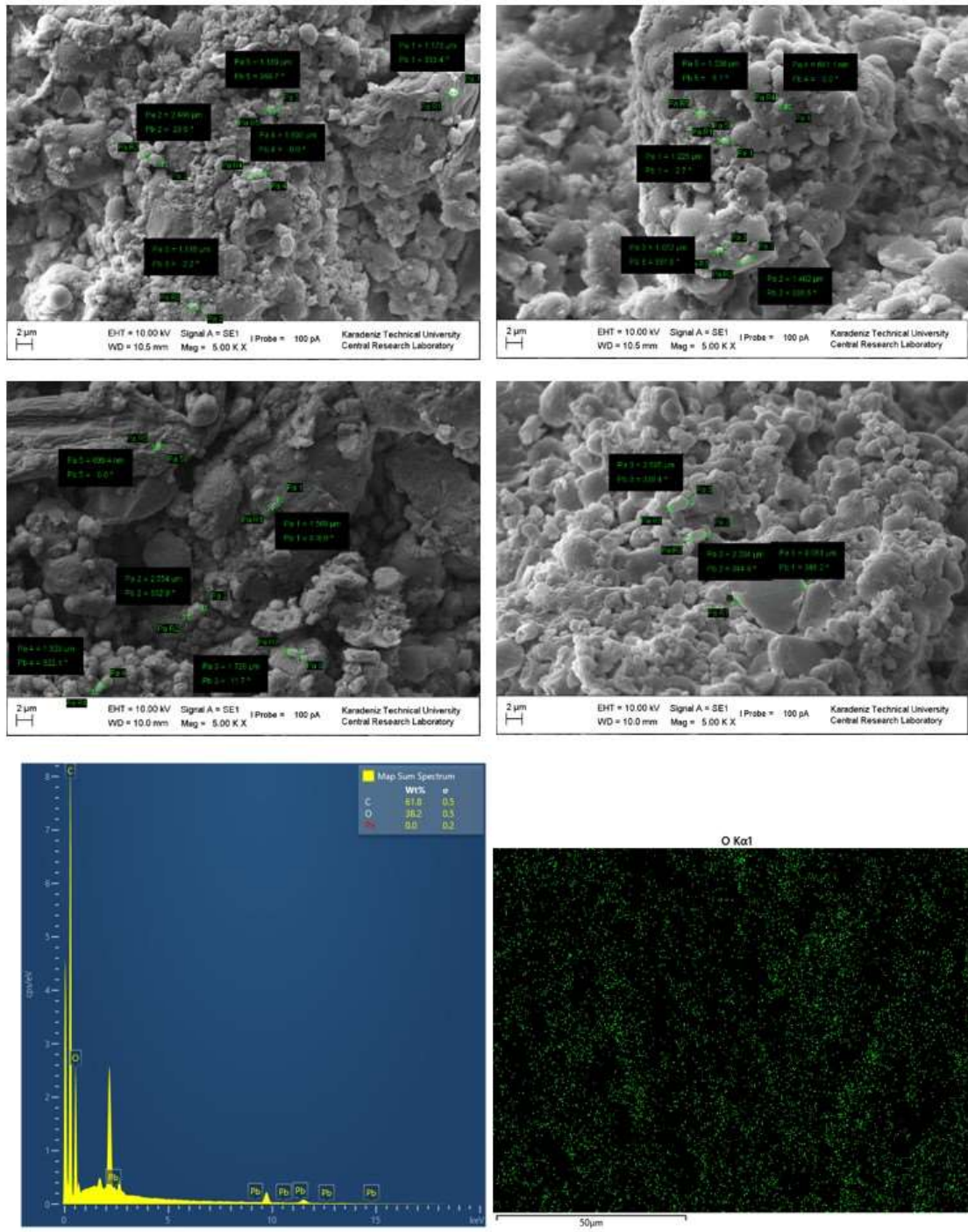


Şekil 167A. Devamı



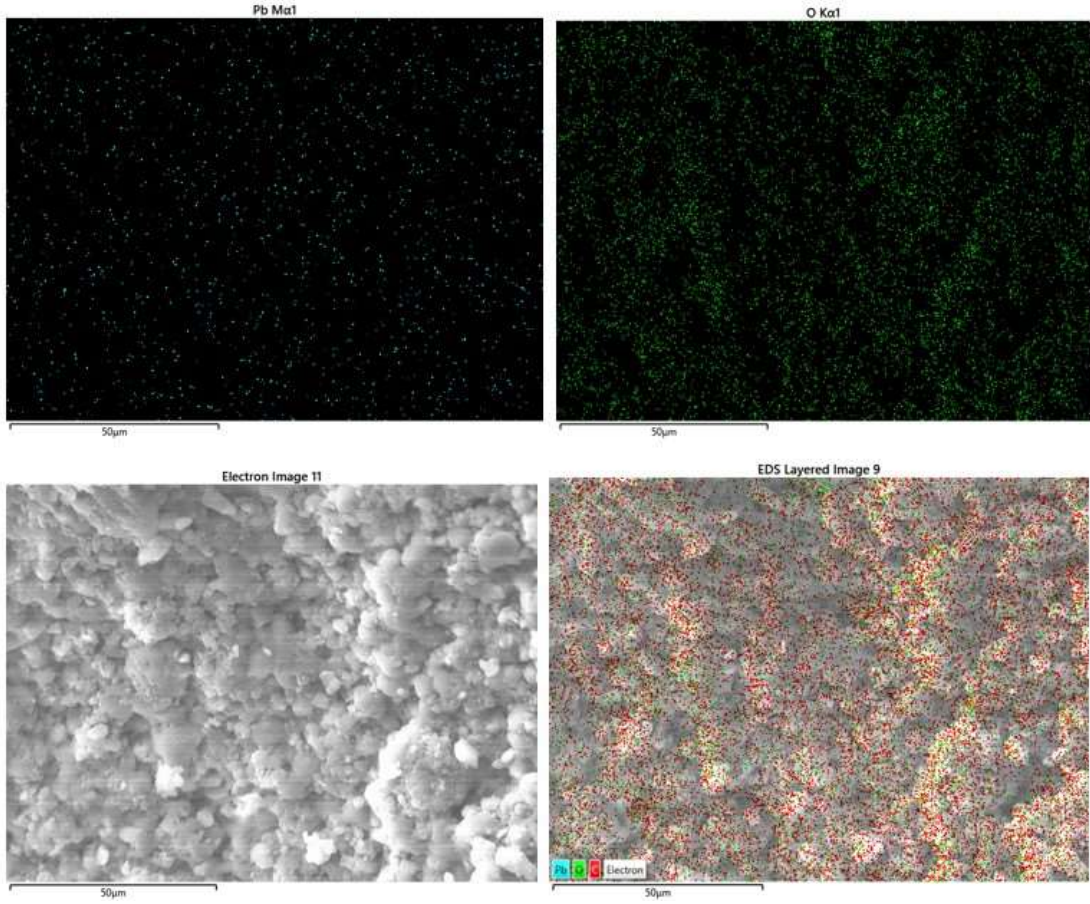
Yukardaki Şekil 167A. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb İBP' in SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi yüzeyi pürüzlü bölgeler, pürüzsüz düz bölgeler, kırıklar çatlaklar, gözenekli, tanecikli, oyuklu yüzey görüntüleri sergilemektedir.





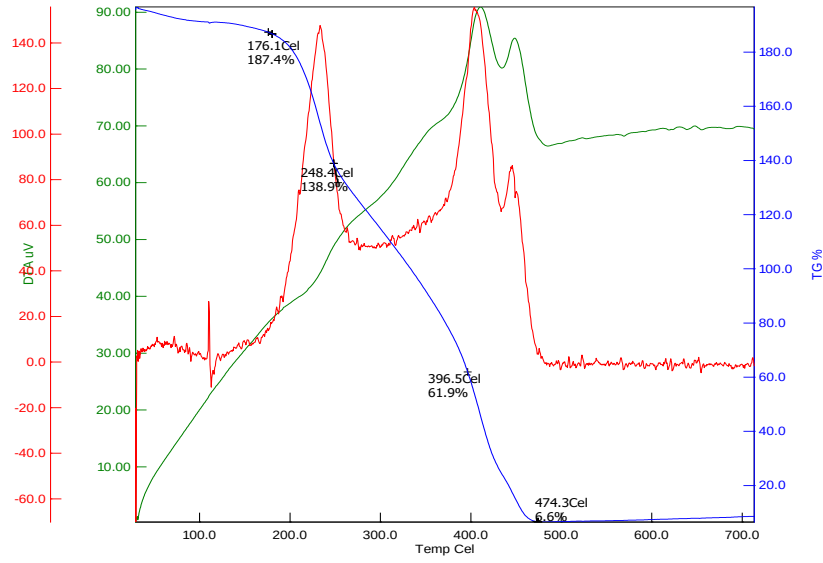
Şekil 167B. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb çıkarılmış İBP

Şekil 167A'nin devamı



Şekil 167B. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb Çıkarılmış İBP'in SEM görüntüleri ve EDX Analizi.

Yüzeylerdeki parçacık boyutlarının diğer Şekillere göre küçüldüğü gözlenmektedir ve boyutlar 641 nm ile 2.554 nm arasında ölçülmüştür. Yapıdaki pürüzsüz katmanların boyutu 9.061 bulunmuştur. Ayrıca EDX analizlerinde polimer içerisinde Pb metale rastlanmamıştır. Bu durum polimerin iyi Şekilde yıkama işleminden geçtiğini göstermektedir. (Şekil 167B)



Şekil 168. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in TGA termogramı

Tablo 30. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb İBP'in Z-ortalama partikül boyutu (nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI)

| Z-ortalama partikül boyutu(nm) | PDI   |
|--------------------------------|-------|
| $3.250 \times 10^{-4}$         | 0.313 |
| $3.959 \times 10^{-4}$         | 0.287 |
| $1.106 \times 10^{-4}$         | 1.000 |

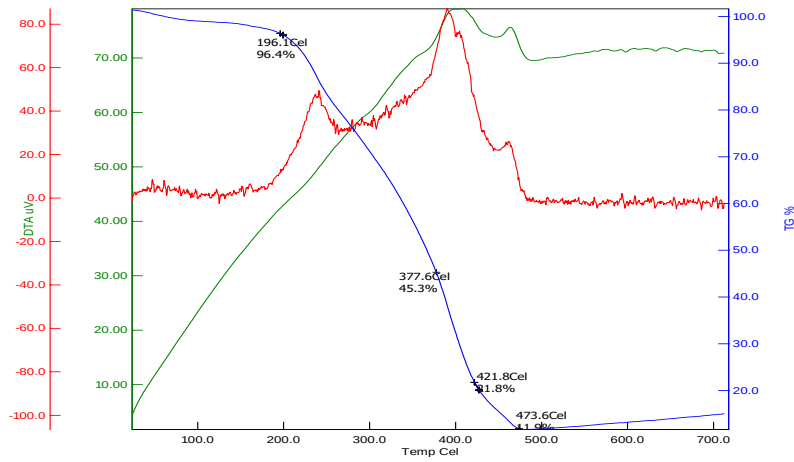
### 2.10.3. %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM İBP

Schlenk sistemine takılı, magnetik karıştırıcı üzerine konulmuş 1000 mL'lik üç boyunlu balona, 125 mL saf su ve üzerine 0.25 g PEG DM makro çapraz bağlayıcı ilave edildi. 25 g akrilik asit, 1.5 mL suda çözülen 0.025 g EDTA ve 1.5 mL deiyonize suda çözülen 0.5 g sodyum dodesil sülfat ilave edildi. 1.5 mL saf suda çözülen 2.5 gram kurşun nitrat  $Pb(NO_3)_2$  bu karışıma ilave edildi. Daha sonra, 1 mL saf suda çözülen 0.125 g sodyum tiyosülfat, 0.75 mL saf suda çözülen 12.5mg tert- butil hidro peroksit ve 1.5 mL de iyonize suda çözülen 0.125 mg sodyum peroksisülfat ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 30 dakika karıştırıldı  $N_2$  gazı ile üç kez degaz edildi ve 60°C'deki yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon 24 saat azot atmosferinde devam ettirildi. Bu süre sonunda, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP jelimsi halde elde edildi. Elde edilen %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP saf su ile yıkandı, süzüldü. Tekrar aseton ve su ile birkaç kez yıkandı. %2 çapraz

bağlı PAA-ko-PEG DM İBP 40 °C'lık vakum etüvde sabit tartıma gelene kadar, 24 saat kurtuldu. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP %85.28 verimle elde edildi.

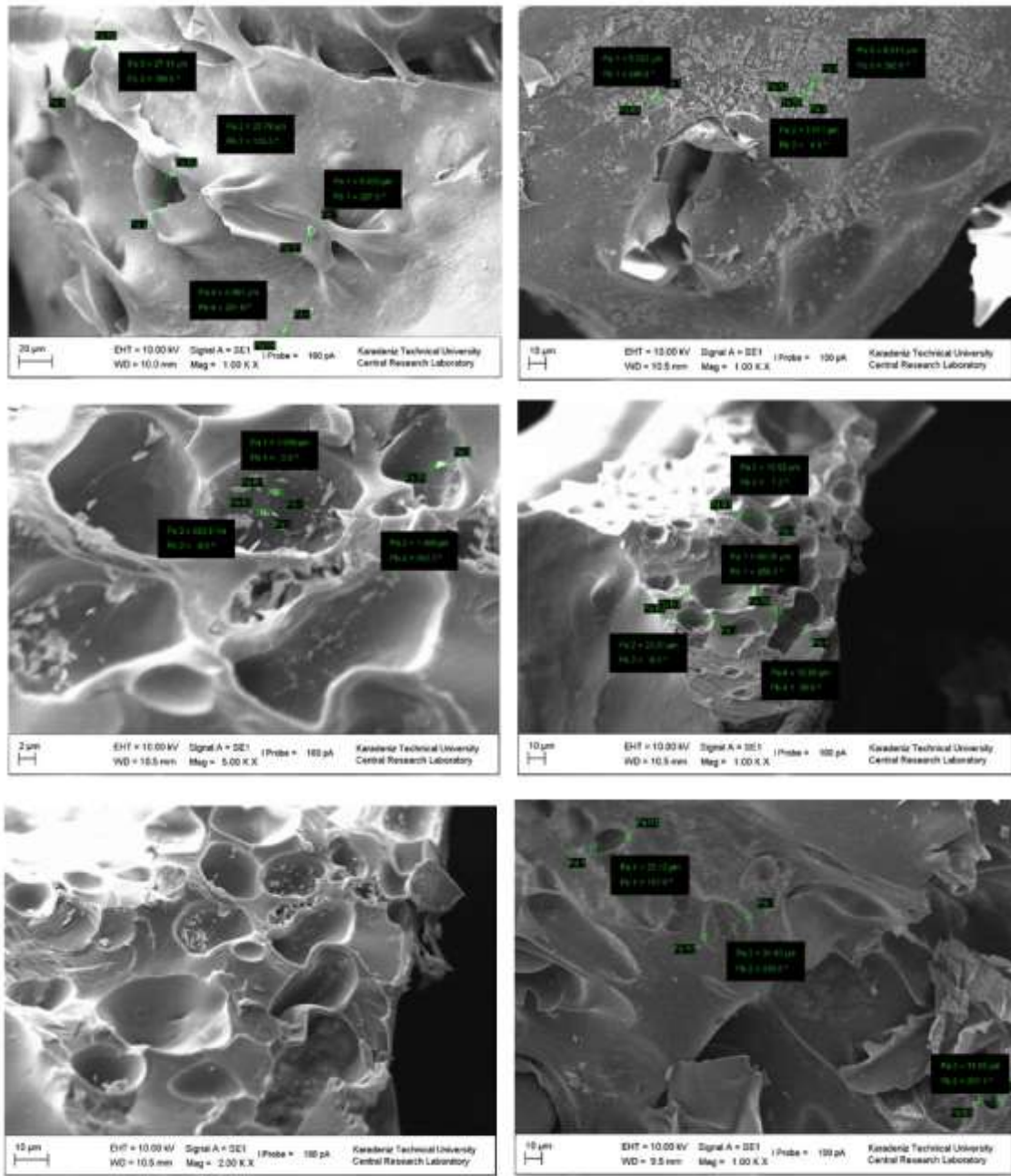
%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP içindeki  $Pb^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırmak için 2 M hidroklorik asit ile 5-6 kez yıkandı. Her yıkama işleminden sonra  $Pb^{2+}$  iyonlarının tamamıyla çıktığını anlamak için her adımda yıkama çözeltisindeki  $Pb^{2+}$  iyonları miktarı atomik absorpsiyon yöntemi ile ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 169 ve Şekil 170A da %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın TGA termogramı ve SEM fotoğrafları yer almaktadır.

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP içindeki  $Pb^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırmak için 2 M hidroklorik asit ile 5-6 kez yıkandı. Her yıkama işleminden sonra  $Pb^{2+}$  iyonlarının tamamıyla çıktığını anlamak için her adımda yıkama çözeltisindeki  $Pb^{2+}$  iyonları miktarı atomik absorpsiyon yöntemi ile ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 172 B ve Şekil 171 da %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in TGA ve SEM fotoğrafları yer almaktadır.



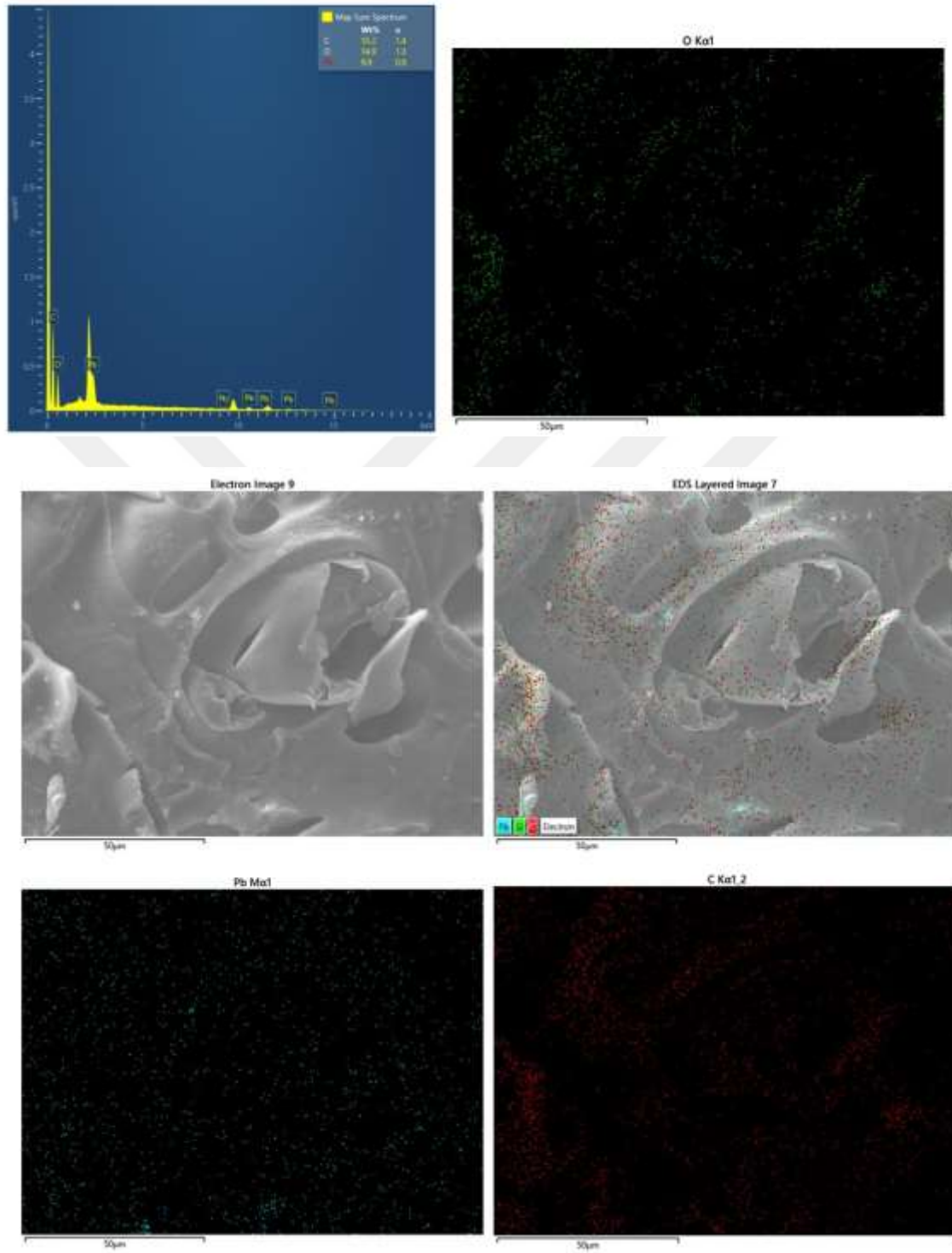
Şekil 169. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) baskılı polimerin TGA termogramı



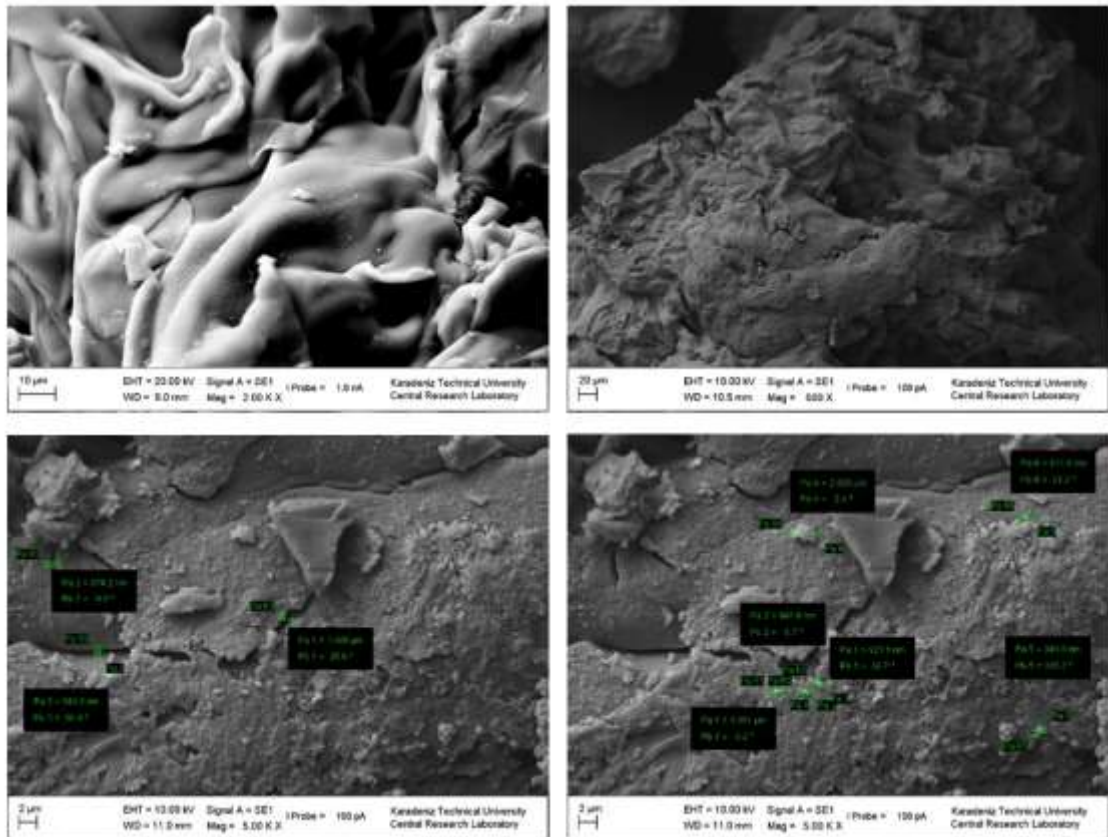


Şekil 170 A. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb baskılı polimer SEM görüntü ve EDX analizi

Şekil 170A'nin devamı

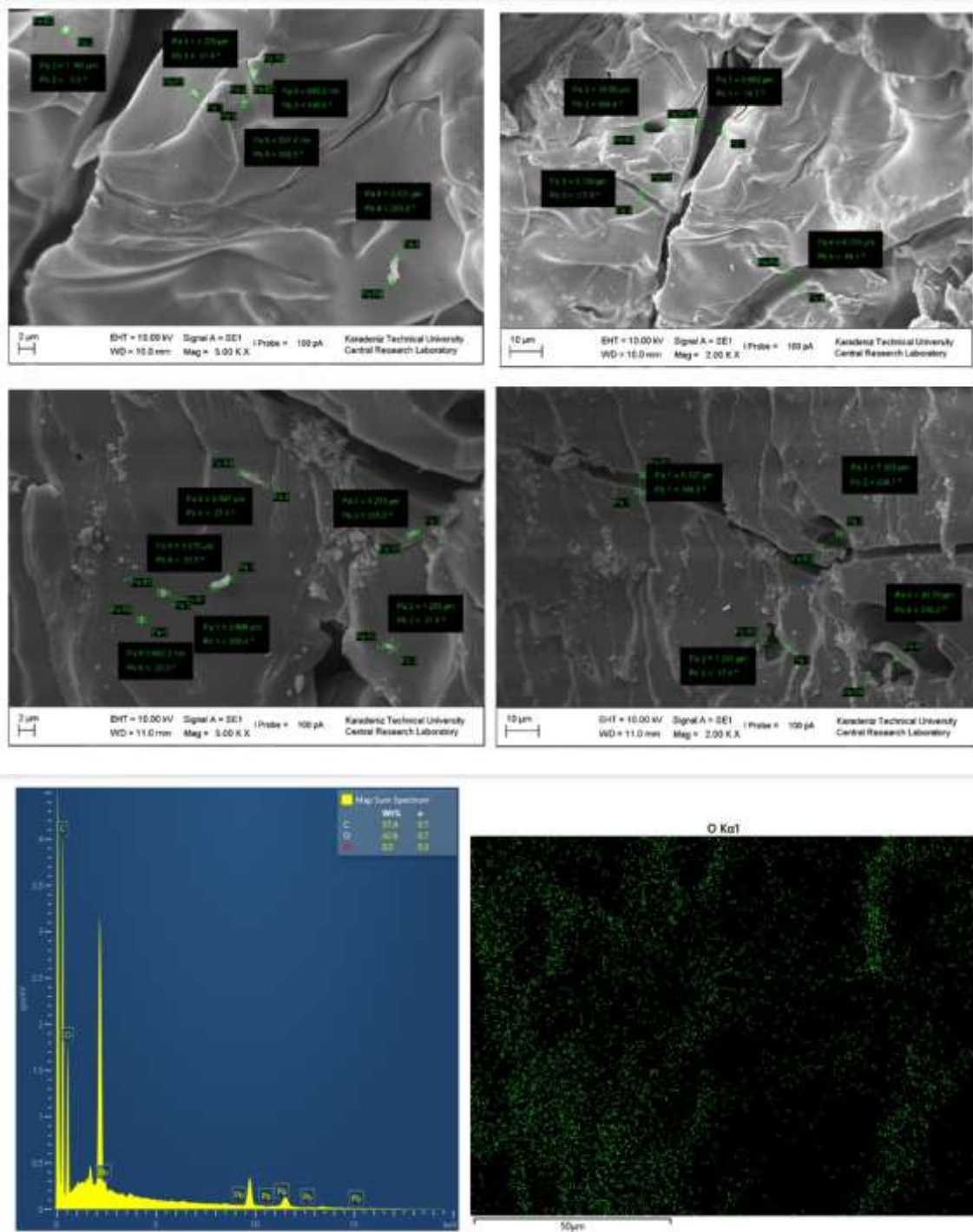


%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) Baskılı Polimerin'in SEM fotoğrafları Şekil 170 A'da yer almaktadır. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in SEM fotoğrafları %0.5 ve %1 çapraz bağlı Baskılı Polimerlerin yüzey morfolojisine benzerdir. Sadece %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) İBP'in yüzeyi PEG DM makro çapraz bağlayıcı miktarı daha artmış olması nedeni ile gözeneklilik azalmış, kırık levhalar birleşerek daha düz ve pürüzsüz yüzeyler oluşturmuştur. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in sahip olduğu büyük levha Şekli (yıldız) ve küçük kübik Şekli yapıları ve küçük parçacıklar %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) İBP'in yüzey morfolojisinde zincirlerin daha sıkı istiflenmesi nedeniyle daha pürüzsüz yüzeylere, levhalara ve kübik Şekli yapı oluşturmuştur. Sonuç olarak PEG DM makroçapraz bağlayıcının yüzey morfolojini önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir. Gözenekli yapıların boyutları 11.68-40.25 nm, gözenek içerisindeki parçacıkların boyutları 990 nm-1.049 nm ve pürüzsüz yüzeylerin üzerindeki parçacıkların boyutları 5.068-6.011 nm, bulunmuştur. EDX analizlerinde polimer içerisindeki % 9.9 Pb metalinin varlığı gözlenmektedir.



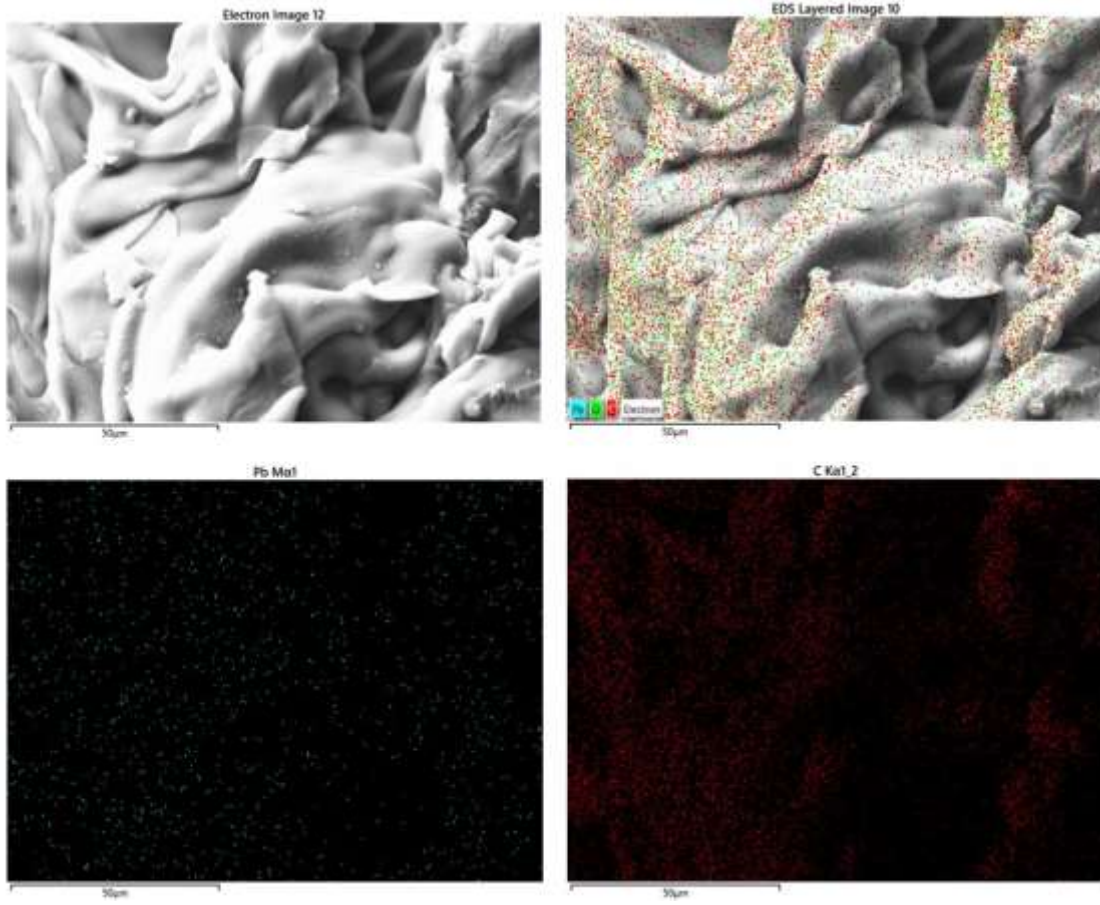
Şekil 171. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb çıkarılmış İBP'in SEM görüntüleri ve EDX analizi

Şekil 171'in devamı



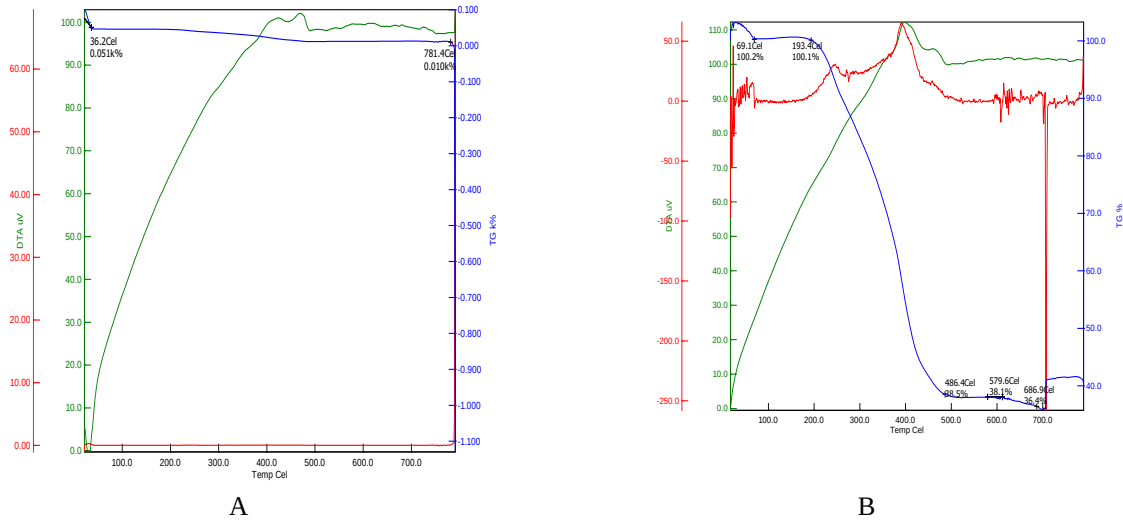


Şekil 171'in devamı



Yüzeylerdeki parçacık boyutları 644 nm ile 1.107 nm arasında ölçülmüş ve kümeleşmeler sonucunda parçacıkların boyutunun 2.800 nm'ye çıktığı gözlenmiştir. Çubuksu yapıların boyutu 1.229-3.597 nm, yarıklar arasındaki uzaklık 3.130-9.082 nm ve por genişliği 10.55 nm bulunmuştur. Ayrıca EDX analizlerinde polimer içerisinde Pb metale rastlanmamıştır.

Şekil 170A. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb Baskılı ve Şekil 171 B. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb çıkarılmış İBP'in SEM görüntüleri ve EDX Analizi.



Şekil 172 A. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb İBP'in ve Şekil 172 B. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb Çıkarılmış İBP'in TGA termogramları

Tablo 31. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Pb İBP'in Z-ortalama partikül boyutu(nm) ve Tanecik Dağılımı(PDI)

| Z-ortalama partikül boyutu(nm) | PDI   |
|--------------------------------|-------|
| 5595                           | 0.624 |
| 2452                           | 1.000 |
| 860                            | 1.000 |

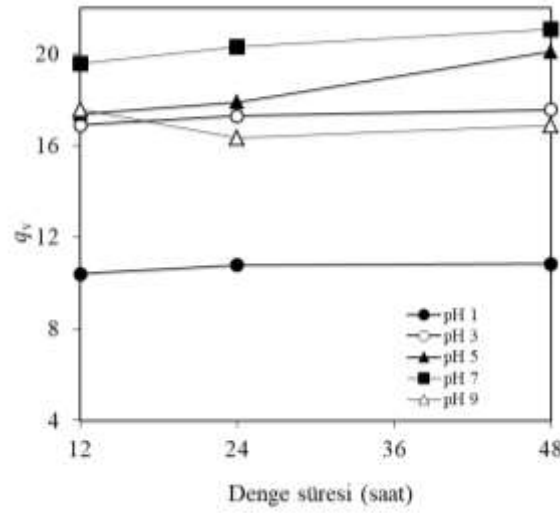
#### 2.10.4. PAA-ko-PEG DM Baskılı Polimerlerin $q_v$ Deneyleri

100 mg PAA-ko-PEG DM Baskılı Polimer 50 mL deiyonize su içerisinde eklenerek 1 gün boyunca 25 °C'de çalkalamaya bırakıldı. Daha sonra şişen 100 mg PAA-ko-PEG DM Baskılı Polimer adi süzgeç kağıdı üzerinden süzülerek alındı ve hemen tartıldı. Bu denemeler pH=1, 2, 3, 5, 7 ve 9 için ayrı ayrı tekrarlandı. Çözeltilerin pH ayarlamaları  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$  tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri  $\text{NH}_3$  çözeltisi ile yapıldı.  $d_{\text{polimer}} = 1,2442 \text{ g/mL}$ ,  $d_{\text{su}} = 0,9958 \text{ g/mL}$  olarak alındı Toluen, kloroform, benzen, T.F.A. ve mutlak alkol içerisinde yapılan şişme deneylerinde herhangi bir şişme olayı gözlenmedi (Tablo 32).  $q_v$  değerlerinin hesaplanması Denklem 10'de verilmiştir. Tablo 26, 27 ve 28'de pH 'ya karşı  $q_v$  değerleri yer almaktadır. Tablo 32, 27 ve 28'deki değerlere göre pH'ya karşı  $q_v$  grafikleri Şekil 162-164'de yer almaktadır.

$$q_v = \frac{V_{kuru\ polimer} + V_{\text{çözücü}}}{V_{kuru\ polimer}} = \frac{V_{\text{şişen polimer}}}{V_{kuru\ polimer}} \quad (10)$$

Tablo 32. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  ve % şişme derecesi değerleri

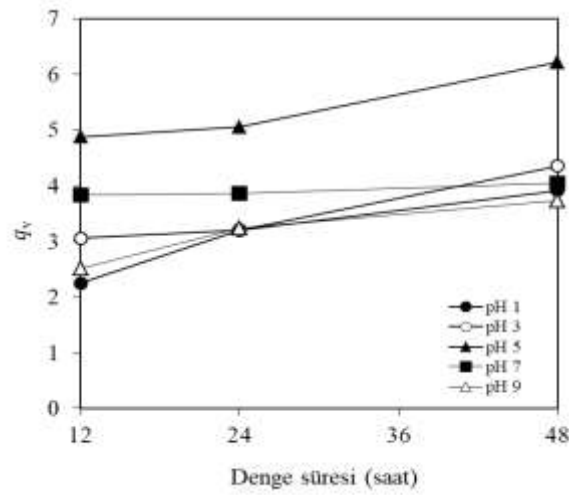
| pH      | Şişmeden Önce %0.5 çapraz bağlı BP ağırlığı (g) | Şiştikten Sonra %0.5 çapraz bağlı BP ağırlığı (g) | $q_v$  | Şişme derece % |
|---------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------|----------------|
| 12 saat |                                                 |                                                   |        |                |
| 1       | 0.081                                           | 0.691                                             | 10.410 | 753.0          |
| 3       | 0.089                                           | 1.22                                              | 16.878 | 1270.7         |
| 5       | 0.094                                           | 1.33                                              | 17.44  | 1314.9         |
| 7       | 0.093                                           | 1.48                                              | 19.63  | 1491.4         |
| 9       | 0.113                                           | 1.266                                             | 17.556 | 1020.35        |
| Saf su  | 0.106                                           | 0.96                                              | 11.066 | 805.60         |
| 24 saat |                                                 |                                                   |        |                |
| 1       | 0.081                                           | 0.719                                             | 10.842 | 787.65         |
| 3       | 0.089                                           | 1.25                                              | 17.299 | 1304.49        |
| 5       | 0.094                                           | 1.37                                              | 17.972 | 1357           |
| 7       | 0.093                                           | 1.53                                              | 20.308 | 1545           |
| 9       | 0.113                                           | 1.50                                              | 16.340 | 1227           |
| Saf su  | 0.106                                           | 1.04                                              | 12.008 | 881            |
| 48 saat |                                                 |                                                   |        |                |
| 1       | 0.081                                           | 0.723                                             | 10.841 | 792.59         |
| 3       | 0.089                                           | 1.27                                              | 17.580 | 1326.9         |
| 5       | 0.094                                           | 1.53                                              | 20.100 | 1527.66        |
| 7       | 0.093                                           | 1.59                                              | 21.114 | 1609.68        |
| 9       | 0.113                                           | 1.55                                              | 16.893 | 1271.68        |
| Saf su  | 0.106                                           | 1.06                                              | 12.244 | 900            |



Şekil 173. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda  $q_v$  grafikleri

Tablo 33. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  ve % şişme derecesi değerleri

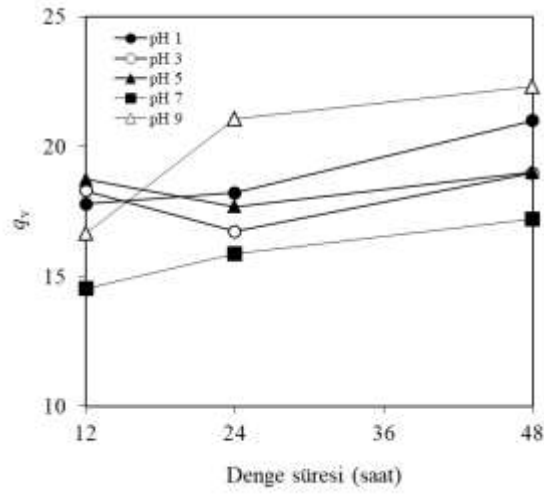
| pH      | Şişmeden Önce %1 çapraz bağlı SAP ağırlığı (g) | Şiştikten Sonra %1 çapraz bağlı SAP ağırlığı (g) | $q_v$ | %Şişme derecesi |
|---------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------|-----------------|
| 12 saat |                                                |                                                  |       |                 |
| 1       | 0.09                                           | 0.189                                            | 2.249 | 110             |
| 3       | 0.083                                          | 0.22                                             | 3.062 | 165             |
| 5       | 0.056                                          | 0.23                                             | 4.883 | 310             |
| 7       | 0.098                                          | 0.32                                             | 3.830 | 226             |
| 9       | 0.068                                          | 0.15                                             | 2.508 | 120             |
| Saf su  | 0.084                                          | 0.302                                            | 4.243 | 259             |
| 24 saat |                                                |                                                  |       |                 |
| 1       | 0.09                                           | 0.249                                            | 3.207 | 176.6           |
| 3       | 0.083                                          | 0.229                                            | 3.199 | 175.9           |
| 5       | 0.056                                          | 0.238                                            | 5.061 | 325             |
| 7       | 0.098                                          | 0.322                                            | 3.856 | 228             |
| 9       | 0.068                                          | 0.19                                             | 3.244 | 179             |
| Saf su  | 0.084                                          | 0.313                                            | 4.406 | 272.6           |
| 48 saat |                                                |                                                  |       |                 |
| 1       | 0.09                                           | 0.30                                             | 3.917 | 233.33          |
| 3       | 0.083                                          | 0.306                                            | 4.357 | 268.6           |
| 5       | 0.056                                          | 0.29                                             | 6.222 | 417.0           |
| 7       | 0.098                                          | 0.337                                            | 4.047 | 2430            |
| 9       | 0.068                                          | 0.217                                            | 3.740 | 2190            |
| Saf su  | 0.084                                          | 0.334                                            | 4.719 | 2970            |



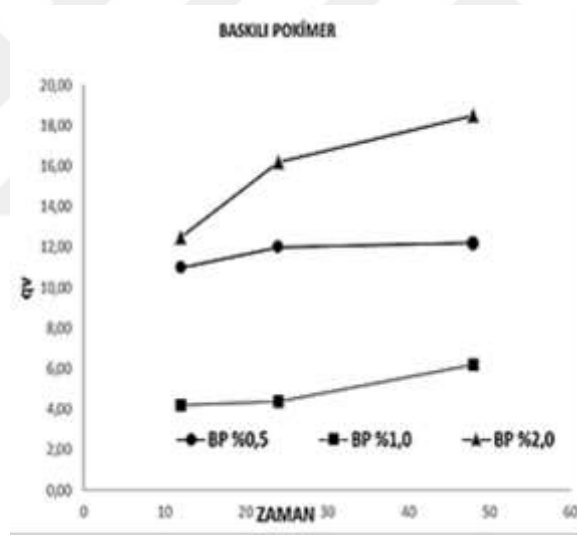
Şekil 174. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın farklı pH'larda  $q_v$  grafikleri

Tablo 34. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  ve % şişme derecesi değerleri

| pH      | Şişmeden Önce %2 çapraz bağlı İBP'in ağırlığı (g) | Şiştikten Sonra %2 çapraz bağlı İBP'in ağırlığı (g) | $q_v$  |
|---------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------|
| 12 saat |                                                   |                                                     |        |
| 1       | 0.081                                             | 1.17                                                | 17.768 |
| 3       | 0.089                                             | 1.32                                                | 18.282 |
| 5       | 0.094                                             | 1.43                                                | 18.75  |
| 7       | 0.093                                             | 1.10                                                | 14.528 |
| 9       | 0.113                                             | 1.28                                                | 16.678 |
| Saf su  | 0.106                                             | 1.08                                                | 12.480 |
| 24 saat |                                                   |                                                     |        |
| 1       | 0.081                                             | 1.20                                                | 18.23  |
| 3       | 0.089                                             | 1.21                                                | 16.738 |
| 5       | 0.094                                             | 1.35                                                | 17.694 |
| 7       | 0.093                                             | 1.20                                                | 15.872 |
| 9       | 0.113                                             | 1.607                                               | 21.071 |
| Saf su  | 0.106                                             | 1.40                                                | 16.252 |
| 48 saat |                                                   |                                                     |        |
| 1       | 0.081                                             | 1.38                                                | 21.001 |
| 3       | 0.089                                             | 1.37                                                | 18.984 |
| 5       | 0.094                                             | 1.45                                                | 19.024 |
| 7       | 0.093                                             | 1.30                                                | 17.215 |
| 9       | 0.113                                             | 1.7                                                 | 22.320 |
| Saf su  | 0.106                                             | 1.59                                                | 18.491 |



Şekil 175. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH'larda  $q_v$  grafikleri



Şekil 176. %0.5, % 1 ve %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in sudaki  $q_v$  grafikleri

## 2.11. Baskılı Polimerlerin $Pb^{2+}$ Ağır Metal İncelemeleri

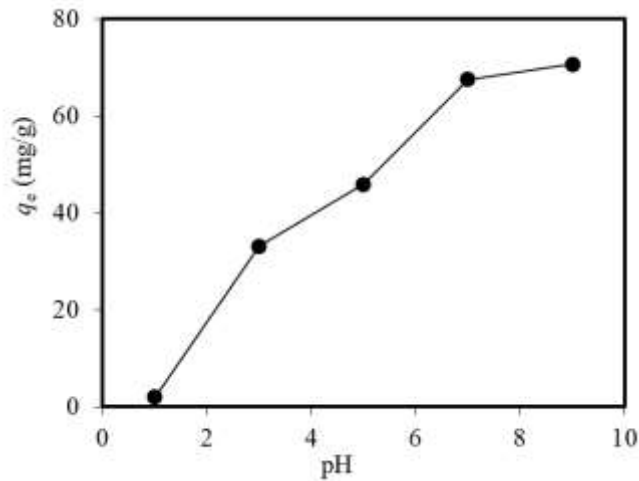
### 2.11.1. Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM Pb BP'in Adsorpsiyon Miktarı

200 ppm'lik 10 mL  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonu çözeltiler hazırlandı. Çözeltilerin, pH= 1, 3, 5, 7 ve 9 olarak farklı pH'larda ( $NH_4CH_3COO/NH_3$  tamponu, düşük pH değerleri HCl çözeltisi ile ve yüksek pH değerleri  $NH_3$  çözeltisi ile) ayarlandı ve son hacimleri

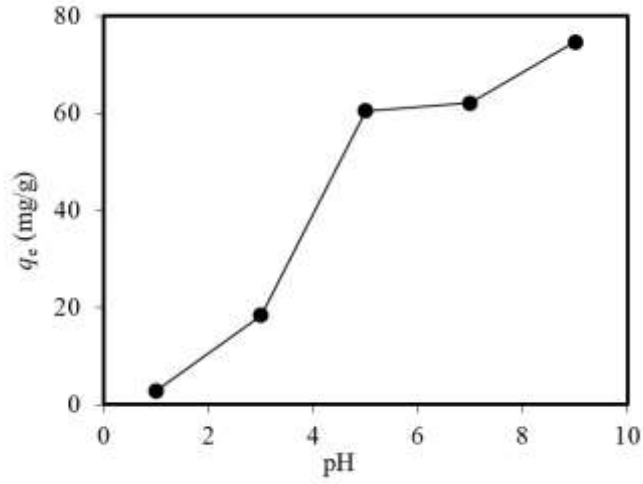
kaydedildi. Daha sonra pH'ları hazırlanan her bir çözeltiye 100 mg %0.5, %1, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP ayrı ayrı ilave edilerek 8 saat süreyle 25 °C'de 160 rpm'de çalkalamaya bırakıldı. Metal iyonu çözeltisinden alınan örneklerin atomik absorpsiyon spektrometresinde absorbansları ölçüldü. Gerekli hesaplamalar yapılarak sonuçlar, Tablo 35 de adsorbe edilen metal iyonu mg/g olarak verildi. Tablo 35.'deki sonuçlar Şekil 177, 178, 179 de grafik olarak gösterildi. Tablo 35'te (Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM BP pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi (mg/g polimer) (Başlangıç metal konsantrasyonu:200 mg/L, Adsorban miktarı: 1 g, pH: 7.0, denge süresi: 480 dakika)).

