

ÖNSÖZ

Istanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında hazırladığım Yüksek Lisans çalışmam boyunca bana büyük destek olup, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yard.Doç.Dr. Gamze Güçlü bosta olmak üzere, Dr. Isil Acar'a, diğer Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı elemanlarına ve desteğini her zaman hissettiğim Sayın Prof.Dr.Saadet Pabuccuoglu'na tesekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ölçümlerimizi yapan Sayın Yard.Doç.Dr. Kubilay Güçlü ve SEM Fotoğraflarımızı çeken Sayın Prof.Dr. Tefvik Osman Özkan'a tesekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi, eğitim hayatımda da bana büyük destek olan sevgili anne ve babama, bana inandıkları ve güvendikleri için tesekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2004

Sibel KELES

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
ÖZET	vi
SUMMARY.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. Polimerizasyon.....	3
2.1.1. Genel Bilgi.....	3
2.1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	3
2.1.2.1. Basamaklı Polimerizasyon Reaksiyonları.....	5
2.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu.....	6
2.1.2.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	6
2.1.2.2.2. İyonik Zincir (Katılma) Polimerizasyonu.....	8
2.1.3. Polimerizasyon Yöntemleri.....	9
2.1.4. Kopolimerizasyon.....	10
2.1.4.1. Graft Kopolimerler.....	11
2.2. Nisasta.....	12
2.2.1. Genel Bilgi.....	12
2.2.2. Nisastanın Graft Kopolimerizasyonu.....	14
2.2.2.1. Zincir Transferi.....	14
2.2.2.2. Fiziksel Aktivasyon.....	15
2.2.2.3. Kimyasal Aktivasyon.....	15
2.2.3. Nisasta Üzerine Çeşitli Monomerlerin Graft Kopolimerizasyonu.....	17
2.2.4. N-g-AA Kopolimerlerinin Kullanım Alanları.....	20
2.3. Diğer Doğal Polimerler Üzerine Çeşitli Monomerlerin Graft Kopolimerizasyonu.....	21

3. MALZEME VE YÖNTEM.....	24
3.1. Kimyasal Maddeler.....	24
3.2. Deneysel Yöntemler.....	24
3.2.1. Nisasta Üzerine Akrilik Asit Graft Kopolimerizasyonu.....	24
3.2.2. İyon Tutma Denemeleri.....	24
3.2.3. Hidrojellerin Hazırlanması.....	25
3.2.4. Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi.....	26
3.3. Analizlerde Kullanılan Metod ve Cihazlar.....	26
3.3.1. Metodlar.....	26
3.3.1.1. % Graft Miktarı (%GM) ve %Graft Etkinliği (%GE) Tayini.....	26
3.3.2. Cihazlar.....	27
3.3.2.1. FT-IR Spektrofotometresi.....	27
3.3.2.2. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi.....	27
3.3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	27
4. BULGULAR.....	28
4.1. Nisasta Üzerine Akrilik Asit Graft Kopolimerizasyonu Reaksiyonları.....	28
4.2. Hidrojel Hazırlama Denemeleri.....	41
5. TARTISMA VE SONUÇ.....	44
5.1. Nisasta Üzerine Akrilik Asit Graft Kopolimerizasyonu.....	44
5.2. N-g-AA Kopolimerlerinin Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı.....	50
5.3. N-g-AA Kopolimerlerinden Hazırlanan Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin İncelenmesi.....	61
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİS.....	68

SEKIL LISTESI

Sekil 5.1 : AA Konsantrasyonuna bagli olarak %GM degisimi.....	45
Sekil 5.2 : CAN Konsantrasyonuna bagli olarak %GM degisimi.....	46
Sekil 5.3 :Reaksiyon sicakligina bagli olarak %GM degisimi	47
Sekil 5.4 : Misir Nisastasi ve Deneme 5 ürününün FT-IR spektrumlari.....	48
Sekil 5.5 : X 500, X 2500 Misir Nisastasi, Deneme 11 ürününe ait N-g-AA kopolimeri, Deneme 14 ürününe ait N-g-AA kopolimeri hidrojel örneklerine ait SEM Fotograflari.....	49
Sekil 5.6 : Deneme 1 ürünü için süreye bagli olarak iyon tutma kapasitesinin degisimi.....	51
Sekil 5.7 : Deneme 2 ürünü için süreye bagli olarak iyon tutma kapasitesinin degisimi.....	51
Sekil 5.8 : Deneme 11 ürünü için süreye bagli olarak iyon tutma kapasitesinin degisimi.....	52
Sekil 5.9 : Deneme 5 ürünü için süreye bagli olarak iyon tutma kapasitesinin degisimi.....	52
Sekil 5.10 : %GM'ina bagli olarak, N-g-AA kopolimerlerinin iyon tutma kapasitelerinin degisimi.....	53
Sekil 5.11 : %GM'ina bagli olarak, N-g-AA kopolimerlerinin Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarini tutma kapasitesi.....	54
Sekil 5.12 : Rejenere Deneme 2 ürünü için süreye bagli olarak iyon tutma kapasitesinin degisimi.....	55
Sekil 5.13 : Rejenere Deneme 5 ürünü için süreye bagli olarak iyon tutma kapasitesinin degisimi.....	55
Sekil 5.14 : Rejenere Deneme 11 ürünü için süreye bagli olarak iyon tutma kapasitesinin degisimi.....	56
Sekil 5.15 : Deneme 11 ürünü için, süreye bagli olarak, tekli ve üçlü sistemde Pb^{2+} iyonu tutma kapasitesi degisimi.....	57
Sekil 5.16 : Deneme 11 ürünü için, süreye bagli olarak, tekli ve üçlü sistemde Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi degisimi.....	57
Sekil 5.17 : Deneme 11 ürünü için, süreye bagli olarak, tekli ve üçlü sistemde Cd^{2+} iyonu tutma kapasitesi degisimi.....	58
Sekil 5.18 : Orjinal ve Rejenere Deneme 11 ürünü için, süreye bagli olarak tekli sistemde Cu^{+2} iyonu tutma kapasitesinin degisimi.....	59
Sekil 5.19 : Orjinal ve Rejenere Deneme 11 ürünü için, süreye bagli olarak tekli sistemde Pb^{+2} iyonu tutma kapasitesinin degisimi	59
Sekil 5.20 : Orjinal ve Rejenere Deneme 11 ürünü için, süreye bagli olarak tekli sistemde Cd^{+2} iyonu tutma kapasitesinin degisimi.....	60
Sekil 5.21 : Hidrojellerin süreye bagli olarak su tutma kapasitesinin degisimi.....	63

TABLO LISTESİ

Tablo 4.1 : Deneme 1 iyonuna ait iyon tutma kapasiteleri.....	29
Tablo 4.2 : Deneme 2 iyonuna ait iyon tutma kapasiteleri.....	31
Tablo 4.3 : Rejenerasyon sonrası, Deneme 2 iyonuna ait iyon tutma kapasiteleri.....	31
Tablo 4.4 : Deneme 5 iyonuna ait iyon tutma kapasiteleri.....	34
Tablo 4.5 : Rejenerasyon sonrası, Deneme 5 iyonuna ait iyon tutma kapasiteleri.....	34
Tablo 4.6 : Deneme 11 ürününe ait, üç iyonu bir arada içeren çözeltideki iyon tutma kapasiteleri.....	38
Tablo 4.7 : Deneme 11 ürününe ait, tek bir iyonu içeren çözeltideki iyon tutma kapasiteleri.....	39
Tablo 4.8 : Rejenerasyon sonrası, Deneme 11 ürününe ait, üçlü sistemdeki iyon tutma kapasiteleri.....	39
Tablo 4.9 : Rejenerasyon sonrası, Deneme 11 ürününe ait, tekli sistemdeki iyon tutma kapasiteleri.....	40
Tablo 4.10 : Deneme 13 ürününe ait su tutma kapasitesi degerleri.....	41
Tablo 4.11 : Deneme 14 ürününe ait su tutma kapasitesi degerleri.....	42
Tablo 4.12 : Deneme 15 ürününe ait su tutma kapasitesi degerleri.....	43
Tablo 5.1 : Farkli AA konsantrasyonlarında gerçekleştirilen denemelerde elde edilen ürünlerin %GM ve % GE degerleri.....	44
Tablo 5.2 : Farkli CAN konsantrasyonlarında gerçekleştirilen denemelerde elde edilen ürünlerin %GM ve % GE degerleri.....	46
Tablo 5.3 : Farkli sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemelerde elde edilen ürünlerin %GM ve % GE degerleri.....	47
Tablo 5.4 : N-g-AA ve Rejenere N-g-AA kopolimerlerinin 24 saat sonundaki iyon tutma kapasiteleri.....	53
Tablo 5.5 : Hidrojellerin 24 saat sonunda ki su tutma kapasiteleri.....	61

ÖZET

NISASTA GRAFT KOPOLİMERLERİNİN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

Nisasta, bol bulunan, pahalı olmayan ve tümüyle biyolojik olarak bozunabilen bir hammaddedir. Nisastanın vinil monomerleri ile graft edilmek suretiyle modifikasyonu, nisastaya istenen özelliklerin kazandırılması için en etkili yöntemlerden birisidir.

Zehirli ve kirletici etkisi olan ağır metal iyonlarının endüstriyel sulardan ve kaynak sularından uzaklaştırılması, çevresel etkiler nedeniyle, artan bir şekilde önem kazanmaktadır. Son yıllarda, nisasta ve selüloz gibi doğal polisakkaritlerin graft kopolimerleri ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, nisasta üzerine akrilik asidin (AA) graft kopolimerizasyonu seryum amonyum nitrat (CAN) başlatıcılığında, azot atmosferi altında gerçekleştirildi ve nisasta-graft-akrilik asit (N-g-AA) kopolimerlerinin graft miktarı(%GM) ve graft etkinliği (%GE) tayin edildi. CAN konsantrasyonu, AA konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının graft üzerine etkisi incelenerek nisasta üzerine AA grafti için optimum şartlar, [AA]=0,5 mol/L, [CAN]=0,005 mol/L, sıcaklık=35°C olarak belirlendi. Elde edilen graft kopolimerlerin yapısı ise, Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile tanımlandı.

Sulu çözeltiden, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması üzerine, N-g-AA kopolimerlerinin graft yüzdesinin etkisi pH=4,5'da incelenerek bu kopolimerlerin metal iyonlarını uzaklaştırma kapasiteleri, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar, N-g-AA kopolimerlerinin, metal iyonlarını uzaklaştırma kapasitesinin, kopolimerin graft yüzdesindeki artışla artmakta olduğunu ve bu iyonların uzaklaştırılma sırasının $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ şeklinde olduğunu göstermektedir. Hidrojeller ise, jelatinize nisasta üzerine AA graftini takiben NaOH ile nötralizasyonla hazırlanmıştır. Elde edilen maksimum su tutma kapasitesi değeri 555 g su/g kopolimerdir.

SUMMARY

USAGE OF STARCH GRAFT COPOLYMERS FOR REMOVAL OF HEAVY METAL IONS

Starch is an abundant, inexpensive and fully biodegradable natural raw material. Chemical modification of starch via grafting of vinyl monomers is one of the most effective methods to provide desirable properties into starch.

The removal of toxic and polluting heavy metal ions from industrial and mineral waters is becoming increasingly important due to environmental reasons. In recent years, graft copolymers of natural polysaccharides such as cellulose and starch have been used in the removal of heavy metal ions.

In this study, graft copolymerization of acrylic acid (AA) onto starch was carried out with ceric ammonium nitrate (CAN) as initiator under nitrogen atmosphere and the grafting percentages (%GM) and grafting efficiency (GE) of acrylic acid onto starch were determined. The effects of concentrations of CAN and AA, reaction temperature on the grafting were investigated and the optimum conditions obtained for the grafting of AA on to the starch were: [AA]=0,5 mol/L, [CAN]=0,005 mol/L, temperature=35°C. The structures of the prepared graft copolymers were identified by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The effect of grafting percentage of S-g-AA copolymers on the removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ions from aqueous solution was investigated at pH 4,5 and metal ion removal capacities of these polymers were determined by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The results showed that capacities of S-g-AA copolymers increased with the increase in grafting percentages of the copolymers and the order of the removal of metal ions was $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. Hydrogels were prepared by grafting of AA onto gelatinized starch followed by neutralization with NaOH. The maximum water absorption obtained was 555 g water/g copolymer.

1.GIRIS

Nisasta esasli polimerler, dogada bol ve ucuz bulunmalari ve biyolojik olarak bozunabilmeleri nedeniyle, bu polimerler üzerine, çeşitli monomerlerin graft kopolimerizasyonu reaksiyonlari son yıllarda büyük ölçüde önem kazanmıştır. Graft edilen monomerin yapısına bagli olarak, bu polimerler hidrojel olarak yada agir metal iyonlari uzaklastirilmasinda kullanılmaktadır. Nisasta-graft kopolimerler ile ilgili çalışmalar, genellikle farklı monomer ve baslatıcı sistemlerinden yararlanılarak gerçekleştirilen graft kopolimerizasyonu reaksiyonlari için, uygun sartlarin belirlenmesi ve elde edilen nisasta-graft kopolimerlerin hidrojel olarak kullaniminin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu kopolimerlerin, agir metal iyonlari uzaklastirilmasinda kullanimi ile ilgili olarak ise daha az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu tez kapsamında ise, nisasta üzerine akrilik asit grafti gerçekleştirilerek, nisasta-graft-akrilik asit (N-g-AA) kopolimerleri sentezlenmiş, elde edilen kopolimerlerin Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlari uzaklastirilmasinda kullanimi ve hazirlanan N-g-AA kopolimer esasli hidrojellerin su tutma kapasiteleri test edilmiştir.

Tezin Genel Kisimler Bölümünde, tez konusu ile bağlantılı olarak polimerizasyon reaksiyonlari, graft kopolimerizasyonu ve nisasta hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca, bugüne kadar konu ile ilgili yapılmış olan çalışmalar, geniş bir şekilde özetlenmiştir. Malzeme ve Yöntem Bölümünde ise, N-g-AA kopolimerlerinin, hidrojellerin hazirlanma yöntemleri ile analizlerde kullanılan yöntem ve cihazlar hakkında bilgi verilmiştir. Bulgular Bölümünde, tez kapsamında gerçekleştirilen denemeler, ayrı ayrı sunulmuş ve elde edilen sonuçlar tablolar halinde verilmiştir. Tartisma ve Sonuç Bölümünde ise, çalışmamızda elde edilen bulgular değerlendirilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

Bizim çalışmamızda, nisasta üzerine akrilik asit graft kopolimerizasyonu seryum (IV) amonyum nitrat (CAN) baslatıcılığında gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sartlari belirlenmiştir. Nisasta jelatinize edilerek, jelatinize nisasta üzerine akrilik asit graft edilmek suretiyle hidrojeller hazirlanmış ve bu hidrojellerin su absorblama kapasiteleri tayin edilmiştir. Çalışmamızda asil amacimiz ise, farklı sartlarda hazirlanan, farklı graft

%'lerine sahip kopolimerlerin, hem üç iyonu bir arada içeren çözeltilerden, hem de her bir iyonu ayrı ayrı eşit mol miktarlarında içeren çözeltilerden bu iyonları uzaklaştırma kapasitelerinin incelenmesidir. Sonuç olarak, graft %'lerindeki artışa bağlı olarak örneklerin iyon tutma kapasitelerinin arttığı ve ürünlerimizin Pb^{2+} iyonuna daha selektif olduğu gözlemlenmiştir. İyon tutma kapasiteleri belirlenen örnekler asitle muamele edilerek suretiyle rejenere edilerek, iyon tutma kapasiteleri tekrar belirlenmiş ve rejenerasyon sonrası graft kopolimer örneklerimizin tekrar kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLIMERİZASYON

2.1.1. Genel Bilgi

Polimerler birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmış, fonksiyonlu grup/birim içeren basit moleküllerin (monomer) uygun şartlarda farklı birimlerle tepkimeleri ile oluşan bileşiklerdir.

Polimerler, genel anlamda doğal ve yapay olarak temel iki kısma ayrılır. Doğada bulunan ve yaşamın temel maddelerinden olan selüloz, nişasta, proteinler, doğal kauçuk, polifosfatlar ve diğer mineraller doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Yapay polimerler ilk kez geçtiğimiz yüzyılın sonlarında keşfedilmiştir ve giderek artan bir hızla çoğalan yeni tür yapay polimerlerin hemen hepsi son 60 yıl içinde bulunmuştur. En çok kullanılan yapay polimerler arasında polietilen (PE), polivinilklorür (PVC) ve polistiren (PS)'i sayabiliriz [1].

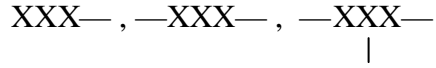
2.1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları

Doğal ve sentetik polimerler, primer kimyasal bağlarla oluşmuşlardır ve bunların dissosiasyon enerjileri 50000-100000 cal/mol civarındadır. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için baslıca iki şart vardır.

- 1- Reaksiyona girecek olan monomerler birden fazla fonksiyonel gruba sahip olmalıdır.
- 2- Reaksiyon ya bir katılma veya kondenzasyon reaksiyonu veya bunların her ikisinin aynı anda yürüdüğü bir reaksiyon olmalıdır.

Eğer bir molekül iki veya daha fazla fonksiyonel grup taşıyor veya reaksiyon esnasında bunlar oluşuyorsa, böyle maddelere bi- veya polifonksiyonel adı verilmektedir. Bunlara örnek olarak hidroksi veya amino asitleri, di veya polialkolleri, aminleri, asitleri sayabiliriz.

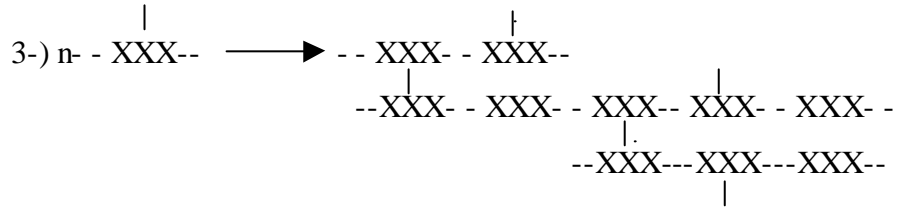
Fonksiyonalitenin önemi sematik olarak gösterilecek olursa ve aşağıdaki şekiller sırasıyla mono, bi veya polifonksiyonel molekülleri temsil ettiğine göre:



İki monofonksiyonel molekülün reaksiyona girmesi ile oluşan yeni madde artık reaksiyona girecek grup içermez ve reaksiyon bu kademedede duracağından makromoleküler bir bileşik elde edilemez.



Bifonksiyonel monomerlerin reaksiyonu ise zincir şeklinde uzayan bir makromoleküler bileşik verebilir ve oluşan yeni bileşimin uçlarında reaksiyon kabiliyeti henüz kaybolmamış gruplar mevcuttur.



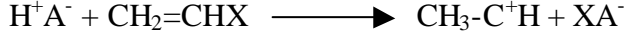
Trifonksiyonel monomerlerin reaksiyonuyla ise karsit bağlanmış, ağ şeklinde yapıya sahip bir polimer elde edilir ve burada da reaksiyona girmeden kalmış bazı fonksiyonel gruplar vardır.

Bir diğer tip bifonksiyonellik ise çifte veya üçlü bağ taşıyan moleküllerde görülebilir. Monomerde fonksiyonel grup görülmemesine rağmen ispi veya isik enerjisi gibi bir radyasyonla çifte bağın ? (pi) elektronları eksite duruma geçerek monomeri bifonksiyonel bir reaksiyon için uygun hale getirirler. Örneğin, etilenin polimerizasyonu toplam olarak şöyle gösterilebilir;



Çifte bağ taşıyan moleküllere bifonksiyonellik kazandırmanın bir diğer yolu ise orjinal olarak nötr veya az polar olan molekülü kuvvetli polar hale getirmektir. Bunun için uygun şartlarda reaksiyon karışımına BF_3 gibi kuvvetli polar molekül sokmak gerekir. Bu katalizörün etkisiyle monomerdeki çifte bağ oluşturulan 2 ? (pi) elektronu molekülün

bir atomuna kayarak o tarafi negatif, karsi tarafi pozitif hale geçirerek molekülün polarlasmasına, yani bifonksiyonel bir görünüm kazanmasına sebep olur.

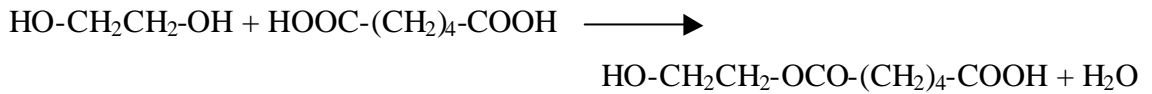


Seklinde polimer zinciri olusturur [2].

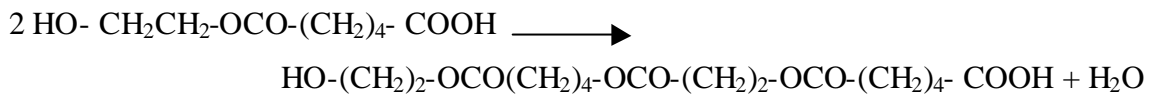
2.1.2.1. Basamakli Polimerizasyon Reaksiyonu

Basamakli polimerizasyon reaksiyonu, genel olarak büyüklükleri farkli iki molekül arasında meydana gelen reaksiyonlari kapsar. Bu tür reaksiyonlarin en önemli örneği kondensasyon polimerizasyonudur. Kondensasyon polimerizasyonunda (polikondensasyon) küçük moleküller kondensasyon reaksiyonlari ile baglanarak polimer moleküllerini meydana getirirler. Ancak, bu sirada baska bazi küçük moleküller de olur. Örneğin, dikarboksilli asitler ile glikollerden poliesterlerin, dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamidlerin olusmasında yan ürün olarak su çıkar. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sudan baska amonyak, karbondioksit, sodyumbromür, klorlu hidrojen, azot, metanol, v.b, küçük moleküller de meydana gelebilir.