Tablo 35. Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM BP pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi (mg/g polimer)

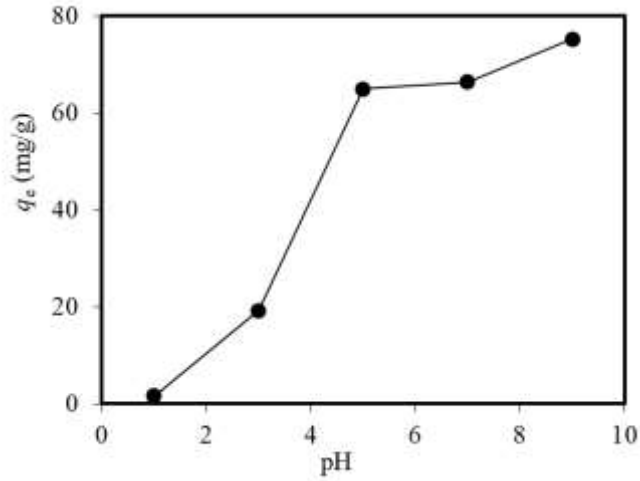
| pH | $q_e$              |                  |                  | %Adsorpsiyon       |                  |                  |
|----|--------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|
|    | %0.5 $Pb^{2+}$ İBP | %1 $Pb^{2+}$ İBP | %2 $Pb^{2+}$ İBP | %0.5 $Pb^{2+}$ İBP | %1 $Pb^{2+}$ İBP | %2 $Pb^{2+}$ İBP |
| 1  | 2.0                | 2.8              | 1.6              | 2.5                | 3.5              | 2.0              |
| 3  | 33.1               | 18.4             | 19.2             | 41.4               | 23.0             | 24.0             |
| 5  | 45.9               | 60.4             | 65.0             | 57.4               | 75.5             | 81.2             |
| 7  | 67.4               | 62.0             | 66.3             | 84.3               | 77.6             | 82.9             |
| 9  | 70.6               | 74.6             | 75.2             | 88.3               | 93.3             | 94.0             |



Şekil 177. %0.5 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM)  $Pb^{2+}$  İBP'in pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları



Şekil 178. %1 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM)  $Pb^{2+}$  İBP'in pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları

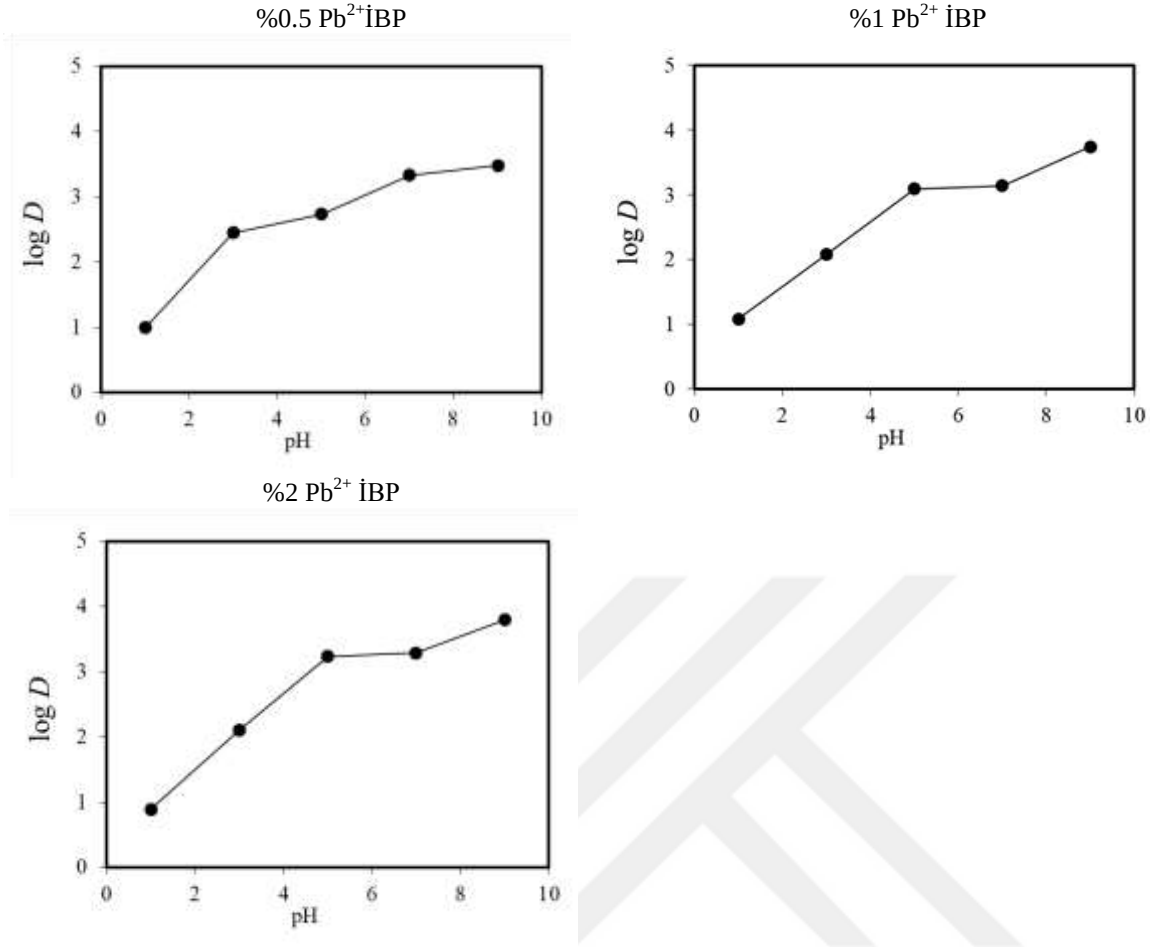


Şekil 179. %2 çapraz bağlı P AA-ko-PEG DM)  $Pb^{2+}$  İBP'in pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorplama miktarları

Tablo 36. Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM  $Pb^{2+}$ İBP'in dağılım katsayısı değerleri

| pH | Log D              |                  |                  | %D                 |                  |                  |
|----|--------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|
|    | %0.5 $Pb^{2+}$ İBP | %1 $Pb^{2+}$ İBP | %2 $Pb^{2+}$ İBP | %0.5 $Pb^{2+}$ İBP | %1 $Pb^{2+}$ İBP | %2 $Pb^{2+}$ İBP |
| 1  | 0.989              | 1.080            | 0.890            | 2.5                | 3.5              | 2.0              |
| 3  | 2.450              | 2.077            | 2.101            | 41.4               | 23.0             | 24.0             |
| 5  | 2.732              | 3.091            | 3.237            | 57.4               | 75.5             | 81.2             |
| 7  | 3.332              | 3.140            | 3.288            | 84.3               | 77.6             | 82.9             |
| 9  | 3.478              | 3.742            | 3.797            | 88.3               | 93.3             | 94.0             |





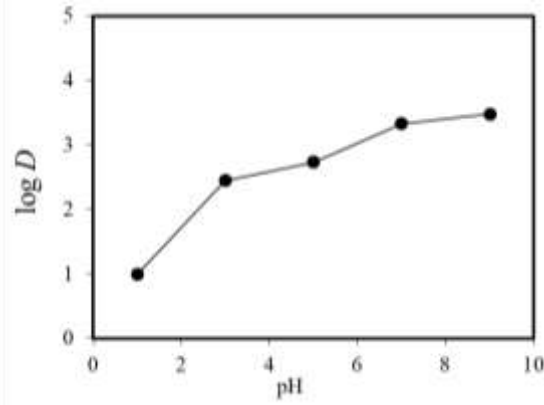
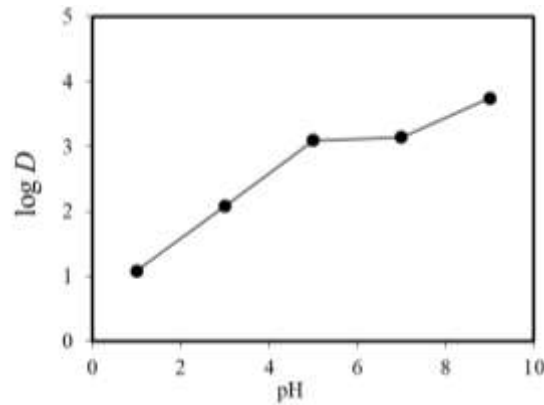
Şekil 180. %0.5, %1, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde Pb<sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği

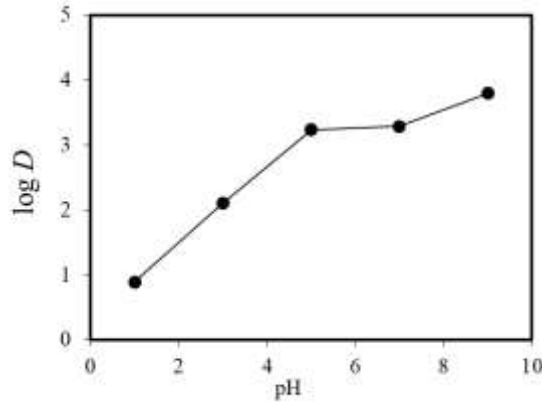
### 2.11.2. Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'lerin Dağılma Katsayısı

Tablo 37'deki değerler kullanıldı ve Eşitlik 7'e göre dağılma katsayıları hesaplanarak %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in pH değişimine karşı log D değerleri Tablo 37'de verildi. %0.5, %1, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in pH değişimine karşı log D değerleri Şekil 181, Şekil 182 ve Şekil 183.'de grafiğe geçirildi.

Tablo 37. Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in pH değişimine karşı log D değerleri

| pH | Dağılıma Katsayısı(D)     |                         |                         | Log D      |                         |                         | %D                        |                         |                         |
|----|---------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
|    | %0.5 Pb <sup>2+</sup> İBP | %1 Pb <sup>2+</sup> İBP | %2 Pb <sup>2+</sup> İBP | %0.5 Pb BP | %1 Pb <sup>2+</sup> İBP | %2 Pb <sup>2+</sup> İBP | %0.5 Pb <sup>2+</sup> İBP | %1 Pb <sup>2+</sup> İBP | %2 Pb <sup>2+</sup> İBP |
| 1  | 9.749                     | 12.023                  | 7.763                   | 0.989      | 1.080                   | 0.890                   | 2.5                       | 3.5                     | 2.0                     |
| 3  | 281.838                   | 119.398                 | 126.183                 | 2.450      | 2.077                   | 2.101                   | 41.4                      | 23.0                    | 24.0                    |
| 5  | 539.511                   | 1233.105                | 1552.387                | 2.732      | 3.091                   | 3.237                   | 57.4                      | 75.5                    | 81.2                    |
| 7  | 2147.830                  | 1380.384                | 1940.886                | 3.332      | 3.140                   | 3.288                   | 84.3                      | 77.6                    | 82.9                    |
| 9  | 3006.076                  | 5520.774                | 6266.139                | 3.478      | 3.742                   | 3.797                   | 88.3                      | 93.3                    | 94.0                    |

Şekil 181. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde Pb<sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiğiŞekil 182. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde Pb<sup>2+</sup> iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği



Şekil 183.. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM IBP üzerinde  $Pb^{2+}$  iyonunun pH değişimine karşı log D grafiği

### 2.11.3. Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in pH Değişimine $Pb^{2+}$ Ağır Metal İyonlarının Log D Değerleri

Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM IBP üzerinde pH değişimine karşı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri Bölüm 2.11 de verildi . pH =1, 3, 5, 7 ve 9'da incelenen  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının çözeltilerinin metal iyonu derişimleri AAS ile ölçülen absorbands değerlerinden Log D değerleri hesaplandı. Tablo 37'de Log D değerleri ve bu Log D değerleri ve pH'ya karşı çizilen grafikler Şekil 183.'de yer almaktadır.

Tablo 37 verileri ve Şekil 181-183'deki grafikten  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5, %1 ve %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM IBP üzerindeki Log D değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir. %0.5, %1 ve %2 IBP'ler üzerinde  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 9.749, 281.838, 539.511, 2147.830, 3006.076; 12.023, 119.398, 1233.105, 1380.384, 5520.774; 7.763, 126.183, 1552.387, 1940.886, 6266.139 olarak hesaplandı (Tablo. 37 ve Şekil 181.  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının D değeri, pH arttıkça artmakta ve aynı zamanda çapraz bağ miktarı arttıkça azalmaktadır. %0.5, %1 ve %2 IBP'ler üzerinde  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 0.989, 2.450, 2.732, 3.332, 3.478; 1.080, 2.077, 3.091, 3.140, 3.742; 0.890, 2.101, 3.237, 3.288, 3.797 olarak hesaplandı. %0.5, %1 ve %2 IBP'ler üzerinde  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının % D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 karşı sırasıyla 2.5, 41.4, 57.4, 84.3, 88.3; 3.5, 23.0, 75.5, 77.6, 93.3; 2.0, 24.0, 81.2, 82.9, 94.0 ' dir. % D değerleri pH artışıyla artmakta ve pH 7 dışında çapraz bağ oranı arttıkça azalmaktadır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. PEG DM Makro Çapraz Bağlayıcı, PAA-ko-PEG DM SAP'ın Sentez ve Karakterizasyon

##### 3.1.1. PEG DM Makro Çapraz Bağlayıcı'nın Sentez ve Karakterizasyonu

Yeni bir PAA-ko-PEG DM SAP ve PAA-ko-PEG DM Baskılı Polimerlerin sentezinde öncelikle PEG-1500 polimerinden vinilleme işlemi ile makro çapraz bağlayıcı inimer sentezi literatüre uygun olarak yapıldı [154-158]. PEG-1500 polimerinin sentez şartları ve mekanizması Bölüm 2.2.1'de verildi. PEG-1500-DM makro çapraz bağlayıcının FT-IR spektrumu Şekil 7'de yer almaktadır. PEG-1500-DM makro çapraz bağlayıcının FT-IR spektrumu incelendiğinde  $1738\text{ cm}^{-1}$  ve  $1708.77\text{ cm}^{-1}$  de C=O grubu,  $1094.94\text{ cm}^{-1}$  -C-O grubu,  $3300\text{ cm}^{-1}$  de =C-H vinil grubu,  $2866.05\text{ cm}^{-1}$  de -C-H grubu ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-CH}$ ),  $1636.39\text{ cm}^{-1}$  de -C=C- çift bağları yer almaktadır.

PEG-1500-DM makro çapraz bağlayıcının FT-IR spektrumu incelendiğinde  $1738\text{ cm}^{-1}$  ve  $1708.7\text{ cm}^{-1}$  de C=O grubu,  $1094\text{ cm}^{-1}$  -C-O grubu,  $3300\text{ cm}^{-1}$  de =C-H vinil grubu,  $2998\text{ cm}^{-1}$  de -C-H grubu ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-CH}$ ),  $1636.9\text{ cm}^{-1}$  de -C=C- çift bağları yer almaktadır.

Şekil 8'de PEG-DM-1500 makro çapraz bağlayıcının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunu göstermektedir. 132 ppmde -C=C vinilik karbonlar, 200-220 ppm de -C=O grubu karbonu, 165-180 ppmde C-O grubu karbonu, 25-62 ppmde C-C karbonları, 127 ppmde  $\text{CH}_2$  - grubu karbonu, 70 ppmde - $\text{CH}_3$  grubu karbonu sinyalleri gözlemlendi.

Şekil 9'deki  $^1\text{H}$  NMR spektrumundan ( $\delta$ , ppm): 1.98 (- $\text{CH}_3$ ), 3.5(-O  $\text{CH}_2$ ), 4.6-7.2 (vinilik protonlar) gözlemlendi.

Şekil 10 de yeralan SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi, PAA-ko-PEG DM SAP'ın yüzeyinde kıvrımlar, çatlaklar, boşluklar ve girinti-çıkıntılar bulunmaktadır.

PEG-1500-DM makroçapraz bağlayıcının Şekil 11'deki TGA termogramından dört bozunma sıcaklığı görünmektedir.  $234.8\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $299.2\text{ }^\circ\text{C}$  de sırasıyla kalan PEG-1500-DM makroçapraz bağlayıcı miktarı %96.5 ve % 87.5 dir. Bu sıcaklık aralığında ayrılan kütle miktarları %3.5 ve %13.5 dur.  $234.8\text{ }^\circ\text{C}$  deki ilk bozunma makro çapraz bağlayıcıdaki fiziksel bağlı su kaybını göstermektedir.  $374.6\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $446.0^\circ\text{C}$ 'de kalan kütle miktarı %27.3 ve % 3.2 dir.  $374.6\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $446.0^\circ\text{C}$ 'liklerinde yüksek miktarda olan kayıplar PEG-1500-

DM makroçapraz bağlayıcının 374.6 °C'ye kadar dayanıklı olduğunu göstermektedir. 374.6 °C bozunma sıcaklığı literatür değerine uygundur [1, 620] PEG üzerine yapılan TG ve DTG eğrilerinden, bozunma sıcaklığının 330 ile 450 °C arasındaki bölgede olduğu gözlenmiştir. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz PEG-1500-DM makroçapraz bağlayıcı için 446.0 °C olarak ölçülmüştür.

### 3.1.2. % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Sentez ve Karakterizasyonu

% 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın sentez şartları ve mekanizması Bölüm 2.2.2.1' ve Şekil 12'da verildi.

% 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP' ın FTIR spektrumu (Şekil 13), C=O gerilmesi ile bağlantılı olarak 11698.01  $\text{cm}^{-1}$ 'de belirgin bir banda sahiptir. 1119.08-1315  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilimi ve 1395-1448.34  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O-H'nin düzlem içi deformasyonundan kaynaklanan 2700 ve 2925.45  $\text{cm}^{-1}$  arasında belirgin omuzlar vardır. 2860-2934  $\text{cm}^{-1}$  de -CH, -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> titreşim bandları, 773.30  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş bant, güçlü zincirler arası hidrojen bağlarının varlığını gösteren düzlem dışı bir OH...O deformasyonu ile ilişkilidir. 3000-3435  $\text{cm}^{-1}$  de OH gerilimi yer almaktadır. PAA-ko-PEG DM SAP'ın FT-IR spektrumunda yeralan karakteristik pikleri literatürdeki PAA ve PEG içeren polimerlerin piklerine benzerdir [658, 659].

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM görüntüleri Şekil 14'de bulunmaktadır. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM görüntüleri büyük levha Şekli (yıldız) ve küçük kübik Şekli yapıya ve küçük parçacıklara sahipti, sıkı, pürüzlü-düz ve küçük levha (yıldız) ve pulsu (ok) yapı yüzey gözenekliliğini örttüğü ve bloke ettiği gözlemlendi (Şekil 11). %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP için gözenekli petek benzeri bir yapı açıkça gösterilmektedir, bu da SAP'ın amorf bölgelerine suyun yüksek erişilebilirliğini gösteriyor gibi görünmektedir. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM resimleri, gözenekli bir yapı sergilemektedir. Bu gözeneklerin. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın hidrofilik grupları ile dış uyaranların su geçirgenlik ve etkileşim bölgeleri olduğu varsayılmaktadır. SAP kopolimerlerin suyun dışında hiçbir solventte şişmemesi de bu durumu ispatlamaktadır.

SEM görüntüleri incelendiğinde 282 nm ile 11.58 nm aralığında heterojen dağılımlı parçacıkların oluşumu gözlenmektedir.

EDX analizleri de göz önüne alındığında %65.9 C ve %34.1 O elementlerinin varlığı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın moleküler yapısını doğrulamaktadır.

Poliakrilik asit bazlı SAP yüzeyinde ortalama gözenek boyutu yaklaşık 30 µm idi. Bu nedenle, sentezlendiğini SAP makro gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılmıştır [660, 670 ]

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın Şekil 15'deki TGA termogramından üç bozunma sıcaklığı görünmektedir. 227.7 °C ve 413.5 °C de sırasıyla kalan SAP miktarı %96.8 ve % 52.3 dır. Bu sıcaklık aralığında ayrılan kütle miktarları %3.2ve %47.3 dür. 227.7 °C deki ilk bozunma %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM SAP'daki fiziksel bağlı su kaybını göstermektedir. 413.5°C ve 497.7 °C'de kalan kütle miktarı %47.7 ve %97.7 dür. 413.5°C ve 497.7 °C'sıcaklıklarında yüksek miktarda olan kayıplar %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM SAP'ın 413.5°C °C 'ye kadar dayanıklı olduğunu göstermektedir. 413.5 °C 'ye kadar olan bozunma sıcaklığı literatür değerine uygundur [1, 620] DTG eğrilerinden, bozunma sıcaklığının 330 ile 450 °C arasındaki bölgede olduğu gözlenmiştir. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz %0.5 çapraz bağlı SAP için 413.5 °C °C olarak ölçülmüştür.

DTG eğrilerinden, bozunma sıcaklığının 413.5 °C ile 497.7 °C arasındaki bölgede olduğu gözlenmiştir. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP için 497.7°C olarak ölçülmüştür. Termal ayrışmanın üç ana adımı %5.7 ağırlık kaybı adsorbe edilmiş suyun buharlaşması, 204.7 °C ve 283.5.2 °C aralığında %100-52.3 ve % 100-2.3 ağırlık kaybı PAA'daki yan grupların dekarboksilasyon veya anhidrit oluşumuna yol açması ve 413.5°C 'nin üzerinde ana zincir kesimini içermektedir.

### 3.1.3. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Sentezi

%1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın sentez şartları ve mekanizması Bölüm 2.2.2.2'de verildi.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın Şekil 16'deki TGA termogramından dört bozunma sıcaklığı görünmektedir. 204.7 °C ve 283.5 °C de sırasıyla kalan SAP miktarı %94.3 ve % 66.0 dır. Bu sıcaklık aralığında ayrılan kütle miktarları %5.7 ve %34.0 dur. 234.8 °C deki ilk bozunma %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM

SAP'daki fiziksel bağlı su kaybını göstermektedir. 467.4°C ve 501.7 °C'de kalan kütle miktarı %100-27.4 ve %100-4.9'dir. 467.4°C ve 501.7 °C'liklerinde yüksek miktarda olan kayıplar %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın 283.5.2 °C 'ye kadar dayanıklı olduğunu göstermektedir. 374.6 °C bozunma sıcaklığı literatür değerine uygundur [1, 14, 15, 776, 657, 680] DTG eğrilerinden, bozunma sıcaklığının 330 ile 450 °C arasındaki bölgede olduğu gözlenmiştir. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP için 446.0 °C olarak ölçülmüştür. Termal ayrışmanın üç ana adımı şunlara atfedilir: adsorbe edilmiş suyun buharlaşması (ağırlık kaybı %5.7), PAA'daki yan grupların dekarboksilasyon veya anhidrit oluşumuna yol açması (204.7 °C ve 283.5.2 °C aralığında %34.0 ağırlık kaybı) ve ana zincir kesimi (467.4°C 'nin üzerinde).

Şekil 17'de % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın SEM fotoğrafları yer almaktadır. Fotoğraflar sıkı, pürüzlü, gözenekli yüzeyleri göstermektedir. PAA-ko-PEG DM SAP'daki PEG-DM makroçapraz bağlayıcı içeriği arttığında, %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP için gösterildiği gibi gözeneklilik artar. Bu numune için ortalama gözenek çapı, mikrograflardan tahmin edilen yaklaşık 60 µm'dir. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP yüzeyinde ortalama gözenek boyutu yaklaşık 40 µm dir. Bu nedenle, bu SAP'lar makro gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılmıştır [660,670]. Gözenekli yüzeyler, çözünen difüzyon işlemlerini ve metal katyonları ile hidrojel ağları arasındaki moleküller arası etkileşimleri kolaylaştırarak adsorpsiyon kapasitesini artırır. Sıkı, pürüzlü yüzeyler, SAP'larda adsorbe edilen ağır metal iyonlarının kanıtıdır. Bir SAP'ın morfolojisi, iyon adsorplama davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. %1 PAA-ko-PEG DM SAP görüntüleri Şekil 17'de gösterilmiştir. %1 PAA-ko-PEG DM SAP SEM görüntüsünde (Şekil 17), ortalama parçacık boyutu yaklaşık 10 µm olan üniform küresel parçacıklar görülebilir. Şekil 18'de % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın DSC Termogram'yer almaktadır. Termogramda 0.1 °C'de 6.83J/g, 45.6°C'108.2 J/g erime entalpilleri elde edilmiştir. Sonuç olarak sentezlenen çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'lar faz değişim malzemeleri olarak da kullanılabilecek özelliklere sahiptir. Tablo 3. % 1 Zeta sizer ortalama partikül boyutu gösterir.

### 3.1.4. %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Sentezi

%2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın sentez şartları ve mekanizması Bölüm 2.2.2.3'de verildi. Şekil 19'da %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın TGA termogramı yer almaktadır.

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın SEM fotoğrafları Şekil 20'da yer almaktadır. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM fotoğrafları %0.5 ve %1 çapraz bağlı SAPların yüzey morfolojisine benzerdir. Sadece %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın yüzeyi PEG DM makro çapraz bağlayıcı miktarı daha artmış olması nedeni ile gözeneklilik azalmış, kırık levhalar birleşerek daha düz ve pürüzsüz yüzeyler oluşturmuştur. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın sahip olduğu büyük levha Şekli (yıldız) ve küçük kübik Şekli yapılar ve küçük parçacıklar %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın yüzey morfolojisinde zincirlerin daha sıkı istiflenmesi nedeniyle daha pürüzsüz yüzeylere, levhalara ve kübik Şekli yapı oluşturmuştur. Sonuç olarak PEG DM makroçapraz bağlayıcının yüzey morfolojini önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir. Ayrıca partikül boyutları 531 nm ile 9.539 nm arasında değişmekte ve iki levha arasında yaklaşık 12nm'lik mesafe gözlenmektedir. EDX analizleri incelendiğinde %71.6 C ve %28.4 O elementlerinin varlığı Şekil 16'daki % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP ile benzer yapıda olduğunu doğrulamaktadır.

## 3.2. PAA-ko-PEG DM SAP ile Yapılan Çalışmalar

Adsorpsiyon süresi ve  $q_e$  arasında çizilen grafiklerden gözlemlendiği gibi başlangıçtaki adsorpsiyon hızı yüksek olmakta, belirli bir süre sonra düz bir doğruya ulaşılmaktadır. Bu düz doğru adsorpsiyon dengesine ulaşıldığını göstermektedir. SAP ve ağır metal iyonlarının adsorpsiyon hızı 15-480 dakika aralığında incelendi. Çalışılan metal iyonları için bu denge zamanı 10'-250'aralığında değişmektedir.

### 3.2.1. % 0.5 PAA-ko-PEG-1500-DM SAP Adsorpsiyon Hızı

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın adsorpsiyon hız denemeleri Bölüm 2.3.1 de yazıldığı gibi  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır



metal iyonlarının stok çözeltilerinden, 15'er ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri pH =7'de ayrı ayrı hazırlanarak ve denge sürelerinden sonra çözeltideki ağır metal iyonu derişimleri AAS yöntemi ile ölçülerek yapıldı. Tablo 5'de % 0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının,  $q_c$ , mg/g SAP olarak zamana karşı elde edilen sonuçlarını göstermektedir. Şekil 21 - 29 grafiklerindeki iki farklı doğrunun kesim noktasından ağır metal iyonların dengeye erişme süreleri ve  $q_e$  değeri değerleri belirlendi. Denge süreleri  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonları için 480 dakika;  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonları için 240 dakika;  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonları için 120 dakika;  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonları için ise 60 dakika olarak belirlendi.  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  için  $q_e$  değerleri sırasıyla, 7.36 mg/g; 4.88 mg/g; 6.25 mg/g; 7.48 mg/g; 9.88 mg/g; 7.12 mg/g; 7.11 mg/g o; 7.10 mg/g larak belirlendi. Sadece  $Pb^{2+}$  45 dakikada adsorplandı ve  $q_e$  değeri 7.00 mg/g olarak bulundu. Ağır metallerin adsorplanma sürelerine bakıldığında  $Pb^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < Cd^{2+} = Cu^{2+} < Co^{2+} = Mn^{2+} = Ni^{2+} = Zn^{2+}$  sıralamasında değiştiği bulundu. En hızlı adsorpsiyon denge süresine ulaşan ağır metal iyonu  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonudur. Bu ağır metal iyonları için  $q_e$  sıralaması  $Pb^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$  olarak belirlendi.  $Pb^{2+}$  (7.00 mg/g) ağır metal iyonu  $Fe^{3+}$  (9.88 mg/g) ağır metal iyonundan 15 dakika daha fazla adsorpsiyon hızına sahip olmasına rağmen daha fazla miktarda %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilmiştir. Aşağıdaki çizelgede incelenen ağır metal iyonlarının denge sürelerine karşılık gelen % adsorpsiyon değerleri görülmektedir. %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından dengede adsorbe edilen metal iyonları yüzdeleri ise  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının iyonları için sırasıyla 73.6, 48.8, 62.5, 74.84, 98.838, 71.16, 71.08, 70.0, 71.0 olarak hesaplanmıştır.

Bu tabloda 38. incelendiğinde, 60 dakikada en fazla % 98.838 miktarı ile  $Fe^{3+}$  iyonu, en az 480 dakikada %48.8 ile  $Co^{2+}$  iyonu %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

Tablo 38 %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorplanmaktadır

| Süre | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP üzerinde % Adsorpsiyon |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|------|-----------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|      | Cd <sup>2+</sup>                                                | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
| 15   | 34.5                                                            | 23.2             | 50.2             | 46               | 85.5             | 35.6             | 21.6             | 40.1             | 25.7             |
| 30   | 36.6                                                            | 23.6             | 52.3             | 46.4             | 93.64            | 37.2             | 26.8             | 63.4             | 26.2             |
| 45   | 40.1                                                            | 27.2             | 57.5             | 50.4             | 94.22            | 40               | 29.6             | 70               | 28.6             |
| 60   | 46.6                                                            | 30.4             | 59               | 52.8             | 98.838           | 42.8             | 34.4             | 71               | 28.9             |
| 120  | 67.3                                                            | 34.4             | 62.5             | 58.4             | 99.062           | 58.4             | 58.4             | 71.8             | 30.1             |
| 240  | 73.6                                                            | 36               | 64.3             | 74.84            | 99.402           | 65.48            | 60.44            | 72.6             | 55.8             |
| 480  | 75.1                                                            | 48.8             | 66.2             | 78.56            | 99.504           | 71.16            | 71.08            | 75.4             | 71               |

### 3.2.2. % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP Adsorpsiyon Hızı

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın adsorpsiyon hız denemeleri Bölüm 2.3.2 de yazıldığı gibi Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ağır metal iyonlarının stok çözeltilerinden, 15'er ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri pH =7'de ayrı ayrı hazırlanarak ve denge sürelerinden sonra çözeltideki ağır metal iyonu derişimleri AAS yöntemi ile ölçülerek yapıldı. Adsorpsiyon hızı 15-480 dakika aralığında incelendi. Tablo 6'de %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının, q<sub>c</sub>, mg/g olarak zamana karşı elde edilen sonuçlarını göstermektedir. Şekil 30 - 38 grafiklerindeki iki farklı doğrunun kesim noktasından ağır metal iyonların dengeye erişme süreleri ve q<sub>c</sub> değeri değeri belirlendi. Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının denge süreleri Ni<sup>2+</sup> ağır metal iyonu dışında 240 dakikadır ve Ni<sup>2+</sup> ağır metal iyonunun ise 45 dakikadır. Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ağır metal iyonlarının dengedeki q<sub>e</sub> değeri sırasıyla, 8.63 mg/g; 8.40 mg/g; 8.43 mg/g; 9.38 mg/g; 9.59 mg/g; 7.94 mg/g; 8.42 mg/g; 9.82 mg/g; 9.00 mg/g olarak belirlendi. Ağır metallerin adsorplanma sürelerine bakıldığında Ni<sup>2+</sup> < Cr<sup>3+</sup> = Mn<sup>2+</sup> = Pb<sup>2+</sup> = Cu<sup>2+</sup> = Co<sup>2+</sup> = Cd<sup>2+</sup> = Fe<sup>3+</sup> = Zn<sup>2+</sup> sıralamasında değiştiği bulundu. İncelenen metal iyonlarının dengedeki q<sub>e</sub> sıralaması Pb<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Cr<sup>3+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup>. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından en hızlı adsorbe edilen adsorpsiyon denge süresine ulaşan ağır metal iyonu Ni<sup>2+</sup> en yavaş adsorplanan ise Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ağır metal iyonlarıdır. Ni<sup>2+</sup>, diğer ağır metal iyonlarından daha hızlı adsorplanmasına rağmen q<sub>e</sub> değeri Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> Pb<sup>2+</sup> ve

$Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarından daha az ve  $Mn^{2+}$  den daha fazla %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilmiştir.

Aşağıdaki tabloda 39 %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP üzerinde incelenen ağır metal iyonlarının denge sürelerine karşılık gelen % adsorpsiyon değerleri görülmektedir. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından dengede adsorbe edilen metal iyonları yüzdeleri ise  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının % Adsorpsiyon değerleri sırasıyla 86.3, 84, 84.3, 93.76, 95.92, 79.36, 84.2, 98.18, 90 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 39 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP dengede adsorbe edilen metal iyonları

| Süre | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP üzerinde % Adsorpsiyon |           |           |           |           |           |           |           |           |
|------|---------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|      | $Cd^{2+}$                                                     | $Co^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Mn^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Zn^{2+}$ |
| 15   | 2                                                             | 4         | 2.6       | 6.4       | 66.6      | 4.4       | 8.8       | 12        | 11        |
| 30   | 61.3                                                          | 54        | 71.6      | 60.2      | 90.52     | 57.2      | 59.6      | 97.64     | 63.3      |
| 45   | 70.1                                                          | 71.2      | 77.7      | 75.76     | 94.36     | 71.4      | 65.76     | 98.18     | 71.7      |
| 60   | 74.6                                                          | 73.6      | 81.6      | 80.48     | 94.4      | 71.52     | 77.36     | 98.26     | 86.3      |
| 120  | 84.3                                                          | 82.52     | 83.8      | 80.76     | 95.16     | 75.96     | 81.88     | 99.79     | 89.8      |
| 240  | 86.3                                                          | 84        | 84.3      | 93.76     | 95.92     | 79.36     | 84.2      | 99.81     | 90        |
| 480  | 86.2                                                          | 87        | 86.3      | 94.52     | 97.16     | 82.16     | 86.2      | 99.83     | 93.2      |

### 3.2.3. % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP Adsorpsiyon Hızı

% 2 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP'ın adsorpsiyon hız denemeleri Bölüm 2.3.3 de yazıldığı gibi  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının stok çözeltilerinden, 15'er ppm'lik 10'ar mL'lik çözeltileri pH=7'de ayrı ayrı hazırlanarak ve denge sürelerinden sonra çözeltideki ağır metal iyonu derişimleri AAS yöntemi ile ölçülerek yapıldı. Metal iyonlarının SAP'a olan adsorpsiyon hızları 15-480 dakika aralığında incelendi. Tablo 40'te %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonları miktarlarının,  $q_e$ , mg/g SAP olarak zamana karşı elde edilen sonuçlarını göstermektedir. Şekil 39 - 47 grafiklerindeki iki farklı doğrunun kesim noktasından ağır metal iyonların dengeye erişme süreleri ve  $q_e$  değeri değerleri belirlendi. İncelenen iyonların denge süreleri  $Fe^{3+}$  için 30 dakika,  $Cr^{3+}$  için 45 dakika,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  için 120 dakika,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  için 240 dakika,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  için ise 480

dakika ve sıralama olarak bulundu.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının dengedeki  $q_e$  değerleri sırasıyla 8.21 mg/g; 9.96 mg/g; 8.86 mg/g; 9.26 mg/g; 9.65 mg/g; 8.87 mg/g; 8.75 mg/g; 2.85 mg/g; 8.40 mg/g olarak belirlendi. Ağır metallerin adsorplanma sürelerine bakıldığında  $\text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} = \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} = \text{Mn}^{2+} = \text{Pb}^{2+}$  sıralamasında değiştiği bulundu. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından en hızlı adsorbe edilen adsorpsiyon denge süresine ulaşan ağır metal iyonu  $\text{Fe}^{3+}$ , en yavaş adsorplanan ise  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarıdır. Bu ağır metal iyonları için  $q_e$  sıralaması ise  $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$  olarak bulundu.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonları  $\text{Fe}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} = \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} = \text{Mn}^{2+} = \text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının sıralamasında daha fazla adsorpsiyon hızına sahip olmasına rağmen  $\text{Co}^{2+}$ 'den biraz daha az miktarda %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından adsorbe edilmiştir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonunun 9.65 mg/g'ı % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP tarafından 30 dakikada adsorplanırken 120 ve 480 dakikada adsorplanan  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonları miktarları 9.96 mg/g, 9.26 mg/g olarak hesaplandı. Aşağıdaki çizelgede %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından dengede adsorbe edilen metal iyonları yüzdeleri verilmektedir. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından dengede adsorbe edilen metal iyonları yüzdeleri ise  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları için sırasıyla 82.1, 99.6, 88.6, 92.6, 96.5, 88.7, 87.5, 95.0, 84.0 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden görüldüğü gibi %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonu yüksektir.

Tablo 40. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorbe edilen ağır metal iyonu

| Süre | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM SAP üzerinde % Adsorpsiyon |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|------|---------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|      | $\text{Cd}^{2+}$                                              | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
| 15   | 39.9                                                          | 44.4             | 78.7             | 69.8             | 94.5             | 26.0             | 40.4             | 54.4             | 46.3             |
| 30   | 50.7                                                          | 46.0             | 87.5             | 71.5             | 96.5             | 26.4             | 50.0             | 61.3             | 47.7             |
| 45   | 51.3                                                          | 68.9             | 88.6             | 79.3             | 98.4             | 28.8             | 52.8             | 65.3             | 68.9             |
| 60   | 57.6                                                          | 84.3             | 90.3             | 84.0             | 99.0             | 67.7             | 68.0             | 79.5             | 70.2             |
| 120  | 77.1                                                          | 92.9             | 90.4             | 92.6             | 99.3             | 72.5             | 80.0             | 82.2             | 84.0             |
| 240  | 82.1                                                          | 93.6             | 90.4             | 93.0             | 99.3             | 82.7             | 87.5             | 85.7             | 85.8             |
| 480  | 83.6                                                          | 99.6             | 90.9             | 93.3             | 99.6             | 88.7             | 89.3             | 95.0             | 87.0             |

CTBD SAP' in  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  için adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir [603]. Deneysel sonuçlar, CTBD SAP 'nin adsorpsiyon hızının  $Pb^{2+}$  için  $Ni^{2+}$ 'den daha yüksek olduğunu ve 1 saat içinde,  $Pb^{2+}$  için CTBD SAP 'nin adsorpsiyonunun temel olarak dengeye ulaştığını göstermiş, bu noktada CTBD 'nin  $Pb^{2+}$  için adsorpsiyon oranı %90'dan fazla olduğu bulunmuştur. Literatürde  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  için verilen bu sonuçlar bizim tarafımızdan sentezlenen SAP sonuçları ile karşılaştırdığımızda sonuçların uyumlu olduğu gözlenmiştir. Deneysel sonuçlarımız, PAA-ko-PEG DM 'nin adsorpsiyon hızının  $Pb^{2+}$  için  $Ni^{2+}$ 'den daha yüksek olduğunu, 45dakika içinde (%0.5 ve %1 çapraz bağlı SAP'larda),  $Pb^{2+}$  için PAA-ko-PEG DM 'nin adsorpsiyonunun temel olarak dengeye ulaştığını göstermiş, bu noktada PAA-ko-PEG DM 'nin  $Pb^{2+}$  için adsorpsiyon oranı %70 ve %98.8 olduğu bulunmuştur. Sadece %2 çapraz bağlı SAP'ın  $Pb^{2+}$  iyonu için dengeye gelme süresi (480 dakika)  $Ni^{2+}$ 'nin dengeye gelme süresinden (240 dakika) yüksektir fakat  $Pb^{2+}$  %95.0  $Ni^{2+}$  ise %87.5 adsorplanmıştır. %2 çapraz bağlı SAP üzerinde  $Fe^{3+}$ 'ün %96.5 adsorpsiyon oranıyla diğer iyonlara göre 30 dakika içinde dengeye ulaştığı gözlemlendi. Aynı zaman da %0.5 çapraz bağlı SAP üzerinde  $Fe^{3+}$  yüksek bir adsorpsiyon oranıyla (%98.838) 60 dakikada dengeye ulaştı.  $Cr^{3+}$  (%0.5 çapraz bağlı SAP) ve  $Zn^{2+}$  (%2 çapraz bağlı SAP) iyonları 120 dakika içinde sırasıyla % 62.5 ve %84.0 adsorpsiyon oranıyla dengeye ulaştığı gözlemlendi. 240 dakikada %0.5, % 1 ve %2 çapraz bağlı SAP üzerinde sırasıyla  $Cd^{2+}$  (%73.6, % 86.3, %82.1),  $Co^{2+}$  (-, %84, % 99.6),  $Cr^{3+}$  (-, %84.3, -),  $Cu^{2+}$  (-, %93.76, ),  $Fe^{3+}$  (-, %95.92, -),  $Mn^{2+}$  (% 79.36, -, -),  $Ni^{2+}$  (-, %84.2, 87.5),  $Zn^{2+}$  (-, %90, -) dengeye ulaşmıştır. Dengeye ulaştıklarında SAP'lar tarafından tutulan miktarların yüksek olduğu görülmektedir. 480 dakikada %0.5 ve %2 çapraz bağlı SAP üzerinde sırasıyla  $Co^{2+}$  (%48.8, -, % 99.6),  $Mn^{2+}$  (% 71.16, -, -),  $Ni^{2+}$  (% 71.08, -, -),  $Zn^{2+}$  (% 71, %90, -) dengeye ulaşmıştır. 480 dakikada dengeye ulaştıklarında SAP'lar tarafından tutulan miktarların yüksektir. SAP üzerine ağır metal iyonları alım kapasiteleri, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için optimum temas süresini belirlemek için zamanın bir fonksiyonu olarak araştırıldı. Denge süreleri 30-480 dakika arasında değiştiği bulundu. SAP ağır metal iyonlarıyla etkileşime girdiğinde, SAP'daki adsorpsiyon bölgesi kademeli olarak azaldı, ancak adsorpsiyon yüzdesi, yığın sıvı fazdan gerçek adsorpsiyon bölgesine taşınan ağır metal iyonlarının miktarına bağlıydı, bu nedenle adsorpsiyon yüzdesi doygunluğa kadar zamanla arttı. SAP'lar, incelenen ağır metal iyonlarını farklı oranlarda adsorbe etti ve farklı desorbe yetenekleri sergiledi. SAP 'nin eklenmesinden sonra, dış yüzey çözelti ile doğrudan temas halinde olduğundan, SAP'ların dış yüzeyine ağır metal iyonları hızla adsorbe edildi. Mikro gözeneklerin dar

çapı nedeniyle, ağır metal iyonlarının gözeneklere nüfuz etmesi için bazı iyonlar için 480 dakikadan daha fazla zamana ihtiyaç vardı, bu nedenle SAP 'ların adsorpsiyon doygunluğunun elde edilmesi için sekiz saatten daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Bu nedenle, dengeye ilk ulaşılması dış yüzeyin adsorpsiyon doygunluğu ile ilgilidir ve sekiz saatten daha uzun süre alındığında ikinci denge muhtemelen gözeneklerin iç yüzeyinin adsorpsiyon doygunluğunu gösterecektir. İkinci dengeye ulaşıldığında adsorpsiyon miktarı, ilk seferdekinden önemli ölçüde daha yüksek olacaktır. Bu, adsorpsiyonun sadece polimer yüzeyinde değil, aynı zamanda polimer matrisinin iç yüzlerinde de gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon hızı, polimer işlevsellikleri, çapraz bağlanma derecesi ve polimer-metal kompleks oluşum sabitleri gibi diğer birçok parametreye bağlıdır. Literatürde verildiği gibi, farklı özelliklere sahip çeşitli polimerik sorbentler, 0, 5-24 saat aralığında farklı adsorpsiyon hızları ile sulu çözeltilerden metal iyonlarını adsorbe etmiştir [604-606]. Oldukça yüksek adsorpsiyon hızları da gözlenmiştir [607, 608], ancak bu yüksek oranlar, metal iyonlarının polimer matrisine difüzyonunu önleyen başlangıçta oluşan polimer-metal kompleksleri ile polimer yüzeyinin kaplanması nedeniyle metal iyonu adsorpsiyon kapasitelerinin düşmesine neden olabilir. AAM-MA hidrojenlerinin orta düzeyde adsorpsiyon oranları, daha yüksek metal iyonu adsorpsiyon kapasitelerine katkıda bulunmuştur. Bizim çalışmada da doygunluktan sonra adsorplanmanın az da olsa devam etmesinin nedeni SAP matrisinin iç yüzeylerinde de gerçekleşmesinin sonucudur.