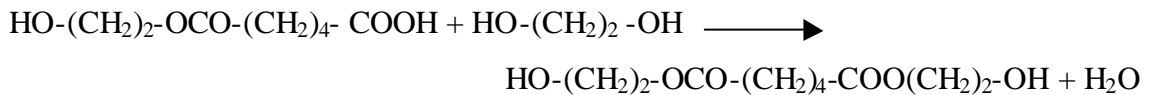
Basamakli polimerizasyon, polimerin molekül ağırlığının yavas yavas artması ile ilerler. Etilen glikol (bir diol) ile adipik asit (bir asit) arasındaki kondensasyon reaksiyonunu örnek olarak verecek olursak, bir dimer olur:



Bir dimer , daha sonra kendisi gibi bir dimerle reaksiyon vererek bir tetramer olusturur,



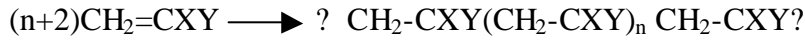
ya da henüz reaksiyona girmemiş bir monomerle kondensasyona girerek bir trimer verir,



Meydana gelen tetramer ve trimer, birbirleri ile, kendi aralarında, bir başka monomer ya da dimer molekülü ile reaksiyona girebilirler. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli olarak artar. Reaksiyon karışımında bulunan küçük, büyük her çeşit iki molekül birbiri ile reaksiyon verebilir. Bu tür polimerizasyonda, reaksiyonun daha başlangıç aşamasında, yüksek molekül ağırlığına (yaklaşık >5000-10000) ulaşılabilir ve herhangi bir polimerin oluşmasından önce, monomer ortadan kaybolur. Uygulamada, monomerin tümünü kullanarak küçük ve orta molekül ağırlıklı polimerin elde edilmesinde pratik bir üstünlük sağlanır [3].

2.1.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Bu büyük molekülde monomer birimleri tek bağlarla bağlanırlar.



Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tipatip aynı moleküller olabilecekleri gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküllerde olabilirler. Bu polimerizasyon türü ile polimerleşen monomerler, baslıca vinil ve dien monomerleri olup, etilen ve butadienin türevleri olarak incelenebilirler.

2.1.2.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

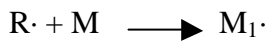
Serbest radikal katılma polimerizasyonu bir zincir reaksiyonu olup, başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları üzerinden ilerler.

Baslama:

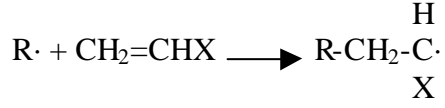
Serbest radikaller vinil monomerlerinin bulunduğu bir ortamda üretilirse, radikal çift bağla reaksiyona girer ve yeni bir radikal oluşur. Başlatıcı olarak kullanılan I maddesinden meydana gelen radikal R· ile gösterilirse



reaksiyonu, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikalın meydana geldiğini belirtir. Başlama reaksiyonu, R· radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile,



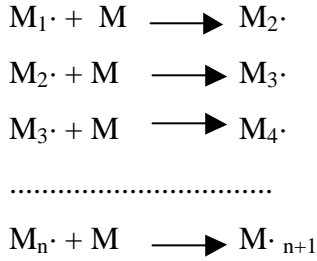
zincir baslatıcı $M_1\cdot$ radikalinin oluşmasını sağlar. Burada M bir monomer molekülünü gösterir. Bir vinil monomerinin polimerizasyon denklemi aşağıdaki biçimde yazılabilir.



(R· radikaline çok kere baslatıcı radikal veya primer radikal denir.)

Çoğalma:

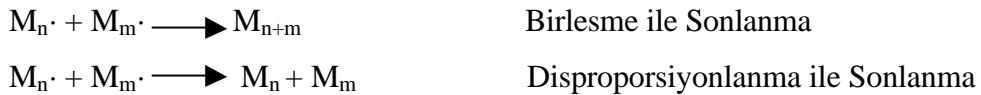
Baslama basamagında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi,



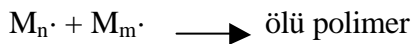
Reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir. Zincirin büyümesine ve yüksek polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler.

Sonlanma:

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Böyle olmasa idi, ortamdaki bütün monomerler tükeninceye kadar çoğalma sürüp giderdi. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirir. Sonlanma basamagi iki türlü olabilir.



Sonlanma basamagi

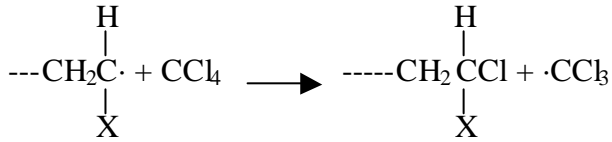


Reaksiyonu ile sonlanmayı topluca göstererek de yazılabilir [3].

Zincir Transferi:

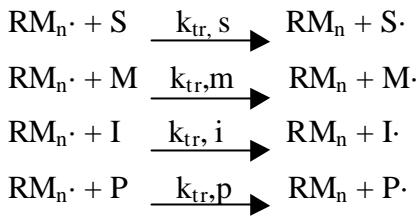
Bir çok polimerizasyon sistemlerinde, elde edilen polimer zincirlerinin uzunluklarının (polimerin molekül ağırlığı), sonlanma reaksiyonlarının sadece birleşme ile sonlanma veya disproporsiyonlanma ile sonlanma olarak dikkate alınması ile hesaplanan değerlerden daha küçük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, büyümekte olan bir zincir radikalının aktifliğinin sistemde bulunan bir başka moleküle aktarılmasıdır. Zincir transferi denilen bu tip reaksiyonlar Flory tarafından saptanmıştır. Radikalın aktarıldığı molekül, monomer, başlatıcı, çözücü (varsa), polimer veya sistemde bulunan başka maddelerin molekülleri olabilir.

Radikalın aktarıldığı molekül, doymuş bir molekül ise radikale bir atom transfer olur.



Böyle küçük doymuş bir moleküle (bu molekül çözücü, başlatıcı ya da sisteme özel olarak katılan ve zincir transfercisi denilen bir maddeye ait olabilir) zincir transferinin sonucu olarak, her başlatılan radikal zinciri için birden fazla polimer molekülünün meydana geldiği görülür.

Zincir transferi ile ilgili reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir.



Bu denklemlerde S, M, I ve P çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini gösterirler [3].

2.1.2.2.2. İyonik Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu reaksiyonu serbest radikal mekanizmasından başka, iyonik yollarla da ilerleyebilir. Polimerizasyon sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise, bu tür polimerizasyonlara 'katyonik polimerizasyon'; zincir taşıyıcılar karbanyonlar ise bu tür polimerizasyona da 'anyonik polimerizasyon' denir. Bundan başka,

koordinasyon bileşikleri, metaller ya da metal oksitleri ile baslatılan zincir polimerizasyonları da genel olarak iyonik mekanizma gösterir [3].

2.1.3. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimer reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Açığa çıkan ısı, büyük ölçüde polimer üretiminde önemli problemlere yol açar. Özellikle zincir polimerizasyonunda çok hızlı bir şekilde yüksek molekül ağırlığına çikildiği için, ortam viskozitesi hızla artar. Polimerlerin ısı iletkenlikleri de düşük olduğu için, ısı transferi ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü zorlaşır. Bu nedenle endüstriyel boyutta polimer üretiminde özel önlemlerin alındığı prosesler kullanılır. Her polimerin üretimi ile ilgili reaksiyon mekanizması farklı olduğu için, başlama sıcaklığı, reaksiyon hızı, viskozite artışı gibi parametreler dikkate alınarak uygun polimerizasyon yöntemi seçilir. Polimerizasyon yöntemleri baslıca 4 grupta toplanabilir.

- 1) Kütle Polimerizasyonu
- 2) Çözelti Polimerizasyonu
- 3) Süspansiyon Polimerizasyonu
- 4) Emülsiyon Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu yönteminde, monomer yada monomerler içerisinde uygun bir katalizör yada başlatıcı ilavesi yapılarak, belli bir sıcaklık ve basınçta polimerizasyon gerçekleşir. Ortamda herhangi bir katkı maddesi bulunmadığı için elde edilen polimer oldukça saftır. Ortaya çıkan ısının ortamdan uzaklaştırılması en önemli problemdir bu sebeple şiddetli ekzotermik reaksiyonlar olan serbest radikal katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında, bu yöntemin uygulanmasında çok dikkatli davranılmalıdır. Daha çok basamaklı polimerizasyon reaksiyonu ürünlerinin elde edilmesinde uygun bir yöntemdir. Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarında radikal polimerizasyonunun tersine, polimerizasyon süresince, polimerin zincir uzunluğu adım adım artar, dolayısıyla reaksiyon ortamının viskozitesi birden yükselmez, reaksiyonlar da şiddetli ekzotermik olmadığından ısı transferi de kolaylıkla yapılabilir.

Çözelti polimerizasyonu yöntemi, kütle polimerizasyonu yönteminde karşılaşılan karıştırma güçlüğü ve ısı kontrolü problemlerini ortadan kaldırmaktadır. Bu yöntemde monomer, reaksiyon sıcaklığını kontrol eden inert bir çözücü tarafından seyreltilmektedir. Çözücü, polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşmekte, karıştırma kolaylaşmakta ve daha etkin bir ısı transferi sağlanmaktadır. Ortama katılan

çözücü, zincir transfer vasıtası olarak etki yaparak polimerin molekül ağırlığını düşürebilir. Bu etki, polimerin molekül ağırlığını kontrol etmek amacıyla olumlu yönde kullanılabilir. Ancak, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin eldesinde problem olarak ortaya çıkabilir. Bu durumda çözücü olarak zincir transfer sabiti küçük olan maddeler seçilmelidir.

Diğer iki polimerizasyon yöntemi de kütle ve çözelti polimerizasyonunda karşılaşılan sorunları ortadan kaldırmak amaçlı geliştirilmiştir. Süspansiyon polimerizasyonunda, monomer, uygun bir ortamda genellikle de su içerisinde süspansiyon hale getirilir. Başlatıcı monomer damlacıkları içerisinde çözünmüştür. Aslında, uygun bir ortam içerisinde yürütülen kütle polimerizasyonudur denebilir. Bu yöntemde, karıştırma ve ısı kontrolü kütle polimerizasyonu yöntemine göre çok daha kolay sağlanmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda ise taşıyıcı olarak yine su rol oynamaktadır. Ortama ilave edilen emilgatorün oluşturduğu misel olarak adlandırılan küçük koloidal tanecikler içerisinde polimerizasyon yürümektedir. Reaksiyon ısısının uzaklaştırılması ve üründe artık çözücü kalması gibi problemler bu yöntemde söz konusu değildir [4].

2.1.4. Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomerin reaksiyona girmesi ile elde edilen polimere kopolimer denir. Bu tür reaksiyonlara da, kopolimerizasyon adı verilir. İki monomerin cinsine ve polimerdeki dağılımına bağlı olarak, çok değişik özelliklerde kopolimerler hazırlanabilir. Kopolimerler monomer birimlerinin zincir üzerinde sıralanış özelliklerine göre; ardarda, rasgele, blok ve graft kopolimerler olarak adlandırılırlar.

ABABABABAB ?	Ardarda kopolimer yapısı
AABABBBBAABAAABB ?	Rastgele kopolimer yapısı
AABB BBAA AABBB ?	Blok kopolimer yapısı
A ₃ A ₃ A ₃ ?	Graft kopolimer yapısı
B B B	
B B B	

Blok ve graft kopolimerlerin teknolojik bakımından özellikleri, her iki homopolimerin veya rastgele kopolimerlerin özelliklerinden bir hayli farklı olabileceği için bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir. Bu amaçla yapılan kopolimerlerde homopolimer ya da başka maddelerin bulunmaması istenir [3].

2.1.4.1. Graft Kopolimerler

Graft kopolimerler, bir polimer ana zincirinin belirli yerlerinde aktif merkezlere baska monomerin katılarak yeni zincirler meydana getirmesi ile elde edilirler. Basit gösterilisi asagidaki gibidir. Graft kopolimerler hazirlanmasindan yararlanilarak tabii veya yapay polimerlerin yapisi istenilen özelliklere göre degistirilebilmektedir.

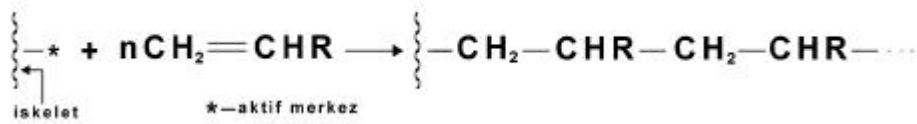
AAAAAAAAAAAAA

B	B
B	B
B	B

A ve B iki farkli monomerden olusmus polimerlerdir.

Graft kopolimerizasyonunda kullanılan yöntemleri 3 ana grup altında toplayabiliriz [5].

İlk yöntemde, bir polimer zinciri üzerinde olusturulan aktif merkez üzerine, monomerin katilmasi seklinde polimerizasyon ilerler.



Bu yöntem oldukça yaygın olarak kullanılır. İskelette olusturulan merkezler, serbest radikal, anyonik, katyonik ya da Ziegler Natta tiplerinden biri olabilir. Önce, ana iskelet olusturulur, sonra ikinci polimerizasyon prosesi ile, üzerine graftlar yerlestirilir.

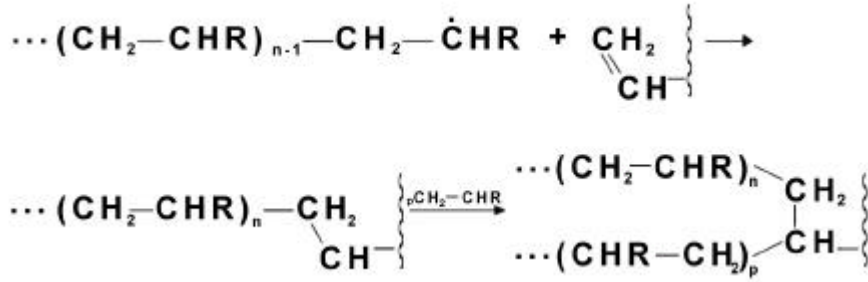
İkinci yöntemde, X ile gösterilen reaktif gruplar, bir polimer zinciri üzerinde rastgele dagilmistir ve bu gruplar, baska bir molekülün zincir sonunda içerdigi Y reaktif gruplari ile reaksiyon verir.



Zincir sonunda bir reaktif merkez taşıyan bir polimer molekülü ile, zincirinde rastgele dagilmis fonksiyonel gruplar bulunduran bir baska polimerin reaksiyonu ile graft reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu tip reaksiyonların, reaksiyon ortamının homojenliğinin saglanması amacıyla, her iki baslangıç maddesi için ortak olan bir çözücü içerisinde gerçekleştirilmesi daha uygundur.

Iskelet zincir ve graft zincirler ayrı ayrı oluşturulup, ayrı ayrı karakterize edilebildiğinden, bu metodun bir avantajı da oluşturulan graft kopolimerlerin yapısal karakterlerinin belirlenebilmesidir. Her ikisinin molekül ağırlığını ve graft kopolimerin genel kompozisyonunu bildiğimiz takdirde bir zincir üzerindeki grafların sayısını ve zincir üzerindeki ardışık iki graft arasındaki mesafeyi değerlendirebiliriz.

Üçüncü ve son yöntemde ise, büyümekte olan bir polimer zinciri doymamış bir grup içeren diğer bir polimer zinciri veya makromonomer ile birleşir.



Bu yöntemde, bir monomerin polimerizasyonu doymamış yan gruplar taşıyan bir polimerin varlığında gerçekleştiğinden, büyüyen zincir iki veya daha fazla sayıda iskelete ait doymamış grupla birleşebilir ve çapraz bağlı bir ürün oluşabilir.

2.2. NISASTA

2.2.1. Genel Bilgi

Bugday nisastası ilk olarak Mısırlılar tarafından bulunmuştur ve papirüs fiberlerinin bağlanmasında kullanılmıştır [6]. Nisasta birçok bitki ve sebzelerin köklerinde, tohumlarında veya meyvalarında depolanmış olan yedek besin maddesidir. Bugday, pirinç, arpa, mısır, patates, tapioca, ararat gibi bitkilerin köklerinden ya da sago palm ağacı gibi bitkilerin özlerinden elde edilebilirler.

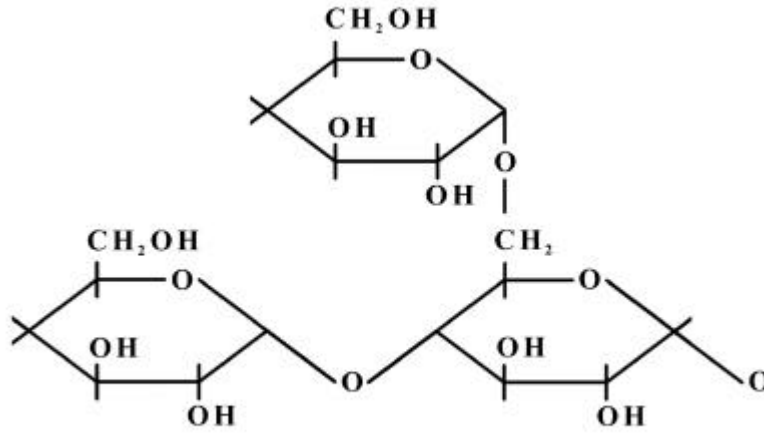
Nisastanın basit ampirik formülü $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 'dir. Nisasta granülleri kum benzeri beyaz formdadırlar. Türleri arasında ölçü ve şekil bakımından ayırım yapılır, bu ayırım mikroskop altında incelenerek fark edilebilir. Değişik nisasta türleri; mısır, bugday, pirinç, tapioca, sago ve patates granülleri ölçüleri yaklaşık 3-100 μm arasında sıralanmışlardır.

Nisasta, düzlemsel amiloz ve dallı yapıdaki amilopektin olmak üzere iki tane birbirinden farklı polisakkaritten oluşur. Her ikisi de D-glukozun polimeridir ve nisasta

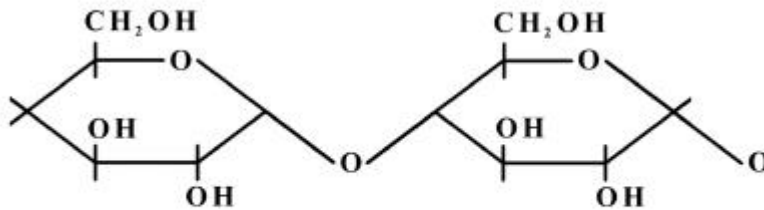
granüllerinde düzenli bir şekilde dağılmışlardır. Genel olarak amiloz yapı, nisastanın ağırlığının %20-30'unu kaplayabilir ve bu miktar nisastanın türüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Sıcak su ile muamele edildiğinde çözelti vererek çözünen kısım bu kısım. Amiloz nisastanın iyot ile mavi rengi oluşturma nedenidir. Amilopektin yapı amiloza çok benzer ama alt birimleri kollara ayrılan bir yapıdadır. Nisastada karbonhidrat yapısında olmayan protein gibi bileşiklerde eser miktarda bulunurlar.

Amiloz ve amilopektin farklı yapılardan oluştukları için farklı fiziksel özellikler gösterirler. Ancak her iki ünite de α -D-glukoz moleküllerinin maltozdaki gibi, yani birisinin yarı asetal OH'i ile ötekinin 4. C atomundaki OH grubu arasından H_2O ayrılmasıyla bağlanması söz konusudur.

Amiloz molekülleri genellikle zincirsel olduğu gibi, dallanmış yapıda da olabilirler. Amilopektin ise dallanmış yapıda olup her biri 20-25 glukoz birimi içeren birkaç yüz kısa zincirden oluşur. Zincirlerin her birinin bir ucu 1 C atomu ile bir başka zincirin 6. C atomuna bağlanmıştır.



Amilopektin



Amiloz

Dogal polimerlerden biri olan nisasta, sadece insanlari beslenmesi ile ilgili önem tasimamaktadır. Nisasta; tekstil, kagit, gida endüstrisi gibi pek çok alanda yaygin olarak kullanilmaktadır. Kagit endüstrisinde, kagit yüzeyine muamelede genis ölçüde kullanilmaktadır.

Nisasta granülleri, su ilave edilerek isitildiklerinde suyu absorblayarak siserler ve patlarlar, hacimleri genisler ve jelatin hale gelirler. Su ile karisimi ince ve opak olan nisasta süspansiyonu, belirli bir noktada görünür halde yari opak ve sonuçta transparan hale gelir. Bu belirgin degisimin meydana geldiği nokta da jelatinizasyon noktası olarak bilinir. Jelatinizasyon noktası nisastanın karakteristik bir özelliğidir. Her nisasta için farklı sıcaklıkta olur [1,7].

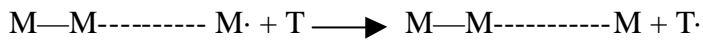
2.2.2. Nisastanın Graft Kopolimerizasyonu

Graft kopolimerler, bir ana iskelet üzerinde, tekrar eden polimer zincirleri içerirler. Nisasta graft kopolimerlerin hazırlanmasında da, ana iskeleti nisasta oluşturmaktadır. Nisasta üzerine, vinil monomerlerinin graft reaksiyonları için üç yöntemden söz edilebilir. Bunlar, zincir transferi, fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleridir [8].

2.2.2.1. Zincir Transferi

Doymamış monomerlerin, serbest radikal katılma polimerizasyonuna benzer şekilde ilerler.

T= Transfer vasıtası ; M-M-----M· = Büyüyen polimer radikali ; M= Monomer



Eğer T (transfer vasıtası), nisasta gibi bir polimer olursa, zincir transferi, aktif merkezin nisasta molekülünün üzerinde herhangi bir noktada yada molekül sonunda olmasına bağlı olarak, graft yada blok kopolimer oluşumu ile sonlanır.

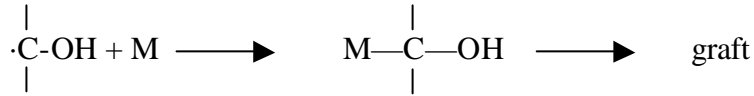
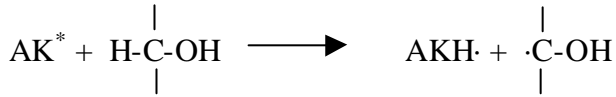
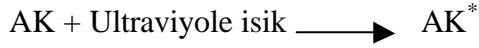
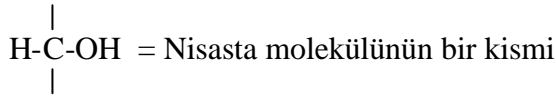
Nisasta graft kopolimerlerin eldesinde, zincir transferi yöntemi, en basit yöntemdir ve bu yöntemde monomer nisasta varlığında polimerize edilebilir. Ancak polisakkaritlerin, zincir transfer vasıtası olarak etkinlikleri düşük olduğundan, bu yöntemle çalışıldığında, graft etkinliği de düşük olur.

2.2.2.2. Fiziksel Aktivasyon

Polimerizasyonun başlaması için gerekli olan serbest radikaller fizikokimyasal metodlarla da oluşturulabilir.

Örneğin antrakinon varlığında, nisastanın ultraviyole ışığa maruz bırakılması, uygun bir monomerin nisasta üzerine graft kopolimerizasyonunu başlatabilir.

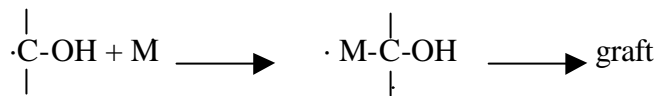
AK= Antrakinon ; M=Monomer



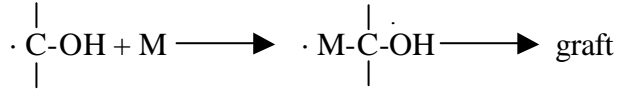
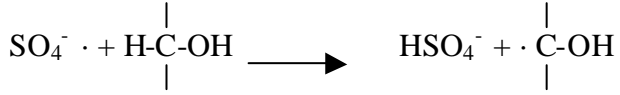
2.2.2.3. Kimyasal Aktivasyon

Nisastanın serbest radikaller oluşturarak, graft kopolimerizasyonu reaksiyonlarına girebilmesi için pek çok baslatıcı sisteminden yararlanılmaktadır.

Baslatıcı olarak Fenton Reaktifi (Hidrojen Peroksit ve Fe iyonu) kullanıldığında,

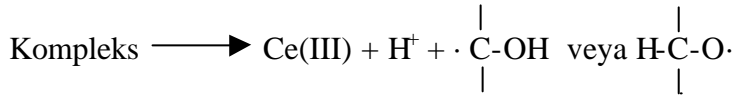
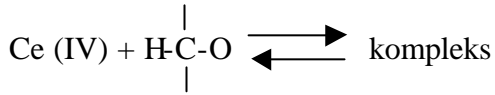


Persülfatlar kullanıldığında ise,

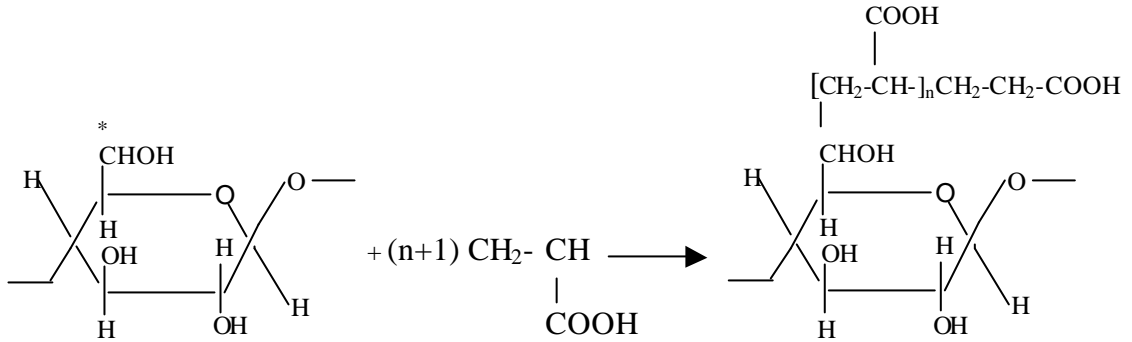
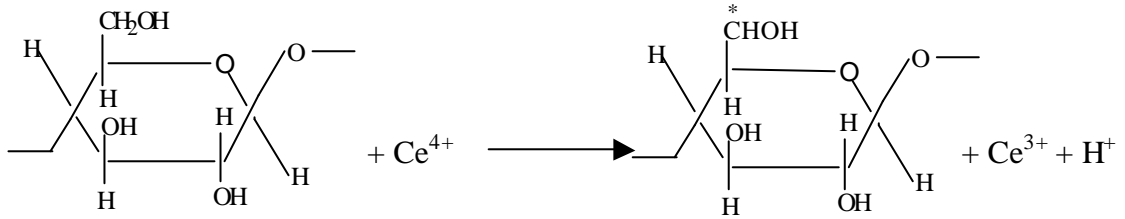
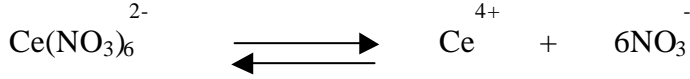
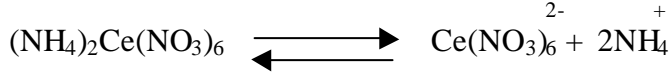


reaksiyonlar yukarıdaki gibi gösterilebilir.

Nisasta üzerine çeşitli monomerlerin graft kopolimerizasyonu reaksiyonlarında kullanılan diğer bir başlatıcı türü de Ce(IV) tuzlarıdır.



Bizim çalışmamızda ise, nisasta üzerine, seryum (IV) amonyum nitrat (CAN) başlatıcılığında, akrilik asit graft kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir ve reaksiyon denklemleri sematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



2.2.3. Nisasta Üzerine Çeşitli Monomerlerin Graft Kopolimerizasyonu

Nisasta-graft-kopolimerler ile ilgili çalışmalar, genellikle farklı monomer ve başlatıcı sistemlerinden yararlanılarak graft kopolimerizasyonu için uygun şartların belirlenmesi ve nisasta graft kopolimerlerden hidrojeller hazırlanarak bu hidrojellerin su absorblama kapasitelerinin belirlenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Su absorban polimerler yada hidrojeller, kendi ağırlıklarının 10-1000 kati kadar çok miktarda su, tuz çözeltisi yada fizyolojik sıvıları absorblayabilen, suda çözünmeyen hidrofilik polimerlerdir. Bunlar, genellikle çözünmeyi önlemek için makromoleküler zincirler boyunca çapraz bağlı kısımlar taşıyan yapılardan ibaret polielektrolitlerdir yada

yüksek hidrofilik polimerik matrikslerden oluşmuşlardır. Su absorban polimerleri kimyasal yapılarına göre üç ana sınıfa ayırmak mümkündür :

- 1-) Çapraz bağlı poliakrilatlar yada poliakrilamidler
- 2-) Selüloz yada nisasta-graft-kopolimerler
- 3-) Çapraz bağlı maleik anhidrid kopolimerleri

Bunların haricinde, polivinilalkol, polietilen oksit ve N-vinil piroolidon gibi hidrofilik polimerler de çözünmeyi önlemek için çapraz bağlar oluşturulduktan sonra, su absorban polimerler olarak kullanılırlar [9].

Son on yıl içerisinde, su absorban polimerler üzerindeki çalışmalarda önemli miktarda artış gözlenmiştir. Bu çalışmalar içerisinde, nisasta-graft-kopolimerler de önemli bir yüzde oluşturmaktadır. Nisasta-graft-kopolimerler ile ilgili 2000 yılına kadar gerçekleştirilen çalışmaların bir kısmı 2001 yılında yayınlanan Athawale ve Lele'ye ait reviewde toplanmıştır [10]. Aynı araştırmacıların başlatıcı olarak seryum (IV) amonyum nitrat (CAN) kullanılarak, nisasta üzerine akrilik asit graft kopolimerizasyonu ve hazırlanan hidrojellerin su absorblama kapasitelerinin monomer/nisasta oranına bağlı olarak değişimini inceledikleri bir çalışmaları da mevcuttur. Bu çalışmada, hidrojellerin hazırlanmasında farklı monomer/nisasta oranlarında çalışılarak, maksimum su absorblama kapasitesi elde etmek için en uygun monomer/nisasta mol oranının 1,5 olduğu belirlenmiştir [11].

Bu araştırmacılara ait başka bir çalışmada ise, metakrilonitrilin nisasta üzerine CAN başlatıcılığında graft kopolimerizasyonuna ait reaksiyon şartları incelenmiş ve en uygun CAN konsantrasyonu 0,002 mol/L, metakrilonitril konsantrasyonu 0,755 mol/L, süre 180 dakika, sıcaklık 35°C olarak bulunmuştur [12].

Aynı başlatıcı kullanılarak, nisasta üzerine, metil, etil, n-butil metakrilat gibi farklı alkil metakrilatların graft kopolimerizasyonu üzerine, alkil grubunun zincir uzunluğunun etkisinin incelendiği başka bir çalışmada yine Athawale ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Kullanılan alkil metakrilatin alkil grubunun zincir uzunluğunun artması ile graft yüzdesinin düştüğü ve en uygun nisasta/monomer oranının 1/1 olduğu sonucuna ulaşılmıştır [13].

Nisasta üzerine farklı monomerlerin graft kopolimerizasyonu reaksiyonları gerçekleştirilirken, CAN dışında farklı başlatıcı sistemlerinden de yararlanılmıştır. Örneğin, nisasta üzerine akrilik asit graft kopolimerizasyonunda potasyum bromat – tioure dioksit redoks başlatıcı sistemi [14], akrilamid graft kopolimerizasyonunda

potasyum permanganat-sitrik asit baslatıcı sistemi [15], metilmetakrilat graft kopolimerizasyonunda ise azobisizobutiro nitril [16] baslatıcı olarak denenmiştir. Ayrıca nisasta üzerine, akrilonitril, akrilamid ve metakrilonitrilin graft kopolimerizasyonu reaksiyonlarında baslatıcı olarak Mn^{+3} - Pirofosfat baslatıcı sistemi de kullanılmıştır [17 - 20].

Buraya kadar söz edilen çalışmalarda, elde edilen nisasta graft kopolimerlerin ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı denenmemiş, daha çok graft kopolimerizasyonu şartları incelenmiş, nisasta-graft-kopolimerlerden hidrojel hazırlama ve hazırlanan hidrojellerin su absorblama kapasitelerinin belirlenmesi üzerinde durulmuştur. Nisasta-graft-kopolimerlerin yukarıda belirttiğimiz hidrojel olarak kullanımının dışında, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı da söz konusudur. Nisasta ve selüloz gibi doğal polimerler üzerine farklı monomerlerin graft kopolimerizasyonu ile elde edilen ürünlerin bu amaçla kullanımı ile ilgili daha önceki yıllarda gerçekleştirilmiş birkaç çalışma mevcuttur [21 - 25]. Ancak, yapılan kaynak araştırmasında nisasta-graft-kopolimerlerin ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili çalışmaların daha sınırlı sayıda olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmalardan bir tanesi, modifiye nisasta-graft-akrilonitril kopolimerinin sentezi ve elde edilen kopolimerin Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgilidir ve seçicilik sırasının $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+}$ şeklinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır [21]. Bu konudaki diğer çalışmalar ise, hidrolizlenmiş nisasta-graft-akrilonitril kopolimerinin, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının [22] ve tek başına Cu^{2+} iyonunun [23] uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgilidir.

Khalil ve Farag tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise, nisasta-graft-akrilamid kopolimerinin farklı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı denenmiş ve seçicilik sırasının $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ şeklinde olduğu ve kopolimerin Hg^{2+} iyonuna karşı seçicilik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır [24].

Bizim çalışmamızda da, nisasta üzerine akrilik asit graft kopolimerizasyonu CAN baslatıcılığında gerçekleştirilmiş ve reaksiyon şartları belirlenmiştir. Nisasta jelatinize edilerek, jelatinize nisasta üzerine akrilik asit graft edilmek suretiyle hidrojeller hazırlanmış ve bu hidrojellerin su absorblama kapasiteleri tayin edilmiştir. Çalışmamızda asıl amacımız ise farklı şartlarda hazırlanan, farklı graft %'lerine sahip

nisasta-graft-akrilik asit kopolimerlerinin Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımını incelenmektedir. Bu amaçla, hazırladığımız farklı graft %'lerine sahip kopolimerlerin, hem üç iyonu bir arada içeren çözeltiden, hem de her bir iyonu ayrı ayrı eşit mol miktarlarında içeren çözeltilerden, bu iyonları uzaklaştırma kapasiteleri tayin edilmiş ve graft %'lerindeki artışa bağlı olarak örneklerin iyon tutma kapasitelerinin arttığı ve ürünlerimizin Pb^{2+} iyonuna daha selektif olduğu gözlemlenmiştir. İyon tutma kapasiteleri belirlenen örnekler asitle muamala edilmek suretiyle rejenere edilerek iyon tutma kapasiteleri tekrar belirlenmiş ve rejenerasyon sonrası graft kopolimer örneklerimizin tekrar kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

2.2.4. N-g-AA Kopolimerlerin Kullanım Alanları

N-g-AA kopolimerlerinin kullanım alanlarının çoğu, bu kopolimerlerin yüksek su absorblama özelliğinden yararlanan alanlardır. Yapılan kaynak araştırmasında bu kullanım alanları ile ilgili pek çok patente rastlanmıştır.

N-g-AA kopolimerler, yüksek su tutma kapasiteleri nedeniyle, özellikle kişisel bakım ürünlerinde yaygın kullanım alanı bulmaktadır [10]. Sanyo Chem. Ind. Ltd.'ye ait bir patente verilmiş olan formülasyonda kullanılan kopolimer, nisastanın akrilik asit ve sodyum akrilatla oluşturduğu karsit bağlı graft kopolimerdir ve ilgili patente verilen formülasyona göre hazırlanan absorban malzeme 10 mL destile suyu 1 saniyede, 50 mL destile suyu 2,1 saniyede absorblamaktadır. Hazırlanan absorban, film haline getirilerek, bebek bezi tabakaları arasına yerleştirilmektedir [26]. Bir Alman patentinde ise, benzer amaçla kullanılan N-g-AA kopolimer esaslı absorban malzeme, süspanسیون polimerizasyonu tekniği ile hazırlanmaktadır [27].

N-g-AA kopolimerlerin, su absorblama özelliklerinden yararlanılarak kullanım alanı bulduğu diğer bir dal da gıda koruyucusu olarak kullanımıdır. Bu kopolimerler, ortamda bulunan nem absorblayarak, gıdaların bozunmadan daha uzun süre dayanmasını sağlamaktadır. Bu tür kullanıma örnek verecek olursak, gaz geçirgen malzeme kullanılarak paketlenen domates, paket içerisine 0,5 kısım aktif karbon, 0,35 kısım N-g-AA kopolimer ve 0,15 kısım kalsiyum klorür konulduğunda, oda sıcaklığında tazeliğini 168 saat korumakta, benzer şartlarda bekletilen kontrol örneğinde ise 72 saat sonunda yumuşama gözlemlenmektedir [28]. Yiyeceklerin saklanması, N-g-AA kopolimerlerinden yararlanmanın farklı bir şekli de, 1995 yılına ait bir Japon patentinde verilmiştir. Bu kaynakta, Sushi ve Japon makarnası gibi bazı yiyeceklerin servis öncesi

tazeliklerini koruyabilmeleri için, sogutma ortami olarak, kuru buz yerine suya doyurulmus N-g-AA kopolimeri bazli hidrojeller kullanilabilecegi belirtilmektedir [29]. N-g-AA kopolimerlerinin tip alaninda da cesitli uygulamalari mevcuttur. Bunlara örnek olarak, cerrahi pansumanda mikrohidrojel olarak kullanimi ve mikroorganizmalara karsi bariyer olusturabilen tibbi yapiskan bant olarak kullanimini verebiliriz [30].

Diger bir kullanım alanı da, tarım alanında kullanımıdır. N-g-AA kopolimerlerin su absorblama özelliginden yararlanılarak, toprağın nemi ayarlanmakta, bu şekilde, ürünün kalitesi ve topraktan alınan ürün miktarı artırılmaktadır. Bu amaçla kullanımına bir örnek verecek olursak, Triphati tarafından gerçekleştirilen çalışmada elde edilen N-g-AA kopolimer esaslı hidrojel, toprak islahı amacıyla toprağa eklendiğinde alınan ürün miktarında önemli bir artış gözlenmiştir [31]. Yamashita tarafından toprak neminin ayarlanması amacıyla hazırlanan ürün ise, nemi yüksek toprağın tasınıması ve depolanması sırasında nemini muhafaza etmesini sağlamaktadır [32].

N-g-AA kopolimerden , kozmetik, tekstil alanlarında ve ambalaj malzemesi imalatında da yararlanılmaktadır [10].

Ayrıca, nisasta-graft kopolimerlerin diğer bir kullanım alanı da, sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasıdır. Yapılan kaynak araştırmasında, nisasta üzerine akrilamid [24], akrilonitril [22] graft kopolimerizasyonu ile elde edilen ürünlerin bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili çalışmalara rastlanmakla birlikte bu konudaki çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır.

2.3. DİĞER DOĞAL POLİMERLER ÜZERİNE ÇEŞİTLİ MONOMERLERİN GRAFT KOPOLİMERİZASYONU

Selüloz, pamuk gibi doğal polimerler üzerine, çeşitli baslatıcı sistemlerinden yararlanılarak farklı monomerlerin graft edilmesi ile ilgili çalışmalar 1960'li yıllardan itibaren gerçekleştirilmektedir. Bu konudaki ilk çalışmalar, pamuk ve nitroselüloz üzerine akrilonitrilin graft kopolimerizasyonu ile ilgilidir. Mehta ve arkadaşları, farklı baslatıcı ve monomer konsantrasyonlarında, seryum amonyum nitrat ve sülfat kullanarak farklı sıcaklıklarda graft kopolimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [33].

1970'li yıllarda Ogivara ve Kubata, selüloz üzerine metil metakrilatin graflanmasında, seryum (IV) amonyum nitrat baslatıcısı kullanarak, ultraviyole ışık ile irridasyon etkisini araştırmışlar ve seryum iyonunun indirgeme etkisini artırdığı, graft oluşumunu azalttığı sonucunu bulmuşlardır [34]. Varma ve Narasimhan ise, etil etakrilat, metilakrilat, n-butil akrilat ve metilmetakrilati pamuk ipliği üzerine graflamışlar ve graft ürünleri termogravimetrik analiz ile inceleyerek artan graft yüzdesiyle termal kararlılığın arttığını göstermişlerdir [35]. Birçok araştırmacı ise, çeşitli selülozik maddelere, vinil monomerlerin graflanmasında reaktiflerin ilave sırasının önemli olduğunu bulmuşlardır [36,37].

1980'lerde, pamuk üzerine allil metakrilat, metil metakrilat [38,39], selüloz üzerine metil metakrilat [40] graft kopolimerizasyonu ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmaların sonucunda, graft yüzdesinin baslatıcı konsantrasyonu ile arttığı ve belli bir noktadan sonra azaldığı ve ayrıca monomer konsantrasyonundaki artışta, graft yüzdesini olumlu yönde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır.

1991 yılında, Guthrie ve arkadaşları ise, selüloz üzerine metil metakrilatin graft kopolimerizasyonunu üç farklı baslatıcı sistemi kullanarak incelemişlerdir. Bunlar Ce(IV) (kimyasal), periyodat (kimyasal) ve benzofenon (fotokimyasal) baslatıcı sistemleridir. Graft reaksiyonu üzerinde periyodatin daha az etkili olduğu ancak homopolimer oluşumunun da daha düşük olduğu sonucuna ulaşmışlardır [41]. 1992 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise, pamuk selülozu üzerine stiren ve akrilonitrilin graft kopolimerizasyonu, foto baslatıcı olarak uranül nitrat ve seryum (IV) amonyum nitrat kullanılarak incelenmiş ve stiren için uranül nitratın, akrilonitril için ise seryum (IV) amonyum nitratın daha iyi sonuç verdiği ortaya konmuştur [42]. Shukla ve arkadaşları tarafından 1994 yılında yapılan çalışmada ise, pamuk selülozu üzerine glisidil metakrilatin graft kopolimerizasyonu reaksiyonunda, kimyasal ve fotobaslatıcı sistemlerinin etkinliklerini karşılaştırmışlardır. Her iki graflama tekniğinde de seryum (IV) amonyum nitratın maksimum graft verimi gösterdiği bulunmuştur [43].