### 3.3. Adsorpsiyon Kapasitesi

#### 3.3.1. %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi denemeleri ile ilgili bilgi Bölüm 2.4.1 de verildi. Metal iyonu çözeltilerinden alınan örneklerin AAS'de absorban değerleri ölçülerek %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı ağır metal iyonu miktarları hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 8 ve Şekil 48 - 56'de grafiklerinde verildi. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.11 mg/g, 0.96 mg/g, 2.97 mg/g, 4.19 mg/g ve 34.25

mg/g olarak hesaplandı (Tablo 8, Şekil 48).  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin arttığı gözlemlendi. Tablo 8, Şekil 49'den görüldüğü gibi,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.40 mg/g, 2.82 mg/g, 3.74 mg/g, 4.42mg/g ve 19.36 mg/g, olarak hesaplandı.  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 1.60 mg/g, 2.43 mg/g, 4.07 mg/g, 4. 24mg/g ve 36.44 mg/g, olarak hesaplandı. (Tablo 8 ve Şekil 50),  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %0.5çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi. Tablo 8 ve Şekil 51 grafiğinden  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.28 mg/g, 2.04 mg/g, 3.97 mg/g, 5. 11 mg/g ve 37.55 mg/g, olarak hesaplandı. (Tablo 8 ve Şekil 51)  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 8 ve Şekil 52 grafiğinden  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 2.33 mg/g, 3.25 mg/g, 4.02 mg/g, 4.93 mg/g ve 37.08 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 8 ve Şekil 52).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 8 ve Şekil 52).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.28 mg/g, 3.32 mg/g, 4.28 mg/g, 4.98 mg/g ve 31.52 mg/g, olarak hesaplandı. (Tablo 8 ve Şekil 53)  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 8 ve Şekil 54).  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.40 mg/g, 0.92 mg/g, 2.56 mg/g, 4.01 mg/g ve 14.72 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 5 ve Şekil 50).  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 8 ve Şekil 55).  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.05 mg/g, 2.79 mg/g, 4.58 mg/g, 5.07 mg/g ve 34.03 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 5 ve Şekil 57).  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 8 verileri ve Şekil 56'deki grafikten  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir.  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.73 mg/g, 0.97 mg/g, 2.38 mg/g, 4.57 mg/g ve 31.68 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 8 ve Şekil 56).  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan metal iyonları derişimlerine karşı % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpsiyon kapasiteleri için aşağıdaki sıralamalar bulundu:

15 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} = Ni^{2+} > Cu^{2+} = Mn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$

20 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Fe^{3+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$



25 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Pb^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$

30 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$

200 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$

Bu sıralamalara göre, 15 mg/ L ve 20 mg/ L metal iyonu derişimi olduğunda en fazla  $Fe^{3+}$  en az  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  iyonları; 25 mg/ L metal iyonu derişimi olduğunda en fazla  $Pb^{2+}$ , en az  $Zn^{2+}$  iyonları; 30 mg/ L, 200 mg/ L metal iyonu derişimlerinde ise en fazla  $Cu^{2+}$ , en az  $Ni^{2+}$  iyonları %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

Aşağıdaki 41 tabloda %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % Adsorpsiyon Kapasitesi değerleri verilmektedir. 15 ppm ‘deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} = Co^{2+} > Cu^{2+} = Mn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ . 20 ppm ‘deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Mn^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ . 25 ppm ‘deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Pb^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$  dir. 30 ppm ‘deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$  dir. 200 ppm ‘deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$  dir. Ağır metal iyon derişimi artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın adsorpladığı ağır metal iyon miktarı artmaktadır.

Tablo 41. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % adsorpsiyon kapasitesi

| $C_0$ | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % Adsorpsiyon Kapasitesi |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-------|-----------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|       | $Cd^{2+}$                                                             | $Co^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Mn^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Zn^{2+}$ |
| 15    | 3.7                                                                   | 13.3      | 54.8      | 9.3       | 77.6      | 9.3       | 13.3      | 1.7       | 24.3      |
| 20    | 24.0                                                                  | 70.4      | 60.7      | 51.1      | 81.4      | 82.9      | 23.0      | 69.8      | 24.3      |
| 25    | 59.4                                                                  | 74.7      | 81.5      | 79.4      | 80.4      | 85.5      | 51.2      | 91.6      | 47.6      |
| 30    | 69.8                                                                  | 73.7      | 70.7      | 85.2      | 82.2      | 83.0      | 66.9      | 84.5      | 76.2      |
| 200   | 85.6                                                                  | 48.4      | 91.1      | 93.9      | 92.7      | 78.8      | 36.8      | 85.1      | 79.2      |

### 3.3.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi denemeleri ile ilgili bilgi Bölüm 2.4.2 de verildi. Metal iyonu çözeltilerinden alınan örneklerin AAS'de absorbans değerleri ölçülerek %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı ağır metal iyonu miktarları hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 9 ve Şekil 57 - 65'de grafiklerinde verildi. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.03 mg/g, 1.70 mg/g, 3.54 mg/g, 5.01 mg/g ve 37.73 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 9, Şekil 57).  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin arttığı gözlemlendi. Tablo 9, Şekil 58'den görüldüğü gibi,  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.35 mg/g, 3.54 mg/g, 4.64 mg/g, 5.54 mg/g ve 35.36 mg/g, olarak hesaplandı.  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.

$Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 1.83 mg/g, 3.28 mg/g, 4.22 mg/g, 4.87 mg/g ve 32.36 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 9 ve Şekil 59).  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi. Tablo 9 ve Şekil 60 grafiğinden  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim artıkça arttığı görülmektedir.  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.60 mg/g, 2.25 mg/g, 3.78 mg/g, 5.07 mg/g ve 37.55 mg/g, olarak hesaplandı. (Tablo 9 ve Şekil 60).  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 9 ve Şekil 61 grafiğinden  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim artıkça arttığı görülmektedir.  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal

iyonları derişimine karşı sırasıyla 2.89 mg/g, 3.60 mg/g, 4.77 mg/g, 5.83 mg/g ve 39.76 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 9 ve Şekil 61).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %1 çapraz bağılı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağılı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 9 ve Şekil 62).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.28 mg/g, 3.87 mg/g, 4.72 mg/g, 5.35 mg/g ve 33.96 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 6 ve Şekil 64).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %1 Çapraz Bağılı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağılı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 6 ve Şekil 65).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.24 mg/g, 3.41 mg/g, 4.44 mg/g, 4.94 mg/g ve 33.48 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 6 ve Şekil 65).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %1 çapraz bağılı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağılı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 6 ve Şekil 66).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 136 mg/g, 3.97 mg/g, 4.70 mg/g, 5.53 mg/g ve 39.22 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 6 ve Şekil 66).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %1 Çapraz Bağılı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 6 verileri ve Şekil 67'deki grafikten  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağılı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.56 mg/g, 1.10 mg/g, 2.87 mg/g, 4.64 mg/g ve

39.87 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 6 ve Şekil 61).  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %1 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan metal iyonları derişimlerine karşı %1 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpsiyon kapasiteleri için aşağıdaki sıralamalar bulundu:

15 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$

20 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Pb^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$

25 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Fe^{3+} > Mn^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$

30 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Fe^{3+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+}$

200 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Zn^{2+} > Fe^{3+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$

Bu sıralamalara göre, 15 mg/ L, 25 mg/ L ve 30 mg/ L metal iyonu derişimi olduğunda en fazla  $Fe^{3+}$  en az  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  iyonları; 20 mg/ L metal iyonu derişimi olduğunda en fazla  $Pb^{2+}$ , en az  $Zn^{2+}$  iyonları; 200 mg/ L metal iyonu derişimlerinde ise en fazla  $Zn^{2+}$ , en az  $Cr^{3+}$  iyonları %1 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

Tabloda 42 %1 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % Adsorpsiyon Kapasitesi değerleri verilmektedir. 15 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Cd^{2+}$ . 20 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Pb^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$  dir. 25 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Fe^{3+} > Mn^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$  dir. 30 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Fe^{3+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+}$  dir. 200 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $Zn^{2+} > Fe^{3+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+}$  dir. Ağır metal iyon derişimi artıkça %1 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı ağır metal iyon miktarı artmaktadır. 15, 25, 30 ppm'lerde  $Fe^{3+}$  iyonları, 20 ppm'de  $Pb^{2+}$  iyonları ve 200 ppm'de  $Zn^{2+}$  iyonları en fazla

tercih edilmektedir. 15, 25, 30 ppm'lerde  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları, 20 ppm'de  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları ve 200 ppm'de  $\text{Cr}^{3+}$  iyonları en az tercih edilmektedir.

Tablo 42. Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % adsorpsiyon kapasitesi değerleri

| $C_0$ | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % Adsorpsiyon Kapasitesi |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|-------|---------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|       | $\text{Cd}^{2+}$                                                    | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
| 15    | 1.0                                                                 | 11.6             | 61.0             | 20.0             | 96.3             | 9.3              | 7.9              | 45.3             | 18.7             |
| 20    | 42.5                                                                | 88.6             | 82.0             | 56.2             | 90.0             | 96.7             | 85.2             | 99.3             | 27.5             |
| 25    | 70.8                                                                | 92.7             | 84.4             | 75.6             | 95.4             | 94.5             | 88.7             | 94.0             | 57.4             |
| 30    | 83.5                                                                | 92.4             | 81.2             | 84.5             | 97.2             | 89.2             | 82.3             | 92.1             | 77.3             |
| 200   | 94.3                                                                | 81.4             | 80.9             | 93.9             | 99.4             | 84.9             | 83.7             | 98.1             | 99.7             |

### 3.3.3. %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesi

%2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi denemeleri ile ilgili bilgi Bölüm 2.4.3 de verildi. Metal iyonu çözeltilerinden alınan örneklerin AAS'de absorbans değerleri ölçülerek %1 PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı ağır metal iyonu miktarları hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 10 ve Şekil 66 - 74'de grafiklerinde verildi. %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.90 mg/g, 1.46 mg/g, 2.98 mg/g, 4.96 mg/g ve 35.41 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 10, Şekil 66).  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin arttığı gözlemlendi. Tablo 10, Şekil 67'den görüldüğü gibi,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.20 mg/g, 2.94 mg/g, 4.28 mg/g, 5.21mg/g ve 20.64 mg/g, olarak hesaplandı.  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 1.78 mg/g, 2.68 mg/g, 3.48 mg/g, 4. 68mg/g ve 36.36 mg/g, olarak

hesaplandı (Tablo 10 ve Şekil 68).  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi. Tablo 10 ve Şekil 69 grafiğinden  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim artıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.97 mg/g, 2.38 mg/g, 4.90 mg/g, 5.76 mg/g ve 38.76 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 10 ve Şekil 69).  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 10 ve Şekil 70 grafiğinden  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim artıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 2.26 mg/g, 3.49 mg/g, 4.36 mg/g, 5.27 mg/g ve 39.88 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 10 ve Şekil 70).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim artıkça arttığı görülmektedir (Tablo 10 ve Şekil 71).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.39 mg/g, 2.62 mg/g, 4.60 mg/g, 5.34 mg/g ve 33.64 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 10 ve Şekil 71).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim artıkça arttığı görülmektedir (Tablo 10 ve Şekil 72).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.28 mg/g, 0.44 mg/g, 3.22 mg/g, 3.85 mg/g ve 24.92 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 10 ve Şekil 72).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 10 ve Şekil 73).  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.41 mg/g, 3. 91 mg/g, 4.84 mg/g, 6.00 mg/g ve 4.24 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 10 ve Şekil 73).  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 10 verileri ve Şekil 74'daki grafikten  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin derişim arttıkça arttığı görülmektedir.  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 200 mg/L ağır metal iyonları derişimine karşı sırasıyla 0.60 mg/g, 0.94 mg/g, 3.17 mg/g, 4.24 mg/g ve 24.70 mg/g, olarak hesaplandı. (Tablo 10 ve Şekil 73)  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişimi artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan metal iyonları derişimlerine karşı %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpsiyon kapasiteleri için aşağıdaki sıralamalar bulundu:

15 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$

20 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Pb^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$

25 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$

30 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$

200 mg/ L metal iyonu derişimi için  $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+}$

Bu sıralamalara göre, 15 mg/ L ve 200 mg/ L metal iyonu derişimi olduğunda en fazla  $Fe^{3+}$  en az  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  iyonları; 20 mg/ L ve 30 mg/ L metal iyonu derişimi olduğunda en fazla  $Pb^{2+}$ , en az  $Ni^{2+}$  iyonları; 25 mg/ L metal iyonu derişiminde ise en fazla  $Cu^{2+}$ , en az  $Cd^{3+}$  iyonları %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

Aşağıdaki Tablo 43 %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % Adsorpsiyon Kapasitesi değerleri,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonları için görülmektedir. 15 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$  'dir. 20 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  'dir. 25 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $\text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  'dir. 30 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  'dir. 200 ppm 'deki incelenen metal iyonları için % adsorpsiyon kapasitesi sıralaması  $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$  'dir. Ağır metal iyon derişimi artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı ağır metal iyon miktarı artmaktadır. 15, 25, 200 ppm'lerde  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları, 20, 30 ppm'de  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları en fazla tercih edilmektedir. 15 ppm, 200 ppm'de  $\text{Co}^{2+}$  iyonları; 20, 25 ppm'lerde  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları, 30 ppm'de  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları en az tercih edilmektedir. Sonuç olarak, tüm SAP'ların % adsorpsiyon kapasitesi sıralamaları incelendiğinde, ağır metal iyonu derişimi değıştikçe sıralama değıştiği gibi, çapraz bağlayıcı yüzdesi değıştikçe de değıştiği gözlemlendi. Ağır metal iyonu içeren çözeltilerden hangi iyon uzaklaştırılmak isteniyorsa SAP ve derişimin seçilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 43. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % adsorpsiyon kapasitesi

| $C_0$ | %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde % Adsorpsiyon Kapasitesi |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|-------|---------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|       | $\text{Cd}^{2+}$                                                    | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
| 15    | 30.0                                                                | 6.7              | 59.3             | 32.3             | 75.4             | 13.1             | 9.3              | 13.7             | 20.0             |
| 20    | 36.5                                                                | 73.4             | 67.0             | 59.6             | 87.2             | 65.4             | 11.0             | 97.7             | 23.5             |
| 25    | 59.6                                                                | 85.7             | 69.6             | 97.9             | 87.3             | 92.0             | 64.3             | 96.8             | 63.4             |
| 30    | 82.7                                                                | 86.9             | 77.9             | 96.1             | 87.9             | 89.1             | 64.2             | 100.0            | 70.7             |
| 200   | 88.5                                                                | 51.6             | 90.9             | 96.9             | 99.7             | 84.1             | 62.3             | 98.9             | 61.8             |

Poli(AA-co-Kry-23-DM) SAP tarafından 25-30 ppm arasında  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarına karşı daha fazla ilgi gösterdiği belirtilmektedir [154, 156]. Bizim sentezlediğimiz SAP'larda da  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarına daha fazla ilgi vardır. Metal iyonlarının adsorpsiyonu, özellikle metal iyonu derişimi yüksek olduğu zaman oldukça



hızlıdır. Bu durum sulu-faz ve katı-faz (yani süperabsorbent tanecikleri) arasında yüksek metal iyonu derişimlerinde fazlaca olan itici güce bağlıdır.

SAP'ların adsorpsiyon kapasitesi verilerinden elde edilen korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) aşağıdaki 44 tablo verilmektedir. Bu tablodan görüldüğü gibi,  $R^2$  değerleri % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  için sırasıyla, 0.9784, 0.9104, 0.9238, 0.9897, 0.9988, 0.8815, 0.9626, 0.9176 ve 0.8972'dir. % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  için  $R^2$  değerleri sırasıyla, 0.9983, 0.9031, 0.9689, 0.9970, 0.9908, 0.8376, 0.8571, 0.8982 ve 0.9558'dir. % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  için  $R^2$  değerleri sırasıyla, 0.9478, 0.9395, 0.9926, 0.9694, 0.9935, 0.9596, 0.8846, 0.8992 ve 0.9353'dir.  $R^2$  değerlerinin 0.8376-0.9988 aralığında değişmesi elde edilen adsorpsiyon sonuçlarının doğruluğunu göstermektedir.

Tablo 44. SAP'ların adsorpsiyon kapasitesi verilerinden elde edilen korelasyon katsayıları

| Metal İyonu | $R^2$ (Adsorpsiyon kapasitesi) |                     |                     |
|-------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|
|             | %0.5 çapraz bağlı SAP          | %1 çapraz bağlı SAP | %2 çapraz bağlı SAP |
| $Cd^{2+}$   | 0.9784                         | 0.9983              | 0.9478              |
| $Co^{2+}$   | 0.9104                         | 0.9031              | 0.9395              |
| $Cr^{3+}$   | 0.9238                         | 0.9689              | 0.9926              |
| $Cu^{2+}$   | 0.9897                         | 0.9970              | 0.9694              |
| $Fe^{3+}$   | 0.9988                         | 0.9908              | 0.9935              |
| $Mn^{2+}$   | 0.8815                         | 0.8376              | 0.9596              |
| $Ni^{2+}$   | 0.9626                         | 0.8571              | 0.8846              |
| $Pb^{2+}$   | 0.9176                         | 0.8982              | 0.8992              |
| $Zn^{2+}$   | 0.8972                         | 0.9558              | 0.9353              |

Sonuç olarak, üç farklı çapraz bağ oranına sahip PAA-ko-PEG DM SAP'lar için sorpsiyon kapasitesi ve denge süreleri için, çözeltiden belirli bir ağır metal iyonunun tamamen çıkarılması için gerekli olan sorbent miktarının belirlenmesinde önemli bir faktördür. PAA-ko-PEG DM SAP'ın toplam sorpsiyon kapasitesini belirlemek için, bilinen bir miktarda SAP, 25°C'lik bir sıcaklıkta optimum pH'da metal çözeltisine daldırıldı. Karışım 8 saat karıştırıldı, ardından süzüldü ve süzüntüdeki metal iyon konsantrasyonu AAS ile ölçülen adsorpsiyon değerinden belirlendi. SAP'in tek değerlikli-iki değerlikli ve

üç değerlikli iyonların değişim süreci temelinde farklı çapraz bağlı SAP'lar tarafından adsorplama kapasitesine sahip olması beklendi ve bu adsorplama kapasitelerinin zamana, derişime ve pH'ya bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. SAP'ın 480 dakikada deneysel yükleme kapasitesinin incelenen ağır metal iyonları için 4.88 mg/g-9.96 mg/g aralığında değiştiği bulundu (Tablo 45). Literatürde yapılan çalışmalarda SAP'nın  $Pb^{2+}$  için en yüksek sorpsiyon kapasitesini gösterdiği gözlemlendi, bunu  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Fe^{2+}$  izlediği belirtilmektedir. Özellikle  $Pb^{2+}$  için olağanüstü şelatlama yeteneği, tüm geçiş metali serilerinde karboksilik asitler ile kurşun kompleksinin yüksek kararlılık sabiti temelinde açıklanmıştır[609, 594]. Ancak, bu adsorpsiyon kapasitesi teorik değere kıyasla çok daha düşük olduğu ( 6.8 meq/g), polimer zincirinde fiilen mevcut olan karboksilik asit gruplarının sayısına bağlı olarak beklendiği; bu, ağ tarafından metal kompleksleştirme işlemine sunulan engele ve ayrıca farklı karboksilik gruplar arasındaki hidrojen bağına atfedilmiştir.  $Pb^{2+}$ 'nin alımı % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM, % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM, % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'ler üzerinde 7.54 mg/g, 9.82 mg/g, 2.85 mg/g'dır. %2 çapraz bağlı SAP'ın kapasitesi daha düşük olmasının nedeni çapraz bağ oranı artıkça gözenek sayısı artmasına rağmen gözenek bğyğklüğüzazaldığı için metal iyonlarının gözenek içine girmesi zorlaşmaktadır. Metal alım kapasiteleri için incelenen diğer hidrojenler ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada hazırlanan çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'ler, diğer kopolimerler/karışımlar tarafından bildirilene benzer bir adsorpsiyon kapasitesi sergiler. Bu bağlamda, makro gözenekli % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM, % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM, % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'ler üzerinde optimal koşullar altında sırasıyla 7.51 mg/g, 8.63 mg/g, 8.21 mg/g  $Cd^{2+}$ ; 4.88 mg/g, 8.40 mg/g, 9.96 mg/g  $Co^{2+}$ ; 6.62 mg/g, 8.43 mg/g, 8.86 mg/g  $Cr^{3+}$ ; 7.86 mg/g, 9.38 mg/g, 9.33 mg/g  $Cu^{2+}$ ; 9.95 mg/g, 9.72 mg/g, 9.96 mg/g  $Fe^{3+}$ ; 7.12 mg/g, 7.94 mg/g, 8.87 mg/g  $Mn^{2+}$ ; 7.11 mg/g, 8.42 mg/g, 8.93 mg/g  $Ni^{2+}$ ; 7.54 mg/g, 9.82 mg/g, 2.85 mg/g  $Pb^{2+}$ ; 7.10 mg/g, 9.00 mg/g, 8.70  $Zn^{2+}$  adsorbe ettiği bulundu. Sentezlenen bu üç SAP'ta 480 dakikada %0.5 çapraz bağlı SAP'da  $Fe^{3+}$  (9.95 mg/g), %1 çapraz bağlıda  $Pb^{2+}$ (9.82), %2 çapraz bağlıda  $Fe^{3+}$ (9.96 mg/g),  $Co^{2+}$ ( 9.96mg/g) en fazla tutulduğu bulundu. Bu veriler, sentezlediğimiz PAA-ko-PEG DM SAP Polimerleri'nin çok düşük maliyetle elde edilen süperadsorban malzemenin toksik metal iyonlarını sulu çözeltilerden ayırmada daha yüksek kabiliyetini göstermektedir.

% 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM, % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM, % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'ler üzerinde  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,

$Zn^{2+}$  için sırasıyla 34.25 mg/g, 19.36 mg/g, 37.55 mg/g 36.44 mg/g, 37.08 mg/g, 31.52 mg/g mg/g 14.72 mg/g, 34.03 mg/g 31.68 mg/g; 37.73 mg/g, 32.56 mg/g, 32.36 mg/g, 37.55 mg/g, 39.76 mg/g, 33.96 mg/g, 39.22 mg/g, 39.87 mg/g ve 396 mg/g'lık yüksek verimli alımlar gösterdi. Adsorpsiyon kinetiği, çalışılan tüm sistemler için birinci dereceden denklemin mekanizmasını takip etti ve kimyasal sorpsiyonun adsorpsiyon mekanizmasının hız sınırlayıcı adımı olduğunu gösterdi. Önceki sonuçlara dayanarak, ağır metal iyonları için çok düşük maliyetli ve süperadsorban malzeme olarak kullanım için karboksil grupları içeren PAA-ko-PEG DM polimerinin kimyasal olarak değiştirme yeteneğinin etkin bir şekilde elde edildiği sonucuna varılabilir. PAA-ko-PEG DM, AA ve makro çapraz bağlayıcı PEG DM'dan çözelti polimerizasyonu farklı çapraz bağlı hal sentezlendi, adsorpsiyon kapasitesi belirlendi. PAA-ko-PEG DM 'de karboksil gruplarının mevcudiyeti nedeniyle, adsorpsiyon özellikleri büyük ölçüde iyileştirildi. CTB SAP adsorbanı için, dört metal iyonu için adsorpsiyon kapasitelerinin sırası  $Pb^{2+} > Ag^{+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  bulunmuştur [595].  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  veya  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  içeren sulu sistemler için CTB SAP,  $Pb^{2+}$  için yüksek adsorpsiyon ve seçicilik özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur. Adsorplama özellikleri ve desorpsiyon (geri kazanım) sırasıyla %60-100 ve %94-102'dir. Sentezlediğimiz üç farklı çapraz bağlı SAP adsorbanı için, üç metal iyonu sonuçları ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon kapasitelerinin sırası ile %0.5, %1, % 2 çapraz bağlı SAP üzerinde  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ;  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$   $Ni^{2+}$ ;  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  sırasında değişmektedir. %2 çapraz bağlı SAP,  $Pb^{2+}$  için yüksek adsorpsiyon özellikliğine sahipti. Bu üç iyon için adsorplama özellikleri ve desorpsiyon sırasıyla üç SAP için %36.8-85.1, %83.7 -98.1; %62.3-98.9, %50-95.2; %50-21.4, %51.9-95.0 'dir. Genel olarak desorpsiyon % 21.4-96.4 arasındadır.

Aşağıdaki çizelge'de  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  iyonları için farklı adsorbanlar üzerinde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri bizim yatığımız PAA-ko-PEG DM adsorbanı üzerindeki sonuçlarla karşılaştırılmaktadır. SAP'larla elde ettiğimiz adsorpsiyon sonuçları doğal kil, simektitçe zengin kil, kömür uçucu külü, uçucu kül, yüksek fırın çamuru, kömür uçucu külü, SPM ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  değerlerinden daha büyük), PAA-co-Kry23 DM, PAA-co-Kry22 DM adsorbanlarıyla elde edilenden daha büyüktür.

Tablo 45. Adsorban iyonlar ve adsorpsiyon kapasitesi literatürde yapılan çalışmalarda

| Adsorban İyonlar Adsorpsiyon Kapasitesi Referanslar | İyonlar                                                  | Adsorpsiyon Kapasitesi ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Referanslar   |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------|
| Doğal kil                                           | $\text{Cu}^{2+}$                                         | 10, 8                                                    | [599]         |
| Simektitçe zengin kil                               | $\text{Pb}^{2+}$                                         | 25, 44                                                   | [42]          |
| Bentonit                                            | $\text{Cu}^{2+}$                                         | 42, 41                                                   | [610]         |
| Kömür uçucu külü                                    | $\text{Cd}^{2+}$                                         | 18, 98                                                   | [611]         |
| Uçucu kül                                           | $\text{Pb}^{2+}$                                         | 18, 8                                                    | [612]         |
| Uçucu kül zeolit                                    | $\text{Pb}^{2+}$                                         | 70, 6                                                    | [613]         |
| Yüksek fırın cürufu                                 | $\text{Pb}^{2+}$                                         | 40, 0                                                    | [614]         |
| Yüksek fırın çamuru                                 | $\text{Cd}^{2+}$                                         | 16, 07                                                   | [615]         |
| Kömür uçucu külü                                    | $\text{Cu}^{2+}$                                         | 20, 92                                                   | [622]         |
| Arıtılmış kanalizasyon çamuru                       | $\text{Cd}^{2+}$                                         | 16, 7                                                    | [656]         |
| SPM                                                 | $\text{Pb}^{2+}$<br>$\text{Cd}^{2+}$<br>$\text{Cu}^{2+}$ | 44, 83<br>35, 36<br>32, 26                               | [308]         |
| PAA-co-Kry22 DM                                     | $\text{Pb}^{2+}$<br>$\text{Cd}^{2+}$<br>$\text{Cu}^{2+}$ | 37.7<br>31.8<br>35.6                                     | [154]         |
| PAA-co-Kry23 DM                                     | $\text{Pb}^{2+}$<br>$\text{Cd}^{2+}$<br>$\text{Cu}^{2+}$ | 19.66<br>6.05<br>19.55                                   | [156]         |
| PAA-ko-PEG DM                                       | $\text{Pb}^{2+}$ (%0.5, %1, %2 çapraz bağlı üzerinde)    | 34.03, 39.22, 39.54                                      | BİZİM ÇALIŞMA |
|                                                     | $\text{Cd}^{2+}$ (%0.5, %1, %2 çapraz bağlı üzerinde)    | 34.25, 37.73, 35.41                                      |               |
|                                                     | $\text{Cu}^{2+}$ (%0.5, %1, %2 çapraz bağlı üzerinde)    | 37.55, 37.55, 38.76                                      |               |

Sonuçlar, yöntemin sadece basit ve hızlı, düşük maliyetli değil, aynı zamanda yüksek duyarlılığa sahip kesin bir yöntem olduğunu göstermektedir. Öte yandan, PAA-ko-PEG DMSAP'lar, karboksilik asit grubu içeriğine bağlı olarak artan metal iyonu adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksektir. Bu nedenle, PEG DM macroçapraz bağlayıcı içeren bu yeni çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM 'lerin, sulu ortamlarda toksik metal bağlayıcı maddeler olarak çevresel analiz ve tehlikeli atık iyileştirmede geniş uygulamalara sahip olacaktır. Ayrıca desorpsiyon oranının da yüksek olması SAP'ların tekrar tekrar kullanılabileceğini göstermektedir.

### 3.4. Adsorpsiyon Kapasitesinin pH ile Değişimi

#### 3.4.1. %0.5 çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesinin pH ile Değişimi

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın ağır metal iyonları adsorplama  $q_e$ , miktarının pH ile değişimi ile ilgili deneysel çalışma Bölüm 2.5.1'de ve elde edilen veriler Tablo 11'de verildi. Tablo 11'deki verileri kullanarak, %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri pH 'a karşı Şekil 77-85'de grafiğe geçirildi.

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 8.13 mg/g, 9.35 mg/g, 9.41 mg/g, 9.45 mg/g ve 9.50 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 11, Şekil 75).  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin arttığı gözlemlendi. Tablo 11, Şekil 76'den görüldüğü gibi,  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 8.85 mg/g, 9.34 mg/g, 9.50 mg/g, 9.54 mg/g ve 9.62 mg/g, olarak hesaplandı.  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 7.15mg/g, 7.22 mg/g, 9.34 mg/g, 8.27mg/g ve 7.84 mg/g, olarak hesaplandı.

(Tablo 11 ve Şekil 77)  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi. Tablo 11 ve Şekil 78 grafiğinden  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki  $q_e$  değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 8.50 mg/g, 9.26 mg/g, 9.43 mg/g, 9.70 mg/g, 9.57 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 11 ve Şekil 78).  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 11 ve Şekil 79 grafiğinden  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki  $q_e$  değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 4.18 mg/g, 4.26

mg/g, 4.71 mg/g, 9.68mg/g ve 9.98 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 11 ve Şekil 79).  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 11 ve Şekil 80).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 9.20 mg/g, 9.72 mg/g, 9.98 mg/g, 9.99 mg/g ve 10.0 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 11 ve Şekil 80).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığını ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 11 ve Şekil 81).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 8.52 mg/g, 8.85 mg/g, 9.18 mg/g, 9.56 mg/g ve 9.46 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 11 ve Şekil 81).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 11 ve Şekil 82).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 9.00 mg/g, 9.85 mg/g, 9.97 mg/g, 9.93 mg/g ve 9.67 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 11 ve Şekil 82).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 11 verileri ve Şekil 83'deki grafikten  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.73 mg/g, 0.97 mg/g, 2.38 mg/g, 4.57 mg/g ve 31.68 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 11 ve Şekil 83).  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan pH karşı %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın  $q_e$  değerleri için aşağıdaki sıralamalar bulundu:

pH= 1 'de  $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$

pH= 3 'de  $Pb^{2+} = Zn^{2+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$

pH= 5 'de  $Mn^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Fe^{3+}$

pH= 7 'de  $Mn^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$

pH= 9 'de  $Mn^{2+} > Fe^{3+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} = Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$

Bu sıralamalara göre, pH= 1, 5, 7 ve 9 olduğunda en fazla  $Mn^{2+}$ ; en az  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  iyonları; pH= 3 olduğunda en fazla  $Pb^{2+}$  ve en az  $Fe^{3+}$  iyonları %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

#### 3.4.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesinin pH ile Değişimi

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın ağır metal iyonları adsorplama  $q_e$  miktarının pH ile değişimi ile ilgili deneysel çalışma Bölüm 2.5.2'de ve elde edilen veriler Tablo 12'de verildi. Tablo 12'deki verileri kullanarak, %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri pH'ya karşı Şekil 86-94'de grafiğe geçirildi.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 0.20 mg/g, 2.60 mg/g, 4.69 mg/g, 5.00 mg/g 4.76 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 12, Şekil 84).  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin arttığı gözlemlendi.

Tablo 12, Şekil 85'den görüldüğü gibi,  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 0.30 mg/g, 0.84 mg/g, 3.51 mg/g, 4.09 mg/g ve, olarak hesaplandı.  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 2.13 mg/g, 2.74 mg/g, 3.91 mg/g, 4.54 mg/g ve 3.72 mg/g, olarak hesaplandı, (Tablo 12 ve Şekil 86)  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1

çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi. Tablo 12 ve Şekil 87 grafiğinden  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki  $q_e$  değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.44 mg/g, 1.56 mg/g, 4.57 mg/g, 4.66 mg/g, 4.15 mg/g olarak hesaplandı. (Tablo 12 ve Şekil 87)  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 12 ve Şekil 88 grafiğinden  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki  $q_e$  değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.64 mg/g, 1.98 mg/g, 3.26 mg/g, 3.68 mg/g ve 3.42 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 12 ve Şekil 88).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 12 ve Şekil 89).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.20 mg/g, 0.40 mg/g, 3.34 mg/g, 4.06 mg/g ve 3.96 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 9 ve Şekil 89).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 12 ve Şekil 90).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.56 mg/g, 0.72 mg/g, 2.80 mg/g, 4.06 mg/g ve 3.81 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 9 ve Şekil 92).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 12 ve Şekil 91).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.45 mg/g, 4.23 mg/g,



5.00 mg/g, 4.95 mg/g ve 4.09 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 12 ve Şekil 91).  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 12 verileri ve Şekil 92'deki grafikten  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH artıkça arttığı görülmektedir.  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.60mg/g, 0.96 mg/g, 3.35 mg/g, 4.54 mg/g ve 4.31 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 12 ve Şekil 92).  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan pH karşı %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın  $q_e$  değerleri için aşağıdaki sıralamalar bulundu:

pH= 1 'de  $Cr^{3+} > Fe^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} = Cd^{2+}$

pH= 3 'de  $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$

pH= 5 'de  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+}$

pH= 7 'de  $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} = Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} = Ni^{2+} > Fe^{3+}$

pH= 9 'de  $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$

Bu sıralamalara göre, pH= 1 olduğunda en fazla  $Cr^{3+}$ ; en az  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+} = Cd^{2+}$  iyonları; pH= 3, 5 olduğunda en fazla  $Pb^{2+}$  ve en az  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  iyonları; pH= 7, 9 olduğunda en fazla  $Cd^{2+}$ , en az  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonları %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

### 3.4.3. %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde Adsorpsiyon Kapasitesinin pH ile Değişimi

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın ağır metal iyonları adsorplama  $q_e$ , miktarının pH ile değişimi ile ilgili deneysel çalışma Bölüm 5.3'de elde edilen veriler Tablo 10'de verildi. Tablo 13'deki verileri kullanarak, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri pH'ya karşı Şekil 93-101'de grafiğe geçirildi.

%2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 0.86 mg/g, 2.94 mg/g, 7.48 mg/g, 9.17 mg/g 9.71 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 13, Şekil 93).  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin arttığı gözlemlendi. Tablo 13, Şekil 94'den görüldüğü gibi,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 2.20 mg/g, 4.96 mg/g, 8.73 mg/g, 9.40 mg/g ve 8.34 mg/g, olarak hesaplandı.  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 2.89 mg/g, 5.45 mg/g, 6.46 mg/g, 8.40 mg/g ve 7.89 mg/g, olarak hesaplandı. (Tablo 13 ve Şekil 95)  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.

Tablo 13 ve Şekil 96 grafiğinden  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki  $q_e$  değerlerinin pH artıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.28 mg/g, 3.68 mg/g, 9.60 mg/g, 9.68 mg/g, 9.68 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 13 ve Şekil 96).  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 13 ve Şekil 97 grafiğinden  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki  $q_e$  değerlerinin pH artıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 4.34 mg/g, 4.45 mg/g, 4.68 9.86 mg/g, mg/g ve 9.97 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 13ve Şekil 97).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH artıkça arttığı görülmektedir (Tablo 13 ve Şekil 98).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.84 mg/g, 1.56 mg/g, 8.32 mg/g, 8.60 mg/g ve 9.26 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 13 ve Şekil 98).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$

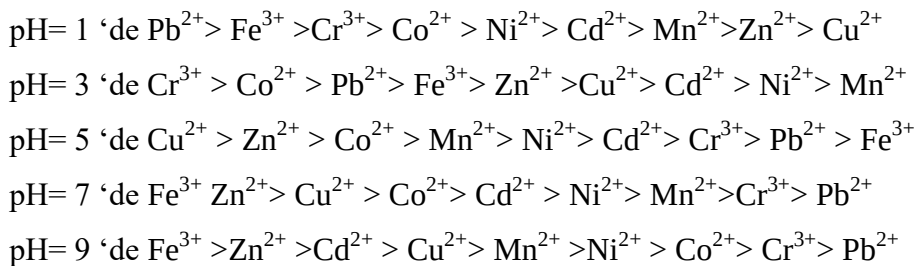
ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 13 ve Şekil 101).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.92 mg/g, 2.36 mg/g, 8.15 mg/g, 8.98 mg/g ve 8.87 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 13 ve Şekil 101).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 13 ve Şekil 100).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 4.40 mg/g, 4.82 mg/g, 5.96 mg/g, 5.95 mg/g ve 5.88 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 13 ve Şekil 100).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 13 verileri ve Şekil 101'deki grafikten  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.40mg/g, 3.79 mg/g, 9.52 mg/g, 9.70 mg/g ve 9.80 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 13 ve Şekil 101).  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının derişiminin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan pH karşı %2 çapraz bağı PAA-ko-PEG DM SAP'ın  $q_e$  değerleri için aşağıdaki sıralamalar bulundu:



Bu sıralamalara göre, pH= 1 olduğunda en fazla  $Pb^{2+}$ , en az  $Cu^{2+}$  iyonları; pH= 3 olduğunda en fazla  $Cr^{3+}$  ve en az  $Mn^{2+}$  iyonları; pH= 5 olduğunda en fazla  $Cu^{2+}$ , en az  $Fe^{3+}$  iyonları; pH= 7, 9 olduğunda en fazla  $Fe^{3+}$ , en az  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonları %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

#### • pH'ın Etkisi

SAP'lar üzerine adsorpsiyon metal iyonunun türü, pH'a bağlıdır. pH' ın PAA-ko-PEG DM SAP'nin adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkilerine ilişkin deneysel sonuçlar Tablo 8, 9, 10'da gösterilmektedir. Literatürde yapılan çalışmada  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  'nin için adsorpsiyon oranları pH ile arttığı bulunmuştur ve maksimum adsorpsiyon için optimum pH değeri  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  için bu değer 6.0 'dır [309]. Bizim sentezlediğimiz %0.5, %1, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM üzerinde, maksimum adsorpsiyon için optimum pH değeri,  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  için sırasıyla 1-5 ve 1-7'dir. Bu değerde,  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  için %0.5, %1, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'nin maksimum adsorpsiyon miktarları sırasıyla 9.97 mg/g, 5.00 mg/g, 5.95 mg/g; 9.56 mg/g, 4.06 mg/g, 8.98 mg/g 'dür. Ayrıca  $Ni^{2+}$  iyonu, diğer iki metal iyonuna göre pH değerlerine daha duyarlı olduğu bulunduğu gibi bizde de benzer sonuç elde edilmiştir.

Beş pH değerinde %0.5, %1, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM üzerinde incelenen metal iyonlarının adsorplanma miktarları incelendiğinde en fazla  $Mn^{2+}$  10.00 mg/g (pH= 9), 9.98 mg/g  $Fe^{3+}$  (pH= 9), 9.97 mg/g  $Pb^{2+}$  (pH= 5); 5.0 mg/g  $Cd^{2+}$  (pH= 5), 4.95 mg/g  $Pb^{2+}$  (pH= 7) değerleri elde edilmiştir. Beş pH değerinden en yüksek tutma %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM üzerinde  $Mn^{2+}$  için gözlemlendi. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM üzerinde  $Pb^{2+}$  iyonları için en yüksek tutma değerleri pH 5.0'a karşılık gelir(9.97mg/g) ve %1, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM üzerinde  $Pb^{2+}$  iyonlarının tutulma miktarı daha düşüktür (%1, %2 çapraz bağlı SAP'lar için sırasıyla, pH=7'de 4.95 mg/g; pH=7'de 5.95 mg/g). pH=1-3 aralığında SAP'lar üzerinde tutulma miktarları genelde düşükken pH = 5-7 aralığında adsorplanan metal iyonları miktarları artmaktadır. pH ile ilgili incelenen ağır metal iyonları için PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde pH 7.0 ye kadar düşük bir değer olmaksızın adsorpsiyonda doğrusal davranışa yakın değerler gözlenirken, pH =9'da düşüş belirgindir. 1-7 aralığındaki pH'larda adsorpsiyonun artması metal iyonları arasındaki farklı etkileşim veya bağlanma türlerini ve ayrıca otoprotoliz etkisinin PAA-ko-PEG DM SAP için önemli olmadığı gerçeğini açıklayabilir. % 0.5, % 1, % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'ler için en yüksek tutma değerleri pH=7 'dedir:  $Cd^{2+}$  iyonları için 9.50 mg/g, 5.00 mg/g, 9.71 mg/g;  $Co^{2+}$  iyonları için 9.62 mg/g, 4.09 mg/g, 9.40 mg/g,  $Cr^{3+}$  iyonları için

9.34 mg/g, 4.54 mg/g, 8.40 mg/g;  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları için 9.70 mg/g, 4.66 mg/g, 9.68 mg/g;  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları için 9.98 mg/g, 3.68 mg/g, 9.97 mg/g;  $\text{Mn}^{2+}$  iyonları için 10.00 mg/g, 4.06 mg/g, 9.28 mg/g;  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları için 9.56 mg/g, 4.06 mg/g, 8.98 mg/g;  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları için 9.97 mg/g, 4.95 mg/g, 5.95 mg/g;  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları için 9.89 mg/g, 4.54 mg/g, 9.80 mg/g adsorplama göstermiştir.

İncelenen metal iyonları için, çalışılacak pH'nın  $\text{pH} < 7$  ile sınırlı olduğunu gördük, çünkü tüm metal iyonları daha yüksek pH'da, özellikle  $\text{pH} > 7$  de çözünmeyen metal hidroksitleri oluşturmaktadır.  $\text{pH} > 7$ 'de, PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpsiyon değerlerinde bir azalma ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna müdahale edebilen hidroksil grupları üreten bu bölgede meydana gelen su otoprotolizi ile açıklanabilir

Adsorpsiyon işlemi sırasında, pH değeri, adsorbanın yüzeyine bağlanan ağır metal iyonlarını etkileyebilecek önemli etki faktörlerinden biridir, çünkü çözeltinin pH değeri, adsorbanın yüzeyindeki bağlanma bölgelerini etkiler ve adsorbanın kimyasal yapısı ve hidrojen iyonları, düşük pH değerlerinde ağır metal iyonlarıyla güçlü bir şekilde rekabet edebildiğinden [309, 310], sentezlediğimiz SAP'larda  $\text{pH} < 5$  adsorplanan miktarların düşük olduğu ve karboksilat gruplarında oksijenin varlığından dolayı SAP-metal iyon kompleksi oluşumunu desteklediği gözlemlendi.

Çapraz bağlanma oranının metal iyonlarının sorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırmak için, %0.5, %1 ve %2 çapraz bağlı SAP'larda beş farklı pH'da çalışmaların sonuçları incelendiğinde, %0.5 ve %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ların incelenen metal iyonlarını çapraz bağlanma oranındaki artışla,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonları sorpsiyonunun sırasıyla, 9.50 mg/g'dan (%0.5 çapraz bağlı) 5.00 mg/g'a; 9.50 mg/g'dan 4.09 mg/g'a; 9.34 mg/g' dan 4.54 mg/g'a; 9.70 mg/g'dan 4.66 mg/g'a; 9.98 mg/g'dan 3.68 mg/g'a; 10.0 mg/g'dan 4.06 mg/g'a; 9.56 mg/g'dan 4.06 mg/g'a; 9.97 mg/g'dan 4.95 mg/g'a; 9.89 mg/g'dan 4.54 mg/g'a; düştüğünü ortaya koydu. Bir yüzey olayı olarak, tüm sorpsiyon işlemlerinde, yüzeyde mevcut olan bağlanma alanlarının sayısı ile sınırlıdır. Artan çapraz bağlanma seviyesinden kaynaklanan ağ tarafından sunulan artan engel nedeniyle, SAP'ın yüzey bölgelerinin sayısı azalmış ve dolayısıyla sorpsiyon kapasitesi %1 çapraz bağlı SAP'da düşmüştür. Ancak %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonları sorpsiyonunun sırasıyla, 9.71mg/g, 9.40 mg/g, 8.40 mg/g, 9.68 mg/g, 9.97 mg/g, 9.28 mg/g, 8.98 mg/g, 5.95 mg/g, 9.80 mg/g değerleri incelendiğinde % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'den biraz düşük olduğu bulundu. Sonuç olarak, %1 çapraz

bağlı SAP 'ın %0.5 ve %2 çapraz bağlı SAP'lara göre aktif merkezlerinin daha düşük olması nedeniyle ve bir hidrojel olarak davranamamıştır. Bilindiği gibi, hidrojellerin, hidrofilik yapıları nedeniyle metal iyonları polimerik ağa kolayca girebilir ve dolayısıyla daha yüksek oranda adsorpsiyon sergilemektedir.

İncelenen tüm metaller için çözeltinin pH'ı 3'den 5'e yükseltildiğinde sorpsiyonda önemli bir artış gözlemlendi. Bu durum, SAP'lardaki PAA'nın iyonlaşması ve konformasyonel davranışı ile ilgili olabilir. SAP'ların yüzeyi birçok aktif bölge içermektedir ve düşük bir pH değerinde pozitif olarak yüklenebilir, böylece mevcut adsorpsiyon bölgeleri için ağır metal iyonları ve  $H^+$  arasındaki rekabeti arttırmaktadır. Bununla birlikte, artan pH değeri ile bu yüzey aktif bölgeler daha negatif olarak yüklenirken bu rekabet azalmış, bu da pozitif yüklü metal iyonlarının elektrostatik kuvvet yoluyla adsorpsiyonunu arttırmıştır. Bu durum  $pH < 5$  'in altında adsorpsiyon değerlerinin düşük olmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada, sentezlediğimiz SAP'lar üzerinde pH değerinin ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi araştırılmış ve adsorpsiyonun yüksek olduğu pH aralıkları ve adsorpsiyon miktarları başarılı bir şekilde literatüre sunulmuştur.

PH'a bağlı olarak metal iyonlarının adsorpsiyonunun değiştiği bilinmektedir [67, 68, 69, 70, 311, 312, 313, 314]. Boomhover [288], Reed ve Matsumoto'un [67, 312] ayrıntılı incelemeler sonucunda; adsorbe edilen metal iyonlarının derişimlerini, kompleksleştirici reaktifin olması, hidroliz ve metal iyonlarının çökmesi, çapraz bağlayıcı miktarı gibi nedenler etkilediğini göstermişlerdir. S. Savaşkan Yılmaz tarafından yapılan Poli(AA-co-Kry-22-DM), Poli(AA-co-Kry-23-DM) süperabsorbent tanecikleri üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna ağır metal iyonlarının adsorpsiyonları pH'daki artışla artmakta olduğu bulunmuştur [154, 156].

### **3.5. PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde pH Değişimine Karşı Ağır Metal İyonlarının Yarışan Adsorpsiyonu**

#### **3.5.1. % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde pH Değişimine Karşı Ağır Metal İyonlarının Yarışan Adsorpsiyonu**

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon deneyleri Bölüm 2.6.1 de açıklandı.  $pH=1, 3, 5, 7$  ve  $9$ 'da  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının birlikte olduğu

çözeltilerden 480 dakika sonra alınan örneklerdeki metal iyonu derişimleri AAS ile ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Tablo 14’de elde edilen değerler ve bu değerlere göre çizilen grafikler Şekil 102-110’de yer almaktadır.