2001 ve 2002 yılında gerçekleştirilen diğer iki çalışmada ise, selüloz üzerine akrilik asit grafi incelenmiştir. İlk çalışmada, karsit bağlanma vasıtasının, selüloza uygulanan ön işlemlerin graft verimi ve monomer konsantrasyonunun üzerine etkisi incelenmiş, selüloza NaOH ile muamele etme şeklinde ön işlemlerin ürünün graft yüzdesini ve su tutma kapasitesini olumlu yönde etkilemediği ancak monomer ve karsit bağlanma vasıtasının konsantrasyonundaki artışın her iki özelliği de olumlu yönde etkilediği

sonucuna ulasilmistir [44]. Ikinci çalismada ise, ayni graft kopolimerlerin , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarinin uzaklastirilmasinda kullanimi denenmistir. Kopolimerlerin iyon tutma kapasitesinin, kopolimerin graft %'leri ve karsit baglanma miktarina bagli olarak arttigi sonucuna ulasilmistir [25].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Kullanılan nisasta yiyecek saflıkta misir nisastasidir. Akrilik asit, seryum IV amonyum nitrat, nitrat asidi, sodyum hidroksit, metanol, etanol, hidroklorik asit, bakir, kadmiyum ve kursun asetatlar Merck ürünü ‘pure’ veya ‘extra pure’ saflığındadır. Su olarak, destile su kullanılmıştır.

3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1. Nisasta Üzerine Akrilik Asit Graft Kopolimerizasyonu

Misir nisastasi üzerine, akrilik asidin graft kopolimerizasyonu reaksiyonları, 2 boyunlu, 500 mL’lik cam reaktör sisteminde yapılmıştır. Reaktörün boyunlarından birine gaz girişi, diğerine ise gaz çıkışı bağlanmıştır. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile, ısıtma ise kontakt termometre yardımıyla sıcaklığı istenilen değerde sabitlenebilen su banyosu ile sağlanmıştır. İnert atmosfer ise, azot gazı gönderilerek temin edilmiştir.

Bu reaksiyonlarda, nisasta ve destile su reaktöre yüklenerek, reaksiyon sıcaklığında 30 dakika azot gazı geçirilmiş ve takiben gerekli miktarda CAN başlatıcı olarak ilave edilmiştir. Başlatıcı ilavesinden 15 dakika sonra, reaksiyon şartlarına bağlı olarak gerekli miktarda akrilik asit ilavesi yapılmış ve aynı şartlarda 4 saat süre ile reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün, süzülerek ayrıldıktan sonra, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve 70°C’de vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.2.2. İyon Tutma Denemeleri

Elde edilen ürünlerin bir kısmının iyon tutma kapasiteleri tayin edilmiştir. Bu amaçla yaklaşık 0,5 g örnek ürün üzerine Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını bir arada ve eşit mol miktarında (Cu^{2+} miktarı 250 ppm olacak şekilde, diğer iyonları da Cu^{2+} ile aynı mol miktarında içerecek şekilde hazırlanan çözelti kullanılmıştır.) içeren çözelti ve herbir

iyonu ayrı ayrı içeren çözeltilerden 50'er mL ilave edilerek, 15 dakika, 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 5 saat, 7 saat ve 24 saat sonunda alınan örnekler içerisinde, tutulmadan kalan iyon miktarları, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, ürünlerin iyon tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. İyon tutma denemelerinde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında, bakır, kursun ve kadmiyumun asetatları kullanılmış ve çözeltinin pH'i 4,5'a ayarlanmıştır. Daha sonra ürünler asitle rejenere edilerek aynı işlemler tekrarlanmıştır.

3.2.3. Hidrojellerin Hazırlanması

Nisasta granülleri suyu absorblarlar ve aynı anda ısıtılırlarsa, hacimce genişler ve hücre duvarı parçalanarak jelatinize hale gelirler. Başlangıçta ince ve opak olan nisasta süspansiyonu belirli bir sıcaklık noktasında yarı opak bir hale ve en sonunda da transparan bir hale geldiği gözlenir. Bu belirgin değişimin meydana geldiği nokta jelatinizasyon olarak bilinir. Jelatinizasyon noktası her nisastanın karakteristik bir özelliğidir ve 95-98°C arasındadır.

Çalışmamızda da, hidrojellerin hazırlanabilmesi için öncelikle nisasta jelatinize edilmiştir. Bu amaçla 2 boyunlu, 500 mL'lik cam reaktör sisteminden yararlanılmıştır. Reaktörün boyunlarından birine gaz girişi, diğerine ise geri soğutucu bağlanmıştır. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile, ısıtma ise kontakt termometre yardımıyla sıcaklığı istenen değerde sabitlenebilen su banyosu ile sağlanmıştır. İnert atmosfer ise azot gazı gönderilerek temin edilmiştir.

Nisastanın jelatinize edilebilmesi için, nisasta ve gerekli miktarda destile su reaktöre yüklenerek, 95°C'de 1 saat süre ile sürekli karıştırılarak, azot akımı altında jelatinizasyon gerçekleştirilmiştir. Takiben, sıcaklık 35°C'ye düşürülerek, başlatıcı olarak CAN ilave edilmiş ve 15 dakika sonra akrilik asit ilavesi yapılmıştır. Aynı şartlarda reaksiyona 3 saat süreyle devam edilmiştir. Elde edilen ürün ikiye ayrılarak %5'lik NaOH çözeltisi ile pH'ları 8 ve 10'a ayarlanmış ve bu ürünler metanol asirisinde çöktürülmüştür. Elde edilen hidrojeller süzildükten sonra etanol ile yıkanarak 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuşlardır.

3.2.4. Hidrojellerin Su Tutma Kapasitelerinin Belirlenmesi

Hidrojellerden alınan 0,2-0,5 g örnekler, suyu süzdürebilen ancak hidrojelleri geçirmeyen küçük kesecikler içerisine alınarak, ağızları tamamen kapatılan kesecikler beher içerisindeki 100 ml destile su içerisinde daldırılmıştır. 5 dakika ile 24 saat arasında belli aralıklarla sudan çıkarılan örnekler tartılarak, örnekler tarafından tutulan su miktarı belirlenmiş ve 1 g hidrojelin tuttuğu su miktarı gram cinsinden hesaplanmıştır.

3.3. ANALİZLERDE KULLANILAN METODLAR VE CİHAZLAR

3.3.1. Metodlar

3.3.1.1. % Graft Miktarı (GM) ve %Graft Etkinliği (GE) Tayini

% Graft miktarı, graft kopolimerin içerisindeki graft olmuş akrilik asit yüzdesini, %Graft etkinliği ise başlangıçta kullanılan akrilik asidin % kaçının graft olduğunu göstermektedir [11].

Nisasta akrilik asit graft kopolimerlerinden alınan yaklaşık 0,5 g örnek, fenolftalein indikatörlüğünde 0,05 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir [44].

$$GA = \frac{S \times N \times F \times E}{1000} \quad (3.1)$$

$$\%GM = \frac{GA}{T - GA} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\%GE = \frac{NM \times GA / (T - GA)}{A} \times 100 \quad (3.3)$$

- GA : Graft olan akrilik asit miktarı (g)
S : NaOH çözeltisi sarfiyatı (mL)
N : NaOH çözeltisinin normalitesi
F : NaOH çözeltisinin faktörü
T : Örnek tartımı (g)
E : Akrilik asidin ekivalen tartisi
NM : Reaksiyonda kullanılan nisasta miktarı (g)
A: Reaksiyonda kullanılan akrilik asit miktarı (g)

3.3.2. Cihazlar

3.3.2.1. FT-IR Spektrofotometresi

Digilab Excalibur-FT S 3000 MX model FT-IR spektrofotometresinde KBr Tablet kullanılarak ölçüm yapıldı.

3.3.2.2. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi

Varian Spectro AA 220-FS cihazı kullanıldı.

3.3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Jeol 5600 model (JSM-5600) cihazı kullanıldı.

4. BULGULAR

4.1. NISASTA ÜZERİNE AKRİLİK ASİT GRAFT KOPOLİMERİZASYONU İLE İLGİLİ DENEMELER

Nisasta üzerine akrilik asit graft kopolimerizasyonu reaksiyonları, farklı monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin % Graft Miktarı (%GM) ve % Graft Etkinlikleri (%GE) tayin edilmiştir.

Sonuçlar Tablo 5.1-5.3'de gösterilmiştir. Farklı %GM değerine sahip ürünler seçilerek, bu ürünlerin Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarını, bu üç iyonu aynı mol miktarında bir arada içeren çözeltilerden uzaklaştırma kapasiteleri ve aynı mol miktarında olmak şartıyla her 3 iyonu ayrı ayrı içeren çözeltilerden uzaklaştırma kapasiteleri tayin edilmiştir. Ayrıca, iyon tutma kapasitesi belirlenen bu ürünler asitle rejenere edilerek tekrar kullanılabilirlikleri denenmiştir. Graft kopolimerlerin iyon tutma kapasitelerine ait sonuçlar Tablo 4.1-4.9'da verilmiştir.

Deneme 1

Reaktöre, 4 g nisasta, 189 mL destile su yüklenerek, 35°C'de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO_3 içerisinde çözülmüş 0,548 g CAN başlatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 1,44 g AA ilave edilerek, 35°C'de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,1 mol/L
Başlatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,005 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO_3]=0,05 mol/L

Elde edilen ürünün % GM=2,3
% GE=6,4

Bu denemede elde edilen ürünün Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarını tutma kapasitesi tayin edilmiştir. Bu amaçla, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarını eşit mol miktarda ve bir arada içeren çözeltinin pH'i 4,5'a ayarlanarak, 0,5 g örnek üzerine 50 mL çözelti ilave edilmiştir. 5 dakika, 15 dakika, 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 5 saat, 7 saat, 24 saat sonunda alınan örnekler içerisinde tutulmadan kalan iyon miktarları, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneme 1 ürününe ait iyon tutma kapasiteleri

Zaman	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Toplam iyon tutma kapasitesi
5 dakika	0,063 mmol/g %19,2	0,186 mmol/g %56,7	0,079 mmol/g %24,1	0,328 mmol/g
15 dakika	0,067 mmol/g %20,2	0,186 mmol/g %56	0,079 mmol/g %23,8	0,332 mmol/g
30 dakika	0,08 mmol/g %23	0,189 mmol/g %54,3	0,079 mmol/g %22,7	0,348 mmol/g
1 saat	0,092 mmol/g %24,9	0,199 mmol/g %53,8	0,079 mmol/g %21,3	0,37 mmol/g
2 saat	0,092 mmol/g %23,1	0,227 mmol/g %57	0,079 mmol/g %19,9	0,398 mmol/g
5 saat	0,106 mmol/g %25	0,240 mmol/g %56,5	0,079 mmol/g %18,5	0,425 mmol/g
7 saat	0,106 mmol/g %25	0,240 mmol/g %56,5	0,079 mmol/g %18,5	0,425 mmol/g
24 saat	0,106 mmol/g %25	0,240 mmol/g %56,5	0,079 mmol/g %18,5	0,425 mmol/g

Deneme 2

Reaktöre, 4 g nisasta, 187 mL destile su yüklenerek, 35°C'de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO_3 içerisinde çözülmüş 0,548 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 2,88 g AA ilave edilerek, 35°C'de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir.

Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,2 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,005 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L

Elde edilen ürünün	% GM=10,6
	% GE=16,5

Bu denemede elde edilen ürünün Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ iyonlarını tutma kapasitesi tayin edilmiştir. Bu amaçla, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ iyonlarını eşit mol miktarda ve bir arada içeren çözeltinin pH'i 4,5'a ayarlanarak, 0,5 g örnek üzerine 50 mL çözelti ilave edilmiştir. 5 dakika, 15 dakika, 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 5 saat, 7 saat, 24 saat sonunda alınan örnekler içerisinde tutulmadan kalan iyon miktarları, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Takiben, iyon tutma kapasitesi tayin edilen ürün, 1 M'lik HCl çözeltisi ile muamele edilerek rejenere edilmiş ve iyon tutma kapasiteleri tekrar tayin edilmiştir. Rejenere ürüne ait sonuçlar, Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Deneme 2 ürününe ait iyon tutma kapasiteleri

Zaman	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Toplam iyon tutma kapasitesi
5 dakika	0,114 mmol/g %24,2	0,231 mmol/g %49	0,127 mmol/g %26,8	0,472 mmol/g
15 dakika	0,145 mmol/g %27,8	0,25 mmol/g %47,9	0,127 mmol/g %24,3	0,522 mmol/g
30 dakika	0,153 mmol/g %28,3	0,262 mmol/g %48,4	0,127 mmol/g %23,3	0,544 mmol/g
1 saat	0,153 mmol/g %27,7	0,273 mmol/g %49,4	0,127 mmol/g %22,9	0,553 mmol/g
2 saat	0,168 mmol/g %28,1	0,303 mmol/g %50,7	0,127 mmol/g %21,2	0,598 mmol/g
5 saat	0,199 mmol/g %30,3	0,33 mmol/g %50,3	0,127 mmol/g %19,4	0,656 mmol/g
7 saat	0,199 mmol/g %30,3	0,33 mmol/g %50,3	0,127 mmol/g %19,4	0,656 mmol/g
24 saat	0,199 mmol/g %30,3	0,33 mmol/g %50,3	0,127 mmol/g %19,4	0,656 mmol/g

Tablo 4.3. Rejenerasyon sonrası, Deneme 2 ürününe ait iyon tutma kapasiteleri

Zaman	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Toplam iyon tutma kapasitesi
15 dakika	0,057 mmol/g %35,6	0,088 mmol/g %55	0,015 mmol/g %9,4	0,16 mmol/g
30 dakika	0,059 mmol/g %32,6	0,105 mmol/g %58	0,017 mmol/g %9,4	0,181 mmol/g
1 saat	0,062 mmol/g %31,5	0,1161 mmol/g %58,9	0,019 mmol/g %9,6	0,197 mmol/g
2 saat	0,095 mmol/g %31,5	0,157 mmol/g %52	0,05 mmol/g %16,5	0,302 mmol/g
5 saat	0,134 mmol/g %32,2	0,232 mmol/g %55,8	0,05 mmol/g %12	0,416 mmol/g
7 saat	0,134 mmol/g %30,2	0,26 mmol/g %58,6	0,05 mmol/g %11,2	0,444 mmol/g
24 saat	0,134 mmol/g %27,1	0,31 mmol/g %62,8	0,05 mmol/g %10,1	0,494 mmol/g

Deneme 3

Reaktöre, 4 g nisasta, 186 mL destile su yüklenerek, 35°C'de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,548 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 4,32 g AA ilave edilerek, 35°C'de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,3 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,005 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L
Elde edilen ürünün	% GM=10,6
	% GE=11

Deneme 4

Reaktöre, 4 g nisasta, 184,5 mL destile su yüklenerek, 35°C'de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,548 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 5,76 g AA ilave edilerek, 35°C'de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,4 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,005 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L
Elde edilen ürünün	% GM=11 % GE=8,5

Deneme 5

Reaktöre, 4 g nisasta, 183 mL destile su yüklenerek, 35°C’de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,548 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 7,2 g AA ilave edilerek, 35°C’de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C’de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,5 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,005 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L
Elde edilen ürünün	% GM=15 % GE=9,6

Bu denemede elde edilen ürünün Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ iyonlarını tutma kapasitesi tayin edilmiştir. Bu amaçla, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ iyonlarını eşit mol miktarda ve bir arada içeren çözeltinin pH’i 4,5’a ayarlanarak, 0,5 g örnek üzerine 50 ml çözelti ilave edilmiştir. 5 dakika, 15 dakika, 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 5 saat, 7 saat, 24 saat sonunda alınan örnekler içerisinde tutulmadan kalan iyon miktarları, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.4’de verilmiştir. Takiben, iyon tutma kapasitesi tayin edilen ürün, 1 M’lik HCl çözeltisi ile muamele edilerek rejenere edilmiş ve iyon tutma kapasiteleri tekrar tayin edilmiştir. Rejenere ürüne ait sonuçlar, Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.4. Deneme 5 ürününe ait iyon tutma kapasiteleri

Zaman	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Toplam iyon tutma kapasitesi
5 dakika	0,102 mmol/g %18,4	0,296 mmol/g %53,4	0,156 mmol/g %28,2	0,554 mmol/g
15 dakika	0,178 mmol/g %26,9	0,329 mmol/g %49,6	0,156 mmol/g %23,5	0,663 mmol/g
30 dakika	0,18 mmol/g %27	0,331 mmol/g %49,6	0,156 mmol/g %23,4	0,667 mmol/g
1 saat	0,21 mmol/g %28,7	0,365 mmol/g %49,9	0,156 mmol/g %21,3	0,731 mmol/g
2 saat	0,241 mmol/g %29,6	0,416 mmol/g %51,2	0,156 mmol/g %19,2	0,813 mmol/g
5 saat	0,263 mmol/g %30,3	0,45 mmol/g %51,8	0,156 mmol/g %17,9	0,869 mmol/g
7 saat	0,263 mmol/g %29,1	0,484 mmol/g %53,6	0,156 mmol/g %17,3	0,903 mmol/g
24 saat	0,263 mmol/g %27,1	0,55 mmol/g %56,8	0,156 mmol/g %16,1	0,969 mmol/g

Tablo 4.5.Rejenerasyon sonrası, Deneme 5 ürününe ait iyon tutma kapasiteleri

Zaman	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Toplam iyon tutma kapasitesi
15 dakika	0,063 mmol/g %26,4	0,104 mmol/g %43,5	0,072 mmol/g %30,1	0,239 mmol/g
30 dakika	0,118 mmol/g %33,6	0,16 mmol/g %45,6	0,073 mmol/g %20,8	0,351 mmol/g
1 saat	0,132 mmol/g %32,6	0,193 mmol/g %47,7	0,08 mmol/g %19,7	0,405 mmol/g
2 saat	0,15 mmol/g %31,5	0,242 mmol/g %50,9	0,084 mmol/g %17,6	0,476 mmol/g
5 saat	0,206 mmol/g %33,4	0,321 mmol/g %52	0,091 mmol/g %14,6	0,618 mmol/g
7 saat	0,206 mmol/g %31,9	0,348 mmol/g %54	0,091 mmol/g %14,1	0,645 mmol/g
24 saat	0,243 mmol/g %32,2	0,42 mmol/g %55,7	0,091 mmol/g %12,1	0,754 mmol/g

Deneme 6

Reaktöre, 4 g nisasta, 183 mL destile su yüklenerek, 35°C'de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,3288 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 7,2 g AA ilave edilerek, 35°C'de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda, hidrokinon ilave edilerek reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,5 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,003 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L
Elde edilen ürünün	% GM=12,5 % GE=8

Deneme 7

Reaktöre, 4 g nisasta, 183 mL destile su yüklenerek, 35°C'de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,4384 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 7,2 g AA ilave edilerek, 35°C'de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda, hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,5 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,004 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L
Elde edilen ürünün	% GM=14 % GE=9

Deneme 8

Reaktöre, 4 g nisasta, 183 mL destile su yüklenerek, 35°C'de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,6576 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 7,2 g AA ilave edilerek, 35°C'de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,5 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,006 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L
Elde edilen ürünün	% GM=11 % GE=7

Deneme 9

Reaktöre, 4 g nisasta, 183 mL destile su yüklenerek, 35°C'de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,7672 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 7,2 g AA ilave edilerek, 35°C'de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,5 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,007 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L
Elde edilen ürünün	% GM=10,2 % GE=6,3

Deneme 10

Reaktöre, 4 g nisasta, 183 mL destile su yüklenerek, 25°C’de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,548 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 7,2 g AA ilave edilerek, 25°C’de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C’de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,5 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,005 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L

Elde edilen ürünün	% GM=11,4
	% GE=7,2

Deneme 11

Reaktöre, 4 g nisasta, 183 mL destile su yüklenerek, 30°C’de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,548 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 7,2 g AA ilave edilerek, 30°C’de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C’de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu	[AA]=0,5 mol/L
Baslatıcı konsantrasyonu	[CAN]=0,005 mol/L
Asit konsantrasyonu	[HNO ₃]=0,05 mol/L

Elde edilen ürünün	% GM=13
	% GE=8,3

Bu denemede elde edilen ürünün Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarını tutma kapasitesi tayin edilmiştir. Bu amaçla, 0,5 g aynı üründen alınan 4 ayrı örnek üzerine, 50'er mL Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını eşit mol miktarında ve bir arada içeren çözeltilerden ve ayrı ayrı Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden ilave edilerek, 15 dakika, 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 5 saat ve 24 saat sonunda alınan örnekler içerisinde tutulmadan kalan iyon miktarları, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.6 ve 4.7'de verilmiştir. Takiben, iyon tutma kapasiteleri tayin edilen ürün, 1 M'lik HCl çözeltisi ile muamele edilerek rejenere edilmiş ve iyon tutma kapasiteleri tekrar tayin edilmiştir. Rejenere ürüne ait sonuçlar Tablo 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Deneme 11 ürününe ait, üç iyonu bir arada içeren çözeltideki iyon tutma kapasiteleri

Zaman	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Toplam iyon tutma kapasitesi
15 dakika	0,079 mmol/g %19,9	0,210 mmol/g %52,8	0,109 mmol/g %27,3	0,398 mmol/g
30 dakika	0,141 mmol/g %27,9	0,256 mmol/g %50,6	0,109 mmol/g %21,5	0,506 mmol/g
1 saat	0,154 mmol/g %28,3	0,282 mmol/g %51,8	0,109 mmol/g %19,9	0,545 mmol/g
2 saat	0,157 mmol/g %25,4	0,310 mmol/g %50,1	0,152 mmol/g %24,5	0,619 mmol/g
5 saat	0,202 mmol/g %27,4	0,370 mmol/g %50,2	0,165 mmol/g %22,4	0,737 mmol/g
24 saat	0,222 mmol/g %25,8	0,450 mmol/g %52,2	0,190 mmol/g %22	0,862 mmol/g