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 0.58 mg/g, 0.96 mg/g, 1.30 mg/g, 2.12 mg/g ve 2.32 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 14, Şekil 102).  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın yarışan adsorpsiyonda adsorplanan  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin arttığı gözlemlendi. Tablo 14, Şekil 103’den görüldüğü gibi,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH=1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.16 mg/g, 0.46 mg/g, 0.58 mg/g, 0.98 mg/g ve 1.20 mg/g, olarak hesaplandı.  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın adsorpladığı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.05 mg/g, 0.26 mg/g, 2.11 mg/g, 2.56 mg/g ve 2.97 mg/g, olarak hesaplandı.

(Tablo 14 ve Şekil 104)  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi. Tablo 14 ve Şekil 105 grafiğinden  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin pH artıkça arttığı görülmektedir.

$\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.36 mg/g, 0.40 mg/g, 1.26 mg/g, 2.35 mg/g, 2.57 mg/g olarak hesaplandı. (Tablo 14 ve Şekil 105)  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın adsorpladığı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 14 ve Şekil 106 grafiğinden  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin pH artıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.48 mg/g, 0.94 mg/g, 2.42 mg/g, 2.90 mg/g ve 2.96 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 14 ve Şekil 106).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın adsorpladığı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan

adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 14 ve Şekil 107).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.36 mg/g, 0.52 mg/g, 0.94 mg/g, 1.22 mg/g ve 1.58 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 14 ve Şekil 107).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 14 ve Şekil 108).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.08 mg/g, 0.18 mg/g, 0.30 mg/g, 0.68 mg/g ve 0.98 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 14 ve Şekil 108).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 14 ve Şekil 109).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.19 mg/g, 0.98 mg/g, 2.35 mg/g, 2.69 mg/g ve 2.82 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 14 ve Şekil 109).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 14 verileri ve Şekil 112'deki grafikten  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki yarışan adsorpsiyon değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.24 mg/g, 0.29 mg/g, 0.41 mg/g, 1.02 mg/g ve 1.43 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 14 ve Şekil 110).  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının, pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan pH karşı %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın yarışan adsorpsiyon değerleri  $q_e$  için aşağıdaki sıralamalar bulundu:



pH= 1 'de  $\text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$   
 pH= 3 'de  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$   
 pH= 5 'de  $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$   
 pH= 7 'de  $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$   
 pH= 9 'de  $\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$

Bu sıralamalara göre, yarışan adsorpsiyon incelemesinde pH= 1 olduğunda en fazla  $\text{Cd}^{2+}$ , en az  $\text{Cr}^{3+}$  iyonları; pH= 3 olduğunda en fazla  $\text{Pb}^{2+}$ , en az  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları; pH= 5, 7 olduğunda en fazla  $\text{Fe}^{3+}$ , en az  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları; pH= 9 olduğunda en fazla  $\text{Cr}^{3+}$  ve en az  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlar %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

### 3.5.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde pH Değişimine Karşı Ağır Metal İyonlarının Yarışan Adsorpsiyonu

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon deneyleri Bölüm 2.6.2 de yer almaktadır. pH=1, 3, 5, 7 ve 9'da incelenen ağır metal iyonlarının birlikte olduğu çözeltilerin metal iyonu derişimleri AAS ile ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Tablo 12'de yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri ve bu  $q_e$  değerleri ve pH'ya karşı çizilen grafikler Şekil 111-119'de yer almaktadır.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.21 mg/g, 0.63 mg/g, 0.85mg/g, 1.12 mg/g ve 1.06 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 15, Şekil 111).  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkaça %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın yarışan adsorpsiyonda adsorplanan  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin arttığı gözlemlendi.

Tablo 15, Şekil 112'den görüldüğü gibi,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.33 mg/g, 0.57 mg/g, 0.58 mg/g, 0.82 mg/g ve 2.09 mg/g, olarak hesaplandı.  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkaça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.

$\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.05 mg/g, 0.34 mg/g, 1.64 mg/g, 1.85 mg/g ve 0.23 mg/g,

olarak hesaplandı. (Tablo 15 ve Şekil 113)  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.

Tablo 15 ve Şekil 114 grafiğinden  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.54 mg/g, 0.84 mg/g, 1.24 mg/g, 2.64 mg/g, 0.90 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 15 ve Şekil 114).  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 15 ve Şekil 115 grafiğinden  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.10 mg/g, 0.90 mg/g, 1.38 mg/g, 1.99 mg/g ve 2.91 mg/g olarak hesaplandı. (Tablo 15 ve Şekil 114)  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 15 ve Şekil 116).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.02 mg/g, 0.12 mg/g, 0.30 mg/g, 1.82 mg/g ve 0.10 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 15 ve Şekil 116).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 15 ve Şekil 117).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.04 mg/g, 0.48 mg/g, 0.62 mg/g, 2.10 mg/g ve 0.27mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 15 ve Şekil 117).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'in adsorpladığı  $\text{Ni}^{2+}$

ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 15 ve Şekil 118).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.42 mg/g, 0.74 mg/g, 1.94 mg/g, 2.30 mg/g ve 0.87 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 15 ve Şekil 118).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 15 verileri ve Şekil 119'deki grafikten  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki yarışan adsorpsiyon değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.10 mg/g, 1.02 mg/g, 1.56 mg/g, 1.60 mg/g ve 1.87 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 15 ve Şekil 119).  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının, pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan pH karşı %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın yarışan adsorpsiyon değerleri  $q_e$  için aşağıdaki sıralamalar bulundu:

$$\begin{aligned} \text{pH} = 1 \text{ 'de } & \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+} = \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \\ \text{pH} = 3 \text{ 'de } & \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{2+} \\ \text{pH} = 5 \text{ 'de } & \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \\ \text{pH} = 7 \text{ 'de } & \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} \\ \text{pH} = 9 \text{ 'de } & \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{2+} \end{aligned}$$

Bu sıralamalara göre, yarışan adsorpsiyon incelemesinde pH= 1, 7 olduğunda en fazla  $\text{Cu}^{2+}$ , en az  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  iyonları; pH= 3 olduğunda en fazla  $\text{Zn}^{2+}$  ve en az  $\text{Mn}^{2+}$  iyonları; pH= 5 olduğunda en fazla  $\text{Pb}^{2+}$ , en az  $\text{Mn}^{2+}$  iyonları; pH= 9 olduğunda en fazla  $\text{Fe}^{3+}$  ve en az  $\text{Mn}^{2+}$  iyonları %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

### 3.5.3. % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinde pH Değişimine Karşı Ağır Metal İyonlarının Yarışan Adsorpsiyonu

% 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon deneyleri Bölüm 2.6.3 de yer almaktadır. pH=1, 3, 5, 7 ve 9'da incelenen ağır metal iyonlarının birlikte olduğu çözeltilerin metal iyonu derişimleri AAS ile ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Tablo 16'de yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri ve bu  $q_e$  değerleri ve pH'ya karşı çizilen grafikler Şekil 120-128'de yer almaktadır.

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyonun  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 0.18 mg/g, 1.00 mg/g, 1.55 mg/g, 2.30 mg/g ve 2.58 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 16, Şekil 120).  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın yarışan adsorpsiyonda adsorplanan  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin arttığı gözlemlendi.

Tablo 16, Şekil 121'den görüldüğü gibi,  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 0.36 mg/g, 0.54 mg/g, 0.66 mg/g, 1.22 mg/g ve 1.50 mg/g, olarak hesaplandı.  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.

$Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.05 mg/g, 1.32 mg/g, 2.34 mg/g, 2.99 mg/g ve 2.98 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 16 ve Şekil 121).  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi. Tablo 16 ve Şekil 123 grafiğinden  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin pH artıkça arttığı görülmektedir.  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.26 mg/g, 0.40 mg/g, 1.62 mg/g, 2.42 mg/g, 2.54 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 16 ve Şekil 123).  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 16 ve Şekil 124 grafiğinden  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerlerinin pH artıkça arttığı

görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.52 mg/g, 1.25 mg/g, 2.87 mg/g, 2.50 mg/g ve 2.46 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 16 ve Şekil 124).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 16 ve Şekil 125).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.26 mg/g, 0.68 mg/g, 0.82 mg/g, 1.29 mg/g ve 1.51 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 16 ve Şekil 125).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 16 ve Şekil 126).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.36 mg/g, 1.38 mg/g, 1.54 mg/g, 1.94 mg/g ve 2.19 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 16 ve Şekil 126).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 12 ve Şekil 129).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.25 mg/g, 1.05 mg/g, 2.58 mg/g, 2.78 mg/g ve 2.92 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 16 ve Şekil 127).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 16 verileri ve Şekil 128'deki grafikten  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki yarışan adsorpsiyon değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.15 mg/g, 0.31 mg/g, 0.54 mg/g, 1.40 mg/g ve 1.63 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 13 ve Şekil 128).  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının, pH arttıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının yarışan

adsorpsiyon değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan pH karşı %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın yarışan adsorpsiyon değerleri  $q_e$  için aşağıdaki sıralamalar bulundu:

$$\text{pH}=1 \text{ 'de } \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} = \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$$

$$\text{pH}=3 \text{ 'de } \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$$

$$\text{pH}=5 \text{ 'de } \text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$$

$$\text{pH}=7 \text{ 'de } \text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$$

$$\text{pH}=9 \text{ 'de } \text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$$

Bu sıralamalara göre, yarışan adsorpsiyon incelemesinde  $\text{pH}=1, 5$  olduğunda en fazla  $\text{Fe}^{3+}$ , en az  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları;  $\text{pH}=3$  olduğunda en fazla  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları, en az  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları;  $\text{pH}=7, 9$  olduğunda en fazla  $\text{Cr}^{3+}$ , en az  $\text{Co}^{2+}$  iyonları %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından adsorplanmaktadır.

PAA-ko-PEG DM 'nin adsorpsiyon seçiciliği için deneysel sonuçlar Tablo 11, 12, 13 ve Şekil 104-130 arasında gösterilmektedir. Literatürde yapılan çalışmada, CTDB SAP üzerinde  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$ 'nin bir arada bulunmasıyla  $\text{Pb}^{2+}$  için iyi adsorpsiyon seçiciliğine sahip olduğu bulunmuştur. Bu,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  içeren sulu sistemlerde  $\text{Pb}^{2+}$ 'nin ayrılmasına veya ön yoğunlaştırılmasına uygulanabileceği ifade edilmiştir. Ayrıca CTD 'nin adsorpsiyon etkisi CTDB'den daha iyidir. Başka bir çalışmada, PAA-PEG jelinde  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  için sırasıyla 102.34, 49.38 ve 33.41 mg/g sorpsiyon kapasitesi gösterdiği bildirilmiştir [187, 272]. Bizim çalışmada farklı derişimlerde  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlar için %0.5, %1, %2 SAP'lar üzerinde sırasıyla 14.72 mg/g, 36.344 mg/g, 34.25 mg/g ; 33.48 mg/g; 32.36 mg/g, 37.73 mg/g; 24.92, 36.36, 35.41 olarak bulundu.

Atık sularda genellikle çeşitli ağır metal iyonları bir arada bulunduğundan, ağır metal iyonları ile SAP arasındaki etkileşimin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Sonuç, adsorpsiyon miktarının, sentezlediğimiz SAP üzerinde adsorbe edilen tek metal ve çoklu metal iyonları arasında önemli bir fark sunduğunu gösterdi. Adsorpsiyon bölgeleri için farklı ağır metal iyonları rekabet ettiğinden, tek metalli bir sistemdeki uzaklaştırma verimliliği, çok metalli bir iyon sistemine göre daha yüksekti. Karışık ağır metal iyonlarının 50 ppm konsantrasyonu, ağır metal iyonları arasında daha güçlü rekabete neden oldu. %0.5, %1, %2 çapraz bağlı SAP üzerinde yarışan adsorpsiyon sonuçları tablo verileri

ve grafiklerden görüldüğü gibi, %0.5, %1, %2 çapraz bağlı SAP üzerinde pH=1'de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}=\text{Co}^{2+}$  (sırasıyla, 0.58 mg/g, 2.13 mg/g, 0.36 mg/g); pH= 3'de  $\text{Pb}^{2+}\sim\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ( sırası ile 0.98 mg/g~, 0.96 mg/g, 1.38 mg/g); pH=5'de,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ (sırasıyla, 2.42 mg/g, 5.00 mg/g, 2.87 mg/g), pH= 7'de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ( sırası ile 2.90 mg/g, 5.0 mg/g, 2.78 mg/g), pH=9'da  $\text{Cr}^{3+}\sim\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  (sırasıyla, 2.97 mg/g~2.96 mg/g, 4.76 mg/g, 2.98 mg/g) olarak bulundu. En rekabetçi iyonlar  $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  olarak belirlendi. İyonik potansiyel, elektronegatiflik, hidroksilasyon için yumuşaklık kapasitesi ve Irving-Williams serisindeki [610] konum gibi ağır metal iyonlarının bu farklı özellikleri de ağır metal iyonları adsorpsiyonu arasında giderme verimliliğinde fark yarattı.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  iyonlarını SAP'ın tercih etmesinin nedeni, metal iyonlarının en büyük atom ağırlığına ve paramanyetik olmaları ve  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  ile karşılaştırıldığında en elektronegatif iyonun en yüksek standart indirgeme potansiyeline sahip olmaları olabilir [286]. Diğer bir neden ağır metallerin hidratasyon enerjisi ve hidratlı iyon yarıçapı ile ilgili olabilir ve daha düşük hidrasyon enerjisi adsorpsiyon için daha kolaydır. Hidrasyon enerjisi şu Şekilde sıralanmıştır:  $\text{Pb}^{2+}<\text{Cd}^{2+}<\text{Cu}^{2+}$  [36, 48, 808, 183, 599].

pH=7'de  $\text{Cd}^{2+}$  için tek başına adsorpsiyon miktarı 0.7928 mg/g polimer iken, yarışan adsorpsiyon durumunda bu miktar 0.9940 mg/g polimer olarak bulunmuştur. pH=7'de  $\text{Cu}^{2+}$  için tek başına adsorpsiyon miktarı 1.4791 mg/g polimer olmasına rağmen, yarışan adsorpsiyon durumunda 1.0780 mg/g polimer olarak bulundu. pH=7'de  $\text{Pb}^{2+}$  için tek başına adsorpsiyon miktarı 1.4972 mg/g polimer iken, yarışan adsorpsiyon durumunda bu miktar 1.1418 mg/g polimer olarak bulundu. pH=7'de  $\text{Zn}^{2+}$  iyonu için tek başına adsorpsiyon miktarı 0.8318 mg/g polimer olmasına rağmen, yarışan adsorpsiyon durumunda ise bu miktar 1.0164 mg/g polimer olarak bulunmuştur.  $\text{Fe}^{3+}$  iyonu için her iki durum için fazla bir fark görülmemesine rağmen, diğer iyonlar için söz konusu değildir. Bu durum, yüklü iyon gruplarının birbiri ile etkileşmesine bağlanabilir. İyonlar yarışa girdiğinde, adsorpsiyon sırasını genelleştirmek ve adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını tahmin etmek genellikle mümkün değildir. Bizim çalışmamızda, %0.5, %1 ve %2 çapraz bağlı SAP'lar üzerinde  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH= 7'tek başına adsorpsiyon miktarı - yarışan adsorpsiyon sonuçları sırasıyla, 9.45-2.12, 5.00-1.12, 9.17-2.30; 9.70-2.35, 4.66-2.64, 9.68-2.42; 9.92-2.69, 4.95-2.30, 5.95-2.78; 9.68-2.90, 3.68-1.99, 9.86-2.50; 9.90-1.02, 4.54-1.60, 9.70-1.40 olarak bulundu. Elde ettiğimiz tek başına adsorpsiyon miktarı-yarışan adsorpsiyon değerleri literatürdeki [183, 599, 610] değerlerden daha yüksektir.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının tek başına

adsorpsiyon miktarı ve yarışan adsorpsiyon sonuçları pH=7 için karşılaştırıldığında iyonlar yarışa girdiğinde, adsorpsiyon sırasını genelleştirmek ve adsorbe edilen metal iyonlarının miktarını tahmin etmek genellikle mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır.

### 3.6. Desorpsiyon

#### 3.6.1. %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinden Ağır Metal İyonlarının Desorpsiyonu

% 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^3$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının dört ve sekiz saatte yapılan desorpsiyon işlemi Bölüm 2.7.1 de verilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülen absorbans değerlerinden %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'tan desorbe olan ağır metal iyonları derişimleri kullanılarak eşitlik 3'e göre desorpsiyon oranı hesaplandı. Tablo 17 ve Tablo 18'de dört ve sekiz saatte yapılan %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'tan desorbe olan ağır metal iyonları miktarı yer almaktadır.

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde dört saatlik yapılan desorpsiyon işleminde  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  iyonlarının % desorpsiyon oranları sırasıyla, 84.30, 76.0, 73.1, 60.9, 58.3, 52.4, 40.7, 34.6, 10.3 ve desorpsiyon sıralaması  $Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$  şeklindedir. Dört saatlik yapılan desorpsiyon işleminde %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde en fazla % 84.30 oranıyla  $Ni^{2+}$  iyonları en az ise %10.3 oranıyla  $Fe^{3+}$  iyonları desorbe olmuştur (Tablo 17).

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde sekiz saatlik yapılan desorpsiyon işleminde  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  iyonlarının % desorpsiyon oranları sırasıyla, 95.2, 92.6, 80.8, 77.3, 70.0, 50.0 ve desorpsiyon sıralaması  $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$  şeklindedir. Sekiz saatlik yapılan desorpsiyon işleminde %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde en fazla % 95.2 oranıyla  $Ni^{2+}$  iyonları en az ise %50.0 oranıyla  $Pb^{2+}$  iyonları desorbe olmuştur (Tablo 18). %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde yapılan dört ve sekiz saatlik desorpsiyon işleminde desorpsiyon süresi artıkça desorbe olan ağır metal iyon miktarı da artmaktadır.



### 3.6.2. % 1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinden Ağır Metal İyonlarının Desorpsiyonu

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının dört ve sekiz saatte yapılan desorpsiyon işlemi Bölüm 7.2.2 de verilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülen absorbans değerlerinden %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'tan desorbe olan ağır metal iyonları derişimleri kullanılarak eşitlik 3'e göre desorpsiyon oranı hesaplandı. Tablo 19 ve Tablo 20'de dört ve sekiz saatte yapılan %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'tan desorbe olan ağır metal iyonları miktarı yer almaktadır.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde dört saatlik yapılan desorpsiyon işleminde  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  iyonlarının % desorpsiyon oranları sırasıyla, 70.0, 50.0, 50.0, 40.0, 10.7, 10.0, 7.1, 6.7, 4.2 ve desorpsiyon sıralaması  $Co^{2+} > Mn^{2+} = Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$  şeklindedir. Dört saatlik yapılan desorpsiyon işleminde %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde en fazla % 70.0 oranıyla  $Co^{2+}$  iyonları en az ise %4.2 oranıyla  $Cu^{2+}$  iyonları desorbe olmuştur (Table 19).

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde sekiz saatlik yapılan desorpsiyon işleminde  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  iyonlarının % desorpsiyon oranları sırasıyla, 66.7, 59.1, 59.1, 48.0, 25.9, 22.2, 21.4, 16.7 ve desorpsiyon sıralaması  $Cd^{2+} > Co^{2+} = Mn^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$  şeklindedir. Sekiz saatlik yapılan desorpsiyon işleminde %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde en fazla % 66.7 oranıyla  $Cd^{2+}$  iyonları en az ise %16.7 oranıyla  $Zn^{2+}$  iyonları desorbe olmuştur (Table 20). % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde yapılan dört ve sekiz saatlik desorpsiyon işleminde desorpsiyon süresi artıkça desorbe olan ağır metal iyon miktarı da artmaktadır.

### 3.6.3. % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP Üzerinden Ağır Metal İyonlarının Desorpsiyonu

% 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının dört ve sekiz saatte yapılan desorpsiyon işlemi Bölüm 7.3 de verilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülen absorbans değerlerinden %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'tan desorbe olan ağır metal iyonları derişimleri kullanılarak Eşitlik 3'e göre desorpsiyon oranı hesaplandı. Tablo

18 ve Tablo 19'da 4 ve 8 saatte yapılan %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'tan desorbe olan ağır metal iyonları miktarı yeralmaktadır.

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde dört saatlik yapılan desorpsiyon işleminde  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , iyonlarının % desorpsiyon oranları sırasıyla, 88.5, 86.4, 76.7, 60.0, 58.3, 54.2 41.4, 8.0 ve desorpsiyon sıralaması  $\text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$  şeklindedir. Dört saatlik yapılan desorpsiyon işleminde %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde en fazla % 88.5 oranıyla  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları en az ise %8.0 oranıyla  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları desorbe olmuştur (Tablo 18).

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde sekiz saatlik yapılan desorpsiyon işleminde  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının % desorpsiyon oranları sırasıyla, 96.7, 95.0, 92.3, 80.0, 72.4, 70.0, 51.9 ve desorpsiyon sıralaması  $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$  şeklindedir. Sekiz saatlik yapılan desorpsiyon işleminde %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde en fazla %96.7 oranıyla  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları en az ise %51.9 oranıyla  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları desorbe olmuştur (Table 19). %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde yapılan 4 ve 8 saatlik desorpsiyon işleminde desorpsiyon süresi arttıkça desorbe olan ağır metal iyon miktarı da artmaktadır.

PAA-ko-PEG DM SAP'lardan incelenen ağır metal iyonlarının desorpsiyon işlemi sırasında,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  diğer iyonlardan daha fazla desorpsiyon verimi gösterdi. Desorpsiyon işleminin ilk dört saatinde %0.5, %1 ve %2 PAA-ko-PEG DM SAP yüzeylerinden ağır metal iyonları salındı ve sırasıyla  $\text{Cd}^{2+}$ 'nın %84,  $\text{Co}^{2+}$ 'nın %70'i ve  $\text{Cd}^{2+}$ 'nın %%88.5'i desorbe edildi. Desorpsiyon işleminin sekiz saatinde %0.5, %1 ve %2 PAA-ko-PEG DM SAP yüzeylerinden ağır metal iyonları salındı ve sırasıyla  $\text{Cd}^{2+}$ 'nın %95.2'i;  $\text{Cd}^{2+}$ 'nın %66.7'i ve  $\text{Ni}^{2+}$ 'nın %%96.7'i desorbe edildi. Literatür çalışmasında desorpsiyon işleminin ilk dokuz saatinde SPM yüzeylerinden ağır metal iyonları salındığı ve sırasıyla SPM'den  $\text{Cd}^{2+}$ 'nın %15, 8'i,  $\text{Cu}^{2+}$ 'nın %16.7'si ve  $\text{Pb}^{2+}$ 'nın %35.8'i desorbe edildiği bulunmuştur .

Poli(AA-co-Kry-23-DM) tarafından adsorbe edilen metal iyonlarının desorpsiyonu için  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının desorpsiyon oranı % 65.6-85.6 arasında değiştiği bulunmuştur. İyon çapları  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  için sırasıyla 2.42 Å, 1.34 Å, 1.44 Å, 1.26 Å, 1.60 Å, 1.40 Å ve 1.82 Å'dır [88, 89, 94].  $\text{Fe}^{3+}$  iyonu için desorpsiyon oranındaki düşüş kompleksleşme eğiliminden kaynaklanmış olabilir. Ayrıca iyon çaplarının farklılığından da söz edilebilir. Elde edilen desorpsiyon sonuçlarına göre, iyon çapı arttıkça desorpsiyonun arttığı gözlenmektedir[154, 156].

Adsorbanın yüzeyinden gevşek bir Şekilde bağlanmış metal, desorpsiyon deneyinden önce yıkanamadı, bu nedenle desorpsiyon deneyinin başında çok güçlü bir desorpsiyon meydana geldi.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ 'nın, SAP yüzeyinde spesifik olarak güçlü bir Şekilde bağlanabileceğini gösterdi. Bu sonuç, spesifik olmayan bölgelerden daha fazla  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  adsorbe edilebileceğini, spesifik olmayan bir bölgede ise daha yüksek oranda diğer iyonların adsorbe edildiğini gösterdi. Bu ayrıca, SAP yüzeyinde daha fazla spesifik olmayan sitenin bulunduğunu ve bunun SAP tarafından diğer iyonlar için daha iyi adsorpsiyon kapasitesine yol açtığını, ancak diğer iyonlar için bağlanma stabilitesinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğunu gösterdi. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla uyum halindedir [86, 687].

Sonuç olarak, SAP'ların potansiyel olarak yeniden üretilebileceğini ve düşük maliyetli, çevre dostu bir adsorban olarak yeniden kullanılabilirliğini göstermektedir. Sonuçlardan da görülebileceği PAA-ko-PEG DM SAP 'lar yeni, tek adımlı uygun maliyetli bir yöntemle başarılı bir Şekilde sentezlendi, Endüstriyel atık sular büyük miktarda bu tür interferans yapan iyonlar içerdiğinden, bu çalışma SAP'ların pratik amaçlarla  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılabilirliğini doğrulamaktadır. Sentezlenen SAP'lar, yüksek metal alımı sergiler ve adsorplanan ağır metal iyonları 1N HCl ile kolayca çıkarılabilir. Elüsyon maddesi olarak 1N HCl ile tüm metal iyonları için yüksek bir geri kazanım (%97) elde edildi.

### **3.7. pH Değişimine Karşı Log D Değerleri**

#### **3.7.1. % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri**

Tablo 8'deki değerler kullanıldı ve Eşitlik 4'e göre dağılma katsayıları hesaplanarak %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı Log D değerleri Tablo 23'de verildi. %0.5 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri Şekil 129-137'de grafiğe geçirildi.

% 0.5 çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının Log D değerleri Bölüm 2.8.1. de yeralmaktadır. pH =1, 3, 5, 7 ve 9'da incelenen ağır metal iyonlarının birlikte olduğu çözeltilerin metal iyonu derişimleri AAS ile ölçülen absorbans değerlerinden Log D değerleri hesaplandı. Tablo 13'de Log D

değerleri ve bu Log D değerleri ve pH'ya karşı çizilen grafikler Şekil 129-137'de yer almaktadır.

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 2.939 mg/g, 3.459 mg/g, 3.504 mg/g, 3.536 mg/g ve 3.580 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 23, Şekil 129).  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın yarışan adsorpsiyonda adsorplanan  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin arttığı gözlemlendi.

Tablo 23, Şekil 130'den görüldüğü gibi,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 3.188 mg/g, 3.452 mg/g, 3.583 mg/g, 3.618 mg/g ve 3.704 mg/g, olarak hesaplandı.  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D  $q_e$  değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 2.700 mg/g, 2.715 mg/g, 3.453 mg/g, 2.979 mg/g ve 2.862 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 23 ve Şekil 131).  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.

Tablo 23 ve Şekil 132 grafiğinden  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki Log D değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 3.054 mg/g, 3.401 mg/g, 3.518 mg/g, 3.811 mg/g, 3.651 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 23 ve Şekil 132).  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 23 ve Şekil 133 grafiğinden  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki Log D değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 2.158 mg/g, 2.172 mg/g, 2.250 mg/g, 3.776 mg/g ve 5.091 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 23 ve Şekil 133).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 23 ve Şekil 134).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal

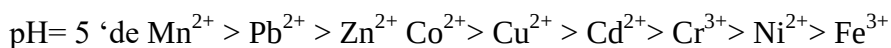
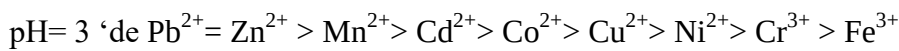
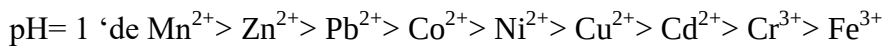
iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 3.364 mg/g, 3.850 mg/g, 4.99 mg/g, 5.221 mg/g ve 5.698 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 23 ve Şekil 134).  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

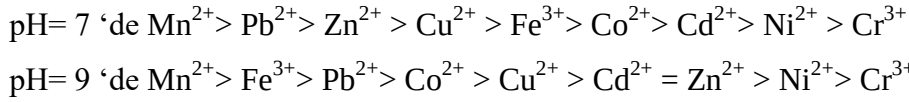
$Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 23 ve Şekil 135).  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 3.063 mg/g, 3.188 mg/g, 3.350 mg/g, 3.364 mg/g ve 3.545mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 23 ve Şekil 135).  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 20 ve Şekil 132).  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 3.255 mg/g, 4.118 mg/g, 4.755 mg/g, 4.378 mg/g ve 3.773 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 23 ve Şekil 136).  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log Ddeğerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 23 verileri ve Şekil 137'deki grafikten  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki Log D değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 3.301 mg/g, 4.118 mg/g, 4.255 mg/g, 4.297 mg/g ve 3.580 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 23 ve Şekil 137).  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının, pH arttıkça %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan pH karşı %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Log D değerleri için aşağıdaki sıralamalar bulundu:





Bu sıralamalara göre, Log D incelemesinde pH= 1, 5, 7, 9 olduğunda en yüksek Log D değerleri  $Mn^{2+}$ , en az  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  iyonları; pH= 3 olduğunda en yüksek Log D değerleri  $Pb^{2+} = Zn^{2+}$  iyonları, en az  $Fe^{3+}$  iyonlarında %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde elde edildi. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki % dağılım oranları hesaplandığında aşağıdaki çizelgedeki değerler elde edildi. Çizelgedeki değerler incelendiğinde %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki dağılımın pH'ya göre değiştiği gözlenmekte olup dağılım. %100-41.8 aralığında değişmektedir.

Tablo 46. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki % dağılım oranı

| pH | %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki % Dağılım Oranı |           |           |           |           |           |           |           |           |
|----|----------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|    | $Cd^{2+}$                                                      | $Co^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Zn^{2+}$ |
| 1  | 81.3                                                           | 88.5      | 71.5      | 85.0      | 41.8      | 92.0      | 85.2      | 90.0      | 90.9      |
| 3  | 93.5                                                           | 93.4      | 72.2      | 92.6      | 42.6      | 97.2      | 88.5      | 98.5      | 98.5      |
| 5  | 94.1                                                           | 95.0      | 93.4      | 94.3      | 47.1      | 99.8      | 91.8      | 99.6      | 98.9      |
| 7  | 94.5                                                           | 95.4      | 82.7      | 97.0      | 96.8      | 99.9      | 95.6      | 99.2      | 99.0      |
| 9  | 95.0                                                           | 96.2      | 78.4      | 95.7      | 99.8      | 100.0     | 94.6      | 96.7      | 95.0      |

% Dağılım sıraları, PH= 1'de,  $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$ , PH= 3'de  $Pb^{2+} = Zn^{2+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$ , PH= 5'de  $Mn^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$ ; PH= 7'de  $Mn^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ ; PH= 9'da  $Mn^{2+} > Fe^{3+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} = Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$  olarak bulundu.  $Fe^{3+}$  iyonları pH = 7, 9'da %96.8, % 99.8 Sap tarafından tutulmuştur. pH=1-5 aralığında %41.8-47.1 aralığında düşük miktarda tutulmuştur.  $Fe^{3+}$  iyonları için %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki çalışma pH'sı 7-9 olmalıdır. Diğer ağır metal iyonları için bütün pH değerlerinde tutulma oranını yüksek olduğu gözlenmektedir.

### 3.7.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri

Tablo 24'deki değerler kullanıldı ve Eşitlik 4'e göre dağılma katsayıları hesaplanarak % 1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı Log D değerleri Tablo 21 de verildi. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın pH değişimine karşı log D değerleri Şekil 140-148'de grafiğe geçirildi.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının Log D değerleri Bölüm 2.8.2'de yer almaktadır. pH=1, 3, 5, 7 ve 9'da incelenen ağır metal iyonlarının birlikte olduğu çözeltilerin metal iyonu derişimleri AAS ile ölçülen absorbans değerlerinden Log D değerleri hesaplandı. Tablo 24'de Log D değerleri ve Log D değerleri ve pH'ya karşı çizilen grafikler Şekil 138-146'de yer almaktadır.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 0.469 mg/g, 2.035 mg/g, 3.172 mg/g 5.00 mg/g ve 3.288 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 24, Şekil 136).  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın yarışan adsorpsiyonda adsorplanan  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerlerinin arttığı gözlemlendi.

Tablo 23, Şekil 139'den görüldüğü gibi,  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.685 mg/g, 1. 305 mg/g, 2.372 mg/g, 2.655 mg/g ve 2.540 mg/g, olarak hesaplandı.  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Co^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D  $q_e$  değerlerinin  $Cd^{2+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.

$Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 1.870 mg/g, 2.082 mg/g, 2. 555 mg/g, 2.989 mg/g ve 2. 463 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 24 ve Şekil 140).  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.

Tablo 24 ve Şekil 141 grafiğinden  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki Log D değerlerinin pH artıkça arttığı görülmektedir.  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.686 mg/g, 1.657 mg/g, 3.029 mg/g, 3.142 mg/g, 2.686 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 24 ve Şekil 141).  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Cu^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 24 ve Şekil 142 grafiğinden  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki Log D değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 1.167 mg/g, 1.817 mg/g, 2.274 mg/g, 2.444 mg/g ve 2.335 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 24 ve Şekil 142).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 24 ve Şekil 143).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.409 mg/g, 0.939 mg/g, 2.304 mg/g, 2.634 mg/g ve 2.579 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 24 ve Şekil 143).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki log değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 24 ve Şekil 144).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.974 mg/g, 1.226 mg/g, 2.105 mg/g, 2.634 mg/g ve 2.506 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 24 ve Şekil 144).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 Çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 24 ve Şekil 145).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.837 mg/g, 2.737 mg/g, 5.00 mg/g, 4.027 mg/g ve 2.653 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 24 ve Şekil 145).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH arttıkça %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 24 verileri ve Şekil 146'deki grafikten  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki Log D değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.854 mg/g, 1.373 mg/g, 2.308 mg/g, 2.989 mg/g ve 2.796 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 24 ve Şekil 146).  $\text{Zn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının, pH arttıkça %1 çapraz



bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan pH karşı %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Log D değerleri için aşağıdaki sıralamalar bulundu:

pH= 1 'de  $Cr^{3+} > Fe^{3+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+}$

pH= 3 'de  $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$

pH= 5 'de  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+}$

pH= 7 'de  $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} = Cr^{3+} > Co^{2+} > Mn^{2+} = Ni^{2+} > Fe^{3+}$

pH= 9 'de  $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$

Bu sıralamalara göre, Log D incelemesinde pH= 1 olduğunda en yüksek LogD değerleri  $Cr^{3+}$ , en az  $Mn^{2+}$  iyonları; pH= 3, 5 olduğunda en yüksek Log D değerleri  $Pb^{2+}$  iyonları, en az  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ; ; pH= 7, 9 olduğunda en yüksek Log D değerleri  $Cd^{2+}$  iyonları, en az  $Fe^{3+}$  iyonlarında %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP tarafından elde edildi.

Tablo 47 %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki % dağılım oranı

| pH | %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki % Dağılım Oranı |           |           |           |           |           |           |           |           |
|----|--------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|    | $Cd^{2+}$                                                    | $Co^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Fe^{3+}$ | $Mn^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Zn^{2+}$ |
| 1  | 4.0                                                          | 6.0       | 42.6      | 8.8       | 12.8      | 4.0       | 11.2      | 9.0       | 12.0      |
| 3  | 52.6                                                         | 16.8      | 54.7      | 31.2      | 39.6      | 8.0       | 14.4      | 84.5      | 19.1      |
| 5  | 94.7                                                         | 70.2      | 78.2      | 91.4      | 65.3      | 66.8      | 56.0      | 99.9      | 67.0      |
| 7  | 100.0                                                        | 81.9      | 90.7      | 93.3      | 73.6      | 81.2      | 81.2      | 99.1      | 90.7      |
| 9  | 96.1                                                         | 77.6      | 74.4      | 82.9      | 68.4      | 79.1      | 76.2      | 81.8      | 86.2      |

Yukarıdaki çizelgedeki değerler incelendiğinde %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki dağılımın pH'ya göre değiştiği gözlenmekte olup dağılımın %100-4.8 aralığında değişmektedir. SAP'ın çapraz bağ miktarı arttıkça gözenek boyut küçüldüğü için %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki % tutulma miktarları %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'a göre azalmaktadır.

% Dağılım sıraları, pH= 1’de,  $\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Mn}^{2+}$ , pH= 3’de  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ , pH= 5’de  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ ; pH= 7’de  $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} = \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} = \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ ; pH= 9’da  $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$  olarak bulundu. pH=1’de  $\text{Cr}^{3+}$  iyonları %42.6, pH = 7, 9’da  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları %100, % 96.1, pH=3, 5’de  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları %84.5-99.9 aralığında yüksek miktarda tutulmuştur. pH= 1’de  $\text{Cd}^{2+} = \text{Mn}^{2+}$  iyonları pH = 3’de  $\text{Mn}^{2+}$  iyonları, pH=5’de  $\text{Ni}^{2+}$  iyonları pH=7, 9 da  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları düşük miktarda tutulmuştur. Genelde tüm iyonlar için %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki çalışma PH’sı 5-9 olmalıdır.

### 3.7.3. % 2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın pH Değişimine Karşı Log D Değerleri

Tablo 10’deki değerler kullanıldı ve Eşitlik 4’e göre dağılma katsayıları hesaplanarak %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın pH değişimine karşı Log D değerleri Tablo 25 de verildi. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın pH değişimine karşı log D değerleri Şekil 147-155’de grafiğe geçirildi.

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP pH değişimine karşı ağır metal iyonlarının Log D değerleri Bölüm 9.3’de yer almaktadır. pH=1, 3, 5, 7 ve 9’da incelenen ağır metal iyonlarının birlikte olduğu çözeltilerin metal iyonu derişimleri AAS ile ölçülen absorbans değerlerinden Log D değerleri hesaplandı. Tablo 25’de Log D değerleri ve bu Log D değerleri ve pH’ya karşı çizilen grafikler Şekil 147-155’de yer almaktadır.

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde,  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH=1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla 1.275 mg/g, 1.921 mg/g, 2.774 mg/g, 3.344 mg/g ve 3. 826 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 25, Şekil 147).  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın yarışan adsorpsiyonda adsorplanan  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonlarının log D değerlerinin arttığı gözlemlendi. Tablo 25, Şekil 148’den görüldüğü gibi,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 1.751 mg/g, 2.294 mg/g, 3.137 mg/g, 3.499 mg/g ve 3.001 mg/g, olarak hesaplandı.  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP’ın adsorpladığı  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi.  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 1.910 mg/g, 2.379 mg/g, 2. 381

mg/g, 3.021 mg/g ve 2. 874 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 25 ve Şekil 149).  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi arttığı gözlemlendi. Tablo 25 ve Şekil 150 grafiğinden  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki Log D değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.718 mg/g, 2.066 mg/g, 3.677 mg/g, 3.782 mg/g, 3.787 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 25 ve Şekil 150).  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 25 ve Şekil 151 grafiğinden  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki Log D değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir.  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 2.185 mg/g, 2.205 mg/g, 2.246 mg/g, 4.149 mg/g ve 4.885 mg/g olarak hesaplandı (Tablo 25 ve Şekil 153).  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 25 ve Şekil 152).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 1.263 mg/g, 1.568 mg/g, 2.997 mg/g, 3.088 mg/g ve 3.411 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 22 ve Şekil 154).  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

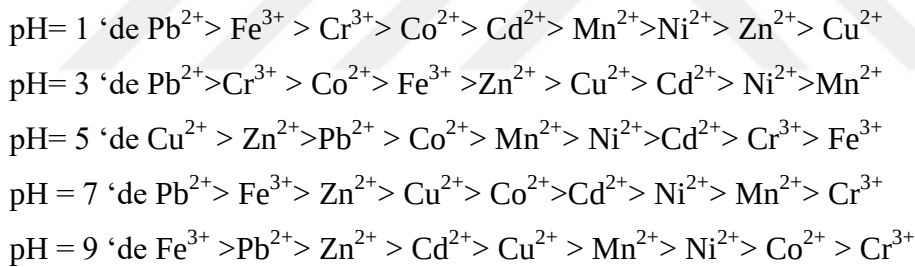
$\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 25 ve Şekil 153).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının log D değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 1.261 mg/g, 1.791 mg/g, 2.946 mg/g, 3.246 mg/g ve 3.195 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 25 ve Şekil 153).  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $\text{Ni}^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ağır metal iyonun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

$\text{Pb}^{2+}$  ağır metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki değerlerinin pH arttıkça arttığı görülmektedir (Tablo 25 ve Şekil 156).  $\text{Pb}^{2+}$  ağır metal

iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 2.741 mg/g, 2.913 mg/g, 3.559 mg/g, 4.382 mg/g ve 3.997 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 25 ve Şekil 156).  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Tablo 25 verileri ve Şekil 155'deki grafikten  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki Log D değerlerinin pH artıkça arttığı görölmektedir.  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri, pH= 1, 3, 5, 7, 9 değerlerine karşı sırasıyla, 0.739 mg/g, 2.087 mg/g, 3.598 mg/g, 3.811 mg/g ve 3.991 mg/g, olarak hesaplandı (Tablo 25 ve Şekil 155).  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının, pH artıkça %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın adsorpladığı  $Zn^{2+}$  ağır metal iyonlarının Log D değerlerinin  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonunun adsorpsiyonundaki gibi artmaktadır.

Artan pH karşı %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın Log D değerleri için aşığıdaki sıralamalar bulundu:



Bu sıralamalara göre, Log D incelemesinde pH= 1, 3, 7 olduğunda en yüksek Log D değerleri  $Pb^{2+}$ , en az  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  iyonları; pH=, 5 olduğunda en yüksek Log D değerleri  $Cu^{2+}$  iyonları, en az  $Fe^{3+}$ ; pH= 9 olduğunda en yüksek Log D değerleri  $Fe^{3+}$  iyonları, en az  $Cr^{3+}$  iyonlarında %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerinde elde edildi.

Tablo 48. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın % dağılıma oranı

| pH | %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın % Dağılıma oranı |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|----|-------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|    | Cd <sup>2+</sup>                                      | Co <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> |
| 1  | 8.6                                                   | 22.0             | 28.9             | 2.8              | 43.4             | 8.4              | 9.2              | 73.4             | 4.0              |
| 3  | 29.4                                                  | 49.6             | 54.5             | 36.8             | 44.5             | 15.6             | 23.6             | 80.4             | 37.9             |
| 5  | 74.8                                                  | 87.3             | 54.6             | 96.0             | 46.8             | 83.2             | 81.5             | 94.8             | 95.2             |
| 7  | 91.7                                                  | 94.0             | 84.0             | 96.8             | 98.6             | 86.0             | 89.8             | 99.2             | 97.0             |
| 9  | 97.1                                                  | 83.4             | 78.9             | 96.8             | 99.7             | 92.8             | 88.7             | 98.0             | 98.0             |

Tablo 48 değerler incelendiğinde %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki dağılımın pH'ya göre değiştiği gözlenmekte olup dağılımın %99.2-4.0 aralığında değişmektedir. SAP'ın çapraz bağ miktarı arttıkça gözenek boyut küçüldüğü için %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki % tutulma miktarları %0.5 ve %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'a göre azalmaktadır. % Dağılım sıraları, pH= 1'de, Pb<sup>2+</sup>> Fe<sup>3+</sup>> Cr<sup>3+</sup>> Co<sup>2+</sup>> Ni<sup>2+</sup>> Cd<sup>2+</sup>> Mn<sup>2+</sup>> Zn<sup>2+</sup>> Cu<sup>2+</sup>; pH= 3'de Pb<sup>2+</sup>>Cr<sup>3+</sup>>Co<sup>2+</sup>>Fe<sup>3+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>, PH= 5'de Cu<sup>2+</sup>> Zn<sup>2+</sup>>Pb<sup>2+</sup>> Co<sup>2+</sup>>Mn<sup>2+</sup>> Ni<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>> Cr<sup>3+</sup>>Fe<sup>3+</sup>; pH= 7'de Pb<sup>2+</sup>>Fe<sup>3+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>> Co<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>> Ni<sup>2+</sup>> Mn<sup>2+</sup>>Cr<sup>3+</sup>; pH= 9'da Fe<sup>3+</sup>>Pb<sup>2+</sup>= Zn<sup>2+</sup>> Cd<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>> Mn<sup>2+</sup>> Ni<sup>2+</sup>> Co<sup>2+</sup>>Cr<sup>3+</sup> olarak bulundu. pH=1, 3, 7'de Pb<sup>2+</sup> iyonları %73.4, 80.4, 99.2 oranlarında; pH = 5'de Pb<sup>2+</sup> iyonları %94.8, pH=9'de Fe<sup>3+</sup> iyonları %99.7 oranında yüksek miktarda tutulmuştur. pH=1'de Cu<sup>2+</sup> iyonları pH = 3'de Mn<sup>2+</sup> iyonları, pH=5'de Fe<sup>3+</sup> iyonları pH=7, 9'da Cr<sup>3+</sup> iyonları düşük miktarda tutulmuştur. Genelde tüm iyonlar için %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP üzerindeki çalışma PH'sı 7, 9 olmalıdır.

### 3.8. Şişme Oranı (q<sub>v</sub>)

#### 3.8.1. % 0.5 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM'in q<sub>v</sub> Değerleri

Tablo 23'de % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki q<sub>v</sub> değerleri yer almaktadır.

% 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in sudaki, pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH = 9'daki q<sub>v</sub> değerleri, Denklem (8) den hesaplandı. Tablo 26, 27 ve 28 de %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki q<sub>v</sub> değerleri yer

almaktadır. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'ın deiyonize su ve pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  - % şişme derecesi değerleri, 12 saat, 24 saat, 48 saat için sırasıyla 6.0931-407.6, 6.365-429.34, 6.365-430.43; 4.84-3.078, 5.612-323.6, 7.0-480.7, 8.41-593.4, 21.16-1614; 5.60-368.6, 5.33-384.4, 6.14- 410.9, 8.61-609.6, 17.80-1343.7; 5.08-326.2, 5.86-388.6, 5.30-344.4, 10.37-750, 33.31-2585.7 olarak bulundu. Tablo 26, 27 ve 28'deki değerlere göre pH ve  $q_v$  grafikleri Şekil 157'de yer almaktadır. % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in  $q_v$  ve % şişme derecesi değerleri, pH artışı ile artmaktadır. Süperabsorbentin pH artışı ile şişmesi sonucu olarak, adsorbe edilen metal iyonu miktarı da artmaktadır. Bazik ortam pH'larında yüksek şişme oranı, metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in ile etkileşimini arttırmaktadır. Tablo 26'de % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri yer almaktadır.

### 3.8.2. %1 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM'in $q_v$ Değerleri

Tablo 27'de %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Baskılı Polimer'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri yer almaktadır.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in sudaki, pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  değerleri, Denklem (8) den hesaplandı. Tablo 26'de %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Baskılı Polimer'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  ve % şişme derecesi değerleri yer almaktadır. Tablo 26'deki değerlere göre pH ve  $q_v$  grafikleri Şekil 159'de yer almaktadır.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM Baskılı Polimer'in sudaki, pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  - % şişme derecesi değerleri, 12 saat, 24 saat, 48 saat için sırasıyla, 5.687-375.13, 5.480-358.5, 5.480-375.1; 4.41- 273.3, 3.84- 227.3, 3.96-236.76.43-434.5, 7.77, 542; 6.61- 449.2, 4.88-310.8, 4.67-227.9, 4.82-306.1, 9.91-713.3; 5.90-392.5, 6.76-461, 7.25-500, 8.17-573.6, 30.78-238 4 olarak bulundu. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in sudaki  $q_v$  - % şişme derecesi değerleri, pH artışı ile artmaktadır. Süperabsorbentin pH artışı ile şişmesi sonucu olarak, adsorbe edilen metal iyonu miktarı da artmaktadır. Bazik ortam pH'larında yüksek şişme oranı, metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in ile etkileşimini arttırmaktadır. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in  $q_v$  değerleri, pH artışı ile artması Şekil 158'den görülmektedir.