Tablo 4.7. Deneme 11 ürününe ait, tek bir iyon içeren çözeltideki iyon tutma kapasiteleri

Zaman	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
15 dakika	0,121 mmol/g	0,187 mmol/g	0,0731 mmol/g
30 dakika	0,144 mmol/g	0,227 mmol/g	0,0957 mmol/g
1 saat	0,171 mmol/g	0,264 mmol/g	0,114 mmol/g
2 saat	0,246 mmol/g	0,303 mmol/g	0,163 mmol/g
5 saat	0,319 mmol/g	0,370 mmol/g	0,206 mmol/g
24 saat	0,404 mmol/g	0,419 mmol/g	0,280 mmol/g

Tablo 4.8. Rejenerasyon sonrası, Deneme 11 ürününe ait, üçlü sistemdeki iyon tutma kapasiteleri

Zaman	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Toplam iyon tutma kapasitesi
15 dakika	0,063 mmol/g %28,5	0,147 mmol/g %66,5	0,011 mmol/g %5	0,221 mmol/g
30 dakika	0,087 mmol/g %31,8	0,175 mmol/g %64,1	0,011 mmol/g %4,1	0,273 mmol/g
1 saat	0,102 mmol/g %32,1	0,197 mmol/g %62,1	0,018 mmol/g %5,8	0,317 mmol/g
2 saat	0,113 mmol/g %28,7	0,249 mmol/g %63,1	0,032 mmol/g %8,2	0,394 mmol/g
5 saat	0,163 mmol/g %30,8	0,334 mmol/g %63,1	0,032 mmol/g %6,1	0,529 mmol/g
24 saat	0,167 mmol/g %27,2	0,406 mmol/g %66,1	0,041 mmol/g %6,7	0,614 mmol/g

Tablo 4.9. Rejenerasyon sonrası, Deneme 11 ürününe ait, tekli sistemdeki iyon tutma kapasiteleri

Zaman	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
15 dakika	0,089 mmol/g	0,091 mmol/g	0,0641 mmol/g
30 dakika	0,118 mmol/g	0,141 mmol/g	0,0941 mmol/g
1 saat	0,133 mmol/g	0,188 mmol/g	0,108 mmol/g
2 saat	0,215 mmol/g	0,232 mmol/g	0,155 mmol/g
5 saat	0,312 mmol/g	0,311 mmol/g	0,198 mmol/g
24 saat	0,395 mmol/g	0,372 mmol/g	0,280 mmol/g

Deneme 12

Reaktöre, 4 g nisasta, 183 mL destile su yüklenerek, 40°C’de, 30 dakika süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot gazı geçirilmiştir. Takiben, 10 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş 0,548 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiş ve 15 dakika daha aynı şartlarda azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda, 7,2 g AA ilave edilerek, 40°C’de, azot akımı altında, sürekli karıştırılarak reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek, reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması için birkaç kez destile su ile yıkanmış ve süzülerek ayrıldıktan sonra, 70°C’de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Monomer konsantrasyonu [AA]=0,5 mol/L
 Baslatıcı konsantrasyonu [CAN]=0,005 mol/L
 Asit konsantrasyonu [HNO₃]=0,05 mol/L

Elde edilen ürünün % GM=8
 % GE=5

4.2. HIDROJEL HAZIRLAMA DENEMELERİ

Hidrojel hazırlama denemelerinde, nisasta jelatinize edildikten sonra, farklı monomer/nisasta oranlarında çalışılarak graft kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidrojellerin zamana ve pH'a bağlı olarak su tutma kapasiteleri tayin edilmiştir.

Deneme 13

Monomer/nisasta=0,5 oranında çalışılmıştır. Reaktöre 4 g nisasta, 112 mL destile su yüklenerek 95°C'de, 1 saat süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot atmosferinde, nisasta jelatinize edilmiştir. Daha sonra sıcaklık 35°C'ye düşürülerek, 6 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş ve 0,329 g CAN başlatıcı olarak ilave edilmiştir ve CAN ilavesinden 10 dakika sonra 2 g AA ilavesi yapılarak, aynı şartlarda reaksiyona 3 saat devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, ikiye ayrılarak, pH'ları 8 ve 10'a ayarlanmıştır. pH'ları 8 ve 10 olan ürünler ayrı ayrı, metanol asirisine ilave edilerek çöktürülmüşlerdir. Çöken ürünler süzildikten sonra etanol ile yıkanarak, 70°C'de vakum etüvünde kurutulmuşlardır. Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan, pH 8 ve 10'da çöktürülen hidrojellerin zamana bağlı olarak su tutma kapasiteleri tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Deneme 13 ürününe ait su tutma kapasitesi değerleri

Süre	Su Tutma Kapasitesi (g H ₂ O/g hidrojel)	
	pH=8	pH=10
1 saat	10	10
2 saat	18	20
24 saat	28	30

Deneme 14

Monomer/nisasta =1 oranında çalışılmıştır. Reaktöre 4 g nisasta, 110 mL destile su yüklenerek 95°C’de, 1 saat süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot atmosferinde, nisasta jelatinize edilmiştir. Daha sonra sıcaklık 35°C’ye düşürülerek, 6 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş ve 0,329 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiştir ve CAN ilavesinden 10 dakika sonra 4 g akrilik asit ilavesi yapılarak, aynı şartlarda reaksiyona 3 saat devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, ikiye ayrılarak, pH’ları 8 ve 10’a ayarlanmıştır. pH’ları 8 ve 10 olan ürünler ayrı ayrı, metanol asirisine ilave edilerek çöktürülmüşlerdir. Çöken ürünler süzildikten sonra etanol ile yıkanarak, 70°C’de vakum etüvünde kurutulmuşlardır. Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan, pH 8 ve 10’da çöktürülen hidrojenlerin zamana bağlı olarak su tutma kapasiteleri tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.11. Deneme 14 ürününe ait su tutma kapasitesi değerleri

Süre	Su Tutma Kapasitesi (g H ₂ O/g hidrojel)	
	pH=8	pH=10
5 dakika	15	165
15 dakika	18	200
30 dakika	19	240
1 saat	20	260
1,5 saat	25	280
2 saat	35	300
3 saat	37	320
4 saat	40	360
5 saat	42	395
24 saat	100	500

Deneme 15

Monomer/nisasta=1,5 oranında çalışılmıştır. Reaktöre 4 g nisasta, 108 mL destile su yüklenerek 95°C’de, 1 saat süre ile sürekli karıştırma sağlanarak, azot atmosferinde, nisasta jelatinize edilmiştir. Daha sonra sıcaklık 35°C’ye düşürülerek, 6 mL 1M HNO₃ içerisinde çözülmüş ve 0,329 g CAN baslatıcı olarak ilave edilmiştir ve CAN ilavesinden 10 dakika sonra 6 g akrilik asit ilavesi yapılarak, aynı şartlarda reaksiyona 3 saat devam edilmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hidrokinon ilave edilerek reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen ürün, ikiye ayrılarak, pH’ları 8 ve 10’a ayarlanmıştır. pH’ları 8 ve 10 olan ürünler ayrı ayrı, metanol asirisine ilave edilerek çöktürülmüşlerdir. Çöken ürünler süzildikten sonra etanol ile yıkanarak, 70°C’de vakum etüvünde kurutulmuşlardır. Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan, pH 8 ve 10’da çöktürülen hidrojenlerin zamana bağlı olarak su tutma kapasiteleri tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12. Deneme 15 ürününe ait su tutma kapasitesi değerleri

Süre	Su Tutma Kapasitesi (g H ₂ O/g hidrojel)	
	pH=8	pH=10
5 dakika	120	210
15 dakika	200	250
30 dakika	260	285
1 saat	295	295
1,5 saat	320	315
2 saat	325	330
3 saat	325	345
4 saat	325	375
5 saat	330	395
24 saat	345	555

5. TARTISMA VE SONUÇ

Çalışmamızda, nisasta üzerine akrilik asit graft kopolimerizasyonu reaksiyon şartları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı denenmiştir. Ayrıca, jelatinize nisastanın graft kopolimerizasyonu gerçekleştirilerek elde edilen hidrojellerin zamana ve hidrojelin çöktürülme pH'ına bağlı olarak su tutma kapasiteleri tayin edilmiştir.

Elde ettiğimiz sonuçları, nisasta üzerine akrilik asit graft kopolimerizasyonu, Nisasta-graft-akrilik asit (N-g-AA) kopolimerlerinin Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı ve N-g-AA kopolimerlerinden hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasitelerinin incelenmesi olarak üç ayrı bölümde toplayabiliriz.

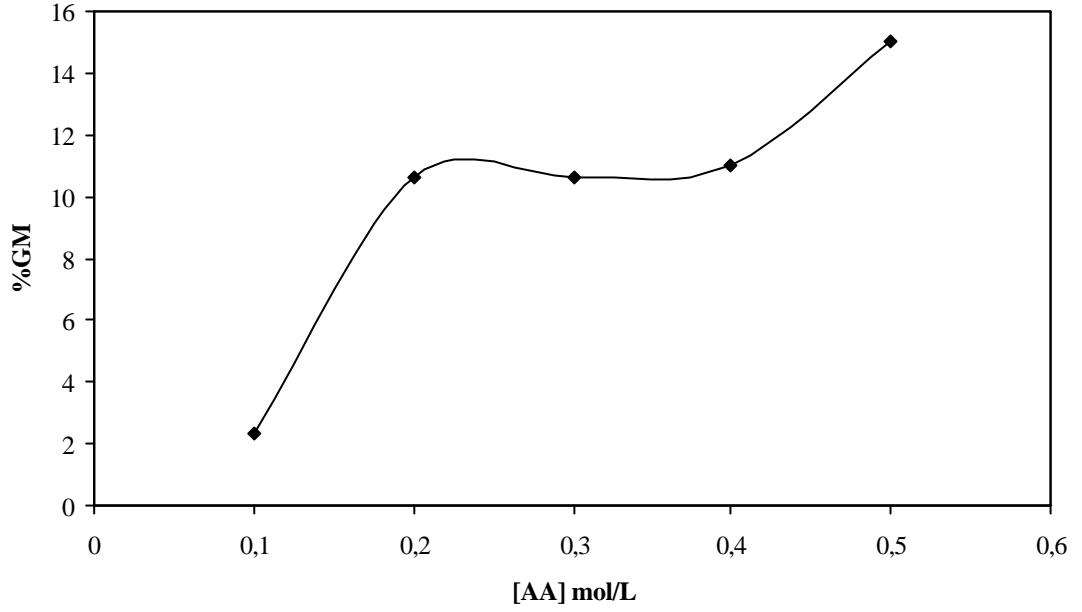
5.1. NISASTA ÜZERINE AKRILIK ASIT GRAFT KOPOLIMERİZASYONU

Nisasta üzerine AA graft kopolimerizasyonu reaksiyonları, farklı başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş, elde edilen ürünler için %GM ve %GE tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.1-5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.1. Farklı AA Konsantrasyonlarında Gerçekleştirilen Denemelerde Elde Edilen Ürünlerin %GM ve %GE Değerleri

Deneme	[AA] mol/L	%GM	%GE
1	0,1 mol/L	2,3	6,4
2	0,2 mol/L	10,6	16,5
3	0,3 mol/L	10,6	11
4	0,4 mol/L	11	8,5
5	0,5 mol/L	15	9,6

4 g nisasta , [CAN]=0,005 mol/L , sıcaklık :35°C, süre: 4 saat



Sekil 5.1. AA konsantrasyonuna bagli olarak %GM degisimi

Tablo 5.1'den de görüldüğü gibi, AA konsantrasyonundaki artisa bagli olarak, %GM' da artis göstermistir. 0,1 mol/L AA konsantrasyonundan, 0,2 mol/L'ye geçiste, %GM degerindeki artis önemli oranda gerçekleşmis ve yaklasik %8'lik bir artis gözlenmistir. Baslangıçta kullanılan AA'in graft olabilen yüzdesini gösteren %GE degeri de bu sebeple, 0,2 mol/L AA konsantrasyonunda en büyük degeri almistir. 0,3 mol/L ve 0,4 mol/L AA konsantrasyonlarında gerçekleştirilen denemelerde, %GM degeri fazla degismemekte ve buna bagli olarak da %GE degerlerinde bir miktar düşme gözlenmektedir. 0,5 mol/L AA konsantrasyonuna ulasildiginda ise, %GM degerinde %4'lük bir artis olmakta ve denemelerimizde elde ettigimiz en yüksek %GM degerine ulasilmaktadır. (Sekil 5.1) Çalışmamiz kapsamında, 0,5 mol/L'nin üzerindeki AA konsantrasyonlarında gerçekleştirilen denemelerde, AA konsantrasyonunun artisina bagli olarak homopolimer olusumunun da artmasi ve buna bagli olarak graft kopolimerin homopolimerden ayrilmasinin güçlesmesi nedeniyle, bu konsantrasyonun üzerinde çalışilmamistir.

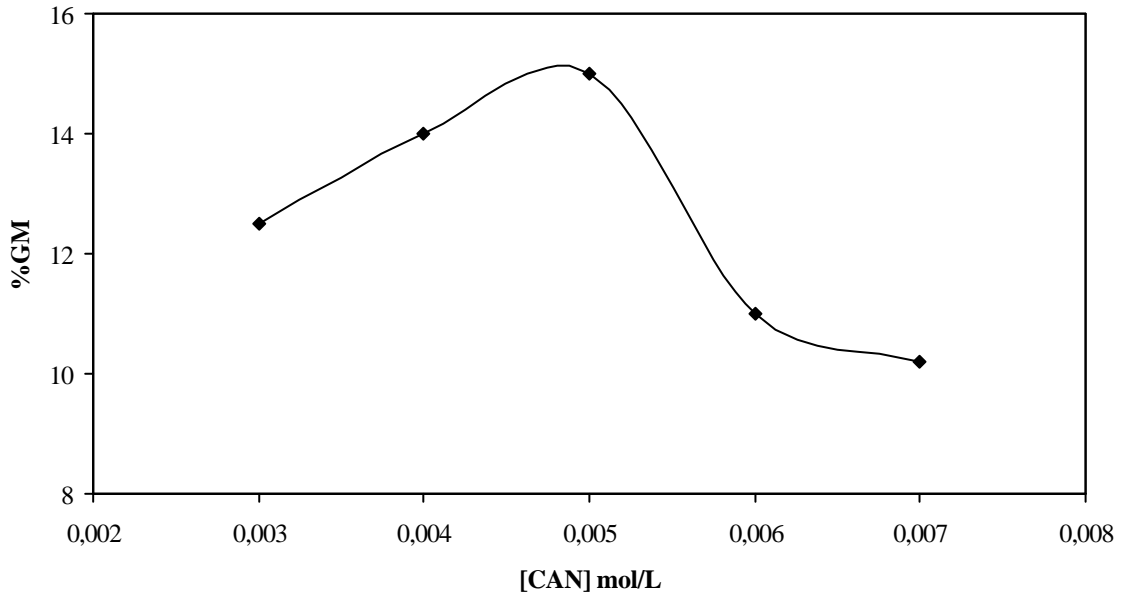
Tablo 5.2'de ise, farkli CAN konsantrasyonlarında çalışildiginda elde edilen ürünlerin %GM ve %GE degerleri görülmektedir. Bu denemelerde, en yüksek %GM degerini elde ettigimiz 0,5 mol/L AA konsantrasyonunda çalışilmistir. Tablodan ve Sekil 5.2'den de görüldüğü gibi, en yüksek %GM degerine 0,005 mol/L CAN

konsantrasyonunda ulasilmistir. Benzer sekilde, en yüksek % GE degeride bu konsantrasyonda çalisildiginda elde edilmistir.

Tablo 5.2. Farkli CAN Konsantrasyonlarında Gerçekleştirilen Denemelerde Elde Edilen Ürünlerin %GM ve %GE Degerleri

Deneme	[CAN] mol/L	%GM	%GE
6	0,003 mol/L	12,5	8
7	0,004 mol/L	14	9
5	0,005 mol/L	15	9,6
8	0,006 mol/L	11	7
9	0,007 mol/L	10,2	6,3

4 g nisasta , [AA]=0,5 mol/L , sicaklik :35°C, süre: 4 saat



Sekil 5.2. CAN konsantrasyonuna bagli olarak %GM degisimi

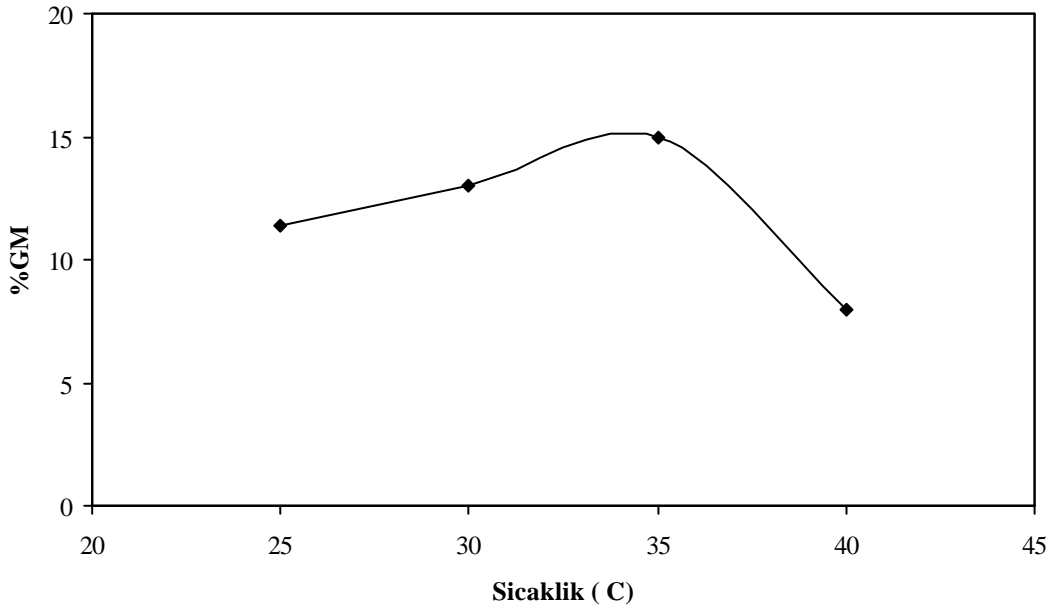
Reaksiyon sicakliginin, elde edilen N-g-AA kopolimerlerinin %GM ve %GE degerlerine etkisini incelemek için, dört ayri sicaklikta çalisilmistir ve sonuçlar Tablo 5.3'te verilmistir. Tablo 5.3 ve reaksiyon sicakligina bagli olarak %GM degisiminin

gösterildiği Şekil 5.5'den de görüldüğü gibi, en yüksek %GM ve %GE değerlerine 35°C sıcaklıkta çalışıldığında ulaşılmıştır.

Tablo 5.3.Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Denemelerde Elde Edilen Ürünlerin %GM ve %GE Değerleri

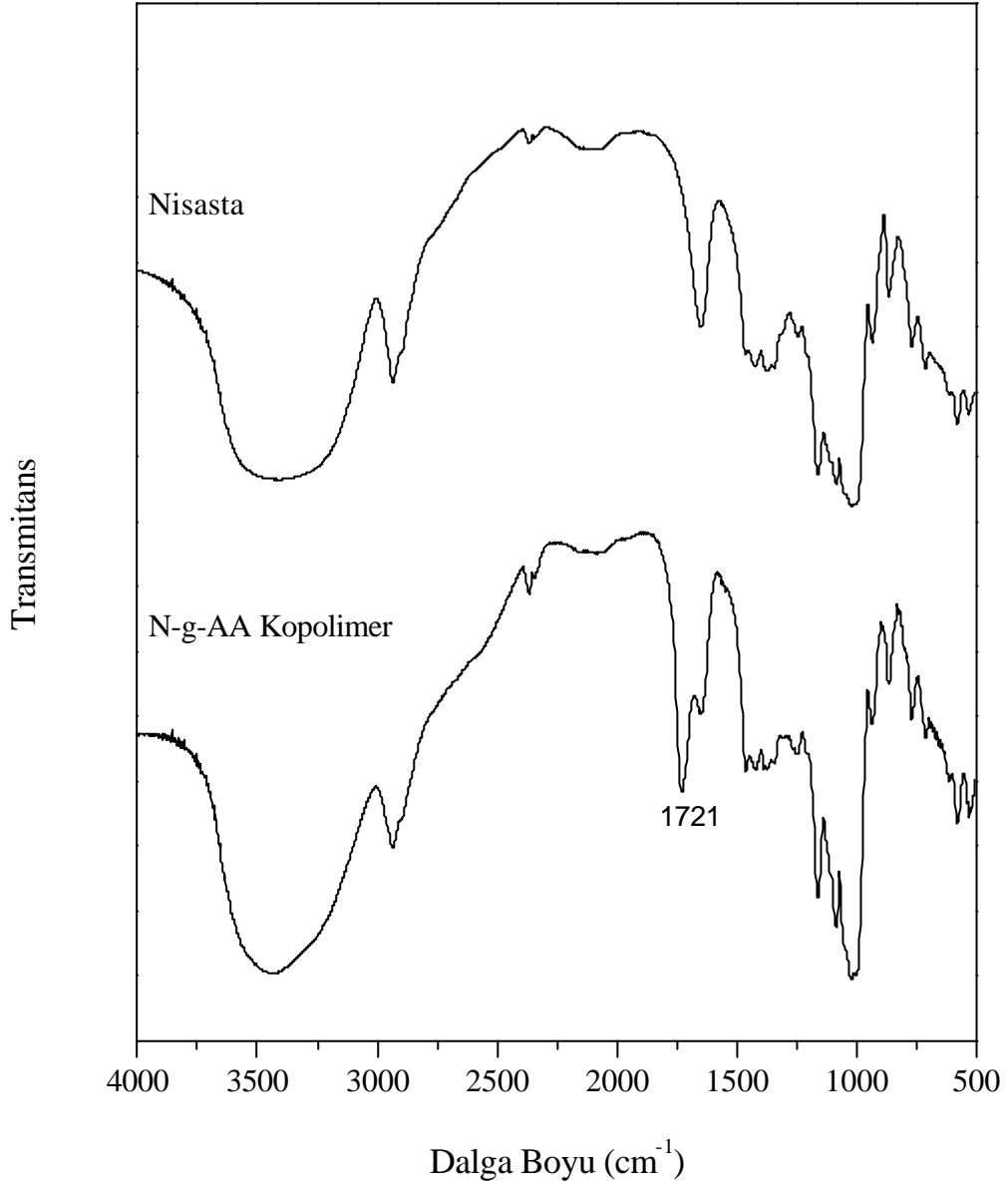
Deneme	Sıcaklık	%GM	%GE
10	25°C	11,4	7,2
11	30°C	13	8,3
5	35°C	15	9,6
12	40°C	8	5

4 g nisasta , [AA]=0,5 mol/L , [CAN]=0,005 mol/L , süre :4 saat



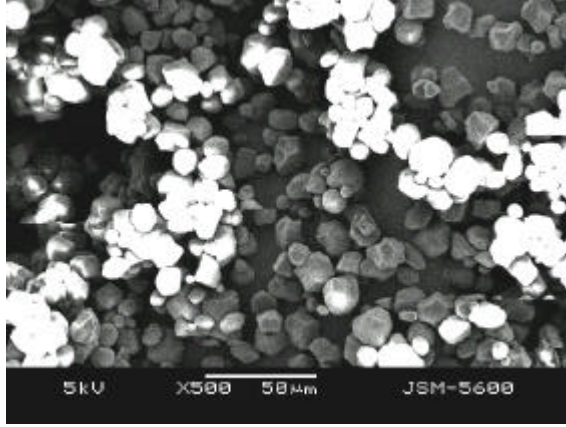
Şekil 5.3. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak %GM değişimi

Kopolimer örneklerinin hazırlanmasında kullandığımız mısır nisastasının ve %GM değeri 15 olan N-g-AA kopolimer örneğinin (Deneme 5 ürünü) FT-IR analizi yapılmış ve FT-IR spektrumları Şekil 5.4'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, nisastaya ait spektrumdan farklı olarak, graft kopolimerin spektrumunda, AA graftından kaynaklanan 1721 cm^{-1} 'de $-\text{COOH}$ grubuna ait bir pik gözlenmektedir.

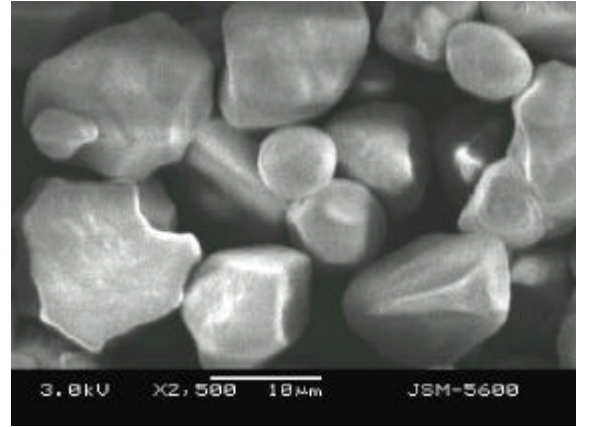


Sekil 5.4. Misir nisastasi ve Deneme 5 ürününün FT-IR spektrumları

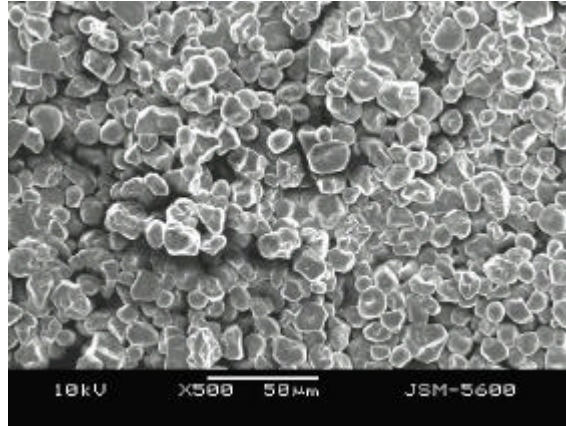
Sekil 5.5 ise, benzer şekilde misir nisastasının, Deneme 11 ürünü N-g-AA kopolimer örneğinin ve Deneme 14 ürünü hidrojel örneğinin SEM fotoğraflarını göstermektedir.



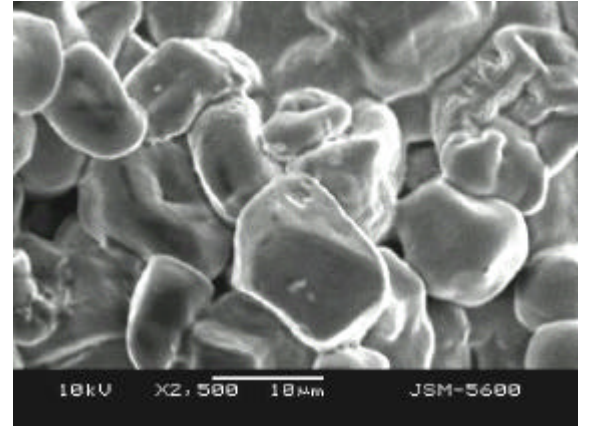
(a) X 500 Mısır Nisastasi



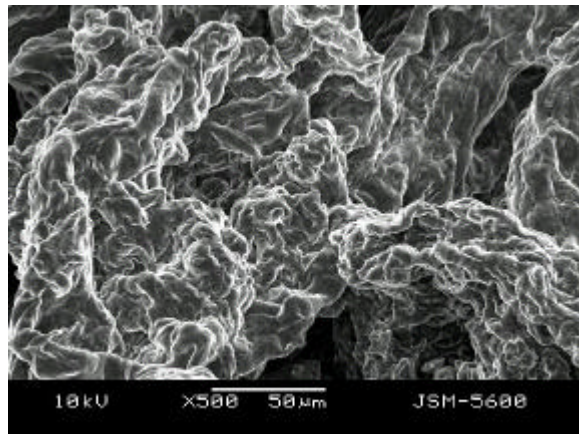
(b) X 2500 Mısır Nisastasi



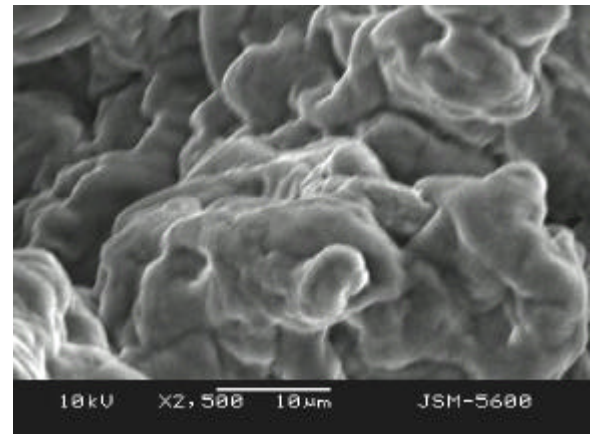
(c) X 500 Deneme 11 ürünü



(d) X 2500 Deneme 11 ürünü



(e) X 500 Deneme 14 ürünü hidrojel



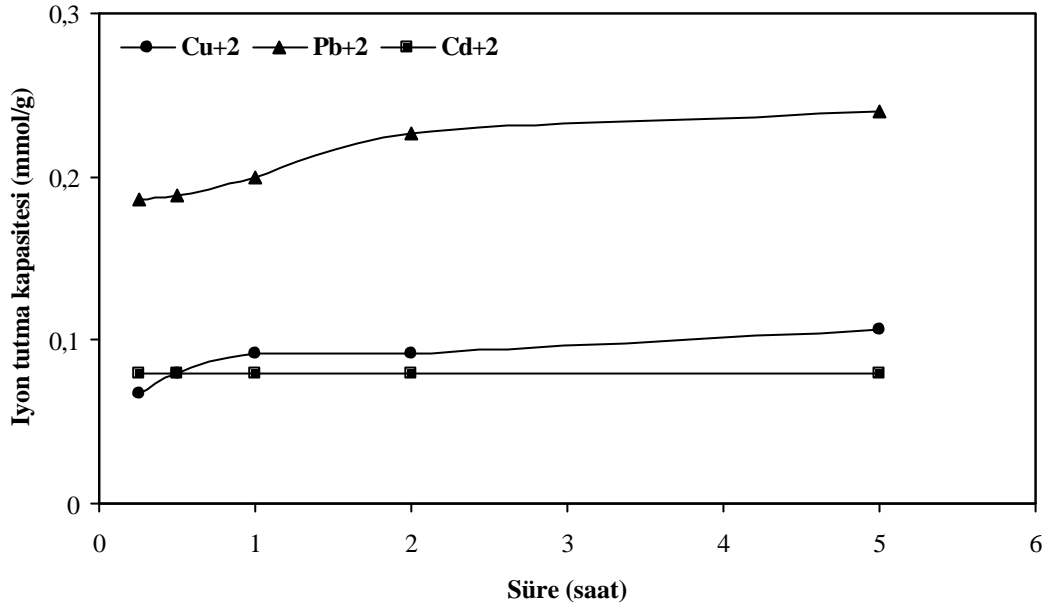
(f) X 2500 Deneme 14 ürünü hidrojel

Sekil 5.5. Mısır Nisastasi, Deneme 11 ürününe ait N-g-AA Kopolimeri, Deneme 14 ürününe ait N-g-AA Kopolimeri Hidrojel örneklerine ait SEM Fotoğrafları

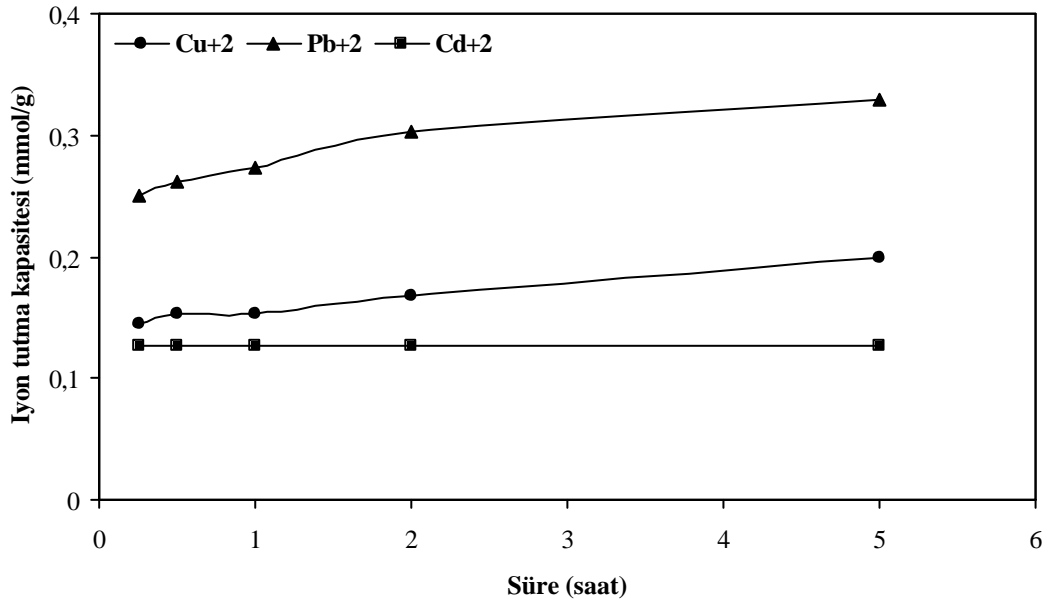
Sonuç olarak, nisasta üzerine AA graft kopolimerizasyonu reaksiyonlarında, AA grafitinin gerçekteştiği, mısır nisastasi ve N-g-AA kopolimer örneğinin FT-IR spektrumlarından ve bu örneklere ait SEM fotoğraflarından görülmektedir. Ayrıca, farklı monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen N-g-AA kopolimerlerinin %GM ve %GE değerleri tayin edildiğinde, en yüksek %GM değerine, 0,5 mol/L AA ve 0,005 mol/L CAN konsantrasyonlarında, 35°C sıcaklıkta çalışıldığında ulaşılabildiği belirlenmiştir.

5.2. N-g-AA KOPOLİMERLERİNİN Cu^{2+} , Pb^{2+} VE Cd^{2+} İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

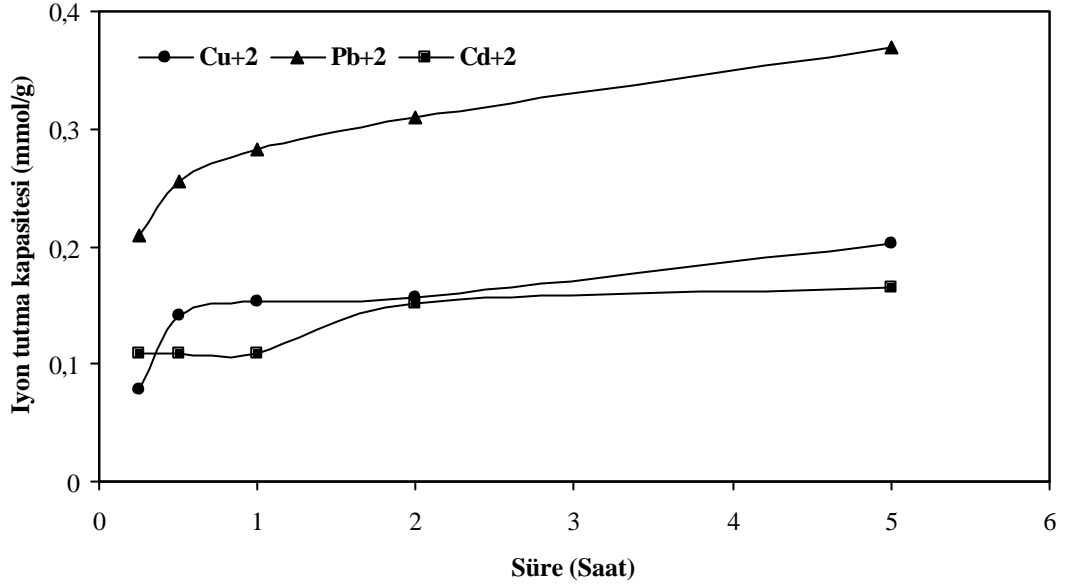
Çalışmamız kapsamında hazırladığımız N-g-AA kopolimerlerinin, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri incelenmiştir. Bu amaçla, öncelikle farklı graft yüzdelere sahip Deneme 1, Deneme 2, Deneme 11, Deneme 5 ürünlerinin (%GM'leri sırasıyla %2.3, %10.6, %13, %15), Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını bir arada içeren çözeltiden, bu iyonları uzaklaştırma kapasiteleri pH=4,5'da ve süreye bağlı olarak tayin edilmiştir. Her bir ürün için, tutulan Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının miktarları ve N-g-AA kopolimerlerinin toplam iyon tutma kapasiteleri Bulgular Bölümünde Tablo 4.1, Tablo 4.2, Tablo 4.4 ve Tablo 4.6 'da ve süreye bağlı iyon tutma kapasitelerinin değişimi ise, Şekil 5.6-5.9'da verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi, her dört ürün durumunda da, Pb^{2+} iyonu, belirgin ölçüde daha fazla tutulmaktadır. Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının tutulma miktarları ise, Deneme 1 ürünü için ilk 2 saat (Şekil 5.6), Deneme 2 ürünü için için 1 saat (Şekil 5.7) Deneme 11 ve Deneme 5 ürünleri için ilk 1/2 saat (Şekil 5.8, Şekil 5.9) birbirine çok yakın değerlerdedir, ancak belirtilen süreler asıldığında, tutulan Cu^{2+} iyonu miktarı, Cd^{2+} miktarından daha yüksek değerlere ulaşmaktadır.



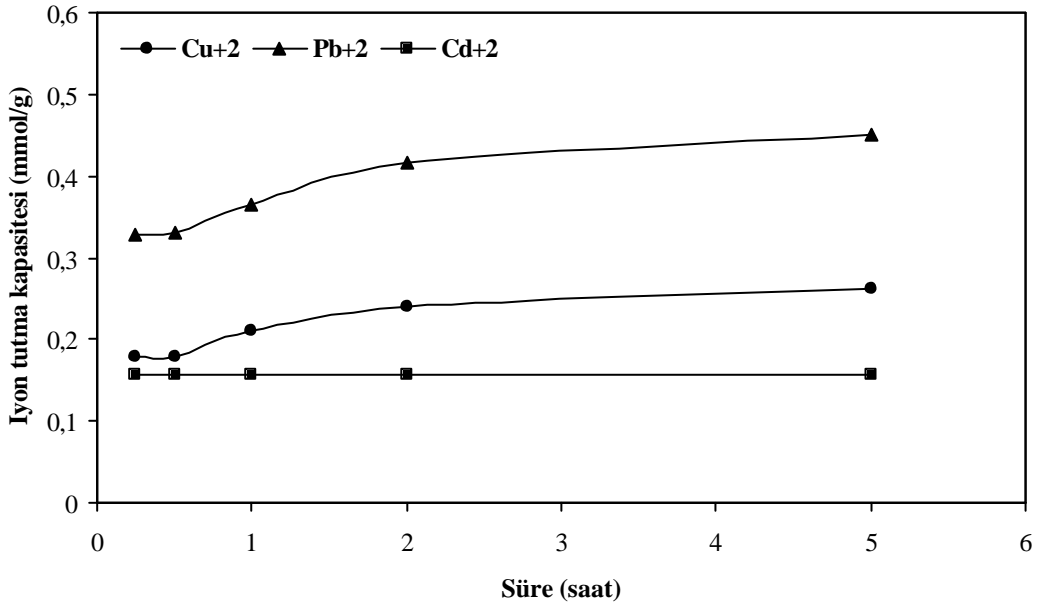
Sekil 5.6. Deneme 1 ürünü için süreye bağlı olarak iyon tutma kapasitesinin değisimi



Sekil 5.7. Deneme 2 ürünü için süreye bağlı olarak iyon tutma kapasitesinin değisimi



Sekil 5.8. Deneme 11 ürünü için süreye bagli olarak iyon tutma kapasitesinin degisimi



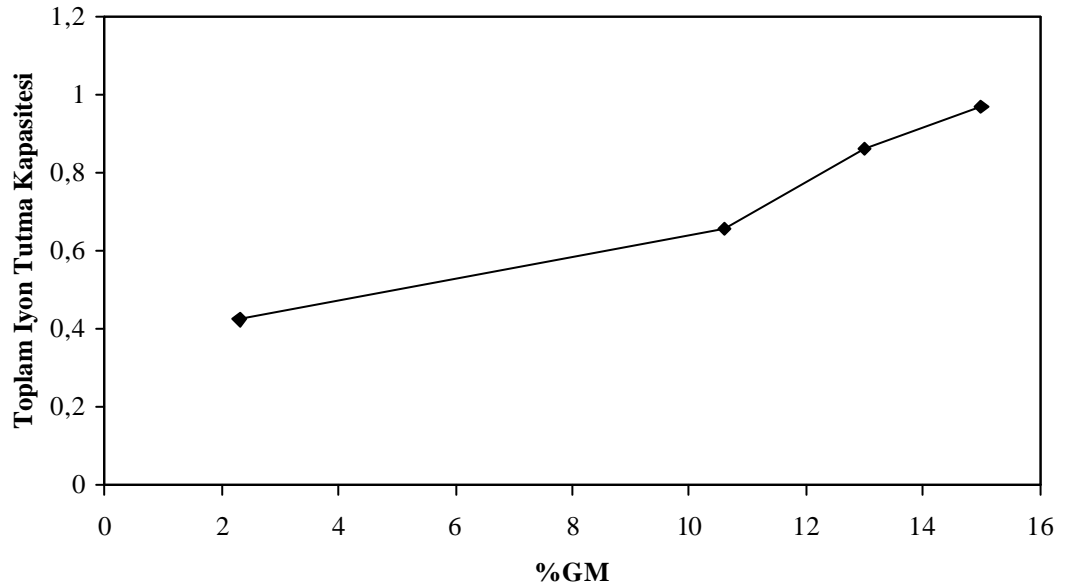
Sekil 5.9. Deneme 5 ürünü için süreye bagli olarak iyon tutma kapasitesinin degisimi

Farkli %GM degerlerine sahip bu N-g-AA kopolimerleri için, 24 saat sonunda tutulan iyon miktarlari ve toplam iyon tutma kapasiteleri Tablo 5.4'de ve %GM'a bagli olarak toplam iyon tutma kapasitesi degisimleri de Sekil 5.10'da verilmistir.