### 3.8.3. %2 Çapraz Bağlı PAA-ko-PEG DM'in $q_v$ Değerleri

Tablo 25'de %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri yer almaktadır

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in sudaki, pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  değerleri, Denklem (8) den hesaplandı. Tablo 28'de %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri yer almaktadır. Tablo 28'deki değerlere göre pH ve  $q_v$  grafikleri Şekil 160'de yer almaktadır.

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in sudaki ve pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  -% şişme derecesi değerleri, 12 saat, 24 saat, 48 saat için sırasıyla, 2.868-149.50, 2.967-157.42, 163.34; 3.041-2.63-130.8, 3.77-221.84, 2.42-113.5, 6.41-433.3, 4.90-312.5; 3.68-214, 3.82-226, 4.261-261, 2.94-155, 3.25-180; 3.71-218.2, 4.44-275, 3.62, 209.5, 4.16-251.4, 6.36-428.6 olarak bulundu. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in  $q_v$  değerleri, pH artışı ile artmaktadır. Süperabsorbentin pH artışı ile şişmesi sonucu olarak, adsorbe edilen metal iyonu miktarı da artmaktadır. Bazik ortam pH'larında yüksek şişme oranı, metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in ile etkileşimini arttırmaktadır. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in  $q_v$  değerleri, zaman ve pH artışı ile artması Şekil 160'den görülmektedir.

PAA-ko-PEG DMSAP'larda şişmeye çapraz bağlayıcının etkisi, kullanılan makro çapraz bağlayıcı PEG DM miktarına bağlıdır. Daha yüksek bir çapraz bağlayıcı içeriği, daha fazla çapraz bağlantı noktasının oluşmasına neden olur, bu da ek bir ağ oluşumuna neden olur ve suyun girmesi için kalan alanı azaltır. Çapraz bağlayıcı etkisini incelemek için bu çalışmada, SAP'lara makro çapraz bağlayıcı olarak %0.5, %1, %2 miktarlarda PEG DM eklenmiştir. PAA-ko-PEG DMSAP'ların en fazla pH= 9'da su absorbentliği deiyonize suda 12, 24, 48 saatler için incelendi ve ağırlıkça 428.6 değerinden 2585.3 yükseldiği bulundu. SAP'ların çapraz bağ derecesi arttıkça % şişme derecesi ve  $q_v$  değerinin azaldığı gözlemlendi. Tüm SAP'lar, pH= 1-9 aralığında farklı şişme oranı ve % şişme derecesi göstermektedir. SAP'larda, çapraz bağlayıcı ajanın farklı konsantrasyonlarından dolayı SAP'ların şişme yüzdeleri arasında fark olduğu gözlemlendi. Diğer bazı araştırmalarda da rapor edilen. Bu rakamlar ayrıca, şişme oranının çapraz bağlanmanın yanı sıra kapsamının, ortamın pH'ına da bağlı olduğu gösterilmektedir. pH=9'daki şişme oranı PEG DM'nin %0, 5, %1 ve %2 y'e artmasıyla %1343.7, 542 ve 312.5'e(12 saat); düşmüştür. PAA-ko-PEG DM SAP'lar için pH 7'deki % şişme derecesi, PEG DM'nin %0, 5-% 2'ye artan miktarı ile

375.13, 358.5 ve 149.50'ye düşmüştür. pH = 9'daki şişme oranı 114, 107, 100 ve 87'den düşerken, PEG DM miktarı 0, 5, 0, 75'ten artmış olduğu gözlenmiştir. Hezavehve Ida, Martínez-Ruvalcaba, Agustín ve diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda çapraz bağ miktarı arttıkça şişme oranının azaldığını bulmuşlardır[663, 667].

Genel olarak, farklı çapraz bağlı SAP'ların çapraz bağlama maddesi miktarının şişme oranını etkilediği gösterilmiştir. Bunun nedeni de artan çapraz bağ yoğunluğu ve artan hidrojen bağı nedeniyle, bu da artan miktarda matraste PEG DM ile SAP ağının gözenek hacminin azalmasına yol açar. Çapraz bağlayıcılar, polimerizasyon sürecinde SAP'lere kalıcı olarak üç boyutlu ağ yapılarının oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu aynı zamanda, süper absorbent polimerlerin şişme oranını doğrudan etkileyen umut verici bir faktördür. Ortamın düşük difüzyonu ve su alımının azalması nedeniyle SAP matrisi şişmesini azaltır. Elbette, bu hidrojelde indüklenen çapraz bağlanma, zincir esnekliğini ve su absorpsiyonunu azaltır.

Çözücü, çapraz bağlı noktalar arasında molekül zincirini genişletirken aynı zamanda üç boyutlu moleküler ağlar üretmek için SAP ağlarına nüfuz etmeye çalışır, bu da konfigürasyon entalpi değerinin düşmesine yol açar. SAP ağındaki molekül, çapraz bağlı yapıyı yapmaya çalışan elastik bir büzülme kuvvetine sahiptir. Bu karşıt kuvvetler dengeye ulaştığında genişleme ve daralma da dengeye ulaşır. Ozmotik basınç, şişen SAP'ların genişlemesi için itici güçtür ve ağ elastik kuvveti, SAP'ın büzülmesinin itici gücüdür.

Ortam pH'ın SAP'ların şişme davranışı üzerindeki etkisi deiyonize suda 25 °C'de araştırıldı. Şekil 158'lerde gösterildiği gibi, şişme oranı ve şişme süresi ilişkisinden, çapraz bağlı SAP'ların bariz kendi kendine şişme davranışına sahip olduğu gözlemlenmiştir. SAP'ların şişme hızı, ilk aşamadaki ozmotik basınç farkından dolayı aynı eğilimle keskin bir şekilde arttı. SAP'ların alkali ortamda (pH = 9) şişme hızı, stabil dönemde asidik ve nötr çözeltililerdekinden (pH = 1, 3, 5, pH = 7.0) önemli ölçüde yüksektir ve şişme oranı 48 saat sonra maksimuma (%2585.7) ulaşır ve daha sonra kademeli olarak 72 saat sonra tamamen durur. Alkali durumda sonraki şişme eğrisi tamamen aşağıdır, bu da SAP yapısının kararsız olduğunu ve hidrojelin bozulduğunu gösterir. SAP'lara esas olarak hidrofobik parçaların çapraz bağlama bölgeleri oluşturmak için hidrofobik birleşmesi neden olur ve karboksilik asit gruplarının hidrojen bağlama etkisi de oluşumuna katkıda bulunur. Bununla birlikte, SAP alkali durumda olduğunda, SAP'ın iç ortamı ozmotik etki altında değiştirilir. Karboksilik asidin tamamen iyonlaşması, hidrojen bağının kaybolmasına yol açar ve orijinal nötr ortamı yok eder. Karboksilik asit anyonu arasındaki



elektrostatik itmenin etkisi, hidrofobik çapraz bağlanma noktasını jelleşme başarısızlığına kadar yok edecek olan hidrofobik birleşmelerin etkisinden çok daha güçlüdür. Yarı katı hidrojel sıvı faza dönüştü ve sonunda ağı kaybettikten sonra tamamen bozulur. Bununla birlikte, asidik ( $\text{pH} = 4, 5$ ) veya nötr ( $\text{pH} = 7.0$ ) koşulunun, dahili SAP'ın nötr ortamı üzerinde çok az etkisi vardır ve fiziksel çapraz bağlama kuvvetini pek etkilemez. Şişme eğrisinin sonraki aşamasında ( $\text{pH}=4, 5, \text{pH}=7.0$ ), SAP'ların şişme hızının SAP'ın çözünmediğini gösteren bir denge sürecine sahip olduğunu görebiliriz. İyonizasyon derecesinin artmasıyla ağ polimerlerinin şişmesinin arttığı bilinmektedir. Çapraz bağlayıcı içeriğinin artmasıyla su absorpsiyonu azalır. Doğrusal PAA, su, metanol ve DMSO gibi yaygın çözücülerde tamamen çözünür. PAA'nın sudaki bu doğal çözünürlüğü, sulu çözeltilerden metal çıkarılması için kullanılma kabiliyetini sınırlar. Beklendiği gibi, PAA'nın PEGDM makroçapraz bağlayıcı ile çapraz bağlanması, tüm çözücülerde çözünmezliği ile sonuçlanır; ancak şişmenin boyutu ortama ve pH'a bağlıdır. Şişme yüzdesi pH'daki artışla artar ve çapraz bağlanma oranı ile ters orantılı olarak değişir. PAA pKa değeri 4, 28 olarak bilinmektedir. Bu nedenle, daha düşük pH'da, PAA zincirleri çökmüş durumda bulunur ve böylece şişme yüzdesini azaltır. pH arttıkça, polimerik ağ, bitişik gruplar arasında itici kuvvetler oluşturan karboksilik protonların deprotonasyonu nedeniyle yüklenir. Bu, polimer zincir konformasyonunun genişlemesiyle sonuçlanır, böylece % şişme derecesi de gözlemlenen hızlı artışa yol açar. SAP'lar için su alımının kinetiği beş pH'da incelenmiştir. Suyun absorplanmasından kaynaklanan kütle artışı, zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 160'da sunulmuştur. Hızlı şişmenin başlangıçta hangi seviyelerde gerçekleştiği ve daha sonra durduğu görülebilir. Yüksek düzeyde çapraz bağlı numuneler (çapraz bağlama oranı %2 ) 72 saat içinde dengeye ulaşırken, daha düşük çapraz bağlama derecesine sahip numuneler (çapraz bağlama oranı  $< 2$ ) çok daha uzun süreler gerektirir, yani  $>95$  şişmeye ulaşmak için 48 saat gereklidir. Bununla birlikte, şişme araştırmaları daha yüksek pH'da yapıldığında, su absorpsiyonu anında meydana gelirdi ve SAP'lar daldırmanın ardından 60 dakika içinde dengeye ulaştığı gözlemlendi.

SAP üzerinde şişmede 12, 24, 48 saate kadar düzenli bir artış gözlemlendi. Ancak, bu süreden sonra, su adsorpsiyonu 48 saate kadar devam ettiğinden SAP'larda kayda değer bir absorpsiyonu gözlenmedi ve süperabsorban polimerdeki (SAP) desorpsiyonun başlangıçta büyük ölçüde arttığı ve 24 saat sonra stabil hale geldiği görüldü. Bu süreden sonra artık desorpsiyon gerçekleşmedi.

İlk olarak, mevcut çapraz bağlayıcı fraksiyonunun (ilave edilen monomerlerin toplam miktarına göre %0.5, 1 ve %2 mol PEG DM) şişme kapasitesi üzerindeki etkisi değerlendirildi. Beklendiği gibi, en düşük PEG DM konsantrasyonu en yüksek şişme kapasitesiyle sonuçlandı (yani pH= 9'da kendi ağırlığının 1343.7 katı). %1 ve %2 mol PEG DM içeren SAP'lar, sırasıyla kendi ağırlıklarının 542 ve 149.50 katı olan pH 9'de maksimum şişme kapasiteleri gösterdi. Bu şişme kapasiteleri nedeniyle, pH'a duyarlı farklı şişme adımları (%0.5 mol PEG DM varlığında ayırt edilebilir) %1mol PEG DM varlığında gözlemlenemez ve %2 mol PEG DM uygulandığında hafifçe belirginleşir. Sonuçlar, %2 mol'lük bir çapraz bağlayıcı fraksiyonunun, süper absorbent davranış gösteren malzemelere yol açtığını göstermektedir. pH 3 ve 5 arasında şişme, SAP'nin orijinal ağırlığının 323.6 'dan 480.7 katına (% 0.5 SAP'ta), 227.3 'den 236.7 katına(% 1 SAP'ta) yükselir. Belirtilen bu pH aralığında AA'nın pKa'sı (yani 4.25) dikkate alınarak açıklanabilir [690]. Bu da karboksilik asit kısımlarının protonsuzlaşmaya başlamasıyla sonuçlanır (örneğin -COOH'nin -COO-'ya dönüşümü) [690].

İtici negatif yüklerin varlığı nedeniyle, polimer ağ hacmi artar, bu da daha fazla su emme olasılığını yaratır. pH 5'te (kendi ağırlığının 480.7 katı şişme), tüm karboksilik asitler deproton edilir ve pH'ı 9'a daha da yükselttikten sonra hiçbir şişme kapasitesi değişikliği tespit edilemez.. Yüksek pH değerlerinde (pH 7 ve daha yüksek) etkiler hidrolize bağlanabilir [496-499]. Bu, iki karşı dengeleme etkisi ile sonuçlanır. İlk olarak, amid grupları, yukarıda belirtilen pH aralığında (yani pH 7 ila 9) negatif yüklü olan karboksilik asitleri hidrolize etmeye başlar. Sonuç olarak, oluşan karboksilatlar birbirini iter, bu da ek bir şişme etkisi ile sonuçlanır. Ancak kritik noktadan sonra (yani pH 7'nin üzerinde), böyle bir bozulma nedeniyle şiddetli bir şişme azalmasıyla sonuçlanır. En düşük çapraz bağlayıcı fraksiyonu (yani % 0.5 mol PEG DM), beklendiği gibi en yüksek şişme kapasitesiyle sonuçlanır [496-499].

Daha küçük partiküller, daha yüksek bir aktif yüzeye ve daha fazla şişme olasılığına yol açar. pH 1 ve 7 civarında, şişme kapasitesinde bir artış meydana gelirken, pH 9'da tekrar şişmede belirgin bir düşüş gözlemlenir. Daha yüksek bir AA fraksiyonu, birbirini iten negatif yüklü parçaların daha yüksek bir fraksiyonu nedeniyle tipik olarak daha yüksek bir şişme derecesi ile sonuçlanır.

Şişme oranlarının artmasının nedeni, AA ve PEG DM monomerlerinin polimere entegre olması ve polimer yapısında zincirin uzamasına neden olması olabilir. Monomer zinciri genişler ve birbiri üzerine katlanır, bu da karboksilik ve PEG arasında intra ve inter

hidrojen bağlarının oluşmasına neden olur. Bu tür etkileşimler Mekewi ve Darwish tarafından PAA-amid türü jellerde de gözlenmiştir [693]

SAP polimerik yapısında kurulan bu hidrojen bağları, sulu ortama maruz kaldığında suyu hapsederek kırılmaya başlar. Hidrojen bağının yapıdaki bu parçalanması, amid ve karboksilik grupları uzaklaştırarak, tutulan su için boşluk oluşturarak daha yüksek şişme oranına yol açmıştır [167].

SAP'lar, yapılarına su tuttuklarında büyük ölçüde şişerler. PAA için PAM'a kıyasla daha fazla şişme davranışı artışı, polimer zincirlerini daha da ayıran karboksil kısımlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Bizim sentezlediğimiz SAP ağı içindeki itici kuvvetler tarafından üretilen dahili ozmotik basınç nedeniyle gözenekliliği artırır (SEM görüntülerinden görüldüğü gibi) ve şişme artar [167].

Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça SAP'lerin şişme oranı belirli bir seviyeye kadar artar ve ardından çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun daha da artmasıyla azalır. Her iki çapraz bağlı SAP'deki bu davranış, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça kopolimer zincirleri arasındaki boşluktaki azalmadan kaynaklanmaktadır. Ancak çapraz bağlayıcı olarak %0.5 PEG DM kullanıldığında maksimum şişme oranının bulunduğu fark edilmiştir. SAP'lar için denge şişme oranının ortamın pH'ı arttıkça arttığı olduğu görülmektedir. Bu davranışın COOH ve —COO- kısımlarının bir tampon etkisi olarak yorumlanır Ortamın pH'ı 2 ile 5 arasında olduğunda, SAP'nin şişme kabiliyeti sadece polimer omurgasındaki hidrofilik gruplardan kaynaklanır çünkü pH < 5'te AA tamamen protonlanmış formda (—COOH) bulunur ve polimer zincirleri arasındaki itme ortadan kalkar, pH > 7'e kıyasla SAP'nin şişme kabiliyetini azaltır. Ortamın pH'ındaki artış, —COO- grupları arasındaki itici kuvvetler nedeniyle polimer ağda dahili ozmotik basınç oluşturan AA'nın protosuzlaşmasına neden olur ve şişme oranını artırır.

Hazırlanan tüm SAP'ların, pH değerlerinin artmasıyla şişme oranında benzer değişim eğilimi sergiledikleri açıkça görülmüştür. Hazırlanan SAP'ların şişme oranı pH 1.0-7.0 arasında önemli ölçüde arttı ve pH 7.0'da azaldı ve pH 9 'da maksimum şişme kabiliyetini gösterdi. Dış pH arttıkça, hidrojel ağının genişlemesine ve daha fazla şişmesine katkıda bulunan -COOH gruplarının iyonlaşması nedeniyle elektrostatik itme iyileştirildi. Bu belirgin pH'a bağlı şişme davranışları, hazırlanan SAP'ların pH'a duyarlı özelliğini doğruladı.

Bu sonuca esas olarak, süper absorbent ağ üzerindeki karboksilat grubunun çeşitli katyonlara kompleks oluşturma yeteneği farkı neden olur.

### 3.9. PAA-ko-PEG DM İyon Baskılı Polimer ( PAA-ko-PEG DM IBP)

#### 3.9.1. PAA-ko-PEG DM İBP Karakterizasyonu

Şekil 161’de, %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP’in TGA termogramı bulunmaktadır. Bu termogramda üç bozunma sıcaklığı görülmektedir

229.2 °C, 467.7 °C ve 483.4 °C de sırasıyla kalan %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP miktarları %97.4, % 21.9 ve % 11.2 dir. Bu sıcaklık aralıklarında ayrılan kütle miktarları %2.6, %78.1 ve %88.2 dir. 229.2 °C deki ilk bozunma makro çapraz bağlayıcıdaki fiziksel bağlı su kaybını göstermektedir. 413.5°C ve 497.7 °C’sıcaklıklarında yüksek miktarda olan kayıplar %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM İBP’in 467.7 °C ‘ye kadar dayanıklı olduğunu göstermektedir. 467.7 °C ‘ye kadar olan bozunma sıcaklığı literatür değerine uygundur [620]. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz %0.5 çapraz bağlı IBP için 467.7°C olarak ölçülmüştür. DTG eğrilerinden, bozunma sıcaklığının 467.7 °C ve 483.4 °C arasındaki bölgede olduğu gözlenmiştir. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz % 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP için 467.7 °C olarak ölçülmüştür. Termal ayrışmanın üç ana adımı %2.6 ağırlık kaybı adsorbe edilmiş suyun buharlaşması, 467.7 °C ve 483.4 °C aralığında %78.1 ve %88.2 ağırlık kaybı PAA'daki yan grupların dekarboksilasyon veya anhidrit oluşumuna yol açması ve 483.4 °C 'nin üzerinde ana zincir kesimini içermektedir.

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP’in SEM görüntüleri Şekil 163’da yer almaktadır. SEM görüntülerinden %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP morfolojisinin büyük levhalar ve küçük kübik Şekilli yapılar, küçük parçacıklar, sıkı, pürüzlü-düz ve kırık yüzeylere sahip olduğu gözlemlendi. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP’in SEM resimleri, gözenekli bir yapı sergilemektedir. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP’in morfolojisinin, %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP’in morfolojisine benzer olduğu gözlemlendi. Levhalar arasındaki uzaklıklar 1.205 ile 17.95 nm arasında değişirken levhaların içerisindeki parçacıkların boyutları 1.123-4.175 nm aralığında bulundu.

Polimer içerisindeki Pb metalinin varlığı EDX analizleri ile doğrulandı. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb İBP’in SEM görüntüleri Şekil 163’da yer almaktadır. Sem

görüntülerinden %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP morfolojisinin büyük levhalar ve küçük kübik Şekli yapılar, küçük parçacıklar, sıkı, pürüzlü-düz ve kırık yüzeylere sahip olduğu gözlemlendi. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in SEM resimleri, gözenekli bir yapı sergilemektedir. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in morfolojisinin, %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in morfolijisine benzer olduğu gözlemlendi. Kırık levhalar arasındaki uzaklıklar 23.13-66.87 nm arasında değişirken yüzey üzerindeki parçacıkların boyutları 1.883-5.027 nm aralığında bulundu. Gözenekli yapıların ise gözenek boyutlarının 9.077-11.26 nm aralığında değiştiği gözlemlendi. Yıkama işleminden geçirilmiş örnekte Pb metalinin tamamen temizlendiği EDX analizleri ile doğrulandı.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in FT-IR spektrumu Şekil 164'de yer almaktadır.

PAA-ko-PEG DM IMP' ın FTIR spektrumu (Şekil 164), C=O gerilmesi ile bağlantılı olarak  $1692.24\text{ cm}^{-1}$  'de belirgin bir banda sahiptir.  $1158.96\text{--}1315.24\text{ cm}^{-1}$  de C-O gerilimi ve  $1407.29\text{ cm}^{-1}$  de C-O-H'nin düzlem içi deformasyonundan kaynaklanan  $2700\text{--}2853.2\text{ cm}^{-1}$  arasında belirgin omuzlar vardır.  $2901\text{--}2972.68\text{ cm}^{-1}$  de -CH, -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> titreşim bandları,  $788.68\text{--}771.87\text{ cm}^{-1}$  deki pikleri, güçlü zincirler arası hidrojen bağlarının varlığını gösteren düzlem dışı bir OH...O deformasyonu ile ilişkilidir.  $3667.2\text{--}3255\text{ cm}^{-1}$  de OH gerilimi yer almaktadır. PAA-ko PEG DM IMP'ın FT-IR spektrumunda yer alan karakteristik pikleri literatürdeki PAA ve PEG içeren polimerlerin piklerine benzerdir [23, 24].

Şekil 168'de, %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in TGA termogramı bulunmaktadır. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in termogramında dört bozunma sıcaklığı görülmektedir.

$176.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $248.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $396.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $473.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $474.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  de sırasıyla kalan %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP miktarları %87.4, % 38.9, %61.9, %61.9 ve %93.4 dir. Bu sıcaklık aralıklarında ayrılan kütle miktarları %12.6, %61.1, % 38.1, %38.1 ve %9.34 dir.  $176.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  deki ilk bozunma makro çapraz bağlayıcıdaki fiziksel bağlı su kaybını göstermektedir.  $473.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $474.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarında yüksek miktarda olan kayıplar %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM İBP'in  $473.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  'ye kadar dayanıklı olduğunu göstermektedir.  $473.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  'ye kadar olan bozunma sıcaklığı literatür değerine uygundur [1, 620]. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{\text{max}} = 393 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  'de gözlenirken sentezlediğimiz %0.5 çapraz bağlı İBP için  $467.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak ölçülmüştür. DTG eğrilerinden, bozunma sıcaklığının  $473.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $474.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasındaki bölgede olduğu gözlenmiştir. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı

$T_{max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP için 473.5 °C olarak ölçülmüştür. Termal ayrışmanın dört ana adımı %12.6ağırlık kaybı adsorbe edilmiş suyun buharlaşması, 473.5 °C ve 474.3 °C aralığında % 61.9 ve %93.4 dir ağırlık kaybı PAA'daki yan grupların dekarboksilasyon veya anhidrit oluşumuna yol açması ve 483.4 °C 'nin üzerinde ana zincir kesimini içermektedir.

Şekil 164. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) Pb İBP'in SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi yüzeyi pürüzlü bölgeler, pürüzsüz düz bölgeler, kırıklar çatlaklar, gözenekli, tanecikli, oyuklu yüzey görüntüleri sergilemektedir. Levhalar arasındaki uzaklıklar 21.86-63.07 mm, katmanlı yüzeylerin boyutu 53.70-70 mm, parçacıkların boyutları 2.517-6.655 mm, gözeneklerin boyutu 13.38-62.56 mm ve yüzey üzerinde gözlenen çubuk yapının boyutu 8.752 mm bulunmuştur.EDX analizlerinde polimer içerisindeki %4.3 Pb metalinin varlığı gözlenmektedir.

Yüzeylerdeki parçacık boyutlarının diğer Şekillere göre küçüldüğü gözlenmektedir ve boyutlar 641 nm ile 2.554 mm arasında ölçülmüştür. Yapıdaki pürüzsüz katmanların boyutu 9.061 bulunmuştur. Ayrıca EDX analizlerinde polimer içerisinde Pb metale rastlanmamıştır. Bu durum polimerin iyi Şekilde yıkama işleminden geçtiğini göstermektedir.

Şekil 160'de, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in TGA termogramı bulunmaktadır. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in termogramında dört bozunma sıcaklığı görünmektedir.

196. 1 °C, 377.6 °C, 421.8 ve 473.6 °C'de sırasıyla kalan %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP miktarları %96.4, % 45.3, %21.8 ve %11.9 dir. Bu sıcaklık aralıklarında ayrılan kütle miktarları %3.6, %54.7, % 78.2 ve %88.1 dir. 196. 1 °C'deki ilk bozunma makro çapraz bağlayıcıdaki fiziksel bağlı su kaybını göstermektedir. 421.8 ve 473.6 °C sıcaklıklarında yüksek miktarda olan kayıplar %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM İBP'in 421.8°C 'ye kadar dayanıklı olduğunu göstermektedir. 421.8°C 'ye kadar olan bozunma sıcaklığı literatür değerine uygundur [1, 620]. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz %2 çapraz bağlı İBP için 473.6 °C olarak ölçülmüştür. DTG eğrilerinden, bozunma sıcaklığının 421.8 ve 473.6 °C arasındaki bölgede olduğu gözlenmiştir. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP için 473.6 °C olarak ölçülmüştür. Termal ayrışmanın dört ana adımı %3.6 ağırlık kaybı adsorbe edilmiş suyun

buharlaşması, 421.8 ve 473.6 °C'aralığında % 78.2 ve %88.1'lik ağırlık kaybı PAA'daki yan grupların dekarboksilasyon veya anhidrit oluşumuna yol açması ve 473.6 °C 'nin üzerinde ana zincir kesimini %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) İBP'in SEM fotoğrafları Şekil 167 A'da yer almaktadır. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın SEM fotoğrafları %0.5 ve %1 çapraz bağlı İBPlerin yüzey morfolojisine benzerdir. Sadece %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) İBP'in yüzeyi PEG DM makro çapraz bağlayıcı miktarı daha artmış olması nedeni ile gözeneklilik azalmış, kırık levhalar birleşerek daha düz ve pürüzsüz yüzeyler oluşturmuştur. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) SAP'ın sahip olduğu büyük levha Şekli (yıldız) ve küçük kübik Şekli yapılar ve küçük parçacıklar %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG-1500-DM) SAP'ın yüzey morfolojisinde zincirlerin daha sıkı istiflenmesi nedeniyle daha pürüzsüz yüzeylere, levhalara ve kübik Şekli yapı oluşturmuştur. Sonuç olarak PEG DM makroçapraz bağlayıcının yüzey morfolojini önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir. Gözenekli yapıların boyutları 11.68-40.25 mm, gözenek içerisindeki parçacıkların boyutları 990 nm-1.049 mm ve pürüzsüz yüzeylerin üzerindeki parçacıkların boyutları 5.068-6.011 mm, bulunmuştur.

EDX analizlerinde polimer içerisindeki % 9.9 Pb metalinin varlığı gözlenmektedir. Yüzeylerdeki parçacık boyutları 644 nm ile 1.107 mm arasında ölçülmüş ve kümeleşmeler sonucunda parçacıkların boyutunun 2.800 mm'ye çıktığı gözlenmiştir. Çubuksu yapıların boyutu 1.229-3.597 mm, yarıklar arasındaki uzaklık 3.130-9.082 mm ve por genişliği 10.55 mm bulunmuştur. Ayrıca EDX analizlerinde polimer içerisinde Pb metaline rastlanmamıştır.

Şekil 160'de, %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in TGA termogramı bulunmaktadır. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP'in termogramında dört bozunma sıcaklığı görülmektedir.

196. 1 °C, 377.6 °C, 421.8 ve 473.6 °C'de sırasıyla kalan %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM) İBP miktarları %96.4, % 45.3, %21.8 ve %11.9 dir. Bu sıcaklık aralıklarında ayrılan kütle miktarları %3.6, %54.7, % 78.2 ve %88.1 dir. 196. 1 °C'deki ilk bozunma makro çapraz bağlayıcıdaki fiziksel bağlı su kaybını göstermektedir. 421.8 ve 473.6 °C sıcaklıklarında yüksek miktarda olan kayıplar %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEGDM İBP'in 421.8°C 'ye kadar dayanıklı olduğunu göstermektedir. 421.8°C 'ye kadar olan bozunma sıcaklığı literatür değerine uygundur [620].

PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{\max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz %2 çapraz bağlı İBP için 473.6 °C olarak ölçülmüştür. DTG eğrilerinden, bozunma sıcaklığının 421.8 ve 473.6 °C arasındaki bölgede olduğu gözlenmiştir. PEG için maksimum bozulma sıcaklığı  $T_{\max} = 393 \pm 1$  °C 'de gözlenirken sentezlediğimiz %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP için 473.6 °C olarak ölçülmüştür. Termal ayrışmanın dört ana adımını %3.6 ağırlık kaybı adsorbe edilmiş suyun buharlaşması, 421.8 ve 473.6 °C'aralığında % 78.2 ve %88.1'lik ağırlık kaybı PAA'daki yan grupların dekarboksilasyon veya anhidrit oluşumuna yol açması ve 473.6 °C 'nin üzerinde ana zincir kesimini içermektedir.

### 3.9.2. PAA-ko-PEG DM İBP Üzerinde $Pb^{2+}$ İyonunun Adsorplanma Kapasitesi

%0.5, %1, % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi denemeleri ile ilgili bilgi Bölüm 2.11.1 de verildi.  $Pb^{2+}$  metal iyonu çözeltilerinden alınan örneklerin AAS'de absorbands değerleri ölçülerek %0.5, %1, % 2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in adsorpladığı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonu miktarları hesaplandı. Hesaplanan değerler Tablo 35 ve Şekil 177 - 183'de grafiklerinde verildi. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde, pH= 1, 3, 5, 7, 9'de  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleri sırasıyla, 2.0 mg/g, 33.1 mg/g,

45.9mg/g, 45.9mg/g, 67.4mg/g, 70.6mg/g ; %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde 2.8 mg/g, 18.4mg/g, 60.4mg/g, 62.0mg/g, 74.6 mg/g; %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde 1.6 mg/g, 19.2mg/g, 65.0 mg/g, 66.3mg/g 75.2mg/g olarak hesaplandı.

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde, pH= 1, 3, 5, 7, 9'de  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının % adsorpsiyon değerleri sırasıyla, 2.5, 41.4, 57.4, 84.3, 88.3 ; %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde 3.5, 23.0, 75.5, 77.6, 93.3; %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde 2.0, 24.0, 81.2, 82.9, 94.0 olarak hesaplandı.

$Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının pH artıkça PAA-ko-PEG DM İBP'in adsorpladığı  $Pb^{2+}$  ağır metal iyonlarının miktarının arttığı gözlemlendi.  $q_e$  değerlerinden gidilerek % adsorpsiyon miktarları hesapları dikkate alındığında en yüksek değerler %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP üzerinde pH= 9'da elde edildi.



### 3.9.3. PAA-ko-PEG DM İBP'in Şişme Değerleri

İBPlerin  $q_v$  değerlerinin hesaplanması Denklem 8'de verilmiştir. Tablo 32, 33 ve 34'de pH 'ya karşı  $q_v$  değerleri yer almaktadır. Tablo 32, 33 ve 34'deki değerlere göre pH'ya karşı  $q_v$  grafikleri Şekil 174-176'de yer almaktadır.

% 0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in sudaki, pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  değerleri Denklem (10) den hesaplandı. Tablo 32'de %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri yer almaktadır.

Tablo 32'da %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı suda ve farklı pH 'lardaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  -% şişme derece değerleri ve  $q_v$  -zamana karşı çizilen grafiği Şekil 173'de yer almaktadır. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in sudaki  $q_v$  -% şişme derecesi değerleri 12 saat, 24 saat, 48 saat için sırasıyla, 6.0931-407.6, 6.365-429.34, 6.378-430.43 olarak bulundu. Bu değerlerden görüldüğü gibi zamanla  $q_v$  ve % şişme derecesi artmaktadır ve Şekil 176 gösterir.

%0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  -% şişme derecesi değerleri, 12 saat, 24 saat, 48 saat için sırasıyla 10.410-753.0, 16.878-1270.7, 17.44-1314.9, 19.63-1491.4, 17.556-1020.35; 10.84-787.65, 17.299-1304.49, 17.972-1357, 20.308- 1545, 16.340- 1227; 10.84-1792.59, 17.580-1326.9, 20.100-1527.66, 21.114-1609.68, 16.893-1271.68 olarak bulundu. %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP in  $q_v$  ve % şişme derecesi değerleri, pH artışı ile artmaktadır. İBP'in pH artışı ile şişmesi sonucu olarak, adsorbe edilen  $Pb^{2+}$  metal iyonu miktarı da artmaktadır. Bazik ortam pH'larında yüksek şişme oranı, metal iyonlarının %0.5 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in ile etkileşimini arttırmaktadır.

Tablo 33'de %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri yer almaktadır.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in sudaki, pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  değerleri, Denklem (8) den hesaplandı. Tablo 33 'de %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  ve % şişme derecesi değerleri yer almaktadır. Tablo 33'deki değerlere göre pH ve  $q_v$  grafikleri Şekil 73'de yer almaktadır.

%1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP in sudaki, pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  - % şişme derecesi değerleri, 12 saat, 24 saat, 48 saat için sırasıyla 4.243-259,

4.406-272.6, 4.719-2970; 2.249-110, 3.062-165, 4.883-310, 3.830-226, 2.508-120; 3.207-176.6, 3.199-175.9, 5.061-325, 3.856-228, 3.24-4179; 3.917-233.33, 4.357-268.6, 6.22-2417.0, 4.047-2430, 3.740-2190 olarak bulundu. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in  $q_v$  değerleri, pH artışı ile artmaktadır. Bazik ortam pH'larında yüksek şişme oranı, metal iyonlarının %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in ile etkileşimini arttırmaktadır. %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in  $q_v$  değerleri, pH artışı ile artması Şekil 174'den görülmektedir.

Tablo 34'de %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri yer almaktadır.

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in sudaki, pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  değerleri, Denklem (8) den hesaplandı. Tablo 34'de %1 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM in farklı pH ve sudaki 12, 24, 48 saatlerindeki  $q_v$  değerleri yer almaktadır. Tablo 34'deki değerlere göre pH ve  $q_v$  grafikleri Şekil 175'de yeralmaktadır.

%2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in sudaki, pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=9'daki  $q_v$  değerleri, 12 saat, 24 saat, 48 saat için sırasıyla, 1.08-12.480, 1.40-16.252, 1.59-18.491; 1.17-17.768, 1.32-18.282, 1.43-18.75, 1.10-14.528, 1.28-16.678; 1.20-18.23, 1.21-16.738, 1.35-17.694, 1.20-15.872, 1.60-721.071; 1.38-21.001, 1.37-18.984, 1.45-19.024, 1.30-17.215, 1.7-22.320 olarak bulundu. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in  $q_v$  değerleri, pH artışı ile artmaktadır. Bazik ortam pH'larında yüksek şişme oranı, metal iyonlarının %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM'in ile etkileşimini arttırmaktadır. %2 çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM İBP'in  $q_v$  değerleri, pH artışı ile artması Şekil 175'den görülmektedir.

#### 4. ÖNERİLER

Bu çalışmada, yüksek ağır metal iyonu adsorplama, suda ve farklı pH'larda suyu absorplama kapasitesine, farklı çapraz bağ oranına sahip SAP, İBP hazırlamak için çözelti polimerizasyonu yöntemiyle bir yaklaşım benimsenmiştir. SAP ve İBP polimerleri, literatüre uygun yöntemlerle karakterize edilmiş ve yorumları yapılarak yapıları aydınlatılmıştır. SAP ve İBP polimerlerinin yüzey, termal, ağır metal iyonlarını adsorplama özellikleri, su absorplama kapasitesi incelenmiştir. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, özellikle metal iyonu derişimi yüksek olduğu zaman oldukça hızlı olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada, AA monomeri ile PEG-1500- DM makroçapraz bağlayıcının çözeltideki kopolimerizasyonu ile hazırlanan PAA-ko-PEG DM SAP ve Pb baskılı PAA-ko-PEG DM İBP'in modifiye edilmiş özellikleri ve özelliklerinin optimizasyonu sonrasında endüstriyel sektörde uygulama için kapı açacaktır. Tezden elde edilen PAA-ko-PEG DM SAP'lar için patent başvurusu yapılacaktır. SAP üzerinde ağır metal iyonlarının denge süreleri 30-480 dakika arasında değişmekte ve farklı oranlarda adsorbsiyon ve farklı desorpsiyon özellikleri gözlemlendi. Bu çalışmada elde edilen SAP'larda da  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları daha fazla adsorplanmış olup diğer incelenen ağır metal iyonlarının  $q_e$  değerleride yüksek olarak bulunmuştur. Doğal kil, simetitçe zengin kil, kömür uçucu külü, uçucu kül, yüksek fırın çamuru ile  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  için elde edilen  $q_e$  değerleri SAP'larla elde ettiğimiz  $q_e$  değerlerinden daha küçüktür. Elde edilen sonuçlar, SAP ve İBP malzemelerinin eldesinin sadece basit ve hızlı, düşük maliyetli değil, aynı zamanda yüksek duyarlılığa sahip kesin bir yöntem olduğunu göstermektedir. PEG DM macroçapraz bağlayıcı içeren bu yeni çapraz bağlı PAA-ko-PEG DM SAP'lerin, sulu ortamlarda toksik metal bağlayıcı maddeler olarak çevresel analiz ve tehlikeli atık iyileştirmede geniş uygulamalara sahip olduğu sonucuna varılabilmektedir. SAP'ların desorpsiyon oranlarının da yüksek olması, tekrar tekrar kullanılabilmesi açısından önemlidir. Polimerik adsorbanlar yüksek su tutma kapasiteleri ve tekrar kullanımları dolayısıyla su arıtılmasında ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır. SAP ve İBP'lerin farklı gözenek boyutlarına sahip olması nedeniyle istenilen gözenek boyutunda SAP ve İBP'lerin endüstriyel boyutta ucuz şekilde üretilebilmesi SAP ve İBP'lere olan ilgiyi artırmaktadır.

SAP ve İBP'lerin, ağır metal iyonlarını adsorbe edebilmesi nedeniyle maden yataklarında işleme sonrası atık çözeltilerden ağır metal iyonlarının geri kazanımı, çevreye atarak zarar vermesini önlemek için kullanılması çok önemlidir. Aynı zamanda, SAP ve İBP'ler asitli ortamda adsorbe ettiği ağır metal iyonlarının desorbe edilebilmesi, tekrar tekrar kullanılabilme özellikleri nedeniyle tercih edilen malzemelerdir. SAP ve İBP'ler üzerinde ağır metal iyon derişimi, pH'daki değişim gibi faktörlere bağlı olarak adsorpsiyon, şişme özellikleri artmaktadır. Bu çalışmada sadece oda sıcaklığındaki adsorpsiyon ve şişme özellikleri incelenmiş olup sıcaklık değişmelerine bağlı olarak incelemeler ayrı bir çalışma olarak yapılabilir. Endüstriyel atık sular, maden işleme tesislerinin çevreye zararlı ağır metal iyonu içeren atıkları uzaklaştırmak için sentezlediğimiz SAP ( $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  iyonlarını) ve İBP ( $Pb^{2+}$  iyonlarını) verimli bir Şekilde kullanabileceği sonuçlarını içermektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Florence, A.T. ve Jani, P.U., Novel Oral Drug Formulations Their Potential in Modulating Adverse Effects, Drug Safety, 10, 3 (1994) 233.
- [2] Hwang, S.J., Park, H. ve Pak, K., Gastric Retentive Drug-Delivery Systems ,Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems,15, 3 (1998) 42.
- [3] Lele, B.S. ve Hoffman, A.S., Mucoadhesive drug carriers based on complexes of poly(acrylic acid) and PEGylated drugs having hydrolysable PEG–anhydride–drug linkages, Journal Controlled Release, 69, 2 (2000) 237.
- [4] Serra, L., Dome'nech, J. ve Peppas, N., Design of poly(ethylene glycol)-tethered copolymers as novel mucoadhesive drug delivery systems, European Journal Pharmacy, Biopharmacy, 63 (2006) 11.
- [5] Choi, H.K., Kim, O.J., Chung, C.K. ve Cho, C.S., A novel mucoadhesive polymer prepared by template polymerization of acrylic acid in the presence of poly (ethylene glycol), Journal Applied of Polymer Science 73, 13 (1999) 2749-2754.
- [6] Ahuja, A., Khar, R.K., Ali, J., Mucoadhesive Drug Delivery Systems, Drug Development and Industrial Pharmacy, 23 (1997) 489.
- [7] Yang, X. ve Robinson, J.R., Biorelated Polymers and Gels, Controlled Release Applications in Biomedical Engineering, Academic Press, London, 1998, 135.
- [8] Park, H. ve Robinson, J.R., Mechanisms of Mucoadhesion of Poly(acrylic Acid) Hydrogels, Pharmaceutical Research, 4 (1987) 457-464.
- [9] Chun, M.K., Cho, C.S. ve Choi, H.K., A novel mucoadhesive polymer prepared by template polymerization of acrylic acid in the presence of poloxamer, Journal of Apply Polymer Science, 79, 8 (2001) 1525-1530.
- [10] Chun, M.K., Choi, H.K., Kang, D.W., Kim, O.J. ve Cho, C.S., A mucoadhesive polymer prepared by template polymerization of acrylic acid in the presence of poly(ethylene glycol) macromer, Journal of Apply Polymer Science, 83, 9 (2002) 1904-1910.
- [11] Shojaei, A.H. ve Li, X., Mechanisms of buccal mucoadhesion of novel copolymers of acrylic acid and polyethylene glycol monomethylether monomethacrylate, Journal Controlled Release, 47, 2 (1997) 151-161.
- [12] Kumar, V., Yang, T. ve Yang, Y., Interpolymer complexation (I) Preparation and characterization of a polyvinyl acetate phthalate-polyvinylpyrrolidone (PVAP-PVP) complex, International Journal of Pharmacy, 188,2 (1999) 221-232.

- [13] Staikos, G., Bokias, G., Karayanni, K., Interpolymer complexes of poly(acrylamide) and poly(N-isopropylacrylamide) with poly(acrylic acid): a comparative study Polymer International, 41, 3 (1996) 345-350.
- [14] Bell, C.L. ve Peppas, N.A., Measurement of the swelling force in ionic polymer networks (III) Swelling force of interpolymer complexes, Journal of Controlled Release, 37, 3 (1995) 277.
- [15] Bell, C.L. ve Peppas, N.A., Modulation of drug permeation through interpolymer complexed hydrogels for drug delivery applications, Journal of Controlled Release, 39,2-3 (1997) 201-207.
- [16] Peppas, N.A., Keys, K.B., Torres-Lugo,M. ve Lowman,A.M., Poly(ethylene glycol)-containing hydrogels in drug deliver, Lowman, Journal of Controlled Release, 62 (1999) 81.
- [17] A. El-Hag Ali, Radiation synthesis of interpolymer polyelectrolyte complex and its application as a carrier for colon-specific drug delivery system, Biomaterials, 26 (2005) 2733.
- [18] Chun, M., Cho, C. ve Choi, H., Mucoadhesive drug carrier based on interpolymer complex of poly(vinyl pyrrolidone) and poly(acrylic acid) prepared by template polymerization, Journal of Controlled Release, 81,3 (2002) 327-334.
- [19] Henke, A., Kadlubowski, S., Ulanski, P., Rosiak, M. ve Arndt, K., Radiation-induced cross-linking of polyvinylpyrrolidone-poly(acrylic acid) complexes, Nuclear Instruments and Methods B, 236 (2005) 391.
- [20] Pinteala, M., Budtova, T., Epure, V., Belnikevich, N., Harabagiu, V. ve Simionescu, B., Interpolymer complexes between hydrophobically modified poly(methacrylic acid) and poly(N-vinylpyrrolidone), Polymer, 46 (2005) 7047.
- [21] Abd El-Rehim, H.A., Hegazy, E.A., Khalil, F.H. ve Hamed, N. A., Radiation preparation of drug carriers based polyacrylic acid (PAAc) using poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) as a template polymer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 254 (2007) 105-112.
- [22] Lu, Y., Li, C., Liu, X. ve Huang, W., Molecular recognition through the exact placement of functional groups on non-covalent molecularly imprinted polymers, Journal of Chromatography A, 950 (2002) 89-97.
- [23] Bijmans, M.F.M., Helvoort, P.J., Dar, S.A., Dopson, M., Lens, P.N.L. ve Buisman, C.J.N., Selective recovery of nickel over iron from a nickel-iron solution using microbial sulfate reduction in a gas-lift bioreactor, Water Resources, 43 (2009) 853-861.
- [24] Kristiansen J., Christensen J.M., Henriksen T., Nielsen N.H. ve Menne T. Determination of nickel in fingernails and for earm skin (stratum corneum), Analytica Chimica Acta, 403 (2000) 265-272.

- [25] Rudnik, E. ve Nikiel, M., Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries, Hydrometallurgy, 89 (2007) 61-71.
- [26] Rabah, M.A., Farghaly, F.E. ve Abd-El Motaleb, M.A., Recovery of nickel, cobalt and some salts from spent Ni-MH batteries, Waste Management, 28 (2008) 1159-1167.
- [27] Priya, P.G., Basha, C.A., Ramamurthi, V. ve Begum, S.N., Recovery and reuse of Ni(II) from rinse water of electroplating industries, Journal of Hazardous Materials, 163,2-3 (2009) 899-909.
- [28] Sridhar, V. verma, J.K. ve Kumar, S.A., Selective Separation of Copper and Nickel by Solvent Extraction Using LIX 984N, Hydrometallurgy, 99, 1-2 (2009) 124-126.
- [29] Zainol, Z. ve Nicol, M.J., Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings, Hydrometallurgy, 96,4 (2009) 283-287.
- [30] Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q. ve Hu, Z., Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent, Analytica Chimica Acta, 577,2 (2006) 225-231.
- [31] Rastegarzadeh, S., Pourreza, N., Kiasat, A.R. ve Yahyavi, H., Selective solid phase extraction of palladium by adsorption of its 5 (p-dimethylaminobenzylidene) rhodanine complex on silica-PEG as a new adsorbent, Microchimica Acta, 170 (2010) 135-140.
- [32] Marahel, F., Ghaedi, M., Shokrollahi, A. Montazerozohori, M. ve Davoodi, S., Sodium dodecyl sulfate coated poly (vinyl) chloride: An alternative support for solid phase extraction of some transition and heavy metals, Chemosphere, 74 (2009) 583-589.
- [33] Seneviratne, J. ve Cox, J.A., Sol-gel materials for the solid phase extraction of metals from aqueous solution, Talanta, 52,5 (2000) 801-806.
- [34] Yamashiro, K., Miyoshi, K., Ishihara, R., Umeno, D., Saito, K., Sugo, T., Yamada, S., Fukunaga, H. ve Nagai, M., High-Throughput Solid-Phase Extraction of Metal Ions Using an Iminodiacetate Chelating Porous Diskprepared by Graft Polymerization, Journal of Chromatography A, 1176 (2007) 37-42.
- [35] Rao T.P., Daniel S. ve Gladis J.M., Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE). Trends in Analytical Chemistry, 23 (2004) 28-35
- [36] Wang, Q., Mynar, J.L., Yoshida, M., Lee, E., Lee, M., Okuro, K., Kinbara, K. ve Aida, T., High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder, Nature, 463 (2010) 339-343.
- [37] Zhang, X.Z., Yang, Y.Y., Chung, T.S. ve Ma, K.X., Preparation and characterization of fast response macroporous poly( N -isopropylacrylamide) hydrogels, Langmuir, 17 (2001) 6094-6099.

- [38] Wang, Q., Xie, X., Zhang, X. Zhang, J. ve Wang, A., Preparation and Swelling Properties of pH-Sensitive Composite Hydrogel Beads Based on Chitosan-Poly (Acrylic Acid)/Vermiculite and Sodium Alginate for Diclofenac Controlled Release, International Journal of Biological Macromolecules, 46,3 (2010) 356-362.
- [39] Paulino, A.T., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Campese, G.M., Muniz, E.C. ve Nozaki, J., Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Media Using Superabsorbent Hydrogel Supported on Modified Polysaccharide, Journal Colloid Interface Science 301, 1 (2006) 55-62.
- [40] Yetimoglu, E.K., Kahraman, M.V., Bayramoglu, G., Ercan, O. ve Apohan, N.K., Sulfathiazole-based novel UV-cured hydrogel sorbents for mercury removal from aqueous solutions, Radiation Physics and Chemistry, 78 (2009) 92-97.
- [41] Zheng, Y., Zhang, J. ve Wang, A., Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit composite, Chemical Engineer Journal, 155 (2009) 215-222.
- [42] Liu, Y., Zheng, Y. ve Wang, A., Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites, Journal of Environmental Sciences, 22 (2010) 486-493.
- [43] Doker, S., Malcı, S., Dogan, M. ve Salih, B., New poly (N-hydroxymethyl) methacrylamide-1- allyl-2-thiourea) hydrogels prepared by radiation-induced polymerisation: selective adsorption, recovery and pre-concentration of Pt(II) and Pd(II), Analytica Chimica Acta, 553 (2005) 73-82.
- [44] Zheng, Y. ve Wang, A., Removal of heavy metals using polyvinyl alcohol semi-IPN poly(acrylic acid)/tourmaline composite optimized with response surface methodology, Chemical Engineer Journal, 162 (2010) 186-193.
- [45] Buchholz, F.L. ve Graham, T., Modern Superabsorbent Polymer Technology, Wiley, New York, 1998, 1-152.
- [46] Dorkoosh, F.A., Brussee, J. verhoef, J.C., Borchard, G., Tehrani, M.R. ve Junginger, H.E., Preparation and NMR characterization of superporous hydrogels (SPH) and SPH composites, Polymer, 41 (2000) 8213-8220.
- [47] Ende, M., Hariharan, D. ve Peppas, N.A., Factors influencing drug and protein transport and release from ionic hydrogels, Reactive Polymers, 25 (1995)127-137.
- [48] Raju, K. M., Raju, M. P. ve Mohan, Y.M., Synthesis of superabsorbent copolymers as water manageable materials, Polymer International, 52 (2003) 768-772.
- [49] Shiga, T., Hirose, Y., Okada, A. ve Kurauchi, T., Bending of poly(vinyl alcohol)-poly(sodium acrylate) composite hydrogel in electric fields, Journal of Applied Polymer Science, 44, (1992) 249-253.



- [50] Kiatkamjornwong, S., Mongkolsawat, K. ve Sonsuk, M., Synthesis and Property Characterization of Cassava Starch Grafted Poly[Acrylamide Co-(Maleic Acid)] Superabsorbent via C-Irradiation, Polymer, 43 (2002) 3915-3924.
- [51] Farag, S. ve Al-Afaleq, E.I., Preparation and Characterization of Saponified Delignified Cellulose Polyacrylonitrile-Graft Copolymer, Carbohydrate Polymers, 48 (2002) 1-5.
- [52] Mahdavinia, G. R., Pourjavadi, A., Hosseinzadeh, H., ve Zohuriaan, M.J., Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH- responsiveness properties, European Polymer Journal, 40, 7 (2004) 1399-1407.
- [53] Dutkiewicz, J. K., Superabsorbent materials from shellfish waste - a review. Journal Biomedical Materials Research, 63 (2002) 373-381.
- [54] Chen, Y. ve Tan, H. M., Crosslinked carboxymethyl chitosan-graft-poly(acrylic acid). Copolymer as a novel superabsorbent polymer. Carbohydrate Research, 341 (2006) 887-896.
- [55] Kabiri, K., Zohuriaan-Mehr ve M. J. Porous, superabsorbent hydrogel composites: synthesis, morphology and swelling rate, Macromolecular Materials and Engineering, 289 (2004) 653-661.
- [56] Wu, J. H., Wei, Y. L. ve Lin, S.B., Study on starch-graftacrylamide/ mineral powder superabsorbent composite, Polymer, 44, (2003) 6513-6520.
- [57] Lee, W. F. ve Chen, Y. C., Effect of intercalated reactive mica on water absorbency for poly(sodium acrylate) composite superabsorbents, European Polymer Journal, 41 (2005) 1605-1612.
- [58] Lin, J., Wu, J., Yang, Z. ve Pu, M., Synthesis and properties of poly (acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite, Macromolecular Rapid Communications, 22 (2001) 422-424.
- [59] Li, A. ve Wang, A. Q., Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite, European Polymer Journal, 41 (2005) 1630-1637.
- [60] Wu, J.H., Lin, J.M., Zhou, M. ve Wei, C., Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide /clay superabsorbent composite, Macromolecular Rapid Communications, 21 (2000) 1032-1034.
- [61] Sun, S. L. ve Wang, A. Q., Adsorption properties of carboxymethylchitosan and cross-linked carboxymethyl-chitosan resin with Cu(II) as template, Separation and Purification Technology, 49 (2006) 197-204.
- [62] Sun, S.L. ve Wang, A.Q., Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions, Journal Hazardous Materials, 131 (2006) 103-111.

- [63] Li, A., Liu, R.F. ve Wang, A.Q., Preparation of starch-graftpoly(acrylamide) /attapulgit superabsorbent composite, Journal of Applied Polymer Science, 98 (2005) 1351-1357.
- [64] Li, A., Wang, A. Q. ve Chen, J. M., Studies on poly(acrylic acid)/ attapulgit superabsorbent composite (I) synthesis and characterization, Journal of Applied Polymer Science, 92 (2004) 1596-1603.
- [65] Zhang, J. P., Chen, H. ve Wang, A. Q., Study on superabsorbent composite. III. Swelling behaviors of polyacrylamide/attapulgit composite based on acidied attapulgit and organo-attapulgit, European Polymer Journal, 41 (2005) 2434-2442.
- [66] Zhang, J. P., Li, A. ve Wang, A. Q., Study on superabsorbent composite (VI) Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgit superabsorbent composite, Carbohydrate Polymers, 65 (2006) 150-158.
- [67] Neaman, A. ve Singer, A., Possible use of the Sacalum (Yucatan) palygorskite as drilling muds, Applied Clay Science, 25 (2004) 121-124.
- [68] De Mesquita, J. P., Donnici, C. L. ve Pereira, F. V., Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan, 11, 2 (2010) 473-80.
- [69] Muzzarelli, R. A. A. ve Jayakumar, In R., A. Prabakaran, New techniques for optimization of surface area and porosity in nanochitins and nanochitosans, *Advances in polymer science: Chitosan for biomaterials*, (2011) 167-186.
- [70] Zhou, C., Wu, Q., Yue, Y. ve Zhang, Q., Poliakrilamid hidrojelinde çubuk şeklinde selüloz nanokristallerin uygulanması, Kolloid ve Arayüz Bilimi Dergisi, 353,1 (2011) 116-123.
- [71] Azeredo, H. M. C., Mattoso, L. H. C., Avena-Bustillos, R. J., Filho, G. C., Munford, M. L. ve Wood, D., Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading and plasticizer content, Journal of Food Science, 75 (2010) N1-N7.
- [72] Liang, S., Zhang, L.N., Li, Y.N. ve Xu, J., Fabrication and properties of cellulose hydrated membrane with unique structure, Macromolecular Chemistry and Physics, 208 (2007) 594-602.
- [73] Peresin, M. S., Habibi, Y. vesterinen, A.H., Rojas, O.J., Pawlak, J.J. ve Seppala, J. V., Effect of Moisture on Electrospun Nanofiber Composites of Poly(vinyl alcohol) and Cellulose Nanocrystals, Biomacromolecules, 11, 9 (2010) 2471-2477.
- [74] Korn MGA, Morte ESB, dos Santos DCMB, Castro JT, Barbosa JTP, Teixeira AP, Fernandes AP, Welz B, dos Santos WPC, dos Santos EBGN ve Korn M., Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods - a review, Applied Spectroscopy Reviews, 43 (2008) 67-92

- [75] Ebringerová, A., Hromádková, Z. ve Heinze, T., Hemicellulose, Advances in Polymer Science, 186 (2005) 1-67.
- [76] Muzzarelli, R.A.A., Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids, Carbohydrate Polymers 77, (2009) 1-9
- [77] Wang, H., Li, W., Luz, Y. ve Wang, Z., Studies on chitosan and poly(acrylic acid) interpolymer complex. I. Preparation, structure, pH-sensitivity, and salt sensitivity of complex-forming poly(acrylic acid): Chitosan semi-interpenetrating polymer network, Journal of Applied Polymer Science, 65 (1997) 1445-1453.
- [78] Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Almeida, E.A.M.S., Pereira, A.G.B., Muniz, E.C. ve Tambourgi, E.B., One-pot synthesis of a chitosan-based hydrogel as a potential device for magnetic biomaterial, Journal of Magnetic Materials, 321 (2009) 2636-2645.
- [79] Bajpai, A. K. ve Giri, A., Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals, Reactive & Functional Polymers, 53 (2002) 125-141.
- [80] Hill, R.J., Electric-field-enhanced transport in poly acrylamide hydrogel nanocomposites, Journal of Colloid Interface Science, 316, 2 (2007) 635-644.
- [81] Omidian, H., Rocca, J.G. ve Park, K., Advances in superporous hydrogels, Journal of Controlled Release, 102 (2005) 3-12
- [82] Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Heux, L., Dubreuil, F. ve Rochas, C., The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose, Biomacromolecules, 9 (2008) 57-65.
- [83] El-Hamshary, H., Swelling and diffusion behaviors of pH sensitive poly (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, European Polymer Journal, 43 (2007) 4830-4839.
- [84] Fajardo, A.R., Piai, J.F., Rubira, A. F. ve Muniz, E. C., Time- and pH-dependent self-rearrangement of a swollen polymer network based on polyelectrolytes complexes of chitosan/chondroitin sulfate, Carbohydrate Polymers, 80 (2010) 934-941.
- [85] Karadag, E., Uzum, O. B. ve Saraydin, D., Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels, Materials Design, 26 (2005) 265-274.
- [86] Jiang, M.Q., Jin, X.Y., Lu, X.Q. ve Chen, Z., Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, Desalination, 252 (2010) 33-39.
- [87] Li, Q., Zhou, J. ve Zhang, L., Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 47 (2009) 1069-1077.
- [88] Yang, J. ve Volesky, B., Biosorption of Uranium on Sargassum Biomass, Water Resources, 33 (1999) 3357-3363.

- [89] Marcus, Y., Ionic Radii in Aqueous Solutions, Chemical Reviews, 88 (1988) 98-1475.
- [90] Mahdavinia, G. R., Zohuriaan-Mehr, M. J. ve Pourjavadi, A., Modified chitosan III, superabsorbency, salt- and pH-sensitivity of smart ampholytic hydrogels from chitosan-g-PAN, Polymer for Advanced Technology, 15 (2004) 173-181.
- [91] Muzzarelli, R.A.A., Chitins and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone, Carbohydrate Polymers, 76 (2009) 167-182.
- [92] Nakagaito, A. N., Fujimura, A., Sakai, T., Hama, Y. ve Yano, H., Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process, Composites Science and Technology, 69 (2009) 1293-1297.
- [93] Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y. ve Seo, G., FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide, Carbohydrate Research, 340 (2005) 417-428.
- [94] Cotton, F.A. ve Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, London, Interscience Publishers, 1962.
- [95] Spagnola C., Rodriguesa, F.H.A., Pereira, A.G.B., Fajardoa, A.R., Rubiraa, A.F. ve Muniza, E.C., Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid), Carbohydrate Polymers, 87 (2012) 2038- 2045
- [96] Omidian, H. ve Park, K., Experimental design for the synthesis of polyacrylamide super porous hydrogels, Journal of Bioactive and Compatible Polymer, 17 (2002) 433-450.
- [97] Choi, Y.M., Im, S.J., Myung, S.W., Choi, H.S., Park, K. ve Huh, K.M., Preparation and swelling behaviour of super porous hydrogels: control of porestructure and surface property, Key Engineering Materials, 342 (2007) 717-720.
- [98] Puoci, F., Cirillo, G., Curcio, M., Iemma, F., Spizzirri, U. G. ve Picci, N., Molecularly imprinted solid phase extraction for the selective HPLC determination of  $\alpha$ -tocopherol in bay leaves, Analytica Chimica Acta, 593, 2 (2007) 164-170.
- [99] Kosemund, K., Schlatter, H., Jennifer L., Ochsenhirt, Edburga L., Krause, Daniel S., Marsman ve Geetha N. Erasala, Safety evaluation of superabsorbent baby diapers December, Regulatory Toxicology and Pharmacology 53, 2 (2008)81-9.
- [100] Kasgoz, H. ve Durmus, Dye removal by a novel hydrogel-clay nano composite with enhanced swelling properties, A Polymers For Advanced Technologies, 19 (2008) 838-845
- [101] Wang, Q., Zhang, J. ve Wang, A., Preparation and characterization of a novel pH-sensitive chitosan-g-poly(acrylic acid) / attapulgit / sodium alginate composite hydrogel bead for controlled release of diclofenac sodium, Carbohydrate Polymers, 78, (2009) 731-737.

- [102] Parka, C.H., Kimb, J.H., Reec, M., Sohna, B.H., Junga, J.C. ve Zina, W-C., Thickness and composition dependence of the glass transition temperature in thin random copolymer films, Polymer, 45 (2004) 4507-4513.
- [103] Parkı,H. ve Kim,D., Swelling and mechanical properties of glycol chitosan/poly (vinyl alcohol) IPN-type superporous hydrogels, Journal of Biomedical Materials Research Part A, 78, 4 (2006) 662-7.
- [104] Yin, L., Fei, L., Cui, F., Tang, C. ve Yin, C., Superporous hydrogels containingpoly (acrylic-acid-co-acrylamide) /O-carboxymethyl-chitosan interpenetrating polymer networks, Biomaterials, 28 (2007) 1258-1266.
- [105] Chen J., Park H. ve Park K., Synthesis of superporous hydrogels: Hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, Journal of Biomedical Material Resources, 44 (1999) 53- 62.
- [106] Omidian, H., Rocca, J. G. ve Park, K., Elastic: super porous hydrogel hybrids of polyacrylamide and sodium alginate, Macromolecular Bioscience, 6 (2006) 703-710.
- [107] Sinha, V. R. ve Kumria, R., Polysaccharides in colon-specific drug delivery, International Journal of Pharmaceutics, 224 (2001) 19-38.
- [108] Guo, J. H., Skinner, G. W., Harcum, W. W. ve Barnum, P.E., Pharmaceutical applications of naturally occurring water-soluble polymers, Pharmaceutical Science, 1 (1998) 254-261.
- [109] Zhang, J.P., Li, A. ve Wang, A.Q., Study on superabsorbent composite: preparation: characterization and swelling behaviours of starch phosphate-graft-acrylamide /attapulgit superabsorbent composite, Carbohydrate Polymers, (2006) 65, 150-158.
- [110] Khan, F., Tare, R.S., R.O.C. ve Oreffo, M., Bradley versatile biocompatible polymer hydrogels: scaffolds for cell growth, Angewandte Chemie International Edition, 48 (2009) 978-982.
- [111] Wan, T., Wang, L., Yao, J., Ma, X.L., Yin, Q.S. ve Zang, T.S., Saline solution absorbency and structure study of poly (AA-AM) water superabsorbent by inverse microemulsion polymerization, Polymer Bulletin, 60 (2008) 431-440.
- [112] Divakaran, A.V., Torris, A.T., Lele, A.K. ve Badiger, M.V., Porous poly(ethylene glycol)-polyurethane hydrogels as potential biomaterials, Polymer International, 64 (2015) 397-404.
- [113] Wu, D.Q., Wang, T., Lu, B., X.D. Xu, S.X. Cheng, X.J. Jiang, X.Z. Zhang ve R.X. Zhuo, Fabrication of supramolecular hydrogels for drug delivery and stem cell encapsulation, Langmuir, 24 (2008) 10306-10312.
- [114] Nekhlaoui, S., Essabir, H., Bensalah, M.O., Fassi-Fehri, O., Qaiss, A. ve Bouhfid, R., Fracture study of the composite using essential work of fracture method: PP-SEBS-g-MA/ E1 clay, Materials & Design, 53 (2014) 741-748.

- [115] Anbusagar, N.R.R., Giridharan, P.K. ve Palanikumar, K., Effect of nanomodified polyester resin on hybrid sandwich laminates, Materials & Design, 54 (2014) 507-514.
- [116] Yadav, M. ve Rhee, K.Y., Superabsorbent nanocomposite (alginate-g-PAMPS/MMT): synthesis, characterization and swelling behavior, Carbohydrate and Polymer, 90 (2012) 165-173.
- [117] Limpanyoon, N., Seetapan, N. ve Kiatkamjornwong, S., Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid and associated sodium salt superabsorbent copolymer nanocomposites with mica as fire retardants, Polymer Degradation and Stability, 96 (2011) 1054-1063.
- [118] Shi, X.N., Wang, W.B. ve Wang, A.Q., Effect of surfactant on porosity and swelling behaviors of guar gum-g-poly (sodium acrylate-co-styrene)/attapulgit superabsorbent hydrogels, Colloids and Surfaces B, 88 (2011) 279-286.
- [119] Liu, J.H. ve Wang, A.Q., Study on superabsorbent composites. XXI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of chitosan-g-poly(acrylic acid) /organo-rectorite nanocomposite superabsorbents, Journal of Applied Polymer Science, 110 (2008) 678-686.
- [120] Wang, W.B., Wang, J., Kang, Y.R. ve Wang, A.Q., Synthesis, swelling and responsive properties of a new composite hydrogel based on hydroxyethyl cellulose and medicinal stone, Composites Part B, 42 (2011) 809-818.
- [121] Zhai, N.H., Wang, W.B. ve Wang, A.Q., Synthesis and swelling characteristics of a pH-responsive guar gum-g-poly(sodium acrylate)/medicinal stone superabsorbent composite, Polymer Composite, 32 (2011) 210-218.
- [122] Wang, J.L., Wang, W.B., Zheng, Y.A. ve Wang, A.Q., Effects of modified vermiculite on the synthesis and swelling behaviors of hydroxyethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) /vermiculite superabsorbent nanocomposites, Journal of Polymer Research, 18, (2011) 401-408.
- [123] Wang, W.B., Kang, Y.R. ve Wang, A.Q., Synthesis, characterization and swelling properties of guar gum-g-poly (sodium acrylate-co-styrene)/muscovite superabsorbent composites, Science and Technology of Advanced Materials, 11,2 (2010).
- [124] Wan, T., Zhou, Z.L., Huang, R.Q., Zou, C.Z., Xu, M., Cheng, W.Z. ve Li, R.X., Synthesis and swelling properties of microcrystal muscovite composite superabsorbent, Applied Clay Science, 101 (2014) 199-204.
- [125] Wang, Y.Z., Wang, W.B., Shi, X.N. ve Wang, A.Q., A superabsorbent nanocomposite based on sodium alginate and illite/smectite mixed-layer clay, Journal of Applied Polymer Science, 130 (2013) 161-167.

- [126] Aghjeh, M.R., Nazari, M., Khonakdar, H.A., Jafari, S.H., Wagenknecht, U. ve Heinrich, G., In depth analysis of micro-mechanism of mechanical property alternations in PLA/ EVA/clay nanocomposites: a combined theoretical and experimental approach, Materials & Design, 88 (2015) 1277-1289.
- [127] Singh, P., Ghosh, A.K. ve Torsional, tensile and structural properties of acrylonitrile-butadiene- styrene clay nanocomposites, Materials & Design, 55 (2014) 137-145.
- [128] Suin, S., Maiti, S., Shrivastava, N.K. ve Khatua, B.B., Mechanically improved and optically transparent polycarbonate/clay nanocomposites using phosphonium modified organoclay, Materials & Design, 54 (2014) 553-563.
- [129] Chen, Y.K. ve Xu, C.H., Specific nonlinear visco elasticity behaviors of natural rubber and zinc dimethacrylate composites due to multi-crosslinking bond interaction by using rubber process analyzer 2000, Polymer Composites, 32 (2011) 1593-1600.
- [130] Chen, Y.K. ve Xu, C.H., Crosslink network evolution of nature rubber/zinc dimethacrylate composite during peroxide vulcanization, Polymer Composites, 32 (2011) 1505-1514.
- [131] Huang, C.D., Wei, T.Y., Li, H.J. ve Tong, Z.F., Preparation and characterization of exfoliated gluconic acid montmorillonite, Journal Chemical Engineering, 23 (2009) 160-165.
- [132] Zhang, H.B., Tong, Z.F., Wei, T.Y. ve Tang, Y.K., Sorption characteristics of Pb (II) on alkaline Ca-bentonite, Applied Clay Science, 65-66 (2012) 21-23.
- [133] Fu, L.H., Cao, T-h., Lei, Z-W., Chen, H., Shi, Yi-G. ve Xu, C., Superabsorbent nanocomposite based on methyl acrylic acid-modified bentonite and sodium polyacrylate: Fabrication, structure and water uptake, Materials and Design, 94 (2016) 322-329.
- [134] Sarika, S. ve Gupta, B.D., Fabrication and characterization of a highly sensitivesurface plasmon resonance based fiber optic pH sensor utilizing high indexlayer and smart hydrogel, Sensors and Actuators B: Chemical, 173, 12 (2012) 268-273.
- [135] Schyrr, B., Pasche, S. ve Scolan, E., Development of a polymer optical fiber pH sensor for on-body monitoring application, Sensors and Actuators B: Chemical, 194, 4 (2014) 238-248.
- [136] Jeon, D., Yoo, W.J. ve Seo, J.K., Fiber-optic pH sensor based on sol-gel film immobilized with neutral red, Optical Review, 20, 2 (2013) 209-213.
- [137] Li, W., Cheng, H. ve Xia, M., An experimental study of pH optical sensor using a section of no-core fiber, Sensors and Actuators A: Physical, 199, 9 (2013) 260-264.
- [138] Christophe, C., Guo, T. ve Albert, J., Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: improving the limit of detection, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 407, 14 (2015) 3883-3897.

- [139] Pathak, A., Singh, V.K. ve Pathak, A., A wide range and highly sensitive optical fiber pH sensor using polyacrylamide hydrogel, Optical Fiber Technology, 39 (2017) 43-48.
- [140] Aldaba, A.L., González-Vila, Á. ve Debligny, M., Polyaniline-coated tilted fiber Bragg gratings for pH sensing, Sensors and Actuators B, 254 (2018) 1087-1093.
- [141] Gu, B., Yin, M. ve Zhang, A.P., Biocompatible fiber-optic pH sensor based on optical fiber modal interferometer self-assembled with sodiumalginate /polyethylenimine coating, IEEE Sensors Journal, 12, 5 (2012) 1477-1482.
- [142] Santos, D.F., Guerreiro, A. ve Baptista, J.M., SPR optimization using metamaterialsin a D-type PCF refractive index sensor, Optical Fiber Technology, 33 (2017) 83-88.
- [143] Wang, J., Li, J. Pei, L. ve ark., High sensitivity D-shaped hole fiber temperature sensor based on surface plasmon resonance with liquid filling, Photonics Research, 5, 2 (2017) 103-107.
- [144] Mishra, S.K. ve Zou, B., Wide-Range pH sensor based on a smart-hydrogel-coated long-period fiber grating, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 23, 2 (2016) 284-288.
- [145] Hu, T., Zhao, Y. ve Song, A.N., Fiber optic SPR sensor for refractive index and temperature measurement based on MMF-FBG-MMF structure, Sensors and Actuators B, 237 (2016) 521-525.
- [146] Hu, P., Dong, X. ve Wong, W.C., Photonic crystal fiber interferometric pH sensor based on polyvinyl alcohol/polyacrylic acid hydrogel coating, Applied Optics, 54, 10 (2015) 2647-2652.
- [147] Qian, Y., Zhao, Y. ve Wu, Q., Review of salinity measurement technology based on optical fiber sensor, Sens. Actuators, B 260 (2018) 86-105.
- [148] Zhao, Y., Deng, Z.Q. ve Wang, Q., Fiber optic SPR sensor for liquid concentration measurement, Sensors and Actuators B, 192 (2014) 229-233.
- [149] J.S. Velazquez-Gonzalez, D. Monzon-Hernandez, F. Martinez-Pinon, et al., Surface plasmon resonance-based optical fiber embedded in PDMS for temperature sensing, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 23, 2 (2017) 1-6.
- [150] Morenohernández, C., Monzónhernández, D., Lópezfigueroa, E.O. ve ark., Optical fiber temperature sensor based on a microcavity with polymer overlay, Optics Express, 24, 5 (2016) 5654-5661.
- [151] Yuan, Y.Q., Ding, L.Y. ve Guo,Z.Q., Numerical investigation for SPR-based opticalfiber sensor, Sensors and Actuators B, B 157, 1 (2011) 240-245.
- [152] Shah, K., Sharma, N.K. ve Sajal, V., SPR based fiber optic sensor with bi layers of indium tin oxide and platinum: a theoretical evaluation, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 135 (2017) 50-56.



- [153] Velázquez-González, J.S, Monzón-Hernández, D. ve Moreno-Hernández, D. Simultaneous measurement of refractive index and temperature using a SPR-based fiber optic sensor, Sensors and Actuators B, 242 (2016) 912-920.
- [154] Yılmaz, S.S., Kul, D., Erdöl, M., Özdemir, M. ve Abbasoğlu, R., Synthesis of a Novel Crosslinked Superabsorbent Copolymer with Diazacyclooctadecane Crown Ether and its Sorption Capability, European Polymer Journal, 43 (2007) 1923-1932.
- [155] Erdöl, M., Crown Eterli Çapraz Bağlı Süperabsorplayıcı Bir Polimerin Eldesi ve Analitik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1999.
- [156] Yılmaz, S.S., Yildirim, N., Misir, M., Misirlioglu, Y. ve Celik,E., Synthesis, Characterization of a New Polyacrylic Acid Superabsorbent, Some Heavy Metal Ion Sorption, the Adsorption Isotherms, and Quantum Chemical Investigation, Materials, 13, 19 (2020).
- [157] Savaşkan, S., Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 1994.
- [158] Çelik, E., Yeni Polakrilik Asit Bazlı Süper Emici Polimer Sentezi ve Analitik Özelliklerin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2011.
- [159] Kono, H. ve Fujita, S., Biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cellulose by esterification crosslinking with 1, 2, 3, 4-butane tetracarboxylic dianhydride, Carbohydrate Polymers, 87, 4 (2012) 2582-2588.
- [160] Ding R. ve Gong, K., Super-absorbent resin preparation utilizing spent mushroom substrates, Journal of Applied Polymer Science, 130, 2 (2013) 1098-1103.
- [161] Wang, D., Song, Z.-Q. ve Shang, S.-B., Characterization and biodegradability of amphoteric superabsorbent polymers, Journal of Applied Polymer Science, 107,6 (2008) 4116-4120.
- [162] Gugliemelli, L.A., Weaver, M.O. ve Russell, C.R., Salt-resistant thickeners comprising base-saponified starch-polyacrylonitrile graft copolymers, U.S., Patent 3, 425, 971 (1969) 2-4.
- [163] Kabir, K., Mirzadeh, H., Zohuriaan-Mehr, M. J. ve Daliri, M., Chitosan-modified nanoclay-poly(AMPS) nanocomposite hydrogels with improved gel strength, Polymer International, 58, 11 (2009) 1252-1259.
- [164] Shen, D., Wang, T., Chen, Y., Wang, M. ve Jiang, G., Effect of internal curing with super absorbent polymers on the relative humidity of early-age concrete, Construction and Building Materials, 99 (2015) 246-253.
- [165] Zhang, J., Wang, L. ve Wang, A., Preparation and swelling behavior of fast-swelling superabsorbent hydrogels based on starch-g-poly(acrylic acid-co-sodium acrylate), Macromolecular Materials and Engineering, 291, 6 (2006) 612-620.

- [166] Changchaivong, S. ve Khaodhiar, S., Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite, Applied Clay Science, 43, 3 (2009) 317-321.
- [167] Mahdavinia, G. R., Pourjavadi, A. ve Zohuriaan-Mehr, M. J., A convenient one-step preparation of chitosan-poly(sodium acrylate-co-acrylamide) hydrogel hybrids with super-swelling properties, Journal of Applied Polymer Science, 99, 4 (2006) 1615-1619.
- [168] Zhou, Y., Fu, S., Zhang, L. ve Zhan, H., Superabsorbent nanocomposite hydrogels made of carboxylated cellulose nanofibrils and CMC-g-p(AA-co-AM), Carbohydrate Polymers, 97,2 (2013) 429-435.
- [169] Essawy, H. A., Ghazy, M.B.M., El-Hai, F. A. ve Mohamed, M. F., Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients, International Journal of Biological Macromolecules, 89, (2016) 144-151.
- [170] Fekete, T., Borsa, J., Takacs, E. ve Wojnarovits, L., Synthesis of cellulose-based superabsorbent hydrogels by high-energy irradiation in the presence of crosslinking agent, Radiation Physics and Chemistry, 118( 2014) 114-119.
- [171] Montesano, F.F., Parente, A., Santamaria, P., Sannino, A. ve Serio, F., Biodegradable superabsorbent hydrogel increases water retention properties of growing media and plant growth, Agriculture and Agricultural Science Procedia, 4 (2015) 451- 458.
- [172] Mohammadi-Khoo, S., Moghadam, P.N., Fareghi, A.R. ve Movagharneshad, N., Synthesis of a cellulose-based hydrogel network: characterization and study of urea fertilizer slow release, Journal of Applied Polymer Science, 133, 5 (2016).
- [173] Bakass, M., Bellat, J. P., Mokhlisse, A. ve Bertrand, G., The adsorption of water vapor on super absorbent product at low temperatures and low mass, Journal of Applied Polymer Science, 100, 2 (2006)1450-1456.
- [174] Flory P., Principles of Polymer Chemistry. Yayın No.1, Cornell University Press, New York, 1953.
- [175] Zou, X., Super Absorbents, Chemical Industry Press, Beijing, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 7 (2017) 69-75.
- [176] Guo, M. ve Liu, M., Preparation and properties of a slow-release membrane-encapsulated urea fertilizer with superabsorbent and moisture preservation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (2005) 4206-4211.
- [177] Zhang J., Liu R., wang, A. ve Li A., Preparation, swelling behaviors, and slow-release properties of a poly(acrylic acid-co-acrylamide)/ sodium humate superabsorbent composite, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 1 (2006) 48-53.

- [178] Gosavi U., Deopurkar R. ve Ghole V., Microbial degradation of superabsorbent HSPAN Gel by an indigenously isolated bacterial culture, Macromolecules, 32 (1999) 4264-4271.
- [179] Chen Z., Liu, M. ve Ma S., Synthesis and modification of saltresistant superabsorbent polymers, Reactive and Functional Polymers, 62 (2005) 85-92.
- [180] Murthy P., Mohan Y., Sreeramulu J. ve Raju K., Semi-IPNs of starch and poly (acrylamide-co-sodium methacrylate): preparation, swelling and diffusion characteristics evaluation, Reactive and Functional Polymers, 66 (2006) 1482-1493.
- [181] Mohan Y., Murthy P. ve Raju K., Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide- sodium methacrylate superabsorbent copolymers, Reactive and Functional Polymers, 63 (2005) 11-26.
- [182] Lee W. ve Huang Y., Swelling and antibacterial properties for the superabsorbent hydrogels containing silver nanoparticles, Journal of Applied Polymer Science, 106 (2007) 1992-1995
- [183] Adebawale, K.O., Unuabonah, I.E. ve Olu-Owolabi, B.I., Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin, Applied Clay Science, 29 (2005) 145-148.
- [184] Xu K., Wang J. ve Xiang S., Polyampholytes superabsorbent nanocomposites with excellent gel strength, Composites Science and Technology, 67 (2007) 3480-3486.
- [185] Baghel, A., Boopathi, M., Singh, B., Pandey, P., Mahato, T. H., Gutch, P. K. ve Sekhar, K., Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper, Biosensors & Bioelectronics, 22, 12 (2007) 3326-3334.
- [186] Karadag˘ E. ve Saraydin D., Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/ maleic acid hydrogels, European Polymer Journal, 38 (2002) 2133-2141.
- [187] Tang, Q. W., Sun, X. M., Li, Q. H., Wu, J. ve Lin, H., Journal of Materials Science & Technology, 10, 2009.
- [188] Pourjavadi, A., Ghasemzadeh, H. ve Soleyman, R., Synthesis, characterization, and swelling behavior of alginate-g-poly(- sodium acrylate)/kaolin superabsorbent hydrogel composites, Journal of Applied Polymer Science, 105 (2007) 2631-2639.
- [189] Li, A., Zhao, Y. ve Wang, A., Study on superabsorbent composite XII Effect of ion-exchanged attapulgite on water absorbency of poly(acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composites, Journal of Applied Polymer Science, 105 (2007) 3476-3482.
- [190] Dahman, Y., Puskas, J. E., Margaritis, A., Merali, Z. ve Cunningham, M., Novel thymine-functionalized polystyrenes for applications in biotechnology, polymer synthesis and characterization, Macromolecules, 36 (2003) 2198-2205.

- [191] Singh, R. P., Karmakar, G. P., Rath, S. K., Pandey, S. R., Tripathy, T. ve Panda, J. Biodegradable drag reducing agents and flocculants based on polysaccharides: materials and applications, Polymer Engineering & Science, 40 (2000) 46-60.
- [192] Teramoto, Y. ve Nishio, Y., Cellulose diacetate-graft-poly(lactic acid)s: synthesis of wide-ranging compositions and their thermal and mechanical properties, Polymer, 44 (2003) 2701-2709.
- [193] Kudel, V., In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, ikinci baskı, New York, 7 (1985) 783-806.
- [194] Po, R., Water-absorbent polymers- a patent survey, Journal of Macromolecular Science, Macromolecular Chemistry and Physics, 34 (1994) 607-661.
- [195] Bardajee, G. R., Pourjavadi, V., Sheikh, N. ve Amini-Fazl, M. S., Grafting of acrylamide onto kappa-carrageenan via g-irradiation: optimization and swelling behavior, Radiation Physics and Chemistry, 77 (2008) 131-137.
- [196] Sugahara, Y. ve Takahisa O., Synthesis of starch-graft-polyacrylonitrile hydrolyzate and its characterization, Journal of Applied Polymer Science, 82 (2001) 1437-1443.
- [197] G. M. Patel, C. P. Patel, H. C. Trivedi: Ceric-induced grafting of methyl acrylate into sodium salt of partially carboxymethylated sodium alginate, European Polymer Journal, 35 (1999) 201- 208.
- [198] Schiller, M. ve Suen, T. J., Ionic derivatives of polyacrylamide, Industrial & Engineering Chemistry, 48 (1956) 2138-2144.
- [199] Yang, S., Fu, Y., Jeong, S. H. ve Park, K., Application of poly(- acrylic acid) superporous hydrogel microparticles as a super-disintegrant in fast-disintegrating tablets, Journal of Pharmacy and Pharmacology, 56 (2004) 429-436.
- [200] Kaya, S. ve Tekin, A. R., The effect of salep content on the rheological characteristics of a typical ice-cream mix, Journal of Food Engineering, 47 (200) 59-62.
- [201] Hansen, B.Ø., Kwan, P., Benjamin, M.M., Li, C.-W. ve Korshin, G.V., Use of iron oxide-coated sand to remove strontium from simulated Hanford tank wastes, Environment Science and Technology, 35 (2001) 4905-4909.
- [202] Hozumi, T., Yoshida, M., Ishida, Y., Mimoto, H., Sawa, J., Doi, K. ve Kazumi, T., Long-term effects of dietary fiber supplementation on serum glucose and lipoprotein levels in diabetic rats fed a high cholesterol diet, Endocrine Journal, 42 (1995) 187-192.
- [203] Vuksan, V. Jenkins, D. J., Spadafora, P., Sievenpiper, J. L., Owen, R. ve Vidgen, E., Konjac-mannan (glucosmannan) improves glycemia and other associated risk factors for coronary heart disease in type 2 diabetes, Diabetes Care, 22 (1999) 913-919.

- [204] Reffo, G.C., Ghirardi, P. E. ve Forattani, C., Double-blind evaluation of glucomannan versus placebo in postinfarcted patients after cardiac rehabilitation, Current Therapeutic Research, 47(1990) 753-758.
- [205] Krata, A., Pyrzynska, K. ve Bulska, E., Use of solid-phase extraction to eliminate interferences in the determination of mercury by flow-injection CV AAS, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 377.
- [206] Segade, S.R. ve Tyson, J.F., Determination of methylmercury and inorganic mercury in water samples by slurry sampling cold vapor atomic absorption spectrometry in a flow injection system after preconcentration on silica C18 modified, Talanta, 71,4 (2007) 1696-1702.
- [207] Wang, J. ve Hansen, E.H., Coupling sequential injection on-line preconcentration by means of a renewable microcolumn with ion-exchange beads with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry: Comparing the performance of eluting the loaded beads with transporting them directly into the graphite tube, as demonstrated for the determination of nickel in environmental and biological samples, Analytica Chimica Acta, 435, 2 (2001) 331.
- [208] Pourreza, N. ve Elhami, Sh., Simultaneous solid phase extraction of Au (III) and Pd (II) as chloride complexes on naphthalene-methyltrioctyl ammonium chloride adsorbent, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 51,5 (2006) 260-266.
- [209] Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W. ve Tuntulani, T., Chemically modified silica gel with amino thio amido anthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II), Talanta 71, 3 (2007) 1075-1082.
- [210] Komjarova, I. ve Blust, R., Comparison of Liquid-Liquid Extraction, Solid-phase Extraction and Co-precipitation Preconcentration Methods for the Determination of Cadmium, Copper, Nickel, Lead and Zinc in Seawater, Analytica Chimica Acta, 576, 2 (2006) 221-8.
- [211] Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Soylak, M., Elci, L., Sentürk, H.B. ve Tüfekci, M., Solid-phase extraction of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), Journal of Hazardous Material, 146 (2007) 347-355.
- [212] Xie, F., Lin, X., Wu, X. ve Xie, Z., Solid Phase Extraction of Lead(II), Copper(II), Cadmium(II) and Nickel(II) Using Gallic Acid-Modified Silica Gel Prior to Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Talanta 74, 4 (2008) 836-843.
- [213] Daniel, S., Babu, P.E.J. ve Rao, T.P., Preconcentrative separation of palladium(II) using palladium(II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models, Talanta, 65, 2 (2005) 441-452.

- [214] Vigneau, O., Pinel, C. ve Lemaire, M., Ionic imprinted resins based on EDTA and DTPA derivatives for lanthanides(III) separation, Analytica Chimica Acta, 435 (2001) 75–82.
- [215] Dakova, I., Karadjova, I., Ivanov, I., Georgieva, V., Evtimova, B. ve Georgiev, G., Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads, Analytica Chimica Acta, 584, 1 (2007) 196-203 .
- [216] Su, H., Li, J. ve Tan, T., Adsorption mechanism for imprinted ion ( $\text{Ni}^{2+}$ ) of the surface molecular imprinting adsorbent (SMIA), Biochemical Engineering Journal, 39, 3 (2008) 503-509.
- [217] Chang, X., Jiang, N., Zheng, H., He, Q., Hu, Z., Zhai, Y. ve Cui, Y., Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique, Talanta, 71, 1 (2007) 38-43.
- [218] Fang, G.-Z., Tan, J. ve Yan, X.-P., An Ion-Imprinted Functionalized Silica Gel Sorbent Prepared by a Surface Imprinting Technique Combined with a Sol–Gel Process for Selective Solid-Phase Extraction of Cadmium(II), Analytical Chemistry, 77 (2005) 1734.
- [219] Snoeck, D., Van Tittelboom, K., Steuperaert, S., Dubruel, P. ve De Belie, N., Self-healing cementitious materials by the combination of microfibres and superabsorbent polymers, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 25,1 (2014) 13-24.
- [220] Jensen, O. M. ve Hansen, P. F. Water-entrained cement-based materials I. Principles and theoretical background, Cement and Concrete Research, 31 (2001) 647-654.
- [221] Jensen, O. M. ve Hansen, P. F., Water-entrained cement-based materials II. Experimental observations, Cement and Concrete Research, 32 (2002). 973-978
- [222] Mechtcherine ve ark., Effect of Internal Curing by Using Superabsorbent Polymers (SAP) on Autogenous Shrinkage and Other Properties of a High-performance Fine-grained Concrete: Results of a RILEM Round-robin Test, TC 225-SAP, Materials and Structures, 47 (2014) 541-562.
- [223] Snoeck, D., Jensen, O. M. ve De Belie, N., The influence of superabsorbent polymers on the autogenous shrinkage properties of cement pastes with supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Research, 74 (2015) 59-67.
- [224] Brüdern, A. E., Mechtcherine, V., O.M. Jensen, M.T. Hasholt ve S. Laustsen International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete, RILEM Publications S.A.R.L., 11-22, 2010.
- [225] Bentz, D.P. ve Jensen, O.M., Mitigation strategies for autogenous shrinkage cracking, Cement and Concrete Composites, 26 (2004) 677-685.
- [226] Powers, T. C. ve Brownyard, T. L., Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, Portland Cement Association, Research Laboratories, 22, 1948.

- [227] Snoeck, D. ve ark., The effects of superabsorbent polymers on the microstructure of cementitious materials studied by means of sorption experiments, Cement and Concrete Composites, 77 (2015) 26-35.
- [228] Snoeck, D., Schaubroeck, D., Dubrueel, P. ve De Belie, N., Effect of high amounts of superabsorbent polymers and additional water on the workability, microstructure and strength of mortars with a water-to-cement ratio of 0.50, Construction and Building Materials, 72 (2014) 148-157.
- [229] Mönnig, S., Water saturated super-absorbent polymers used in high strength concrete, Otto-Graf-Journal, 16 (2005) 193-202.
- [230] Trtik, P. ve ark., International RILEM Conference on Material Science, ed. W. Brameshuber, RILEM Publications S.A.R.L., 175-185
- [231] Wyrzykowski, M., Lura, P., Pesavento, F. ve Gawin, D., Modeling of internal curing in maturing mortar, Cement and Concrete Research, 41 (2011) 1349-1356.
- [232] Schröfl, C., Mechtcherine, V., Vontobel, P., Hovind, J. ve Lehmann, E. Sorption kinetics of superabsorbent polymers (SAPs) in fresh Portland cement-based pastes visualized and quantified by neutron radiography and correlated to the progress of cement hydration, Cement and Concrete Research, 75 (2015) 1–13.
- [233] Sousa, M.D. and Barbosa, C.M., Molecularly imprinted polymers for controlling drug release. Part 1: Synthesis and characterization, Quimica Nova, 32, 6 (2009) 1609-1619.
- [234] Mudd, S., A hypothetical mechanism of antibody formation, Journal of Immunology, 23, 6 (1932) 423-427.
- [235] Haurowitz, F. ve Breinl, F., A quantitative investigation into the distribution of an arsenical antigen in an organism, Hoppe-Seylers Zeitschrift Fur Physiologische Chemie, 205 (1932) 259-270.
- [236] Pauling, L. ve Campbell, D.H., The manufacture of antibodies in vitro, Journal of Experimental Medicine, 76 (1942) 211-220.
- [237] Grassi, V., Polímeros molecularmente impressos (MIPs) como extratores em fase sólida em sistemas de análises em fluxo., in Centro de energia nuclear na agricultura., Universidade de São Paulo, 2008.
- [238] Dickey, F. H., The preparation of specific adsorbents, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 35, 5 (1949) 227-229.
- [239] Takagishi, T. ve Klotz, I.M., Macromolecule-small molecule interactions ; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages, Biopolymers, 11,2(1972)483-491.
- [240] Juang R-S. ve Wang Yi-C., Use of complexing agents for effective ion-exchange separation of Co(II)/Ni(II) from aqueous solutions, Water Research, 37, 4 (2003) 845-5.

- [241] Whitcombe, M.J., Rodriguez, M.E., Villar, P. ve Vulfson, E.N., A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting - synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol, Journal of the American Chemical Society, 117, 27 (1995) 7105-7111.
- [242] Sellergren, B., Imprinted polymers with memory for small molecules, proteins, or crystals, Angewandte Chemie-International Edition, 39, 6 (2000) 1031.
- [243] Sellergren, B., Molecularly Imprinted Polymers: Man-Made Mimics of Antibodies and their Application in Analytical Chemistry, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 23 (2000).
- [244] Freitas, A. ve Dias, R.C.S., Síntese Caracterização de Partículas de Polímeros Impressos Molecularmente (MIPs) para Aplicações Biomédicas, in II Encontro de Jovens Investigadores, Bragança, Portugal, 2014.
- [245] Kalyakina OP., Kononova, ON., Kachin, SV. ve Kholmogorov, AG, Sorption Preconcentration and Determination of Nickel in Wastes of Heat Power Industry by Diffuse Reflection Spectroscopy, Bulletin of the Korean Chemical Society, 24 (2003) 173-177
- [246] Lanza, F. ve Sellergren, B., Molecularly imprinted extraction materials for highly selective sample cleanup and analyte enrichment., In Advances in Chromatography, G.E. Brown PR, Editor, Marcel Dekker, 137-173, 2001.
- [247] Andersson, L.I. ve Schweitz, L., Solid-phase extraction on molecularly imprinted polymers., in Bioanalytical Separations, W. I, Editor, 45-71, 2003.
- [248] B, S., Enantiomer separations using designed imprinted chiral phases in Chiral Separation Techniques: A Practical Approach, S. G, Editor., Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 153-184, 2001.
- [249] Haupt, K. ve Mosbach, K., Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors, Chemical Reviews, 100, 7 (2000) 2495-2504.
- [250] Ye, L. ve Mosbach, K., Polymers recognizing biomolecules based on a combination of molecular imprinting and proximity scintillation: A new sensor concept, Journal of the American Chemical Society, 123, 12 (2001) 2901-2902.
- [251] Cormack, P.A.G. ve Elorza, A.Z., Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 804, 1 (2004) 173-182.
- [252] Haupt, K., Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry, Analyst, 126, 6 (2001) 747-756.
- [253] Haginaka, J., Tabo, H. ve Kagawa, C., Uniformly sized molecularly imprinted polymers for d-chlorpheniramine: Influence of a porogen on their morphology and enantioselectivity, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 46, 8 (2008) 877-881.