Tablo 5.4. N-g-AA ve Rejenere N-g-AA Kopolimerlerinin 24 saat sonundaki iyon tutma kapasiteleri

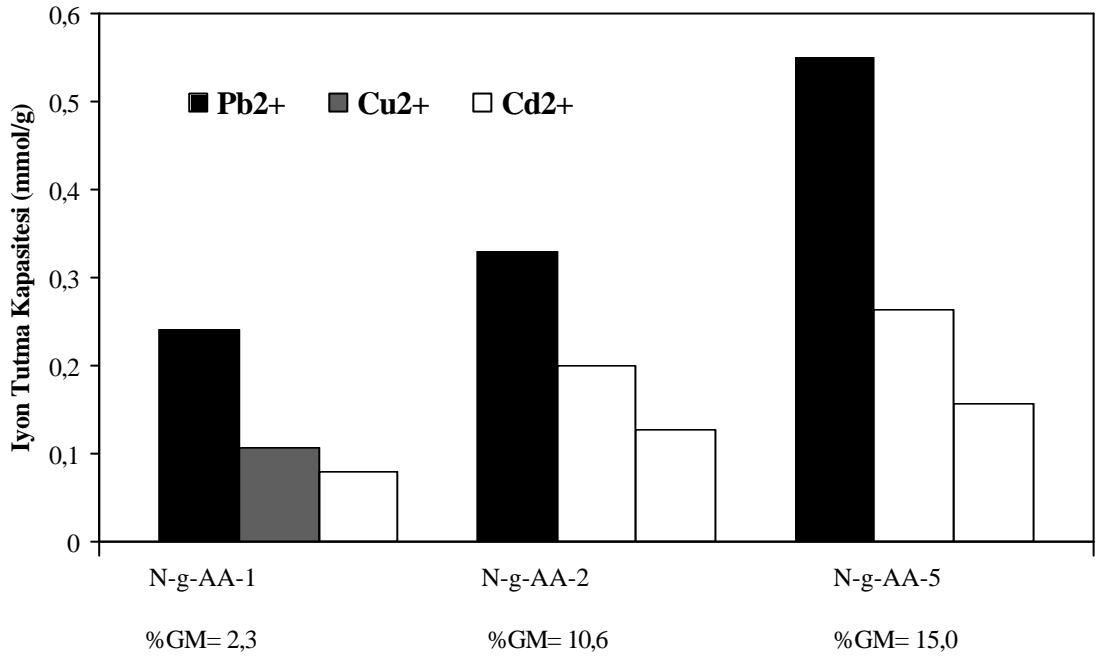
Deneme	%GM	Toplam İyon Tutma Kapasitesi mmol/g	Cu ²⁺ mmol/g	Pb ²⁺ mmol/g	Cd ²⁺ mmol/g
1	2,3	0,425	0,106	0,240	0,079
2	10,6	0,656	0,199	0,330	0,127
5	15,0	0,969	0,263	0,550	0,156
11	13,0	0,862	0,222	0,450	0,190
R-2*	10,6	0,494	0,134	0,310	0,050
R-5*	15,0	0,754	0,243	0,420	0,091
R-11*	13,0	0,614	0,167	0,406	0,041

*Rejenere edilmiş Deneme 2, Deneme 5, Deneme 11 ürünleri



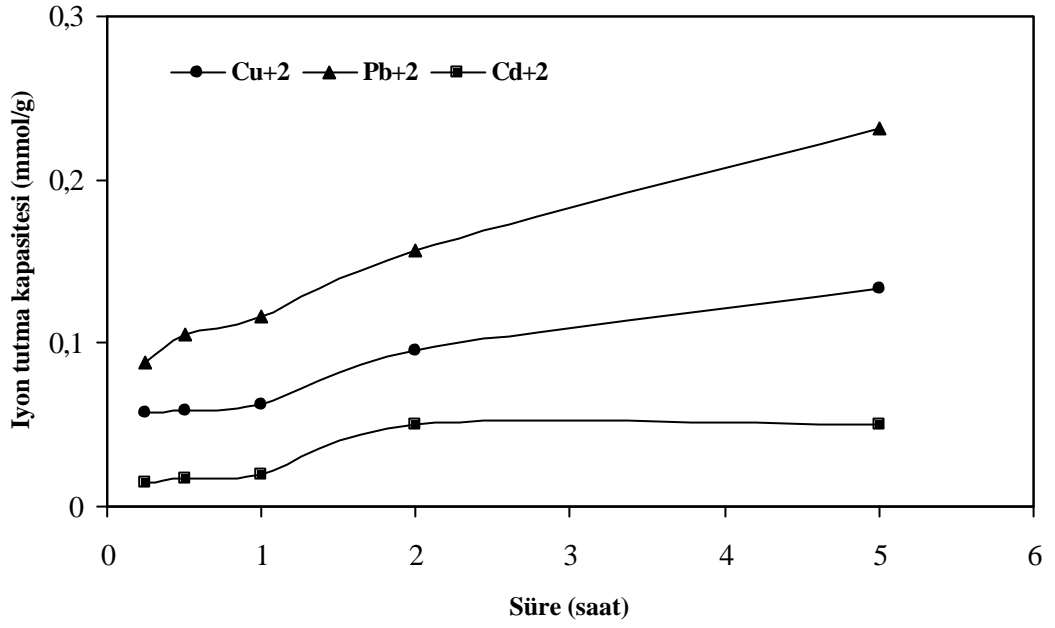
Sekil 5.10. %GM'na bağı olarak, N-g-AA kopolimerlerinin toplam iyon tutma kapasitelerinin değişimi

Tablo 5.4, %GM degerlerindeki artisa bagli olarak, N-g-AA kopolimerlerinin, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarini tutma kapasitelerinde ve toplam iyon tutma kapasitelerinde belirgin bir artis oldugunu göstermektedir. %GM degerinin yükselmesiyle, toplam iyon tutma kapasitesinde gözlenen artis Sekil 5.10'dan da görülebilmektedir. Ayrıca tablodaki Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarına ait iyon tutma kapasitesi degerleri ve Sekil 5.11 tüm ürünler için, iyon tutma kapasitelerinin $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ sirasini izledigini açıkça göstermektedir.

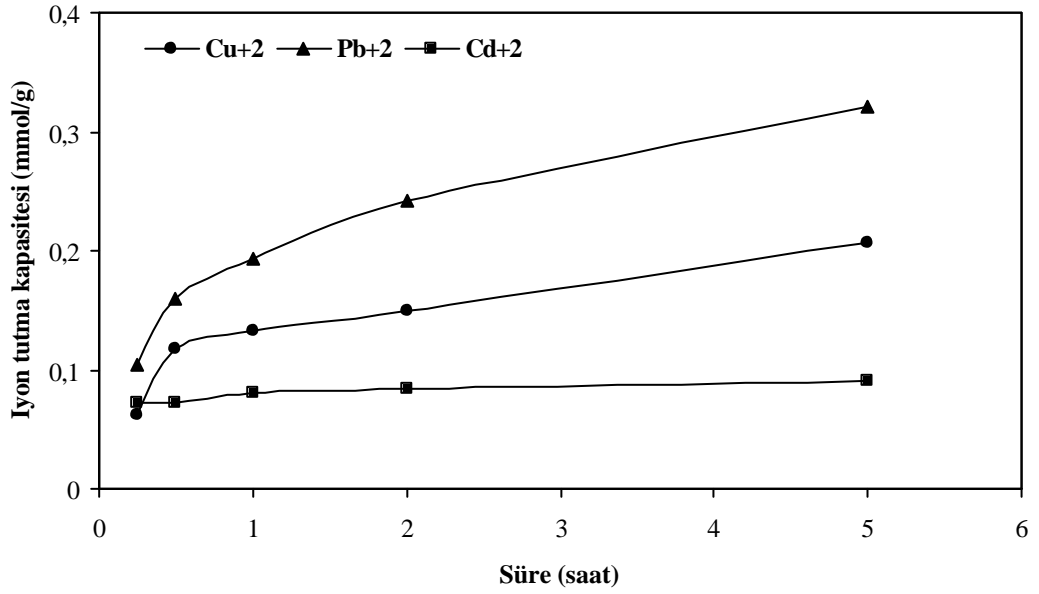


Sekil 5.11. %GM'ina bagli olarak, N-g-AA kopolimerlerinin Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarini tutma kapasitesi

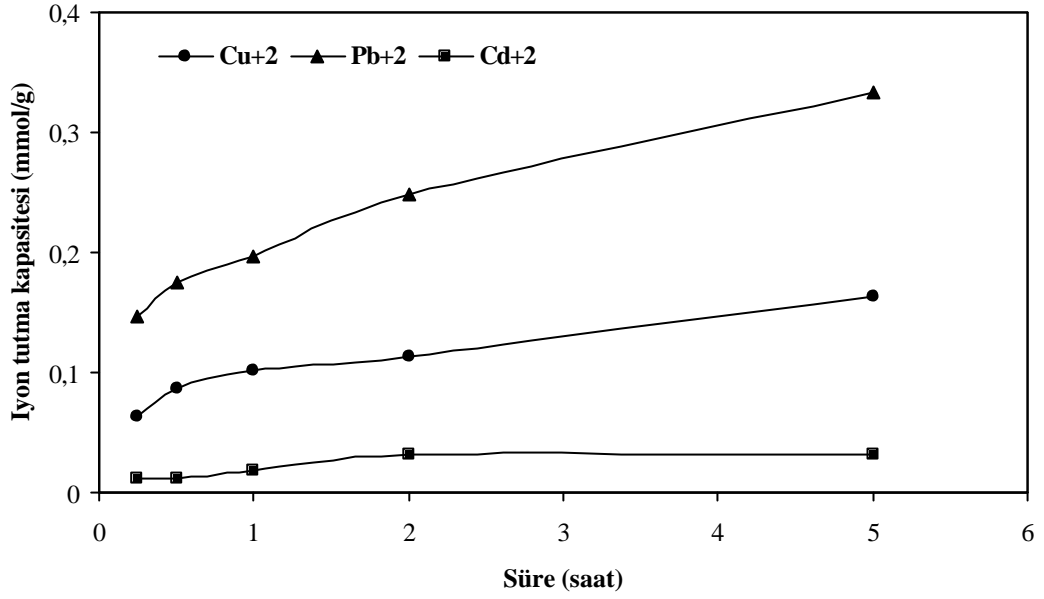
Iyon tutma kapasiteleri tayin edilen N-g-AA kopolimer örneklerinin bazilari (Deneme2, Deneme 5 ve Deneme 11 ürünleri) asitle rejenere edilerek, tekrar iyon tutma kapasiteleri test edilmiştir. Orijinal örneklere benzer şekilde, süreye bagli olarak iyon tutma kapasitelerinin degisim Sekil 5.12-5.14'de gösterilmiştir. Rejenere ürünlerin 24 saat sonunda tuttuklari iyon miktarlari ve toplam iyon tutma kapasiteleri ise, Tablo 5.4'de verilmiştir. Sekil 5.12-5.14, rejenere ürünler durumunda, iyon tutma kapasitelerinin $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ sirasini izledigini, Tablo 5.4 ise iyon tutma kapasitelerinde bir miktar düşüş olmakla birlikte, rejenerasyon sonrası, N-g-AA kopolimerlerinin tekrar kullanılabilir oldugunu göstermektedir.



Sekil 5.12. Rejener Deneme 2 ürünü için , süreye bağlı olarak, iyon tutma kapasitesinin değisimi



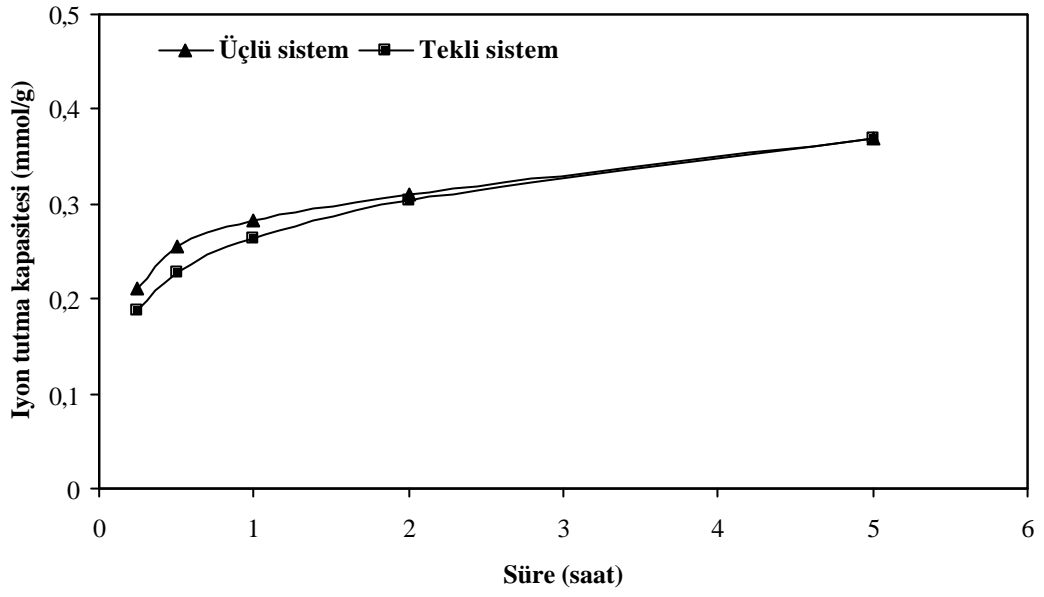
Sekil 5.13. Rejener Deneme 5 ürünü için , süreye bağlı olarak, iyon tutma kapasitesinin değisimi



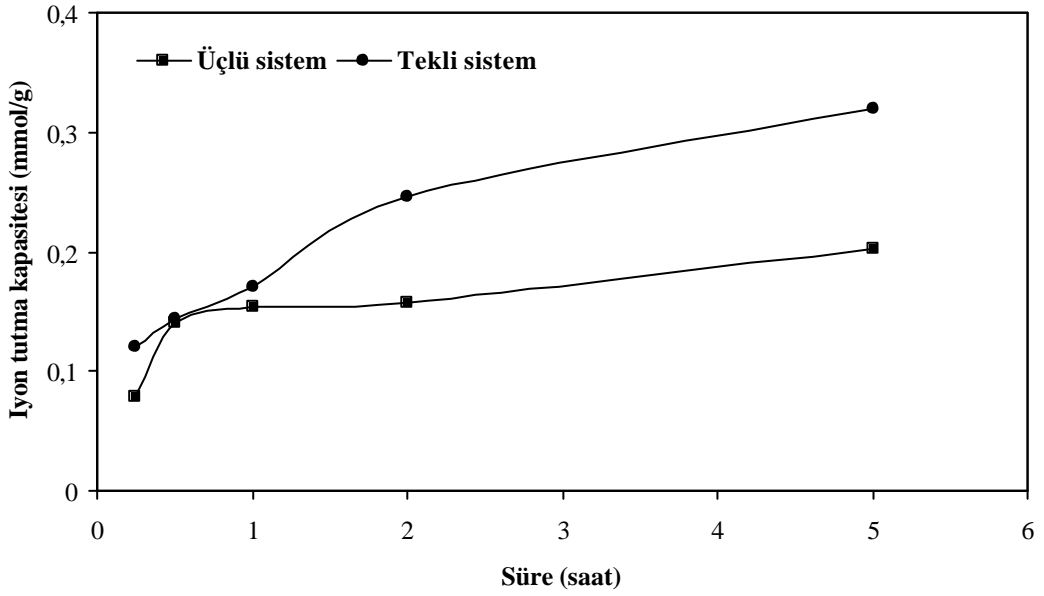
Şekil 5.14. Rejenere Deneme 11 ürünü için, süreye bağlı olarak, iyon tutma kapasitesinin değişimi

Çalışmamızda hazırladığımız N-g-AA kopolimerlerinin, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili diğer bir grup deneme ise, %GM değeri 13 olan Deneme 11 ürünü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde, N-g-AA kopolimerlerinin, her üç iyonu eşit mol miktarında olmak şartıyla ayrı ayrı içeren (tekli çözeltiler) üç ayrı çözeltiden bu iyonları uzaklaştırma kapasiteleri tayin edilerek, aynı iyonları bir arada içeren çözeltiye (üçlü çözelti) ait değerle karşılaştırılmıştır.

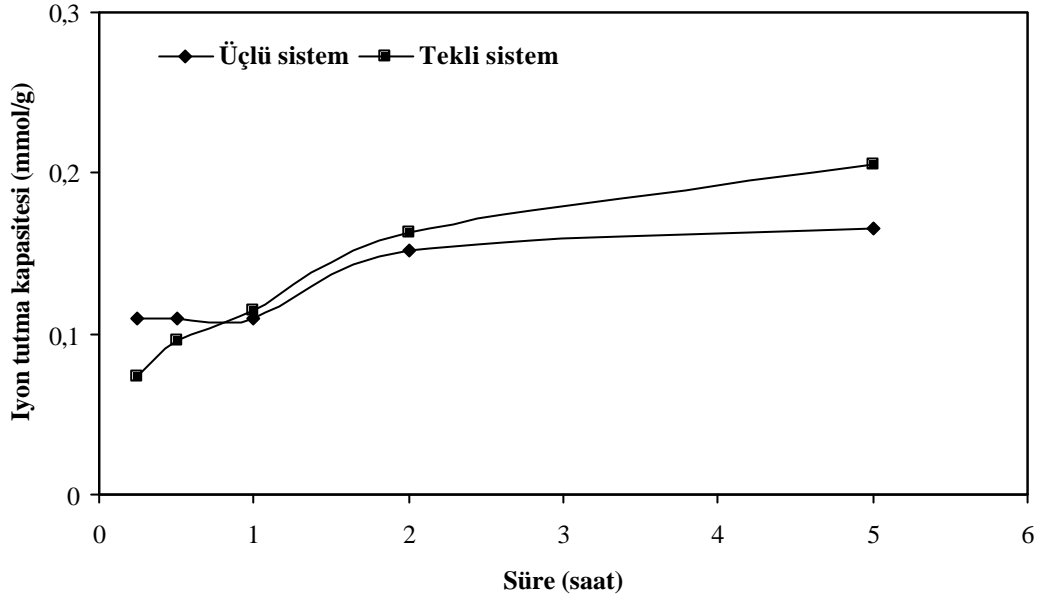
Şekil 5.15- 5.17'de ise, Deneme 11 ürünü N-g-AA kopolimer örneklerinin, tekli ve üçlü çözeltiden, sırasıyla Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını uzaklaştırma kapasitelerinin süreye bağlı olarak değişimleri gösterilmiştir.



Sekil 5.15. Deneme 11 ürünü için, süreye bağlı olarak, tekli ve üçlü sistemde Pb^{2+} iyonu tutma kapasitesi değişimi

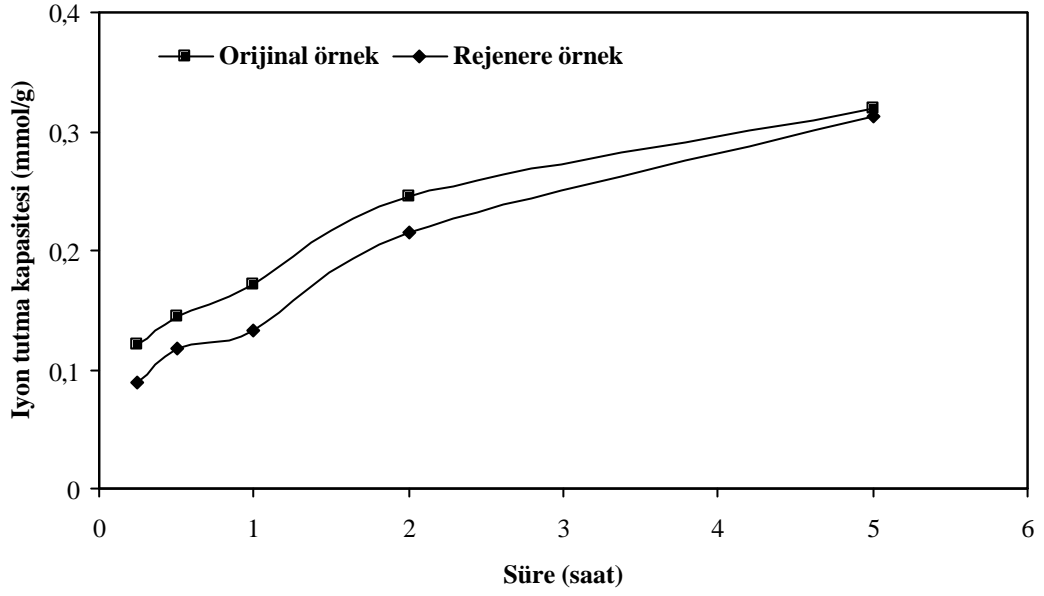


Sekil 5.16. Deneme 11 ürünü için, süreye bağlı olarak, tekli ve üçlü sistemde Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesi değişimi

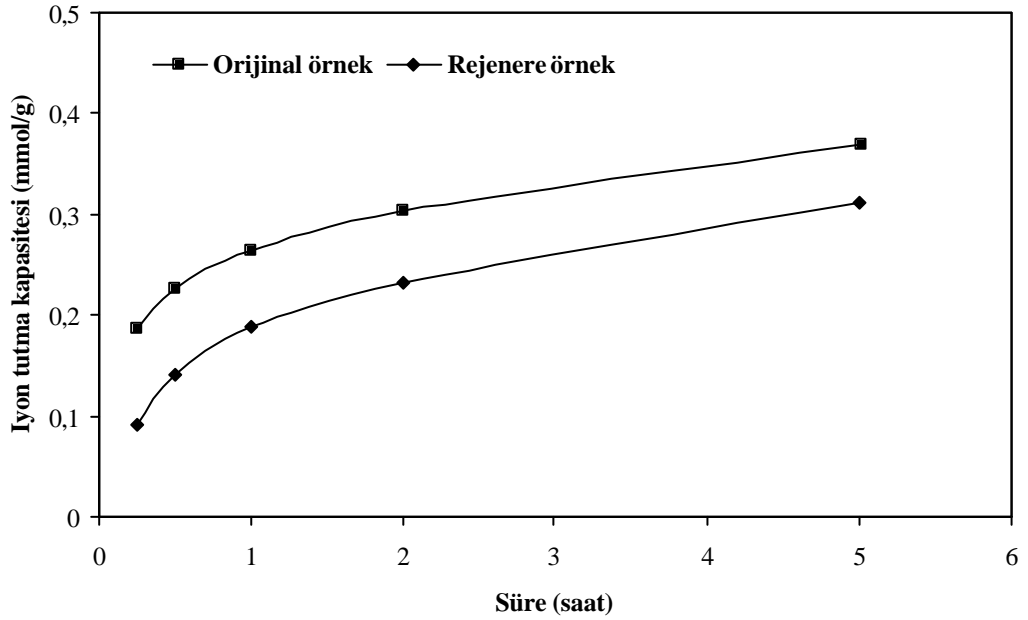


Sekil 5.17. Deneme 11 ürünü için, süreye bağlı olarak, tekli ve üçlü sistemde Cd^{2+} iyonu tutma kapasitesi değişimi