- [254] He, J.F., Zhu, Q.H. ve Deng, Q.Y., Investigation of imprinting parameters and their recognition nature for quinine-molecularly imprinted polymers, Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 67, 5 (2007) 1297-1305.
- [255] He, Y., Yang, T., Mo, H., Chen, T., Feng, J. ve Zhang, W. Low-cost potentiometric sensor based on a molecularly imprinted polymer for the rapid determination of matrine in herbal medicines, Instrumentation Science & Technology, 47 (2019) 581-596.
- [256] Martell A.E. ve Hancock RD., Metal Complexes in Aqueous Solutions, Plenum Press, New York, 151-191.
- [257] Yan, M., Molecularly Imprinted Materials, Science and Technology, CRC Press, 2004.
- [258] Lisichkin, G.V. and Krutyakov, Y.A., Molecularly imprinted materials: Synthesis, properties, applications, Uspekhi Khimii, 75, 10 (2006) 998-1017.
- [259] Chatzopoulos, D., Moravidis, E., Markou, P. ve Makris, V., Yttrium- 90 radiation synovectomy in knee osteoarthritis: a prospective assessment at 6 and 12 months, Nucl. Med. Commun., 30 (2009) 472.
- [260] Scaccia S., Determination of traces of Ni, Co and Fe in  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  melts by flame atomic absorption spectrometry, Talanta, 49 (1999) 467-472.
- [261] Chen H, Jin J, Wang Y, Flow injection on-line coprecipitation preconcentration system using copper(II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples, Anal ChimActa, 353 (1997) 181-188.
- [262] Ferreira, SLC., Santos, WNL.ve Santos, K.M.D, Field sampling system for determination of cadmium and nickel in fresh water by flame atomic absorption spectrometry, Anal ChimActa, 445 (2001)145-151.
- [263] Scaccia S., Determination of traces of Ni in  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  melts by graphite furnace atomic absorption spectrometry, Talanta, 66 (2005) 805-808.
- [264] M. Yazdani-Pedram, J. Retuert, R. Quijada: Hydrogels based on modified chitosan, Synthesis and swelling behavior of poly(acrylic acid) grafted chitosan, Macromolecular Chemistry and Physics, 201 (2000) 923-930.
- [265] Batista BL., Rodrigues JL., Nunes JA., Tormen L., Curtius AJ. ve Jr FB., Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature: Comparison with ETAAS, Talanta, 76 (2008) 575-579.
- [266] Şahan, Y., Basoglu, F., Gücer, S., ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey, Food Chemistry, 105 (2007) 395-399.

- [267] Ivanov VM. ve Kochelayeva GA., Pyrocatechol violet in spectrophotometric and new optical methods, Usp Khim, 75 (2006) 283-296
- [268] Hosseini, MS., Raissi, H. ve Madarshahian, S., Synthesis and application of a new chelating resin functionalized with 2, 3-dihydroxy benzoic acid for Fe(III) determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry, Reactive and Functional Polymers, 66 (2006) 1539-1545.
- [269] Rezaei B., Meghdadi S. ve Majidi N., Preconcentration of thallium(III) with 2, 6-bis (Nphenyl carbamoyl) pyridine on microcrystalline on microcrystalline naphthalene prior to its trace determination in human serum spectrophotometrically, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 67, 1 (2007) 92-7.
- [270] Uluozlu, OD., Tuzen, M., Mendil, D. ve Soylak, M., Coprecipitation of trace elements with  $\text{Ni}^{2+}$ /2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and their determination by flame atomic absorption spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 1, 3 (2010) 1032-1037.
- [271] Park, YJ. ve Fray, DJ., Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction, Journal of Hazardous Materials, 163 (2009) 259-265
- [272] Lebrun, L., Vallee, F., Alexandre, B. ve Nguyen, Q.T., NguyePreparation of chelating membranes to remove metal cations from aqueous solutions, Desalination, 207, 1-3 (2007) 9-23.
- [273] Divrikli, U., Kartal, AA., Soylak, M. ve Elci, L., Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions in environmental samples by membrane filtration prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, 145 (2007) 459-464.
- [274] Liu, Y., Chang, X. ve Wang, S., Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd (II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns, Anal Chim Acta, 519 (2004) 173-179.
- [275] Amais, RS. ve Tarley, CRT., Experimental design approach in the diethyldithiocarbamate nickel chelate preconcentration using cloud point method and determination by GFAAS, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 53 (2008) 130-140.
- [276] Cui, Y., Chang, X., Zhu, X., Luo, H., Hu, Zh., Zou, X. ve He, Q., Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICPOES, Microchemical Journal, 87 (2007) 20-26.
- [277] Ferreira, SLC., Dos Santos, WNL.ve Lemos, VA., On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta, 445 (2001) 145-15.

- [278] Hejazi, L., Mohammadi, DE., Yamini, Y. ve Brereton, RG., Solidphase extraction and simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression, Talanta, 62 (2004) 183-189.
- [279] Duran, A., Tuzen, M. ve Soylak, M., Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 169 (2009) 466-471.
- [280] Martin-Esteban, A., Molecularly imprinted polymers: new molecular recognition materials for selective solid-phase extraction of organic compounds, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 370 (2001) 795-802.
- [281] Nan, Z., Bin, H., Cadmium (II) imprinted 3- mercaptopropyltrimethoxysilane coated stir bar for selective extraction of trace cadmium from environmental water samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection. Analytica Chimica Acta, 54 (2012) 723.
- [282] Sadeghi, S. ve Mofrad, AA., Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions, Reactive and Functional Polymers, 67 (2007) 966-976.
- [283] Birlik, E., Ersöz, A., Denizli, A. ve Say, R., Preconcentration of copper using double imprinted polymer via solid phase extraction, Analytica Chimica Acta, 565 (2006) 145-151.
- [284] Ng, SM. ve Narayanaswamy, R., Demonstration of a simple, economical and practical technique utilising an imprinted polymer for metal ion sensing, Microchimica Acta, 169 (2009) 303-311.
- [285] Ashkenani, H. ve Taher, M.A., Determination of cadmium(II) using carbon paste electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer, Microchimica Acta, 178 (2012) 1-2.
- [286] Otero-Romani, J., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, P. ve Martin-Esteban, A., Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, Analytica Chimica Acta, 630, 1 (2008).
- [287] Saylan, Y., Yilmaz, F., Özgür, E., Derazshamshir, A., Yavuz, H. ve Denizli, A. Molecular imprinting of macromolecules for sensor applications, Sensors, 19 (2017) 1279.
- [288] Boomhower, A.E., 1982. Yüksek lisans tezi, University of Delaware.
- [289] Saylan, Y. ve Denizli, A., Molecularly imprinted polymer-based microfluidic systems for point-of-care Applications, Micromachines, 10, 11 (2019) 766.
- [290] Shamsipur, M., Fasihi, J., Khanchi, A., Hassani, R., Alizadeh, K. ve Shamsipur, H., A stoichiometric imprinted chelating resin for selective recognition of copper(II) ions in aqueous media, Analytica Chimica Acta, 599 (2007) 294.

- [291] Nan, Z., Bin, H. ve Chaozhang, H., A new ion-imprinted silica gel sorbent for on-line selective solid-phase extraction of dysprosium(III) with detection by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Analytica Chimica Acta, 597, 12 (2007).
- [292] Yunhui, Z., Yongwen, L., Xijun, C., Senbin, C. ve Xinping, H., Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer, Analytica Chimica Acta, 593 (2007) 123.
- [293] Metilda, P., Gladis, J. M. venkateswaran, G. ve Rao, T. P., Investigation of the role of chelating ligand in the synthesis of ion-imprinted polymeric resins on the selective enrichment of uranium(VI), Analytica Chimica Acta, 587 (2007) 263.
- [294] Southard, G. E., Van Houten, K. A., Ott, Jr. E. W. ve Murray, G. M., Luminescent sensing of organophosphates using europium(III) containing imprinted polymers prepared by RAFT polymerization, Analytica Chimica Acta, 581, 202 (2007).
- [295] Metilda, P., Prasad, K., Kala, R., Gladis, J. M., Rao, T. P. ve Naidu, G. R. K., Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples, Analytica Chimica Acta, 582, 147 (2007).
- [296] Uezu, K., Yoshida, M., Goto, M. ve Furusaki, S., Molecular recognition using surface template polymerization, Chemtechnology, 29 (1999) 12.
- [297] Wang, X., Pan, J.M., Guan, W., Dai, J.D., Zou, X.H., Yan, Y. S., Li, C.X. ve Hu, W., Selective removal of 3-chlorophenol from aqueous solution using surface molecularly imprinted microspheres, Journal of Chemical & Engineering Data, 56 (2011) 2793.
- [298] Gao, B.J., Fu, H.Y., Li, Y.B. ve Du, R.K., Preparation of surface molecularly imprinted polymeric microspheres and their recognition property for basic protein lysozyme, Journal of Chromatography B, 878, 1731 (2010).
- [299] Wei, X., Li, X. ve Husson, S. M., Surface molecular imprinting by atom transfer radical polymerization, Biomacromolecules, 6 (2005) 1113.
- [300] Li, X. ve Husson, S.M., Adsorption of dansylated amino acids on molecularly imprinted surfaces: A surface plasmon resonance study, Biosensors and Bioelectronics, 22 (2006) 336.
- [301] Kong, H., Gao, C., Yan, D., Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by in Situ Atom Transfer Radical Polymerization, Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 412.
- [302] Matyjaszewski, K., Patten, T. E. ve Xia, J., Controlled/living radical polymerization kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, Journal of the American Chemical Society, 119 (1997) 647.
- [303] Zhao, B. ve Brittain, W.J., Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules, Progress in Polymer Science, 5 (2000) 677.

- [304] Huang, X. Doneski, L. J. ve Wirth, M. J., Make ultrathin films using surface confined living radical polymerization, Chemtech, 19 (1998) 19.
- [305] Singh, D. K. ve Mishra, S., Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer, Journal of Hazardous Materials, 164,(2-3) (2009) 1547-1551.
- [306] Hoshino, Y., Arata, Y., Yonamine, Y., Lee, S.-H., Yamasaki, A., Tsuhara, R., Yano, K., Shea, K. J. ve Miura, Y., Preparation of nanogel-immobilized porous gel beads for affinity separation of proteins: fusion of nano and micro gel materials, Polymer Journal, 47, 2 (2015) 220-225.
- [307] He, C. Y., Liu, F., Li, K.A. ve Liu, H.W., Molecularly imprinted polymer film grafted from porous silica for selective recognition of testosterone, Analytical Letters, 39,2 (2006) 275-286.
- [308] Ouyang, D., Zhuo, Y., Liang, H., Zeng, Q., Hu, Y. ve He, Z., Research on the Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions by Porous Material Prepared with Silicate Tailings., Minerals, 9,5 (2019) 291.
- [309] Jin, X., Yu, C., Li, Y., Qi, Y., Yang, L. ve Zhao, G., Hu, H., Preparation of novel nano-adsorbent based on organic-inorganic hybrid and their adsorption for heavy metals and organic pollutants presented in water environment, Journal of Hazardous Materials, 186 (2011) 1672-1680.
- [310] Vindevoghel, P. ve Guyot, A., Suspended Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Methyl Acrylate, Polymer Reaction Engineering, 3 (1995) 23-42.
- [311] Reed, B.E. ve Matsumoto, M.R., Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using The Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions, Separation Science and Technology, 28 (1993) 2179.
- [312] Konishi, Y., Asai, S.S., Midoh, Y. ve Oku, M., Recovery of Zinc, Cadmium, and Lanthanum by Biopolymer Gel Particles of Alginic Acid, Separation Science and Technology, 28 (1993) 1691.
- [313] Reed, B.E. and Nonavinakere, S.K., Metal Adsorption by Activated Carbon: Effect of Complexing Ligands, Competing Adsorbates, Ionic Strength and Background Electrolyte, Separation Science and Technology, 27 (1992) 1985.
- [314] Çorapçıoğlu, M.O. ve Huang, C.P., The Surface Acidity and Characterization of Some Commercial Activated Carbons, Carbon, 25 (1987) 569.
- [315] Wulff, G. ve Sarhan, A., The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates, Angewandte Chemie-International Edition In English, 11, 4 (1972) 341.
- [316] Kloskowski, A., Pilarczyk, M., Przyjazny, A. ve Namiesnik, J., Progress in development of molecularly imprinted polymers as sorbents for sample preparation, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 39 (2009) 43-58.

- [317] <http://mipdatabase.com/>. 13.04.2022.
- [318] Wulff, G., Sarhan, A. ve Zabrocki, K., Enzyme-analog built polymers and their use for resolution of racamates, Tetrahedron Letters, 44 (1973) 4329-4332.
- [319] Garcia, R., Cabrita, M. ve Freitas,A.M., Application of molecularly imprinted polymers for the analysis of pesticide residues in food - A highly selective and innovative approach, American Journal of Analytical Chemistry, 2 (2011) 16-25.
- [320] Mitra, S. ve Brukh, R., Sample Preparation: A Analytical Perspective: Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, Analytical Chemistry,162, 2003.
- [321] Garcia, X. ve Pargament, D., Reusing Waste water to cope with water scarcity: Economic, social and environmental considerations for decisionmaking Resources, Conservation and Recycling, 101(2015) 154-166.
- [322] Amin, M.T., Alazba, A.A. ve Manzoor, U., A review on removal of pollutants from water / wastewater using different types of nanomaterials, Hindawi Journal of Chemistry, 24 (2014).
- [323] Barakat, M. a., New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabian Journal of Chemistry, 4,4 (2011) 361-377.
- [324] Wulff, G., Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers, Chemical Reviews, 102, 1 (2002) 1-27.
- [325] Musyoka, S.M., Ngila, J.C. ve Mamba, B.B., Remediation studies of trace metals in natural and treated water using surface modified biopolymer nanofibers, Physics and Chemistry of the Earth, 66 (2013) 45-50.
- [326] Ye, L. ve Mosbach, K., Polymers recognizing biomolecules based on a combination of molecular imprinting and proximity scintillation: A new sensor concept, Journal of the American Chemical Society, 123,12 (2001) 2901-2902.
- [327] Kadhivel, P., Machado, C., Freitas, A., Oliveira, T., Dias, R.C.S. ve Costa, M.R.P.F.N., Molecular imprinting in hydrogels using reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and continuous flow micro-reactor. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015.
- [328] Anuja Ashok Bhatt, M. K., Removal of Heavy Metals from Water (Cu and Pb) Using Household Waste as an Adsorbent, Journal of Bioremediation & Biodegradation, 1-6, 2015.
- [329] Welna, M., Szymczycha-madeja, A. ve Pohl, P., Quality of the Trace Element Analysis : Sample Preparation Steps, Wide Spectry of Quality Control, 1 (2011) 53-70.
- [330] Boeva, Z. A. ve Sergeyev, V.G., Polyaniline: Synthesis, properties, and application. Polymer Science Series C, 56, 1 (2014) 144-153.

- [331] Shirkhanloo, H., Mousavi, Z. ve Rouhollahi, A., Preconcentration and determination of heavy metals in water, sediment and biological samples, Journal of the Serbian Chemical Society, 76, 11 (2011) 1583-1595.
- [332] Othman, N., Abd-Kadir, A. ve Zayadi, N., Waste fish scale as cost effective adsorbent in removing zinc and ferum ion in wastewater. ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences, 11(3), (2016) 1584-1592.
- [333] Yungerman, I. ve Srebnik, S., Factors contributing to binding-site imperfections in imprinted polymers, Chemistry of Materials, 18 (2006) 657-663.
- [334] Lok, C. M. ve Son, R., Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis-a perspective, International Food Research Journal, 16 (2009) 127-140.
- [335] Ozcan, L., Sahin, M. ve Sahin, Y., Electrochemical Preparation of a Molecularly Imprinted Polypyrrole-modified Pencil Graphite Electrode for Determination of Ascorbic Acid, Sensors, 8, 9 (2008) 5792-5805.
- [336] Sadeghi S., Fathi F. ve Abbasifar J., Potentiometric sensing of Levamisol hydrochloride based on molecularly imprinted polymers, Sensors and Actuators B: Chemical, 122 (2007) 158-64.
- [337] Deore, B. ve Chen, Z. D., Potential-Induced Enantioselective Uptake of Amino Acid into Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole, Analytical Chemidtry, 72, 17 (2000) 3989.
- [338] Peng, H., Liang. C. D., Zhou, A. H., Zhang, Y. Y., Xie, Q. J., Yao, S. Z., Analytica Chimica Acta, 2000, 423, 221.
- [339] Kriz, D., Kempe, M., Mosbach, K., Introduction of molecularly imprinted polymers as recognition elements in conductometric chemical sensors, Sensors and Actuators B: Chemical, 33 (1996) 178-181.
- [340] Ferreira SLC, de Brito CF, Dantas AF, Araujo NMLD, Costa ACS, Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN., Talanta, 48 (1999) 1173– 1177.
- [341] Kriz, D. ve Mosbach, K., Competitive amperometric morphine sensor based on an agarose immobilised molecularly imprinted polymer, Analytica Chimica Acta, 300, (1-3) (1995) 71-75.
- [342] Shoji, R., Takeuchi, T., Suzuki, H. ve Kubo, I., Chemical Sensors B, 18, 7, 2002.
- [343] Kroger, S., Turner, A.P.F., Mosbach, K. ve Haupt, K., Imprinted polymer-based sensor system for herbicides using differential-pulse voltammetry on screen-printed electrodes, Analytical Chemistry, 1, 71 (17) (1999) 3698.
- [344] Blanco-Lopez, M. C., Lobo-Castanon, M. J., Miranda-Ordieres, A.J. ve Tunon-Blanco, P., Biosens Bioelectron, (2003) 18, 353.

- [345] Fu, Y., Finklea, H. O., Quartz Crystal Microbalance Sensor for Organic Vapor Detection Based on Molecularly Imprinted Polymers, Analytical Chemistry, 75, 20 (2003) 5387-5393.
- [346] Malitesta, C., Losito, I. ve Zambonin, P. G., Molecularly Imprinted Electrosynthesized Polymers: New Materials for Biomimetic Sensors, Analytical Chemistry, 71 (1999) 1366-1370.
- [347] Kugimiya, A. ve Takeuchi, T., Surface plasmon resonance sensor using molecularly imprinted polymer for detection of sialic acid, Biosensors and Bioelectronics, 16 (9-12) (2001) 1059-1062.
- [348] Pogorelova, S. P., Zayats, M., Bournko, T., Kharitonov, A.B., Lioubashevski, O., Katz, E. ve Willner, I., Analytical Chemistry, 75 (2003) 509.
- [349] Bray, L.A., Method of separating and purifying Yttrium-90 from Strontium-90, United States Patent 7517508 B2, 2009.
- [350] Deleporte, A., Flamen, P., Hendlisch, A.: State of the art: radiolabeled microspheres treatment for liver malignancies, Expert Opinion on Pharmacotherapy, 11(2010) 579.
- [351] Cianni, R., Urigo, C., Notarianni, E., Saltarelli, A., Salvatori, R., Pasqualini, V., Dornbusch, T. ve Cortesi, E., Selective internal radiation therapy with SIR-spheres for the treatment of unresectable colorectal hepatic metastases, CardioVascular and Interventional Radiology, 32 (2009) 1179.
- [352] Wiele, C. V., Defreyne, L., Peeters, M. ve Lambert, B., Yttrium- 90 labelled resin microspheres for treatment of primary and secondary malignant liver tumors, The Quarterly Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging, 53 (2009) 317.
- [353] Chatzopoulos, D., Moravidis, E., Markou, P., Makris, V., Yttrium- 90 radiation synovectomy in knee osteoarthritis: a prospective assessment at 6 and 12 months. Nuclear Medicine Communications, 30, 472 (2009).
- [354] Markou, P., Chatzopoulos, D.: Yttrium-90 silicate radiosynovectomy treatment of painful synovitis in knee osteoarthritis, Hellenic Journal of Nuclear Medicine, 12, 33, 2009.
- [355] Liu, R.; Guan, G.; Wang, S.; Zhang, Z., Core-shell nanostructured molecular imprinting fluorescent chemosensor for selective detection of atrazine herbicide, Analyst, 136 (1), (2011) 184-190.
- [356] Zhang, M., Yao, Z., Garmestani, K., Preclinical evaluation of an anti-CD25 monoclonal antibody, 7G7/B6, armed with the betaemitter, yttrium-90, as a radio181 immunotherapeutic agent for treating lymphoma, Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals, 24, (2009) 303.
- [357] Jain, N., Wierda, W., Ferrajoli, A., Wong, F., Lerner, S., Keating, M. ve O'Brien, S., A phase 2 study of yttrium-90 ibritumomab tiuxetan (Zevalin) in patients with chronic lymphocytic leukemia, Cancer, 115 (2009) 4533.



- [358] Milowsky, M. I., Nanus, D. M., Kostakoglu, L., Vallabhajosula, S., Goldsmith, S. J., Bander, N. H.: Phase I trial of yttrium- 90-labeled anti-prostate-specific membrane antigen monoclonal antibody J591 for androgen-independent prostate cancer, Journal of Clinical Oncology, 22, 2522 (2004).
- [359] Vallera, D. A., Elson, M., Brechbiel, M. W., Dusenbery, K. E., Burns, L. J., Skubitz, K. M., Jaszcz, W. B., Ramsay, N. K., Panoskaltsis-Mortari, A., Kuroki, D. W., Wagner, J. E., Kersey, J. H.: Preclinical studies targeting normal and leukemic hematopoietic cells with yttrium-90-labeled anti-CD45 antibody in vitro and in vivo in nude mice, Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals, 18, 133 (2003).
- [360] Decristoforo, C., Technetiumlabelled regulatory peptides for tumour imaging, in: Technetium-99m radiopharmaceuticals: status and trends, IAEA Radioisotopes and Radiopharmaceuticals, 1 (2009) 221.
- [361] Saylan, Y., Yilmaz, F., Özgür, E., Derazshamshir, A., Yavuz, H. ve Denizli, A., Molecular imprinting of macromolecules for sensor applications, Sensors, 2017, 19, 1279.
- [362] Virgolini, I., Traub, T., Novotny, C., Leimer, M., Fuger, B., Li, S. R., Patri, P., Pangerl, T., Angelberger, P., Raderer, M., Burggasser, G., Andrae, F., Kurtaran, A. ve Dudczak, R., Experience with indium-111 and yttrium-90-labeled somatostatin analogs, Current Pharmaceutical Design, 8, 1781, 2002.
- [363] Stoeltzing, O., Loss, M., Huber, E., Gross, V., Eilles, C., Mueller- Brand, J. ve Schlitt, H. J., Staged surgery with neoadjuvant 90YDOTATOC therapy for downsizing synchronous bilobular hepatic metastases from a neuroendocrine pancreatic tumor, Langenbeck's Archives of Surgery, 395 (2010)185.
- [364] An, Z., Shi, Q., Tang, W., Tsung, C.-K., Hawker, C. J. ve Stucky, G. D., Facile RAFT Precipitation Polymerization for the Microwave-Assisted Synthesis of Well-Defined, Double Hydrophilic Block Copolymers and Nanostructured Hydrogels, Journal of the American Chemical Society, 129,46 (2007)14493-14499.
- [365] Arshad, R., Rhouati, A., Hayat, A., Nawaz, M.H., Yameen, M.A., Mujahid, A. ve Latif, U. MIP-based impedimetric sensor for detecting dengue fever biomarker, Applied Biochemistry and Biotechnology, (2020) 1-11.
- [366] Uzun, L. ve Turner, A.P.F., Molecularly-imprinted polymer sensors: Realising their potential, Biotechnology and Applied Biochemistry, 76 (2016) 131-144.
- [367] Regasa, M.B., Refera Soreta, T., Femi, O.E.,C. ve Ramamurthy, P., Development of molecularly imprinted conducting polymer composite film-based electrochemical sensor for melamine detection in infant formula, ACS Omega, 5 (2020) 4090-4099.
- [368] Zaidi, S.A., Molecular imprinting: A useful approach for drug delivery, Material Science Energy Technology, 3 (2020) 72-77.
- [369] Bodoki, A.E., Iacob, B.-C. ve Bodoki, E. Perspectives of molecularly imprinted polymer-based drug delivery systems in cancer therapy, Polymers, 11 (2019) 2085.

- [370] Pirzada, M. ve Altintas, Z., Nanomaterials for healthcare biosensing applications, Sensors, 19 (2019) 5311.
- [371] Sharifi, M., Attar, F., Saboury, A.A., Akhtari, K., Hooshmand, N., Hasan, A., El-Sayed, M.A. ve Falahati, M., Plasmonic gold nanoparticles: Optical manipulation, imaging, drug delivery and therapy, Journal of Controlled Release, 2019, 311-312, 170-189.
- [372] Khan, I.M., Niazi, S., Khan, M.K.I., Pasha, I., Mohsin, A., Haider, J., Iqbal, M.W., Rehman, A., Yue, L. ve Wang, Z., Recent advances and perspectives of AIE as an emerging platform for detection and bioimaging, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 119, 2019.
- [373] Ansari, S., Application of magnetic molecularly imprinted polymer as a versatile and highly selective tool in food and environmental analysis: Recent developments and trends, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2017, 90, 89-106.
- [374] Wulff, G., Molekulares Prägen (Imprinting) in vernetzten Materialien mit Hilfe von Matrizenmolekülen - auf dem Weg zu künstlichen Antikörpern, Angewandte Chemie 1995, 107 (17), 1958-1979.
- [375] Sellergren, B., Polymer-and template-related factors influencing the efficiency in molecularly imprinted solid-phase extractions. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 18 (3), (199), 164-174.
- [376] Xu-Cheng, F., Ju, W., Li, N., Cheng-Gen, X., Jin-Huai, L. ve Xing-Jiu, H., Electropolymerized surface ion imprinting films on a gold nanoparticles/single-wall carbon nanotube nanohybrids modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of trace mercury(II) in water, Analytica Chimica Acta, 720 (2012) 29.
- [377] O'Donnell, R. T., De Nardo, S. J., De Nardo, G. L., Miers, L., Lamborn, K. R., Kukis, D. L., Meyers, F. J.: Efficacy and toxicity of radioimmunotherapy with 90Y-DOTA-peptide-ChL6 for PC3- tumored mice, Prostate, 44, 187 (2000).
- [378] Matsui, J., Okada, M., Tsuruoka, M. ve Takeuchi, T., Solid-phase Extraction of a Triazine Herbicide Using a Molecularly Imprinted Synthetic Receptor, Analytical Communications, 34, 3 (1997) 85-87.
- [379] Bonomi, P., Servant, A. ve Resmini, M., Modulation of imprinting efficiency in nanogels with catalytic activity in the Kemp elimination, Journal of Molecular Recognition, 25, 6 (2012) 352-360.
- [380] Wan, W., Biyikal, M., Wagner, R., Sellergren, B. ve Rurack, K., Fluorescent Sensory Microparticles that "Light-up" Consisting of a Silica Core and a Molecularly Imprinted Polymer (MIP) Shell, Angewandte Chemie-International Edition, 52, 27 (2013) 7023-7027.
- [381] Hennion, M.C., Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 856,(1-2) (1999) 3-54.

- [382] Arshady, R. ve Mosbach, K., Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization, Macromolecular Chemistry and Physics, 182, 2 (1981) 687-692.
- [383] Wulff, G. ve Schauhoff, S., Enzyme-analog-built polymers. 27. Racemic resolution of free sugars with macroporous polymers prepared by molecular imprinting. Selectivity dependence on the arrangement of functional groups versus spatial requirements, The Journal of Organic Chemistry, 56,1 (1991) 395-400.
- [384] Wulff, G. vesper, W., Grobe-Einsler, R. ve Sarhan, A., Enzyme-analogue built polymers, On the synthesis of polymers containing chiral cavities and their use for the resolution of racemates, Die Makromolekulare Chemie, 178, 10 (1977) 2799-2816.
- [385] Wulff, G. ve Knorr, K., Stoichiometric noncovalent interaction in molecular imprinting, Bioseparation, 10,6 (2001) 257-276.
- [386] Ye, L. ve Mosbach, K., Molecular Imprinting: Synthetic Materials As Substitutes for Biological Antibodies and Receptors, Chemistry of Materials, 20,3 (2008) 859-868.
- [387] Shea, K.J. ve Thompson, E.A., Template synthesis of macromolecules: Selective functionalization of an organic polymer, Journal of Organic Chemistry, 43,21 (1978) 4253-4255.
- [388] Keeling, A.A., Vaughan, A.T. ve Beaney, R.P., Yttrium-90-EDTMP: a radiotherapeutic agent in the treatment of leukaemias, British Journal of Cancer, 60, 74 (1989).
- [389] Cheong, S.H., McNiven, S., Rachkov, K., Levi, R., Yano, K. ve Karube, I., Testosterone receptor binding mimic constructed using molecular imprinting, Macromolecules, 30, 5 (1997) 1317-1322.
- [390] Caro, E., Masqué, N., Marcé, R. M., Borrull, F., Cormack, P.A.G. ve Sherrington, D.C., Non-covalent and semi-covalent molecularly imprinted polymers for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from water samples, Journal of Chromatography A, 963, (1-2), (2002) 169-178.
- [391] Mayes, A.G. ve Whitcombe, M.J., Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers, Advanced Drug Delivery Reviews, 57, 12 (2005) 1742-1778.
- [392] Sellergren, B. ve Andersson, L., Molecular recognition in macroporous polymers prepared by a substrate analog imprinting strategy, Journal of Organic Chemistry, 55, 10 (1990) 3381-3383.
- [393] Whitcombe, M.J., Rodriguez, M.E., Villar, P. ve Vulfson, E.N., A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol, Journal of the American Chemical Society, 117, 27 (1995) 7105-7111.

- [394] Joshi, V.P., Karmalkar, R.N., Kulkarni, M.G. ve Mashelkar, R.A., Effect of solvents on selectivity in separation using molecularly imprinted adsorbents: separation of phenol and bisphenol A, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 11 (1999) 4417-4423.
- [395] Sellergren, B., Lepisto, M. ve Mosbach, K., Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interactions. NMR and chromatographic studies on the nature of recognition, Journal of the American Chemical Society, 110, 17 (1988) 5853-5860.
- [396] Qi, P., Wang, J., Wang, L., Li, Y., Jin, J., Su, F., Tian, Y. ve Chen, J., Molecularly imprinted polymers synthesized via semi-covalent imprinting with sacrificial spacer for imprinting phenols, Polymer, 51, 23 (2010) 5417-5423.
- [397] Martin-Esteban, A., Turiel, E. ve Stevenson, D., Effect of template size on the selectivity of molecularly imprinted polymers for phenylurea herbicides, Chromatographia, 53 (2001) 434-437.
- [398] Spivak, D.A., Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers, Advanced Drug Delivery Reviews, 57, 12 (2005) 1779-1794.
- [399] Karim, K., Breton, F., Rouillon, R., Piletska, E.V., Guerreiro, A., Chianella, I. ve Piletsky, S.A., How to find effective functional monomers for effective molecularly imprinted polymers, Advanced Drug Delivery Reviews, 2005, 57 (12) 1795-1808.
- [400] Pichon, V. ve Chapuis-Hugon, F., Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants—A review, Analytica Chimica Acta, 622 (1-2),(2008) 48-61.
- [401] Bossi, A., Bonini, F., Turner, A.P.F. ve Piletsky, S.A., Molecularly imprinted polymers for the recognition of proteins: The state of the art, Biosensors and Bioelectronics, 22,6 (2007), 1131-1137.
- [402] Ye, L. ve Mosbach, K., The Technique of Molecular Imprinting - Principle, State of the Art, and Future Aspects, Journal of Inclusion Phenomena, 41, (1-4) (2001) 107-113.
- [403] Xing, R., Wang, S., Bie, Z., He, H. ve Liu, Z., Preparation of molecularly imprinted polymers specific to glycoproteins, glycans and monosaccharides via boronate affinity controllable-oriented surface imprinting, Nature protocols, 12,5 (2017) 964.
- [404] Tan, C.J. ve Tong, Y.W., Molecularly imprinted beads by surface imprinting, Analytical and bioanalytical chemistry, 389,2 (2007), 369-376.
- [405] Sellergren, B. ve Hall, A. J., Chapter 2 - Fundamental aspects on the synthesis and characterisation of imprinted network polymers, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 23 (2001) 21-57.
- [406] Lanza, F. ve Sellergren, B., Molecularly Imprinted Polymers via High-Throughput and Combinatorial Techniques, Macromolecular Rapid Communications, 25, 1 (2004) 59-68.

- [407] Sellergren, B., Imprinted chiral stationary phases in high-performance liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 906 (2001) 227-252.
- [408] Sellergren, B., Molecular imprinting by noncovalent interactions, Enantioselectivity and binding capacity of polymers prepared under conditions favoring the formation of template complexes, Die Makromolekulare Chemie, 190, 11 (1989) 2703-2711.
- [409] O'Shannessy, D.J., Ekberg, B. ve Mosbach, K., Molecular imprinting of amino acid derivatives at low temperature (0°C) using photolytic homolysis of azobisnitriles, Analytical Biochemistry, 177, 1 (1989) 144-149.
- [410] Haginaka, J., Takehira, H., Hosoya, K. ve Tanaka, N., Molecularly imprinted uniform-sized polymer-based stationary phase for naproxen: Comparison of molecular recognition ability of the molecularly imprinted polymers prepared by thermal and redox polymerization techniques, Journal of Chromatography A, 816, 2 (1998), 113-121.
- [411] Hirayama, K., Sakai, Y., Kameoka, K., Noda, K. ve Naganawa, R., Preparation of a sensor device with specific recognition sites for acetaldehyde by molecular imprinting technique, Sensors and Actuators B:Chemical, 86, 1 (2002) 20-25.
- [412] Piletsky, S.A., Matuschewski, H., Schedler, U., Wilpert, A., Piletska, E. V., Thiele, T. A. ve Ulbricht, M., Surface Functionalization of Porous Polypropylene Membranes with Molecularly Imprinted Polymers by Photograft Copolymerization in Water, Macromolecules, 33, 8 (2000) 3092-3098.
- [413] Vasapollo, G., Sole, R.D., Mergola, L., Lazzoi, M.R., Scardino, A., Scorrano, S. ve Mele, G., Molecularly imprinted polymers: present and future prospective, International Journal of Molecular Sciences, 12,9 (2011) 5908-5945.
- [414] Song, X., Wang, J. ve Zhu, J., Effect of porogenic solvent on selective performance of molecularly imprinted polymer for quercetin, Materials Research, 12,3 (2009), 299-304.
- [415] Pap, T.m., Horváth, V., Tolokán, A., Horvai, G. ve Sellergren, B., Effect of solvents on the selectivity of terbutylazine imprinted polymer sorbents used in solid-phase extraction, Journal of Chromatography A, 973, (2002) 1-12.
- [416] Rosengren, A.M., Karlsson, J.G., Andersson, P.O. ve Nicholls, I.A., Chemometric Models of Template Molecularly Imprinted Polymer Binding, Analytical Chemistry, 77,17 (2005) 5700-5705.
- [417] Yu, C. ve Mosbach, K., Influence of mobile phase composition and cross-linking density on the enantiomeric recognition properties of molecularly imprinted polymers, Journal of Chromatography A, 888 (2000) 63-72.
- [418] Scorrano, S., Longo, L. ve Vasapollo, G., Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction of 1-methyladenosine from human urine, Analytica Chimica Acta, 659 (2010) 167-171.
- [419] Haupt, K., Biomaterials: Plastic antibodies, Nature Materials, 9, 8 (2010) 612-614.

- [420] Nestora, S., Merlier, F., Beyazit, S., Prost, E., Duma, L., Baril, B., Greaves, A., Haupt, K. ve Tse S.B., Plastic Antibodies for Cosmetics: Molecularly Imprinted Polymers Scavenge Precursors of Malodors, *Angewandte Chemie*, 128, 21 (2016) 6360-6364.
- [421] Andersson, H.S., Karlsson, J.G., Piletsky, S.A., Koch-Schmidt, A.C., Mosbach, K. ve Nicholls, I.A., Study of the nature of recognition in molecularly imprinted polymers, II: Influence of monomer-template ratio and sample load on retention and selectivity, *Journal of Chromatography A*, 848 (1999), 39-49.
- [422] Strikovsky, A.G., Kasper, D., Grün, M., Green, B.S., Hradil, J. ve Wulff, G., Catalytic molecularly imprinted polymers using conventional bulk polymerization or suspension polymerization: Selective hydrolysis of diphenyl carbonate and diphenyl carbamate, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 26 (2000) 6295-6296.
- [423] Sergeyeva, T., Piletsky, S., Brovko, A., Slinchenko, E., Sergeeva, L. ve El'Skaya, A., Selective recognition of atrazine by molecularly imprinted polymer membranes. Development of conductometric sensor for herbicides detection, *Analytica Chimica Acta*, 392,2 (1999) 105-111.
- [424] Mathew-Krotz, J. ve Shea, K., Imprinted polymer membranes for the selective transport of targeted neutral molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (34), (1996) 8154-8155
- [425] Guan, G., Liu, R., Mei, Q. ve Zhang, Z., Molecularly imprinted shells from polymer and xerogel matrices on polystyrene colloidal spheres, *Chemistry European Journal*, 18,15 (2012) 4692-4698.
- [426] Lu,F., Li, H., Sun, M., Fan, L., Qiu, H., Li, X. ve Luo, C., Flow injection chemiluminescence sensor based on core-shell magnetic molecularly imprinted nanoparticles for determination of sulfadiazine, *Analytica Chimica Acta*, 718 (2012) 84-91.
- [427] Tuscano, J. M., O'Donnell, R. T., Miers, L. A., Kroger, L. A., Kukis, D. L., Lamborn, K. R., Tedder, T. F., DeNardo, G. L.: Anti-CD22 ligand-blocking antibody HB22.7 has independent lymphomacidal properties and augments the efficacy of <sup>90</sup>Y-DOTApepti-de-Lym-1 in lymphoma xenografts, *Blood* 101 (2003) 3641.
- [428] Gao, L., Han, W., Li, X., Wang, J., Yan, Y., Li, C. ve Dai, J., Detection of  $\lambda$ -cyhalothrin by a core-shell spherical SiO<sub>2</sub>-based surface thin fluorescent molecularly imprinted polymer film, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 2015 (2015) 9177-9184.
- [429] Sulitzky, C., Rückert, B., Hall, A. J., Lanza, F., Unger, K. ve Sellergren, B., Grafting of molecularly imprinted polymer films on silica supports containing surface-bound free radical initiators, *Macromolecules*, 35 (2002) 79.
- [430] Rückert, B., Hall, A. J. ve Sellergren, B., Molecularly imprinted composite materials via iniferter-modified supports, *Journal of Materials Chemistry*, 12, 8 (2002), 2275-2280.

- [431] Sellergren, B., RüCKERT, B. ve Hall, A.J., Layer-by-layer grafting of molecularly imprinted polymers via iniferter modified supports, *Advanced Materials*, 14, 17 (2002) 1204-1208.
- [432] Lu, C.H., Wang, Y., Li, Y., Yang, H.H., Chen, X. ve Wang, X.R., Bifunctional superparamagnetic surface molecularly imprinted polymer core-shell nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 1077.
- [433] Zu, B., Pan, G., Guo, X., Zhang, Y. ve Zhang, H., Preparation of molecularly imprinted polymer microspheres via atom transfer radical precipitation polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 13 (2009) 3257-3270.
- [434] Brinks, M. K. ve Studer, A., Polymer Brushes by Nitroxide-Mediated Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 30, 13 (2009) 1043-1057.
- [435] Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R. ve Hawker, C.J., Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 16 (1999) 3904-3920.
- [436] Pillai, M.R.A., *Metallic Radionuclides and Therapeutic Radiopharmaceuticals*, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2010,160.
- [437] Barner-Kowollik, C., 2008. *Handbook of RAFT polymerization*, John Wiley Sons.
- [438] Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H., Living radical polymerization by the RAFT process, *Australian Journal of Chemistry*, 58, 6 (2005) 379-410.
- [439] Zhang, Y., Ding, J. ve Gong, S., Preparation of molecularly imprinted polymers for vanillin via reversible addition-fragmentation chain transfer suspension polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 128,5 (2013) 2927-2932.
- [440] Pan, G., Zhang, Y., Ma, Y. ve Li, C., Zhang, H., Efficient One-Pot synthesis of water-compatible molecularly imprinted polymer microspheres by facile RAFT precipitation polymerization, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 49 (2011) 11731-11734.
- [441] Moraes, J., Ohno, K., Gody, G., Maschmeyer, T. ve Perrier, S., The synthesis of well-defined poly(vinylbenzyl chloride)-grafted nanoparticles via RAFT polymerization, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 9 (2013) 1226-1234.
- [442] Zhu, Q.Z., Degelmann, P., Niessner, R. ve Knopp, D., Selective Trace Analysis of Sulfonylurea Herbicides in Water and Soil Samples Based on Solid-Phase Extraction Using a Molecularly Imprinted Polymer, *Environmental Science & Technology*, 36, 24 (2002) 5411-5420.
- [443] Theodoridis, G., Zacharis, C. K., Tzanavaras, P. D., Themelis, D. G. ve Economou, A., Automated sample preparation based on the sequential injection principle: Solid-phase extraction on a molecularly imprinted polymer coupled on-line to high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1030 (2004) 69-76.

- [444] Lasáková, M. ve Jandera, P., Molecularly imprinted polymers and their application in solid phase extraction, Journal of Separation Science, 32 (2009) 799-812.
- [445] Andersson, L.I., Paprica, A. ve Arvidsson, T., A highly selective solid phase extraction sorbent for pre-concentration of sameridine made by molecular imprinting, Chromatographia, 46 (1997) 57-62.
- [446] Ye, L. ve Haupt, K., Molecularly imprinted polymers as antibody and receptor mimics for assays, sensors and drug discovery, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 378,8 (2004) 1887-1897.
- [447] Haupt, K., Mayes, A.G. ve Mosbach, K., Herbicide Assay Using an Imprinted Polymer-Based System Analogous to Competitive Fluoro immuno assays, Analytical Chemistry, 70, 18 (1998) 3936-3939.
- [448] Vlatakis, G., Andersson, L.I., Muller, R. ve Mosbach, K., Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting, Nature, 361,6413 (1993) 645-647.
- [449] Hoshino, Y., Koide, H., Urakami, T., Kanazawa, H., Kodama, T., Oku, N. ve Shea, K.J., Recognition, Neutralization, and Clearance of Target Peptides in the Bloodstream of Living Mice by Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles: A Plastic Antibody, Journal of the American Chemical Society, 132, 13 (2010) 6644-6645.
- [450] Carboni, D., Flavin, K., Servant, A., Gouverneur, V. ve Resmini, M., The first example of molecularly imprinted nanogels with aldolase type I activity, Chemistry-a European Journal, 14,23 (2008) 7059-7065.
- [451] Svenson, J., Zheng, N. ve Nicholls, I. A., A molecularly imprinted polymer-based synthetic transaminase, Journal of the American Chemical Society, 126,27 (2004) 8554-8560.
- [452] Kirsch, N., Hedin-Dahlström, J., Henschel, H., Whitcombe, M.J., Wikman, S. ve Nicholls, I. A., Molecularly imprinted polymer catalysis of a Diels-Alder reaction, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 58 (2009) 110-117.
- [453] Henry, O. Y., Cullen, D. C. ve Piletsky, S. A., Optical interrogation of molecularly imprinted polymers and development of MIP sensors: a review, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382,4 (2005) 947-956.
- [454] Sunayama, H., Ooya, T. ve Takeuchi, T., Fluorescent protein recognition polymer thin films capable of selective signal transduction of target binding events prepared by molecular imprinting with a post-imprinting treatment, Biosensors and Bioelectronics, 26 (2), 458-462.
- [455] Manju, S., Hari, P. ve Sreenivasan, K., Fluorescent molecularly imprinted polymer film binds glucose with a concomitant changes in fluorescence, Biosensors and Bioelectronics, 26, 2 (2010) 894-897.
- [456] Vasapollo, G. ve ark., Molecularly imprinted polymers: present and future prospective, International Journal of Molecular Sciences, 12 (2011) 5908-5945.



- [457] Schirmer, C, Meisel, H., Synthesis and evaluation of molecularly imprinted polymers (MIP) with affinity for the polypeptide Nisin, Food Analytical Methods, 2, (2009) 257-263.
- [458] Azizi, A. ve Bottaro, C.S., A critical review of molecularly imprinted polymers for the analysis of organic pollutants in environmental water samples, Journal of Chromatography A, 1614 (2020) 460-603.
- [459] Zhou, T., Ding, L., Che, G., Jiang, W. ve Sang, L., Recent advances and trends of molecularly imprinted polymers for specific recognition in aqueous matrix: preparation and application in sample pretreatment, TrAC Trends Analytical Chemistry, 114 (2019)11-28.
- [460] Hashim, SNNS., Boysen, RI., Schwarz, LJ., Danylec, B. ve Hearn, MTW., A comparison of covalent and non-covalent imprinting strategies for the synthesis of stigmasterol imprinted polymers, Journal of Chromatography A, 1359 (2014) 35-43.
- [461] Pandey, G., Tharmavaram, M. ve Rawtani, D., Halloysite nanotubes: an 'aluminosilicate nanosupport' for energy and environmental applications, Nanotechnology for energy and environmental engineering, (2020) 125-144.
- [462] Denkhaus, E. ve Salnikow, K., Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, Critical Reviews in Oncology/Hematology, 42 (2002)35-56.
- [463] A. Demirbas, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, Journal of Hazardous Materials, 157 (2008) 220-229.
- [464] "Ozcan, A.S., ok, "O.G" ve "Ozcan, A., Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 499-509.
- [465] Chen, L. Ji, T., Mu, L., Shi, Y., Brisbin, L., Guo, Z., Khan, M.A., Young, D.P. ve Zhu, J., Facile synthesis of mesoporous carbon nanocomposites from natural biomass for efficient dye adsorption and selective heavy metal removal, RSC Advances, 6 (2016) 2259-2269.
- [466] Panneerselvam, P., Morad, N. ve Tan, K.A., Magnetic nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials,186 (2011)160-168.
- [467] Elshazly, A. H. ve Konsowa, A. H., Removal of nickel ions from wastewater using a cation-exchange resin in a batch stirred tank reactor, Desalination, 158 (2003) 189-193.
- [468] Tokman, N., Akman, S. ve Ozcan, M., Solid-phase extraction of bismuth, lead and nickel from seawater using silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane filled in a syringe prior to their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, Talanta, 59 (2003) 201-205.
- [469] Kandah, M.I. ve Meunier, J.L., Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes, Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 283-288.