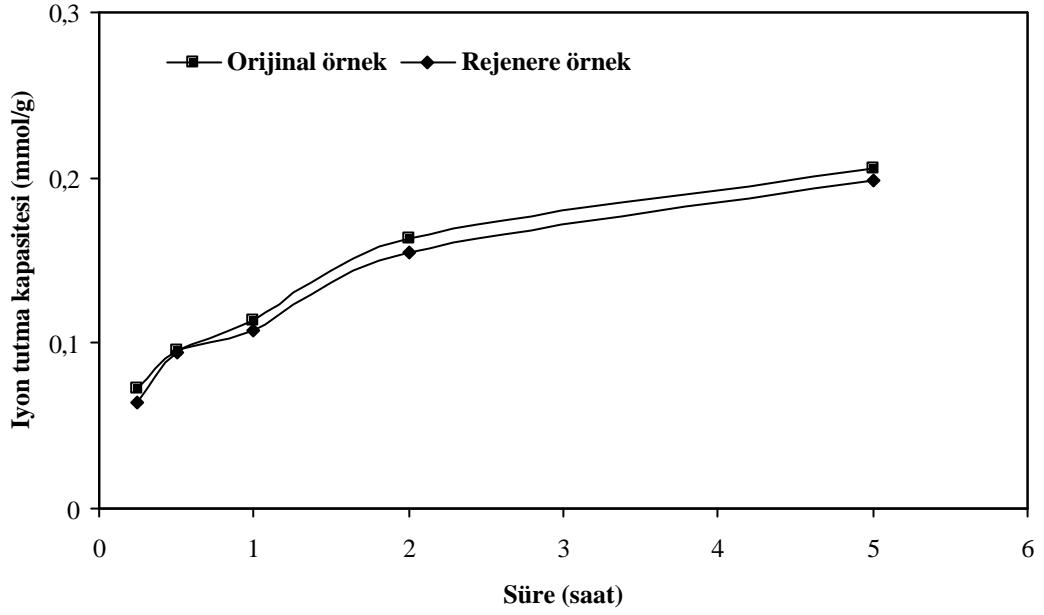
Sekillerden de görüldüğü gibi, tekli ve üçlü çözeltilerdeki Pb^{2+} iyonuna ait iyon tutma kapasitesi değerleri arasında önemli bir farklanma yoktur. Ancak, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için, tekli çözeltilerdeki değerler, üçlü çözeltilerdeki değerlerden çok daha yüksektir. Sonuç olarak, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının bir arada bulunduğu durumda, N-g-AA kopolimer örnekleri tarafından Pb^{2+} iyonu belirgin ölçüde daha fazla tercih edildiği söylenebilir. Deneme 11 ürünü, orijinal ve rejenere N-g-AA kopolimer örneklerinin, tekli çözeltilerden Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını uzaklaştırma kapasitesinin süreye bağlı olarak değişimi, Sekil 5.18- Sekil 5.20'de verilmistir.



Sekil 5.18. Orijinal ve rejenere Deneme 11 ürünü için, süreye bağlı olarak, tekli sistemde Cu^{2+} iyonu tutma kapasitesinin değişimi



Sekil 5.19. Orijinal ve rejenere Deneme 11 ürünü için, süreye bağlı olarak, tekli sistemde Pb^{2+} iyonu tutma kapasitesinin değişimi



Sekil 5.20. Orijinal ve rejenere Deneme 11 ürünü için, süreye bağlı olarak, tekli sistemde Cd^{2+} iyonu tutma kapasitesinin değişimi

Grafiklerden de görüldüğü gibi, rejenerasyon sonrası iyon tutma kapasiteleri her üç iyon durumunda da, orijinal örnek ile hemen hemen aynı değerlerdedir. Bu sonuç da, hazırladığımız N-g-AA kopolimer örneklerinin, asitle rejenerasyon sonrası, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırmasında tekrar kullanımının mümkün olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, hazırladığımız N-g-AA kopolimer örneklerinin iyon tutma kapasiteleri %GM miktarındaki artışla artmakta ve tutulan iyon miktarları $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ sırasını izlemektedir. İyon tutma işleminden sonra asitle rejenerasyon edilen N-g-AA kopolimer örneklerinin, tekrar iyon tutma kapasiteleri tayin edildiğinde, orijinal örneklere yakın sonuçlar elde ediliyor olması, kopolimer örneklerimizin rejenerasyonla Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında tekrar kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Tekli çözelti ve üçlü çözülden, aynı N-g-AA kopolimer örneğinin, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını uzaklaştırma kapasiteleri tayin edildiğinde, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırma kapasitelerinde tekli çözelti durumunda belirgin artış olması, Pb^{2+} iyonunda ise bu farkın gözlenmemesi, üç

iyonun bir arada olması durumunda N-g-AA kopolimer örneklerimizin Pb^{2+} 'a karşı daha seçici davrandığı sonucunu desteklemektedir.

5.3. N-g-AA KOPOLİMERLERİNDEN HAZIRLANAN HİDROJELLERİN SU TUTMA KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

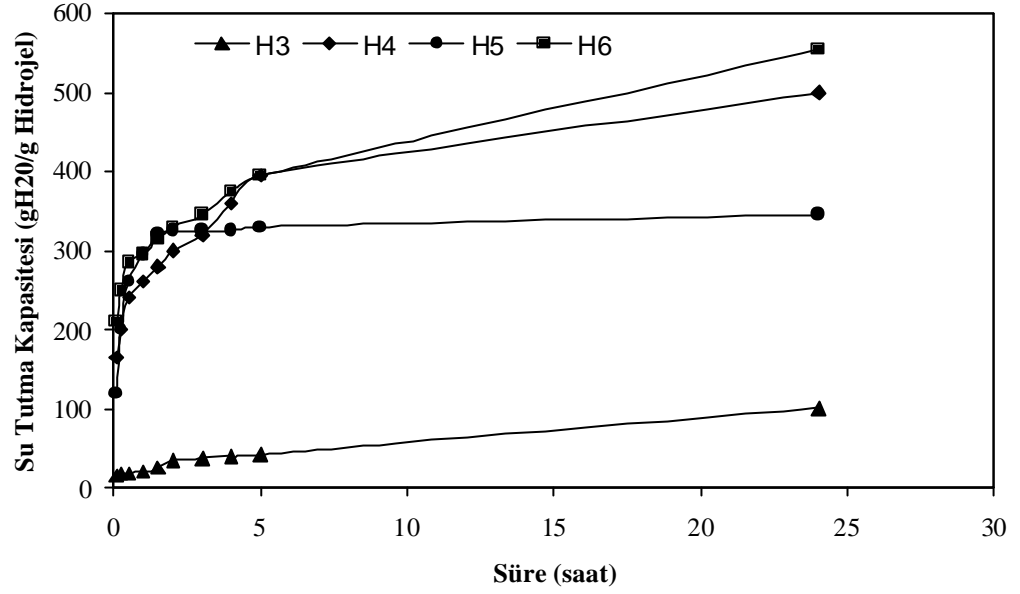
Çalışmamızın bu bölümünde, jelatinize nisasta üzerine, AA graft kopolimerizasyonu ile hazırlanan hidrojellerin, süreye bağlı olarak su tutma kapasiteleri incelenmiştir. Üç farklı monomer/nisasta mol oranında (0,5 ; 1 ; 1,5) çalışılarak ve elde edilen ürünler pH 8 ve pH 10'da çöktürülerek, 6 adet hidrojel hazırlanmıştır. Bu hidrojelere ait 24 saat sonundaki su tutma kapasitesi değerleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Hidrojellerin 24 saat sonunda ki su tutma kapasiteleri

Monomer/Nisasta (n/n)	Deneme		pH	Su Tutma Kapasitesi (g H ₂ O/g hidrojel)
0,5	13	Hidrojel 1 (H1)	8	28
		Hidrojel 2 (H2)	10	30
1	14	Hidrojel 3 (H3)	8	100
		Hidrojel 4 (H4)	10	500
1,5	15	Hidrojel 5 (H5)	8	345
		Hidrojel 6 (H6)	10	555

Tablodan da görüldüğü gibi, monomer/nisasta mol oranı arttikça, hidrojellerin su tutma kapasitelerinde belirgin bir artis gözlenmektedir. Özellikle monomer/nisasta mol oranı 0,5'den 1'e yükseltildiğinde bu artis çok daha belirgindir. H3'ün su tutma kapasitesi, H1'in 3 katından daha fazla, H4'ün su tutma kapasitesi ise, H2'nin su tutma kapasitesinin 15 katından daha fazladır. Aynı şekilde, monomer/nisasta oranı 1'den 1,5'a yükseltildiğinde, hidrojellerin su tutma kapasitelerindeki artis, bir önceki kademeye göre biraz daha düşük bir düzeyde kalmaktadır. Ayrıca, pH 10'da çöktürülen hidrojellerin su tutma kapasitesinin de, pH 8'de çöktürülen hidrojellerin su tutma kapasitesinden daha yüksek olduğu da görülmektedir. Hidrojeller içerdikleri uç gruplara bağlı olarak, ortam pH'ındaki degisme ile iyonizasyonlarının degismesi sonucu, farklı pH'larda farklı sisme özellikleri göstermektedirler. Asidik grup içeren hidrojelerde pH'in artması ile sisme denge degerleri artmaktadır [45].

Monomer/nisasta oranı 1 ve 1,5 alınarak hazırlanan hidrojellerin süreye bağlı olarak su tutma kapasitelerinin degisimi ise, Sekil 5.21'de verilmistir. Monomer/nisasta oranı 0,5 alındığında pH 8 ve pH 10'da çöktürülerek elde edilen H1 ve H2'nin su tutma kapasitesi degerleri Tablo 5.5'den da görüldüğü gibi oldukça düşüktür, bu nedenle de grafikte bu hidrojellere ait sonuçlar gösterilmemistir. Sekil 5.21'de gösterilen, diğer 4 hidrojele ait sonuçları karşılaştıracak olursak, en yüksek su tutma kapasitesi degerini monomer/nisasta oranı 1,5 olan ve pH 10'da çöktürülerek hazırlanan H6 göstermekte, ona en yakın degerleri gösteren hidrojeller ise, monomer/nisasta oranı 1 olan ve yine pH 10'da çöktürülerek hazırlanan H4'dür. Monomer/nisasta oranı 1 olan ve pH 8'de çöktürülen H3 ise, bu dört hidrojel içerisinde en düşük su tutma kapasitesi degerini göstermektedir. Görüldüğü gibi, pH 10'da çöktürülen hidrojeller pH 8'de çöktürülenlerden daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olmakta ve monomer/nisasta mol oranının yükseltilmesi de hidrojellerin su tutma kapasitesini arttırmaktadır.



Sekil 5.21. Hidrojellerin süreye bağlı olarak su tutma kapasitelerinin değişimi

Deneme 14 ürünü, pH 10'da çöktürülerek hazırlanan hidrojele (H4) ait SEM fotoğrafları da, N-g-AA kopolimer örneği ve mısır nisastasına ait SEM fotoğrafları ile birlikte Sekil 5.5'de verilmiştir. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi, jelatinizasyon sonucu nisastanın yapısındaki değişliğe bağlı olarak, hidrojellerin yapısında diğer N-g-AA kopolimer örneklerinden oldukça farklıdır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçları toplu olarak değerlendirecek olursak, nisasta üzerine AA graft kopolimerizasyonu reaksiyonlarında en yüksek %GM değerine, 0,5 mol/L AA ve 0,005 mol/L CAN konsantrasyonlarında, 35 °C sıcaklıkta çalışıldığında ulaşılmıştır. Elde edilen, N-g-AA kopolimerlerinin iyon tutma kapasiteleri, %GM değerindeki artışa bağlı olarak yükselmekte ve tutulan iyon miktarları $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ sırasını izlemektedir. Ayrıca, iyon tutma işleminden sonra asitle rejenere edilen, tekrar iyon tutma kapasiteleri tayin edilen N-g-AA kopolimer örneklerimizin Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında tekrar kullanılabilir olduğu sonucuna da ulaşılmıştır. Jelatinize nisasta üzerine AA grafti ile hazırlanan hidrojellerin su tutma kapasiteleri incelendiğinde ise monomer/nisasta oranı 1,5 olarak alınan ve pH 10'da çöktürülen H6'in en yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğu gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

1. ÖZPINAR, C., 2001, *Nisasta Üzerine Stiren, Akrilik Asit ve Türevlerinin Graft Kopolimerizasyonu*, Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
2. ÇATALTAS, I., 1980, *Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler 2*, İnkilap ve Aka Kitabevi, İstanbul
3. BAYSAL, B., 1981, *Polimer Kimyasi Cilt 1*, O.D.T.Ü, Ankara, 33
4. PISKIN, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap Kitabevi, İstanbul, 87-34-Y-0051-0041
5. ALLEN, G.; BEVINGTON, J. ,1989, *Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization, Reactions Applications of Polymers*, Pergamon Press, Oxford, 0-08-0336310-9
6. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience, 2, 801
7. Meltzer, Y.L. , 1981, *Water-Soluble Polymers*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A.,
8. WHISTLER, R.L. ; PASCHALL, E.F., 1965, *Starch: Chemistry and Technology Volume 1 Fundamental Aspects*, Academic Press, New York and London, 65-21330
9. PO, R., 1994, *Water Absorbent Polymers: A Patent Survey*, J.M.S-Rev. Macromol.Chem.Phys., 34(4), 604
10. ATHAWALE, V.D. ; LELE, V., 2001, *Recent Trends in Hydrogels Based on Starch-graft-Acrylic Acid: A Review*, 53, 7-13
11. ATHAWALE, V.D. ; LELE, V.,1998, *Graft Copolymerization on to Starch. II. Grafting of Acrylic Acid and Preparation of it's Hydrogels*, Carbohydrate Polymers, 35, 21-27
12. ATHAWALE, V.D. ; LELE, V., 2000, *Synthesis and Characterisation of Graft Copolymers of Maize Starch and Methacrylonitrile*, Carbohydrate Polymers, 41, 407-416
13. ATHAWALE, V.D. ; RATHI, S.C ,1997, *Effect of Chain Length of the Alkyl Group of Alkyl Methacrylates on Graft Polymerization onto Starch Using Ceric Ammonium Nitrate as Initiaor*, Eur. Polym. J., 33(7), 1067-1071

14. EL-RAFIE, M.H. ; ZAHRAN, M.K. ; EL- TAHLAWY, Kh. F ; HEBEISH, A. ,1995, *A Comparative Study of the Polymerization of Acrylic Acid with Native and Hydrolyzed Maize Starches Using a potassium bromate-thiourea dioxide redox initiation system*, *Polymer Degradation and Stability*, 47, 73-85
15. MOSTAFA, Kh.M., 1997, *Synthesis of Poly(acrylamide)-starch and Hydrolyzed Starch Graft Copolymers as a Size Base Material for Cotton Textiles*, *Polymer Degradation and Stability*, 55, 125-130
16. ÇELİK, M. ; SAÇAK, M. ,2002, *Synthesis and Characterization of Starch-Poly(methylmethacrylate) Graft Copolymers*, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 53-57
17. MEHROTRA, R. ; RANBY, B. , 1977, *Graft Copolymerization onto Starch. II. Grafting of Acrylonitrile to Granular native Potato Starch by Manganic Pyrophosphate Initiation. Effect of Reaction Time Conditions on Grafting Parameters*, *Journal of Applied Polymer Science*, 21, 1647
18. MEHROTRA, R. ; RANBY, B. , 1978, *Graft Copolymerization onto Starch. IV. Grafting of Methyl Methacrylate to Granular Native Potato Starch by Manganic Pyrophosphate Initiation*, *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 3003
19. GAO, J.P. ; TIAN, R.C. ; YU, T.G. ;DUAN, M.L. , 1994, *Graft Copolymers of Methyl Methacrylate onto Canna Starch Using Manganic Pyrophosphate as a Initiator*, *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 1091
20. TIRISOGLU, T. ; 2000, *Nisastanin Bazı Vinil ve Akril Monomerlerle Graft Kopolimerizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
21. ZHANG, B.W. ; FISCHER, K. , 1993, *Synthesis of Amidoxime-containing Modified Starch and Application for the Removal of Heavy Metals*, *Reactive Polymers*, 20, 207-216
22. RAYFORD, W.E. ; WING, R.E. ; DOANE, W.M. , 1979, *Carboxyl-Containing Starch Graft Polymer : Preparation and Use in Heavy Metal Removal*, *Journal of Applied Polymer Science*, 24, 105-113
23. SUGUHARA, Y. ; OHTA, T. , 2001, *Synthesis of Starch-graft-Polyacrylonitrile Hydrolyzate and Its Characterization*, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1437-1443
24. KHALIL, M.I. ; FARAG, S. , 1998, *Utilization of Some Starch Derivatives in Heavy Metal Ions Removal*, *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 45-50
25. GÜÇLÜ, G. ; GÜRDAG, G. ; ÖZGÜMÜS, S. , 2003, *Competitive Removal of Heavy Metal Ions by Cellulose Graft Copolymers*, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 2034-2039

26. Sanyo Chemical Industries Ltd.: Jpn. Pat. 81 65,630 (1981), Abstr. 95 (1981) 82718p
27. HEIDEL, K. ; ZIMMERMAN, F. : Ger.Pat. 4,105,000(1992), Abstr. 118(1993) 255580s
28. IKEDA, T. : Jpn.Pat. 62,122,553(1987), Abstr.107(1987) 153187u
29. MORITA, C. ; ITO, K. : Jpn.Pat. 07,115,950 (1995), Abstr.123(1995) 142367g
30. FUNABIKI, K. : Jpn.Pat. 0,800,658 (1996), Abstr. 124 (1996) 242396e
31. NITANI, F. ; TAKAHASHI, O. : Jpn.Pat. 03 86,803 (1991), Abstr. 115(1991) 1530946
32. YAMASHITA, R. : Jpn.Pat. 08,03,554 (1996), Abstr.124 (1996), 26840c
33. HEBEISH, A. ; MEHTA, P.C., 1968, Cerium-Initiated Grafting of Acrylonitrile onto Cellulosic Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 12, 16245
34. KUBOTA, H. ; OGIWARA, Y. , 1970, *Graft Copolymerization onto Cellulose by Ceric Ion Initiator System*, *Journal of Applied Polymer Science*, 14, 2611
35. VARMA, D.S. ; NARASIMHAN, V.J. , 1972, *Thermal Behaviour of Graft Copolymers of Cotton Cellulose and Acrylate Monomers*, *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 3325
36. MANSOUR, O.Y. ; NAGATY, A. , 1974, *Some Aspects of Polymerization of Vinyl Monomers on to Cellulose*, *Journal of Applied Polymer Science*, 12, 141
37. LEPOUTRE, P. ; HUI, S.H. , 1975, *Grafting Acrylonitrile onto Wood Pulp: Influence of Process Variables*, *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 1257
38. EL-ALFY, E. ; KHALIL, M.I. ; HEBEISH, A., 1981, *Ce(IV)-Induced of Allyl Methacrylate with Cotton Cellulose*, *Journal of Polymer Science: Polym. Chem. Ed.*, 19, 3137
39. NADA, A.M.A. ; YOUSSEF, M.A. ; IBRAHEM, A.A. , 1987, *Methyl Methacrylate Grafting onto Cotton Linters*, *Acta Polym.*, 38(1) , 93
40. OKIEIMIEN, E.F. ; IDEHEN, K.I. ; AHIEDU, H. , 1986, *Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate on Holocellulose*, *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 737
41. GUTHRIE, J.T. ; TUNE, P.D. , 1991, *The Preperation, Characterization and Application of Cellulose-MMA Graft Copolymers*, *J.Polym.Sci.: Part A: Polym.Chem.*, 29, 1301

42. SHUKLA, S.R. ; GOPALA RAO, G.V. ; ATHALYE, A.R. , 1992, *Ultra-Violet-Radiation-Induced Graft Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile onto Cotton Cellulose*, J.Appl.Polym.Sci., 45, 1341
43. SHUKLA, S.R. ; ATHALYE, A.R. , 1994, *Graft Copolymerization of Glycidyl Methacrylate onto Cotton Cellulose*, Journal of Applied Polymer Science, 54, 279
44. GÜRDAG, G. ; GÜÇLÜ, G. ; ÖZGÜMÜS, S. , 2001, *Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Cellulose: Effects of Pretreatments and Crosslinking Agent*, Journal of Applied Polymer Science, 80, 2267-2272
45. EMİK, S. ; 2003, *Uyariya Duyarli Hidrojeller*, Yüksek Lisans, Istanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

ÖZGEÇMİS

Sibel Keles, 1980 yılında Tokat'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamlayarak 1997 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Lisans Eğitimine başladı. 2000 yılında Bayer İlaç A.S Üretim Bölümü ve Hoechst Marion Roussel Kalite Kontrol Laboratuvarında Stajyer Kimya Mühendisi olarak çalıştı. 2001 yılında Lisans Eğitimini tamamlayarak, aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans Eğitimine başladı.