- [470] Fei, J., ChaoLin, Li., Bo,T., JianHui, x., Gang, lu. ve Peng. L., Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 209 (2012) 325-333.
- [471] Katsou, E., Malamis, S., Haralambous, K.J. ve Loizidou, M., Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater, Journal of Membrane Science, 360 (2010) 234-249.
- [472] Reddy, D.H.K., Ramana, D.K.V., Sessaiah, K. ve Reddy, A.V.R., Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera*, bark, a low cost biosorbent, Desalination, 268 (2011) 150-157.
- [473] Singh, D.K. ve Mishra, S., Synthesis, characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer, Applied Surface Science, 256 (2010) 7632-7637.
- [474] Han, D.M., Fang, G.Z. ve Yan, X.P., Preparation and evaluation of a molecularly imprinted sol-gel material for on-line solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of trace pentachlorophenol in water samples, Journal of Chromatography A, 1100 (2005)131-136.
- [475] Yu, K.Y., Tsukagoshi, K., Maeda., M. ve Takagi, M., Metal ionimprinted microspheres prepared by reorganization of the View Article Online coordinating groups on the surface, Analytical Science, 8 (1992) 701-703.
- [476] Zhang, L., Zhong, L., Yang, S., Liu, D., Wang, Y., Wang, S., Han, X. ve Zhang, X., Adsorption of Ni(II) ion on Ni(II) ionimprinted magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite, Colloid Polymer Science, 293 (2015) 2497-2506.
- [477] Li, Q., Su, H, Li, J. ve Tan, T., Studies of adsorption for heavy metal ions and degradation of methyl orange based on the surface of ion-imprinted adsorbent, Process Biochemistry, 42 (2007) 379-383.
- [478] Q. Li, H. Su, J. Li and T. Tan, Application of surface molecular imprinting adsorbent in expanded bed for the adsorption of  $\text{Ni}^{2+}$  and adsorption model, Journal of Environmental Management, 85 (2007) 900-907.
- [479] Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K. ve Sud, D., Removal of nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach, Bioresources Technology, 99 (2008) 1325-1331.
- [480] Su, H., Chen, S. ve Tan, T., Surface active site model for  $\text{Ni}^{2+}$  adsorption of the surface imprinted adsorbent, Process Biochemistry, 42 (2007) 612-619.
- [481] Timin, A., Rumyantsev, E. ve Solomonov, A., Synthesis and application of amino-modified silicas containing albumin as hemoadsorbents for bilirubin adsorption, Journal of Non-Crystal Solids, 385 (2014) 81-88.
- [482] R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, Journal of American Chemical Society, 22 (1963) 3533-3539.

- [483] Zou, X., Cui, Y., Chang, X., Zhu, X. Hu, Z. ve Yang, D., International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 89 (2009) 1043-1055.
- [484] Baytak S., Zeren F. ve Arslan Z., Preconcentration of trace elements from water samples on a minicolumn of yeast (*Yamadazyma spartinae*) immobilized  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for determination by ICP-AES, Talanta, 84, 2 (2011) 319-323.
- [485] V. Yılmaz ve Kartal, Ş., Determination of some trace metals by FAAS after solid-phase extraction with amberlite XAD-1180/TAN chelating resin, Analytical Science, 28, 5 (2012) 515-521.
- [486] Gil, R.A., Cerutti, S., Gásquez, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D., Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of on-line sorption on activated carbon to ETAAS determination, Talanta, 68 (2006) 1065-1070.
- [487] Lemos, V.A., DaSilva, D.G., A.L. de Carvalho, D. de Andrade Santana, G. dos Santos Novaes, A.S. dos Passos, Microchemical Journal, 84 (2006) 14-21.
- [488] M.G. dePereira, M.A.Z.Arruda, Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques, Microchimica Acta, 141 (2003) 115-131.
- [489] Zhang, L., Cheng, G. ve Fu, C., Synthesis and characteristics of tyrosine imprinted beads via suspension polymerization, Reactive and Functional Polymers, 56 (2003) 167-173.
- [490] Ivana, p., Darko,k. ve Milan, Š., Molecular recognition of indole derivatives by polymers imprinted with indole-3-acetic acid: A QSPR study, Medical Chemistry, 21(2013) 653-659.
- [491] Amanda, N.P. ve Spiro, D., Alexandratos. Engineering selectivity into polymer-supported reagents for transition metal ion complex formation, Reactive and Functional Polymers, 70 (2010) 545-554.
- [492] Rao, T.P, Kala, R. ve Daniel, S., Metal ion-imprinted polymers-novel materials for selective recognition of inorganics, Analytica Chimica Acta, 578(2), (2005)105-116.
- [493] Biju, V.M., Gladis, J.M., Rao, T.P., Effect of gamma-irradiation of ion imprinted polymer (IIP) particles for the preconcentrative separation of dysprosium from other selected lanthanides, Talanta, 60 (2003) 747-754.
- [494] Biju, V.M., Gladis, J.M., Rao, T.P., Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, Analytica Chimica Acta, 478 (1) (2003) 43-51.
- [495] Kala, R., Gladis, J.M., ve Rao, T. P., Preconcentrativeseparation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by usingion imprinted polymer particles via solid phase extraction, Analytica Chimica Acta, 518 (1-2), (2004)143–150.

- [496] Moini, N., Kabiri, K. ve Zohuriaan-Mehr, M.J., Practical Improvement of SAP Hydrogel Properties via Facile Tunable Cross-linking of the Particles Surface, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 55, 3 (2016) 278-290.
- [497] Jockusch, S., Turro, N.J., Mitsukami, Y., Matsumoto, M., Iwamura, T., Lindner, T., Flohr, A. ve di Massimo, G., Photo induced surface crosslinking of superabsorbent polymer particles, Journal of Applied Polymer Science, 111 (2009) 2163-2170.
- [498] Zohuiaan-Mehr, M.J. ve Darvishi, A., Conversion of fine particle waste of water-absorbents to value-added oil-absorbents, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 63 (2014) 957-962.
- [499] Sarkar, D.J., Singh, A., Mandal, P., Kumar, A. ve Parmar, B.S., Synthesis and characterization of poly (CMC-g-cl-PAam/zeolite) superabsorbent composites for controlled delivery of zinc micronutrient: Swelling and release behavior, Polymer-Plastics Technology and Materials, 54 (2015) 357-367.
- [500] Bae, S. Y., Southard, G. L. ve Murray, G.M., Molecularly imprinted ion-exchange resin for purification, preconcentration and determination of  $\text{UO}^{22+}$  by spectrophotometry and plasma spectrometry, Analytica Chimica Acta, 397 (1999) 173-181.
- [501] J.M. Gladis, T.P.Rao, Analytical Letters, 36 (2003) 2107-2121.
- [502] Gladis, J.M. ve Rao, T.P., Effect of porogen type on the synthesis of uranium ion imprinted polymer materials for the preconcentration/separation of traces of uranium, Microchimica Acta, 146(3), (2004) 251-258.
- [503] Hoai, N.T, Yoo, D.K. ve Kim, D., Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method, Journal of Hazardous Materials, 173 (2010) 462-467.
- [504] Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T. ve Denizli, A., Analytica Chimica Acta, 480 (2003) 251-258.
- [505] Zhai, Y., Yang, D., Chang, X., Liu, Y. ve He, Q., Journal of Separation Science, 31 (2008) 1195-1200.
- [506] Shamsipur, M., Seidani, A.B., Fasihi, J. ve Sharghid, H., Talanta, 83 (2010) 674-681.
- [507] Walas. S., Tobiasz. A., Gawin. M., Trzewik. B., Strojny. M ve Mrowiec. H., Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen-Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper, Talanta, 76, 1 (2008) 96-101.
- [508] Andaç, M., Say, R. ve Denizli, A., Journal of Chromatography B, 811(2004)119-126.
- [509] Ersöz, A., Say, R. ve Denizli, A., Ni (II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns, Analytica Chimica Acta, 502, 1 (2004) 91-97.

- [510] Vlatakis, G., Andersson, L. I., Müller, R. & Mosbach, K. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting, Nature, 361, 645–647 (1993).
- [511] Andaç, M., Özyapı, E., Şenel, S., Say, R. ve A. Denizli, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 45 (2006) 1780-1786.
- [512] Zhao, J., Han, B., Zhang, Y. ve Wang, D., Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application, Analytica Chimica Acta, 603, 1 (2007) 87-92.
- [513] Zhu, X., Cui, Y., Chang, X., Zou, X. ve Li, Z., Selective solid-phase extraction of lead(II) from biological and natural water samples using surface-grafted lead(II)-imprinted polymers, Microchimica Acta, 164 (2009) 125-132.
- [514] Saatçılar, Ö., Şatıroğlu, N., Say, R., Bektaş, S. ve Denizli, A., Binding behavior of  $\text{Fe}^{3+}$  ions on ion-imprinted polymeric beads for analytical applications, Journal of Applied Polymer Science, 101 (2006) 3520-3528.
- [515] Birlik, E., Ersöz, A., Açıkkalp, E. v, Denizli, A. ve Say, R., Journal of Hazardous Materials, 140 (2007) 110-116.
- [516] Y.Liu, X.Chang, D.Yang, Y.Guo, S.Meng, Analytica Chimica Acta, 538 (2005) 85-91.
- [517] Ahamed, M., Mbianda, X.Y., Mulaba-Barubandi, A.F., Marjanovic, L, Reactive and Functional Polymers, 73 (2013) 474-483.
- [518] Liu, J., Yang, X.L., Cheng, X.Z., Peng, Y., Chen, H.M., Analytical Methods journal, 5 (2013) 1811-1817.
- [519] Kabanov, V.A., Efendiev, A.A. ve Orujev, D.D., Journal of Applied Polymer Science, 24 (1979) 259.
- [520] Rao, T. P., Daniel, S. ve Gladis, J.M., Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), Trends in Analytical Chemistry, 23, 1 (2004) 28-35.
- [521] Song, X., Li, J., Wang, J. ve Chen, L., molecularly imprinted polymers: preparation, recognition characteristics and properties as sorbent for solid-phase extraction, Talanta, 80, 2 (2009) 694-702.
- [522] Opik A., Menaker A., Reut J. ve Syritski V., Molecularly imprinted polymers: a new approach to the preparation of functional materials/molekulaarseltjaljendatud polumeerid-uus valjund funktsionaalsete materjalide valmistamiseks, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 58, 1 (2009) 3-12.
- [523] Yang H.H., Zhou W.H., Guo X.C., Chen F.R., Zhao H.Q., Lin L.M., Wang X.R. Molecularly imprinted polymer as SPE sorbent for selective extraction of melamine in dairy products, Talanta, 80, 2 (2009) 821-5.

- [524] Yan, H. ve Row KH., Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer, International Journal of Molecular Sciences, 7, 5 (2006) 155-78.
- [525] Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T. ve Asanuma, H., Molecular imprinting from fundamentals to applications, Germany Weinheim, 2003, 9-17.
- [526] Saifuddin N., Nur Y.A., Abdullah SF., Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft polyacrylamide molecular imprinting polymer for selective removal of 17 $\beta$ -estradiol at trace concentration, Asian Journal of Biochemistry, 6,1 (2011) 38-54.
- [527] Bakhtiar, S., Bhawani SH.A., Shafqat, S. ve Bakhtiar, R., Synthesis and characterization of molecular imprinting polymer for the removal of 2-phenylphenol from spiked blood serum and river water, Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 6(15),2019.
- [528] Haupt, K., Linares, A. V., Bompert, M. ve Tse Sum Bui, B., Molecularly imprinted polymers, Topics in Current Chemistry, 325 (2012) 1-28.
- [529] Mattiasson, B. ve Ye, L., In Molecularly Imprinted Polymers in Biotechnology, Springer International Publishing Switzerland, 2015, 1-226.
- [530] Chen, L., Wang, X., Lu, W., Wu, X. ve Li, J. Molecular imprinting: perspectives and applications, Chemical Society Review, 45 (2016) 2137-2211.
- [531] Bowen, J.L., Manesiotis, P. ve Allender, C.J., Twenty years since ‘antibody mimics’ by molecular imprinting were first proposed: a critical perspective, Molecular Imprinting, 1 (2013) 35-40.
- [532] Tse Sum Bui, B. ve Haupt, K. Molecularly imprinted polymers: synthetic receptors in bioanalysis, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 398 (2010) 2481-2492.
- [533] Poller, A.M., Spieker, E., Lieberzeit, P. A. ve Preininger, C. Surface imprints: advantageous application of ready use materials for bacterial quartz-crystal microbalance sensors, ACS applied materials & interfaces, 9 (2017) 1129-1135.
- [534] Ashley, J. ve ark., Synthesis of molecularly imprinted polymer nanoparticles for  $\alpha$ -Casein detection using surface plasmon resonance as a milk allergen sensor, ACS Sensors, 3 (2018) 418-424 .
- [535] Cenci, L., Piotto, C., Bettotti, P. ve Bossi, A. M. Study on molecularly imprinted nanoparticle modified microplates for pseudo-ELISA assays, Talanta, 178 (2018) 772-779.
- [536] Baggiani, C., Anfossi, L. ve Giovannoli, C. MIP-based immunoassays: state of the art, limitations and perspectives, Molecular Imprinting, 1 (2018) 41-54.
- [537] Suedee, R., Novel strategic innovations for designing drug delivery system using molecularly imprinted micro/nanobead, International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 20 (2013) 235-268.

- [538] Alvarez-Lorenzo, C. ve Concheiro, A., Smart drug delivery systems: from fundamentals to the clinic, Chemical Communications, 50 (2014) 7743-7765.
- [539] El-Schich, Z. ve ark., Different expression levels of glycans on leukemic cells-a novel screening method with molecularly imprinted polymers (MIP) targeting sialic acid, Tumor Biology, 37 (2016) 13763-13768.
- [540] Panagiotopoulou, M. ve ark., Molecularly imprinted polymer coated quantum dots for multiplexed cell targeting and imaging, Angewandte Chemie International Edition, 55 (2016) 8244-8248.
- [541] Wang, S. ve ark., Targeting and imaging of cancer cells via monosaccharide-imprinted fluorescent nanoparticles, Scientific Reports, 6 (2016) 22757.
- [542] Poma, A. ve ark., Solid-phase synthesis of molecularly imprinted polymer nanoparticles with a reusable template-“plastic antibodies, Advanced Functional Materials, 23 (2013) 2821-2827.
- [543] Canfarotta, F., Poma, A., Guerreiro, A. ve Piletsky, S., Solid-phase synthesis of molecularly imprinted nanoparticles, Nature Protocols, 11 (2016) 443-455.
- [544] Ambrosini, S., Beyazit, S., Haupt, K. ve Tse Sum Bui, B., Solid-phase synthesis of molecularly imprinted nanoparticles for protein recognition, Chemical Communications, 49 (2013) 6746-6748.
- [545] Xu, J. ve ark., Toward a universal method for preparing molecularly imprinted polymer nanoparticles with antibody-like affinity for proteins, Biomacromolecules, 17 (2016) 345-353.
- [546] Rangel, P.X.M., Laclef, S., Xu, J., Panagiotopoulou<sup>1</sup>, M., Kovensky, J., Bui, B.T.S. ve Haupt, K., Solid-phase synthesis of molecularly imprinted polymer nanolabels: Affinity tools for cellular bioimaging of glycans, Scientific Reports, 9 (2019) 3923.
- [547] Aboufazeli, F., Zhad, H.R.L.Z., Sadeghi, O., Karimi, M. ve Najafi, E., Novel ion imprinted polymer magnetic mesoporous silica nano-particles for selective separation and determination of lead ions in food samples, Food Chemistry, 141, 4 (2013) 3459-3465.
- [548] Bulut, S.D., Özdel, K. ve Kısa, J., Belirtiden Bozukluğa İstifleme Hoarding: from Symptom to Disorder, Psikiyatride Güncel Yaklaşımlar-Current Approaches in Psychiatry, 7,3 (2015) 319-332.
- [549] Bahrami, A., Besharati-Seidani, A., Abbaspour, A. ve Shamsipur, M., A highly selective voltammetric sensor for sub-nanomolar detection of lead ions using a carbon paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads, Electrochim Acta, 118 (2014) 92–99.
- [550] Baker, A.M., Wang, L., Advani, S.G. ve Prasad A.K., Nafion membranes reinforced with magnetically controlled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – MWCNTs for PEMFCs, Journal of Material Chemistry, 22 (2012) 14008–14012.

- [551] Daniel, S., Rao, PP. ve Rao, TP., Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium (II) ion imprinted polymer materials, Analytica Chimica Acta, 536 (2005) 197-206.
- [552] El-Safty SA. ve Hanaoka T., Fabrication of crystalline, highly ordered three-dimensional silica monoliths (HOM-n) with large, morphological mesopore structures, Advanced Materials, 15 (2003) 1893–1899.
- [553] Liu, Y., Liu, Z., Gao, J., Dai, J., Han, J., Wang, Y., Xie, J. ve Yan, Y., Selective adsorption behavior of Pb(II) by mesoporous silica SBA-15- supported Pb(II)-imprinted polymer based on surface molecularly imprinting technique, Journal of Hazardous Material, 186, 1 (2011) 197–205.
- [554] Murugan, E. ve Gopi, V., Amphiphilic multiwalled carbon nanotube polymer hybrid with improved conductivity and dispersibility produced by functionalization with poly (vinylbenzyl) triethylammonium chloride, Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 19897-19909
- [555] Saraji M. ve Yousefi, H., Selective solidphase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples, Hazardous material, 167 (2009) 1152-1157.
- [556] Dakhal, RP., Ghimire, K.N. ve Inoue, K., Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste, Hydrometallurgy, 79 (2005) 182-190.
- [557] Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Zinadini, S. ve Rajabi, H.R., Development of ion imprinted technique for desaining nickel ion selective membran, Journal of Membrane Science, 373 (2011) 36-42.
- [558] Mavu, L.D., Titus A.M.M ve Bhekie, B.M., Ion Imprinted polymer for environmental monitoring of inorganic pollutants : synthesis, characterization and applications, Environmental Science and Pollution Research, 20 (2013) 790-802.
- [559] Alizadeh T., An imprinted polymer for removal of  $\text{Cd}^{2+}$  from water samples optimisation of adsorption and recovery steps by experimental design, Chinese Polymer Science, 29, 6 (2011) 658-669.
- [560] Alizadeth, T., Mohammad R.G., Perviz, N., Mashaelah, Z. ve Mohmoud, H., A carbon paste electrode impregnated with  $\text{Cd}^{2+}$  imprinted polymer as a new and high selective electrochemical sensor for determination of ultratrace in water samples, Journal of Electroanalytical Chemistry, 657 (2011) 98- 106.
- [561] Turner, N.W., Holdsworth, C.I., Donne, S.W., McCluskey, A. ve Bowyer, M.C., Microwave induced MIP Synthesis: comparative analysis of thermal and microwave induced polymerisation of caffeine imprinted polymers. New J. Chem., 34 (2010) 686-692.
- [562] Chandra, U., 201, Microwave Heating, Intech, Hindistan, 370.



- [563] De La Hoz, A., Diaz-Ortiz, A. ve Moreno, A., Review on non-Thermal Effects of Microwave Irradiation in Organic Synthesis, Journal of power & Electromagnetic Energy, 41, 1 (2007) 41-66.
- [564] Chen, S., Xing, X.H., Huang, J.J. ve Xu, M.S., Enzyme-Assisted Extraction of Flavonoids from Ginkgo biloba Leaves: Improvement Effect of Flavonol Transglycosylation Catalyzed by Penicillium decumbens Cellulase, Enzyme and Microbial Technology, 48 (2011) 100-105.
- [565] Wang, J., Cormack, P.A.G., Sherrington, D.C. ve Khoshdel, E., Monodisperse, Molecularly Imprinted Polymer Microspheres Prepared by Precipitation Polymerization for Affinity Separation Applications, Angewandte Chemie International Edition, 42 (2003) 5336-5338.
- [566] Ansell, R.J., Molecularly Imprinted Polymers for the Enantioseparation of Chiral Drugs, Advanced Drug Delivery Reviews, 57 (2005) 1809-1835.
- [567] Kempe, M. ve Mosbach, K., Molecular Imprinting Used for Chiral Separations, Journal of Chromatography A, 694 (1995) 3-13.
- [568] Adbo, K., Andersson, H.S., Ankarloo, J., Karlsson, J.G., Norell, M.C., Olofsson, L., Svenson, J., Örtengren, U. ve Nicholls, I.A., Enantioselective Tröger's Base Synthetic Receptors, Bioorganic Chemistry, 27 (1999) 363-371.
- [569] Ersöz, A., Diltemiz, S.E., Özcan, A.A. ve Denizli, A., Synergie between Molecular Imprinted Polymer Based on Solid-Phase Extraction and Quartz Crystal Microbalance Technique for 8-OHdG Sensing, Biosensors and Bioelectronics, 24 (2008) 742-747.
- [570] Lee, J., Bernard, S. ve Liu, X.C., Nanostructured Biomimetic Catalysts for Asymmetric Hydrogenation of Enamides Using Molecular Imprinting Technology, Reactive and Functional Polymers, 69 (2009) 650-654.
- [571] Huang, J.T., Zheng, S.H. ve Zhang, J.Q., Molecularly Imprinting of Polymeric Nucleophilic Catalysts Containing 4-Alkylaminopyridine Functions, Polymer, 45 (2004) 4349-4354.
- [572] Visnjevski, G., Schomäcker, R., Yilmaz, E. ve Brüggemann, O., Catalysis of a Diels-Alder Cycloaddition with Differently Fabricated Molecularly Imprinted Polymers, Catalysis Communications, 6 (2005) 601-606.
- [573] Wulff, G. ve Vietmeier, J., Enzyme-Analogue Built Polymers, 25. Synthesis of Macroporous Copolymers from  $\alpha$ -Amino Acid Based Vinyl Compounds, Die Makromolekulare Chemie, 190 (1989) 1717-1726.
- [574] Bystroem, S.E., Boerje, A. ve Akermark, B., Selective Reduction of Steroid 3- and 17-Ketones Using Lithium Aluminum Hydride Activated Template Polymers, Journal of the American Chemistry Society, 115 (1993) 2081-2083.
- [575] Srebnik, S., Theoretical Investigation of the Imprinting Efficiency of Molecularly Imprinted Polymers, Chemistry of Materials, 16 (2004) 883-888.

- [576] Pavel, D. ve Lagowski, J., Computationally Designed Monomers and Polymers for Molecular Imprinting of Theophylline-Part II, Polymer, 46 (2005) 7543-7556.
- [577] Golker, K., Karlsson, B.C.G., Wiklander, J.G., Rosengren, A.M. ve Nicholls, I.A. Hydrogen Bond Diversity in the Pre-Polymerization Stage Contributes to Morphology and MIP-Template Recognition—MAA versus MMA, European Polymer Journal, 66 (2015) 558-568.
- [578] Berglund, J., Nicholls, I.A., Lindbladh, C. ve Mosbach, K., Recognition in Molecularly Imprinted Polymer  $\alpha$ 2-Adrenoreceptor Mimics, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 6 (1996) 2237-2242.
- [579] Shimoi, K., Okada, H., Furugori, M., Goda, T., Takase, S., Suzuki, M., Hara, Y., Yamamoto, H. ve Kinae, N., Intestinal Absorption of Luteolin and Luteolin 7-O- $\beta$ -Glucoside in Rats and Humans, FEBS Letters, 438 (1998) 220-224.
- [580] Lopez-Lazaro, M., Distribution and Biological Activities of the Flavonoid Luteolin, Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 9 (2009) 31-59.
- [581] Ulubelen, A., Miski, M., Neuman, P. ve Mabry, T.J., Flavonoids of *Salvia tomentosa* (Labiatae), Journal of Natural Products, 42 (1979) 261-263.
- [582] Fu, X. Yang, Q., Zhou, Q., Lin, Q. ve Wang C., Template-Monomer Interaction in Molecular Imprinting: Is the Strongest the Best, Open Journal of Organic Polymer Materials, 5,2 (2015) 58-68.
- [583] Dash, A. ve Bhattacharyya, P. K., Preparation of a  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  generator using zirconium antimonite, Applied Radiation and Isotopes, 45, 415 (1994).
- [584] Vaňura, P., Jedinakova-Křížová, V., Radiochemical  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  generator using two phase heptachloro-bis-1, 2- dicarbollylcobaltate crown extraction system, Czechoslovak Journal of Physics, 53, A459 (2003).
- [585] Barrio, G.,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  Generators: technologies and perspectives at IPEN/CNEN-SP, Alasbimn Journal, 14, 54 (2011).
- [586] Shamsipur, M., Hashemi, B., Dehdashtian, S., Mohammadi, M., Gholivand, M. B., Garau, A. ve Lippolis, V., Silver ion imprinted polymer nanobeads based on a aza-thioether crown containing a 1, 10-phenanthroline subunit for solid phase extraction and for voltammetric and potentiometric silver sensors, Analytica Chimica Acta, 852, 223 (2014).
- [587] Alizadeh, T., Rashedi, M.: Synthesis of nano-sized arsenic imprinted polymer and its use as  $\text{As}^{3+}$  selective ionophore in a potentiometric membrane electrode: Part 1, Analytica Chimica Acta, 843, 7 (2014).
- [588] Daniel, S., Rao, P. P., Rao, T. P., Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium (II) ion imprinted polymer materials, Analytica Chimica Acta, 536, 197 (2005).

- [589] Han, Y.G., Yang, P.L., Luo, Y.P., Ren, S.M., Zhang, L.X. ve Xu, L., Porosity change model for watered super absorbent polymertreated soil, *Environmental Earth Sciences*, 61, 6 (2010) 1197-1205.
- [590] Zhou, L., Wang, Y., Liu, Z. ve Huang, Q., Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres, *Journal of Hazardous Materials*, 161,2-3 (2009) 995-1002.
- [591] Chang, C., Duan, B., Cai, J. ve Zhang, L., Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery, *European Polymer Journal*, 46, 1 (2010) 92-100.
- [592] Bulut, Y., Akcay, G., Elma, D. ve Serhatli, I.E., Synthesis of claybased superabsorbent composite and its sorption capability, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1-3 (2009) 717-723.
- [593] Alizadeh, T. ve Abolghasemi Fard, L., Synthesis of Cu<sup>2+</sup>-mediated nano-sized salbutamol-imprinted polymer and its use for indirect recognition of ultra-trace levels of salbutamol, *Analytica Chimica Acta*, 769, 100 (2013).
- [594] Bunting, J.W. ve Thong, K. M., Stability constants for some 1:1 metal–carboxylate complexes, *Canadian Journal of Chemistry*, 48, 11 (1970) 1654.
- [595] Lili Wan, Yuting Wang, Shahua Qian Study on the Adsorption Properties of Novel Crown Ether Crosslinked Chitosan for Metal Ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (2002) 29-34.
- [596] Alizadeh, T., Ganjali, M. R. ve Zare, M., Application of an Hg<sup>2+</sup> selective imprinted polymer as a new modifying agent for the preparation of a novel highly selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions, *Analytica Chimica Acta*, 689, 52 (2011).
- [597] Xu-Cheng, F., Xing, C., Zheng, G., Cheng-Gen, X., Ling-Tao, K., Jin-Huai, L. ve Xing-Jiu, H., Stripping voltammetric detection of mercury(II) based on a surface ion imprinting strategy in electropolymerized microporous poly(2-mercaptobenzothiazole) films modified glassy carbon electrode, *Analytica Chimica Acta*, 685, 21 (2011).
- [598] Dhruv, K.S. ve Shraddha, M., Synthesis and characterization of UO<sup>2+</sup> 2 -ion imprinted polymer for selective extraction of UO<sup>2+</sup>, *Analytica Chimica Acta*, 644, 42 (2009).
- [599] Zacaroni, L.M., Magriotis, Z.M., Cardoso,D.G., Santiago, W.D., Mendonça, J.G., Vieira, S.S. ve Nelson, D.L., Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça, *Food Control* 2015, 47, 536-544.

- [600] Shirvani-Arani, S., Ahmadi, S. J., Bahrami-Samani, A. ve Ghannadi-Maragheh, M., Synthesis of nano-pore samarium(III)- imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, Analytica Chimica Acta, 623, 82 (2008).
- [601] Qun, H., Xijun, C., Qiong, W., Xinping, H., Zheng, H. ve Yunhui, Z., Synthesis and applications of surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers for selective solid-phase extraction of thorium(IV), Analytica Chimica Acta, 605, 192 (2007).
- [602] Jingchan, Z., Bing, H., Yanfeng, Z. ve Dandan, W., Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application, Analytica Chimica Acta, 603, 87 (2007).
- [603] Wan, L., Wang, Y., Qian, S., Study on the Adsorption Properties of Novel Crown Ether Crosslinked Chitosan for Metal Ions, Journal of Applied Polymer Science, 84 (2002) 29-34.
- [604] Mathew, B. ve Pillai, V.N.R., Polymer-metal complexes of amino functionalized divinylbenzene-crosslinked polyacrylamides, Polymer, 34 (1993) 2650-2658.
- [605] Latha, A.G., George, B.K., Kannan, K.G. ve Ninnan, K.N., Synthesis of a polyacrylamide chelating resin and application in metal ion extractions, Journal of Applied Polymer Science, 43(1991) 1159-1163.
- [606] Godjevargova, T., Simenova, A. ve Dimov, A., Adsorption of lead and copper on modified polyacrylonitrile bead, Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79, 283-288
- [607] Kasgoz, H., Özgümüş, S. ve Orbay, M. Preparation of modified polyacrylamide hydrogels and application in removal of Cu (II) ion, Polymer, 2001, 42, 7497-7502.
- [608] Kasgoz, H., Özgümüş, S. ve Orbay, M., Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions, Polymer, 2003, 44, 1785-1793.
- [609] Roy, P. K., Kumar, S. D., Rajagopal, C., Removal of Toxic Metals Using Superabsorbent Polyelectrolytic Hydrogels, Journal of Applied Polymer Science, 122 (2011) 2415-2423.
- [610] Eren, E. ve Afsin, B., An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, Journal of Hazardous Materials, 151 (2008) 682-691.
- [611] Rao, M., Parwate, A.V. ve Bhole, A.G., Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using bagasse and fly ash, Waste Management, 22 (2002) 821-830.
- [612] Diamadopoulos, E., Ioannidis, S. ve Sakellaropoulos G.P., As (V) Removal from aqueous solutions by fly ash, Water Research, 27, 12 (1993), 1773-1777.
- [613] Gan, Q., A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water, Waste Management, 20 (2000) 695-701.

- [614] Lopez, E.A. ve Perez, C., The adsorption of copper (II) ions from aqueous solution on blast furnace sludge, Journal of Materials Science Letters, 15 (1996)1310-1312.
- [615] Zhai, Y., Wei, X., Zeng, G., Zhang, D. ve Chu, K., Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  in aqueous solutions, Separation and Purification Technology, 38 (2004) 191-196.
- [616] Dietz, M. L., Horwitz, P., Improved chemistry for the production of yttrium-90 for medical applications, International Journal of Radiation Applications and Instrumentation, Part, A., Applied Radiation and Isotopes, 43 (1992) 1093.
- [617] Hilt, J.Z. ve Byrne, M.E., Configurational biomimesis in drug delivery: molecular imprinting of biologically significant molecules, Advanced Drug Delivery Reviews, 56,11 (2004)1599-1620.
- [618] He, C.Y., Liu, F., Li, K.A. ve Liu, H.W., Molecularly imprinted polymer film grafted from porous silica for selective recognition of testosterone, Analytical Letters, 39,2 (2006) 275-286.
- [619] Yang, H.H., Zhang, S.Q., Tan, F., Zhuang, Z.X. and Wang, X.R., Surface molecularly imprinted nanowires for biorecognition, Journal of the American Chemical Society, 127, 5 (2005) 1378-1379.
- [620] Natasa Stipanelov Vrande cic, Matko Erceg, Mice Jakic, Ivka Klaric Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight, Thermochemica Acta, 498 (2010) 71-80.
- [621] Krebs, N. F., Overview of zinc absorption and excretion in the human gastrointestinal tract, The Journal of Nutrition, 130, 5 (2000) 1374-1377.
- [622] Srivastava, S., Gupta, V.K. ve Mohan, D. Removal of lead and chromium by activated slag-A blast-Furnace waste, Journal of Environmental Engineering, 123 (1997) 461-468.
- [623] Parlak ve Guzeler,N., Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Applications In Foods Yeliz, Current Research in Nutrition and Food Science Journal, (2016) 161-168.
- [624] [www.linseis.com](http://www.linseis.com), 14.04.2022
- [625] <https://serc.carleton.edu/>
- [626] Khajeh, M., Yamini, Y., Ghasemi, E., Fasihi, J. ve Shamsipur, M. (2007). Imprinted polymer particles for selenium uptake: synthesis, characterization and analytical applications, Analytica Chimica Acta, 581 (2), 208-213.
- [627] Turiel, E. ve Martin-Esteban, A., Molecularly imprinted polymers for sample preparation: a review, Analytica Chimica Acta, 668, 2 (2010) 87-99.
- [628] Martín-Esteban, A., Molecularly-imprinted polymers as a versatile, highly selective tool in sample preparation, Trends in Analytical Chemistry, 45 (2013) 169-181.

- [629] Nishide, H., Deguchi, J. ve Tsuchida, E., Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template, Chemistry Letters, 5, 2 (1976) 169-174.
- [630] Rao, T.P., Kala, R. ve Daniel, S., Metal ion-imprinted polymers: novel materials for selective recognition of inorganics, Analytica Chimica Acta, 578, 2 105-116.
- [631] Polbom, K. ve Severin, K., Molecular imprinting with an organometallic transition state analogue, Chemical Communications, 24 (1999) 2481-2482.
- [632] Branger, C., Meouche, W. ve Margaillan, A., Recent advances on ion-imprinted polymers, Reactive & Functional Polymers, 73, 6 (2013) 859-875.
- [633] Araki, K., Maruyama, T., Kamiya, N. ve Goto, M., Metal ion-selective membrane prepared by surface molecular imprinting, Journal of Chromatography B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 818, 2 (2005) 141-145.
- [634] Rosatzin, T., Andersson, L. I., Simon, W. ve Mosbach, K., Preparation of  $\text{Ca}^{2+}$  selective sorbents by molecular imprinting using polymerisable ionophores, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry, 2002,8 (1991) 1261-1265.
- [635] Murray, G. M., Jenkins, A. L., Bzhelyansky, A. ve Uy, O.M., Molecularly imprinted polymers for the selectives equestering and sensing of ions, Johns Hopkins APL Technical Digest, 18, 4 (1997) 464-472.
- [636] Al-Kindy, S., Badía, R., Suárez-Rodríguez, J.L. ve Díaz-García, M. E., Molecularly imprinted polymers and optical sensing applications, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 30 (4), (2000) 291-309.
- [637] Otero-Romaní, J., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, P. ve Martin-Esteban, A. Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pb and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction, Talanta, 79, 3 (2009) 723-729.
- [638] Shamsipur, M., Rajabi, H. R., Pourmortazavi, S. M. ve Roushani, M., Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive determination of zinc ions in different matrices, Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 117, 3 (2014) 24-33.
- [639] Zhai, Y., Liu, Y., Chang, X., Ruan, X. ve Liu, J., Metal ion-small molecule complex imprinted polymer membranes: preparation and separation characteristics, Reactive & Functional Polymers, 68, 1 (2008) 284-291.
- [640] Ebrahimzadeh, H., Behbahani, M., Yamini, Y., Adlnasab, L. ve Asgharinezhad, A.A., Optimization of Cu(II)-ion imprinted nanoparticles for trace monitoring of copper in water and fish samples using a Box-Behnken design, Reactive & Functional Polymers, 73, 1 (2013) 23-29.

- [641] Shakerian, F., Dadfarnia, S. ve Shabani, A. M. H., Synthesis and application of nano-pore size ion imprinted polymer for solid phase extraction and determination of zinc in different matrices, Food Chemistry, 134, 1 (2012) 488-493.
- [642] Behbahani, M., Bagheri, A., Taghizadeh, M., Salarian, M., Sadeghi, O., Adlnasab, L. ve Jalali, K., Synthesis and characterisation of nano structure lead (II) ion-imprinted polymer as a new sorbent for selective extraction and preconcentration of ultra trace amounts of lead ions from vegetables, rice, and fish samples, Food Chemistry, 138 (2-3) (2013) 2050-2056.
- [643] Zhao, J., Han, B., Zhang, Y. ve Wang, D., Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application, Analytica Chimica Acta, 603, 1 (2007) 87-92.
- [644] Kim, M., Jiang, Y. ve Kim, D.,  $Zn^{2+}$  imprinted porous polymer beads: synthesis, structure, and selective adsorption behavior for template ion, Reactive & Functional Polymers, 73, 6 (2013) 821-827.
- [645] Arbab-Zavar, M. H., Chamsaz, M., Zohuri, G. ve Darroudi, A., Synthesis and characterization of nano-pore thallium (III) ion-imprinted polymer as a new sorbent for separation and preconcentration of thallium, Journal of Hazardous Materials, 185, 1 (2011) 38-43.
- [646] Singh, D. K. ve Mishra, S., Synthesis and characterization of Fe(III)-ion imprinted polymer for recovery of Fe(III) from water samples, Journal of Scientific and Industrial Research, 69 (2010) 767-772.
- [647] Aydin, R. ve Ozer, U., Formation of Yttrium(III) complexes with salicylic acid derivatives in aqueous solution, Turkish Journal of Chemistry, 30 (2006) 145-153.
- [648] Gordieyeff, V.A., Colorimetric determination of copper with pyridine and salicylic acid, Journal of Analytical Chemistry, 22, 9 (1950) 1166-1168.
- [649] Kundu, S., Ghosh, S. K., Nath, S., Panigrahi, S., Praharaj, S., Basu, S. ve Pal, T., Ion-associate of arsenic(V)-salicylic acid chelate with methylene blue in toluene: application for arsenic quantification, Indian Journal of Chemistry Sect. A, 44A,10 (2005) 2030-2033.
- [650] Degeiso, R. C., Donaruma, L. G. ve Tomic, E.A. Polymeric ligands: Some salicylic acid derivatives, The Journal of Organic Chemistry, 27, 4 (1962) 1424-1426.
- [651] Shah, B.A., Shah, A.V. ve Bhatt, R.R., Studies of chelation ion-exchange properties of copolymer resin derived from salicylic acid and its analytical applications, Iranian Polymer Journal, 16, 3 (2007) 173-184.
- [652] An, F., Gao, B., Dai, X., Wang, M. ve Wang, X., Efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution using salicylic acid type chelate adsorbent, Journal of Hazardous Materials, 192,3 (2011) 956-962.

- [653] Ahamed, M. A. R., Azarudeen, R. S., Karunakaran, M. ve Burkanudeen, A.R., Synthesis, characterization, metal ion binding capacities and applications of a terpolymer resin of anthranilic acid/salicylic acid/formaldehyde, Iranian Polymer Journal, 19, 8 (2010) 635-646.
- [654] Saxena, R., Singh, A. K. ve Rathore, D. P. S., Salicylic acid functionalized polystyrene sorbent amberlite XAD-2. Synthesis and applications as a preconcentrator in the determination of zinc(II) and lead(II) by using atomicabsorption spectrometry, Analyst, 120, 2 (1995) 403-405.
- [655] Gürboğa, G. ve Tel, H., Preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed gel spheres for strontium adsorption, Journal of Hazardous Materials B, 120 (2005) 135-142.
- [656] Papandreou, A., Stournaras, C.J. ve Pannias, D., Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash, Journal of Hazardous Materials, 148 (2007) 538-547.
- [657] Lepine, L. ve Gilbert R., Thermal degradation of polyacrylic acid in dilute aqueous solution, Polymer Degradation and Stability, 2002, 75, 337-345.
- [658] Colthup NB., Daly LH., Introduction to infrared and Raman spectroscopy, 3<sup>rd</sup> ed., New York, Academic Press,1990.
- [659] Dubinskaya, S., Grader, G.S., Shter, G.E., Silverstein, M.S., Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate, Polymer Degradation and Stability, 86 (2004) 171-178.
- [660] X. Qi, R. Liu, M. Chen, Z. Li, T. Qin, Y. Qian, S. Zhao, M. Liu, Q. Zeng ve J. Shen, Removal of copper ions from water using polysaccharide-constructed hydrogels, Carbohydr, Polymer, 209 (2019) 101-110.
- [661] Sherman Hsu, C.P., Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Separation Sciences Research and Product Development Mallinckrodt, Inc. Mallinckrodt Baker Division, 249.
- [662] Parlak ve Guzeler, N., Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Applications In Foods Yeliz, Current Research in Nutrition and Food Science Journal, (SI.1), (2016) 161-168.
- [663] Hezaveh, H. ve Id Muhamad, I.I. ve Agustín, M.R., Effect of natural cross-linker on swelling and structural stability of kappa-carrageenan/hydroxyethyl cellulose pH-sensitive hydrogels, Korean Journal of Chemical Engineering, 29,11 (2012).
- [664] Alexander, C., Davidson, L. ve Hayes, W., Imprinted polymers: artificial molecular recognition materials with applications in synthesis and catalysis, Tetrahedron, 59, 12, (2003) 2025-2057.
- [665] Robinson, D. K. ve Mosbach, K., Molecular imprinting of a transition state analogue leads to a polymer exhibiting esterolytic activity. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 14 (1989) 969-970.



- [666] Walsh, D. E., Yaghoobian, V. ve Behforooz, A., Effect of glucomannan on obese patients - a clinical study, *International Journal of Obesity*, 8 (1984) 289-295.
- [667] Agustín Martínez-Ruvalcaba a Fausto Becerra-Bracamontes Juan Carlos Sánchez-Díaz Alejandro González-Álvarez Polyacrylamide-gelatin polymeric networks: Effect of pH and gelatin concentration on the swelling kinetics and mechanical properties, *Polymer Bulletin*, 62,4 (2009) 539-548
- [668] Mechtcherine, V., Reinhardt, H-W., Application of Superabsorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction, 165, 2012.
- [669] Bao, Y., Ma, J. ve Li, N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS) /MMT superabsorbent hydrogel, *Carbohydrate Polymers*, 84 (2011) 76-82.
- [670] Perin, G.B., Fonseca, L.P. ve Felisberti, M.I., Macroporous hydrogels based on carbohydrates monomethacrylates and dimethacrylates: singular properties from carbohydrate-based crosslinkers, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94 (2019) 1913-1924.
- [671] Mechtcherine ve ark., Effect of superabsorbent polymers (SAP) on the freeze-thaw resistance of concrete: results of a RILEM interlaboratory test., *Materials and Structures*, 50 (2017) 1-19.
- [672] Mönnig, S. ve Lura, P., În *Advances in Construction Materials* (ed C.U. Grosse) Ch., Springer Berlin Heidelberg, 5, 351-358, 2007.
- [673] Mechtcherine, V., Secieru, E. ve Schröfl, C., Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cementbased mortars - Development of yield stress and plastic viscosity over time, *Cement and Concrete Research*, 67 (2015) 52-65.
- [674] Lee, H.X.D., Wong, H.S. ve Buenfeld, N.R., Potential of superabsorbent polymer for self-sealing cracks in concrete, *Advances in Applied Ceramics*, 109 (2010) 296-302.
- [675] Lee, H.X.D., Wong, H.S. ve Buenfeld, N.R., Self-sealing of cracks in concrete using superabsorbent polymers, *Cement and Concrete Research*, 79 (2016) 194-208.
- [676] Snoeck, D., Steuperaert, S., Van Tittelboom, K., Dubruel, P. ve De Belie, N. Visualization of water penetration in cementitious materials with superabsorbent polymers by means of neutron radiography, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 1113-1121.
- [677] Snoeck, D., Self-Healing and Microstructure of Cementitious Materials with Microfibres and Superabsorbent Polymers Doctor in Civil Engineering: Construction Design thesis, Ghent University, 2015.
- [678] Snoeck, D. ve De Belie, N., Repeated autogenous healing in strain-hardening cementitious composites by using superabsorbent polymers, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2015, 1-11.

- [679] Snoeck, D. ve De Belie, N., From straw in bricks to modern use of microfibres in cementitious composites for improved autogenous healing - a review, Construction and Building Materials, 95 (2015) 774-787.
- [680] Gurkaynak, A., Tubert, F., Yang, J., Matyas, J., Spencer J.L. ve Gryte, C.C., High-temperature degradation of polyacrylic acid in aqueous solution, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 34 (1996) 349-355.
- [681] Ren, S., Kochanek, W., Bolz, H., Wittmarl, M., Grobelsek İ. ve Veith, M., Combinatorial preparation of solid-state materials by injection moulding, Journal of the European Ceramic Society, 28,16 (2008) 3005-3010.
- [682] Piletsky, S., Piletska, E., Karim, K., Foster, G., Legge, C. ve Turner, A., Custom synthesis of molecular imprinted polymers for biotechnological application: Preparation of a polymer selective for tylosin, Analytica Chimica Acta., 504 (2004) 123-130.
- [683] Toxicological Effects of Methylmercury, National Research Council (US) Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury, Washington (DC): National Academies Press (US), 2000.
- [684] Maina, I. W., Obuseng, V. ve Nareetsile, F., Use of Moringa oleifera (moringa) seed pods and Sclerocarya birrea (morula) nut shells for removal of heavy metals from wastewater and borehole water, Hindawi Journal of Chemistry, 2016,1-33.
- [685] Lotierzo, M., Henry, O. Y. F., Piletsky, S., Tothill, I., Cullen, D., Kania, M., Hock, B., Turner, A. P. F., Biosensors and Bioelectronics, 20 (2004) 145.
- [686] Hedborg, E., Winqvist, F., Lundström, I., Andersson, L.I. ve Mosbach, K., Some studies of molecularly-imprinted polymer membranes in combination with field-effect devices, Sensors Actuators A, 37 (1993) 796.
- [687] Adebowale, K.O., Unuabonah, I.E. ve Olu-Owolabi, B.I., Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin, Applied Clay Science, 29 (2005) 145-148.
- [688] Ana, F.-M., Sagardoy, R., Solanas, M., Abadía, A. ve Abadía,J., Cadmium toxicity in tomato (*Lycopersicon esculentum*) plants grown in hydroponics, Environmental and Experimental Botany, 65 (2-3), (2009) 376-385.
- [689] Skraba, W. J., Arino, H., Kramer, H. H.: A new <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y radioisotope generator, The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 29, 91 (1978).
- [690] Hu, Y., Pan, J., Zhang, K., Lian, H. ve Li, G., Novel applications of molecularly-imprinted polymers in sample preparation, Trends in Analytical Chemistry, 43 (2013) 37-52.
- [691] Tsukagoshi, K., Yu, K. Y., Maeda, M. ve Takagi, M., Metal ion selective adsorbent prepared by surface imprinting polymerization, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 66 (1), (1993) 114-120.

- [692] Polbom, K. ve Severin, K., Molecular imprinting with an organometallic transition state analogue, Chemical Communications, 24 (1999) 2481-2482.
- [693] Mekewi, M.A., Darwish, A.S., Elaboration of metal (M: Co, Cu, Ni, Fe) embedded poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel nanocomposites: An attempt to synthesize uncommon architected “Auto-active” nanocatalysts for treatment of dyeing wastewater, Materials Research Bulletin, 70 (2015) 607-620.



## ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Filistin’de tamamladı. 1998 yılında İslamic Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 2002 yılında mezun oldum 2003 kimya öğretmenliği yaptım ve aynı yılda eğitim diploması Azhar Üniversitede okudu 2004 yılında öğretmenlikten istifaa etti ve Gazze elektrik santralinde kimya mühendisi olarak çalışmaya başladı ve bu çalışma 12 yıl boyunca devam etti. 2016 da Türkiye’ye geldim, Türkçe dilini öğrenmeye başladı ve Türkçe yeterlilik belgesi aldı. Karadeniz Teknik Üniversitesi 2019 yılında yüksek lisans kimya Fen - Edebiyat Fakültesi kazandım. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında tezli yüksek lisansa kabul edildi. İyi derece İngilizce ve Arapça bilmektedir.